

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年3月8日(08.03.2018)



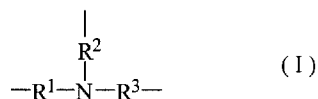
(10) 国際公開番号

WO 2018/043327 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03G 9/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030521
- (22) 国際出願日: 2017年8月25日(25.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-169892 2016年8月31日(31.08.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場  
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神吉 伸通(KAMIYOSHI, Nobumichi).  
山田 達也(YAMADA, Tatsuya). 山本  
泰輝(YAMAMOTO, Taiki). 加納 邦泰  
(KANO, Kunihiro).
- (74) 代理人: 細田 芳徳(HOSODA, Yoshinori);  
〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目  
7番31号 OMMビル5階 私書箱26号  
細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LIQUID DEVELOPER

(54) 発明の名称: 液体现像剤



(57) **Abstract:** A liquid developer that contains: toner particles containing a coloring agent and a binder resin that contains a polyester resin; a dispersant; and an insulating liquid. This liquid developer is configured such that: the dispersant contains a dispersant X which has an adsorptive group having a nitrogen-containing group represented by formula (I) (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, and each represents an alkylene group having 1 to 22 carbon atoms (inclusive), an alkenylene group having 2 to 22 carbon atoms (inclusive), an alkynylene group having 2 to 22 carbon atoms (inclusive) or an arylene group having 6 to 22 carbon atoms (inclusive)) and a dispersing group having a hydrocarbon group that has a number average molecular weight of 500 or more; the mass ratio of the adsorptive group to the dispersing group in the dispersant X, namely (adsorptive group)/(dispersing group) is from 1/99 to 42/58 (inclusive); and the proportion of the dispersing group having a hydrocarbon group that has a number average molecular weight of 500 or more in all dispersing groups in the dispersant X is 55% by mass or more. A liquid developer according to the present invention is suitable, for example, for use in development of latent images that are formed in electrophotographic methods, electrostatic recording methods, electrostatic printing methods and the like.

WO 2018/043327 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、並びに絶縁性液体を含有する液体现像剤であって、前記分散剤が、式(I): 【化1】 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一でも異なってもよく、炭素数1以上22以下のアルキレン基、炭素数2以上22以下のアルケニレン基、炭素数2以上22以下のアルキニレン基、又は炭素数6以上22以下のアリーレン基である) で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基を有する分散剤Xを含有し、前記分散剤Xにおいて、吸着基と分散基の質量比(吸着基/分散基)が1/99以上42/58以下であり、全ての分散基における数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基の割合が55質量%以上である、液体现像剤。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。

## 明 細 書

**発明の名称**：液体现像剤

### 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] 電子写真用現像剤としては、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、トナー成分が分散剤の存在下で絶縁性液体中に分散した液体现像剤が知られている。

[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、乾式現像剤と比べて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、少なくともトナー粒子、キャリア液、及び分散剤からなる液体现像剤であって、分散剤が、コハク酸イミド化合物と、フッ素含有シラン化合物とを含むことを特徴とする液体现像剤が開示されている。

[0005] 特許文献2には、顔料、及びポリエステル系樹脂等のポリエステル系樹脂を含むマーキング粒子を備えた液体トナー分散体であって、前記分散体は、無極性有機担体液体と、安定化基がグラフトされたアミン官能化ポリマーを含む固定基を備えたグラフトコポリマーを含む超分散剤とを含み、固定基は、マーキング粒子の表面に固定され、第1の安定化基及び第2の安定化基は、固定基にグラフトされ、第1の安定化基は脂肪酸化合物であり、第2の安定化基はポリオレフィンである、液体トナー分散体が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

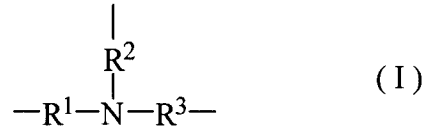
[0006] 特許文献1：特開2011-027845号公報

特許文献2：特開2015-135475号公報

### 発明の概要

[0007] 本発明は、ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、並びに絶縁性液体を含有する液体现像剤であって、前記分散剤が、式(I)：

[0008] [化1]



[0009] (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよく、炭素数1以上22以下のアルキレン基、炭素数2以上22以下のアルケニレン基、炭素数2以上22以下のアルキニレン基、又は炭素数6以上22以下のアリーレン基である)で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基を有する分散剤Xを含有し、前記分散剤Xにおいて、吸着基と分散基の質量比(吸着基/分散基)が1/99以上42/58以下であり、全ての分散基における数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基の割合が55質量%以上である、液体现像剤に関する。

### 発明の詳細な説明

[0010] 高分子量の分散剤はトナー粒子への吸着性が高いが、分散剤による粒子間の橋かけが起こるため、トナー粒子の分散性が低下する。

一方、低分子量の分散剤は分散性が良好であるが、トナー粒子への吸着性が低く、絶縁性液体中に遊離した分散剤の影響で帯電性が低下する。特に、結着樹脂がポリエステル系樹脂の場合は、極性基を多数含有するので極性が高く、帯電性の低下が顕著である。

従って、トナー粒子の分散安定性が高く、かつ帯電性の高い液体现像剤が求められている。

[0011] 本発明は、トナー粒子の分散安定性と帯電性に優れた液体现像剤に関する。

[0012] 本発明の液体现像剤は、トナー粒子の分散安定性と帯電性において優れた効果を奏する。

[0013] 液体現像剤の分散安定性及び帯電性を高めるためには、吸着性が高く、分散性の高い分散剤が望まれていた。

分散剤の吸着性を高めるためには、トナー粒子表面の吸着サイトであるカルボン酸と分散剤の吸着基が有する塩基性官能基との酸塩基相互作用を強くする必要がある。鋭意検討した結果、カルボン酸との相互作用が強い吸着基を有する分散剤として、2級アミン又は3級アミンが効果的であることが分かった。

また、吸着をより進行しやすくするためには、吸着前後の形態変化（エントロピー損失）を最小にすることが重要であり、鋭意検討した結果、吸着基に分岐構造を多数導入することが有効であることが分かった。

一方、分散性を高めるには、分散基と絶縁性液体の親和性を高めることが重要であり、鋭意検討した結果、絶縁性液体と類似の構造を有する長鎖の炭化水素基が有効であることが分かった。また、分散基同士の相互作用を低減することも重要であり、鋭意検討した結果、分散基が多分岐構造であることも有効であることが分かった。

そこで、本発明では、分散基として長鎖の炭化水素基を、吸着基として分岐構造を有する窒素含有基を有する分散剤により、トナー粒子の分散安定性と帯電性の両立を達成できることが判明した。

[0014] 本発明の液体現像剤は、トナー粒子、分散剤、及び絶縁性液体を含有する液体現像剤である。

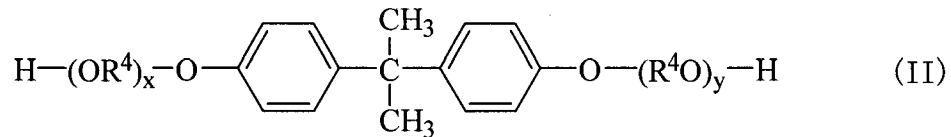
[0015] トナー粒子は、ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂と着色剤を含有する。ポリエステル系樹脂は、低温定着性に優れている一方で、カルボキシ基、水酸基、エステル基等の極性基を有するため、非極性溶媒中では分散し難い。しかしながら、本発明では、分散剤が吸着基として分岐構造を有する窒素含有基を有することにより、ポリエステル系樹脂を用いてもトナー粒子を安定に分散できる。

[0016] 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。

[0017] 本発明において、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。

[0018] 2価のアルコールとしては、例えば、炭素数2以上20以下、好ましくは炭素数2以上15以下の脂肪族ジオールや、式(II)：

[0019] [化2]



[0020] (式中、 $\text{R}^4\text{O}$ 及び $\text{OR}^4$ はオキシアルキレン基であり、 $\text{R}^4$ はエチレン及び／又はプロピレン基であり、 $x$ 及び $y$ はアルキレンオキサイ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のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。炭素数2以上20以下のジオールとして、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、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。

[0021] アルコール成分としては、トナーの粉碎性を向上させて小粒径のトナー粒子を得る観点、トナーの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、1,2-プロパンジオール又は式(II)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が好ましく、特に保存安定性の観点から、1,2-プロパンジオールがより好ましい。また、粉碎性の観点からは、式(II)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物がより好ましい。1,2-プロパンジオール又は式(II)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイ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。1,2-プロパンジオール及び式(II)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が併用されている場合は、両者の総含有量が、上記範囲内であることが好ましい。

[0022] 3価以上のアルコールとしては、炭素数3以上20以下、好ましくは炭素数3以上10以下の3価以上のアルコールが挙げられる。具体的には、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0023] 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、又は炭素数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。具体的には、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が挙げられる。

[0024] カルボン酸成分としては、トナーの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保存安定性を向上させる観点から、テレフタル酸又はフマル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。テレフタル酸の含有量又はテレフタル酸及びフマル酸の合計含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは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。

[0025] 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、より好ましくは炭素数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、又は炭素数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。

[0026] 3価以上のカルボン酸系化合物の含有量は、耐ホットオフセット性向上及びトナー粒子の粉碎性向上の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは2モル%以上、さらに好ましくは3モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。

[0027] 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。

[0028] 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、より好ましくは0.75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、より好ましくは1以下である。

[0029] 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、130℃以上250℃以下、好ましくは170℃以上240℃以下の温度で重縮合させて製造することができる。

[0030] エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(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ネート等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質量部以下である。重合禁止剤としては、*t*-ブチルカタコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、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質量部以下である。

[0031] 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。これらの中では、ウレタン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好ましい。

[0032] 複合樹脂としては、前記ポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂が好ましい。

[0033] スチレン系樹脂は、少なくとも、スチレン、又は $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体（以下、スチレンとスチレン誘導体をまとめて「スチレン化合物」という）を含む原料モノマーの付加重合体である。

[0034] スチレン化合物、好ましくはスチレンの含有量は、スチレン樹脂の原料モノマー中、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%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%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及び湿式粉碎性を向上させる観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは93質量%以下、さらに好ましくは90質量%以下である。

[0035] また、スチレン系樹脂は、原料モノマーとしてアルキル基の炭素数が7以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含んでも良い。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(

イソ)ステアシル等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。なお、本明細書において、「(イソ)」は、この基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸、メタクリル酸、又はその両者を示す。

[0036] スチレン系樹脂の原料モノマーとしての(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは7以上、より好ましくは8以上であり、そして、保存安定性の観点から、好ましくは12以下、より好ましくは10以下である。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数をいう。

[0037] スチレン樹脂の原料モノマーには、スチレン化合物及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の原料モノマー、例えば、エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が含まれていてもよい。

[0038] スチレン系樹脂の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキサイド等の重合開始剤、重合禁止剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で行うことができるが、温度条件としては、好ましくは110°C以上、より好ましくは140°C以上であり、そして、好ましくは200°C以下、より好ましくは170°C以下である。

[0039] 付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、スチレン系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下が好ましい。

- [0040] 本発明において、複合樹脂は、トナー粒子の分散安定性及び粉砕性の観点から、ポリエステル樹脂の原料モノマー及びスチレン系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを介してポリエステル樹脂とスチレン系樹脂が化学結合した樹脂が好ましい。
- [0041] 両反応性モノマーは、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及び／又はカルボキシ基、より好ましくはカルボキシ基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種がより好ましく、重縮合反応及び付加重合反応の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種がさらに好ましい。但し、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等のエチレン性不飽和結合を有する多価カルボン酸系化合物は、ポリエステル樹脂の原料モノマーとして機能する。この場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステル樹脂の原料モノマーである。
- [0042] また、両反応性モノマーは、アルキル基の炭素数が6以下であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の（メタ）アクリル酸エステルであってもよい。
- [0043] （メタ）アクリル酸エステルは、エステル交換に対する反応性の観点から、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。アルキル基は、水酸基等の置換基を有していてもよい。
- [0044] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸（イソ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸（イソ又はターシャリー）ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル等が挙げられる。なお、「（イソ又はターシャリー）」は、これらの基が存在している場

合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。

[0045] 本発明において、アクリル酸エステルは、好ましくはアルキル基の炭素数が2以上6以下であるアクリル酸アルキルエステル、より好ましくはアクリル酸ブチルであり、メタクリル酸エステルは、好ましくはアルキル基の炭素数が2以上6以下であるメタクリル酸アルキルエステル、より好ましくはメタクリル酸ブチルである。

[0046] 両反応性モノマーの使用量は、ポリエステル樹脂のアルコール成分の合計100モルに対して、スチレン系樹脂とポリエステル樹脂との分散性を高め、トナーの耐久性を向上させる観点から、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは30モル以下、より好ましくは20モル以下、さらに好ましくは10モル以下である。

また、両反応性モノマーの使用量は、スチレン系樹脂の原料モノマーの合計100質量部に対して、スチレン系樹脂とポリエステル樹脂との分散性を高め、トナーの耐久性を向上させる観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。ここで、スチレン系樹脂の原料モノマーの合計に重合開始剤は含める。

[0047] 両反応性モノマーを用いて得られる複合樹脂は、具体的には、以下の方法により製造することが好ましい。両反応性モノマーは、トナーの耐久性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、スチレン系樹脂の原料モノマーとともに付加重合反応に用いることが好ましい。

[0048] (i) ポリエステル樹脂の原料モノマーによる重縮合反応の工程(A)の後に、スチレン系樹脂の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)を行う方法

この方法では、重縮合反応に適した反応温度条件下で工程(A)を行い、反

応温度を低下させ、付加重合反応に適した温度条件下で工程(B)を行う。スチレン系樹脂の原料モノマー及び両反応性モノマーは、付加重合反応に適した温度で反応系内に添加することが好ましい。両反応性モノマーは付加重合反応すると共にポリエステル樹脂とも反応する。

工程(B)の後に、再度反応温度を上昇させ、必要に応じて架橋剤となる3価以上のポリエステル樹脂の原料モノマー等を反応系に添加し、工程(A)の重縮合反応や両反応性モノマーとの反応をさらに進めることができる。

[0049] (ii) スチレン系樹脂の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)の後に、ポリエステル樹脂の原料モノマーによる重縮合反応の工程(A)を行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(B)を行い、反応温度を上昇させ、重縮合反応に適した温度条件下で、工程(A)の重縮合反応を行う。両反応性モノマーは付加重合反応と共に重縮合反応にも関与する。

ポリエステル樹脂の原料モノマーは、付加重合反応時に反応系内に存在してもよく、重縮合反応に適した温度条件下で反応系内に添加してもよい。前者の場合は、重縮合反応に適した温度でエステル化触媒を添加することで重縮合反応の進行を調節できる。

[0050] (iii) ポリエステル樹脂の原料モノマーによる重縮合反応の工程(A)とスチレン系樹脂の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)とを、並行して進行する条件で反応を行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(A)と工程(B)とを並行して行い、反応温度を上昇させ、重縮合反応に適した温度条件下で、必要に応じて架橋剤となる3価以上のポリエステル樹脂の原料モノマーを重合系に添加し、工程(A)の重縮合反応をさらに行うことが好ましい。その際、重縮合反応に適した温度条件下では、ラジカル重合禁止剤を添加して重縮合反応だけを進めることもできる。両反応性モノマーは付加重合反応と共に重縮合反応にも関与する。

- [0051] 上記(i)の方法においては、重縮合反応を行う工程(A)の代わりに、予め重合した重縮合系樹脂を用いてもよい。上記(iii)の方法において、工程(A)と工程(B)を並行して進行する際には、ポリエステル樹脂の原料モノマーを含有した混合物中に、スチレン系樹脂の原料モノマーを含有した混合物を滴下して反応させることもできる。
- [0052] 上記(i)～(iii)の方法は、同一容器内で行うことが好ましい。
- [0053] 複合樹脂におけるスチレン系樹脂とポリエステル樹脂の質量比（スチレン系樹脂／ポリエステル樹脂）は、トナー粒子の粉砕性の観点から、好ましくは3/97以上、より好ましくは7/93以上、さらに好ましくは10/90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45/55以下、より好ましくは40/60以下、さらに好ましくは35/65以下、さらに好ましくは30/70以下、さらに好ましくは25/75以下である。なお、上記の計算において、ポリエステル樹脂の質量は、用いられるポリエステル樹脂の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量（計算値）を除いた量であり、両反応性モノマーの量は、ポリエステル樹脂の原料モノマー量に含める。また、スチレン系樹脂の量は、スチレン系樹脂の原料モノマーと重合開始剤の合計量である。
- [0054] 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70℃以上、より好ましくは75℃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160℃以下、より好ましくは130℃以下、さらに好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。
- [0055] 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80℃以下、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは60℃以下である。
- [0056] ポリエステル系樹脂の酸価は、液体现像剤の粘度を低減する観点、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から、好ま

しくは3mgKOH/g以上、より好ましくは5mgKOH/g以上、さらに好ましくは8mgKOH/g以上であり、そして、好ましくは60mgKOH/g以下、より好ましくは50mgKOH/g以下、さらに好ましくは40mgKOH/g以下、さらに好ましくは30mgKOH/g以下である。ポリエステル系樹脂の酸価は、カルボン酸成分とアルコール成分の当量比を変化させる、樹脂製造時の反応時間を変化させる、又は3価以上のカルボン酸系化合物の含有量を変化させる等の方法で調整することができる。

[0057] 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、例えば、ポリスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体等のスチレンもしくはスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体であるスチレン系樹脂、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、シリコーン系樹脂、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。

[0058] 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。

[0059] 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にできる観点、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25質量部以下である。

[0060] 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。

[0061] 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熔融混練し、得られた熔融混練物を粉碎、好ましくは湿式粉碎して得る方法、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、トナー原料を熔融混練した後に粉碎、好ましくは湿式粉碎する方法が好ましい。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 次いで、トナー原料の熔融混練は、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。本発明の製造方法においては、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。

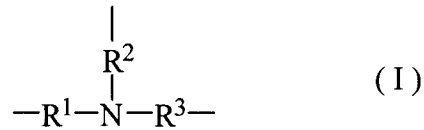
- [0065] オープンロール型混練機とは、溶融混練部が密閉されておらず開放されているものをいい、溶融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。本発明で使用するオープンロール型混練機は、ロールの軸方向に沿って設けられた複数の原料供給口と混練物排出口を備えており、生産効率の観点から、連続式オープンロール型混練機であることが好ましい。
- [0066] オープンロール型混練機は、少なくとも温度の異なる2本の混練用ロールを有していることが好ましい。
- [0067] トナー原料の混合性を向上させる観点から、ロールの設定温度は、樹脂の軟化点より10℃高い温度以下であることが好ましい。
- [0068] また、上流側で混練物のロールへの張り付きを良好にして、下流側で強く混練する観点から、上流側のロールの設定温度は下流側のものよりも高いことが好ましい。
- [0069] ロールは、互いに周速度が異なっていることが好ましい。前記の2本のロールを備えたオープンロール型混練機においては、液体现像剤の定着性を向上させる観点から、温度の高い加熱ロールが高回転側ロールであり、温度の低い冷却ロールが低回転側ロールであることが好ましい。
- [0070] 高回転側ロールの周速度は、好ましくは2m/min以上、より好ましくは5m/min以上であり、そして、好ましくは100m/min以下、より好ましくは75m/min以下である。低回転側ロールの周速度は、好ましくは2m/min以上、より好ましくは4m/min以上であり、そして、好ましくは100m/min以下、より好ましくは60m/min以下、さらに好ましくは50m/min以下である。また、2本のロールの周速度の比（低回転側ロール／高回転側ロール）は、好ましくは1/10以上、より好ましくは3/10以上であり、そして、好ましくは9/10以下、より好ましくは8/10以下である。
- [0071] また、各ロールの構造、大きさ、材料等について特に限定はない。ロール表面は、混練に用いられる溝を有しており、この形状は直線状、螺旋状、波型、凸凹型等が挙げられる。

- [0072] 次いで、溶融混練物を粉砕が可能な程度に冷却した後、粉砕工程、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。
- [0073] 粉砕工程は、多段階に分けてもよい。例えば、溶融混練物を、約1~5mmに粗粉砕した後、さらに微粉砕してもよい。また、粉砕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、粉砕してもよい。
- [0074] 粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、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、微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、気流式ジェットミル、機械式ミル等が挙げられる。
- [0075] 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、必要に応じて粉砕工程と分級工程とを繰り返してもよい。
- [0076] この工程で得られるトナー粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、後述の湿式粉砕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。なお、トナー粒子は、分散剤及び絶縁性液体と混合後、湿式粉砕等によりさらに微細化されることが好ましい。
- [0077] 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、さらに好ましくは40質量部以上、さらに好ましくは50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。

[0078] 本発明における分散剤は、式(I)：

[0079]

[化3]



[0080] (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよく、炭素数1以上22以下のアルキレン基、炭素数2以上22以下のアルケニレン基、炭素数2以上22以下のアルキニレン基、又は炭素数6以上22以下のアリーレン基である)

で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量500以上の炭化水素基を有する分散基を有する分散剤Xを含有する。

[0081] 式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよく、炭素数が1以上22以下、好ましくは2以上14以下、より好ましくは2以上6以下のアルキレン基、炭素数が2以上22以下、好ましくは2以上14以下、より好ましくは2以上6以下のアルケニレン基、炭素数2以上22以下、好ましくは2以上14以下、より好ましくは2以上6以下のアルキニレン基、炭素数6以上22以下、好ましくは2以上17以下、より好ましくは6以上12以下のアリーレン基であり、これらの中では、アルキレン基が好ましい。

[0082] 炭素数1以上22以下のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

[0083] 炭素数2以上22以下のアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

[0084] 炭素数2以上22以下のアルキニレン基としては、アセチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が挙げられる。

[0085] 炭素数6以上22以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、トリフェニレン基等が挙げられる。

[0086] なお、分散剤Xは、本発明の効果を損なわない範囲で、吸着基の末端又は中央部に、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のうちの1個又は2個が2価の基ではなく水素原子である基を有していてもよい。

吸着基における式(I)で表される基の比率は、式(I)で表される基とこれら

の基の総量中、1モル%以上80モル%以下が好ましく、 $R^1 \sim R^3$ のうちの1個が水素原子である基の比率は1モル%以上80モル%以下が好ましく、 $R^1 \sim R^3$ のうちの2個が水素原子である基の比率は1モル%以上50モル%以下が好ましい。この比率は、C-NMR測定から算出することができる。

また、吸着基における式(I)で表される基とこれらの基の存在比は、 $R^1 \sim R^3$ のうちの2個が水素原子である基 / (式(I)で表される基 +  $R^1 \sim R^3$ のうちの1個が水素原子である基) のモル比で、1/99以上50/50以下が好ましい。このモル比は、H-NMR測定から算出することができる。

[0087] 吸着基の数平均分子量は、トナー粒子への吸着性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、さらに好ましくは2,000以上であり、そして、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。

[0088] 分散剤Xは、本発明の効果を損なわない限り、式(I)で表される窒素含有基と式(I)の $R^1 \sim R^3$ のうちの1個又は2個が2価の基ではなく水素原子である基以外の吸着基を含んでいてもよい。かかる吸着基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等に由来する基が挙げられる。

分散剤Xに含まれる、全ての吸着基における式(I)で表される窒素含有基と $R^1 \sim R^3$ のうちの1個又は2個が2価の基ではなく水素原子である基の割合の合計は、好ましくは55質量%以上であり、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85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。即ち、吸着基が式(I)で表される窒素含有基と式(I)の $R^1 \sim R^3$ のうちの1個又は2個が2価の基ではなく水素原子である基からなる分散剤Xが好ましく、吸着基が式(I)で表される窒素含有基からなる分散剤Xがより好ましい。

[0089] 分散基における炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族基等が挙げられる。

[0090] 炭化水素基の数平均分子量は、分散性の観点から、500以上であり、好まし

くは700以上、より好ましくは900以上であり、そして、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。

[0091] 分散剤Xは、本発明の効果を損なわない限り、数平均分子量500以上の炭化水素基を有する分散基以外の分散基を含んでいてもよい。かかる分散基としては、特に限定されるものではないが、例えば、数平均分子量500未満の炭化水素基を有する分散基、ハロゲン化された数平均分子量が500以上の炭化水素基、カルボキシル基又は水酸基等の反応性の官能基を有する数平均分子量が500以上の炭化水素基、ポリアルキルメタクリレートに由来する基等が挙げられる。

分散剤Xに含まれる、全ての分散基における数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基の割合は、55質量%以上であり、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85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。即ち、分散基が数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基からなる分散剤Xが好ましい。

[0092] 分散剤Xにおける吸着基と分散基の質量比（吸着基／分散基）は、トナー粒子への吸着性の観点から、1/99以上であり、好ましくは5/95以上、より好ましくは10/90以上であり、そして、トナー粒子の分散安定性の観点から、42/58以下であり、好ましくは30/70以下、より好ましくは20/80以下である。なお、分散剤Xにおける吸着基と分散基の質量比は、分散剤XのNMRで測定できるが、吸着基となる化合物と分散基となる化合物とを反応させる分散剤Xの製造において、反応した原料化合物の質量比を、分散剤中の吸着基と分散基の質量比（吸着基／分散基）とみることもできる。

[0093] 分散剤Xにおける、式(I)で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基の質量比（式(I)で表される窒素含有基を有する吸着基／数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基）は、トナー粒子への吸着性の観点から、好ましくは1/99以上であり、より

好ましくは5/95以上、さらに好ましくは10/90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42/58以下であり、より好ましくは30/70以下、さらに好ましくは20/80以下である。

[0094] 分散剤Xの数平均分子量は、トナー粒子への吸着性の観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは4,000以上、さらに好ましくは5,000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30,000以下、より好ましくは20,000以下、さらに好ましくは10,000以下である。

[0095] 分散剤Xは、例えば、ポリエチレンイミン等の式(I)で表される窒素含有基を有するポリアルキレンイミンとポリイソブテン無水コハク酸等の数平均分子量が500以上の炭化水素基と反応性の官能基を有する化合物との反応物であることが好ましく、常法により両者の化合物を反応させて得られる。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、マレイン酸、フマル酸、それらの無水物、又は炭素数1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられ、反応性の観点から、マレイン酸又は無水マレイン酸が好ましい。

[0096] 分散剤中の分散剤Xの含有量は、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、さらに好ましくは100質量%である。

[0097] 分散剤X以外の分散剤としては、アルキルメタクリレート／アミノ基含有メタクリレートの共重合体、 $\alpha$ -オレフィン/ビニルピロリドンの共重合体（アンタロンV-216）等が挙げられる。

[0098] 分散剤X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0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、さらに好ましくは0.5質量部以上であり、そして、トナーの帯電性及び定着性の観点から、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、さら

に好ましくは3.5質量部以下である。

- [0099] 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 $1.0 \times 10^{-11} \text{S/m}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{-12} \text{S/m}$ 以下であり、そして、好ましくは $1.0 \times 10^{-13} \text{S/m}$ 以上である。
- [0100] 本発明の液体现像剤における絶縁性液体は、分散安定性及び帯電性の観点から、ポリイソブテンを含有する絶縁性液体が好ましい。
- [0101] 本発明においてポリイソブテンとは、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。
- [0102] 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。
- [0103] ポリイソブテンの重合度は、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、さらに好ましくは3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。
- [0104] 重合反応の際に生じるイソブテンの未反応成分や重合度の高い高沸点成分は、蒸留により除去されることが好ましい。蒸留の方法としては、例えば、単蒸留法、連続蒸留法、水蒸気蒸留法等が挙げられ、これらの方法を単独でまたは組み合わせることができる。蒸留に使用する装置としては、材質、形状、型式等は特に限定されず、例えば、ラシヒリング等の充填物を充填した蒸留塔や皿状の棚を有する棚段蒸留塔等が挙げられる。また蒸留塔の分離能を示す理論段数は10段以上が好ましい。その他、蒸留塔へのフィード量、還流比、取出し量等の条件については、蒸留装置により適宜選択することが可能である。
- [0105] 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、 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 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。

- [0106] ポリイソブテンの沸点は、トナー粒子の分散安定性をより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120℃以上、より好ましくは140℃以上、さらに好ましくは160℃以上、さらに好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上、さらに好ましくは220℃以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点、湿式粉砕時にトナーの粉砕性をより向上させ小粒径の液体现像剤を得る観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、さらに好ましくは260℃以下である。
- [0107] ポリイソブテンの含有量は、チャージャー汚染を抑制する観点から、絶縁性液体中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。
- [0108] ポリイソ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。
- [0109] ポリイソブテン以外の具体例としては、例えば、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。これらの中で、液体现像剤の粘度を低減する観点、臭気、無害性及びコストの観点から、流動パラフィン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素が好ましい。
- [0110] 脂肪族炭化水素の市販品としては、アイソパーM（エクソンモービル社製）、Lytol（Sonneborn社製）、カクタスN12D、カクタスN14（以上、いずれもJX日鉱日石エネルギー（株）製）等が挙げられる。
- [0111] 絶縁性液体の沸点は、トナー粒子の分散安定性をより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120℃以上、より好ましくは140℃以上、さらに好ましくは160℃以上、さらに好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上、さらに好ましくは220℃以上であり、そして、トナーの低温

定着性をより向上させる観点、湿式粉碎時にトナーの粉碎性をより向上させて小粒径のトナー粒子を得る観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、さらに好ましくは260℃以下である。絶縁性液体を2種以上組み合わせる場合には、組み合わせた絶縁性液体混合物の沸点が上記範囲内であることが好ましい。

[0112] 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、より好ましくは1.5mPa・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。

[0113] 液体现像剤は、トナー粒子を分散剤の存在下で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、及び液体现像剤の粘度を低減する観点から、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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 以上のように、本発明の液体现像剤は、  
工程1：ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を溶融混練し、粉碎してトナー粒子を得る工程、  
工程2：工程1で得られたトナー粒子に分散剤を加え、絶縁性液体中に分散させ、トナー粒子分散液を得る工程、及び  
工程3：工程2で得られたトナー粒子分散液を湿式粉碎し、液体现像剤を得る工程  
を含む方法により製造することが好ましい。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 固形分濃度が25質量%の液体现像剤の $25^{\circ}\text{C}$ 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 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 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 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $37\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $35\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $32\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $28\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $24\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $16\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

[0126] 固形分濃度が25質量%の液体现像剤の $25^{\circ}\text{C}$ における導電率は、トナー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは $1.0\times 10^{-13}\text{S/m}$ 以上、より好ましくは $5.0\times 10^{-13}\text{S/m}$ 以上、さらに好ましくは $1.0\times 10^{-12}\text{S/m}$ 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 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 以下、より好ましくは $5.0\times 10^{-10}\text{S/m}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\times 10^{-10}\text{S/m}$ 以下である。

[0127] 液体现像剤の表面電位は、トナーの帯電性の観点から、好ましくは $0.010\text{kV}$ 以上、より好ましくは $0.020\text{kV}$ 以上、さらに好ましくは $0.030\text{kV}$ 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 $0.3\text{kV}$ 以下、より好ましくは $0.2\text{kV}$ 以下、さらに好ましくは $0.15\text{kV}$ 以下である。

[0128] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の液体现像剤を開示する。

[0129] < 1 > ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、並びに絶縁性液体を含有する液体现像剤であって、前記分散剤が、式(I)で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量が500以上の

炭化水素基を有する分散基を有する分散剤Xを含有し、前記分散剤Xにおける吸着基と分散基の質量比（吸着基／分散基）が1/99以上42/58以下である、液体现像剤。

[0130] <2> 吸着基の数平均分子量が、1,000以上、好ましくは1,500以上、より好ましくは2,000以上であり、そして、15,000以下、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下である、前記<1>記載の液体现像剤。

<3> 分散基における炭化水素基の数平均分子量が、500以上、好ましくは700以上、より好ましくは900以上であり、そして、5,000以下、好ましくは4,000以下、より好ましくは3,000以下である、前記<1>又は<2>記載の液体现像剤。

<4> 分散剤Xの数平均分子量が、3,000以上、好ましくは4,000以上、より好ましくは5,000以上であり、そして、30,000以下、好ましくは20,000以下、より好ましくは10,000以下である、前記<1>~<3>いずれか記載の液体现像剤。

<5> 分散剤Xが、式(I)で表される窒素含有基を有するポリアルキレンイミンと数平均分子量が500以上の炭化水素基と反応性の官能基を有する化合物との反応物である、前記<1>~<4>いずれか記載の液体现像剤。

<6> 分散剤Xの含有量が、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上であり、そして、5質量部以下、好ましくは4質量部以下、より好ましくは3.5質量部以下である、前記<1>~<5>いずれか記載の液体现像剤。

<7> ポリエステル系樹脂の酸価が、3mgKOH/g以上、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは8mgKOH/g以上であり、そして、60mgKOH/g以下、好ましくは50mgKOH/g以下、より好ましくは40mgKOH/g以下、さらに好ましくは30mgKOH/g以下である、前記<1>~<6>いずれか記載の液体现像剤。

<8> ポリエステル系樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂を含有する、前記<1>~<7>いずれか記載の液体现像剤。

< 9 > 複合樹脂が、ポリエステル樹脂の原料モノマー及びスチレン系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを介してポリエステル樹脂とスチレン系樹脂が化学結合した樹脂である、前記< 8 >記載の液体现像剤。

< 10 > ポリエステル樹脂が、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であるポリエステル樹脂である、前記< 8 >又は< 9 >記載の液体现像剤。

< 11 > 絶縁性液体が、ポリイソブテンを含有する、前記< 1 >~< 10 >いずれか記載の液体现像剤。

< 12 > ポリイソブテンの沸点が、120℃以上、好ましくは140℃以上、より好ましくは160℃以上、さらに好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上、さらに好ましくは220℃以上であり、そして、300℃以下、好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下である、前記< 11 >記載の液体现像剤。

< 13 > 固形分濃度が25質量%の液体现像剤の25℃における粘度が、3mPa・s以上、好ましくは5mPa・s以上、より好ましくは6mPa・s以上、さらに好ましくは7mPa・s以上であり、そして、50mPa・s以下、好ましくは40mPa・s以下、より好ましくは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、前記< 1 >~< 12 >いずれか記載の液体现像剤。

[0131] 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。

[0132] [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。

[0133] 〔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。

[0134] 〔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。

[0135] 〔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。

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。

[0136] [吸着基原料 (吸着基) の数平均分子量 ( $M_n$ ) ]

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、ポリアルキレンイミンを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 $\mu m$ 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°Cの恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 $\mu L$ 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用いる。括弧内は分子量を示す。

測定装置: HLC-8320GPC (東ソー(株)製)

分析カラム:  $\alpha + \alpha - M + \alpha - M$  (東ソー(株)製)

[0137] [分散基原料 (分散基) の数平均分子量 ( $M_n$ ) ]

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、分散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 $\mu m$ のフッ素樹脂フィルター「FP-200」(住友電気工業社製)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°Cの恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料

溶液100 $\mu$ L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(東ソー社製の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。

測定装置：HLC-8220GPC (東ソー社製)

分析カラム：GMHXL+G3000HXL (東ソー社製)

[0138] [分散剤の数平均分子量 ( $M_n$ )]

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 $\mu$ m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のファーマン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 $^{\circ}$ Cの恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 $\mu$ L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-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)

## [0139] [絶縁性液体の導電率]

絶縁性液体25 g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。

## [0140] [絶縁性液体の沸点]

示差走査熱量計「DSC210」(セイコー電子工業(株)製)を用いて、試料6.0~8.0mgをアルミパンに計量し、昇温速度10℃/minで350℃まで昇温し、吸熱ピークを測定する。最も高温側の吸熱ピークを沸点とする。

## [0141] [絶縁性液体及び固形分濃度が25質量%の液体现像剤の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)を用いて、25℃にて粘度を測定する。

## [0142] [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。

## [0143] [数1]

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

[0144] [液体现像剤中のトナー粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)]

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1mPa·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。

[0145] 〔液体现像剤の導電率〕

固形分濃度が25質量%の液体现像剤25 gを40mL容のガラス製サンプル管「スクリー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、電極を液体现像剤に浸し、25°C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。

[0146] 〔液体现像剤の表面電位〕

固形分濃度が25質量%の液体现像剤をすりきりまで入れたアルミニウム容器（直径10mm×高さ1mmの円柱形）を、アース接地した金属板上に置き、コロナ放電部位、及び表面電位計とサンプル最表面の距離を1mmにセットする。温度25°C、相対湿度50%の雰囲気条件にて、6kVの針電極からのコロナ放電による粒子帯電を0.1秒行い、その直後から表面電位計にて測定を行う。上記測定は静電気拡散率測定機NS-D100（（株）ナノシーズ社製）を用いて行い、測定方法はJIS C 61340-2-1に準拠したものである。

[0147] 樹脂製造例1〔樹脂A、B〕

表1に示すポリエステル樹脂の原料モノマーとエステル化触媒を、窒素導入管、98°Cの熱水を通した分留管を装備した脱水管、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た。180°Cまで昇温した後、210°Cまで5時間かけて昇温を行い、反応率が90%に達するまで反応させた。さらに、8.3 kPaにて反応を行い、目的の軟化点に達した時点で反応を終了し、表1に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。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）×100の値をいう。

[0148] 樹脂製造例2〔樹脂C〕

表1に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマーとエステル化触媒を、窒素導入管、98°Cの熱水を通した分留管を装備した脱水管、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た。180°Cま

で昇温した後、210°Cまで5時間かけて昇温を行い、反応率が90%に達するまで反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応を行った。その後、無水トリメリット酸を投入し、1時間常圧で反応させた後、目的の軟化点に達した時点で反応を終了し、表1に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。

[0149] 樹脂製造例3〔樹脂D、E〕

表1に示すポリエステル樹脂の原料モノマーとエステル化触媒を、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た。235°Cで反応を行い、反応率が90%に達するまで反応させた。さらに、8.3kPaにて反応を行い、目的の軟化点に達した時点で反応を終了し、表1に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。

[0150] 樹脂製造例4〔樹脂F〕

表1に示すフマル酸及び無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、及びエステル化触媒を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れた。マントルヒーターを用いて、230°Cに昇温した後、230°Cにて8時間反応させ、さらに8.3kPaに減圧して1時間反応させた。170°Cに降温し、表1に示すスチレン系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー及び重合開始剤を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。170°Cに保持したまま1時間付加重合反応を熟成させた。その後、210°Cに昇温し、8.3kPaにて1時間スチレン系樹脂の原料モノマーの除去及び、両反応性モノマーとポリエステル樹脂部位の反応を行った。さらに、210°Cにて、無水トリメリット酸、フマル酸及び重合禁止剤を添加し、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複合樹脂を得た。

[0151] 樹脂製造例5〔樹脂G〕

表1に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、及びエステル化触媒を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れた。マントルヒーターを用いて、230°Cに昇温した後、230°Cにて8時間反応させ、さらに8.3kPaに減圧して1時間反応させた。170°Cに降温し、表1に示すスチレン系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマ

一及び重合開始剤を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。170℃に保持したまま1時間付加重合反応を熟成させた後、210℃に昇温し、8.3kPaにて1時間スチレン系樹脂の原料モノマーの除去及び、両反応性モノマーとポリエステル樹脂部位の反応を行った。さらに、210℃にて、無水トリメリット酸を添加し、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複合樹脂を得た。

[0152]

[表1]

樹脂G	樹脂F	樹脂E	樹脂D	樹脂C	樹脂B	樹脂A	樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G
				3196g (100)	3083g (100)	3640g (100)	1, 2-ブ ロハ <sup>1)</sup> ジオール						
	3357g (50)	4313g (60)	4473g (60)				BPA-PO <sup>1)</sup>						4046g (70)
	3117g (50)	2670g (40)	2769g (40)				BPA-EO <sup>2)</sup>						1610g (30)
	2101g (66)	2898g (85)	2858g (78)	4189g (60)	5387g (80)	6360g (80)	テレフタル酸						1288g (47)
	89g (4)						フマル酸						
							ト <sup>2)</sup> テセロコノ酸無水物						791g (18)
	295g (8)	118g (3)		1615g (20)	530g (7)		無水トリメリット酸						729g (23)
	41g (3)						アクリル酸						36g (3)
	45g	50g	50g	50g	50g	50g	2-エチルヘキサノ酸錫(II)						45g
	749g (84)						スチレン						1112g (84)
	143g (16)						アクリル酸2-エチルヘキシル						212g (16)
	54g						ジブチルパーオキサイド <sup>2)</sup>						79g
	5g						4-tert-ブチルフェノール						
	10/90						スチレン系樹脂/ポリエステル樹脂(質量比)						15/85
	90	101	80	115	95	87	軟化点(°C)						113
	50	61	50	63	55	47	ガラス転移温度(°C)						58
	18	12	12	30	30	10	酸価(mgKOH/g)						26

表 1

ポリエステル樹脂の原料モノマー

両反応性モノマー

エステル化触媒

スチレン系樹脂の原料モノマー

重合開始剤

重合禁止剤

スチレン系樹脂/ポリエステル樹脂(質量比)

樹脂の物性

注) ポリエステル樹脂の原料モノマー及び両反応性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。  
また、スチレン系樹脂の原料モノマーにおける括弧内の数値はスチレン系樹脂の原料モノマーの総モル数を100とした時のモル比を示す。  
1) ポリキソアロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 2) ポリキソアロピレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

[0153] 分散剤の製造例

表 2 に示す吸着基原料を冷却管、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、分散基原料として表2に示すポリイソブテン無水コハク酸 (PIBSA) (OL0A15500、シェブロンジャパン (株) 製) をキシレン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°Cに加熱して1時間保持した後、160°Cに昇温して1時間保持した。160°C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 $\text{cm}^{-1}$ ) が消失し、イミド結合由来のピーク (1700 $\text{cm}^{-1}$ ) が生じた時点を実験終点として、表2に示す物性を有する分散剤A~Jを得た。

[0154]

[表2]

表 2

	分散剤A	分散剤B	分散剤C	分散剤D	分散剤E	分散剤F	分散剤G	分散剤H	分散剤I	分散剤J
ポリエチレンイミン(PEI)300	20	--	--	--	--	105	--	--	60	--
ポリエチレンイミン(PEI)600	--	20	--	--	--	--	--	--	--	90
ポリエチレンイミン(PEI)1200	--	--	20	--	--	--	--	--	--	--
ポリエチレンイミン(PEI)1800	--	--	--	20	--	--	--	100	--	--
ポリエチレンイミン(PEI)10000	--	--	--	--	20	--	--	--	--	--
テトラエチルペンタシン(TEP)	--	--	--	--	--	--	20	--	--	--
構造 <sup>2)</sup>	分岐	分岐	分岐	分岐	分岐	分岐	直鎖	分岐	分岐	分岐
数平均分子量	1500	2500	3400	4400	12000	1500	189	4400	1500	1500
PIBSA(有効分78質量%)	266	197	187	187	177	195	300	128	308	269
原料	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
吸着基/分散基(質量比)	9/91	11/89	12/88	10/90	10/90	41/59	8/92	50/50	20/80	30/70
溶媒	キシレン	217	207	207	197	300	320	228	368	299
分散剤の数平均分子量	4500	6700	9800	12000	25000	2800	1800	不溶のため 測定不可	3700	3200

注) 使用量は質量比である。

1) ポリエチレンイミン300、600、1200、1800、10000：いずれも純正化学(株)製、テトラエチルペンタシン：関東化学(株)製

2) 分岐：式(1)で表される窒素含有基を有する吸着基あり 直鎖：式(1)で表される窒素含有基を有する吸着基なし

## [0155] [分散剤中の吸着基と分散基の質量比]

前記分散剤の製造において、吸着基原料と分散基原料が完全に反応していることを確認できていることから、使用した吸着基原料と分散基原料の質量比（吸着基原料／分散基原料）を、分散剤中の吸着基と分散基の質量比（吸着基／分散基）とみなすことができる。

## [0156] 実施例 1～13 及び比較例 1～3

表 3、4 に示す結着樹脂 85 質量部及び着色剤「ECB-301」（大日精化工業（株）製、フタロシアニンプルー 15:3）15 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、以下に示す条件で溶融混練した。

## [0157] [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）周速度 75r/min（32.4m/min）、低回転側ロール（バックロール）周速度 35r/min（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。

[0158] 上記で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 $\mu$ m のトナー粒子を得た。

[0159] トナー粒子 100 質量部と、有効分が 3 質量部となるように量を調整した表 3、4 に示す分散剤及び絶縁性液体「NAS-4」（日油（株）製）、導電率：1.5 $\times 10^{-12}$ S/cm、沸点：247℃、粘度：2.0mPa $\cdot$ s）191 質量部を 2L 容のポリエチレン製容器に入れた。「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35質量%のトナー粒子分散液を得た。

[0160] 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4時間湿式粉碎した。ビーズをろ過により除去し、絶縁性液体で固形分濃度を25質量%に希釈して、表3、4に示す物性を有する液体现像剤を得た。

[0161] 試験例〔分散安定性〕

液体现像剤10gを20mL容のガラス製サンプル管「スクリーNo.5」（（株）マルエム製）に入れた後に、50℃の恒温槽にて24時間保存した。保存前後のトナー粒子の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）を測定し、その差分〔（保存後の $D_{50}$ ）－（保存前の $D_{50}$ ）〕の値から分散安定性を評価した。その結果を表3、4に示す。数値が0に近いほど分散安定性に優れることを示している。

[0162]

[表3]



[0163]

[表4]

表 4

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	
トナ粒子	結着樹脂 (質量比)	樹脂D/樹脂E =50/50	樹脂D/樹脂E =50/50	樹脂D/樹脂E =50/50	樹脂D/樹脂E =50/50	樹脂E/樹脂G =50/50	樹脂E/樹脂G =50/50	樹脂E/樹脂G =50/50	
	結着樹脂の酸価 (mgKOH/g)	12	22	12	12	22	22	22	
分散剤	分散剤B	分散剤B	分散剤B	分散剤J	分散剤F	分散剤G	ソルバース 13940	分散剤H	
	吸着基原料	PEI600	PEI600	PEI600	PEI300	TEP	PEI	PEI	
	吸着基の構造	分岐	分岐	分岐	分岐	直鎖	分岐	分岐	
	吸着基のMn	2500	2500	1500	1500	189	9400	4400	
	分散基原料	PIBSA	PIBSA	PIBSA	PIBSA	PIBSA	p-12HSA	PIBSA	
	分散基のMn	1100	1100	1100	1100	1100	1600	1100	
	吸着基/分散基 (質量比)	11/89	11/89	20/80	30/70	41/59	8/92	27/73	50/50
液体 現像剤	トナ粒子のD <sub>50</sub> (μm)	2.8	2.5	3.0	3.5	2.3	3.5	25	
	粘度 (mPa・s)	18	6	20	22	6	36	35	
	導電率 (S/m)	6.8×10 <sup>-11</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup>	6.5×10 <sup>-11</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup>	3.8×10 <sup>-11</sup>	3.3×10 <sup>-9</sup>	5.0×10 <sup>-11</sup>	4.60×10 <sup>-11</sup>
	表面電位 (kV)	0.035	0.045	0.038	0.045	0.034	0.006	0.087	0.001
	分散安定性 (μm)	2.8	2.5	3.0	3.5	3.8	固化したの で測定不可	19	固化したの で測定不可

注1) 結着樹脂の酸価は加重平均値

注2) ソルバース13940: ルーブリック社製、ポリエチレンイミンと12-ヒドロキシステアリン酸(p-12HSA)の縮合体 (平均重合度3.5)の縮合物、有効分40質量%

[0164] 以上の結果より、実施例 1～13 の液体现像剤は、帯電性及び分散安定性が良好であることが分かる。

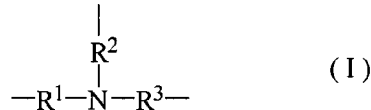
これに対し、分散剤の吸着基が分岐構造ではなく直鎖構造である比較例 1 の液体现像剤は、帯電性及び分散安定性に欠けており、分散剤の分散基が炭化水素基ではない比較例 2 の液体现像剤及び分散剤における吸着基の割合が多すぎる比較例 3 の液体现像剤は、特に分散安定性に欠けていることが分かる。

[0165] 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。

## 請求の範囲

[請求項1] ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子、分散剤、並びに絶縁性液体を含有する液体現像剤であって、前記分散剤が、式(I)：

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよく、炭素数1以上22以下のアルキレン基、炭素数2以上22以下のアルケニレン基、炭素数2以上22以下のアルキニレン基、又は炭素数6以上22以下のアリーレン基である)

で表される窒素含有基を有する吸着基と数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基を有する分散剤Xを含有し、前記分散剤Xにおいて、吸着基と分散基の質量比(吸着基/分散基)が1/99以上42/58以下であり、全ての分散基における数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基の割合が55質量%以上である、液体現像剤。

[請求項2] 吸着基の数平均分子量が、1,000以上15,000以下である、請求項1記載の液体現像剤。

[請求項3] 分散基における炭化水素基の数平均分子量が、500以上5,000以下である、請求項1又は2いずれか記載の液体現像剤。

[請求項4] 分散基が、数平均分子量が500以上の炭化水素基を有する分散基からなる、請求項1～3いずれか記載の液体現像剤。

[請求項5] 分散剤Xの数平均分子量が、3,000以上30,000以下である、請求項1～4いずれか記載の液体現像剤。

[請求項6] 分散剤Xが、式(I)で表される窒素含有基を有するポリアルキレンイミンと数平均分子量が500以上の炭化水素基と反応性の官能基を有する化合物との反応物である、請求項1～5いずれか記載の液体現像剤。

剤。

- [請求項7] 分散剤Xの含有量が、トナー粒子100質量部に対して、0.1～5質量部である、請求項1～6記載の液体现像剤。
- [請求項8] ポリエステル系樹脂の酸価が、3mgKOH/g以上60mgKOH/g以下である、請求項1～7いずれか記載の液体现像剤。
- [請求項9] ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂を含有する、請求項1～8いずれか記載の液体现像剤。
- [請求項10] 複合樹脂が、ポリエステル樹脂の原料モノマー及びスチレン系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを介してポリエステル樹脂とスチレン系樹脂が化学結合した樹脂である、請求項9いずれか記載の液体现像剤。
- [請求項11] ポリエステル樹脂が、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であるポリエステル樹脂である、請求項9又は10記載の液体现像剤。
- [請求項12] 絶縁性液体が、沸点が200℃以上のポリイソブテンを含有する、請求項1～11いずれか記載の液体现像剤。
- [請求項13] 固形分濃度が25質量%の液体现像剤の25℃における粘度が、3mPa・s以上50mPa・s以下である、請求項1～12いずれか記載の液体现像剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/030521

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03G9/13(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03G9/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-135475 A (Xeikon IP BV.), 27 July 2015 (27.07.2015), claims; paragraphs [0048], [0055] to [0056], [0068] & US 2015/0198903 A1 claims; paragraphs [0054], [0060] to [0061], [0072] & EP 2894516 A1 & NL 2012086 C	1-7, 9, 11, 13 8, 10, 12
Y	JP 2015-127735 A (Kao Corp.), 09 July 2015 (09.07.2015), paragraph [0033] (Family: none)	8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 October 2017 (20.10.17)	Date of mailing of the international search report 31 October 2017 (31.10.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/030521

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-114208 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), paragraphs [0018], [0026]; examples (Family: none)	10
Y	JP 2003-195573 A (Research Laboratories of Australia PTY Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), paragraph [0007] & US 2003/0104304 A1 paragraph [0012] & GB 2382585 A & DE 10254891 A & FR 2832816 A	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/13(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-135475 A (ザイコン アイピー ビーヴイ) 2015.07.27, 特許請求の範囲、[0048]、[0055] - [0056]、[0068] & US 2015/0198903	1-7, 9, 11, 13
Y	A1, claims, [0054], [0060] - [0061], [0072] & EP 2894516 A1 & NL 2012086 C	8, 10, 12
Y	JP 2015-127735 A (花王株式会社) 2015.07.09, [0033] (ファミリーなし)	8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-114208 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2013.06.10, [0018]、[0026]、実施例 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2003-195573 A (リサーチ ラボラトリーズ オブ オーストラ リアプロプライエタリイ リミテッド) 2003.07.09, [0007] & US 2003/0104304 A1, [0012] & GB 2382585 A & DE 10254891 A & FR 2832816 A	12