

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-52005

(P2009-52005A)

(43) 公開日 平成21年3月12日 (2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 CERZ	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	C08J 3/12 CFC	4F070
G03G 9/08 (2006.01)	C08J 3/12 CFD	
	C08J 3/12 CFF	
	G03G 9/08 381	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-226125 (P2007-226125)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成19年8月31日 (2007.8.31)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-197766 (P2007-197766)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(32) 優先日	平成19年7月30日 (2007.7.30)	(72) 発明者	滝川 唯雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	小倉 崇裕
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	水盛 正英
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		最終頁に続く	

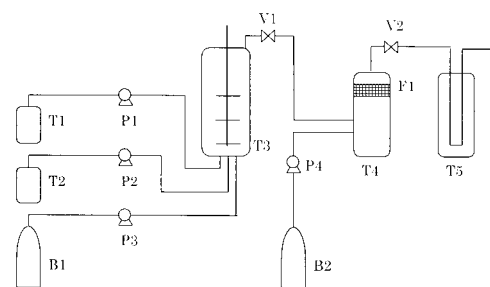
(54) 【発明の名称】 樹脂粒子の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、洗浄、乾燥を必要とせず、且つ、高い生産性で粒度分布がシャープな樹脂粒子を得ることである。

【解決手段】 標準状態（23℃、0.1MPa）における樹脂（b）の溶剤（S1）不溶分が20重量%以下であり、樹脂（b）の良溶媒である溶剤（S1）と、樹脂（b）から構成される樹脂（b）の溶剤溶液（L）を、微粒子（A）が分散している液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）からなる分散媒体（X0）中に分散し、得られた樹脂粒子（C1）の分散体（X1）を、圧力を減圧にすることにより分散体（X1）から二酸化炭素（X）を除去することにより樹脂粒子（C）を得ることを特徴とする、微粒子（A）が樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）の表面に付着されてなる樹脂粒子（C）の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

標準状態（23℃、0.1MPa）における樹脂（b）の溶剤（S1）不溶分が20重量%以下であり、樹脂（b）の良溶媒である溶剤（S1）と、樹脂（b）から構成される樹脂（b）の溶剤溶液（L）を、微粒子（A）が分散している液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）からなる分散媒体（X0）中に分散し、得られた樹脂粒子（C1）の分散体（X1）を、圧力を減圧にすることにより分散体（X1）から二酸化炭素（X）を除去することにより樹脂粒子（C）を得ることを特徴とする、微粒子（A）が樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）の表面に付着されてなる樹脂粒子（C）の製造方法。

【請求項 2】

樹脂（b）の溶剤溶液（L）が、樹脂（b）を析出させない範囲で、標準状態（23℃、0.1MPa）における樹脂（b）の溶剤（S2）不溶分が80重量%以上であり樹脂（b）の貧溶媒である高極性な溶剤（S2）をさらに含有する請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

溶剤（S2）が、水、メタノール及びエタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種の溶剤又は混合溶剤である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

溶剤（S1）の重量に対する溶剤（S2）の含有量が1～50重量%である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 5】

分散体（X1）に、さらに液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）を混合して樹脂粒子（C1）から溶剤（S1）及び溶剤（S2）を二酸化炭素の相に抽出し、該溶剤（S1）及び溶剤（S2）を含む二酸化炭素をさらに（X）で置換した後、圧力を減圧にすることにより樹脂粒子（C）を得る請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 6】

樹脂（b）が、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

微粒子（A）が、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属珪酸塩、金属窒化物、金属リン酸塩、金属ホウ酸塩、金属チタン酸塩、金属硫化物、炭素類からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機微粒子（A1）、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂微粒子（A21）、長鎖脂肪酸の金属塩微粒子（A23）、又は（A1）、（A21）及び（A23）からなる群から選ばれる少なくとも2種の混合物である請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法において、樹脂（b）の溶剤溶液（L）中に、着色剤（E）を添加することを特徴とする電子写真トナー用樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は超臨界二酸化炭素を利用した、粒径が均一である樹脂粒子の製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、超臨界流体を利用した樹脂粒子製造法としては、超臨界流体に可溶な高分子分散剤と超臨界流体に不溶な微粒子分散剤の共存下において、樹脂を超臨界流体中に投入後、

10

20

30

40

50

加熱して必要により標準状態において樹脂粒子に含まれる樹脂を溶解しない助溶剤を添加し、可塑化させた溶融樹脂を攪拌して機械的に樹脂を分散後、減圧する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

この方法によれば、洗浄、乾燥を必要とせず、簡易に樹脂粒子が得られるとされている。しかしながらこの方法は、樹脂と助溶剤を投入し密閉後、加熱攪拌することにより樹脂を可塑化させるため、均一な樹脂粒子を速やかに得難く、生産性が悪い問題があった。

【特許文献1】特開2006-257354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、洗浄、乾燥を必要とせず、且つ、高い生産性で粒度分布がシャープな樹脂粒子を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、標準状態（23℃、0.1MPa）における樹脂（b）の溶剤（S1）不溶分が20重量%以下であり、樹脂（b）の良溶媒である溶剤（S1）と、樹脂（b）から構成される樹脂（b）の溶剤溶液（L）を、微粒子（A）が分散している液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）からなる分散媒体（X0）中に分散し、得られた樹脂粒子（C1）の分散体（X1）を、圧力を減圧にすることにより分散体（X1）から二酸化炭素（X）を除去することにより樹脂粒子（C）を得ることを特徴とする、微粒子（A）が樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）の表面に付着されてなる樹脂粒子（C）の製造方法である。

【発明の効果】

【0005】

本発明の製造方法によれば、洗浄、乾燥を必要とせず、且つ、高い生産性で粒度分布がシャープな樹脂粒子を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下に本発明を詳述する。本発明において、微粒子（A）としては、無機あるいは有機の粒子状物質であれば特に限定されず、目的に応じて単独で用いても2種以上を使用してもよい。すなわち、無機微粒子（A1）、有機微粒子（A2）、（A1）と（A2）の組合せのいずれでもよい。

【0007】

無機微粒子（A1）としては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロピウム、酸化ネオジウム、フェライト類等の金属酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属水酸化物、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等の金属硫酸塩、珪酸カルシウム（ウォラスナイト、ゾノトライト）、カオリン、クレー、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の金属珪酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素等の金属窒化物、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレード等の金属チタン酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の金属ホウ酸塩、リン酸三カルシウム等の金属リン酸塩、硫化モリブデン等の金属硫化物、炭化珪素等の金属炭化物、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素類、金、銀その他の無機粒子が挙げられる。

【0008】

10

20

30

40

50

有機微粒子（A 2）としては、例えば、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート、セルロース及びこれらの混合物等の公知の有機樹脂微粒子（A 2 1）が挙げられる。またエステル系ワックス（カルナバワックス、モンタンワックス、ライスワックス等）、ポリオレフィン系ワックス（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、パラフィン系ワックス、ケトン系ワックス、エーテル系ワックス、長鎖脂肪族アルコール、長鎖脂肪酸およびこれらの混合物等の有機系ワックス微粒子（A 2 2）、長鎖脂肪酸の金属塩微粒子（A 2 3）等が挙げられる。また一般的に着色剤として使用されるアゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系、染色レーキ系等の各種有機系染料あるいは有機系顔料、及びこれらの誘導体を使用することができる。

10

有機樹脂微粒子（A 2 1）を用いる場合、非晶性樹脂を使用すると、二酸化炭素（X）が樹脂（b）中に溶解し樹脂を可塑化させ、ガラス転移温度が低下するため、樹脂粒子（C）同士が凝集しやすくなる。したがって、結晶性を有する樹脂を使用することが好ましく、非晶性樹脂を用いる場合は、架橋構造を導入することが好ましい。また非晶性樹脂粒子を結晶性樹脂で被覆した微粒子であってもよい。

【0009】

微粒子（A）はそのまま用いても良く、また樹脂粒子（B）への吸着性を持たせるために、例えばシラン系、チタネート系、アルミネート系等のカップリング剤による表面処理、各種界面活性剤による表面処理、ワックスやポリマーによるコーティング処理等により表面改質されていてもよい。

20

微粒子（A）は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属珪酸塩、金属窒化物、金属リン酸塩、金属ホウ酸塩、金属チタン酸塩、金属硫化物、炭素類からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機微粒子（A 1）、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂微粒子（A 2 1）、長鎖脂肪酸の金属塩微粒子（A 2 3）、又は（A 1）、（A 2 1）及び（A 2 3）からなる群から選ばれる少なくとも2種以上の混合物を使用することが好ましい。

【0010】

樹脂粒子（B）は樹脂（b）より構成される。

30

本発明において、樹脂（b）としては、熱可塑性樹脂（b 1）、又は該熱可塑性樹脂を微架橋した樹脂（b 2）、又は熱可塑性樹脂を海成分、硬化樹脂を島成分とするポリマーブレンド（b 3）のいずれであってもよい。樹脂（b）としては、2種以上を併用しても差し支えない。熱可塑性樹脂（b 1）としては、例えばビニル系樹脂、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、フッ素系樹脂、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（b）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、樹脂粒子の分散体を得られやすいという観点からビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、およびそれらの併用であり、さらに好ましいのは、ポリエステル樹脂、及びポリエステル樹脂と変性ポリエステル樹脂の併用である。

40

【0011】

ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーである。ビニル系モノマーとしては、下記（1）～（10）が挙げられる。

【0012】

（1）ビニル系炭化水素：（1-1）脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン。

50

(1-2) 脂環式ビニル系炭化水素：モノーもしくはジ-シクロアルケンおよびアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、インデン等。

(1-3) 芳香族ビニル系炭化水素：スチレンおよびそのハイドロカルビル（アルキル、シクロアルキル、アラルキルおよび／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、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；およびビニルナフタレン。

【0013】

(2) カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩：炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸ならびにその無水物およびそのモノアルキル（炭素数1～24）エステル、例えば（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー。

【0014】

(3) スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；およびその炭素数2～24のアルキル誘導体、例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；スルホ（ヒドロキシ）アルキル（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミド、例えば、スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル（炭素数3～18）アリルスルホコハク酸、ポリ（ $n=2\sim30$ ）オキシアルキレン（エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい）モノ（メタ）アクリレートの硫酸エステル〔ポリ（ $n=5\sim15$ ）オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等〕、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、および硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有モノマー；ならびそれらの塩等。

【0015】

(4) 燐酸基含有ビニル系モノマー及びその塩：（メタ）アクリロイルオキシアルキル（C1～C24）燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシアルキル（炭素数1～24）ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸。

なお、上記(2)～(4)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。

【0016】

(5) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー：ヒドロキシスチレン、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

【0017】

(6) 含窒素ビニル系モノマー：(6-1) アミノ基含有ビニル系モノマー：アミノエチル

10

20

30

40

50

(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、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等 (6-2) アミド基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリルアミド、*N*-メチル (メタ) アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、*N*-メチロール (メタ) アクリルアミド、*N*, *N*'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド、桂皮酸アミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、*N*-メチル*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルピロリドン等 (6-3) ニトリル基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等 (6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの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)

10

(6-5) ニトロ基含有ビニル系モノマー：ニトロスチレン等。

20

【0018】

(7) エポキシ基含有ビニル系モノマー：グルシジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフルル (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。

【0019】

(8) ハロゲン元素含有ビニル系モノマー：塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン等。

【0020】

(9) ビニルエステル、ビニル (チオ) エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類：(9-1) ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エトキシアクリレート、炭素数1~50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、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート等]、ジアルキルフマレート (2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレエート (2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ (メタ) アリロキシアルカン類 [ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等] 等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー [ポリエチレングリコール (分子量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10モル付加物 (メタ) アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物 (メタ) アクリレート等]、ポリ (メタ) アクリレート類 [多価アルコール類のポリ (メタ) アクリレート：エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ポリエ

30

40

50

チレングリコールジ（メタ）アクリレート等]等；

（９－２）ビニル（チオ）エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル２－エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル２－メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル２－ブトキシエチルエーテル、３，４－ジヒドロ１，２－ピラン、２－ブトキシ－２’－ビニロキシジエチルエーテル、ビニル２－エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、（９－３）ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン；ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、*p*－ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルフォン、ジビニルスルフォン、ジビニルスルフォキサイド等。

10

【００２１】

（１０）その他のビニル系モノマー：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。

ビニル系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挙げられるが、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－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、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。

20

【００２２】

ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール（１１）および３価以上のポリオール（１２）が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸（１３）および３価以上のポリカルボン酸（１４）およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。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、通常２／１～１／１、好ましくは１．５／１～１／１、さらに好ましくは１．３／１～１．０２／１である。

【００２３】

ジオール（１１）としては、アルキレングリコール（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、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなど）；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）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；その他、ポリラクトンジオール（ポリε－カプロラクトンジオールなど）、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数２～１２のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数２～１２のアルキレングリコールとの併用である。３価以上のポリオール（１２）としては、３～８価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；トリスフェノール類（トリスフェノールＰＡなど）；ノボラック樹脂（フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記トリスフェノール類のアルキ

30

40

50

レンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。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系モノマーの共重合物など〕

これらのうち好ましいものは、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0024】

ジカルボン酸（13）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸〔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）、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）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価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（トリメリット酸、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価以上のポリカルボン酸（14）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてもよい。

10

20

【0025】

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）〔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〕との重付加物などが挙げられる。

【0026】

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、ビューレット基、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種以上の混合物が挙げられる。上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1，3-および／または1，4-フェニレンジイソシアネート、2，4-および／または2，6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2，4'-および／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重量%）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-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1，6，11-ウンデカントリイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2，6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2，6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシ

30

40

50

レンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）などが挙げられる。また、上記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、ビューレット基、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が挙げられる。具体的には、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど）、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

10

【0027】

ポリアミン（16）の例としては、脂肪族ポリアミン類（C2~C18）：（1）脂肪族ポリアミン〔C2~C6アルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ポリアルキレン（C2~C6）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、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど〕〕；（2）これらのアルキル（C1~C4）またはヒドロキシアルキル（C2~C4）置換体〔ジアルキル（C1~C3）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど〕；（3）脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン〔3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなど〕；（4）芳香環含有脂肪族アミン類（C8~C15）（キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレンジアミンなど）、脂環式ポリアミン（C4~C15）：1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニリン）など、複素環式ポリアミン（C4~C15）：ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジンなど、芳香族ポリアミン類（C6~C20）：（5）非置換芳香族ポリアミン〔1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-および4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリアミン、ナフチレンジアミンなど；核置換アルキル基〔メチル、エチル、n-およびi-プロピル、ブチルなどのC1~C4アルキル基）を有する芳香族ポリアミン、たとえば2, 4-および2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス（o-トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフ

20

30

40

50

タレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなど〕、およびこれらの異性体の種々の割合の混合物；(6) 核置換電子吸引基(Cl, Br, I, Fなどのハロゲン；メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基；ニトロ基など)を有する芳香族ポリアミン〔メチレンビス-*o*-クロロアニリン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブromo-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オキシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブromoアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど〕；(7) 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記(4)～(6)の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部または全部が-NH-R' (R'はアルキル基たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基)で置き換ったもの〕〔4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕、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などが挙げられる。

10

20

30

【0028】

ポリチオール(17)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。

【0029】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド(18)の開環重合物、ポリエポキシド(18)と活性水素基含有化合物(D){水、ポリオール〔前記ジオール(11)および3個以上のポリオール(12)〕、ジカルボン酸(13)、3個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個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。

40

【0030】

本発明のポリエポキシド(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

50

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。

【0031】

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。多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール B ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A D ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール A ジグリシジル、テトラクロロビスフェノール A ジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノール A グリシジルエーテル、トリスメチル-*tert*-ブチル-*tert*-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス（1, 4-フェニルエチル）テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス（1, 4-フェニルエチル）フェニルグリシジルエーテル、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、フェノール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、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノール A 2 モルとエピクロロヒドリン 3 モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、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。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 のアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。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、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、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

10

20

30

40

50

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。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。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジлмаレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、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。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。

10

【0032】

熱可塑性樹脂を微架橋した樹脂（b2）とは、溶剤（S）に溶解して均一な樹脂溶液を形成できる程度に、樹脂中に架橋構造を導入させた樹脂である。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。具体例としては、例えば樹脂（b2）としてポリエステルを選択する場合、重合時にポリオールとポリカルボン酸のいずれか、あるいは両方に3官能以上の官能基数を有するものを使用することにより架橋構造を導入することができる。また樹脂（b2）としてビニル系樹脂を選択する場合、重合時に二重結合を2つ以上有するモノマーを添加することにより、架橋構造を導入することができる。

20

【0033】

熱可塑性樹脂を海成分、硬化樹脂を島成分とするポリマーブレンド（b3）としては、ガラス転移温度が20～200℃、且つ軟化開始温度が40～220℃であって、具体的にはビニル系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びこれらの混合物が挙げられる。

30

【0034】

樹脂（b）の数平均分子量（GPCにて測定、以下Mnと略記）は、好ましくは1000～500万、より好ましくは2,000～500,000、SP値は好ましくは7～18、より好ましくは8～14である。また、樹脂粒子（C）の定着性や耐熱保存性等の熱特性を改質したい場合には、樹脂（b2）又は樹脂（b3）を使用してもよい。また2つ以上の平均分子量の異なる樹脂を任意の比率で混合して使用してもよい。また2つ以上の凝集力の異なる樹脂を任意の比率で混合して使用してもよい。

【0035】

樹脂（b）のガラス転移温度（Tg）は好ましくは20℃～200℃、より好ましくは40℃～150℃である。20℃以上では粒子の保存安定性が良好である。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。

40

樹脂（b）は結晶性を有していてもよく、樹脂（b）の融点としては、50～150℃が好ましく、さらに好ましくは60～130℃である。

【0036】

樹脂（b）の軟化開始温度は好ましくは40℃～220℃、より好ましくは50℃～200℃である。40℃以上では長期の保存性が良好である。220℃以下では定着温度が上昇せず問題がない。なお、本発明における軟化開始温度は、フローテスター測定から求められる値である。

50

【0037】

本発明において、樹脂（b）の溶剤溶液を単独で使用方法以外に、樹脂（b）の前駆体（b0）の溶剤溶液を単独で使用方法、あるいは上記2つを混合して使用方法を使用することができる。樹脂（b）の前駆体（b0）の溶剤溶液は、特に樹脂粒子（C）中に架橋成分や高凝集力成分を導入したい場合、好適に使用することができる。

【0038】

本発明において、樹脂（b）としては、樹脂（b）の前駆体（b0）も含有するものとする。

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）がビニル系樹脂である場合は、（b0）は、先述のビニル系モノマー（単独で用いても、混合して用いてもよい）、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。

【0039】

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。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。

（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。

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。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。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。

【0040】

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ライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリブチレンオキサライド、ポリテトラメチレンオキサラ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（11）とジカルボン酸（13）の重縮合物、ポリラクトン（ε-カプロラクトンの開環重合物）などが挙げられる。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 (α z) 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 (α x) 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。

【0041】

ポリエステル (α x)、エポキシ樹脂 (α y)、ポリウレタン (α z) 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及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。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]のモル比[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 1.3/1～1.02/1 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、ポリエポキシサイドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、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。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]のモル比[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。

【0042】

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) の数平均分子量は、通常 500～30,000、好ましくは 1,000～20,000、さらに好ましくは 2,000～10,000 である。反応性基含有プレポリマー (α) の重量平均分子量は、1,000～50,000、好ましくは 2,000～40,000、さらに好ましくは 4,000～20,000 である。反応性基含有プレポリマー (α) の粘度は、100℃において、通常 2,000 ポイズ以下、好ましくは 1,000 ポイズ以下である。2,000 ポイズ以下にすることで、少量の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。

【0043】

活性水素基含有化合物 (β 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 (β 1 a)、ポリオール (β 1 b)、ポリメルカプタン (β 1 c) および水 (β 1 d) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(β 1 a)、(β 1 b) および (β 1 d) であり、さらに好ましいものは、(β 1 a) および (β 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 (β 1 d) である。(β 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。(β 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、ヘキサメチレンジアミンおよびそれらの混合物である。

【0044】

($\beta 1 a$) 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。

【0045】

ポリオール ($\beta 1 b$) としては、前記のジオール (11) およびポリオール (12) と同様のものが例示される。ジオール (11) 単独、またはジオール (11) と少量のポリオール (12) の混合物が好ましい。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。

10

【0046】

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 ; 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) ; モノエポキシド (ブチルグリシジルエーテルなど) などが挙げられる。

20

【0047】

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 ($\alpha 2 c$)、カルボキシル基 ($\alpha 2 d$) 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。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。

【0048】

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。

30

【0049】

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 (15) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。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。

【0050】

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 個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。

40

【0051】

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、酸プロマイド、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。

【0052】

50

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（ $\beta 1d$ ）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。

【0053】

前駆体（ $b0$ ）として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場合、微粒子（ $C2$ ）の分散体（ $X2$ ）において（ $b0$ ）を重合反応させる方法は特に限定されないが、（ $X0$ ）中に（ $b0$ ）又はその溶剤溶液を分散する直前に（ α ）と（ β ）を混合し、分散すると同時に重合反応させる方法が好ましい。重合反応時間は、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5分～24時間である。反応は減圧前に（ $X2$ ）中で完結させてもよく、また（ $X2$ ）である程度反応させ、減圧し（ C ）を取り出した後、恒温槽などで熟成させ完結させてもよい。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。重合温度は好ましくは30～100℃、さらに好ましくは40～80℃である。

【0054】

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（ $b0$ ）を反応させた樹脂（ b ）が樹脂粒子（ B ）および樹脂粒子（ C ）の構成成分となる。反応性基含有プレポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）を反応させた樹脂（ b ）の重量平均分子量は、通常3,000以上、好ましくは3,000～1000万、さらに好ましくは、5000～100万である。

【0055】

また、反応性基含有プレポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）との反応時に、反応性基含有プレポリマー（ α ）および硬化剤（ 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、反応性基含有プレポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）を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。

【0056】

本発明において、微粒子（ A ）を液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素（ X ）中に分散する方法はいかなる方法でもよく、例えば、容器内に（ A ）及び（ X ）を仕込み、攪拌や超音波照射等により、（ A ）を直接（ X ）中に分散する方法や、（ A ）の溶剤分散体を（ X ）中に導入する方法等が挙げられる。このようにして（ X ）中に（ A ）が分散している分散媒体（ $X0$ ）が得られる。微粒子（ A ）としては、（ X ）に溶解せず、（ X ）中に安定分散するものが好ましい。

【0057】

本発明に用いる溶剤（ $S1$ ）は、標準状態（23℃、0.1MPa）における樹脂（ b ）の溶剤（ $S1$ ）不溶分が20重量%以下である溶媒である。溶剤（ $S1$ ）は樹脂（ b ）の良溶媒である。溶剤（ $S1$ ）不溶分が20重量%を超えると、樹脂粒子（ C ）の粒度分布は悪化する。

溶剤（ $S1$ ）は具体的には、樹脂（ b ）によって、以下のようなものが挙げられる。

樹脂（ b ）がポリエステル樹脂、あるいは変性ポリエステル樹脂の場合、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、芳香族炭化水素系溶剤（トルエン、キシレン等）が挙げられる。

樹脂（ b ）がウレタン樹脂、あるいは変性ウレタン樹脂の場合、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）が挙げられる。

樹脂 (b) がエポキシ樹脂、あるいは変性エポキシ樹脂の場合、ケトン系溶剤 (アセトン、メチルエチルケトン等)、アミド系溶剤 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等) が挙げられる。

樹脂 (b) がビニル樹脂、あるいは変性ビニル樹脂の場合、ケトン系溶剤 (アセトン、メチルエチルケトン等)、エステル系溶剤 (酢酸エチル、酢酸ブチル等)、エーテル系溶剤 (テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等)、アミド系溶剤 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、芳香族炭化水素系溶剤 (トルエン、キシレン等) が挙げられる。

【0058】

樹脂 (b) の溶剤溶液 (L) に、樹脂 (b) を析出させない範囲で、樹脂 (b) の貧溶媒である高極性の溶剤 (S2) を添加すると、より粒度分布がシャープな樹脂粒子を得ることができるので、好ましい。

溶剤 (S2) の添加量は、溶剤 (S1) の重量に対して溶剤 (S2) の重量が 1 ~ 50 重量%であることが好ましく、3 ~ 40 重量%であることがさらに好ましい。

【0059】

本発明に用いる溶剤 (S2) は、標準状態 (23℃、0.1 MPa) における樹脂 (b) の溶剤 (S2) 不溶分が 80 重量%以上である溶媒であり、高極性の溶媒である。溶剤 (S2) は樹脂 (b) の貧溶媒である。

溶剤 (S2) は具体的には、水、アルコール (メタノール、エタノール)、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。樹脂粒子製造後、除去の容易さの観点から、水、メタノール及びエタノールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の溶剤又は混合溶剤が好ましい。

【0060】

例えば、上記特許文献 1 (特開 2006-257354 号公報) のように、樹脂 (b) 単独、もしくは樹脂 (b) の貧溶媒を助溶剤として併用する場合、連続的に微粒子 (A) が分散している液状又は超臨界状態の二酸化炭素 (X) からなる分散媒体 (X0) と混合、分散することが困難であり、回分操作を選択せざるを得ないが、樹脂 (b) の良溶媒を用いれば、連続的に樹脂 (b) の溶剤溶液、と (X0) を連続的に混合することが容易であり、連続操作が可能である。

良溶媒 (S1) の溶解度パラメータが貧溶媒 (S2) より小さいため、樹脂粒子 (C) から (S1) がより抽出されやすくなる。したがって残存する溶剤は (S2) 濃度が高くなり、樹脂粒子 (C) 同士が合一し難くなり、粒度分布がシャープな樹脂粒子を得やすくなる。

溶剤 (S) が良溶媒 (S1) と貧溶媒 (S2) から構成される場合、上記理由から残留溶剤中の貧溶媒 (S2) 濃度が高くなるため、樹脂粒子 (C) 同士が合一し難くなる。また樹脂 (b) の溶剤溶液、(L) 中に分散する際、溶剤 (S1) の二酸化炭素中への抽出が遅延されるため、分散されやすくなり、粒度分布がシャープな樹脂粒子 (C) を得やすくなる。

具体例としては、例えば樹脂 (b) としてポリエステルを選択する場合、(S1) と (S2) の組み合わせとしては、(1) (S1) はケトン (アセトン、又はメチルエチルケトン) (S2) は水、(S1) : (S2) 質量比は 95 : 5 ~ 70 : 30。

(2) (S1) はケトン (アセトン、又はメチルエチルケトン)、(S2) は水 : メタノール (質量比 1 : 5)、(S1) : (S2) 質量比は 95 : 5 ~ 50 : 50 が挙げられる。

【0061】

標準状態 (23℃、0.1 MPa) における樹脂 (b) の溶剤 (S) の不溶分は、以下の方法で測定される。樹脂 (b) の溶剤 (S) に対する不溶重量を該樹脂 (b) の重量で除した重量%で定義される。

溶剤 (S) に対する不溶重量は以下の方法で得られる。200 ml の共栓付きマイヤーフラスコに、試料約 0.5 g を精秤し、溶剤 (S) 50 ml を加え、3 時間攪拌還流させて

10

20

30

40

50

冷却後、目開き $1\ \mu\text{m}$ のフィルターにて不溶分をろ別する。溶剤 (S) に対する不溶重量は、フィルター上の樹脂分を 80°C で 3 時間減圧乾燥した後の重量とする。

樹脂 (b) の前駆体 (b0) が液体である場合については、溶剤 (S) に対する不溶重量は下記の方法により算出する。

フラスコに 50ml の溶剤 (S) を入れ、マグネティックスターラーで攪拌する。そこに樹脂 (b) の前駆体 (b0) を滴下し、透過率が 50% 以下になった時点の添加量を W とすると、溶剤 (S) に対する不溶重量は $(0.5 - W)$ の計算値とする。

【0062】

なお樹脂 (b) 及び樹脂 (b) の前駆体には、後述する着色剤、離型剤、荷電制御剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、流動化剤などの他の添加物を含まない。

溶剤 (S1) 不溶分が 20% を超えると、樹脂粒子 (C) の粒度分布が悪化する。

溶剤 (S1) 不溶分は樹脂粒子 (C) の粒度分布の観点から、 15% 以下が好ましく、 10% 以下がさらに好ましい。

【0063】

樹脂 (b) の溶剤 (S) 溶液における、溶液の重量に対する樹脂 (b) の重量の比率 (濃度)、は、樹脂 (b) の溶剤溶液を (X) 中に分散するのに適度な粘度とするために適宜設定することが好ましく、好ましい範囲としては、 $10 \sim 90\%$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 80\%$ である。

【0064】

樹脂 (b) の溶剤溶液は、(X) 中に分散するため、適度な粘度であることが好ましく、粒度分布の観点から好ましくは $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

樹脂 (b) の溶剤溶液の粘度が上記範囲より高い場合は、樹脂 (b) が変性しない範囲、又は樹脂 (b) の前駆体 (b0) が重合しない範囲内で加熱することが好ましい。

【0065】

樹脂 (b) の (X) への溶解度は、好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1% 以下である。

【0066】

本発明の樹脂 (b) の溶剤溶液、及びこれらの混合物中には、他の添加物 (着色剤、離型剤、荷電制御剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、流動化剤など) を混合することができる。

【0067】

着色剤としては公知の染料、顔料及び磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトロアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン FB、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2 G、ローダミン FB、ローダミン Bレーキ、メチルバイオレット Bレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエロー GG、カヤセット YG、オラゾールブラウン B、オイルピンク OP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。

着色剤の使用量は、染料又は顔料を使用する場合は、樹脂 (b) の重量に基づいて通常 $0.5 \sim 15\%$ であり、磁性粉を使用する場合は、通常 $20 \sim 150\%$ である。

【0068】

離型剤としては、軟化点 $50 \sim 170^\circ\text{C}$ のワックス類が用いられる。ワックス類としては、ポリオレフィン樹脂類 [ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン (炭素数 $3 \sim 8$) 共重合体、フィッシュアトロプシュワックス、ポリメチレンなど]、パラフィン類 (n-パラフィン、イソパラフィンなど)、エステルワックス類 (カルナウバワックス、モンタンワックス、ライスワックス等)、炭素数 30 以上の脂肪族アルコール、炭素数 30 以上の脂肪酸及びこれらの混合物等が挙げられる。離型剤の量は、樹脂 (b) の重量に基づいて、通常 $0 \sim 30\%$ 、好ましくは $1 \sim 20\%$ である。

【0069】

荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、リンの単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホ基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。荷電制御剤の使用量は樹脂（b）の重量に基づいて、通常0～5重量％である。

10

【0070】

樹脂（b）中に他の添加物を混合する方法としては、あらかじめ樹脂（b）の溶剤溶液、樹脂（b）の前駆体（b0）の溶剤溶液、及びこれらの混合物と添加物を混合した後、液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）中にその混合物を加えて分散させるのが好ましい。予め、樹脂（b）の溶剤溶液、樹脂（b）の前駆体（b0）の溶剤溶液、及びこれら混合物へ上記添加物を混合する方法は公知の方法を適用することができ、例えば、分散機、粉碎機、混練機等を用いて混合する方法が挙げられる。

20

【0071】

本発明において、樹脂（b）の溶剤溶液を、微粒子（A）が分散している液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）からなる分散媒体（X0）中に分散する方法はいかなる方法を用いても良い。具体例としては、樹脂（b）の溶剤溶液を（X0）中にスプレーノズルを介して噴霧して液滴を形成し、液滴中の樹脂を過飽和状態とし、樹脂粒子を析出させる方法が挙げられる（ASES: Aerosol Solvent Extraction Systemとして知られている）。同軸の多重管（2重管、3重管等）から樹脂溶液、（X1）等の高圧ガス、エントレーナ等をそれぞれ別の管から同時に噴出させて、液滴に外部応力を加え分裂を促進させて、粒子を得ることもできる（SEDS: Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluidsとして知られている）。その他、超音波を照射する方法や、高速分散機を用いる方法が挙げられる。

30

【0072】

このようにして（X0）中に樹脂（b）を分散し、微粒子（A）を表面に吸着させながら、分散された樹脂（b）を粒子成長させることにより、樹脂粒子（B）の表面に微粒子（A）が付着してなる樹脂粒子（C1）を形成する。（C1）が（X）中に分散したものを分散体（X1）とする。

40

分散体（X1）は単一相であることが好ましい。すなわち樹脂（b）の溶剤溶液を使用する場合、（C1）が分散している液体あるいは超臨界二酸化炭素を含む相の他に、溶剤相が分離する状態は好ましくない。したがって、（X0）中に樹脂（b）の溶剤溶液を分散する場合、溶剤相が分離しないように、（X0）に対する（b）の溶剤溶液の量を設定することが好ましい。

【0073】

本発明において、液体の二酸化炭素とは、二酸化炭素の温度軸と圧力軸とで表す相図上において、二酸化炭素の三重点（温度＝－57℃、圧力＝0.5MPa）と二酸化炭素の臨界点（温度＝31℃、圧力＝7.4MPa）を通る気液境界線、臨界温度の等温線、及

50

び固液境界線に囲まれた部分の温度・圧力条件である二酸化炭素を表し、超臨界状態の二酸化炭素とは、臨界温度以上の温度・圧力条件である二酸化炭素を表す（本発明の圧力とは、2成分以上の混合ガスの場合、全圧を示す）。

【0074】

(X0)、(X1)の温度は、減圧時に配管内で二酸化炭素が固体に相転移し、流路を閉塞させないようにするために、30℃以上が好ましく、また、微粒子(A)、樹脂粒子(B)、樹脂粒子(C)の熱劣化を防止するために、200℃以下が好ましい。さらに30～150℃が好ましく、より好ましくは34～130℃、特に好ましくは35～100℃、最も好ましくは40℃～80℃である。

【0075】

分散媒体(X0)及び(X1)を形成する容器内の圧力は、(C)を(X)に良好に分散させるために好ましくは7MPa以上であり、設備コスト、運転コストの観点から好ましくは40MPa以下である。さらに好ましくは7.5～35MPa、より好ましくは8～30MPa、特に好ましくは8.5～25MPa、最も好ましくは9～20MPaである。

(X0)、(X1)の温度及び圧力は、樹脂(b)が(X)中に溶解せず、且つ(b)が凝集・合一可能な範囲内で設定することが好ましい。通常、低温・低圧ほど目的分散物が(X)中に溶解しない傾向となり、高温・高圧ほど(b)が凝集・合一し易い傾向となる。

【0076】

本発明における(X)中の二酸化炭素の質量分率は、通常70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

分散媒としての物性値(粘度、拡散係数、誘電率、溶解度、界面張力等)を調整するために(X)中に他の物質(e)を適宜含んでよく、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、空気等の不活性気体や分散安定剤(D)等が挙げられる。

【0077】

分散安定剤(D)としては、ジメチルシロキサン基やフッ素を含有する官能基を有する化合物が挙げられる。分散安定剤(D)は、二酸化炭素に親和性を有するジメチルシロキサン基、含フッ素基と共に、樹脂(b)に親和性を有する化学構造を有することが好ましい。

より具体的には、後述のジメチルシロキサン基を有するモノマー(あるいは反応性オリゴマー)(M1-1)、及び/又はフッ素を含有するモノマー(M1-2)と、前述の樹脂(b)を構成するモノマー(M2)との共重合体が好ましい。共重合の形態はランダム、ブロック、グラフトのいずれでもよいが、ブロックあるいはグラフトが好ましい。

【0078】

例えば樹脂(b)がビニル系樹脂である場合、ジメチルシロキサン基を有するモノマー(あるいは反応性オリゴマー)(M1-1)としては、メタクリル変性シリコーンが好ましく、次式に示す構造を持つ。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_a\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ (但しaは、平均値で15～45であり、Rはメタクリル基を含む有機変性基である。) Rの例としては、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0079】

また、フッ素を含有するモノマー(M1-2)の具体例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)等のパーフルオロオレフィン; パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PFVE)、パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PFDD)、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)(MMD)、パーフルオロブテニルビニルエーテル(PFBVE)等のパーフルオロビニルエーテル; ビニリデンフルオリド(VdF)、トリフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、3,3

10

20

30

40

50

、3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、3, 3, 3-トリフルオロプロペン、パーフルオロ（ブチル）エチレン（PFBE）等の水素原子含有フルオロオレフィン；1, 1-ジヒドロパーフルオロオクチルアクリレート（DPFOA）、1, 1-ジヒドロパーフルオロオクチルメタクリレート（DPFOMA）、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（PFOEA）、2-（パーフルオロオクチル）エチルメタクリレート（PFOEMA）、2-（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート（PFHEMA）、2-（パーフルオロブチル）エチルメタクリレート（PFBEMA）等のポリフルオロアルキル（メタ）アクリレート； α -フルオロスチレン、 β -フルオロスチレン、 α , β -ジフルオロスチレン、 β , β -ジフルオロスチレン、 α , β , β -トリフルオロスチレン、 α -トリフルオロメチルスチレン、2, 4, 6-トリ（トリフルオロメチル）スチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ- α -メチルスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ- β -メチルスチレン等のフルオロスチレン等が挙げられる。樹脂（b）を構成するモノマー（M2）としては、前述のビニル系モノマー（1）～（10）を使用することが好ましい。

【0080】

また樹脂（b）がウレタン樹脂である場合、（M1-1）としてはアミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、カルビノール変性シリコン、メルカプト変性シリコン等の活性水素を含む官能基を有するポリシロキサンが好ましい。（M1-2）としては、2, 2ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサジオール等の含フッ素基ポリオール、含フッ素基（ポリ）アミン、含フッ素基（ポリ）チオール等の活性水素を含む官能基を有するフッ素化合物、ビス（イソシアナトメチル）パーフルオロプロパン、ビス（イソシアナトメチル）パーフルオロブタン、ビス（イソシアナトメチル）パーフルオロペンタン及びビス（イソシアナトメチル）パーフルオロヘキサン等の含フッ素基（ポリ）イソシアネートが好ましい。（M2）としては、上述のポリイソシアネート（15）、水、ジオール（11）、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）等が好ましい。

【0081】

また樹脂（b）が酸価を有する場合、分散性の観点より分散安定剤（D）はアミノ基を有することが好ましい。樹脂（b）の酸価は1～50が好ましく、さらに好ましくは3～40、最も好ましくは5～30である。アミノ基は1級、2級、3級のいずれでもよく、また含フッ素基、ジメチルシロキサン基を含む化合物の側鎖、片末端、両末端、側鎖両末端いずれの位置に導入されたものを使用してもよい。

また樹脂（b）が酸価を有する場合、分散安定性の観点より微粒子（A）は粒子表面にアミノ基を有することが好ましい。アミノ基は1級、2級、3級のいずれでもよく、またアミノ基を含有させる形態は特に限定されず、例えばアミノ基を有する化合物を微粒子（A）中に分散、含浸等の方法により含有させる方法、微粒子（A）を構成する成分にアミノ基を有する化合物を使用する方法、微粒子（A）表面にアミノ基含有カップリング剤等を反応させる方法、微粒子（A）表面にアミノ基含有化合物を吸着させる方法等が挙げられる。

【0082】

分散安定剤（D）の好ましい重量平均分子量の範囲は100～10万であり、さらに好ましくは200～5万、特に好ましくは500～3万である。この範囲内にすると、（D）の分散安定効果が向上する。

分散安定剤（D）は、樹脂（b）の溶剤溶液を分散する温度・圧力条件における二酸化炭素（X）中へ溶解することが好ましい。分散安定剤（D）の添加量は、分散安定性の観点から、樹脂（b）の重量に対し0.01～50重量%が好ましく、さらに好ましくは0.02～40重量%、特に好ましくは0.03～30重量%である。

【0083】

樹脂粒子（C1）の分散した分散体（X1）を減圧し、樹脂粒子（C）とする際は、独

10

20

30

40

50

立に圧力制御された容器を多段に設けることにより段階的に減圧してもよく、また一気に常温常圧まで減圧してもよい。減圧速度は樹脂粒子（C）が発泡しない範囲で設定することが好ましい。樹脂粒子（C）の捕集方法は特に限定されず、フィルターでろ別する方法や、サイクロン等により遠心分離する方法が例として挙げられる。樹脂粒子（C）は減圧後に捕集してもよく、また減圧前に一旦高圧中で捕集した後、減圧してもよい。高圧下で捕集した後に減圧する場合の、高圧下からの樹脂粒子（C）の取り出し方としては、バッチ操作で捕集容器を減圧してもよく、またロータリーバルブを使用して連続的取り出し操作を行ってもよい。

【0084】

分散体（X1）中に溶剤（U）を含む場合、そのまま容器を減圧にすると、（X1）中に溶解した溶剤が凝縮し、樹脂粒子（C）を再溶解してしまったり、樹脂粒子（C）を捕集する際に樹脂粒子（C）同士が合一してしまう等の問題が生じる場合がある。

したがって、樹脂（b）の溶剤溶液を分散して得られた分散体（X1）に、さらに液状又は超臨界状態の二酸化炭素（X）を混合して樹脂粒子（C1）から溶剤を二酸化炭素の相に抽出し、すなわち溶剤を含む二酸化炭素をさらに（X）で置換した後に圧力を減圧にすることが好ましい。

【0085】

（X1）と（X）の混合方法は、（X1）より高い圧力の（X）を加えてもよく、また（X1）を（X1）より低い圧力の（X）の中に加えてもよいが、連続操作の容易性の観点からより好ましくは後者である。

（X1）と混合する（X）の量は、樹脂粒子（C）の合一防止の観点から、（X1）の体積の1～50倍が好ましく、さらに好ましくは1～40倍、最も好ましくは1～30倍である。上記のように樹脂粒子（C1）中に含有される溶剤を除去ないし減少させることにより、樹脂粒子（C1）同士が合一することを防ぐことができる。

溶剤を含む二酸化炭素をさらに（X）で置換する方法としては、樹脂粒子（C）を一旦フィルターやサイクロンで補足した後、圧力を保ちながら、溶剤が完全に除去されるまで（X）を流通させる方法が挙げられる。

流通させる（X）の量は、（X1）からの溶剤除去の観点から、（X1）の体積に対して1～100倍が好ましく、さらに好ましくは1～50倍、最も好ましくは1～30倍である。

使用する（X）は、環境負荷低減の観点からリサイクルすることが好ましい。このため、（X）と溶剤（S）を分離する工程を設けることが好ましい。

本発明では、予め樹脂（b）を溶剤に溶解させて使用する。そのため、連続的な分散体（X1）の生成が可能であり、連続操作による樹脂粒子（C）の生産が可能である。

【0086】

樹脂粒子（C）は微粒子（A）が樹脂粒子（B）の表面に付着されてなる粒子である。微粒子（A）の粒径は、樹脂粒子（B）の粒径よりも小さい。粒径比[微粒子（A）の体積平均粒径]／[樹脂粒子（C）の体積平均粒径]の値は0.001～0.1、好ましくは0.002～0.08、さらに好ましくは0.003～0.06、特に好ましくは0.01～0.05である。上記範囲外であると（A）が（B）の表面に効率よく吸着しないため、得られる（C）の粒度分布が広がる。

【0087】

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。例えば、体積平均粒子径1μmの樹脂粒子（C）を得たい場合には、好ましくは0.0005～0.3μm、特に好ましくは0.001～0.2μmの範囲、10μmの樹脂粒子（C）を得たい場合には、好ましくは0.005～3μm、特に好ましくは0.05～2μm、100μmの粒子（C）を得たい場合には、好ましくは0.05～30μm、特に好ましくは0.1～20μmである。なお、体積平均粒径は、動的光散乱式粒度分布測定装置（例えばLB-550：堀場製作所製）、レーザー式粒度分布測定装置（例えばLA-920：堀場

10

20

30

40

50

製作所製)、マルチタイザー I I I (ベックマン・コールター社製)等で測定できる。

【0088】

樹脂粒子 (C) の表面濡れ性評価 (アセトン/水混合溶液使用) における溶解度パラメータは、9.8~21、好ましくは9.8~20である。21を越えると粒子表面は親水性となり、電気特性が悪化する。本測定方法では9.8未満は測定できない。表面濡れ性の評価法は次の通りである。すなわち100mlビーカーに微粒子 (C) 0.1gを入れ、そこに20mlを添加し、マグネティックスターラーで攪拌し、液面に微粒子 (C) を浮かべた後、アセトンを少しづつ滴下し、表面に浮かぶ (C) が無くなるアセトン質量 (Wa) と水の質量 (Ww) を求め、(1) 式より、(C) 表面の溶解度パラメータ (δm) を算出する。(表面濡れ性評価は、色材協会誌、第73[3]号、2000年、P132~138 による。)

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

【0089】

樹脂粒子 (C) の体積平均粒子径は0.01~300 μm であり、好ましくは0.1~100 μm 、さらに好ましくは0.5~50 μm である。0.01 μm 未満であると粉体としてのハンドリング性が悪くなる。300 μm を越えると粒度分布が悪化する。(C) の体積平均粒子径 DVc と (C) の個数平均粒子径 DNc の比 DVc/DNc は、1.0~1.5、好ましくは1.0~1.4、さらに好ましくは1.0~1.3である。1.5を超えると粉体特性 (流動性、帯電均一性等) が著しく悪化する。

【0090】

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%以上が樹脂粒子 (A) で覆われているのが好ましく、(B) の表面の30%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 (SEM) で得られる像の画像解析から下式に基づいて求めることができる。

表面被覆率 (%) = [(A) に覆われている部分の (B) の表面積 / (A) に覆われている部分の (B) の表面積 + (B) の表面が露出している部分の面積] $\times 100$

【0091】

樹脂粒子 (C) の粒径均一性、保存安定性等の観点から、樹脂粒子 (C) は、通常0.01~50重量%の (A) と50~99.99重量%の (B) からなり、好ましくは0.1~40重量%の (A) と60~99.9重量%の (B) からなる。(C) 中の (A) は公知の方法により測定することができる。例えば (A) としてシリカ、チタニア等の無機微粒子を用いる場合、蛍光X線等により測定できる。

【0092】

本発明の樹脂粒子 (C) は、微粒子 (A) と樹脂粒子 (B) の粒径、及び、微粒子 (A) による樹脂粒子 (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。さらに減圧時の温度・圧力をコントロールすることにより内部に気泡を有する多孔質体を得られ、比表面積を大きくすることができる。粉体流動性を向上させたい場合には、(C) の BET 値比表面積が0.5~5.0 m^2/g であるのが好ましい。本発明の BET 比表面積は、比表面積計例えば QUANTASORB (ユアサイオニクス製) を用いて測定 (測定ガス: He/Kr = 99.9/0.1 vol %, 検量ガス: 窒素) したものである。同様に粉体流動性の観点から、(C) の表面平均中心線粗さ Ra が0.01~0.8 μm であるのが好ましい。 Ra 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。

【0093】

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) および樹脂粒子 (B) も球状であるのが好ましい。(C) は Wadell の実用球形度が0.85~1.00であるのが好ましい。なお、Wadell 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

(SEM)によって撮影することができる。

本発明の樹脂粒子(C)は粒度分布がシャープであり、且つ水溶性の界面活性物質やイオン性物質を含まないため、疎水性である。

【0094】

本発明の製造方法から得られる樹脂粒子は、特に電子写真トナー用樹脂粒子として有用である。電子写真トナー用樹脂粒子の製造方法としては、上記樹脂粒子の製造方法において、さらに樹脂(b)の溶剤溶液の溶剤溶液中に、さらに着色剤(E)を添加することが挙げられる。着色剤(E)は、前述の着色剤(E)を適宜使用することができる。また帯電性を制御するため、前述の荷電調整剤を使用してもよく、また定着時の離型性を制御するために、前述の離型剤を使用してもよい。

本発明による樹脂粒子(C)を電子写真トナー用樹脂粒子として使用する場合、樹脂粒子(C)の体積平均粒径としては $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $1.5 \sim 8 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $2 \sim 6 \mu\text{m}$ である。また(C)の体積平均粒子径 DV_c と(C)の個数平均粒子径 DN_c の比 DV_c/DN_c は、好ましくは $1.00 \sim 1.20$ 、より好ましくは $1.00 \sim 1.15$ 、さらに好ましくは $1.00 \sim 1.10$ である。

【0095】

本発明の製造法による電子写真トナー用樹脂粒子(C)は、親水性基を有する界面活性物質(界面活性剤、高分子保護コロイド、界面活性微粒子等)を含有せず、かつ粒度分布がシャープな樹脂粒子である。このため、疎水性が高く、帯電環境安定性、粉体特性に優れており、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナーとして好適に使用することができる。また本発明の製造法は連続的な造粒操作が可能であり、合理的に電子写真トナー用樹脂粒子を得ることができる。

また、塗料用添加剤、化粧品用添加剤、紙塗工用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スパーサー、触媒用担体、静電記録トナー、静電印刷トナー、電子測定機器の標準粒子、電子ペーパー用粒子、医療診断用担体、クロマトグラフ充填剤、電気粘性流体用粒子、その他成形材料用樹脂粒子としても有用である。

【0096】

実施例

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、「%」は重量%を示す。

【0097】

製造例1 <シリカ微粒子(A-1)分散液の調製>

攪拌機、及び温度コントローラーを備えた容器に、シリカの酢酸エチル分散液(EAC-ST、日産化学工業製)900部、及びヘキサメチルジシラザン100部を添加し、 60°C で1時間反応させ[シリカ微粒子(A-1)分散液]を得た。この体積平均粒径は $0.05 \mu\text{m}$ 、固形分濃度は9%であった。

【0098】

製造例2 <樹脂微粒子(A-2)分散液の調製>

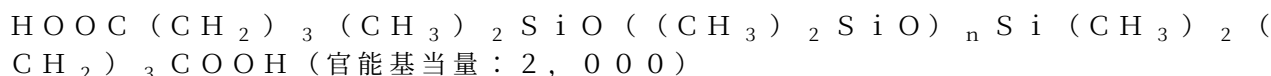
攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート、および窒素吹き込み管を備えた反応容器に、ノルマルヘキサン871部を仕込み、別のガラス製ビーカーに、ノルマルヘキサン42部、ベヘニルアクリレート(炭素数22個の直鎖アルキル基を有するアルコールのアクリレート)52部、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル0.3部、メタクリル変性シリコーン(X-22-2426、信越化学工業製)35部を仕込み、 20°C で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに仕込んだ。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下 40°C で1時間かけて単量体溶液を滴下した。滴下終了から3時間後、別途容器にアゾビスメトキシジメチルバレロニトリルを0.3部とノルマルヘキサン42部を混合したものを添加し、 40°C で3時間熟成した後、室温まで冷却し、樹脂微粒子(A-2)分散液を得た。この体積平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 、固形分濃度は20%であった。

【0099】

製造例3 <金属石鹸微粒子(A-3)分散液の調製>

攪拌機を備えたオートクレーブ内にノルマルヘキサン700部、ジステアリン酸マグネシウム(A-1)240部、デカン酸20部、次式に示すカルボキシル変性シリコーン(D-1)(官能基等量:2,300)40部を混合し、85℃でジステアリン酸マグネシウムが完全に溶解するまで攪拌した後、30℃まで冷却して、[金属石鹸分散液](X-0-1)を得た。分散液の体積平均粒径をレーザー散乱式粒度分布計(LA920:堀場製作所製)で測定したところ、0.3μmであった。また固形分濃度は30%であった。

カルボキシル変性シリコーン(D-1)の構造:



【0100】

製造例4 <架橋樹脂微粒子(A-4)分散液の調製>

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩11部、スチレン137部、メタクリル酸137部、ジビニルベンゼン3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。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-ジビニルベンゼン-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[ポリマー微粒子分散液]を得た。さらに凍結乾燥機を用い、水性分散液より水分を除去した後、シリコーンオイル2部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合した。さらにノルマルヘキサン1108部と混合し、ホモミキサーを用いて分散し、架橋樹脂微粒子(A-4)を得た。体積平均粒径は0.5μm、固形分濃度は30%であった。

【0101】

製造例5 <樹脂(b-1)の調製>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、プロピレングリコール831部、テレフタル酸703部、アジピン酸47部、および縮合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、180℃で窒素気流下に、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。次いで230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに5~20mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が87℃になった時点で180℃まで冷却し、さらに無水トリメリット酸24部、テトラブトキシチタネート0.5部を投入し90分反応させた後、取り出した。回収されたプロピレングリコールは442部であった。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し樹脂(b-1)を得た。樹脂(b-1)のMnは1900、Mwは3900、ガラス転移温度45℃であった。また樹脂(b-1)はアセトン、トルエンには可溶であり、エタノールには不溶であった。

【0102】

製造例6 <樹脂(b-2)の調製(微架橋ポリエステル)>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、プロピレングリコール729部、テレフタル酸656部、アジピン酸67部、無水トリメリット酸38部および縮合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、180℃で窒素気流下に、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。次いで230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに5~20mmHgの減圧下に反応させた。回収されたプロピレングリコールは172部であった。軟化点が160℃になった時点で取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化し樹脂(b-2)を得た。樹脂(b-2)のMnは5700、Mwは164100、ガラス転移温度63℃であった。また樹脂(b-2)はアセトン、トルエンには可溶であり、エタノールには不溶であった。

【0103】

製造例7 <プレポリマー(b0-1)溶液の調製>

攪拌装置および脱水装置の付いた反応容器に、ビスフェノールA・EO2モル付加物68

1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、ポリエステルを得た。このポリエステルはTg54℃、Mn2200、Mw9500、酸価0.8、水酸基価53であった。さらにオートクレーブにポリエステル350部、イソホロンジイソシアネート50部、アセトン600部を投入し、密閉状態で100℃、5時間反応を行い、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(b0-1)溶液を得た。プレポリマー(b0-1)溶液のNCO含量は1.5%であった。また固形分濃度は45%であった。

【0104】

製造例8 <ケチミン化合物(b0-2)の製造>

ヘキサメチレンジアミンと過剰のメチルエチルケトン(ジアミンに対して4倍モル量)を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧にて未反応のメチルエチルケトン除去してケチミン化合物(B-1)を得た。(B-1)の全アミン価は414、価数は2である。

【0105】

製造例9 <ワックス分散液の製造>

超音波照射器、温度コントローラを設けたオートクレーブ内に、オレフィンワックス(融点80℃)部とアセトン部を仕込み、90℃まで昇温した後、冷却しながら超音波を20KHz、600Wの条件で照射してワックス微粒子を析出させ、ワックス分散液(W-1)を得た。

【0106】

製造例10 <顔料分散液の製造>

カーボンブラック240部、アセトン700部、顔料分散剤(Solisperse28000、アビシア製)60部を混合し、ビーズミル(ダイノーミルマルチラボ：シンマルエンタープライゼス製)で粒径0.3mmのジルコニアビーズを用いて粉碎を行い、顔料分散液(P-1)を得た。

【0107】

製造例11 <樹脂溶液(bs-1)の調製>

攪拌装置のついた容器に、アセトン300部、製造例5で得られた樹脂(b-1)700部を仕込み、完全に溶解するまで攪拌し、樹脂溶液(bs-1)を得た。

【0108】

製造例12 <樹脂溶液(bs-2)の調製>

攪拌装置のついた容器に、アセトン300部、製造例6で得られた樹脂(b-2)700部を仕込み、完全に溶解するまで攪拌し、樹脂溶液(bs-2)を得た。

【0109】

製造例13 <樹脂(b-3)の調製>

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン646部を入れ窒素置換後、スチレン746部、アクリロニトリル140部、ステアリルメタクリレート154部、ジブチルチンパーオキサイド15.5部およびキシレン118部の混合溶液を170℃で3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持した。次いで脱溶剤を行い、樹脂(b-3)を得た。樹脂(b-3)の重量平均分子量は10,000、Tg60℃であった。また樹脂(b-3)はアセトン、トルエンには可溶であり、エタノールには不溶であった。

【0110】

製造例14 <樹脂溶液(bs-3)の調製>

攪拌装置のついた容器に、アセトン300部、製造例13で得られた樹脂(b-3)700部を仕込み、完全に溶解するまで攪拌し、樹脂溶液(bs-3)を得た。

【0111】

製造例15 <疎水性分散安定剤(D-1)溶液の製造>

10

20

30

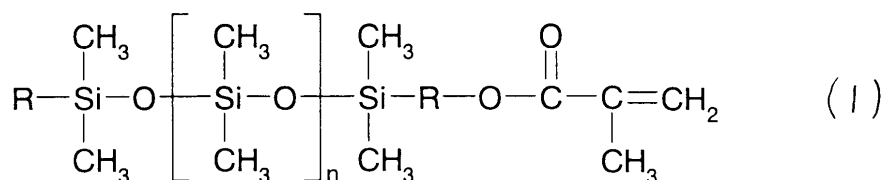
40

50

攪拌機を備えた反応容器内にTHF 700部を仕込み、反応容器内の空気を窒素置換した後、加熱して還流温度とした。次に、メタクリル酸メチル 150部、メタクリル変性シリコーン（官能基等量：12,000 g/mol、数平均分子量 12,000、信越化学工業製：X22-2426、下記一般式（1）で示される構造を有する。）150部、アゾビスイソブチロニトリル 1.5部の混合物を反応基内に2時間で適下後、還流温度で6時間熟成し、疎水性分散安定剤（D-1）溶液を得た。（D-1）の重量平均分子量は43,000であった。

【0112】

【化1】



10

【0113】

実施例 1

図1の実験装置において、まずバルブV1、圧力調整バルブV2を閉じ、ポンプB2、ポンプP4より粒子回収槽T4に二酸化炭素（純度99.99%）を導入し、10MPa、40℃に調整した。この際、圧力調整バルブV2を10MPaに設定し、T3及びT4の内部が常に10MPaに保たれるようにした。

20

また樹脂溶液タンクT1に樹脂溶液（bs-1）及び（bs-2）、ワックス分散液（W-1）、顔料分散液（P-1）、アセトン仕込み、40℃に温度調整した。また微粒子分散液タンクT2に樹脂微粒子（A-1）分散液仕込み、40℃に温度調整した。

次にポンプB1、ポンプP3より二酸化炭素を分散槽T3に導入し、10MPa、40℃に調整し、さらにタンクT2、ポンプP2より微粒子（A-1）分散液を導入した。

次に分散槽T3の内部を2000rpmで攪拌しながら、タンクT1、ポンプP1より内容物を分散槽T3内に導入した。導入後T3の内部の圧力は10MPaとなった。

【0114】

30

なお分散槽T3への仕込み組成の質量比は次の通りである。

樹脂溶液（bs-1）	194部
樹脂溶液（bs-2）	49部
ワックス分散液（W-1）	67部
顔料分散液（P-1）	33部
アセトン	157部
微粒子分散液（A-1）	56部
二酸化炭素	444部

なお導入した二酸化炭素の質量は、二酸化炭素の温度（40℃）、及び圧力（10MPa）

40

から二酸化炭素の密度を下記文献2に記載の状態式より算出し、これに分散槽T3の体積を乗じることにより算出した。

文献2：Journal of Physical and Chemical Reference data、vol. 25、P. 1509～1596

【0115】

T1より内容物をT3に導入後、3分間攪拌し分散体（X1）を得た。バルブV1を開き、P3より二酸化炭素を導入して、分散体（X1）をT4内に導入した。この操作を30秒間行い、V1を閉めた。この操作によりT4内に導入された樹脂溶液からの溶剤の抽出を行った。次に圧力ポンプB2、ポンプP4より粒子回収槽T4に二酸化炭素を導入しつつ圧力調整バルブV2により圧力を10Paに保持することにより、抽出された溶剤を含

50

む二酸化炭素を溶剤トラップ槽 T 5 に排出すると共に、樹脂粒子 (C-1) をフィルター F 1 に捕捉した。圧力ポンベ B 2、ポンプ P 4 より粒子回収槽 T 4 に二酸化炭素を導入する操作は、上記の分散槽 T 3 に導入した二酸化炭素質量の 5 倍量を粒子回収槽 T 4 に導入した時点で二酸化炭素の導入を停止した。この停止の時点で、溶剤を含む二酸化炭素を、溶剤を含まない二酸化炭素で置換すると共に樹脂粒子 (C-1) をフィルター F 1 に捕捉する操作は完了した。さらに、圧力調整バルブ V 2 を少しずつ開き、粒子回収槽内を大気圧まで減圧し、フィルター F 1 に補足されている樹脂粒子 (C-1) を得た。

【0116】

実施例 2

実施例 1 において、T 1 内に仕込む内容物を樹脂溶液 (bs-1)、ケチミン化合物 (b0-2)、ワックス分散液 (W-1)、顔料分散液 (P-1)、アセトン、プレポリマー (b0-1) 溶液とし、さらに T 2 内に仕込む内容物を微粒子 (A-1) 分散液、疎水性分散剤 (D-1) 溶液とし、T 3 の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例 1 と同様に、樹脂粒子 (C-2) を得た。なお、T 1 内への仕込み順は上記の順番とし、水についてはあらかじめ 50℃ に調整したものを、次工程の直前に投入した。

樹脂溶液 (bs-1)	188 部
プレポリマー溶液 (b0-1)	73 部
ケチミン化合物 (b0-2)	7 部
ワックス分散液 (W-1)	68 部
顔料分散液 (P-1)	34 部
アセトン	90 部
微粒子分散液 (A-1)	54 部
疎水性分散剤 (D-1)	34 部
二酸化炭素	459 部

【0117】

実施例 3

実施例 1 において、T 1 内に仕込む内容物を樹脂溶液 (bs-1)、樹脂溶液 (bs-3) 溶液、ワックス分散液 (W-1)、顔料分散液 (P-1)、アセトンとし、T 3 の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例 1 と同様に、樹脂粒子 (C-3) を得た。

樹脂溶液 (bs-1)	194 部
樹脂溶液 (bs-3)	49 部
ワックス分散液 (W-1)	67 部
顔料分散液 (P-1)	33 部
アセトン	157 部
微粒子分散液 (A-1)	56 部
二酸化炭素	444 部

【0118】

実施例 4

実施例 1 において、T 2 内に仕込む内容物を微粒子 (A-2) 分散液とし、T 3 の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例 1 と同様に、樹脂粒子 (C-4) を得た。

樹脂溶液 (bs-1)	194 部
樹脂溶液 (bs-2)	49 部
ワックス分散液 (W-1)	67 部
顔料分散液 (P-1)	33 部
アセトン	157 部
微粒子分散液 (A-2)	150 部
二酸化炭素	350 部

【0119】

実施例 5

実施例 1 において、T 2 内に仕込む内容物を微粒子 (A-3) 分散液とし、T 3 の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例 1 と同様に、樹脂粒子 (C-5) を得た。

樹脂溶液 (b s-1)	1 9 4 部
樹脂溶液 (b s-2)	4 9 部
ワックス分散液 (W-1)	6 7 部
顔料分散液 (P-1)	3 3 部
アセトン	1 5 7 部
微粒子分散液 (A-3)	1 3 3 部
二酸化炭素	3 6 7 部

【0120】

10

実施例 6

実施例 1 において、T 2 内に仕込む内容物を微粒子 (A-4) 分散液とし、T 3 の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例 1 と同様に、樹脂粒子 (C-6) を得た。

樹脂溶液 (b s-1)	1 9 4 部
樹脂溶液 (b s-2)	4 9 部
ワックス分散液 (W-1)	6 7 部
顔料分散液 (P-1)	3 3 部
アセトン	1 5 7 部
微粒子分散液 (A-4)	1 6 7 部
二酸化炭素	3 3 3 部

20

【0121】

製造例 16 <樹脂 (b-4) の調製>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 309 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 437 部、フェノールノボラック (平均重合度約 5) のエチレンオキサイド 5 モル付加物 21 部、テレフタル酸 121 部、フマル酸 74 部および縮合触媒としてジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら 10 時間反応させた後、5~20 mmHg の減圧下に反応させ、酸価が 2 以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸 87 部を加え、常圧下に 1 時間反応させた後、20~40 mmHg の減圧下に反応させ軟化点が 160℃になった時点で取り出し、室温まで冷却後、粉碎した。これを樹脂 (b-4) とする。この酸価 20、水酸基価 23、Tg は 63℃、THF 可溶分の重量平均分子量は 21000 であった。

30

【0122】

製造例 17 <樹脂 (b-5) の調製>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 465 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 330 部、テレフタル酸 92 部および縮合触媒としてジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら 5 時間反応させた。次いで 5~20 mmHg の減圧下に反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 200℃に冷却した。これにフマル酸 193 部を加え、200℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら 6 時間反応させた。次いで 180℃にて、100 mmHg の減圧下に反応させ、軟化点が 105℃になった時点で、無水トリメリット酸 27 部を加え、180℃常圧密閉下で 1 時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これを樹脂 (b-5) とする。樹脂 (b-5) は軟化点 97℃、酸価 27、水酸基価 21、Tg は 59℃、数平均分子量は 3500、重量平均分子量は 11400 であった。

40

【0123】

製造例 18 <樹脂 (b-6) の調製>

樹脂 (b-4) 450 部と樹脂 (b-5) 550 部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット温度 150℃、滞留時間 1 分で溶融混合した。溶融樹脂を室温まで冷却後、粉碎機にて粉碎し、粒子化して樹脂 (b-6) を得た。この酸価は 24、水酸基価 22、Tg は

50

61℃、重量平均分子量は16000であった。また樹脂(b-6)のアセトン不溶分は20重量%であり、エタノールには樹脂(b-6)は不溶であった。

【0124】

製造例19 <樹脂溶液(bs-4)の調製>

攪拌装置のついた容器に、アセトン300部、製造例18で得られた樹脂(b-6)700部を仕込み、完全に溶解するまで攪拌し、樹脂溶液(bs-4)を得た。

【0125】

実施例7

実施例1において、T1内に仕込む内容物を樹脂溶液(bs-4)溶液、ワックス分散液(W-1)、顔料分散液(P-1)とし、T3の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例1と同様に、樹脂粒子(C-7)を得た。

樹脂溶液(bs-4)	243部
ワックス分散液(W-1)	67部
顔料分散液(P-1)	33部
アセトン	157部
微粒子分散液(A-1)	56部
二酸化炭素	444部

【0126】

製造例20 <樹脂溶液(bs-5)の調製>

製造例11において、アセトンの代わりにジメチルホルムアミドを使用した以外、製造例11と同様に樹脂溶液(bs-5)を得た。

【0127】

製造例21 <樹脂溶液(bs-6)の調製>

製造例12において、アセトンの代わりにジメチルホルムアミドを使用した以外、製造例12と同様に樹脂溶液(bs-6)を得た。

【0128】

製造例22 <ワックス分散液の製造>

製造例9において、アセトンの代わりにジメチルホルムアミドを使用した以外、製造例9と同様にワックス分散液(W-2)を得た。

【0129】

製造例23 <顔料分散液の製造>

製造例10において、アセトンの代わりにジメチルホルムアミドを使用した以外、製造例10と同様に顔料分散液(P-2)を得た。

【0130】

実施例8

実施例1において、樹脂溶液(bs-1)の代わりに樹脂溶液(bs-5)を、樹脂溶液(bs-2)の代わりに樹脂溶液(bs-6)を、ワックス分散液(W-1)の代わりにワックス分散液(W-2)を、顔料分散液(P-1)の代わりに顔料分散液(P-2)、アセトンの代わりにジメチルホルムアミドを使用した以外、実施例1と同様に、樹脂粒子(C-8)を得た。T3の仕込み組成の質量比は下記の通りである。

樹脂溶液(bs-5)	194部
樹脂溶液(bs-6)	49部
ワックス分散液(W-2)	67部
顔料分散液(P-2)	33部
ジメチルホルムアミド	157部
微粒子分散液(A-1)	56部
二酸化炭素	444部

【0131】

実施例9

実施例1において、T1内に仕込む内容物を樹脂溶液(bs-1)、樹脂溶液(bs-

3) 溶液、ワックス分散液 (W-1)、顔料分散液 (P-1)、アセトン、水とし、T3の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例1と同様に、樹脂粒子 (C-9) を得た。

樹脂溶液 (bs-1)	194部
樹脂溶液 (bs-2)	49部
ワックス分散液 (W-1)	67部
顔料分散液 (P-1)	33部
アセトン	127部
水	30部
微粒子分散液 (A-1)	56部
二酸化炭素	444部

10

【0132】

実施例10

実施例1において、T1内に仕込む内容物を樹脂溶液 (bs-1)、樹脂溶液 (bs-3) 溶液、ワックス分散液 (W-1)、顔料分散液 (P-1)、アセトン、水、メタノールとし、T3の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例1と同様に、樹脂粒子 (C-10) を得た。

樹脂溶液 (bs-1)	194部
樹脂溶液 (bs-2)	49部
ワックス分散液 (W-1)	67部
顔料分散液 (P-1)	33部
アセトン	82部
水	15部
メタノール	60部
微粒子分散液 (A-1)	56部
二酸化炭素	444部

20

【0133】

比較例1 (微粒子 (A) を使用しない場合)

実施例1において、T3内に微粒子分散液 (A-1) を投入せず、T3の仕込み組成の質量比を下記としたこと以外、実施例1と同様に、樹脂粒子 (C-11') を得た。

30

樹脂溶液 (bs-1)	194部
樹脂溶液 (bs-2)	49部
ワックス分散液 (W-1)	67部
顔料分散液 (P-1)	33部
アセトン	157部
二酸化炭素	500部

【0134】

比較例2 (樹脂 (b) の溶剤 (S) 不溶分が20%以上である場合)

図1の実験装置において、まずタンクT1にエタノールを仕込んだ。次に、T3に下記の重量比で原料を仕込み、反応容器内の温度を40℃に設定し、バルブV1を閉めて密閉した。

40

T3内の原料仕込み重量比

樹脂 (b-1)	102部
樹脂 (b-2)	26部
ワックス分散液 (W-1)	50部
顔料分散液 (P-1)	25部
エタノール	298部
微粒子分散液 (A-1)	42部

その後、T3内部を2000rpmで攪拌しながら反応容器内の圧力が20MPaになるまでポンプB1よりポンプP3を介して二酸化炭素をT3内に供給した。その後、攪拌速

50

度を 3 0 0 0 r p m に上昇させ、3 時間攪拌し、分散体 (X 1) を得た。次にバルブ V 1 を開き、常温常圧の T 4 内に T 3 内容物を噴霧して樹脂粒子を析出させることにより、樹脂粒子 (C-1 2') を得た。

【0 1 3 5】

比較例 3 (比較例 2 を実施例 1 と同分散時間とした場合)

比較例 2 において、二酸化炭素供給後に 3 時間攪拌する操作を、3 分間としたこと以外、比較例 3 と同様に、樹脂粒子 (C-1 3') を得た。

【0 1 3 6】

比較例 4 (溶剤 (S 2) の溶解度パラメータが溶剤 (S 1) より小さい場合)

実施例 1 0 において、メタノール及び水の代わりにノルマルヘキサンとした以外、実施例 1 0 と同様に、樹脂粒子 (C-1 4') を得た。T 3 の仕込み組成の質量比は下記の通りである。

樹脂溶液 (b s-1)	1 9 4 部
樹脂溶液 (b s-2)	4 9 部
ワックス分散液 (W-1)	6 7 部
顔料分散液 (P-1)	3 3 部
アセトン	8 2 部
ノルマルヘキサン	7 5 部
微粒子分散液 (A-1)	5 6 部
二酸化炭素	4 4 4 部

【0 1 3 7】

実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 ~ 4 で得た樹脂粒子 (C-1) ~ (C-1 0) と (C-1') ~ (C-4') について、以下の測定方法で物性測定を行った。評価結果、及び本発明の樹脂粒子の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0 1 3 8】

体積平均粒径 (D V c) と個数平均粒径 (D N c)

試料樹脂粒子 をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (濃度 0. 1 %) に分散して

(C) の体積平均粒径 (D V c) と個数平均粒径 (D N c) をコールターカウンター [マルチタイザー I I I (ベックマン・コールター社製)] で測定した。

【0 1 3 9】

凝集度

パウダーテスター (P T-R、ホソカワミクロン社製) において、フルイ目開き 3 5 5 μ m (上段)、2 2 5 μ m (中段)、1 5 0 μ m (下段)、サンプル質量 2 g、振幅 1 m m、振動時間 1 0 秒の条件でサンプルを分級し、下式により凝集度を算出した。凝集度は粉体流動性を示す指標である。

(上段の篩上サンプル重量 / 全サンプル量) $\times$ 1 0 0 $\cdots \cdots$ (a)

(中段の篩上サンプル重量 / 全サンプル量) $\times$ (3 / 5) $\times$ 1 0 0 $\cdots$ (b)

(下段の篩上サンプル重量 / 全サンプル量) $\times$ (1 / 5) $\times$ 1 0 0 $\cdots$ (c)

凝集度 (%) = (a) + (b) + (c)

なお、本評価用サンプルは、樹脂粒子製造後、1 0 $^{\circ}$ C 以下で保管したものを使用した。

【0 1 4 0】

耐熱保存性

5 0 $^{\circ}$ C に温調された乾燥機に樹脂粒子を 1 5 時間静置し、ブロッキングの程度により下記の基準で評価した。

○：ブロッキングが発生しない。

△：ブロッキングが発生するが、力を加えると容易に分散する。

×：ブロッキングが発生し、力を加えても分散しない。

【0 1 4 1】

低温定着温度

樹脂粒子にアエロジル R 9 7 2（日本アエロジル社製）を 1.0 % 添加し、よく混ぜて均一にした後、この粉体を紙面上に 0.6 mg/cm^2 となるよう均一に載せる（このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外したプリンターを用いる（上記の重量密度で粉体を均一に載せることができるのであれば他の方法を用いてもよい）。この紙を加圧ローラーに定着速度（加熱ローラ周速） 213 mm/sec 、定着圧力（加圧ローラ圧） 10 kg/cm^2 の条件で通した時のコールドオフセットの発生温度を測定した。

【0142】

【表 1】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂粒子	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
樹脂微粒子 (A) の組成	シリカ	シリカ	シリカ	ホ ⁺ リ ⁺ ヘニル アクリレート	ステアリン酸 マグネシウム	架橋スチレンアクリル 系樹脂	シリカ	シリカ
樹脂 (b) の組成	ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル+ウレタン 変性ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル+スチレンア クリル樹脂	ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル	ホ ⁺ リ ⁺ エステル
溶剤 (S1)	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン
溶剤 (S1) の SP 値	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
(b) 又は (b0) の溶剤 (S1) 不溶分 [wt%]	0	0.5	0	0	0	0	19	0
溶剤 (S2)	—	—	—	—	—	—	—	—
溶剤 (S2) の SP 値	—	—	—	—	—	—	—	—
(b) 又は (b0) の溶剤 (S2) 不溶分 [wt%]	—	—	—	—	—	—	—	—
溶剤 (S) の SP 値	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	12.0
(b) 又は (b0) の溶剤 (S) 不溶分 [wt%]	0	0.5	0	0	0	0	19	0
(A) の体積平均粒径 [μm]	0.05	0.05	0.05	0.3	0.3	0.3	0.05	0.05
(C) の体積平均粒径 [μm]	5.1	5.5	5.3	5.2	5.8	5.0	6.5	6.1
(C) の DV _c /D _{nc}	1.16	1.16	1.17	1.16	1.15	1.20	1.21	1.15
凝集度 [%]	7	7	8	7	5	8	9	7
耐熱保存性	○	○	○	○	○	○	○	○
定着下限温度 [°C]	110	110	110	110	110	110	115	110

【表 2】

	実施例		比較例			
	9	10	1	2	3	4
樹脂粒子	C-9	C-10	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
樹脂微粒子(A)の組成	シリカ	シリカ	—	シリカ	シリカ	シリカ
樹脂(b)の組成	ホ°リエステル	ホ°リエステル	ホ°リエステル	ホ°リエステル	ホ°リエステル	ホ°リエステル
溶剤 (S1)	アセトン	アセトン	アセトン	エタノール	エタノール	アセトン
溶剤 (S1)の SP 値	9.9	9.9	9.9	12.7	12.7	9.9
(b)又は (b0)の溶剤 (S1)不溶分[wt%]	0	0	0	98	98	0
溶剤(S2)	水	メタノール/水=8/2	—	—	—	ノルマルヘキサン
溶剤(S2)の SP 値	23.4	16.3	—	—	—	7.3
(b)又は (b0)の溶剤 (S2)不溶分[wt%]	99	90	—	—	—	99
溶剤 (S)の SP 値	10.6	13.1	9.9	12.7	12.7	9.3
(b)又は (b0)の溶剤 (S)不溶分[wt%]	0	0	0	98	98	0
(A)の体積平均粒径[μm]	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05
(C)の体積平均粒径[μm]	5.0	4.8	21	7.2	>50	35
(C)の DVC/DNC	1.11	1.11	>2.0	1.21	>2.0	>2.0
凝集度[%]	8	9	30	16	35	25
耐熱保存性	○	○	×	○	○	○
定着下限温度[°C]	110	110	>180	120	>180	>180

(C-1)～(C-10)は、体積平均粒径／個数平均粒径が小さく、粒度分布がシャープになったのに対し、(C-1')、(C-3')、(C-4')では粒径が大きく、且つ、粒度分布が著しく悪化した。特に(C-1')は測定限界を超えるほど大きくなった。これは比較例の樹脂粒子は実施例の樹脂粒子に比べて、粒度分布が悪化しているためと考えられる。また(C-9)、(C-10)は特に粒度分布がシャープになった。

(C-2')と(C-3')の体積平均粒径／個数平均粒径の比較から、比較例2の方法では長時間の分散時間が必要であることが推測された。これは、固形の樹脂(b-1)及び(b-2)がエタノール、二酸化炭素共存下において長時間をかけ、少しずつ低粘性化するため、攪拌操作を長時間行った(C-2')では粒径が比較的小さくなったが、攪拌操作を短時間行った(C-3')では粒径が大きくなったと考えられる。したがって、比較例2の方法では粒度分布がシャープな粒子を得ることが出来るが、長時間の分散時間が必要であり、高い生産性で粒度分布がシャープな樹脂粒子を得ることが出来ない。

10

【0145】

これに対し、(C-1)～(C-10)の方法では短時間の操作で、目標粒径の樹脂粒子が得られることが確認できた。

また粉体流動性(凝集度)は(C-1)～(C-10)は良好であったのに対し、(C-1')、(C-3')、(C-4')では著しく悪化した。これは比較例の樹脂粒子は実施例の樹脂粒子に比べて、粒度分布が悪化しているためと考えられる。

低温定着性は(C-1')、(C-3')、(C-4')は体積平均粒径が大きくなったため、悪化した。

20

耐熱保存性は(C-1')以外は良好であった。(C-1')の粒子表面には保護成分(微粒子成分)がないことによる耐熱保存性が悪化しているためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0146】

本発明の樹脂粒子は、電子写真トナーとして極めて有用である。また、塗料用添加剤、化粧品用添加剤、紙塗工用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スプレー、触媒用担体、静電記録トナー、静電印刷トナー、電子測定機器の標準粒子、電子ペーパー用粒子、医療診断用担体、クロマトグラフ充填剤、電気粘性流体用粒子、その他成形材料用樹脂粒子としても有用である。

【図面の簡単な説明】

30

【0147】

【図1】樹脂粒子の作成に用いた実験装置

【符号の説明】

【0148】

T1：樹脂溶液タンク

T2：微粒子分散液タンク

T3：分散槽(最高使用圧力20MPa、最高使用温度100℃、攪拌機つき)

T4：粒子回収槽(最高使用圧力20MPa、最高使用温度100℃)

F1：セラミックフィルター(メッシュ：0.5μm)

T5：溶剤トラップ

40

B1、B2：二酸化炭素ポンプ

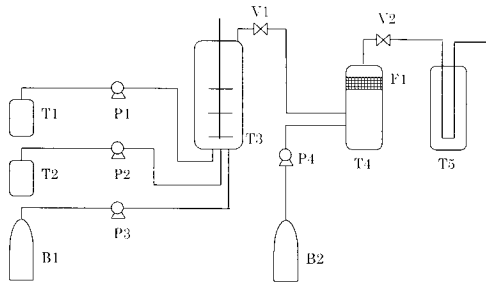
P1、P2：溶液ポンプ

P3、P4：二酸化炭素ポンプ

V1：バルブ

V2：圧力調整バルブ

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)

G 0 3 G	9/08	3 3 1
G 0 3 G	9/08	3 3 3
G 0 3 G	9/08	3 2 5
G 0 3 G	9/08	3 2 1
G 0 3 G	9/08	3 7 4
G 0 3 G	9/08	3 7 2

F ターム (参考)	2H005	AA01	AA08	AB03	CA02	CA07	CA08	CA20	CB01	CB06	CB07
		CB13	CB18								
	4F070	AA32	AA47	AB11	AC04	AC23	AC42	AC45	AC83	AC92	AE04
		DB04	DC13	DC14	DC15	DC16					