

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5020529号
(P5020529)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日 (2012.6.22)

(51) Int. Cl.

F I

C08J 3/12 (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
C09B 67/02 (2006.01)

C O 8 J 3/12 C E Z Z
 C O 8 J 3/12 C E R
 G O 3 G 9/08 3 6 1
 G O 3 G 9/08 3 6 8
 G O 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 9 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-111067 (P2006-111067)
 (22) 出願日 平成18年4月13日 (2006.4.13)
 (65) 公開番号 特開2006-316261 (P2006-316261A)
 (43) 公開日 平成18年11月24日 (2006.11.24)
 審査請求日 平成20年12月10日 (2008.12.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-116328 (P2005-116328)
 (32) 優先日 平成17年4月13日 (2005.4.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の
 1
 (72) 発明者 八尋 周平
 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 金生 敏彦
 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 滝川 唯雄
 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

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色樹脂粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂 (a) からなる樹脂微粒子 (A) と (A) が付着されたポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) とで構成される複合樹脂粒子であって、樹脂粒子 (B) 中に顔料 (p) と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、ポリシロキサン、脂肪酸および脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の超微粒子 (d) [(d) の体積平均粒径は (p) の体積平均粒径の 1 / 3 以下である] を含有することを特徴とする着色樹脂粒子 (C) 。

【請求項 2】

着色樹脂粒子 (C) が、樹脂 (a) からなる樹脂微粒子 (A) の水性分散液 (W) と、樹脂 (b) もしくはその有機溶剤溶液、または、樹脂 (b) の前駆体 (b0) もしくはその有機溶剤溶液 (o1) に、顔料 (p) または (p) の水もしくは有機溶剤分散液、並びに、無機および/もしくは有機の超微粒子 (d) または (d) の水もしくは有機溶剤分散液 (o2) が分散された油性液 (O) とが混合され、(W) 中に (O) が分散され、前駆体 (b0) またはその有機溶剤溶液を用いる場合には、さらに、(b0) が反応され、(W) 中で、(b)、(p) および (d) からなる樹脂粒子 (B) が形成される事により、(B) の表面に (A) が付着されてなる構造の (C) の水性樹脂分散体 (X1) が形成され、さらに (X1) から水および必要により有機溶剤が除去されて得られた粒子である請求

項 1 記載の着色樹脂粒子。

【請求項 3】

顔料 (p) の添加量が樹脂 (b) および / または前躯体 (b 0) に対して 0 . 1 ~ 1 5 重量 % であり、超微粒子 (d) の添加量が顔料 (p) に対し、1 ~ 3 0 0 重量 % である請求項 1 または 2 記載の着色樹脂粒子。

【請求項 4】

超微粒子 (d) の体積平均粒径が 0 . 2 μ m 以下であり、顔料 (p) の体積平均粒径が 1 . 0 μ m 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項 5】

着色樹脂粒子 (C) が、0 . 1 ~ 5 0 重量 % の樹脂微粒子 (A) と 5 0 ~ 9 9 . 9 重量 % の樹脂粒子 (B) からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の着色樹脂粒子。

10

【請求項 6】

樹脂微粒子 (A) の体積平均粒径が 0 . 0 0 0 5 ~ 3 0 μ m であり、着色樹脂粒子 (C) の体積平均粒径が 0 . 1 ~ 3 0 0 μ m である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項 7】

着色樹脂粒子 (C) の [体積平均粒径 / 個数平均粒径] が 1 . 0 ~ 1 . 5 である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の着色樹脂粒子 (C) から樹脂微粒子 (A) が除去された樹脂粒子 (B) からなる着色樹脂粒子。

20

【請求項 9】

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、電子測定機器の標準粒子、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナーまたはホットメルト接着剤用である請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は着色樹脂粒子に関する。さらに詳しくは、各種用途に有用な着色樹脂粒子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

あらかじめ溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液中に顔料を分散し、界面活性剤または水溶性ポリマー等の分散 (助) 剤存在下で水性媒体中に分散させ、これから加熱または減圧等によって溶剤を除去し、着色樹脂粒子を得る方法 (溶解樹脂懸濁法) がある。

溶解樹脂懸濁法を用い、粒径が均一な樹脂分散体および樹脂粒子を得る方法として、特許文献 1 が知られている。しかしながら、顔料の種類、樹脂原料の組成の選択、製造条件等によっては、顔料が偏在し均一に顔料が分散した着色樹脂粒子が得られにくい場合があった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 8 4 8 8 1 号公報

40

【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なされたものである。すなわち、粒径が均一であり、顔料が樹脂粒子中に均一分散された着色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】

【0004】

ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂 (a) からなる樹脂微粒子 (A) と (A) が付着された

50

ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)とで構成される複合樹脂粒子であって、樹脂粒子(B)中に顔料(p)と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、ポリシロキサン、脂肪酸および脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の超微粒子(d) [(d)の体積平均粒径は(p)の体積平均粒径の1/3以下である]を含有することを特徴とする着色樹脂粒子；である。

【発明の効果】

【0005】

本発明は以下の効果を有する。

10

1. 粒径が均一であり顔料分散性の良好な着色樹脂粒子である。
2. 水中で分散により得ることが可能であるため、安全かつ低コストな着色樹脂粒子とすることができる。
3. 粉体流動性、保存安定性、対候性に優れた着色樹脂粒子である。
4. 耐熱性に優れた樹脂粒子であり、加熱溶融して機械的物性に優れた塗膜を与える樹脂粒子である。
5. スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、各種ホットメルト接着剤、その他成形材料等、各種の用途に有用な樹脂粒子である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0006】

以下に本発明を詳述する。

本発明の着色樹脂粒子(C)は、樹脂(a)からなる樹脂微粒子(A)が付着された樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)であって、樹脂粒子(B)中に、顔料(p)と、(p)の体積平均粒径の1/3以下の体積平均粒径を有する、無機および/または有機の超微粒子(d)を含有することを特徴としている。

無機および/または有機の超微粒子(d)は、通常顔料(p)に付着しており、(d)が(p)を被覆することで樹脂粒子(B)中の顔料分散性が著しく高まるという効果が得られる。

本発明の着色樹脂粒子を得る方法としては、安全性、コスト面から、水中造粒法が好ましく、さらに好ましくは、粒径が均一な樹脂粒子が得られることから、前記特許文献1に記載の溶解樹脂懸濁法による造粒方法である。

30

【0007】

本発明の樹脂粒子を得るために溶解懸濁法を用いる場合において、樹脂微粒子(A)に含有される樹脂(a)としては、水性分散液を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、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、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂(a)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。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性樹脂分散体が得られやすいという観点からビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用であり、さらに好ましくはビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用である。

40

【0008】

樹脂(a)のうち、好ましい樹脂、すなわち、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂およびポリ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また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)等が挙げられる。

50

【 0 0 0 9 】

(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、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンおよび炭素数 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 - ヘキサジエン等) 。

【 0 0 1 0 】

(1 - 2) 脂環式ビニル炭化水素 :

炭素数 6 ~ 15 のモノ - またはジ - 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およびエチリデンビスシクロヘプテン等) 、炭素数 5 ~ 12 のモノ - またはジ - シクロアルカジエン (例えば、(ジ)シクロペンタジエン等) ; およびテルペン (例えばピネン、リモネンおよびインデン等) 等。

10

【 0 0 1 1 】

(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、アラルキルおよび / またはアルケニル) 置換体 (例えば α - メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4 - ジメチルスチレン、エチルスチレン、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、ジビニルベンゼン等) ; およびビニルナフタレン等。

20

【 0 0 1 2 】

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマーおよびそれらの塩 :

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 [アクリル酸および / またはメタクリル酸を表す。以下同様の表現を用いる。] 、クロトン酸、イソクロトン酸および桂皮酸等) ; 炭素数 3 ~ 30 の不飽和ジカルボン酸またはその無水物 (例えば、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)シトラコン酸およびメサコン酸等) ; および炭素数 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等) 等。

30

【 0 0 1 3 】

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等) が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

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およびアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。

40

【 0 0 1 5 】

(3) スルホ基含有ビニルモノマーおよびそれらの塩 :

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)アリルスルホン酸およびメチルビニルスルホン酸等) ; スチレンスルホン酸およびこのアルキル (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

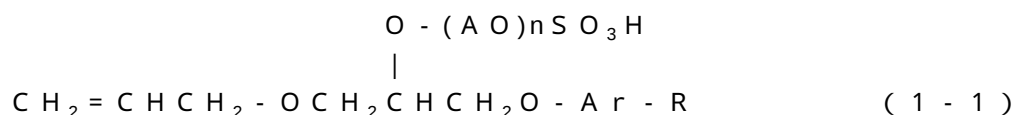
50

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）；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）；ポリ（ $n = 2 \sim 30$ ）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（ $n = 5 \sim 15$ ）オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステル等〕；下記一般式（1 - 1）~ （1 - 3）で表される化合物；およびこれらの塩等が挙げられる。

10

なお、塩としては、（2）カルボキシル基含有ビニルモノマーおよびそれらの塩で示した対イオン等が用いられる。

【0016】



20



（式中、R は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を表す。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いてもよく、異なる場合はランダム、ブロックおよび/また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。）

【0017】

30

（4）ホスホノ基含有ビニルモノマーおよびその塩：

（メタ）アクリロイルオキシアルキ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およびフェニル - 2 - アクリロイロ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）。

なお、塩としては、（2）カルボキシル基含有ビニルモノマーおよびそれらの塩で示した対イオン等が用いられる。

【0018】

（5）ヒドロキシル基含有ビニルモノマー：

40

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、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。

なお、塩としては、（2）カルボキシル基含有ビニルモノマーおよびそれらの塩で示した対イオン等が用いられる。

【0019】

（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：

50

アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N,N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、これらの塩等。

【0020】

(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等。

10

【0021】

(6-3) 炭素数3～10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、シアノスチレンおよ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)アクリルアミド等の3級アミノ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8～12のニトロ基含有ビニルモノマー：

ニトロスチレン等

【0022】

(7) 炭素数6～18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サイド等。

(8) 炭素数2～16のハロゲン含有ビニルモノマー：

30

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、クロロブレン等。

【0023】

(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4～16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、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、炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(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、テトラアリロキシプロパン等]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(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド(以下EOと記載する)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

40

50

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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等。

【0024】

(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、フェノキシスチレン等。

(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、ビニルフェニルケトン)；

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、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイド等)等。

【0025】

(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およ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、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイド等)等。

【0026】

(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

【0027】

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元また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およびスチレン-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。

【0028】

樹脂粒子(C)を溶解懸濁法で得る場合、樹脂(a)は、水性樹脂分散体中で樹脂微粒子(A)形成することが必要であることから、少なくとも水性樹脂分散体(X1)を形成する条件下(通常5~90)で水に完全に溶解していないことが必要である。そのため、ビニル樹脂が共重合体である場合には、ビニ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%以上であることが好ましく、30%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%未満になるとビニル樹脂が水溶性になりやすく、(C)の粒径均一性が損なわれることがある。なお、上記および以下において、%はとくに断りの無い限り、重量%を意味する。

ここで、親水性モノマーとは、25の水100gに100g以上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(25の水100gに100g以上溶解しないモノマー)をいう(以下の樹脂についても同じである。)。

【0029】

ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸、その酸無水物または低級アルキル(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)および3~8価また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、その酸無水物または低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸 (13)、3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸 (14)、これらの酸無水物および低級アルキルエステルが用いられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、好ましくは 2 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1、とくに好ましくは 1.3 / 1 ~ 1.02 / 1 である。

【0030】

ジオール (11) としては、炭素数 2 ~ 30 のアルキレングリコール (例えば、エチレングリコール、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および 2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオールなど) ; 分子量 106 ~ 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およ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およ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 と記載する) (EO、プロピレンオキサイド (以下、PO と記載する)、ブチレンオキサイド (以下、BO と記載する) 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 EO 10 モル付加物等) ; 炭素数 15 ~ 30 のビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) または炭素数 12 ~ 24 のポリフェノール (例えば、カテコール、ハイドロキノンおよびレゾルシン等) 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 ・ EO 2 ~ 4 モル付加物、ビスフェノール A ・ PO 2 ~ 4 モル付加物等) ; 重量平均分子量 (GPC による、以下 Mw と略記) 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) ; Mw 1000 ~ 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およびビスフェノール類の AO 付加物が好ましく、さらに好ましくはビスフェノール類の AO 付加物、およびこれとアルキレングリコールとの混合物である。

【0031】

3 ~ 8 価またはそれ以上のポリオール (12) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上、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、ソルビタンおよ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 AO (炭素数 2 ~ 4) 付加物 (付加モル数 2 ~ 100) (例えば、トリスフェノール PA ・ EO 2 ~ 4 モル付加物、トリスフェノール PA ・ PO 2 ~ 4 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およびクレゾールノボラックなど) の AO (炭素数 2 ~ 4) 付加物 (付加モル数 2 ~ 100) (フェノールノボラック PO 2 モル付加物、フェノールノボラック EO 4 モル付加物) ; 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および 1, 2, 4 - ベンゼントリオール等) の AO (炭素数 2 ~ 4) 付加物 (付加モル数 2 ~ 100) (ピロガロール EO 4 モル付加物) ; および重合度 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およびノボラック樹脂の AO 付加物が好ましく、さらに好ましくはノボラック樹脂の AO 付加物である。

【0032】

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

10

20

30

40

50

ハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸およ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、シトラコン酸およびメサコン酸など)；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、テレフタル酸およ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および芳香族ジカルボン酸が好ましく、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸である。

【0033】

3～6価また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、トリメリット酸およびピロメリット酸など)などが挙げられる。

なお、ジカルボン酸(13)または3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物としては、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物等が挙げられる。また、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、エチルエステルおよびイソプロピルエステルなどが挙げられる。

【0034】

ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート(15)と活性水素基含有化合物(D){例えば、水、ジオール(11)、3～8価またはそれ以上のポリオール(12)、ジカルボン酸(13)、3～6価またはそれ以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)およびポリチオール(17)等}との重付加物などが挙げられる。

重付加反応には、公知の重付加反応触媒等が使用できる。

【0035】

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およ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)およびこれらの2種以上の混合物等が用いられる。

【0036】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジア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)また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-またはp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートおよびこれらの混合物等が挙げられる。

【0037】

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

10

20

30

40

50

エートおよびこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

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 - または 2 , 6 - ノルボルナンジイソシアネートおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、m - または p - キシリレンジイソシアネート (X D I)、 α , α , α' , α' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (T M X D I) およ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および/また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 およ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 およびこれらの混合物 [たえば変性 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およ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 および I P D I である。

【 0 0 4 0 】

ポリアミン (1 6) としては、炭素数 2 ~ 1 8 の脂肪族ポリアミンおよび芳香族ポリアミン (炭素数 6 ~ 2 0) 等が使用できる。

炭素数 2 ~ 1 8 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) またはヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 4) 置換体、〔 3 〕脂環式または複素環含有脂肪族ポリアミンおよび〔 4 〕芳香環含有脂肪族アミン (炭素数 8 ~ 1 5) 等が用いられる。

【 0 0 4 1 】

〔 1 〕脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 2 ~ 1 2 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) およびポリアルキレン (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、およびペンタエチレンヘキサミン等] 等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

〔 2 〕これらのアルキル (炭素数 1 ~ 4) また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およびメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

〔 3 〕脂環式または複素環含有脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 4 ~ 1 5 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ングジアミン (水添メチレンジアニリン) および 3 , 9 - ビス (3 - アミノプロピル) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 , 5] ウンデカン等 } および炭素数 4 ~ 1 5 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 ~ 1 5) としては、キシリレンジアミンおよびテトラクロル - p - キシリレンジアミン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

芳香族ポリアミン（炭素数 6 ～ 20）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 - または i - プロピルおよ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 および F 等のハロゲン；メトキシおよ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および〔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。

【0045】

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

10

【0046】

〔2〕核置換アルキル基（メチル、エチル、n - または i - プロピルおよ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 - または 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、1, 3 - ジメチル - 2, 4 - ジアミノベンゼンおよびこれらの混合物等が挙げられる。

20

【0047】

〔3〕核置換電子吸引基（Cl、Br、I および F 等のハロゲン；メトキシおよ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 - ブロモ - 1, 3 - フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0048】

〔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 の一部または全部が - NH - R'（R' はアルキル基、例えば、メチルおよ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。

30

【0049】

ポリチオール（17）としては、炭素数 2 ～ 24 のジチオールおよび 3 ～ 6 価またはそれ以上、炭素数 5 ～ 30 のポリチオール等が使用できる。

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

40

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。

【0050】

活性水素基含有化合物（D）のうち、水、ジオール（11）、ポリオール（12）、ジカルボン酸（13）およびポリアミン（16）が好ましく、さらに好ましくは水、ジオール（11）、ポリオール（12）およびポリアミン（16）、特に好ましくはジオール（11）、ポリオール（12）およびポリアミン（16）である。

【0051】

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

50

）と活性水素基含有化合物（D）{水、ポリオール〔前記ジオール（11）および3価以上のポリオール（12）〕、ジカルボン酸（13）、3価以上のポリカルボン酸（14）、ポリアミン（16）、ポリチオール（17）等}との重付加物、またはポリエポキシド（18）とジカルボン酸（13）または3価以上のポリカルボン酸（14）の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

【0052】

本発明に用いるポリエポキシド（18）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（18）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（18）のエポキシ当量（エポキシ基1個当たりの分子量）は、通常65～1000であり、好ましいのは90～500である。エポキシ当量が1000を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が悪くなり、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難である。

10

【0053】

ポリエポキシド（18）の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。

芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体およびグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。

20

多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、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、ジヒドロキシビフェニルジ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、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、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体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。

30

【0054】

多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。

さらに、本発明において前記芳香族系として、P-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマーおよびビスフェノールAのAO（EOまたはPO）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

40

【0055】

複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる；

脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、およびビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジ

50

ルエステル等が挙げられる。また、脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む；

脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

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 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

10

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、ジグリシジマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジグルタレート、ジグリシジリアジベート、ジグリシジピメレート等が挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N' - テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

また、本発明において脂肪族系としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。

20

これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物および芳香族系ポリエポキシ化合物である。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。

【 0 0 5 7 】

本発明の着色樹脂粒子を溶解懸濁法で得る場合においては、樹脂(a)からなる樹脂微粒子(A)の水性分散液(W)と、樹脂(b)もしくはその有機溶剤溶液、または、樹脂(b)の前駆体(b0)もしくはその有機溶剤溶液(o1)に、顔料(p)または(p)の水もしくは有機溶剤分散液、並びに、無機および/もしくは有機の超微粒子(d)または(d)の水もしくは有機溶剤分散液(o2)が分散された油性液(O)とを混合し、(W)中に(O)を分散させて、樹脂(b)の前駆体(b0)もしくはその有機溶剤溶液を用いる場合には、(b0)を反応させて、樹脂微粒子(A)の水性分散液(W)中で、樹脂(b)、顔料(p)および超微粒子(d)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、(B)の表面に(A)が付着されてなる構造の樹脂粒子(C)の水性樹脂分散体(X1)が形成され、さらに(X1)から、水および必要により有機溶剤を除去して得られる樹脂粒子である。樹脂粒子(B)が形成される際に、(A)を(B)の表面に吸着させることで、樹脂粒子(B)同士あるいは樹脂粒子(C)同士が合一するのを防ぎ、また、高剪断条件下で(C)が分裂され難くする。これにより、(C)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。そのため、(A)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、水性分散液(W)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。

30

40

【 0 0 5 8 】

樹脂(a)のガラス転移温度(Tg)は、樹脂粒子(C)の粒径均一性、粉体流動性、保存時の耐熱性、耐ストレス性の観点から、通常0 ~ 300、好ましくは20 ~ 250、より好ましくは50 ~ 200である。水性樹脂分散体(X1)を作成する温度よりTgが低いと、合一を防止したり、分裂を防止したりする効果が小さくなり、粒径の均一性を高める効果が小さくなる。なお、本発明におけるTgは、DSC測定から求められる値である。

【 0 0 5 9 】

硬さの規格であるショアD硬度において、樹脂微粒子(A)の硬さは好ましくは30以

50

上、特に45～100の範囲であるのが好ましい。また、水中、有機溶剤中に一定時間浸漬した場合における硬度も上記範囲にあるのが好ましい。

【0060】

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

【0061】

樹脂(a)の数平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定(以下同様)、以下Mnと略記〕は、通常200～500万、好ましくは2,000～500,000、SP値は、好ましくは7～18、さらに好ましくは8～14である。樹脂(a)の融点(DSCにて測定)は、好ましくは50以上、さらに好ましくは80以上である。また、樹脂粒子(C)の、耐熱性、耐水性、耐薬品性、粒径の均一性等を向上させたい場合には、樹脂(a)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。(a)に架橋構造を導入する場合の架橋点間分子量は、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上である。

一方、後述するように、樹脂粒子(C)から樹脂微粒子(A)を除去し、樹脂粒子(B)の水性樹脂分散体(X2)を形成させたい場合は、架橋構造を導入しない方が好ましい。

【0062】

樹脂(a)を樹脂微粒子(A)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(A)の水性分散液を製造する方法

〔2〕ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体(モノマー、オリゴマー等)またはその有機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(A)の水性樹脂分散体を製造する方法

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

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

〔5〕あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により作成した樹脂を有機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よい)により作成した樹脂を有機溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、またはあらかじめ有機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、有機溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

〔7〕あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により作成した樹脂を有機溶剤に溶解した樹脂溶液を、

10

20

30

40

50

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よい）により作成した樹脂を有機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

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

アニオン界面活性剤（ S - 1 ）としては、カルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

カルボン酸またはその塩としては、炭素数 8 ～ 22 の飽和または不飽和脂肪酸またはその塩が挙げられ、具体的にはカプリン酸，ラウリン酸，ミリスチン酸，パルミチン酸，ステアリン酸，アラキジン酸，ベヘン酸，オレイン酸，リノール酸，リシノール酸およびヤシ油，パーム核油，米ぬか油，牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物があげられる。塩としてはそれらのナトリウム，カリウム，アンモニウム，アルカノールアミンなどの塩があげられる。

【 0 0 6 7 】

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 1 ～ 10 モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（天然の不飽和油脂また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（不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和したもの）およ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）が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩，カリウム塩，アンモニウム塩，アルカノールアミン塩が挙げられる。

高級アルコール硫酸エステル塩の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩，デシ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，チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、ALFOL 1214：CONDEA社製）の硫酸エステル塩，オキシ法で合成されたアルコール（たとえばドバノール 23，25，45：三菱油化製，トリデカノール：協和発酵製，オキシコール 1213，1215，1415：日産化学製，ダイヤドール 115-L，115H，135：三菱化成製）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の具体例としては、ラウリルアルコール EO 2 モル付加物硫酸エステル塩，オクチルアルコール EO 3 モル付加物硫酸エステル塩；硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油，オリーブ油，ナタネ油，牛脂などの硫酸化物のナトリウム，カリウム，アンモニウム，アルカノールアミン塩硫酸化脂肪酸エステルの具体例としては、オレイン酸ブチル，リシノレイン酸ブチルなどの硫酸化物のナトリウム，カリウム，アンモニウム，アルカノールアミン塩；硫酸化オレフィンの具体例としては、ティーボール（シェル社製）が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩および炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールの EO 1 ～ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。

脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコール

10

20

30

40

50

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，；脂肪族アルコールのEO1～10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールEO3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EO4モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩，ドバノール23EO3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。

【0069】

スルホン酸塩としては、(d1)アルキルベンゼンスルホン酸塩，(d2)アルキルナフタレンスルホン酸塩，(d3)スルホコハク酸ジエステル型，(d4)α-オレフィンスルホン酸塩，(d5)イゲボンT型、(d6)その他芳香環含有化合物のスルホン酸塩が挙げられる。

10

アルキルベンゼンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩；スルホコハク酸ジエステル型の具体例としては、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またはジスルホン酸塩、スチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

【0070】

リン酸エステル塩としては、(e1)高級アルコールリン酸エステル塩および(e2)高級アルコールEO付加物リン酸エステル塩が挙げられる。

20

【0071】

高級アルコールリン酸エステル塩の具体例としては、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，ラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩；高級アルコールEO付加物リン酸エステル塩の具体例としては、オレイルアルコールEO5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩が挙げられる。

【0072】

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、アミン塩型などが挙げられる。

【0073】

第4級アンモニウム塩型としては、3級アミン類と4級化剤(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、ジメチル硫酸などのアルキル化剤；EOなど)との反応で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジ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、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。

30

【0074】

アミン塩型としては、1～3級アミン類を無機酸(塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸など)または有機酸(酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、アルキル磷酸など)で中和することにより得られる。

40

例えば、第1級アミン塩型のものとしては、脂肪族高級アミン(ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミンなどの高級アミン)の無機酸塩または有機酸塩；低級アミン類の高級脂肪酸(ステアリン酸、オレイン酸など)塩などが挙げられる。

第2級アミン塩型のものとしては、例えば脂肪族アミンのEO付加物などの無機酸塩または有機酸塩が挙げられる。

また、第3級アミン塩型のものとしては、例えば、脂肪族アミン(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)、脂肪族アミンのEO(2モル以上)付加物、脂環式アミン(N-メチルピロリジン、N-メ

50

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、1, 8 - ジアザピシクロ (5, 4, 0) - 7 - ウンデセンなど)、含窒素ヘテロ環芳香族アミン (4 - ジメチルアミノピリジン、N - メチルイミダゾール、4, 4' - ジピリジルなど) の無機酸塩または有機酸塩；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級アミン類の無機酸塩または有機酸塩などが挙げられる。

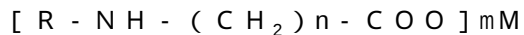
【0075】

本発明で用いる両性界面活性剤 (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、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられ、カルボン酸塩型両性界面活性剤は、さらにアミノ酸型両性界面活性剤とペタイン型両性界面活性剤が挙げられる。

10

【0076】

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、イミダゾリン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらのうち、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、例えば、下記一般式で示される化合物が挙げられる。



[式中、Rは1価の炭化水素基；nは通常1または2；mは1または2；Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、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。]

20

具体的には、例えば、アルキル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。

【0077】

ペ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、例えば、下記一般式で示されるアルキルジメチルペタイン (ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタインなど)、アミドペタイン (ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルペタインなど)、アルキルジヒドロキシアルキルペタイン (ラウリルジヒドロキシエチルペタインなど) などが挙げられる。

30

【0078】

さらに、イミダゾリン型両性界面活性剤としては、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ペタインなどが挙げられる。

【0079】

その他の両性界面活性剤としては、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；ペンタデシルスルフォタウリンなどのスルフォペタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。

【0080】

非イオン界面活性剤 (S - 4) としては、AO付加型非イオン界面活性剤および多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。

40

【0081】

AO付加型非イオン界面活性剤は、高級アルコール、高級脂肪酸またはアルキルアミン等に直接AOを付加させるか、グリコ - ル類にAOを付加させて得られるポリアルキレングリコ - ル類に高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコー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。

【0082】

AOとしては、たとえばEO、POおよびBOが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、EOおよびEOとPOのランダムまたはブロック付加物

50

である。

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

【0083】

A O付加型非イオン界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、オクチルアルコールE O付加物、ラウリルアルコールE O付加物、ステアリルアルコールE O付加物、オレイルアルコールE O付加物、ラウリルアルコールE O・P O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（例えば、ステアリル酸E O付加物、ラウリル酸E O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（例えば、ポリエチレングリコールのラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのステアリ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（例えば、ノニルフェノールE O付加物、ノニルフェノールE O・P Oブロック付加物、オクチルフェノールE O付加物、ビスフェノールA・E O付加物、ジノニルフェノールE O付加物、スチレン化フェノールE O付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよび（例えば、ラウリルアミンE O付加物、ステアリルアミンE O付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアルカノ－ルアミド（例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのE O付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのE O付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのE O付加物など）が挙げられる。

【0084】

多価アルコ－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A O付加物、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルA O付加物が挙げられる。

【0085】

多価アルコール脂肪酸エステルの具体例としては、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、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルA O付加物の具体例としては、エチレングリコールモノオレートE O付加物、エチレングリコールモノステアレートE O付加物、トリメチロールプロパンモノステアレートE O・P Oランダム付加物、ソルビタンモノラウレートE O付加物、ソルビタンモノステアレートE O付加物、ソルビタンジステアレートE O付加物、ソルビタンジラウレートE O・P Oランダム付加物などが挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテルの具体例としては、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、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテルA O付加物の具体例としては、ソルビタンモノステアリルエーテルE O付加物、メチルグリコシドE O・P Oランダム付加物、ラウリルグリコシドE O付加物、ステアリルグリコシドE O・P Oランダム付加物などが挙げられる。

【0086】

水溶性ポリマー（T）としては、セルロース系化合物（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム・アクリル酸エステル共重合体）、スチレン・無水マレ

10

20

30

40

50

イン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

本発明の樹脂粒子を得る為に用いる有機溶剤（U）は、乳化分散の際に必要な応じて水性分散液（W）を形成する水系分散媒中に加えても、被乳化分散体中〔樹脂（b）を含む有機溶剤溶液（o 1）中、あるいは、（p）および／または（d）の水もしくは有機溶剤分散液（o 2）中〕に加えてもよく、その添加量は水系分散媒中に加える場合は、好ましくは0～30％、より好ましくは0～25％、特に好ましくは1～20％であり、被乳化分散媒体中に加える場合は、好ましくは0～80％、より好ましくは0～70％であり、特に好ましくは1～60％である。

10

（U）の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤；n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、N-メチルピロリドンなどの複素環式化合物系溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。水系分散媒中に加える溶剤として用いる場合は、（U）としては水に対する溶解度が0～40％の溶剤が好ましく、さらに好ましくは1～25％、特に好ましくは2～20％である。このような溶解度を有する溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、およびメチルイソブチルケトン等が挙げられる。

20

【 0 0 8 8 】

30

可塑剤（V）は、乳化分散の際に必要な応じて水性分散液（W）中に加えても、被乳化分散体中〔油性液（O）中〕に加えてもよい。

（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、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、トリメリット酸トリオクチル等〕；

（V 4）リン酸エステル〔リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル等〕；

40

（V 5）脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；

（V 6）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

樹脂微粒子（A）の粒径は、通常、樹脂粒子（B）の粒径よりも小さくなり、粒径均性の観点から、粒径比〔（A）の体積平均粒径／（B）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。粒径比はさらに好ましくは0.003～0.25である。かかる粒径比が、0.3より大きいと（A）が（B）の表面に効率よく吸着しないため、得られる（C）の粒度分布が広くなる傾向がある。

【 0 0 9 0 】

50

樹脂微粒子 (A) の体積平均粒径は、所望の粒径の樹脂粒子 (C) を得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。

(A) の体積平均粒径は、一般的には、 $0.0005 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。上限は、さらに好ましくは $20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ であり、下限は、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.04 \mu\text{m}$ である。ただし、例えば、体積平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の (C) を得たい場合には、好ましくは $0.0005 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲、 $10 \mu\text{m}$ の (C) 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 (C) 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。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) やコールターカウンター [例えば、商品名：マルチサイザー III (コールター社製)]、光学系としてレーザードップラー法を用いる ELS-800 (大塚電子社製) など測定できる。

【0091】

なお、上記粒径比が得やすいことから、後述する樹脂粒子 (B) の体積平均粒径は、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに好ましくは $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0092】

本発明の樹脂 (b) としては、樹脂 (a) と同様に、公知の樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、その具体例についても、(a) と同様のものが使用できる。(b) は、用途・目的に応じて適宜好ましいものを選択することができる。一般に、(b) として好ましいものは、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、およびポリエステル樹脂が挙げられ、さらに好ましくはビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用である。

【0093】

樹脂 (b) の M_n 、融点、 T_g 、SP 値は、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 (C)、樹脂粒子 (B) 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 M_n は、通常 $2,000 \sim 50$ 万、好ましくは $4,000 \sim 20$ 万である。(b) の融点 (DSC にて測定、以下融点は DSC での測定値) は、通常 $0 \sim 200$ 、好ましくは $35 \sim 150$ である。(b) の T_g は、通常 $-60 \sim 100$ 、好ましくは $-30 \sim 60$ である。(b) の SP 値は、通常 $7 \sim 18$ 、好ましくは $8 \sim 14$ 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 M_n は、通常 2 万 $\sim 1,000$ 万、好ましくは 4 万 ~ 200 万である。(b) の融点は、通常 $40 \sim 300$ 、好ましくは、 $70 \sim 250$ である。(b) の T_g は、通常 $-0 \sim 250$ 、好ましくは $50 \sim 200$ である。(b) の SP 値は、通常 $8 \sim 18$ 、好ましくは $9 \sim 14$ である。

電子写真、静電記録、静電印刷などに使用されるトナーとして用いる場合、(b) の M_n は、通常 $1,000 \sim 500$ 万、好ましくは $2,000 \sim 50$ 万である。(b) の融点は、通常 $20 \sim 300$ 、好ましくは $80 \sim 250$ である。(b) の T_g は、通常 $20 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 200$ である。(b) の SP 値は、通常 $8 \sim 16$ 、好ましくは $9 \sim 14$ である。

【0094】

樹脂 (b) の前駆体 (b0) としては、化学反応により樹脂 (b) になりうるものであれば特に限定されず、例えば、樹脂 (b) がビニル樹脂である場合は、(b0) は、先述のビニルモノマー (単独で用いても、混合して用いてもよい) およびそれらの有機溶剤溶液が挙げられ、樹脂 (b) が縮合系樹脂 (例えば、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂) である場合は、(b0) は、反応性基を有するプレポリマー (α) と硬化剤 (β) の組み合わせが例示される。

【 0 0 9 5 】

ビニルモノマーを前駆体 (b 0) として用いた場合、前駆体 (b 0) を反応させて樹脂 (b) にする方法としては、例えば、油溶性開始剤、モノマー類および必要により有機溶剤 (U) からなる油相を水溶性ポリマー (T) 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) 、モノマー類および必要により有機溶剤 (U) からなる油相を乳化剤 (界面活性剤 (S) と同様のものが例示される) 、水溶性開始剤を含む樹脂微粒子 (A) の水性分散液中に乳化させ、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。

【 0 0 9 6 】

上記油溶性または水溶性開始剤としては、パーオキサイド系重合開始剤 (I) 、アゾ系重合開始剤 (II) 等が挙げられる。また、パーオキサイド系重合開始剤 (I) と還元剤とを併用してレドックス系重合開始剤 (III) を形成してもよい。更には、 (I) ~ (III) のうちから 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 7 】

(I) パーオキサイド系重合開始剤としては、 (I - 1) 油溶性パーオキサイド系重合開始剤：アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、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、パ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、クメンパーオキサイド等

(I - 2) 水溶性パーオキサイド系重合開始剤：過酸化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等

【 0 0 9 8 】

(II) アゾ系重合開始剤：

(II - 1) 油溶性アゾ系重合開始剤：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) 、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

(II - 2) 水溶性アゾ系重合開始剤：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) 、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

【 0 0 9 9 】

(III) レドックス系重合開始剤

(III - 1) 非水系レドックス系重合開始剤：ヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル等の油溶性過酸化物と、第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン類、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、ジエチル亜鉛等) 等の油

10

20

30

40

50

溶性還元剤とを併用

(III-2) 水系レドックス系重合開始剤：過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシド等の水溶性過氧化物と、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、ポリアミン等）とを併用等が挙げられる。

【0100】

前駆体（b0）としては、反応性基を有するプレポリマー（α）と硬化剤（β）の組み合わせを用いることもできる。ここで「反応性基」とは硬化剤（β）と反応可能な基のことをいう。この場合、前駆体（b0）を反応させて樹脂（b）を形成する方法としては、反応性基含有プレポリマー（α）および硬化剤（β）および必要により有機溶剤（U）を含む油相を、樹脂微粒子（A）の水系分散液中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー（α）と硬化剤（β）を反応させて樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させる方法；反応性基含有プレポリマー（α）またはその有機溶剤溶液を樹脂微粒子（A）の水系分散液中に分散させ、ここに水溶性の硬化剤（β）を加え反応させて、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させる方法；反応性基含有プレポリマー（α）が水と反応して硬化するものである場合は、反応性基含有プレポリマー（α）またはその有機溶剤溶液を樹脂微粒子（A）の水性分散液に分散させることで水と反応させて、（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させる方法等が例示できる。

10

【0101】

反応性基含有プレポリマー（α）が有する反応性基と、硬化剤（β）の組み合わせとしては、下記〔1〕、〔2〕などが挙げられる。

20

〔1〕：反応性基含有プレポリマー（α）が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基（α1）であり、硬化剤（β）が活性水素基含有化合物（β1）であるという組み合わせ。

〔2〕：反応性基含有プレポリマー（α）が有する反応性基が活性水素含有基（α2）であり、硬化剤（β）が活性水素含有基と反応可能な化合物（β2）であるという組み合わせ。

これらのうち、水中での反応率の観点から、〔1〕がより好ましい。

【0102】

上記組合せ〔1〕において、活性水素化合物と反応可能な官能基（α1）としては、イソシアネート基（α1a）、ブロック化イソシアネート基（α1b）、エポキシ基（α1c）、酸無水物基（α1d）および酸ハライド基（α1e）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、（α1a）、（α1b）および（α1c）であり、特に好ましいものは、（α1a）および（α1b）である。

30

ブロック化イソシアネート基（α1b）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。

上記ブロック化剤としては、オキシム類〔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、メチルエチルケトオキシム等〕；ラクタム類〔γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム等〕；炭素数1～20の脂肪族アルコール類〔エタノール、メタノール、オクタノール等〕；フェノール類〔フェノール、m-クレゾール、キシレノール、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、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、2-メルカプトピリジン等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

40

これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

【0103】

反応性基含有プレポリマー（α）の骨格としては、ポリエーテル（αw）、ポリエステル（αx）、エポキシ樹脂（αy）およびポリウレタン（αz）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、（αx）、（αy）および（αz）であり、特に好ましいもの

50

は (αx) および (αz) である。

ポリエーテル (αw) 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、ポリテトラメチレンオキサイドなどが挙げられる。

ポリエステル (αx) 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TONの開環重合物) などが挙げらる。

エポキシ樹脂 (αy) としては、ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) とエピクロルヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

ポリウレタン (αz) 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、ポリエステル (αx) とポリイソシアネート (1 5) の重付加物などが挙げられる。

10

【 0 1 0 4 】

ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy)、ポリウレタン (αz) などに反応性基を含有させる方法としては、

〔 1 〕：二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法、

〔 2 〕：二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ、さらに残存した該官能基と反応可能な官能基および反応性基を含有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。

上記方法〔 1 〕では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、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、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー、イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーなどが得られる。

20

構成成分の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の比率が、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、通常 2 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1 . 3 / 1 ~ 1 . 0 2 / 1 である。他の骨格、末端基のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

上記方法〔 2 〕では、上記方法〔 1 〕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、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

30

官能基および反応性基を含有する化合物の使用量は、例えば、水酸基含有ポリエステル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ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基含有ポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1 . 2 / 1、さらに好ましくは 2 . 5 / 1 ~ 1 . 5 / 1 である。他の骨格、末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【 0 1 0 5 】

40

反応性基含有プレポリマー (α) 中の 1 分子あたりに含有する反応性基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1 . 5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1 . 8 ~ 2 . 5 個である。上記範囲にすることで、硬化剤 (β) と反応させて得られる硬化物の分子量が高くなる。

反応性基含有プレポリマー (α) の M_n は、通常 5 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0、さらに好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 である。

反応性基含有プレポリマー (α) の M_w は、1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0、好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0、さらに好ましくは 4 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 である。

反応性基含有プレポリマー (α) の粘度は、1 0 0 において、通常 2 , 0 0 0 ポイズ以下、好ましくは 1 , 0 0 0 ポイズ以下である。2 , 0 0 0 ポイズ以下にすることで、少量の有機溶剤で粒度分布のシャープな樹脂粒子 (C) が得られる点で好ましい。

50

【 0 1 0 6 】

活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) としては、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 ($\beta 1 a$)、ポリオール ($\beta 1 b$)、ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) および水 ($\beta 1 d$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\beta 1 a$)、($\beta 1 b$) および ($\beta 1 d$) であり、さらに好ましいものは、($\beta 1 a$) および ($\beta 1 d$) であり、特に好ましいものは、ブロック化されたポリアミン類および ($\beta 1 d$) である。

($\beta 1 a$) としては、ポリアミン (1 6) と同様のものが例示される。($\beta 1 a$) として好ましいものは、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およびそれらの混合物である。

10

【 0 1 0 7 】

($\beta 1 a$) が脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合の例としては、前記ポリアミン類と炭素数 3 ~ 8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、炭素数 2 ~ 8 のアルデヒド化合物 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) から得られるアルジミン化合物、エナミン化合物、およびオキサゾリジン化合物などが挙げられる。

【 0 1 0 8 】

ポリオール ($\beta 1 b$) としては、前記のジオール (1 1) およびポリオール (1 2) と同様のものが例示される。ジオール (1 1) 単独、またはジオール (1 1) と少量のポリオール (1 2) の混合物が好ましい。

20

ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) としては、エチレンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、1, 6 - ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

必要により活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。反応停止剤を ($\beta 1$) と一定の比率で併用することにより、(b) を所定の分子量に調整することが可能である。

反応停止剤 (βs) としては、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、ジエタノールアミンなど) ；

モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物など) ；

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、フェノール ；

30

モノメルカプタン (ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど) ；

モノイソシアネート (ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど) ；

モノエポキシイド (ブチルグリシジルエーテルなど) などが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

上記組合せ (2) における反応性基含有プレポリマー (α) が有する活性水素含有基 ($\alpha 2$) としては、アミノ基 ($\alpha 2 a$)、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基) ($\alpha 2 b$)、メルカプト基 ($\alpha 2 c$)、カルボキシ基 ($\alpha 2 d$) およびそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\alpha 2 a$)、($\alpha 2 b$) およびアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) であり、特に好ましいものは、($\alpha 2 b$) である。

40

アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、前記 ($\beta 1 a$) の場合と同様のものが例示できる。

【 0 1 1 1 】

活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) としては、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$)、ポリエポキシド ($\beta 2 b$)、ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$)、ポリ酸無水物 ($\beta 2 d$) およびポリ酸ハライド ($\beta 2 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\beta 2 a$) および ($\beta 2 b$) であり、さらに好ましいものは、($\beta 2 a$) である。

【 0 1 1 2 】

ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) としては、ポリイソシアネート (1 5) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

50

ポリエポキシド ($\beta 2 b$) としては、ポリエポキシド (18) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

【 0 1 1 3 】

ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) としては、ジカルボン酸 ($\beta 2 c - 1$) および 3 価以上のポリカルボン酸 ($\beta 2 c - 2$) が挙げられ、($\beta 2 c - 1$) 単独、および ($\beta 2 c - 1$) と少量の ($\beta 2 c - 2$) の混合物が好ましい。

ジカルボン酸 ($\beta 2 c - 1$) としては、前記ジカルボン酸 (13) と、ポリカルボン酸としては、前記ポリカルボン酸 (5) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

【 0 1 1 4 】

ポリカルボン酸無水物 ($\beta 2 d$) としては、ピロメリット酸無水物などが挙げられる。

ポリ酸ハライド類 ($\beta 2 e$) としては、前記 ($\beta 2 c$) の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド、酸アイオダイド) などが挙げられる。

さらに、必要により ($\beta 2$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。

【 0 1 1 5 】

硬化剤 (β) の比率は、反応性基含有プレポリマー (α) 中の反応性基の当量 [α] と、硬化剤 (β) 中の活性水素含有基 [β] の当量の比 [α] / [β] として、通常 1 / 2 ~ 2 / 1、好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1 . 5、さらに好ましくは 1 . 2 / 1 ~ 1 / 1 . 2 である。なお、硬化剤 (β) が水 ($\beta 1 d$) である場合は水は 2 価の活性水素化合物として取り扱う。

【 0 1 1 6 】

反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) からなる前駆体 ($b 0$) を水系媒体中で反応させた樹脂 (b) が樹脂粒子 (B) および樹脂粒子 (C) の構成成分となる。(α) と (β) を反応させた樹脂 (b) の Mw は、通常 3 , 0 0 0 以上、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 1 0 0 0 万、さらに好ましくは、5 0 0 0 ~ 1 0 0 万である。

【 0 1 1 7 】

また、反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) との水系媒体中での反応時に、(α) および (β) と反応しないポリマー [いわゆるデッドポリマー] を系内に含有させることもできる。この場合 (b) は、(α) と (β) を水系媒体中で反応させて得られた樹脂と、反応させていない樹脂の混合物となる。

【 0 1 1 8 】

反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) の反応時間は、プレポリマー (α) の有する反応性基の構造と硬化剤 (β) の組み合わせによる反応性により選択されるが、好ましくは 1 0 分 ~ 4 0 時間、さらに好ましくは 3 0 分 ~ 2 4 時間である。

反応温度は、通常、0 ~ 1 5 0、好ましくは 5 0 ~ 1 2 0 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、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

本発明の着色樹脂粒子 (C) は、樹脂粒子 (B) 中に、樹脂 (b) 以外に、顔料 (p) と、(p) の体積平均粒径の 1 / 3 以下の体積平均粒径を有する、無機および / または有機の超微粒子 (d) を必須成分として含有する。(d) は通常、顔料 (p) の表面に付着された状態で存在する。

(d) の体積平均粒径は、顔料 (p) の体積平均粒径に対して、通常 1 / 3 以下であり、好ましくは 1 / 3 0 0 0 ~ 1 / 3 . 5、さらに好ましくは 1 / 1 0 0 ~ 1 / 5 である。粒径が 1 / 3 を越えると、顔料 (p) と超微粒子 (d) との相互作用が弱くなり、(d) がその表面に付着した顔料 (p) の形成が困難となり、樹脂粒子中の顔料分散性が悪化する。

【 0 1 2 0 】

超微粒子 (d) の体積平均粒径は、好ましくは 0 . 2 μm 以下、さらに好ましくは 0 .

10

20

30

40

50

0.01 ~ 0.15 μm 、とくに好ましくは0.01 ~ 0.12 μm である。

顔料(p)の体積平均粒径は、上記の(d)と(p)の体積平均粒径の比の関係を満たすものであればとくに限定されないが、好ましくは1.0 μm 以下、さらに好ましくは0.01 ~ 0.8 μm 、とくに好ましくは0.05 ~ 0.6 μm である。(d)の体積平均粒径が0.2 μm 以下、あるいは(p)の体積平均粒径が1.0 μm 以下であると、顔料(p)と超微粒子(d)との相互作用が強く、(d)がその表面に付着した顔料(p)を形成し易くなり、樹脂粒子中の顔料分散性が向上する。

また、所望の粒径の超微粒子(d)および顔料(p)を得る方法としては、公知の技術でよく、特に限定はされない。例えば、湿式粉砕法、乾式粉砕法、気相法(PVD、CVD、蒸発法)、ゾル-ゲル法、アルコキシド法、非水分散法、転相乳化法、乳化重合法、相分離法、スプレードライ法等があげられる。このうち粒径調整の容易さの観点から好ましくは湿式粉砕法、乾式粉砕法であり、より好ましくは湿式粉砕法である。

【0121】

(d)および(p)の体積平均粒径の測定は、一般に粒径測定に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、DT-1200(日本ルフト社製)、ゼータサイザー(シスメックス社製)、ELS-8000(大塚電子社製)、マルチサイザー3(ベックマン・コールター社)、SALD-2100(島津製作所社製)、LA-920(堀場製作所社製)等が挙げられる。この内測定される体積平均粒径の範囲の観点から光散乱法の原理に基づく測定機が好ましく、ゼータサイザー、ELS-8000、SALD-2100、LA-920が好ましいものとして挙げられ、さらに好ましくはLA-920である。もし、各測定機間で、数値に差異が生じた場合は、LA-920の測定値を採用する。

【0122】

顔料(p)の具体例としては、前記体積平均粒径の範囲内に分散が可能であれば特に限定されないが、無機白色顔料：酸化チタン(IV)、亜鉛華(II)等 黒色無機顔料：カーボンブラック、酸化鉄等 赤色無機顔料：ベンガラ、鉛丹、モリブテンレッド、カドミウムレッド等 黄色無機顔料：リサージ、黄鉛、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー等 青色無機顔料：紺青、群青等 有機溶性アゾ顔料：ブリリアントカーミン6B、レーキレッドC、ウォッチングレッド 有機不溶性アゾ顔料：アセト酢酸アニリド系モノアゾ(ハンザイエロー、ファストイエロー等)、アセト酢酸アニリド系ビスアゾ(パーマネントイエローHR、ジスアゾイエロー(AAA)等)、 β -ナフトール系(パーマネントレッドFR、トルイジンレッド等)、ピラゾロン系ビスアゾ(ピラゾロンオレンジ等) フタロシアニン顔料：フタロシアニン系(フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等)

縮合多環式有機顔料：キナクリドン系(キナクリドンバイオレット、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等)、ジオキサジン系(ジオキサジンバイオレット等)、ペリレン系(ペリレンマルーン、ペリノンオレンジ、ペリノンレッド等)、インジゴ系(インジゴブルー、チオインジゴマゼンタ等)、スレン系(スレンブルー、フラバンスロンイエロー、アンザンスロンレッド等)等が挙げられる。この内で安全性、コスト面、一般使用量の観点から好ましいものは、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、紺青、群青、ジスアゾイエロー、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルーが挙げられる

【0123】

超微粒子(d)の具体例としては、上記粒径の範囲内であればとくに限定されないが、前記のポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、金属(金、銀等)、金属酸化物(ジルコニウム、チタン、スズ、セリウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マンガ、マグネシウムの酸化物、セリウムジルコネート、カルシウムシリケート、アルミニウムシリケート、ジルコニウムシリケート、チタンシリケート等の粘土鉱物等)、金属水酸化物(リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、ビスマス、カドミウム、セリウム、クロム、銅、ニッケル、ストロンチウム、ジルコニウム、鉄等の水酸化物)、金属窒化物(ホウ素、チタン、ジルコニウム等の窒化物)、金属炭酸塩(リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、ビスマス、カドミウム、セリウム、クロム、銀、銅

、ニッケル、鉄、コバルト、鉛、マンガン、水銀、スズ、亜鉛等の炭酸塩)、金属硫酸塩(リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、ビスマス、カドミウム、セリウム、クロム、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、鉛、マンガン、水銀、スズ、亜鉛等の硫酸塩)、金属リン酸塩(アルミニウム、鉄、亜鉛、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の硫酸塩)、ポリシロキサン、ワックス(カルナウバワックス、木ロウ、ミツロウ、カルナウバワックス、キャンデリアワックス、ライスワックス等の天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、重合ワックス、密ロウ、鯨ロウ、低分子量(分子量1,000~10,000)ポリオレフィン等のワックス等)、脂肪酸(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、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の炭素数8~30の脂肪酸等)、脂肪酸エステル(前記脂肪酸の炭素数1~9のアルキルエステル)、脂肪酸アミド(前記脂肪酸の炭素数1~9のアミン由来のアミド)、および脂肪酸金属塩(前記脂肪酸のリチウム、ナトリウム、ベリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、カドミウム、バリウム、鉛、セリウム等の金属塩)等からなる微粒子が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

10

この内で分散容易性の観点から好ましいものは、金属酸化物〔とくに、二酸化チタン、二酸化ケイ素(シリカ)等〕、金属水酸化物、金属炭酸塩、ワックス、脂肪酸〔とくに、ステアリン酸等〕、および脂肪酸金属塩〔とくに、ステアリン酸マグネシウム等〕が挙げられる。

20

超微粒子(d)または(d)の水もしくは前記の有機溶剤(U)を使用し、溶剤分散液を得る方法としては、公知の技術によれば特に限定されず、その方法の例としては、湿式粉碎法、乾式粉碎法、気相法(PVD、CVD、蒸発法)、ゾル-ゲル法、アルコキシド法、非水分散法、転相乳化法、乳化重合法、相分離法、スプレードライ法等があげられる。また、(d)の有機溶剤分散液中の(d)の濃度は、取り扱いの観点から、通常85%以下であり、好ましくは50%以下であり、より好ましくは1~30%である。

【0124】

本発明において、顔料(p)の添加量は樹脂粒子(B)を形成する樹脂(b)、および(b)の前駆体(b0)の1種以上に対し、着色度の観点から、好ましくは0.1~15%、さらに好ましくは1~13%であり、とくに好ましくは3~12%である。

30

また、超微粒子(d)の添加量は、顔料(p)の表面に付着し、(p)の表面性を变化させる観点から、(p)に対し、好ましくは1~300%、さらに好ましくは10~200%、とくに好ましくは20~100%である。

【0125】

本発明において、表面に超微粒子(d)が付着された顔料(p)を形成する為には、例えば、顔料(p)または(p)の水もしくは有機溶剤分散液、並びに、無機および/もしくは有機の超微粒子(d)または(d)の水もしくは有機溶剤分散液(o2)と、樹脂(b)もしくはその有機溶剤溶液、または、樹脂(b)の前駆体(b0)もしくはその有機溶剤溶液(o1)とを混合し、(o1)に(o2)が分散された油性液(O)を得ればよい。

40

混合順については特に限定しなくてよく、例えば、顔料(p)、超微粒子(d)、並びに樹脂(b)および/または樹脂(b)の前駆体(b0)からなる群より選ばれる2種以上を水もしくは有機溶剤(U)中で予め混合してから残りの成分を混合してもよいし、顔料(p)と必要により(b)および/または(b0)の一部の水もしくは有機溶剤分散液、並びに超微粒子(d)と必要により(b)および/または(b0)の一部の水もしくは有機溶剤分散液を調製した後、これらを樹脂(b)および/もしくは樹脂(b)の前駆体(b0)またはその有機溶剤溶液と混合してもよい。

さらに、顔料分散性を向上させる為に、市販の各種分散機を補助的に使用してもよく、例えば、高速ディスペーサー等の高速羽混合機、ロールミル等の速度差を利用した分散機、ボールミル等の分散媒体の落下運動を利用した分散機、アトライターやビーズミル等の

50

分散媒体を攪拌軸で攪拌し、分散媒の衝突、移動等を利用した分散機〔例えば、グレンミル、ピューアミル（浅田鉄工社製）、ダイノミル（シンマルエンタープライズ社製）、ウルトラビスコミル（アイメックス社製）〕、高圧を利用したアルティマイザーやホモジナイザー（I K A 社製）等の分散機、ポリトロン（キネマティカ社製）、T K 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）、T K フィルミックス、T K 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、超音波を利用した分散機等があげられる。

【0126】

本発明の着色樹脂粒子を溶解懸濁法で得る場合においては、樹脂（a）からなる樹脂微粒子（A）の水性分散液（W）と、樹脂（b）またはその有機溶剤溶液（o1）に、顔料（p）または（p）の水もしくは有機溶剤分散液、並びに、無機および/もしくは有機の超微粒子（d）または（d）の水もしくは有機溶剤分散液（o2）が分散された油性液（O）とを混合し、（W）中に（O）を分散させて、樹脂微粒子（A）の水性分散液中で、樹脂（b）、顔料（p）および超微粒子（d）からなる樹脂粒子（B）を形成させることにより、（B）の表面に（A）が付着してなる構造の樹脂粒子（C）の水性樹脂分散体（X1）を形成する。あるいは、（o1）として樹脂（b）の前駆体（b0）またはその有機溶剤溶液を用いる場合には、上記（W）と、（o1）に上記（o2）が分散された（O）とを混合し、（W）中に（O）を分散させて、（b0）を反応させて、樹脂微粒子（A）の水性分散液中で、樹脂（b）、顔料（p）および超微粒子（d）からなる樹脂粒子（B）を形成させることにより、（B）の表面に（A）が付着してなる構造の樹脂粒子（C）の水性樹脂分散体（X1）を形成する。また、これら2つの方法を併用〔例えば、（b）と（b0）の有機溶剤溶液を用いる〕してもよい。

【0127】

樹脂微粒子（A）の水性分散液（W）中に、樹脂（b）、（b）の有機溶剤溶液、（b）の前駆体（b0）、および（b0）の有機溶剤溶液から選ばれる1種以上（o1）に顔料（p）および超微粒子（d）が分散された油性液（O）を分散させる際には、分散装置を用いることができる。

使用する分散装置は、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特に限定されず、例えば、ホモジナイザー（I K A 社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、T K オートホモミキサー（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）、T K フィルミックス、T K 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）、A P V ガウリン（ガウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、パイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等が挙げられる。このうち粒径の均一化の観点で好ましいものは、A P V ガウリン、ホモジナイザー、T K オートホモミキサー、エバラマイルダー、T K フィルミックス、T K パイプラインホモミキサーが挙げられる。

【0128】

樹脂粒子（C）を得る為に、油性液（O）を樹脂微粒子（A）の水性分散液（W）に分散させる際、（b）は液体であることが好ましい。（b）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、（b）の有機溶剤溶液を用いたり、（b）の前駆体（b0）またはその有機溶剤溶液を用いてもよい。

樹脂（b）、（b）の有機溶剤溶液、樹脂（b）の前駆体（b0）、および（b0）の有機溶剤溶液から選ばれる1種以上（o1）に顔料（p）または（p）の水もしくは有機溶剤分散液、並びに、無機および/もしくは有機の超微粒子（d）または（d）の水もし

10

20

30

40

50

くは有機溶剤分散液（o2）が分散された油性液（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、分散時の温度）、さらに好ましくは100～1万mPa・sである。

分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、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。

（b）の有機溶剤溶液および（b0）の有機溶剤溶液に用いる溶剤は、（b）を常温もしくは加熱下で溶解しうる溶剤であれば特に限定されず、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（b）の種類によって異なるが、（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（C）の粒径均一性の観点からは、樹脂（b）を溶解させるが、樹脂（a）からなる樹脂微粒子（A）を溶解・膨潤させにくい溶剤が好ましい。

10

【0129】

樹脂微粒子（A）および／または樹脂粒子（B）中に、超微粒子（d）、顔料（p）以外に他の添加剤（充填剤、帯電防止剤、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、および難燃剤など）を混合しても差し支えない。（A）または（B）中に他の添加剤を添加する方法としては、水性分散液（W）中で水性樹脂分散体（X1）を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめ（a）または（b）と添加剤を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させた方がより好ましい。

また、本発明の着色樹脂粒子（C）を得る方法においては、添加剤は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、有機溶剤（U）および／または可塑剤（V）とともに上記添加剤を含浸させることもできる。

20

【0130】

樹脂（b）100重量部に対する水性分散液（W）の使用量は、好ましくは50～2,000重量部、さらに好ましくは100～1,000重量部である。50重量部以上では（b）の分散状態が良好である。2,000重量部以下であると経済的である。

【0131】

樹脂粒子（C）は、樹脂（a）からなる樹脂微粒子（A）の水性分散液（W）と、樹脂（b）、（b）の有機溶剤溶液、樹脂（b）の前駆体（b0）、および（b0）の有機溶剤溶液から選ばれる1種以上（o1）に、顔料（p）、並びに無機および／もしくは有機の超微粒子（d）またはその水もしくは有機溶剤分散液（o2）が分散された油性液（O）とを混合し、（W）中に（O）を分散させ、前駆体（b0）の場合は前駆体（b0）を反応させて樹脂（b）を形成して、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）の表面に樹脂微粒子（A）が付着してなる構造の樹脂粒子（C）の水性樹脂分散体（X1）を形成させた後、水性樹脂分散体（X1）から、通常必要により有機溶剤を除去し、さらに水を除去することにより得られる。水および有機溶剤を除去する方法としては、

30

〔1〕（X1）を減圧下または常圧下で乾燥する方法

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

40

〔3〕（X1）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、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。

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

【0132】

樹脂粒子（C）は、小粒径の樹脂微粒子（A）と大粒径の樹脂粒子（B）から構成され、（A）が（B）の表面に付着した形で存在する。両粒子の付着力を強めたい場合には、水性媒体中に分散した際に、（A）と（B）が正負逆の電荷を持つようにしたり、（A）

50

と (B) が同一の電荷持つ場合には、界面活性剤 (S) または水溶性ポリマー (T) のうち (A) および (B) と逆電荷を持つものを使用したり、樹脂 (a) と樹脂 (b) の S P 値差を 2 以下にしたりすることが有効である。

【 0 1 3 3 】

樹脂粒子 (C) の粒径均一性、保存安定性等の観点から、(C) は、0 . 1 ~ 5 0 % の樹脂微粒子 (A) と 5 0 ~ 9 9 . 9 % の樹脂粒子 (B) からなるのが好ましく、0 . 2 ~ 4 0 % の (A) と 6 0 ~ 9 9 . 8 % の (B) からなるのがさらに好ましい。

【 0 1 3 4 】

樹脂粒子 (C) 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 (B) の表面の 5 % 以上が樹脂微粒子 (A) で覆われているのが好ましく、(B) の表面の 3 0 % 以上が (A) 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 (S E M) 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 (%) = [(A) に覆われている部分の面積 / (A) に覆われている部分の面積 + (B) が露出している部分の面積] × 1 0 0

【 0 1 3 5 】

粒径均一性の観点から、樹脂粒子 (C) の体積分布の変動係数は、3 0 % 以下であるのが好ましく、0 . 1 ~ 1 5 % であるのが更に好ましい。また、粒径均一性から、樹脂粒子 (C) の [体積平均粒径 / 個数平均粒径] は、1 . 0 ~ 1 . 5 であるのが好ましく、1 . 0 ~ 1 . 4 5 であるのがさらに好ましい。

(C) の体積平均粒径は、用途により異なるが、一般的には 0 . 1 ~ 3 0 0 μ m が好ましい。上限は、さらに好ましくは 2 5 0 μ m、特に好ましくは 2 0 0 μ m であり、下限は、さらに好ましくは 0 . 5 μ m、特に好ましくは 1 μ m である。

なお、体積平均粒径および個数平均粒径は、コールターカウンターで同時に測定することができる。

【 0 1 3 6 】

本発明の樹脂粒子 (C) は、樹脂微粒子 (A) と樹脂粒子 (B) の粒径、および、(A) による (B) 表面の被覆率を変えることで粒子表面に所望の凹凸を付与することができる。粉体流動性を向上させたい場合には、(C) の B E T 値比表面積が 0 . 5 ~ 5 . 0 m² / g であるのが好ましい。B E T 比表面積は、比表面積計、例えば Q U A N T A S O R B (ユアサイオニクス製) を用いて測定 (測定ガス : H e / K r = 9 9 . 9 / 0 . 1 v o l % 、検量ガス : 窒素) することができる。

同様に粉体流動性の観点から、(C) の表面平均中心線粗さ R a が 0 . 0 1 ~ 0 . 8 μ m であるのが好ましい。R a は、粗さ曲線とその中心線との偏差の絶対値を算術平均した値のことであり、例えば、走査型プローブ顕微鏡システム (東陽テクニカ製) で測定することができる。

【 0 1 3 7 】

樹脂粒子 (C) の形状は、粉体流動性、溶融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましい。その場合、微粒子 (A) および粒子 (B) も球状であるのが好ましい。(C) は W a d e l l の実用球形度が 0 . 8 5 ~ 1 . 0 0 であるのが好ましい。なお、W a d e l l 実用球形度は、粒子の投影面積に等しい面積を持つ円の直径と粒子の投影像に外接する最小面積の円との直径の比から求められる。粒子の投影像は、例えば走査電子顕微鏡 (S E M) によって撮影することができる。

【 0 1 3 8 】

上記着色樹脂粒子 (C) から、樹脂微粒子 (A) が除去された本発明の樹脂粒子 (B) は、例えば、前記 (C) の水性樹脂分散体 (X 1) から、樹脂粒子 (B) の水性樹脂分散体 (X 2) を得て、さらに、この水性樹脂分散体 (X 2) から水および必要により有機溶剤を除去することにより得られる。

水性樹脂分散体 (X 2) は、水性樹脂分散体 (X 1) 中において、互いに付着している樹脂微粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させた後、該水性樹脂分散体から (A) を分離除去したり、または (X 1) 中において、(B) を溶解させることなく (A) を溶解させ

10

20

30

40

50

たりして得られる。(A)の溶解物は必要に応じて分離除去しても良い。

この水性樹脂分散体(X2)から水性媒体を除去する方法としては、樹脂粒子(C)の場合と同様の方法が例示される。

水性樹脂分散体(X1)中において、付着している樹脂微粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させる方法としては、

〔1〕(X1)を超音波処理する方法

〔2〕(X1)を大量の水またはメタノール、エタノールもしくはアセトン等の水溶性の有機溶剤で希釈し、攪拌により剪断を与える方法

〔3〕(X1)に酸、アルカリまたは無機塩類等を添加し、攪拌により剪断を与える方法

〔4〕(X1)を加熱し、攪拌により剪断を与える方法

〔5〕(X1)が溶剤を含む場合〔樹脂(a)の溶剤溶液並びに/または樹脂(b)の溶剤溶液が水性媒体中に分散されている場合や、水性媒体中に溶剤が溶解している場合〕に、脱溶剤を行う方法

等が例示される。

【0139】

水性樹脂分散体(X1)中において、樹脂微粒子(A)を溶解させる方法としては、

〔1〕樹脂(a)がカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する物質(一般に酸性官能基1個当たりの分子量が1,000以下であるのが好ましい)である場合に、水性樹脂分散体(X1)中に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、DBU等のアルカリまたはそれらの水溶液を加える方法

〔2〕樹脂(a)が1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する物質(一般に塩基性官能基1個当たりの分子量が1,000以下であるのが好ましい)である場合に、水性樹脂分散体(X1)中に塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸またはそれらの水溶液を加える方法

〔3〕樹脂(a)が、特定の有機溶剤(U)に溶解する場合{一般に樹脂(a)と有機溶剤(U)のSP値の差が2.5以下であるのが好ましい}に、水性樹脂分散体(X1)中に特定の有機溶剤(U)を加える方法

等が例示される。

【0140】

水性樹脂分散体から樹脂微粒子(A)またはその溶解物を分離除去する方法としては、

〔1〕一定の目開きを有する濾紙、濾布、メッシュ等を用いて濾過し、樹脂粒子(B)のみを濾別する方法

〔2〕遠心分離により樹脂粒子(B)のみを沈降させ、上澄み中に含まれる樹脂微粒子(A)またはその溶解物を除去する方法

等が例示される。

【0141】

本発明の樹脂粒子(B)は、樹脂微粒子(A)の樹脂粒子(B)に対する粒径比、および、水性樹脂分散体(X1)中における(A)による(B)表面の被覆率、(X1)中における(B)/水性媒体界面上で(A)が(B)側に埋め込まれている深さ、を变えることで粒子表面を平滑にしたり、粒子表面に所望の凹凸を付与したりすることができる。

(A)による(B)表面の被覆率や(A)が(B)側に埋め込まれている深さは、以下のような方法で制御することができる。

〔1〕(X1)を製造する際に、(A)と(B)が正負逆の電荷を持つようにすると被覆率、深さが大きくなる。この場合、(A)、(B)各々の電荷を大きくするほど、被覆率、深さが大きくなる。

〔2〕(X1)を製造する際に、(A)と(B)が同極性(どちらも正、またはどちらも負)の電荷を持つようにすると、被覆率は下がり、深さが小さくなる傾向にある。この場合、一般に活性剤(S)および/または水溶性ポリマー(T)[特に(A)および(B)と逆電荷を有するもの]を使用すると被覆率が上がる。また、水溶性ポリマー(T)を使用する場合には、水溶性ポリマー(T)の分子量が大きいほど深さが小さくなる。

〔３〕（Ｘ１）を製造する際に、樹脂（ａ）がカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する（一般に酸性官能基１個当たりの分子量が１，０００以下であるのが好ましい）場合に、水性媒体のｐＨが低いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、ｐＨを高くするほど被覆率、深さが小さくなる。

〔４〕（Ｘ１）を製造する際に、樹脂（ａ）が１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基、４級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する（一般に塩基性官能基１個当たりの分子量が１，０００以下であるのが好ましい）場合に、水性媒体のｐＨが高いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、ｐＨを低くするほど被覆率、深さが小さくなる。

〔５〕樹脂（ａ）と樹脂（ｂ）のＳＰ値差を小さくするほど被覆率、深さが大きくなる。

【０１４２】

10

得られる樹脂粒子（Ｂ）の体積平均粒径は、用いられる用途により異なるが、一般的には０．１～３００μｍが好ましい。上限は、さらに好ましくは２５０μｍ、特に好ましくは２００μｍであり、下限は、さらに好ましくは０．５μｍ、特に好ましくは１μｍである。また、粒径均一性から、（Ｂ）の〔体積平均粒径／個数平均粒径〕は、１．０～１．５であるのが好ましく、１．０～１．４５がさらに好ましい。

粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子（Ｂ）のＢＥＴ値比表面積が０．５～５．０ｍ^２/ｇであるのが好ましく、表面平均中心線粗さＲ_aが０．０１～０．８μｍであるのが好ましい。

樹脂粒子（Ｂ）の形状は、粉体流動性、溶融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましく、Ｗ_ad_el_lの実用球形度が０．８５～１．００であるのが好ましく、より好ましくは０．９０～１．００である。

20

【実施例】

【０１４３】

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

【０１４４】

<製造例１>

攪拌装置およ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、３ｍｍＨｇ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、〔ポリエステル樹脂１〕を得た。〔ポリエステル樹脂１〕はＴ_g４４℃、Ｍ_n２７００、Ｍ_w６５００、酸価２５であった。

30

【０１４５】

<製造例２>

攪拌装置およ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、〔ポリエステル樹脂２〕を得た。〔ポリエステル樹脂２〕はＴ_g５４℃、Ｍ_n２２００、Ｍ_w９５００、酸価０．８、水酸基価５３であった。

40

【０１４６】

<製造例３>

オートクレーブに、製造例２で得られた〔ポリエステル樹脂２〕４０７部、ＩＰＤＩ５４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〔ウレタンプレポリマー溶液１〕を得た。〔ウレタンプレポリマー溶液１〕のＮＣＯ含量は０．８％であった。

【０１４７】

<製造例４>

50

攪拌機、脱溶剤装置、およ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。

【0148】

<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 EO 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 部を加え、75 で 5 時間熟成してビニル樹脂 [微粒子 1] (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 1] を得た。[微粒子分散液 1] をレーザー回折式粒度分布計「LA-920」(堀場製作所製) で測定した体積平均粒径は、0.15 μm であった。

10

【0149】

<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。

20

【0150】

<製造例 7>

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 20 部、シアニンブルー KRO (山陽色素 (株) 製) 20 部、酢酸エチル 60 部を混合した後、100 部のジルコニアビーズ (平均粒径 0.3 mm) を入れグレンミル (浅田鉄鋼 (株) 製) で 2 時間分散を行い [顔料分散液 1] を得た。「LA-920」で測定した顔料の体積平均粒径は 0.45 μm であった。

【0151】

<製造例 8>

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 20 部、ピグメントイエロー GRT (山陽色素 (株) 製) 20 部、酢酸エチル 60 部を混合した後、100 部のジルコニアビーズ (平均粒径 0.3 mm) を入れグレンミルで 2 時間分散を行い [顔料分散液 2] を得た。「LA-920」で測定した顔料の体積平均粒径は 0.40 μm であった。

30

【0152】

<製造例 9>

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 10 部、疎水性シリカ (AELOSIL R972、日本アエロジル (株) 製) 10 部、酢酸エチル 40 部を混合した後、100 部のジルコニアビーズ (粒径 0.3 mm) を入れグレンミルで 4 時間分散を行い [油性超微粒子分散液 1-1] を得た。「LA-920」で測定した疎水性シリカ超微粒子の体積平均粒径は 0.10 μm であった。

40

また、ジルコニアビーズの粒径を 0.2 mm に変え、さらに分散時間を 6 時間とした以外は同様の操作を行い [油性超微粒子分散液 1-2] を得た。「LA-920」で測定した疎水性シリカ超微粒子の体積平均粒径は 0.05 μm であった。

【0153】

<製造例 10>

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 10 部、二酸化チタン微粉末 (T805、日本アエロジル (株) 製) 10 部、酢酸エチル 40 部を混合した後、100 部のジルコニアビーズ (粒径 0.3 mm) を入れグレンミルで 4 時間分散を行い [油性超微粒子分散液 2] を得た。「LA-920」で測定した二酸化チタン超微粒子の体積平均粒径は 0.11 μm であった。

50

【 0 1 5 4 】

< 製造例 1 1 >

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 1 0 部、ステアリン酸マグネシウム 1 0 部、酢酸エチル 4 0 部を混合した後、1 0 0 部のジルコニアビーズ (粒径 0 . 3 mm) を入れグレンミルで 4 時間分散を行い [油性超微粒子分散液 3] を得た。「 L A - 9 2 0 」で測定したステアリン酸マグネシウム超微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 2 μ m であった。

【 0 1 5 5 】

< 製造例 1 2 >

製造例 1 記載の [ポリエステル樹脂 1] 1 0 部、ステアリン酸 1 0 部、酢酸エチル 4 0 部を混合した後、1 0 0 部のジルコニアビーズ (粒径 0 . 3 mm) を入れグレンミルで 4 時間分散を行い [油性超微粒子分散液 4] を得た。「 L A - 9 2 0 」で測定したステアリン酸超微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 2 μ m であった。

【 0 1 5 6 】

< 製造例 1 3 >

製造例 9 記載のグレンミルによる分散時間を 2 時間とした以外は製造例 9 と同様の操作を行い [油性超微粒子分散液 5] を得た。「 L A - 9 2 0 」で測定した二酸化チタン超微粒子の体積平均粒径は 0 . 2 5 μ m であった。

【 0 1 5 7 】

< 製造例 1 4 >

製造例 1 0 記載のグレンミルによる分散時間を 2 時間とした以外は製造例 1 0 と同様の操作を行い [油性超微粒子分散液 6] を得た。「 L A - 9 2 0 」で測定したステアリン酸マグネシウム超微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 9 μ m であった。

【 0 1 5 8 】

< 実施例 1 >

ビーカー内に [ポリエステル樹脂 1] 1 4 7 部、酢酸エチル 1 5 0 部、[ウレタンプレポリマー溶液 1] 3 9 . 3 部、[硬化剤 1] 0 . 9 部、[顔料分散液 1] 1 0 0 部および [油性超微粒子分散液 1 - 1] 6 0 部を投入して溶解・混合均一化し、[油性液 1] を得た。この [油性液 1] 中に [水相 1] 6 0 0 部を添加し、T K ホモミキサー (特殊機化工業社製) を使用し、回転数 1 2 0 0 0 r p m で 2 5 にて 1 分間分散操作を行い、さらにフィルムエバポレータで減圧度 - 0 . 0 5 M P a (ゲージ圧) 、温度 4 0 、回転数 1 0 0 r p m の条件で 3 0 分間脱溶剤し、[水性樹脂分散体 1] を得た。この [水性樹脂分散体 1] 1 0 0 部を遠心分離し、更に水 6 0 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、3 5 で 1 時間乾燥して、体積平均粒径が 1 5 μ m 、[体積平均粒径 / 個数平均粒径] (D_v / D_n) が 1 . 3 の [着色樹脂粒子 (C 1)] を得た。[体積平均粒径、および D_v / D_n の測定はマルチサイザー III (コールター社製) による。以下の実施例、比較例も同様。]

【 0 1 5 9 】

< 実施例 2 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を [油性超微粒子分散液 2] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 2] 、[水性樹脂分散体 2] 、および体積平均粒径が 1 5 μ m 、 D_v / D_n が 1 . 3 の [着色樹脂粒子 (C 2)] を得た。

【 0 1 6 0 】

< 実施例 3 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を [油性超微粒子分散液 3] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 3] 、[水性樹脂分散体 3] 、および体積平均粒径が 1 5 μ m 、 D_v / D_n が 1 . 3 の [着色樹脂粒子 (C 3)] を得た。

【 0 1 6 1 】

< 実施例 4 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を [油性超微粒子分散液 4] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 4] 、[水性樹脂分散体 4] 、および体積平均粒

10

20

30

40

50

径が $15\mu\text{m}$ 、 D_v/D_n が1.3の[着色樹脂粒子(C4)]を得た。

【0162】

<実施例5>

ビーカー内で実施例1の[水性樹脂分散体1]100部に対し、水酸化ナトリウム10部を加え、温度40、回転数100rpmの条件で微粒子を除去した後、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、体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ 、 D_v/D_n が1.3の[着色樹脂粒子(B1)]を得た。

【0163】

<実施例6>

実施例1の[油性超微粒子分散液1-1]を[油性超微粒子分散液1-2]に変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、[油性液5]、[水性樹脂分散体5]、および体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ 、 D_v/D_n が1.3の[着色樹脂粒子(C5)]を得た。

【0164】

<実施例7>

ビーカー内に[ポリエステル樹脂1]137部、酢酸エチル100部、[ウレタンプレポリマー溶液1]39.3部、[硬化剤1]0.9部、[顔料分散液1]100部および[油性超微粒子分散液1-1]120部を投入して溶解・混合均一化し、[油性液6]を得た。この[油性液6]中に[水相1]600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12000rpmで25にて1分間分散操作を行い、さら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、[水性樹脂分散体6]を得た。この[水性樹脂分散体6]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、体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ 、[体積平均粒径/個数平均粒径](D_v/D_n)が1.3の[着色樹脂粒子(C6)]を得た。

【0165】

<実施例8>

ビーカー内に[ポリエステル樹脂1]139.5部、酢酸エチル122.5部、[ウレタンプレポリマー溶液1]39.3部、[硬化剤1]0.9部、[顔料分散液1]125部および[油性超微粒子分散液1-1]75部を投入して溶解・混合均一化し、[油性液7]を得た。この[油性液7]中に[水相1]600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12000rpmで25にて1分間分散操作を行い、さら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、[水性樹脂分散体7]を得た。この[水性樹脂分散体7]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、体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ 、[体積平均粒径/個数平均粒径](D_v/D_n)が1.3の[着色樹脂粒子(C7)]を得た。

【0166】

<実施例9>

ビーカー内に[ポリエステル樹脂1]162部、酢酸エチル205部、[ウレタンプレポリマー溶液1]39.3部、[硬化剤1]0.9部、[顔料分散液1]50部および[油性超微粒子分散液1-1]30部を投入して溶解・混合均一化し、[油性液8]を得た。この[油性液8]中に[水相1]600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12000rpmで25にて1分間分散操作を行い、さら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、[水性樹脂分散体8]を得た。この[水性樹脂分散体8]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、体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ 、[体積平均粒径/個数平均粒径](D_v/D_n)が1.3の[着色樹脂粒子(C8)]を得た。

【0167】

10

20

30

40

50

< 実施例 10 >

実施例 1 の [顔料分散液 1] を [顔料分散液 2] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 9]、[水性樹脂分散体 9]、および体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (C9)] を得た。

【0168】

< 比較例 1 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を入れない以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 10]、[水性樹脂分散体 10]、および体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (C10)] を得た。

【0169】

< 比較例 2 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を [油性超微粒子分散液 5] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 11]、[水性樹脂分散体 11]、および体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (C11)] を得た。

【0170】

< 比較例 3 >

実施例 1 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を [油性超微粒子分散液 6] に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、[油性液 12]、[水性樹脂分散体 12]、および体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (C12)] を得た。

【0171】

< 比較例 4 >

実施例 10 の [油性超微粒子分散液 1 - 1] を入れない以外は実施例 10 と同様の操作を行い、[油性液 13]、[水性樹脂分散体 13]、および体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (C13)] を得た。

【0172】

< 比較例 5 >

ビーカー内で比較例 2 の [水性樹脂分散体 11] 100 部に対し、水酸化ナトリウム 10 部を加え、温度 40°C 、回転数 100 rpm の条件で微粒子を除去した後、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、体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 、 D_v / D_n が 1.3 の [着色樹脂粒子 (B2)] を得た。

【0173】

物性測定例 1 [顔料分散性]

実施例 1 ~ 4、6 ~ 10、および比較例 1 ~ 4 で得た [油性液 1] ~ [油性液 9] および [油性液 10] ~ [油性液 13] の顔料の粒径 (メジアン径、体積平均粒径) と凝集体 (メジアン径 $1 \mu\text{m}$ 以上) の含量をレーザー回折式粒度分布計「LA-920」(堀場製作所製)で測定した。更に各々の分散液を 50 で保管し、24 時間後、48 時間後に同様の測定を行った。物性測定結果を表 1 に示す。顔料粒径が小さく、凝集体含量が少ないほど、顔料分散性が良好である。

【0174】

物性測定例 2 [透明性、色彩鮮鋭性]

実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 5 で得た [着色樹脂粒子 (C1)] ~ [着色樹脂粒子 (C9)]、[着色樹脂粒子 (B1)]、[着色樹脂粒子 (C10)] ~ [着色樹脂粒子 (C13)]、および [着色樹脂粒子 (B2)] の各々 0.1 g を、縦 5 cm × 横 5 cm のガラス片にのせ、ホットプレートで加熱しながら、もう一枚のガラスを上から乗せた後に圧力をかけて樹脂膜を作成した。この樹脂膜の色差を分光測色濃度計「X-Rite 938」(X-Rite、Incorporated 製)で測定した。物性測定結果を表 2 に示す。色差は (L^* 、 a^* 、 b^*) で表され、 L^* は 0 (黒) ~ 100 (白) であり、値が大きい程透明で顔料分散性が良好である。また a^* は + 方向が赤、- 方向が緑、 b^* は + 方向が黄、- 方向が青であり、各測定値の測定値が大きい程色彩が鮮やかである。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

【表 1】

油性液の含量分散性評価結果(50℃保管)

	分散直後			24時間後			48時間後		
	メジアン径 (μm)	体積平均 粒径 (μm)	凝集 体含 量 (%)	メジアン径 (μm)	体積平均 粒径 (μm)	凝集 体含 量 (%)	メジアン径 (μm)	体積平均 粒径 (μm)	凝集 体含 量 (%)
実施例1	0.44	0.59	0.1	0.47	0.63	0.3	0.51	0.69	0.5
実施例2	0.45	0.61	0.1	0.46	0.62	0.2	0.52	0.70	0.6
実施例3	0.43	0.58	0.1	0.46	0.62	0.2	0.50	0.68	0.4
実施例4	0.45	0.61	0.1	0.47	0.63	0.3	0.51	0.69	0.5
実施例6	0.44	0.53	0.1	0.45	0.54	0.1	0.44	0.53	0.1
実施例7	0.50	0.68	0.3	0.51	0.69	0.4	0.52	0.70	0.6
実施例8	0.46	0.62	0.2	0.47	0.63	0.1	0.53	0.72	0.7
実施例9	0.42	0.57	0.1	0.44	0.59	0.3	0.42	0.57	0.4
実施例10	0.36	0.49	0.0	0.40	0.54	0.1	0.42	0.57	0.2
比較例1	0.45	0.61	0.1	0.62	0.84	1.3	0.74	1.00	5.5
比較例2	0.44	0.59	0.1	0.59	0.80	1.2	0.68	0.92	5.3
比較例3	0.45	0.61	0.1	0.58	0.78	1.3	0.69	0.93	4.8
比較例4	0.38	0.51	0.1	0.53	0.72	1.0	0.71	0.96	6.5

10

20

【 0 1 7 6 】

【表 2】

樹脂膜の透明性、色彩鮮鋭性評価結果

	着色樹脂粒子	顔料色	透明性	色彩鮮鋭性	
			L*	a*	b*
実施例1	C1	青	41.3	-18.7	-47.1
実施例2	C2	青	42.8	-20.3	-50.8
実施例3	C3	青	41.2	-18.5	-47.6
実施例4	C4	青	40.5	-19.2	-47.8
実施例5	B1	青	41.2	-18.6	-47.3
実施例6	C5	青	48.6	-21.6	-52.6
実施例7	C6	青	42.3	-19.8	-48.6
実施例8	C7	青	48.3	-25.6	-59.6
実施例9	C8	青	46.3	-16.8	-48.6
実施例10	C9	黄	65.0	2.9	51.0
比較例1	C10	青	32.0	-14.8	-36.3
比較例2	C11	青	31.7	-15.5	-38.4
比較例3	C12	青	31.8	-15.3	-37.2
比較例4	C13	黄	46.0	2.3	38.5
比較例5	B2	青	32.5	-15.4	-38.6

30

40

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 7 】

顔料が均一に分散している樹脂粒子であるから、本発明の樹脂粒子は、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶等の電子部品製造用スパーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、各種ホットメルト接着剤、その他成

50

形材料等に用いる着色樹脂粒子として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 67/02 A

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 5 8 9 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 3

C 0 9 B 6 7

G 0 3 G 9