

(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2010-79318

(P2010-79318A)

(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)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 381	2H005
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 321	
	G03G 9/08 325	
	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 333	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-5680 (P2010-5680)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成22年1月14日 (2010.1.14)		三洋化成工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-207825 (P2004-207825) の分割		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
原出願日	平成16年7月14日 (2004.7.14)	(71) 出願人	000006747
(31) 優先権主張番号	特願2003-196755 (P2003-196755)		株式会社リコー
(32) 優先日	平成15年7月14日 (2003.7.14)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100104813
			弁理士 古谷 信也
		(72) 発明者	滝川 唯雄
			京都府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	金生 敏彦
			京都府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
		最終頁に続く	

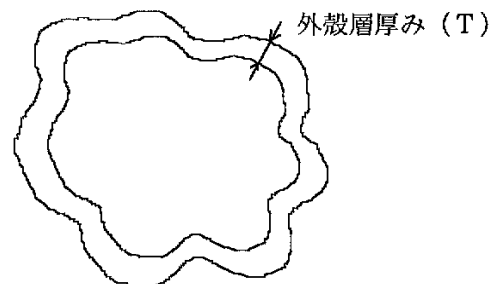
(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 ブレードクリーニング性に優れ、且つ定着温度幅の広いトナー用樹脂粒子を得る。

【解決手段】 樹脂 (a) とフィラー (b) とを含有し、その表面に凹凸を有し、フィラー (b) がその表面より内部に存在し、フィラー (b) の少なくとも一部 (b*) がその表面近傍に集積してなる外殻層 (S) を有し、該層 (S) は少なくとも $0.01\mu\text{m}$ で且つ粒子断面の最大内接円半径の $1/2$ 以下の厚みを有し、 $3\sim 10\mu\text{m}$ の体積平均粒径および $1.10\sim 1.37$ の形状係数 (SF-2) を有し、フィラー (b) はシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤および3級アミン化合物からなる群から選ばれる表面処理剤 (d) により処理された無機フィラーであり、フィラー (b) の含量は、 $0.01\sim 50$ 質量%であり、樹脂 (a) は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂又はエステル樹脂であるトナー用樹脂粒子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂 (a) とフィラー (b) とを含有してなり、下記 (1) ~ (7) を満たすことを特徴とするトナー用樹脂粒子；

- (1) 該粒子は、その表面に凹凸を有する；
- (2) 該粒子は、フィラー (b) がその表面より内部に存在し、フィラー (b) の少なくとも一部 (b*) がその表面近傍に集積してなる外殻層 (S) を有する；
- (3) 該層 (S) は、少なくとも $0.01 \mu\text{m}$ で且つ粒子断面の最大内接円半径の $1/2$ 以下の厚みを有する。ただし、該層 (S) の厚みは、透過型電子顕微鏡による該粒子の断面像にて断面積が最大となる断面像において、該粒子の表面からの、該断面像内における、粒子内部垂直方向の一定距離内の全面積において、フィラー (b) の面積が 50% 以上を占める前記一定距離のうちの最大距離 (T) とする；
- (4) 該粒子は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の体積平均粒径および $110 \sim 137$ の形状係数 (SF-2) を有する；
- (5) フィラー (b) は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤および 3 級アミン化合物からなる群から選ばれる表面処理剤 (d) により処理された無機フィラーである；
- (6) 該粒子中のフィラー (b) の含量は、 $0.01 \sim 50$ 質量% である；
- (7) 樹脂 (a) は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびエステル樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂である。

10

20

【請求項 2】

(体積平均粒径 / 個数平均粒径) の値が $1.0 \sim 1.5$ である請求項 1 記載のトナー用樹脂粒子。

【請求項 3】

フィラー (b) を $0.05 \sim 45$ 質量% 含有し、該層 (S) を構成するフィラー (b) を $0.05 \sim 18$ 質量% 含有する請求項 1 又は 2 記載のトナー用樹脂粒子。

【請求項 4】

フィラー (b) が、シランカップリング剤を用いて湿式法により合成されたオルガノシリカゾルである請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のトナー用樹脂粒子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー用樹脂粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、予め溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を界面活性剤又は水溶性ポリマー等の分散 (助) 剤の存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去して製造されるトナー用樹脂粒子が知られている (溶液樹脂懸濁法)。これら溶液樹脂懸濁法で得られるトナー用樹脂粒子の形状を制御することは難しく、一般的には真球状となる。

40

真球状の樹脂粒子であると、紙面へ転写されずに感光体上に残ったトナーをブレードでクリーニングする際、クリーニング性が不良になるという問題が生じる。このような問題に対し、脱溶剤により粒子が体積収縮する前に粒子表面を適度に弾性化し、表面積減少速度を体積収縮速度より小さくして表面に凹凸を有する樹脂粒子を形成する方法がある。粒子表面の弾性化の手段として、樹脂粒子の表面に界面重合法又は *in-situ* 重合法により殻物質を形成する方法 (特許文献 1 参照) が提案されているが、この方法では、殻物質の影響で、低温定着性と耐ホットホフセット性が低下し、定着温度幅が著しく狭くなるという問題がある。

【特許文献 1】特開平 4 - 209630 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、従来技術における上記の事情に鑑みて、ブレードクリーニング性に優れ、且つ定着温度幅の広いトナー用樹脂粒子を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、樹脂(a)とフィラー(b)とを含有してなり、下記(1)~(7)を満たすことを特徴とするトナー用樹脂粒子である。

(1) 該粒子は、その表面に凹凸を有する；

(2) 該粒子は、フィラー(b)がその表面より内部に存在し、フィラー(b)の少なくとも一部(b*)がその表面近傍に集積してなる外殻層(S)を有する；

(3) 該層(S)は、少なくとも0.01 μ mで且つ粒子断面の最大内接円半径の1/2以下の厚みを有する。ただし、該層(S)の厚みは、透過型電子顕微鏡による該粒子の断面像にて断面積が最大となる断面像において、該粒子の表面からの、該断面像内における、粒子内部垂直方向の一定距離内の全面積において、フィラー(b)の面積が50%以上を占める前記一定距離のうちの最大距離(T)とする；

(4) 該粒子は、3~10 μ mの体積平均粒径および110~137の形状係数(SF-2)を有する；

(5) フィラー(b)は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤および3級アミン化合物からなる群から選ばれる表面処理剤(d)により処理された無機フィラーである；

(6) 該粒子中のフィラー(b)の含量は、0.01~50質量%である；

(7) 樹脂(a)は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびエステル樹脂からなる群から選ばれる1種以上の樹脂である。

【発明の効果】

【0005】

本発明のトナー用樹脂粒子は、以下の効果を奏する。

(1) ブレードクリーニング性が良好である。

(2) 低温定着性に優れる。

(3) 耐ホットオフセット性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明のトナー用樹脂粒子〔以下、(A)とも記載する〕は、樹脂(a)とフィラー(b)を含有してなり、且つ(b)の少なくとも一部からなる外殻層(S)を有する〔以下、(b)のうち外殻層(S)を形成するものを(b*)とも記載する〕。(b)を含有するとは、樹脂粒子(A)の表面より内部に(b)が存在する状態であり、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察できる。(b)が樹脂粒子(A)外部に露出、あるいは(A)の表面に吸着されていると、(A)の表面及びバルク特性としては、(b)の特性が支配的となり、樹脂(a)の特性が発現されにくくなる。逆に、(b)が粒子中に含有されていると、(a)の特性が発現されやすくなる。すなわち(A)の表面に(a)が存在しており、更に(b*)により形成される後述の外殻層(S)の内部にも(a)で占められる部分を有するため、低温定着性が良好になる。また(A)中にワックスを含有する場合、熱定着の際、上述の(a)で占められる部分よりワックスが(A)表面に染み出るため、耐ホットオフセット性が良好になる。

【0007】

また、本発明の樹脂粒子(A)の表面近傍に形成されるフィラー(b)の少なくとも一部からなる外殻層(S)の厚みは、透過型電子顕微鏡(TEM)による樹脂粒子断面の像を、画像解析することにより測定することができる。

即ち、樹脂粒子をショ糖飽和溶液（67質量%溶液）（以下、%は特に記載のない限り質量%を意味する。）中に分散させ、-100で凍結させた後、クライオミクロトームにて肉厚約1000オングストロームにスライスし、四酸化ルテニウムにて（b*）を含むフィラー（b）を染色した後、透過型電子顕微鏡により倍率10000倍で樹脂粒子断面を撮影し、画像解析装置〔例えば、nexus NEW CUBE ver. 2.5（NEXUS社製）等〕にて、断面積が最大となる断面において、樹脂粒子の表面から粒子内部垂直方向に一定距離の厚みをとった部分の面積において、（b*）を主とする（b）の面積が50%以上を占める最大距離（T）を（b*）により形成される外殻層の厚みとする。尚、上記測定値は、無作為に選んだ樹脂粒子10個についてそれぞれの値を算出した平均値とする。図1に（T）の例を示す。

10

なお、TEM画像の観察上、外殻層（S）と樹脂（a）の判別が困難な場合は、上記方法により得られた樹脂粒子断面を、組成マッピング可能な各種装置（例えばエネルギー分散型X線分光装置：EDX、電子エネルギー損失分光装置EELS等）によりマッピングを行い、解析により得られた組成分布画像から外殻層（S）を特定し、上記方法により外殻層厚み（T）を算出することができる。

【0008】

フィラー（b*）の外殻層の厚みの下限は、通常0.01μm、好ましくは0.02μm、更に好ましくは0.03μmである。外殻層の厚みの上限は、樹脂粒子（A）の内接円半径の、通常1/2、好ましくは1/3、更に好ましくは1/4、特に好ましくは1/5である。（A）の形状係数（SF-2）を後述の範囲とするためには、樹脂粒子（A）の体積収縮の際に、表面積減少速度を体積収縮速度より著しく遅くすることが必要であり、樹脂粒子表面を適度に弾性化し、樹脂粒子内部より樹脂粒子表面の粘性を高くすることが重要である。フィラー（b*）の外殻層の厚みが上記範囲内であれば、樹脂粒子表面と樹脂粒子内部との粘度差が大きくなり、粒子表面に凹凸を発現し易くなる。

20

【0009】

（A）の体積平均粒径は、通常3~10μmである。上限は、好ましくは9μm、更に好ましくは8μm、特に好ましくは7μm、最も好ましくは6.5μmであり、下限は、好ましくは3.5μm、更に好ましくは4μm、特に好ましくは4.2μm、最も好ましくは4.5μmである。3μm未満であると、紙への転写性、ブレードクリーニング性が低下し、10μmを越えると高解像度で高画質の画像を得ることが困難になる。

30

また、（A）の体積平均粒径（Dv）と個数平均粒径（Dn）の比：Dv/Dnは、好ましくは1.0~1.5、さらに好ましくは1.0~1.4である。Dv/Dnが1.0~1.5であれば、解像度が良好である。

【0010】

本発明において、樹脂粒子（A）の表面凹凸の程度は、形状係数（SF-2）、及び表面中心線平均粗さと体積平均粒径の比によって評価することができる。

（A）の（SF-2）は110~300である。上限は、好ましくは250、更に好ましくは230、特に好ましくは200であり、下限は、更に好ましくは115、特に好ましくは120、最も好ましくは125である。

【0011】

また（A）の表面中心線平均粗さと体積平均粒径の比は0.001~0.1が好ましく、更に好ましくは0.002~0.08、特に好ましくは0.002~0.06、最も好ましくは0.003~0.05である。

40

以上の範囲にあると、トナーのブレードクリーニング性が良好になる。

【0012】

本発明において、樹脂粒子（A）の形状係数（SF-2）は、電子顕微鏡（例えば、日立製作所製FE-SEM（S-800）等が挙げられ、以下同様である。）を用い倍率500倍に拡大した樹脂粒子の像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して画像解析装置〔例えば、nexus NEW CUBE ver. 2.5（NEXUS社製）及びLuzex III（ニコレ社製）等が挙げられ、以下同様

50

である。]に導入し解析を行い、式(1)より算出し得られた値である。

$$(SF - 2) = 100 \times (P)^2 / \{4\pi \times (Y)\} \quad (1)$$

[式中、(P)は樹脂粒子の周囲長を示し、(Y)は樹脂粒子の投影面積を示す。]

【0013】

本発明において樹脂粒子(A)の表面中心線平均粗さは、走査型プローブ顕微鏡システム(AFM、たとえば東洋テクニカ社製が挙げられる。)により測定することができる。また樹脂粒子(A)の体積平均粒径(Dv)及び個数平均粒径(Dn)は、コールターカウンタ粒度測定装置[例えば、商品名：マルチサイザーIII(ベックマンコールター社製)]や、レーザー式粒度分布測定装置[例えば、商品名：LA-920(堀場製作所製)]を用い測定できる。

10

【0014】

後述するフィラー(b)の少なくとも一部からなり、外殻層(S)を形成するフィラー(b*)の一次粒子の体積平均粒径と樹脂粒子(A)の体積平均粒径の比の上限は、通常は0.1が好ましく、更に好ましくは0.01、特に好ましくは0.005である。またフィラー(b*)の一次粒子の体積平均粒径は、好ましくは0.001~0.5μm、更に好ましくは0.001~0.1μm、特に好ましくは0.002~0.05μmである。

フィラー(b*)の体積平均粒径は、0.1μm以上の場合はレーザー式粒度分布測定装置を用い測定することが好ましく、0.1μm以下の場合はBET比表面積と真比重から算出することが好ましい。BET比表面積は通常窒素吸着法に基づく装置を用い測定できる[例えば、商品名：QUANTASORB(QUANTACHROME製)]。(b*)のBET比表面積の逆数を(b*)の真比重で除することにより、(b*)の一次粒子径を測定することができる。

20

【0015】

(A)中の(b)の含量は0.01~50%が好ましく、更に好ましくは0.05~45%、特に好ましくは0.1~40%である。

(A)中の(b*)の含量は0.01~20%が好ましく、更に好ましくは0.05~18%、特に好ましくは0.1~15%である。

また、(b)中の(b*)の割合は、好ましくは10%以上、更に好ましくは20%以上である。

30

【0016】

フィラー(b*)は、外殻層(S)形成時に(S)を増粘させる効果が高いことが好ましい。フィラー(b*)のみを後述する溶剤(s)中に、温度25℃、フィラー体積分率0.3で分散した時の粘度は、50~10万mPa・sが好ましく、更に好ましくは100~5万mPa・s、特に好ましくは150~3万mPa・sである。

【0017】

フィラー(b*)のアスペクト比がより高い程、外殻層(S)を増粘させる効果が高く、樹脂粒子(A)表面に凹凸を形成する効果が高い。したがって(b*)のアスペクト比が高い程、低添加量で樹脂粒子表面に凹凸を形成することができる。アスペクト比は、好ましくは1.5~1000、更に好ましくは2~800、特に好ましくは2.5~600、最も好ましくは3~500である。

40

【0018】

その少なくとも一部が外殻層(S)を形成するフィラー(b*)となる、フィラー(b)としては、後述する溶剤(s)に溶解しない無機あるいは有機の粒子状物質であれば特に限定されず、目的に応じて単独で用いても2種以上を使用してもよい。すなわち、無機フィラー(b1)、有機フィラー(b2)、(b1)と(b2)の組合せのいずれでもよい。(b2)中には、一般的にトナー用樹脂粒子に用いられる着色剤、ワックス、荷電制御剤などが含まれる。また、下記のフィラー表面処理によりこれらを(b*)とすることもできる。

【0019】

50

無機フィラー（b 1）としては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロピウム、酸化ネオジウム、フェライト類等の金属酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属水酸化物、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等の金属硫酸塩、珪酸カルシウム（ウォラスナイト、ゾノトライト）、カオリン、クレー、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の金属珪酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素等の金属窒化物、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレード等の金属チタン酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の金属ホウ酸塩、リン酸三カルシウム等の金属リン酸塩、硫化モリブデン等の金属硫化物、炭化珪素等の金属炭化物、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素類、その他のフィラーが挙げられる。

10

これらの中でも、外殻層（S）を形成するフィラー（b*）として好ましいものは、金属酸化物であり、さらに好ましくは、シリカ、アルミナ、チタニアである。

【0020】

有機フィラー（b 2）としては、例えば、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、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、セルロース及びこれらの混合物等の樹脂ビーズが挙げられる。またエステル系ワックス（カルナバワックス、モンタンワックス、ライスワックス等）、ポリオレフィン系ワックス（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、パラフィン系ワックス、ケトン系ワックス、エーテル系ワックス、長鎖（C 30 以上）脂肪族アルコール、長鎖（C 30 以上）脂肪酸およびこれらの混合物等の有機系ワックス等が挙げられる。また一般的に着色剤として使用されるアゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系、染色レーキ系等の各種有機系染料あるいは有機系顔料、及びこれらの誘導体を使用することができる。

20

これらの中でも、外殻層（S）を形成するフィラー（b*）として好ましいものは、アゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系、染色レーキ系等の各種有機系染料あるいは有機系顔料、及びこれらの誘導体である。

30

【0021】

また、一般的にトナー用樹脂粒子に用いられる着色剤、ワックス、荷電制御剤をフィラー（b）とすることもできる。上記無機、あるいは有機フィラーの中で荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4 級アンモニウム塩（フッ素変性 4 級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン 03、第四級アンモニウム塩のボントロン P - 51、含金属アゾ染料のボントロン S - 34、オキシナフトエ酸系金属錯体の E - 82、サリチル酸系金属錯体の E - 84、フェノール系縮合物の E - 89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP - 302、TP - 415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP 2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP 2036、コピーチャージ NX VP 434（以上、ヘキスト社製）、LRA - 901、ホウ素錯体である LR - 147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホ基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。

40

50

【 0 0 2 2 】

樹脂粒子 (A) の表面近傍に該 (b *) が外殻層を形成するためには、(b *) 表面の性質は、基本的には疎水性でありながらも、若干の親水性を有することが好ましい。(b) 表面に親水性基を有さず疎水性が強ければ、(b) は樹脂粒子 (A) 内部に分散する。また (b) が単独で水に分散する程度に (b) 表面の親水性が強ければ、後述の分散液 (D) を水性媒体 (W) に分散する際、(b) は (W) 側に脱離してしまう。

【 0 0 2 3 】

したがって、樹脂粒子 (A) の形状を変形させるためには、後述の該 (b) の表面処理による親水・疎水度の異なるいくつかの水準の (b) について、後述の方法により樹脂粒子 (A) を形成し、(A) の形状及び外殻層 (S) を確認することにより (b) 表面の親水 / 疎水バランスを最適化することが必要である。

10

【 0 0 2 4 】

フィラー (b) の親水性、疎水性の評価法としては、該 (b) の非水溶性溶剤分散液、あるいは後述の分散液 (D) の非水溶性溶剤希釈液 (いずれも 1 0 0 0 0 倍希釈) に、上記液と等量の水を加えて強制的に攪拌し、油相と水相の分離速度及び該 (b) の油水配向性を観察する方法がある。非水溶性溶剤としては例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が使用できる。該 (b) の全量が水相へ移行する場合、(b) の表面親水性が高すぎるため、該 (b) を表面処理により疎水化する必要がある。また該 (b) の全量が強制攪拌後に速やかに (1 分以内) 油相中に移行する場合、(b) の表面疎水性が強すぎるため、表面処理により親水性を付与する必要がある。強制攪拌後、緩やかに油水の分離が起こり、油水界面付近に該 (b) が配向する挙動が理想的であるが、この観察における評価はあくまでも一つの目安である。

20

【 0 0 2 5 】

フィラー (b) の表面親水性 / 疎水性バランスを最適化するため、シリコンオイル、カップリング剤 (例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及びアルミネートカップリング剤等) 、アミン化合物、市販の各種顔料分散剤等の表面処理剤 (d) により、フィラー (b) を表面処理することが好ましい。

【 0 0 2 6 】

シリコンオイルとしては例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルなどのストレートシリコンオイルや、メタクリル酸変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルなどの変性シリコンオイルなどが挙げられる。また、シランカップリング剤としては、例えば、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロルシラン、オルガノシラザン、オルガノジシラザン、オルガノシロキサン、オルガノジシロキサン、オルガノシラン等が挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

アミン化合物としては、後述する溶剤 (s) と相溶し、且つ 1 級アミン基、2 級アミン基、3 級アミン基のいずれか 1 つ以上を有する化合物を使用することができるが、アミン化合物と樹脂 (a) の前駆体 (a 0) と反応する可能性があるため、特に活性水素を含有しない 3 級アミン基を有する化合物を使用するのが好ましい。

40

3 級アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、N , N ' - ジメチルアミノジエチルエーテル、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、N - メチル - N ' - (2 - ジメチルアミノ) エチルピペラジン、1 , 2 - ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、N , N , N ' , N " , N " - ペンタメチルジエチレントリアミン、N , N , N ' , N " , N " - ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、1 , 8 - ジアザビシクロ (5 , 4 , 0) ウンデセン - 7、ビス (2 - モルホリノエチル) エーテル等が挙げられ、これらは 2 種以上併用してもよい。この中で特に好ましいのはトリエチルアミン、1 , 8 - ジアザビシクロ (5 , 4 , 0) ウンデセン - 7、及びビス (2 - モルホリノエチル) エーテルである。

50

【 0 0 2 8 】

フィラー (b) の表面処理の方法は特に制限はなく公知の方法が適用でき、例えば、以下の〔1〕～〔5〕及びこれらを組合せた方法等が適用できる。

〔1〕フィラー (b) に表面処理剤 (d) を添加し、ヘンシェルミキサー、レーディゲミキサー等により乾式処理する方法。

〔2〕樹脂 (a)、フィラー (b)、を必要に応じ溶剤 (s) 存在下で混練機により溶融混練する方法。(インテグラルブレンド法)

〔3〕溶剤 (s) 中にフィラー (b)、表面処理剤 (d)、必要に応じ樹脂 (a) をビーズミル等により分散し、湿式処理する方法。

〔4〕水中にフィラー (b) を分散し、表面処理剤 (d) を添加して湿式処理を行った後、水と溶剤 (s) を置換する方法。

〔5〕フィラー (b) を含有する分散液 (D) 中に、表面処理剤 (d) を直接添加し、ホモミキサー、エパラマイルダー等の分散機により分散処理する方法。

【0029】

本発明における樹脂 (a) としては、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよいが、例えばビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコン樹脂、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、ポリカーボネート及びこれらの混合物等が使用できる。これらのうち、均一微細球状の樹脂粒子が得られやすいという観点等から、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂及びこれらの混合物が好ましく、更に好ましくはビニル樹脂、ウレタン樹脂、エステル樹脂及びこれらの混合物、特に好ましくはビニル樹脂、エステル樹脂及びこれらの混合物である。

【0030】

樹脂 (a) のうち、好ましい樹脂、すなわち、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びエステル樹脂について説明するが、他の樹脂についても同様に使用できる。

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーである。

重合には、公知の重合触媒等が使用できる。

ビニルモノマーとしては、下記 (1) ～ (10) 等が使用できる。

(1) ビニル炭化水素：

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素：炭素数 2 ～ 12 のアルケン (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、ヘブテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び炭素数 3 ～ 24 の α -オレフィン等)；炭素数 4 ～ 12 のアルカジエン (例えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン及び 1, 7-オクタジエン等) 等。

【0031】

(1-2) 脂環式ビニル炭化水素：炭素数 6 ～ 15 のモノ-又はジ-シクロアルケン (例えばシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビスシクロヘブテン等)、炭素数 5 ～ 12 のモノ-又はジ-シクロアルカジエン (例えば、(ジ)シクロペンタジエン等)；及びテルペン (例えばピネン、リモネン及びインデン等) 等。

【0032】

(1-3) 芳香族ビニル炭化水素：スチレン；スチレンのハイドロカルビル (炭素数 1 ～ 24 の、アルキル、シクロアルキル、アラルキル及び/又はアルケニル) 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、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等)；及びビニルナフタレン等。

【0033】

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩：

炭素数 3 ～ 30 の不飽和モノカルボン酸 (例えば (メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等)；炭素数 3 ～ 30 の不飽和ジカルボン酸又はその無水物 (例えば、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)シトラコン酸及びメサコン酸

10

20

30

40

50

等)；及び炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1～24)エステル(例えば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノオクタデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル及びシトラコン酸モノエイコシルエステル等)等。

【0034】

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは4級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば、1級アミン塩(エチルアミン塩、ブチルアミン塩、オクチルアミン塩等)、2級アミン(ジエチルアミン塩、ジブチルアミン塩等)、3級アミン(トリエチルアミン塩、トリブチルアミン塩等)が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルラウリルアンモニウム塩等)が挙げられる。

10

【0035】

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩の具体例としては、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。

20

【0036】

(3)スルホ基含有ビニルモノマー及びそれらの塩：

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)アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸等)；スチレンスルホン酸及びこのアルキル(炭素数2～24)誘導体(例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；炭素数5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル-(メタ)アクリレート(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)アクリロイルオキシエタンスルホン酸及び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等)；炭素数5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、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)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び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(例えば、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシル-アリルスルホコハク酸)；ポリ($n=2\sim30$)オキシアルキレン(オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン：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[例えば、ポリ($n=5\sim15$)オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステル、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(例えば、一般式(1-1)又は(1-2)で表される硫酸エステル；一般式(1-3)で表されるスルホン酸；及びこれらの塩等が挙げられる。)等。

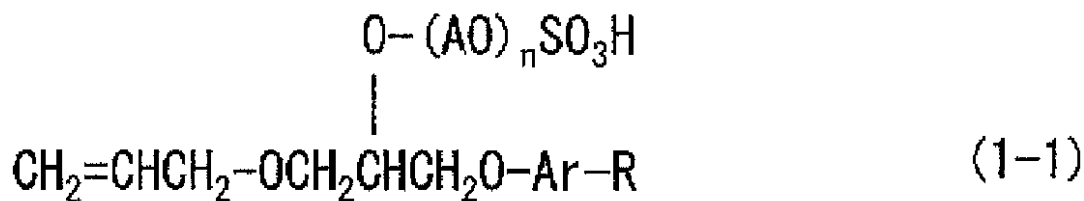
30

尚、塩としては、「(2)カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその塩」で示した対イオン等が用いられる。

40

【0037】

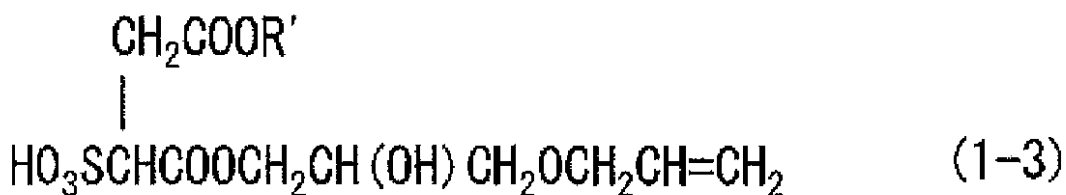
【化 1】



10



20



【0038】

(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、AOは炭素数2～4のオキシ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、ブロック及び/又はこれらの混合である。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。)

【0039】

(4) ホスホノ基含有ビニルモノマー及びその塩：

(メタ)アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル(アルキル基の炭素数1～24)(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及びフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(アルキル基の炭素数1～24)(例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等)等。

【0040】

(5) ヒドロキシ基含有ビニルモノマー：

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。

【0041】

(6) 含窒素ビニルモノマー：

(6-1) アミノ基含有ビニルモノマー：

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

50

- 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。

【 0 0 4 2 】

(6 - 2) アミド基含有ビニルモノマー :

(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。

10

【 0 0 4 3 】

(6 - 3) 炭素数 3 ~ 1 0 のニトリル基含有ビニルモノマー :

(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアクリレート等。

(6 - 4) 4 級アンモニウムカチオンからなる基を含有するビニルモノマー :

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。例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチルアリルアンモニウムクロライド等) 。

20

(6 - 5) 炭素数 8 ~ 1 2 のニトロ基含有ビニルモノマー :

ニトロスチレン等。

【 0 0 4 4 】

(7) 炭素数 6 ~ 1 8 のエポキシ基含有ビニルモノマー :

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 - ビニルフェニルフェニルオキシサイド等。

(8) 炭素数 2 ~ 1 6 のハロゲン含有ビニルモノマー :

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。

30

【 0 0 4 5 】

(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 :

(9 - 1) 炭素数 4 ~ 1 6 のビニルエステル :

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 ~ 5 0 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 (分子量 3 0 0) モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (分子量 5 0 0) モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサ

40

50

イド（以下EOと略記する。）10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。

【0046】

（9-2）炭素数3～16のビニル（チオ）エーテル：

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。

10

【0047】

（9-3）炭素数4～12のビニルケトン（例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等）：

炭素数2～16のビニルスルホン（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、ジビニルスルホン及びジビニルスルホキサイド等）等。

20

【0048】

（10）その他のビニルモノマー：

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。

これらのビニルモノマーのうち、ビニル炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、ヒドロキシル基含有ビニルモノマー、含窒素ビニルモノマーが好ましく、更に好ましくは、ビニル炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、特に好ましくは芳香族ビニル系炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩である。

30

【0049】

ビニル樹脂のうち、ビニルモノマーを共重合したポリマー（ビニル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元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが用いられ、例えばスチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-（無水）マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸-ジビニルベンゼン共重合体及びスチレン-スチレンスルホン酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

40

【0050】

エステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸、この酸無水物又はこの低級アルキル（アルキル基の炭素数1～4）エステルとの重縮合物などが使用できる。

重縮合反応には、公知の重縮合触媒等が使用できる。

ポリオールとしては、ジオール（11）及び3～6価又はそれ以上のポリオール（12）が用いられる。

ポリカルボン酸、この酸無水物又はこの低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸（13）、3～6価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）、これらの酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルが用いられる。

【0051】

ジオール（11）としては、炭素数4～30のアルキレングリコール（例えば、エチレ

50

ングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - 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及び2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオールなど) ; 分子量50 ~ 10000のアルキレンエーテルグリコール(例えば、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及びポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 炭素数6 ~ 24の脂環式ジオール(例えば、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノールAなど) ; 分子量100 ~ 10000の上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(以下AOと略記する。)(EO、プロピレンオキサイド(以下POと略記する。)、ブチレンオキサイド(以下BOと略記する。))など)付加物(付加モル数2 ~ 100)(例えば、1, 4 - シクロヘキサジメタノールのEO10モル付加物等) ; 炭素数15 ~ 30のビスフェノール(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)もしくは炭素数12 ~ 24のポリフェノール(例えば、カテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等)のAO(EO、PO、BOなど)付加物(付加モル数2 ~ 100)(例えば、ビスフェノールA・EO2モル付加物、ビスフェノールA・EO4モル付加物、ビスフェノールA・PO2モル付加物、ビスフェノールA・PO3モル付加物、ビスフェノールA・PO4モル付加物等) ; 重量平均分子量(Mw)100 ~ 5000のポリラクトンジオール(例えば、ポリε - カプロラクトンジオール等) ; Mw1000 ~ 20000のポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

これらのうち、アルキレングリコール及びビスフェノールのAO付加物が好ましく、更に好ましくはビスフェノールのAO付加物、及びこれとアルキレングリコールとの混合物である。

【0052】

3 ~ 6価又はそれ以上のポリオール(12)としては、3 ~ 6価又はそれ以上、炭素数3 ~ 8の脂肪族多価アルコール(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、ソルビタン及びソルビトールなど) ; 炭素数25 ~ 50のトリスフェノール(例えば、トリスフェノールPAなど)のアルキレン(炭素数2 ~ 4)オキサイド付加物(付加モル数2 ~ 100)(例えば、トリスフェノールPA・EO2モル付加物、トリスフェノールPA・EO4モル付加物、トリスフェノールPA・PO2モル付加物、トリスフェノールA・PO3モル付加物、トリスフェノールPA・PO4モル付加物等) ; 重合度3 ~ 50のノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど)のアルキレン(炭素数2 ~ 4)オキサイド付加物(付加モル数2 ~ 100)(フェノールノボラックPO2モル付加物、フェノールノボラックEO4モル付加物等) ; 炭素数6 ~ 30のポリフェノール(例えば、ピロガロール、フロログルシノール及び1, 2, 4 - ベンゼントリオール等)のアルキレン(炭素数2 ~ 4)オキサイド付加物(付加モル数2 ~ 100)(ピロガロールEO4モル付加物等) ; 及び重合度20 ~ 2000の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モノマー(例えばスチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等との共重合体など]等が挙げられる。

これらのうち、脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂のAO付加物が好ましく、更に好ましくはノボラック樹脂のAO付加物である。

【0053】

ジカルボン酸(13)としては、炭素数4 ~ 32のアルカンジカルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸及びオクタデカンジカルボン酸など) ; 炭素数4 ~ 32のアルケンジカルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸など) ; 炭素数8 ~ 40の分岐アルケンジカルボン酸[例えば、ダイマー酸、アルケニルコハク酸(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) ; 炭素数12 ~ 40の分岐アルカンジカルボン酸[例えば、アルキルコハク酸(デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など) ; 炭素数8 ~ 20の芳香族ジカルボン酸

(例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。

これらのうち、アルケンジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸が好ましく、更に好ましくは芳香族ジカルボン酸である。

【0054】

3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(例えば、トリメリット酸及びピロメリット酸など)などが挙げられる。

尚、ジカルボン酸(13)又は3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物としては、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物が挙げられる。又はこれらの低級アルキルエステルとしては、メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステルなどが挙げられる。

10

【0055】

エステル樹脂としては、ジオール、3～6価又はそれ以上のポリオール、ジカルボン酸、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸及びこれらの混合物を任意の割合で使用する。水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、2/1～1/1が好ましく、更に好ましくは1.5/1～1/1、特に好ましくは1.3/1～1.02/1である。

また、エステル樹脂中のエステル基当量(エステル基1当量あたりの分子量)は、50～2000が好ましく、更に好ましくは60～1000、特に好ましくは70～500である。

20

【0056】

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(a021){例えば、水、ジオール(11)、3～6価又はそれ以上のポリオール(12)、ジカルボン酸(13)、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)及びポリチオール(17)等}との重付加物などが使用できる。

重付加反応には、公知の重付加反応触媒等が使用できる。

【0057】

ポリイソシアネート(15)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリ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)及びこれらの2種以上の混合物等が用いられる。

30

【0058】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン(ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)又はその混合物との縮合生成物;ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5～20%)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-又はp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

40

【0059】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、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

50

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及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0060】

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート(I P D I)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添M D I)、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T D I)、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-又は2,6-ノルボルナンジイソシアネート及びこれらの混合物などが挙げられる。

【0061】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-又はp-キシリレンジイソシアネート(X D I)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(T M X D I)及びこれらの混合物などが挙げられる。

ポリ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及び/又はオキサゾリドン基を含有する変性物などが用いられ、例えば、変性M D I(ウレタン変性M D I、カルボジイミド変性M D I及びトリヒドロカルビルホスフェート変性M D Iなど)、ウレタン変性T D I及びこれらの混合物[たとえば変性M D Iとウレタン変性T D I(イソシアネート含有プレポリマー)との混合物]等が挙げられる。

これらのうち、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートが好ましく、更に好ましくはT D I、M D I、H D I、水添M D I及びI P D Iである。

【0062】

ポリアミン(16)としては、炭素数2~18の脂肪族ポリアミン及び芳香族ポリアミン(炭素数6~20)等が使用できる。

炭素数2~18の脂肪族ポリアミンとしては、〔1〕脂肪族ポリアミン、〔2〕これらのアルキル(炭素数1~4)又はヒドロキシアルキル(炭素数2~4)置換体、〔3〕脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミン及び〔4〕芳香環含有脂肪族アミン(炭素数8~15)等が用いられる。

【0063】

〔1〕脂肪族ポリアミンとしては、炭素数2~12の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)及びポリアルキレン(炭素数2~6)ポリアミン〔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、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等〕等が挙げられる。

【0064】

〔2〕これらのアルキル(炭素数1~4)又はヒドロキシアルキル(炭素数2~4)置換体としては、ジアルキル(炭素数1~3)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及びメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

【0065】

〔3〕脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミンとしては、炭素数4~15の脂環式ポリアミン〔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ジジアミン(水添メチレンジアニリン)及び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〕ウンデカン等〕及び炭素数4~15の複素環式ポリアミン〔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)ピペラジン等〕等が挙げられる。

〔4〕芳香環含有脂肪族アミン(炭素数8~15)としては、キシリレンジアミン及び

テトラクロル - p - キシリレンジアミン等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

芳香族ポリアミン（炭素数 6 ~ 2 0 ）としては、〔 1 〕非置換芳香族ポリアミン、〔 2 〕核置換アルキル基（メチル、エチル、n - 又は i - プロピル及びブチル等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基）を有する芳香族ポリアミン、〔 3 〕核置換電子吸引基（Cl、Br、I 及び F 等のハロゲン；メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミン及び〔 4 〕2 級アミノ基を有する芳香族ポリアミン等が使用できる。

【 0 0 6 7 】

〔 1 〕非置換芳香族ポリアミンとしては、1, 2 -、1, 3 - 又は 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 4' - 又は 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及びこれらの混合物等が挙げられる。

10

【 0 0 6 8 】

〔 2 〕核置換アルキル基（メチル、エチル、n - 又は i - プロピル及びブチル等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基）を有する芳香族ポリアミンとしては、例えば、2, 4 - 又は 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 - ジエチル - 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 - ジエチル - 2, 5 - 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、1, 4 - ジブチル - 2, 5 - ジアミノベンゼン、2, 4 - ジアミノメシチレン、1, 3, 5 - トリエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3, 5 - トリイソプロピル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 6 - 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、2, 6 - ジイソプロピル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジブチル - 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' - テトライソプロピルベンジジン、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, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 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, 5 - ジイソプロピル - 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' - テトライソプロピル - 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及びこれらの混合物等が挙げられる。

20

30

40

【 0 0 6 9 】

〔 3 〕核置換電子吸引基（塩素原子、臭素原子、沃素原子及びフッ素原子等のハロゲン；メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミンとしては、例えば、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 -

50

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romo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-クロロアニリン等が挙げられる。

【0070】

〔4〕2級アミノ基を有する芳香族ポリアミンとしては、上記〔1〕～〔3〕の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部又は全部が-NH-R' (R'はアルキル基、例えば、メチル及びエチル等の炭素数1～4の低級アルキル基)で置き換ったもの〔例えば、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〕、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等が挙げられる。

10

【0071】

ポリチオール(17)としては、炭素数2～24のジチオール及び3～6価又はそれ以上、炭素数5～30のポリチオール等が使用できる。

20

ジチオールとしては、例えば、エチレンジチオール、1,4-ブタンジチオール及び1,6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

ポリチオールとしては、例えば、カプキュア3800(ジャパンエポキシレジン社製)、ポリビニルチオール等が挙げられる。

【0072】

活性水素含有化合物(a021)のうち、水、ジオール(11)、ポリオール(12)、ジカルボン酸(13)及びポリアミン(16)が好ましく、更に好ましくは水、ジオール(11)、ポリオール(12)及びポリアミン(16)、特に好ましくはジオール(11)、ポリオール(12)及びポリアミン(16)である。

30

【0073】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド(18)の開環重合物、ポリエポキシド(18)と活性水素含有化合物(a021)との重付加物及びポリエポキシド(18)とジカルボン酸(13)又は3～4価又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使用できる。

開環重合反応、重付加反応及び硬化反応には、公知の触媒等が使用できる。

【0074】

ポリエポキシド(18)としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されないが、硬化物の機械的性質の観点等から、分子中にエポキシ基を2～6個有するものが好ましい。

ポリエポキシド(18)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、65～1000が好ましい。上限は、更に好ましくは500、特に好ましくは300であり、下限は、更に好ましくは70、特に好ましくは90である。エポキシ当量がこの範囲を超えると、架橋構造がルーズになりやすく硬化物の耐水性、耐薬品性及び機械的強度等の物性が悪くなりやすい傾向あり、一方、エポキシ当量がこの範囲未満のものは入手(合成を含む)しにくい傾向がある。

40

【0075】

ポリエポキシド(18)としては、芳香族ポリエポキシド、複素環含有ポリエポキシド、脂環族ポリエポキシド及び脂肪族ポリエポキシド等が用いられる。

芳香族ポリエポキシドとしては、多価フェノールグリシジルエーテル、多価フェノールグリシジルエステル、グリシジル芳香族ポリアミン及びアミノフェノールのグリシジル化

50

物等が用いられる。

【 0 0 7 6 】

多価フェノールグリシジルエーテルとしては、例えば、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、カテキンジ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-tre-ブチル-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、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、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、ビスフェノールA2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、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又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、及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等が挙げられる。

10

20

【 0 0 7 7 】

多価フェノールグリシジルエステルとしては、例えば、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及び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、例えば、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及び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。

30

更に、エポキシドとして、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又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、及びビスフェノールAのAO(EO又はPO₂~20モル)付加物のジグリシジルエーテル体(例えば、ビスフェノールAEO4モル付加物のジグリシジルエーテル体等)も使用できる。

【 0 0 7 8 】

複素環ポリエポキシドとしては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

脂環族ポリエポキシドとしては、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、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-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)アジベート、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及び芳香族ポリエポキシドの核水添化物(例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテルの水添加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの水添加物等)が挙げられる。

40

【 0 0 7 9 】

脂肪族ポリエポキシドとしては、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多

50

価脂肪酸のポリグリシジルエステル、及びグリシジル脂肪酸アミン等が用いられる。

脂肪酸多価アルコールのポリグリシジリエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジリエーテル、プロピレングリコールジグリシジリエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジリエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジリエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジリエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジリエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジリエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジリエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジリエーテル、グリセロールポリグリシジリエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジリエーテル、ソルビトールポリグリシジリエーテル及びポリグリセロールポリグリシジリエーテル等が挙げられる。

10

【0080】

多価脂肪酸のポリグリシジルエステルとしては、例えば、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジлма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、ジグリシジリアジベート及びジグリシジルピメレート等が挙げられる。

グリシジル脂肪酸アミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジリエチレンジアミン等が挙げられる。

脂肪酸ポリエポキシドには、ジグリシジリエーテル及びグリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含まれる。

これらのうち、好ましいのは、脂肪酸系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

20

【0081】

樹脂(a)は樹脂粒子(A)を構成する樹脂であり、樹脂(a)の数平均分子量(Mn)、ピーク分子量、ガラス転移点(Tg)、SP値、水酸基価、及び酸価は以下の範囲にあるのが好ましい。

すなわち、(a)の数平均分子量(Mn)は、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性の観点から、1000~20000が好ましく、より好ましくは1500~17500、特に好ましくは1750~15000、最も好ましくは2000~12500である。またピーク分子量は、好ましくは1000~30000、更に好ましくは1500~10000、特に好ましくは2000~8000である。1000以上では耐熱保存性が向上し、10000以下であると低温定着性がより良好である。尚、上記及び以下において樹脂(a)のMn及びMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される(THF溶媒、基準物質ポリスチレン)。

30

【0082】

また、(a)のTgは、耐熱保存性、低温定着性の観点から、好ましくは30~80、更に好ましくは35~75、特に好ましくは40~70である。

尚、上記及び以下においてTgは、DSC(示差走査熱量測定、昇温速度20 / 分)から求められる。

また、(a)のSP値は、7~18が好ましく、更に好ましくは8~16、特に好ましくは9~14である。

40

尚、上記及び以下においてSP値は、Polymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2, 147~154頁に記載の方法により算出される。

(a)の水酸基価は5以上であることが好ましく、更に好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5以上では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で有利である。また(a)の酸価は、好ましくは1~30、更に好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲の上限以下のものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けにくく、画像の劣化を招く恐れがない。

【0083】

50

樹脂粒子 (A) の製造法としては、例えば、溶剤 (s) 中の樹脂 (a) 及び / 又はその前駆体 (a0) からなる分散液 (D0) 中にフィラー (b) が分散されてなるフィラー含有分散液 (D) を水性媒体 (W) 中に分散して、前駆体 (a0) を用いた場合は反応により樹脂 (a) を形成せしめ、水中油型分散液 (D1) を形成した後、脱溶剤して得られた樹脂粒子 (A) を含有する水性分散体から水性媒体を除去する方法を挙げることができる。

【0084】

樹脂粒子 (A) を含有する水性分散体の製造法は、特に限定されないが、例えば樹脂 (a) の前駆体 (a0)、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) からなる分散液 (D) を水性媒体 (W) 中に分散させ、前駆体を水性媒体中で反応させる方法、樹脂 (a) のデッドポリマーを製造してフィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) を添加後、水性媒体 (W) に分散させる方法、並びに樹脂 (a) のデッドポリマー、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) を水性媒体 (W) に分散させた状態で、更に樹脂 (a) の前駆体 (a0) を反応させる方法等が例示できる。

10

【0085】

樹脂 (a) の前駆体 (a0)、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) からなる分散液 (D) を水性媒体中に分散させ、前駆体を水性媒体中で反応させる方法としては、以下の〔1〕及び〔2〕が挙げられる。

〔1〕ビニル樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、重合触媒、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) の存在下で懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法等の重合反応により、樹脂粒子 (A) の水性分散体を製造する方法。

20

【0086】

〔2〕エステル樹脂、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂等の重付加樹脂あるいは縮合樹脂の場合において、樹脂 (a) の前駆体 (a0) 又は (a0) の溶剤溶液とフィラー (b) と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 (前駆体と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物) を加えたりして硬化させて樹脂粒子 (A) の水性分散体を製造する方法。

【0087】

樹脂 (a) のデッドポリマーを製造して水性媒体に分散させる方法としては、以下の〔3〕及び〔4〕が挙げられる。

30

【0088】

〔3〕予め重合反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい) により作成した樹脂 (a)、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) からなる分散液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

【0089】

〔4〕予め重合反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい) により作成した樹脂 (a)、フィラー (b)、及び後述の溶剤 (s) からなる分散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し、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

40

【0090】

上記〔1〕～〔4〕のうち、〔1〕、〔2〕、〔3〕及びこれらの併用が好ましく、更に好ましくは〔2〕、〔3〕及びこれらの併用である。

【0091】

樹脂 (a) の前駆体を水性媒体中で反応させる方法について更に詳細に説明する。

樹脂 (a) の前駆体 (a0) としては化学反応により樹脂 (a) になりうるものであれば特に限定されず、例えば、樹脂 (a) がビニル樹脂である場合、上記のビニルモノマー (単独で用いても、混合して用いてもよい) 及びこれらの溶液等が挙げられる。

【0092】

ビニルモノマーを前駆体 (a0) として用いた場合、前駆体 (a0) を反応させて樹脂

50

(a)にする方法としては、例えば、油溶性開始剤、モノマー、フィラー(b)、及び後述の溶剤(s)からなる油相を合成高分子分散剤(h)存在下、水中に分散懸濁させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法(いわゆる懸濁重合法)、モノマー及び溶剤(s)からなる油相を乳化剤、水溶性開始剤を含む水中に乳化させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法(いわゆる乳化重合法)等が挙げられる。

【0093】

油溶性開始剤及び水溶性開始剤としては、パーオキサイド重合開始剤及びアゾ重合開始剤等が使用できる。また、パーオキサイド重合開始剤と還元剤とを併用してレドックス重合開始剤として使用することもできる。更には、これらのうちから2種以上を併用してもよい。

10

【0094】

パーオキサイド重合開始剤としては、油溶性パーオキサイド重合開始剤及び水溶性パーオキサイド重合開始剤等が用いられる。

油溶性パーオキサイド重合開始剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシビバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノニルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニトリルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、バラクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジt-ブチルパーオキシヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジt-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ピナンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド及びクメンパーオキサイド等が挙げられる。

20

30

【0095】

水溶性パーオキサイド重合開始剤としては、例えば、過酸化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0096】

アゾ重合開始剤としては、油溶性アゾ重合開始剤及び水溶性アゾ重合開始剤等が使用できる。

油溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサン1-カーボニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)及び2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。

40

【0097】

水溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビスシアノバレリックアシッド(塩)及び2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等が挙げられる。

【0098】

レドックス重合開始剤としては、油溶性レドックス重合開始剤及び水溶性レドックス重合開始剤等が用いられる。

50

油溶性レドックス重合開始剤としては、例えば、ヒドロペルオキシド（*tert*-ブチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等）、過酸化ジアルキル（過酸化ラウロイル等）及び過酸化ジアシル（過酸化ベンゾイル等）等の油溶性過酸化物と、第三アミン（トリエチルアミン、トリブチルアミン等）、ナフテン酸塩、メルカプタン（メルカプトエタノール、ラウリルメルカプタン等）、有機金属化合物（トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素及びジエチル亜鉛等）等の油溶性還元剤とを併用するもの等が挙げられる。

【0099】

水溶性レドックス重合開始剤としては、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、過酸化水素及びヒドロペルオキシド（*tert*-ブチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等）等の水溶性過酸化物と、水溶性の無機もしくは有機還元剤（2価鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ジメチルアニリン等）とを併用するもの等が挙げられる。

10

【0100】

樹脂（*a*）が縮合樹脂（例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びエステル樹脂）である場合、前駆体（*a*0）としては、後述の反応性基含有プレポリマー（*a*01）と硬化剤（*a*02）との組み合わせ等を用いることもできる。

ここで「反応性基」とは硬化剤（*a*02）と反応可能な基のことをいう。

【0101】

この場合、前駆体（*a*0）を反応させて樹脂粒子（*A*）を形成する方法としては、以下の〔1〕～〔3〕等が例示できる。

20

〔1〕反応性基含有プレポリマー（*a*01）、硬化剤（*a*02）、フィラー（*b*）、及び溶剤（*s*）を含む油相を、水性媒体中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー（*a*01）及び硬化剤（*a*02）を反応させて樹脂（*a*）からなる樹脂粒子（*A*）を形成させる方法。

【0102】

〔2〕反応性基含有プレポリマー（*a*01）、フィラー（*b*）、及び溶剤（*s*）からなる溶液を水性媒体中に分散させ、ここに水溶性の硬化剤（*a*02）を加え反応させて、樹脂（*a*）からなる樹脂粒子（*A*）を形成させる方法。

〔3〕反応性基含有プレポリマー（*a*01）が水と反応して硬化するものである場合、反応性基含有プレポリマー（*a*01）、フィラー（*b*）、及び溶剤（*s*）からなる分散液を水性媒体に分散させることで水と反応させて、（*a*）からなる樹脂粒子（*A*）を形成させる方法。

30

【0103】

反応性基含有プレポリマー（*a*01）が有する反応性基と、硬化剤（*a*02）の組み合わせとしては、下記組合せ〔1〕及び組合せ〔2〕等が挙げられる。

組合せ〔1〕：活性水素含有基と反応可能な官能基を有する反応性基含有プレポリマー（*a*011）と、活性水素含有化合物（*a*021）とからなる組合せ。

組合せ〔2〕：活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー（*a*012）と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤（*a*022）とからなる組合せ。

40

これらのうち、水中での反応率の観点等から、〔1〕の組合せが好ましい。

【0104】

活性水素含有基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物からなる基、及び酸ハライド（酸クロライド、酸ブロマイド等）からなる基等が挙げられる。

【0105】

これらのうち、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基が好ましく、更に好ましくはイソシアネート基及びブロック化イソシアネート基である。

尚、ブロック化イソシアネート基は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

50

【 0 1 0 6 】

ブロック化剤としては、公知のブロック化剤が使用でき、例えば、オキシム〔アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム及びメチルエチルケトオキシム等〕；ラクタム〔 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム及び γ -バレロラクタム等〕；炭素数1～20の脂肪族アルコール〔エタノール、メタノール及びオクタノール等〕；フェノール〔フェノール、*m*-クレゾール、キシレノール及びノニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル及びアセト酢酸エチル等〕；塩基性窒素含有化合物〔N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド及び2-メルカプトピリジン等〕；及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

10

これらのうち、オキシムが好ましく、更に好ましくはメチルエチルケトオキシムである。

【 0 1 0 7 】

反応性基含有プレポリマー（a 0 1）の骨格としては、ポリエーテル、エステル樹脂、エポキシ樹脂及びウレタン樹脂等が使用できる。

これらのうち、エステル樹脂、エポキシ樹脂及びウレタン樹脂が好ましく、更に好ましくはエステル樹脂及びウレタン樹脂である。

【 0 1 0 8 】

ポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド及びポリテトラメチレンオキサイド等が挙げられる。

20

エステル樹脂としては、ジオール（1 1）とジカルボン酸（1 3）の重縮合物、ポリラクトン（ ϵ -カプロラクトンの開環重合物等）等が挙げらる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール（ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等）とエピクロルヒドリンとの付加縮合物等が挙げられる。

ウレタン樹脂としては、ジオール（1 1）とポリイソシアネート（1 5）の重付加物、及びエステル樹脂とポリイソシアネート（1 5）の重付加物等が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

エステル樹脂、エポキシ樹脂又はウレタン樹脂等に反応性基を含有させる方法としては、特に制限はなく、例えば、以下の〔1〕及び〔2〕の方法が適用できる。

〔1〕エステル樹脂、エポキシ樹脂又はウレタン樹脂等を構成する構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分の反応性基を残存させる方法。

30

〔2〕エステル樹脂、エポキシ樹脂又はウレタン樹脂等を構成する構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分の官能基を残存させ、更に残存した官能基と反応可能な官能基（反応性基）を含有する化合物を反応させる方法。

【 0 1 1 0 】

〔1〕の方法では、水酸基含有エステル樹脂プレポリマー、カルボキシル基含有エステル樹脂プレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するエステル樹脂プレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ウレタン樹脂プレポリマー及びイソシアネート基含有ウレタン樹脂プレポリマー等が得られる。

40

【 0 1 1 1 】

〔1〕の方法において、各構成成分の比率を例示すると、例えば、水酸基含有エステル樹脂プレポリマーの場合、アルコール成分（ジオール（1 1）及びポリオール（1 2）等）とカルボン酸成分（ジカルボン酸（1 3）及びポリカルボン酸（1 4）等）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、2／1～1／1が好ましく、更に好ましくは1.5／1～1／1、特に好ましくは1.3／1～1.02／1である。

カルボキシル基含有エステル樹脂プレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するエステル樹脂プレポリマー、水酸基含有ウレタン樹脂プレポリマー及びイソシアネート基含有ウレタン樹脂プレポリマー等についても、構成成分の組成が変わるだけで好ましい比率は

50

同様である。

【0112】

〔2〕の方法では、〔1〕の方法で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物を反応させることで酸無水物からなる基を含有するプレポリマーが得られる。

【0113】

〔2〕の方法において、反応性基を有する化合物の使用量を例示すると、例えば、水酸基含有エステル樹脂にポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有エステル樹脂プレポリマーを得る場合、水酸基含有エステル樹脂とポリイソシアネートとの比率は、イソシアネート基 $[NCO]$ と水酸基 $[OH]$ の当量比 $[NCO]/[OH]$ として、 $5/1 \sim 1/1$ が好ましく、更に好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、特に好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。

他のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで好ましい比率は同様である。

【0114】

反応性基含有プレポリマー(a01)中に含有する反応性基の1分子当たり平均数は、 $1 \sim 3$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.8 \sim 2.5$ 個である。この範囲であると、硬化剤(a02)と反応させて得られる樹脂(a)の機械的強度が高くなりやすい。

【0115】

反応性基含有プレポリマー(a01)の M_n は、 $500 \sim 30,000$ が好ましい。上限は、更に好ましくは $20,000$ 、特に好ましくは $10,000$ であり、下限は、更に好ましくは $1,000$ 、特に好ましくは $2,000$ である。

反応性基含有プレポリマー(a01)の M_w は、 $1,000 \sim 50,000$ が好ましい。上限は、更に好ましくは $40,000$ 、特に好ましくは $20,000$ であり、下限は、更に好ましくは $2,000$ 、特に好ましくは $4,000$ である。

【0116】

活性水素基含有化合物(a021)としては、上記に例示した、水、ジオール(11)、 $3 \sim 6$ 価又はそれ以上のポリオール(12)、ジカルボン酸(13)、 $3 \sim 4$ 価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)及びポリチオール(17)等の他に、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン、及び脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリオール等が挙げられる。

【0117】

脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンとしては、ポリアミン(16)と炭素数 $3 \sim 8$ のケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)との脱水反応により得られるケチミン化合物、ポリアミン(16)と炭素数 $2 \sim 8$ のアルデヒド化合物(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)との脱水反応により得られるアルジミン化合物、並びにポリアミン(16)と炭素数 $3 \sim 8$ のケトン又は炭素数 $2 \sim 8$ のアルデヒドとからなるエナミン化合物又はオキサゾリジン化合物等が挙げられる。

【0118】

これらのうち、ブロック化されていてもよいポリアミン、ブロック化されていてもよいポリオール、及び水が好ましく、更に好ましくはブロック化されていてもよいポリアミン及び水、特に好ましくはポリアミン、ケチミン化合物及び水、最も好ましくは4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びこれらとケトンから得られるケチミン化合物、並びに水である。

【0119】

10

20

30

40

50

樹脂粒子(A)を製造するする際に、活性水素基含有化合物(a021)と共に反応停止剤(a02s)を用いることができる。反応停止剤を(a021)と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子(A)を構成する樹脂(a)の分子量の調整が行いやすい。

【0120】

反応停止剤(a02s)としては、炭素数1~40のモノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等)；炭素数3~40のモノアミンをブロックしたもの(ケチミン化合物等)；炭素数1~40のモノオール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール及びフェノール等)；炭素数2~40のモノメルカプタン(ブチルメルカプタン及びラウリルメルカプタン等)；炭素数5~40のモノイソシアネート(ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等)；炭素数2~40のモノエポキシド(ブチルグリシジルエーテル等)等が挙げられる。

10

【0121】

上記の組合せ〔2〕(活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー(a012)と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤(a022)という組合せ。)において、反応性基含有プレポリマー(a01)が有する活性水素含有基としては、アミノ基、水酸基(アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基)、メルカプト基、カルボキシル基及びこれらが脱離可能な化合物(ケトン及びアルデヒド等)でブロック化された有機基(ケチミン含有基、アルジミン含有基、オキサゾリジン含有基、エナミン含有基、アセタール含有基、ケタール含有基、チオアセタール含有基及びチオケタール含有基等)等が挙げられる。

20

これらのうち、アミノ基、水酸基及びこれらの基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基が好ましく、更に好ましくは水酸基である。

【0122】

活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤(a022)としては、ポリイソシアネート(15)、ポリエポキシド(18)、ジカルボン酸(13)、ポリカルボン酸(14)、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物及び酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

これらのうち、ポリイソシアネート及びポリエポキシドが好ましく、更に好ましくはポリイソシアネートである。

30

【0123】

酸無水物からなる基を2個以上有する化合物としては、ピロメリット酸無水物及びポリ無水マレイン酸(共)重合体等が挙げられる。

酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物としては、ジカルボン酸(13)又はポリカルボン酸(14)の酸ハライド(酸クロライド、酸ブロマイド及び酸アイオダイド等)等が挙げられる。

樹脂粒子(A)を製造するする際に、必要により、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤(a022)と共に反応停止剤(a02s)を用いることができる。反応停止剤を(a022)と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子(A)を構成する樹脂(a)の分子量の調整が行いやすい。

40

【0124】

硬化剤(a02)の使用量は、反応性基含有プレポリマー(a01)中の反応性基の当量[a01]と、硬化剤(a02)中の活性水素含有基の当量[a02]との比[a01]/[a02]として、1/2~2/1が好ましく、更に好ましくは1.5/1~1/1.5、特に好ましくは1.2/1~1/1.2である。

尚、硬化剤(a02)が水である場合、水は2価の活性水素含有基を有する化合物として取り扱う。

【0125】

反応性基含有プレポリマー(a01)と硬化剤(a02)との反応時間は、プレポリマー(a01)の有する反応性基の種類と硬化剤(a02)との組み合わせによる反応性等

50

により選択されるが、10分～40時間が好ましく、更に好ましくは30分～24時間、特に好ましくは30分～8時間である。

また、これらの反応温度は、0～150 が好ましく、更に好ましくは50～120 である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートと活性水素化合物の反応の場合には、ジブチルチンラウレート及びジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【0126】

樹脂粒子(A)を含有する水性分散体を得るための前記〔1〕～〔4〕の方法における乳化剤及び分散剤としては、公知の界面活性剤(k)及び合成高分子分散剤(h)等を使用することができる。

10

界面活性剤(k)を使用する場合、この使用量は、(a)、(a0)、及びフィラー(b)の質量に基づいて、0.0001～50%が好ましく、更に好ましくは0.0005～0.4%、特に好ましくは0.001～0.3%である。

【0127】

合成高分子分散剤(h)を使用する場合、この使用量は、(a)及び(a0)、フィラー(b)及びの質量に基づいて、0.005～0.6%が好ましく、更に好ましくは0.01～0.4%、特に好ましくは0.02～0.3%である。

【0128】

界面活性剤(k)としては、アニオン界面活性剤(k-1)、カチオン界面活性剤(k-2)、両性界面活性剤(k-3)及び非イオン界面活性剤(k-4)等が用いられる。尚、界面活性剤(k)は2種以上の界面活性剤を併用することができる。尚、以下に例示するものの他、国際公開WO03/037964号公報に記載のものも使用できる。

20

【0129】

アニオン界面活性剤(k-1)としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が用いられる。

【0130】

カルボン酸又はこの塩としては、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸又はその塩が使用でき、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸及びリシノール酸並びにヤシ油、パーム核油、米ぬか油及び牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物等が挙げられる。

30

この塩としては、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩(モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等)などの塩があげられる。

【0131】

硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩(炭素数8～18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩)、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩(炭素数8～18の脂肪族アルコールのEO又はPO1～10モル付加物の硫酸エステル塩)、硫酸化油(炭素数12～50の天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの)、硫酸化脂肪酸エステル(不飽和脂肪酸(炭素数6～40)の低級アルコール(炭素数1～8)エステルを硫酸化して中和したもの)及び硫酸化オレフィン(炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの)等が使用できる。

40

塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩(モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等)等が挙げられる。

【0132】

高級アルコール硫酸エステル塩としては、例えば、オクチルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラ触媒を用いて合成されたアルコール(例えば、商品名: ALFOL 1214; CONDEA社製)の硫酸エステル塩及びオキシ法で合成されたアルコール(例えば、商品名:

50

ドバノール 2 3、2 5、4 5、ダイアドール 1 1 5 - L、1 1 5 H、1 3 5：三菱化学製：、商品名：トリデカノール：協和発酵製、商品名：オキシコール 1 2 1 3、1 2 1 5、1 4 1 5：日産化学製）の硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0 1 3 3】

高級アルキルエーテル硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコール E O 2 モル付加物硫酸エステル塩及びオクチルアルコール E O 3 モル付加物硫酸エステル塩等が挙げられる。

硫酸化油としては、例えば、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂及び羊脂などの硫酸化物の塩等が挙げられる。

硫酸化脂肪酸エステルとしては、例えば、オレイン酸ブチル及びリシノレイン酸ブチル等の硫酸化物の塩等が挙げられる。

硫酸化オレフィンとしては、例えば、商品名：ティーボール（シェル社製）等が挙げられる。

【0 1 3 4】

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ～ 1 6 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数 8 ～ 1 6 の脂肪族アルコールの E O 又は P O 1 ～ 1 0 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩等が使用できる。

【0 1 3 5】

脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩等が挙げられる。

【0 1 3 6】

脂肪族アルコールの E O 1 ～ 1 0 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコール E O 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコール E O 4 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩及びドバノール 2 3 E O 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

【0 1 3 7】

スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α - オレフィンスルホン酸塩、イゲボン T 型及びその他芳香環含有化合物のスルホン酸塩等が使用できる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

【0 1 3 8】

アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

スルホコハク酸ジエステル塩としては、例えば、スルホコハク酸ジ - 2 - エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。

芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸塩及びスチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

【0 1 3 9】

リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコール E O 付加物リン酸エステル塩等が使用できる。

高級アルコールリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩及びラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等が挙げられる。

高級アルコール E O 付加物リン酸エステル塩としては、例えば、オレイルアルコール E O 5 モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

【0 1 4 0】

カチオン界面活性剤（k - 2）としては、第 4 級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミ

10

20

30

40

50

ン塩型界面活性剤等が使用できる。

第4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、炭素数3～40の3級アミンと4級化剤（例えば、メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド及びジメチル硫酸などのアルキル化剤並びにEOなど）との反応等で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド及びステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

【0141】

アミン塩型界面活性剤としては、1～3級アミンを無機酸（例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸、リン酸及び過塩素酸など）又は有機酸（酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、炭素数2～24のアルキルリン酸、リンゴ酸及びクエン酸など）で中和すること等により得られる。

第1級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数8～40の脂肪族高級アミン（例えば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、硬化牛脂アミン及び、ロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩又は有機酸塩及び低級アミン（炭素数2～6）の高級脂肪酸（炭素数8～40、ステアリン酸、オレイン酸など）塩などが挙げられる。

【0142】

第2級アミン塩型界面活性剤としては、例えば炭素数4～40の脂肪族アミンのEO付加物などの無機酸塩又は有機酸塩が挙げられる。

また、第3級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数4～40の脂肪族アミン（例えば、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど）、脂肪族アミン（炭素数2～40）のEO（2モル以上）付加物、炭素数6～40の脂環式アミン（例えば、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン及び1,8-ジアザビスクロ（5,4,0）-7-ウンデセンなど）、炭素数5～30の含窒素ヘテロ環芳香族アミン（例えば、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール及び4,4'-ジピリジルなど）の無機酸塩又は有機酸塩及びトリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミンの無機酸塩又は有機酸塩などが挙げられる。

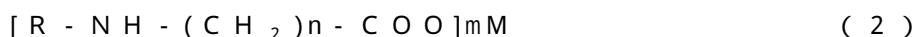
【0143】

両性界面活性剤（k-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及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。

【0144】

カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤及びイミダゾリン型両性界面活性剤などが用いられる。アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤であり、例えば、一般式（2）で示される化合物等が挙げられる。

【0145】



[式中、Rは1価の炭化水素基；nは1又は2；mは1又は2；Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカノールアミンカチオンなどである。]

【0146】

一般式（2）で表される両面活性剤としては、例えば、アルキル（炭素数6～40）アミノプロピオン酸型両性界面活性剤（ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど）；アルキル（炭素数4～24）アミノ酢酸型両性界面活性剤（ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど）などが挙げられる。

【 0 1 4 7 】

ベタイン型両性界面活性剤は、分子内に第 4 級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、アルキル（炭素数 6 ~ 40）ジメチルベタイン（ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなど）、炭素数 6 ~ 40 のアミドベタイン（ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルベタインなど）、アルキル（炭素数 6 ~ 40）ジヒドロキシアルキル（炭素数 6 ~ 40）ベタイン（ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど）などが挙げられる。

【 0 1 4 8 】

イミダゾリン型両性界面活性剤としては、イミダゾリン環を有するカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、2 - ウンデシル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

10

【 0 1 4 9 】

その他の両性界面活性剤として、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルホタウリンなどのスルホベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

【 0 1 5 0 】

非イオン界面活性剤（k - 4）としては、AO付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコ - ル型非イオン界面活性剤などが使用できる。

20

AO付加型非イオン界面活性剤は、炭素数 8 ~ 40 の高級アルコ - ル、炭素数 8 ~ 40 の高級脂肪酸又は炭素数 8 ~ 40 のアルキルアミン等に直接 AO（炭素数 2 ~ 20）を付加させるか、グリコ - ルに AO を付加させて得られるポリアルキレングリコ - ルに高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコ - ルに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物に AO を付加させるか、高級脂肪酸アミドに AO を付加させることにより得られる。

【 0 1 5 1 】

AOとしては、たとえばEO、PO及びBOが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、EO及びEOとPOのランダム又はブロック付加物である。

30

AOの付加モル数としては10 ~ 50モルが好ましく、該AOのうち50 ~ 100%がEOであるものが好ましい。

【 0 1 5 2 】

AO付加型非イオン界面活性剤としては、例えば、オキシアルキレンアルキルエ - テル（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、アルキルの炭素数 8 ~ 40）（例えば、オクチルアルコールEO20モル付加物、ステアリルアルコールEO10モル付加物、オレイルアルコールEO5モル付加物、ラウリルアルコールEO10モルPO20モルブロック付加物など）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、高級脂肪酸の炭素数 8 ~ 40）（例えば、ステアリル酸EO10モル付加物、ラウリル酸EO10モル付加物など）；ポリオキシアルキレン多価アルコ - ル高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、多価アルコールの炭素数 3 ~ 40、高級脂肪酸の炭素数 8 ~ 40）（例えば、ポリエチレングリコール（重合度 20）のラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコール（重合度 20）のオレイン酸ジエステルなど）；ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、アルキルの炭素数 8 ~ 40）（例えば、ノニルフェノールEO4モル付加物、ビスフェノールA・EO10モル付加物、ステレン化フェノールEO20モル付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエ - テル（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、アルキルの炭素数 8 ~ 40）及び（例えば、ラウリルアミンEO10モル付加物、ステアリルアミンEO10モル付加物など）；ポリオキシアルキレンアルカノ - ルアミド（アルキレンの炭素数 2 ~ 24、アミド（アシル部分）

40

50

の炭素数 8 ~ 24) (例えば、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドの EO 20 モル付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドの EO 10 モル付加物など) が挙げられる。

【0153】

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル AO 付加物、多価アルコールアルキルエーテル及び多価アルコールアルキルエーテル AO 付加物等が使用できる。多価アルコールの炭素数としては 3 ~ 24、脂肪酸の炭素数としては 8 ~ 40、AO の炭素数としては 2 ~ 24 である。

【0154】

多価アルコール脂肪酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジオレート及びショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

10

【0155】

多価アルコール脂肪酸エステル AO 付加物としては、例えば、エチレングリコールモノオレート EO 10 モル付加物、エチレングリコールモノステアレート EO 20 モル付加物、トリメチロールプロパンモノステアレート EO 20 モル PO 10 モルランダム付加物、ソルビタンモノラウレート EO 10 モル付加物、ソルビタンジステアレート EO 20 モル付加物及びソルビタンジラウレート EO 12 モル PO 24 モルランダム付加物などが挙げられる。

【0156】

多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド及びラウリルグリコシドなどが挙げられる。

20

【0157】

多価アルコールアルキルエーテル AO 付加物としては、例えば、ソルビタンモノステアリルエーテル EO 10 モル付加物、メチルグリコシド EO 20 モル PO 10 モルランダム付加物及びステアリルグリコシド EO 20 モル PO 20 モルランダム付加物などが挙げられる。

【0158】

合成高分子分散剤 (h) としては、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及び水溶性ウレタン樹脂 (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

【0159】

樹脂粒子 (A) を含有する水性分散体を得るための前記 [1] ~ [4] の方法において、[3] または、[2] と [3] を組み合わせ、(a) のデッドポリマーの少なくとも一部として有機微粒子 (A2) を用いる方法、すなわち水性媒体 (W) 中に樹脂微粒子 (A2) を分散安定化剤として添加し、(W) 中で必要により (a0) の反応を行う方法により、シャープな粒度分布を有する該 (A) を得ることができる。すなわち、樹脂 (a2) からなる樹脂微粒子 (A2) の水性分散液中に、樹脂 (a) 若しくはその溶剤溶液又は樹脂 (a) の前駆体 (a0) 若しくはその溶剤溶液を分散させて、必要により前駆体 (a0) の反応を行い、樹脂粒子 (A) が形成される際に、樹脂微粒子 (A2) をより大きい粒子径を有する樹脂粒子 (A1) の表面に吸着させることで、水中油型分散液 (D1) 中で、樹脂粒子 (A1) あるいは油滴 (A0) 同士が合一するのを防ぎ、また、高剪断条件下で樹脂粒子 (A) が分裂され難くする。これにより、樹脂粒子 (A) の粒径を一定の値に収斂させ、粒径の均一性を高める効果を発揮する。

40

そのため、樹脂微粒子 (A2) としては、分散する際の温度において、剪断により破壊されない程度の強度を有すること、水に溶解したり、膨潤したりしにくいこと、樹脂 (a) 若しくはその溶剤溶液又は樹脂 (a) の前駆体 (a0) 若しくはその溶剤溶液に溶解したり、膨潤したりしにくいことが好ましい特性としてあげられる。

【0160】

50

(A2)を構成する樹脂(a2)としては、例えば、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、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、セルロース及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0161】

樹脂(a2)を樹脂微粒子(A2)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、樹脂微粒子(A2)の水性分散液を製造する方法

10

〔2〕エステル樹脂、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樹脂微粒子(A2)の水性分散液を製造する方法

〔3〕エステル樹脂、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良い)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化し、加熱したり、硬化剤を加えて硬化させる方法

〔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良い)により作成した樹脂を機械回転式またジェット式等の微粉砕機を用いて粉砕し、次いで、分級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

20

〔5〕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良い)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(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良い)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

30

〔7〕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良い)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

〔8〕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良い)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

〔1〕～〔8〕において使用される分散剤および乳化剤は、樹脂粒子(A)製造法で使用される上述の界面活性剤(k)を使用することができる。

40

【0162】

樹脂微粒子(A2)の粒径は、通常、樹脂粒子(A1)の粒径よりも小さくなり、粒径均一性の観点から、粒径比[樹脂微粒子(A2)の体積平均粒径]/[樹脂粒子(A1)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(A2)が(A1)の表面に効率よく吸着しないため、得られる樹脂粒子(A)の粒度分布が広がる傾向がある。

【0163】

樹脂微粒子(A2)の体積平均粒径は、所望の粒径の樹脂粒子(A)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の樹脂粒子(A)を得たい場合には、好ましくは0.0005～0.3μm、特

50

に好ましくは $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲、 $10 \mu\text{m}$ の樹脂粒子(A)を得た場合には、好ましくは $0.005 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ の粒子(A)を得たい場合には、好ましくは $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0164】

樹脂粒子(A)の粒径均一性、粉体流動性、保存安定性等の観点からは、樹脂粒子(A1)の表面の5%以上が樹脂微粒子(A2)で覆われているのが好ましく、(A1)の表面の30%以上が(A2)で覆われているのが更に好ましい。なお、表面被覆率は、走査電子顕微鏡(SEM)で得られる像の画像解析から下式に基づいて求めることができる。

表面被覆率(%) = [樹脂微粒子(A2)に覆われている部分の面積 / 樹脂微粒子(A2)に覆われている部分の面積 + 樹脂粒子(A1)が露出している部分の面積] $\times 100$

【0165】

樹脂粒子(A)を含有する水性分散体を得るための前記〔1〕～〔4〕の方法における溶剤(s)としては、芳香族炭化水素溶剤(例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びテトラリン等)；脂肪族又は脂環式炭化水素溶剤(例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット及びシクロヘキサン等)；ハロゲン溶剤(例えば、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及びパークロロエチレンなど)；エステル又はエステルエーテル溶剤(例えば、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及びエチルセロソルブアセテートなど)；エーテル溶剤(例えば、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、ブチルセロソルブ及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなど)；ケトン溶剤(例えば、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-ブチルケトン及びシクロヘキサノンなど)；アルコール溶剤(例えば、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ル及びベンジルアルコールなど)；アミド溶剤(例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドなど)；スルホキシド溶剤(例えば、ジメチルスルホキシドなど)；複素環式化合物溶剤(例えば、N-メチルピロリドンなど)；及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。

【0166】

(s)の水への溶解性は80%以下が好ましく、更に好ましくは70%以下、特に好ましくは50%以下である。上記の範囲にあると樹脂粒子(A)の形成時に瞬間的に(s)が水相へ抽出されることがないため、水中油型分散液(D1)中で、油滴(A0)中に、(b)の少なくとも一部(b*)の濃度が高くなった集積層(S0)が形成されやすい。

また(s)の沸点は、脱溶剤の際の除去容易性の観点から、120以下のものが好ましく、更に好ましくは100以下、特に好ましくは40～80である。

【0167】

樹脂(a)100質量部(以下部は質量部を意味する。)に対する水性媒体の使用量は、50～2000部が好ましく、更に好ましくは100～1000部、特に好ましくは100～500部である。この範囲未満では(a)の分散状態が悪くなる傾向があり、この範囲を超えると経済的に好ましくない傾向がある。

【0168】

尚、水性媒体としては、水を必須構成成分とする液体であれば制限なく使用でき、水、溶剤の水溶液、界面活性剤(k)の水溶液、合成高分子分散剤(h)の水溶液及びこれらの混合物等が用いることができる。

溶剤としては、例えば、上記の溶剤(s)のうち、エステル又はエステルエーテル溶剤、エーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤、アミド溶剤、スルホキシド溶剤、複素環式化合物溶剤及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。

溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、水性媒体の質量に基づいて、1～80%が好ましい。上限は、更に好ましくは70%、特に好ましくは30%であり、下限は、更に好ま

10

20

30

40

50

しくは2%、特に好ましくは5%である。

【0169】

界面活性剤(k)を使用する場合、この含有量は、水性媒体の質量に基づいて、0.001~0.3%が好ましく、更に好ましくは0.005~0.2%、特に好ましくは0.01~0.15%である。

【0170】

合成高分子分散剤(h)を使用する場合、この含有量は、水性媒体の質量に基づいて、0.0001~0.2%が好ましく、更に好ましくは0.0002~0.15%、特に好ましくは0.0005~0.1%である。

【0171】

樹脂(a)及び/又は前駆体(a0)を水性媒体に分散させる際、(a)及び(a0)は液体であることが好ましい。樹脂(a)及び(a0)が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体の状態で分散させたり、(a)及び(a0)を前記溶剤(s)に溶解させた溶液を用いてもよい。

溶剤(s)を使用する場合、樹脂(a)及び前駆体(a0)の種類等によって異なるが、(a)又は(a0)とのSP値の差が3以下である溶剤が好ましい。

尚、上記及び以下において融点は、DSCにより測定されるものである(昇温速度20/分)。

【0172】

樹脂(a)、前駆体(a0)及びこれらの溶剤溶液の粘度は、25において、10~5万mPa・sが好ましく、更に好ましくは100~3万mPa・s、特に好ましくは200~2万mPa・sである。この範囲であれば、樹脂粒子(A)表面に凹凸を形成することが容易である。

【0173】

樹脂(a)及び/又は前駆体(a0)を水性媒体に分散させる際の温度は、0~150が好ましく、更に好ましくは5~98、特に好ましくは10~60である。尚、100を超える場合は加圧下での温度を示す。

【0174】

樹脂(a)及び/若しくは樹脂の前駆体(a0)、フィラー(b)並びに、又はこれらの溶剤溶液を水性媒体中に分散させる際の分散装置は、特に限定されず、例えば、ホモジナイザー(IKA社製)、ポリトロン(キネマティカ社製)、TKオートホモミキサー(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(在原製作所社製)、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサー(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)、APV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、APVガウリン、ホモジナイザー、TKオートホモミキサー、エバラマイルダー、TKフィルミックス及びTKパイプラインホモミキサーである。

【0175】

本発明において、該(A)に該(S)を形成させるためには、フィラー(b)が内部から(A0)表面へ拡散する必要があるため、(b)の拡散係数を高めるために、(b)の少なくとも一部は(A0)中に細かく分散しているのが好ましい。フィラー(b)の少なくとも一部の分散方法は特に限定されず、公知の方法が適用でき、例えば以下の〔1〕~〔6〕及びこれらを組合せた方法等が適用できる。

【0176】

〔1〕樹脂(a)、フィラー(b)を、必要に応じ溶剤(s)及び/又は分散剤の存在下で混練機により溶融混練し、(a)中に(b)が分散したマスターバッチ(m)を得、

10

20

30

40

50

これを溶剤（s）中に分散する方法。

〔2〕フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）、及び／又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（s）中に溶解あるいは懸濁した後、冷却晶析、溶剤晶析等により液中に析出させる方法。

〔3〕フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）、及び／又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（s）中に溶解あるいは懸濁し、スプレードライ等により気相中に析出させた後、溶剤（s）中に混合し分散させる方法。

〔4〕フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）及び／又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（s）中に溶解あるいは懸濁した後、分散機により機械的に湿式粉碎、あるいは解砕させる方法。

〔5〕溶剤（s）中で合成した（b）を添加・混合する方法。

〔6〕水中に分散しているフィラー（b）を、表面処理剤（d）を添加して湿式処理を行った後、溶剤置換したオルガノゾルを分散液（D0）中に添加・混合する方法。

【0177】

上記〔1〕の方法において使用される混練機としては、ロールミル、万能混合機等のバッチ式混練機、一軸あるいは二軸の押出混練機、二本ロール、三本ロール等の連続式混練機が挙げられる。

【0178】

上記〔2〕の例としては、フィラー（b）を溶剤中に加熱溶解した後、冷却してフィラー（b）の粒子を晶析させる方法、あるいはフィラー（b）を良溶媒中に溶解した後、貧溶媒中に添加してフィラー（b）の粒子を晶析させる方法が挙げられる。これらの方法においては、攪拌反応器、万能混合器等によりバッチ操作を行ってもよく、またAPVガウリン、ナノマイザー、高圧ホモジナイザー等、樹脂粒子（A）を含有する水性分散体を得るために使用される上記高圧乳化機により連続操作を行ってもよい。

【0179】

上記〔3〕の例としては、フィラー（b）を溶剤中に加熱溶解した後、スプレードライ等により気相中にフィラー（b）の粒子を晶析させた後、上記〔2〕の方法で例示した分散機等により溶剤（s）中に分散する方法が挙げられる。

【0180】

上記〔4〕で使用する分散機としては、樹脂粒子（A）を含有する水性分散体を得るために使用される前記乳化機に加えて、ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）、ウルトラビスコムル（アイメックス社製）、ピュアミル（浅田鉄工社製）等のメディア分散機（ビーズミル）を使用することができる。これらのうち好ましいものはフィラー（b）の粉碎性・解砕性の観点から、キャピトロン、エバラマイルダー、コロイドミル、ダイノミル、ウルトラビスコムル及びピュアミルである。

【0181】

上記〔5〕の例としては、溶剤中において分散重合法、あるいは沈殿重合法により合成された有機微粒子をフィラー（b）として添加する方法が挙げられる。

上記〔6〕の、湿式法により合成された（b）のオルガノゾルの例としては、水熱合成法、ゾル-ゲル法等により合成された金属酸化物のハイドロゲルや、乳化重合、シード重合、懸濁重合等により得られた有機微粒子の分散液を、上記表面処理剤（d）により疎水化処理し、水を溶剤（s）（好ましくは、メチルエチルケトン、酢酸エチル等）に置換する方法が挙げられる。上記方法による市販のオルガノゾル（例えば日産化学工業製のオルガノシリカゾル〔MEK-ST、MEK-ST-UP等〕等）が挙げられる。）を使用することもできる。

分散安定性の観点から、特に上記〔1〕、〔4〕、〔5〕及び〔6〕の方法が好ましい。

【0182】

該（D）における、（s）の含量は、20～80％が好ましく、更に好ましくは30～75％、特に好ましくは40～70％である。該（A）の形状を変形させるためには、該

10

20

30

40

50

(A) が体積収縮する必要がある、(s) の含量は少なくとも 20 % 以上であるのが好ましい。

【0183】

脱溶剤方法は特に限定されず、公知の方法が適用でき、例えば以下の〔1〕～〔3〕及びこれらを組合せた方法等が適用できる。

〔1〕一般的な攪拌脱溶剤槽やフィルムエバポレータ等において、加熱及び/又は減圧により脱溶剤する方法。

〔2〕液面、あるいは液中においてエアブローして脱溶剤する方法。

〔3〕該(D)と該(W)の懸濁液を水で希釈し、(s)を水連続相中に抽出する方法。

〔1〕の方法で、加熱する際の温度は、樹脂(a)が結晶性であれば融点(T_m)以下、また樹脂(a)が非晶性であればガラス転移温度(T_g)以下であることが好ましく、通常T_mあるいはT_gの5 以下が好ましく、より好ましくは10 以下、特に好ましくは20 以下である。減圧する際の減圧度(ゲージ圧)は、-0.03 MPa 以下が好ましく、より好ましくは-0.05 MPa 以下である。

〔3〕の方法は、溶剤(s)が水に対する溶解性を有する場合に、好ましい方法である。一般的には、〔1〕の方法が好ましい。

【0184】

脱溶剤速度が大きいと、樹脂粒子(A)表面の溶剤が急速に脱溶剤されることにより該(A)内部と表面の粘度差が大きくなるため、樹脂粒子(A)表面の凹凸傾向が顕著になり、形状係数(SF-2)が大きくなる。したがって脱溶剤速度が大きい方法を選択することにより、該(b)の添加量を低減することができる。

【0185】

樹脂粒子(A)を含有する水性分散体から水性媒体を除去する方法としては、以下の〔1〕～〔3〕及びこれらの組合せの方法等が適用できる。

〔1〕水性分散体を減圧下又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及び/又はフィルタープレスなどにより固液分離し、必要に応じて水等を加え固液分離を繰り返した後、得られた固体を乾燥する方法。

〔3〕水性分散体を凍結させて乾燥させる方法(いわゆる凍結乾燥)。

【0186】

上記〔1〕及び〔2〕の方法において、乾燥機としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機及び循風乾燥機等公知の設備を用いて行うことができる。

また、必要に応じ、風力分級器又はふるい等を用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0187】

本発明の樹脂粒子(A)は、体積平均粒径が3～10 μmであり、且つ表面近傍に0.01 μm以上、(A)内接円半径の1/2以下の厚みを有するフィラー(b*)の外殻層(S)を有しており、更に形状係数(SF-2)が110～300である。これにより、ブレードクリーニング性、低温定着性、耐ホットオフセット性が良好なトナーが得られる。

【実施例】

【0188】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0189】

<製造例1>

攪拌装置及び脱水装置のついた反応容器に、ビスフェノールA・EO2モル付加物218部、ビスフェノールA・PO3モル付加物537部、テレフタル酸213部、アジピン酸47部、ジブチルチンオキサイド2部を投入し、常圧、230 で5時間脱水反応を行った後、3 mmHgの減圧下で5時間脱水反応を行った。更に180 に冷却し、無水トリメリット酸43部を投入し、常圧で2時間反応を行い、[エステル樹脂1]を得た。[エステル樹脂1]はT_g44、数平均分子量2700、重量平均分子量6500、酸価

25であった。

【0190】

<製造例2>

攪拌装置及び脱水装置のついた反応容器に、ビスフェノールA・EO2モル付加物681部、ビスフェノールA・PO2モル付加物81部、テレフタル酸275部、アジピン酸7部、無水トリメリット酸22部、ジブチルチンオキサイド2部を投入し、常圧、230で5時間脱水反応を行った後、3mmHgの減圧下で5時間脱水反応を行い、[エステル樹脂2]を得た。[エステル樹脂2]はTg54、数平均分子量2200、重量平均分子量9500、酸価0.8、水酸基価53であった。

【0191】

<製造例3>

オートクレーブに、製造例2で得られた[エステル樹脂2]407部、IPDI108部、酢酸エチル485部を投入し、密閉状態で100、5時間反応を行い、分子末端にイソシアネート基を有する[プレポリマー溶液1]を得た。[プレポリマー溶液1]のNCO含量は1.7%であった。

【0192】

<製造例4>

攪拌機、脱溶剤装置、及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン50部とメチルエチルケトン300部を投入し、50で5時間反応を行った後、脱溶剤してケチミン化合物である[硬化剤1]を得た。[硬化剤1]の全アミン価は415であった。

【0193】

<製造例5>

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物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)11部、スチレン139部、メタクリル酸138部、アクリル酸ブチル184部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75まで昇温し5時間反応させた。更に、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75で5時間熟成してビニル樹脂(スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸EO付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液]を得た。[微粒子分散液1]をLA-920で測定した体積平均粒径は、0.15μmであった。

【0194】

<製造例6>

攪拌棒をセットした容器に、水955部、製造例5により得られた[微粒子分散液1]15部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液(エレミノールMON7、三洋化成工業製)30部を投入し、乳白色の液体[水相1]を得た。

【0195】

<製造例7>

上記<製造例6>において、[微粒子分散液1]15部を入れない以外は、同様にして[水相2]を得た。

【0196】

<比較製造例1>

製造例1で得られた[エステル樹脂1]300部、銅フタロシアニン15:3(C.I. Pigment Blue 15:3)(平均一次粒子径25nm)を500部、エステル系顔料分散剤(ソルスパーズ24000SC、アビシア製)150部、フタロシアニン顔料誘導体(ソルスパーズ5000、アビシア製)50部をヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出混練機で混練し、[マスターバッチ1]を得た。

【0197】

<製造例8>

製造例1で得られた[エステル樹脂1]150部、疎水性シリカ(アエロジルR974

10

20

30

40

50

、平均一次粒子径 12 nm、日本アエロジル製) 50 部、ビス(2 - モルホリノエチル) エーテル 5 部、酢酸エチル 478 部を攪拌混合槽で混合した後、ウルトラビスコミル(アイメックス製)で湿式分散し、[シリカ分散液 1]を得た。

【0198】

<製造例 9>

攪拌棒および温度計をセットした反応容器にカルナバワックス 50 部、[エステル樹脂 1] 150 部、酢酸エチル 470 部を添加し、70 に加熱してカルナバワックスを溶解した後、30 に冷却してワックスを晶析させ、[ワックス分散液 1]を得た。更に[ワックス分散液 1]をウルトラビスコミル(アイメックス製)で湿式分散し、[ワックス分散液 2]を得た。[ワックス分散液 2]の固形分濃度は 30 %であった。

10

【0199】

<製造例 10>

攪拌棒および温度計をセットしたオートクレーブに、キシレン 24 部を投入し、メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリル酸 2 - エチルヘキシル(25 重量%/33 重量%/40 重量%/2 重量%)の混合モノマー 2,000 部と重合触媒 1 部を、170 で 3 時間かけて滴下重合をおこなった。180 まで昇温しながら常圧で脱揮し、180 になったところで減圧に切り替え、2 時間かけて減圧で脱揮をおこない、[ビニル樹脂 1]を得た。[ビニル樹脂 1]の数平均分子量は 10,500、重量平均分子量は 120,000、ガラス転移温度は 65 であった。

20

【0200】

<製造例 11>

製造例 1 で得られた[エステル樹脂 1] 500 部、銅フタロシアニン 15 : 3 (C . I . Pigment Blue 15 : 3) (平均一次粒子径 25 nm) を 500 部をヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出混練機で混練し、[マスターバッチ 2]を得た。

【0201】

<比較製造例 2>

製造例 8 においてビス(2 - モルホリノエチル)エーテルを添加せず、それ以外は製造例 8 と同様にして、[シリカ分散液 2]を得た。

【0202】

<参考例 1>

ビーカー内に[エステル樹脂 1] 291 部、[ワックス分散液 2] 325 部、酢酸エチル 213 部、[プレポリマー溶液 1] 119 部、[硬化剤 1] 13 部、及び[マスターバッチ 1] 39 部を投入して溶解・混合均一化した後、[水相 1] 1500 部を添加し、TK ホモミキサー(特殊機化工業社製)を使用し、回転数 12000 rpm で 25 で 1 分間分散操作を行い、更にフィルムエバポレータで減圧度 - 0.05 MPa (ゲージ圧)、温度 40、回転数 100 rpm の条件で 30 分間脱溶剤し、水性分散体(D1)を得た。

30

(D1) 100 部を遠心分離し、更に水 60 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、35 で 1 時間乾燥して樹脂粒子(P1)を得た。(P1)の特性値を表 1 に示す。

40

【0203】

<実施例 1>

ビーカー内に[エステル樹脂 1] 271 部、[ワックス分散液 2] 330 部、[マスターバッチ 2] 39 部、酢酸エチル 142 部、[プレポリマー 1] 116 部、[硬化剤 1] 13 部、オルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度 20 %、平均一次粒子径 15 nm、日産化学工業製) 86 部を投入して溶解・混合均一化した後、[水相 1] 1500 部を添加し、TK ホモミキサーを使用し、回転数 12000 rpm で 25 で 1 分間分散操作を行い、更にフィルムエバポレータで減圧度 - 0.05 MPa (ゲージ圧)、温度 40、回転数 100 rpm の条件で 30 分間脱溶剤し、水性分散体(D2)を得た。

(D2) 100 部を遠心分離し、更に水 60 部を加えて遠心分離して固液分離する工程

50

を2回繰り返した後、35で1時間乾燥して樹脂粒子(P2)を得た。(P2)の特性値を表1に、SEM画像を図2、TEM画像を図3に示す。シリカのみが表面に集積し、外殻層を形成しており(図3中、粒子輪郭部が濃い色の帯状になっている様子から見て取れる。)、それにより樹脂粒子表面が凹凸に変形している様子(図2中、粒子があたかも「梅干し」状になっている様子から見て取れる。)が観察された。

【0204】

<実施例2>

上記<実施例1>において、MEK-ST-UP86部を、MEK-ST(固形分濃度30%、平均一次粒子径15nm、日産化学工業製)115部に変更し、同様の方法により水性分散体(D3)及び樹脂粒子(P3)を得た。(P3)の特性値を表1に示す。

10

【0205】

<実施例3>

ビーカー内に[エステル樹脂1]223部、[ワックス分散液2]324部、[マスターバッチ2]39部、酢酸エチル54部、[プレポリマー1]114部、[硬化剤1]13部、[シリカ分散液1]231部を投入して溶解・混合均一化した後、[水相1]1500部を添加し、TKホモミキサーを使用し、回転数12000rpmで25で1分間分散操作を行い、更にフィルムエバポレータで減圧度-0.05MPa(ゲージ圧)、温度40、回転数100rpmの条件で30分間脱溶剤し、水性分散体(D4)を得た。

(D4)100部を遠心分離し、更に水60部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35で1時間乾燥して樹脂粒子(P4)を得た。(P4)の特性値を表1に示す。

20

【0206】

<実施例4>

上記<実施例3>において、[エステル樹脂1]を、[ビニル樹脂1]に変更し、同様の方法により水性分散体(D5)及び樹脂粒子(P5)を得た。(P5)の特性値を表1に示す。

【0207】

<比較例1>

実施例1においてオルガノシリカゾルを添加せず、それ以外は実施例1と同様にして、水性分散体(CD1)及び樹脂粒子(CP1)を得た。(CP1)の特性値を表1に、SEM画像を図4に示す。図4から(CP1)は真球状粒子であることがわかる。

30

【0208】

<比較例2>

上記<実施例4>において、[シリカ分散液1]の代わりに[シリカ分散液2]を使用し、同様の方法により水性分散体(CD2)及び樹脂粒子(CP2)を得た。(CP2)の特性値を表1に示す。

【0209】

<比較例3>

参考例1において[マスターバッチ1]の代わりに[マスターバッチ2]を使用し、それ以外は参考例1と同様にして、水性分散体(CD3)及び樹脂粒子(CP3)を得た。(CP3)の特性値を表1に示す。

40

【0210】

上記、参考例、実施例及び比較例において得られた樹脂粒子(P1)~(P5)及び(CP1)~(CP3)について、樹脂粒子100部に対し、疎水性シリカ粒子1部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合し、トナー(T1)~(T5)及び(CT1)~(CT3)を得た。

【0211】

上記により得られたトナー5%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒径が40µmの銅-亜鉛フェライトキャリア95%からなる現像剤を調製し、毎分A4サイズ of 用紙を45枚印刷できるリコー製imagio Neo 450を用いて、連続印刷して下記の基準で

50

評価した。結果を表 1 に示す。

(a) 定着性

転写紙 (リコー製 タイプ 6 2 0 0) にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様にトナー量の調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、オフセットの発生しない温度の最低値及び最高値を測定した。また、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70 % 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

(b) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定し、ブランクとの差が 0 . 0 1 以下のものを○ (良好) 、それを越えるものを× (不良) として評価した。なお評価は、5 0 0 0 枚印刷後に実施した。

【 0 2 1 2 】

【表 1】

	参考例	実施例					比較例		
		1	2	3	4		1	2	3
樹脂粒子 (A)	P1	P2	P3	P4	P5		CP1	CP2	CP3
トナー	T1	T2	T3	T4	T5		CT1	CT2	CT3
フィラー (b*) の種類	C. I. Pigment Blue 15:3	MEK-ST-UP	MEK-ST	Aerosil R974	Aerosil R974		なし	Aerosil R974	C. I. Pigment Blue 15:3
(A) 中の (b*) の含有量 [wt%]	4	3.5	7	3.5	3.5		0	3.5	4
(A) の体積平均粒径 [μm]	4.6	5.3	5.1	5.3	5.5		5.2	5.5	5.4
(A) の Dv/Dn	1.21	1.13	1.15	1.22	1.14		1.11	1.13	1.14
外殻層 (S) の厚み [μm]	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03		0	0	0
(A) の (SF-2)	132	137	136	135	134		102	105	108
(A) の表面中心線平均粗さ [μm]	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1		0	0	0
ブレードクリニグ性	○	○	○	○	○		×	×	×
定着下限温度 [$^{\circ}\text{C}$]	135	140	135	140	150		135	140	135
定着上限温度 [$^{\circ}\text{C}$]	>210	>210	>210	>210	>210		>210	>210	>210

【産業上の利用可能性】

【0213】

10

20

30

40

50

本発明の樹脂粒子は、ブレードクリーニング性、低温定着性、および耐ホットオフセット性に優れており、トナー用樹脂粒子として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0214】

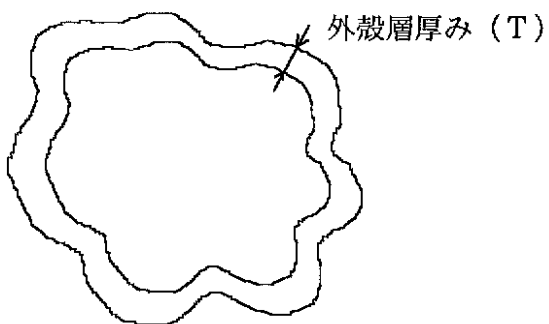
【図1】外殻層厚み（ T ）を有する本発明のトナー用樹脂粒子の断面模式図である。

【図2】実施例1で得られた樹脂粒子のSEM画像である。

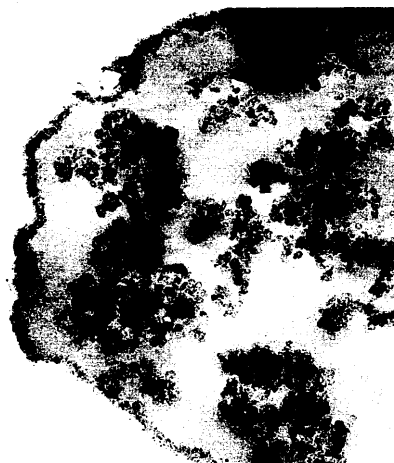
【図3】実施例1で得られた樹脂粒子のTEM画像である。

【図4】比較例1で得られた樹脂粒子のSEM画像である。

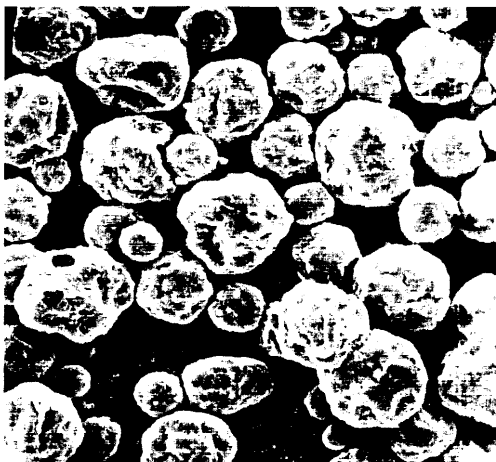
【図1】



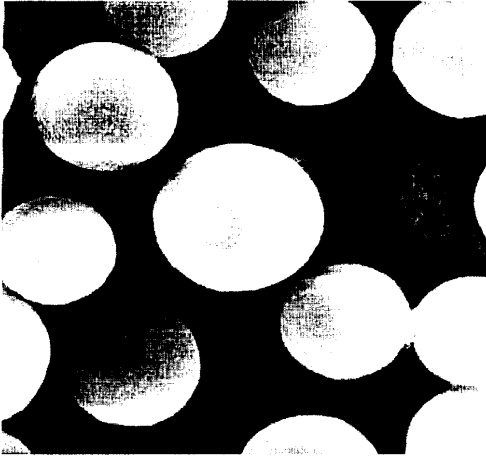
【図3】



【図2】



【図 4】



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 6 8

(72)発明者 野田 英利
京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 八尋 周平
京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 市川 智之
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 望月 賢
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 岩本 康敬
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 杉浦 英樹
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 AB02 AB03 CA02 CA07 CA08 CA15 CA26
CA28 CB07 CB13 EA05 EA07