

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5506310号
(P5506310)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-221959 (P2009-221959)
 (22) 出願日 平成21年9月28日 (2009. 9. 28)
 (65) 公開番号 特開2011-70048 (P2011-70048A)
 (43) 公開日 平成23年4月7日 (2011. 4. 7)
 審査請求日 平成24年9月27日 (2012. 9. 27)

(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 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 中川 義広
 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 青木 梢
 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 廣田 健介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性単量体及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体に加え、該水系媒体中で該重合性単量体組成物の粒子を形成し、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合させてトナー粒子を得るトナー粒子の製造方法であって、

前記重合性単量体を重合させる際の重合温度が、50 以上90 以下であり、

該重合性単量体の重合が行われる重合装置が、重合容器を有し、

該重合容器内では、

該重合性単量体組成物の粒子を有する水系媒体の液相部と、

気相部と、

が形成され、

該重合容器には、

該気相部を排気するためのベント配管、および、

キャリアガスの導入配管

が設けられており、

該重合性単量体の重合転化率が少なくとも80%に達するまでの間に、該気相部に、温度が40 以上120 以下であるキャリアガスを導入し、且つ、該重合容器内のガスをベント配管から排気する

ことを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項 2】

前記キャリアガスが、空気、窒素および水蒸気からなる群より選ばれる気体のうちの1種の気体または2種以上の混合気体である請求項1に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項3】

前記キャリアガスが前記重合容器に導入される際の温度と、
前記重合性単量体の重合温度と、
の温度差が、 10 以内である請求項1または2に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項4】

前記重合容器に導入されるキャリアガスの流量 F (m^3/h) と、
前記気相部の容積 V (m^3) と、
の関係が、 $0.002 < (V/F) < 0.100$ を満たす
請求項1～3のいずれか1項に記載の重合トナーの製造方法。

10

【請求項5】

前記重合容器内に形成された前記気相部を外部ジャケットにより加熱する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項6】

前記外部ジャケットの内部温度と、
前記重合性単量体の重合温度と、
の温度差が、 10 以内である請求項5に記載の重合トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電子写真法に用いる重合トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

トナー粒子の製造方法として、重合性単量体を重合する段階で着色剤、及び電荷制御剤を重合体粒子中に包含させトナー粒子とする重合法がある。たとえば懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤、離型剤及び重合開始剤、さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤およびその他の添加剤を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。これを、分散安定剤を含有する水系媒体中に適当な攪拌機を用いて分散させ、重合性単量体を重合させて、所望の粒径を有するトナー粒子の懸濁液を得る。懸濁液は必要であれば酸またはアルカリで処理してトナー粒子の表面から分散安定剤を取り除いた後、固液分離工程で水系媒体を分離して、トナー粒子を得る。さらなる含水率の低減が必要な場合には、既知の乾燥手段によりトナー粒子から水分の除去を行う。

30

【0003】

機械的粉碎法によらないこれらの方法によって得られるトナー粒子は球形で表面が均一である。そのため流動性及び転写性が良好で、多数回の連続現像を行っても良好な現像特性を示し、トナーへのストレスが少なく、そして感光体へのフィルミングの発生が少ない。また、得られるトナー粒子の粒度分布はシャープであり、たとえ分級工程が必要な場合でも、希望する粒径を有するトナー粒子の歩留まりが高い。

【0004】

40

前述の懸濁重合法によるトナーの製造において、重合工程は通常攪拌手段および加熱冷却手段を有する重合容器を用いて行われるが、重合中に容器内壁、攪拌手段表面、邪魔板表面などに重合体組成物が付着すると、その場で重合し、重合体付着物となる。重合体付着物は、重合工程終了後も重合容器内に残留する。この付着物を放置した場合、その量は重合工程回数を重ねる度に増大し、著しい場合には重合容器の伝熱性能を低下させ重合反応の安定性に悪影響を与える。また、この重合体付着物が剥離して脱落し製品であるトナーに混入すると、不定形の異形粒子として観察される。トナー中における異形粒子の存在割合が大きくなると摩擦帯電性などのトナー特性および画像評価した場合の現像特性に悪影響が現われ、画像濃度の変動、白い筋、カブリの発生が見られるなど製品性状の低下を招くため好ましくない。

50

【 0 0 0 5 】

また、上記重合体付着物が十分な大きさに成長してから剥離 / 脱落した場合、重合容器に接続された配管部やバルブ等で、詰まりや固着の原因となる。このため付着物の頻繁な除去作業が必要となり製造装置の稼働率の低下を招く。さらには重合容器内部がガラスライニングやフッ素樹脂コーティングなどの表面処理されていた場合、ハツリなどの作業によって処理表面が傷つけられ補修作業が必要となる可能性もある。これらのことは結果として製品であるトナーのコストアップにつながる。

【 0 0 0 6 】

生じてしまった重合体付着物を効率よく除去するための方法がいくつか提案されている。例えば、有機溶剤やアルカリ水溶液などの除去剤を重合容器内に散布する、または重合容器に満たし加熱および攪拌を併用する方法は簡便であり一般的である。除去剤は種々用いられるが、例えば特許文献 1 ではジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、メチルエチルケトンのいずれかと過酸化水素水の混合物、特許文献 2 では無水酢酸で洗浄した後引き続いてトリエチレングリコールを使用、特許文献 3 では一級または二級アミン、特許文献 4 では水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム水溶液、特許文献 5 では N - メチルピロリドンが用いられている。しかし、これらの方法はいずれも重合体付着物をいかによく液中に溶解または膨潤させるかが主眼点であり、加熱するなどしても付着物を全て除去するためにはある程度長い時間を要する。また、使用済みの除去剤は付着物に著しく汚染されるためそのままでは再使用に適さず、大量の廃液を出す結果となるか、除去剤の大掛りな再生手段を講じる必要が生じる。

【 0 0 0 7 】

上記のように一度発生した重合体付着物を除去するためには困難を伴うため、重合体付着物の発生自体を防止する方法も提案されている。例えば特許文献 6 に記載のごとく、水または分散媒体を重合容器の気相部にスプレーで広角に散布するなどの方法が提案されているが、この方法では該容器気相部に、攪拌機軸や邪魔板、ノズル等その他の装置部材が存在する場合には、散布が行われない部分が生じたり、散布目標に対する適切なスプレー強度の調節が困難である。このため、洗浄が不十分であったり、逆に液はねを促して付着面積を拡大してしまうなど十分な効果が得られない。また、この方法では液相部に生じた重合体付着物に対しての防止効果はほとんど期待できない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 - 3 1 1 9 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 8 - 4 8 9 9 7 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 5 - 2 9 5 3 9 3 号公報

【 特許文献 4 】 特公昭 4 9 - 3 8 0 3 3 号公報

【 特許文献 5 】 特開昭 4 7 - 2 9 4 3 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 1 0 - 1 5 3 8 7 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は懸濁重合法によるトナーの製造方法における重合工程において、重合容器内壁、攪拌手段表面、邪魔板表面に重合体付着物を生成させることのない重合法トナー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 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは重合工程時における重合体付着物の生成のメカニズムに着目し、重合工程中に気化した重合性単量体が重合容器内の気相部で凝縮し、これが重合容器内壁や攪拌機表面などへ移行し、そこで重合することによりこれが起点となって重合体付着物が成長することを解明し、この知見をもとに鋭意検討を行った結果、以下の方法を見出した。

(1) 重合性単量体及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体に加え、該水系媒体中で該重合性単量体組成物の粒子を形成し、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合させてトナー粒子を得るトナー粒子の製造方法であって、
前記重合性単量体を重合させる際の重合温度が、50 以上90 以下であり、
該重合性単量体の重合が行われる重合装置が、重合容器を有し、
 該重合容器内では、

該重合性単量体組成物の粒子を有する水系媒体の液相部と、
 気相部と、
 が形成され、

該重合容器には、

該気相部を排気するためのベント配管、および、
 キャリアガスの導入配管

が設けられており、

該重合性単量体の重合転化率が少なくとも80%に達するまでの間に、該気相部に、
 温度が40 以上120 以下であるキャリアガスを導入し、且つ、該重合容器内のガスを
ベント配管から排気する

ことを特徴とする重合トナーの製造方法。

(2) 前記キャリアガスが、空気、窒素および水蒸気からなる群より選ばれる気体のうち
の1種の気体または2種以上の混合気体である(1)に記載の重合トナーの製造方法。

(3) 前記キャリアガスが前記重合容器に導入される際の温度と、

前記重合性単量体の重合温度と、

の温度差が、10 以内である(1)または(2)に記載の重合トナーの製造方法。

(4) 前記重合容器に導入されるキャリアガスの流量 F (m^3/h) と、

前記気相部の容積 V (m^3) と、

の関係が、 $0.002 < (V/F) < 0.100$ を満たす(1) ~ (3) のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

(5) 前記重合容器内に形成された前記気相部を外部ジャケットにより加熱する(1) ~

(4) のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

(6) 前記外部ジャケットの内部温度と、

前記重合性単量体の重合温度と、

の温度差が、10 以内である(5)に記載の重合トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、懸濁重合法トナー製造時の重合工程において、重合容器内に生成する重合体付着物の発生を防止することにより、重合体付着物に起因する異形粒子の製品トナーへの混入を防止することができる。このため、画像形成を行った際に画像濃度に変動や濃度ムラがなく、鮮明且つ定着性の優れたトナーを得ることができる。また、堆積した重合体付着物による熱伝導の障害、重合体付着物の脱落による配管の閉塞などが起こらないため、重合体付着物の頻繁な除去作業が本質的に不要になり生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の重合工程に用いられる重合装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の重合工程に用いられる重合装置の他の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法に好適に用いることができる。懸濁重合法とは重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体に加え、水系媒体中で重合性単量体組成物を造粒し該重合性単量体組成物の粒子を形成し、重合性単量体組成物の粒子に含まれる重合性単量体を重合してトナー粒子を得る製造方法である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

以下に、懸濁重合法による本発明のトナーの製造方法について説明する。

【 0 0 1 5 】

（重合性単量体組成物調製工程）

重合性単量体および着色剤を少なくとも含む重合性単量体組成物を調製する。着色剤は予め媒体攪拌ミルなどで重合性単量体中に分散させた後に他の組成物と混合してもよいし、全ての組成物を混合した後に分散させてもよい。

【 0 0 1 6 】

（造粒工程）

分散安定剤を含む水系媒体に重合性単量体組成物を投入し、分散させることにより造粒し、水系媒体中に重合性単量体組成物の粒子を形成することによって重合性単量体組成物分散液を得る。造粒工程は例えば高剪断力を有する攪拌機を設置した縦型攪拌槽で行なうことができる。高剪断力を有する攪拌機としてはウルトラタラックス（ＩＫＡ社製）、Ｔ・Ｋ・ホモミキサー（特殊機化工業社製）、Ｔ・Ｋ・フィルミックス（特殊機化工業社製）、クレアミックス（エム・テクニク社製）の如き市販のものを用いることができる。

【 0 0 1 7 】

（重合工程）

造粒工程により得られた重合性単量体組成物分散液中の重合性単量体を重合することにより、重合体微粒子分散液を得る。本発明における重合工程には攪拌手段を有し、温度調節可能な一般的な重合容器を用いることができる。

【 0 0 1 8 】

重合温度は 40 以上、一般的には 50 乃至 90 で行われる。重合温度は終始一定でもよいが、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よい。重合容器に用いられる攪拌手段は分散された重合性単量体組成物を滞留させることなく浮遊させ、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。攪拌手段としては攪拌翼が適しており、例えば以下のものが挙げられる。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、アンカー翼のごとき一般的な攪拌翼、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）、マックスブレンド（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）。

【 0 0 1 9 】

図 1 に示すように、重合工程中の重合容器 1 内には通常液相部および気相部が存在し、気相部には水系媒体および重合性単量体を主成分とする蒸気が存在する。重合工程中の重合容器気相部は内圧の上昇を防ぐためベント配管 5 を設け、大気開放にするのが普通である。しかし重合性単量体を含む蒸気をそのまま外部に放出したのでは収率が低下するため、ベント配管に凝縮器 6 を設け、蒸気を凝縮させ重合容器に戻すことが一般的に行なわれている。また、重合容器気相部には温度調節手段が設置されていないのが普通であり、その表面温度は液相部の温度よりも低くなっているため、この部分で凝縮する蒸気量も多く、液相部へと還流する。凝縮し、液相部に還流した重合性単量体は、その一部は重合性単量体組成物の粒子に戻り、他の一部は再度蒸発して蒸気となるが、その他の部分は重合容器の内壁や攪拌翼表面、邪魔板表面に移動し、その場で重合反応して強固な付着物となる。したがって、付着物の発生を防止するためには、重合容器気相部での蒸気の凝縮および還流を抑制する必要がある。

【 0 0 2 0 】

そのためには、重合性単量体の重合転化率が少なくとも 80 % に達するまでの間、気相部に温度が 40 以上 120 以下のキャリアガスを導入する。重合転化率が 80 % に達するまでは未反応の重合性単量体が多く存在するため、蒸気の凝縮を防ぐ対策が必須である。キャリアガスの温度が 40 より小さいと一般的な重合温度より小さくなるため、蒸気の凝縮を防ぐことができない。また 120 より大きいと一般的な重合温度に対して大きすぎるため、重合温度のコントロールに対して悪影響を及ぼすため好ましくない。さら

には重合温度とキャリアガスの温度差は10 以内とした方が、十分に蒸気の凝縮を防ぐことができ、かつ重合温度に影響も与えないためより好ましい。キャリアガスの導入は連続的にも間欠的にもおこなうことができるが、間欠的に行なう場合には、キャリアガスが導入されている時間が重合性単量体の重合転化率が80%に達するまでの時間全体の90%より小さくならないことが望ましい。この時間が90%より小さいと重合容器気相部で蒸気が滞留する時間が長くなり、凝縮および還流が起る可能性が大きくなる。

【0021】

ここで用いるキャリアガスは空気、窒素、水蒸気から選ばれる気体のうちの1種、または2種以上の混合気体である。いずれの気体も安価、安全であり、また重合阻害性も少ないため好適である。重合阻害性が高いと重合性単量体の重合転化率が小さくなり、トナー粒子中に残留する未反応の重合性単量体が多くなる。このトナー粒子をトナーとして使用すると臭気として感じる可能性があるため好ましくない。

10

【0022】

キャリアガスに同伴されて重合容器外に取り出された重合性単量体蒸気はベント配管途中の凝縮器で凝縮され重合容器に戻らないように回収される。回収された重合性単量体は収率向上のために次のトナー製造用の原料として使うこともできる。

【0023】

キャリアガスが重合容器に導入される流量 F (m^3/h)と、重合容器気相部の容積 V (m^3)の関係が $0.002 \leq V/F \leq 0.100$ を満たすことが好ましい。 V/F が 0.002 より小さいと重合容器気相部の容積に対するキャリアガス流量が大きすぎ、導入される熱量が大きくなりすぎるため重合温度に影響を及ぼす可能性がある。また、 V/F が 0.100 より大きい場合にはキャリアガス流量が十分でないため、気相部での蒸気の凝縮を防ぐことができなくなる。

20

【0024】

重合容器気相部での蒸気の凝縮を防ぐためには重合容器気相部に外部から加熱可能なジャケット(図1中の7)を設けることも好ましい。外部からジャケットで加熱することにより、重合容器気相部内壁の温度が上がり、ここに接触する蒸気の凝縮を防止することができる。外部ジャケットの内部温度と重合温度の温度差は10 以内とした方が、十分に蒸気の凝縮を防ぐことができ、かつ重合温度に影響も与えないためより好ましい。

【0025】

30

(蒸留工程)

必要であれば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、重合終了後に一部水系媒体を蒸留工程により留去してもよい。蒸留工程は常圧もしくは減圧下で行うことができる。

【0026】

(洗浄工程、固液分離工程及び乾燥工程)

重合体粒子表面に付着した分散安定剤を除去する目的で、重合体粒子分散液を酸また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粒子は液相と分離されるが、酸またはアルカリおよびそれに溶解した分散安定剤成分を完全に取り除くため、再度水を添加して重合体粒子を洗浄する。この洗浄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。

40

【0027】

(分級工程)

こうして得られた重合トナー粒子は従来の粉砕法トナーと比較して十分シャープな粒度を有するものであるが、さらにシャープな粒度を要求される場合には風力分級機などで分級を行なうことにより、所望の粒度分布から外れる粒子を分別して取り除くこともできる。

【0028】

上述の各工程に用いられる装置を構成する各部材の材質としてはステンレス鋼、ガラス

50

、FRP、セラミックの如く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、又はガラスライニングの処理が施されていてもよい。

【0029】

本発明の製造方法により得られるトナーは、前述した重合法により得られるトナー粒子のみからなるものであってもよいし、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ものであってもよい。また、上記トナー粒子とキャリアとを混合して二成分トナーとしたものであってもよい。

【0030】

[重合性単量体]

本発明の重合トナー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が用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性のものまたは多官能性のものを使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0031】

スチレン； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、 - メチルスチレン、m - 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モノマー類；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。

【0032】

多官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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 - ヘキサン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 - ヘキサン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

10

20

30

40

50

(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。

【0033】

本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独、あるいは2種以上組み合わせて、また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またはスチレン誘導体を単独もしくは混合して、また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などの点から好ましい。

【0034】

[着色剤]

本発明で用いられる着色剤としては、以下のものが挙げられる。カーボンブラック；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3B、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。

【0035】

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しておいたほうが良い。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等トナー用原料に添加する。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よい。

【0036】

これらの着色剤は重合性単量体100質量部に対して1乃至20質量部使用することが好ましい。

【0037】

[離型剤]

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よい。

【0038】

ワックスとしては以下のものが挙げられる。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、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、及びこれらのブロック化合物。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。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。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 乃至 40 質量部、より好ましくは 4 乃至 30 質量部含有されるのがよい。

【0039】

本発明においては、トナー粒子の可塑性を増し、低温領域での定着性をよくするために、融点が 80 より小さい第 2 の離型剤を併用することができる。第 2 の離型剤としては炭素数 15 乃至 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が好ましく用いられる。これらのワックスから液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものはより好ましい。

【0040】

[荷電制御剤]

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よい。荷電制御剤としては公知のものが利用できる。例えばトナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。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、芳香族ハイ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。さらに、以下のものが挙げられる。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。

【0041】

トナーを正荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；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ートの如き 4 級アンモニウム塩；ホスホニウム塩の如き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、リントングステン酸、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、またはフェロシアン化物）、高級脂肪酸の金属塩。これらを単独でまたは 2 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 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。

【0042】

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 乃至 20 質量部、より好ましくは 0.5 乃至 10 質量部使用するのがよい。

【0043】

[重合開始剤]

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。

【0044】

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以下のものが挙げられる。ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ - クミルパーオキシド、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シド、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シド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド。

【0045】

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

10

20

30

40

50

ム塩など)の無機過酸化物、4価のセリウム塩の如き酸化性金属塩が挙げられる。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)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン、エチルアミンの如き炭素数1乃至6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(如き還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1乃至6)、アスコルビン酸又はその塩、および低級アルデヒド(炭素数1乃至6)。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。該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乃至20質量部が添加される。

10

【0046】

[架橋剤]

本発明には各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、4,4'-ジビニルビフェニル、ヘキサンジオールジアクリレート、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。

【0047】

[水系媒体]

水系媒体としては主に水が用いられる。また、重合性単量体組成物を水系媒体中に良好に分散させるために分散安定剤を使用することもでき、分散安定剤としては以下のものが挙げられる。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。有機系化合物としては、以下のものが挙げられる。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。分散安定剤は重合性単量体100質量部に対して0.2乃至10.0質量部を使用することが好ましい。

20

【0048】

これら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、分散媒中撹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、十分な撹拌下のリン酸ナトリウム水溶液中に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。このとき、塩化カルシウム水溶液の投入方法は特に限定されないが、可能な限り素早く均一な混合状態が得られるような条件で行なわれることが好ましい。スケールが大きい装置の場合には均一に混合するための時間が伸びるため、例えば塩化カルシウム水溶液の投入部分にスプレーノズル、シャワーノズル、多孔性の円管を用いて拡散しながら投入するような工夫をしてもよい。

30

【0049】

[極性樹脂]

懸濁重合のように水系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。水系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した場合、水に対する親和性の違いから極性樹脂が水系媒体と重合性単量体組成物の界面付近に移行しやすいため、トナー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。

40

【0050】

このような極性樹脂としては、トナー表面に偏在し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、特に飽和または不飽和のポリエステル系樹脂が好ま

50

しい。

【 0 0 5 1 】

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を用いることができる。酸成分単量体としては以下のものが挙げられる。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。アルコール成分単量体としては以下のものが挙げられる。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)シクロヘキサンの如き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。

10

【 0 0 5 2 】

[外 添 剤]

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、以下のものが挙げられる。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、酸化亜鉛の如き金属酸化物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化物炭化ケイ素の如き炭化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き無機金属塩；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩；カーボンブラック、シリカ。

20

【 0 0 5 3 】

これら外添剤はトナー粒子 1 0 0 質量部に対し 0 . 0 1 乃至 1 0 質量部が用いられ、好ましくは 0 . 0 5 乃至 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それぞれ疎水化処理を行ったものがより好ましい。

【 0 0 5 4 】

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。

30

【 0 0 5 5 】

[磁 性 材 料]

トナー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、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいは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およびその混合物。

【 0 0 5 6 】

これらの磁性体は体積平均粒径 (D_v) が 0 . 5 μm 以下、好ましくは 0 . 1 乃至 0 . 5 μm 程度のものがよい。

40

【 0 0 5 7 】

磁性体の体積平均粒径 (D_v) は、透過型電子顕微鏡 (T E M) を用い、1 万倍ないしは 4 万倍の拡大倍率の写真で視野中の 1 0 0 個の磁性体の投影面積に等しい円の相当径を求め、それをもとに体積平均粒径の算出を行う。

【 0 0 5 8 】

上記磁性体のトナー中への含有量は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して約 2 0 乃至 2 0 0 質量部、特に好ましくは重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 4 0 乃至 1 5 0 質量部がよい。

50

【 0 0 5 9 】

また、上記磁性体の 800 kA/m 印加時の磁気特性が、飽和磁化 (s) 50 乃至 $200 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 (r) 2 乃至 $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。

【 0 0 6 0 】

磁性体の磁気特性は、振動型磁力計 V S M P - 1 - 1 0 (東英工業社製) を用いて、 25 の室温にて外部磁場 79.6 kA/m で測定する。

【 0 0 6 1 】

[疎水化剤]

また、トナー粒子中でのこれらの磁性体の分散性を向上させるために、磁性体の表面を疎水化处理することも好ましい。疎水化处理にはシランカップリング剤やチタンカップリング剤などのカップリング剤類が用いられる。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以下のものが挙げられる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -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。

【 0 0 6 2 】

本発明により製造されるトナーは、前述したように、一成分及び二成分系現像剤のいずれとしても使用できる。

【 0 0 6 3 】

一成分系現像剤として磁性体をトナー中に含有させた磁性トナーの場合には、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たり帯電する方法が用いられる。また、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード及びファブラス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ある。

【 0 0 6 4 】

本発明の製造方法により得られるトナーを、二成分系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、マンガンおよびクロム原子からなる単独または複合フェライト状態で構成される。

【 0 0 6 5 】

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形状も重要であり、たとえば球状、扁平、不定形を選択し、更にキャリア表面状態の微細構造たとえば表面凹凸性をもコントロールすることが好ましい。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、あらかじめキャリアコア粒子を生成した後、樹脂をコーティングする方法が用いられている。キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、金属化合物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには直接金属化合物と重合性単量体との混練物を水系媒体中にて懸濁重合させて真球状に分散した重合キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【 0 0 6 6 】

キャリアの粒径の測定は、シンパテック (S Y N P A T E C) 社製で乾式分散機 (ロドス < R O D O S >) を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置 (ヘロス < H E L O S >) を用いてキャリアの体積基準の 50% 平均粒径として測定する。

【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

二成分現像剤を調製する場合のキャリアと本発明におけるトナーとの混合比率は現像剤

10

20

30

40

50

中のトナー濃度として2質量%乃至15質量%、好ましくは4質量%乃至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不可となり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が増加しやすく、画像の劣化および現像剤の消費量増加が起こりやすい。

【実施例】

【0069】

以下、本発明を実施例およ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。

【0070】

実施例中においては以下の各測定方法を用いた。

(1) トナーの重量平均粒径(D₄)、体積および個数基準メジアン径の測定

トナーの各粒径は、100 μmのアパ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「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、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「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ない、算出した。

【0071】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0072】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

【0073】

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0074】

前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

【0075】

具体的な測定法は以下の通りである。

1) Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

2) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加える。

3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2 ml添加する。

4) 前記2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

10

20

30

40

50

5) 前記4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

6) サンプルスタンド内に設置した前記1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行なう。

7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)、体積および個数基準メジアン径を算出する。

【0076】

10

(2) 粒度分布のシャープさの評価

前項の粒径の測定により算出された各メジアン径を用い、下記式により粒度分布のシャープさを求めた。

【0077】

粒度分布のシャープさ = 体積基準のメジアン径 ÷ 個数基準のメジアン径
上式の値が1に近いほど粒度分布がシャープであることを意味する。

【0078】

(3) 異形粒子の存在率

走査型電子顕微鏡を用いてトナー粒子を観察し、粒子の合や付着物の混入に由来する異形粒子の存在率を算出した。異形粒子の存在率(%)は下式のごとく計算される。

20

異形粒子存在率(%) = 異形粒子の個数 ÷ 全粒子の個数 × 100

【0079】

(4) トナー粒子中の未反応スチレン量の測定

トナー粒子中の未反応スチレンの定量は、ガスクロマトグラフィー(GC)により、以下のようにして測定する。

【0080】

トナー約500mgを精秤しサンプルビンに入れる。これに精秤した約10gのアセトンを加えてフタをした後、よく混合し、発振周波数42kHz、電氣的出力125Wの卓上型超音波洗浄器(例えば、商品名「B2510J-MTH」、ブランソン社製)にて超音波を30分間照射する。その後、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製)を用いて濾過を行い、濾液2μlをガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予めスチレンを用いて作成した検量線により、未反応スチレンの量を算出する。

30

【0081】

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

GC	: HP社	6890GC
カラム	: HP社	INNOWax(200μm×0.40μm×25m)
キャリアーガス	: He(コンスタントプレッシャーモード: 20psi)	
オープン	: (1) 50 で10分ホールド、(2) 10 /分で200 まで昇温、(3) 200 で5分ホールド	
注入口	: 200 、パルスドスプリットレスモード (20 40psi、until 0.5分)	
スプリット比	: 5.0 : 1.0	
検出器	: 250 (FID)	

40

【0082】

(5) 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300m²/gである疎水系シリカ微粉体を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、キヤ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

50

評価した。

【 0 0 8 3 】

また、画出し前の普通紙の反射率、およびベタ白画像の反射率をリフレクトメーター（東京電色（株）社製 TC - 6 D S ）によって測定し、下記の式によりカブリ（％）を算出した。

$$\text{カブリ（％）} = \text{普通紙の反射率} - \text{ベタ白画像の反射率}$$

【 0 0 8 4 】

得られたカブリの値により下の評価基準に従い 5 段階で評価した。

A：非常に良好なレベル（ 0 . 5 % 未満）

B：良好なレベル（ 0 . 5 % 以上 1 . 0 % 未満）

C：問題ないレベル（ 1 . 0 % 以上 2 . 0 % 未満）

D：許容レベル（ 2 . 0 % 以上 3 . 0 % 未満）

E：悪いレベル（ 3 . 0 % 以上）

【 0 0 8 5 】

< 実施例 1 >

以下の手順により重合体粒子からなるトナー粒子を製造した。

【 0 0 8 6 】

（重合性単量体調製工程）

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ボントロン E - 8 8 ） 20

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、90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。

次に下記成分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 まで昇温した。

【 0 0 8 7 】

スチレン 3 3 . 0 質量部 30

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 - プロピレンオキシ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

【 0 0 8 8 】

前述の攪拌槽にベヘン酸ベヘニル（融点：7 3 ） 1 3 . 7 5 質量部を投入し、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 】

（水系媒体調製工程）

水 9 7 . 8 質量部 40

リン酸三ナトリウム 1 . 4 質量部

1 0 質量 % 塩酸 2 . 2 質量部

上記の成分を別の温度調節可能な攪拌槽に投入し、6 0 まで昇温しながらリン酸三ナトリウムが完全に溶解するまで攪拌した。

【 0 0 9 0 】

これに塩化カルシウム 0 . 8 質量部を水 5 質量部に溶解したものを添加し、クレアミックス（エム・テック社製）を用いて回転数 8 3 . 3 （ 1 / s ）で 6 0 に保ったまま 3 0 分間攪拌を行うことによってハイドロキシアパタイトの微粒子の水懸濁液である水系媒体を得た。

【 0 0 9 1 】

(造粒工程)

水系媒体を60 でクレアミックス(エム・テック社製)で回転数83.3(1/s)で撹拌しながら、そこに前述の重合性単量体組成物を投入し、3分撹拌を継続した後、重合性単量体100質量部に対して重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート7.0質量部を添加し、さらに7分間撹拌して重合性単量体組成物分散液を得た。

【0092】

(重合工程)

上述の工程により得られた重合性単量体組成物分散液を図1に示す重合容器1に導入し、液温を67℃まで昇温させ5時間重合を行った後、さらに液温を80℃に昇温し4時間重合工程を継続して重合体粒子分散液を得た。重合容器内気相部には重合性単量体の重合転化率が80%となるまでの間、67℃に調節した窒素ガスをV/Fが0.050となるようにキャリアガス導入配管4より導入した。これによって、重合容器内の蒸気は窒素に同伴されベント配管より重合容器外に排気された。排気された蒸気はベント配管途中の凝縮器6により凝縮され、重合容器に戻らないように回収された。重合容器気相部に設置された外部ジャケット7には温水を流通し、内温を67℃とした。

10

【0093】

(固液分離工程、洗浄工程及び乾燥工程)

得られた重合体粒子分散液に塩酸を添加して撹拌し、重合体粒子を覆ったハイドロキシアパタイトを溶解した後に、加圧ろ過器で固液分離し、重合体粒子を得た。これを水中に投入して撹拌し、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粒子を、気流式乾燥機によって十分に乾燥してトナー粒子を得た。

20

【0094】

(トナー粒子の繰り返し製造)

ここまでの工程を重合容器の清掃なしで繰り返し10回行った。10回目に得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は5.8μmで、粒度分布のシャープさは1.12と極めてシャープな粒度分布であった。異形粒子の存在率は0.6%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して950ppmであった。また、この間、温度調節の異常や配管の詰り等は発生せず装置の運転状態は終始安定していた。

30

【0095】

(トナーの画質評価)

得られたトナー粒子に前記疎水系シリカ微粉体を外添してトナー(一成分現像剤)とした。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。カブリの評価はAであった。

【0096】

<実施例2>

重合工程時に重合容器気相部に設置された外部ジャケットの内温を77℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は5.9μmで、粒度分布のシャープさは1.13と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.7%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1010ppmであった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

40

【0097】

<実施例3>

重合工程時に重合容器気相部に設置された外部ジャケットの内温を57℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定

50

したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.8\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.14 と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 0.7% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1150 ppm であった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

【0098】

<実施例4>

重合工程時に重合容器気相部に設置された外部ジャケットの内温を 79 とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $6.1\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.15 とシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 0.9% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 980 ppm であった。トナーの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。カブリの評価はBであった。

【0099】

<実施例5>

重合工程時に重合容器気相部に設置された外部ジャケットの内温を 55 とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $6.0\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.15 とシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 1.0% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1080 ppm であった。トナーの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。カブリの評価はBであった。

【0100】

<実施例6>

図2に示すように気相部に外部ジャケットを有しない重合容器を用いた他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $6.0\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.16 と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 1.1% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1190 ppm であった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【0101】

<実施例7>

重合工程時に重合容器気相部の容積 V と導入する窒素の流量 F の比 V/F を 0.002 とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.7\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.14 と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 0.8% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 910 ppm であった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

【0102】

<実施例8>

重合工程時に重合容器気相部の容積 V と導入する窒素の流量 F の比 V/F を 0.100 とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.8\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度分布のシャープさは 1.14 と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 0.7% 、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1200 ppm であった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

【 0 1 0 3 】

< 実施例 9 >

重合工程時に重合容器気相部の容積Vと導入する窒素の流量Fの比 V/F を0.001とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は6.2 μm で、粒度分布のシャープさは1.15と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は1.2%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して970 ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【 0 1 0 4 】

< 実施例 10 >

重合工程時に重合容器気相部の容積Vと導入する窒素の流量Fの比 V/F を0.110とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は6.1 μm で、粒度分布のシャープさは1.15と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は1.1%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1160 ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【 0 1 0 5 】

< 実施例 11 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を77℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は5.7 μm で、粒度分布のシャープさは1.13と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.7%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1010 ppmであった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

【 0 1 0 6 】

< 実施例 12 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を57℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は5.9 μm で、粒度分布のシャープさは1.13と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.7%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1210 ppmであった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

【 0 1 0 7 】

< 実施例 13 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を79℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は6.0 μm で、粒度分布のシャープさは1.15と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.9%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して990 ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【 0 1 0 8 】

< 実施例 14 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を55℃とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D_4)は6.1 μm で、粒度分布のシャープさは1.16と比較的シャープな

10

20

30

40

50

ブな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は1.1%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1000ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【0109】

<実施例15>

重合工程時に重合容器気相部に導入する気体を空気とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は5.8μmで、粒度分布のシャープさは1.14と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.8%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1190ppmであった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

10

【0110】

<実施例16>

重合工程時に重合容器気相部に導入する気体を100の水蒸気とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は6.2μmで、粒度分布のシャープさは1.16と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は1.2%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して910ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

20

【0111】

<実施例17>

重合工程時に重合容器気相部に導入する気体を空気と窒素の比が1:1である混合気体とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は5.9μmで、粒度分布のシャープさは1.13と極めてシャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.8%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1110ppmであった。トナーの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。カブリの評価はAであった。

30

【0112】

<実施例18>

重合工程時に重合容器気相部に導入する気体を酸素とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は6.3μmで、粒度分布のシャープさは1.15と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は1.2%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して2040ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

40

【0113】

<実施例19>

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を40とした他は実施例1と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径(D4)は6.2μmで、粒度分布のシャープさは1.15と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は0.9%、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して1290ppmであった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価はBであった。

【0114】

50

< 実施例 20 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素の温度を 120 とした他は実施例 1 と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径 (D4) は 6.3 μm で、粒度分布のシャープさは 1.16 と比較的シャープな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 1.0 %、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 960 ppm であった。トナーの画質評価を行ったところ、終始、画像濃度に変動はなく、また画像にムラはほとんどなく、鮮明な画像が安定して得られた。カブリの評価は B であった。

【0115】

< 比較例 1 >

重合工程時に重合転化率が 70 % に達した時点で窒素ガスの導入を停止した他は実施例 1 と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径 (D4) は 6.4 μm で、粒度分布のシャープさは 1.18 と実施例 1 と比べて若干ブロードな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 2.1 %、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1090 ppm であった。トナーの画質評価を行ったところ、比較的早い時期から白い筋や濃度ムラの発生が見られた。カブリの評価は D であった。

【0116】

< 比較例 2 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素ガスの温度を 130 とした他は実施例 1 と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径 (D4) は 6.3 μm で、粒度分布のシャープさは 1.17 と実施例 1 と比べて若干ブロードな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 1.7 %、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1010 ppm であった。トナーの画質評価を行ったところ、比較的早い時期から白い筋や濃度ムラの発生が見られた。カブリの評価は D であった。

【0117】

< 比較例 3 >

重合工程時に重合容器気相部に導入する窒素ガスの温度を 30 とした他は実施例 1 と全く同様にトナー粒子の製造を行なった。得られたトナー粒子の粒度分布を測定したところ、重量平均粒径 (D4) は 6.5 μm で、粒度分布のシャープさは 1.19 と実施例 1 と比べて若干ブロードな粒度分布であった。また、繰り返し製造後の異形粒子の存在率は 2.3 %、トナー粒子中の未反応スチレン量はトナー粒子質量に対して 1130 ppm であった。トナーの画質評価を行ったところ、比較的早い時期から白い筋や濃度ムラの発生が見られた。カブリの評価は D であった。

【符号の説明】

【0118】

1, 11 : 重合容器、2, 12 : 温度調節ジャケット、3, 13 : 攪拌翼、4, 14 : キャリアガス導入配管、5, 15 : ベント配管、6, 16 : 凝縮器、7 : 気相部外部ジャケット

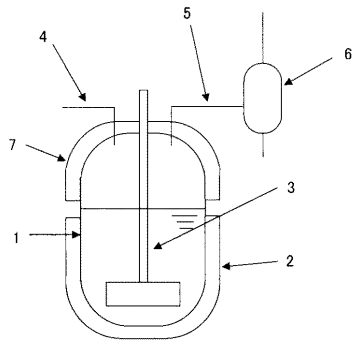
10

20

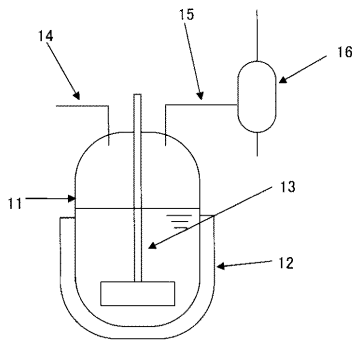
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05 - 140205 (JP, A)
特開2003 - 162094 (JP, A)
特開平10 - 153878 (JP, A)
特開2001 - 092180 (JP, A)
特公平06 - 006607 (JP, B2)
国際公開第2009 / 069462 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9 / 00 - 9 / 113 ; 9 / 16
C08F 2 / 00 - 2 / 60