(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101977970 A
(43)申请公布日 2011.02.16

(21)申请号 200980109517.1

(22)申请日 2009.03.23

(30)优先权数据
2008-075469 2008.03.24 JP
2008-280832 2008.10.31 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.09.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2009/001260 2009.03.23

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/119055 JA 2009.10.01

(71)申请人 三洋化成工业株式会社
地址 日本京都府

(72)发明人 水盛正英 进藤康裕

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 苗堃 赵曦

(51)Int.Cl.
C08J 3/12(2006.01)
G03G 9/08(2006.01)
G03G 9/087(2006.01)

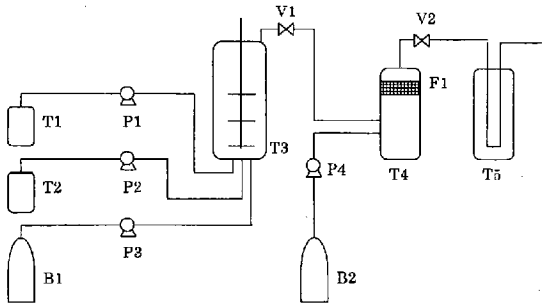
权利要求书 2 页 说明书 41 页 附图 1 页

(54)发明名称

树脂粒子及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种使用超临界流体得到的粒度分布足够窄的树脂粒子、及使用超临界流体得到粒度分布足够窄的树脂粒子的制造方法。本发明提供一种树脂粒子(C),其为使微粒(A)固定在含有树脂(b)的树脂粒子(B)的表面或使微粒(A)在含有树脂(b)的树脂粒子(B)的表面覆膜化而成的,其中,在小于微粒(A)的玻璃化温度或小于微粒(A)的熔点的温度下,由液态或超临界状态的二氧化碳(X)所致的微粒(A)的膨润度为16%以下,微粒(A)为选自结晶性树脂(a1)、非结晶性树脂(a2)、及无机化合物(a3)中的至少一种。



CN 101977970 A

1. 一种树脂粒子 (C)，使微粒 (A) 固定在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面而成或使微粒 (A) 在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面覆膜化而成，其中，在小于微粒 (A) 的玻璃化温度或小于微粒 (A) 的熔点的温度下，由液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 所致的微粒 (A) 的膨润度为 16％以下，微粒 (A) 为选自结晶性树脂 (a1)、非结晶性树脂 (a2)、及无机化合物 (a3) 中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述的树脂粒子，其中，结晶性树脂 (a1) 的熔点为 50 ～ 110℃。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的树脂粒子，其中，结晶性树脂 (a1) 为选自下述 (a11) ～ (a15) 中的至少一种，

(a11) 以具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇和具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二羧酸作为必须结构单元、且该二醇的亚烷基链的碳原子数和该二羧酸的亚烷基链的碳原子数的合计数为 10 ～ 52、并且根据需要以碳原子数 6 ～ 30 的芳香族二羧酸作为结构单元的结晶性聚酯；

(a12) 以具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇和 / 或具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二胺、及具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二异氰酸酯作为必须结构单元、且该二醇和 / 或二胺的亚烷基链的平均碳原子数及该二异氰酸酯的亚烷基链的碳原子数的合计数为 10 ～ 52 的结晶性聚氨酯和 / 或聚脲；

(a13) 具有烷基的碳原子数为 12 ～ 50 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂。

(a14) 具有 (甲基) 丙烯腈和结晶性乙烯基单体作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂；

(a15) 结晶性聚烯烃。

4. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的树脂粒子，其中，实质上不含有具有亲水性基团的表面活性物质。

5. 一种电子照相调色剂用树脂粒子，含有权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的树脂粒子。

6. 一种电子照相调色剂，含有权利要求 5 中所述的电子照相调色剂用树脂粒子。

7. 如权利要求 6 所述的电子照相调色剂，在该电子照相调色剂用树脂粒子中进一步添加外添剂而成。

8. 一种权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散树脂 (b) 的前体 (b0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X)，由此得到树脂粒子 (C)。

9. 一种权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 溶解于溶剂 (S) 中而成的溶液 (L)，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子 (C)。

10. 一种权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 的前体 (b0) 溶解于溶剂 (S) 中而成的溶液 (L0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的

树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子 (C)。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的制造方法，其中，形成树脂粒子 (C1) 后，用不含有溶剂 (S) 的二氧化碳取代含有溶剂 (S) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X)，除去或减少 (C1) 中所含的溶剂 (S)，然后减压，除去二氧化碳。

12. 如权利要求 9 ～ 11 中任一项所述的制造方法，其中，23℃、0.1MPa 的标准状态下，溶剂 (S) 和树脂 (b) 或前体 (b0) 的等重量混合物中，树脂 (b) 或前体 (b0) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 或前体 (b0) 的重量为 20 重量％以下，溶剂 (S) 的溶解性参数为 9 ～ 16。

13. 如权利要求 9 ～ 12 中任一项所述的制造方法，其中，溶剂 (S) 为环状醚、丙酮酸酯、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、2- 羟基异丁酸酯、乳酸酯、含氟醇、丙酮和甲醇和水的混合溶剂、丙酮和甲醇的混合溶剂、丙酮和乙醇的混合溶剂、丙酮和水的混合溶剂、或甲基乙基酮和水的混合溶剂。

14. 如权利要求 8 ～ 13 中任一项所述的制造方法，其中，在向液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中分散的分散工序中，使用具有二甲基硅氧烷基及含有氟的官能团中的至少一种基团的分散稳定剂 (E)。

树脂粒子及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粒度分布窄的树脂粒子、及使用液态或超临界状态的流体的该树脂粒子的制造方法。

背景技术

[0002] 作为以往的非水介质中的粒子形成法，已知有以下方法：在超临界流体中喷雾树脂溶液的方法（例如参照专利文献 1、2）；在有机颜料、氧化硅等微粒分散剂的存在下使加热熔融的树脂机械分散在超临界流体中并进行微粒化后、减压而得到树脂粒子的方法（例如参照专利文献 3）；在微粒分散剂及活性剂的存在下使树脂溶液机械分散在超临界流体中进行微粒化后、减压而得到树脂粒子的方法（例如专利文献 4、5）。

[0003] 专利文献 1：WO97/31691 号小册子

[0004] 专利文献 2：WO95/01221 号小册子

[0005] 专利文献 3：日本特开 2005-107405 号公报

[0006] 专利文献 4：日本特开 2006-321830 号公报

[0007] 专利文献 5：日本特开 2007-277511 号公报

发明内容

[0008] 利用上述在超临界流体中喷雾树脂溶液的方法，由于不需要亲水性成分、且表面活性物质不残存在树脂粒子中或表面，因此，可以得到粉体特性、电特性等优异的粒子，但存在难以得到狭窄 (Sharp) 的粒度分布的问题。利用上述在超临界流体中分散加热熔融的树脂的方法，可以得到粉体特性、电特性等优异、粒度分布窄的粒子，从实用的观点考虑，不能说粒子的粒度分布足够窄。另外，在上述文献的技术中，树脂粒子表面被有机颜料、氧化硅等包覆，因此，用作电子照相调色剂用树脂粒子时，存在低温定影性差的问题。利用上述在微粒分散剂及活性剂的存在下使树脂溶液分散在超临界流体中的方法，由于树脂粒子凝聚，难以得到粒度分布窄的粒子。

[0009] 本发明的课题在于，发现使用液态或超临界状态的流体得到的粒度分布足够窄的树脂粒子、及使用液态或超临界状态的流体得到粒度分布足够窄的树脂粒子的制造方法。

[0010] 本发明是鉴于现有技术的上述情况而进行的发明。即，本发明为下述 6 个方面。

[0011] (I) 一种树脂粒子 (C)，为使微粒 (A) 固定在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面或使微粒 (A) 在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面覆膜化而成的，其中，在小于微粒 (A) 的玻璃化温度或小于微粒 (A) 的熔点的温度下，由液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 所致的微粒 (A) 的膨润度为 16％以下，微粒 (A) 为选自结晶性树脂 (a1)、非结晶性树脂 (a2)、及无机化合物 (a3) 中的至少一种。

[0012] (II) 一种含有 (I) 的树脂粒子的电子照相调色剂用树脂粒子。

[0013] (III) 一种含有 (II) 的电子照相调色剂用树脂粒子的电子照相调色剂。

[0014] (IV) 一种 (I) 的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态

或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散树脂 (b) 的前体 (b0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X)，由此得到树脂粒子 (C)。

[0015] (V) 一种 (I) 的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 溶解于溶剂 (S) 中而成的溶液 (L)，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子 (C)。

[0016] (VI) 一种 (I) 的树脂粒子的制造方法，包含以下工序：在分散有微粒 (A) 的液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 的前体 (b0) 溶解于溶剂 (S) 中而成的溶液 (L0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子 (C)。

[0017] 本发明的树脂粒子、及利用本发明的制造方法得到的树脂粒子的粒度分布足够窄、而且树脂粒子的耐湿耐热保存性良好。

附图说明

[0018] 图 1 是树脂粒子的制作中使用的实验装置

[0019] 符号说明

[0020] T1：树脂溶液容器

[0021] T2：微粒分散液容器

[0022] T3：分散槽（最高使用压力 20MPa、最高使用温度 100℃、带搅拌机）

[0023] T4：粒子回收槽（最高使用压力 20MPa、最高使用温度 100℃）

[0024] F1：陶瓷过滤器（网眼：0.5μm）

[0025] T5：溶剂回收系统

[0026] B1、B2：二氧化碳气缸

[0027] P1、P2：溶液泵

[0028] P3、P4：二氧化碳泵

[0029] V1：阀

[0030] V2：压力调节阀

具体实施方式

[0031] 以下详细叙述本发明。微粒 (A) 为在小于其玻璃化温度（以下有时称为 Tg。）或熔点的温度下，由液态或超临界状态的二氧化碳 (X)［以下有时称为二氧化碳 (X)。］所致的膨润度（以下称为膨润度。）为 16％以下的微粒，优选为 10％以下、更优选为 5％以下。使用膨润度超过 16％的微粒时，不能抑制树脂粒子的凝聚，树脂粒子的粒度分布变差。

[0032] 膨润度的测定方法可以使用磁悬浮天平进行测定。这里，膨润度的详细的测定方法记载于 J.Supercritical Fluids.19、187-198(2001)。

[0033] 作为微粒 (A)，使用选自结晶性树脂 (a1)、非结晶性树脂 (a2)、及无机化合物 (a3) 中的至少一种。作为非结晶性树脂 (a2)，更优选交联性的非结晶性树脂。其中，优选结晶性

树脂 (a1) 及非结晶性树脂 (a2)，更优选结晶性树脂 (a1)。

[0034] 结晶性树脂 (a1) 的熔点优选 50 ～ 110℃，更优选 55 ～ 100℃，特别优选 60 ～ 90℃。结晶性树脂 (a1) 的熔点为 50℃以上时，本发明的树脂粒子 (C) 即使长期保存也不易结块。为 110℃以下时，用作电子照相用调色剂时，低温定影性良好。熔点的测定可以由差示扫描量热测定（以下称为 DSC。）中的吸热峰求出。

[0035] 结晶性树脂 (a1) 的结晶度从二氧化碳 (X) 对膨润的抑制、及对树脂粒子 (B) 的吸附性的观点考虑，优选为 20 ～ 95％，更优选为 30 ～ 80％。对于结晶度，使用 DSC 由吸热峰的面积求出熔解热量 [ΔHm(J/g)]，基于测得的 ΔHm 由下式算出结晶度 (％)。

[0036] 结晶度＝ (ΔHm/a)×100

[0037] 上式中，a 为以结晶度为 100％的方式外推时的熔解热量。

[0038] 结晶性树脂 (a1) 的数均分子量从载体污染性的观点考虑优选为 1000 以上，更优选为 1500 以上，特别优选为 2000 以上。另外，从熔融粘度的观点考虑，优选为 1000000 以下，更优选为 500000 以下，特别优选为 300000 以下。

[0039] 结晶性树脂 (a1) 的组成没有特别限定，作为优选的具体例，例如可以举出：脂肪族或芳香族聚酯、脂肪族聚氨酯和 / 或聚脲、以（甲基）丙烯酸烷基酯为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂、以（甲基）丙烯腈和结晶性乙烯基单体为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂 (a14)、结晶性聚烯烃 (a15) 等。

[0040] 作为脂肪族或芳香族聚酯，可以使用后述的二醇 (11)、二羧酸 (13)，特别优选以具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇和具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二羧酸作为必须结构单元、且该二醇的亚烷基链的碳原子数和该二羧酸的亚烷基链的碳原子数的合计数为 10 ～ 52、并且根据需要以碳原子数 6 ～ 30 的芳香族二羧酸作为结构单元的结晶性聚酯 (a11)。

[0041] 从保存稳定性的观点考虑，上述二醇的亚烷基链的碳原子数和上述二羧酸的亚烷基链的碳原子数的合计数优选为 10 以上，更优选为 12 以上，特别优选为 14 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 52 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。

[0042] 上述具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇的亚烷基链的碳原子数从结晶性的观点考虑优选为 2 以上，更优选为 3 以上，特别优选为 4 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 50 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。作为直链脂肪族二醇，优选为 1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、及 1,10- 癸二醇。

[0043] 具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二羧酸的亚烷基链的碳原子数从结晶性的观点考虑优选为 2 以上，更优选为 3 以上，特别优选为 4 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 50 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。作为直链脂肪族二羧酸，优选为己二酸、癸二酸、十二烷二酸、及十八烷二酸。

[0044] 另外，从芳香族聚酯的保存稳定性的观点考虑，芳香族二羧酸的碳原子数优选为 6 ～ 30，更优选为 8 ～ 24，特别优选为 8 ～ 20。作为碳原子数 6 ～ 30 的芳香族二羧酸，优选为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、及萘二羧酸。

[0045] 另外，为芳香族聚酯时，从树脂强度的观点考虑，二羧酸优选并用直链脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸，芳香族二羧酸与直链脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸的合计的比率优选

为 90 重量以下，更优选为 1 ～ 85 重量%，特别优选为 3 ～ 80 重量%。

[0046] 作为脂肪族聚氨酯和 / 或聚脲，可以使用后述的二醇 (11)、二胺 [后述的多元胺 (16) 中的二元胺]、及二异氰酸酯 [后述的聚异氰酸酯 (15) 中的二元异氰酸酯]，特别优选以具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇和 / 或具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二胺、及具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二异氰酸酯作为必须结构单元、且该二醇和 / 或二胺的亚烷基链的平均碳原子数及该二异氰酸酯的亚烷基链的碳原子数的合计数为 10 ～ 52 的结晶性聚氨酯和 / 或聚脲 (a12)。

[0047] 这里，由具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇和后述的二羧酸 (13) 反应得到的聚酯二醇和具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二异氰酸酯得到的聚氨酯也包含在 (a12) 中。

[0048] 脂肪族聚氨酯和 / 或聚脲从保存稳定性的观点考虑，优选二醇和 / 或二胺的亚烷基链的碳原子数 (使用二醇和二胺的混合物时，以其重量比平均的亚烷基链的碳原子数) 与二异氰酸酯的亚烷基链的碳原子数的合计数为 10 以上，更优选为 12 以上，特别优选为 14 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 52 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。

[0049] 上述具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二醇的亚烷基链的优选碳原子数及优选具体例与结晶性聚酯 (a11) 的情况相同。

[0050] 上述具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二胺的亚烷基链的碳原子数从结晶性的观点考虑优选为 2 以上，更优选为 3 以上，特别优选为 4 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 50 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。作为直链脂肪族二胺，优选为四亚甲基二胺、及六亚甲基二胺。

[0051] 另外，上述具有碳原子数 2 ～ 50 的亚烷基链的直链脂肪族二异氰酸酯的亚烷基链的碳原子数从结晶性的观点考虑优选为 2 以上，更优选为 3 以上，特别优选为 4 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 50 以下，更优选为 45 以下，特别优选为 40 以下，最优选为 30 以下。作为直链脂肪族二异氰酸酯，优选为四亚甲基二异氰酸酯、及六亚甲基二异氰酸酯。

[0052] 作为以 (甲基) 丙烯酸烷基酯作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂，优选以烷基的碳原子数为 12 ～ 50 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂 (a13)。从保存稳定性的观点考虑，所述烷基的碳原子数优选为 12 以上，更优选为 14 以上，特别优选为 18 以上。另外，从定影性的观点考虑，优选为 50 以下，更优选为 40 以下，特别优选为 30 以下。从保存稳定性的观点考虑，烷基优选直链。作为烷基的碳原子数为 12 ～ 50 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯，优选 (甲基) 丙烯酸十八烷基酯、(甲基) 丙烯酸二十烷基酯、及丙烯酸二十二烷基酯。

[0053] 以 (甲基) 丙烯酸烷基酯作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂可以为 (甲基) 丙烯酸烷基酯的均聚物，也可以为与其它单体的共聚物。作为其它的单体，可以适当选择后述的乙烯基单体。

[0054] 结晶性乙烯基树脂 (a13) 中的烷基的碳原子数为 12 ～ 50 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯结构单元的含量优选为 40 重量%以上、更优选为 45 重量%以上、特别优选为 60 重量%以上。

[0055] 作为以 (甲基) 丙烯腈和结晶性乙烯基单体作为必须结构单元的结晶性乙烯基

树脂 (a14)，从对树脂粒子的附着性的观点考虑，（甲基）丙烯腈结构单元的含量优选为 0.01 ～ 40 重量%，更优选为 0.05 ～ 35 重量%，特别优选为 0.1 ～ 30 重量%。

[0056] 作为并用的结晶性乙烯基单体，只要是可以形成结晶性的乙烯基树脂的单体就没有特别限定，可以举出上述烷基的碳原子数为 12 ～ 50 的（甲基）丙烯酸烷基酯、及乙烯等。

[0057] 作为结晶性聚烯烃 (a15)，可以举出聚乙烯、聚丙烯等。

[0058] 作为脂肪族或芳香族聚酯的制造方法，可以举出：使低分子多元醇和 / 或数均分子量 1000 以下的聚亚烷基醚二醇与多元羧酸反应的方法、利用内酯的开环聚合的方法、使低分子二醇和低级醇（甲醇等）的碳酸二酯反应的方法等公知的制造方法。

[0059] 作为脂肪族聚氨酯和 / 或聚脲的制造方法，可以举出：使低分子多元醇（包含由上述方法得到的聚酯多元醇）和 / 或低分子量二胺与二异氰酸酯反应的方法等公知的制造方法。

[0060] 作为以（甲基）丙烯酸烷基酯作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂、及以（甲基）丙烯腈和结晶性乙烯基单体作为必须结构单元的结晶性乙烯基树脂的制造方法，可以举出溶液聚合、本体聚合、悬浮聚合等公知的乙烯基单体的聚合方法。

[0061] 作为聚烯烃的制造方法，可以举出加聚等公知的聚合方法。

[0062] 结晶性树脂 (a1) 中，特别优选 (a11)、(a12)、(a13)、及 (a14)，最优选 (a13)。

[0063] 作为非结晶性树脂 (a2)，例如可以举出：乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、硅酮树脂、氟树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚碳酸酯、纤维素及它们的混合物等。作为非结晶性树脂 (a2)，优选交联性的非结晶性树脂。

[0064] 只要膨润度在上述范围内，(a2) 的组成就没有特别限定，可以为通常使用的树脂。

[0065] 例如，作为交联性乙烯基树脂，可以举出包含具有 2 个以上乙烯基聚合性官能团的乙烯基单体（二乙烯基苯等）的乙烯基单体共聚物等。

[0066] 作为交联性聚酯树脂，可以举出：为多元醇和多元羧酸的缩聚物、且作为多元醇和 / 或多元羧酸的至少一部分使用后述的 3 元以上的多元醇 (12) 和 / 或 3 元以上的多元羧酸 (14) 而得到的聚酯树脂等。

[0067] 同样，其它树脂的情况也同样，更优选使用至少一部分交联性单体而得到的树脂。

[0068] 作为微粒 (A)，可以并用结晶性树脂 (a1) 和非结晶性树脂 (a2)。(a1) 和 (a2) 的混合物的熔点优选为 50 ～ 150℃。(a2) 的含量优选相对于 (a1) 和 (a2) 的合计重量为 0 ～ 50 重量%。另外，也可以为用结晶性树脂 (a1) 覆盖非结晶性树脂 (a2) 的微粒。

[0069] 含有结晶性树脂 (a1) 和 / 或非结晶性树脂 (a2) 的微粒 (A) 的制造方法可以为任意的制造方法，作为具体例，可以举出：干式制造的方法 [将构成微粒 (A) 的材料 (a) 用气流磨等公知的干式粉碎机进行干式粉碎的方法]、湿式制造的方法 [将 (a) 的粉末分散于有机溶剂中，用砂磨机、辊轧机等公知的湿式分散机进行湿式粉碎的方法；将 (a) 的溶剂溶液用喷雾干燥机等进行喷雾干燥的方法；通过添加不良溶剂或冷却使 (a) 的溶剂溶液过饱和而使之析出的方法；将 (a) 的溶剂溶液分散在水或有机溶剂中的方法；利用乳液聚合法、无皂乳液聚合法、种子聚合法、悬浮聚合法等使 (a) 的前体在水中聚合的方法；通过分散聚合等使 (a) 的前体在有机溶剂中聚合的方法]。另外，利用上述方法合成非结晶性树脂 (a2) 的微粒 (A') 后，可以利用公知的涂布法、种子聚合法、机械化学法等在 (A') 表面形成结晶性树脂 (a1)。其中，从制造微粒 (A) 的容易程度的观点考虑，优选湿式制造的方法，进一步

优选使其析出的方法、乳液聚合法、分散聚合。

[0070] 微粒 (A) 可以直接使用，另外，为了具有对树脂粒子 (B) 的吸附性、并改善本发明的树脂粒子 (C) 的粉体特性及电特性，例如可以通过利用硅烷系、钛酸酯系、铝酸酯系等偶联剂进行的表面处理、利用各种表面活性剂进行的表面处理、利用聚合物进行的涂布处理等进行表面改性。优选微粒 (A) 及树脂粒子 (B) 中的任一方至少在其表面具有酸性官能团，另一方至少在其表面具有碱性官能团。

[0071] 微粒 (A) 及树脂粒子 (B) 可以在其内部具有酸性官能团或碱性官能团。作为酸性官能团，可以举出羧酸基、磺酸基等。作为碱性官能团，可以举出伯胺基、仲胺基、叔胺基等。

[0072] 为了对微粒 (A) 及树脂粒子 (B) 的至少表面赋予酸性官能团或碱性官能团，可以使用具有酸性官能团或碱性官能团的树脂作为结晶性树脂 (a1)、树脂 (b)，为了对微粒 (A) 及树脂粒子 (B) 赋予这些官能团，可以进行表面处理。

[0073] 作为具有酸性官能团的结晶性树脂 (a1)，可以举出具有酸值的脂肪族聚酯、使具有酸性官能团的单体（例如后述的含羧基乙烯基单体、含磺基乙烯基单体等）共聚所得的乙烯基树脂等。

[0074] 作为具有碱性官能团的结晶性树脂 (a1)，可以举出使具有碱性官能团的单体（例如后述的含氨基乙烯基单体等）共聚所得的乙烯基树脂等。

[0075] 作为无机化合物 (a3)，例如可以举出：硅藻土、氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化铜、氧化锡、氧化铬、氧化锑、氧化钇、氧化铈、氧化钐、氧化镧、氧化钽、氧化铽、氧化铕、氧化钕、铁素体类等金属氧化物；氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、碱式碳酸镁等金属氢氧化物；重质碳酸钙、轻质碳酸钙、碳酸锌、碳酸钡、丝钠铝石、水滑石（ハイドロタルイサイト）等金属碳酸盐；硫酸钙、硫酸钡、石膏纤维等金属硫酸盐；氧化硅、硅酸钙（硅灰石、硬硅钙石）、高岭土、粘土、滑石、云母、蒙脱石、膨润土、活性白土、海泡石、伊毛缟石、绢云母、玻璃纤维、玻璃珠、玻璃鳞片等金属硅酸盐；氮化铝、氮化硼、氮化硅等金属氮化物；钛酸钾、钛酸钙、钛酸镁、钛酸钡、锆钛酸铅硼酸铝等金属钛酸盐；硼酸锌、硼酸铝等金属硼酸盐；磷酸三钙等金属磷酸盐；硫化钼等金属硫化物；碳化硅等金属碳化物；炭黑、石墨、碳纤维等碳类；金、银及它们以外的其它无机粒子。其中，优选为氧化硅及金属碳酸盐。

[0076] 树脂粒子 (B) 由树脂 (b) 构成。本发明中，作为树脂 (b)，可以举出热塑性树脂 (b1)、或将该热塑性树脂微交联而得的树脂 (b2)、或以热塑性树脂为海成分、以固化树脂为岛成分的聚合物混合物 (b3)，也可以并用 2 种以上。作为热塑性树脂 (b1)，例如可以举出乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂等。其中，从容易得到微细球状树脂粒子的分散体的观点考虑，优选乙烯基树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂及它们的组合使用。

[0077] 乙烯基树脂为将乙烯基单体均聚或共聚得到的聚合物。作为乙烯基单体，可以举出下述 (1) ～ (10)。

[0078] (1) 乙烯基烃：

[0079] (1-1) 脂肪族乙烯基烃：烯类、例如乙烯、丙烯、上述烯烃以外的 α－烯烃等；链二烯类、例如丁二烯、异戊二烯、1,4- 戊二烯、1,6- 己二烯、1,7- 辛二烯。

[0080] (1-2) 脂环式乙烯基烃：单－或二－环烯及链二烯类、例如（二）环戊二烯等；萜烯类、例如蒎烯等。

[0081] (1-3) 芳香族乙烯基烃：苯乙烯及其烃基（烷基、环烷基、芳烷基和/或链烯基）取代物、例如 α- 甲基苯乙烯、2,4- 二甲基苯乙烯等；及乙烯基萘。

[0082] (2) 含羧基乙烯基单体及其盐：碳原子数 3 ～ 30 的不饱和单羧酸、不饱和二羧酸以及其酸酐及其单烷基（碳原子数 1 ～ 24）酯、例如（甲基）丙烯酸、马来酸（酐）、马来酸单烷基酯、富马酸、富马酸单烷基酯、巴豆酸、衣康酸、衣康酸单烷基酯、衣康酸二醇单醚、柠康酸、柠康酸单烷基酯、桂皮酸等含羧基乙烯基单体。

[0083] (3) 含磺基乙烯基单体、乙烯基硫酸单酯化物及它们的盐：碳原子数 2 ～ 14 的链烯磺酸、例如乙烯基磺酸；及其碳原子数 2 ～ 24 的烷基衍生物、例如 α- 甲基苯乙烯磺酸等；磺基（羟基）烷基 -（甲基）丙烯酸酯或（甲基）丙烯酰胺、例如磺基丙基（甲基）丙烯酸酯、及硫酸酯或含磺酸基的乙烯基单体；以及它们的盐等。

[0084] (4) 含磷酸基的乙烯基单体及其盐：（甲基）丙烯酰氧基烷基 (C1 ～ C24) 磷酸单酯、例如 2- 羟基乙基（甲基）丙烯酰基磷酸酯、苯基 -2- 丙烯酰氧基乙基磷酸酯、（甲基）丙烯酰氧基烷基（碳原子数 1 ～ 24）磷酸类、例如 2- 丙烯酰氧基乙基磷酸。这里，作为上述 (2) ～ (4) 的盐，例如可以举出碱金属盐（钠盐、钾盐等）、碱土类金属盐（钙盐、镁盐等）、铵盐、胺盐或季铵盐。

[0085] (5) 含羟基的乙烯基单体：羟基苯乙烯、N- 羟甲基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸羟基乙酯、（甲基）丙烯酸羟基丙酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、（甲基）烯丙基醇、巴豆醇、异丁烯基醇、1- 丁烯 -3- 醇、2- 丁烯 -1- 醇、2- 丁烯 -1,4- 二醇、炔丙基醇、2- 羟基乙基丙烯基醚、蔗糖烯丙基醚等。

[0086] (6) 含氮乙烯基单体：

[0087] (6-1) 含氨基乙烯基单体：（甲基）丙烯酸氨基乙酯等、

[0088] (6-2) 含酰胺基的乙烯基单体：（甲基）丙烯酰胺、N- 甲基（甲基）丙烯酰胺等、

[0089] (6-3) 含腈基的乙烯基单体：（甲基）丙烯腈、氰基苯乙烯、氰基丙烯酸酯等、

[0090] (6-4) 含季铵阳离子基的乙烯基单体：（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二乙基氨基乙酯、二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、二乙基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、二烯丙基胺等含叔胺基的乙烯基单体的季化物（使用氯甲烷、硫酸二甲酯、氯苄、碳酸二甲酯等季化剂进行季化所得的化合物）等、

[0091] (6-5) 含硝基的乙烯基单体：硝基苯乙烯等。

[0092] (7) 含环氧基的乙烯基单体：（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸四氢糠酯、对乙烯基苯基苯基氧化物 (p-vinyl phenyl phenyloxide) 等。

[0093] (8) 含卤元素的乙烯基单体：氯乙烯、溴乙烯、偏氯乙烯、烯丙基氯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、二氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、四氟苯乙烯、氯丁二烯等。

[0094] (9) 乙烯基酯、乙烯基（硫）醚、乙烯基酮、乙烯基砜类：

[0095] (9-1) 乙烯基酯、例如醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、乙酸异丙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基 4- 乙烯基苯甲酸酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯酯、乙烯基甲氧基乙酸酯、苯甲酸乙烯酯、乙基 α- 乙氧基丙烯酸酯、具有碳原子数 1 ～ 50 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯 [（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸十六烷基酯、（甲

基）丙烯酸十七烷基酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯、（甲基）丙烯酸二十烷基酯、（甲基）丙烯酸二十二烷基酯等]、富马酸二烷基酯（2个烷基为碳原子数2～8的直链、支链或脂环式的基团）、马来酸二烷基酯（2个烷基为碳原子数2～8的直链、支链或脂环式的基团）、聚（甲基）烯丙氧基烷烃类[二烯丙氧基乙烷、三烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、四甲基烯丙氧基乙烷等]等、具有聚亚烷基二醇链的乙烯基单体[聚乙二醇（分子量300）单（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇（分子量500）单丙烯酸酯、甲醇环氧乙烷10摩尔加成物（甲基）丙烯酸酯、月桂醇环氧乙烷30摩尔加成物（甲基）丙烯酸酯等]、聚（甲基）丙烯酸酯类[多元醇类的聚（甲基）丙烯酸酯：乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯等]等、

[0096] (9-2)乙烯基（硫）醚、例如乙烯基甲基醚等、

[0097] (9-3)乙烯酮、例如乙烯基甲基酮等。

[0098] (10)其它的乙烯基单体：异氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯、间异丙烯基-α，α-二甲基苄基异氰酸酯等。

[0099] 作为乙烯基单体的共聚物，可以举出：上述(1)～(10)的任意单体之间以任意的比例共聚而成的聚合物，例如可以举出：苯乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、（甲基）丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-（甲基）丙烯酸、二乙烯基苯共聚物、苯乙烯-苯乙烯磺酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物等。

[0100] 作为聚酯树脂，可以举出多元醇和多元羧酸（包含其酸酐、其低级烷基酯）的缩聚物等。作为多元醇，可以举出二醇(11)及3元以上的多元醇(12)，作为多元羧酸，可以举出二羧酸(13)及3元以上的多元羧酸(14)。

[0101] 多元醇和多元羧酸的反应比率以羟基[OH]和羧基[COOH]的当量比[OH]/[COOH]计优选为2/1～1/1、更优选为1.5/1～1/1、特别优选为1.3/1～1.02/1。

[0102] 作为二醇(11)，可以举出：亚烷基二醇（乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、十四烷二醇、新戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇等）；亚烷基醚二醇（二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇等）；脂环式二醇(1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A等)；双酚类（双酚A、双酚F、双酚S等）；上述脂环式二醇的环氧烷烃（环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等）加成物；上述双酚类的环氧烷烃（环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等）加成物；以及聚内酯二醇（聚ε-己内酯二醇等）、聚丁二烯二醇等。其中，优选为碳原子数2～12的亚烷基二醇及双酚类的环氧烷烃加成物，特别优选为双酚类的环氧烷烃加成物、及其与碳原子数2～12的亚烷基二醇的并用。

[0103] 作为3元以上的多元醇(12)，可以举出：3～8元或其以上的多元脂肪族醇（甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等）；三酚类（三苯酚PA等）；酚醛清漆树脂（苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等）；上述三酚类的环氧烷烃加成物；上述酚醛清漆树脂的环氧烷烃加成物、丙烯酸多元醇[（甲基）丙烯酸羟基乙酯和其它乙烯基单体的共聚合物等]等。

[0104] 作为二羧酸(13)，可以举出：亚烷基二羧酸（琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烯基琥

珀酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十八烷二酸等）；亚烯基二羧酸（马来酸、富马酸等）；碳原子数 8 以上的支链亚烷基二羧酸［二聚物酸、链烯基琥珀酸（十二烯基琥珀酸、十五烯基琥珀酸、十八烯基琥珀酸等）、烷基琥珀酸（癸基琥珀酸、十二烷基琥珀酸、十八烷基琥珀酸等）；芳香族二羧酸（邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸等）等。其中，优选为碳原子数 4 ～ 20 的亚烯基二羧酸及碳原子数 8 ～ 20 的芳香族二羧酸。

[0105] 作为 3 元以上（3 ～ 6 元或其以上）的多元羧酸（14），可以举出碳原子数 9 ～ 20 的芳香族多元羧酸（偏苯三酸、均苯四酸等）等。

[0106] 这里，作为二羧酸（13）或 3 元以上的多元羧酸（14），可以使用上述化合物的酸酐或低级烷基酯（甲酯、乙酯、异丙酯等）。

[0107] 作为聚氨酯树脂，可以举出：聚异氰酸酯（15）和含活性氢的化合物（D）｛水、多元醇［上述二醇（11）及 3 元以上的多元醇（12）］、二羧酸（13）、3 元以上的多元羧酸（14）、多元胺（16）、聚硫醇（17）等｝的加聚物等。

[0108] 作为聚异氰酸酯（15），可以举出：碳原子数（不包含 NCO 基中的碳，以下同样）6 ～ 20 的芳香族聚异氰酸酯、碳原子数 2 ～ 18 的脂肪族聚异氰酸酯、碳原子数 4 ～ 15 的脂环式聚异氰酸酯、碳原子数 8 ～ 15 的芳香脂肪族聚异氰酸酯及这些聚异氰酸酯的改性物（含有脲烷基、碳二亚胺基、脲基甲酸酯基、脲基、缩二脲基、脲二酮基、脲酮亚胺基、异氰脲酸酯基、噁唑烷酮基的改性物等）及它们的 2 种以上的混合物。

[0109] 作为上述芳香族聚异氰酸酯的具体例，可以举出：1,3- 和 / 或 1,4- 苯二异氰酸酯、2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯（TDI）、2,4’- 和 / 或 4,4’- 二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）等。

[0110] 作为上述脂肪族聚异氰酸酯的具体例，可以举出：亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）等。

[0111] 作为上述脂环式聚异氰酸酯的具体例，可以举出：异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、二环己基甲烷 -4,4’- 二异氰酸酯（氢化 MDI）、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯（氢化 TDI）等。

[0112] 作为上述芳香脂肪族聚异氰酸酯的具体例，可以举出：间 - 和 / 或对 - 苯二甲基二异氰酸酯（XDI）、α，α，α’，α’- 四甲基苯二甲基二异氰酸酯（TMXDI）等。

[0113] 另外，作为上述聚异氰酸酯的改性物，可以举出：含有脲烷基、碳二亚胺基、脲基甲酸酯基、脲基、缩二脲基、脲二酮基、脲酮亚胺基、异氰脲酸酯基、噁唑烷酮基的改性物等。具体包含改性 MDI（脲烷改性 MDI、碳二亚胺改性 MDI、磷酸三烃基酯改性 MDI 等）、脲烷改性 TDI 等聚异氰酸酯的改性物及它们的 2 种以上的混合物［例如改性 MDI 和脲烷改性 TDI（含有异氰酸酯的预聚物）的并用］。

[0114] 其中，优选 6 ～ 15 的芳香族聚异氰酸酯、碳原子数 4 ～ 12 的脂肪族聚异氰酸酯、及碳原子数 4 ～ 15 的脂环式聚异氰酸酯，特别优选 TDI、MDI、HDI、氢化 MDI、及 IPDI。

[0115] 作为多元胺（16）的例子，可以举出下述化合物。

[0116] • 脂肪族多元胺类（C2 ～ C18）：

[0117] ［1］脂肪族多元胺｛C2 ～ C6 亚烷基二胺（乙二胺、四亚甲基二胺、及六亚甲基二胺等）、多亚烷基（C2 ～ C6）多元胺［二亚乙基三胺等］｝

[0118] ［2］它们的烷基（C1 ～ C4）或羟基烷基（C2 ～ C4）取代物［二烷基（C1 ～ C3）氨

基丙基胺等]

[0119] [3] 含脂环或杂环的脂肪族多元胺 [3,9- 双 (3- 氨基丙基)-2,4,8,10- 四氧杂螺 [5,5] 十一烷等]

[0120] [4] 含芳香环的脂肪族胺类 (C8 ～ C15)(苯二甲胺、四氯对苯二甲胺等)、

[0121] • 脂环式多元胺 (C4 ～ C15) :1,3- 二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、孟烷二胺、4,4′ - 亚甲基二环己烷二胺 (氢化亚甲基二苯胺) 等、

[0122] • 芳香族多元胺类 (C6 ～ C20) :

[0123] [1] 非取代芳香族多元胺 [1,2-、1,3- 及 1,4- 苯二胺等 ;具有环取代烷基 [甲基、乙基、正及异丙基、丁基等 C1 ～ C4 烷基] 的芳香族多元胺、例如 2,4- 及 2,6- 甲苯二胺等]、及它们的异构体的各种比例的混合物

[0124] [2] 具有环取代吸电子基团 (Cl、Br、I、F 等卤素 ;甲氧基、乙氧基等烷氧基 ;硝基等) 的芳香族多元胺 [亚甲基双邻氯苯胺等]

[0125] [3] 具有仲胺基的芳香族多元胺 [上述 (4) ～ (6) 的芳香族多元胺的 $-NH_2$ 的一部分或全部为 -NH-R’ (R’ 为被甲基、乙基等低级烷基取代的基团)[4,4′ - 二 (甲基氨基) 二苯基甲烷、1- 甲基 -2- 甲基氨基 -4- 氨基苯等]、

[0126] • 杂环式多元胺 (C4 ～ C15) :哌嗪、N- 氨基乙基哌嗪、1,4- 二氨基乙基哌嗪、1,4- 双 (2- 氨基 -2- 甲基丙基) 哌嗪等、

[0127] •聚酰胺多元胺 :二羧酸 (二聚物酸等) 与过量的 (每酸 1 摩尔为 2 摩尔以上) 多元胺类 (上述亚烷基二胺,聚亚烷基多元胺等) 缩合得到的低分子量聚酰胺多元胺等、

[0128] • 聚醚多元胺 :聚醚多元醇 (聚亚烷基二醇等) 的氰基乙基化物的氢化物等。

[0129] 作为聚硫醇 (17),可以举出 :乙二硫醇、1,4- 丁二硫醇、1,6- 己二硫醇等。

[0130] 作为环氧树脂,可以举出“聚环氧化物 (18) 的开环聚合物、聚环氧化物 (18) 与含活性氢的化合物 (D){ 水、多元醇 [上述二醇 (11) 及 3 元以上的多元醇 (12)]、二羧酸 (13)、3 元以上的多元羧酸 (14)、多元胺 (16)、聚硫醇 (17) 等 } 的加聚物、或聚环氧化物 (18) 与二羧酸 (13) 或 3 元以上的多元羧酸 (14) 的酸酐的固化物等。

[0131] 作为聚环氧化物 (18),只要分子中具有 2 个以上环氧基,就没有特别限定。作为聚环氧化物 (18),从固化物的机械性质的观点考虑,优选分子中具有 2 ～ 6 个环氧基的化合物。聚环氧化物 (18) 的环氧当量 (每 1 个环氧基的分子量) 优选为 65 ～ 1000,更优选为 90 ～ 500。环氧当量为 1000 以下时,交联结构变紧密,固化物的耐水性、耐化学药品性、机械强度等物性提高,另一方面,环氧当量为 65 以上的聚环氧化物容易合成。

[0132] 作为聚环氧化物 (18) 的例子,可以举出 :芳香族系聚环氧化合物、杂环系聚环氧化合物、脂环族系聚环氧化合物或脂肪族系聚环氧化合物。作为芳香族系聚环氧化合物,可以举出 :多元酚类的缩水甘油醚物及缩水甘油酯物、缩水甘油基芳香族多元胺、以及氨基酚的缩水甘油基化物等。作为多元酚的缩水甘油醚物,可以举出 :双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚等。作为多元酚的缩水甘油酯物,可以举出 :邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯等。作为缩水甘油基芳香族多元胺,可以举出 :N,N- 二缩水甘油基苯胺、N,N,N’,N’ - 四缩水甘油基苯二甲胺、N,N,N’,N’ - 四缩水甘油基二苯基甲烷二胺等。进而,本发明中,作为上述芳香族系聚环氧化合物,还包含对氨基苯酚的三缩水甘油醚、甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯与缩水甘油的加成反应得

到的二缩水甘油基氨基甲酸酯化合物；使所述 2 反应物与多元醇反应得到的含缩水甘油基的聚氨酯（预）聚合物、及双酚 A 的环氧烷烃（环氧乙烷或环氧丙烷）加成物的二缩水甘油醚物。作为杂环系聚环氧化合物，可以举出三缩水甘油基三聚氰胺。作为脂环族系聚环氧化合物，可以举出乙烯基环己烯二环氧化物等。另外，作为脂环族系聚环氧化合物，还包含上述芳香族系聚环氧化物化合物的环氢化物。作为脂肪族系聚环氧化合物，可以举出：多元脂肪族醇的聚缩水甘油醚物、多元脂肪酸的聚缩水甘油酯物、及缩水甘油基脂肪族胺。作为多元脂肪族醇的聚缩水甘油醚物，可以举出：乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚等。作为多元脂肪酸的聚缩水甘油酯物，可以举出：草酸二缩水甘油酯、马来酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、戊二酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、庚二酸二缩水甘油酯等。作为缩水甘油基脂肪族胺，可以举出 N，N，N’，N’－四缩水甘油基六亚甲基二胺。另外，本发明中，作为脂肪族系聚环氧化合物，还包含二缩水甘油醚、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的（共）聚合物。其中，优选脂肪族系聚环氧化合物及芳香族系聚环氧化合物。聚环氧化物也可以 2 种以上并用。

[0133] 所谓将热塑性树脂微交联而成的树脂 (b2)，是指导入交联结构且树脂 (b) 的 Tg 为 20 ～ 200℃的树脂。该交联结构可以为共价键性、配位键性、离子键性、氢键性等任意的交联形态。作为具体例，例如作为树脂 (b2) 选择聚酯时，可以通过在聚合时使用在多元醇和多元羧酸中的任一个或两个中具有 3 官能以上的官能团数的化合物来导入交联结构。另外，作为树脂 (b2)，选择乙烯基树脂时，可以通过在聚合时添加具有 2 个以上双键的单体来导入交联结构。

[0134] 作为以热塑性树脂为海成分、以固化树脂为岛成分的聚合物混合物 (b3)，可以举出 Tg 为 20 ～ 200℃、且软化开始温度为 40 ～ 220℃的混合物，具体为乙烯基树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂及它们的混合物。

[0135] 树脂 (b) 的数均分子量（利用 GPC 测定，以下有时简称为 Mn。）优选为 1000 ～ 500 万、更优选为 2,000 ～ 500,000，溶解性参数 (SP 值将在后面详细叙述。）优选为 7 ～ 18、更优选为 8 ～ 14。另外，欲改善本发明的树脂粒子 (C) 的热特性时，可以使用树脂 (b2) 或树脂 (b3)。

[0136] 树脂 (b) 的玻璃化温度 (Tg) 优选为 20℃～ 200℃、更优选为 40℃～ 150℃。为 20℃以上时，粒子的保存稳定性良好。这里，本发明的 Tg 是通过 DSC 测定求出的值。

[0137] 树脂 (b) 的软化开始温度优选为 40℃～ 220℃、更优选为 50℃～ 200℃。为 40℃以上时，长期保存性良好。为 220℃以下时，定影温度不上升，不出现问题。这里，本发明的软化开始温度是通过流动测试仪测定求得的值。

[0138] 树脂粒子 (B) 的体积平均粒径优选为 1 ～ 10μm，更优选为 2 ～ 8μm。

[0139] 本发明的树脂粒子 (C) 是微粒 (A) 固定在树脂粒子 (B) 的表面而成的粒子、或是在树脂粒子 (B) 的表面形成有微粒 (A) 覆膜化而成的覆膜的粒子。所谓微粒 (A) 固定在树脂粒子 (B) 的表面，不包含 (A) 仅附着在 (B) 的表面而容易脱离的情况。

[0140] 微粒 (A) 的粒径比树脂粒子 (B) 的粒径小。粒径比［微粒 (A) 的体积平均粒径］/［本发明的树脂粒子 (C) 的体积平均粒径］的值优选为 0.001 ～ 0.3、更优选为 0.002 ～ 0.2、进一步优选为 0.003 ～ 0.1、特别优选为 0.01 ～ 0.08。在上述范围内时，(A) 有效吸附在 (B) 的表面，因此，得到的本发明的树脂粒子 (C) 的粒度分布变窄。

[0141] 微粒 (A) 的体积平均粒径优选为 0.01 ～ 0.5μm、特别优选为 0.015 ～ 0.4μm。这里，体积平均粒径可以利用动态光散射式粒度分布测定装置（例如 LB-550 ：堀场制作所制）、激光式粒度分布测定装置（例如 LA-920 ：堀场制作所制）、Multisizer III(Beckmancoulter 公司制）等测定。

[0142] 本发明的树脂粒子 (C) 的体积平均粒径优选为 1 ～ 10μm、更优选为 2 ～ 8μm、进一步优选为 3 ～ 6μm。为 1μm 以上时，作为粉体的操作性提高。为 10μm 以下时，做成电子照相用调色剂时的图像的析像度提高。

[0143] 本发明的树脂粒子 (C) 的体积平均粒径 DV 与本发明的树脂粒子 (C) 的个数平均粒径 DN 之比 :DV/DN 优选为 1.0 ～ 1.5、更优选为 1.0 ～ 1.4、特别优选为 1.0 ～ 1.3。为 1.5 以下时，粉体特性（流动性、带电均匀性等）、图像的析像度显著提高。

[0144] 本发明的树脂粒子 (C) 从粒径均匀性、粉体流动性、保存稳定性等观点考虑，优选树脂粒子 (B) 的表面的 5％以上被微粒 (A) 或来源于 (A) 的覆膜覆盖，更优选 30％以上。这里，表面覆盖率可以根据由扫描电子显微镜 (SEM) 得到的像的图像解析基于下式求出。

[0145] 表面覆盖率（％）＝［被 (A) 或来源于 (A) 的覆膜覆盖的部分的 (B) 的表面积 /｛被 (A) 或来源于 (A) 的覆膜覆盖的部分的 (B) 的表面积 +(B) 的表面露出的部分的面积｝］×100

[0146] 本发明的树脂粒子 (C) 的构成微粒 (A) 的材料 (a) 和构成树脂粒子 (B) 的树脂 (b) 的重量比率优选为 (0.1 ： 99.9) ～ (30 ： 70)，进一步优选为 (0.2 ： 99.8) ～ (20 ： 80)。材料 (a) 和树脂 (b) 的重量比率在该范围内时，可以兼顾低温定影性和长期保存稳定性，因此优选。

[0147] 本发明的树脂粒子 (C) 中的 (a) 为结晶性树脂 (a1) 时，可以利用公知的方法、例如通过 DSC 由 (a1) 固有的吸热峰的吸热量算出结晶性树脂 (a1) 的重量比率的方法进行测定。

[0148] 本发明的树脂粒子 (C) 优选利用在液态或超临界状态的二氧化碳 (X) 中进行制造的以下的制造方法来得到。

[0149] 制造方法 (1)

[0150] 在分散有微粒 (A) 的二氧化碳 (X) 中，分散树脂 (b) 的前体 (b0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C)，接着除去二氧化碳 (X)，由此得到树脂粒子的制造方法。

[0151] 制造方法 (2)

[0152] 在分散有微粒 (A) 的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 溶解于溶剂 (S) 中所得的溶液 (L)，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子的制造方法。

[0153] 制造方法 (3)

[0154] 在分散有微粒 (A) 的二氧化碳 (X) 中，分散将树脂 (b) 的前体 (b0) 溶解于溶剂 (S) 中所得的溶液 (L0)，进而使前体 (b0) 反应，从而形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)，接着除去二氧化碳 (X) 和溶剂 (S)，由此得到树脂粒子的制造方法。

[0155] 对制造方法 (2) 进行详细说明。

[0156] 23℃、0.1MPa 的标准状态下，溶剂 (S) 和树脂 (b) 的等重量混合物中，溶剂 (S) 中的树脂 (b) 的不溶成分相对于树脂 (b) 的重量优选为 20 重量％以下、进一步优选为 15 重量％以下。只要不溶成分的重量（重量％）为 20 重量％以下，得到的树脂粒子的粒度分布就变窄。

[0157] 制造方法 (3) 中代替树脂 (b) 使用前体 (b0) 时、及使用树脂 (b) 和前体 (b0) 的混合物时也同样。

[0158] 另外，溶剂 (S) 的溶解性参数 (SP 值）优选为 9 ～ 16，进一步优选为 10 ～ 15。SP 值是如下所示用凝聚能量密度与摩尔体积之比的平方根表示的值。

[0159] $SP = (\Delta E/V)1/2$

[0160] 这里，ΔE 表示凝聚能量密度。V 表示摩尔体积，其值是 RobertF.Fedors) 人等计算得到的，记载于例如 Polymer engineering andscience 第 14 卷、147 ～ 154 页。

[0161] 作为溶剂 (S) 的具体例，例如可以举出：酮溶剂（丙酮、甲基乙基酮等）、醚溶剂（四氢呋喃、二乙基醚、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、环状醚等）、酯溶剂（醋酸酯、丙酮酸酯、2- 羟基异丁酸酯、乳酸酯等）、酰胺溶剂（二甲基甲酰胺等）、醇类（甲醇、乙醇、含氟醇等）、芳香族烃溶剂（甲苯、二甲苯等）、及脂肪族烃溶剂（辛烷、癸烷等）等。也可以使用这些溶剂的 2 种以上的混合溶剂、或这些有机溶剂与水的混合溶剂。

[0162] 从容易形成粒子的观点考虑，作为单一溶剂，优选环状醚、丙酮酸酯、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、2- 羟基异丁酸酯、乳酸酯、含氟醇。

[0163] 作为上述环状醚，可以举出 1,4- 二噁烷、1,3- 二氧戊环等。

[0164] 作为丙酮酸酯，可以举出丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等。

[0165] 作为乙二醇单烷基醚，可以举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等。

[0166] 作为丙二醇单烷基醚，可以举出丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等。

[0167] 作为 2- 羟基异丁酸酯，可以举出 2- 羟基异丁酸甲酯等。

[0168] 作为乳酸酯，可以举出乳酸甲酯、乳酸乙酯等。

[0169] 作为含氟醇，可以举出 2,2,3,3- 四氟丙醇、三氟乙醇等。

[0170] 另外，作为混合溶剂，优选丙酮和甲醇和水的混合溶剂、丙酮和甲醇的混合溶剂、丙酮和乙醇的混合溶剂、丙酮和水的混合溶剂、甲基乙基酮和水的混合溶剂。

[0171] 制造方法 (3) 中的溶剂 (S) 也同样。

[0172] 树脂 (b) 的溶液 (L) 通过使树脂 (b) 溶解在溶剂 (S) 中来制造。相对于溶液 (L) 的重量树脂 (b) 的浓度优选为 10 ～ 90 重量％、进一步优选为 20 ～ 80 重量％。

[0173] 制造方法 (3) 中溶液 (L0) 中的前体 (b0) 的浓度也同样。

[0174] 在制造方法 (2) 的使树脂 (b) 的溶液 (L) 分散于二氧化碳 (X) 中的分散工序中，可以使用下述分散稳定剂 (E)。分散稳定剂 (E) 为具有二甲基硅氧烷基及含有氟的官能团中的至少一种基团的化合物。进而优选包含对二氧化碳具有亲和性的二甲基硅氧烷基、含氟基、并且对树脂 (b) 具有亲和性的化学结构。

[0175] 例如树脂 (b) 为乙烯基树脂时，分散稳定剂 (E) 优选为以具有二甲基硅氧烷基及含有氟的官能团中的至少一种基团的单体作为结构单元的乙烯基树脂。

[0176] 作为具有二甲基硅氧烷基的单体（或反应性低聚物）(M1-1)，优选甲基丙烯酸改性硅酮，具有下式所示的结构。

[0177] $(CH_3)_3SiO((CH_3)_2SiO)aSi(CH_3)_2R$

[0178] 其中，a 的平均值为 15 ～ 45，R 为包含甲基丙烯酸基的有机改性基团。作为 R 的例子，可以举出 $-C_3H_6OCOC(CH_3)=CH_2$。

[0179] 另外，作为含有氟的单体 (M1-2) 的具体例，可以举出：四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、氯三氟乙烯 (CTFE) 等全氟烯烃；全氟 (烷基乙烯基醚)(PFAVE)、全氟 (1,3- 二氧杂环戊烯)、全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯)(PFDD)、全氟 -(2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环)(MMD)、全氟丁烯基乙烯基醚 (PFBVE) 等全氟乙烯基醚；偏氟乙烯 (VdF)、三氟乙烯、1,2- 二氟乙烯、氟化乙烯、三氟丙烯、3,3,3- 三氟 -2- 三氟甲基丙烯、3,3,3- 三氟丙烯、全氟 (丁基) 乙烯 (PFBE) 等含氢原子的氟烯烃；1,1- 二氢全氟辛基丙烯酸酯 (DPFOA)、1,1- 二氢全氟辛基甲基丙烯酸酯 (DPFOMA)、2-(全氟辛基) 乙基丙烯酸酯 (PFOEA)、2-(全氟辛基) 乙基甲基丙烯酸酯 (PFOEMA)、2-(全氟己基) 乙基甲基丙烯酸酯 (PFHEMA)、2-(全氟丁基) 乙基甲基丙烯酸酯 (PFBEMA) 等多氟烷基 (甲基) 丙烯酸酯；α - 氟苯乙烯、β - 氟苯乙烯、α，β - 二氟苯乙烯、β，β - 二氟苯乙烯、α，β，β - 三氟苯乙烯、α - 三氟甲基苯乙烯、2,4,6- 三 (三氟甲基) 苯乙烯、2,3,4,5,6- 五氟苯乙烯、2,3,4,5,6- 五氟 - α - 甲基苯乙烯、2,3,4,5,6- 五氟 - β - 甲基苯乙烯等氟苯乙烯等。

[0180] 另外，树脂 (b) 为聚氨酯树脂时，分散稳定剂 (E) 优选为以具有二甲基硅氧烷基及含有氟的官能团中的至少一种基团的单体作为结构单元的聚氨酯树脂。

[0181] 作为 (M1-1)，优选氨基改性硅酮、羧基改性硅酮、甲醇改性硅酮、巯基改性硅酮等具有含活性氢的官能团的聚硅氧烷。作为 (M1-2)，优选 2,2 双 (4- 羟基苯基) 六氟丙烷、3,3,4,4- 四氟 -1,6- 己二醇等含氟多元醇、含氟 (多) 胺、含氟 (聚) 硫醇等具有含活性氢的官能团的氟化物；双 (异氰酸根合甲基) 全氟丙烷、双 (异氰酸根合甲基) 全氟丁烷、双 (异氰酸根合甲基) 全氟戊烷及双 (异氰酸根合甲基) 全氟己烷等含氟 (多) 异氰酸酯。

[0182] 另外，树脂 (b) 具有酸值时，从分散性的观点考虑，分散稳定剂 (E) 优选具有氨基。树脂 (b) 的酸值优选为 1 ～ 50，进一步优选为 3 ～ 40，最优选为 5 ～ 30。氨基可以为伯胺基、仲胺基、叔胺基中的任一种，并且，可以使用在包含含氟基团、二甲基硅氧烷基的化合物的侧链、单末端、两个末端、侧链两末端的任意位置导入的氨基。

[0183] 作为分散稳定剂 (E)，优选例如具有二甲基硅氧烷基的单体 (或反应性低聚物) (M1-1) 和 / 或含有氟的单体 (M1-2) 与上述构成树脂 (b) 的单体的共聚物 (例如甲基丙烯酸改性硅酮与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、甲基丙烯酸七氟丁酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物等)。共聚合的形态可以为无规、嵌段、接枝中的任一种，优选为嵌段或接枝。

[0184] 另外，树脂 (b) 具有酸值时，从分散稳定性的观点考虑，微粒 (A) 优选在粒子表面具有氨基。氨基可以为伯胺基、仲胺基、叔胺基中的任一种，并且含有氨基的形态没有特别限定，例如可以举出：通过分散、含浸等方法在微粒 (A) 中含有具有氨基的化合物的方法；在构成微粒 (A) 的成分中使用具有氨基的化合物的方法；使含氨基的偶联剂等与微粒 (A) 的表面反应的方法；使微粒 (A) 的表面吸附含氨基的化合物的方法等。

[0185] 分散稳定剂 (E) 的添加量从分散稳定性的观点考虑，相对于树脂 (b) 的重量优选为 0.01 ～ 50 重量%，更优选为 0.02 ～ 40 重量%，特别优选为 0.03 ～ 30 重量%。分散稳定剂 (E) 的优选的重均分子量的范围为 100 ～ 10 万，进一步优选为 200 ～ 5 万，特别优选为 500 ～ 3 万。在该范围内时，(E) 的分散稳定效果提高。

[0186] 这里，制造方法 (1) 及 (3) 中，也可以在分散工序中使用分散稳定剂 (E)。

[0187] 本发明中，将微粒 (A) 分散在二氧化碳 (X) 中的方法可以为任意的方法，例如可以举出：在容器内加入 (A) 及 (X)，通过搅拌或超声照射等，使 (A) 直接分散在 (X) 中的方法；将微粒 (A) 分散在溶剂 (T) 中所得的分散液导入 (X) 中的方法等。

[0188] 作为微粒 (A) 与二氧化碳 (X) 的重量的重量比率（重量%），优选为 50 以下，更优选为 30 以下，特别优选为 0.1 ～ 20。在该范围内时，可以有效地制造树脂粒子 (C1)。

[0189] 作为溶剂 (T)，可以举出与溶剂 (S) 同样的溶剂。从微粒 (A) 的分散性的观点考虑，优选为脂肪族烃溶剂（癸烷、己烷、庚烷等）、及酯溶剂（醋酸乙酯、醋酸丁酯等）。

[0190] 微粒 (A) 和溶剂 (T) 的重量比率（重量%）没有特别限定，相对于溶剂 (T)，微粒 (A) 优选为 50 以下，更优选为 30 以下，特别优选为 20 以下。在该范围内时，可以有效地将微粒 (A) 导入 (X) 中。

[0191] 作为将微粒 (A) 分散在溶剂 (T) 中的方法，没有特别限定，可以举出：在溶剂 (T) 中加入微粒 (A)，通过搅拌或超声照射等直接分散的方法；或使微粒在高温下溶解于溶剂 (T) 中并晶析的方法等。

[0192] 由此得到在二氧化碳 (X) 中分散有 (A) 的分散体 (X0)。作为微粒 (A)，优选膨润度在上述范围、且不溶解于 (X) 而稳定分散在 (X) 中的微粒。

[0193] 树脂 (b) 的溶液 (L) 为了分散在 (X) 中，优选为适当的粘度，从粒度分布的观点考虑，优选为 100Pa·s 以下、更优选为 10Pa·s 以下。树脂 (b) 在 (X) 中的溶解度优选为 3% 以下、更优选为 1% 以下。

[0194] 树脂 (b) 的 SP 值优选为 8 ～ 16、更优选为 9 ～ 14。

[0195] 本发明中，在含有树脂 (b) 的树脂粒子 (B) 中还可以含有其它添加物（颜料、填充剂、抗静电剂、着色剂、脱模剂、电荷控制剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防结块剂、耐热稳定剂、阻燃剂等）。作为在树脂粒子 (B) 中含有其它添加物的方法，优选预先混合树脂 (b) 和添加物后、在 (X) 中加入该混合物并使其分散。

[0196] 本发明中，将树脂 (b) 的溶液 (L) 分散于在 (X) 中分散有微粒 (A) 的分散体 (X0) 中的方法可以使用任意的方法。作为具体例，可以举出：用搅拌机或分散机等分散树脂 (b) 的溶液 (L) 的方法；将树脂 (b) 的溶液 (L) 介由喷雾嘴喷雾到在二氧化碳 (X) 中分散有 (A) 的分散体 (X0) 中，形成液滴，并使液滴中的树脂为过饱和状态，从而使树脂粒子析出的方法（作为 ASES：Aerosol Solvent ExtractionSystem，气溶胶溶剂萃取系统公知）；从同轴的多重管 (2 重管、3 重管等) 使溶液 (L)、溶液 (L0)、树脂 (b) 的前体 (b0)、分散体 (X0) 与高压气体、夹带剂等一起分别从不同的管同时喷出，对液滴施加外部应力促进分裂，从而得到粒子的方法（作为 SEDS：Solution EnhancedDispersion by Supercritical Fluids，超临界流体强制分散溶液公知）；照射超声的方法等。制造方法 (3) 及 (1) 中的树脂 (b) 的前体 (b0) 的溶液 (L0) 及树脂 (b) 的前体 (b0) 的情况也同样。

[0197] 由此在于二氧化碳 (X) 中分散有 (A) 的分散体 (X0) 中分散树脂 (b) 的溶液 (L)，使微粒 (A) 吸附在表面，同时使分散的树脂 (b) 粒子生长，由此形成在含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C1)。将 (C1) 分散在 (X) 中而成的分散体作为分散体 (X1)。

[0198] 分散体 (X1) 优选为单一相。即，使用树脂 (b) 的溶液 (L) 时，不优选除包含分散

有 (C1) 的二氧化碳 (X) 的相以外、溶剂 (S) 相分离的状态。因此，优选以溶剂相不分离的方式设定 (b) 相对于分散体 (X0) 的溶液 (L) 的量。例如优选相对于 (X0) 为 90 重量％以下，更优选为 5 ～ 80 重量％、特别优选为 10 ～ 70 重量％。

[0199] 这里，使用树脂 (b) 的溶液 (L)、或制造方法 (3) 的前体 (b0) 的溶液 (L0) 时，含有树脂 (b) 和溶剂 (S) 的树脂粒子 (B1) 中所含的 (S) 的量优选为 10 ～ 90 重量％、进一步优选为 20 ～ 70 重量％。

[0200] 另外，树脂 (b) 与二氧化碳 (X) 的重量比 (b) ：(X) 优选为 1 ：(0.1 ～ 100)、进一步优选为 1 ：(0.5 ～ 50)、特别优选为 1 ：(1 ～ 20)。制造方法 (1) 及 (3) 中的前体 (b0) 和二氧化碳 (X) 的重量比也同样。

[0201] 本发明中，所谓液态的二氧化碳，表示在二氧化碳的温度轴和压力轴表示的相图上，穿过二氧化碳的三相点 (温度＝ -57℃、压力＝ 0.5MPa) 与二氧化碳的临界点 (温度＝ 31℃、压力＝ 7.4MPa) 的气液边界线、临界温度的等温线、及固液边界线包围的部分的温度・压力条件的二氧化碳，所谓超临界状态的二氧化碳，表示临界温度以上的温度・压力条件的二氧化碳 (其中，为 2 种成分以上的混合气体时，压力表示总压)。

[0202] 本发明的制造方法 (2) 中，在二氧化碳 (X) 中进行的操作优选在以下所述的温度下进行。即，为了不使减压时在配管内二氧化碳相转移为固体而堵塞流路，优选为 30℃以上，另外，为了防止微粒 (A)、树脂粒子 (B1)、树脂粒子 (C1) 的热老化，优选为 200℃以下。进一步优选为 30 ～ 150℃，更优选为 34 ～ 130℃，特别优选为 35 ～ 100℃，最优选为 40℃～ 80℃。分散体 (X0)、分散体 (X1) 的温度也同样。另外，制造方法 (1)、(3) 的情况也同样。本发明的制造方法 (1) ～ (3) 中，在二氧化碳 (X) 中进行的操作可以在微粒 (A) 的 Tg 或熔点以上的温度下进行，也可以在小于 Tg 或熔点的温度下进行，优选在小于 Tg 或熔点的温度下进行。

[0203] 本发明的制造方法 (2) 中，在二氧化碳 (X) 中进行的操作优选在以下所述的压力下进行。即，为了使树脂粒子 (C1) 良好地分散在 (X) 中中，优选为 7MPa 以上，从设备成本、运转成本的观点考虑，优选为 40MPa 以下。进一步优选为 7.5 ～ 35MPa、更优选为 8 ～ 30MPa、特别优选为 8.5 ～ 25MPa、最优选为 9 ～ 20MPa。形成分散体 (X0) 及分散体 (X1) 的容器内的压力也同样。制造方法 (1)、(3) 的情况也同样。

[0204] 本发明的制造方法 (2) 中，在二氧化碳 (X) 中进行的操作的温度及压力优选在树脂 (b) 不溶解于 (X) 中、且 (b) 可以凝聚・合而为一的范围内设定。通常，越为低温・低压，目标分散物越倾向于不溶解在 (X) 中，越为高温・高压，(b) 越倾向于容易凝聚・合而为一。对分散体 (X0)、分散体 (X1) 也同样。制造方法 (1)、(3) 的情况也同样。

[0205] 在本发明的二氧化碳 (X) 中，为了调节分散介质的物性值 (粘度、扩散系数、介电常数、溶解度、表面张力等)，可以适当含有其它的物质 (e)，例如可以举出 :氮气、氦气、氩气、空气等惰性气体等。

[0206] 本发明中的 (X) 与其它物质 (e) 的合计中的二氧化碳 (X) 的重量分率优选为 70％以上、更优选为 80％以上、特别优选为 90％以上。

[0207] 从分散有树脂粒子 (C1) 的分散体 (X1) 中，通常通过减压除去二氧化碳 (X)，得到本发明的树脂粒子 (C)。这时，可以通过设置多段独立控制压力的容器进行阶段性地减压，也可以一下减压至常温常压。得到的树脂粒子的捕集方法没有特别限定，作为例子可以举

出：用过滤器进行过滤的方法、用旋风分离器等进行离心分离的方法。树脂粒子可以在减压后捕集，也可以在减压前在高压中捕集后再减压。作为在高压下捕集后再减压时从高压下取出树脂粒子的方法，可以通过分批操作对捕集容器进行减压，也可以使用回转阀进行连续取出操作。

[0208] 微粒 (A) 含有结晶性树脂 (a1) 时，形成树脂粒子 (C1) 后，根据需要，作为进一步的工序，还可以进行以下工序：通过加热至结晶性树脂 (a1) 的优选熔点 -50℃以上、更优选熔点 -10℃以上、进一步优选熔点以上，使附着在树脂粒子 (B) 的表面的微粒 (A) 熔融，使微粒 (A) 固定在树脂粒子 (B) 的表面、或形成来源于微粒 (A) 的覆膜，形成树脂粒子 (C2)。从抑制 (C2) 的凝聚的观点考虑，加热时间优选为 0.01 ～ 1 小时、更优选为 0.05 ～ 0.7 小时。

[0209] 由本发明的制造方法 (1) ～ (3) 得到的本发明的树脂粒子 (C) 虽然暂时在树脂粒子 (B) 或 (B1) 的表面固着微粒 (A)，但是在使用结晶性树脂 (a1) 作为 (a) 时，根据 (a) 和树脂 (b) 的组成、溶剂 (S) 或 (T) 的种类的不同，在制造工序中，有时微粒 (A) 覆膜化，在 (B) 的表面形成 (A) 覆膜化而成的覆膜。

[0210] 本发明的树脂粒子 (C) 可以为在树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的粒子、形成有来源于 (A) 的覆膜的粒子、(A) 的一部分覆膜化的粒子中的任一种。

[0211] 这里，本发明的树脂粒子 (C) 的表面状态及形状可以使用例如扫描电子显微镜 (SEM)，观察将树脂粒子的表面扩大 1 万倍或 3 万倍的照片。

[0212] 形成树脂粒子 (C1)［也包含树脂粒子 (C2) 的情况］后，根据需要，作为进一步的工序，优选进行除去或减少溶剂 (S) 的工序。即，在 (C1) 分散于 (X) 中而成的分散体 (X1) 中包含溶剂 (S) 时，如果直接将容器减压，则溶解于 (X1) 中的溶剂凝结，有时产生树脂粒子 (C1) 再溶解、或捕集树脂粒子 (C1) 时树脂粒子 (C1) 之间合而为一等问题。作为除去或减少溶剂的方法，例如优选：在分散树脂 (b) 的溶剂 (S) 的溶液 (L) 所得的分散体 (X1) 中进一步混合二氧化碳［优选二氧化碳 (X)］，从树脂粒子 (C1) 中将溶剂 (S) 提取到二氧化碳的相中，接着用不含有溶剂 (S) 的二氧化碳［优选二氧化碳 (X)］取代含有溶剂 (S) 的二氧化碳，其后减压。

[0213] 树脂粒子 (C1) 分散在二氧化碳 (X) 中而成的分散体 (X1) 与二氧化碳的混合方法可以添加压力比 (X1) 高的二氧化碳，也可以将 (X1) 添加到压力比 (X1) 低的二氧化碳中，从连续操作的容易性的观点考虑，更优选后者。与 (X1) 混合的二氧化碳的量从防止树脂粒子 (C1) 合而为一的观点考虑，优选为 (X1) 的体积的 1 ～ 50 倍，进一步优选为 1 ～ 40 倍，最优选为 1 ～ 30 倍。通过如上所述除去或减少树脂粒子 (C1) 中所含的溶剂、并在之后除去二氧化碳，可以防止树脂粒子 (C1) 之间合而为一。

[0214] 作为用不含有溶剂 (S) 的二氧化碳取代含有溶剂 (S) 的二氧化碳的方法，可以举出以下方法：暂时用过滤器或旋风分离器捕集树脂粒子 (C1) 后，边保持压力，边流通二氧化碳直至溶剂 (S) 完全除去。流通的二氧化碳的量从除去分散体 (X1) 中的溶剂的观点考虑，优选相对于 (X1) 的体积为 1 ～ 100 倍，进一步优选为 1 ～ 50 倍，最优选为 1 ～ 30 倍。

[0215] 下面对制造方法 (1) 进行详细说明。

[0216] 本发明中，作为树脂 (b) 的前体 (b0)，只要可以通过化学反应形成树脂 (b) 即可，没有特别限定，例如树脂 (b) 为乙烯基树脂时，(b0) 可以举出上述乙烯基单体（可以单独

使用、也可以混合使用），树脂 (b) 为缩和系树脂（例如聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂）时，(b0) 可以例示具有反应性基团的预聚物（α）和固化剂（β）的组合。

[0217] 使用乙烯基单体作为前体 (b0) 时，(b0) 可以含有通常使用的引发剂。作为上述引发剂，可以举出：过氧化物系聚合引发剂 (I)、偶氮系聚合引发剂 (II) 等。另外，也可以并用过氧化物系聚合引发剂 (I) 和还原剂，形成氧化还原系聚合引发剂 (III)。进而，还可以并用 (I) ～ (III) 中的 2 种以上。

[0218] 使用上述引发剂时，在二氧化碳 (X) 中分散 (b0) 之前，优选预先与单体混合。聚合温度优选为 40 ～ 100℃、进一步优选为 60 ～ 90℃。

[0219] 作为前体 (b0)，也可以使用具有反应性基团的预聚物（α）和固化剂（β）的组合。在此，所谓“反应性基团”，是指可与固化剂（β）反应的基团。作为含反应性基团的预聚物（α）具有的反应性基团和固化剂（β）的组合，可以举出下述 (1)、(2) 等。

[0220] (1)：含反应性基团的预聚物（α）具有的反应性基团为可与活性氢化合物反应的官能团（α1）、固化剂（β）为含活性氢的化合物（β1）的组合。

[0221] (2)：含反应性基团的预聚物（α）具有的反应性基团为含活性氢的基团（α2）、固化剂（β）为可与含活性氢的基团反应的化合物（β2）的组合。

[0222] 在上述组合 (1) 中，作为可与活性氢化合物反应的官能团（α1），可以举出：异氰酸酯基（α1a）、嵌段化异氰酸酯基（α1b）、环氧基（α1c）、酸酐基（α1d）及酰卤基（α1e）等。其中，优选为（α1a）、（α1b）及（α1c），特别优选为（α1a）及（α1b）。嵌段化异氰酸酯基（α1b）是指利用嵌段化剂进行嵌段化而得的异氰酸酯基。作为上述嵌段化剂，可以举出：肟类［丙酮肟、甲基异丁基酮肟、二乙基酮肟、环戊酮肟、环己酮肟、甲基乙基酮肟等］；内酯类［γ－丁内酯、ε－己内酯、γ－戊内酯等］；碳原子数 1 ～ 20 的脂肪族醇类［乙醇、甲醇、辛醇等］；酚类［苯酚、间甲酚、二甲酚、壬基苯酚等］；活性甲撑化合物［乙酰丙酮、丙二酸乙酯、乙酰乙酸乙酯等］；碱性含氮化合物［N,N-二乙基羟基胺、2-羟基吡啶、吡啶-N-氧化物、2-巯基吡啶等］；及它们的 2 种以上的混合物。其中，优选肟类，特别优选甲基乙基酮肟。

[0223] 作为含反应性基团的预聚物（α）的骨架，可以举出：聚醚（αw）、聚酯（αx）、环氧树脂（αy）及聚氨酯（αz）等。其中，优选为（αx）、（αy）及（αz），特别优选为（αx）及（αz）。作为聚醚（αw），可以举出聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷、聚四亚甲基氧化物等。作为聚酯（αx），可以举出二醇 (11) 和二羧酸 (13) 的缩聚物、聚内酯（ε－己内酯的开环聚合物）等。作为环氧树脂（αy），可以举出双酚类（双酚 A、双酚 F、双酚 S 等）与环氧氯丙烷的加成缩合物等。作为聚氨酯（αz），可以举出二醇 (11) 和聚异氰酸酯 (15) 的加聚物、聚酯（αx）和聚异氰酸酯 (15) 的加聚物等。

[0224] 作为使聚酯（αx）、环氧树脂（αy）、聚氨酯（αz）等中含有反应性基团的方法，可以举出 (1)：通过过量使用二种以上构成成分中的一种，使构成成分的官能团残存于末端的方法；(2)：通过过量使用二种以上构成成分中的一种，使构成成分的官能团残存于末端，进而使含有可与残存的该官能团反应的官能团及反应性基团的化合物反应的方法等。上述方法 (1) 中，得到含羟基的聚酯预聚物、含羧基的聚酯预聚物、含酰卤基的聚酯预聚物、含羟基的环氧树脂预聚物、含环氧基的环氧树脂预聚物、含羟基的聚氨酯预聚物、含异氰酸酯基的聚氨酯预聚物等。对于构成成分的比率，例如为含羟基的聚酯预聚物时，多元醇

和多元羧酸的比率以羟基 [OH] 和羧基 [COOH] 的摩尔比 [OH]/[COOH] 计优选为 2/1 ～ 1/1、进一步优选为 1.5/1 ～ 1/1、特别优选为 1.3/1 ～ 1.02/1。为其它骨架、其它末端基团的预聚物时，仅构成成分改变，比率同样。上述方法 (2) 中，通过使聚异氰酸酯与由上述方法 (1) 得到的预聚物反应，得到含异氰酸酯基的预聚物，通过使嵌段化聚异氰酸酯反应，得到含嵌段化异氰酸酯基的预聚物，通过使聚环氧化物反应，得到含环氧基的预聚物，通过使聚酸酐反应，得到含酸酐基的预聚物。含有官能团及反应性基团的化合物的使用量在例如使聚异氰酸酯与含羟基的聚酯反应而得到含异氰酸酯基的聚酯预聚物时，聚异氰酸酯的比率以异氰酸酯基 [NCO] 和含羟基的聚酯的羟基 [OH] 的摩尔比 [NCO]/[OH] 计优选为 5/1 ～ 1/1、进一步优选为 4/1 ～ 1.2/1、特别优选为 2.5/1 ～ 1.5/1。为具有其它骨架、其它末端基团的预聚物时，仅构成成分改变，比率同样。

[0225] 含反应性基团的预聚物 (α) 中每 1 分子含有的反应性基团通常为 1 个以上、优选为平均 1.5 ～ 3 个、更优选为平均 1.8 ～ 2.5 个。通过设定在上述范围，与固化剂 (β) 反应而得到的固化物的分子量变高。含反应性基团的预聚物 (α) 的数均分子量优选为 500 ～ 30,000、进一步优选为 1,000 ～ 20,000、特别优选为 2,000 ～ 10,000。含反应性基团的预聚物 (α) 的重均分子量为 1,000 ～ 50,000、优选为 2,000 ～ 40,000、进一步优选为 4,000 ～ 20,000。含反应性基团的预聚物 (α) 的粘度优选在 100℃下为 2,000 泊以下、进一步优选为 1,000 泊以下。通过设定在 2,000 泊以下，从以少量溶剂得到粒度分布窄的树脂粒子 (C) 的观点考虑是优选的。

[0226] 作为含活性氢的化合物 (β1)，可以举出：可用可脱离的化合物嵌段化的多元胺 (β1a)、多元醇 (β1b)、聚硫醇 (β1c) 及水 (β1d) 等。其中，优选为 (β1a)、(β1b) 及 (β1d)，进一步优选为 (β1a) 及 (β1d)，特别优选为嵌段化的多元胺 (β1a) 及 (β1d)。作为 (β1a)，可以例示与多元胺 (16) 同样的化合物。作为 (β1a)，优选 4,4'- 二氨基二苯基甲烷、苯二甲胺、异佛尔酮二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺及它们的混合物。

[0227] 作为 (β1a) 为被可脱离的化合物嵌段化的多元胺情况的例子，可以举出：由上述多元胺类和碳原子数 3 ～ 8 的酮类 (丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等) 得到的酮亚胺化合物、由碳原子数 2 ～ 8 的醛化合物 (甲醛、乙醛) 得到的醛亚胺化合物、烯胺化合物、及噁唑烷化合物等。

[0228] 作为多元醇 (β1b)，可以例示与上述二醇 (11) 及多元醇 (12) 同样的醇。优选仅为二醇 (11)、或为二醇 (11) 和少量多元醇 (12) 的混合物。

[0229] 作为聚硫醇 (β1c)，可以举出：乙二硫醇、1,4- 丁二硫醇、1,6- 己二硫醇等。

[0230] 根据需要，可以与含活性氢的化合物 (β1) 一同使用反应停止剂 (βs)。通过将反应停止剂以一定的比率与 (β1) 并用，可以将 (b) 调整到规定的分子量。作为反应停止剂 (βs)，可以举出：单胺 (二乙基胺、二丁基胺、丁胺、月桂胺、单乙醇胺、二乙醇胺等)；将单胺嵌段化所得的化合物 (酮亚胺化合物等)；一元醇 (甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、苯酚；单硫醇 (丁基硫醇、月桂基硫醇等)；单异氰酸酯 (异氰酸月桂酯、异氰酸苯酯等)；单环氧化合物 (丁基缩水甘油醚等) 等。

[0231] 作为上述组合 (2) 中的含反应性基团的预聚物 (α) 具有的含活性氢的基团 (α2)，可以举出：氨基 (α2a)、羟基 (醇性羟基及酚性羟基) (α2b)、巯基 (α2c)、羧

基（α2d）及这些基团被可脱离的化合物嵌段化所得的有机基（α2e）等。其中，优选为（α2a）、（α2b）及氨基被可脱离的化合物嵌段化所得的有机基团（α2e），特别优选为（α2b）。作为氨基被可脱离的化合物嵌段化所得的有机基团，可以例示与上述（β1a）的情况同样的基团。

[0232] 作为可与含活性氢的基团反应的化合物（β2），可以举出：聚异氰酸酯（β2a）、聚环氧化物（β2b）、多元羧酸（β2c）、聚酸酐（β2d）及聚酰卤（β2e）等。其中，优选为（β2a）及（β2b），进一步优选为（β2a）。

[0233] 作为聚异氰酸酯（β2a），可以例示与聚异氰酸酯（15）同样的化合物，优选的化合物也同样。

[0234] 作为聚环氧化物（β2b），可以例示与聚环氧化物（18）同样的化合物，优选的化合物也同样。

[0235] 作为多元羧酸（β2c），可以举出二羧酸（β2c-1）及3元以上的多元羧酸（β2c-2），优选仅为（β2c-1）、及为（β2c-1）和少量（β2c-2）的混合物。作为二羧酸（β2c-1），可以例示与上述二羧酸（13）同样的化合物，作为多元羧酸，可以例示与上述多元羧酸（14）同样的化合物，优选的化合物也同样。

[0236] 作为多元羧酸酐（β2d），可以举出均苯四酸酐等。作为聚酰卤类（β2e），可以举出上述（β2c）的酰卤（酰氯、酰溴、酰碘）等。进而，根据需要，可以与（β2）一同使用反应停止剂（βs）。

[0237] 固化剂（β）的比率以含反应性基团的预聚物（α）中的反应性基团的当量［α］与固化剂（β）中的含活性氢的基团［β］的当量之比［α］/［β］计，优选为1/2～2/1、进一步优选为1.5/1～1/1.5、特别优选为1.2/1～1/1.2。这里，固化剂（β）为水（β1d）时，水作为2元的活性氢化合物使用。

[0238] 作为前体（b0），使用具有反应性基团的预聚物（α）和固化剂（β）的组合时，在二氧化碳（X）中分散有微粒（A）的分散体（X0）中使（b0）反应的方法没有特别限定，优选在（X0）中分散（b0）之前将（α）与（β）混合并分散，同时使其反应的方法。反应时间根据预聚物（α）具有的反应性基团的结构和固化剂（β）的组合所决定的反应性进行选择，优选为5分钟～24小时。反应可以在减压前在（X0）中结束，另外，也可以在（X0）中反应一定程度，然后减压，取出（C）后，在恒温槽等中熟化而结束。另外，根据需要，可以使用公知的催化剂。具体而言，例如异氰酸酯与活性氢化合物反应时，可以举出：二丁基锡二月桂酸酯、二辛基锡二月桂酸酯等。反应温度优选为30～100℃、进一步优选为40～80℃。

[0239] 由含反应性基团的预聚物（α）与固化剂（β）构成的前体（b0）反应所得的树脂（b）为树脂粒子（B）及树脂粒子（C）的构成成分。含反应性基团的预聚物（α）与固化剂（β）反应所得的树脂（b）的重均分子量优选为3,000以上、进一步优选为3,000～1000万、特别优选为5000～100万。

[0240] 另外，含反应性基团的预聚物（α）与固化剂（β）反应时，也可以在体系内含有不与含反应性基团的预聚物（α）及固化剂（β）反应的聚合物［所谓的死聚合物］。该情况下，（b）为含反应性基团的预聚物（α）和固化剂（β）反应得到的树脂与不反应的树脂的混合物。

[0241] 制造方法（1）中，除上述事项、及代替将树脂（b）溶解于溶剂（S）中所得的溶液

(L) 而使用树脂 (b) 的前体 (b0) 并在分散时使前体 (b0) 反应以外，与制造方法 (2) 相同。

[0242] 对制造方法 (3) 进行详细说明。

[0243] 代替树脂 (b) 的溶剂 (S) 的溶液 (L)，使用树脂 (b) 的前体 (b0) 的溶剂 (S) 的溶液 (L0)，在分散时使前体 (b0) 反应，除此以外，与制造方法 (2) 同样。

[0244] 利用上述制造方法 (1) ～ (3)，可以制造实质上不含有具有亲水性基团的表面活性物质的本发明的树脂粒子 (C)。在此，所谓具有亲水性基团的表面活性物质，可以举出：阴离子表面活性剂 (S-1)、阳离子表面活性剂 (S-2)、两性表面活性剂 (S-3)、非离子表面活性剂 (S-4) 等。

[0245] 作为这些表面活性剂的具体例，可以举出国际公开 WO03/106541 号小册子中记载的物质。通常，使用在水溶剂中具有亲水性基团的表面活性物质制造的树脂粒子实质上含有具有亲水性基团的表面活性物质。

[0246] 作为分析树脂粒子实质上不含有具有亲水性基团的表面活性物质的方法，可以举出公知的表面润湿性评价（基于色材协会杂志、第 73[3] 号、2000 年、P132 ～ 138。）。表面润湿性的评价方法如下所述。即，在 100ml 烧杯中加入树脂粒子 0.1g，在其中添加 20ml 离子交换水，用磁力搅拌器进行搅拌，在液面浮起树脂粒子后，依次滴加少量丙酮，以有效数字三位数求出浮出在表面上的树脂粒子消失的丙酮重量 (Wa) 和水的重量 (Ww)，利用 (1) 式算出树脂粒子表面的溶解度参数（δm）。

[0247] $$\delta m = (9.75 \times Wa + 23.43 \times Ww)/(Wa+Ww) \quad (1)$$

[0248] 树脂粒子表面的溶解度参数（δm）为 9.8 ～ 21、优选 9.8 ～ 20 时，判断树脂粒子实质上不含有具有亲水性基团的表面活性物质。δm 为 9.8 ～ 21 时，树脂粒子的耐湿保存性良好，高湿下作为调色剂的电特性、流动性、定影性良好。本测定方法中，小于 9.8 时无法测定。

[0249] 树脂粒子 (C) 通过改变微粒 (A) 和树脂粒子 (B) 的粒径、及微粒 (A) 或来源于 (A) 的覆膜对树脂粒子 (B) 表面的覆盖率，可以赋予粒子表面以所需的凹凸。进而通过控制减压时的温度·压力，可以得到内部具有气泡的多孔体，可以增大比表面积。欲使粉体流动性提高时，优选树脂粒子的 BET 值比表面积为 0.5 ～ 5.0m^2/g。BET 比表面积使用比表面积计例如 QUANTASORB(Yuasa-ionics 制）测定（测定气体：He/Kr = 99.9/0.1Vol%、标准气：氮气）。同样从粉体流动性的观点考虑，本发明的树脂粒子 (C) 的表面平均中心线粗度 Ra 优选为 0.01 ～ 0.8μm。Ra 是将粗度曲线和所述中心线的偏差的绝对值进行算术平均所得的值，例如可以使用扫描型探针显微镜系统 (Dongyang Technica 制）进行测定。

[0250] 由本发明的制造方法得到的树脂粒子 (C) 的粒度分布狭窄，且通常不包含水溶性的表面活性物质及离子性物质，因此为疏水性。因此，本发明的树脂粒子 (C) 作为电子照相调色剂用是有用的。另外，作为其它用途，作为涂料用添加剂、粘接剂用添加剂、化妆品用添加剂、纸涂布用添加剂、搪塑成型用树脂、粉体涂料、电子部件制造用间隔物、催化剂用载体、静电记录调色剂、静电印刷调色剂、电子测定设备的标准粒子、电子纸张用粒子、医疗诊断用载体、色谱填充剂、电粘性流体用粒子等也有用。

[0251] 本发明的树脂粒子 (C) 中，微粒 (A) 含有熔点 50 ～ 110℃的结晶性树脂 (a1) 时，具有低温定影性优异、耐热保存性也优异的效果，因此，作为电子照相调色剂用是特别有用的。

[0252] 熔点为 50 ～ 110℃的结晶性树脂 (a1) 中，特别优选 (a11)、(a12)、(a13)、及 (a14)。

[0253] 电子照相工序中使用的电子照相调色剂在其显影工序中，例如暂时附着在形成静电荷图像的感光体等图像载体上，然后在转印工序中，从感光体转印在转印纸等转印介质上后，在定影工序中在纸面上定影。作为电子照相调色剂，通常，为了赋予流动特性，将调色剂用树脂粒子与各种金属氧化物等的无机粉末等混合使用，该无机粉末等称为外添剂。本发明的电子照相调色剂优选在本发明的树脂粒子中添加外添剂。

[0254] 作为外添剂，已知例如二氧化硅（氧化硅）、二氧化钛（氧化钛）、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铈、氧化铁、氧化铜、氧化锡等。特别优选使用使氧化硅、氧化钛微粒与二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、硅油等有机硅化合物反应、用有机基团取代氧化硅微粒表面的硅烷醇基进行疏水化而成的氧化硅微粒。

[0255] 作为外添剂的使用量（重量％），没有特别限定，从兼顾定影性和流动性的观点考虑，优选相对于电子照相调色剂用树脂粒子的重量为 0.01 ～ 5，进一步优选为 0.1 ～ 4，特别优选为 0.5 ～ 3。

[0256] 本发明的电子照相调色剂可以通过在本发明的电子照相调色剂用树脂粒子中添加外添剂并混合来制造。

[0257] 实施例

[0258] 以下通过实施例进一步对本发明进行说明，但本发明并不限定于此。以下的记载中，“份”表示重量份、“％”表示重量％。

[0259] 下述膨润度、结晶度、数均分子量、熔点、玻璃化温度、体积平均粒径按照以下的方法进行测定。

[0260] ＜膨润度的测定方法＞

[0261] 取试样 (5mg)，使用磁悬浮天平 (MSB-SCC・SCW 日本 Bell 公司制）测定在 40℃、10MPa 下的超临界状态的二氧化碳浸透至试样中的重量，除以试样的重量，由此求出膨润度 (％)。

[0262] ＜结晶度的测定方法＞

[0263] 取试样 (5mg) 放入铝盘中，使用 DSC（差示扫描量热测定）（测定装置 :RDC220、SII NanoTechnology（株）制），以升温速度 20℃ /min 从室温开始改变温度，同时求出由吸热峰的面积求得的熔解热量（ΔHm(J/g)）。基于测定的 ΔHm，按照下式算出结晶度 (％)。

[0264] 结晶度＝（熔解热量 /a)×100

[0265] 上式中，a 如下测定。

[0266] 用 DSC 测定作为与欲测定的树脂组成相同的标准品的树脂的熔解热量，用基于 JISK0131(1996 年）(X 射线衍射分析通则 13 结晶度测定 (2) 绝对法）的测定方法测定结晶度。纵轴取熔解热量、横轴取结晶度，做成坐标，标绘标准品的数据，从其点和原点这 2 点引直线，求出结晶度外推至 100％时的熔解热量的值为 a。

[0267] ＜数均分子量 (Mn) 的测定方法＞

[0268] 将试样分别以浓度 2.5g/L 溶解于四氢呋喃中，以聚苯乙烯作为标准物质，通过 GPC 进行测定。

[0269] GPC 型号 :HLC-8120GPC、东曹（株）制

[0270] 柱：TSKgel GMHXL)2 根 +TSKgel MultiporeHXL-M（东曹（株）制）

[0271] ＜熔点的测定方法＞

[0272] 取试样 (5mg) 放入铝盘中，使用 DSC（差示扫描量热测定）（测定装置：RDC220、SII NanoTechnology（株）制），以升温速度每分钟 10℃，求出基于结晶熔融的吸热峰的温度 (℃)。

[0273] ＜玻璃化温度 (Tg) 的测定方法＞

[0274] 分别称取 5mg 试样，使用 DSC（差示扫描量热测定）（测定装置：RDC220、SII NanoTechnology（株）制），以升温速度每分钟 10℃测定玻璃化温度。

[0275] ＜体积平均粒径的测定方法＞

[0276] 使试样 5mg 分散在离子交换水 10g 中后，用 MultisizerIII(Coulter 公司制）进行测定。

[0277] 制造例 1＜树脂 (b-1) 的制备＞

[0278] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入 1,2- 丙二醇（以下记为丙二醇）831 份、对苯二甲酸 703 份、己二酸 47 份、及作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，在 180℃在氮气流下，将生成的水蒸馏除去并反应 8 小时。接着缓慢升温至 230℃，同时，在氮气流下将生成的丙二醇、水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应，在软化点为 87℃的时刻冷却至 180℃，再投入偏苯三酸酐 24 份、四丁氧基钛 0.5 份，反应 90 分钟后取出。回收的丙二醇为 442 份。将取出的树脂冷却至室温后进行粉碎并粒子化，得到聚酯树脂 (b-1)。该树脂的 Mn 为 1900、Tg 为 45℃。

[0279] 制造例 2＜树脂 (b-2) 的制备＞

[0280] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入丙二醇 729 份、对苯二甲酸 683 份、己二酸 67 份、偏苯三酸酐 38 份及作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，在 180℃在氮气流下，将生成的水蒸馏除去并反应 8 小时。接着缓慢升温至 230℃，同时，在氮气流下将生成的丙二醇、水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应。回收的丙二醇为 172 份。在软化点为 160℃的时刻取出，冷却至室温后粉碎并进行粒子化，得到聚酯树脂 (b-2)。该树脂的 Mn 为 5700、Tg 为 63℃。

[0281] 制造例 3＜树脂 (b-3) 的制备＞

[0282] 在设置有搅拌棒及温度计的高压釜中投入二甲苯 24 份，在 170℃下用 3 小时使丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯 / 丙烯酸 2- 乙基己酯 (25 重量％ /33 重量％ /40 重量％ /2 重量％）的混合单体 2,000 份与聚合催化剂 1 份进行滴加聚合。升温至 180℃，同时在常压下脱挥，温度达到 180℃时，改变为减压，用 2 小时在减压下进行脱挥，得到乙烯基树脂 (b-3)。该树脂的 Mn 为 10,500、Tg 为 62℃。

[0283] 制造例 4＜树脂溶液 (L-1) 的制备＞

[0284] 在具有搅拌装置的容器中，在包含丙酮 490 份、甲醇 175 份、离子交换水 35 份的混合溶剂即溶剂 (S-1) 中加入制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1) 和树脂 (b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-1)。对于溶剂 (S-1)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-1) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-1) 的 SP 值为 11.8。

[0285] 制造例 5＜树脂溶液 (L-2) 的制备＞

[0286] 在具有搅拌装置的容器中，在包含丙酮 450 份、离子交换水 50 份的混合溶剂即溶剂 (S-2) 中加入制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-2)。对于溶剂 (S-2)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-2) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-2) 的 SP 值为 11.3。

[0287] 制造例 6< 树脂溶液 (L-3) 的制备 >

[0288] 在具有搅拌装置的容器中，在包含丙酮 490 份、甲醇 210 份的混合溶剂即溶剂 (S-3) 中加入制造例 3 中得到的树脂 (b-3)280 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-3) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-3)。对于溶剂 (S-3)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-3) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-3) 的 SP 值为 11.3。

[0289] 制造例 7< 树脂溶液 (L-4) 的制备 >

[0290] 在具有搅拌装置的容器中加入包含丙酮 560 份、离子交换水 70 份、癸烷 70 份的混合溶剂即溶剂 (S-4)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-4)。对于溶剂 (S-4)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-4) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-4) 的 SP 值为 10.3。

[0291] 制造例 8< 树脂前体 (b0-1) 的制备 >

[0292] 在高压釜中投入制造例 1 中得到的树脂 (b-1)407 份、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)54 份、丙酮 485 份，在密闭状态下在 100℃下进行 5 小时反应，得到分子末端具有异氰酸酯基的树脂前体 (b0-1)。树脂前体 (b0-1) 的 NCO 含量为 0.8％。

[0293] 制造例 9< 固化剂 (β) 的制备 >

[0294] 在设置有搅拌机、脱溶剂装置、及温度计的反应容器中投入异佛尔酮二胺 50 份和甲基乙基酮 300 份，在 50℃下进行 5 小时反应后脱溶剂，得到酮亚胺化合物即固化剂 (β) (聚氨酯预聚物的扩链剂)。固化剂 (β) 的总胺值为 415。

[0295] 制造例 10< 树脂前体溶液 (L-5) 的制备 >

[0296] 在具有搅拌装置的容器中加入二甲基甲酰胺即溶剂 (S-5)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 8 中得到的树脂前体 (b0-1)57 份、固化剂 (β)1.5 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂前体 (b0-1) 及固化剂 (β) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-5)。对于溶剂 (S-5)，标准状态的上述重量比的树脂 (b) 及前体 (b0) 和溶剂 (S-5) 的等重量混合物中，(b) 及 (b0) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 及前体 (b0) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-5) 的 SP 值为 12.0。

[0297] 制造例 11< 树脂溶液 (L-6) 的制备 >

[0298] 在具有搅拌装置的容器中加入包含丙酮 490 份、离子交换水 210 份的混合溶剂即溶剂 (S-6)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-6)。对于溶剂 (S-6)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-6) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 15 重量％，溶剂 (S-6) 的 SP 值为 14.0。

[0299] 制造例 12< 树脂溶液 (L-7) 的制备 >

[0300] 在具有搅拌装置的容器中加入包含甲基乙基酮 665 份、离子交换水 35 份的混合溶剂即溶剂 (S-7)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-7)。对于溶剂 (S-7)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-7) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.1 重量％以下，溶剂 (S-7) 的 SP 值为 9.7。

[0301] 制造例 13< 树脂溶液 (L-8) 的制备 >

[0302] 在具有搅拌装置的容器中加入 1,3- 二氧戊环 (S-8)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-8)。对于溶剂 (S-8)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-8) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 0.5 重量％，溶剂 (S-8) 的 SP 值为 9.4。

[0303] 制造例 14< 树脂溶液 (L-9) 的制备 >

[0304] 在具有搅拌装置的容器中加入丙酮酸甲酯 (S-9)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-9)。对于溶剂 (S-9)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-9) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 1 重量％，溶剂 (S-9) 的 SP 值为 10.6。

[0305] 制造例 15< 树脂溶液 (L-10) 的制备 >

[0306] 在具有搅拌装置的容器中加入丙二醇单甲基醚 (S-10)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-10)。对于溶剂 (S-10)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-10) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 3 重量％，溶剂 (S-10) 的 SP 值为 11.3。

[0307] 制造例 16< 树脂溶液 (L-11) 的制备 >

[0308] 在具有搅拌装置的容器中加入 2- 羟基异丁酸甲酯 (S-11)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-11)。对于溶剂 (S-11)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-11) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 7 重量％，溶剂 (S-11) 的 SP 值为 11.8。

[0309] 制造例 17< 树脂溶液 (L-12) 的制备 >

[0310] 在具有搅拌装置的容器中加入乳酸甲酯 (S-12)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-12)。对于溶剂 (S-12)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-12) 的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 10 重量％，溶剂 (S-12) 的 SP 值为 12.4。

[0311] 制造例 18< 树脂溶液 (L-13) 的制备 >

[0312] 在具有搅拌装置的容器中加入三氟乙醇 (S-13)700 份、制造例 1 中得到的树脂 (b-1)228 份、制造例 2 中得到的树脂 (b-2)57 份、及炭黑 15 份，搅拌至树脂 (b-1)、(b-2) 完全溶解，得到树脂溶液 (L-13)。对于溶剂 (S-13)，标准状态的树脂 (b) 和溶剂 (S-13)

的等重量混合物中，树脂 (b) 的不溶成分的重量相对于树脂 (b) 的重量为 18 重量%，溶剂 (S-13) 的 SP 值为 15.1。

[0313] 制造例 19< 结晶性树脂 (a1-1) 的制备 >

[0314] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入十二烷二酸 230 份、1,6- 己二醇 195 份、作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，缓慢升温至 230℃，同时在氮气流下将生成的水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应，然后取出。将取出的树脂冷却至室温后进行粉碎并粒子化，得到结晶性聚酯树脂 (a1-1)。该树脂的结晶度为 60%、熔点为 60℃、Mn 为 8,000。

[0315] 制造例 20< 结晶性树脂 (a1-2) 的制备 >

[0316] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗、及氮气吹入管的反应容器中加入甲苯 500 份，在另外的玻璃制烧杯加入甲苯 350 份、丙烯酸二十二烷基酯 (具有 22 个碳的直链烷基的醇的丙烯酸酯 BLEMMER VA[日油 (株) 制])150 份、AIBN(偶氮双异丁腈)7.5 份，在 20℃下搅拌、混合，制备单体溶液，加入滴液漏斗中。进行反应容器的气相部的氮取代后，在密闭下在 80℃下用 2 小时滴加单体溶液，滴加结束后，在 85℃下熟化 2 小时，然后，在 130℃下减压除去甲苯 3 小时，得到结晶性乙烯基树脂 (a1-2)。该树脂的结晶度为 42%、熔点为 65℃、Mn 为 50,000。

[0317] 制造例 21< 结晶性树脂 (a1-3) 的制备 >

[0318] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗、及氮气吹入管的反应容器中加入甲苯 500 份，在另外的玻璃制烧杯中加入甲苯 350 份、丙烯酸二十二烷基酯 120 份、2- 癸基十四烷基甲基丙烯酸酯 30 份、AIBN(偶氮双异丁腈)7.5 份，在 20℃下搅拌、混合，制备单体溶液，加入滴液漏斗中。进行反应容器的气相部的氮取代后，在密闭下在 80℃下用 2 小时滴加单体溶液，滴加结束后，在 85℃下熟化 2 小时，然后，在 130℃下减压除去甲苯 3 小时，得到结晶性乙烯基树脂 (a1-3)。该树脂的结晶度为 36%、熔点为 62℃、Mn 为 50,000。

[0319] 制造例 22< 结晶性树脂 (a1-4) 的制备 >

[0320] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗、及氮气吹入管的反应容器中加入甲苯 500 份，在另外的玻璃制烧杯中加入甲苯 350 份、丙烯酸二十二烷基酯 150 份、丙烯酸丁酯 50 份、AIBN(偶氮双异丁腈)7.5 份，在 20℃下搅拌、混合，制备单体溶液，加入滴液漏斗中。进行反应容器的气相部的氮取代后，在密闭下在 80℃下用 2 小时滴加单体溶液，滴加结束后，在 85℃下熟化 2 小时，然后，在 130℃下减压除去甲苯 3 小时，得到结晶性乙烯基树脂 (a1-4)。该树脂的结晶度为 20%、熔点为 50℃、Mn 为 40,000。

[0321] 制造例 23< 结晶性树脂 (a1-5) 的制备 >

[0322] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入十二烷二酸 460 份、1,6- 己二醇 230 份、作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，缓慢升温至 230℃，同时在氮气流下将生成的水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应，然后取出。将取出的树脂冷却至室温后进行粉碎并粒子化，得到结晶性聚酯树脂 (a1-5)。该树脂的结晶度为 65%、熔点为 70℃、Mn 为 10,000。

[0323] 制造例 24< 结晶性树脂 (a1-6) 的制备 >

[0324] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入十二烷二酸 460 份、1,6- 己二醇 230 份、作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，缓慢升温至 230℃，同时在氮气流下将

生成的水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应。将得到的树脂冷却至 50℃后，溶解在甲基乙基酮 300 份中，加入六亚甲基二异氰酸酯 20 份，反应 3 小时，在 20mmHg 的减压下进行脱溶剂后取出。将取出的树脂粉碎并粒子化，得到结晶性聚氨酯树脂 (a1-6)。该树脂的结晶度为 50％、熔点为 70℃、Mn 为 15,000。

[0325] 制造例 25< 结晶性树脂 (a1-7) 的制备 >

[0326] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗、及氮气吹入管的反应容器中加入甲苯 500 份，在另外的玻璃制烧杯中加入甲苯 350 份、丙烯酸二十二烷基酯 135 份、丙烯腈 15 份、AIBN(偶氮双异丁腈)7.5 份，在 20℃下搅拌、混合，制备单体溶液，加入滴液漏斗中。进行反应容器的气相部的氮取代后，在密闭下在 80℃下用 2 小时滴加单体溶液，滴加结束后，在 85℃下熟化 2 小时，然后，在 130℃下减压除去甲苯 3 小时，得到结晶性乙烯基树脂 (a1-7)。该树脂的结晶度为 41％、熔点为 62℃、Mn 为 50,000。

[0327] 制造例 26< 结晶性树脂 (a1-8) 的制备 >

[0328] 在具有冷却管、搅拌机及氮气导入管的反应槽中加入对苯二甲酸 90 份、癸二酸 340 份、1,6- 己二醇 310 份、作为缩合催化剂的四丁氧基钛 0.5 份，缓慢升温至 230℃，同时在氮气流下将生成的水蒸馏除去并反应 4 小时，进而在 5 ～ 20mmHg 的减压下反应，然后取出。将取出的树脂冷却至室温后进行粉碎并粒子化，得到结晶性聚酯树脂 (a1-8)。该树脂的结晶度为 60％、熔点为 67℃、Mn 为 9,000。

[0329] 制造例 27< 结晶性树脂 (a1-9) 的制备 >

[0330] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗、及氮气吹入管的反应容器中加入甲苯 500 份，在另外的玻璃制烧杯中加入甲苯 350 份、丙烯酸硬脂酯 (具有 18 个碳的直链烷基的醇的丙烯酸酯 BLEMMERSA[日油 (株) 制])150 份、AIBN(偶氮双异丁腈)7.5 份，在 20℃下搅拌、混合，制备单体溶液，加入滴液漏斗中。进行反应容器的气相部的氮取代后，在密闭下在 80℃下用 2 小时滴加单体溶液，滴加结束后，在 85℃下熟化 2 小时，然后，在 130℃下减压除去甲苯 3 小时，得到结晶性乙烯基树脂 (a1-9)。该树脂的结晶度为 32％、熔点为 54℃、Mn 为 50,000。

[0331] 制造例 28< 微粒 (A-1) 分散液～微粒 (A-9) 分散液的制备 >

[0332] 混合正己烷 700 份、结晶性树脂 (a1-1) ～ (a1-9) 各 300 份后，在砂磨机 (DYNO-mill Multi Lab :SHINMARU ENTERPRISES 制) 中使用粒径 0.3mm 的氧化锆微珠进行粉碎，得到乳白色的微粒 (A-1) 分散液～微粒 (A-9) 分散液。分散液的体积平均粒径如表 1 及表 2 所述为 0.2 ～ 0.4μm。另外，微粒 (A-1) ～ (A-9) 的膨润度如表 1 及表 2 所述。

[0333] 制造例 29< 微粒 (A-10) 分散液的制备 >

[0334] 制造例 28 中，代替结晶性树脂 (a1-1) ～ (a1-9)，使用聚烯烃树脂 (SANWAX 161-P(三洋化成工业制)、结晶度为 75％、熔点为 107℃、Mn 为 5,000)(a1-10)，除此以外，与制造例 28 同样操作，得到乳白色的微粒 (A-10) 分散液。该分散液的体积平均粒径为 0.4μm。另外，微粒 (A-10) 的膨润度为 15％。

[0335] 制造例 30< 微粒 (A-11) 的制备 >

[0336] 在设置有搅拌棒及温度计的反应容器中加入水 683 份、甲基丙烯酸环氧乙烷加成物硫酸酯的钠盐 (ELEMINOL RS-30、三洋化成工业制)11 份、苯乙烯 139 份、二乙烯基苯 20 份、甲基丙烯酸 138 份、丙烯酸丁酯 184 份、过硫酸铵 1 份，以 400 转 / 分钟的速度搅拌 15 分

钟，得到白色的乳浊液。加热，升温至体系内温度为75℃，反应5小时。进而加入1％过硫酸铵水溶液30份，在75℃下熟化5小时，得到非结晶性乙烯基树脂(a2-1)(苯乙烯－甲基丙烯酸－丙烯酸丁酯－甲基丙烯酸EO加成物硫酸酯的钠盐－二乙烯基苯的共聚物、交联性)的微粒(A-11)的水性分散液。用LA-920测定水性分散液而得的体积平均粒径为0.15μm。进而将水性分散液冷冻干燥，得到微粒(A-11)。非结晶性乙烯基树脂(a2-1)的结晶度为0％、玻璃化温度为69℃。另外，微粒(A-11)的膨润度为1％。

[0337] 制造例31<微粒(A-12)分散液的制备>

[0338] 在设置有搅拌棒及温度计的反应容器中加入水683份、甲基丙烯酸环氧乙烷加成物硫酸酯的钠盐(ELEMINOL RS-30、三洋化成工业制)11份、苯乙烯139份、甲基丙烯酸甲酯138份、丙烯酸丁酯184份、过硫酸铵1份，以400转/分钟的速度搅拌15分钟，得到白色的乳浊液。加热，升温至体系内温度为75℃，反应5小时。进而加入1％过硫酸铵水溶液30份，在75℃下熟化5小时，得到非结晶性乙烯基树脂(a2-2)(苯乙烯－甲基丙烯酸甲酯－丙烯酸丁酯－甲基丙烯酸EO加成物硫酸酯的钠盐的共聚物)的微粒(A-12)的水性分散液。用LA-920测定水性分散液而得的体积平均粒径为0.15μm。进而将水性分散液冷冻干燥，得到微粒(A-12)。非结晶性乙烯基树脂(a2-2)的结晶度为0％、玻璃化温度为56℃。另外，微粒(A-12)的膨润度为10％。

[0339] 制造例32<分散稳定剂(E)溶液的制备>

[0340] 在具备搅拌机的反应容器内中加入THF700份，将反应容器内的空气取代为氮气后，加热至回流温度。接着，用2小时将甲基丙烯酸甲酯150份、甲基丙烯酸改性硅酮(官能团当量：12,000g/mol、Mn12,000、信越化学工业制：X22-2426、)150份、偶氮双异丁腈1.5份的混合物滴加到反应容器内，然后在回流温度下熟化6小时，得到分散稳定剂(E-1)溶液。(E-1)的重均分子量为20,000。

[0341] 实施例1

[0342] 在图1的实验装置中，首先关闭阀V1、V2，通过气缸B2、泵P4向粒子回收槽T4中导入二氧化碳(纯度99.99％)，调整为14MPa、40℃。然后，在树脂溶液容器T1中加入树脂溶液(L-1)，在微粒分散液容器T2中加入微粒(A-1)分散液。接着，通过气缸B1、泵P3将二氧化碳导入分散槽T3中，调整为9MPa、40℃，进而通过容器T2、泵P2导入微粒(A-1)分散液。然后，以2000rpm搅拌分散槽T3的内部，同时通过容器T1、泵P1将树脂溶液(L-1)导入分散槽T3内。导入后T3的内部压力为14MPa。

[0343] 这里，分散槽T3中的进料组成的重量比如下。

[0344] 树脂溶液(L-1) 270份

[0345] 微粒(A-1)分散液 45份

[0346] 二氧化碳 550份

[0347] 这里，导入的二氧化碳的重量如下算出：由二氧化碳的温度(40℃)及压力(15MPa)按照下述文献2中记载的状态方程式算出二氧化碳的密度，将其乘以分散槽T3的体积，算出导入的二氧化碳的重量。

[0348] 文献2：Journal of Physical and Chemical Refarencedata、vol.25、P.1509～1596

[0349] 导入树脂溶液(L-1)后，搅拌1分钟，得到分散体(X1)。打开阀V1，通过P3向T4

内导入二氧化碳后，将分散体 (X1) 导入 T4 内，以其间压力保持一定的方式调节 V2 的开度。进行该操作 30 秒，关闭 V1。通过该操作进行从导 T4 内的树脂溶液中提取溶剂的操作。进而将 T4 加热至 60℃，保持 15 分钟。通过该操作，使微粒 (A-1) 固定在由树脂溶液 (L-1) 形成的树脂粒子 (B-1) 的表面，生成树脂粒子 (C-1)。接着，通过压力气缸 B2、泵 P4 向粒子回收槽 T4 中导入二氧化碳，同时通过压力调节阀 V2 将压力保持在 14MPa，由此，将包含提取的溶剂的二氧化碳排出到溶剂回收系统槽 T5 中，同时，用过滤器 F1 捕集树脂粒子 (C-1)。通过压力气缸 B2、泵 P4 向粒子回收槽 T4 中导入二氧化碳的操作在粒子回收槽 T4 中导入有 5 倍量的导入上述分散槽 T3 中的二氧化碳重量时，停止导入二氧化碳。在该停止的时刻，用不包含溶剂的二氧化碳取代包含溶剂的二氧化碳，同时，结束用过滤器 F1 捕集树脂粒子 (C-1) 的操作。进而，一点点打开压力调节阀 V2，将粒子回收槽内减压至大气压，得到捕集在过滤器 F1 上的在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-1)。

[0350] 实施例 2

[0351] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1)，使用树脂溶液 (L-2)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-2)。实施例 2 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0352] 树脂溶液 (L-2) 270 份

[0353] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0354] 二氧化碳 550 份

[0355] 实施例 3

[0356] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-3) 分散液，代替树脂溶液 (L-1)，使用树脂溶液 (L-3)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-3)。实施例 3 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0357] 树脂溶液 (L-3) 270 份

[0358] 微粒 (A-3) 分散液 45 份

[0359] 二氧化碳 550 份

[0360] 实施例 4

[0361] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-4) 分散液，代替树脂溶液 (L-1)，使用树脂溶液 (L-4)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-4)。实施例 4 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0362] 树脂溶液 (L-4) 270 份

[0363] 微粒 (A-4) 分散液 45 份

[0364] 二氧化碳 550 份

[0365] 实施例 5

[0366] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-5) 分散液，并追加 14 份疏水性分散稳定剂 (E-1)，代替树脂溶液 (L-1)，使用 (L-5)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-5)。实施例 5 中的

分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0367] 树脂溶液 (L-5) 270 份

[0368] 微粒 (A-5) 分散液 45 份

[0369] 分散稳定剂 (E-1) 溶液 14 份

[0370] 二氧化碳 550 份

[0371] 实施例 6

[0372] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-6) 分散液，代替树脂溶液 (L-1)，使用树脂溶液 (L-6)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-6)。实施例 6 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0373] 树脂溶液 (L-6) 270 份

[0374] 微粒 (A-6) 分散液 45 份

[0375] 二氧化碳 550 份

[0376] 实施例 7

[0377] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-7) 分散液，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-7)。实施例 7 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0378] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0379] 微粒 (A-7) 分散液 45 份

[0380] 二氧化碳 550 份

[0381] 实施例 8

[0382] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，使用微粒 (A-8) 分散液，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-8)。实施例 8 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0383] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0384] 微粒 (A-8) 分散液 45 份

[0385] 二氧化碳 550 份

[0386] 实施例 9

[0387] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用膨润度为 0％的包含疏水性氧化硅 (RX-50、日本 Aerosil 制、体积平均粒径 150nm)(a3-1) 的微粒 (A-13)，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂前体 (b0-1) 及离子交换水 20 份，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C-9)。实施例 9 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0388] 树脂前体 (b0-1) 270 份

[0389] 离子交换水 (用于延长酮亚胺的水) 20 份

[0390] 疏水性氧化硅 (A-9) 7 份

[0391] 二氧化碳 550 份

[0392] 实施例 10

[0393] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，在 T3 中预先加入微粒 (A-11)，除此以外，

与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面固定有微粒 (A) 的树脂粒子 (C-10)。实施例 10 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0394] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0395] 微粒 (A-10) 13.5 份

[0396] 二氧化碳 550 份

[0397] 实施例 11

[0398] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-7)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-11)。实施例 11 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0399] 树脂溶液 (L-7) 270 份

[0400] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0401] 二氧化碳 550 份

[0402] 实施例 12

[0403] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-8)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-12)。实施例 12 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0404] 树脂溶液 (L-8) 270 份

[0405] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0406] 二氧化碳 550 份

[0407] 实施例 13

[0408] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-9)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-13)。实施例 13 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0409] 树脂溶液 (L-9) 270 份

[0410] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0411] 二氧化碳 550 份

[0412] 实施例 14

[0413] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-10)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-14)。实施例 14 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0414] 树脂溶液 (L-10) 270 份

[0415] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0416] 二氧化碳 550 份

[0417] 实施例 15

[0418] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液

(L-1) 而使用树脂溶液 (L-11)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-15)。实施例 15 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0419] 树脂溶液 (L-11) 270 份

[0420] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0421] 二氧化碳 550 份

[0422] 实施例 16

[0423] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-12)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-16)。实施例 16 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0424] 树脂溶液 (L-12) 270 份

[0425] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0426] 二氧化碳 550 份

[0427] 实施例 17

[0428] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-13)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-17)。实施例 17 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0429] 树脂溶液 (L-13) 270 份

[0430] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0431] 二氧化碳 550 份

[0432] 实施例 18

[0433] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-9) 分散液，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂溶液 (L-2)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-18)。实施例 18 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0434] 树脂溶液 (L-2) 270 份

[0435] 微粒 (A-9) 分散液 45 份

[0436] 二氧化碳 550 份

[0437] 实施例 19

[0438] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-10) 分散液，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到在树脂粒子 (B) 的表面形成有来源于微粒 (A) 的覆膜的树脂粒子 (C-19)。实施例 19 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0439] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0440] 微粒 (A-10) 分散液 45 份

[0441] 二氧化碳 550 份

[0442] 实施例 20

[0443] 在烧杯内混合微粒 (A-12) 的水性分散液 (固体成分浓度 20 重量％)11 份、十二

烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5％水溶液 80 份、离子交换水 300 份并搅拌，混合树脂溶液 (L-1)150 份后，使用 TK homomixer（特殊机化制），以旋转数 12,000rpm 混合 10 分钟。混合后，将混合液投入设置有搅拌棒及温度计的反应容器中，在 50℃下进行 2 小时脱溶剂，然后进行过滤并干燥，得到树脂粒子 (C-20)。实施例 20 中的烧杯中的进料组成的重量比如下。

[0444] 树脂溶液 (L-1) 150 份

[0445] 微粒 (A-12) 的水性分散液 11 份

[0446] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5％水溶液 80 份

[0447] 离子交换水 300 份

[0448] 比较例 1

[0449] 在实施例 1 中，不加入微粒 (A-1) 分散液，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到比较树脂粒子 (C-1’)。比较例 1 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0450] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0451] 二氧化碳 550 份

[0452] 比较制造例 1

[0453] 在设置有搅拌棒及温度计的反应容器中加入水 683 份、甲基丙烯酸环氧乙烷加成物硫酸酯的钠盐 (ELEMINOL RS-30、三洋化成工业制）11 份、苯乙烯 100 份、甲基丙烯酸甲酯 138 份、丙烯酸丁酯 184 份、过硫酸铵 1 份，以 400 转 / 分钟的速度搅拌 15 分钟，得到白色的乳浊液。加热，升温至体系内温度为 75℃，反应 5 小时。进而加入 1％过硫酸铵水溶液 30 份，在 75℃下熟化 5 小时，得到乙烯基树脂 (a-1’)（苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸丁酯 - 甲基丙烯酸 EO 加成物硫酸酯的钠盐的共聚物）的水性分散液。用 LA-920 测定水性分散液而得的体积平均粒径为 0.15μm。进而将水性分散液冷冻干燥，得到比较树脂微粒 (A-1’)。(A-1’) 的膨润度为 18％。

[0454] 比较例 2

[0455] 在实施例 1 中，代替微粒 (A-1) 分散液，在 T3 中预先加入比较树脂微粒 (A-1’)，除此以外，与实施例 1 同样操作，得到比较树脂粒子 (C-2’)。比较例 2 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0456] 树脂溶液 (L-1) 270 份

[0457] 比较树脂微粒 (A-1’) 15 份

[0458] 二氧化碳 550 份

[0459] 比较制造例 2

[0460] 在设置有搅拌棒及温度计的反应容器中加入水 683 份、甲基丙烯酸环氧乙烷加成物硫酸酯的钠盐 (ELEMINOL RS-30、三洋化成工业制）11 份、苯乙烯 111 份、甲基丙烯酸甲酯 128 份、丙烯酸丁酯 164 份、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 58 份、过硫酸铵 1 份，以 400 转 / 分钟的速度搅拌 15 分钟，得到白色的乳浊液。加热，升温至体系内温度为 75℃，反应 5 小时。进而加入 1％过硫酸铵水溶液 30 份，在 75℃下熟化 5 小时，得到乙烯基树脂 (a-2’)（苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸丁酯 - 甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 - 甲基丙烯酸 EO 加成物硫酸酯的钠盐的共聚物）的比较树脂粒子 (A-2’) 的水性分散液。用 LA-920 测定水性分散液而得的体积平均粒径为 0.15μm。另外，(A-2’) 的膨润度为 21％。

[0461] 比较例 3

[0462] 在烧杯内混合比较树脂粒子 (A-2') 的水性分散液 11 份、十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5％水溶液 80 份、离子交换水 300 份并搅拌，混合树脂溶液 (L-1)150 份后，使用 TK homomixer(特殊机化制)，以旋转数 12,000rpm 混合 10 分钟。混合后，将混合液投入设置有搅拌棒及温度计的反应容器中，在 50℃下进行 2 小时脱溶剂，然后进行过滤并干燥，得到树脂粒子 (C-3')。比较例 3 中的烧杯中的进料组成的重量比如下。

[0463] 树脂溶液 (L-1) 150 份

[0464] 比较树脂粒子 (A-2') 的水性分散液 11 份

[0465] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5％水溶液 80 份

[0466] 离子交换水 300 份

[0467] 比较例 4

[0468] 在实施例 1 中，代替树脂溶液 (L-1) 而使用树脂 (b-1)228 份及 (b-2)57 份，代替微粒 (A-1) 分散液而使用微粒 (A-2) 分散液，并且通过容器 T1、泵 P1 将树脂 (b-1) 导入分散槽 T3 内时，升温至 100℃使其熔融，除此以外，同样操作，得到树脂粒子 (C-4')。比较例 4 中的分散槽 T3 中的进料组成的重量比如下。

[0469] 树脂 (b-1) 228 份

[0470] 树脂 (b-2) 57 份

[0471] 微粒 (A-2) 分散液 45 份

[0472] 二氧化碳 550 份

[0473] 本发明的树脂粒子及比较树脂粒子的原料和其物性值示于表 1 ～ 3。

[0474] 评价结果

[0475] 对实施例 1 ～ 20、比较例 1 ～ 4 中得到的树脂粒子，按照以下所述的评价方法，评价表面润湿性、粒度分布、耐热保存性、耐湿耐热保存性、低温定影温度，将结果记载于表 4 ～ 6 中。

[0476] < 表面润湿性评价 >

[0477] 在 100ml 烧杯中加入树脂粒子 0.1g，在其中添加离子交换水 20ml，用磁力搅拌器搅拌，液面浮出树脂粒子后，依次滴加少量丙酮，以有效数字三位数求出浮出在表面上的树脂粒子消失的丙酮重量 (Wa) 和水的重量 (Ww)，利用 (1) 式算出树脂粒子表面的溶解度参数 (δm)。

[0478] $\delta m = (9.75 \times Wa + 23.43 \times Ww)/(Wa+Ww)$ (1)

[0479] < 粒度分布的评价 >

[0480] 将树脂粒子分散在十二烷基苯磺酸钠水溶液 (浓度 0.1％) 中，用库尔特颗粒计数仪 (Coulter Counter)[Multisizer III(Beckmancoulter 公司制)] 测定树脂粒子 (表中记为 C) 的体积平均粒径 / 个数平均粒径。体积平均粒径 / 个数平均粒径越小，表示粒度分布越窄。

[0481] < 耐热保存性的评价 >

[0482] 用下述方法评价树脂粒子的耐热保存性。即，将树脂粒子静置在温度调节为 50℃的干燥机中 15 小时，根据结块的程度按照下述的基准进行评价。

[0483] ○ :不发生结块。

[0484] △：发生结块，但简单地用手指等施加力就容易分散。

[0485] ×：发生结块，简单地用手指等施加力时也不分散。

[0486] 〈耐湿耐热保存性的评价〉

[0487] 用下述方法评价树脂粒子的耐湿耐热保存性。即，将树脂粒子静置在温度湿度调节为 50℃、湿度 80％的恒温恒湿机中 15 小时，根据结块的程度按照下述的基准进行评价。

[0488] ○：不发生结块。

[0489] △：发生结块，但简单地用手指等施加力就容易分散。

[0490] ×：发生结块，简单地用手指等施加力时也不分散。

[0491] 使用本发明的树脂粒子，利用以下方法制作本发明的电子照相用调色剂。即，在本发明的电子照相调色剂用树脂粒子中添加 1.0％ AerosilR972（日本 Aerosil 公司制），使用混合机使其良好地混合，制作 AerosilR972 均匀附着在树脂粒子表面的电子照相用调色剂。调色剂的评价方法如下。

[0492] 〈低温定影温度的评价〉

[0493] 低温定影温度用以下的方法评价。将上述得到的电子照相用调色剂以均匀地放在纸面上，使之为 0.6mg/cm^2。这时，将粉体放在纸面上的方法使用卸下了热定影机的打印机（只要可以以上述重量密度均匀地放置粉体，也可以使用其它方法）。测定该纸在定影速度（加热辊周速）213mm/sec、定影压力（加压辊压力）10kg/cm^2 的条件下通过加压辊时的冷胶印 (Cold Offset) 的产生温度。

[0494] [表 1]

[0495]

	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
微粒子(A)	A－1	A－2	A－3	A－4	A－5	A－6	A－7	A－8	A－13	A－11
(A)的构成材料(a)	a1－1	a1－2	a1－3	a1－4	a1－5	a1－6	a1－7	a1－8	a3－1	a2－1
(a)的组成	聚酯	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	聚酯	聚氨酯	丙烯腈共聚物	聚酯	疏水性氧化硅	交联性乙烯基树脂
(A)的膨润度(%)	1	1	3	5	1	1	1	1	0	1
(a)的结晶度(%)	60	42	36	20	65	50	41	60	—	—
(a)的熔点[℃]	60	65	62	50	70	70	62	67	—	—
(a)的数均分子量	8000	50000	50000	40000	10000	15000	50000	9000	—	—
(A)的体积平均粒径[μm]	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.15	0.15
树脂(b)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)	(b-3)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b0-1)＋β	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)	(b0-1)＋水	(b-1)＋(b-2)
(b)的组成	聚酯	聚酯	乙烯基树脂	聚酯	聚氨酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚氨酯	聚酯
(a)和(b)的重量比例	15：85	15：85	15：85	15：85	15：85	15：85	15：85	15：85	7：93	15：85
溶剂(S)的SP值	11.8	11.3	11.3	10.3	12.0	14.0	11.8	11.8	—	11.8
(S)中的不溶成分(重量%)	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	15	0.1以下	0.1以下	—	0.1以下
树脂溶液(L)	L－1	L－2	L－3	L－4	L－5	L－6	L－1	L－1	—	L－1
溶剂(S)	S－1	S－2	S－3	S－4	S－5	S－6	S－1	S－1	—	S－1
分散稳定剂(E)	—	—	—	—	E－1	—	—	—	—	—
树脂粒子(C)	C－1	C－2	C－3	C－4	C－5	C－6	C－7	C－8	C－9	C－10

[0496] [表2]

[0497]

	实施例										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
微粒子(A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-9	A-10	A-12
(A)的构成材料(a)	a1-2	a1-2	a1-2	a1-2	a1-2	a1-2	a1-2	a1-9	a1-10	a2-2
(a)的组成	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸二十二烷基酯均聚物	丙烯酸硬脂酯均聚物	聚烯烃	乙烯基树脂
(A)的膨润度(%)	1	1	1	1	1	1	1	10	15	10
(a)的结晶度(%)	42	42	42	42	42	42	42	32	75	—
(a)的熔点[℃]	65	65	65	65	65	65	65	54	107	—
(a)的数均分子量	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	5000	100000
(A)的体积平均粒径[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.15
树脂(b)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)	(b-1)+(b-2)
(b)的组成	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯
(a)和(b)的重量比例	15:85	15:85	15:85	15:85	15:85	15:85	15:85	15:85	15:85	5:95
溶剂(S)的SP值	9.7	9.4	10.6	11.3	11.8	12.4	15.1	11.3	11.8	11.8
(S)中的不溶成分(重量%)	0.1以下	0.5	1	3	7	10	18	0.1以下	0.1以下	0.1以下
树脂溶液(L)	L-7	L-8	L-9	L-10	L-11	L-12	L-13	L-2	L-1	L-1
溶剂(S)	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-2	S-1	S-1
分散稳定剂(E)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
树脂粒子(C)	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20

[0498] [表3]

[0499]

	比较例			
	1	2	3	4
微粒子(A)	—	A－1’	A－2’	A－2
(A)的构成材料(a)	—	a－1’	a－2’	a 1－2
(a)的组成	—	乙烯基树脂	乙烯基树脂	丙烯酸二十二烷基酯均聚物
(A)的膨润度(%)	—	18	21	1
(A)的体积平均粒径[μm]	—	0.15	0.15	0.3
树脂(b)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)	(b-1)＋(b-2)
(b)的组成	聚酯	聚酯	聚酯	聚酯
(a)和(b)的重量比例	—	15：85	5：95	15：85
溶剂(S)的SP值	11.8	11.8	—	—
(S)中的不溶成分(重量%)	0.1以下	0.1以下	—	—
树脂溶液(L)	L－1	L－1	L－1	—
溶剂(S)	S－1	S－1	S－1	—
分散稳定剂(E)	—	—	—	—
树脂粒子(C)	C－1’	C－2’	C－3’	C－4’

[0500] [表 4]

[0501]

	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(C)的体积平均粒径[μm]	6	5	5	5	5	5	5	5	4	5
(C)的体积平均粒径/个数平均粒径	1.2	1.2	1.25	1.25	1.2	1.2	1.2	1.2	1.15	1.2
(A)/(C)的体积平均粒径比	0.067	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.080	0.038	0.030
形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状
耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
低温定影温度(℃)	120	125	125	120	125	125	120	125	160	160
表面润湿性(溶解度参数)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

[0502] [表 5]

[0503]

	实施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(C)的体积平均粒径[μm]	4	3	5	5	6	7	7	8	9	5
(C)的体积平均粒径/个数平均粒径	1.2	1.2	1.25	1.15	1.2	1.2	1.25	1.2	1.3	1.2
(A)/(C)的体积平均粒径比	0.075	0.100	0.060	0.060	0.050	0.043	0.043	0.025	0.044	0.003
形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状
耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
低温定影温度(℃)	110	115	110	120	120	125	120	125	130	150
表面润湿性(溶解度参数)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	23

[0504] [表 6]

[0505]

	比较例			
	1	2	3	4
(C)的体积平均粒径[μm]	45	5	5	>100
(C)的体积平均粒径/个数平均粒径	>1.5	>1.5	1.2	>1.5
(A)/(C)的体积平均粒径比	—	0.006	0.003	—
形状	无定形	无定形	球状	无定形
耐热保存性	无法评价	无法评价	△	无法评价
耐湿耐热保存性	无法评价	无法评价	×	无法评价
低温定影温度(℃)	无法评价	无法评价	145	无法评价
表面润湿性(溶解度参数)	无法评价	无法评价	25	无法评价

[0506] 实施例 1 ～ 20 中得到的树脂粒子的体积平均粒径 / 个数平均粒径小、粒度分布窄，相对于此，比较例 1、2、4 中得到的树脂粒子的粒子凝聚、粒度分布明显变差。另外，实施例 1 ～ 20 中得到的树脂粒子的耐湿耐热保存性优异，但比较例 3 中得到的树脂粒子的耐湿耐热保存性差。另外，实施例 1 ～ 8、11 ～ 19 中得到的树脂粒子在用作电子照相用调色剂时，也具有低温定影性优异（低温定影温度低。）的效果。

[0507] 产业上的可利用性

[0508] 本发明的树脂粒子作为电子照相调色剂是特别有用的。另外，作为涂料用添加剂、化妆品用添加剂、纸涂布用添加剂、搪塑成型用树脂、粉体涂料、电子部件制造用间隔物、电子测定设备的标准粒子、电子纸张用粒子、医疗诊断用载体、电粘性流体用粒子、其它成型用树脂粒子等也有用。

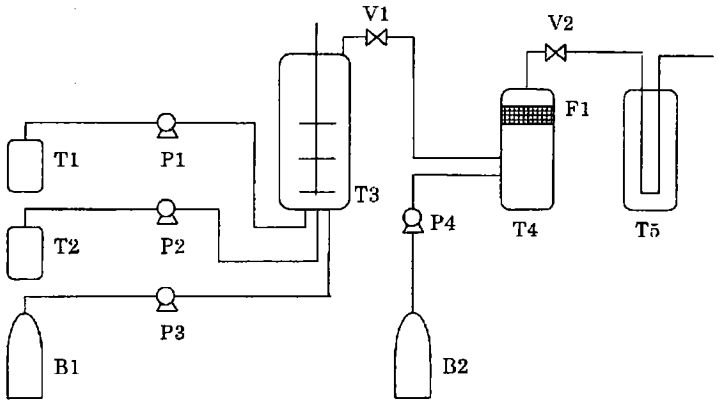


图 1