

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6822902号
(P6822902)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日(2021.1.12)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/125 (2006.01) G O 3 G 9/125
G03G 9/135 (2006.01) G O 3 G 9/135
G03G 9/13 (2006.01) G O 3 G 9/13

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-114362 (P2017-114362)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成29年6月9日(2017.6.9)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(65) 公開番号	特開2018-205668 (P2018-205668A)	(72) 発明者	神吉 伸通 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
(43) 公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(72) 発明者	山田 達也 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
審査請求日	令和2年3月16日(2020.3.16)	(72) 発明者	加納 邦泰 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体现像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、及び絶縁性液体を含有する液体现像剤であって、前記絶縁性液体がポリブテンとオレフィンを60/40以上90/10以下の質量比(ポリブテン/オレフィン)で含有し、前記オレフィンが、炭素数が16であり、二重結合分布の質量比から算出される二重結合位置の平均値が2以上の内部オレフィンである、液体现像剤。

【請求項2】

結着樹脂が、ポリエステル系樹脂を含む、請求項1記載の液体现像剤。

【請求項3】

分散剤が、塩基性窒素含有基を有する塩基性分散剤を含有する、請求項1又は2記載の液体现像剤。

【請求項4】

塩基性窒素含有基がイミノ基である、請求項3記載の液体现像剤。

【請求項5】

塩基性分散剤がポリイソブテン骨格を有する、請求項3又は4記載の液体现像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の

現像に用いられる液体现像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用現像剤には、着色剤及び結着樹脂を含む材料からなるトナー成分を乾式状態で用いる乾式現像剤と、トナー成分が絶縁性液体中に分散した液体现像剤がある。

【0003】

液体现像剤では、トナー粒子が絶縁性液体中に油中分散しているので、乾式現像剤と比べ小粒径化が可能である。従って、オフセット印刷を凌駕する高画質の印字物を得ることができるので、商業印刷用途に適している。

【0004】

特許文献1には、低温定着性に優れ、さらに長時間の運転でも印刷装置に影響を与えない液体现像剤として、ポリエステルを含む樹脂及び顔料を含有するトナー粒子が分散剤の存在下で絶縁性液体中に分散した液体现像剤であって、前記絶縁性液体の沸点が300以下であり、フーリエ変換赤外分光光度計により測定したメチル基のピーク強度比が25%以上である、液体现像剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-45051号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

液体现像剤を用いて印刷した印刷物をポリプロピレンフィルム等の樹脂フィルム製の袋に入れて保管すると、画像表面に残留した絶縁性液体により、樹脂フィルムが変形する現象が生じることがある。この場合、揮発性の高い絶縁性液体を用いることで、絶縁性液体の残留を抑制することができるものの、液体现像剤が乾燥しやすく、印刷時に現像ローラー上で固化するという別の課題が生じる。

【0007】

本発明は、低温定着性に優れ、樹脂フィルム内で保存しても樹脂フィルムの変形が生じることがなく、かつ乾燥し難い液体现像剤に関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らが、画像表面に残留しにくく樹脂フィルムの変形が生じない絶縁性液体について種々検討したところ、ポリブテンと特定のオレフィンとを所定の割合で混合した絶縁性液体が有効であり、低温定着性も良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、及び絶縁性液体を含有する液体现像剤であって、前記絶縁性液体がポリブテンとオレフィンを60/40以上90/10以下の質量比（ポリブテン/オレフィン）で含有し、前記オレフィンが、炭素数が16であり、二重結合分布の質量比から算出される二重結合位置の平均値が2以上の内部オレフィンである、液体现像剤に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の液体现像剤は、低温定着性に優れ、樹脂フィルム内で保存しても樹脂フィルムの変形が生じることがなく、かつ乾燥し難いという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の液体现像剤は、トナー粒子及び絶縁性液体を含有し、トナー粒子は、結着樹脂と着色剤を含有する。

10

20

30

40

50

【0012】

結着樹脂は、ポリエステル系樹脂を含むことが好ましい。ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂とスチレン系樹脂等の他の樹脂とを含有する複合樹脂等が挙げられる。

【0013】

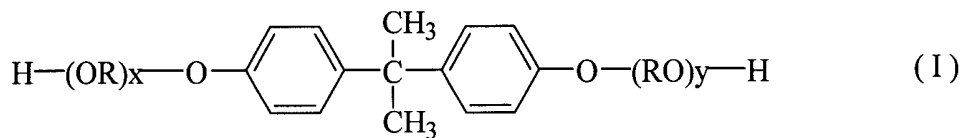
ポリエステル樹脂は、2価以上のアルコールを含むアルコール成分と2価以上のカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物が好ましい。

【0014】

2価のアルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール、好ましくは炭素数2以上20以下、より好ましくは炭素数2以上15以下の脂肪族ジオールや、式(1)：

【0015】

【化1】



【0016】

(式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン及びノ又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である)

で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。脂肪族ジオールとして、具体的には、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。

【0017】

アルコール成分としては、低温定着性と粉碎性の観点から、式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物が好ましい。式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0018】

2価のカルボン酸系化合物としては、例えば、炭素数3以上30以下、好ましくは炭素数3以上20以下、より好ましくは炭素数3以上10以下のジカルボン酸、それらの無水物、又はアルキル基の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。ジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸や、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0019】

カルボン酸成分としては、粉碎性の観点から、芳香族ジカルボン系化合物が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上である。

【0020】

3価以上のカルボン酸系化合物としては、例えば、炭素数4以上20以下、好ましくは炭素数6以上20以下、より好ましくは炭素数7以上15以下、さらに好ましくは炭素数8以上12以下、さらに好ましくは炭素数9以上10以下の3価以上のカルボン酸、それらの無水物、又はアルキル基の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。具体的

10

20

30

40

50

には、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸（ピロメリット酸）、又はそれらの酸無水物等が挙げられる。

【0021】

3価以上のカルボン酸系化合物の含有量は、低温定着性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは15モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

【0022】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、ポリエステル樹脂の分子量及び軟化点を調整する観点から、適宜含有されていてもよい。

【0023】

ポリエステル樹脂におけるカルボン酸成分とアルコール成分との当量比（COOH基/OH基）は、ポリエステル樹脂の軟化点を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上であり、そして、好ましくは1.1以下、より好ましくは1.05以下である。

【0024】

ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは130 以上、より好ましくは170 以上、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下の温度で重縮合させて製造することができる。

【0025】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサノ酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン等々のチタン化合物等が挙げられ、錫化合物が好ましい。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下

【0026】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられるが、変性されたポリエステル樹脂のなかでは、ポリエステル樹脂をポリイソシアネート化合物でウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂が好ましい。

【0027】

ポリエステル系樹脂の軟化点は、トナー粒子の分散安定性を向上させ保存安定性を向上させる観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは85 以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは120 以下、より好ましくは110 以下、さらに好ましくは100 以下である。

【0028】

ポリエステル系樹脂のガラス転移温度は、トナー粒子の分散安定性を向上させ保存安定性を向上させる観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは45 以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは60 以下、より好ましくは50 以下である。

【0029】

ポリエステル系樹脂の酸価は、トナー粒子への分散剤の吸着の観点から、好ましくは3mgKOH/g以上、より好ましくは5mgKOH/g以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは20mgKOH/g以下、より好ましくは10mgKOH/g以下である。

【0030】

ポリエステル系樹脂の含有量は、結着樹脂中、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、100質量%、即ち、ポリエステル系樹脂のみを用いることがさらに好ましい。ただし、本発明の効果が損なわれない範囲において、ポリエステル系樹脂以外の他の樹脂を含有してもよい。ポリエステル系樹脂以外の樹脂としては、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、フェノール系樹脂、脂肪族又は脂環式炭化水素樹脂等の樹脂から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

10

【0031】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等を使用することができる。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾエロー等が挙げられる。なお、本発明において、トナー粒子は、黒用トナー、カラー用トナーのいずれであってもよい。

【0032】

着色剤の含有量は、画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは15質量部以上であり、そして、トナーの粉碎性を向上させて小粒径化する観点、低温定着性を向上させる観点、及びトナー粒子の分散安定性を向上させて保存安定性を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。

20

【0033】

トナー粒子は、結着樹脂及び着色剤に加えて、離型剤、荷電制御剤、荷電制御樹脂、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を適宜含有していてもよい。

【0034】

トナー粒子の製造方法としては、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー原料を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉碎して得る方法、水系結着樹脂分散液と水系着色剤分散液を混合し結着樹脂粒子と着色剤粒子を合一させる方法、又は水系結着樹脂分散液と着色剤を高速攪拌する方法等が挙げられる。現像性及び定着性を向上させる観点から、トナー原料を溶融混練した後に粉碎する方法が好ましい。

30

【0035】

先ず、結着樹脂、着色剤、必要に応じて用いる添加剤等を含有するトナー原料は、あらかじめヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましく、結着樹脂中での着色剤の分散性を向上させる観点から、ヘンシェルミキサーがより好ましい。

40

【0036】

ヘンシェルミキサーでの混合は、攪拌の周速度、及び攪拌時間を調整しながら行う。周速度は、着色剤の分散性を向上させる観点から、好ましくは10m/sec以上30m/sec以下である。また、攪拌時間は、着色剤の分散性を向上させる観点から、好ましくは1分以上10分以下である。

【0037】

次いで、トナー原料の溶融混練は、密閉式ニーダー、一軸もしくは二軸の混練機、連続式オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。本発明においては、着色剤の分散性を向上させる観点、及び粉碎後のトナー粒子の収率を向上させる観点から、オープンロール型混練機が好ましい。

50

【0038】

次いで、溶融混練物を粉碎が可能な程度に冷却した後、粉碎工程、及び必要に応じて分級工程等を経て、トナー粒子を得ることができる。

【0039】

粉碎工程は、多段階に分けてもよい。例えば、溶融混練物を、約1~5mmに粗粉碎した後、さらに微粉碎してもよい。また、粉碎工程時の生産性を向上させるために、溶融混練物を疎水性シリカ等の無機微粒子と混合した後、粉碎してもよい。

【0040】

粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、例えば、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられるが、ハンマーミル等を用いてもよい。また、微粉碎に好適に用いられる粉

10

【0041】

分級工程に用いられる分級機としては、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。なお、必要に応じて粉碎工程と分級工程とを繰り返してもよい。

【0042】

この工程で得られるトナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、後述の湿式粉碎工程の生産性を向上させる観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下である。なお、体積中位粒径 (D_{50}) とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。トナー粒子は、絶縁性液体と混合後、湿式粉碎等によりさらに微細化されることが好ましい。

20

【0043】

トナー粒子の含有量は、絶縁性液体100質量部に対して、高速印刷性の観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上であり、そして、分散安定性の向上の観点から、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下である。

【0044】

本発明における分散剤は、酸性基を有する樹脂への吸着性が高い観点から、塩基性窒素含有基を有する塩基性分散剤が好ましい。塩基性窒素含有基としては、アミノ基 ($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NHR}'$)、アミド基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NRR}'$)、イミド基 ($-\text{N}(\text{COR})_2$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、イミノ基 ($=\text{NH}$)、シアノ基 ($-\text{CN}$)、アゾ基 ($-\text{N}=\text{N}-$)、ジアゾ基 ($=\text{N}_2$)、及びアジ基 ($-\text{N}_3$) からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。ここで、R、R' は炭素数1~5の炭化水素基を表す。分散剤のトナー粒子への吸着性の観点からは、アミノ基及び/又はイミノ基が好ましく、トナー粒子の帯電性の観点からは、イミノ基がより好ましい。

30

【0045】

塩基性窒素含有基以外に含まれる官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、ホルミル基、アセタール基、オキシム基、チオール基等が挙げられる。

【0046】

塩基性分散剤における塩基性窒素含有基の占める割合は、分散安定性の観点から、ヘテロ原子の個数換算で、好ましくは70個数%以上、より好ましくは80個数%以上、さらに好ましくは90個数%以上、さらに好ましくは95個数%以上、さらに好ましくは100個数%である。

40

【0047】

塩基性分散剤は、液体现像剤の分散性の観点から、炭素数16以上の炭化水素、ハロゲン原子で一部置換された炭素数16以上の炭化水素、反応性の官能基を有する炭素数16以上の炭化水素、炭素数16以上のヒドロキシカルボン酸の重合体、炭素数2以上22以下の二塩基酸と炭素数2以上22以下のジオールの重合体、炭素数16以上のアルキル(メタ)アクリレート

50

の重合体、ポリオレフィン等に由来する基(以下、「分散性基」ともいう)を含んで

いることが好ましい。

【0048】

炭素数16以上の炭化水素としては、炭素数16以上24以下の炭化水素が好ましく、例えば、ヘキサデセン、オクタデセン、エイコサン、ドコサン等が挙げられる。

【0049】

ハロゲン原子で一部置換された炭素数16以上の炭化水素としては、ハロゲン原子で一部置換された炭素数16以上24以下の炭化水素が好ましく、例えば、クロロヘキサデカン、ブromoヘキサデカン、クロロオクタデカン、ブromoオクタデカン、クロロエイコサン、ブromoエイコサン、クロロドコサン、ブromodコサン等が挙げられる。

【0050】

反応性の官能基を有する炭素数16以上の炭化水素としては、反応性の官能基を有する炭素数16以上24以下の炭化水素が好ましく、例えば、ヘキサデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、エイコセニルコハク酸、ドコセニルコハク酸、ヘキサデシルグリシジルエーテル、オクタデシルグリシジルエーテル、エイコシルグリシジルエーテル、ドコシルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0051】

炭素数16以上のヒドロキシカルボン酸の重合体としては、炭素数16以上24以下のヒドロキシカルボン酸の重合体が好ましく、例えば、18-ヒドロキシステアリン酸の重合体等が挙げられる。

【0052】

炭素数2以上22以下の二塩基酸と炭素数2以上22以下のジオールの重合体としては、例えば、エチレングリコールとセバシン酸の重合体、1,4-ブタンジオールとフマル酸の重合体、1,6-ヘキサンジオールとフマル酸の重合体、1,10-デカンジオールとセバシン酸の重合体、1,12-ドデカンジオールと1,12-ドデカン二酸の重合体等が挙げられる。

【0053】

炭素数16以上のアルキル(メタ)アクリレートの重合体としては、炭素数16以上24以下のアルキル(メタ)アクリレートの重合体が好ましく、例えば、ヘキサデシルメタクリレートの重合体、オクタデシルメタクリレートの重合体、ドコシルメタクリレートの重合体等が挙げられる。

【0054】

ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブテン、ポリメチルペンテン、ポリテトラデセン、ポリヘキサデセン、ポリオクタデセン、ポリエイコセン、ポリドコセン等が挙げられる。

【0055】

塩基性分散剤は、トナー粒子の分散性の観点から、ポリオレフィン骨格を有することが好ましく、ポリプロピレン骨格及び/又はポリイソブテン骨格を有することがより好ましく、分散剤のキャリアへの溶解性の観点から、ポリイソブテン骨格を有することがさらに好ましい。従って、前記分散性基のなかでは、ポリオレフィンに由来する基が好ましく、ポリプロピレンに由来する基及び/又はポリイソブテンに由来する基がより好ましく、ポリイソブテンに由来する基がさらに好ましい。

【0056】

塩基性分散剤は、特に限定されるものではないが、例えば、塩基性窒素含有基原料と分散性基原料とを反応させて得られる。

【0057】

塩基性窒素含有基原料としては、ポリエチレンジイミン等のポリアルキレンジイミン、ポリアルリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等のポリアミノアルキルメタクリレート等が挙げられる。

【0058】

塩基性窒素含有基原料の数平均分子量は、酸性基の有する樹脂への吸着性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは500以上、さらに好ましくは1,000以上であり、そし

10

20

30

40

50

て、トナー粒子の分散性の観点から、好ましくは15,000以下、より好ましくは10,000以下、さらに好ましくは5,000以下である。

【0059】

分散性基原料としては、ハロゲン化された炭素数16以上の炭化水素、反応性の官能基を有する炭素数16以上の炭化水素、炭素数16以上のヒドロキシカルボン酸の重合体、炭素数2以上22以下の二塩基酸と炭素数2以上22以下のジオールの重合体、反応性の官能基を有する炭素数16以上のアルキル(メタ)アクリレートの重合体、反応性の官能基を有するポリオレフィン等が挙げられる。これらのなかでは、原料の入手性及び反応性の観点から、ハロゲン化された炭素数16以上の炭化水素、反応性の官能基を有する炭素数16以上の炭化水素、反応性の官能基を有する炭素数16以上24以下のアルキル(メタ)アクリレートの重合体、又は反応性の官能基を有するポリオレフィンが好ましい。反応性の官能基としては、カルボキシ基、エポキシ基、ホルミル基、イソシアネート基等が挙げられ、これらの中では、安全性及び反応性の観点から、カルボキシ基又はエポキシ基が好ましい。従って、反応性の官能基を有する化合物としては、カルボン酸系化合物が好ましい。カルボン酸系化合物としては、フマル酸、マレイン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、コハク酸、シユウ酸、マロン酸、酒石酸、それらの無水物、又はそれらの炭素数1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。分散性基原料の具体例としては、クロロオクタデカン等のハロゲン化アルカン、エポキシ変性されたポリオクタデシルメタクリレート、ポリエチレン無水コハク酸、塩素化ポリプロピレン、ポリプロピレン無水コハク酸、ポリイソブテン無水コハク酸等が挙げられる。

10

20

【0060】

分散性基原料におけるポリオレフィン骨格を有する化合物の含有量は、トナー粒子の分散性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0061】

分散性基原料の数平均分子量は、トナー粒子の分散性の観点から、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、さらに好ましくは900以上であり、そして、分散剤のトナー粒子への吸着性の観点から、好ましくは5,000以下、より好ましくは4,000以下、さらに好ましくは3,000以下である。

【0062】

塩基性分散剤における塩基性窒素含有基と分散性基の質量比(塩基性窒素含有基/分散性基)は、トナー粒子への吸着性の観点から、好ましくは3/97以上であり、より好ましくは5/95以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは20/80以下であり、より好ましくは15/85以下である。なお、塩基性分散剤における塩基性窒素含有基と分散性基の質量比は、塩基性分散剤のNMRで測定できるが、塩基性窒素含有基原料と分散性基原料とを反応させる塩基性分散剤の製造において、反応した原料化合物の質量比を、分散剤中の塩基性窒素含有基と分散性基の質量比(塩基性窒素含有基/分散性基)とみることでもできる。

30

【0063】

また、塩基性分散剤の数平均分子量は、低粘度化及び低温定着性の観点から、好ましくは2,000以上、より好ましくは2,500以上、さらに好ましくは3,000以上、さらに好ましくは3,500以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは10,000以下、より好ましくは9,000以下、さらに好ましくは8,000以下である。

40

【0064】

塩基性分散剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは2質量部以上であり、そして、トナーの帯電性の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。

【0065】

本発明の液体现像剤には、前記塩基性分散剤以外の公知の分散剤が含まれていてもよい

50

が、前記塩基性分散剤の含有量は、分散剤中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0066】

本発明における絶縁性液体とは、電気が流れにくい液体のことを意味するが、本発明においては、絶縁性液体の導電率は、好ましくは 1.0×10^{-11} S/m以下、より好ましくは 5.0×10^{-12} S/m以下であり、そして、好ましくは 1.0×10^{-13} S/m以上である。

【0067】

本発明における絶縁性液体は、ポリブテンとオレフィンとを所定の割合で含有するものであり、これにより、フィルム変形抑制と耐乾燥性が顕著に向上する。

このような効果を奏する理由は必ずしも定かではないが、以下のように考えられる。ポリブテンは嵩高い分子構造を有するため、同じ分子量のノルマルパラフィンやオレフィンと比較して分子間力が弱く、定着時に素早く揮発するため低温定着性に優れる反面、常温でも揮発しやすく乾燥性に難がある。一方、オレフィンは二重結合を有しているために飽和炭化水素に比べて極性が高く、樹脂との親和性が高い。そのため、オレフィンを特定量含有することにより、定着時に高温に加熱した際、樹脂を可塑化又は膨潤しやすくすることで低温定着性が向上する反面、分子間力が強く定着時に揮発し難く印刷物に残留しやすい。しかしながら、本発明では、オレフィンの二重結合位置の平均値を2以上かつ炭素数を16にすることにより、適度な分子間力に調整でき、常温での乾燥性を保ちつつ定着時に揮発し印刷物に残留しにくくなり、低温定着性、フィルム変形抑制、及び乾燥抑制を満たすことができるものと推察される。

【0068】

本発明においてポリブテンとは、ブテンやイソブテンを公知の方法、例えば触媒を用いたカチオン重合法によって重合した後、末端の二重結合に水素添加を行って得られるものである。

【0069】

カチオン重合法に使用される触媒としては、例えば、塩化アルミニウム、酸性イオン交換樹脂、硫酸、フッ化ホウ素及びその錯体等が挙げられる。また、前記触媒に塩基を加えることで重合反応を制御することもできる。

【0070】

ポリブテンの重合度は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下である。また、チャージャー汚染を抑制する観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である。

【0071】

重合反応で得られた生成物は重合末端に二重結合を有しているため、水素化反応により水素添加物を得る。水素化反応は、例えば、180~230の温度でニッケルやパラジウム等を水素化触媒として用い、水素を2~10MPaの圧力で接触させて行うことができる。

【0072】

ポリブテンを含有する絶縁性液体の市販品としては、「NAS-3」、「NAS-4」、「NAS-5H」（以上、いずれも日油（株）製）等が挙げられる。これらのうちの1種又は2種以上を組み合わせることができる。

【0073】

オレフィンは、炭素数が16のオレフィンであり、二重結合分布の質量比から算出される二重結合位置の平均値（DBP平均値）が2以上の内部オレフィン（以下、単に「内部オレフィン」ともいう）である。

【0074】

オレフィンとは、分子中に炭素-炭素二重結合を1つ以上有する炭化水素化合物のことであり、例えば、1-ヘキサデセンのDBP平均値は1、2-ヘキサデセンDBP平均値は2となり、DBP平均値が大きくなるほど、炭素鎖のより内部に存在する二重結合の割合が高

10

20

30

40

50

いことを意味する。本発明における内部オレフィンのDBP平均値は、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは5以下である。なお、炭素数が16のオレフィンの場合、DBP及びその平均値の最大値は8である。

合成物のように複数種のヘキサデセンの混合物である場合は、二重結合分布が、C1位：a質量%、C2位：b質量%、C3位：c質量%、C4位：d質量%、C5位：e質量%、C6位：f質量%、C7位：g質量%、C8位：h質量%（合計100質量%）とすると、DBP平均値は、

$$(1 \times a + 2 \times b + 3 \times c + 4 \times d + 5 \times e + 6 \times f + 7 \times g + 8 \times h) / 100$$

から算出される。なお、オレフィン中の二重結合の位置は、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）により確認することができる。具体的には、ガスクロマトグラフ分析計（GC）により炭素鎖長及び二重結合位置の異なる各成分を正確に分離することで、そのGCピーク面積から各々のオレフィンの割合を求めることができる。さらに、質量分析計（MS）により、オレフィンにおける二重結合位置を同定することができる。

炭素数が16であっても、DBP平均値が2未満であると、液体现像剤の乾燥及び樹脂フィルムの変形のいずれにも問題があり、炭素数が18であると、揮発し難く液体现像剤の乾燥防止には効果があるが、揮発し難いため印刷物への残留性が高く、DBP平均値が2以上であっても、樹脂フィルムの変形を抑制することができない。

【0075】

液体现像剤の保存安定性を向上させる観点から、オレフィン1分子中の二重結合の個数は3個以下が好ましく、2個以下がより好ましく、1個がさらに好ましい。

【0076】

また、内部オレフィンの分子鎖は、直鎖であっても分岐であってもよいが、液体现像剤の粘度を低減する観点から、分岐構造を有することが好ましい。

【0077】

内部オレフィンは、酸触媒の存在下での1-ヘキサデカノールの脱水により得られるが、DBP平均値を大きくするには、原料の純度、反応条件（温度、時間）を制御することが求められる。

【0078】

ポリブテンと前記オレフィンの質量比（ポリブテン/オレフィン）は、低温定着性及び樹脂フィルムの変形抑制の観点から、60/40以上であり、好ましくは65/35以上、より好ましくは70/30以上であり、そして、揮発低減の観点から、90/10以下であり、好ましくは85/15以下、より好ましくは80/20以下である。

【0079】

ポリブテン及び前記オレフィン以外の絶縁性液体の具体例としては、例えば、これら以外の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ポリシロキサン、植物油等が挙げられる。

【0080】

絶縁性液体中のポリブテンと前記オレフィンの合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

【0081】

絶縁性液体の25における粘度は、現像性を向上させる観点、及び液体现像剤中でのトナー粒子の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは1mPa・s以上であり、そして、好ましくは100mPa・s以下、より好ましくは50mPa・s以下、さらに好ましくは20mPa・s以下、さらに好ましくは10mPa・s以下、さらに好ましくは5mPa・s以下である。絶縁性液体の粘度は、絶縁性液体を構成するそれぞれの粘度の加重平均値とする。

【0082】

液体现像剤は、トナー粒子を絶縁性液体中に分散させて得られる。トナー粒子の粒径を小さくする観点から、トナー粒子を絶縁性液体中に分散させた後、湿式粉碎して液体现像剤を得ることが好ましい。

【0083】

10

20

30

40

50

トナー粒子、分散剤、及び絶縁性液体の混合方法としては、攪拌混合装置により攪拌する方法等が好ましい。

【0084】

攪拌混合装置は、特に限定はされないが、トナー粒子分散液の生産性及び保存安定性を向上させる観点から、高速攪拌混合装置が好ましく、具体的には、デスパ（浅田鉄工（株）製）、T.K.ホモミクサー、T.K.ホモディスペー、T.K.ロボミックス（以上、いずれもプライミクス（株）製）、クレアミックス（エム・テクニク（株）製）、ケイディーミル（ケイディー・インターナショナル社製）等が好ましい。

【0085】

高速攪拌混合装置による混合によって、トナー粒子が予備分散され、トナー粒子分散液を得ることができ、次の湿式粉碎による液体现像剤の生産性が向上する。

10

【0086】

トナー粒子分散液の固形分濃度は、画像濃度を向上させる観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは33質量%以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性を向上させ保存安定性を向上させる観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0087】

湿式粉碎とは、絶縁性液体中に分散させたトナー粒子を、絶縁性液体に分散した状態で機械的に粉碎処理する方法である。

【0088】

20

使用する装置としては、例えば、アンカー翼等の一般に用いられている攪拌混合装置を用いることができる。攪拌混合装置の中では、デスパ（浅田鉄工（株）製）、T.K.ホモミクサー（プライミクス（株）製）等の高速攪拌混合装置、ロールミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の粉碎機又は混練機等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。

【0089】

これらの中では、トナー粒子の粒径を小さくする観点、及びトナー粒子の分散安定性を向上させて保存安定性を向上させる観点、及びその分散液の粘度を低減する観点から、ビーズミルの使用が好ましい。

【0090】

30

ビーズミルでは、用いるメディアの粒径や充填率、ローターの周速度、滞留時間等を制御することにより所望の粒径、粒径分布を持ったトナー粒子を得ることができる。

【0091】

液体现像剤の固形分濃度は、画像濃度を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性を向上させて保存安定性を向上させる観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0092】

液体现像剤中のトナー粒子の含有量は、高速印刷の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

40

【0093】

液体现像剤中のトナー粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、液体现像剤の粘度を低減する観点から、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上であり、そして、液体现像剤の画質を向上させる観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下である。

【0094】

液体现像剤中の絶縁性液体の含有量は、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、

50

そして、高速印刷の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。

【0095】

固形分濃度が25質量%の液体现像剤の25における粘度は、トナー粒子の分散安定性を向上させて保存安定性を向上させる観点から、好ましくは3mPa・s以上、より好ましくは5mPa・s以上、さらに好ましくは6mPa・s以上、さらに好ましくは7mPa・s以上であり、そして、液体现像剤の定着性を向上させる観点から、好ましくは50mPa・s以下、より好ましくは40mPa・s以下、さらに好ましくは37mPa・s以下、さらに好ましくは35mPa・s以下、さらに好ましくは32mPa・s以下、さらに好ましくは28mPa・s以下、さらに好ましくは24mPa・s以下、さらに好ましくは20mPa・s以下、さらに好ましくは16mPa・s以下である。

10

【実施例】

【0096】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定した。

【0097】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」（（株）島津製作所製）を用い、1gの試料を昇温速度6 /minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

20

【0098】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-100」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製）を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温（25）から降温速度10 /minまで冷却し、0にて1分間維持する。その後、昇温速度10 /minで測定する。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。

【0099】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「DSC210」（セイコー電子工業（株）製）を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで0まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで昇温し、吸熱ピークを測定する。吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

30

【0100】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン=1:1（容量比））に変更する。

【0101】

〔絶縁性液体と混合する前のトナー粒子の体積中位粒径〕

測定機：コールターマルチサイザーII（ベックマンコールター（株）製）

アパチャー径：100 μm

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19（ベックマンコールター（株）製）

電解液：アイソトンII（ベックマンコールター（株）製）

分散液：電解液にエマルゲン109P（花王（株）製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB（グリフィン）：13.6）を溶解して5質量%に調整したもの

分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機（機械名：（株）エヌエヌディー製US-1、出力：80W）にて1分間分散させる。その後、前記電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

40

50

測定条件：前記電解液100mLに、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

【0102】

〔塩基性窒素含有基原料の数平均分子量〕

以下に示す、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により分子量分布を測定し、数平均分子量を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.2g/100mLになるように、試料を0.15mol/Lで Na_2SO_4 を1%酢酸水溶液に溶解させた溶液に溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ0.2 μm のフッ素樹脂フィルター「P-200」(住友電気工業(株)製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

10

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液として0.15mol/Lで Na_2SO_4 を1%酢酸水溶液に溶解させた溶液を、毎分1mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μL を注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の標準プルラン(昭和電工(株)製のP-5 ($M_w 5.9 \times 10^3$)、P-50 ($M_w 4.73 \times 10^4$)、P-200 ($M_w 2.12 \times 10^5$)、P-800 ($M_w 7.08 \times 10^5$))を標準試料として作成したものをを用いる。括弧内は分子量を示す。

測定装置：HLC-8320GPC(東ソー(株)製)

20

分析カラム：+ -M+ -M(東ソー(株)製)

【0103】

〔分散性基原料の数平均分子量〕

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、分散性基原料をテトラヒドロフランに溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ2 μm のフッ素樹脂フィルター「FP-200」(住友電気工業(株)製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。

(2) 分子量分布測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、毎分1mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μL を注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン(東ソー(株)製のA-500 ($M_w 5.0 \times 10^2$)、A-1000 ($M_w 1.01 \times 10^3$)、A-2500 ($M_w 2.63 \times 10^3$)、A-5000 ($M_w 5.97 \times 10^3$)、F-1 ($M_w 1.02 \times 10^4$)、F-2 ($M_w 1.81 \times 10^4$)、F-4 ($M_w 3.97 \times 10^4$)、F-10 ($M_w 9.64 \times 10^4$)、F-20 ($M_w 1.90 \times 10^5$)、F-40 ($M_w 4.27 \times 10^5$)、F-80 ($M_w 7.06 \times 10^5$)、F-128 ($M_w 1.09 \times 10^6$))を標準試料として作成したものをを用いる。括弧内は分子量を示す。

30

測定装置：HLC-8220GPC(東ソー(株)製)

分析カラム：GMHXL + G3000HXL(東ソー(株)製)

【0104】

〔分散剤の数平均分子量〕

40

以下に示す、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により分子量分布を測定し、数平均分子量を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.2g/100mLになるように、分散剤をクロロホルムに溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ0.2 μm のフッ素樹脂フィルター「FP-200」(住友電気工業(株)製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液として1.00mmol/LのファーミンDM2098(花王(株)製)のクロロホルム溶液を、毎分1mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μL を注入して測定を行う。試料の分子量は、予め作成した

50

検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製のA-500（ $M_w 5.0 \times 10^2$ ）、A-5000（ $M_w 5.97 \times 10^3$ ）、F-2（ $M_w 1.81 \times 10^4$ ）、F-10（ $M_w 9.64 \times 10^4$ ）、F-40（ $M_w 4.27 \times 10^5$ ））を標準試料として作成したものをを用いる。括弧内は分子量を示す。

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー（株）製）

分析カラム：K-804L（昭和電工（株）製）

【0105】

〔内部オレフィンの二重結合分布の測定方法〕

内部オレフィンに対しジメチルジスルフィドを反応させることでジチオ化誘導体とした後、炭素鎖長及び二重結合位置の異なる各成分をガスクロマトグラフィー（GC）で分離する。それぞれのピーク面積より二重結合位置の異なる内部オレフィンの存在割合を求める。二重結合位置は質量分析計（MS）により同定する。

GC-MS測定に使用する装置及び分析条件は次の通りである。

GC装置：6890（アジレントテクノロジー社製）

カラム：BPX-35 25m×0.22mm×0.25μm（SGE社製）

キャリアーガス：He（カラム流量1.0mL/min）

インジェクションモード：スプリット（100：1）

インジェクター温度：300

カラムオープン温度：60 から2 /minで昇温し、300 で5min保持

MS装置：5975（アジレントテクノロジー社製）

イオン源温度：230

アナライザー温度：150（四重極）

トランスファーライン温度：300

イオン化モード：EI

スキャン範囲：m/z 25～500

【0106】

〔絶縁性液体の導電率〕

絶縁性液体25gを40mL容のガラス製サンプル管「スクリュウ-No.7」（（株）マルエム製）に入れ、非水系導電率計「DT-700」（Dispersion Technology社製）を用いて、電極を絶縁性液体に浸し、25 で20回測定を行って平均値を算出し、導電率を測定する。数値が小さいほど高抵抗であることを示す。

【0107】

〔絶縁性液体及び液体现像剤の25における粘度〕

10mL容のスクリュウ管に測定液を6～7mL入れ、回転振動式粘度計「ビスコメイトVM-10A-L」（（株）セコニック製、検出端子：チタン製、8mm）を用い、検出端子の先端部の15mm上に液面が来る位置にスクリュウ管を固定し、25 にて粘度を測定する。

【0108】

〔トナー粒子分散液及び液体现像剤の固形分濃度〕

試料10質量部をヘキサン90質量部で希釈し、遠心分離装置「H-201F」（（株）コクサン製）を用いて、回転数25,000r/minにて、20分間回転させる。静置後、上澄み液をデカンテーションにて除去した後、90質量部のヘキサンで希釈し、同様の条件で再び遠心分離を行う。上澄み液をデカンテーションにて除去した後、下層を真空乾燥機にて0.5kPa、40にて8時間乾燥させ、以下の式より固形分濃度を計算する。

【0109】

【数1】

$$\text{固形分濃度(質量\%)} = \frac{\text{乾燥後の残留物の質量}}{\text{試料10質量部分の質量}} \times 100$$

【0110】

10

20

30

40

50

〔液体現像剤中のトナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) 〕

レーザー回折/散乱式粒径測定装置「マスターサイザー2000」(マルバーン社製)を用いて、測定用セルにアイソパーL(エクソンモービル社製、イソパラフィン、25における粘度 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$)を加え、散乱強度が5~15%になる濃度で、粒子屈折率1.58(虚数部0.1)、分散媒屈折率1.42の条件にて、体積中位粒径(D_{50})を測定する。

【0111】

樹脂製造例1

表1に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れ、マントルヒーターを用いて、230に昇温した後、230にて反応率が90%に達するまで反応させ、さらに8.3kPaにて、表1に示す軟化点に達するまで反応を行って、表1に示す物性を有するポリエステル樹脂(樹脂A)を得た。なお、樹脂製造例において、反応率とは、生成反応水量(mol)/理論生成水量(mol) $\times 100$ の値をいう。

10

【0112】

樹脂製造例2

表1に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れ、マントルヒーターを用いて、180に昇温した後、220まで10時間かけて昇温を行い、220にて反応率が90%に到達するまで反応させ、さらに8.3kPaにて、表1に示す軟化点に達するまで反応を行って、表1に示す物性を有するポリエステル樹脂(樹脂B)を得た。

20

【0113】

【表1】

表1

		樹脂A	樹脂B
原料モノマー	BPA-PO	7402g (100)	--
	1,2-プロパンジオール	--	3640g (100)
	テレフタル酸	2598g (74)	6357g (80)
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	50g	50g
樹脂の物性	軟化点(°C)	90	88
	ガラス転移温度(°C)	50	48
	酸価(mgKOH/g)	6	8

30

注1) 原料モノマーにおける括弧内の数値はアルコール成分の総モル数を100とした時のモル比を示す。

注2) BPA-PO:ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

40

【0114】

分散剤の製造例1

塩基性窒素含有基原料としてポリエチレンイミン(ポリエチレンイミン600、純正化学(株)製、分岐構造、Mn:2500)20質量部を冷却管、窒素導入管、攪拌機、脱水管及び熱電対を装備した2L容の四つ口フラスコに入れ、窒素ガスで反応容器内を置換した。攪拌しながら、分散性基原料としてポリイソブテン無水コハク酸(PIBSA)(OLOA15500、シェブロンジャパン(株)製、有効分:78質量%、Mn:1100)197質量部を、キシレン217質量部に溶解した溶液を室温で1時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間室温で保持した。その後、反応容器内を150に加熱して1時間保持した後、160に昇温して1時間保持した。

50

160 で8.3kPaに減圧して溶剤を留去し、IR分析からPIBSA由来の酸無水物のピーク（1780 cm^{-1} ）が消失し、イミド結合由来のピーク（1700 cm^{-1} ）が生じた時点を実験終点として、分散剤 A（Mn：6700、塩基性窒素含有基原料 / 分散性基（質量比）：11/89）を得た。

【0115】

内部オレフィンの製造例 1

攪拌装置付きフラスコに、1-ヘキサデカノール「カルコール6098」（花王（株）製）700g（28.9モル）、及び固体酸触媒として γ -アルミナ（STREMChemicals, Inc社製）1050g（原料アルコール100質量部に対して15質量部）を仕込み、攪拌下、275℃にて系内に窒素（7000mL/min）を流通させながら13時間反応を行った。反応終了後のアルコール転化率は100%、オレフィン純度は99.5%であった。得られた粗オレフィンを蒸留用フラスコに移し、148-158℃/0.5mmHgで蒸留することで、オレフィン純度100%の炭素数16の内部オレフィン（C16-I0）を得た。

得られた内部オレフィンの二重結合分布は、

C 1 位：1.5質量%、C 2 位：20.4質量%、C 3 位：17.7質量%、C 4 位：18.2質量%、C 5 位：15.0質量%、C 6 位：12.4質量%、C 7 位：7.4質量%、C 8 位：7.4質量%であり、DBP 平均値は、4.3であった。

【0116】

内部オレフィンの製造例 2

攪拌装置付きフラスコに、1-オクタデカノール「カルコール8098」（花王（株）製）700g（25.9モル）、固体酸触媒として γ -アルミナ（STREMChemicals, Inc社製）1050g（原料アルコール100質量部に対して15質量部）を仕込み、攪拌下、285℃にて系内に窒素（7000mL/min）を流通させながら13時間反応を行った。反応終了後のアルコール転化率は100%、オレフィン純度は98.5%であった。得られた粗オレフィンを蒸留用フラスコに移し、148-158℃/0.5mmHgで蒸留することで、オレフィン純度100%の炭素数18の内部オレフィン（C18-I0）を得た。

得られた内部オレフィンC18-I0の二重結合分布は、

C 1 位：0.3質量%、C 2 位：13.3質量%、C 3 位：12.6質量%、C 4 位：13.9質量%、C 5 位：14.8質量%、C 6 位：13.7質量%、C 7 位：12.6質量%、C 8 位：9.4質量%、C 9 位：9.4質量%

であり、DBP 平均値は、5.2であった。

【0117】

実施例及び比較例で使用した絶縁性液体を表 2 に示す。

【0118】

【表 2】

表 2

販売名	製造元	化学名	導電率 (S/m)	25℃の粘度 (m·Pas)	DBP 平均値
NAS-3	日油(株)	ポリブテン	1.7×10^{-12}	1	--
NAS-4	日油(株)	ポリブテン	1.5×10^{-12}	2	--
C16-I0	花王(株)	オレフィン	1.3×10^{-12}	2	4.3
C18-I0	花王(株)	オレフィン	1.2×10^{-12}	3	5.2
リエレン16	出光興産(株)	オレフィン	9.4×10^{-13}	2	1

【0119】

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5

表 3 に示す結着樹脂80質量部及び着色剤「ECB-301」（大日精化工業（株）製、フタロシアニンブルー-15:3）20質量部を、予め20L容のヘンシェルミキサーを使用し、回転数1500r/min（周速度21.6m/sec）で3分間攪拌混合後、以下に示す条件で熔融混練した。

【0120】

〔溶融混練条件〕

連続式二本オープンロール型混練機「ニーデックス」（日本コークス工業（株）製、ロール外径：14cm、有効ロール長：55cm）を使用した。連続式二本オープンロール型混練機の運転条件は、高回転側ロール（フロントロール）回転数75r/min（周速度32.4m/min）、低回転側ロール（バックロール）回転数35r/min（周速度15.0m/min）、混練物供給口側端部のロール間隙0.1mmであった。ロール内の加熱媒体温度及び冷却媒体温度は、高回転側ロールの原料投入側が90℃及び混練物排出側が85℃であり、低回転側ロールの原料投入側が35℃及び混練物排出側が35℃であった。また、原料混合物の上記混練機への供給速度は10kg/h、上記混練機中の平均滞留時間は約3分間であった。

10

【0121】

得られた混練物を冷却ロールで圧延冷却した後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物を気流式ジェットミル「IDS」（日本ニューマチック（株）製）により微粉碎及び分級し、体積中位粒径（ D_{50} ）が10 μ mのトナー粒子を得た。

【0122】

得られたトナー粒子35質量部と表3に示す質量比の絶縁性液体Aと絶縁性液体Bの混合物（比較例1は絶縁性液体Aのみ）63.95質量部（トナー粒子100質量部に対して183質量部）及び分散剤A 1.05質量部（トナー粒子100質量部に対して3質量部）を1L容のポリエチレン製容器に入れ、「T.K.ロボミックス」（プライミクス（株）製）を用いて、氷冷下、回転数7000r/minにて30分間攪拌を行い、固形分濃度36質量%のトナー粒子分散液を得た。

20

【0123】

次に、得られたトナー粒子分散液を、直径0.8mmのジルコニアビーズを用いて、体積充填率60体積%にて、6筒式サンドミル「TSG-6」（アイメックス（株）製）で回転数1300r/min（周速度4.8m/sec）にて表3に示す体積中位粒径（ D_{50} ）になるまで湿式粉碎した。ビーズをろ過により除去した後、ろ液100質量部に対して、トナー粒子分散液の調製に用いたのと同じ絶縁性液体44質量部（トナー粒子100質量部に対して126質量部）を加えて希釈し、固形分濃度を25質量%の、表3に示す物性を有する液体现像剤を得た。

【0124】

試験例1〔低温定着性〕

印刷用紙「PODグロスコート紙」（王子製紙（株）製）に液体现像剤を滴下し、ワイヤーバーにより乾燥後の質量が1.2g/m²になるように薄膜を作製した。その後、80℃の恒温槽中で10秒間保持した。

30

【0125】

続いて、「OKI MICROLINE 3010」（（株）沖データ製）から取り出した定着機を用いて、定着ロールの温度が80℃、定着速度が280mm/secで定着処理を行った。その後、定着ロール温度を120℃まで10℃ずつ上昇させながら、同様に定着処理を行い、各温度で定着画像を得た。

【0126】

得られた定着画像にメンディングテープ「Scotchメンディングテープ810」（スリーエムジャパン（株）製、幅18mm）を貼り付け、500gの荷重がかかるようにローラーでテープに圧力をかけた後、テープを剥離した。テープ貼付前と剥離後の画像濃度を、色彩計「GretagMacbeth Spectroeye」（グレッタグ社製）を用いて測定した。画像印字部分を各3点測定し、その平均値を画像濃度として算出した。定着率（%）は、剥離後の画像濃度/貼付前の画像濃度×100の値から算出し、定着率が90%以上となった温度を最低定着温度とした。結果を表3に示す。

40

【0127】

試験例2〔耐乾燥性〕

樹脂フィルム「PETフィルムルミラーT60 #75」（東レ（株）製）に液体现像剤を滴下し、ワイヤーバーにより、滴下時の状態で液体现像剤の質量が13g/m²になるように薄膜

50

を作製した。その後、温度25℃、相対湿度50%の環境下で1日静置した後の状態を観察し、下記の評価基準に従って耐乾燥性を評価した。結果を表3に示す。

【0128】

〔評価基準〕

- A：全く乾燥が見られない
- B：部分的に乾燥しているが、実使用上問題ない
- C：乾燥しているが、絶縁性液体の添加により再分散
- D：乾燥しており、絶縁性液体の添加でも再分散困難
- E：完全に塗膜化している

【0129】

10

試験例3〔フィルム変形の抑制〕

試験例1の定着試験において、120℃で画像を定着させた印刷物をポリプロピレンフィルム「二軸延伸PPフィルムFOR #25」（フタムラ化学（株）製）で包み、温度25℃、相対湿度50%の環境で1日静置した。静置後のフィルムの状態を観察し、下記の評価基準に従ってフィルム変形の有無を評価した。結果を表3に示す。

【0130】

〔評価基準〕

- A：全く変形が見られない
- B：微小なしわが発生するが、実使用上問題がない
- C：しわが発生し、実使用上問題がある
- D：大きなしわが見られる
- E：大きな変形が見られる

【0131】

20

【 表 3 】

表 3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
絶縁性 液体	結着樹脂	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	
	A [ホリゲン]	NAS-4	NAS-4	NAS-4	NAS-4	NAS-3	NAS-4	NAS-4	NAS-4	NAS-4	NAS-3	
		2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	
	B [オプティ]	247	247	185	278	247	309	247	247	124	247	247
種類		C16-I0	C16-I0	C16-I0	C16-I0	C16-I0	--	リネアソル16	C16-I0	C18-I0	C18-I0	
A/B (質量比)	種類	2	2	2	2	2	--	2	2	3	3	
	粘度 (mPa·s)	62	62	124	31	62	--	62	185	62	62	
液体 現像剤	物性	使用量 (質量部)	80/20	80/20	60/40	90/10	80/20	80/20	40/60	80/20	80/20	
		A/B (質量比)	80/20	80/20	60/40	90/10	80/20	80/20	40/60	80/20	80/20	
	評価	D ₅₀ (μm)	2.0	1.8	2.4	1.9	1.8	2.0	2.2	2.8	2.8	2.5
		粘度 (mPa·s)	10	8	16	10	8	9	12	18	22	18
評価	低温定着性 (°C)	80	80	90	80	80	80	80	100	80	80	
	耐乾燥性	A	A	A	B	B	E	D	A	A	B	
		A	A	A	A	A	A	E	D	D	D	

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

以上の結果より、実施例 1 ~ 5 の液体现像剤は、低温定着性に優れ、乾燥し難いにもかかわらず、樹脂フィルムの変形が抑制されていることが分かる。

これに対し、オレフィン含有していない比較例 1 の液体现像剤は、乾燥により固化しており、オレフィンが多すぎる比較例 3 の液体现像剤は、低温定着性に欠けており樹脂フィルムの変形が生じている。また、内部オレフィンではないオレフィン含有している比較例 2 の液体现像剤は、乾燥し易く、樹脂フィルムの変形が生じており、内部オレフィンであっても炭素数が 18 のオレフィン含有した比較例 4、5 の液体现像剤では、樹脂フィルムの変形を抑制することができない。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 3 】

本発明の液体现像剤は、例えば、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 雄伸
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2017-045051(JP,A)
特開2014-142625(JP,A)
特開2016-080837(JP,A)
特開2017-062379(JP,A)
特開2003-195573(JP,A)
特開2018-185432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/12 - 9/135