

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77419

(P2010-77419A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/16 (2006.01)	C08J 3/16 CER	2H005
C08G 18/42 (2006.01)	C08J 3/16 CEZ	4F070
G03G 9/087 (2006.01)	C08G 18/42 Z	4J034
	G03G 9/08 325	
	G03G 9/08 333	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-196092 (P2009-196092)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成21年8月26日 (2009.8.26)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-217336 (P2008-217336)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(32) 優先日	平成20年8月26日 (2008.8.26)	(72) 発明者	芥川 貴司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	太田 浩二
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 CA02 CA07 CA08 CA09
			CA18 CA20 EA03 EA06 EA07
			4F070 AA12 AA46 AA47 AA53 AB23
			AC06 AC13 AC28 DA23 DB04
			DB09 DC02 DC14 DC15 DC16
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性及び耐ブロッキング性に優れた樹脂粒子を提供する。

【解決手段】 結晶性樹脂(A)を含有する樹脂粒子であって、該樹脂粒子が、水系媒体を用いて作製され、融解熱の最大ピーク温度(Ta)が40～100℃、軟化点とTaの比(軟化点/Ta)が0.8～1.55であり、かつ以下の条件を満たすことを特徴とする結晶性樹脂粒子。

〔条件1〕 $G'(Ta+20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ [Pa]〔条件2〕 $G''(Ta+20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ [Pa]

[G' : 貯蔵弾性率、G'' : 損失弾性率]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性樹脂（A）を含有する樹脂粒子であって、該樹脂粒子が、水系媒体を用いて作製され、融解熱の最大ピーク温度（ T_a ）が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、軟化点と T_a の比（軟化点／ T_a ）が $0.8 \sim 1.55$ であり、かつ以下の条件を満たすことを特徴とする結晶性樹脂粒子。

〔条件 1〕 $G'(T_a + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [\text{Pa}]$

〔条件 2〕 $G''(T_a + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [\text{Pa}]$
 $[G' : \text{貯蔵弾性率、} G'' : \text{損失弾性率}]$

【請求項 2】

$(T_a + 30)^\circ\text{C}$ における損失弾性率 $G''(T_a + 30)$ と、 $(T_a + 70)^\circ\text{C}$ における損失弾性率 $G''(T_a + 70)$ の比 $[G''(T_a + 30) / G''(T_a + 70)]$ が $0.05 \sim 50$ である請求項 1 記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 3】

結晶性樹脂（A）の融解熱の最大ピーク温度（ T_a' ）が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、軟化点と T_a' の比（軟化点／ T_a' ）が $0.8 \sim 1.55$ 、溶融開始温度（ X ）が $(T_a \pm 30)^\circ\text{C}$ の温度範囲内であり、かつ（A）が以下の条件を満たす請求項 1 または 2 記載の結晶性樹脂粒子。

〔条件 3〕 $G'(T_a' + 20) = 50 \sim 1 \times 10^6 [\text{Pa}]$

〔条件 4〕 $|\text{Log } G''(X + 20) - \text{Log } G''(X)| > 2.0$
 $[G' : \text{貯蔵弾性率} [\text{Pa}]、G'' : \text{損失弾性率} [\text{Pa}]]$

【請求項 4】

結晶性樹脂（A）の含有量が 60 重量％以上である請求項 1～3 のいずれか記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 5】

樹脂（d）および／または無機化合物（e）を含有する粒子（D）の水性分散液（W）と結晶性樹脂（A）もしくはその有機溶剤溶液（O）とが混合され、（W）中に（O）が分散されて水性分散液（W）中で（A）を含有する樹脂粒子（C0）が形成されることにより（C0）の表面に（D）が付着されてなる結晶性樹脂粒子（C）の水性分散体（Y）が得られ、（Y）から水性媒体が除去されて得られたものである請求項 1～4 のいずれか記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 6】

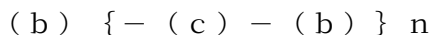
樹脂（d）が、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、およびそれらの複合樹脂から選ばれる樹脂であり、無機化合物（e）が炭酸カルシウムである請求項 5 記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 7】

結晶性樹脂（A）が結晶性部（b）と非結晶性部（c）とで構成されるブロック樹脂であり、（b）の重量平均分子量が $2000 \sim 80000$ であり、（A）中の（b）の割合が 50 重量％以上である請求項 1～6 のいずれか記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 8】

結晶性樹脂（A）が結晶性部（b）と非結晶性部（c）とが下記の形式で線状に結合された樹脂であり、 n が $0.9 \sim 3.5$ である請求項 7 記載の結晶性樹脂粒子。



【請求項 9】

結晶性部（b）が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、およびそれらの複合樹脂から選ばれる樹脂である請求項 7 または 8 記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 10】

非結晶性部（c）が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、およびそれらの複合樹脂から選ばれる樹脂である請求項 7

10

20

30

40

50

～ 9 のいずれか記載の結晶性樹脂粒子。

【請求項 1 1】

結晶性樹脂（A）が、結晶性基を有するビニルモノマー（m）と、必要により結晶性基を有しないビニルモノマー（n）を構成単位として有する結晶性ビニル樹脂である請求項 1～6 のいずれか記載の結晶性樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性樹脂粒子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来より低エネルギーで樹脂粒子を定着する技術が望まれている。そのため、より低温で定着し得る樹脂粒子の要求が強い。

樹脂粒子の定着温度を低くする手段として、樹脂のガラス転移点を低くする技術が一般的に行われている。しかし、ガラス転移点をあまりに低くし過ぎると、粉体の凝集（ブロッキング）が起り易く、また、定着画像表面の樹脂粒子の保存性が悪くなるため、実用上 50℃が下限である。樹脂をバインダーとして用いる場合、このガラス転移点は樹脂の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では、今以上に低温定着可能な樹脂粒子を得ることはできなかった。

ブロッキング防止、低温定着性の両立の手段として、結晶性樹脂を樹脂として用いる方法が古くから知られている。しかし、溶融時の弾性不足により定着悪化が起こる問題があった。

20

また、ブロッキング防止、低温定着性の両立の手段として、溶融懸濁法等を用い、シェルをもつ樹脂粒子が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、低温定着を維持しながら、良好な耐ブロッキング性を得るためには、以上の技術ではまだ不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007-70621 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。すなわち、本発明は、低温定着性及び耐ブロッキング性に優れた樹脂粒子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、以下の本発明により達成される。

本発明は、結晶性樹脂（A）を含有する樹脂粒子であって、該樹脂粒子が、水系媒体を用いて作製され、融解熱の最大ピーク温度（Ta）が 40～100℃、軟化点と Ta の比（軟化点／Ta）が 0.8～1.55 であり、かつ以下の条件を満たすことを特徴とする結晶性樹脂粒子である。

40

〔条件 1〕 $G' (Ta + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [Pa]$

〔条件 2〕 $G'' (Ta + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [Pa]$

[G'：貯蔵弾性率、G''：損失弾性率]

【発明の効果】

【0006】

本発明により、低温定着性及び耐ブロッキング性に優れた結晶性樹脂粒子を提供することができる。また、帯電特性も良好である。

【発明を実施するための形態】

50

【0007】

以下、本発明の結晶性樹脂粒子を詳細に説明する。

本発明において「結晶性」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度との比（軟化点／融解熱の最大ピーク温度）が0.8～1.55であり、示差走査熱量測定（DSC）において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを指す。また、「非結晶性」とは、（軟化点／融解熱の最大ピーク温度）が1.55より大きいことを指す。

【0008】

本発明の結晶性樹脂粒子は、耐熱保存性の観点から、その融解熱の最大ピーク温度（ T_a ）が40～100℃の範囲である必要があり、好ましくは45～80℃、さらに好ましくは50～70℃である。

10

【0009】

結晶性樹脂粒子の軟化点と融解熱の最大ピーク温度（ T_a ）との比（軟化点／ T_a ）は、前記のように0.8～1.55であり、好ましくは0.85～1.25、より好ましくは0.9～1.2、とくに好ましくは0.9～1.19である。この範囲以外であると、トナー粒子として用いた場合に、画像劣化しやすくなる。

【0010】

本発明において、軟化点および融解熱の最大ピーク温度は、次のように測定される値である。

<軟化点>

降下式フローテスター {たとえば、(株)島津製作所製、CFT-500D} を用いて、1gの測定試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出して、「プランジャー降下量（流れ値）」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の1/2に対応する温度をグラフから読み取り、この値（測定試料の半分が流出したときの温度）を軟化点とする。

20

【0011】

<融解熱の最大ピーク温度>

示差走査熱量計（DSC） {たとえば、セイコー電子工業社製、DSC210} を用いて、測定する。

融解熱の最大ピーク温度の測定に供する試料は、前処理として、130℃で溶融した後、130℃から70℃まで1.0℃/分の速度で降温し、次に70℃から10℃まで0.5℃/分の速度で降温する。ここで、一度DSCにより、昇温速度20℃/分で昇温して吸発熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される20℃～100℃にある吸熱ピーク温度を「 T_{a*} 」とする。複数ある場合は最も吸熱量が大きいピークの温度を T_{a*} とする。最後に試料を（ $T_{a*}-10$ ）℃で6時間保管した後、（ $T_{a*}-15$ ）℃で6時間保管する。

30

次いで、上記試料を、DSCにより、降温速度10℃/分で0℃まで冷却した後、昇温速度20℃/分で昇温して吸発熱変化を測定して、同様のグラフを描き、吸発熱量の最大ピークに対応する温度を、融解熱の最大ピーク温度とする。

【0012】

40

結晶性樹脂粒子の粘弾性特性において、（ T_a+20 ）℃（ T_a は融解熱の最大ピーク温度）の貯蔵弾性率 G' は、 $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ [Pa] の範囲〔条件1〕であり、好ましくは $2 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$ [Pa] である。

（ T_a+20 ）℃における G' が 1×10^2 Pa未満であると、弾性不足により定着悪化が起きやすく、定着温度領域が狭くなる。また 5×10^5 [Pa] を超えると低温側で定着可能な粘性になりにくく、低温での定着性が悪化する。

〔条件1〕を満たす結晶性樹脂粒子は、樹脂粒子を構成する樹脂中の結晶性成分の比率を調整することや樹脂分子量を調整すること等により得ることができる。例えば、結晶性部（b）の比率や結晶性成分の比率を増加させると、 G' （ T_a+20 ）の値は小さくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール、ポリイソシアネート等が挙げら

50

れる。また樹脂分子量を低下させることでも G' ($T_a + 20$) の値は小さくなる。

【0013】

本発明において、動的粘弾性測定値（貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' ）は、Rheometric Scientific社製 動的粘弾性測定装置 RDS-2を用い周波数1Hz条件下で測定される。

測定試料は、測定装置の治具にセットした後、($T_a + 30$)℃まで昇温して治具に密着させてから、($T_a + 30$)℃から($T_a - 30$)℃まで0.5℃/分の速度で降温し、($T_a - 30$)℃で1時間静置し、次いで($T_a - 10$)℃まで0.5℃/分の速度で降温し、さらに($T_a - 10$)℃で1時間静置し、十分に結晶化を進行させたのち、これを用いて測定を行う。測定温度範囲は30℃～200℃で、この温度間の溶融粘弾性を測定することによって、温度- G' 、温度- G'' の曲線として得ることができる。

なお、結晶性樹脂(A)を測定する場合、上記の結晶性樹脂粒子融解熱の最大ピーク温度(T_a)を、結晶性樹脂(A)の融解熱の最大ピーク温度(T_a')に読み替えて行う。

【0014】

また、結晶性樹脂粒子の粘弾性特性において、($T_a + 20$)℃(T_a は融解熱の最大ピーク温度)の損失弾性率 G'' は、 $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ [Pa] の範囲〔条件2〕であり、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$ [Pa] である。

($T_a + 20$)℃における G'' が 5×10^5 Paを超えると、低温定着時でコールドオフセットが起きやすくなり、低温定着性が悪化する。また 1×10^2 [Pa] 未満であると低温定着時でもホットオフセットが起き、定着温度領域が狭くなる。

〔条件2〕を満たす結晶性樹脂粒子は、樹脂粒子を構成する樹脂中の結晶性成分の比率を調整すること等により得ることができる。例えば、結晶性部(b)の比率や結晶性成分の比率を増加させると、 G'' ($T_a + 20$) の値は小さくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0015】

また、結晶性樹脂粒子の粘弾性特性において、($T_a + 30$)℃における損失弾性率 G'' と($T_a + 70$)℃における損失弾性率 G'' の比〔 G'' ($T_a + 30$) / G'' ($T_a + 70$)〕が、0.05～50であることが好ましく、0.1～40がさらに好ましく、0.5～30がとくに好ましい〔 T_a : 結晶性樹脂の融解熱の最大ピーク温度〕。

結晶性樹脂粒子の〔 G'' ($T_a + 30$) / G'' ($T_a + 70$)〕が0.05～50であるとき、結晶性樹脂粒子の弾性が維持され、定着温度領域の低温側、高温側で同等の定着性を得ることができる。

上記の G'' の比の条件を満たす結晶性樹脂粒子は、樹脂粒子を構成する樹脂中の結晶性成分の比率や結晶性部(b)の分子量を調整すること等により得ることができる例えば、結晶性部(b)の比率や結晶性成分の比率を増加させると、〔 G'' ($T_a + 30$) / G'' ($T_a + 70$)〕の値は小さくなる。また結晶性部(b)の分子量を増加させると〔 G'' ($T_a + 30$) / G'' ($T_a + 70$)〕の値は小さくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0016】

本発明の結晶性樹脂粒子は結晶性樹脂(A)を含有する。

尚、樹脂が結晶性樹脂と非結晶性樹脂のブロック体であっても、示差走査熱量測定(DSC)において、明確な吸熱ピークを有し、(軟化点/融解熱の最大ピーク温度)が0.8～1.55である場合は、これも結晶性樹脂とする。

【0017】

結晶性樹脂(A)は、耐熱保存性の観点から、その融解熱の最大ピーク温度(T_a')が40～100℃の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは45～80℃、とくに好ましくは50～70℃である。

【0018】

結晶性樹脂(A)の軟化点と融解熱の最大ピーク温度(T_a')との比(軟化点/ T_a

10

20

30

40

50

') は、 $0.8 \sim 1.55$ が好ましく、さらに好ましくは $0.85 \sim 1.25$ 、とくに好ましくは $0.9 \sim 1.2$ 、とくに好ましくは $0.9 \sim 1.19$ である。この範囲内であると、耐熱保存性と低温定着性の両立が容易になる。

【0019】

結晶性樹脂 (A) の粘弾性特性において、 $(T_{a'} + 20)^\circ\text{C}$ [$T_{a'}$ は (A) の融解熱の最大ピーク温度] の貯蔵弾性率 G' は、 $50 \sim 1 \times 10^6$ [Pa] の範囲 [条件 3] であることが好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 5 \times 10^5$ [Pa] である。

$(T_{a'} + 20)^\circ\text{C}$ における G' が 50 Pa 以上であると、弾性不足により定着悪化が起きにくく、定着温度領域が広がる。

[条件 3] を満たす結晶性樹脂 (A) は、(A) を構成する組成中の結晶性成分の比率を調整すること等により得ることができる。例えば結晶性部 (b) の比率や結晶性成分の比率を増加させると、 $G' (T_{a'} + 20)$ の値は小さくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0020】

結晶性樹脂 (A) の溶融開始温度 (X) は、 $(T_{a'} \pm 30)^\circ\text{C}$ の温度範囲内であり、好ましくは $(T_{a'} \pm 20)^\circ\text{C}$ の温度範囲内、さらに好ましくは $(T_{a'} \pm 15)^\circ\text{C}$ の温度範囲内である。

(X) は、具体的には $30 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ である。

溶融開始温度 (X) は、次のようにして測定される値である。

<溶融開始温度>

降下式フローテスター {たとえば、(株) 島津製作所製、CFT-500D} を用いて、 1 g の測定試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出して、「プランジャー降下量 (流れ値)」と「温度」とのグラフを描き、試料の熱膨張によるピストンのわずかな上昇が行われた後、再びピストンが明らかに下降し始める点の温度をグラフから読み取り、この値を溶融開始温度とする。

【0021】

また、結晶性樹脂 (A) の損失弾性率 G'' と溶融開始温度 (X) に関して、以下の [条件 4] を満たすことが好ましく、[条件 4-2] を満たすことがさらに好ましく、[条件 4-3] を満たすことがとくに好ましい。

[条件 4] $| \log G'' (X + 20) - \log G'' (X) | > 2.0$

[G'' : 損失弾性率 [Pa]]

[条件 4-2] $| \log G'' (X + 20) - \log G'' (X) | > 2.5$

[条件 4-3] $| \log G'' (X + 15) - \log G'' (X) | > 2.5$

(A) の溶融開始温度 (X) が上記範囲内であり、かつ [条件 4] を満たすと、樹脂の低粘性化速度が速く、トナー粒子としたとき、定着温度領域の低温側、高温側で同等の画質を得ることができる。また、溶融開始から定着可能粘性に至るまでが速く、優れた低温定着性を得るのに有利である。[条件 4] は、どれだけ早く、少ない熱で定着できるかという、樹脂のシャープメルト性の指標であり、実験的に求めたものである。

溶融開始温度 (X) の範囲、および [条件 4] を満たす結晶性樹脂 (A) は、(A) の構成成分中の結晶性成分の比率を調整すること等により得ることができる。例えば、結晶性成分の比率を大きくすると、 $(T_{a'})$ と (X) の温度差が小さくなる。

【0022】

また結晶性樹脂 (A) の粘弾性特性において、 $(T_{a'} + 30)^\circ\text{C}$ の損失弾性率 G'' と $(T_{a'} + 70)^\circ\text{C}$ の損失弾性率 G'' の比 [$G'' (T_{a'} + 30) / G'' (T_{a'} + 70)$] が $0.05 \sim 50$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 10$ である [$T_{a'}$: (A) の融解熱の最大ピーク温度]。

損失弾性率の比が上記の範囲で維持されることによって、定着温度領域の低温側、高温側で同等の光沢性を得ることができる。

上記の G'' の比の条件を満たす結晶性樹脂 (A) は、(A) を構成する組成中の結晶性成分の比率や結晶性部 (b) の分子量を調整すること等により得ることができる。例えば、結晶性部 (b) の比率や結晶性成分の比率を増加させると、 $[G''(Ta+30)/G''(Ta+70)]$ の値は小さくなる。また結晶性部 (b) の分子量を増加させると $[G''(Ta+30)/G''(Ta+70)]$ の値は小さくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0023】

結晶性樹脂 (A) は、結晶性部 (b) のみで構成されても、結晶性部 (b) と非結晶性部 (c) とをもつブロック樹脂で構成されても、結晶性を有していれば構わないが、定着の観点から (b) と (c) とで構成されるブロック樹脂であることが好ましい。ブロック樹脂は、具体的には結晶性部 (b) を構成する樹脂と非結晶性部 (c) を構成する樹脂を結合することにより得られる。

また、ブロック樹脂であると耐久性に優れる。

【0024】

結晶性樹脂 (A) が結晶性部 (b) と非結晶性部 (c) をもつブロック樹脂の場合、(c) のガラス転移温度 (T_g) は、耐熱保存性の観点から、好ましくは $40 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 240^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $60 \sim 230^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $65 \sim 180^\circ\text{C}$ である。また、(c) のフローテスター測定における軟化点は、好ましくは $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $110 \sim 290^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $120 \sim 280^\circ\text{C}$ である。

【0025】

ガラス転移温度 (T_g) は、次のように測定される値である。

<ガラス転移温度>

ガラス転移温度は非結晶性樹脂に特有の物性であり、融解熱の最大ピーク温度とは区別される。そして、前記の融解熱の最大ピーク温度の測定において、「吸発熱量」と「温度」とのグラフの最大ピーク温度以下でのベースラインの延長線と、最大ピークの立ち上がり部分から最大ピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点に対応する温度をガラス転移温度とする。

【0026】

結晶性樹脂 (A) の重量平均分子量 (以下、 M_w と記載) は、定着の観点から $5000 \sim 100000$ が好ましく、さらに好ましくは $6000 \sim 80000$ 、特に好ましくは $8000 \sim 50000$ である。

(A) が結晶性部 (b) と非結晶性部 (c) をもつブロック樹脂の場合、(b) の M_w は、 $2000 \sim 80000$ が好ましく、さらに好ましくは $4000 \sim 60000$ 、特に好ましくは $7000 \sim 30000$ である。

(c) の M_w は、 $500 \sim 50000$ が好ましく、さらに好ましくは $750 \sim 20000$ であり、特に好ましくは $1000 \sim 10000$ である。

なお、本発明において、樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件で測定される。

装置 (一例) : 東ソー (株) 製 HLC-8120

カラム (一例) : TSK GEL GMH6 2本 [東ソー (株) 製]

測定温度 : 40°C

試料溶液 : 0.25 重量% の THF 溶液

溶液注入量 : $100 \mu\text{L}$

検出装置 : 屈折率検出器

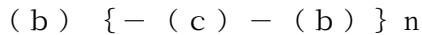
基準物質 : 東ソー製 標準ポリスチレン (TSK standard POLYSTYRENE) 12点 (分子量 500 1050 2800 5970 9100 18100 37900 96400 190000 355000 1090000 2890000)

【0027】

結晶性樹脂（Ａ）が、結晶性部（ｂ）と非結晶性部（ｃ）とで構成されるブロック樹脂である場合、結晶性部（ｂ）が結晶性樹脂（Ａ）中に占める割合は、５０重量％以上が好ましく、より好ましくは６０～９８重量％、さらに好ましくは７０～９６重量％である。（ｂ）の割合が５０重量％以上であると、樹脂（Ａ）の結晶性が損なわれず、低温定着性がより良好である。

【００２８】

結晶性樹脂（Ａ）が結晶性部（ｂ）と非結晶性部（ｃ）とで構成されるブロック樹脂である場合、（ｂ）と（ｃ）とが下記の形式で線状に結合された両末端が（ｂ）の樹脂であり、 $\{- (c) - (b) \}$ の単位の繰り返し数の平均値 n が $0.9 \sim 3.5$ であることが好ましく、さらに好ましくは $n = 0.95 \sim 2.0$ 、とくに好ましくは $n = 1.0 \sim 1.5$ である。



上記式は、具体的には、結晶性部（ｂ）と非結晶性部（ｃ）とが、（ｂ） $[n = 0]$ 、（ｂ） $-(c) - (b) [n = 1]$ 、（ｂ） $-(c) - (b) - (c) - (b) [n = 2]$ 、（ｂ） $-(c) - (b) - (c) - (b) - (c) - (b) [n = 3]$ 等の形式で線状に結合された樹脂、およびこれらの混合物 $[n = 0$ のみからなるものを除く]を意味する。なお、 n が 0 のものを含有するということは、（ｂ）と（ｃ）のブロック樹脂以外に結晶性部（ｂ）を構成する樹脂を含有することを意味する。

n が 3.5 以下であると、結晶性樹脂（Ａ）の結晶性が損なわれない。また n が 0.9 以上であると（Ａ）の溶融後の弾性が良好であり、定着時にホットオフセットが発生しにくく、定着温度領域がより広くなる。なお、 n は原料の使用量 $[(b) \text{ と } (c) \text{ のモル比}]$ から求めた計算値である。

また、結晶性樹脂（Ａ）の結晶化度の観点から（Ａ）の両末端は結晶性部（ｂ）であることが好ましい。

なお、両末端が非結晶性部（ｃ）である場合は、結晶化度が落ちるため、結晶性樹脂（Ａ）に結晶性を持たせるために、（Ａ）中の結晶性部（ｂ）の比率を７５重量％以上にするのが好ましい。

【００２９】

結晶性部（ｂ）に用いられる樹脂について説明する。

結晶性部（ｂ）に用いられる樹脂は、結晶性を有していれば特に制限はない。耐熱保存性の観点から融点が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲（より好ましくは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲）であることが好ましい。

本発明において、融点は融解熱の最大ピーク温度と同様、示差走査熱量計〔たとえば、セイコー電子工業社製、ＤＳＣ２１０〕で測定される。

【００３０】

結晶性部（ｂ）は結晶性を有していれば特に制限はなく、複合樹脂であってもかまわない。その中でもポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂およびそれらの複合樹脂が好ましく、特に直鎖ポリエステル樹脂およびそれを含む複合樹脂が好ましい。

【００３１】

（ｂ）として用いるポリエステル樹脂は、アルコール（ジオール）成分と酸（ジカルボン酸）成分とから合成される重縮合ポリエステル樹脂であることが、結晶性の点から好ましい。ただし、必要に応じて３官能以上のアルコール成分や酸成分を用いてもよい。

なお、ポリエステル樹脂としては、重縮合ポリエステル樹脂以外に、ラクトン開環重合物およびポリヒドロキシカルボン酸も同様に好ましい。

また、ポリウレタン樹脂としては、アルコール（ジオール）成分とイソシアネート（ジイソシアネート）成分とから合成されるポリウレタン樹脂等が挙げられる。ただし、必要に応じて３官能以上のアルコール成分やイソシアネート成分を用いてもよい。

ポリアミド樹脂としては、アミン（ジアミン）成分と酸（ジカルボン酸）成分とから合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。ただし、必要に応じて３官能以上のアミン成分

10

20

30

40

50

や酸成分を用いてもよい。

ポリウレア樹脂としては、アミン（ジアミン）成分とイソシアネート（ジイソシアネート）成分とから合成されるポリウレア樹脂等が挙げられる。ただし、必要に応じて3官能以上のアミン成分やイソシアネート成分を用いてもよい。

以降の説明において、まず、これら結晶性重縮合ポリエステル樹脂、結晶性ポリウレタン樹脂、結晶性ポリアミド樹脂、結晶性ポリウレア樹脂に用いられるジオール成分、ジカルボン酸成分、ジイソシアネート成分、およびジアミン成分（それぞれ3官能以上のものを含む）についてそれぞれ示す。

【0032】

〔ジオール成分〕

ジオール成分としては、脂肪族ジオールが好ましく、鎖炭素数が2～36の範囲であることが好ましい。また直鎖型脂肪族ジオールがより好ましい。

脂肪族ジオールが分岐型では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下するため、耐ブロッキング性、及び、低温定着性が悪化してしまう場合がある。また、炭素数が36を超えると、実用上の材料の入手が困難な場合がある。

【0033】

ジオール成分は、直鎖型脂肪族ジオールの含有量が使用ジオール成分の80モル%以上であることが好ましく、より好ましくは90モル%以上である。80モル%以上では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が上昇するため、耐ブロッキング性、及び低温定着性がより良好となる。

【0034】

直鎖型脂肪族ジオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、入手容易性を考慮するとエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールが好ましい。

【0035】

その他必要に応じて使用されるジオールとしては、炭素数2～36の上記以外の脂肪族ジオール（1,2-プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなど）；炭素数4～36のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；炭素数4～36の脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシサイド（以下AOと略記する）〔エチレンオキシサイド（以下EOと略記する）、プロピレンオキシサイド（以下POと略記する）、ブチレンオキシサイド（以下BOと略記する）など〕付加物（付加モル数1～30）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）のAO（EO、PO、BOなど）付加物（付加モル数2～30）；ポリラクトンジオール（ポリε-カプロラクトンジオールなど）；およびポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

【0036】

さらにその他必要に応じて使用されるジオールとしては、他の官能基を有するジオールを用いてもよい。官能基を有するジオールとしては、カルボキシル基を有するジオール、スルホン酸基もしくはスルファミン酸基を有するジオール、およびこれらの塩等が挙げられる。

10

20

30

40

50

カルボキシル基を有するジオールとしては、ジアルキロールアルカン酸〔C 6～24のもの、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールヘプタン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸など〕が挙げられる。

スルホン酸基もしくはスルファミン酸基を有するジオールとしては、スルファミン酸ジオール〔N, N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)スルファミン酸(アルキル基のC 1～6)またはそのAO付加物(AOとしてはEOまたはPOなど、AOの付加モル数1～6)：例えばN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸およびN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸PO 2モル付加物など〕；ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェートなどが挙げられる。

10

これらの中和塩基を有するジオールの中和塩基としては、例えば前記炭素数3～30の3級アミン(トリエチルアミンなど)および／またはアルカリ金属(ナトリウム塩など)が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコール、カルボキシル基を有するジオール、ビスフェノール類のAO付加物、およびこれらの併用である。

【0037】

必要により用いられる3～8価またはそれ以上のポリオールとしては、炭素数3～36の3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(アルカンポリオールおよびその分子内もしくは分子間脱水物、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、およびポリグリセリン；糖類およびその誘導体、例えばショ糖、およびメチルグルコシド)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)のAO付加物(付加モル数2～30)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)のAO付加物(付加モル数2～30)；アクリルポリオール〔ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニル系モノマーの共重合物など〕；などが挙げられる。

20

これらのうち好ましいものは、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のAO付加物であり、さらに好ましいものはノボラック樹脂のAO付加物である。

【0038】

〔ジカルボン酸成分〕

30

ジカルボン酸成分としては、種々のジカルボン酸が挙げられるが、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸が好ましく、脂肪族ジカルボン酸は直鎖型のカルボン酸がより好ましい。

【0039】

ジカルボン酸としては、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸など)；炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸〔ダイマー酸(2量化リノール酸)など〕、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸(ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などのアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸など)；炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*m*-ブチルイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸など)などが挙げられる。

40

また、必要により用いられる3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。

なお、ジカルボン酸または3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または炭素数1～4の低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

これらジカルボン酸の中では、脂肪族ジカルボン酸(特に直鎖型のカルボン酸)を単独で用いるのが特に好ましいが、脂肪族ジカルボン酸と共に芳香族ジカルボン酸(テレフタ

50

ル酸、イソフタル酸、*tert*-ブチルイソフタル酸、および、これらの低級アルキルエステル類が好ましい。)を共重合したものも同様に好ましい。芳香族ジカルボン酸の共重合量としては20モル%以下が好ましい。

ジカルボン酸成分としては、主には上記のカルボン酸が挙げられるが、この限りではない。これらのうち、結晶性や入手容易性を考慮すると、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸が好ましい。

【0040】

[ジイソシアネート成分]

ジイソシアネートとしては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ジイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。また、必要により、3価以上のポリイソシアネートを併用してもよい。

【0041】

上記芳香族ジイソシアネートの具体例(3価以上のポリイソシアネートを含む)としては、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアニノフェニルメタン[ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物;ジアニノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物]のホスゲン化物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)]、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、*m*-および*p*-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

上記脂肪族ジイソシアネートの具体例(3価以上のポリイソシアネートを含む)としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどが挙げられる。

上記脂環式ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

上記芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、*m*-および/または*p*-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などが挙げられる。

また、上記ジイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物などが挙げられる。

具体的には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのジイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物[たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用]が含まれる。

これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ジイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ジイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ジイソシアネートであり、とく

に好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

【0042】

[ジアミン成分]

ジアミン（必要により用いられる3価以上のポリアミンを含む）の例として、脂肪族ジアミン類（C₂～C₁₈）としては、〔1〕脂肪族ジアミン〔C₂～C₆ アルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ポリアルキレン（C₂～C₆）ジアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど〕〕；〔2〕これらのアルキル（C₁～C₄）またはヒドロキシアルキル（C₂～C₄）置換体〔ジアルキル（C₁～C₃）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2，5-ジメチル-2，5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど〕；〔3〕脂環または複素環含有脂肪族ジアミン〔脂環式ジアミン（C₄～C₁₅）〔1，3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4，4'-メチレンジシクロヘキサレンジアミン（水添メチレンジアニリン）など〕、複素環式ジアミン（C₄～C₁₅）〔ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1，4-ジアミノエチルピペラジン、1，4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジン、3，9-ビス（3-アミノプロピル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなど〕；〔4〕芳香環含有脂肪族アミン類（C₈～C₁₅）（キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレンジアミンなど）、等が挙げられる。

【0043】

芳香族ジアミン類（C₆～C₂₀）としては、〔1〕非置換芳香族ジアミン〔1，2-、1，3-および1，4-フェニレンジアミン、2，4'-および4，4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3，4-ジアミノフェニル）スルホン、2，6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4，4'，4''-トリアミン、ナフチレンジアミンなど；〔2〕核置換アルキル基〔メチル，エチル，n-およびi-プロピル，ブチルなどのC₁～C₄アルキル基）を有する芳香族ジアミン、たとえば2，4-および2，6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、4，4'-ビス（o-トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1，3-ジメチル-2，4-ジアミノベンゼン、1，3-ジメチル-2，6-ジアミノベンゼン、1，4-ジイソプロピル-2，5-ジアミノベンゼン、2，4-ジアミノメシチレン、1-メチル-3，5-ジエチル-2，4-ジアミノベンゼン、2，3-ジメチル-1，4-ジアミノナフタレン、2，6-ジメチル-1，5-ジアミノナフタレン、3，3'，5，5'-テトラメチルベンジジン、3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン、3，5-ジエチル-3'-メチル-2'，4-ジアミノジフェニルメタン、3，3'-ジエチル-2，2'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、3，3'，5，5'-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、3，3'，5，5'-テトラエチル-4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、3，3'，5，5'-テトライソプロピル-4，4'-ジアミノジフェニルスルホンなど〕、およびこれらの異性体の種々の割合の混合物；〔3〕核置換電子吸引基（Cl，Br，I，Fなどのハロゲン；メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基；ニトロ基など）を有する芳香族ジアミン〔メチレンビス-o-クロロアニリン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、2-クロル-1，4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-プロモ-1，3-フェニレンジアミン、2，5-ジクロル-1，4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1，3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチル-5，5'-ジプロモ-ジフェニルメタン、3，3'-ジクロロベンジジン

、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オキシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど〕；〔4〕2級アミノ基を有する芳香族ジアミン〔上記〔1〕～〔3〕の芳香族ジアミンの-NH₂の一部または全部が-NH-R' (R'はアルキル基たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基)で置き換ったもの〕〔4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕が挙げられる。

10

【0044】

ジアミン成分としては、これらの他、ポリアミドポリアミン〔ジカルボン酸(ダイマー酸など)と過剰の(酸1モル当り2モル以上の)ポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど)との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど〕、ポリエーテルポリアミン〔ポリエーテルポリオール(ポリアルキレングリコールなど)のシアノエチル化物の水素化物など〕等が挙げられる。

【0045】

結晶性ポリエステル樹脂のうち、ラクトン開環重合物は、例えば、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなどの炭素数3～12のモノラクトン(環中のエステル基数1個)等のラクトン類を金属酸化物、有機金属化合物などの触媒を用いて、開環重合させることにより得ることができる。これらのうち、好ましいラクトンは、結晶性の観点からε-カプロラクトンである。

20

開始剤として、グリコールを用いると、末端にヒドロキシル基を有するラクトン開環重合物が得られる。例えば、上記ラクトン類とエチレングリコール、ジエチレングリコール等の前記ジオール成分を触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。触媒としては、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機ハロゲン化スズ化合物等が一般的であり、0.1～5000ppm程度の割合で添加して、100～230℃で、好ましくは不活性雰囲気下に重合させることによって、ラクトン開環重合物を得ることができる。ラク

30

【0046】

結晶性ポリエステル樹脂のうち、ポリヒドロキシカルボン酸は、グリコール酸、乳酸(L体、D体、ラセミ体)等のヒドロキシカルボン酸を直接脱水縮合することで得られるが、グリコリド、ラクチド(L体、D体、ラセミ体)などのヒドロキシカルボン酸の2分子間もしくは3分子間脱水縮合物に相当する炭素数4～12の環状エステル(環中のエステル基数2～3個)を金属酸化物、有機金属化合物などの触媒を用いて、開環重合する方が分子量の調整の観点から好ましい。これらのうち、好ましい環状エステルは、結晶性の観点からL-ラクチド、およびD-ラクチドである。

40

開始剤として、グリコールを用いると、末端にヒドロキシル基を有するポリヒドロキシカルボン酸骨格が得られる。例えば、上記環状エステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール等の前記ジオール成分を触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。触媒としては、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機ハロゲン化スズ化合物等が一般的であり、0.1～5000ppm程度の割合で添加して、100～230℃で、好ましくは不活性雰囲気下に重合させることによって、ポリヒドロキシカルボン酸を得ることができる。ポリヒドロキシカルボン酸は、その末端を例えばカルボキシル基になるよ

50

うに変性したものであってもよい。

【0047】

ポリエーテル樹脂としては、結晶性ポリオキシアルキレンポリオール等が挙げられる。結晶性ポリオキシアルキレンポリオールの製造方法としては特に限定されず、従来より公知のいずれの方法でもよい。

例えば、キラル体のAOを、通常AOの重合で使用される触媒で開環重合させる方法（例えば、Journal of the American Chemical Society、1956年、第78巻、第18号、p. 4787-4792 に記載）や、安価なラセミ体のAOを立体的に嵩高い特殊な化学構造の錯体を触媒として用いて、開環重合させる方法が知られている。

特殊な錯体を用いる方法としては、ランタノイド錯体と有機アルミニウムを接触させた化合物を触媒として用いる方法（例えば、特開平11-12353号公報に記載）やバイメタルμ-オキソアルコキサイドとヒドロキシル化合物をあらかじめ反応させる方法（例えば、特表2001-521957号公報に記載）等が知られている。

また、非常にアイソタクティシティーの高いポリオキシアルキレンポリオールを得る方法として、サレン錯体を触媒として用いる方法（例えば、Journal of the American Chemical Society、2005年、第127巻、第33号、p. 11566-11567 に記載）が知られている。

【0048】

例えば、キラル体のAOを用い、その開環重合時に、開始剤として、グリコールまたは水を用いると、末端にヒドロキシル基を有するアイソタクティシティーが50%以上であるポリオキシアルキレングリコールが得られる。アイソタクティシティーが50%以上であるポリオキシアルキレングリコールは、その末端を例えば、カルボキシル基になるように変性したものであってもよい。なお、アイソタクティシティーが50%以上であると、通常結晶性となる。

上記グリコールとしては、前記ジオール成分等が挙げられ、カルボキシ変性するのに用いるカルボン酸としては、前記ジカルボン酸成分等が挙げられる

【0049】

結晶性ポリオキシアルキレンポリオールの製造に用いるAOとしては、炭素数3～9のものが挙げられ、例えば以下の化合物が挙げられる。

炭素数3のAO [PO、1-クロロオキセタン、2-クロロオキセタン、1, 2-ジクロロオキセタン、エピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン]；炭素数4のAO [1, 2-BO、メチルグリシジルエーテル]；炭素数5のAO [1, 2-ペンチレンオキサイド、2, 3-ペンチレンオキサイド、3-メチル-1, 2-ブチレンオキサイド]；炭素数6のAO [シクロヘキセンオキサイド、1, 2-ヘキシレンオキサイド、3-メチル-1, 2-ペンチレンオキサイド、2, 3-ヘキシレンオキサイド、4-メチル-2, 3-ペンチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテル]；炭素数7のAO [1, 2-ヘプチレンオキサイド]；炭素数8のAO [スチレンオキサイド]；炭素数9のAO [フェニルグリシジルエーテル] 等である。

【0050】

これらのAOのうち、PO、1, 2-BO、スチレンオキサイドおよびシクロヘキセンオキサイドが好ましい。さらに好ましくはPO、1, 2-BOおよびシクロヘキセンオキサイドである。重合速度の観点から、最も好ましくはPOである。

これらのAOは、単独で、または、2種類以上を使用することができる。

【0051】

結晶性ポリオキシアルキレンポリオールのアイソタクティシティーは、得られる結晶性ポリエーテル樹脂の高シャープメルト性と耐ブロッキング性の観点から70%以上が好ましく、さらに好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上である。

【0052】

アイソタクティシティーは、Macromolecules、vol. 35、No. 6、2389-2392頁(2002年)に記載の方法で算出することができ、以下のようにして求める。

測定試料約30mgを直径5mmの ^{13}C -NMR用試料管に秤量し、約0.5mlの重水素化溶剤を加えて溶解させ、分析用試料とする。ここで重水素化溶剤は、重水素化クロロホルム、重水素化トルエン、重水素化ジメチルスルホキシド、重水素化ジメチルホルムアミド等であり、試料を溶解させることのできる溶剤を適宜選択する。

【0053】

^{13}C -NMRの3種類のメチン基由来の信号は、それぞれシンジオタクチック値(S) 75.1ppm付近とヘテロタクチック値(H) 75.3ppm付近とアイソタクチック値(I) 75.5ppm付近に観測される。アイソタクティシティーを次の計算式(1)により算出する。

$$\text{アイソタクティシティー}(\%) = [I / (I + S + H)] \times 100 \quad (1)$$

但し、式中、Iはアイソタクチック信号の積分値；Sはシンジオタクチック信号の積分値；Hはヘテロタクチック信号の積分値である。

【0054】

結晶性樹脂(A)が結晶性部(b)と非結晶性部(c)をもつブロック樹脂の場合、非結晶性部(c)の形成に用いられる樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ビニル樹脂(ポリスチレン、スチレンアクリル系ポリマー等)、エポキシ樹脂等が挙げられるが、その限りではない。

ただし、前記結晶性部(b)の形成に用いられる樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂であることが好ましいので、加熱時に相溶することを考慮すると、非結晶性部(c)の形成に用いられる樹脂もポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、およびそれらの複合樹脂であることが好ましい。さらに好ましくはポリウレタン樹脂およびポリエステル樹脂である。

【0055】

これらの非結晶性樹脂の組成は、前記結晶性部(b)と同様のものが挙げられ、使用するモノマーも、前記ジオール成分、前記ジカルボン酸成分、前記ジイソシアネート成分、前記ジアミン成分、および前記AOが具体例として挙げられ、非結晶性樹脂となるものであれば、いかなる組合せでも構わない。

【0056】

[ブロックポリマーの製法]

結晶性部(b)と非結晶性部(c)とで構成されるブロックポリマーは、それぞれの末端官能基の反応性を考慮して結合剤の使用、非使用を選択し、また使用の際は末端官能基にあった結合剤種を選択し、(b)と(c)を結合させ、ブロックポリマーとすることが出来る。

結合剤を使わない場合、必要により加熱減圧しつつ、(b)を形成する樹脂の末端官能基と(c)を形成する樹脂の末端官能基の反応を進める。特に酸とアルコールとの反応や酸とアミンとの反応の場合、片方の樹脂の酸価が高く、もう一方の樹脂の水酸基価やアミン価が高い場合、反応がスムーズに進行する。反応温度は180℃～230℃で行うのが好ましい。

結合剤を使う場合は、種々の結合剤が使用できる。多価カルボン酸、多価アルコール、多価イソシアネート、多官能エポキシ、酸無水物等を用いて、脱水反応や、付加反応を行うことで得られる。

多価カルボン酸および酸無水物としては、前記ジカルボン酸成分と同様のものが挙げられる。多価アルコールとしては、前記ジオール成分と同様のものが挙げられる。多価イソシアネートとしては、前記ジイソシアネート成分と同様のものが挙げられる。多官能エポキシとしては、ビスフェノールA型およびF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エ

10

20

30

40

50

ポキシ化合物、ビスフェノールAまたは-FのAO付加体のジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのAO付加体のジグリシジルエーテル、ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール等）のジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジおよび／またはトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリおよび／またはテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘプタおよび／またはヘキサグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン・フェノール付加型グリシジルエーテル、メチレンビス（2,7-ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

10

【0057】

（b）と（c）を結合させる方法のうち、脱水反応の例としては、結晶性部（b）、非結晶性部（c）とも両末端アルコール樹脂で、これらを結合剤（例えば多価カルボン酸）で結合する反応が挙げられる。この場合、例えば、無溶剤下、反応温度180℃～230℃で反応し、ブロックポリマーが得られる。

付加反応の例としては、結晶性部（b）、非結晶性部（c）とも末端に水酸基を有する樹脂であり、これらを結合剤（例えば多価イソシアネート）で結合する反応や、また結晶性部（b）、非結晶性部（c）の片方が末端に水酸基を有する樹脂で、もう一方が末端にイソシアネート基を有する樹脂の場合、結合剤を用いずにこれらを結合する反応が挙げられる。この場合、例えば、結晶性部（b）、非結晶性部（c）ともに溶解可能な溶剤に溶解させ、これに必要であるなら結合剤を投入し、反応温度80℃～150℃で反応し、ブロックポリマーが得られる。

20

【0058】

結晶性樹脂（A）としては、上記のブロックポリマーが好ましいが、非結晶性部（c）を有さず、結晶性部（b）のみからなる樹脂を用いることもできる。

結晶性部のみからなる（A）の組成としては、前記の結晶性部（b）と同様のもの、および結晶性ビニル樹脂が挙げられる。

結晶性ビニル樹脂としては、結晶性基を有するビニルモノマー（m）と、必要により結晶性基を有しないビニルモノマー（n）を構成単位として有するものが好ましい。

【0059】

ビニルモノマー（m）としては、アルキル基の炭素数が12～50の直鎖アルキル（メタ）アクリレート（m1）（炭素数12～50の直鎖アルキル基が結晶性基である）、および前記結晶性部（b）の単位を有するビニルモノマー（m2）等が挙げられる。

結晶性ビニル樹脂としては、ビニルモノマー（m）として、アルキル基の炭素数が12～50（好ましくは16～30）の直鎖アルキル（メタ）アクリレート（m1）を含有するものがさらに好ましい。

30

（m1）としては、各アルキル基がいずれも直鎖状の、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、およびベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本発明において、アルキル（メタ）アクリレートとは、アルキルアクリレートおよび／またはアルキルメタアクリレートを意味し、以下同様の記載法を用いる。

40

【0060】

結晶性部（b）の単位を有するビニルモノマー（m2）において、結晶性部（b）の単位をビニルモノマーに導入する方法は、それぞれの末端官能基の反応性を考慮して、結合剤（カップリング剤）を使用するかしないかを選択し、また使用する場合は、末端官能基にあった結合剤を選択し、結晶性部（b）とビニルモノマーを結合させ、結晶性部（b）の単位を有するビニルモノマー（m2）とすることができる。

【0061】

結晶性部（b）の単位を有するビニルモノマー（m2）の作成時に結合剤を使わない場合、必要により加熱減圧しつつ、結晶性部（b）の末端官能基とビニルモノマーの末端官

50

能基の反応を進める。特に末端の官能基がカルボキシル基と水酸基との反応や、カルボキシル基とアミノ基との反応の場合、片方の樹脂の酸価が高く、もう一方の樹脂の水酸基価やアミン価が高い場合、反応がスムーズに進行する。反応温度は180℃～230℃で行うのが好ましい。

【0062】

結合剤を使う場合は、末端の官能基の種類に合わせて、種々の結合剤が使用できる。

結合剤の具体例、および結合剤を用いたビニルモノマー（m2）の作製法としては、前記のブロックポリマーの製法と同様の方法が挙げられる。

【0063】

結晶性基を有しないビニルモノマー（n）としては、特に限定されず、結晶性基を有するビニルモノマー（m）以外のビニル樹脂の製造に通常用いられる分子量が1000以下のビニルモノマー（n1）、および前記非結晶性部（c）の単位を有するビニルモノマー（n2）等が挙げられる。

10

【0064】

上記ビニルモノマー（n1）としては、スチレン類、（メタ）アクリルモノマー、カルボキシル基含有ビニルモノマー、他のビニルエステルモノマー、および脂肪族炭化水素系ビニルモノマー等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

【0065】

スチレン類としては、スチレン、アルキル基の炭素数が1～3のアルキルスチレン〔例えば、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン〕などが挙げられ、好ましくはスチレンである。

20

【0066】

（メタ）アクリルモノマーとしては、アルキル基の炭素数が1～11のアルキル（メタ）アクリレートおよびアルキル基の炭素数が12～18の分岐アルキル（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート〕、アルキル基の炭素数1～11のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート〕、アルキル基の炭素数が1～11のアルキルアミノ基含有（メタ）アクリレート〔例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート〕、およびニトリル基含有ビニルモノマー〔例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル〕などが挙げられる。

30

カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、モノカルボン酸〔炭素数3～15、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸〕、ジカルボン酸〔炭素数4～15、例えば、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸〕、ジカルボン酸モノエステル〔上記ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数1～18）エステル、例えば、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル〕などが挙げられる。

【0067】

他のビニルエステルモノマーとしては、脂肪族ビニルエステル〔炭素数4～15、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソプロペニルアセテート〕、不飽和カルボン酸多価（2～3価またはそれ以上）アルコールエステル〔炭素数8～50、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート〕、芳香族ビニルエステル〔炭素数9～15、例えば、メチル-4-ビニルベンゾエート〕などが挙げられる。

40

脂肪族炭化水素系ビニルモノマーとしてはオレフィン〔炭素数2～10、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、オクテン〕、ジエン（炭素数4～10、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,6-ヘキサジエン）などが挙げられる。

これら（b1）の中で好ましくは、（メタ）アクリルモノマー、およびカルボキシル基

50

含有ビニルモノマーである。

【0068】

非結晶性部（c）の単位を有するビニルモノマー（n2）において、非結晶性部（c）の単位をビニルモノマーに導入する方法は、前記の結晶性部（b）の単位を有するビニルモノマー（m2）において、結晶性部（b）の単位をビニルモノマーに導入する方法と同様の方法が挙げられる。

【0069】

結晶性基を有するビニルモノマー（m）の構成単位が結晶性ビニル樹脂中に占める割合は、30重量%以上が好ましく、さらに好ましくは35～95重量%であり、特に好ましくは40～90重量%である。この範囲であるとビニル樹脂の結晶性が損なわれず、耐熱保存安定性が良好である。また（m）中のアルキル基の炭素数が12～50の直鎖アルキル（メタ）アクリレート（m1）の含有量は、好ましくは30～100重量%、さらに好ましくは40～80重量%である。

これらのビニルモノマーを公知の方法で重合させることにより、結晶性ビニル樹脂が得られる。

【0070】

結晶性樹脂（A）は、本発明の結晶性樹脂粒子中の樹脂として単独で用いられても構わないが、非結晶性樹脂と共に用いられてもよい。

非結晶性樹脂としては、例えば、数平均分子量（以下、Mnと記載）が1000～100万のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、およびそれらの併用が挙げられる。好ましいものは、ポリエステル樹脂、およびビニル樹脂であり、さらに好ましくはポリエステル樹脂である。ただし低温定着性、および光沢性の観点から、樹脂中の結晶性樹脂（A）の割合は、65重量%以上が好ましく、より好ましくは68重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

【0071】

本発明の結晶性樹脂粒子は、水系媒体を用い、水系媒体中で結晶性樹脂（A）を粒子化して作製される。水系媒体中での粒子化方法としては通常用いられる方法でよく、懸濁合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等いずれの方法を用いてもよい。これらの中で、好ましくは溶解懸濁法であり、さらに好ましくは以下の「粒子化方法1」である。

「粒子化方法1」 樹脂（d）および／または無機化合物（e）を含有する粒子（D）の水性分散液（W）と結晶性樹脂（A）もしくはその有機溶剤溶液（O）とを混合し、（W）中に（O）を分散させ、水性分散液（W）中で（A）を含有する樹脂粒子（C0）を形成させて、（C0）の表面に（D）が付着した結晶性樹脂粒子（C）の水性分散体（Y）を得て、その後（Y）から水性媒体を除去する方法。

【0072】

上記の粒子化方法で使用される粒子（D）は水系媒体中で微粒子を形成することができ、また結晶性樹脂（A）に吸着するものであれば素材は何でも構わない。

樹脂（d）としてはビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。（d）としては、上記樹脂の2種以上を併用しても差し支えない。

無機化合物（e）としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム等が挙げられ、2種以上併用してもよい。

これらうち好ましいのは、低温定着性の観点から、炭酸カルシウム、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂およびそれらの複合樹脂である。

【0073】

以下、好ましい樹脂である、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびエポキシ樹脂につき、詳細に説明する。

【0074】

ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーである。ビニ

10

20

30

40

50

ル系モノマーとしては、下記（１）～（１０）が挙げられる。

（１）カルボキシル基含有ビニル系モノマーおよびその塩：

炭素数３～２０の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸およびその無水物、例えば（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー。

【００７５】

（２）ビニル系炭化水素：

（１－１）脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外のα-オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、１，４-ペンタジエン、１，６-ヘキサジエン、１，７-オクタジエン。

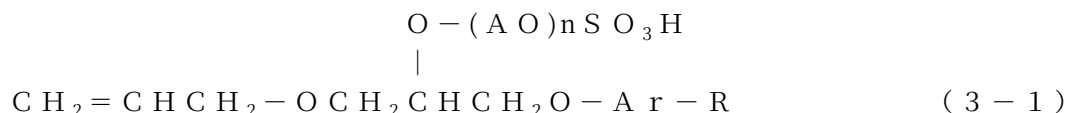
（１－２）脂環式ビニル系炭化水素：モノーもしくはジシクロアルケンおよびアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、（ジ）シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンシクロヘプテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、インデン等。

（１－３）芳香族ビニル系炭化水素：スチレンおよびそのヒドロカルビル（アルキル、シクロアルキル、アラルキルおよび／またはアルケニル）置換体、例えばα-メチルスチレン、ビニルトルエン、２，４-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；およびビニルナフタレン。

【００７６】

（３）スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物およびこれらの塩：炭素数２～１４のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；およびその炭素数２～２４のアルキル誘導体、例えばα-メチルスチレンスルホン酸等；スルホ（ヒドロキシ）アルキル-（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミド、例えば、スルホプロピル（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシ-３-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、２-（メタ）アクリロイルアミノ-２，２-ジメチルエタンスルホン酸、２-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、３-（メタ）アクリロイルオキシ-２-ヒドロキシプロパンスルホン酸、２-（メタ）アクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、３-（メタ）アクリルアミド-２-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル（炭素数３～１８）アリルスルホコハク酸、ポリ（ $n=2\sim30$ ）オキシアルキレン（エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい）モノ（メタ）アクリレートの硫酸エステル〔ポリ（ $n=5\sim15$ ）オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等〕、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、および下記一般式（３－１）～（３－３）で示される硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有モノマー；ならびそれらの塩等。

【００７７】



(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

【0078】

(4) 燐酸基含有ビニル系モノマーおよびその塩：

(メタ) アクリロイルオキシアルキル (C1～C24) 燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数1～24) ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸。

10

【0079】

なお、上記(1)、(3)、および(4)の塩としては、前記のカルボキシル基の中和塩として例示したものなどが挙げられる。好ましくはアルカリ金属塩、およびアミン塩であり、さらに好ましくは、ナトリウム塩および炭素数3～20の3級モノアミンの塩である。

【0080】

(5) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー：

ヒドロキシスチレン、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等

20

【0081】

(6) 含窒素ビニル系モノマー：

(6-1) アミノ基含有ビニル系モノマー：アミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アリルアミン、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチルα-アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等

30

(6-2) アミド基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(6-3) ニトリル基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等

40

(6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)

(6-5) ニトロ基含有ビニル系モノマー：ニトロスチレン等

【0082】

(7) エポキシ基含有ビニル系モノマー：

グルシジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、p-

50

ビニルフェニルフェニルオキサイド等

【0083】

(8) ハロゲン元素含有ビニル系モノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン等

【0084】

(9) ビニルエステル、ビニル(チオ)エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類：

(9-1) ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エトキシアクリレート、炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等]、ジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等]等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー[ポリエチレングリコール(数平均分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(数平均分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールEO10モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールEO30モル付加物(メタ)アクリレート等]、ポリ(メタ)アクリレート類[多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート：エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等

(9-2) ビニル(チオ)エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3,4-ジヒドロ1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン等

(9-3) ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン；

ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキサイド等

【0085】

(10) その他のビニル系モノマー：

イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート等

【0086】

ビニル系モノマーの共重合体としては、上記(1)~(10)の任意のモノマー同士を、2元またはそれ以上の個数で、好ましくは樹脂(d)中のカルボキシル基の含量が0.1~10重量%になるように、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーブ

10

20

30

40

50

タジエンー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸－ジビニルベンゼン共重合体、スチレンースチレンスルホン酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、およびこれらの共重合体の塩などが挙げられる。

【0087】

なお、樹脂粒子を製造する〔粒子化方法1〕の場合、樹脂（d）が、水中で樹脂粒子（D）を形成する必要がある、水に完全に溶解していないことが必要である。そのため、ビニル系樹脂が共重合体である場合には、ビニル系樹脂を構成する疎水性モノマーと親水性モノマーの比率は、選ばれるモノマーの種類によるが、一般に疎水性モノマーが10重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましい。疎水性モノマーの比率が、10重量%以下になるとビニル系樹脂が水溶性になり、結晶性樹脂粒子（C）の粒径均一性が損なわれる。ここで、親水性モノマーとは水に任意の割合で溶解するモノマーをいい、疎水性モノマーとは、それ以外のモノマー（基本的に水に混和しないモノマー）をいう。

【0088】

ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物、およびこれらの重縮合物の金属塩などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール（11）および3～8価またはそれ以上のポリオール（12）が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸（13）および3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸（14）およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基〔OH〕とカルボキシル基〔COOH〕の当量比〔OH〕／〔COOH〕として、好ましくは2／1～1／5、さらに好ましくは1.5／1～1／4、とくに好ましくは1／1.3～1／3である。

カルボキシル基の含有量を前記の好ましい範囲内とするために、水酸基が過剰なポリエステルをポリカルボン酸で処理してもよい。

【0089】

ジオール（11）としては、前記のジオール成分として記載のものと同様のものが挙げられる。

ジオール（11）のうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコール、カルボキシル基を有するジオール、ビスフェノール類のAO付加物、およびこれらの併用である。

3～8価またはそれ以上のポリオール（12）としては、前記のものが挙げられる。ポリオール（12）のうち好ましいものは、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のAO付加物であり、さらに好ましいものはノボラック樹脂のAO付加物である。

【0090】

ジカルボン酸（13）としては、前記のジカルボン酸成分として記載のものと同様のものが挙げられる。

ジカルボン酸（13）のうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケンジカルボン酸、および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸（14）としては、前記のものが挙げられる。

【0091】

ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート（15）と活性水素含有化合物〔水、ポリオール〔前記ジオール（11）（ヒドロキシル基以外の官能基を有するジオールを含む）、および3～8価またはそれ以上のポリオール（12）〕、ポリカルボン酸〔ジカルボン酸（13）、および3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸（14）〕、ポリオールとポリカルボン酸の重縮合により得られるポリエステルポリオール、炭素数6～12の

ラク톤の開環重合体、ポリアミン（１６）、ポリチオール（１７）、およびこれらの併用等}の重付加物、並びに（１５）と活性水素含有化合物を反応させてなる末端イソシアネート基プレポリマーと、該プレポリマーのイソシアネート基に対して等量の１級および／または２級モノアミン（１８）とを反応させて得られる、アミノ基含有ポリウレタン樹脂が挙げられる。

ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有量は、０．１～１０重量％が好ましい。

【００９２】

ポリイソシアネート（１５）としては、前記のジイソシアネート成分として記載のものと同様のものが挙げられる。

ポリイソシアネート（１５）のうちで好ましいものは６～１５の芳香族ポリイソシアネート、炭素数４～１２の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはＴＤＩ、ＭＤＩ、ＨＤＩ、水添ＭＤＩ、およびＩＰＤＩである。

【００９３】

ポリアミン（１６）の例としては、前記のジアミン成分として記載のものと同様のものが挙げられる。

ポリチオール（１７）としては、炭素数２～３６のアルカンジチオール（エチレンジチオール、１，４－ブタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオールなど）等が挙げられる。

【００９４】

１級および／または２級モノアミン（１８）としては、炭素数２～２４のアルキルアミン（エチルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミンなど）等が挙げられる。

【００９５】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（１９）の開環重合体、ポリエポキシド（１９）と活性水素含有化合物〔水、ポリオール〔前記ジオール（１１）および３～８価またはそれ以上のポリオール（１２）〕、ジカルボン酸（１３）、３～６価またはそれ以上のポリカルボン酸（１４）、ポリアミン（１６）、ポリチオール（１７）等〕との重付加物、またはポリエポキシド（１９）とジカルボン酸（１３）または３～６価またはそれ以上のポリカルボン酸（１４）の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

【００９６】

本発明に用いるポリエポキシド（１９）は、分子中に２個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。ポリエポキシド（１９）として好ましいものは、硬化物の機械的性質の観点から分子中にエポキシ基を２～６個有するものである。ポリエポキシド（１９）のエポキシ当量（エポキシ基１個当たりの分子量）は、好ましくは６５～１０００であり、さらに好ましくは９０～５００である。エポキシ当量が１０００以下であると、架橋構造が密になり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が向上し、一方、エポキシ当量が６５未満のものを合成するのは困難である。

【００９７】

ポリエポキシド（１９）の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体およびグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＢジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡＤジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールＡジグリシジル、テトラクロロビスフェノールＡジグリシジルエーテル、カテキングリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、１，５－ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ－４，４’－ジヒドロキシビフェニ

10

20

30

40

50

ルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタンテトラグリシジルエーテル、p－グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチルー－t r e t－ブチルーブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9，9’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フロオレンジグリシジルエーテル、4，4’－オキシビス（1，4－フェニルエチル）テトラクレゾールグリシジルエーテル、4，4’－オキシビス（1，4－フェニルエチル）フェニルグリシジルエーテル、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2 モルとエピクロロヒドリン 3 モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N，N－ジグリシジルアニリン、N，N，N’，N’－テトラグリシジルキシリレンジアミン、N，N，N’，N’－テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。さらに、本発明において、前記芳香族系として、P－アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記 2 反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる；脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2，3－エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチルー3’，4’－エポキシ－6’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、およびビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。また、脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む；脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1，6－ヘキサレンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジリアジペート、ジグリシジルピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、N，N，N’，N’－テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、本発明において、脂肪族系としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物および芳香族系ポリエポキシ化合物である。ポリエポキシドは、2 種以上併用

10

20

30

40

50

しても差し支えない。

【0098】

粒子(D)に用いる樹脂(d)の融解熱の最大ピーク温度(T_d)は、結晶性樹脂粒子(C)の粒径均一性、粉体流動性、保存時の耐熱性、耐ストレス性の観点から、好ましくは0℃～300℃、さらに好ましくは20℃～250℃、とくに好ましくは40℃～200℃である。樹脂粒子の水性樹脂分散体を作成する温度よりT_dが低いと、合一を防止したり、分裂を防止したりする効果が小さくなり、粒径の均一性を高める効果が小さくなる。なおT_dは、DSC測定から求められる値である。

【0099】

粒子(D)が水や分散時に用いる溶剤に対してに対して、溶解したり、膨潤したりするのを低減する観点から、樹脂(d)の分子量、SP値(SP値の計算方法はPolymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2 P. 147～154による)、結晶性、架橋点間分子量等を適宜調整するのが好ましい。

【0100】

樹脂(d)の数平均分子量(GPCにて測定、以下M_nと略記)は、好ましくは200～500万、さらに好ましくは2,000～500,000である。SP値は、好ましくは7～18、さらに好ましくは8～14である。樹脂(d)の融点(DSCにて測定)は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。また、結晶性樹脂粒子(C)の、耐熱性、耐水性、耐薬品性、粒径の均一性等を向上させたい場合には、樹脂(d)に架橋構造を導入させても良い。かかる架橋構造は、共有結合性、配位結合性、イオン結合性、水素結合性等、いずれの架橋形態であってもよい。樹脂(d)に架橋構造を導入する場合の架橋点間分子量は、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上である。

【0101】

樹脂(d)を粒子(D)の水性分散液にする方法は、特に限定されないが、以下の〔1〕～〔8〕が挙げられる。

〔1〕ビニル系樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により、直接、粒子(D)の水性分散液を製造する方法。

〔2〕ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体(モノマー、オリゴマー等)またはその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤を加えたりして硬化させて粒子(D)の水性分散体を製造する方法。

〔3〕ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体(モノマー、オリゴマー等)またはその溶剤溶液(液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

〔4〕あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい。以下の本項の重合反応についても同様。)により作成した樹脂を機械回転式またはジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分球することによって樹脂粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔5〕あらかじめ重合反応により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔6〕あらかじめ重合反応により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、またはあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔7〕あらかじめ重合反応により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去する方法

10

20

30

40

50

。

〔８〕あらかじめ重合反応により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

【０１０２】

上記〔１〕～〔８〕の方法において、併用する乳化剤または分散剤としては、公知の界面活性剤（ｓ）、水溶性ポリマー（ｔ）等を用いることができる。また、乳化または分散の助剤として有機溶剤（ｕ）、可塑剤（ｖ）等を併用することができる。

界面活性剤（ｓ）としては、特に限定されず、アニオン界面活性剤（ｓ－１）、カチオン界面活性剤（ｓ－２）、両性界面活性剤（ｓ－３）、非イオン界面活性剤（ｓ－４）などが挙げられる。界面活性剤（ｓ）は２種以上の界面活性剤を併用したものであってもよい。

10

【０１０３】

アニオン界面活性剤（ｓ－１）としては、カルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩等が用いられる。加物などの無機酸塩または有機酸塩が挙げられる。

カチオン界面活性剤（ｓ－２）としては、第４級アンモニウム塩型界面活性剤およびアミン塩型界面活性剤等が使用できる。

両性界面活性剤（ｓ－３）としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤およびリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが使用できる。

20

非イオン界面活性剤（ｓ－４）としては、ＡＯ付加型非イオン界面活性剤および多価アルコール型非イオン界面活性剤などが使用できる。

これらの界面活性剤（ｓ）の具体例としては、特開２００２－２８４８８１号公報に記載のもの等が挙げられる。

【０１０４】

水溶性ポリマー（ｔ）としては、セルロース系化合物（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム－アクリル酸エステル共重合体）、スチレン－無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

30

【０１０５】

本発明に用いる有機溶剤（ｕ）は、乳化分散の際に必要な応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中〔結晶性樹脂（Ａ）を含む油相（Ｏ）中〕に加えても良い。

有機溶剤（ｕ）の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤；*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ－*n*－ブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、*n*－プロパノール、イソプロパノール、*n*－ブタノール、イソブタノール、*t*－ブタノール、２－エチルヘキシルアルコー

40

50

ル、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、N-メチルピロリドンなどの複素環式化合物系溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。

【0106】

可塑剤（v）は、乳化分散の際に必要なに応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中〔結晶性樹脂（A）を含む油相（O）中〕に加えても良い。

可塑剤（V）としては、何ら限定されず、以下のものが例示される。

（v1）フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；

（v2）脂肪族2塩基酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；

（v3）トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；

（v4）燐酸エステル〔リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル等〕；

（v5）脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；

（v6）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0107】

粒子（D）の粒径は、通常、結晶性樹脂粒子（C）から粒子（D）を除いた結晶性樹脂（A）を含有する樹脂粒子（C0）の粒径よりも小さく、粒径均一性の観点から、粒径比〔粒子（D）の体積平均粒径〕／〔樹脂粒子（C0）の体積平均粒径〕の値が0.001～0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと（D）が（C0）の表面に効率よく吸着しないため、得られる（C）の粒度分布が広くなる傾向がある。

【0108】

粒子（D）の体積平均粒径は、所望の粒径の結晶性樹脂粒子（C）を得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、体積平均粒径1μmの（C）を得たい場合には、好ましくは0.0005～0.3μm、特に好ましくは0.001～0.2μmの範囲、10μmの（C）を得た場合には、好ましくは0.0005～3μm、特に好ましくは0.05～2μm、100μmの（C）を得たい場合には、好ましくは0.05～30μm、特に好ましくは0.1～20μmである。なお、体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置LA-920（堀場製作所製）やマルチサイザーIII（コールター社製）で測定できる。

【0109】

前記の本発明の結晶性樹脂粒子の好ましい製造方法である〔粒子化方法1〕においては、樹脂（d）および／または無機化合物（e）を含有する粒子（D）の水性分散液（W）と結晶性樹脂（A）（溶融し液状化して用いるのが好ましい）とを混合し、（W）中に（A）を分散させ、水性分散液（W）中で（A）を含有する樹脂粒子（C0）を形成させて、（C0）の表面に（D）が付着した結晶性樹脂粒子（C）の水性分散体（Y）を得る。

または、樹脂（d）および／または無機化合物（e）を含有する粒子（D）の水性分散液（W）と結晶性樹脂（A）の有機溶剤溶液とを混合し、（W）中に（A）の有機溶剤溶液を分散させ、水性分散液（W）中で（A）を含有する樹脂粒子（C0）を形成させて、（C0）の表面に（D）が付着した結晶性樹脂粒子（C）の水性分散体（Y）を得る。

これらのうち、好ましいのは後者の方法である。

また、結晶性樹脂（A）100部に対する水性分散液（W）の使用量は、好ましくは50～2,000部、さらに好ましくは100～1,000部である。50部以上では（A）の分散状態が良好であり、2,000部以下であると経済的である。上記および以下において、部は重量部を意味する。

【0110】

結晶性樹脂（A）もしくはその有機溶剤溶液を水性分散液（W）中に分散させる場合には、分散装置を用いることができる。

使用する分散装置としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであればとくに限定されず、例えば、ホモジナイザー（I K A 社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、T K オートホモキサー（特殊機化工業社製）等のバッチ式乳化機、エバラマイルダー（荏原製作所社製）、T K フィルミックス、T K パイプラインホモキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機社製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー（みずほ工業社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、A P V ガウリン（ガウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、パイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等が挙げられる。このうち粒径の均一化の観点で好ましいものは、A P V ガウリン、ホモジナイザー、T K オートホモキサー、エバラマイルダー、T K フィルミックス、T K パイプラインホモキサーが挙げられる。

10

【0111】

結晶性樹脂（A）もしくはその有機溶剤溶液の粘度は、粒径均一性の観点から好ましくは10～5万mPa・s（B型粘度計で測定）、さらに好ましくは100～1万mPa・sである。

分散時の温度としては、好ましくは0～150℃(加圧下)、さらに好ましくは5～98℃である。分散体の粘度が高い場合は、高温にして粘度を上記好ましい範囲まで低下させて、乳化分散を行うのが好ましい。

20

【0112】

結晶性樹脂（A）の有機溶剤溶液樹脂に用いる有機溶剤は、（A）を常温もしくは加熱下で溶解しうる溶剤であればとくに限定されず、具体的には、有機溶剤（u）と同様のものが例示される。好ましいものは（A）の種類によって異なるが、（A）とのsp値差が3以下であるのが好適である。また、結晶性樹脂粒子（C）の粒径均一性の観点からは、（A）を溶解させるが、樹脂（d）を含有する粒子（D）を溶解・膨潤させにくい溶剤が好ましい。

【0113】

結晶性樹脂粒子（C）の水性分散体（Y）は、アルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）および／または酸（塩酸等）で処理してもよい。アルカリおよび／または酸処理することにより、得られる（C）の帯電特性が向上する場合がある。

30

【0114】

結晶性樹脂粒子（C）は、水性分散体（Y）から水性媒体を除去することにより得られる。

結晶性樹脂粒子（C）の水性樹脂分散体から水性媒体を除去する方法としては、

〔1〕水性樹脂分散体を減圧下または常圧下で乾燥する方法

〔2〕遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥する方法

40

〔3〕水性樹脂分散体を凍結させて乾燥させる方法（いわゆる凍結乾燥）
等が例示される。

上記〔1〕、〔2〕において、得られた粉末を乾燥する際、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循風乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。

また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0115】

結晶性樹脂粒子（C）を構成する、結晶性樹脂（A）含有する樹脂粒子（C0）および／または粒子（D）中に、添加剤（顔料、充填剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、難燃剤など）を混

50

合しても差し支えない。(C0)または(D)中に添加剤を添加する方法としては、水系媒体中で結晶性樹脂粒子(C)を含有する水性樹脂分散体(Y)を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめ結晶性樹脂(A)または樹脂(d)と添加剤を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

また、本発明においては、添加剤は、必ずしも、水系媒体中で樹脂粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加したり、有機溶剤(u)および/または可塑剤(v)とともに上記添加剤を含浸させることもできる。

本発明の結晶性樹脂粒子中の結晶性樹脂(A)の含有量は、低温定着性および光沢性の観点から、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

10

【0116】

粒径均一性から、結晶性樹脂粒子(C)の[体積平均粒径/個数平均粒径]の値は、1.0~1.4であるのが好ましく、1.0~1.2であるのがさらに好ましい。

(C)の体積平均粒径は、用途により異なるが、一般的には0.1~300μmが好ましい。上限は、さらに好ましくは250μm、特に好ましくは200μmであり、下限は、さらに好ましくは0.5μm、特に好ましくは1μmである。

なお、体積平均粒径および個数平均粒径は、マルチサイザーIII(コールター社製)で同時に測定することができる。

【0117】

本発明の結晶樹脂粒子は、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、化粧品用添加剤、紙塗工用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スプレー、触媒用担体、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー、電子測定機器の標準粒子、電子ペーパー用粒子、医療診断用担体、クロマトグラフ充填剤、電気粘性流体用粒子等各種用途に使用できる。

20

例えば、結晶性樹脂(A)と着色剤とを混合させ、また必要により、荷電制御剤、離型剤及び流動化剤等を含有させることでトナー用樹脂粒子として使用できる。

【0118】

着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等のすべてを使用することができる。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ソルベントイエロー(21, 77, 114など)、ピグメントイエロー(12, 14, 17, 83など)、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、ソルベントレッド(17, 49, 128, 5, 13, 22, 48・2など)、ディスパースレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ソルベントブルー(25, 94, 60, 15・3など)、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンBおよびオイルピンクOP等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の化合物)を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。着色剤の含有量は、結晶性樹脂(A)を含有する樹脂100部に対して、好ましくは0.1~40部、さらに好ましくは0.5~10部である。なお、磁性粉を用いる場合は、好ましくは20~150部、さらに好ましくは40~120部である。

30

40

【0119】

離型剤としては、軟化点が50~170℃のものが好ましく、ポリオレフィンワックス、天然ワックス(例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックスおよびライスワックスなど)、炭素数30~50の脂肪族アルコール(例えばトリアコンタノールなど)、炭素数30~50の脂肪酸(例えばトリアコンタンカルボン酸など)およびこれらの混合物等が挙げられる。ポリオレフィンワックスとしては、オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1

50

ーオクタデセンおよびこれらの混合物等)の(共)重合体[(共)重合により得られるものおよび熱減成型ポリオレフィンを含む]、オレフィンの(共)重合体の酸素および/またはオゾンによる酸化物、オレフィンの(共)重合体のマレイン酸変性物[例えばマレイン酸およびその誘導体(無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルおよびマレイン酸ジメチル等)変性物]、オレフィンと不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、イタコン酸および無水マレイン酸等]および/または不飽和カルボン酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸アルキル(アルキルの炭素数1~18)エステルおよびマレイン酸アルキル(アルキルの炭素数1~18)エステル等]等との共重合体、およびポリメチレン(例えばサゾールワックス等のフィシャートロプシュワックスなど)、脂肪酸金属塩(ステアリン酸カルシウムなど)、脂肪酸エステル(ベヘニン酸ベヘニルなど)が挙げられる。

10

【0120】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0121】

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム等が挙げられる。

20

【0122】

粒子化するときの組成比は、粒子の重量に基づき(以下の本項の%は重量%である。)、本発明の結晶性樹脂(A)が、好ましくは30~97、さらに好ましくは40~95%、とくに好ましくは45~92%；着色剤が、好ましくは0.05~60%、さらに好ましくは0.1~55%、とくに好ましくは0.5~50%；添加剤のうち、離型剤が、好ましくは0~30%、さらに好ましくは0.5~20%、とくに好ましくは1~10%；荷電制御剤が、好ましくは0~20%、さらに好ましくは0.1~10%、とくに好ましくは0.5~7.5%；流動化剤が、好ましくは0~10%、さらに好ましくは0~5%、とくに好ましくは0.1~4%である。また、添加剤の合計含有量は、好ましくは3~70%、さらに好ましくは4~58%、とくに好ましくは5~50%である。粒子の組成比が上記の範囲であることで帯電性が良好なものを容易に得ることができる。

30

【0123】

トナー用に用いる場合、樹脂粒子は、必要に応じて、キャリア粒子{鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト及び樹脂(アクリル樹脂及びシリコーン樹脂等)により表面をコーティングしたフェライト等}と混合して、電氣的潜像の現像剤として用いることができる。また、キャリア粒子のかわりに、帯電ブレード等と摩擦させて、電氣的潜像を形成させることもできる。

40

そして、電氣的潜像は、公知の熱ロール定着方法等によって、支持体(紙及びポリエステルフィルム等)に定着される。

【実施例】

【0124】

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において、「%」は重量%、「部」は重量部を示す。

【0125】

製造例1(結晶性部bの製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸159部、アジピン

50

酸 1 1 部と 1, 4-ブタンジオール 1 0 8 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 0. 5 部を入れ、1 8 0 °Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 2 2 5 °Cまで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水および 1, 4-ブタンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 ~ 2 0 mmHg の減圧下に反応させ、Mw がおよそ 1 0 0 0 0 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 1〕を得た。〔結晶性部 b 1〕の融点は 5 7 °C、Mn は 5 0 0 0、Mw は 1 1 0 0 0、水酸基価は 3 0 であった。

【0 1 2 6】

製造例 2 (結晶性部 b の製造)

10

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ドデカン二酸 2 8 6 部と 1, 6-ヘキサジオール 1 9 0 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1 部を入れ、1 8 0 °Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 2 2 0 °Cまで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 ~ 2 0 mmHg の減圧下に反応させ、Mw がおよそ 1 0 0 0 0 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 2〕を得た。〔結晶性部 b 2〕の融点は 6 6 °C、Mn は 4 9 0 0、Mw は 1 0 0 0 0、水酸基価は 3 4 であった。

【0 1 2 7】

製造例 3 (結晶性部 b の製造)

20

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、1, 4-ブタンジオール 6 6 部、1, 6-ヘキサジオール 8 6 部、およびメチルエチルケトン(以下、MEKと記載する。) 4 0 部を仕込んだ。この溶液にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 2 4 8 部を仕込み 8 0 °Cで 5 時間反応し、結晶性ポリウレタン樹脂〔結晶性部 b 3〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性部 b 3〕の融点は 5 7 °C、Mn は 4 5 0 0、Mw は 9 7 0 0、水酸基価は 3 6 であった。

【0 1 2 8】

製造例 4 (結晶性部 b の製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸 1 5 9 部、アジピン酸 2 8 部と 1, 4-ブタンジオール 1 2 4 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1 部を入れ、を仕込み、1 8 0 °Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 2 2 0 °Cまで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水および 1, 4-ブタンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 ~ 2 0 mmHg の減圧下に反応させ、Mw が 2 0 0 0 0 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 4〕を得た。〔結晶性部 b 4〕の融点は 5 5 °C、Mn は 8 3 0 0、Mw は 2 0 0 0 0、水酸基価は 1 9 であった。

30

【0 1 2 9】

製造例 5 (結晶性部 b の製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸 1 5 9 部、アジピン酸 1 1 部と 1, 4-ブタンジオール 1 0 8 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 0. 5 部を入れ、1 8 0 °Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 2 2 5 °Cまで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水および 1, 4-ブタンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 1 0 ~ 2 5 mmHg の減圧下に反応させ、Mw がおよそ 1 0 0 0 0 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 5〕を得た。〔結晶性部 b 5〕の融点は 5 6 °C、Mn は 4 1 0 0、Mw は 9 2 0 0、水酸基価は 4 5 であった。

40

【0 1 3 0】

製造例 6 (結晶性部 b の製造)

50

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸 159 部、アジピン酸 28 部と 1, 4-ブタンジオール 124 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1 部を入れ、を仕込み、180℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 210℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水および 1, 4-ブタンジオールを留去しながら 2 時間反応させ、さらに 5~20 mmHg の減圧下に反応させ、Mw がおよそ 5000 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 6〕を得た。〔結晶性部 b 6〕の融点は 55℃、Mn は 2300、Mw は 5000、水酸基価は 83 であった。

【0131】

10

製造例 7 (結晶性部 b の製造)

(S)-PO・180 部と KOH 30 部を 1 L のオートクレーブに入れ、室温で 48 時間攪拌して重合させた。得られた重合物を 70℃に昇温して溶融し、KOH を水洗するため、トルエンを 100 部、水を各 100 部加えて分液を 3 回繰り返した。そのトルエン相を、0.1 mol/L の塩酸で中和し、水を各 100 部加えてさらに分液を 3 回行い、そのトルエン相からトルエンを留去し、得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性ポリエーテル樹脂〔結晶性部 b 7〕を得た。〔結晶性部 b 7〕の融点は 55℃、Mw は 9000、水酸基価は 20、アイソタクティシティは 99% であった。

【0132】

20

製造例 8 (結晶性部 b の製造)

攪拌装置および脱水装置のついた反応容器に、1, 4-ブタンジオール 2 部、ε-カプロラクトン 650 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を投入し、常圧、窒素雰囲気下、150℃で 10 時間反応を行った。さらに得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、ラクトン開環重合物である結晶性ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 8〕を得た。〔結晶性部 b 8〕の融点は 60℃、Mw は 9800、水酸基価は 14 であった。

【0133】

製造例 9 (結晶性部 b の製造)

攪拌装置および脱水装置のついた反応容器に、エチレングリコール 2 部、L-ラクチド 400 部、グリコリド 150 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を投入し、常圧、窒素雰囲気下、150℃で 10 時間反応を行った。さらに得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、ポリヒドロキシカルボン酸である結晶性ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 9〕を得た。〔結晶性部 b 9〕の融点は 60℃、Mw は 11200、水酸基価は 14 であった。

30

【0134】

製造例 10 (結晶性部 b の製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸 121 部、ジメチルテレフタル酸 118 部と 1, 6-ヘキサジオール 124 部および縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1 部を入れ、180℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水および 1, 6-ヘキサジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5~20 mmHg の減圧下に反応させ、Mw が 8000 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔結晶性部 b 10〕を得た。〔結晶性部 b 10〕の融点は 53℃、Mw は 8000、水酸基価は 46 であった。

40

【0135】

製造例 11 (非結晶性部 c の製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、1, 2-プロピレングリコール(以下、プロピレングリコールと記載。) 831 部、テレフタル酸 750 部、および縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 0.5 部を入れ、180℃で窒素気流下に、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。次いで 230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 4 時間反応させ、さ

50

らに5～20mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が87℃になった時点で180℃まで冷却し、さらに無水トリメリット酸24部、テトラブトキシチタネート0.5部を投入し90分反応させた後、取り出した。回収されたプロピレングリコールは442部であった。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、非結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔非結晶性部c1'〕を得た。〔非結晶性部c1'〕のMwは8000、Tgは65℃、水酸基価は30であった。

【0136】

製造例12（結晶性樹脂Aの製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート44部およびMEK100部を仕込んだ。この溶液にシクロヘキサジメタノール32部を仕込み80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部c2〕の溶液を、MEK140部に〔結晶性部b1〕140部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂A1〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂A1〕のTaは55℃、Mnは14000、Mwは28000であった。

【0137】

製造例13（結晶性樹脂Aの製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート38部およびMEK100部を仕込んだ。この溶液に1,2-プロピレングリコール14部を仕込み80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部c3〕の溶液を、MEK130部に〔結晶性樹脂b2〕130部を溶解させた溶液へ投入し80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂A2〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂A2〕のTaは64℃、Mnは9000、Mwは34000であった。

【0138】

製造例14（結晶性樹脂Aの製造）

製造例13と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部c3〕の溶液152部を、MEK130部に〔結晶性部b3〕130部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂A3〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂A3〕のTaは54℃、Mnは12000、Mwは37000であった。

【0139】

製造例15（結晶性樹脂Aの製造）

製造例12と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部c2〕の溶液176部を、MEK250部に〔結晶性部b4〕250部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂A4〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂A4〕のTaは55℃、Mnは24000、Mwは45000であった。

【0140】

製造例16（結晶性樹脂Aの製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、MEK190部に〔結晶性部b1〕190部を溶解させた溶液を入れ、次いでトリレンジイソシアネート9部を投入し、80℃で4時間反応して、結晶性ポリウレタン樹脂である〔結晶性樹脂A5〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂A5〕のTaは55℃、Mnは31000、Mwは72000であった。

【0141】

製造例17（結晶性樹脂Aの製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート63部およびMEK100部を仕込んだ。この溶液にシクロヘキサジメタノール46部を仕込み80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタ

ン樹脂〔非結晶性部 c 4〕の溶液を、MEK 210 部に〔結晶性部 b 5〕210 部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 6〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 6〕の T a は 54℃、M n は 19000、M w は 30000 であった。

【0142】

製造例 18〔結晶性樹脂 A の製造〕

製造例 12 と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 2〕の溶液 176 部を、MEK 250 部に〔結晶性部 b 7〕250 部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 7〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 7〕の T a は 64℃、M n は 15000、M w は 36000 であった。

10

【0143】

製造例 19〔結晶性樹脂 A の製造〕

製造例 12 と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 2〕の溶液 176 部を、MEK 250 部に〔結晶性部 b 8〕250 部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 8〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 8〕の T a は 59℃、M n は 10000、M w は 22000 であった。

【0144】

製造例 20〔結晶性樹脂 A の製造〕

製造例 12 と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 2〕の溶液 176 部を、MEK 250 部に〔結晶性部 b 9〕250 部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 9〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 9〕の T a は 60℃、M n は 9000、M w は 21000 であった。

20

【0145】

製造例 21〔結晶性樹脂 A の製造〕

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート、および窒素吹き込み管を備えた反応容器に、トルエン 500 部を仕込み、別のガラス製ビーカーに、トルエン 350 部、ベヘニルアクリレート（炭素数 22 個の直鎖アルキル基を有するアルコールのアクリレート：プレナー V A（日本油脂製））120 部、2-エチルヘキシルアクリレート 20 部、メタクリル酸 10 部、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）7.5 部を仕込み、20℃で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに仕込んだ。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下 80℃で2時間かけて単量体溶液を滴下し、滴下終了から2時間、85℃で熟成した後、トルエンを 130℃で3時間減圧除去して、結晶性ビニル樹脂である〔結晶性樹脂 A 10〕を得た。〔結晶性樹脂 A 10〕の T a は 56℃、M n は 68000、M w は 89000 であった。

30

【0146】

製造例 22〔結晶性樹脂 A の製造〕

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート 42 部および MEK 100 部を仕込んだ。この溶液にシクロヘキサジメタノール 31 部を仕込み 80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 5〕の溶液を、MEK 140 部に〔結晶性部 b 10〕126 部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 11〕の MEK 溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 11〕の T a は 52℃、M n は 10000、M w は 22000 であった。

40

【0147】

製造例 23〔結晶性樹脂 A の製造〕

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、キシレンジイソシアネート 32 部および MEK 100 部を仕込んだ。この溶液にビスフェノール A・EO 2 モル付加物 47 部を仕

50

込み 80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 6〕の溶液を、MEK 140部に〔結晶性部 b 1〕122部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 12〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 12〕の T a は 55℃、M n は 14000、M w は 30000であった。

【0148】

製造例 24〔結晶性樹脂 A の製造〕

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、キシレンジイソシアネート 35部および MEK 100部を仕込んだ。この溶液にビスフェノール A・EO 2モル付加物 52部を仕込み 80℃で2時間反応させた。次に、この末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 7〕の溶液を、MEK 140部に〔結晶性部 b 1〕111部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 13〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 13〕の T a は 52℃、M n は 18000、M w は 38000であった。

【0149】

製造例 25〔結晶性樹脂 A の製造〕

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、製造例 11で得られた非結晶性重縮合ポリエステル樹脂〔非結晶性部 c 1'〕および MEK 100部を仕込んだ。この溶液にキシレンジイソシアネート 7部を仕込み 80℃で2時間反応させた。次にこの末端にイソシアネート基を有する〔非結晶性部 c 1'〕のウレタン変性物〔非結晶性部 c 1〕の溶液を、MEK 140部に〔結晶性樹脂 b 1〕111部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔結晶性樹脂 A 14〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔結晶性樹脂 A 14〕の T a は 55℃、M n は 25000、M w は 51000であった。

【0150】

比較製造例 1（比較用樹脂 A' の製造）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A・PO 2モル付加物 456部（9.0モル）、ビスフェノール A・EO 2モル付加物 321部（7.0モル）、テレフタル酸 247部（10.0モル）、およびテトラブトキシチタネート 3部を入れ、230℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら5時間反応させた。次いで 5～20mmHg の減圧下に反応させ、酸価が 2 になった時点で 180℃に冷却し、無水トリメリット酸 74部（2.6モル）を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、非結晶性樹脂である〔比較用樹脂 A' 15〕を得た。〔比較用樹脂 A' 15〕の T a は 55℃、M n は 3500、M w は 7500であった。

【0151】

比較製造例 2（比較用樹脂 A' の製造）

製造例 12と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 2〕の溶液 176部を、MEK 110部に〔結晶性部 b 6〕110部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔比較用樹脂 A' 16〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔比較用樹脂 A' 16〕の融点は 52℃、M n は 6000、M w は 13000であった。

【0152】

比較製造例 3（比較用樹脂 A' の製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート 59部および MEK 80部を仕込んだ。この溶液にシクロヘキサジメタノール 46部を仕込み 80℃で2時間反応させた。次にこの末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部 c 8〕の溶液を、MEK 17部に〔結晶性部 b 1〕17部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔比較用樹脂 A' 17〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔比較用樹脂 A' 17〕の T a は 45℃、M n は 12000、M w は 26000であった。

【0153】

比較製造例4（比較用樹脂A'の製造）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、トリレンジイソシアネート9部およびMEK80部を仕込んだ。この溶液にビスフェノールA・PO2モル付加物とイソフタル酸とで形成されるMw2000のポリエステル樹脂48部を仕込み80℃で2時間反応させた。次にこの末端にイソシアネート基を有する非結晶性ポリウレタン樹脂〔非結晶性部c9〕の溶液を、MEK95部に〔結晶性部b1〕95部を溶解させた溶液へ投入し、80℃で4時間反応して、結晶性部と非結晶性部で構成される〔比較用樹脂A'18〕のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の〔比較用樹脂A'18〕のTaは55℃、Mnは4400、Mwは14000であった。

10

【0154】

製造例26（着色剤分散液の製造）

ビーカー内に銅フタロシアニン20部と着色剤分散剤（ソルスパーズ28000；アビシア株式会社製）4部、および酢酸エチル76部を入れ、攪拌して均一分散させた後、ビーズミルによって銅フタロシアニンを微分散して、〔着色剤分散液1〕を得た。〔着色剤分散液1〕を堀場製作所製粒子径測定装置LA-920で測定した体積平均粒径は0.3μmであった。

【0155】

製造例27（変性ワックスの製造）

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン454部、低分子量ポリエチレン（三洋化成工業（株）製 サンワックス LEL-400：軟化点128℃）150部を投入し、窒素置換後170℃に昇温して十分溶解し、スチレン595部、メタクリル酸メチル255部、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート34部およびキシレン119部の混合溶液を170℃で3時間で滴下して重合し、さらにこの温度で30分間保持した。次いで脱溶剤を行い、〔変性ワックス1〕を得た。〔変性ワックス1〕のMnは1872、Mwは5194、Tgは56.9℃であった。

20

【0156】

製造例28（ワックス分散液の製造）

温度計および攪拌機の付いた反応容器中に、パラフィンワックス（融点73℃）10部、〔変性ワックス1〕1部、酢酸エチル33部を投入し、78℃に加熱して充分溶解し、1時間で30℃まで冷却を行いワックスを微粒子状に晶析させ、さらにウルトラビスコミル（アイメックス製）で湿式粉碎し、〔ワックス分散液1〕を得た。

30

【0157】

製造例29（結晶性樹脂溶液の製造）

温度計および攪拌機の付いた反応容器中に、〔結晶性樹脂A1〕10部、MEK5部および酢酸エチル5部を入れ、70℃まで加温し攪拌して均一分散させ、さらに室温まで冷やして〔結晶性樹脂溶液A1〕を得た。

【0158】

製造例30（結晶性樹脂溶液の製造）

〔結晶性樹脂A1〕の代わりに、〔結晶性樹脂A2〕～〔結晶性樹脂A14〕を各々用いる以外は製造例29と同様にして、〔結晶性樹脂溶液A2〕～〔結晶性樹脂溶液A14〕を得た。

40

【0159】

比較製造例5（比較用樹脂溶液の製造）

〔結晶性樹脂A1〕の代わりに、〔比較用樹脂A'15〕～〔比較用樹脂A'18〕を各々用いる以外は製造例29と同様にして、〔比較用樹脂溶液A'15〕～〔比較用樹脂溶液A'18〕を得た。

【0160】

製造例31〔粒子（D）の水性分散液（W）の製造〕

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソプロパノール130部を仕込み、攪

50

拌下、アクリル酸ブチル 10 部、酢酸ビニル 67 部、無水マレイン酸 15 部、メタクリロイロキシポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）6 部、過酸化ベンゾイル（25% 含水晶）2 部の混合溶液を、120 分間かけて滴下し重合させた。この重合溶液 50 部をさらに攪拌下のイオン交換水 60 部に滴下して、重合体粒子を含有する水性分散液〔微粒子分散液 W1〕を得た。〔微粒子分散液 W1〕を LA-920 および大塚電子社製電気泳動光散乱光度計 ELS-800 で測定した体積平均粒径は、いずれも $0.10\ \mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液 W1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の DSC 測定による融解熱の最大ピーク温度（Td）は 71°C であった。

【0161】

10

製造例 32〔粒子（D）の水性分散液（W）の製造〕

攪拌機および温度計を備えた反応装置に、水酸基価 56 の 1, 6-ヘキサンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「ニッポラン 4073」）を 74 部、1, 9-ノナンジオールを 20 部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を 47 部、3-（2, 3-ジヒドロキシプロポキシ）-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを 9 部、ヘキサメチレンジイソシアネートを 100 部、トリエチルアミンを 4 部およびアセトンを 250 部、窒素を導入しながら仕込んだ。その後 50°C に加熱し、10 時間かけてウレタン化反応を行い、イソシアネート基末端ウレタン樹脂溶液を製造した。次いで、n-ブチルアミンを 8 部およびトリエチルアミンを 31 部加え、 50°C で 3 時間反応させ、ポリウレタン樹脂溶液を得た。反応終了時の NCO 含量は 0% であった。

20

このポリウレタン樹脂溶液を 40°C に冷却後、攪拌下、水 1800 部中に注ぎ乳化させ〔微粒子分散液 W2〕を得た。このポリウレタン樹脂エマルションを ELS-800 で測定した体積平均粒径は $0.05\ \mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液 W2〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の DSC 測定による融解熱の最大ピーク温度（Td）は 50°C であった。

【0162】

製造例 33〔粒子（D）の水性分散液（W）の製造〕

アクリル酸-マレイン酸共重合体（Mn：10000）で被覆された炭酸カルシウム（平均粒径： $0.18\ \mu\text{m}$ ）60 部と、平均重合度 800~900、エーテル化度 0.70~0.80 のカルボキシメチルセルロース 2 部及び、イオン交換水 238 部をエバマイルダーで 25°C で 5 時間分散することにより〔無機微粒子分散液 W3〕を得た。

30

【0163】

実施例 1

（結晶性樹脂粒子の製造）

ビーカー内に〔結晶性樹脂溶液 A1〕60 部、〔ワックス分散液 1〕27 部、および〔着色剤分散液 1〕10 部を入れ、 50°C にて TK 式ホモミキサーで 8,000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させて〔樹脂溶液 1A〕を得た。

ビーカー内にイオン交換水 97 部、〔微粒子分散液 W1〕10.5 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 部、およびドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（三洋化成工業製、「エレミノール MON-7」）10 部を入れ均一に溶解した。ついで 25°C で、TK 式ホモミキサーを 10,000 rpm に攪拌しながら、〔樹脂溶液 1A〕75 部を投入し 2 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、昇温して 35°C で濃度が 0.5% 以下となるまで酢酸エチルを留去し、樹脂粒子（C0）の表面に粒子（D）が付着された樹脂粒子の水性樹脂分散体（Y-1）を得た。次いで、水性樹脂分散体（Y-1）に水酸化ナトリウム水溶液を足し $\text{PH}=9.0$ にした後、 50°C に加熱し、1 時間攪拌し、さらにこれを室温まで冷ました後、濾別し、 $40^\circ\text{C} \times 18$ 時間乾燥を行い、体積平均粒径が $6.1\ \mu\text{m}$ の結晶性樹脂粒子（C-1）を得た。

40

【0164】

50

実施例 2 ～ 1 4

〔結晶性樹脂溶液 A 1〕の代わりに表 1 および表 2 に記載の〔結晶性樹脂溶液 A 2〕～〔結晶性樹脂溶液 A 1 4〕を各々用いる以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 6. 1 ～ 6. 3 μm の結晶性樹脂粒子 (C-2) ～ (C-1 4) を得た。

【0 1 6 5】

実施例 1 5

〔微粒子分散液 W 1〕の代わりに〔微粒子分散液 W 2〕を用いる以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 6. 1 μm の結晶性樹脂粒子 (C-1 5) を得た。

【0 1 6 6】

実施例 1 6

ビーカー内に〔結晶性樹脂溶液 1〕6 0 部、〔ワックス分散液 1〕2 7 部、および〔着色剤分散液 1〕1 0 部を入れ、5 0 $^{\circ}\text{C}$ にて T K 式ホモミキサーで 8, 0 0 0 r p m で撹拌し、均一に溶解、分散させて〔樹脂溶液 1 A〕を得た。

ビーカー内にイオン交換水 9 7 部、〔無機微粒子分散液 W 3〕3 0. 5 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 部を入れ均一に溶解した。ついで 2 5 $^{\circ}\text{C}$ で、T K 式ホモミキサーを 1 0, 0 0 0 r p m に撹拌しながら、〔樹脂溶液 1 A〕7 5 部を投入し 2 分間撹拌した。ついでこの混合液を撹拌棒および温度計付のコルベンに移し、昇温して 3 5 $^{\circ}\text{C}$ で濃度が 0. 5 % 以下となるまで酢酸エチルを留去し、樹脂粒子 (C 0) の表面に粒子 (D) が付着された樹脂粒子の水性樹脂分散体 (Y-1 6) を得た。次いで、水性樹脂分散体 (Y-1 6) に塩酸水溶液を足し P H = 1. 5 にした後、水酸化ナトリウム水溶液を足し P H = 9. 0 にし、また塩酸水溶液を足し P H = 4. 5 にした後、1 時間撹拌し、さらにこれを室温まで冷ました後、濾別し、4 0 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 1 8 時間乾燥を行い、体積平均粒径が 6. 3 μm の結晶性樹脂粒子 (C-1 6) を得た。

【0 1 6 7】

比較例 1 ～ 4

〔結晶性樹脂溶液 A 1〕の代わりに表 2 に記載の〔比較用樹脂溶液 A' 1 5〕～〔比較用樹脂溶液 A' 1 8〕を各々用いる以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 6. 1 ～ 6. 3 μm の比較の樹脂粒子 (C'-1 7) ～ (C'-2 0) を得た。

【0 1 6 8】

物性測定例

本発明の結晶性樹脂粒子 (C-1) ～ (C-1 6)、および比較の樹脂粒子 (C'-1 7) ～ (C'-2 0) それぞれの、定着性、耐熱保存安定性、および帯電特性を以下に記載の方法で測定した。その結果を表 1 および表 2 に示した。

また、実施例 1 ～ 1 6、および比較例 1 ～ 4 で使用した、結晶性樹脂 A、比較用樹脂 A'、およびそれらを構成する結晶性部 (b) と非結晶性部 (c) をそれぞれ分析した結果を表 1 および表 2 に示した。

(A) または (A') が非結晶性部 (c) を持つ場合、非結晶性部の重量平均分子量、ガラス転移温度、および軟化点は、非結晶性部となる樹脂を作製した時点で一部を抜き取り、測定した。ただし非結晶性部がイソシアネート基を持つ場合は、これに当量のメタノールを加えイソシアネート含量を 0 にしてから測定した。

【0 1 6 9】

〔定着性〕

樹脂粒子にアエロジル R 9 7 2 (日本アエロジル社製) を 1. 0 % 添加し、よく混ぜて均一にした後、この粉体を紙面上に 0. 6 m g / c m² となるよう均一に載せる (このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外したプリンターを用いる (上記の重量密度で粉体を均一に載せることができるのであれば他の方法を用いてもよい)。この紙を加圧ローラーに定着速度 (加熱ローラ周速) 2 1 3 m m / s e c、定着圧力 (加圧ローラ圧) 5 k g / c m² の条件で通した時の M F T (最低定着温度) を測定した。

M F T 欄が “ $\times$ ” は定着領域なしである。

【0 1 7 0】

〔耐熱保存安定性〕

50℃に温調された乾燥機に樹脂粒子を15時間静置し、ブロッキングの程度により下記の基準で評価した。

- : ブロッキングが発生しない。
- △ : ブロッキングが発生するが、力を加えると容易に分散する。
- × : ブロッキングが発生し、力を加えても分散しない。

【0171】

〔帯電特性〕

50ccの共栓付ガラス瓶に、樹脂粒子0.5g、鉄粉（日本鉄粉株式会社製「F-150」）10gを精秤し、共栓をして23℃、50%RHの雰囲気下でターブラシェーカミキサー（ウイリー・ア・バショッフエン社製）にセットし、回転数90rpmで2分攪拌する。攪拌後の混合粉体0.2gを目開き20μmステンレス金網がセットされたブローオフ粉体帯電量測定装置（京セラケミカル株式会社製TB-203）に装填し、ブロー圧10KPa，吸引圧5KPaの条件で、残存鉄粉の帯電量を測定し、定法により樹脂粒子の帯電量を算出する。なお、トナー用としてはマイナス帯電量が高いほど帯電特性が優れている。

【0172】

【表 1】

		実 施 例									
樹脂粒子No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
結晶性樹脂粒子	Ta [°C]	56	63	54	55	57	55	61	58	57	55
	ガラス転移温度 [°C]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	軟化点 [°C]	66	73	64	64	56	65	62	65	64	63
	軟化点/Ta	1.17	1.15	1.19	1.16	0.98	1.18	1.02	1.12	1.12	1.15
	G' (Ta+20) [Pa]	4×10^3	2×10^2	3×10^5	8×10^3	2×10^4	1×10^4	3×10^4	1×10^3	4×10^3	1×10^4
	G'' (Ta+20) [Pa]	6×10^4	2×10^4	3×10^5	8×10^4	2×10^4	4×10^4	6×10^4	7×10^3	8×10^3	4×10^4
	G''比 (※1)	1.1	0.9	9.8	1.6	1.3	4.8	1.4	2.1	1.3	1.9
結晶性樹脂 (A)	樹脂粒子中の(A) [%]	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%
	No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
	Ta' [°C]	55	64	54	55	56	54	64	59	60	56
	ガラス転移温度 [°C]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	軟化点 [°C]	63	70	64	61	51	63	71	68	61	63
	軟化点/Ta'	1.15	1.09	1.19	1.11	0.91	1.17	1.11	1.15	1.02	1.13
	G' (Ta'+20) [Pa]	5×10^2	1×10^2	9×10^4	8×10^2	4×10^3	8×10^2	1×10^2	6×10^2	7×10^2	5×10^3
結晶性部 (b)	$\Delta \text{LogG''}$ (※2)	3.8	4.7	2.6	3.6	3.8	2.8	4.4	2.8	2.9	3.2
	溶融開始温度X [°C]	45	55	45	45	45	45	56	48	48	48
	溶融開始温度X (A)中の(b) [%]	83%	84%	84%	90%	100%	92%	77%	79%	79%	—
	n値 (※3)	1.18	1.20	1.20	1.11	—	1.11	1.17	1.08	1.08	—
	No.	b1	b2	b3	b4	b1	b5	b7	b8	b9	—
	融点 [°C]	55	65	57	55	55	53	55	60	60	—
	重量平均分子量	10000	10000	9700	20000	10000	9200	9000	9800	11200	—
非結晶性部 (c)	水酸基価 [mgKOH/g]	36	36	36	19	36	45	20	14	14	—
	No.	c2	c3	c3	c2	—	c4	c2	c2	c2	—
	重量平均分子量	2000	1500	1500	2000	—	1500	2000	2000	2000	—
	ガラス転移温度 [°C]	120	110	110	120	—	110	120	120	120	—
	軟化点 [°C]	200	170	170	200	—	170	200	200	200	—
	MFT [°C]	85	95	90	85	90	95	95	100	85	100
	耐熱保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
樹脂粒子性能	帯電特性	-33	-28	-30	-30	-35	-25	-28	-31	-35	-37

※1: $G''(Ta+30)/G''(Ta+70)$ ※2: $|\text{LogG''}(X+20) - \text{LogG''}(X)|$ の値※3: 結晶性樹脂 (A) が次のブロック構造 $[(b) - \{(c) - (b)\}n]$ をとる際の n 数であり、仕込み量からの計算値。(結晶性部の分子量は水酸基価から計算)

【表 2】

		実 施 例										比 較 例			
		11	12	13	14	15	16	1	2	3	4				
樹脂粒子No		C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C'-17	C'-18	C'-19	C'-20				
Ta [°C]		51	53	51	53	54	55	—	50	—	48				
ガラス転移温度 [°C]		—	—	—	—	—	—	55	—	—	—				
軟化点/Ta		61	63	59	57	63	65	114	88	87	57				
G' (Ta+20) [Pa]		1.20	1.19	1.16	1.08	1.16	1.18	2.07	1.76	2.23	1.19				
G'' (Ta+20) [Pa]		8×10 ³	3×10 ⁴	2×10 ⁴	9×10 ³	5×10 ³	3×10 ³	1×10 ⁷	2×10 ³	2×10 ⁷	8×10 ¹				
G''比 (※1)		9×10 ³	5×10 ³	4×10 ⁴	2×10 ⁴	9×10 ³	4×10 ⁴	2×10 ⁷	1×10 ⁴	5×10 ⁷	5×10 ³				
樹脂粒子中の(A) [%]		1.2	1.4	1.4	1.7	2.9	1.7	280	19	79	2.7				
No.		73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%	73%				
Ta' [°C]		A11	A12	A13	A14	A1	A1	A'15	A'16	A'17	A'18				
ガラス転移温度 [°C]		52	55	52	55	55	55	—	52	45	55				
軟化点/Ta'		—	—	—	—	—	—	55	—	—	—				
軟化点/Ta'		52	60	62	62	63	63	108	82	92	56				
G' (Ta'+20) [Pa]		1.00	1.09	1.19	1.13	1.15	1.15	1.96	1.58	2.04	1.02				
ΔLogG'' (※2)		9×10 ⁴	5×10 ⁴	3×10 ³	4×10 ³	5×10 ²	5×10 ²	2×10 ⁶	3×10 ²	6×10 ⁶	3×10 ¹				
溶解開始温度X [°C]		3.6	3.0	2.6	4.8	3.8	3.8	1.6	2.3	1.6	4.5				
(A)中の(b) [%]		46	48	53	50	45	45	45	40	40	50				
n値 (※3)		88%	88%	88%	88%	83%	83%	0%	37%	46%	88%				
No.		1.20	1.32	1.42	1.23	1.18	1.18	—	2.89	1.09	1.07				
融点 [°C]		b10	b1	b1	b1	b1	b1	未使用	b6	b1	b1				
重量平均分子量		53	55	55	55	55	55	—	55	55	55				
水酸基価 [mgKOH/g]		8000	10000	10000	10000	10000	10000	—	5000	10000	10000				
No.		46	36	36	36	36	36	—	83	36	36				
重量平均分子量		c5	c6	c7	c1	c2	c2	—	c2	c8	c9				
ガラス転移温度 [°C]		3000	2500	2500	8000	2000	2000	7500	2000	21000	2000				
軟化点 [°C]		130	110	110	65	120	120	55	120	120	50				
MFT [°C]		180	170	170	105	200	200	95	200	270	82				
耐熱保存安定性		90	100	100	100	85	85	130	x	120	x				
帯電特性		Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	△	x	Q				
		-29	-31	-27	-34	-31	-24	-20	-18	-22	-24				

※1: $G''(Ta+30)/G''(Ta+70)$ ※2: $|\log G''(X+20) - \log G''(X)|$ の値※3: 結晶性樹脂(A)が次のブロック構造 $[(b) - \{(c) - (b)\}_n]$ をとる際のn数であり、仕込み量からの計算値。(結晶性部の分子量は水酸基価から計算)

表 1 および表 2 に示したように、本発明の結晶性樹脂粒子（実施例 1 ～ 16）は、比較例の樹脂粒子と比べて、特に M F T の点で、いずれも著しく良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0175】

本発明の結晶性樹脂粒子は定着性に優れ、また粒度分布がシャープで、帯電性にも優れる。そのため用途としては、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、化粧品用添加剤、紙塗工用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スプレー、触媒用担体、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー、電子測定機器の標準粒子、電子ペーパー用粒子、医療診断用担体、クロマトグラフ充填剤、電気粘性流体用粒子等として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	G 0 3 G 9/08 3 3 1	
	G 0 3 G 9/08 3 2 1	

F ターム(参考)	4J034	BA03	CA04	CB03	CB07	CC26	CC62	DF01	DF12	DF16	DF20
		DF22	DF24	HA01	HA07	HC03	HC12	HC61	HC71	JA42	JA44
		KB01	KC16	QA05	QB02	QC04	RA07				