

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3935074号

(P3935074)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01)

F I

C08F 2/22

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-545055 (P2002-545055)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社
(86) (22) 出願日	平成13年11月13日(2001.11.13)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/009928	(74) 代理人	100076406 弁理士 杉本 勝徳
(87) 国際公開番号	W02002/042338	(72) 発明者	山内 博史
(87) 国際公開日	平成14年5月30日(2002.5.30)		山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内
審査請求日	平成16年2月25日(2004.2.25)	(72) 発明者	大村 貴宏
(31) 優先権主張番号	特願2000-356029 (P2000-356029)		山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成12年11月22日(2000.11.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋樹脂微粒子、この架橋樹脂微粒子の製造に用いる架橋樹脂微粒子エマルジョンおよび架橋樹脂微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有し、且つ、水に対して難溶解性であるエチレン性不飽和モノマーからなる重合成分を、水を主成分とする分散媒中で乳化重合またはソープフリー重合して得られる架橋樹脂微粒子エマルジョンであって、エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S > T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを重合反応系内に滴下して得られることを特徴とする架橋樹脂微粒子エマルジョン。

【請求項2】

予めエチレン性不飽和モノマーの一部もしくは全部を、水を主成分とする分散媒中に乳化分散させておき、得られた乳化分散液を重合反応系内に滴下して得られることを特徴とする請求項1に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョン。

【請求項3】

エチレン性不飽和モノマーの全量を60分以上かけて重合反応系内に連続的に滴下して得られることを特徴とする請求項1に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョン。

【請求項4】

エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S > T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを分割して重合反応系内に滴下して得られることを特徴とする請求項1に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョン。

【請求項5】

10

20

分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有し、且つ、水に対して難溶解性であるエチレン性不飽和モノマーを、水を主成分とする分散媒中で乳化重合またはソープフリー重合して得られる架橋樹脂微粒子エマルジョンであって、前記エチレン性不飽和モノマーの1重量%～80重量%を先に重合せしめ、その後、エチレン性不飽和モノマーの残量を予め乳化分散させた状態で30分以上の滴下時間をかけて重合反応系内に滴下し、且つ、エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを分割して重合反応系内に滴下して得られることを特徴とする架橋樹脂微粒子エマルジョン。

【請求項6】

エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを分割して重合反応系内に滴下して得られることを特徴とする請求項5に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョン。

10

【請求項7】

請求項1～請求項6のいずれかに記載の架橋樹脂微粒子エマルジョンを乾燥することにより得られる架橋樹脂粒子。

【請求項8】

分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有し、且つ、水に対して難溶解性であるエチレン性不飽和モノマーを、水を主成分とする分散媒中で乳化重合またはソープフリー重合して得られる架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法であって、エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを重合反応系内に分割して滴下することを特徴とする架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

20

【請求項9】

予めエチレン性不飽和モノマーの一部もしくは全部を、水を主成分とする分散媒中に乳化分散させておき、得られた乳化分散液を重合反応系内に滴下することを特徴とする請求項8に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

【請求項10】

エチレン性不飽和モノマーの全量を60分以上かけて重合反応系内に連続的に滴下することを特徴とする請求項8に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

【請求項11】

エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを重合反応系内に分割して滴下することを特徴とする請求項8に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

30

【請求項12】

分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有し、且つ、水に対して難溶解性であるエチレン性不飽和モノマーからなる重合成分を、水を主成分とする分散媒中で乳化重合またはソープフリー重合して得られる架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法であって、エチレン性不飽和モノマーの1重量%～80重量%を先に重合せしめ、その後、重合反応系内にエチレン性不飽和モノマーの残量を予め乳化分散させた状態で滴下時間30分以上で滴下し、且つ、エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを分割して重合反応系内に滴下することを特徴とする架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

40

【請求項13】

エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S < T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを重合反応系内に滴下することを特徴とする請求項12に記載の架橋樹脂微粒子エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、トナー、印刷インキ、塗料、接着剤などの流動性改質剤等として用

50

いられる架橋樹脂微粒子、この架橋樹脂微粒子の製造に用いる架橋樹脂微粒子エマルジョンおよび架橋樹脂微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を有する架橋樹脂微粒子が、例えば、トナー、印刷インキ、塗料、接着剤などの流動性改質剤等として広く要求されている。従来、これらの架橋樹脂微粒子は、懸濁重合法や分散重合法などにより製造されているが、現在入手可能な架橋樹脂微粒子は、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性、粒子径、粒子径分布等の点で十分に満足できるものではない。

【0003】

懸濁重合法では、機械的な力によって架橋性モノマーの油滴を水性媒体中に懸濁させて重合することにより、架橋樹脂微粒子を製造することができる。しかし、架橋性モノマーの油滴を機械的な力によって水性媒体中に懸濁させるため、得られる架橋樹脂微粒子の粒子径分布が1～50 μmと広いものとなり、分級操作が必要になる。従って、粒子径分布の狭い架橋樹脂微粒子を得ようとする、歩留まりが著しく悪くなるという問題点がある。

また、分散重合法による架橋樹脂微粒子の製造方法として、例えば、特開平5-178912号公報では、「20重量%以上の架橋性ビニルモノマーを含有する水への溶解度が30重量%以下の重合性ビニルモノマーを、分散安定剤及びラジカル重合開始剤の存在下、原料ビニルモノマーは溶解するが目的ポリマーは溶解しない溶媒中で分散重合することを特徴とする架橋ポリマー粒子（架橋樹脂微粒子）の製造方法」が開示されている。

【0004】

しかし、上記公報に開示されている架橋樹脂微粒子の製造方法では、得られる架橋樹脂微粒子の粒子径は小さくても0.4 μm程度であり、サブミクロン領域での粒子径制御は実質的に不可能であるという問題点がある。また、原料ビニルモノマーは溶解するが目的ポリマーは溶解しない溶媒とは、実質的にアルコール、オクタン、トルエン、キシレン等のような有機溶剤であるので、溶媒（有機溶剤）除去の際の安全面の問題点や、乾燥時に発生する大量の有機ガスに伴う環境汚染面の問題点、あるいは、有機溶剤を使用することによる製品の大幅なコストアップ等の問題点がある。

【0005】

したがって、現在入手可能な架橋樹脂微粒子においては粒子径分布が狭く平均粒子径が小さく、架橋度が高く優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を発現する架橋樹脂微粒子を分級操作を行うことなく製造することは難しい。また、分級操作によって架橋樹脂微粒子の粒子径分布を狭くすることにも限界があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有し、架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を発現する架橋樹脂微粒子を提供すること、このような架橋樹脂微粒子を作業環境を悪化させず、なおかつ分級操作を行うことなく得るための架橋樹脂微粒子エマルジョンを提供すること、及び、架橋樹脂微粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の架橋樹脂微粒子は、平均粒子径が0.01 μm以上0.30 μm以下である架橋樹脂微粒子であって、直径2 mm, 5 mm, 10 mmのポリアミド製ボールをそれぞれ5 g, 10 g, 10 gずつ投入した300 mlのガラス製のボールミル容器に前記架橋樹脂微粒子からなる粉体10 gと、鉄粉20 gとを入れ、前記ボールミル容器を100 rpmの回転速度で30分間回転させ、粉体と鉄粉とを攪拌混合したあと、粉体をボールミル容器から取り出して、電子顕微鏡で観察したとき、粉体中の任意に選んだ20個の架橋樹

10

20

30

40

50

脂微粒子のうち、欠陥のある架橋樹脂微粒子が2個以下であることを特徴とする。

【0008】

本発明の架橋樹脂微粒子において、ボールミル容器に用いられるポリアミド(ナイロン)系樹脂製ボールは、ナイロン6、ナイロン6,6などポリアミド(ナイロン)系樹脂であれば特に限定されない。

鉄粉としては、特に限定されないが、平均粒径20 μ m~200 μ mのものが好ましい。

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンは、水を主成分とする分散媒中で、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを20重量%以上含有し、且つ、水に対して難溶解性であるエチレン性不飽和モノマーを重合して得られることを特徴とする。

10

【0009】

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンにおいて、エチレン性不飽和基とは、炭素の二重結合構造を含む基のことを意味する。

重合時に分散媒として用いられる水は、イオン交換水もしくは純水であることが好ましい。

また、水を主成分とする分散媒とは、水単独または水と界面活性剤や乳化剤あるいはポリビニルアルコールのような水溶性高分子系保護コロイド等との混合水溶液を意味する。

上記分散媒の使用量は、特に限定されるものではないが、後述するエチレン性不飽和モノマー100重量部に対して、分散媒100重量部以上であることが好ましく、より好ましくは200重量部~1000重量部であり、さらに好ましくは300重量部~2000重量部である。

20

【0010】

エチレン性不飽和モノマー100重量部に対する分散媒の使用量が100重量部未満であると、得られる架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子が不規則に凝集したり、互いに融着を起こして、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有する架橋樹脂微粒子を得られなくなることがある。

上記界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、本発明の課題達成を阻害しない限り、反応性であっても良いし、非反応性であっても良い。また、これらの界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

30

【0011】

反応性界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合性のプロペニル基が導入されたアニオン系反応性界面活性剤やノニオン系反応性界面活性剤等が挙げられる。また、非反応性界面活性剤としては、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩や直鎖アルキルスルホン酸塩等が挙げられる。これらの反応性界面活性剤や非反応性界面活性剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0012】

上記分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーは、架橋性モノマーとして機能し、得られる架橋樹脂微粒子エマルジョンを構成する架橋樹脂微粒子の架橋度を高め、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等の向上に寄与する。

40

上記分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンオキシドジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。尚、本発明で言う(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

50

【0013】

本発明で用いられるエチレン性不飽和モノマーには上記分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーが20重量%以上含有されていることが必要であり、好ましくは25重量%以上であり、より好ましくは30重量%以上である。

エチレン性不飽和モノマー中における上記分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの含有量が20重量%未満であると、所望の粒子径分布や平均粒子径を有する架橋樹脂微粒子は得られるものの、架橋樹脂微粒子の架橋度が十分に高くないため、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等が不十分となり、工業分野での応用範囲が限定されてしまうことがある。

【0014】

上記分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーと併用されてエチレン性不飽和モノマーを構成しても良い分子内にエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、スチレン系モノマー、アクリル系モノマー等が挙げられる。これらの分子内にエチレン性不飽和基を有するモノマーは、水に対して難溶解性である限り、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0015】

スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、*i*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等が挙げられるが、なかでもスチレンが好適に用いられる。これらのスチレン系単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

また、アクリル系モノマーとしては、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、*n*-ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートや、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられるが、なかでも*n*-ブチルアクリレートが好適に用いられる。これらのアクリル系モノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0016】

本発明で用いられるエチレン性不飽和モノマーは水に対して難溶解性であることが必要である。より具体的には、エチレン性不飽和モノマーの水に対する溶解度(25℃)は20重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以下である。

すなわち、エチレン性不飽和モノマーの水に対する溶解度(25℃)が20重量%を超えると、重合時に粒子が不規則に凝集したり膨潤して、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有する架橋樹脂微粒子を得られなくなることがある。

【0017】

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンの重合においては、上記エチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を惹起ならびに促進するために重合開始剤が用いられても良い。上記重合開始剤としては、例えば、過酸化水素水や過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンの重合方法としては、例えば、乳化重合法やソープフリー重合法等が挙げられるが、なかでも乳化重合法を採ることが好ましい。

【0018】

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンの作製方法は、特に限定されるものではないが、例えば次のような手順で行えば良い。

すなわち、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた例えばセパラブル

10

20

30

40

50

フラスコのような反応容器中に、水を主成分とする分散媒の所定量を仕込み、例えば窒素ガスのような不活性ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで所定の温度に昇温した後、重合開始剤の所定量を添加する。次いで、前記エチレン性不飽和モノマーの所定量を滴下ロートにより所定の滴下速度で重合反応系内に滴下した後、重合反応系の温度を所定の温度に維持し、所定時間の乳化重合反応またはソープフリー重合反応を行うことにより、所望の架橋樹脂微粒子エマルジョンを作製することができる。

重合反応の温度は、特に限定されるものではないが、40 ~ 90 であることが好ましく、より好ましくは50 ~ 80 である。また、重合反応の時間は、特に限定されるものではないが、2時間 ~ 30時間であることが好ましく、より好ましくは4時間 ~ 12時間である。

【0019】

また、本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンにおいては、重合の開始前に、予めエチレン性不飽和モノマーの一部もしくは全部を水を主成分とする分散媒の一部中に乳化分散させて、エチレン性不飽和モノマーの乳化分散液を作製しておき、その乳化分散液の状態で重合反応系内に一括もしくは分割添加するか、または、所定の滴下速度で滴下することが好ましい。

エチレン性不飽和モノマーの乳化分散は、例えばホモジナイザーのような通常の乳化分散装置を用いて行えば良い。また、乳化分散すべきエチレン性不飽和モノマーと水を主成分とする分散媒との割合は、特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和モノマー100重量部に対して、分散媒30重量部 ~ 2000重量部であることが好ましく、より好ましくは100重量部 ~ 300重量部である。

重合の開始前に、エチレン性不飽和モノマーの一部もしくは全部を乳化分散液の状態で重合反応系内に添加または滴下する方法を採ることにより、より均一でより狭い粒子径分布とより小さな平均粒子径とを有し、高度に架橋した架橋樹脂微粒子からなる架橋樹脂微粒子エマルジョンを容易且つ安定的に低コストで得ることができる。

【0020】

また、本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンにおいては、エチレン性不飽和モノマーの全量 T (g)と滴下速度 S (g/分)との関係が $S > T/60$ を満たすようにエチレン性不飽和モノマーを滴下することが好ましい。これは換言すれば、エチレン性不飽和モノマーの全量を60分以上かけて滴下することが好ましいことを意味し、より好ましくは120分 ~ 360分かけて滴下することである。

すなわち、エチレン性不飽和モノマーの全量を60分以上かけて滴下する方法を採ることにより、より均一でより狭い粒子径分布とより小さな平均粒子径とを有し、高度に架橋した架橋樹脂微粒子からなる架橋樹脂微粒子エマルジョンを容易且つ安定的に低コストで得ることができる。

【0021】

さらに、本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンにおいては、エチレン性不飽和モノマーの1重量% ~ 80重量%を先に重合せしめ、その後エチレン性不飽和モノマーの残量を乳化分散された状態で添加するか、または、滴下時間30分以上で滴下することが好ましい。

このような方法を採用することにより、より均一でより狭い粒子径分布とより小さな平均粒子径とを有し、高度に架橋した架橋樹脂微粒子からなる架橋樹脂微粒子エマルジョンを容易且つ安定的に低コストで得ることができる。

【0022】

本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂粒子は、平均粒子径が $0.01 \mu\text{m} \sim 0.30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

上記平均粒子径とは、以下の方法で測定される平均粒子径を意味する。

〔平均粒子径の測定方法〕

レーザー回折散乱を利用した粒度分析計を用いて、イオン交換水または純水で希釈した架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子の粒子径を測定し、体積平均粒子径をも

10

20

30

40

50

って平均粒子径とする。尚、上記粒度分析計の具体例としては、例えば、日機装社製の商品名「マイクロトラックUPA粒度分析計」等が挙げられる。

架橋樹脂微粒子エマルジョンを構成する架橋樹脂微粒子の上記平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、この架橋樹脂微粒子エマルジョンから得られる架橋樹脂微粒子を例えばトナー、印刷インキ、塗料、接着剤などの流動性改質剤として用いた場合の流動性改質効果が不十分となることがあり、逆に架橋樹脂微粒子の上記平均粒子径が $0.30\mu\text{m}$ を超えると、架橋樹脂微粒子を例えばトナーの流動性改質剤として用いた場合に、架橋樹脂微粒子がノイズとして機能し、トナーから形成された画像に好ましくない影響を及ぼすことがある。

【0023】

次に、本発明の架橋樹脂微粒子の製造方法は、上述した本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンが乾燥されて得られることを特徴とする。

架橋樹脂微粒子エマルジョンの乾燥方法としては、架橋樹脂微粒子が実質的に球形を維持できる方法であれば如何なる乾燥方法であっても良く、例えば、噴霧乾燥機を用いる噴霧乾燥法（スプレードライ法）、凍結乾燥機を用いる凍結乾燥法（フリーズドライ法）、熱風乾燥法、真空乾燥法等が挙げられるが、なかでも生産性に優れることから、噴霧乾燥法（スプレードライ法）や凍結乾燥法（フリーズドライ法）が好ましい。上記噴霧乾燥法（スプレードライ法）に用いる噴霧乾燥機的具体例としては、四流体ノズルを有する噴霧乾燥機が好ましく、例えば、藤崎電機社製の商品名「MDL-050」や「MDP-050」等が挙げられる。

【0024】

本発明の架橋樹脂微粒子は、平均粒子径が小さいながらも高い樹脂強度を有しているので均一に分散しやすく粒子が壊れにくく優れた流動性改良剤となる。

特に、非磁性トナーや2成分磁性トナーに添加される流動性改良剤として優れている。すなわち、非磁性トナーではトナー樹脂粒子を帯電させるためにトナー樹脂粒子に強い外力が加わるので流動性改良剤が壊れないようにしなければならず、2成分磁性トナーでは鉄粉などのキャリアと流動性改良剤を混合したときに流動性改良剤が壊れないようにしなければならぬのでシリカなど硬い無機粒子が流動性改良剤として汎用されている。

【0025】

しかしながら、無機粒子からなる流動性改良剤はトナー樹脂粒子の表面に埋没して流動性が低下するといった問題点がある。また、現在入手可能な樹脂粒子からなる流動性改良剤としてアクリル樹脂微粒子からなる流動性改良剤もあるが樹脂強度が低く2成分磁性トナーには用いることができない。

これに対して、本発明の架橋樹脂微粒子は鉄粉などのキャリアと混合されても破壊されにくく、樹脂微粒子からなる流動性改良剤であるので無機粒子ほど硬くなくトナー樹脂粒子の表面に埋没しにくいので流動性が低下することがない。

【0026】

一方、本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンは、架橋性モノマーとして機能する分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有し、且つ、水に対して難溶解性のエチレン性不飽和モノマーが重合されている。すなわち、エチレン性不飽和モノマーが水を主成分とする分散媒中に分散された状態で重合されることから小さな平均粒子径の粒子を非常に狭い粒子径分布で得ることができる。

また、分散重合においては粒子を形成する材料となるエチレン性不飽和モノマーが分散媒に溶解しているので、比較的反応性が高い分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーは重合反応の前半で消費されやすく重合反応後半には濃度が低くなるため重合反応後半で重合された架橋樹脂微粒子の架橋度は低くなる傾向にある。しかし、粒子を形成する材料となるエチレン性不飽和モノマーが分散媒に溶解せず液滴として分散しているので、重合反応の前半と後半とで分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの濃度を常に高濃度に維持することができる。

【0027】

したがって、得られる架橋樹脂微粒子は架橋度が低い粒子をほとんど含まず、架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を発現する架橋樹脂微粒子となる。

また、エチレン性不飽和モノマーの一部もしくは全部を予め乳化分散液とした状態で添加または滴下する方法や、エチレン性不飽和モノマーの全量を60分以上かけて滴下する方法、或いは、エチレン性不飽和モノマーの1重量%～80重量%を先に重合せしめ、その後エチレン性不飽和モノマーの残量を予め乳化分散された状態で添加するか、または、滴下時間30分以上で滴下する方法等を採用することによって、より均一でより狭い粒子径分布とより小さな平均粒子径とを有し、高度に架橋した架橋樹脂微粒子からなる架橋樹脂微粒子エマルジョンを容易且つ安定的に低コストで得ることができる。

【0028】

さらに、架橋樹脂微粒子エマルジョンを構成する架橋樹脂微粒子の平均粒子径を0.01～0.30 μm とすることにより、例えば、トナー、印刷インキ、塗料、接着剤などの流動性改質剤として特に好適に用いられる架橋樹脂微粒子を得ることができる。

本発明の架橋樹脂微粒子の製造方法は、上記本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンを乾燥するようにしたので、高度に架橋されており、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を発現すると共に、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有する架橋樹脂微粒子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

攪拌機、滴下ルート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積2リットルのセパラブルフラスコ中に、イオン交換水1044g及び界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10重量%水溶液24gを仕込み、窒素ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで70 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、30分間経過後に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.6gを添加した。次に、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとして水に対する溶解度(25 $^{\circ}\text{C}$)が1重量%以下であるジビニルベンゼン120gを滴下ルートより滴下速度0.7g/分で滴下して、重合反応を行った。重合反応系の温度を70 $^{\circ}\text{C}$ に維持して、約3時間でジビニルベンゼンの滴下を終了し、さらに3時間重合反応を継続して、架橋樹脂微粒子エマルジョンを作製した。日機装社製の「マイクロトラックUPA粒度分析計」を用いて、上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子の平均粒子径を前記測定方法で測定したところ、架橋樹脂微粒子の平均粒子径は0.08 μm であった。

次いで、藤崎電機社製の噴霧乾燥機「MDL-050」を用いて、上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョンを乾燥温度60 $^{\circ}\text{C}$ で噴霧乾燥して、架橋樹脂微粒子からなる白色粉末状物を得た。

【0030】

(実施例2)

攪拌機、滴下ルート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積2リットルのセパラブルフラスコ中に、イオン交換水828gを仕込み、窒素ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで70 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、30分間経過後に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.6gを添加した。次に、イオン交換水54g、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとして水に対する溶解度(25 $^{\circ}\text{C}$)が1重量%以下であるテトラメチロールプロパントリアクリレート36g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10重量%水溶液18gをホモジナイザーにより乳化して得られた乳化分散液108gを一括添加した後、重合反応系の温度を70 $^{\circ}\text{C}$ に維持し、約3時間重合反応を行った。次に、イオン交換水126g、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとして水に対する溶解度(25 $^{\circ}\text{C}$)が1重量%以下であるトリメチロールプロパントリアクリレート84g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10重量%水溶液42gをホモジナイザー

10

20

30

40

50

により乳化して得られた乳化分散液 252 g を滴下ロートより滴下速度 1 g / 分で滴下した。約 4 時間後に滴下を終了し、さらに 2 時間重合反応を継続して、架橋樹脂微粒子エマルジョンを作製した。上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子の平均粒子径を実施例 1 の場合と同様にして測定したところ、架橋樹脂微粒子の平均粒子径は 0.08 μm であった。

次いで、凍結乾燥機を用いて、上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョンを凍結乾燥して、架橋樹脂微粒子からなる白色粉末状物を得た。

【0031】

(比較例 1)

攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積 3 リットルのセパラブルフラスコ中に、ジビニルベンゼン 55 重量%、エチルビニルベンゼン 41 重量%及び p - ジエチルベンゼン 4 重量% からなり、且つ、水に対する溶解度 (25) が 1 重量% 以下であるジビニルベンゼン組成物 100 g、ポリビニルピロリドン 22 g、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 10 g、過酸化ベンゾイル 0.5 g 及びメタノール 1100 g を投入し、窒素ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで 70 に昇温し、重合反応を開始させた。その後、重合反応系の温度を 70 に維持し、約 24 時間重合反応を継続して、架橋樹脂微粒子エマルジョンを作製した。上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子の平均粒子径を実施例 1 の場合と同様にして測定したところ、架橋樹脂微粒子の平均粒子径は 1.30 μm であった。次いで、上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョンの噴霧乾燥を実施例 1 の場合と同様にして行って、架橋樹脂微粒子からなる白色粉末状物を得た。

【0032】

(比較例 2)

攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積 1 リットルのセパラブルフラスコ中に、イオン交換水 200 g 及びドデシル硫酸ナトリウム 3 g を仕込み、窒素ガスを通気しながら 80 ~ 85 に昇温した後、攪拌しながら過硫酸アンモニウム 1 g を添加した。次に、メチルメタクリレート 60 g、n - ブチルアクリレート 20 g、スチレン 10 g 及び分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート 10 g からなり、且つ、水に対する溶解度 (25) が 1 重量% 以下であるエチレン性不飽和モノマー 100 g を一括添加し、1 時間重合反応を行って、架橋樹脂微粒子エマルジョンを作製した。上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョン中の架橋樹脂微粒子の平均粒子径を実施例 1 の場合と同様にして測定したところ、架橋樹脂微粒子の平均粒子径は 0.10 μm であった。次いで、上記で得られた架橋樹脂微粒子エマルジョンの噴霧乾燥を実施例 1 の場合と同様にして行って、架橋樹脂微粒子からなる白色粉末状物を得た。

【0033】

(比較例 3)

攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積 3 リットルのセパラブルフラスコ中に、イオン交換水 400 g、スチレン 91 g 及びメチルメタクリレート 9 g からなり、且つ、水に対する溶解度 (25) が 1 重量% 以下であるエチレン性不飽和モノマー 100 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.05 g を仕込み、攪拌しながら 75 に昇温した後、過硫酸カリウム 0.5 g を添加し、攪拌しながら 75 で 8 時間重合反応を行って、樹脂微粒子エマルジョンを作製した。上記で得られた樹脂微粒子エマルジョン中の樹脂微粒子の平均粒子径を実施例 1 の場合と同様にして測定したところ、樹脂微粒子の平均粒子径は 0.35 μm であった。次いで、上記で得られた樹脂微粒子エマルジョンの噴霧乾燥を実施例 1 の場合と同様にして行って、架橋樹脂微粒子からなる白色粉末状物を得た。

【0034】

(比較例 4)

攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積 2 リットルのセパラブル

ルフラスコ中に、イオン交換水 1044 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 10 重量%水溶液 24 g を仕込み、窒素ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで 70 に昇温し、30 分経過後に過硫酸アンモニウム 0.6 g を添加した。次いで、水に対する溶解度 (25) が 20 重量%を超えるポリエチレングリコールジアクリレート (EG 価: 9) 120 g を滴下ロートより滴下速度 0.7 g / 分で滴下して、重合反応を行った。その後、重合反応系の温度を 70 に維持して、約 3 時間でポリエチレングリコールジアクリレートの滴下を終了し、さらに 3 時間重合反応を継続したが、重合反応中に全てのポリマーが凝集したため、良好な架橋樹脂微粒子エマルジョンを得ることができなかった。また、架橋樹脂微粒子の平均粒子径を測定することもできなかった。

【0035】

実施例 1 及び実施例 2、並びに、比較例 1 ~ 比較例 4 で得られた (架橋) 樹脂微粒子エマルジョン中の (1) 凝固体量、架橋樹脂微粒子の (2) 耐溶剤性、及び機械的強度を以下の方法で評価した。但し、比較例 4 については架橋樹脂微粒子の (2) 耐溶剤性、(3) 機械的強度を評価することができなかった。上記評価結果は表 1 に示すとおりであった。

(1) 凝固体量: 重合反応終了後、セパラブルフラスコ中の全ての内容物を SUS 製メッシュ (165 メッシュ、目開き: 100 μ m) を通過させ、メッシュ上の残存物を真空乾燥機で 24 時間乾燥した後、その重量を測定し、仕込んだ全モノマー量に対する重量割合を算出して、凝固体量 (重量%) を求めた。

(2) 耐溶剤性: (架橋) 樹脂微粒子 0.3 g を秤取し、30 g のトルエン中に投入して攪拌した。24 時間後、遠心分離機を用いて、回転数 10000 rpm、時間 5 分間の条件で遠心分離を行い、上澄み液を除去した。次いで、沈澱物を真空乾燥機で乾燥し、その重量を測定して、下記判定基準により耐溶剤性を評価した。

〔判定基準〕

沈澱物の乾燥重量が 0.09 g 以上であった。

沈澱物の乾燥重量が 0.06 g 以上 0.09 g 未満であった。

× 沈澱物の乾燥重量が 0.06 g 未満であった。

(3) 機械的強度

300 ml のガラス製ボールミル容器に直径 2 mm, 5 mm, 10 mm のポリアミド製ボールを 5 g, 10 g 10 g ずつ投入したボールミル容器内にさらに、上記実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 で得た架橋樹脂微粒子粉末を 10 g と、平均粒径 100 μ m の鉄粉 20 g とを入れ、ボールミル容器を 100 rpm の速度で回転させ、粉体と鉄粉とを攪拌しながら混合した。そしてときどき粉体を取り出して電子顕微鏡により粉碎状態を観察した。ここで電子顕微鏡を用いて粉体を観測したとき、任意に選んだ架橋樹脂微粒子のうち割れた架橋樹脂微粒子や欠けのある欠陥粒子が 3 個以上確認された時点でボールミルを停止させた。なお、30 分以内にボールミルを停止させた場合はボールミルを動かしていた時間を表 1 に記載した。そして、30 分間ボールミルを動かしたとしても割れた架橋樹脂微粒子や欠けのある架橋樹脂微粒子が見かけられなかった場合を、ボールミルを 5 ~ 30 分間動かすと所定数量以上の割れた架橋樹脂微粒子や欠けた部分の見られる粒子が確認された場合を、ボールミルを動かしてから 5 分未満のうちに所定数量以上の割れた架橋樹脂微粒子や欠けた部分が見られる架橋樹脂微粒子が確認された場合を × と判定した。

【0036】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
全モノマー中、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの含有量 (重量%)	100	100	55	10	0	100
エチレン性不飽和モノマーの水に対する溶解度 (25℃、重量%)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	20超
架橋樹脂微粒子の平均粒径 (μm)	0.08	0.08	1.30	0.10	0.35	測定不可能
凝固体量 (重量%)	1	0	0	10	1	100
耐溶剤性	○	○	○	△	×	測定不可能
ボールミル稼働時間 (分)	>30	>30	>30	5	1	測定不可能
機械的強度	○	○	○	△	×	××

【0037】

表1から明らかのように、本発明による実施例1及び実施例2の架橋樹脂微粒子エマルジョンは、重合反応時に凝固体を殆ど発生しなかった。また、上記エマルジョンから得られた架橋樹脂微粒子は、いずれも優れた耐溶剤性、機械的強度を発現した。

10

20

30

40

50

これに対し、水を主成分とする分散媒を用いず、メタノールを分散媒として重合反応を行った比較例 1 の架橋樹脂微粒子エマルジョンを構成する架橋樹脂微粒子は、平均粒子径が大きかった ($1.30 \mu\text{m}$) ので、この架橋樹脂微粒子を例えばトナーの流動性改質剤として用いると、架橋樹脂微粒子がノイズとして機能し、トナーから形成された画像に好ましくない影響を及ぼす恐れがある。

また、エチレン性不飽和モノマー中における分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー (エチレングリコールジメタクリレート) の含有量が 20 重量%未満 (10 重量%) であった比較例 2 の架橋樹脂微粒子エマルジョンは、重合反応時の凝固体の発生量が多かった。また、このエマルジョンから得られた架橋樹脂微粒子は、耐溶剤性及び機械的強度が劣っていた。

また、分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを含有しないエチレン性不飽和モノマーを用いた比較例 3 の樹脂微粒子エマルジョンから得られた樹脂微粒子は、架橋していないので、耐溶剤性及び機械的強度が極端に悪かった。

さらに、水に対する溶解度 (25) が 20 重量%を超えるエチレン性不飽和モノマー (ポリエチレングリコールジアクリレート) を用いた比較例 4 においては、重合反応中に全てのポリマーが凝集したので、良好な架橋樹脂微粒子エマルジョンを得ることができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0038】

以上述べたように、本発明の架橋樹脂微粒子は、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有し、架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を備えている。したがって、例えば、トナー、印刷インキ、塗料、接着剤などの流動性改良剤等として好適に用いられる。なかでも、2 成分磁性トナーや車両用トップコート塗料などに特に好適に用いられる。

一方、本発明の架橋樹脂微粒子エマルジョンは、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有し、架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を発現する架橋樹脂微粒子を得るに適する。

さらに、上記架橋樹脂微粒子エマルジョンを得るための重合反応は、水を主成分とする分散媒中で行われ、有機溶剤を使用しないので、有機溶剤を使用することに伴う安全面や環境汚染面の問題がなく、架橋樹脂微粒子の大幅なコストアップを来すこともない。

また、本発明の架橋樹脂微粒子の製造方法は、上記架橋樹脂微粒子エマルジョンを乾燥するようにしたので、均一で狭い粒子径分布と小さな平均粒子径とを有し、架橋度が高く、優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等を備えた本発明の架橋樹脂粒子を安定して製造することができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-178398(JP,A)
特開平10-251312(JP,A)
特開2001-312061(JP,A)
特開2001-294604(JP,A)
特開2001-247793(JP,A)
特開2001-220525(JP,A)
特開平01-182313(JP,A)
特開平08-073537(JP,A)
特開昭62-283162(JP,A)
特開平07-165802(JP,A)
特開平03-079604(JP,A)
特開2001-081114(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60