

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6541472号
(P6541472)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G	9/093	(2006.01)	GO 3 G	9/093	
G03G	9/08	(2006.01)	GO 3 G	9/08	3 8 4
G03G	9/087	(2006.01)	GO 3 G	9/087	3 3 1
C08F	2/44	(2006.01)	GO 3 G	9/087	3 2 5
C08F	283/00	(2006.01)	C08 F	2/44	C

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2015-132175 (P2015-132175)

(22) 出願日

平成27年6月30日 (2015.6.30)

(65) 公開番号

特開2017-15916 (P2017-15916A)

(43) 公開日

平成29年1月19日 (2017.1.19)

審査請求日

平成30年6月28日 (2018.6.28)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100126240

弁理士 阿部 琢磨

(74) 代理人 100124442

弁理士 黒岩 創吾

(72) 発明者 畠山 史也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 平谷 卓之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂粒子の製造方法、およびトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、

ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、有機シラン化合物、および結晶性樹脂を含む重合性組成物を、水系媒体と混合して懸濁液を調製する第一の工程、

前記懸濁液の pH を 4.0 以上 4.5 以下の範囲に調整し、前記懸濁液を温度 T₁ に保持してシロキサン結合を有する重合体を含有するシェルを形成する第二の工程、および前記第二の工程後、前記分散液を前記 T₁ より高い温度 T₂ に保持する第三の工程、を有し、

前記有機シラン化合物が、ケイ素原子にアルコキシ基が結合している構造を有する化合物であり、

前記結晶性樹脂の重量平均分子量が、6000 以下であり、

前記ラジカル重合開始剤の 10 時間半減期温度を T_h としたとき、前記 T₁ および前記 T_h が、下記式 (1) を満たす

$$25 \quad T_1 < T_h + 10 \quad (1)$$

ことを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記有機シラン化合物が、ラジカル重合性を有する二重結合を有する請求項 1 に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記有機シラン化合物が、前記ケイ素原子に前記アルコキシ基が2つ結合している構造を有する請求項1または2に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記水系媒体が、リン酸カルシウム塩を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記リン酸カルシウム塩が、ヒドロキシアパタイトである請求項4に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記T2および前記Thが、下記式(2)を満たす請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂粒子の製造方法。

$$Th + 10 \quad T2 \quad 100 \quad (2)$$

【請求項 7】

前記ラジカル重合性モノマーが、スチレン系モノマー、アクリレート系モノマー、およびメタクリレート系モノマーからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記結晶性樹脂が、結晶性ポリエステルである請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 9】

トナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

前記トナー粒子が、樹脂粒子であり、

前記製造方法が、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂粒子の製造方法で前記トナーパーティクルを製造する工程を有する

ことを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、樹脂粒子の製造方法、およびトナーの製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

樹脂粒子は、様々な産業分野で利用されている。インクジェットインクや電子写真トナーの樹脂バインダーとして樹脂粒子を利用する場合、保存安定性と画像形成能を両立させるという観点から、温度上昇に対して不連続な粘弾性変化を示す樹脂粒子を利用する方が好ましい。そこで、特許文献1には、樹脂粒子に結晶性樹脂を含有する方法が記載されている。例えば、非結晶性樹脂である接着樹脂と結晶性樹脂から成る樹脂粒子を、結晶性樹脂の融点以上に加熱すると、融解・液化した結晶性樹脂が非結晶性樹脂を溶解し、樹脂粒子全体が一体となって軟化するため、樹脂粒子は、温度上昇に対して不連続な粘弾性変化を示す。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2010-145550号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、本発明者らが検討したところ、懸濁重合法で非結晶性樹脂と結晶性樹脂を含有する樹脂粒子を合成したところ、例えば低分子量の結晶性樹脂を用いると、合成した樹脂粒子の表面に結晶性樹脂が露出する場合があることがわかった。結晶性樹脂が樹脂粒子の

50

表面に露出すると、露出した結晶性樹脂が樹脂粒子間の融着を促し、樹脂粒子の保存安定性が低下しやすい。

【0005】

本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであり、結晶性樹脂の表面露出を抑制し、保存安定性に優れた樹脂粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、樹脂粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、

ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、有機シラン化合物、および結晶性樹脂を含む重合性組成物を、水系媒体と混合して懸濁液を調製する第一の工程、10

前記懸濁液のpHを4.0以上4.5以下の範囲に調整し、前記懸濁液を温度T1に保持してシロキサン結合を有する重合体を含有するシェルを形成する第二の工程、および前記第二の工程後、前記分散液を前記T1より高い温度T2に保持する第三の工程、を有し、

前記有機シラン化合物が、ケイ素原子にアルコキシ基が結合している構造を有する化合物であり、

前記結晶性樹脂の重量平均分子量が、6000以下であり、

前記ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度をThとしたとき、前記T1および前記Thが、下記式(1)を満たす20

$$25 \quad T_1 < T_h + 10 \quad (1)$$

ことを特徴とする樹脂粒子の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、結晶性樹脂の表面露出を抑制し、保存安定性に優れた樹脂粒子の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形態】

【0009】

本発明の樹脂粒子の製造方法は、次の3つの工程を経て製造される。

まず、1つ目が、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、有機シラン化合物、および結晶性樹脂を含む重合性組成物を、水系媒体と混合して懸濁液を調製する第一の工程である。30

2つ目が、懸濁液のpHを4.0以上5.5以下の範囲に調整し、懸濁液を温度T1に保持してシロキサン結合を有する重合体を含有するシェルを形成する第二の工程である。

3つ目が、第二の工程後、分散液をT1より高い温度T2に保持する第三の工程である。

そして、有機シラン化合物が、ケイ素原子にアルコキシ基が結合している構造を有する化合物であり、結晶性樹脂の重量平均分子量が、6000以下であり、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度をThとしたとき、T1およびThが、下記式(1)を満たす

$$25 \quad T_1 < T_h + 10 \quad (1)$$

ことを特徴とする。40

【0010】

以下、本発明によって、結晶性樹脂の表面露出が抑制された樹脂粒子を提供できるメカニズムを説明する。

【0011】

重合性組成物に、有機シラン化合物を含有させずに、ラジカル重合性モノマー、結晶性樹脂、ラジカル重合開始剤を用いて樹脂粒子を形成すると以下のようなことがわかった。重合性組成物と水系媒体を混合して得られた懸濁液を温度T2に保持することで、ラジカル重合開始剤の熱分解に伴うラジカルが発生し、油滴に含まれるラジカル重合性モノマーの一部がラジカル重合して結着樹脂に転化する。さらに、ラジカル重合が進行すると、油

滴中の結着樹脂が増加し、結着樹脂と結晶性樹脂の相分離が誘起されて、結着樹脂に比べて極性の高い結晶性樹脂が、油滴と水系媒体の界面近傍に偏在しやすくなる。相分離した状態でラジカル重合さらに進行すると、結晶性樹脂が粒子表面に偏在して露出するようになってしまう。特に、重量平均分子量が6000以下の結晶性樹脂であると、結晶性樹脂の露出が顕著となる。

【0012】

そこで本発明では、重合性組成物にケイ素原子にアルコキシ基が結合している構造を有する有機シラン化合物を用いることで結晶性樹脂の表面露出が抑制されることがわかった。

【0013】

上記有機シラン化合物を含有する重合性組成物と水系媒体とを混合して得られた懸濁液を、懸濁液のpHが4.0以上5.5以下の範囲に調整し、温度をT1に保持する。この工程により、油滴に含まれる有機シラン化合物の加水分解重縮合が誘起されて、シロキサン結合を有する重合体を含有するシェルが形成される。その後、懸濁液をラジカル重合が顕著に起こる温度T2に保持する第三の工程において、ラジカル重合性モノマーの結着樹脂への転化が進行する際、油滴の外周に形成されたシェルによって、結着樹脂との相分離による結晶性樹脂の界面近傍への偏在が抑制される。このような作用により、結晶性樹脂の表面露出が抑制された樹脂粒子が得られるようになったと推測している。

【0014】

懸濁液のpHを4.0以上5.5以下の範囲にし、かつ、温度をT2に保持して、樹脂粒子を形成すると、結晶性樹脂の表面露出が生じやすくなる。これは、有機シラン化合物の加水分解重縮合によって重合体が生成すると同時に、ラジカル重合によって結着樹脂の転化が進行するからである。そして、有機シラン化合物の重合体が油滴の外周でさらに加水分解重縮合してシェルになる前に、結晶性樹脂と結着樹脂の相分離が誘起されて、油滴の界面近傍に結晶性樹脂が偏在し、粒子表面に露出するようになったと推測している。

【0015】

また、温度をT2に保持した後に、懸濁液のpHを4.0以上5.5以下に範囲にして樹脂粒子を形成しても、結晶性樹脂の表面露出が生じやすくなる。懸濁液を温度T2に保持することで、結着樹脂の転化が進み、結着樹脂と結晶性樹脂の相分離が誘起されて、結晶性樹脂が油滴と水系媒体の界面近傍に偏在しやすくなる。この状態で、懸濁液のpHを4.0以上5.5以下の範囲に調整し、有機シラン化合物の加水分解重縮合を誘起しても、結晶性樹脂が、有機シラン化合物の重合によって形成されるシェルの表面に露出したまま樹脂粒子が形成されると推測している。

【0016】

有機シラン化合物は、ケイ素元素にアルコキシ基が結合している構造を有する化合物である。

【0017】

加水分解重縮合は、一般にシランカップリング反応と呼ばれるものである。具体的には、酸もしくはアルカリ触媒によって、アルコキシ基が加水分解されて、下記式(B)で表されるようなシラノールを生成した後、シラノール同士が脱水縮合反応して下記式(C)で表されるようなシロキサン結合を生成する反応である。

【0018】

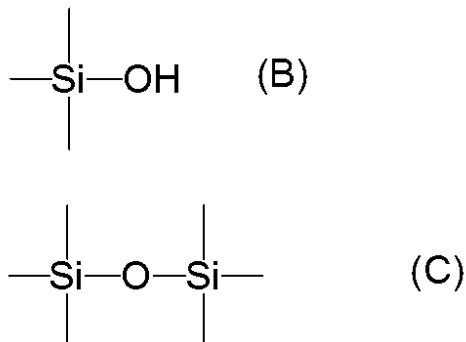
10

20

30

40

【化1】



10

【0019】

有機シラン化合物の加水分解重縮合は、反応媒体の酸性度によって反応挙動が異なる。具体的には、反応媒体が酸性である場合には、有機シラン化合物に含まれるアルコキシ基からシラノール基を生成する加水分解反応が、シラノール同士の縮合反応よりも早くなる。反応媒体がアルカリ性である場合には、加水分解反応が縮合反応よりも遅い。すなわち、酸性条件下で形成したシェルには親水性のシラノールが含まれていると考えられる。本発明においては、前記シラノールが懸濁重合中にシェルを油滴表面にとどめる作用を発揮するため、懸濁液のpHを4.0以上5.5以下とする。

【0020】

20

(第一の工程)

第一の工程は、重合性組成物と水系媒体とを混合し、懸濁することによって、重合性組成物の油滴が水系媒体に分散した懸濁液を得る工程である。

【0021】

重合性組成物は、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、有機シラン化合物、結晶性樹脂を含有するが、必要に応じて、有機溶剤、多官能性ラジカル重合性モノマー、連鎖移動剤などを添加してもよい。

【0022】

懸濁には、機械的エネルギー付与に基づいて懸濁液を得ることを特徴とする従来公知の攪拌・せん断装置を用いることができる。例えば、高せん断型ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、薄膜旋回型高速ミキサー等が挙げられる。また、その他の方法として、SPG（シラス多孔質ガラス）膜を利用する膜乳化法や、マイクロチャネル乳化法やマイクロ流路分岐乳化法等のマイクロリアクター等、界面化学的なメカニズムに基づいて懸濁液を得る方法でもよい。これらの方法は、単独で用いることも、あるいは複数を組み合わせて用いることもできる。

30

【0023】

(第二の工程)

第二の工程は、懸濁液のpHを4.0以上5.5以下の範囲に調整し、懸濁液の温度をT1に保持する。懸濁液を上述の酸性条件下にすることにより、有機シラン化合物の油／水界面における加水分解重縮合をラジカル重合より優先的に進行させて、油滴表面にシロキサン結合を有する重合体を含有するシェルを形成する工程である。

40

【0024】

懸濁液のpHが4.0より低いと、油滴の形成が不安定化し、懸濁液の分散安定性が失われてしまう。懸濁液のpHが5.5より大きいと、有機シラン化合物の加水分解重縮合が十分に進行せず、結晶性樹脂を遮蔽するのに十分なシェルが形成されない。このpHの調整は、懸濁液の調整後に行ってもよいし、懸濁液の調整前に行ってもよい。pHの調整は、従来公知の酸性化合物を用いることができる。

【0025】

第二の工程における温度T1は、25以上Th+10未満であり、より好ましくはTh+5未満である。25より低いと重合性組成物に含まれる結晶性樹脂が析出して

50

懸濁液の分散性が悪化する場合があるため、樹脂粒子を合成するのに不利な条件となる。
 $T_h + 10$ 以上であると、シェルが形成される前に結晶性樹脂と結着樹脂との相分離が起こってしまい、その結果、樹脂粒子表面に結晶性樹脂が露出してしまう場合がある。

【0026】

シロキサン結合を含むシェルは、透過型電子顕微鏡（TEM）におけるケイ素マッピングやX線光電子分光分析（ESCA）を用いた測定で確認できる。

【0027】

（第三の工程）

第三の工程は、第二の工程後、第二の工程より高い温度 T_2 で保持する。この工程では、懸濁液の油滴に含まれるラジカル重合開始剤の熱開裂によるラジカル重合を促進させて結着樹脂を生成し、樹脂粒子を合成する工程である。 T_2 および上記 T_h は、下記式(2)を満たすことが好ましい。式(2)を満たすことで、懸濁重合によって効率よく樹脂粒子を合成することができる。

$$T_h + 10 \leq T_2 \leq 100 \quad (2)$$

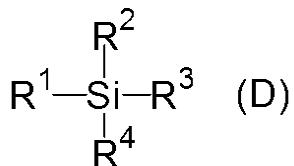
T_2 が $T_h + 10$ 以上であると、ラジカル重合をより効率的に進行させることができ、より好ましい。水系媒体における水の沸点が100 であるため、 T_2 の上限は100 である。

【0028】

有機シラン化合物は、下記式(D)で表される化合物であることが好ましい。

【0029】

【化2】



【0030】

(式(D)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、アルコキシ基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基、アリル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、メルカブト基、アミノ基、およびそれらを含む基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つはアルコキシ基である。有機シラン化合物の加水分解反応が進行しやすいという観点から、アルコキシ基は、メトキシ基またはエトキシ基であることがより好ましい。本発明では有機シラン化合物を2つ以上組み合わせて用いてもよい。)

【0031】

有機シラン化合物は以下のものが挙げられる。

【0032】

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン。

【0033】

有機シラン化合物は、さらに、ラジカル重合性を有する二重結合を有することが好ましい。有機シラン化合物がラジカル重合性を有する二重結合を有することで、シロキサン結合を有するシェルと結着樹脂との密着性が向上し、保存時において樹脂粒子のシェルの剥がれを抑制することができる。すなわち、上記式(D)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4

10

20

40

50

⁴ のうち、少なくとも 1 つはラジカル重合性の二重結合を含むことが好ましい。

【0034】

上記式 (D) 中の R¹、R²、R³、R⁴ のうち、1 つまたは 2 つがアルコキシ基であることが好ましい。すなわち、ケイ素原子にアルコキシ基が 1 つまたは 2 つ結合している有機シラン化合物であることが好ましい。このような有機シラン化合物を用いて樹脂粒子を合成すると、樹脂粒子の他に、粒径が 100 nm ~ 300 nm 程度の小さい副生成粒子の生成がより抑制される。

【0035】

この副生成粒子が生成されるメカニズムは、以下の通りに推測される。第二の工程において、pH および温度を調整することで、有機シラン化合物に含まれるアルコキシ基の加水分解が誘起され、極性の高いシラノール基に変化する。生成したシラノール基を含む有機シラン化合物が重合性組成物の一部とともに水相へ移動して、重合性組成物と有機シラン化合物を含む副生成粒子の前駆体が形成される。その後、第三の工程に移行した際に、副生成粒子の前駆体に含まれるラジカル重合開始剤のラジカル重合が誘起されることで、上記の副生成粒子が生成すると考えている。

【0036】

ケイ素原子にアルコキシ基が 1 つまたは 2 つ結合している有機シラン化合物を用いることで、加水分解して生成されるシラノール基数も少なくなる。これにより、加水分解後の有機シラン化合物の水溶解性はアルコキシ基を 3 つ以上有する有機シラン化合物に比べて小さくなる。すなわち、加水分解後に生成するシラノール基を含む有機シラン化合物は水相へ移動しにくくなるため、副生成粒子の前駆体が形成されにくくなり、その結果、副生成粒子の生成が抑制されると考えている。なお、本発明の樹脂粒子の重量平均粒径は、4.0 μm 以上 9.0 μm 以下であることが好ましい。重量平均粒径は、100 μm のアバーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置（商品名：コールター・カウンター Multisizer 3、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト（商品名：ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51、ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【0037】

本発明において結晶性樹脂とは、示差走査熱量分析装置による比熱変化測定の可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピーク（融点）を有する樹脂を指す。一方、明確な吸熱ピークを有さない樹脂を非晶性樹脂である。結晶性樹脂は、結晶性ポリエステルであることが好ましい。結晶性ポリエステルであると、電子写真トナーなどの樹脂バインダーとして本発明の樹脂粒子を用いる場合に、加熱して融解・液化した結晶性樹脂が結着樹脂を溶解させやすいため、好ましい。さらに好ましくは、脂肪族ジオールに由来するユニットと、脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットを主成分として含有する結晶性ポリエステルである。

【0038】

本発明の結晶性樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、6000 以下である。重量平均分子量 (Mw) の求め方は、後述する。

【0039】

脂肪族ジオールに由来するユニットとしては、直鎖状の脂肪族ジオールに由来するユニットである場合に、結晶性ポリマーの結晶性が高まりやすいため好ましい。直鎖状の脂肪族ジオールとして、例えば、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1,2-プロピレンギリコール、1,3-プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブタジエンギリコール、トリメチレンギリコール、テトラメチレンギリコール、ペンタメチレンギリコール、ヘキサメチレンギリコール、オクタメチレンギリコール、ノナメチレンギリコール、デカメチレンギリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。結晶性ポリエステルは、複数の脂肪族

10

20

30

40

50

ジオールを用いて重合させてもよい。本発明においては、結晶性ポリエステルに含有されるアルコール成分由来の全ユニットに対する脂肪族ジオールに由来するユニットの含有比率が、好ましくは 50 mol % 以上、より好ましくは 70 mol % 以上である。

【0040】

脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとしては、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットである場合に、結晶性ポリマーの結晶性が高まりやすいため好ましい。直鎖状の脂肪族ジカルボン酸として、例えば、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステルを加水分解した化合物も用いることができる。結晶性ポリエステルは、複数の脂肪族ジカルボン酸を用いて重合させていよい。本発明においては、結晶性ポリエステルに含有されるカルボン酸成分由来の全ユニットに対する脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットの含有比率が、好ましくは 50 mol % 以上、より好ましくは 70 mol % 以上である。

【0041】

本発明では水系媒体に分散剤としてリン酸カルシウム塩を含有することが好ましい。リン酸カルシウム塩を用いると、プロッキング作用に基づく分散安定化効果が大きく、温度変化に対しても優れた安定性を示す。また、樹脂粒子の合成後において分散剤の分離・精製を容易にできるという観点からも好ましい。リン酸カルシウム塩としては、例えば、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウムおよびそれら複数の混合物が好適に用いられる。

【0042】

リン酸カルシウム塩は、樹脂粒子の合成後に懸濁液を酸で処理することで水に溶解させて、樹脂粒子表面からリン酸カルシウム塩を除去することが可能である。リン酸カルシウム塩を容易に除去する観点から、リン酸カルシウム塩の中でも、ヒドロキシアパタイトであることがより好ましい。

【0043】

リン酸カルシウム塩は市販のものをそのまま用いてもよいが、リン酸カルシウム塩の粒径制御を考慮すると、水系媒体中にてリン酸カルシウム塩を生成させることが好ましい。例えば、ヒドロキシアパタイトの場合、高搅拌下においてリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム溶液とを混合することにより得ることができる。

【0044】

ラジカル重合開始剤は、公知の過酸化物系重合開始剤やアゾ系重合開始剤を用いることができる。過酸化物系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレートの如きパーオキシエステル系重合開始剤；ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ペンチルパーオキシジカーボネート、ジ(セカンダリーブチル)パーオキシジカーボネートの如きパーオキシジカーボネート系重合開始剤；ジイソブチリルパーオキサイド、ジイソノナノイルパーオキサイド、ジ - n - オクタノイルパーオキサイドの如きジアシルパーオキサイド系重合開始剤；t - ヘキシリルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシリルモノカーボネートの如きパーオキシモノカーボネート系重合開始剤；ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイドの如きジアルキルパーオキサイド系重合開始剤。

【0045】

アゾ系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。2 , 2' - アゾビス - (2 , 4 - ジメチルバレニトリル)、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 ,

10

20

30

40

50

4 -ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル。

【0046】

これらのラジカル重合開始剤の中でも、分解物の残留を少なくする観点から、過酸化物系重合開始剤が好ましい。また、これらラジカル重合開始剤は、必要に応じて2種以上同時に用いることもできる。この際、使用されるラジカル重合開始剤の好ましい使用量は、ラジカル重合性モノマー100質量部に対し0.1質量部以上20.0質量部以下である。

【0047】

結着樹脂の原料として用いられるラジカル重合性モノマーは、スチレン系モノマー、アクリレート系モノマー、メタクリレート系モノマーなどを選択して用いることが可能である。スチレン系モノマーとしては、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*-メトキシスチレンなどが挙げられる。アクリレート系モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピルなどが挙げられる。メタクリレート系モノマーとしては、例えば、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*-ブチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどが挙げられる。これら以外のラジカル重合性モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどが挙げられる。

【0048】

本発明の重合性組成物には、分散助剤を含有させても良い。分散助剤を含有させた場合、懸濁液の分散安定性が向上し、より好ましい。

【0049】

分散助剤としては、水に難溶または不溶であり、且つ、重合性組成物に可溶な両親媒性コポリマーである。このような両親媒性コポリマーとして、例えば、カルボン酸、リン酸、スルホン酸などの荷電性基（イオン性基）を含有するスチレンアクリルコポリマーや非結晶性ポリエステルなどを好ましく用いることができる。

【0050】

両親媒性コポリマーは、ピーク分子量において1000以上1000000以下であることが好ましい。更に好ましくは3000以上5000以下である。1000000以下であると、重合性組成物の粘性を調整しやすくなり、より好ましい。また、1000以上であると、重合性組成物から成る分散質と、分散媒である水から形成される界面に対し、十分な吸着頻度を確保することができ、分散助剤としての効果が良好に得られる。

【0051】

本発明の樹脂粒子の製造方法によって得られた樹脂粒子がトナー粒子とする場合には、樹脂粒子の合成に用いる化合物に加えて、着色剤や、必要に応じて離型剤、荷電制御剤、流動性向上剤、その他の添加剤を添加する。

【0052】

トナーの製造において使用される着色剤としては、従来から知られている種々の染料や顔料等、公知の着色剤を用いることができる。

【0053】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー-1、3、12、13、14、17、55、74、83、93、94、95、97、98、109、110、154、155、166、180、185が挙げられる。

【0054】

マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド3、5、17、22、23、38、41、112、122、123、146、149、178、179、190、202、C.I.ピグメントバイオレット19、23が挙げられる。かかる顔料を単独で使用しても、染料と顔料を併用しても良い。

【0055】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、15：1、15：3又は

10

20

30

40

50

フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1以上5個以下置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0056】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、チタンブラック及び上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。

【0057】

本発明におけるトナーの製造では、離型剤を添加しても良い。離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンantan酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの、ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

10

【0058】

離型剤の分子量分布としては、メインピークが分子量400以上2400以下の領域にあることが好ましく、430以上2000以下の領域にあることがより好ましい。これによつて、トナーに好ましい熱特性を付与することができる。離型剤の添加量は、重合性单量体100質量部に対して総量で2.5質量部以上40.0質量部以下であることが好ましく、3.0質量部以上15.0質量部以下であることがより好ましい。

20

【0059】

また、トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることができる。含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法がある。荷電制御剤としては公知のものを利用することができるが、内部に添加する場合には重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物を実質的に含まない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、負荷電性に制御する荷電制御剤として、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。また、ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

30

【0060】

荷電制御剤の使用量としては、内部添加する場合は、好ましくは重合性单量体100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合は、好ましくはトナー100質量部に対して0.005～1.0質量部、より好ましくは0.01～0.3質量部である。

40

【0061】

本発明のトナーの製造において、流動性向上剤が外部添加されていることが画質向上のために好ましい。流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイルまたはそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。

【0062】

本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤として、あるいは磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。二成分系現像剤として用いる場合、混合するキャリアの平均粒径は、10乃至100μmであることが好ましく、現像剤中のトナー濃度は、2～15質量%であることが好ましい。

50

【0063】

<結晶性樹脂の重量平均分子量の測定方法>

重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、以下のようにして測定する。

【0064】

まず、室温で、顔料分散剤または極性樹脂をテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が $0.2 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー(株)社製) で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THF に可溶な成分の濃度が 0.8 質量% となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

10

装置：高速 GPC 装置「HLC-8220 GPC」[東ソー(株)製]

カラム：LF-604 の 2 連 [昭和電工(株)製]

溶離液：THF

流速： 0.6 ml/min

オーブン温度：40

試料注入量： 0.020 ml

【0065】

サンプルの分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー(株)社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

20

【実施例】

【0066】

以下、本発明における樹脂粒子に関する実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例中で使用する部は全て質量部を示す。

【0067】

(結晶性ポリエステルの合成)

三口フラスコに以下の原料を添加した。

・セバシン酸： 49.90 部

30

・ $1,12$ -ドデカンジオール： 50.10 部

減圧操作により系内を窒素置換した後、窒素フローした状態で 160 のオイルバスに浸けた。原料が融解後、メカニカルスターにより 3 時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて 180 まで徐々に昇温し、更に 3 時間保持した。粘稠な状態となったところで加熱を停止し、系内に窒素を導入して冷却し、反応を停止させた。系内にクロロホルムを加えて生成物を溶解し、これを過剰量のメタノール中へ注ぎ入れた。沈殿物をろ過し、真空乾燥を行うことで、結晶性ポリエステル（数平均分子量 (M_n) : 2000 、重量平均分子量 (M_w) : 5500 、ピーク分子量 (M_p) : 4700 ）を合成した。

【0068】

40

(分散助剤の合成)

三口フラスコに以下の原料を添加した。

・テレフタル酸： 100 部・ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物： 205 部

減圧操作により系内を窒素置換した後、窒素フローした状態で 210 のオイルバスに浸けた。原料が融解後、メカニカルスターにより 10 時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて更に 3 時間保持した後に、系内に窒素を導入して冷却し、反応を停止させた。系内にクロロホルムを加えて生成物を溶解し、これを過剰量のメタノール中へ注ぎ入れた。沈殿物をろ過し、真空乾燥を行うことで、分散助剤（ピーク分子量 (M_p) : 8000 ）を合成した。

50

【0069】

(樹脂粒子1の合成)

120 g のイオン交換水に 1.6 g のリン酸ナトリウムを溶解させて水系媒体1を調製した。水系媒体1を、ホモミキサーを用いて 10,000 rpm にて攪拌させた状態で、10 g のイオン交換水に 0.9 g の塩化カルシウムを溶解させて調製した水系媒体2を水系媒体1に添加し、水系媒体3を調製した。

【0070】

下記材料を混合して、重合性組成物を調整した。

- ・スチレン：15.4 g
- ・アクリル酸n-ブチル：3.8 g
- ・結晶性ポリエステル：3.9 g
- ・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン：0.2 g
- ・t-ブチルパーオキシペバレート(10時間半減期温度：58)：1.7 g
- ・分散助剤：1.3 g

【0071】

この重合性組成物を室温下で攪拌(10,000 rpm)された水系媒体3中に加え、ホモミキサーにて 15 分攪拌(15,000 rpm)することにより、懸濁液を調製した。次に、前記懸濁液を 300 ml 三ツ口フラスコに入れ、攪拌(200 rpm)しながら、希塩酸を添加して懸濁液の pH を 4.5 に調整した。pH 調整後の懸濁液を攪拌(200 rpm)しながら 60 (T1) で 1 時間保持し(第二の工程)、その後 75 (T2) で 8 時間保持する(第三の工程)ことにより、樹脂粒子の水分散液を調製した。最後に、この水分散液に濃塩酸を加えた後、濾過洗浄と減圧乾燥を行い、樹脂粒子1を得た。樹脂粒子1の合成条件、物性を表1に示す。樹脂粒子1のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0072】

(樹脂粒子2の合成)

第二の工程において、調整する pH を 4.5 から 4.0 に変更した以外は樹脂粒子1の合成と同様にして樹脂粒子2を得た。樹脂粒子2の合成条件、物性を表1に示す。樹脂粒子2のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0074】

(樹脂粒子4の合成)

第二の工程において、60 で 1 時間保持する工程を 25 で 1 時間保持する工程に変更した以外は樹脂粒子1の合成と同様にして樹脂粒子4を得た。樹脂粒子4の合成条件、物性を表1に示す。樹脂粒子4のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0075】

(樹脂粒子5の合成)

第二の工程において、60 で 1 時間保持する工程を 68 で 1 時間保持する工程に変更した以外は樹脂粒子1の合成と同様にして樹脂粒子5を得た。樹脂粒子5の合成条件、物性を表1に示す。樹脂粒子5のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0076】

(樹脂粒子6の合成)

第三の工程において、75 で 8 時間保持する工程を 68 で 8 時間保持する工程に変更した以外は樹脂粒子1の合成と同様にして樹脂粒子6を得た。樹脂粒子6の合成条件、物性を表1に示す。樹脂粒子6のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0077】

(樹脂粒子7の合成)

10

20

30

40

50

樹脂粒子1の合成で用いた3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランに変更した以外は樹脂粒子1の合成と同様にして樹脂粒子7を得た。樹脂粒子7の合成条件、物性を表1に示す。

【0078】

樹脂粒子7のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0079】

(トナー粒子の合成)

以下の材料を混合し、混合物を調製した。

- ・スチレン：74.0部 10
- ・アクリル酸n-ブチル：26.0部
- ・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：1.0部
- ・ピグメントブルー15:3:6.0部
- ・パラフィンワックス(HNP-51:日本精鑄製 融点74)：9.0部
- ・分散助剤：7.0部
- ・結晶性ポリエステル：20.0部

【0080】

この混合物に15mmのセラミックビーズを入れ、アトライター(三井三池化工機製)を用いて2時間分散して、重合性組成物を得た。高速攪拌装置TK-ホモミキサー(特殊機化工業製)を備えた容器に、イオン交換水800.0部とリン酸三カルシウム3.5部を添加し、回転数を12000回転/分に調整し、60に加温して水系媒体とした。重合性組成物に重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート7.5部を添加し、これを上記水系媒体に投入した。高速攪拌装置にて12000回転/分を維持しつつ5分間の造粒工程を行った。その後、高速攪拌装置からプロペラ攪拌羽根に攪拌機を代え、pHが4.5になるまで希塩酸を加えた。pH調整後、150回転/分で攪拌しながら60を4時間保持し(第二の工程)、その後、温度を75度に昇温させて8時間重合を行った(第三の工程)。重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を室温まで冷却し、pHが1.5になるまで希塩酸を加えた。更に、イオン交換水で充分に洗浄した後、ろ過し、乾燥してトナー粒子を得た。トナー粒子のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、樹脂粒子表面層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。

【0081】

(比較樹脂粒子1の合成)

樹脂粒子1の合成において、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いない以外は樹脂粒子1の合成と同様にして比較樹脂粒子1を得た。比較樹脂粒子1の合成条件を表1に示す。

【0082】

(比較樹脂粒子2の合成)

第二の工程におけるpH調整タイミングを、60で1時間保持する工程の前から60で1時間保持する工程の後にpH調整を行うことに変更した。それ以外は樹脂粒子1の合成と同様にして比較樹脂粒子2を得た。比較樹脂粒子2の合成条件を表1に示す。

【0083】

(比較樹脂粒子3の合成)

第二の工程におけるpH調整タイミングを、60で1時間保持する工程の前から75で4時間保持した後にpH調整を行うことに変更し、その後75で4時間保持した。それ以外は樹脂粒子1の合成と同様にして比較樹脂粒子3を得た。比較樹脂粒子3の合成条件を表1に示す。

【0084】

(比較樹脂粒子4の合成)

第二の工程において、調整するpHを4.5から3.7に変更して樹脂粒子1と同様に樹脂粒子を製造しようとしたところ、分散剤が溶解して懸濁液の分散性が低下してしま

10

20

30

40

50

、樹脂粒子を得ることができなかった。比較樹脂粒子4の合成条件を表1に示した。

【0085】

(比較樹脂粒子5の合成)

第二の工程において、60で1時間保持する工程を、20で1時間保持する工程に変更して樹脂粒子1と同様に樹脂粒子を製造しようとした。しかしながら、懸濁液に含まれる結晶性樹脂が析出して懸濁液の分散性が低下してしまい、樹脂粒子を得ることができなかった。比較樹脂粒子5の合成条件を表1に示した。

【0086】

(保存安定性評価)

得られた樹脂粒子1~7、比較樹脂粒子1~5を以下のように評価した。

10

【0087】

各樹脂粒子10gを容積100mlのポリカップに量り取り、これを内部温度55の恒温槽に入れて5日放置する。その後、ポリカップを取り出して、中の樹脂粒子の状態変化を目視にて評価する。評価基準は以下の通りである。

- A：変化なし（耐熱保存性が特に優れている）
- B：凝集体があるが、すぐにほぐれる（耐熱保存性に優れる）
- C：凝集体がやや多いが、衝撃を与えるとほぐれる（耐熱保存性が良好である）
- D：凝集体が多く、容易にはほぐれない（耐熱保存性がやや劣る）
- E：全くほぐれない（耐熱保存性が劣る）

【0088】

20

(副生成粒子評価)

得られた樹脂粒子1、2、4~7、比較樹脂粒子1~5を以下のように評価した。

【0089】

各樹脂粒子のSEM観察を行い、樹脂粒子表面に付着している副生成粒子の量で計測した。樹脂粒子100個に付着している副生成粒子数を計測し、その平均値（樹脂粒子1個あたりの副生成粒子の数）を算出する。この平均値を以下の判断基準に従って評価する。

- A：樹脂粒子1個あたりに付着している副生成粒子数の平均値が10未満
- B：樹脂粒子1個あたりに付着している副生成粒子数の平均値が10以上100未満
- C：樹脂粒子1個あたりに付着している副生成粒子数の平均値が100以上

【0090】

30

【表1】

		重合性組成物								重合条件			樹脂粒子		
		スチレン	アクリル酸n-ブチル	結晶性ポリエステル	分散助剤	有機シラン化合物		ラジカル重合開始剤			pH	温度		保存安定性	副生成粒子
		添加量	添加量	添加量	添加量	種類	添加量	種類	10時間半減期温度 Th	添加量	T1	T2			
実施例1	樹脂粒子1	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	75°C	A	B
実施例2	樹脂粒子2	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.0	60°C	75°C	A	B
実施例4	樹脂粒子4	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	25°C	75°C	A	B
実施例5	樹脂粒子5	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	68°C	75°C	A	B
実施例6	樹脂粒子6	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	68°C	A	B
実施例7	樹脂粒子7	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルメチルジメトキシ	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	75°C	A	A
実施例8	トナー粒子	実施例に記載								4.5	60°C	75°C	A	B	
比較例1	比較樹脂粒子1	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	-	-	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	75°C	E	B
比較例2	比較樹脂粒子2	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	75°C	D	B
比較例3	比較樹脂粒子3	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	60°C	75°C	D	B
比較例4	比較樹脂粒子4	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	3.7	-	-	-	-
比較例5	比較樹脂粒子5	15.4 g	3.8 g	3.9 g	1.3 g	3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン	0.2 g	t-ブチルパーオキシビラレート	58°C	1.7 g	4.5	20°C	-	-	-

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 283/00

(72)発明者 中浜 数理
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 須田 栄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 下田 卓
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 阿部 浩次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2015-096948 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7
C 0 8 F 2 / 4 4 , 2 8 3 / 0 0