

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5308263号  
(P5308263)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 2/28 (2006.01)** CO8F 2/28  
**GO3G 9/08 (2006.01)** GO3G 9/08 372

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-173645 (P2009-173645)	(73) 特許権者	000002440 積水化成工業株式会社
(22) 出願日	平成21年7月24日 (2009.7.24)		大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(65) 公開番号	特開2010-242054 (P2010-242054A)	(74) 代理人	100104581 弁理士 宮崎 伊章
(43) 公開日	平成22年10月28日 (2010.10.28)		
審査請求日	平成23年12月8日 (2011.12.8)	(72) 発明者	桑垣 善行 奈良県天理市森本町670番地 積水化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-64189 (P2009-64189)	(72) 発明者	佐藤 香織 奈良県天理市森本町670番地 積水化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成21年3月17日 (2009.3.17)	(72) 発明者	山下 洵史 奈良県天理市森本町670番地 積水化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法及びその製造方法により得られたカチオン性アクリル系重合体粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中、カチオン性界面活性剤及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下で乳化重合させてカチオン性アクリル系重合体粒子を得る工程を含み、

前記カチオン性界面活性剤がポリアルキレンオキサイド部位を有する四級アンモニウム塩であり、

前記カチオン性界面活性剤が、前記(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して0.005~0.1重量部使用され、

前記水溶性アゾ系重合開始剤が、前記(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して0.1~5.0重量部使用され、

前記カチオン性アクリル系重合体粒子が0.1~1.0µmの平均粒子径、かつ+5~+70mVのゼータ電位を有することを特徴とするカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法。

【請求項2】

前記カチオン性アクリル系重合体粒子のブローオフ帯電量が、+30~+70µC/gであることを特徴とする請求項1に記載のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法。

【請求項3】

前記(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中、滴下供給して乳化重合することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方

10

20

法。

【請求項 4】

前記カチオン性界面活性剤が N - ポリオキシアルキレン - N , N , N - トリアルキルアンモニウム塩である請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記水溶性アゾ系重合開始剤が 2 , 2 - アゾビス ( 2 - アミジノプロパン ) 二塩化水素である請求項 1 ~ 4 のいずれかの項に記載のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法。

【請求項 6】

静電荷像現象に使用されるトナー用の外添剤に使用される請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の製造方法で得られたカチオン性アクリル系重合体粒子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、カチオン性界面活性剤及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下での乳化重合法によって得られ、重合時に凝集が生じにくく、重合安定性に優れた平均粒子径 0 . 1 ~ 1 . 0 μ m のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法及びその製造方法により得られたカチオン性アクリル系重合体粒子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

アクリル系重合体粒子は、塗料添加剤、粘着剤、化粧品添加剤、トナー添加剤、光拡散剤、液晶スペーサ、バインダー、レオロジー調節剤、増量剤、塗膜性能改良剤等として広く用いられている。このようなアクリル系重合体粒子の多くは、表面にカチオン性、あるいはアニオン性の電荷をもっている。このような電荷は、通常、表面に存在するカチオン性基やアニオン性基により粒子にもたらされる。例えば表面にカチオン性の電荷をもつアクリル系重合体粒子 ( カチオン性アクリル系重合体粒子 ) は、静電荷像現象に利用されるトナーに添加 ( 以下、トナー外添剤 ) することで正帯電性を付与する添加剤として使用できる。従来トナー外添剤としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子が使用されているが、これらの無機微粒子ではアニオン性が強いいため、トナーに負帯電性を付与するには十分な機能を発揮するものの、正帯電性については十分な帯電性を付与することができない問題があった。

30

カチオン性アクリル系重合体粒子の他の用途として、塗料、土木材料のトップコート、シーラー、インクジェット記録材料、電着塗料等の原料として幅広い用途を有しており、その利用価値は高い。

このようなカチオン性アクリル系重合体粒子は、カチオン性界面活性剤存在下での乳化重合により容易に製造されることが知られている。特許文献 1 では特定のカチオン性界面活性剤と非イオン性との組合せにより、カチオン性重合体粒子を製造する方法が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 231397 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 10645 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 112929 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0004】

しかしながら、この方法では保存安定性に優れるカチオン性重合体粒子が製造できるものの、(メタ)アクリルエステル系モノマーのエステル部の炭素数が多くなると、乳化重合時において多量の凝集物や分散不良が発生しやすくなり、その上、粒子径が微小になりやすく、所望の粒子径に制御するのが困難となる場合があった。

また、カチオン性アクリル系重合体粒子の製造時における重合安定性を向上させる試みは多くなされており、例えばカチオン性モノマーとそれ以外の(メタ)アクリルエステル系モノマーとを乳化重合条件下で共重合させることにより、カチオン性アクリル系重合体粒子を得る方法が知られている(特許文献2、特許文献3)。しかしながら、上記方法では重合安定性は充分ではなく、特に特定の(メタ)アクリルエステル系モノマー、例えば(メタ)アクリルエステル系モノマーのエステル部の炭素数が多くなると、乳化重合時において多量の凝集物や分散不良が発生し、目的とするカチオン性アクリル系重合体粒子が得られなかった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明の発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中、特定のカチオン性界面活性剤、及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下で乳化重合させることで、重合時に凝集が生じにくく、重合安定性に優れた平均粒子径0.1~1.0 $\mu\text{m}$ のカチオン性アクリル系重合体粒子が得られることを見出し、本発明にいたった。

かくして本発明によれば、(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中、カチオン性界面活性剤、及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下で乳化重合させてカチオン性アクリル系重合体粒子を得る工程を含み、前記カチオン性界面活性剤がポリアルキレンオキサイド部位を有する四級アンモニウム塩であり、前記カチオン性界面活性剤が、前記(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して0.005~0.1重量部使用され、前記水溶性アゾ開始剤が、前記(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して0.1~5.0重量部使用され、前記カチオン性アクリル系重合体粒子が0.1~1.0 $\mu\text{m}$ の平均粒子径、かつ+5~+70mVのゼータ電位を有することを特徴とするカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子は、乳化重合時の重合安定性に優れており、凝集物の少ないカチオン性アクリル系重合体粒子が効率よく得られ、静電荷像現像に利用されるトナーやキャリア用の添加剤の他、塗料、土木材料のトップコート、シーラー、インクジェット記録材料、電着塗料等の原料として適している。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0007】

本発明は(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中、カチオン性界面活性剤、及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下、乳化重合させてカチオン性アクリル系重合体粒子を得る方法に関する。ここで、「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。

本発明で使用される(メタ)アクリルエステル系モノマーは、特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これら(メタ)アクリルエステル系モノマーを単独で、又は併用してもよい。

## 【0008】

他の添加剤としては、光安定化剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、消泡剤、増粘剤、熱安定剤、レベリング剤、滑剤、帯電防止剤等が挙げられる。

(メタ)アクリルエステル系モノマーには、本発明の効果を阻害しない範囲で、他のモノマーや添加剤が添加されていてもよい。

【0009】

他のモノマーとしては、例えば、二官能性ビニル系モノマーが挙げられる。具体的には、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸アリル、アルキレングリコールジメタクリレート(アルキレンは炭素数2~4の範囲が好ましい)等が挙げられる。二官能性ビニル系モノマーの混合割合は、(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して50重量部以下であることが好ましく、0.1~30重量部であることがより好ましい。

10

【0010】

上記(メタ)アクリルエステル系モノマーは、カチオン性界面活性剤、及び水溶性アゾ系重合開始剤の存在下、乳化重合に付される。

上記(メタ)アクリルエステル系モノマーを水性媒体中で乳化重合するに際して、該(メタ)アクリルエステル系モノマーを滴下供給すると、一括で投入した場合に比して、重合時に凝集が生じにくく、目的とする重合体粒子が得られ易く好ましい。モノマーの滴下時間は、短すぎると、重合時に凝集が生じることがあり、長すぎると、重合開始剤が失活し、重合が完了しないことがあるため、30分~4時間が好ましく、1~3.5時間がより好ましい。

【0011】

20

本発明で使用できるカチオン性界面活性剤としては、ポリアルキレンオキサイドを有する4級アンモニウム塩を用いる。好ましいカチオン性界面活性剤は、N-ポリオキシアルキレン-N,N,N-トリアルキルアンモニウム塩である。N-ポリオキシアルキレン-N,N,N-トリアルキルアンモニウム塩の3つのアルキル基は、互いに同一又は異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、オクチル基、ステアシル基等が挙げられ、また、アルキル基は、ヒドロキシル基、ヒドロキシエチルオキシ基、フェニル基等の置換基を有していてもよい。また、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン、オキシプロピレン等に由来する基が挙げられる。このアンモニウム塩中、オキシアルキレン基の繰り返し数は、2~200であることが好ましい。

カチオン性界面活性剤として用いるポリアルキレンオキサイドを有する4級アンモニウム塩の具体例としては、N-ポリオキシエチレンN,N,N-トリメチルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-トリエチルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-ジメチルエチルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-ジメチルオクチルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-ジエチルオクチルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-ジメチルステアシルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレンN,N,N-ジエチルステアシルアンモニウム塩等が挙げられる。

30

また、上記カチオン性界面活性剤のアンモニウム塩としては、アンモニウム塩酸塩、アンモニウム硫酸塩、アンモニウムスルホン酸塩、アンモニウムパラトルエンスルホン酸塩、アンモニウム酢酸塩等が挙げられる。この内、アンモニウム硫酸塩、アンモニウムパラトルエンスルホン酸塩がより好ましい。

40

より具体的なカチオン性界面活性剤としては、N-ポリオキシアルキレン-N,N,N-トリアルキルアンモニウムパラトルエンスルホン酸塩としての第一工業製薬社製の商品名「カチオーゲンD2」が挙げられる。

【0012】

上記カチオン性界面活性剤は、(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して、0.005~0.1重量部使用される。0.005重量部未満の場合、重合安定性が低下し、重合後のアクリル系重合体粒子の凝集物が生じることがある。一方、0.1重量部より多い場合、粒子径が0.1 $\mu$ mより小さくなってしまい、粒子の凝集が生じやすくなる上、ブローオフ帯電量が著しく低下してしまう。好ましいカチオン性界面活性剤の

50

使用量は、0.01～0.05重量部である。

【0013】

本発明では重合開始剤として水溶性アゾ系重合開始剤が使用される。乳化重合で一般的に使用される過硫酸塩等の無機過酸化物やレドックス系重合開始剤では、アニオン性が強いため、得られた重合体粒子がカチオン性を示さない。しかし、カチオン性界面活性剤と水溶性アゾ系重合開始剤とを併用することで、カチオン性重合体粒子を得ることができる。

水溶性アゾ系重合開始剤の具体例としては、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸二水和物、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩化水素、2,2-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物、2,2-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩化水素、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-エチルプロパン)二塩化水素、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}、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(N-ヒドロキシエチルイソブチルアミド)、4,4-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等が挙げられる。特に、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩化水素が好ましい。

【0014】

水溶性アゾ系重合開始剤は、(メタ)アクリルエステル系モノマー100重量部に対して0.1～5.0重量部使用することが好ましい。より好ましくは、0.3～3重量部である。0.1重量部より少ないと重合が完了しない恐れがあり、5.0重量部より多いと重合開始剤が不純物として残留する恐れがある。

乳化重合は、水性媒体中で行われる。水性媒体としては、特に限定されないが、水、水と水溶性有機溶媒(例えば、低級アルコール)との混合物等が挙げられる。この内、廃水処理の問題が少ない水が好ましい。

(メタ)アクリルエステル系モノマーと水性媒体との使用割合は、1:30～1:2の範囲であることが好ましい。1:30より(メタ)アクリルエステル系モノマーの割合が少なくなると、生産性が悪くなる。1:2より(メタ)アクリルエステル系モノマーの割合が多くなると、(メタ)アクリルエステル系モノマーの重合安定性が悪くなり、重合後に重合体粒子の凝集物が生じる場合がある。より好ましい使用割合は1:25～1:3である。

【0015】

重合系の攪拌回転数は、例えば、1リットル容量の反応器を使用した場合、100～500rpmであることが好ましい。また、重合温度は、使用するモノマーや重合開始剤の種類により相違するが、30～100であることが好ましく、重合時間は、2～12時間であることが好ましい。

【0016】

本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子は、0.1～1.0 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する。0.1 $\mu\text{m}$ 未満の場合、カチオン性アクリル系重合体粒子が凝集しやすくなってしまうことがあるため好ましくない。1.0 $\mu\text{m}$ を越える場合、カチオン性アクリル系重合体粒子の比表面積が小さくなるので、例えば静電荷像現像に使用されるトナー用の添加剤とした場合に、添加量を多くする必要があるので好ましくない。より好ましい平均粒子径は0.12～0.8 $\mu\text{m}$ である。なお、平均粒子径の測定方法は、実施例の欄に記載する。

【0017】

また、カチオン性アクリル系重合体粒子の水系媒体からの単離は公知の方法を用いることができ、スプレードライヤーに代表される噴霧乾燥法、ドラムドライヤーに代表される加熱された回転ドラムに付着させて乾燥する方法、凍結乾燥法等により行うことができる。さらに乾燥させた重合体粒子は、粉碎機、解砕機等で凝集物を解すことが望ましい。

## 【0018】

更に、本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子は、カチオン性を示す。例えばカチオン性アクリル系重合体粒子を水中に分散させ、該カチオン性アクリル系重合体粒子の水分散液のゼータ電位を測定した場合、+5～+70mVのゼータ電位を示す。なお、ゼータ電位の測定方法は、実施例の欄に記載する。

更に、本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子のブローオフ帯電量を測定した場合、+30～+70 $\mu$ C/gを示す。ブローオフ帯電量が+30 $\mu$ C/gより小さいと、例えばトナー用の外添剤に使用した場合、帯電量が不十分であるため画像濃度の低下を招くことがある。一方、+70 $\mu$ C/gより大きいと、例えばトナー用の外添剤に使用した場合、トナーのクリーニング性が悪化することがあり、より好ましくは+30～+60 $\mu$ C/gである。

10

## 【0019】

本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子は、特定のカチオン性界面活性剤存在下で優れた乳化重合安定性の下に得られた重合体粒子であり、0.1～1.0 $\mu$ mの平均粒子径を有し、カチオン性を有しているという点で所定の用途に用いることができる。そのような用途として、塗料や、静電荷像現像に使用されるトナー用の添加剤、インキ粘着剤用、接着剤用、人工大理石用等の添加剤、紙処理剤用、化粧品用等の充填材、クロマトグラフィーのカラム充填材、フィルム用のアンチブロッキング剤や、光拡散剤等として適している。

## 【実施例】

20

## 【0020】

以下、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の平均粒子径、重合安定性及びゼータ電位の測定方法を下記する。

## (平均粒子径)

ここでいう平均粒子径は、動的光散乱法あるいは光子相関法と呼ばれる方法を利用して測定した粒子径を意味する。すなわち、乳化重合で得られた重合体粒子の水系分散液をイオン交換水で希釈(例えば200倍に)することで0.1wt%の重合体粒子の水分散液に調製し、25においてレーザー光を照射し、重合体粒子から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位の時間変化で測定する。検出された重合体樹脂粒子に起因する散乱強度分布を正規分布に当てはめて、平均粒子径を算出するためのキュムラント解析法により求めた平均粒子径である。この種の平均粒子径は、市販の測定装置で簡便に測定可能であり、本実施例ではマルバーン社から市販されている「ゼータサイザーナノZS」を測定に使用している。

30

上述の市販の測定装置にはデータ解析ソフトが搭載されており、測定データを自動的に解析できる。

## 【0021】

## (重合安定性)

ここでいう重合安定性は、得られた重合体粒子の水系分散液全量を目開き100 $\mu$ mのステンレス篩に通し、篩上の残存物を50で24時間乾燥させた後、残存物の重量を秤量する。この値(Wa)を凝集物生成率として算出した(次式)。得られた凝集物生成率が5%未満である場合は重合安定性が非常に優れている(○)、5～10%である場合は重合安定性が優れている(△)、10%を超える場合は重合安定性が悪い(×)と判断した。

40

$$\text{凝集物生成率} = (W a / \text{重合性モノマー使用量}) \times 100$$

## 【0022】

## (ゼータ電位)

ゼータ電位は、レーザードップラー速度測定法により測定している。重合体粒子が帯電している場合、水系分散液に電場をかけると、重合体粒子は電極に向かって移動する。重

50

合体粒子の移動速度は、重合体粒子の荷電量に比例する。そのため、重合体粒子の移動速度を測定することによって、ゼータ電位を求めることができる。本発明の重合体粒子は、カチオン性界面活性剤存在下で乳化重合をしているためにカチオンに帯電しており、ゼータ電位は正の値を示す。具体的には、乳化重合で得られた重合体粒子の水系分散液をイオン交換水で希釈することで0.1wt%の重合体粒子の水系分散液とし、25におけるゼータ電位を測定した。この種の測定は、市販の測定装置で簡便に測定可能であり、本実施例ではマルバーン社から市販されている「ゼータサイザーナノZS」を測定に使用している。

#### 【0023】

(ブローオフ帯電量測定)

以下の手順で、ブローオフ帯電量を測定した。ここでいうブローオフ帯電量は、ブローオフ方式による接触帯電法により測定した帯電量を意味する。すなわち、測定する重合体粒子を、後述の合成方法で製造したスチレン-アクリル系重合体粒子に外添処理し(以下、擬似トナーと表現)、この擬似トナーの帯電量を測定した。以下、測定例を説明する。

後述の合成例1で製造したスチレン-ブチルメタクリレート共重合体である平均粒子径10 $\mu$ m粒子を15gと測定試料0.45gの混合物をミルミキサー(National製品番MX-X57-Yファイバーミキサー)で5秒間混合処理し、その後1分間静置保管した。再度5秒混合、1分間静置保管を繰り返し、計5回行った。

上記方法で得られた粒子(以下、擬似トナーと表記)0.5gと標準キャリアN-02(日本画像学会製)9.5gを50ccのポリプロピレン製容器に投入し、密閉した後、200回上下に振ることで混合した。その後容器を開封して、20、相対湿度60%の恒温恒湿下において24時間静置させた。次に、サンプル0.2gを秤量し、400メッシュの篩網が入った測定試料室に投入することでブローオフ帯電量を測定した。なお、この種のブローオフ帯電量は、市販の測定装置で簡便に測定可能であり、本実施例では京セラケミカル社製から市販されているTB-203を使用した。測定は20、相対湿度60%の恒温恒湿下において測定し、ブローには窒素ガスを使用し、ブロー圧10kPa、吸引圧は9kPaとした。

#### 【0024】

(ブローオフ帯電量測定用スチレン-ブチルメタクリレート共重合体の合成方法)

ブローオフ帯電量測定に使用したスチレン-アクリル系重合体粒子の製造について説明する。5L容量のオートクレーブに、水2600重量部にピロリン酸マグネシウム26重量部を分散させ、亜硝酸ナトリウム0.13重量部、フォスファノールLO-529(東邦化学社製)1.3重量部を溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル10.4重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3.9重量部を溶解させたスチレン910重量部、メタクリル酸ブチル390重量部の混合溶液を加え、ホモジナイザーで4000rpmで乳化させた後、ナノマイザーシステムLA-33(ナノマイザー(株)製)により処理圧0.5MPaで処理して分散液を得た。得られた分散液を450rpmの攪拌回転数で攪拌しつつ、60で6時間に亘って加熱した。その後スルファミン酸1.3重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸Na2.6重量部を溶解させた水100重量部を加え、110まで加熱して更に1時間に亘って攪拌を続けながら重合を行った。その後室温まで冷却し、脱水・乾燥を行うことでスチレン-アクリル系重合体粒子を得た。得られたスチレン-アクリル系重合体粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

#### 【0025】

(実施例1)

攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えた1Lの3つ口セパラルプラスチックに、イオン交換水400重量部、カチオン性界面活性剤のN-ポリオキシアルキレン-N,N,N-トリアルキルアンモニウムパラトルエン sulfonate 0.02重量部(第一工業製薬社製「カチオーゲンD2」0.033重量部)を供給し、攪拌回転数250rpmで攪拌しつつ80に加熱した。この乳化液中に水溶性アゾ系重合開始剤として2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩化水素(和光純薬工業社製、「V-50」)を0.8重量部

10

20

30

40

50

を添加した後、メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 100 重量部を2時間に亘って滴下供給した。滴下終了後、2, 2 - アゾピス (2 - アミジノプロパン) 二塩化水素 (和光純薬工業社製、「V - 50」) を0.2 重量部を添加した後、80 で1時間に亘って乳化重合を続けた。その後、乳化液を室温まで冷却することでカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0.5 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.24  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +28 mV であった。

(実施例 2)

カチオン性界面活性剤を 0.01 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

10

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 1.2 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.44  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +24 mV であった。

【0026】

(実施例 3)

カチオン性界面活性剤を 0.04 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0.4 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.18  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +31 mV であった。

20

【0027】

(実施例 4)

メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 100 重量部の代わりにメタクリル酸イソブチル (IBMA) 70 重量部、及びメタクリル酸 t - ブチル (TBMA) 30 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0.5 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.26  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +27 mV であった。

【0028】

30

(実施例 5)

メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 100 重量部の代わりにメタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 70 重量部、及びメタクリル酸メチル (MMA) 30 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0.4 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.27  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +28 mV であった。

【0029】

(実施例 6)

メタクリル酸シクロヘキシルを滴下供給せず一括投入した以外は実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

40

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 5.2 % と重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は 0.52  $\mu\text{m}$ 、ゼータ電位は +21 mV であった。

【0030】

(実施例 7)

水溶性アゾ系重合開始剤を 2 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 100  $\mu\text{m}$  のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0.4 % と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平

50

均粒子径は0.27 μm、ゼータ電位は+28 mVであった。

【0031】

(実施例8)

メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)100重量部の代わりにメタクリル酸メチル(MMA)100重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は0.4%と非常に重合安定性に優れていた。また、重合体粒子の平均粒子径は0.25 μm、ゼータ電位は+27 mVであった。

【0032】

(比較例1)

カチオン性界面活性剤を0.003重量部使用したこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は12.6%と非常に重合安定性が悪かった。また、重合体粒子の平均粒子径は1.1 μm、ゼータ電位は+22 mVであり、目的の粒子は得られなかった。

【0033】

(比較例2)

カチオン性界面活性剤を0.12重量部使用したこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は0.4%と非常に重合安定性に優れていた。しかしながら、重合体粒子の平均粒子径は0.081 μm、ゼータ電位は+19 mVであり、目的の粒子は得られなかった。

【0034】

(比較例3)

カチオン性界面活性剤をN-ラウリル-N,N,N-トリメチルアンモニウム塩酸塩(第一工業製薬社製「カチオーゲンTML」)としたこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は20.1%と非常に重合安定性が悪かった。また、重合体粒子の平均粒子径は1.1 μm、ゼータ電位は+20 mVであり、目的の粒子は得られなかった。

【0035】

(比較例4)

カチオン性界面活性剤をN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドメチル塩酸塩(興人社製、「DQ」)としたこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は21.5%と非常に重合安定性が悪かった。また、重合体粒子の平均粒子径は3.5 μm、ゼータ電位は+19 mVであり、目的の粒子は得られなかった。

【0036】

(比較例5)

メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)100重量部の代わりにメタクリル酸イソブチル(IBMA)70重量部、及びメタクリル酸t-ブチル(TBMA)30重量部とし、カチオン性界面活性剤をN-ラウリル-N,N,N-トリメチルアンモニウム塩酸塩(第一工業製薬社製「カチオーゲンTML」)としたこと以外は、実施例1と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き100 μmのステンレス篩により評価した凝集物生成率は21.5%と非常に重合安定性が悪かった。また、重合体粒子の平均粒子径は0.87 μm、ゼータ電位は+22 mVであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 7 】

(比較例 6)

水溶性アゾ系重合開始剤の代わりに水溶性過硫酸塩である過硫酸カリウム ( K P S ) としたこと以外は実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 1 0 0  $\mu$  m のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 6 0 . 6 % と非常に重合安定性が悪かった。また、重合体粒子の平均粒子径は 1 0  $\mu$  m、ゼータ電位は - 1 0 m V であり、目的の粒子は得られなかった。

## 【 0 0 3 8 】

(比較例 7)

メタクリル酸シクロヘキシル ( C H M A ) 1 0 0 重量部の代わりにメタクリル酸メチル ( M M A ) 1 0 0 重量部とし、カチオン性界面活性剤を 0 . 1 2 重量部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカチオン性アクリル系重合体粒子を得た。

得られたカチオン性アクリル系重合体粒子の目開き 1 0 0  $\mu$  m のステンレス篩により評価した凝集物生成率は 0 . 4 % と非常に重合安定性に優れていた。しかしながら、重合体粒子の平均粒子径は 0 . 0 7 9  $\mu$  m、ゼータ電位は + 2 2 m V であり、目的の粒子は得られなかった。

## 【 0 0 3 9 】

## 【表 1】

	モノマー (重量部)				界面活性剤		重合開始剤		重合安定性	ゼータ電位 (mV)	粒子径 (μm)	ブローオフ帯電量 (μC/g)
	CHMA	IBMA	TBMA	MMA	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)				
実施例	1	100	-	-	-	D2	0.02	V-50	1	+28	0.24	+51
	2	100	-	-	-	D2	0.01	V-50	1	+24	0.44	+51
	3	100	-	-	-	D2	0.05	V-50	1	+31	0.18	+48
	4	-	70	30	-	D2	0.02	V-50	1	+27	0.26	+49
	5	70	-	-	30	D2	0.02	V-50	1	+28	0.27	+41
	6	100	-	-	-	D2	0.02	V-50	1	+21	0.52	+36
	7	100	-	-	-	D2	0.02	V-50	2	+28	0.27	+48
	8	-	-	-	100	D2	0.02	V-50	1	+27	0.25	+32
比較例	1	100	-	-	-	D2	0.003	V-50	1	+22	1.1	粒子径が大きい ため測定不可
	2	100	-	-	-	D2	0.12	V-50	1	+19	0.081	+27
	3	100	-	-	-	TML	0.02	V-50	1	+20	1.1	粒子径が大きい ため測定不可
	4	100	-	-	-	DQ	0.05	V-50	1	+19	3.5	粒子径が大きい ため測定不可
	5	-	70	30	-	TML	0.02	V-50	1	+22	0.87	+25
	6	100	-	-	-	D2	0.02	KPS	1	-10	1.0	粒子径が大きい ため測定不可
	7	-	-	-	100	D2	0.02	V-50	1	+22	0.079	+22

MMA : メタクリル酸メチル、IBMA : メタクリル酸イソブチル、TBMA : メタクリル酸ターシャリーブチル

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル

DQ : N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドメチル塩酸塩 (興人社製、DQ)

D2 : N-ポリオキシアルキレン-N, N, N-トリアルキルアミンモニウムパラトルエンスルホン酸塩 (第一工業製薬社製カチオンゲンD2),

TML : N-ラウリル-N, N, N-トリメチルアミンモニウム塩酸塩 (第一工業製薬社製カチオンゲンTML),

KPS : 過硫酸カリウム V-50 : 2, 2アゾビス (2-アミノジプロパン) 二塩化水素 (和光純薬工業社製、「V-50」)

**【産業上の利用可能性】****【0040】**

本発明のカチオン性アクリル系重合体粒子の製造方法は、乳化重合時の重合安定性に優れており、凝集物の少ないカチオン性アクリル系重合体粒子が効率よく得られ、得られたカチオン性アクリル重合体粒子は、静電荷像現像に利用されるトナーやキャリア用の添加剤の他、塗料、土木材料のトップコート、シーラー、インクジェット記録材料、電着塗料等の原料として適している。

---

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2008-231397(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F

G03G 9