

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4089111号
(P4089111)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl. F 1
CO8F 6/24 (2006.01) CO8F 6/24
GO3G 9/087 (2006.01) GO3G 9/08 325

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-371950	(73) 特許権者	000224123 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号
(22) 出願日	平成11年12月27日(1999.12.27)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(65) 公開番号	特開2001-181337(P2001-181337A)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(43) 公開日	平成13年7月3日(2001.7.3)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
審査請求日	平成16年7月22日(2004.7.22)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106493 弁理士 松富 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系ポリマー中の未反応モノマーの低減方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性媒体中に、未反応モノマーとして芳香族ビニルモノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルのうち少なくとも1種のモノマーを含むビニル系ポリマーが粒子状で分散されてなる水性分散液に、該ビニル系ポリマー中に含まれる未反応モノマーを水溶化せしめ得る、無水重亜硫酸ソーダ、無水重亜硫酸カリウム、無水重亜硫酸アンモニウムのうち少なくとも1種の水溶性無機塩を、ビニル系ポリマー100重量部に対し0.5~30重量部加えて、水性分散液中に含有されるビニル系ポリマーのガラス転移点以上、150以下の温度下で未反応モノマーを水溶化せしめた後、水性媒体と共に未反応モノマーを除去することを特徴とするビニル系ポリマー中の未反応モノマーの低減方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特殊な装置、複雑な工程を必要とすることなく、ポリマー中に残留する未反応モノマーを効率的に低減する方法、およびその方法によって未反応モノマーが低減されたポリマーを構成成分とするトナー用樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル系ポリマーは、ビニル系モノマーを塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の重合方法で重合することによって製造されるのが一般的であるが、これらの重

20

合方法においては、ビニル系モノマーを100%の重合率で完全に重合させることは困難で、多くの場合、ポリマー中に重合にあずからない未反応モノマーが残留するのが普通である。ポリマー中に残留する未反応モノマーは、ポリマーの機械的特性、熱的特性ないしは化学的特性などを損なう他、該ポリマーを取り扱う際、あるいは製品となった際に不快感を生じるといった問題がある。このため、従来より、ポリマー中から未反応モノマーを除去する方法がいくつか提案されている。

【0003】

例えば、特公平4-55203号公報に、ポリマー中に未反応モノマーが残留すると、溶融混練加工の際やポリマー溶液の調製時に臭気が発生し問題であるとの指摘がなされており、これを解決するために、ポリマー粒子を含む水性スラリーを、懸濁分散剤、および非イオン界面活性剤またはポリプロピレングリコールあるいはその誘導体の存在下に蒸留して未反応モノマーを留去する方法が提案されている。

10

【0004】

また、特開平1-70765号公報に、電子写真の現像剤に用いられるトナー用樹脂から未反応モノマーを除去する方法として、懸濁重合後、得られる樹脂のガラス転移温度以上の温度で加熱し、重合終了時の水量の5~50重量%の水を水蒸気として留去することによって未反応モノマーを低減する方法が提案されている。

【0005】

さらに、特開昭61-228012号公報に、変性スチレン系重合反応混合物より未反応単量体およびその他揮発分を除去するための方法として、多管式熱交換器型予熱器と脱揮発槽を直結した構成とした揮発分分離装置を2段連結し、2段階で未反応単量体および揮発分を除去する方法が提案されている。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記特公平4-55203号公報および特開平1-70765号公報に記載の方法は、いずれも水蒸気蒸留によって未反応モノマーを除去しようとするものであるので、水蒸気蒸留のための多量の熱エネルギーを必要とし、未反応モノマーの除去コストが増大するという問題がある。

また、特開昭61-228012号公報に記載の方法は、特別の装置、およびこれに付随して脱気のための減圧ポンプ等の装置を必要とし、さらには重合反応混合物を予熱するためのエネルギー消費も必要となり、前記同様処理コストが増大するという問題がある。

30

【0007】

従って、本発明は、ビニル系ポリマー中の未反応モノマーを低減するのに、特別な装置および熱エネルギー等を必要とすることなく、低コストでかつ効率的におこなうことのできる方法の提供を課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のビニル系ポリマー中の未反応モノマーの低減方法は、水性媒体中に、未反応モノマーとして芳香族ビニルモノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルのうち少なくとも1種のモノマーを含むビニル系ポリマーが粒子状で分散されてなる水性分散液に、該ビニル系ポリマー中に含まれる未反応モノマーを水溶化せしめ得る、無水重亜硫酸ソーダ、無水重亜硫酸カリウム、無水重亜硫酸アンモニウムのうち少なくとも1種の水溶性無機塩を、ビニル系ポリマー100重量部に対し0.5~30重量部加えて、水性分散液中に含有されるビニル系ポリマーのガラス転移点以上、150以下の温度下で未反応モノマーを水溶化せしめた後、水性媒体と共に未反応モノマーを除去することを特徴とする。

40

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明におけるビニル系ポリマーの例としては、スチレン、 -メチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなどのアクリル系モノ

50

マーの単独重合体もしくは共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、上記モノマーに該モノマーと共重合可能な他の重合性モノマー、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、アクリロニトリルなどを共重合せしめてなるポリマーも本発明のビニル系ポリマーとすることができる。また、これらビニル系ポリマーは、非架橋ポリマーまたは架橋ポリマーのいずれであっても良い。

【0010】

上記ビニル系ポリマーは、水性媒体中に粒子状で懸濁もしくは分散していることが必要であるが、その粒子径について特に限定するものではない。しかし、その粒子径が小さすぎると最終工程におけるポリマー粒子の濾過、脱水、乾燥といった後処理工程での作業性が低下するといった欠点が生じるようになり、反対に粒子径が大きすぎると粒子内部に残留する未反応モノマーの除去が難しく、その低減効果が期待できなくなるので、本発明においては、水性分散液中に含有するポリマー粒子の粒子径は、 $0.01 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

10

【0011】

なお、上記ビニル系モノマーを通常の乳化重合法で重合した場合、一般的には $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のポリマー粒子が生成し、また通常の懸濁重合法で重合した場合には一般的には $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲のポリマー粒子が生成し、いずれも上記好ましい粒子径範囲に含まれるので、これら乳化重合、懸濁重合によって得られた分散液を、そのまま本発明の水性分散液として用いることができる。

また、ビニル系ポリマーが塊状重合、溶液重合等の方法で得られた場合には、これを上記好ましい粒子径範囲となるように粉碎し、必要ならば適宜の分散剤の存在下に水性媒体中に懸濁もしくは分散することによって本発明の水性分散液とすることができる。

20

【0012】

また、ビニル系ポリマー粒子を含む水性分散液の水性媒体としては、水のみ、または水と水溶性有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなど）との混合物とすることができる。水溶性有機溶媒混合物の場合、該有機溶媒が多すぎると未反応モノマーを水溶化の際の水溶性無機塩の溶解性が低下し、あるいは分散液の分散系が壊れたりすることがあるので、該有機溶媒は分散媒体中50重量%を超えない範囲で含有するのが好ましい。

【0013】

また、上記水性媒体には、ビニル系ポリマーの分散状態を安定化する目的で、分散剤を添加することが好ましい。分散剤としては、例えば、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸のナトリウム塩、ポリアクリル酸のナトリウム塩等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム等の水に難溶性または不溶性の無機塩などが挙げられる。

30

【0014】

水溶性無機塩による未反応モノマーの水溶化は、ビニル系ポリマー粒子を含む水性分散液に、該水溶性無機塩を、必要ならば水溶液として加えることによっておこなうことができる。この場合の水溶性無機塩の添加量は、分散液中のビニル系ポリマー100重量部に対し $0.5 \sim 30$ 重量部の範囲とするのが好ましく、 $1 \sim 10$ 重量部の範囲とするのがさらに好ましい。水溶性無機塩の添加量が 0.5 重量部より少ないと、未反応モノマーの水溶化が充分におこなわれず、これとは反対に 30 重量部より多くなると分散液の分散系が壊れる恐れが生じる他、未反応モノマーの低減効果はその添加量に比例した程には大きくならず不経済である。

40

【0015】

本発明において用いることのできる水溶性無機塩は、未反応モノマーを水溶化できるものであればよく、具体例としては、無水重亜硫酸ソーダ、無水重亜硫酸カリウム、無水重亜硫酸アンモニウムなどが挙げられる。中でも、市場での入手のし易さ、取扱いの容易さなどの点で無水重亜硫酸ソーダを用いるのが好ましい。

【0016】

50

なお、上記水溶性無機塩による水溶化においては、該水溶性無機塩の多量の添加によって水性分散液のpHを著しく変動させることがあり、このため該水性分散系を壊したり、あるいは水溶性無機塩自体が分解したりすることがあるので、水溶性無機塩の添加に際しては、水性分散液のpHを5～11の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

また、水溶性無機塩による水溶化においては、水溶化をさらに促進させるため、水性分散液に酸化剤（例えば、有機過酸化物）を加えておくのが好ましい。

【0017】

本発明における未反応モノマーの水溶化は、常温でおこなっても良いが、水溶化の効率を高めるために加熱下でおこなうのが好ましい。その際の温度条件について特に限定するものではないが、水性分散液中に含まれるビニル系ポリマーのガラス転移点以上の温度でかつ150以下の温度条件下でおこなうのが好ましい。水溶化のための温度がガラス転移点以上であると、ポリマー粒子内部の未反応モノマーが粒子表面に浸出し易くなり、水溶性無機塩との接触の機会が増大し、未反応モノマーの低減効果がより大きくなるので好ましい。

10

【0018】

特に、本発明の方法においては、乳化重合、懸濁重合、分散重合などによって調製された分散液をそのまま用いることができるので、これら重合操作終了直後の分散液が加熱状態にある時に、水溶性無機塩を加えて水溶化工程を実施するにすれば、水溶化促進のための水性分散液の加熱を改めておこなう必要がないから、エネルギーロスのないきわめて有利な方法ということができる。従って、本発明の未反応モノマーの低減方法は、乳化重合、懸濁重合、分散重合などの重合操作に引き続いておこなうのに特に適している。

20

【0019】

本発明における未反応モノマーの水溶化は、上記ビニル系ポリマー粒子を含有する水性分散液に水溶性無機塩の所定量を加えて、攪拌等により該分散液を均一化することによっておこなうことができる。その際の水溶化の処理時間について特に限定するものではないが、水性分散液の温度が高くなるにつれて短時間とすることができる。一般的には分散液が常温付近の場合で2～10時間程度、ガラス転移点ないしそれ以上の温度の場合で10分～4時間程度の処理時間とするのが好ましい。

かくして水溶化処理の終了したビニル系ポリマー粒子含有分散液からは、常法にしたがい、ポリマー粒子を濾別し、水洗、脱水などの操作を適宜おこなうことにより、水溶化した未反応モノマーは水性媒体と共に除去され、未反応モノマーの低減したビニル系ポリマーが得られる。

30

【0020】

以上のような本発明の方法によって得られたビニル系ポリマーは、未反応モノマーが殆ど残留しない程度にまで低減されているので、未反応モノマーに起因する臭気の発生は全く無いかあるいはあったとしても極めてわずかであり、したがって、該ポリマーが溶融状態となるような加工条件もしくは使用条件をとまなう種々の用途にも好ましく用いることができる。

【0021】

例えば、電子写真の分野で用いられるトナーは、一般的には樹脂およびその他のトナー構成成分を溶融混練する工程を経て製造され、また紙面上に形成されたトナー画像はヒートローラー等で熱融着させて定着されるが、このような溶融状態の繰り返しを伴う電子写真のトナー用樹脂として、上記本発明の方法によって得られるビニル系ポリマーは特に好ましく用いることができる。

40

【0022】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例の配合処方において、各成分の配合量、共重合比は特に断りのない限り重量部で示した。また、「部」は特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0023】

50

[実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3]

スチレン 80 部、n-ブチルアクリレート 20 部、ジビニルベンゼン 0.5 部、ベンゾイルパーオキサイド 3 部、t-ブチルパーベンゾエイト 0.5 部からなるモノマー混合物を、純水 250 部、部分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、ゴーセノール GH-20）0.2 部からなる水相に添加し、攪拌下、130 に昇温してオートクレーブ反応にて懸濁重合を 1 時間おこない、ガラス転移温度（Tg）60、平均粒子径 150 μm のポリマー粒子を含有する分散液を得た。

上記で得た分散液に、下記表 1 の配合処方にしたがって無水重亜硫酸ソーダ（SBS）を加え、分散液の pH が 5 ~ 9 になるように苛性ソーダで調整し、それぞれの条件（処理温度 × 処理時間）で水溶化処理をおこない、濾過後、洗浄、脱水、乾燥してポリマーを得た。得られたポリマーについて残留する未反応モノマー量をガスクロマトグラフにより測定した。測定結果を下記表 1 に示した。

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

例 No.	SBS量(部)	処理温度(°C)	処理時間	未反応モノマー量
実施例 1	4.0	120	1時間	10ppm以下
実施例 2	3.0	130	30分	10ppm以下
実施例 3	8.0	90	3時間	20ppm
実施例 4	1.0	110	1時間	30ppm
比較例 1	4.0	40	5時間	900ppm
比較例 2	0.2	110	2時間	800ppm
比較例 3	0	120	1時間	1500ppm

【 0 0 2 5 】

[実施例 5]

スチレン・2-エチルヘキシルアクリレート・n-ブチルメタクリレート共重合体（共重合比 = 70 : 10 : 20、Mn = 14,000、Mw = 294,000、Tg = 70）を粉砕した粒子（平均粒子径 = 500 μm）100 部を、純水 300 部、ゴーセノール GH-20（実施例 1 に同じ）0.3 部からなる水相に分散させた後、無水重亜硫酸ソーダ 3 部、2.5% 苛性ソーダ水溶液 2.5 部を加え、90 で 2 時間水溶化処理をおこない、濾過、洗浄、脱水、乾燥をおこなってポリマーを得た。得られたポリマーに残留する未反応モノマー量をガスクロマトグラフにより測定し、測定結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 6 】

[実施例 6]

懸濁重合で得たメチルメタクリレートポリマー粒子（Mn = 17,000、Mw = 115,000、Tg = 100、平均粒子径 = 80 μm、ポリマー粒子中の未反応モノマー量 = 12,000 ppm）100 部を、純水 300 部、ゴーセノール GH-20（実施例 1 に同じ）0.3 部からなる水相に分散させた後、無水重亜硫酸ソーダ 6 部、2.5% 苛性ソーダ水溶液 5 部を加え、オートクレーブ中 120 で 3 時間水溶化処理をおこない、濾過、洗浄、脱水、乾燥をおこなってポリマー重合体を得た。得られたポリマーに残留する未反応モノマー量をガスクロマトグラフにより測定し、測定結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 7 】

[実施例 7]

スチレン・ブチルアクリレート共重合体エマルジョンに硝酸カルシウムを加えて塩析して得た重合体（共重合比 = 75 : 25、Mn = 570,000、Mw = 1,780,000、Tg = 70、共重合ポリマー中の未反応モノマー量 = 3,000 ppm）100 部

を、純水500部、ゴーゼノールGH-20（実施例1に同じ）0.4部からなる水相に分散させた後、無水重亜硫酸ソーダ4部、25%苛性ソーダ水溶液4部を加え、オートクレーブを用い110で1時間水溶化処理をおこない、濾過、洗浄、脱水、乾燥してポリマーを得た。得られたポリマーに残留する未反応モノマー量をガスクロマトグラフにより測定し、測定結果を表2に示した。

【0028】

[実施例8]

スチレン・ブチルアクリレート共重合体エマルジョン（共重合比=80:20、 $M_n = 80,000$ 、 $M_w = 3,470,000$ 、 $T_g = 70$ 、共重合ポリマー中の未反応モノマー量=800ppm、ポリマー濃度20重量%）500部（ポリマー100部）に、無水重亜硫酸ソーダ8部、25%苛性ソーダ水溶液8部を加え、90で2時間水溶化処理をおこなった後、硝酸カルシウムを加えて塩析し、濾過、洗浄、脱水、乾燥をおこなってポリマーを得た。得られたポリマーに残留する未反応モノマー量をガスクロマトグラフにより測定し、測定結果を表2に示した。

10

【0029】

[比較例4]

実施例5において、無水重亜硫酸ソーダを加えないことを除いて全く同様の処理をおこない、得られたポリマーの未反応モノマー量を同様に測定し、測定結果を表2に示した。

【0030】

【表2】

20

例 No.	未反応モノマー量
実施例 5	30ppm
実施例 6	1800ppm
実施例 7	10ppm
実施例 8	150ppm
比較例 4	1500ppm

30

【0031】

[実施例9]

実施例1で得たポリマー80部、カーボンブラック（三菱化学社製、MA-100）4部、電荷制御剤（オリエント化学社製、ポイントロス-34）2.4部、ポリプロピレン（三洋化成工業社製、ビスコール550P）1.6部を混合し、熱ロールミキサー（東洋精機社製、ラボプラストミル）を用いて130で熱混練し、冷却後粉碎、分級して平均粒径8~10 μ mトナーAを得た。また、比較例3のポリマーを用い、トナーAと同様の方法でトナーBを得た。

以上で得たトナーAおよびトナーBについて、未反応モノマー量（ガスクロマトグラフにより測定）、臭気（パネルによる官能テスト）、保存性（50 \times 24時間放置によるブロッキングの有無）について試験し、試験結果を下記表3に示した。

40

【0032】

【表3】

トナーの種類	未反応モノマー量	臭気	保存性
トナーA	10ppm以下	○	○
トナーB	800ppm	△	×

【0033】

上記表3の記号説明

臭気； ○：臭気を感じない、△：わずかに臭気を感じる

保存性； ○：良好、×：ブロッキング発生

【0034】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明のビニル系ポリマー中の未反応モノマーの低減方法は、ビニル系ポリマーを粒子状で含有する水性分散液に、未反応モノマーを水溶化することのできる水溶性無機塩を加える方法を採用することによって、ポリマー中の未反応モノマーを効率的かつ確実に低減することができる。

しかも、本発明の方法には、何ら特別の装置を必要とせず、また必ずしも熱エネルギーを必要としないから、未反応モノマーの低減がきわめて低コストでおこなえるという特徴がある。

また、本発明の方法によって得られたビニル系ポリマーは、電子写真法におけるトナー用樹脂とした場合、トナー製造時およびコピーの際の定着時の臭気の問題が解消され、かつトナー特性の改善にも寄与するなど優れた特徴を有するものである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 上田 彦二
埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5 - 1 3 - 1 藤倉化成株式会社 開発研究所内
- (72)発明者 茂木 雅充
東京都港区芝公園2 - 6 - 1 5 藤倉化成株式会社内
- (72)発明者 渡辺 正夫
埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5 - 1 3 - 1 藤倉化成株式会社 開発研究所内
- (72)発明者 久木元 豊
東京都港区芝公園2 - 6 - 1 5 藤倉化成株式会社内

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特開昭56 - 103207 (JP, A)
特開昭55 - 065207 (JP, A)
特開昭64 - 031805 (JP, A)
西独国特許出願公開第19741189 (DE, A)
特開平08 - 114945 (JP, A)
特開平08 - 328311 (JP, A)
特開平08 - 041123 (JP, A)
特開平05 - 127424 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00- 6/28

G03G 9/087