(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3594736号
(P3594736)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03G 9/087	G03G	9/08	384
C08F 2/18	C08F	2/18	
G03G 9/09	G03G	9/08	321
	G03G	9/08	361

請求項の数 6　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平8-152747
(22)出願日　平成8年6月13日(1996.6.13)
(65)公開番号　特開平9-329920
(43)公開日　平成9年12月22日(1997.12.22)
審査請求日　平成14年3月13日(2002.3.13)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東　忠彦
(72)発明者　望月　博孝
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　吉川　雅夫
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

審査官　▲吉▼澤　英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子粒子の作製方法及びその方法を用いた電子写真用トナーの作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性媒体中で懸濁重合により電子写真用トナーを作製する方法において、重合開始前にゲル化させた水性媒体を形成し、該ゲル化した水性媒体中に存在する少なくとも着色剤を含有する重合性単量体液滴を重合することを特徴とする電子写真用トナーの作製方法。

【請求項２】

上記水性媒体のゲル化は加熱により行うことを特徴とする請求項１記載の電子写真用トナーの作製方法。

【請求項３】

上記水性媒体のゲル化は合成水溶性セルロースの水溶液を加熱することによって行うことを特徴とする請求項１記載の電子写真用トナーの作製方法。

【請求項４】

上記合成水溶性セルロースとしてヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いることを特徴とする請求項３記載の電子写真用トナーの作製方法。

【請求項５】

上記水性媒体のゲル化はゲル化物質を添加することによって行うことを特徴とする請求項１記載の電子写真用トナーの作製方法。

【請求項６】

上記ゲル化物質として合成ヘクトライトを用いることを特徴とする請求項５記載の電子写真用トナーの作製方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、懸濁重合法により得られる各種成型用又は電子写真用トナーとして用いられる高分子粒子の作製方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
懸濁重合法は、典型的には、水性媒体中でラジカル重合性単量体液滴を懸濁安定剤とともに、外部の機械的な剪断力で微細化し、生成した単量体液滴を開始剤により重合させ、固体粒子を生成させる方法である。この方法は、単量体液滴中に容易に単量体以外の他の成分を含有させることができ、高分子粒子の機能化に適した方法である。
【０００３】
一方、電子写真に用いられるトナーはバインダ樹脂中に着色剤、離型剤などのトナーとして必要とされる成分を分散した微粉体である。これらのトナーは通常には、バインダ樹脂中にトナーとして必要な成分を加熱混練した後、混練物を冷却固化して粉砕し適当な粒径の粉砕物を分級し捕集することにより製造される。
【０００４】
近年、画像の高品質化に伴いトナーに要求される項目も厳しくなり、従来よりも小さな粒径、具体的には８μｍ以下程度の粒径のトナーが求められている。この要求を上記粉砕方法で満足させようとすると、従来以上の粉砕エネルギーが必要となり、また、分級も困難になり、コストアップにつながる問題が生じてきた。更に、実用的なトナーとしては現像機中で均一な組成と、揃った帯電性が求められている。これには現像機中で、撹拌時の流動性が良好である必要があるが、トナーの粒径が小さくなると、流動性が悪くなり、所望のトナー濃度の均一性や揃った帯電性が得られなくなる問題が生じている。
【０００５】
そこで、これらの問題を解決するため、懸濁重合法によりトナーを作製する提案がなされている。懸濁重合法は、前述したように、トナーに必要な着色剤や電荷制御剤、離型剤をトナー粒子内に含有することができ、しかも球形の粒子が作製できるためコストアップや流動性の問題を克服できる方法と考えられている。
【０００６】
しかしながら懸濁重合法はもともと０．１～１ｍｍの粒子を作る方法であり、１０μｍ以下の粒子を作るには工夫が必要となる。その理由は、単量体の液滴径が小さくなると、エネルギー的に不安定な単量体液滴と水性媒体界面の面積が増大することにある。これにより、エネルギー低減のため自発的な液滴間の接触が起きる。これを低減するため、石鹸などのような界面活性剤や、ポリビニルアルコールのような両親媒性の添加剤が懸濁安定剤として用いられる。更に別な理由として、懸濁重合においては、重合途上において、重合液滴の粘度が上がり、液滴間での合一が生じ易くなることが知られている。液滴径が小さくなると、上述したように界面の面積の増大により、接触の確率が高まり、これにより大粒子が形成される。これを防ぐには、前述したよう両親媒性の添加剤や、$Ca_3(PO_4)_2$のような難水溶性の無機塩が懸濁安定剤として用いられる。
【０００７】
両親媒性の懸濁安定剤は単量体液滴の表面に付着して界面エネルギーを低下させ、所望の粒径を得ることができる。しかし、その使用は、生成した粒子の表面を親水性とするため、特に電子写真用トナーにおいては、帯電特性の環境依存性が著しく悪くなる。これはコピー画像の濃度の低下や地肌部へのトナーの付着（かぶり）を引き起こすことになる。また、さらに、両親媒性の懸濁安定剤の使用は重合途中に乳化重合が起こり、トナーとして必要な添加剤が入らない微少な高分子粒子が生成してしまう問題がある。また、難水溶性無機塩の添加は、それだけでは１０μｍ程度の微少単量体液滴の懸濁による作製は困難で、界面活性剤のような助剤の併用を必要としたり、生成単量体液滴よりも微少な難水溶性無機塩粒子を必要とする。従って、ある程度の表面親水性粒子の生成は避けられず、また

、難水溶性無機塩を取り除くため、重合粒子作製後、酸あるいは塩基の使用で溶解流出させるが、完全に除去するのは困難で、また、酸あるいは塩基の使用という工程上の問題や微細化難水溶性無機塩粒子の作製等の問題がある。

【０００８】

これらの問題に対し、界面活性剤の使用に関しては、特開昭６３－１３７２４４号公報では臨界ミセル濃度（ＣＭＣ）以下の濃度の界面活性剤の使用により乳化重合の発生を抑える提案が、特開平４－２８１４６４号公報では重合粒子形成後、簡単に洗浄可能な特定のコハク酸ジエステル塩を用いる方法が提案されている。また、高分子懸濁安定剤の使用に関しては、特開昭６０－２５４１５９号公報では水溶性蛋白質を用い、後に蛋白質分解酵素で分解する方法や特開昭６１－３４５５５号公報では水溶性セルロースを用い、後にセルロース分解酵素で処理する方法が提案されている。さらに、難水溶性無機塩の使用に関しては、１０μｍ程度の粒子作製に対して、特開昭６４－８６１６０号公報、特開平２－１４８０４６号公報では、一旦溶解させた$Ca_3(PO_4)_2$をＰＨ変化により微小粒子として析出させる方法が、また、特開昭６２－２０３１６６、６３－１９８０７２号公報には、単量体液滴中に難水溶性無機塩の荷電とは反対の極性を有する物質を含有させることで界面での分散安定性を増大させる方法が報告されている。

【０００９】

しかしながら、これらの方法で、表面の疎水性が高く、乳化重合の発生を抑え、１０μｍ程度以下の粒子を簡単に作製することは全ての点で満足することはできなかった。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上述した問題がなく、粒子表面の疎水性が高く、かつ、乳化重合の発生が抑えられ、しかも１０μｍ程度以下の高分子粒子を懸濁重合により簡単に作製できる方法を得ることである。さらに該粒子に着色剤等の電子写真用トナーとして必要な添加物を含有させることにより、環境安定性が高い電子写真用トナーを作製できる方法を得ることである。

【００１８】

（課題を解決するための手段）

第一に、水性媒体中で懸濁重合により電子写真用トナーを作製する方法において、重合開始前にゲル化させた水性媒体を形成し、該ゲル化した水性媒体中に存在する少なくとも着色剤を含有する重合性単量体液滴を重合することを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される。

【００２０】

第二に、上記第一に記載した電子写真用トナーを作製する方法において、上記水性媒体のゲル化は加熱により行うことを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される。

【００２１】

第三に、上記第一に記載した電子写真用トナーを作製する方法において、水性媒体のゲル化は合成水溶性セルロースの水溶液を加熱することによって行うことを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される。

【００２２】

第四に、上記第三に記載した電子写真用トナーを作製する方法において、合成水溶性セルロースとしてヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いることを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される。

【００２３】

第五に、上記第一に記載した電子写真用トナーを作製する方法において、水性媒体のゲル化はゲル化物質を添加することによって行うことを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される。

【００２４】

第六に、上記第五に記載した電子写真用トナーを作製する方法において、ゲル化物質として合成ヘクトライトを用いることを特徴とする電子写真用トナーの作製方法が提供される

。
【００２５】
【作用】
以上のように、本発明の高分子粒子の作製方法は、作製した単量体懸濁液滴を水性媒体よりなるゲルで固定し、重合することを特徴とする。また、本発明の電子写真用トナーの作製方法は少なくとも着色剤を含有する単量体懸濁液滴を水性媒体よりなるゲルで固定し、重合することを特徴とする。
【００２６】
水性媒体の中で行われる一般の懸濁重合で生じる重合粒子の合一は、重合性単量体の懸濁液滴が形成されてから、粒子間の衝突が起きても合一には至らない重合後期の間に起きると考えられる。従って、この間、懸濁液滴が孤立して安定に存在すれば合一は生じないと思われる。
【００２７】
また、懸濁重合中に発生する乳化重合は水性媒体中に僅かに溶解した単量体が、幾分重合され、これが両親媒性の懸濁安定剤の助けで乳化重合粒子を形成するまでに至ると考えられる。ここでは、単量体、及び重合体の媒体中での移動が必要である。
【００２８】
本発明によれば、単量体液滴はゲル媒体中で固定されているため、ゲル化していない水性媒体の中で行われる一般の懸濁重合と較べ、単量体液滴とゲル媒体の間での液滴間の衝突や物質移動は起こりにくい。従って、水性媒体の中で行われる一般の懸濁重合で問題となる合一や乳化重合の生成は、本発明では大幅に抑制される。
【００２９】
また、重合性単量体液滴を形成する過程で、懸濁安定剤に吸湿性の少ない物質を用いれば、表面の疎水性が高い高分子粒子を作製できる。さらに、本発明では、重合時の懸濁液滴の安定化を懸濁安定剤に保持させる必要がないため、懸濁安定剤は懸濁作製時に粒子を作製するのに必要な最小の量を添加するだけでよく、これにより表面の疎水性が高い高分子粒子が作製できる。
【００３０】
【発明の実施の形態】
本発明において、重合性単量体の懸濁液滴の形成は、水性媒体と重合性単量体液を混合した液に、ホモジナイザーやホモミキサーなどにより剪断力を与えることでなされ、水性媒体のゲル化は懸濁液滴を形成後なされる。懸濁液滴形成前にゲル化を生じせしめてしまうと、ゲル化した水性媒体中での微少な懸濁液滴形成が困難となるためである。
【００３１】
水性媒体のゲル化を生じさせる方法としては、水性媒体中に温度変化でゲル化する物質を含有させておき、温度を変えてゲル化させる方法、同じくｐＨ変化でゲル化する物質を含有させておき、ｐＨを変えてゲル化させる方法、同じくイオン濃度の変化でゲル化する物質を含有させておき、イオン濃度を変えてゲル化させる方法、また、ゲル化する物質を外部から添加しゲル化させる方法がとられる。特に好適なものは、温度変化の方法とゲル化物質の外部添加の方法である。
【００３２】
本発明では、水性媒体のゲル化は加熱によってなされる。重合性単量体液滴中に含有されている重合開始剤は、加熱によって開裂し、ラジカルを発生し重合が開始される。重合温度において水性媒体がゲル化状態にあるためには、水性媒体のゲル化が加熱によってなされることが有効な方法となる。
【００３３】
加熱によってゲル化させる方法として、寒天、カラギーナンのような多糖類、あるいはヒドロキシプロピルメチルセルロースのような合成水溶性セルロースの水溶液を用いる方法がある。特に好適なのはヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いるものである。これは、ゲル化温度が５０℃～６０℃付近にあり、その前の懸濁工程時にゲル化を起こさない

温度余裕度が高いこと、下温によってゾル化する可逆度が高いこと、これ自体を懸濁安定剤に用いることができ、しかも、生成した粒子の吸湿性が低いためである。

【００３４】

また、本発明では、水性媒体のゲル化はゲル化物質の添加によってなされる。ゲル化物質の添加で水性媒体は直ちにゲル化を生じ、水性媒体中に形成されている重合性単量体からなる懸濁液滴がゲル中で固定化される。その後、加熱などの方法で、重合性単量体中に含有されている重合開始剤によりラジカルを発生させ、重合性単量体を重合し固体化する。添加されるゲル化物質としては、カラギーナン、寒天、ペクチン、でんぷん、ガラクトマンナン等の多糖類、コラーゲン、アクチン、ミオシン、チューブリン、フィブリン、カゼイン等の蛋白質、アクリルアミドポリマー等、合成ヘクトライト等の無機化合物等が挙げられる。また、あらかじめ水性媒体中に存在するポリアクリル酸やポリメタクリル酸等にカルシウムイオン等の多価イオンを添加することによるゲル化方法を用いることができる。特に好適なものは合成ヘクトライトを用いるもので、迅速なゲル化がなされ、また、塩化ナトリウムのような塩の添加で容易にゾル化されるためである。

【００３５】

電子写真用トナーを用途として、少なくとも着色剤を含む重合性単量体を用いる場合も、本発明の作用や方法は同様であり、帯電の環境依存性が少ないトナーが作製できる。

【００３６】

このようにして重合された粒子は、上述したように水性媒体をゾル化後、濾過や遠心分離等の方法による回収と、水等の重合体を溶解させない媒体による洗浄を繰り返した後、乾燥され取り出される。ゾル化の方法としては、重合粒子を溶解させない水などの媒体の添加や、加熱や冷却、イオン添加等によりなされる。

【００３７】

本発明で使用できる重合性単量体としては、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－エチルスチレン等のスチレン系化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル等のアクリル酸エステル化合物、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル化合物、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジビニルベンゼン等の単量体が挙げられる。これら重合性単量体１００重量部に対し、水性媒体１００～３０００重量部が用いられる。

【００３８】

本発明で用いられる重合開始剤は、２，２’－アゾビス－イソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、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等のジアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物が用いられる。これらの重合開始剤の量は、所望の分子量を得るために適当な量が使用されるが、一般的には重合性単量体の０．１～１０重量％が添加される。

【００３９】

本発明で使用される着色剤としては公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、マグネタイト、ニグロシン、フタロシアニンブルー、キナクリドンマゼンタ、ローダミンＢ、ベンジジンイエロー等がある。電子写真用トナーとして用いる場合、これらの量は単量体１００重量部に対し、０．５～２５重量部が好適である。

【００４０】

本発明では、懸濁液滴作製用に、懸濁安定剤を使用することができる。用いられる安定剤としては、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウムの等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミン

アセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤、リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機塩が挙げられる。これらの安定剤を使用する場合は重合性単量体１００重量部に対し、０．０１～２０重量部使用することが好ましい。

【００４１】

また、本発明では、電子写真用トナーの荷電制御剤を含有させることができる。荷電制御剤としては、公知のものが用いられ、例えばニグロシン、アゾ金属錯体、ジアルキルサリチル酸の誘導体、４級アンモニウム塩化合物等が挙げられる。これらの使用量は、重合性単量体１００重量部に対し、０．１～２０重量部が適当である。

【００４２】

また、本発明では、電子写真用トナーの熱定着時の定着ローラに対する離型性向上用として、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンやワックス類を含有させることができる。これらの使用量は重合性単量体１００重量部に対し１～３０重量部が好適である。

【００４３】

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、以下で示す部はすべて重量基準である。

〔実施例１〕

モノマー（O）

スチレン	**３８部**
開始剤：ＡＤＶＮ（２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル））	**１部**

水系分散媒（W）

イオン交換水	**１５０部**
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製ラポナイト）	**６部**

【００４４】

上記モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、系中に０．１部のＮａＣｌを滴下してゲル化し、８時間、７５℃にてゲル化状態で重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、＃１５０メッシュに通して凝集物を取り除いた後に濾過し減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。

【００４５】

この粒子の吸水率を測定した。吸水率の測定は次の要領で行った。測定粒子を６０℃、８時間の真空乾燥を行った後、乾燥重量（Ｗｄｒｙ）を測定し、その後（２２℃、９０％ＲＨ）に調湿されたデシケータ内に２日間以上放置し放置後重量（Ｗｗｅｔ）を測定した。これらの測定値と次式数１から吸水率を求めた。

【００４６】

【数１】

$$\text{吸水率（\%）} = \frac{\mathrm{Wwet} - \mathrm{Wdry}}{\mathrm{Wdry}} \times １００$$

【００４７】
さらにコールターカウンタにより粒径分布測定を行った。また粒径分布のシャープ性を表す値としてＣＶ値を採用した。これは前述の測定により求めた標準偏差を平均粒径で割った値であり、この値が小さいものほど粒径分布がよりシャープであることを示す。これらの測定結果を表１に示す。
【００４８】
〔比較例１〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　６部
【００４９】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、８時間、７５℃のままゲル化せずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。
【００５０】
〔実施例２〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　５部
【００５１】
水系分散媒を良く撹拌し、充分に合成ヘクトライトを分散させ、この状態でゲル化していないことを確認した。その後モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、ＮａＣｌ（０．２部）を滴下して系中をゲル化させた。７５℃のまま撹拌せずに重合を８時間行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。
【００５２】
〔比較例２〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　５部
【００５３】
水系分散媒を良く撹拌し、充分に合成ヘクトライトを分散させ、この状態でＮａＣｌ（０．２部）を滴下して水系分散媒をゲル化させた。その後、モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。懸濁後、系中には液滴が生成しておらず、２層に分離していることが確認された。

【００５４】

〔実施例３〕

モノマー（Ｏ）

スチレン　３８部

開始剤：ＡＩＢＮ（２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル））　１部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水　１５０部

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学社製：メトローズ）　５部

【００５５】

水系分散媒を撹拌させ、充分にヒドロキシプロピルメチルセルロースを分散させた後、モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、室温でホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、８０℃まで加熱し、系中をゲル化させた。その後、７５℃でゲル状態のまま重合を８時間行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００５６】

〔実施例４〕

モノマー（Ｏ）

スチレン　３８部

開始剤：ＡＤＶＮ　１部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水　１５０部

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学社製：メトローズ）　５部

【００５７】

モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、７５℃の湯浴中で系中をゲル化させ、そのまま８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００５８】

〔実施例５〕

モノマー（Ｏ）

スチレン　３８部

開始剤：ＡＤＶＮ　１部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　５部

【００５９】
水系分散媒を撹拌させ、充分に合成ヘクトライトを分散させた後、モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、ゲル化剤として$CaCl_2$（０．０５部）を撹拌させながら添加し、系中をゲル化させた。さらに７５℃のまま撹拌させずに重合を８時間行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００６０】
〔実施例６〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＩＢＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学社製）　５部

【００６１】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間撹拌させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に７５℃の湯浴中で系中をゲル化させ、そのまま８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、１晩放置し、これをイオン交換水中に添加し、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過、減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００６２】
〔実施例７〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　６．５部

【００６３】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、系中に０．２部のＮａＣｌを滴下させてゲル化を行った。さらに７０℃、８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００６４】
〔比較例３〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　３８部
開始剤：ＡＩＢＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
ポリビニルアルコール　５．２部

【００６５】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、６０℃の湯浴中で８時間間撹拌させながら重合を行い、ゲル化工程を経ずに重合粒子の作製を行った。重合終了後、一晩放置し、自然沈降させ、これをイオン交換水にて再沈処理を行い、その後＃１５０メッシュに通して凝集物を取り除き、さらに遠心沈降（４０００ｒｐｍ、３０分間、３回）を行った。これを撹拌し減圧乾燥を行って粒径９μｍの目的の粒子を得た。以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表１に示す。

【００６６】

【表１】

【００６７】
表１から、実施例１と比較例１を対比すると水性媒体をゲル状態にすることにより、粒径分布がシャープな高分子粒子が作製できること、また、実施例２と比較例２から液滴生成後、水性媒体をゲル状態にすることにより、粒径分布がシャープな粒子が作製されるが、液滴生成前に水性媒体をゲル化しては液滴は生成できないこと、従って粒子を生成できないこと、さらに実施例３、４、５、６と比較例３から、これら実施例の作製法を用いて粒子を作製すれば、従来法より粒径分布がシャープで、しかも表面が疎水性の粒子を作製できることが分かる。

【００６８】
〔実施例８〕
モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
カーボンブラック（三菱化学社製：Ｍ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部
開始剤：ＡＤＶＮ	１部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）	６部

【００６９】
モノマーと水系分散媒を撹拌糟に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）を窒素置換を行った後に、系中に０．１部のＮａＣｌを滴下してゲル化し、８時間、７５℃にてゲル化状態で重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００７０】
以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。この結果も表２に示す。なお、キャリアはリコー製フルカラー複写機ＰＲＥＴＥＲ５５０で使用されているものを用いた。

【００７１】
〔比較例４〕
モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部
開始剤：ＡＤＶＮ	１部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　６部

【００７２】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）を窒素置換を行った後に、８時間、７５℃のままゲル化せずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００７３】
以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。この結果も表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００７４】
〔実施例９〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　２０部
ｎ－ブチルアクリレート　１７．８部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）　１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）　０．３部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０都
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　５部

【００７５】
水系分散媒を良く撹拌し、充分に合成ヘクトライトを分散させ、この状態でゲル化していないことを確認した。その後モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、ＮａＣｌ（０．２部）を滴下して系中をゲル化させた。７５℃のまま撹拌させずに重合を８時間行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００７６】
以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。結果を表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００７７】
〔比較例５〕
モノマー（Ｏ）
スチレン　２０部
ｎ－ブチルアクリレート　１７．８部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）　１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）　０．３部
開始剤：ＡＤＶＮ　１部
水系分散媒（Ｗ）
イオン交換水　１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）　５部

【００７８】
水系分散媒を良く撹拌し、充分に分散させ、この状態でＮａＣｌ（０．２部）を滴下して

水系分散媒をゲル化させた。その後モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により１００００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。懸濁後、系中には液滴が生成しておらず２層に分離していることが確認された。

【００７９】

〔実施例１０〕

モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
開始剤：ＡＩＢＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	５０部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業社製：メトローズ）	５部

【００８０】

水系分散媒を撹拌させ、充分にヒドロキシプロピルメチルセルロースを分散させた後、モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、室温でホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、８０℃まで加熱し、系中をゲル化させた。その後８時間、７５℃でゲル状態のまま重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により渡過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００８１】

以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒峯，ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。結果を表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００８２】

〔実施例１１〕

モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
開始剤：ＡＤＶＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１５０部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業社製：メトローズ）	５部

【００８３】

モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、７５℃の湯浴中で系中をゲル化させ、８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００８４】

以下、実施例１と同様の方法により吸水率・平均粒径，ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。結果を表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００８５】

〔実施例１２〕

モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
開始剤：ＡＤＶＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１５０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業工業社製：ラポナイト）	５部

【００８６】

水系分散媒を撹拌させ、充分に合成ヘクトライトを分散させた後に、モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、ゲル化剤としてＣａＣｌ$_2$（０．０５部）を添加し、系中をゲル化させた。その後８時間、７５℃のまま撹拌させずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００８７】

以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。結果を表２示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００８８】

〔実施例１３〕

モノマー（Ｏ）

スチレン	３８部
開始剤：ＡＩＢＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１５０部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学社製）	５部

【００８９】

モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間撹拌させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に７５℃の湯浴中で系中をゲル化させ、そのまま８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、１晩放置し、これをイオン交換水中に添加し、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過、減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。

【００９０】
以下実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに当該重合トナーの帯電量をブローオフ法により常温常圧下及び３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。測定結果を表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。
【００９１】
〔実施例１４〕
モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
開始剤：ＡＤＶＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：ＭＡ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１９０部
合成ヘクトライト（日本シリカ工業社製：ラポナイト）	６．５部

【００９２】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）の窒素置換を行った後に、系中に０．２部のＮａＣｌを滴下させてゲル化を行った。さらに７０℃にて、８時間撹拌させずに重合を行った。重合終了後、一晩放置し、これをイオン交換水中に添加して、再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。
【００９３】
以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。結果を表２示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。
【００９４】
〔比較例６〕
モノマー（Ｏ）

スチレン	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	１７．８部
開始剤：ＡＩＢＮ	１部
カーボンブラック（三菱化学社製：Ｍ－１００）	１部
帯電制御剤（オリエント化学工業社製：Ｅ－８４）	０．３部

水系分散媒（Ｗ）

イオン交換水	１５０部
ポリビニルアルコール	５．２部

【００９５】
モノマーと水系分散媒を撹拌槽に入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業社製）により９５００ｒｐｍで１０分間懸濁させた。この懸濁液（１５０ｇ）を６０℃の湯浴中で８時間撹拌させながら重合を行い、ゲル化工程を経ずに重合粒子の作製を行った。重合終了後、一晩放置して自然沈降させ、これをイオン交換水にて再沈処理を行った。その後、実施例１と同様の方法により濾過・減圧乾燥を行って目的のトナーを得た。
【００９６】
以下、実施例１と同様の方法により吸水率、平均粒径、ＣＶ値を測定した。測定結果を表２に示す。さらに、当該重合トナーの帯電量をブローオフ法によって、常温常湿下および３０℃、９０％ＲＨにて測定を行った。測定結果を表２に示す。なお、キャリアは実施例８で使用したものと同じものを用いた。

【００９７】
【表２】
【００９８】
表２から、実施例８と比較例４を対比すると水性媒体をゲル状態にすることにより、粒径分布がシャープな電子写真用トナーが作製できること、また、実施例９と比較例５から液滴生成後、水性媒体をゲル状態とすることにより、粒径分布がシャープな電子写真用トナーが得られるが、液滴生成前に水性媒体をゲル化しては液滴は生成できないこと、従ってトナーを生成できないこと、さらに実施例１０、１１、１２、１３、１４と比較例６から、これら実施例の作製法を用いて電子写真用トナーを作製すれば、従来法より粒径分布がシャープで、かつ帯電性が安定で環境依存性の小さい電子写真用トナーを作製できることが分かる。
【００９９】
【発明の効果】
以上のように上記第一ないし第七に記載した高分子粒子の作製方法によれば、懸濁重合で問題になる液滴間の合一や乳化重合の発生を抑えることかでき、しかも従来法より粒径分布がシャープで、表面が疎水性の高分子粒子が得られる。
【０１００】
また、上記第八ないし第十四に記載した電子写真用トナーの作製方法によれば、従来法より粒径分布がシャープで、しかも帯電性が良好で、環境依存性の小さい電子写真用トナーを得ることができる。
【表１】

	平均粒径（μm）	ＣＶ値	吸水率（％）
実施例１	９．５	０．４５	０．３３
実施例２	９．３	０．５５	０．３３
実施例３	９．８	０．４４	０．４５
実施例４	８．９	０．３４	０．４５
実施例５	１０．５	０．４４	０．３４
実施例６	９．１	０．３２	０．３３
実施例７	１０．２	０．３０	０．２８
比較例１	１３	１．２３	０．３４
比較例２	粒子生成せず		
比較例３	１０．２	０．８９	０．８９

【表２】

	平均粒径（μm）	ＣＶ値	吸水率（％）	帯電量（２２℃，６０％ＲＨ）（μＣ／ｇ）	帯電量（３０℃，９０％ＲＨ）（μＣ／ｇ）
実施例８	９．６	０．４６	０．３４	１８	１６
実施例９	９．４	０．５７	０．６７	１９	１７
実施例１０	９．７	０．４４	０．６４	１９	１７
実施例１１	９	０．３５	０．３５	２２	２０
実施例１２	１０．４	０．４３	０．６２	２１	１８
実施例１３	９．１	０．３４	０．３４	２２	２０
実施例１４	１０．２	０．３１	０．２７	２２	２０
比較例４	１３．１	１．２５	０．３５	１８	１７
比較例５	トナー生成できず				
比較例６	１１．２	０．８８	０．９	１６	６

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５４－０３７１８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２６８２０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03G 9/08
C08F 2/00-2/60