

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成20年12月11日 (2008.12.11)

【公開番号】特開2007-127680(P2007-127680A)

【公開日】平成19年5月24日 (2007.5.24)

【年通号数】公開・登録公報2007-019

【出願番号】特願2005-317953(P2005-317953)

【国際特許分類】

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

【 F I 】

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 7 1

【手続補正書】

【提出日】平成20年10月27日 (2008.10.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】重合トナー粒子及び重合トナーの製造方法

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる、静電荷像を現像するための重合トナー粒子及び重合トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

電子写真法に用いられるトナー粒子の製造方法として、重合性単量体を液滴状に分散させ、重合を行うことにより直接トナー粒子を得る重合トナー粒子の製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法では、重合性単量体、着色剤、離型剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤を均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物とした後、これを、分散安定剤を含有する水性媒体中に適当な攪拌機を用いて分散し、重合反応を行わせて、所望の粒径を有する重合トナー粒子の懸濁液を得る。重合トナー粒子の懸濁液を必要であれば酸又はアルカリで処理し、分散安定剤を取り除いた後に、固液分離工程で水性媒体を分離することによりトナー粒子を得る。

【 0 0 0 3 】

このような方法によって得られる重合トナー粒子は、球形もしくは球に近い形状で表面が均一であるため、流動性、転写性が良好で、多数回の連続現像を行っても良好な現像特性を示し、トナー粒子へのストレスが少なく、感光体へのフィルミングの発生が少ないという特徴を有している。また、前記方法は、粉碎工程が含まれないため、得られるトナー粒子の粒度分布がシャープなことから、分級工程を行ってもほとんど損失を生じないが、さらに生産性を高めるためには、分級による損失を最小限にする必要があり、よりシャープな粒度分布とすることが求められる。

【 0 0 0 4 】

懸濁重合法による重合トナーの製造法としては、重合性単量体組成物を水性媒体中に分散する造粒工程において、高剪断攪拌機を内部に設置した豎型攪拌槽を用いて回分式で行

うことが多い。しかし、この方法では剪断力を付与しつつ、液全体の循環を良好に保つ必要があるため、分散される液全てに等しい剪断力を及ぼすことが難しく、結果としてこれを重合して得られるトナー粒子の粒度分布が広がってしまう。

【 0 0 0 5 】

この問題を解決するための一つの方法として、攪拌機の吐出を増やして縦型攪拌槽内の液の循環状態をよくする目的で、高剪断攪拌機の所要動力を大きくすることもできる。しかしこの方法では特に縦型攪拌槽のスケールが大きい場合に、高剪断攪拌機の所要動力が著しく大きくなり、装置コストの面で不利となる。また液の循環をよくするために所要動力を大きくした結果、剪断力が過剰となって粒度分布を乱してしまうことも起こる。

【 0 0 0 6 】

上述のように高剪断攪拌機を設置した縦型攪拌槽を用いしないで造粒を行う方法としては、重合性単量体組成物を通常の攪拌槽中で水性媒体中に分散させた後、この分散液の一部を抜き出し、前記攪拌槽の外部に設けた高剪断攪拌機を通過させた後に前記攪拌槽に戻すことが行われている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、この方法では使用する高剪断攪拌機が一般的なインライン型の分散機であるため、分散液への剪断力の均一さが不十分であり、得られるトナー粒子の粒度のシャープさは満足できるものではない。

【 0 0 0 7 】

また、上述の方法では外部に設けた高剪断攪拌機に分散液を通過させるための循環配管が必要となるが、造粒工程が終了した後に高速剪断攪拌機および循環配管中に残存する分散液を完全に回収できない場合、製品としての収率が悪化するだけでなく、残存した分散液が原因となる汚れや付着物が製品に混入することによる製品性状への悪影響や、付着物の成長による配管の狭隘や閉塞など操業上の問題が生じる。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 5 6 5 2 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、重合性単量体組成物を水性媒体中に分散させる造粒工程を含む重合トナー粒子および重合トナーの製造方法において、粒度分布が極めてシャープ、かつ配管中の汚れや付着物等による製品性状への悪影響が発生しないトナー粒子及びトナーの新たな製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、以下の方法を見出した。

【 0 0 1 1 】

( 1 ) 少なくとも着色剤および重合性単量体を含む重合性単量体組成物を水性媒体中に分散させて造粒を行う造粒工程を、攪拌手段が設置された第 1 の容器と、高剪断力を有する攪拌手段が設置された第 2 の容器の間を循環流通させることによって行い、造粒工程終了後、循環流通を停止し、第 2 の容器、および第 1 の容器と第 2 の容器の間を循環流通させるために接続された配管の内部に存在する重合性単量体組成物の液滴を含む水性媒体を第 1 の容器に移送した後、重合性単量体組成物の液滴を重合することを特徴とする重合トナー粒子の製造方法。

【 0 0 1 2 】

( 2 ) 循環流通を停止した後に第 2 の容器、および第 1 の容器と第 2 の容器の間を循環流通させるために接続された配管の内部に存在する重合性単量体組成物の液滴を含む水性媒体を、気体または液体の圧力を用いて第 1 の容器に移送することを特徴とする ( 1 ) に記載の重合トナー粒子の製造方法。

【 0 0 1 3 】

( 3 ) 移送に用いる気体または液体の温度  $T$  ( ) が重合性単量体組成物の液滴を含む水性媒体より 8 0 低い温度を  $T_1$  ( )、水性媒体の沸点を  $T_2$  ( ) とした場合に  $T_1$

$T_1 < T_2$ であることを特徴とする(2)に記載の重合トナー粒子の製造方法。

【0014】

(4) 第2の容器、および第1の容器と第2の容器の間を循環流通させるために接続された配管を第1の容器内の気液界面より高い位置に設置し、循環流通を停止した後これらの内部に存在する重合性単量体組成物の液滴を含む水性媒体を重力により第1の容器に移送することを特徴とする(1)に記載の重合トナー粒子の製造方法。

【0015】

(5) 循環流通を停止した後第2の容器、および第1の容器と第2の容器の間を循環流通させるために接続された配管から、これらの内部に存在する重合性単量体組成物の液滴を含む水性媒体を第3の容器に抜き取った後、第3の容器を第1の容器内の気液界面より高い位置に移動し、その底部から第1の容器へとその内容物を移送することを特徴とする(1)に記載の重合トナー粒子の製造方法。

【0016】

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載の重合トナー粒子の製造方法で生成された重合トナー粒子に外添剤を外添してトナーを製造することを特徴とする重合トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、重合性単量体組成物を水性媒体中に分散させる造粒工程を含む重合トナー粒子および重合トナーの製造方法において、粒度分布が極めてシャープで、かつ付着物に由来するトナー性状への悪影響が起こらないようなトナー粒子及びトナーの新たな製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、重合性単量体組成物を機械的攪拌手段を用いて水性媒体中に分散させた後に、重合を行って重合トナー粒子を得る懸濁重合法に好適に用いることができる。

【0019】

本発明の製造方法に用いる装置の一例を図1に示す。重合性単量体組成物および水性媒体を図中符号1で表わされる第1の容器に投入し、攪拌することによって重合性単量体組成物の予備分散液を得る。この一部を符号5の抜き出しラインの途中に設置された符号2のポンプで抜き出し、符号3の第2の容器に導入する。第2の容器3には符号4で表わされる攪拌手段が設置してあり、予備分散液はここで造粒され重合性単量体組成物分散液となった後に、符号6の戻りラインを通じて第1の容器1に戻される。所定の時間造粒を行った後に、ポンプ2を停止し、符号7の第1の容器底バルブを閉じ、符号8の温水ラインバルブを開いて温水を導入して第2の容器3、抜き出しラインおよび戻りライン内に残留した重合性単量体組成物分散液を第1の容器1へ移送する。そのまま第1の容器1内で攪拌しながら重合工程を行うことにより重合トナー粒子を得る。

【0020】

次に本発明の製造方法に用いる装置の他の例を図2に示す。重合性単量体組成物および水性媒体を図中符号11で表わされる第1の容器に投入し、攪拌することによって重合性単量体組成物の予備分散液を得る。この一部を符号15の抜き出しラインの途中に設置された符号12のポンプで抜き出し、符号13の第2の容器に導入する。第2の容器13には符号14で表わされる攪拌手段が設置してあり、予備分散液はここで造粒され重合性単量体組成物分散液となった後に、符号16の戻りラインを通じて第1の容器11に戻される。第2の容器13、ポンプ12、抜き出しライン15および戻りライン16はいずれも第1の容器11内の液面よりも高い位置に設けられる。ポンプ12で抜き出しを開始する際には、符号17の加圧ラインから空気や窒素などを導入して第1の容器11内を加圧し、重合性単量体組成物をポンプ12の入口まで圧送してから行ってもよい。所定の時間造粒を行った後にポンプ12を停止すれば、抜き出しライン15および戻りライン16内に残留した重合性単量体組成物分散液は重力により第1の容器11内に移送され、そのまま

第 1 の容器 1 1 内で攪拌しながら重合工程を行うことにより重合トナー粒子を得る。

【 0 0 2 1 】

次に本発明の製造方法に用いる装置の他の例を図 3 に示す。重合性単量体組成物および水性媒体を図中符号 2 1 で表わされる第 1 の容器に投入し、攪拌することによって重合性単量体組成物の予備分散液を得る。この一部を符号 2 5 の抜き出しラインの途中に設置された符号 2 2 のポンプで抜き出し、符号 2 3 の第 2 の容器に導入する。第 2 の容器 2 3 には符号 2 4 で表わされる攪拌手段が設置してあり、予備分散液はここで造粒され重合性単量体組成物分散液となった後に、符号 2 6 の戻りラインを通じて第 1 の容器 2 1 に戻される。所定の時間造粒を行った後に、ポンプ 2 2 を停止し、符号 2 7 の残液抜き取りバルブを開き、第 1 の容器 2 1、抜き出しライン 2 5 および戻りライン 2 6 内に残留した重合性単量体組成物分散液を符号 2 8 の残液抜き取りタンクに抜き取る。ついで符号 3 1 の吊り上げ手段により残液抜き取りタンク 2 8 をその底部が第 1 の容器 2 1 より高い位置にくるまで吊り上げる。符号 2 9 の残液抜き取りタンク底バルブを開け、残液を符号 3 0 の残液戻し口から第 1 の容器 2 1 に移送し、そのまま第 1 の容器 2 1 内で攪拌しながら重合工程を行うことにより重合トナー粒子を得る。

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の製造方法として図 1 に示される装置を用いた例を詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

重合性単量体に少なくとも着色剤、必要であれば離型剤、荷電制御剤およびその他の添加物を混合 / 分散して重合性単量体組成物を調製する。

【 0 0 2 4 】

一方、懸濁安定剤を含む水性媒体を調製する。前述の重合性単量体組成物および水性媒体を符号 1 で表わされる第 1 の容器に投入して、攪拌することにより重合性単量体組成物の予備分散液を得る。ここで、重合性単量体組成物または水性媒体どちらか一方を第 1 の容器 1 内で調製してから、そこに他方を投入して予備分散工程を行うこともできる。造粒工程を行う前に予め重合性単量体組成物を水性媒体中に分散させておくと、造粒工程での高剪断力を有する攪拌手段の負荷を低減でき、より粒度をシャープ化できる。

【 0 0 2 5 】

次に第 1 の容器 1 内の重合性単量体組成物の予備分散液の一部を符号 5 の抜き出しラインの途中に設置された符号 2 で表わされるポンプで抜き出し、符号 3 の第 2 の容器に導入する。第 2 の容器 3 には符号 4 で表わされる高剪断力を有する攪拌手段が設置してあり、導入された予備分散液はここで造粒工程に供せられた後に、符号 6 の戻りラインを通じて第 1 の容器 1 に戻される。

【 0 0 2 6 】

第 1 の容器 1 内から液を抜き出すために使用するポンプ 2 は、ギアポンプやロータリーポンプなどの容積式、タービンポンプやボリュートポンプなどの遠心式など通常用いられる方式のうち脈動が少ないものを用いることができる。脈動が大きい方式では、圧力及び流量の変動により安定した造粒条件を保つことができない。

【 0 0 2 7 】

また、造粒工程中に循環配管中を流れる分散液の線速は  $0.1 \sim 2.5 \text{ m/s}$  の範囲であることが好ましい。線速が  $0.1 \text{ m/s}$  より小さいと所定の流量を出すために配管径を非常に大きくしなければならなくなり、また重合性単量体組成物の比重によっては流速不足による配管内での沈降が生じる可能性があり好ましくない。線速が  $2.5 \text{ m/s}$  より大きい場合には、配管内での乱流による過剰な剪断力が造粒性に悪影響を及ぼす可能性があり、また、配管の異常振動の原因となるためやはり好ましくない。

【 0 0 2 8 】

造粒工程に用いる高剪断力を有する攪拌手段 4 としては一般的なエッジドタービン翼やウルトラタラックス ( I K A 社製 )、T . K . ホモミクサー ( 特殊機化工業社製 )、クリアミックス ( エム・テクニク社製 ) 等の高速攪拌機を用いることができる。

【 0 0 2 9 】

前述の第 1 の容器 1 の内容積  $V_1$  および 第 2 の容器 3 の内容積  $V_2$  は、 $0.3 \leq V_2 / V_1 \leq 0.01$  の関係を満たすことが好ましい。 $V_2 / V_1$  が  $0.3$  より大きいと 第 2 の容器 3 およびそれに設置される攪拌手段 4 の所要動力を大きくせざるを得なくなり、装置コストおよび堅型攪拌槽で回分式で行う場合との差が不明確になるため好ましくない。また、 $V_2 / V_1$  が  $0.01$  より小さい場合には、第 2 の容器 3 内での分散液の滞留時間が不足し、粒度分布が十分にシャープにならなくなるためやはり好ましくない。

【0030】

また造粒工程時の 第 2 の容器 3 内の圧力は、ゲージ圧で  $0.01 \text{ MPa}$  以上に保たれていることが好ましい。第 2 の容器 3 内の圧力が  $0.01 \text{ MPa}$  より小さいと高剪断力を有する攪拌手段 4 で攪拌を行った際にキャビテーションが発生しやすくなる。キャビテーションが発生すると攪拌のエネルギーが分散液に伝わりにくくなり、粒度がシャープでなくなるため好ましくない。

【0031】

造粒工程を行っている間の 第 2 の容器 3 の内部は分散液で満たされており、気相部が存在しない状態となっていることが好ましい。気相部が存在すると自由液面ができるためここで攪拌エネルギーが散逸し、結果的に造粒性が低下する。

【0032】

前述の 第 1 の容器 1 の内容積  $V_1 \text{ (m}^3\text{)}$ 、造粒工程を行う時間  $T \text{ (s)}$  および 第 1 の容器 1 と 第 2 の容器 3 の間を循環流通する重合性単量体組成物の水性媒体分散液の流量  $F \text{ (m}^3/\text{s)}$  は  $F T / V_1 \geq 3$  の関係を満たすことが好ましい。 $F T / V_1$  が  $3$  より小さいと 第 2 の容器 3 を通過する分散液の平均の通過回数が不足し、十分な剪断力を受けられなくなるため粒度分布がシャープでなくなる。

【0033】

重合開始剤の添加が必要な場合には、予備分散工程の間、または造粒工程の間に行う。予備分散工程の間に添加する場合には 第 1 の容器 1 に重合開始剤を投入する。造粒工程の間に添加する場合には、第 1 の容器 1、第 2 の容器 3 および両者をつなぐ流路のうちのいずれにでも投入することができる。

【0034】

所定の時間造粒工程を行い、重合性単量体組成物が十分均一に分散されたらポンプ 2 による送液を停止する。符号 7 の 第 1 容器底バルブ を閉じ、符号 8 の温水ラインバルブを開けて温水を導入し、その圧力で配管および 第 2 容器 3 内に残留した重合性単量体組成物の分散液を 第 1 容器 1 に移送する。温水の流量はバックミキシングが起こらずプラグフローが達成できる適正量に調節される。バックミキシングが起こると重合性単量体組成物の分散液を完全に移送するために要する温水量が多くなり、該分散液の濃度が変化することにより、造粒性に悪影響を及ぼす。

【0035】

温水ラインから導入する温水の温度  $T \text{ ( )}$  は重合性単量体組成物を分散する水性媒体の沸点  $T_2 \text{ ( )}$  より低いことが好ましい。温水の温度が沸点  $T_2 \text{ ( )}$  以上だと導入した温水と残留した分散液が接する部分で沸騰が起こりプラグフローが乱される原因となる。また、高温は重合性単量体組成物の配管への付着を促進するため好ましくない。

【0036】

また、温水の温度  $T \text{ ( )}$  は前述の水性媒体の沸点  $T_2 \text{ ( )}$  より  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  低い温度  $T_1 \text{ ( )}$  より高いことが好ましい。温水の温度がこの温度以下だと、これと接する重合性単量体組成物の分散液の温度が下がりすぎ、組成物中の融点の高い成分が析出することによる造粒性への悪影響の可能性があるのでやはり好ましくない。

【0037】

上の操作を行った後、第 1 の容器 1 内で重合工程を行う。重合工程では重合性単量体組成物分散液を所定の温度に保ちながら攪拌を行うが、第 1 の容器 1 に用いられる攪拌翼は、重合性単量体組成物分散液を滞留させることなく流動させ、かつ槽内の温度を均一に保てるようなものならば、どのようなものを用いても良い。例えば、パドル翼、傾斜パドル

翼、三枚後退翼、プロペラ翼、ディスクタービン翼、ヘリカルリボン翼、アンカー翼、フルゾーン（神鋼パンテック社製）、ツインスター（神鋼パンテック社製）、マックスブレード（住友重機社製）、スーパーミックス（佐竹化学機械工業社製）、Hi-Fミキサー（綜研化学社製）等を用いることができるが、このうち第1の容器1をその中心軸を含む平面で切った断面積 $S_1$ （ $m^2$ ）と、該攪拌翼の前記第1の容器1の中心軸を含む平面への最大投影面積 $S_2$ （ $m^2$ ）が $0.08 \leq S_2/S_1$ の関係を満たすことが望ましい。 $S_2/S_1$ が $0.08$ より小さいと第1の容器1内に十分な循環状態をつくるためには攪拌翼を高速で回転させる必要があり、それによって過剰な剪断力が発生し、せっかくの良好な粒度分布を乱してしまうため好ましくない。また、 $S_2/S_1$ の上限値は1より小さい任意の値をとりうるが、いたずらに大きくしても攪拌に必要な動力が大きくなりすぎ、やはり好ましくないため一般には $0.3$ 程度に設定される。

#### 【0038】

また第1の容器1内の攪拌については過度な気泡の巻き込みについても考慮する必要がある。気泡の巻き込み量が過剰であると造粒工程を行う際に、ポンプ2の吐出が不安定になったり、そのまま気泡が第2の容器3まで到達した場合には攪拌手段4の動力がうまく伝達されなくなり、結果として造粒性が乱れる原因となる。

#### 【0039】

重合温度は $40$ 以上、一般的には $50 \sim 90$ で行われる。重合温度は終始一定でも良いが、所望の分子量分布を得る目的で重合工程後半に昇温しても良い。

#### 【0040】

上述の製造装置に用いられる装置を構成する各部材の材料としては、ステンレス、鋼、ガラス、FRP（繊維強化プラスチック）、セラミック等の通常使用されるものを用いることができる。また、これらの表面は、電解研磨、フッ素樹脂コーティング、ガラスライニング等の処理が施されていても良い。

#### 【0041】

未反応の重合性単量体や副生成物等の揮発性不純物を除去するために、重合工程終了後に一部水性媒体を蒸留工程により留去しても良い。蒸留工程は常圧もしくは減圧下で行うことができる。

#### 【0042】

重合体微粒子表面に付着した分散安定剤を除去する目的で、重合体微粒子分散液を酸又はアルカリで処理をすることもできる。この後、一般的な固液分離法により、重合体微粒子は液相と分離されるが、酸又はアルカリ及びそれに溶解した分散安定剤を完全に取り除くため、再度水を添加して重合体微粒子を洗浄する。この工程を何度か繰り返し、十分な洗浄が行われた後に、再び固液分離してトナー粒子を得る。得られたトナー粒子は、必要であれば公知の乾燥手段により乾燥される。

#### 【0043】

本発明の製造方法により得られるトナーは、上述した重合法により得られるトナー粒子のみ、又は必要に応じて他の添加剤をトナー粒子に外添して得られる一成分現像剤であっても良いし、上記トナー粒子とキャリアとを混合して二成分現像剤としたものであっても良い。

#### 【0044】

本発明に好適に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。前記ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

#### 【0045】

前記単官能性重合性単量体としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*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、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンの如き

スチレン誘導体類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体類；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル類；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の如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類等が挙げられる。

#### 【0046】

前記多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラ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、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0047】

本発明では、上記した単官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、又は上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせて、又は多官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用する。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独もしくは混合して、又はそれらとほかの単量体と混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性等の観点から好ましい。

#### 【0048】

本発明で用いられる着色剤としては、例えばカーボンブラック、鉄黒の他、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6の如き染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウ

ム塩、ブリリアントカーミン 3 B、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G の如き顔料が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

着色剤を選択する上で、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。特に染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので、使用の際に注意を要する。好ましくはこれらに表面改質、例えば重合阻害のない物質による疎水化処理、を施すことが好ましい。染料を表面処理する方法としては、予めこれら染料の存在下に重合性単量体を重合させる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。さらにカーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えばポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行っても良い。

【 0 0 5 0 】

本発明で用いられる離型剤としては、室温で固体状態のワックスが、トナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。

【 0 0 5 1 】

ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如きポリメチレンワックス、炭素数 15 ~ 100 個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステルあるいはモンタン系誘導体のワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられる。これらは低分子量成分が除去されており、示差走査熱量計によって得られる吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【 0 0 5 2 】

OHP に定着した画像の透光性を向上させるためには、特に直鎖状エステルワックスが好適に用いられる。

【 0 0 5 3 】

直鎖状エステルワックスは、重合性単量体 100 質量部に対して 1 ~ 40 質量部、より好ましくは 4 ~ 30 質量部含有されることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明により製造されるトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。荷電制御剤としては公知のものが利用できる。荷電制御剤は、トナー粒子に対して外添することが可能であるが、重合性単量体組成物中への分散等により、トナー粒子の内部に添加することも可能である。

【 0 0 5 5 】

例えばトナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ系染料金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。また、トナーを負荷電性に制御するものとしては、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、4 級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - アクリル - スルホン酸共重合体、非金属カルボン酸系化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の 4 級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデ



ン酸、リントングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類等があり、これらを単独で又は二種類以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0057】

これらの荷電制御剤は、重合性単量体100質量部に対して0.01~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部使用することが好ましい。

【0058】

前記重合性単量体を重合させるために、重合開始剤を用いることができる。本発明に用いることができる重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤がある。アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等が挙げられる。

【0059】

また、有機過酸化物系開始剤を用いることもできる。有機過酸化物系開始剤としてはベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ- -クミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0060】

また、酸化性物質と還元性物質を組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等)等の無機過酸化物、4価のセリウム塩等の酸化性金属塩等が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩(2価の鉄塩、1価の銅塩、3価のクロム塩等)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン、エチルアミン等の炭素数1~6程度のアミン)、ヒドロキシルアミン等のアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムヒドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1~6程度)、アスコルビン酸又はその塩、及び低級アルデヒド(炭素数1~6程度)等が挙げられる。

【0061】

前記重合開始剤は、10時間半減期温度を参考に選択され、単独又は混合して利用される。前記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体100質量部に対し0.5~20質量部が添加される。

【0062】

本発明では、例えば重合性単量体を重合させる場合に、各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、4,4'-ジビニルビフェニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性化合物が挙げられる。

【0063】

重合性単量体組成物を分散させる際の連続相である分散媒には、各種重合法に使用される公知のものを用いることができ、使用する重合性単量体や重合法等によって適宜選択され、特に限定されない。なお、懸濁重合においては、水性媒体が用いられる。水性媒体は

、水、又は水溶性有機溶剤や水溶性無機塩等の水溶性成分を含有する水を主成分とする媒体であり、重合性単量体組成物が液滴として分散するものであれば特に限定されない。

【0064】

重合性単量体組成物を水性媒体中に良好に分散させるための分散安定剤としては、無機化合物及び有機化合物のいずれも用いることができる。無機化合物としては、例えばリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、チタニア、ハイドロキシアパタイト等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～10.0質量部が使用されることが好ましい。

【0065】

前記分散安定剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、上記の無機化合物を用いる場合、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中攪拌下にて無機化合物を生成させることもできる。例えばリン酸三カルシウムの場合、十分な攪拌下にリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を投入混合することで懸濁重合法に好適な分散安定剤を得ることができる。

【0066】

懸濁重合のように水性媒体を用いる重合法の場合には、重合性単量体組成物に極性樹脂を添加することにより、離型剤の内包化の促進を図ることができる。水性媒体に懸濁した重合性単量体組成物中に極性樹脂が存在する場合、水に対する親和性の違いから、極性樹脂が水性媒体と重合性単量体組成物との界面付近に移行しやすいため、トナー粒子の表面に極性樹脂が偏在することになる。その結果トナー粒子はコア・シェル構造を有し、多量の離型剤を含有する場合でも離型剤の内包性が良好になる。

【0067】

また、シェルに用いる極性樹脂に、溶融温度の高いものを選択すれば、低温定着を目的としてバインダー樹脂をより低温で溶融するような設計とした場合でも、保存中にブロッキング等の弊害の発生を抑制することができる。

【0068】

このような極性樹脂としては、トナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、極性樹脂自身のもつ流動性が期待できることから、特に飽和又は不飽和のポリエステル系樹脂が好ましい。

【0069】

前記ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合したものを用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

【0070】

前記アルコール成分単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等のアルキレングリコール類及びポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0071】

本発明の製造方法では、トナーへの各種特性付与を目的として外添剤を使用することが

できる。外添剤は、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の平均粒径の1/10以下の粒径であることが好ましい。外添剤としては、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、窒化ケイ素等の窒化物、炭化ケイ素等の炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機金属塩、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、カーボンブラック、シリカ等が用いられる。

【0072】

これら外添剤は、トナー粒子100質量部に対し0.01～10質量部が用いられ、好ましくは0.05～5質量部が用いられる。外添剤は、単独で用いても、また複数併用しても良いが、疎水化処理を行ったものを用いることがより好ましい。

【0073】

さらに、本発明の製造方法は、磁性材料を含有する磁性トナーの製造方法にも適用できる。この場合、トナー粒子に含有される磁性材料は、着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0074】

これらの磁性材料は、平均粒径が2 $\mu$ m以下、好ましくは0.1～0.5 $\mu$ m程度のものが良い。上記磁性材料のトナー粒子中への含有量は、重合性単量体100質量部に対して約20～200質量部、特に好ましくは重合性単量体100質量部に対して40～150質量部が良い。

【0075】

また、上記磁性材料は、800kA/m印加時の磁気特性として、保磁力(H<sub>c</sub>)が1.6～24kA/mであり、飽和磁化(M<sub>s</sub>)が50～200Am<sup>2</sup>/kgであり、残留磁化(M<sub>r</sub>)が2～20Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましい。これらの磁気特性は、振動型磁力計、例えばVSM P-1-10(東英工業社製)を用いて、例えば25℃、外部磁場800kA/mの条件下において測定することができる。

【0076】

また、これらの磁性材料のトナー粒子中での分散性を向上させるために、磁性材料の表面を疎水化処理することも好ましい。疎水化処理には、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤類が用いられるが、中でもシランカップリング剤が好ましく用いられる。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0077】

本発明により製造されるトナーは、前述したように、一成分現像剤及び二成分現像剤のいずれにも使用できる。本発明で製造されるトナーは、その種類に応じた適当な方法で画像形成に用いられる。例えば一成分系現像剤として磁性材料をトナー粒子中に含有させた磁性トナーの場合には、この磁性トナーを用いる画像形成時には、現像スリーブ中に内蔵されたマグネットを利用して磁性トナーを搬送し、帯電する方法が用いられる。また、磁性材料を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、この非磁性トナーを用いる画像形成時には、例えばブレード及びファーブラシを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電し、スリーブ上にトナーを付着させることで搬送させる方法が用いられる。

【0078】

一方、本発明の製造方法により得られるトナーを、一般的に利用されている二成分現像剤として用いる場合には、トナーと共にキャリアを用い現像剤として使用する。本発明に使用されるキャリアとしては、特に限定されるものではないが、主として鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン及びクロム元素からなる単独又は複合のフェライトを含有する粒子が用いられる。

#### 【0079】

飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールできる点から、キャリアの形状も重要であり、例えば球状、扁平、不定形等の中からキャリアの形状を選択し、更にキャリアの表面の状態の微細構造、例えば表面凸凹性をもコントロールすることが好ましい。

#### 【0080】

前記キャリアとしては、一般的には、上記金属の化合物を焼成、造粒することによりキャリアコア粒子を生成し、これに樹脂をコーティングして得られる樹脂コーティングキャリアが用いられるが、キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、磁性材料と樹脂とを混練後、粉碎、分級して得られる低密度分散キャリアや、さらには直接金属化合物とモノマーとの混練物を水性媒体中にて懸濁重合させて真球状に分散して得られる重合キャリア等も、前記キャリアとして用いることが可能である。また、前記キャリアには、前記キャリアコア粒子を用いることが可能である。

#### 【0081】

これらキャリアの平均粒径は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

#### 【0082】

二成分現像剤を調製する場合のキャリアと本発明で製造されるトナーとの混合比率は、現像剤中のトナー濃度として2質量%～15質量%、好ましくは4質量%～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低く実用が困難であり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が増加し、画像の劣化及び現像剤の消費量増加が起こることがある。

#### 【実施例】

#### 【0083】

以下、本発明を実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。なお、実施例中においてトナーの粒度分布の測定には以下の方法を用いた。

#### 【0084】

##### (1) トナー粒子の体積平均粒径の測定

1質量%塩化ナトリウム水溶液100～150ml中に、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を0.5～50mg加え、この試料分散液を、超音波分散機で約1～3分間分散処理し、 $100 \mu\text{m}$ アパチャーを用いたコールターマルチサイザー（コールター社製）により、トナー粒子の個数基準および体積基準の粒度分布を測定した。またコールターマルチサイザーにより得られた個数平均径および個数標準偏差から下式により個数変動係数を求め、粒度分布のシャープさの指標とした。ここに個数変動係数は値が小さいほど粒度分布がシャープであることを示す。

$$\text{個数変動係数}(\%) = \text{個数標準偏差} \div \text{個数平均径} \times 100$$

#### 【0085】

##### (2) 画質評価

トナー粒子100質量部に対して、BET法で測定した比表面積が $300 \text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ微粉体を1.5質量部となるよう外添し、一成分系現像剤を得た。この現像剤を、キャノン製レーザープリンターLBP-2160を用いて、変動のない環境下において連続通紙による画出し耐久試験を行い、画像濃度の変動や画像のムラ等を目視にて評価した。

#### 【0086】

##### <実施例1>

図 1 に例示される構成の装置を用い、以下の手順によりトナー粒子を製造した。

【 0 0 8 7 】

( 着色剤の分散液の調製 )

スチレン	5 0 . 0 質量部
サリチル酸系化合物アルミニウム錯体 ( オリエント化学工業社製 ポントロン E - 8 8 )	0 . 9 5 質量部
カーボンブラック	1 0 . 0 質量部

上記の成分を、温度調節可能な攪拌槽に仕込み、攪拌を行って十分均一になじませた後に、SCミル ( 三井鉱山社製 ) を途中に組み込んだ循環ライン中をポンプを用いて 9 0 分間循環させることによって着色剤の分散液を調製した。SCミルには直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用い、SCミルにおけるローター周速を 1 0 . 0 m / s とした。

【 0 0 8 8 】

( 重合性単量体組成物の調製 )

スチレン	3 3 . 0 質量部
着色剤の分散液	6 0 . 9 5 質量部
n - ブチルアクリレート	1 7 . 0 質量部
テレフタル酸 - プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 重合体 ( 平均分子量 : 7 5 0 0 、酸価 : 1 0 m g K O H / g )	5 . 0 質量部
ベヘン酸ベヘニル ( 融点 : 7 3 )	1 3 . 7 5 質量部

上記の成分のうちベヘン酸ベヘニル以外を、温度調節が可能な攪拌槽に投入し、常温下で攪拌混合した後、これを 6 0 まで昇温してからベヘン酸ベヘニルを前記攪拌槽に投入し、さらに攪拌を継続して重合性単量体組成物を得た。

【 0 0 8 9 】

( 水性媒体の調製 )

水	9 7 . 8 質量部
リン酸三ナトリウム	1 . 4 質量部

上記の成分をフルゾーン翼 ( 神鋼パンテック社製 ) を備えた温度調節可能な攪拌槽 ( 第 1 の容器 ) に投入し、6 0 まで昇温した後、低速でリン酸三ナトリウムが完全に溶解するまで攪拌した。次に塩化カルシウム 0 . 8 質量部を添加して、回転数 1 7 0 回転 / 分で 3 0 分間攪拌を行い、ハイドロキシアパタイトの微粒子の水懸濁液である水性媒体を得た。

【 0 0 9 0 】

( 重合開始剤溶液の調製 )

重合性単量体組成物 1 0 0 質量部に対して 2 . 3 質量部の 2 , 2 ' - アゾビス - ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) と 9 . 2 質量部のスチレンとを攪拌混合し、重合開始剤溶液を調製した。

【 0 0 9 1 】

( 予備分散工程 )

前述の 第 1 の容器 内の水性媒体を 6 0 に保ち、この中に同じく 6 0 の重合性単量体組成物を水性媒体と重合性単量体組成物の質量比が 2 : 1 となるように投入し、フルゾーン翼で攪拌して重合性単量体組成物の予備分散液を調製した。ついで重合開始剤溶液を重合性単量体組成物に対して質量比で 0 . 1 1 5 となるように投入し、さらに追加で攪拌を行った。

【 0 0 9 2 】

( 造粒工程 )

第 1 の容器 内の重合性単量体組成物の予備分散液の一部を、第 1 の容器 底部に開口した抜き出しラインよりポンプを使って抜き出し、クレアミックス 7 . 5 S ( エム・テクニク社製 ) を備えた 第 2 の容器 に 0 . 0 0 1 m<sup>3</sup> / s の流量で導入した。第 2 の容器 に導入された予備分散液は 7 0 0 0 r p m で回転するクレアミックスにより造粒された後、戻りラインを通して 第 1 の容器 に戻る。このような循環流通を 4 5 0 秒間行うことによって、

重合性単量体組成物分散液を得た。

【0093】

(残液の移送)

造粒工程を終了し、ポンプを停止した後、第1の容器底バルブを閉じ、温水ラインのバルブを開けて60の温水を5 L / minの流量で抜き出しラインに導入した。2分間温水の導入を行うことによって、抜き出しライン、第2の容器、戻りライン中に残った重合性単量体組成物は、ほぼ全て第1の容器に移送された。

【0094】

(重合工程)

上述の重合性単量体組成物分散液を、そのまま第1の容器内でフルゾーン翼で攪拌を行いながら、液温を60に保ち5時間重合を行った後、液温を80に升温し、さらに4時間重合工程を継続して重合体微粒子分散液を得た。

【0095】

(重合体微粒子分散液の繰り返し製造)

得られた重合体微粒子分散液を第1の容器から排出した後、第1の容器内を軽く水洗浄した後に、ここまでの工程を全く同様に合計10回繰り返して重合体微粒子分散液の製造を行った。

【0096】

(洗浄/固液分離/乾燥工程)

繰り返し製造の10回目に得られた重合体微粒子分散液に塩酸を添加して攪拌し、重合体微粒子を覆ったハイドロキシアパタイトを溶解した後に、加圧ろ過器、フィルタプレス、ベルトフィルター等の公知のろ過器で固液分離し、重合体微粒子を得た。これを水中に投入して攪拌し、再び分散液とした後に、前述のろ過器で固液分離した。重合体微粒子の水への再分散と固液分離とを、ハイドロキシアパタイトが十分に除去されるまで繰り返し行った後に、最終的に固液分離した重合体微粒子を、流動層乾燥機や気流式乾燥機等の公知の乾燥手段によって十分に乾燥してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は6.8  $\mu\text{m}$ で、個数変動係数は25.3%と極めてシャープな粒度分布であり、ほとんど分級工程が不要なほどであった。また顕微鏡観察では異形粒子等は全く観察されなかった。

【0097】

(トナーの画質評価)

得られたトナー粒子に前記疎水性シリカ微粉体を外添してトナー(一成分現像剤)とし、このトナーを用いて、連続20000枚の画出しを行って画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはなく、鮮明な画像が安定して得られた。

【0098】

<参考例1>

造粒工程終了後に残液の輸送を行わなかった他は実施例1と全く同様にしてトナー粒子の製造を行った。得られたトナー粒子の体積平均粒径は6.9  $\mu\text{m}$ であり、個数変動係数は26.1%と実施例1と比較して若干ブロードな粒度分布であった。また顕微鏡観察では装置内の付着物に由来すると思われる異形粒子等が少量観察された。このトナー粒子に実施例1と同様に外添し、画質評価を行ったところ、評価終盤になって白い筋や濃度ムラの発生が多少見られた。

【0099】

<実施例2>

実施例1で残液の移送を行う際に使用する温水の代わりに120の過熱水蒸気を使用した他は実施例1と全く同様にしてトナー粒子の製造を行った。得られたトナー粒子の体積平均粒径は7.0  $\mu\text{m}$ であり、個数変動係数は25.8%と実施例1と比較して若干ブロードな粒度分布であった。また顕微鏡観察では装置内の付着物に由来すると思われる異形粒子等がわずかに観察された。このトナー粒子に実施例1と同様に外添し、画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはなく、鮮明な画像が安定

して得られた。

【0100】

<実施例3>

実施例1で残液の移送を行う際に温水の代わりに5の水を使用した他は実施例1と全く同様にしてトナー粒子の製造を行った。得られたトナー粒子の体積平均粒径は $7.2\mu\text{m}$ であり、個数変動係数は $25.7\%$ と実施例1と比較して若干ブロードな粒度分布であった。また顕微鏡観察では装置内の付着物に由来すると思われる異形粒子等がわずかに観察された。このトナー粒子に実施例1と同様に外添し、画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはなく、鮮明な画像が安定して得られた。

【0101】

<実施例4>

図2に例示される構成の装置を用いた他は、実施例1と同様の手順で予備分散までの工程を行った。ついで加圧ラインから窒素を導入し、第1の容器内の圧力を $0.19\text{MPa}$ とし重合性単量体組成物の予備分散液の一部を抜き出しラインを通じてポンプに達するまで圧送した。ポンプを起動し、重合性単量体組成物の予備分散液をクレアミックス7.5S（エム・テクニク社製）を備えた第2の容器に $0.001\text{m}^3/\text{s}$ の流量で導入した。第2の容器に導入された予備分散液は $7000\text{rpm}$ で回転するクレアミックスにより造粒された後、戻りラインを通して第1の容器に戻る。このような循環流通を450秒間行うことによって、重合性単量体組成物分散液を得た。重合工程以降を再び実施例1と同様に行い、10回の繰り返し製造を行った。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $6.7\mu\text{m}$ で、個数変動係数は $25.3\%$ と極めてシャープな粒度分布であり、ほとんど分級工程が不要なほどであった。また顕微鏡観察では異形粒子等は全く観察されなかった。このトナー粒子に実施例1と同様に外添し、画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはなく、鮮明な画像が安定して得られた。

【0102】

<実施例5>

図3に例示される構成の装置を用いた他は、実施例1と同様の手順で造粒までの工程を行った。ついで第1の容器底バルブを閉じ、残液抜き取りバルブを開け、抜き出しライン、第2の容器、戻りラインに残留した重合性単量体組成物の予備分散液を残液抜き取りタンクに抜き取った。次に残液抜き取りタンクを第1の容器より高く吊り上げ、残液抜き取りタンク底バルブを開けて、残液戻し口から第1の容器に残液を戻した。重合工程以降を再び実施例1と同様に行い、10回の繰り返し製造を行った。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $6.9\mu\text{m}$ で、個数変動係数は $25.6\%$ と極めてシャープな粒度分布であり、ほとんど分級工程が不要なほどであった。また顕微鏡観察では異形粒子等は全く観察されなかった。このトナー粒子に実施例1と同様に外添し、画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはなく、鮮明な画像が安定して得られた。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】本発明の重合トナー粒子の製造方法に用いる装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の重合トナー粒子の製造方法に用いる装置の他の一例を示す概略図である。

【図3】本発明の重合トナー粒子の製造方法に用いる装置の他の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0104】

- 1 第1の容器
- 2 ポンプ
- 3 第2の容器

- 4     攪拌手段
- 5     抜き出しライン
- 6     戻りライン
- 7     第 1 の容器底バルブ
- 8     温水ラインバルブ
- 1 1    第 1 の容器
- 1 2    ポンプ
- 1 3    第 2 の容器
- 1 4    攪拌手段
- 1 5    抜き出しライン
- 1 6    戻りライン
- 1 7    加圧ライン
- 2 1    第 1 の容器
- 2 2    ポンプ
- 2 3    第 2 の容器
- 2 4    攪拌手段
- 2 5    抜き出しライン
- 2 6    戻りライン
- 2 7    残液抜き取りバルブ
- 2 8    残液抜き取りタンク
- 2 9    残液抜き取りタンク底バルブ
- 3 0    残液戻し口
- 3 1    吊り上げ手段