

(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2015-78352

(P2015-78352A)

(43) 公開日 平成27年4月23日(2015.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J</b> 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 Z	2H500
<b>G03G</b> 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 321	4F070
<b>C08F</b> 2/44 (2006.01)	G03G 9/08 325	4J011
<b>C08F</b> 283/00 (2006.01)	G03G 9/08 384	4J026
<b>C08F</b> 2/18 (2006.01)	G03G 9/08 331	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-185692 (P2014-185692)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成26年9月11日 (2014.9.11)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-189546 (P2013-189546)		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25年9月12日 (2013.9.12)	(72) 発明者	木村 崇一郎
(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
		Fターム(参考)	2H500 AA01 BA07 CA03 CA04 CA06 CA07 CA13 CA14 CA26 EA11B EA13B EA14B EA16B EA34B EA39B EA41B EA42B EA44B 4F070 AA11 AA18 AA30 AA41 AA47 AA52 AA53 AA54 AB11 DA33 DA42 DC14
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子

## (57) 【要約】

【課題】 帯電特性と低温定着性に優れた樹脂粒子を提供する。

【解決手段】 結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)を含有する樹脂粒子(I)であって、結晶性樹脂(A)が下記〔条件1〕～〔条件5〕を満たし、非結晶性樹脂(B)が下記〔条件6〕～〔条件7〕を満たす樹脂粒子。

〔条件1〕 融解熱の最大ピーク温度(TaA): 40～100

〔条件2〕 軟化温度とTaAの比(軟化温度/TaA): 0.8～1.2

〔条件3〕  $G'(TaA+20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa][  $G'(TaA+20) : (TaA+20)$  における貯蔵弾性率 ]〔条件4〕  $G''(TaA+20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa][  $G''(TaA+20) : (TaA+20)$  における損失弾性率 ]〔条件5〕  $(TaA \pm 20)$  の温度範囲内に $\text{Log } G''(X+20) - \text{Log } G''(X) > 2.5$  となる溶融開始温度Xが存在する。[  $G''(X+20) : (X+20)$  における損失弾性率、 $G''(X) : X$  における損失弾性率 ]

〔条件6〕 融解熱の最大ピーク温度(TaB): 35～100

〔条件7〕 芳香族含有率: 25～70重量%

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性樹脂（Ａ）と非結晶性樹脂（Ｂ）を含有する樹脂粒子（Ｉ）であって、結晶性樹脂（Ａ）が下記〔条件１〕～〔条件５〕を満たし、非結晶性樹脂（Ｂ）が下記〔条件６〕～〔条件７〕を満たす樹脂粒子。

〔条件１〕 融解熱の最大ピーク温度（ $T_a A$ ）：４０～１００

〔条件２〕 軟化温度と $T_a A$ の比（軟化温度／ $T_a A$ ）：０．８～１．２

〔条件３〕  $G' (T_a A + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa]  
 $[G' (T_a A + 20) : (T_a A + 20)]$  における貯蔵弾性率]

〔条件４〕  $G'' (T_a A + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa]  
 $[G'' (T_a A + 20) : (T_a A + 20)]$  における損失弾性率]

〔条件５〕 ( $T_a A \pm 20$ ) の温度範囲内に  
 $\text{Log } G'' (X + 20) - \text{Log } G'' (X) > 2.5$  となる溶融開始温度  
 $X$  が存在する。

$[G'' (X + 20) : (X + 20)]$  における損失弾性率、 $G'' (X) :$   
 $X$  における損失弾性率]

〔条件６〕 融解熱の最大ピーク温度（ $T_a B$ ）：３５～１００

〔条件７〕 芳香族含有率：２５～７０重量％

## 【請求項 2】

結晶性樹脂（Ａ）の芳香族含有率と非結晶性樹脂（Ｂ）の芳香族含有率との差（芳香族含有率差）の絶対値が４０～６５重量％である請求項 1 記載の樹脂粒子。

## 【請求項 3】

結晶性樹脂（Ａ）と非結晶性樹脂（Ｂ）の比率（重量比率（Ａ）／（Ｂ））が０．０５以上９．０未満である請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の樹脂粒子。

## 【請求項 4】

樹脂粒子（Ｉ）が、懸濁重合法で得られた樹脂粒子である請求項 1～3 のいずれか記載の樹脂粒子。

## 【請求項 5】

結晶性樹脂（Ａ）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、アクリル樹脂及びそれらの複合樹脂からなる群から選ばれる１種以上である請求項 1～4 のいずれか記載の樹脂粒子。

## 【請求項 6】

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２０００～８００００であり、（Ａ）中の（ｂ）の割合が５０重量％以上である請求項 1～5 のいずれか記載の樹脂粒子。

## 【請求項 7】

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、ポリエーテル樹脂及びそれらの複合樹脂からなる群から選ばれる１種以上である請求項 6 に記載の樹脂粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【０００１】

本発明は、樹脂粒子に関する。

## 【背景技術】

## 【０００２】

従来、優れた帯電特性を有し、かつ低エネルギーで定着する技術の両立が望まれている。そのため、様々な環境下における帯電特性が安定しており、かつより低温で定着し得る樹脂粒子の要求が強い。

ブロッキングを防止でき低温定着性能を上げる手段として、結晶性樹脂を用いる方法が知られているが、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。また溶融時の

10

20

30

40

50

弾性不足を解決するため結晶性樹脂を高分子量にすることや分子間の凝集力が上がるようにウレタンやウレア結合を導入することで、ブロッキング防止、低温定着性の両立ができることが知られているが（例えば、特許文献１参照）、この結晶性樹脂は常温常湿下における電気抵抗値が低い。そのため帯電特性と低温定着性との両立は、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】国際公開第２００９／１２２６８７号

【発明の概要】

10

【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、帯電特性と低温定着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、以下の発明により達成される。

本発明は、結晶性樹脂（Ａ）と非結晶性樹脂（Ｂ）を含有する樹脂粒子（Ｉ）であって、結晶性樹脂（Ａ）が下記〔条件１〕～〔条件５〕を満たし、非結晶性樹脂（Ｂ）が下記〔条件６〕～〔条件７〕を満たす樹脂粒子である。

20

〔条件１〕 融解熱の最大ピーク温度（ $T_a A$ ）：４０～１００

〔条件２〕 軟化温度と $T_a A$ の比（軟化温度／ $T_a A$ ）：０．８～１．２

〔条件３〕  $G' (T_a A + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [Pa]$   
 $[G' (T_a A + 20) : (T_a A + 20)]$  における貯蔵弾性率]

〔条件４〕  $G'' (T_a A + 20) = 1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 [Pa]$   
 $[G'' (T_a A + 20) : (T_a A + 20)]$  における損失弾性率]

〔条件５〕  $(T_a A \pm 20)$  の温度範囲内に  
 $\log G'' (X + 20) - \log G'' (X) > 2.5$  となる溶融開始温度

Xが存在する。

$[G'' (X + 20) : (X + 20)]$  における損失弾性率、 $G'' (X) :$

30

Xにおける損失弾性率]

〔条件６〕 融解熱の最大ピーク温度（ $T_a B$ ）：３５～１００

〔条件７〕 芳香族含有率：２５～７０重量％

【発明の効果】

【０００６】

本発明により、帯電特性と低温定着性に共に優れ、また耐ブロッキング性にも優れた樹脂粒子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００７】

以下、本発明の樹脂粒子（Ｉ）を詳細に説明する。

40

本発明において、「結晶性」とは、軟化温度と融解熱の最大ピーク温度（ $T_a$ ）との比（軟化温度／ $T_a$ ）が０．８～１．２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、軟化温度と融解熱の最大ピーク温度との比（軟化温度／ $T_a$ ）が１．２より大きい（好ましくは４以下）ことを指す。

尚、樹脂がたとえば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、軟化温度と融解熱の最大ピーク温度（ $T_a$ ）との比が０．８～１．２である場合は、これも結晶性樹脂とする。

【０００８】

本発明における融解熱の最大ピーク温度（ $T_a$ ）、及び軟化温度は、次のように測定さ

50

れる値である。

#### < 融解熱の最大ピーク温度 ( $T_a$ ) >

示差走査熱量計 {たとえば、セイコー電子工業社製、DSC 210} を用いて、測定試料を 200 まで昇温してから、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、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、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 (  $T_a$  ) とする。

なお、 $T_a$  の測定試料は、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。ここで一度上記方法で DSC 測定を行い、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 (  $T_a' - 7$  ) で 6 時間保管した後、上記方法で 2 回目の DSC 測定を行い、融解熱の最大ピーク温度 (  $T_a$  ) を求める。

#### 【0009】

##### < 軟化温度 >

損失弾性率  $G'' = 10^6 \cdot 5$  ( Pa ) になる温度を軟化温度とする。 $G''$  は動的粘弾性測定装置 ( Rheometric Scientific 社製 動的粘弾性測定装置 RDS - 2 ) から周波数 1 Hz 条件下で測定することによって求められる。

測定試料は、測定装置の治具にセットした後、(  $T_a + 30$  ) [  $T_a$  は測定対象の融解熱の最大ピーク温度 ] 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 / 分の速度で昇温し、更に (  $T_a - 10$  ) 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 0 ~ 200 で、この温度間の樹脂の溶融粘弾性を測定することによって、軟化温度を求めることができる。

#### 【0010】

本発明における芳香族含有率とは不飽和環状部の重量割合のことであり、そのため樹脂の芳香族含有率は樹脂の全体重量に対する不飽和環状部の重量割合のことである。例えば ( -  $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) -$  )  $n$  であるポリスチレンの場合、不飽和環状部は  $\text{C}_6\text{H}_5$  のことであり、-  $\text{CH}_2 - \text{CH}$  部分は非不飽和環状部である。そのためポリスチレンの芳香族含有率は 74.0 % となる。

#### 【0011】

本発明の樹脂粒子 ( I ) は、結晶性樹脂 ( A ) と非結晶性樹脂 ( B ) を各々 1 種以上、合計で 2 種類以上の樹脂を含有する樹脂粒子であり、耐熱保存性の観点から、樹脂粒子 ( I ) 中の結晶性樹脂 ( A ) と非結晶性樹脂 ( B ) とが完全には相溶していないことが好ましい。そのため、樹脂粒子 ( I ) の DSC による吸発熱量測定において結晶性樹脂 ( A ) 由来の吸熱ピークを有することが好しく、この際の結晶性樹脂由来の吸熱量  $P$  が  $P = Q \times (\text{樹脂中の結晶性樹脂 ( A ) の重量 \%}) \times 0.5$  が好ましい。またより好ましくは  $P = Q \times (\text{樹脂中の結晶性樹脂 ( A ) の重量 \%}) \times 0.65$ 、更に好ましくは  $P = Q \times (\text{樹脂中の結晶性樹脂 ( A ) の重量 \%}) \times 0.8$  である。

$P$  : 樹脂粒子 ( I ) の結晶性樹脂 ( A ) 由来の吸熱量、 $Q$  : 結晶性樹脂 ( A ) 単体の吸熱量

#### 【0012】

本発明の樹脂粒子 ( I ) に使用される結晶性樹脂 ( A ) は、1 種でも 2 種類以上を併用してもかまはないが、併用する結晶樹脂を溶融混合又は溶剤等によって溶解混合し、冷却又は溶剤除去によって再び混合樹脂を取り出した際に、混合樹脂も結晶性を有することが好ましい。また、各結晶性樹脂の融点差の最大温度が 10 以下であることが好ましく、より好ましくは 7 以下、更に好ましくは 5 以下である。

#### 【0013】

本発明の樹脂粒子 ( I ) に使用される非結晶性樹脂 ( B ) は、1 種でも 2 種類以上を併用してもかまはないが、併用する非結晶性樹脂を溶融混合又は溶剤等によって溶解混合し、

10

20

30

40

50

冷却又は溶剤除去によって再び混合樹脂を取り出した際に、混合樹脂が相溶し、ガラス転移温度を1つのみ有することが好ましい。

【0014】

樹脂粒子(I)において結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)の重量比率(A)/(B)は、樹脂粒子(I)中に結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)が含有されていればいかなる重量比率であっても良いが、0.05以上9.0未満が好ましく、より好ましくは0.07以上8.0以下、更に好ましくは0.08以上7.0以下である。重量比率(A)/(B)が0.05以上であると、より低温側でも定着可能な粘性となり、低温定着性が良好である。また、重量比率(A)/(B)が9.0未満であると、結晶性樹脂(A)の融解熱の最大ピーク温度( $T_{aA}$ )以上での弾性不足による定着悪化が起きにくく、定着温度領域が広がる。

10

【0015】

結晶性樹脂(A)の芳香族含有率と非結晶性樹脂(B)の芳香族含有率との差(芳香族含有率差)の絶対値は40~65重量%が好ましく、より好ましくは45~65重量%、更に好ましくは50~65重量%である。芳香族含有率差の絶対値が40重量%以下であると樹脂粒子(I)を荷電させる際の帯電量上昇速度が低く、また結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)の相溶も発生し、耐熱保存性が悪くなる。一方、芳香族含有率差の絶対値が65重量%以上の場合、非結晶性樹脂(B)のガラス転移温度が高くなり、樹脂粒子(I)の低温定着性が悪くなる。

20

【0016】

本発明の樹脂粒子(I)は、耐熱保存性の観点から、その融解熱の最大ピーク温度( $T_{aI}$ )が40~100の範囲であることが好ましく、より好ましくは43~80、更に好ましくは45~70である。

【0017】

樹脂粒子(I)の粘弾性特性において、周波数10Hzで測定した際の粘性と周波数1Hzで測定した際の粘性の比率( $\eta_{10}/\eta_1$ )は5.0以上が好ましい。

なお本発明において、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、指定の周波数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、( $T_{aI} + 30$ ) [ $T_{aI}$ は測定対象の融解熱の最大ピーク温度]まで昇温して治具に密着させてから、( $T_{aI} + 30$ ) から( $T_{aI} - 30$ ) まで0.5 /分の速度で降温し、( $T_{aI} - 30$ ) で1時間静置し、次いで( $T_{aI} - 10$ ) まで0.5 /分の速度で昇温し、更に( $T_{aI} - 10$ ) 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、この温度間の樹脂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。

30

【0018】

樹脂粒子(I)の粘弾性特性において、( $T_{aI} + 20$ ) [ $T_{aI}$ は(I)の融解熱の最大ピーク温度]の貯蔵弾性率 $G'$ は、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa]の範囲であり、更に好ましくは $2 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$  [Pa]である。

40

【0019】

また、樹脂粒子(I)の粘弾性特性において、( $T_{aI} + 20$ ) [ $T_{aI}$ は(I)の融解熱の最大ピーク温度]の損失弾性率 $G''$ は、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$  [Pa]の範囲であり、更に好ましくは $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$  [Pa]である。

【0020】

また、樹脂粒子(I)の( $T_{aI} + 30$ ) における損失弾性率 $G''$  ( $T_{aI} + 30$ ) と、( $T_{aI} + 70$ ) における損失弾性率 $G''$  ( $T_{aI} + 70$ ) の比 $\{G''(T_{aI} + 30)/G''(T_{aI} + 70)\}$ が、0.05~50であることが好ましく、0.1~40が更に好ましく、0.5~30がとくに好ましい。

樹脂粒子(I)の $\{G''(T_{aI} + 30)/G''(T_{aI} + 70)\}$ が0.05~50

50

であるとき、樹脂粒子（I）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。

【0021】

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（ $T_a A$ ）が40～100の範囲〔条件1〕であり、好ましくは45～80、更に好ましくは50～75である。

【0022】

結晶性樹脂（A）の軟化温度と融解熱の最大ピーク温度（ $T_a A$ ）との比（軟化温度/ $T_a A$ ）は、前記のように0.8～1.2〔条件2〕であり、この範囲以外であると、画像劣化しやすくなる。好ましくは0.85～1.18、より好ましくは0.9～1.15である。

10

【0023】

結晶性樹脂（A）の粘弾性特性において、（ $T_a A + 20$ ）（ $T_a A$ 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3〕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 $1 \times 10^2$  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。また $5 \times 10^5$  [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。

【0024】

結晶性樹脂（A）の粘弾性特性において、（ $T_a A + 20$ ）（ $T_a A$ 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4〕であり、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$  [Pa]である。

20

（ $T_a + 20$ ）における $G''$ が $1 \times 10^2$  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。また $5 \times 10^5$  [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。

【0025】

また、結晶性樹脂（A）は、損失弾性率 $G''$ と溶融開始温度（X）に関して、以下の〔条件5〕を満たす必要があり、〔条件5-2〕を満たすことが好ましく、〔条件5-3〕を満たすことが更に好ましい。

〔条件5〕（ $T_a A \pm 20$ ）の温度範囲内に

30

$\text{Log } G''(X + 20) - \text{Log } G''(X) > 2.5$ となる溶融開始温度Xが存在する。

[ $G''(X + 20) : (X + 20)$ における損失弾性率、 $G''(X) : X$ における損失弾性率]

〔条件5-2〕（ $T_a A \pm 20$ ）の温度範囲内に

$\text{Log } G''(X + 18) - \text{Log } G''(X) > 2.5$ となる溶融開始温度Xが存在する。

[ $G''(X + 20) : (X + 20)$ における損失弾性率、 $G''(X) : X$ における損失弾性率]

〔条件5-3〕（ $T_a A \pm 20$ ）の温度範囲内に

40

$\text{Log } G''(X + 15) - \text{Log } G''(X) > 2.5$ となる溶融開始温度Xが存在する。

[ $G''(X + 15) : (X + 15)$ における損失弾性率、 $G''(X) : X$ における損失弾性率]

【0026】

結晶性樹脂（A）の溶融開始温度（X）は（（ $T_a A$ ）-20）～（（ $T_a A$ ）+20）の範囲内にある。〔条件5〕を満たすと、樹脂の低粘性化速度が速く、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5〕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

50

たものである。

溶融開始温度 (X) の範囲は (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、(Ta) と (X) の温度差が小さくなる。

〔条件 5〕、〔条件 5 - 2〕、及び〔条件 5 - 3〕において、溶融開始温度 X は 30 ~ 100 が好ましく、更に好ましくは 40 ~ 80 である。

#### 【0027】

以下、結晶性樹脂 (A) としては、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、アクリル樹脂及びそれらの複合樹脂から選ばれる 1 種以上が好ましく、特に直鎖ポリエステル樹脂及びそれを含む複合樹脂が好ましい。

10

#### 【0028】

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、定着性の観点から、(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。

また、ブロック樹脂であると耐久性に優れる。

#### 【0029】

以下、結晶性樹脂 (A) として好ましい樹脂である、結晶性部 (b) と非結晶性部 (c) で構成されるブロック樹脂について詳述する。

ブロック樹脂の場合、(c) のガラス転移点 (Tg) は、耐熱保存性の観点から、好ましくは 40 ~ 250、更に好ましくは 50 ~ 240、とくに好ましくは 60 ~ 230 である。また、(c) の軟化温度は、好ましくは 100 ~ 300、更に好ましくは 110 ~ 290、とくに好ましくは 120 ~ 280 である。

20

#### 【0030】

なお、ガラス転移点 (Tg) は、以下の方法で測定される値である。

< ガラス転移点 (Tg) >

ガラス転移点是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 (Ta) 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点とする。

30

#### 【0031】

結晶性樹脂 (A) の重量平均分子量 (以下、Mw と記載) は、定着の観点から 5000 ~ 100000 が好ましく、更に好ましくは 6000 ~ 80000、特に好ましくは 8000 ~ 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 Mw は、2000 ~ 80000 が好ましく、更に好ましくは 4000 ~ 60000、特に好ましくは 6000 ~ 30000 である。

(c) の Mw は、500 ~ 50000 が好ましく、更に好ましくは 750 ~ 20000 であり、特に好ましくは 1000 ~ 10000 である。

40

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

試料溶液 : 0.25% の THF 溶液

溶液注入量 : 100  $\mu$ 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 POLY STYRENE) 12 点 (分子量 500 1050 2800 9100 18100

50

3 7 9 0 0    9 6 4 0 0    1 9 0 0 0 0    3 5 5 0 0 0    1 0 9 0 0 0 0    2 8 9 0 0  
0 0 )

【 0 0 3 2 】

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%、更に好ましくは63～96重量%である。( b ) の割合が50重量%以上であると、結晶性樹脂 ( A ) の結晶性が損なわれず、低温定着性がより良好である。

【 0 0 3 3 】

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、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。

【 0 0 3 4 】

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40～100の範囲(より好ましくは50～70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 ( T a ) と同様、示差走査熱量計 { たとえば、セイコー電子工業社製、D S C 2 1 0 } で測定される。

【 0 0 3 5 】

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、アクリル樹脂及びそれらの複合樹脂から選ばれる1種以上が好ましく、特に直鎖ポリエステル樹脂及びそれを含む複合樹脂が好ましい。

【 0 0 3 6 】

( 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。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。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及びポリヒドロキシカルボン酸も同様に好ましい。

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、及びジアミン成分 ( 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。

【 0 0 3 7 】

- 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

10

20

30

40

50



め、耐トナーブロッキング性、画像保存性、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。

【0038】

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。必要に応じてその他の成分が含まれても構わない。

直鎖型脂肪族ジオールの含有量が80モル%以上では、ポリエステル樹脂の結晶性が向上し、融点が上昇するため、耐トナーブロッキング性、及び低温定着性がより良好である。

【0039】

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等が挙げられるが、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。

【0040】

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-プロパンジオール等)；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等)；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等)；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)〔エチレンオキサイド(以下EOと略記する)、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)等〕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等)のAO(EO、PO、BO等)付加物(付加モル数2~30)；ポリラクトンジオール(ポリ-カプロラクトンジオール等)；及びポリブタジエンジオール等が挙げられる。

【0041】

更にその他必要に応じて使用されるジオールとしては、上記のヒドロキシル基以外の官能基を有しないジオール以外に、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、及びこれらの塩等が挙げられる。

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〔C6~24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、及び2,2-ジメチロールオクタン酸等〕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C1~6)又はそのAO付加物(AOとしてはEO又はPO等、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)スルファミン酸及びN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸PO2モル付加物等〕；ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェート等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

3級アミン（トリエチルアミン等）及び／又はアルカリ金属（ナトリウム塩等）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、及びこれらの併用である。

#### 【0042】

必要により用いられる3～8価又はそれ以上のポリオールとしては、炭素数3～36の3～8価又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及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、及びポリグリセリン；糖類及びその誘導体、例えばショ糖、及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等）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等）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モノマーの共重合物等〕；等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、3～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール及びノボラック樹脂のAO付加物であり、更に好ましいものはノボラック樹脂のAO付加物である。

#### 【0043】

- ジカルボン酸成分 -

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。

#### 【0044】

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、デシルコハク酸等）；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）等〕、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等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等）；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、*t*-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等）等が挙げられる。

なお、ジカルボン酸又は3～6価又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又は炭素数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等）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（テレフタル酸、イソフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、及び、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、及びイソフタル酸が好ましい。

#### 【0045】

- 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及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等）及びこれらの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。

【 0 0 4 6 】

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 - 及び / 又は 1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - トレンジイソシアネート（TDI）、粗製 TDI、2, 4' - 及び / 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 - 及び p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

10

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等が挙げられる。

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 - 及び / 又は 2, 6 - ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

20

上記芳香族脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、m - 及び / 又は p - キシリレンジイソシアネート（XDI）、, , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等が挙げられる。

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等が挙げられる。

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 等）、ウレタン変性 TDI 等のジイソシアネートの変性物及びこれらの 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。

30

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、及び炭素数 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、及び IPDI である。

【 0 0 4 7 】

- 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等）、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、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等〕} ; 〔2〕これらのアルキル（C1 ~ C4）又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等〕 ; 〔3〕脂環又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ンジアミン（水添メチレンジア

40

50

ニリン)等]、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]ウンデカン等];[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等)、等が挙げられる。

#### 【0048】

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-及び1,4-フェニレンジアミン、2,4'-及び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等];[2]核置換アルキル基[メチル,エチル,n-及びi-プロピル、ブチル等のC1~C4アルキル基)を有する芳香族ジアミン、たとえば2,4-及び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等]、及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(C1,Br,I,F等のハロゲン;メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基;ニトロ基等)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-プロモアニリン)、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-クロロアニリン等];[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-NH<sub>2</sub>の一部又は全部が-NH-R'(R'はアルキル基たとえばメチル,エチル等の低級アルキル基)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-アミノベンゼン等]が挙げられる。

#### 【0049】

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(ダイマー酸等)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等)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等

10

20

30

40

50

〕、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等）のシアノエチル化物の水素化物等〕等が挙げられる。

【0050】

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、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の炭素数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、有機金属化合物等の触媒を用いて、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 $\epsilon$ -カプロラクトンである。

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。ラクトン開環重合物は、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。ラクトン開環重合物は、結晶性の高い熱可塑性脂肪族ポリエステル樹脂である。ラクトン開環重合物は、市販品を用いてもよく、例えば、ダイセル株式会社製のPLACCELシリーズのH1P、H4、H5、H7等（いずれも、融点＝約60℃、Tg＝約60℃の高結晶性ポリカプロラクトン）が挙げられる。

【0051】

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）等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、有機金属化合物等の触媒を用いて、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、及びD-ラクチドである。

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うに変性したものであってもよい。

【0052】

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 $\mu$ -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

10

20

30

40

50

American Chemical Society、2005年、第127巻、第33号、p. 11566 - 11567 に記載)が知られている。

#### 【0053】

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、グリコール又は水を用いると、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、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

10

#### 【0054】

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-クロロオキシタン、2-クロロオキシタン、1,2-ジクロロオキシタン、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。

20

#### 【0055】

これらのAOのうち、PO、1,2-BO、スチレンオキサイド及びシクロヘキセンオキサイドが好ましい。更に好ましくはPO、1,2-BO及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、又は、2種類以上を使用することができる。

#### 【0056】

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、更に好ましくは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。

30

#### 【0057】

アイソタクティシティは、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 $^{13}\text{C}$ -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。

40

#### 【0058】

$^{13}\text{C}$ -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。

#### 【0059】

50

- 非結晶性樹脂の製法 -

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、アクリル樹脂（ポリスチレン、スチレンアクリル系ポリマー等）、ポリエポキシ等が挙げられるが、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、ポリエーテル樹脂及びそれらの複合樹脂であることが好ましい。更に好ましくはポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂である。

10

【 0 0 6 0 】

前記結晶性部（ｂ）と同様に、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のが好ましい。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。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。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や酸成分を用いてもよい。ポリエーテル樹脂としては、アルコール（ジオール）成分にＡＯを付加して得られるポリオキシアルキレンポリオール等が挙げられる。

20

これら非結晶性ポリエステル樹脂、非結晶性ポリウレタン樹脂、非結晶性ポリアミド樹脂、非結晶性ポリウレア樹脂、及び非結晶性ポリエーテル樹脂に用いられるモノマーは、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、及び前記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。

30

【 0 0 6 1 】

- 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。

40

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。

多価カルボン酸及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型及び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型エポキシ化合物、ビスフェノールＡ又はＦのＡＯ付加体のジグリシジルエーテル、水添ビスフェノ

50

ール A の A O 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及びポリプロピレングリコール等）の各ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジ及び／又はトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリ及び／又はテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘプタ及び／又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等が挙げられる。

#### 【0062】

（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、結晶性樹脂（A）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、結晶性樹脂（A）が得られる。

#### 【0063】

結晶性樹脂（A）としては、上記のブロック樹脂が好ましいが、〔条件 1〕～〔条件 5〕を満たすのであれば、非結晶性部（c）を有さず、結晶性部（b）のみからなる樹脂や結晶性部（b）をつなぎあわせて伸長させた樹脂を用いることもできる。

#### 【0064】

また結晶性樹脂（A）として結晶性ビニル樹脂も好ましい樹脂として挙げられる。

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。

#### 【0065】

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）、及び前記結晶性部（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）を含有するものが更に好ましい。

（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、及びベヘニル（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及び／又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。

#### 【0066】

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。

#### 【0067】

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

10

20

30

40

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。

#### 【0068】

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、及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。

#### 【0069】

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)以外のアクリ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)、及び前記非結晶性部(c)の単位を有するビニルモノマー(n2)等が挙げられる。

10

#### 【0070】

上記ビニルモノマー(n1)としては、スチレンモノマー、(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、及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。

#### 【0071】

スチレンモノマーとしては、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、-メチルスチレン、p-メチルスチレン〕や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、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-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-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン誘導体が挙げられ、好ましくはスチレンである。

20

#### 【0072】

(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)アクリレート及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〕、及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〕等が挙げられる。

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〕等が挙げられる。

40

#### 【0073】

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価又はそれ以上)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〕等が挙げられる。

50

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）等が挙げられる。

これら（b1）の中で好ましくは、（メタ）アクリルモノマー、及びカルボキシル基含有ビニルモノマーである。

#### 【0074】

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。

10

#### 【0075】

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、更に好ましくは35~95重量%であり、特に好ましくは40~90重量%である。この範囲であるとアクリ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%、更に好ましくは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。

#### 【0076】

非結晶樹脂（B）は、耐熱保存性の観点から、その融解熱の最大ピーク温度（TaB）が35~100の範囲〔条件6〕であり、好ましくは40~80、更に好ましくは45~75、特に好ましくは50~70ある。（TaB）が35以下では、樹脂粒子（I）の耐熱保存性が悪くなる。また（TaB）が100以上では、樹脂粒子（I）の低温定着性が悪くなる。

20

#### 【0077】

非結晶性樹脂（B）のMnは、用途によって好ましい範囲に適宜調整すればよい。

例えば、樹脂粒子（I）をスラッシュ成形用樹脂、粉体塗料として用いる場合、（B）のMnは、好ましくは2000~50万、更に好ましくは4000~20万である。

液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機の標準粒子として用いる場合、（B）のMnは、好ましくは2万~1000万、更に好ましくは4万~200万である。

30

電子写真、静電記録、静電印刷等を使用されるトナーとして用いる場合、（B）のMnは、好ましくは1000~500万、更に好ましくは2000~50万である。

#### 【0078】

非結晶樹脂（B）は、帯電性の観点から、非結晶樹脂（B）の重量に基づいて芳香族含有率が25~70重量%〔条件7〕であることが好ましく、より好ましくは30~68重量%であり、更に好ましくは35~66重量%である。芳香族含有率が25重量%以下では、帯電しにくく、帯電飽和量が低くなり、また荷電させる際の帯電量上昇速度が低下する。

40

#### 【0079】

- 非結晶性樹脂の製法 -

非結晶性樹脂（B）の形成に用いられる樹脂としては、芳香族含有率が25~70重量%〔条件7〕であればいかなる樹脂であっても構わなく、主に上記非結晶性部（c）と同様、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、ポリエポキシや、上記記載の結晶性基を有しないビニルモノマー（n）を主成分とするポリスチレン樹脂やスチレンアクリル系ポリマー等が挙げられるがその限りではない。

#### 【0080】

なお前記結晶性部（b）と同様に、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ポリエステル樹脂であるのが好ましい。ただ

50

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。またポリウレタン樹脂はアルコール(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である。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。ポリウレタ樹脂は、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タ樹脂である。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。ポリアミド樹脂は、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である。ただし、必要に応じて3官能以上のアミン成分や酸成分を用いてもよい。

これら非結晶性ポリエステル樹脂、非結晶性ポリウレタン樹脂、非結晶性ポリアミド樹脂、非結晶性ポリウレタ樹脂に用いられるモノマーは前記ジオール成分、前記ジカルボン酸成分、前記ジイソシアネート成分、及び前記ジアミン成分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。

#### 【0081】

結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)との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)の差の絶対値(SP)は、樹脂粒子(I)の定着性能及び耐熱保存性の観点から、0.2~2.5であることが好ましく、より好ましくは0.4~2.4、更に好ましくは0.5~2.3である。SPが0.2未満の場合、樹脂粒子(I)中の結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)とが相溶し、樹脂粒子(I)のG'(TaI+20)が $1 \times 10^2$  [Pa]未満となり、樹脂粒子(I)の耐熱保存性が悪化する。一方SPが2.5を超える場合は樹脂粒子(I)を溶解した際でも(A)と(B)とが相溶しにくく、そのため低温定着性が悪化する。

#### 【0082】

本発明の樹脂粒子(I)は、どのような方法で作製されても構わないが、樹脂粒子(I)を作製する方法の例として、下記の(i)、(ii)等が挙げられるがこれらに限られない。

(i) 重合性ビニルモノマー中に、必要により顔料やワックス等を分散させた後、重合性ビニルモノマーとは完全相溶せず二相分離する媒体中(例えば水)に懸濁、分散させ、更にその後熱をかけ重合し、媒体を取り除く方法。

(ii) 結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)を溶剤等〔例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)、及びアセトン〕に分散又は溶解した後に、溶解液(又は分散液)と相溶することのない媒体(例えば水、n-デカン、及び二酸化炭素液等)中に分散し、得られた懸濁液から脱溶剤した後、媒体を取り除く方法。

#### 【0083】

(i)の作製方法について以下に記載する。

##### (1) 重合性ビニルモノマーの準備する工程

まず、重合性ビニルモノマー、結晶性樹脂(A)や必要に応じて着色剤やその他の添加物を混合した、重合性ビニルモノマーを調製する。

結晶性樹脂(A)や着色剤及びその他の添加物を添加する場合は、重合性単量体に溶解、又は可能な限り均一且つ分散されるように、混合が行われることが好ましい。このような混合を行うため、以下に述べるような方法で分散を行うことが好ましい。

#### 【0084】

本発明において、結晶性樹脂(A)や着色剤等の添加剤を重合性ビニルモノマーに分散させる工程では、好ましくはメディア式分散機を使用する。メディア型分散機の具体的なものとしては、製品名：アトライタ(三井三池社製)、製品名：マイティミル(井上製作所社製)、製品名：ダイヤモンドファインミル(三菱重工社製)、製品名：ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社製)、製品名：ピコミル(浅田鉄工社製)、製品名：スターミル(アシザワ・ファインテック社製)、及び製品名：アベックスミル(コトブキ技研社製)等を挙げられる。

#### 【0085】

10

20

30

40

50

メディア式分散機のローター先端部の周速は、好ましくは $2\text{ m/s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ m/s}$ 以上、特に好ましくは $8\text{ m/s}$ 以上である。周速を大きくすることにより、結晶性樹脂(A)や着色剤の分散を短時間で効率よく行うことができる。また、結晶性樹脂(A)や着色剤の分散性の観点から、メディア粒子の粒径(直径)は、 $0.05\sim0.5\text{ mm}$ とすることが好ましく、 $0.05\sim0.4\text{ mm}$ がより好ましく、 $0.08\sim0.35\text{ mm}$ が特に好ましい。この範囲内であると、効率よく、良好な結晶性樹脂(A)や着色剤の分散を行うことができる。

【0086】

該メディア式分散機に内蔵するメディア粒子の見かけの充填率は、ケーシングの内部空間を基準にして、好ましくは $60\sim95$ 容積%、より好ましくは $70\sim90$ 容積%である。メディア粒子の充填率を高めることにより、結晶性樹脂(A)や着色剤の粉碎・分散効率が良好となり、分散室内でのショートパスを防止することができる。

10

【0087】

なお本発明においては、結晶性樹脂(A)がモノマーに溶解するのであれば、モノマーを水系分散媒中に分散する前にあらかじめモノマーに溶解させてもかまわない。またこの際、結晶性樹脂(A)のモノマーへの溶解を促進するために、溶剤を併用してもよく、更には溶解する温度にモノマーを加温してもよい。

【0088】

(2) 重合性ビニルモノマーを水系分散媒中に分散させて懸濁液を得る工程

次に、以上のようにして得られる重合性ビニルモノマーを水系分散媒中に懸濁させて、懸濁液(重合性ビニルモノマー分散液)を得る。ここで、懸濁とは、水系分散媒中に重合性ビニルモノマーの液滴を形成させることを意味する。液滴形成の方法は特に限定されないが、例えばインライン型乳化分散機(荏原製作所製、商品名「エバラマイルダー」)、高速乳化・分散機(特殊機化工業製、商品名「T.K.ホモミクサー MARK II型」)等の強撹拌が可能な装置を用いて行う。

20

【0089】

本発明において、水系分散媒体は、水単独でもよいが、水に溶解可能な溶剤を併用することもできる。水に溶解可能な溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及びエチレングリコール等の低級アルコール；アセトン、及びメチルエチルケトン等の低級ケトン類；テトラヒドロフラン；ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

30

【0090】

本発明において、水系分散媒体には、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の金属化合物等の酸又はアルカリに溶解する無機化合物等の難水溶性無機化合物が挙げられる。また、分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤；両性界面活性剤等の有機高分子化合物も挙げられる。

40

上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができ、モノビニル単量体100重量部に対して、 $0.1\sim20$ 重量部、更に好ましくは $0.2\sim10$ 重量部用いられる。

【0091】

(3) 樹脂粒子を得る工程

上記のように重合性ビニルモノマーの液滴形成を行い、得られた水系分散媒体を、加熱し、懸濁重合を開始する。

重合性ビニルモノマーの重合温度は、好ましくは $50$ 以上であり、更に好ましくは $60\sim95$ である。また、重合の反応時間は好ましくは $1\sim20$ 時間であり、更に好ましくは $2\sim15$ 時間である。

50

## 【0092】

重合性ビニルモノマーの重合は、重合開始剤の存在下に行われる。

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4' - アゾビス(4 - シアノバレリック酸)、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)、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、及び2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ - t - ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、及びt - ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類が挙げられる。これらの中で、残留重合性単量体を少なくすることができ、耐久も良いことから、過酸化物類を用いるのが好ましい。

10

重合開始剤は、重合性ビニルモノマーを水系分散媒中へ投入前に重合性ビニルモノマーへ添加されても良く、あるいは、その投入後、液滴形成前に添加されても良いが、投入後液滴形成前の段階で添加することが好ましい。

## 【0093】

重合性ビニルモノマーの重合により得られる樹脂粒子は、そのまま、又は外添剤を添加して重合粒子として用いてもよいが、この樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型(又は、「カプセル型」ともいう)の樹脂粒子とすることもできる。コアシェル型の樹脂粒子は、低軟化点の物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

20

## 【0094】

(4) 濾過、洗浄、脱水、及び乾燥

重合により得られた、樹脂粒子の水分散液は、重合終了後に、常法に従い、濾過、分散安定化剤の除去を行う洗浄、脱水、及び乾燥の操作が、必要に応じて数回繰り返されることが好ましい。

## 【0095】

重合により得られた樹脂粒子の水分散液は、使用した分散安定化剤が酸に可溶性難水溶性無機化合物である場合、樹脂粒子の水分散液への酸の添加により、分散安定化剤を水に溶解し除去する。一方で、使用した分散安定化剤が、アルカリに可溶性難水溶性無機化合物である場合は、酸の代わりにアルカリを使用する。

30

## 【0096】

脱水、濾過の方法は、種々の公知の方法等を用いることが出来、特に限定されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法等を挙げることが出来る。また、乾燥の方法も、特に限定されず、種々の方法が使用できる。これらのうち、遠心濾過法が好適である。濾過脱水装置としては、ピーラーセントリフュージ、サイホンピーラーセントリフュージ等を挙げることができる。

## 【0097】

本発明の樹脂粒子(I)は、どのような方法で作製されても構わないが、次に(i i)結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)を溶剤等〔例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン〕に分散又は溶解した後に、溶解液(又は分散液)と相溶することのない媒体(例えば水、n - デカン、二酸化炭素液等)中に分散し、得られた懸濁液から脱溶剤した後、媒体を取り除く方法について以下に述べる。

40

## 【0098】

本発明の樹脂粒子(I)は、樹脂溶解液(又は分散液)を媒体(例えば水、n - デカン、二酸化炭素液等)中に分散させる際に、媒体中に0.1 ~ 500 nmの微粒子(D)をあらかじめ分散させることが好ましい。発生する樹脂溶解液(又は分散液)の(A)と(B)を含有する油滴に微粒子(D)が吸着し、油滴が安定しやすくなるためである。

50

## 【 0 0 9 9 】

上記の粒子化方法で使用される微粒子 (D) は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) と非結晶性樹脂 (B) の油滴に吸着するものであれば素材は何でも構わない。そのため微粒子 (D) を形成する材料は、樹脂 (d) であっても無機化合物 (e) であっても構わない。

微粒子 (D) を形成する樹脂 (d) としてはアクリル樹脂、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、及び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。

10

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、及び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、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂、エポキシ樹脂及びそれらの併用である。より好ましくは、最終的に微粒子 (D) を簡単に取り除くことができる炭酸カルシウム、又は結晶性樹脂に設計しやすいアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、及びポリウレタン樹脂である。とくに好ましくは、付加共重合させるモノマーの一部として、結晶性であるアルキル基の炭素数が 8 ~ 50 であるアルキル (メタ) アクリレート (d1) 及びパーフルオロアルキル (アルキル) (メタ) アクリレート (d2) の構成単位を導入しやすいという観点からアクリル樹脂である。アクリル樹脂以外の樹脂として、(d1) 及び (d2) の構成単位を持つビニル重合体を合成した後、エステル化、アミド化等の反応を行うか、又は、ビニル基を有する上記のアクリル樹脂以外の樹脂と (d1) 及び (d2) とを共重合して得られる樹脂もとくに好ましい。

20

## 【 0 1 0 0 】

以下、好ましい樹脂である、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂及びエポキシ樹脂につき、詳細に説明する。

## 【 0 1 0 1 】

アクリル樹脂は、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り、構成単位にアルキル基の炭素数が 8 ~ 50 であるアルキル (メタ) アクリレート (d1) 及びパーフルオロアルキル (アルキル) (メタ) アクリレート (d2) のビニルモノマーが構成単位に導入されたものが特に好ましい。

30

## 【 0 1 0 2 】

アルキル基の炭素数が 8 ~ 50 であるアルキル (メタ) アクリレート (d1) 及びパーフルオロアルキル (アルキル) (メタ) アクリレート (d2) を含有することで高温高湿下での保存安定性が向上する。更に (d2) を含有することで本発明の樹脂粒子 (I) の高温高湿下での帯電性も向上する。

アルキル基の炭素数が 8 ~ 50 であるアルキル (メタ) アクリレート (d1) は、直鎖もしくは分岐のアルキル基を有するものであり、具体例としては、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、オクタデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、及び 2 - デシルテトラデシル (メタ) アクリレートが挙げられる。(d1) は単独のモノマーでも複数のモノマーを併用してもよい。これらの中で好ましいのは、ベヘニル (メタ) アクリレートである。

40

樹脂 (d) 中の (d1) の構成単位の含有量は、好ましくは 30 ~ 90 重量%、更に好ましくは 40 ~ 90 重量%、とくに好ましくは 50 ~ 80 重量%である。(d1) の含有量が 30 重量%以上であると、結晶性を持ちシャープメルトすることで保存安定性と低温定着性に優れ、高温高湿下での帯電特性が良好となる。

パーフルオロアルキル (アルキル) (メタ) アクリレート (d2) としては、パーフルオロアルキル基の炭素数が 2 ~ 12 の偶数が好ましく、(アルキル) の部分の炭素数は 0 ~ 3 が好ましい。具体例としては、(2 - パーフルオロエチル) エチル (メタ) アクリレ

50

ート、(2-パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレートである。

これらのうち更に好ましいものは、帯電性の観点から、(2-パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、(2-パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、及び(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレートである。

パーフルオロアルキル(アルキル)(メタ)アクリレート(d2)は単独のモノマーでも複数のモノマーを併用してもよい。

なお、上記(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/又はメタアクリレートを意味し、以下同様の記載方法を用いる。

樹脂(d)中の(d2)の構成単位の含有量は、好ましくは0.001~30重量%、更に好ましくは0.05~25重量%、特に好ましくは0.01~10重量%、最も好ましくは0.1~5重量%である。(d2)の含有量が0.001重量%以上であると、高温高湿下での帯電特性が良好である。

(d)中の(d1)と(d2)以外のモノマーの構成単位の含有量は、好ましくは50%以下、特に好ましくは30%以下である。(d1)と(d2)以外のモノマーの含有量が50%以下であると結晶化度が上がり、保存安定性が良好となる。

#### 【0103】

アルキル基の炭素数が8~50であるアルキル(メタ)アクリレート(d1)及びパーフルオロアルキル(アルキル)(メタ)アクリレート(d2)以外のビニルモノマーとしては、下記(1)~(10)が挙げられる。

#### 【0104】

##### (1) ビニル炭化水素：

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素：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、及び前記以外の - 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) 脂環式ビニル炭化水素：モノ - もしくはジ - シクロアルケン及びアルカジエン類、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、及びエチリデンシクロヘブテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、及びインデン等。

(1-3) 芳香族ビニル炭化水素：スチレン及びそのハイドロカルビル(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 - 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。

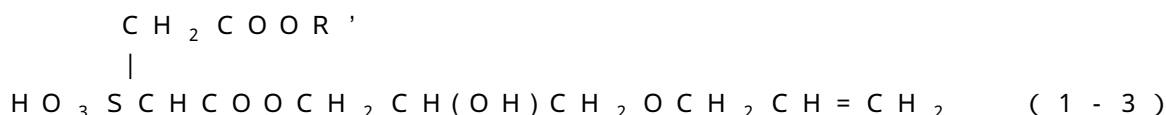
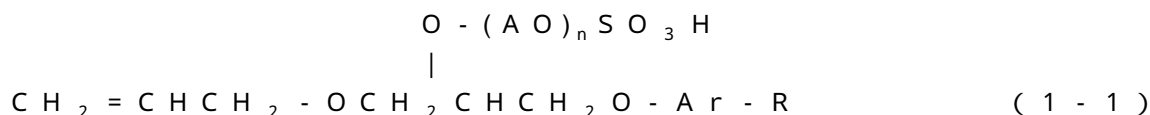
#### 【0105】

##### (2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその金属塩：

炭素数3~30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸並びにその無水物及びそのモノアルキル(炭素数1~8)エステル、例えば(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、及び桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニルモノマー。なお、上記(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及び/又はメタアクリル酸を意味し、以下同様の記載法を用いる。モノアルキル(炭素数1~24)エステルを構成するアルキル鎖は、耐加水分解性を向上させるという観点から、分岐構造を持つものが好ましい。

#### 【0106】

(3) スルホン基含有ビニルモノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：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；及びその炭素数 2 ～ 24 のアルキル誘導体、例えば - 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 ～ 30)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 ～ 15)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、及び下記一般式(1 - 1)～(1 - 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；並びそれらの塩等。  
【0107】



(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。)

【0108】

(4) 燐酸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(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。

【0109】

なお、上記(2)～(4)の塩としては、金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩(4級アンモニウム塩を含む)が挙げられる。金属塩を形成する金属としては、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Zn、Ba、Zr、Ca、Mg、Na、及びK等が挙げられる。好ましくはアルカリ金属塩、及びアミン塩であり、更に好ましくは、ナトリウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、炭素数 3 ～ 20 の 3 級モノアミン及びジアミンの塩である。

【0110】

(5) ヒドロキシル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、及び庶糖アリルエーテル等。

【0111】

(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*-ジメチルアミノスチレン、メチル - 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、及びこれらの塩等。

10

(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、及び*N*-ビニルピロリドン等

(6 - 3) 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。

20

(6 - 4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマー：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、及び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、及び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モノマー：ニトロスチレン等。

【0112】

(7) 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、及び*p*-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

30

【0113】

(8) ハロゲン元素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、プロムスチレン、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、及びクロロブレン等。

【0114】

(9) (d) 以外のビニルエステル、ビニル(チオ)エーテル、ビニルケトン、及びビニルスルホン類：

(9 - 1) ビニルエステル、例えばビニルブチレート、酢酸ビニル、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 - エトキシアクリレート、炭素数1~7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)アクリレート等]、ジアルキルフマレート(フマル酸ジアルキルエステル)(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(マレイン酸ジアルキルエステル)(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

40

50

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モノマー[ポリエチレングリコール〔数平均分子量(GPCにて測定、以下M<sub>n</sub>と略記する)300〕モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(M<sub>n</sub>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。

10

(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、及び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、及び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、及びジビニルスルフォキサイド等。

20

#### 【0115】

(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、及びm-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート等。

#### 【0116】

ビニルモノマーの共重合体としては、上記(1)~(10)又は(d1)、(d2)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挙げられるが、例えば(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-アクリロニトリル共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-スチレン共重合体、(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、及び(2-パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート-ベヘニル(メタ)アクリレート-アクリロニトリル-無水マレイン-(メタ)アクリル酸エステル酸-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。

30

40

#### 【0117】

なお、例えば本発明の樹脂粒子(I)が水系で作製される場合、樹脂(d)が水中で粒子(D)を形成する必要があるが、水に完全に溶解していないことが必要である。そのため、アクリル樹脂が共重合体である場合には、アクリル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、20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%未満になるとアクリル樹脂が水溶性になり、(I)の粒径均

50

一性が損なわれる場合がある。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。

#### 【 0 1 1 8 】

また、アクリル樹脂と他の樹脂との複合としてヒドロキシル基含有ビニルモノマーを構成単位に含むアクリル樹脂とヒドロキシル基をもつポリエステル樹脂やアミノ基をもつポリウレタン樹脂とをジイソシアネートでウレタン化して得られる複合樹脂であってもよい。

#### 【 0 1 1 9 】

樹脂（d）として用いるポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂は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）と非結晶性樹脂（B）の油滴に吸着するものであればどのような組成であっても構わない。構成するモノマー例としては、前記載のモノマーが挙げられる。

#### 【 0 1 2 0 】

樹脂（d）として用いるエポキシ樹脂としては、ポリエポキシドの開環重合物、ポリエポキシドと活性水素基含有化合物〔水、ポリオール〔前記ジオール成分等〕、前記ジカルボン酸成分、前記ジアミン成分、ポリチオール等〕との重付加物、又はポリエポキシドとジカルボン成分の酸無水物との硬化物等が挙げられる。

#### 【 0 1 2 1 】

上記ポリチオールとしては、炭素数 2 ～ 3 6 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、及び 1, 6 - ヘキサンジチオール等）等が挙げられる。

上記ポリエポキシドは、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 6 5 ～ 1 0 0 0 であり、更に好ましくは 9 0 ～ 5 0 0 である。エポキシ当量が 1 0 0 0 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 6 5 以上のものを合成するのは容易である。

#### 【 0 1 2 2 】

ポリエポキシドの例としては、芳香族ポリエポキシ化合物、複素環ポリエポキシ化合物、脂環族ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族ポリエポキシ化合物が挙げられる。芳香族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及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合物等が挙げられる。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 A D 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 - t r e t - 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

10

20

30

40

50

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ザール、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体、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 -ジグリシジリアニリン、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。更に、本発明において、前記芳香族ポリエポキシ化合物として、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、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 ) ポリマー及びビスフェノール A の AO ( EO 又は PO ) 付加物のジグリシジルエーテル体も含む。複素環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 - 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、及びビス ( 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、脂環族ポリエポキシ化合物としては、前記芳香族ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む；脂肪族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、及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及びポリグリセロールン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、ジグリシジリアジペート、及びジグリシジlb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、脂肪族ポリエポキシ化合物としては、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、脂肪族ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリエポキシ化合物である。ポリエポキシドは、2 種以上併用しても差し支えない。

#### 【 0 1 2 3 】

粒子 ( D ) に用いる樹脂 ( d ) の融解熱の最大ピーク温度 ( T a d ) は、樹脂粒子 ( I ) 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 ~ 3 0 0 、更に好ましくは 2 0 ~ 2 5 0 、とくに好ましくは 4 0 ~ 2 0 0 である。樹脂 ( d ) の T a d が媒体中で樹脂分散体を作成する温度より低いと、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。

#### 【 0 1 2 4 】

粒子 ( D ) が水や分散時に用いる有機溶剤に対して、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、結晶性、架橋点間分子量等を適宜調整するのが好ましい。

【０１２５】

樹脂（ｄ）のＭｎは、好ましくは２００～５００万、更に好ましくは２０００～５００００００である。ＳＰ値は、好ましくは７～１８、更に好ましくは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、更に好ましくは８０以上である。また、樹脂粒子（Ｉ）の、耐熱性、耐水性、耐薬品性、及び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、更に好ましくは５０以上である。

10

【０１２６】

樹脂（ｄ）を粒子（Ｄ）が媒体中に分散された分散液とする方法は、特に限定されないが、以下の〔１〕～〔８〕が挙げられる。

〔１〕アクリ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、シード重合法又は分散重合法等の重合反応により、直接、粒子（Ｄ）の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）又はその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で媒体中に分散させ、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）の分散液を製造する方法。

20

〔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）又はその溶剤溶液（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、媒体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、及び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又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、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媒体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媒体中に分散させる方法。

30

〔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、又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媒体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。

〔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、媒体を加えて転相乳化する方法。

40

【０１２７】

上記〔１〕～〔８〕の方法において、併用する乳化剤又は分散剤としては、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、乳化又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）等が挙げられる。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。

【０１２８】

アニオン界面活性剤（ｓ－１）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カ

50

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。  
加物等の無機酸塩又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及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及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤等が使用できる。

非イオン界面活性剤 (s - 4) としては、A O 付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤等が使用できる。

これらの界面活性剤 (s) の具体例としては、特開 2 0 0 2 - 2 8 4 8 8 1 号公報に記載のもの等が挙げられる。

#### 【 0 1 2 9 】

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及びそれらのケン化物等)、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) 等が挙げられる。

#### 【 0 1 3 0 】

本発明に用いる有機溶剤 (u) は、乳化分散の際に必要なに応じて媒体中に加えても、被乳化分散体中 [ 結晶性樹脂 (A) と非結晶性樹脂 (B) 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又は脂環式炭化水素溶剤；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等のハロゲン溶剤；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等のエステル又はエステルエーテル溶剤；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等のエーテル溶剤；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、シクロヘキサノン等のケトン溶剤；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ル、ベンジルアルコール等のアルコール溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶剤、及び N - メチルピロリドン等の複素環式化合物溶剤、並びにこれらの 2 種以上の混合溶剤が挙げられる。

#### 【 0 1 3 1 】

可塑剤 (v) は、乳化分散の際に必要なに応じて媒体中に加えても、被乳化分散体中 [ 結晶性樹脂 (A) と非結晶性樹脂 (B) 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。

(v 1) 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 ] ；

(v 2) 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、及びセバシン酸 - 2 - エチルヘキシル等 ] ；

(v 3) 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、及びトリ

10

20

30

40

50

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、及び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) 及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0132】

粒子(D)の粒径は、通常、樹脂粒子(I)から粒子(D)を除いた結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)を含有する樹脂粒子(I0)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(I0)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より小さいと(D)が(I0)の表面に効率よく吸着するため、得られる(I)の粒度分布が狭くなる傾向がある。

10

#### 【0133】

粒子(D)の体積平均粒径は、所望の粒径の樹脂粒子(I)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。粒子(D)の体積平均粒径は、一般的には、0.0005~30μmが好ましい。更に好ましくは0.01~20μm、とくに好ましくは0.02~10μmである。ただし、例えば、体積平均粒径1μmの樹脂粒子(I)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の樹脂粒子(I)を得た場合には、好ましくは0.005~3μm、特に好ましくは0.05~2μm、100μmの粒子(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。

20

#### 【0134】

前記の本発明の樹脂粒子(I)の好ましい作製法(2)においては、樹脂(d)及び/又は無機化合物(e)を含有する粒子(D)の分散液(W)と、結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)との混合物(O1)(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(O1)を分散させ、分散液(W)中で(A)と(B)とを含有する樹脂粒子(I0)を形成させて、(I0)の表面に(D)が付着した樹脂粒子(I)の分散体(X)を得る。

30

又は、樹脂(d)及び/又は無機化合物(e)を含有する粒子(D)の分散液(W)と(A)と(B)との有機溶剤(u)溶液(O2)とを混合し、(W)中に(O2)を分散させ、分散液(W)中で(A)と(B)とを含有する樹脂粒子(I0)を形成させて、(I0)の表面に(D)が付着した樹脂粒子(I)の分散体(X)を得る。

#### 【0135】

樹脂(A)と(B)もしくはその有機溶剤溶液(O)を分散液(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(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(荏原製作所社製)、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、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。

40

50

## 【0136】

樹脂(A)と(B)もしくはその有機溶剤溶液(O)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)、更に好ましくは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)、更に好ましくは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。

## 【0137】

樹脂(A)と(B)の有機溶剤溶液樹脂に用いる有機溶剤は、(A)と(B)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)と(B)の種類によって異なるが、(A)及び(B)とのsp値差が3以下であるのが好適である。また、樹脂粒子(I)の粒径均一性の観点からは、(A)及び(B)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。

10

## 【0138】

樹脂粒子(I)は、分散体(X)から媒体を除去することにより得られる。

樹脂粒子(I)の樹脂分散体(X)から媒体を除去する方法としては、

〔1〕樹脂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、フィルタープレス等により固液分離し、得られた粉末を乾燥する方法

20

〔3〕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、風力分級器等を用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

## 【0139】

結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)とを含有する樹脂粒子(I0)及び/又は粒子(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、難燃剤等)を混合しても差し支えない。(I0)又は(D)中に添加剤を添加する方法としては、媒体中で樹脂粒子(I)を含有する樹脂分散体(X)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)、非結晶性樹脂(B)、又は樹脂(d)と添加剤を混合した後、媒体中にその混合物を加えて分散させた方がより好ましい。

30

また、本発明においては、添加剤は、必ずしも、媒体中で樹脂粒子(I)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)及び/又は可塑剤(v)とともに上記添加剤を含浸させることもできる。

## 【0140】

粒径均一性から、樹脂粒子(I)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であるのが更に好ましい。

40

(I)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、更に好ましくは250μm、特に好ましくは200μm、最も好ましくは50μmであり、下限は、更に好ましくは0.5μm、特に好ましくは1μmである。

なお、体積平均粒径及び個数平均粒径は、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。

## 【0141】

結晶性樹脂(A)と非結晶性樹脂(B)との混合液(O)を作製する際、溶剤に溶解又は分散した結晶性樹脂(A)と溶剤に分散した非結晶性樹脂(B)とを混合することが好ましい。

50



## 【 0 1 4 2 】

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 S M、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（ 2 1 , 7 7 , 1 1 4 等）、ピグメントイエロー（ 1 2 , 1 4 , 1 7 , 8 3 等）、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（ 1 7 , 4 9 , 1 2 8 , 5 , 1 3 , 2 2 , 4 8 ・ 2 等）、ディスパースレッド、カーミン F B、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2 G、ローダミン F B、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（ 2 5 , 9 4 , 6 0 , 1 5 ・ 3 等）、ピグメントブルー、プ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 G G、カヤセット Y G、オラゾールブラウン B 及びオイルピンク O P 等が挙げられ、これらは単独で又は 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 ）と非結晶性樹脂（ B ）を含有する樹脂 1 0 0 部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 4 0 部、更に好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 部である。なお、磁性粉を用いる場合は、好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 部、更に好ましくは 4 0 ~ 1 2 0 部である。上記及び以下において、部は重量部を意味する。

## 【 0 1 4 3 】

離型剤としては、軟化温度が 5 0 ~ 1 7 0 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及びライスワックス等）、炭素数 3 0 ~ 5 0 の脂肪族アルコール（例えばトリアコンタノール等）、炭素数 3 0 ~ 5 0 の脂肪酸（例えばトリアコンタンカルボン酸等）及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 - オクタデセン及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及び熱減成型ポリオレフィンを含む〕、オレフィンの（共）重合体の酸素及び / 又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〔例えばマレイン酸及びその誘導体（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及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、イタコン酸及び無水マレイン酸等〕及び / 又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 ~ 1 8 ）エステル及びマレイン酸アルキル（アルキルの炭素数 1 ~ 1 8 ）エステル等〕等との共重合体、及びポリメチレン（例えばサゾールワックス等のフィシャートロブシュワックス等）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸カルシウム等）、脂肪酸エステル（ベヘニン酸ベヘニル等）が挙げられる。

## 【 0 1 4 4 】

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、及びセチルトリメチルアンモニウムプロミド等が挙げられる。

## 【 0 1 4 5 】

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、及び炭酸バリウム等が挙げられる。

## 【 0 1 4 6 】

トナー用樹脂粒子とする場合の組成比は、樹脂粒子（ I ）の重量に基づき、結晶性樹脂

10

20

30

40

50

(A) 及び非結晶性樹脂(B)が、好ましくは30～97%、更に好ましくは40～95%、とくに好ましくは45～92%；着色剤が、好ましくは0.05～60%、更に好ましくは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%、更に好ましくは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%、更に好ましくは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%、更に好ましくは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%、更に好ましくは4～58%、とくに好ましくは5～50%である。樹脂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。

【0147】

トナー用に用いる場合、樹脂粒子(I)は、必要に応じて、キャリアー粒子{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、キャリアー粒子のかわりに、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。

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】

【0148】

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。以下の記載において「部」は重量部を示す。

【0149】

<製造例1>(結晶性樹脂a1の製造)

冷却管、攪拌機及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11部と1,4-ブタンジオール108部及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、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225℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及び1,4-ブタンジオールを留去しながら4時間反応させ、更に5～20mmHgの減圧下に反応させ、Mwがおおよそ10000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樹脂(a1)を得た。結晶性樹脂(a1)のTaAは57、軟化温度は59、Mnは5000、Mwは11000、水酸基価は30であった。

【0150】

<製造例2>(結晶性樹脂A1の製造)

攪拌棒及び温度計を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート44部及び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。次にこの非結晶性樹脂の溶液を結晶性樹脂(a1)140部をMEK140部に溶解させた溶液へ投入し80℃で4時間反応して結晶性樹脂(A1)のMEK溶液を得た。溶剤を除いた後の結晶性樹脂(A1)のTaAは55、軟化温度は59、Mnは14000、Mwは28000であった。

【0151】

<製造例3>(結晶性樹脂a2の製造)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ドデカン二酸230部と1,12-ドデカンジオール202部及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、180℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら3時間反応させた。次いで225℃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8時間反応させ、更に5～20mmHgの減圧下に反応させ、Mwがおおよそ10000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樹脂(a2)を得た。結晶性樹脂(a1)のMnは5000、Mwは11000、水酸基価は30であった。

## 【 0 1 5 2 】

## &lt; 製造例 4 &gt; ( 結晶性樹脂 A 1 の製造 )

攪拌棒及び温度計を備えた反応容器に、結晶性樹脂 ( a 2 ) 2 0 0 部及び M E K 2 0 0 部を仕込み、8 5 まで加熱して結晶性樹脂 ( a 2 ) の溶解液を作製した。次いで、結晶性樹脂 ( a 2 ) の溶解液にヘキサメチレンジイソシアネート 5 . 4 部を仕込み 8 0 で 1 0 時間反応させ結晶性樹脂 ( A 2 ) の M E K 溶液を得た。溶剤を除いた後の結晶性樹脂 ( A 2 ) の T a A は 7 8 、軟化温度は 8 0 、M n は 2 4 0 0 0 、M w は 5 2 0 0 0 であった。

## 【 0 1 5 3 】

## &lt; 製造例 2 &gt; ( 結晶性樹脂 A 3 の製造 )

攪拌棒及び温度計を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート 4 4 部及び M E K 1 0 0 部を仕込んだ。この溶液にシクロヘキサジメタノール 3 3 部を仕込み 8 0 で 2 時間反応させた。次にこの非結晶性樹脂の溶液を結晶性樹脂 ( a 1 ) 1 1 0 部を M E K 1 4 0 部に溶解させた溶液へ投入し 8 0 で 4 時間反応して結晶性樹脂 ( A 3 ) の M E K 溶液を得た。溶剤を除いた後の結晶性樹脂 ( A 3 ) の T a A は 4 5 、軟化温度は 4 4 、M n は 1 5 0 0 0 、M w は 2 7 0 0 0 であった。

## 【 0 1 5 4 】

## &lt; 製造例 2 &gt; ( 非結晶性樹脂 B 1 の製造 )

温度計、攪拌機、及び窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン 7 5 6 . 2 部、アクリル酸 n - ブチル 2 3 4 部、無水マレイン酸 3 . 3 部、及びジビニルベンゼン 0 . 1 5 部の混合モノマーと、開始剤として、2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン 0 . 5 部を入れ、窒素気流中で、9 0 で 5 時間重合した後、キシレン 2 4 5 部、無水マレイン酸 3 . 3 部を投入し、9 0 で 1 時間重合後、温度 1 1 0 で 1 時間重合した。更に 2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン 0 . 1 部とキシレン 1 2 2 部、無水マレイン酸 3 . 2 部を投入し 1 1 0 で 4 時間重合した後、1 5 0 でジ - t - ブチルパーオキサイド 1 部とキシレン 2 5 部を投入し 2 時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって非結晶性樹脂 ( B 1 ) を得た。非結晶性樹脂 ( B 1 ) の G P C による重量平均分子量は 1 0 万、ガラス転移点は 6 0 であった。

## 【 0 1 5 5 】

## &lt; 製造例 3 &gt; ( 非結晶性樹脂 B 2 の製造 )

温度計、攪拌機、及び窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン 6 8 0 . 2 部、アクリル酸 n - ブチル 3 1 0 部、無水マレイン酸 3 . 3 部、及びジビニルベンゼン 0 . 1 5 部の混合モノマーと、開始剤として、2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン 0 . 5 部を入れ、窒素気流中で、9 0 で 5 時間重合した後、キシレン 2 4 5 部、無水マレイン酸 3 . 3 部を投入し、9 0 で 1 時間重合後、温度 1 1 0 で 1 時間重合した。更に 2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン 0 . 1 部とキシレン 1 2 2 部、無水マレイン酸 3 . 2 部を投入し 1 1 0 で 4 時間重合した後、1 5 0 でジ - t - ブチルパーオキサイド 1 部とキシレン 2 5 部を投入し 2 時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって非結晶性樹脂 ( B 2 ) を得た。非結晶性樹脂 ( B 2 ) の G P C による重量平均分子量は 1 0 万、ガラス転移点は 4 2 であった。

## 【 0 1 5 6 】

## &lt; 製造例 4 &gt; ( 非結晶性樹脂 B 3 の製造 )

温度計、攪拌機、及び窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン 8 8 0 部、アクリル酸 n - ブチル 1 1 0 部、無水マレイン酸 3 . 3 部、ジビニルベンゼン 0 . 1 5 部の混合モノマーと、開始剤として、2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン 0 . 5 部を入れ、窒素気流中で、9 0 で 5 時間重合した後、キシレン 2 4 5 部、無水マレイン酸 3 . 3 部を投入し、9 0 で 1 時間重合後、温度 1 1 0 で 1 時間重合した。更に 2 , 2 - ビス ( 4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘ

10

20

30

40

50

キシル)プロパン0.1部とキシレン122部、無水マレイン酸3.2部を投入し110で4時間重合した後、150でジ-t-ブチルパーオキサイド1部とキシレン25部を投入し2時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって非結晶性樹脂(B3)を得た。非結晶性樹脂(B3)のGPCによる重量平均分子量は10万、ガラス転移点は80であった。

#### 【0157】

##### <製造例5>(非結晶性樹脂B4の製造)

温度計、攪拌機、及び窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン374部、メタクリル酸メチル382部、アクリル酸n-ブチル234部、無水マレイン酸3.3部、ジビニルベンゼン0.15部の混合モノマーと、開始剤として、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.5部を入れ、窒素気流中で、90で5時間重合した後、キシレン245部、無水マレイン酸3.3部を投入し、90で1時間重合後、温度110で1時間重合した。更に2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.1部とキシレン122部、無水マレイン酸3.2部を投入し110で4時間重合した後、150でジ-t-ブチルパーオキサイド1部とキシレン25部を投入し2時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって非結晶性樹脂(B4)を得た。非結晶性樹脂(B4)のGPCによる重量平均分子量は10万、ガラス転移点は60であった。

10

#### 【0158】

##### <製造例6>(非結晶性樹脂B5の製造)

温度計、攪拌機、及び窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン910部、アクリル酸n-ブチル80部、無水マレイン酸3.3部の混合モノマーと、開始剤として、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.5部を入れ、窒素気流中で、90で5時間重合した後、キシレン245部、無水マレイン酸3.3部を投入し、90で1時間重合後、温度110で1時間重合した。更に2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.1部とキシレン122部、無水マレイン酸3.2部を投入し110で4時間重合した後、150でジ-t-ブチルパーオキサイド1部とキシレン25部を投入し2時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって非結晶性樹脂(B5)を得た。非結晶性樹脂(B5)のGPCによる重量平均分子量は10万、ガラス転移点は80であった。

20

30

#### 【0159】

##### <製造例7>(樹脂微粒子(W1)の水性分散液の製造)

攪拌棒及び温度計を備えた反応容器に、イソプロパノール130部を仕込み、攪拌下、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部を更に攪拌下のイオン交換水60部に滴下して、重合体樹脂微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及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0.08μm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Tgは71、軟化開始温度は105であった。

40

#### 【0160】

##### <比較製造例1>(比較用結晶性樹脂H1の製造)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、セバシン酸100部、アジピン酸52部と1,4-ブタンジオール64部、1,3-プロピレングリコール60部及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、生成する水及び1,4-ブタンジオール、1,3-プロピレングリコールを留去しながら2時間反応させ、更に5~20mmHg

50

の減圧下に反応させ、Mwがおおよそ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。比較用結晶性樹脂(H1)を得た。比較用結晶性樹脂(H1)のTaは28、軟化温度は33、Mnは2300、Mwは5000、水酸基価は83であった。

#### 【0161】

##### <実施例1>

スチレン72部及びn-ブチルアクリレート18部からなる単量体(得られる共重合体の計算Tg=56)と、結晶性樹脂(A1)を10部、銅フタロシアニン7部、帯電制御剤(保土ケ谷化学社製、「TN-105」)1部、及びジビニルベンゼン0.3部を室温においてビーズミルで分散を行い、均一混合液を得た。

一方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(アルカリ金属水酸化物)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、粒子径が0.4μmの水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

上記の方法により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用単量体混合物を投入、攪拌後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4部を更に投入し、TK式ホモミキサーを用いて10000rpmの回転数で高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90で重合反応を開始させ、重合転化率93%に達したときに重合温度はそのままにし、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}1部を添加し、3時間反応を継続した後、反応を停止し、スチレン、n-ブチルアクリレート及びジビニルベンゼンを構成単量体とする非結晶性樹脂(B6)と結晶性樹脂(A1)を含有する樹脂粒子(I-1)の水分散液を得た。

上記方法により得られた重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを3以下にして酸洗浄(25、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45で30時間乾燥を行い、体積平均粒径が5.8μmの樹脂粒子(I-1)を得た。

#### 【0162】

##### <実施例2>

結晶性樹脂(A1)20部、非結晶性樹脂(B1)75部、銅フタロシアニン5部、帯電制御剤(保土ケ谷化学社製)1部、及びパラフィンワックス(融点73)4部を酢酸エチル150部に溶剤及び分散させた後、更にビーズミルで分散を行い、[均一混合液1]を得た。

一方、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、及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40で、TK式ホモミキサーを10,000rpmに攪拌しながら、[均一混合液1]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及び温度計付の反応槽に移し、40で濃度が0.5%以下となるまで酢酸エチルを留去して樹脂粒子の水分散液を得た。濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45で30時間乾燥を行い、体積平均粒径が5.6μmの樹脂粒子(I-2)を得た。

#### 【0163】

##### <実施例3~6>

非結晶性樹脂(B1)75部を非結晶性樹脂(B2)~(B5)75部に変更する以外は実施例2と同様にして、樹脂粒子(I-3)~(I-6)を得た。

#### 【0164】

## &lt; 実施例 7、8 &gt;

結晶性樹脂 (A 1) 20 部を結晶性樹脂 (A 2) ~ (A 3) 20 部に変更する以外は実施例 2 と同様にして、樹脂粒子 (I - 7) ~ (I - 8) を得た。

【0165】

## &lt; 比較例 1 &gt;

実施例 1 において、結晶性樹脂 (A 1) の代わりに、スチレンを用いる以外は実施例 1 と同様にして、非晶性樹脂 (B 7) を含む体積平均粒径が  $6.1 \mu\text{m}$  の比較の樹脂粒子 (J - 1) を得た。

【0166】

## &lt; 比較例 2 &gt;

実施例 1 において、結晶性樹脂 (A 1) の代わりに、比較用結晶性樹脂 (H 1) を用いる以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が  $6.2 \mu\text{m}$  の比較の樹脂粒子 (J - 2) を得た。

【0167】

## &lt; 比較例 3 &gt;

結晶性樹脂 (A 1) 95 部、銅フタロシアニン 5 部、帯電制御剤 (保土ヶ谷化学社製) 1 部、及びパラフィンワックス (融点  $73^\circ\text{C}$ ) 4 部を酢酸エチル 150 部に溶剤及び分散させた後、更にビーズミルで分散を行い、[ 均一混合液 2 ] を得た。

一方、ビーカー内にイオン交換水 97 部、微粒子分散液 (W 1) 10.5 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 部、及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  $40^\circ\text{C}$  で、TK 式ホモミキサーを 10,000 rpm に撹拌しながら、[ 均一混合液 2 ] 75 部を投入し 2 分間撹拌した。ついでこの混合液を撹拌棒及び温度計付の反応槽に移し、 $40^\circ\text{C}$  で濃度が  $0.5\%$  以下となるまで酢酸エチルを留去して樹脂粒子の水分散液を得た。濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて  $45^\circ\text{C}$  で 30 時間乾燥を行い、体積平均粒径が  $5.9 \mu\text{m}$  の樹脂粒子 (J - 3) を得た。

【0168】

## &lt; 物性測定例 &gt;

本発明の樹脂粒子 (I - 1) ~ (I - 8)、及び比較の樹脂粒子 (J - 1)、(J - 3) それぞれの、定着性 (最低定着温度)、耐熱保存安定性、及び帯電特性を以下に記載の方法で評価した。その結果を表 1 に示す。

【0169】

[ 最低定着温度 (MFT) ]

樹脂粒子にアエロジル R 972 (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  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  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)  $213 \text{ mm/sec}$ 、定着圧力 (加圧ローラ圧)  $5 \text{ kg/cm}^2$  の条件で通した時の MFT (最低定着温度) を測定した。MFT 欄が “x” は定着領域なしである。

【0170】

[ 耐熱保存安定性 ]

$50^\circ\text{C}$  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】

10

20

30

40

50

## 〔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・パシヨッフエン社製）に固定し、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								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
結晶性樹脂 A又はH	No.	A1	A1	A1	A1	A1	A2	A3	-	H1	A1
	TaA [°C]	55	55	55	55	55	78	45	-	28	55
	軟化点 [°C]	59	59	59	59	59	80	44	-	33	59
	軟化点/Ta	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.02	0.98	-	1.17	1.07
	Mn	14000	14000	14000	14000	14000	24000	15000	-	2300	14000
	Mw	28000	28000	28000	28000	28000	52000	27000	-	5000	28000
	芳香族含有量 [%]	2	2	2	2	2	0	2	-	2	2
G' (TaA+20) [Pa]	5×10 <sup>2</sup>	5×10 <sup>2</sup>	5×10 <sup>2</sup>	5×10 <sup>2</sup>	5×10 <sup>2</sup>	2×10 <sup>3</sup>	5×10 <sup>3</sup>	-	9×10	5×10 <sup>2</sup>	
G'' (TaA+20) [Pa]	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	8×10 <sup>2</sup>	2×10 <sup>3</sup>	-	3×10	1×10 <sup>2</sup>	
非結晶樹脂 B	ΔLogG'' (※1)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	5.1	2.7	-	3.6	3.8
	No.	B6	B1	B2	B3	B4	B1	B1	B7	B6	-
	TaB [°C]	55	60	42	80	60	60	60	56	55	-
	芳香族含有量 [%]	62	56	51	66	28	56	56	67	62	-
樹脂粒子 I又はJ	No.	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-8	J-1	J-2	J-3
	芳香族含有量比率差の絶対値	60	54	49	64	26	66	54	67	60	-
	重量比率 (A) / (B)	0.11	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0	0.11	-
評価	粒子径 (μm)	5.8	5.6	5.4	5.4	5.9	5.7	5.5	6.1	6.2	5.9
	MFT (°C)	120	110	105	125	110	125	120	150	120	110
	定着温度範囲	70	70	50	80	70	80	90	70	10	70
	帯電量 (μC/g)	-30	-32	-28	-34	-30	-35	-34	-32	-22	-3
	耐熱保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

※1: |LogG'' (X+20) - LogG'' (X)|



## 【 0 1 7 3 】

本発明の樹脂粒子は、定着性に優れ、また粒度分布がシャープで、帯電性、耐熱保存安定性にも優れる。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、電子部品製造用スパーサー、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)
<b>C 0 8 F 291/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F	2/44	C
		C 0 8 F	283/00	
		C 0 8 F	2/18	
		C 0 8 F	291/00	

F ターム(参考) 4J011 AA05 PA88 PA95 PB11 PC02 PC07  
4J026 AA42 AB02 AB07 AB10 AB19 AB28 AC16 BA05 BA07 BA19  
BB04 DB03 DB15 DB24 FA02 GA01