

(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2005-292534

(P2005-292534A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087	G03G 9/08 381	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00 E	2H005
B41M 5/00	C09C 3/04	2H086
C09C 3/04	C09D 11/00	4J037
C09D 11/00	G03G 9/08 365	4J039
	審査請求 未請求 請求項の数 5 O L	(全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-108771 (P2004-108771)
 (22) 出願日 平成16年4月1日(2004.4.1)

(71) 出願人 303000372
 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 上田 昇
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 小島 誠司
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 藤野 泰光
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
 Fターム(参考) 2C056 FC02

最終頁に続く

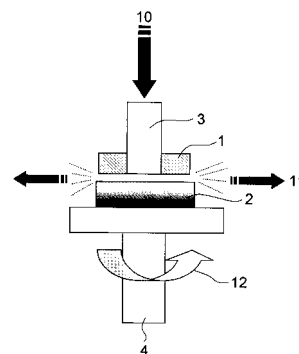
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びインクジェットインク

(57) 【要約】

【課題】 定着時の高温オフセット性及び顔料分散性が向上した静電荷像現像用トナーを提供し、ノズル詰まりがなく、インクの吐出安定性が向上した水性顔料インクジェットインクを提供する。

【解決手段】 分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエア−加圧により背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグルーブ(放射状の溝)が付設されている分散機により分散処理を行って得られた着色剤と、結着樹脂および離型剤を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー及び前記分散処理を行って得られた着色剤と結着樹脂を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により分散処理を行って得られた着色剤と、結着樹脂および離型剤を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により分散処理を行って得られた離型剤と、結着樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 3】

少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂および離型剤が、分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により、該離型剤と重合性モノマーを分散処理して得られるエマルジョンを重合させた離型剤を含む結着樹脂ラテックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

20

【請求項 4】

少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂及び着色剤が、分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により、該着色剤と重合性モノマーを分散処理して得られるエマルジョンを重合させた着色剤を含む結着樹脂ラテックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

請求項 1 記載の分散機により分散処理を行うことにより得られた着色剤と結着樹脂を含有することを特徴とするインクジェットインク。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー及びインクジェットインクに関する。

【背景技術】

【0002】

静電荷像現像用トナー（以後、単にトナーともいう）の製造法としては粉碎法が主流であったが、粉碎法は粒径が揃えにくい、トナー粒径が小さくなるほど製造コストがかかるというのが一般的であり、それに対し重合法によるトナー製造では、製造コストが粒径に依存しないため、小粒径化の流れとともに重合法が浸透しつつある。重合法によるトナー製造では、懸濁重合法と乳化重合法が代表的であり、中でも後者は形状制御が容易であることから、電子写真方式を利用した複写機、プリンタで一般的に用いられるブレードクリーニングに有利であり、プロセス適合性が高い。

40

【0003】

乳化重合法によるトナー製造では、乳化重合より得られる樹脂分散液、着色剤分散液、離型剤分散液を凝集塩の存在下、凝集させてトナー化する方法、離型剤を内包させた樹脂分散液と着色剤分散液を凝集させてトナー化する方法、または着色剤を内包させた樹脂分散液と離型剤分散液を凝集させてトナー化する方法がある。着色剤分散液、離型剤分散液

50

を得るために重要なことは粒子をいかに小径化・粒度分布をシャープにできるかということである。これまでビーズの衝突力によって顔料粒子あるいは離型剤粒子を小径化する分散機が一般的であったが、これまでの分散機では衝突力に限界があり、粒子の小径化・粒度分布をシャープ化するのが困難であること、またビーズの磨耗によるコンタミの発生を抑止できないなどの課題があった。

【0004】

また、離型剤や着色剤を樹脂分散液に内包させるためには、樹脂合成の途中で、離型剤または着色剤を重合性モノマーに溶解し、それを界面活性剤水溶液中で乳化させエマルジョンを形成する過程を経るが、エマルジョン段階において従来使用していた分散機（例えば、特許文献1、2参照。）ではせん断力が十分ではなく、油滴（モノマー）径を小径化・分布をシャープ化できないために、最終的なトナーにおいて離型剤や着色剤が不均一に存在してしまう傾向があった。

10

【0005】

また一方、水性インクジェットインクとしては、これまで染料インクが主流であったが、染料インクでは普通紙に印字した際ににじみを生じる、さらには耐水性・耐光性に劣るという課題があった。そこで近年にじみを生じず、耐水性・耐光性に優れた顔料インクが提案されているが、水に溶解している染料インクとは異なり、顔料インクは色材である顔料粒子が水に溶解せず分散しているのみなので、粒子径が大きいとインク吐出においてノズル詰まりを生じるという課題があった。

【特許文献1】特開2003-316075号公報（特許請求の範囲、第10頁、実施例）

20

【特許文献2】特開2004-4735号公報（第23～24頁、実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、定着時の高温オフセット性及び顔料分散性が向上した静電荷像現像用トナーを提供し、ノズル詰まりがなく、インクの吐出安定性が向上した水性顔料インクジェットインクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

30

【0008】

（請求項1）

分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャックにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により分散処理を行って得られた着色剤と、結着樹脂および離型剤を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0009】

（請求項2）

分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャックにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により分散処理を行って得られた離型剤と、結着樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

40

【0010】

（請求項3）

少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂および離型剤が、分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャックにより背圧力

50

を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により、該離型剤と重合性モノマーを分散処理して得られるエマルジョンを重合させた離型剤を含む結着樹脂ラテックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0011】

（請求項4）

少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂及び着色剤が、分散主要部が対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を付与できる機能を有し、かつ回転ディスクにはスパイラルグループ（放射状の溝）が付設されている分散機により、該着色剤と重合性モノマーを分散処理して得られるエマルジョンを重合させた着色剤を含む結着樹脂ラテックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

10

【0012】

（請求項5）

請求項1記載の分散機により分散処理を行うことにより得られた着色剤と結着樹脂を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【発明の効果】

【0013】

本発明により下記の効果を奏した。

20

（1）顔料粒子の小径化・粒度分布をシャープ化でき、トナー中における顔料粒子の小径化・粒度分布がシャープ化するため、トナー中で顔料が均一に存在するので、顔料分散性が向上する。それが画像濃度の向上し、中抜けの防止にもなる。

（2）トナー中の顔料分散性が向上することにより、帯電性が良くなり、帯電性の耐環境安定性も良好になる。

（3）離型剤を小径化・粒度分布をシャープ化することにより、トナー中において離型剤が小径かつシャープな粒度分布を有するため、定着時の高温オフセット性が向上する。

（4）離型剤または着色剤を樹脂に内包させるエマルジョン段階において、油滴径を小径化することが可能であるため、最終的なトナー中においても離型剤や着色剤を小径化でき、定着時の高温オフセット性または顔料分散性が向上する。

30

（5）水性顔料インクジェットインクにおいて、色材である顔料粒子の小径化・粒度分布をシャープ化できるため、ノズル詰まりのなく、インクの吐出安定性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明を更に詳しく説明する。まず、本発明のディスク状分散機の原理について説明する。分散機は、分散主要部が、対向する二枚のリング状ディスクで構成されており、一枚は高速回転し、もう一枚は背面より複数本のスプリングとエアージャクにより背圧力を負荷できる機能を有する。この二枚のディスクは、各々対向面が鏡面加工されており回転停止時は、処理物をシールする。また、回転ディスクには、スパイラルグループ（放射状の溝）が付設されており高速回転時に増圧機能が働き、二枚のディスクを押し広げる力が発生する。これらより、今までの機械的クリアランス調整機構でなし得なかった1 μ mから数 μ m程度の微小クリアランスを回転数・背圧力・送液圧力などのファクターを調整することにより実現でき、かつ非接触機構により100m/secの超高速での運転が可能。内側から導入された処理物が、この狭いクリアランスの中で接線方向に流れを形成し順次外側方向へ押し出されていくことにより、小径でかつシャープな粒度分布の分散が可能となる。

40

【0015】

本発明に係る分散機の断面図を図1に示す。図1において、固定ディスク1と12の方向に回転する回転ディスク2を支える回転軸4からなる分散機は、固定ディスク1を支える軸3の中心から処理物を10方向から導入し、処理された処理物は11方向に排出され

50

る。

【0016】

次にトナー製造工程で用いられる各構成因子について説明する。

【0017】

(重合性単量体)

本発明に用いられる樹脂(バインダー)を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体を用いられる。また、下記のように構造中に酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0018】

(1)疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0019】

具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体等を用いることができる。

【0020】

ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0021】

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、
-ヒドロキシアクリル酸エチル、
-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステア
リル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0022】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられ、ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0023】

又、モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0024】

(2)架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0025】

トナー被覆用の重合性単量体も上記と同様の単量体を使用可能である。

【0026】

10

20

30

40

50

(重合開始剤)

本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（例えば、4,4 - アゾビス 4 - シアノ吉草酸及びその塩、2,2 - アゾビス(2 - アミジノプロパン)塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。

【0027】

(連鎖移動剤)

本発明においては、上記の重合性単量体とともに重合時の重合体の分子量分布を制御するため連鎖移動剤が添加される。

10

【0028】

使用される連鎖移動剤として、アルキルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸エステル、メルカプトグリコール酸エステル、ジスルフィド化合物等を用いる。

【0029】

特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れることから好ましく用いられる。

【0030】

より具体的には、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - ステアシルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - オクチルメルカプトプロピオン酸エステル、2 - エチルヘキシルメルカプトプロピオン酸エステル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸 t - ブチル、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物、スチレンダイマー等を挙げることができる。

20

【0031】

(界面活性剤)

前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3 - ジスルホンジフェニル尿素 - 4,4 - ジアゾ - ビス - アミノ - 8 - ナフトール - 6 - スルホン酸ナトリウム、オルト - カルボキシベンゼン - アゾ - ジメチルアニリン、2,2,5,5 - テトラメチル - トリフェニルメタン - 4,4 - ジアゾ - ビス - ナフトール - 6 - スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

30

40

【0032】

また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができるが、必要に応じて前述したイオン性界面活性剤と併用して重合を行っても良い。本発明において、これらは、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目

50

的、例えば会合粒子の分散剤等の目的で使用してもかまわない。

【0033】

(凝集剤)

本発明では、水系媒体中で調製した樹脂粒子の分散液から、樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩を凝集剤として好ましく用いることができ、2価または3価の金属塩を凝集剤として用いることが更に好ましい。1価では凝集力が小さいため粒子を集めきれず、集めたとしてもトナー粒度分布がかなり広がる。これら金属塩の具体的な例を以下に示す。

【0034】

1価の金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、2価の金属塩としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられ、3価の金属塩としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こるときの凝集剤の添加濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著：高分子化学17, 601(1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の電位を測定し、電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

10

20

【0035】

(着色剤)

本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着して得られるものである。本発明のトナーを構成する着色剤(複合樹脂粒子との塩析/融着に供される着色剤粒子)としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファースブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。有機顔料及び染料も従来公知のものを用いることができ、具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

30

【0036】

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222等が挙げられる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー156等が挙げられる。グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントグリーン7等が挙げられる。また、染料としては、例えば、C.I.ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同

40

50

122、C.I.ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C.I.ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【0037】

(結晶性物質)

本発明のトナーを構成するトナー粒子中には、離型剤が含有されている。ワックスをトナーに含有させる方法としては、ワックスの乳化分散液を凝集工程で樹脂粒子と一緒に集める方法やワックス乳化液に樹脂をシード重合させたものを用いる方法、あるいはモノマー中にワックスを溶解させて水系中に乳化分散させてミニエマルジョン重合させたものを用いるなどの方法を例示することができる。更にワックスはトナー化の工程でコア部に含有させてもよく、シェル部に含有させてもよい。ワックス分散体を製造する方法は、例えば1995年3月高分子学会発行の反応工学研究会レポート-1『乳化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御 第三章』に記載のように、乳化・分散機器等を用いた従来公知のいずれかの方法を用いることができる。

10

【0038】

また、このワックス分散体あるいは樹脂で被覆されたワックス分散体は1 μ m以下の分散粒径を有することが好ましく、より好ましくは100~500nmの範囲である。

【0039】

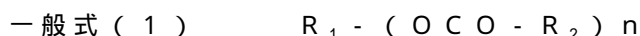
ここに、離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

20

【0040】

本発明のトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものを挙げることができる。

【0041】



30

式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1~40の炭化水素基を示し、 n は1~4の整数である。

【0042】

特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 R_1 の炭素数は1~40とされ、好ましくは1~20、更に好ましくは2~5とされる。炭化水素基 R_2 の炭素数は1~40とされ、好ましくは16~30、更に好ましくは18~26とされる。また、一般式(1)において、 n は1~4の整数とされ、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

40

【0043】

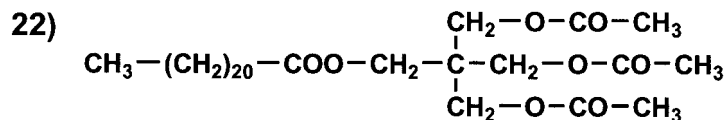
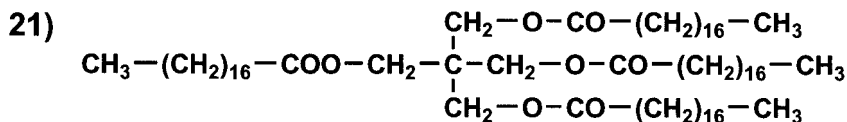
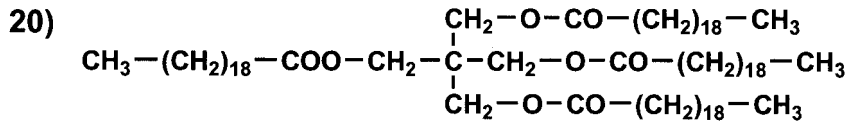
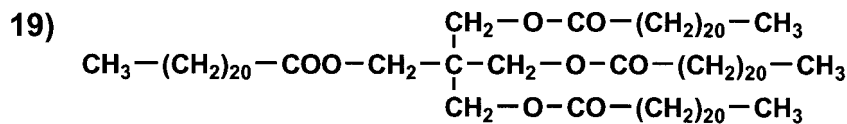
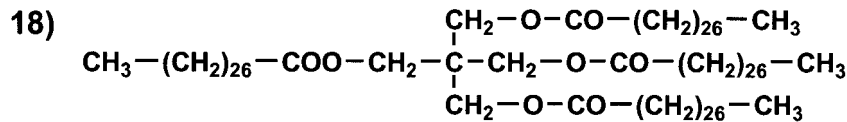
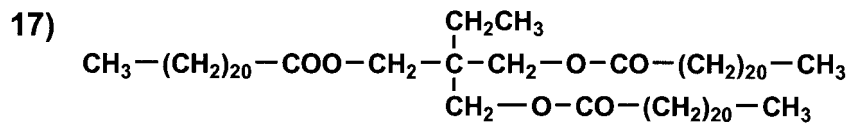
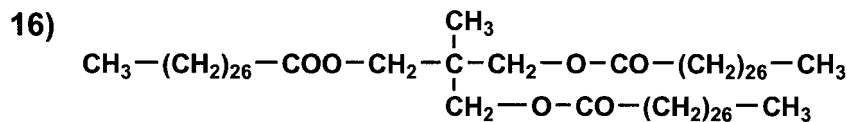
特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1)~22)に示す化合物を例示することができる。

【0044】

【化 1】

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
 10
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
 20
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 30
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 40
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【化2】



10

20

30

【0046】

これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は40～100の範囲、特に好ましいのは60～90の範囲である。融点が100を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。本発明で用いるワックス微粒子あるいは樹脂で被覆された複合粒子は、上記ワックスを前述のカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一種の乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。この中で特にアニオン系界面活性剤を主として用いることが好ましい。

40

【0047】

(帯電制御剤)

帯電制御剤としては、従来から静電荷像現像用トナーの分野で帯電性を制御するために添加されている公知の帯電制御剤が使用可能である。例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を使用することができる。

【0048】

(外添剤)

外添剤としては、静電荷像現像用トナーの分野で流動性調整剤として使用されている公

50

知の無機微粒子が使用可能であり、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクターム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物、酸化チタン（チタニア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等の各種フッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

10

【0049】

無機微粒子、特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等は、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーンオイル、さらにアミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤を用いて公知の方法で表面処理されていることが好ましい。外添剤を入れることにより流動性を上げることが可能だが、外添剤を表面処理することによりさらにその効果が増す。

【0050】

本発明は、「上記粒径範囲外の無機微粒子」および「有機微粒子」をトナー粒子にさらに外添することを妨げるものではない。

20

【0051】

有機微粒子としては、クリーニング助剤等の目的で乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、（メタ）アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン（R）、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の微粒子を用いることができる。

【0052】

本発明のトナー製造方法の一例としては、前記重合性単量体を用いて樹脂微粒子の分散液を調製するための重合工程、水系媒体中で樹脂微粒子分散液、着色剤微粒子分散液、離型剤微粒子分散液等を混合し、各微粒子を融着させてトナー粒子（会合粒子）を得る会合・融着工程、トナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程から構成される。以下に、各工程の概要について説明する。

30

【0053】

（重合工程）

水系媒体（界面活性剤および重合開始剤の水溶液）中に、重合性単量体溶液の液滴を形成させ、前記重合開始剤からのラジカルにより当該液滴中において乳化重合反応を進行させる。なお、前記液滴中に油溶性重合開始剤が含有されていてもよい。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50から90の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤例えば過酸化水素・還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

40

【0054】

（会合・融着工程）

前記重合工程により得られた樹脂微粒子分散液に、着色剤微粒子分散液、離型剤微粒子分散液等を水系媒体中にて混合し、各微粒子を塩析により会合させ、さらに加熱することにより融着させる。当該工程においては、樹脂微粒子、着色剤微粒子、離型剤微粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤微粒子なども同時に融着させてもよい。着色剤微粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤は、水中で界面

50

活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で、上記ディスク型分散機を用いて分散処理することにより得られる。使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。また、離型剤粒子も着色剤粒子と同様の方法により得られる。また、着色剤または離型剤はあらかじめ樹脂微粒子分散液に内包させた上で、塩析により会合させてもよい。

【0055】

また、本発明においては会合時における顔料粒子と樹脂粒子との親和性を向上させるため、樹脂粒子分散液を顔料分散段階に添加しておき、微細化を実施させてもよい。また、顔料の濡れ性を向上させるためにアルコール等を添加してもよい。アルコールの種類は特に限定されないが、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。塩析剤を添加する際の前記分散液混合液の温度範囲としては、樹脂のガラス転移温度以下であればよいが、一般的には5～55、好ましくは10～45である。

10

【0056】

（濾過・洗浄工程）

上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子から共存する界面活性剤や塩析剤などを除去する洗浄処理とを行うものである。ここで、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

（乾燥工程）

洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などが好ましく使用される。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

20

【0058】

本発明のトナーは負帯電性トナーであることが好ましく、キャリアと混合した2成分現像剤、またはキャリアを用いない1成分現像剤のいずれの現像剤として使用されてもよい。

30

【0059】

次に水性顔料インクジェットインク製造工程で用いられる各構成因子について説明する。

【0060】

（着色剤）

前述の顔料と同様のものを挙げることができ、着色剤分散液も前述と同様、ディスク型分散機を用いて得ることができる。

40

【0061】

また、この発明におけるインクにおいては、その特性を向上させるため、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、保湿剤、キレート剤、浸透剤、防カビ剤、速乾剤、安定剤、定着剤等を加えるようにすることが好ましい。

【0062】

（粘度調整剤）

粘度調整剤は、インクの粘度を調整してインクの吐出性を向上させるとともに、普通紙等の記録媒体へのインクの浸透性を調整するために用いられ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類を用いることができ、特にポリエチレングリコールを用いることが好ましい。そして、このような粘度調整剤

50

をインクに添加させるにあたっては、その添加量が 0 ~ 10 質量%、好ましくは 0 . 1 ~ 8 質量%、より好ましくは 1 ~ 5 質量%の範囲になるようにする。

【 0 0 6 3 】

(表面張力調整剤)

表面張力調整剤は、インクの界面張力を整えてインクの吐出性を向上させるとともに、記録媒体へのインクの浸透性を調整するために用いられ、例えば、ノニオン系の活性剤や、シリコン系、フッ素系、アセチレン系等の各種の界面活性剤や、アニオン系、カチオン系の界面活性剤等を用いることができ、好ましくはノニオン系の界面活性剤を用いるようにする。そして、この表面張力調整剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が 0 . 1 ~ 5 質量%、好ましくは 0 . 1 ~ 3 質量%、より好ましくは 0 . 2 ~ 1 質量%の範囲になるようにする。

10

【 0 0 6 4 】

(p H 調整剤)

p H 調整剤は、インクの p H を適切な状態に保ち、p H の変化によって顔料の分散安定性が低下するのを抑制するために用いられ、例えば、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 CH_3COONa 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 等を用いることができ、特に、 NaHCO_3 を用いることが好ましい。そして、このような p H 調整剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が 0 . 1 ~ 1 質量%、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 質量%、より好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 5 質量%の範囲になるようにする。

20

【 0 0 6 5 】

(保湿剤)

保湿剤は、水系媒体の主成分である水の蒸発によってインクの濃度や粘度等が変化して、インクの吐出安定性が低下するのを防止するために用いられ、例えば、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール 200、ジプロピレングリコール、2, 2 - チオジエタノール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール等のアルキレングリコール類；1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、1, 2 - ジプトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - (メトキシメトキシ)エタノール、2 - プトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類を用いることができ、特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等を用いることが好ましい。そして、このような保湿剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が 1 ~ 10 質量%、好ましくは 3 ~ 10 質量%、より好ましくは 5 ~ 8 質量%の範囲になるようにする。

30

40

【 0 0 6 6 】

(キレート剤)

キレート剤は、インク中に存在する金属イオンを捕捉し、金属イオンによって顔料粒子の分散安定性が失われるのを防止するために用いられるものであり、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸ナトリウム、ヒドロオキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウ

50

ム、ウラミル二酢酸ナトリウム等を用いることができる。そして、このようなキレート剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～1質量%、好ましくは0.1～0.5質量%、より好ましくは0.2～0.5質量%の範囲になるようにする。

【0067】

(浸透剤)

浸透剤は、インクの記録媒体への浸透性を高めるために用いられるものであり、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等を用いることができる。そして、このような浸透剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が1～10質量%、好ましくは3～10質量%、より好ましくは4～8質量%の範囲になるようにする。

10

【0068】

(防カビ剤)

防カビ剤は、インク中においてカビ等が発生するのを防止するために用いられるものであり、例えば、チアベンゾール(メルク社製)、メルガール(ヘキスト社製)等のイミダゾール系のものや、プロキセル(ゼネカ社製)、アモルデン(大和化学工業社製)等のイソチアゾリン系のものや、プレントールシリーズ(バイエル社製)、ソジウムオマジン、ジオキシン、ジヒドロ酢酸ナトリウム、水ガラス等を用いることができる。そして、このような防カビ剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.01～0.5質量%、好ましくは0.05～0.4質量%、より好ましくは0.1～0.4質量%の範囲になるようにする。

20

【0069】

(速乾剤)

速乾剤は、インクが記録媒体に付着した後、インクが速やかに乾いたり浸透したりして、他の記録媒体にインクが付着して汚れるのを防止するために用いられるものであり、例えば、メタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等の低級アルコール類等が用いられる。

【0070】

(安定剤)

安定剤は、水系媒体中において顔料の分散安定性が低下するのを防止するために用いられるものであり、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミドゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド、 β -カプロラクタム等の環状アミド化合物；スクシンイミド等のイミド化合物；ホルムアミド、ソルビット、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)ウレア等が用いられ、好ましくはトリエタノールアミンを用いるようにする。そして、このような安定剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～1質量%、好ましくは0.1～0.5質量%、より好ましくは0.2～0.5質量%の範囲になるようにする。

30

【0071】

(定着剤)

定着剤は、インクの記録媒体への定着性を向上させるものであり、例えば、水溶性のポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリアクリル類、ポリビニルアルコール類等が用いられる。そして、このような定着剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～15質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは4～8質量%の範囲になるようにする。

40

【実施例】

【0072】

実施例1

(ラテックスの製造例1)

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた反応器に、蒸留水2183g、ドデシル硫酸

50

ナトリウム 2.72 g を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 80 に昇温した後、これに 1 質量% 過硫酸カリウム水溶液 582 g を添加した。次に、下記組成のモノマー混合液 1 を 1.5 時間かけて添加した後、更に 2 時間保持し重合を完結させた。重合反応終了後、内容物を室温まで冷却し、乳白色の重合体一次微粒子分散液を得た。重合体の質量平均分子量は 58,000、Tg は 52、Tm は 108、マイクロトラック社製粒度分布計 UPA-150 で測定した平均粒径は 150 nm であった。

【0073】

〔モノマー混合液 1〕

スチレン	567 g	
アクリル酸ブチル	199 g	10
メタクリル酸	68 g	
n-オクチルメルカプタン	15 g	

(ラテックスの製造例 2)

核粒子の調製 (第 1 段階重合)

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml の反応釜にアニオン系界面活性剤 1 の 7.08 g をイオン交換水 3010 g に溶解させた界面活性剤溶液 (水系媒体) を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、反応釜内の温度を 80 に昇温させた。

【0074】

アニオン系界面活性剤 1 : $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$

この界面活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム : KPS) 9.2 g をイオン交換水 200 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 75 とした後、スチレン 70.1 g、アクリル酸ブチル 19.9 g、メタクリル酸 10.9 g、t-ドデシルメルカプタン 10.0 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 80 にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液) を調製した。このラテックスを「ラテックス A」とする。この樹脂微粒子の平均粒径は 60 nm であり、質量平均分子量は 15000 であった。

【0075】

中間層の形成 (第 2 段階重合)

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6 g、アクリル酸ブチル 30.0 g、メタクリル酸 6.2 g、t-ドデシルメルカプタン 5.6 g からなる単量体混合液に、結晶性物質として、WEP-5 (日本油脂) 98.0 g を添加し、80 に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0076】

一方、アニオン系界面活性剤 1 の 1.6 g をイオン交換水 2700 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 82 に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックスを固形分換算で 28 g 添加した後、図 1 で示されるような分散装置 (メディアレスディスク型分散機「SS-5」: エム・テック (株) 製) により、前記 WEP-5 の単量体溶液を 0.5 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。SS-5 の条件は流量 19.0 g/min、回転数 5000 rpm、プロセス圧 0.10 MPa、背圧 0.30 MPa であった。次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5.1 g をイオン交換水 240 ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750 ml とを添加し、この系を 82 にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の樹脂微粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス B」とする。

【0077】

外層の形成 (第 3 段階重合)

上記の様に得られたラテックスに、重合開始剤 (KPS) 7.4 g をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80 の温度条件下に、スチレン 300 g

、アクリル酸ブチル 95 g、メタクリル酸 15.3 g、t-ドデシルメルカプタン 10.0 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第三段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に WEP-5 が含有されている樹脂微粒子）の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス C」とする。このラテックス C を構成する樹脂微粒子は、20,000、80,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の平均粒径は 130 nm であった。

【0078】

（ラテックスの製造例 3）

第 2 段重合において結晶性物質 WEP-5 にかえてカーボンブラック Monarch 880（キャボット社製）98.0 g 含有させたこと以外はラテックス製造例 2 と同様にしてラテックスを得た。このラテックスを構成する樹脂微粒子は、18000、75000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の体積平均粒径は 125 nm であった。

10

【0079】

（ラテックスの製造例 4）

第 2 段重合において結晶性物質 WEP-5 に加えてカーボンブラック Monarch 880（キャボット社製）98.0 g 含有させたこと以外はラテックス製造例 2 と同様にしてラテックスを得た。このラテックスを構成する樹脂微粒子は、15000、76000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の体積平均粒径は 127 nm であった。

20

【0080】

（ラテックスの製造例 5）

図 1 で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）を用いたこと以外はラテックス製造例 2 と同様にしてラテックスを得た。このラテックスを構成する樹脂微粒子は、13000、74000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の体積平均粒径は 129 nm であった。

【0081】

（ラテックスの製造例 6）

図 1 で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）を用いたこと以外はラテックス製造例 3 と同様にしてラテックスを得た。このラテックスを構成する樹脂微粒子は、15000、81000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の体積平均粒径は 132 nm であった。

30

【0082】

（ラテックスの製造例 7）

図 1 で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）を用いたこと以外はラテックス製造例 4 と同様にしてラテックスを得た。このラテックスを構成する樹脂微粒子は、18000、80000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の体積平均粒径は 134 nm であった。

40

【0083】

（着色剤粒子分散液の製造例 1）

アニオン系界面活性剤 2 としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（エチレンオキサイドの付加数 3）147 g をイオン交換水 2793 ml に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「Monarch 880」（キャボット社製）420 g を徐々に添加し、次いで、図 1 で示される分散機（メディアレスディスク型分散機「SS-5」：エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色

50

剤粒子の分散液を調製した。SS-5の条件は流量18.0g/min、回転数3000rpm、プロセス圧0.10MPa、背圧0.10MPaであった。前記着色剤粒子をマイクロトラック社製粒度分布計UPA-150で測定した体積平均粒径は110nmであった。これを着色剤粒子分散液(1)とする。

【0084】

(着色剤粒子分散液の製造例2)

図1で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クリアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)を用いたこと以外は着色剤粒子分散液の製造例1と同様にして着色剤粒子の分散液を調製した。前記着色剤粒子をマイクロトラック社製粒度分布計UPA-150で測定した体積平均粒径は120nmであった。これを着色剤粒子分散液(2)とする。

10

【0085】

(ワックス分散液の製造例1)

蒸留水680g、ペンタエリスリトールエステル(ユニスターH476 日本油脂社製)180g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC、第一工業製薬)17gを混合し、メディアレスディスク型分散機「SS-5」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、ワックス微粒子分散液を調製した。ワックス微粒子の粒径を前記着色剤粒子をマイクロトラック社製粒度分布計UPA-150で測定した体積平均粒径は130nmであった。これをワックス粒子分散液(1)とする。

【0086】

(ワックス分散液の製造例2)

図1で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クリアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)を用いたこと以外はワックス分散液の製造例1と同様にしてワックス微粒子分散液を調製した。ワックス微粒子の粒径を前記着色剤粒子をマイクロトラック社製粒度分布計UPA-150で測定した体積平均粒径は140nmであった。これをワックス微粒子分散液(2)とする。

20

【0087】

トナー粒子1(本発明)

製造例1のラテックス420.7g(固形分換算)と、イオン交換水900gと、着色剤分散液(1)269g、ワックス分散液(1)68gを温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。容器内の温度を30に調節した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8~10.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30にて10分間かけて添加した。3分間放置した後84まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が4.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。その後、熟成処理として液温度98にて2時間にわたり加熱攪拌することにより、粒子の融着を継続させた。その後、30まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、45のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、40の温風で乾燥することにより、トナー粒子1を得た。

30

40

【0088】

トナー粒子2(本発明)

ラテックスとして製造例2のラテックスを使用し、ワックス分散液1を使用しないこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子2を得た。

【0089】

トナー粒子3(本発明)

ラテックスとして製造例3のラテックスを使用し、着色剤分散液1を使用しないこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子3を得た。

50

【0090】

トナー粒子4（本発明）

ラテックスとして製造例4のラテックスを使用し、着色剤分散液1およびワックス分散液1を使用しないこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子4を得た。

【0091】

トナー粒子5（本発明）

ワックス分散液1のかわりにワックス分散液2を使用した以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子5を得た。

【0092】

トナー粒子6（本発明）

着色剤分散液1のかわりに着色剤分散液2を使用したこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子6を得た。

【0093】

トナー粒子7（本発明）

ラテックスとして製造例2のラテックスを使用し、着色剤分散液1のかわりに着色剤分散液2を使用し、ワックス分散液1を使用しないこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子7を得た。

【0094】

トナー粒子8（本発明）

ラテックスとして製造例3のラテックスを使用し、ワックス分散液1のかわりにワックス分散液2を使用し、着色剤分散液1を使用しないこと以外はトナー粒子1と同様にしてトナー粒子8を得た。

【0095】

トナー粒子11（比較）

着色剤分散液1のかわりに着色剤分散液2を、ワックス分散液1のかわりにワックス分散液2を使用したこと以外は、トナー粒子1と同様にしてトナー粒子11を得た。

【0096】

トナー粒子12（比較）

ラテックスとして製造例5のラテックスを使用し、着色剤分散液1のかわりに着色剤分散液2を使用し、ワックス分散液1を使用しないこと以外は、トナー粒子1と同様にしてトナー粒子12を得た。

【0097】

トナー粒子13（比較）

ラテックスとして製造例6のラテックスを使用し、着色剤分散液1を使用せず、ワックス分散液1のかわりにワックス分散液2を使用したこと以外は、トナー粒子1と同様にしてトナー粒子13を得た。

【0098】

トナー粒子14（比較）

ラテックスとして製造例7のラテックスを使用し、着色剤分散液1およびワックス分散液1を使用しないこと以外は、トナー粒子1と同様にしてトナー粒子14を得た。

【0099】

トナー粒子15（比較）

粉碎トナーの製造

（樹脂の製造）

スチレン150g、トルエン150gをオートクレーブに仕込み、攪拌下に温度を5に保ちながら、BF₃-フェノール錯体1.5gを少量ずつ約10分間で添加した。その後、さらに3時間攪拌を続行した。さらに5%水酸化ナトリウム水溶液50mlを加えて30分間激しく攪拌して触媒を分解した後、水層を分離し、さらに重合油を水性になるまで水洗した後、未反応成分およびトルエンを留去し、残渣としてポリスチレンを得た。分子量は1500であった。

10

20

30

40

50

【0100】

(トナー粒子の製造)

上記樹脂100g、カーボンブラック(Monarch 880 Cabot社製)10g、荷電制御剤(サリチル酸亜鉛錯体：E-84：オリエント化学工業社製)2gをヘンシェルミキサーで混合した後、混合物を2軸押出混練機で混練した。得られた混練物をフェザーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、さらに気流分級機により分級して平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ のトナー粒子15を得た。

【0101】

(後処理)

得られたトナー粒子1~8及び11~15のそれぞれ100質量部に対して、疎水性シリカ(H-2000；クラリアント社製)0.5質量部と、酸化チタン(STT30A：チタン工業社製)1.0質量部、チタン酸ストロンチウム(体積平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速 40m/sec 、60秒間)混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、トナーNo.1~8及びNo.11~15を得た。

【0102】

(キャリアの製造)

攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量 500ml のフラスコにメチルエチルケトン 100 質量部仕込んだ。別に窒素雰囲気下 80°C でメチルメタクリレート 36.7 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5.1 部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 58.2 部および1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を1部とともに、メチルエチルケトン 100 部に溶解させて得られた溶液を2時間に渡り反応容器中に滴下し、5時間熟成させた。

【0103】

得られた樹脂溶液に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(IPDI/TPM系：NCO%=6.1%)を樹脂のOHと架橋剤のNCOのモル比率が1:1になるようにし、メチルエチルケトンで希釈して固形比3質量%であるコート樹脂溶液を調製した。

【0104】

コア材として焼成フェライト粉(平均粒径 $30\mu\text{m}$)を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5質量%となるようにスピラコーター(岡田精工社製)により、塗布、乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて 160°C で1時間放置して焼成した。こうして得られたキャリアの平均粒径は $31\mu\text{m}$ 、電気抵抗は約 $3 \times 10^{10}\text{cm}$ であった。

【0105】

(トナー特性評価方法)

以下の方法で、得られたトナーNo.1~8(本発明)及びNo.11~15(比較)の特性を評価し、結果を表1に示す。

【0106】

帯電量

得られたトナーNo.1~8及びNo.11~15とキャリアを、それぞれトナー混合比7質量%で調合し、帯電量をブローオフ法により測定した。帯電量の低下は画素再現性の低下やトナー飛散による機内汚染の要因になる。

：帯電量の絶対値が $40\mu\text{C/g}$ 以上である：帯電量の絶対値が $30\sim 39\mu\text{C/g}$ である×：帯電量の絶対値が $30\mu\text{C/g}$ 未満である。

【0107】

帯電環境安定性(耐環境安定性)

低温低湿環境(10°C 、15%)で24時間保管した現像剤の帯電量と、高温高湿環境

(30、85%)で24時間保管した現像剤の帯電量との差で帯電環境安定性を評価した。

：差の絶対値が7 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以下であった

：差の絶対値が7 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上8 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であった

x：差の絶対値が8 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上であった。

【0108】

画像濃度

ミノルタ製複写機CF-3102を用いて、1.5 cm x 1.5 cmのベタ画像(付着量2.0 mg/cm²)をとり、その反射濃度をX-Rite社製光学濃度計で測定した。1.4以上あることが望ましい。

10

【0109】

中抜け評価

ミノルタ製複写機CF-3102を用いて、BW比5%の画像を1000枚印字した。その後、実験室環境(23、55%)および過酷な条件となる高温高湿環境(30、85%)でマシンを各々24時間保管した後、一辺が1 cmの正三角形を付着量が3.5 g/m²になるようにベタ画像で縦10 x 横10個(総100個)印字し、目視により下記基準により評価した。

【0110】

顔料の分散性が悪くなると中抜け性能が悪化する。特に評価環境が高温高湿下においては、トナー間の凝集力が強くなり、また、帯電量が低下する為、中抜け性能は悪化する。

20

【0111】

転写性(中抜け評価)

：画像上中抜けが発生しなかった

：画像上中抜けが若干発生しているが、画像欠損のレベルまでには到らず、実用上問題がなかった

x：画像上中抜けが多数発生しており、一部画像欠損も発生している為、実用上問題があった。

【0112】

高温オフセット性

オイル塗布機構をはずした(オイルレス)定着器に改造したフルカラー複写機(CF-900;ミノルタ社製)の定着システム速度を1/2にして、定着温度を130~200の範囲において5刻みで変化させながらハーフトーン画像をとり、オフセットの状態を目視で評価し、オフセットが発生する温度を評価した。

30

このオフセット発生温度が

：160 以上のもの

：155 以上160 未満のもの(実用上問題ない)

x：155 未満のもの(実用上問題あり)。

【0113】

(トナー及び樹脂粒子の物性測定方法)

樹脂粒子および顔料粒子の体積平均粒径

マイクロトラック社製粒度分布計UPA-150を用いて測定。

40

【0114】

トナーの体積平均粒径および個数平均粒径

体積平均粒径および個数平均粒径は、コールターマルチサイザーII(コールタカウンタ社製)を用いて、アパチャーチューブ50 μm を用いて測定した。

【0115】

円形度

円形度は「相当円の周囲長/粒子投映像の周囲長」で表される。平均円形度はフロー式粒子像解析装置(FPIA-2000;シスメックス社製)を用いて水分散系で測定した。

50

【 0 1 1 6 】

顔料分散性（顔料分散粒径）

トナー粒子中における顔料の分散粒径は以下の方法により測定することができる。トナー粒子をマイクロームにより、スライスした後、TEM（透過型電子顕微鏡）にて100000倍の写真を撮影し、この写真画像をイメージアナライザー（ルーゼックス5000：日本レギュレータ社製）に取り込んで、粒子中における顔料の粒径分布を測定する。

【 0 1 1 7 】

分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（807-IT型：日本分光工業社製）を用いて測定した。カラム温度を40 に保ちながら、キャリア溶媒としてテトラヒドロフランを1 kg / cm²で流し、測定する試料30 mgをテトラヒドロフラン20 mlに溶解し、この溶液0.5 mgを上記のキャリア溶媒とともに装置内に導入して、ポリスチレン換算により求めた。

10

【 0 1 1 8 】

【表 1】

トナ No.	D50 (体積平均粒径) (μm)	Dpp (個数平均粒径) (μm)	D50/Dpp	平均 円形度	顔料分散粒径			画像 濃度	中抜け	帯電量	帯電環境 安定性	定性性	備考
					平均粒径 (μm)	0.1~0.5 μm (%)	0.8 μm < (%)						
1	4.5	4.0	1.13	0.961	0.31	75.0	4.0	1.50	○	○	○	○	本発明
2	4.6	4.1	1.12	0.963	0.29	77.0	5.0	1.48	○	○	○	○	本発明
3	4.4	3.9	1.13	0.959	0.36	73.0	4.0	1.51	○	○	○	○	本発明
4	4.5	4.0	1.13	0.960	0.33	67.0	8.0	1.47	○	○	○	○	本発明
5	4.4	3.9	1.13	0.958	0.35	70.0	6.0	1.49	○	△	△	△	本発明
6	4.4	3.9	1.13	0.962	0.45	62.0	9.0	1.43	△	△	△	○	本発明
7	4.6	4.1	1.12	0.961	0.49	60.0	10.0	1.42	△	△	△	○	本発明
8	4.5	3.9	1.15	0.960	0.32	69.0	5.0	1.48	○	△	△	△	本発明
11	4.5	4.0	1.13	0.960	0.90	4.0	69.0	1.30	×	×	×	×	比較
12	4.5	4.0	1.13	0.962	0.92	4.0	67.0	1.31	×	×	×	×	比較
13	4.7	4.2	1.12	0.961	0.96	3.0	68.0	1.32	×	×	×	×	比較
14	4.4	3.9	1.13	0.963	0.93	3.0	67.0	1.30	×	×	×	×	比較
15	8.0	6.6	1.22	0.940	0.97	2.9	69.2	1.29	×	×	×	×	比較

10

20

30

40

表 1 から、本発明の分散機を用いて製造したトナーはいずれも、顔料粒子が小径化し、粒度分布もシャープ化され、画像濃度が向上し、中抜けが防止され、帯電性、帯電性の耐環境安定性及び定着性が優れていることがわかる。

【 0 1 2 0 】

実施例 2

< 水性顔料インクジェットインクの製造 >

(着色剤粒子分散液の製造例 1)

アニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (エチレンオキサイドの付加数 3) 1 4 7 g をイオン交換水 2 3 7 3 m l に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、結着樹脂としてポリビニルアルコール J P - 0 5 (日本酢ビ・ポ 10
 パール株式会社製) 4 2 0 g 、カーボンブラック「 M o n a r c h 8 8 0 」 (キヤボット社製) 4 2 0 g を徐々に添加し、次いで、図 1 で示される分散機 (メディアレスディスク型分散機「 S S - 5 」 : エム・テック (株) 製) を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液を調製した。 S S - 5 の条件は流量 1 8 . 0 g / m i n 、回転数 3 0 0 0 r p m 、プロセス圧 0 . 1 0 M P a 、背圧 0 . 1 0 M P a であった。前記着色剤粒子をマイクロトラック社製粒度分布計 U P A - 1 5 0 で測定した体積平均粒径は 1 1 2 n m であった。これを着色剤粒子分散液 (1) とする。

【 0 1 2 1 】

(着色剤粒子分散液の製造例 2)

図 1 で示されるような分散機にかえて、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (C L E A R M I X) 」 (エム・テック (株) 製) を用いたこと以外は着色剤粒子分散液の製造例 1 と同様にして着色剤粒子の分散液を調製した。前記着色剤粒子をマイクロ 20
 トラック社製粒度分布計 U P A - 1 5 0 で測定した体積平均粒径は 1 2 2 n m であった。これを着色剤粒子分散液 (2) とする。

【 0 1 2 2 】

水性顔料インク N o . 1 の製造 (本発明)

着色剤分散液 1 4 0 g

グリセリン 2 0 g

イオン交換水 4 0 g

上記の組成の混合物を室温で 3 時間混合攪拌し、 0 . 6 5 ミクロンのメンブランフィルターで加圧濾過して、水性顔料インク N o . 1 (顔料濃度 5 質量 %) を調製した。 30

【 0 1 2 3 】

水性顔料インク N o . 2 の製造 (比較例)

着色剤分散液 1 を着色剤分散液 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料インク N o . 2 を調製した。

【 0 1 2 4 】

上記より得られた水性顔料インク N o . 1 及び 2 をインクジェットプリンターエプソン M J - 5 1 0 C のインクカートリッジに詰め替え、そのカートリッジを該プリンターに装着し、ミノルタ社製 E P ペーパーに縦 2 5 m m × 横 2 5 m m のベタ印字を行い、その印字状態を目視により観察することにより、インクの吐出安定性を評価し結果を表 2 に示す。 40

【 0 1 2 5 】

吐出安定性

: 画像にかすれなし。

: 画像かすれあり (実用上問題なし)

x : 印字できない箇所が多い (実用上問題あり)

【 0 1 2 6 】

【表 2】

インク No.	吐出安定性	備考
1	○	本発明
2	×	比較

【0127】

表 2 から、本発明の分散機を用いて製造した水性顔料インク No. 1 は吐出安定性に優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0128】

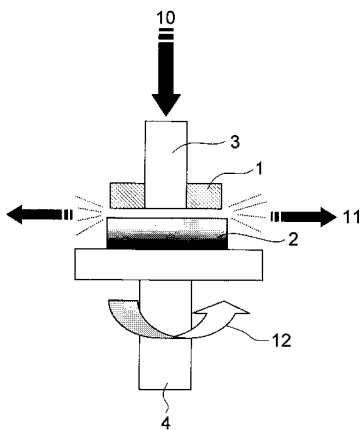
【図 1】本発明に係る分散機の断面図である。

【符号の説明】

【0129】

- 1 固定ディスク
- 2 回転ディスク
- 3 固定ディスクを支える軸
- 4 回転ディスクを支える回転軸

【図 1】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08	G 0 3 G 9/08	3 6 1
G 0 3 G 9/09	G 0 3 G 9/08	3 2 1
// C 0 9 C 1/56	G 0 3 G 9/08	3 8 4
	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
	C 0 9 C 1/56	

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 AB06 CA04 CA13 CA14 CB18
 2H086 BA53 BA55 BA59
 4J037 AA02 AA09 AA14 AA30 DD15 EE28 EE29 EE48 FF15 FF23
 4J039 AD01 AD03 AD06 AD08 AD10 BA04 BE01 BE07 DA02 EA15
 EA16 EA17 EA19 EA44 GA24