

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4412600号
(P4412600)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1B 25/32 (2006.01)	CO1B 25/32	P
CO1B 25/44 (2006.01)	CO1B 25/44	
CO1F 7/04 (2006.01)	CO1F 7/04	Z
CO8F 2/18 (2006.01)	CO8F 2/18	
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G 9/08	381
請求項の数 8 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-266283 (P2004-266283)	(73) 特許権者	000230593
(22) 出願日	平成16年9月14日(2004.9.14)		日本化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-82985 (P2006-82985A)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(43) 公開日	平成18年3月30日(2006.3.30)	(74) 代理人	100069017
審査請求日	平成18年4月21日(2006.4.21)		弁理士 渡辺 徳廣
		(72) 発明者	木ノ瀬 豊
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本
			化学工業株式会社 研究開発本部内
		(72) 発明者	高橋 和宏
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本
			化学工業株式会社 研究開発本部内
		審査官	廣野 知子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アパタイトゾルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が100nm以下のアパタイト粒子を含有し、かつ重合リン酸塩とアルミン酸塩を含有することを特徴とするアパタイトゾル。

【請求項2】

前記アパタイトの粒子の含有量が3～15質量%である請求項1記載のアパタイトゾル。

【請求項3】

前記重合リン酸塩がヘキサメタリン酸ソーダである請求項1記載のアパタイトゾル。

【請求項4】

前記アルミン酸塩がアルミン酸ソーダである請求項1記載のアパタイトゾル。

【請求項5】

リン酸ナトリウムと可溶性カルシウム塩を反応させてアパタイトゾルを製造する方法において、リン酸ナトリウムと可溶性カルシウム塩を反応させて濃度が1質量%以下のアパタイトスラリーを得る工程、前記アパタイトスラリーを濃縮する工程、濃縮した前記アパタイトスラリーに重合リン酸塩とアルミン酸塩を添加する工程を有することを特徴とするアパタイトゾルの製造方法。

【請求項6】

前記アパタイトスラリーを限外濾過により濃縮する請求項5に記載のアパタイトゾルの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のアパタイトゾルからなる懸濁重合用分散剤。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のアパタイトゾルからなる重合トナーの懸濁重合用分散剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アパタイトゾルおよびその製造方法に係わるものであり、特に懸濁重合用分散剤、トナーの懸濁重合用の分散剤として有用なアパタイトゾルおよびその製造方法に係わるものである。

10

【背景技術】

【0002】

懸濁重合の際の重合分散剤として、無機微粒子スラリーを使用することは、広く知られており、重合分散剤としてリン酸カルシウム、アパタイトの他に、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、沈降性硫酸バリウムなどが使用されている。中でも、リン酸カルシウム、アパタイトは、重合終了後の酸洗浄工程で、重合粒子の表面に付着した分散剤の溶解性が最も良いために、多くの樹脂の懸濁重合用分散剤として使用されている。

【0003】

例えば、スチレン樹脂をはじめ、AS樹脂（アクリロニトリル/スチレン）、ABS樹脂（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン）、アクリル樹脂などの懸濁重合の分散剤として使用されている。通常、懸濁重合により得られる重合粒子の粒子径は100 μm前後であり、懸濁重合用の分散剤の粒子径としては0.5 ~ 5 μm程度のものが使用されている（特許文献1参照）。

20

【0004】

一方、電子写真方式によるコピーあるいはプリンターの現像剤として使用されるトナーは、従来は粉砕法により製造されていた。すなわち、ベースポリマーを溶解したのち、磁性粉や着色剤を混合・混練して、混練物を冷却・粉砕・分級して製造されていた。しかし、粉砕法によるトナーの製造では、粉砕後の粒子の微少化に限界があり、また粉砕・分級に莫大なエネルギーを必要とした。このようにして得られた粉砕法トナーの粒子径は細かいものでも10 μm前後の粒子であった。

30

【0005】

近年、複写機分野でも、より高画質を求める需要が高まり、アナログ複写機からデジタル複写機への移行が急速に進んでいる。デジタル複写機は光画像をCCD（電荷結合素子）で読み取り、デジタル画像情報に変換してからレーザー光線でドラムに照射することで複写を行う。このために、デジタル複写機では、感光ドラム上に描かれた精細なドットを忠実に再現して高画質なハードコピーを得るために、トナーの小粒子径化が必要となる。

【0006】

粉砕法により得られるトナー粒子では、トナーの小粒子径化に限界があり、粉砕法に代わるトナー製造技術として、懸濁重合法トナーの研究開発が開始された。重合法によるトナーの製造方法としては、例えば、スチレンモノマーに顔料や染料、磁性粉、重合開始剤などを混合した溶液を調製し、リン酸カルシウムを分散させた水性スラリーにモノマー混合溶液を添加して、ホモキサーなどにより高速せん断攪拌を行いながら、所定の温度と時間の間、攪拌を継続してモノマーの重合反応を行う。重合反応終了後、酸を加えて重合粒子表面に付着するリン酸カルシウムを溶解したのち、中和、水洗、分離、乾燥して重合トナーを得ている。このようにして得られる重合トナーの粒子径は5 ~ 10 μmであり、更に5 μm以下のシャープな粒度分布を有するトナーが要望されている。（特許文献2参照）

40

【0007】

50

懸濁重合法により得られる重合トナーの粒子径 (D_r) と、重合用分散剤の粒子径 (D_d) との間には明確な関係はないものの、 $D_r / D_d = 100$ 以上が1つの目安と言われている。つまり、 $10 \mu\text{m}$ 程度の重合粒子を懸濁重合から得る場合は、懸濁重合分散剤の粒子としては平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ (100nm) 以下の粒子のものが必要である。

【特許文献1】特開平7-102005号公報

【特許文献2】特開2001-249491号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

アパタイトやリン酸カルシウムの粒子は、リン酸ナトリウムとカルシウム塩を反応させて生成した沈澱物を乾燥して得られるが、乾燥により凝集が起こり、平均粒子径が 100nm 以下のアパタイトやリン酸カルシウムの粒子を乾燥粒子として得ることは困難である。

10

【0009】

一方、平均粒子径が 100nm 以下のアパタイトやリン酸カルシウムは、ゾルまたは懸濁液として得ることができる。しかし、アパタイトやリン酸カルシウムの懸濁液は、その粒子径が細くなると凝集やゲル化が起こりやすく経時変化が大きいために、これまではゾル状の懸濁液を安定した状態で保持することが困難であった。

【0010】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、平均粒子径が 100nm 以下のアパタイト粒子を含有する、分散安定性に優れたアパタイトゾルおよびその製造方法を提供するものである。

20

また、本発明は、上記のアパタイトゾルからなる懸濁重合用分散剤を提供するものである。

さらに、本発明は、上記のアパタイトゾルからなる重合トナーの懸濁重合用分散剤を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、平均粒子径が 100nm 以下のアパタイト粒子を含有し、かつ重合リン酸塩とアルミン酸塩を含有することを特徴とするアパタイトゾルである。

30

前記アパタイト粒子の含有量が3~15質量%であるのが好ましい。

前記重合リン酸塩がヘキサメタリン酸ソーダ、前記アルミン酸塩がアルミン酸ソーダであるのが好ましい。

【0013】

また、本発明は、リン酸ナトリウムと可溶性カルシウム塩を反応させてアパタイトゾルを製造する方法において、リン酸ナトリウムと可溶性カルシウム塩を反応させて濃度が1質量%以下のアパタイトスラリーを得る工程、前記アパタイトスラリーを濃縮する工程、濃縮した前記アパタイトスラリーに重合リン酸塩とアルミン酸塩を添加する工程を有することを特徴とするアパタイトゾルの製造方法である。

前記アパタイトスラリーを限外濾過により濃縮するのが好ましい。

40

【0014】

さらに、本発明は、上記のアパタイトゾルからなる懸濁重合用分散剤である。

さらに、本発明は、上記のアパタイトゾルからなる重合トナーの懸濁重合用分散剤である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、平均粒子径が 100nm 以下のアパタイト粒子を含有する、長期の分散安定性に優れたアパタイトゾルを提供することができる。

本発明は、上記の長期の分散安定性に優れたアパタイトゾルを容易に得る製造方法を提供することができる。

50

本発明は、上記のアパタイトゾルからなる懸濁重合用分散剤および重合トナーの懸濁重合用分散剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のアパタイトゾルは、平均粒子径が100nm以下のアパタイト粒子を含有し、かつ分散安定剤として重合リン酸塩とアルミン酸塩を含有することにより、安定した懸濁状態を確保することができることを特徴とする。

【0017】

本発明におけるアパタイトとは、ハイドロオキシアパタイト($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$)である。

アパタイト粒子の平均粒子径は100nm以下、好ましくは30~70nmであるのが望ましい。100nmより大きいと懸濁重合時のモノマー液滴の合一が生じ重合粒子径が大きくなるので好ましくない。

【0018】

また、前記アパタイト粒子は、平均粒子径が100nm以下で、最大粒子径が300nm以下、好ましくは30~70nmで、かつ粒子径20~100nmの範囲に全体の80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の粒子を含有するのが望ましい。この粒径の範囲であれば、懸濁重合時のモノマーの液滴径を1~10μmの間で安定に分散させるのに好適である。

【0019】

本発明のアパタイトゾルに含有されるアパタイト粒子の含有量は3~15質量%、好ましくは5~10質量%であるのが望ましい。3質量%未満では懸濁重合反応時のモノマー濃度が低くなり、反応装置効率が悪くなるので好ましくなく、15質量%を越えるとアパタイト粒子がゲル化しやすくなり安定性が悪くなるので好ましくない。

【0020】

本発明のアパタイトゾルの製造方法には、原料としては、可溶性のリン酸塩と可溶性のカルシウム塩を使用することが肝要である。例えば消石灰を使用した場合は、一部に炭酸カルシウムの沈殿が生成するので好ましくない。通常はリン酸と水酸化ナトリウム及び塩化カルシウムを使用する。水酸化ナトリウムを添加し、塩基性に調整した塩化カルシウム水溶液を攪拌しながら、ここに塩基性に調整したリン酸水溶液を滴下してアパタイトの沈殿を生成させる。

【0021】

この場合の反応温度は常温付近で良い。加熱条件下で反応させた場合は、得られるアパタイトの粒子径が大きくなり好ましくない。また、反応より得られるアパタイトのスラリー濃度は1質量%以下であり、希薄水溶液の状態で行うことが好ましい。反応終了後にスラリーを静置して上澄み液と沈殿を分離する。次に、分離した沈殿に分散剤安定剤として重合リン酸塩とアルミン酸塩を添加して均一に攪拌したのちに、沈殿を限外濾過膜により更に濃縮して、アパタイト濃度が3質量%以上のスラリーを得る。

【0022】

本発明者らの検討結果によれば、平均粒子径が100nm以下のアパタイト粒子は非常に活性が強く、濃縮してスラリー濃度を上げて行くと凝集して流動性を失い、プリン状にゲル化してしまう。そこで、このゲル化防止について鋭意検討を行った結果、重合リン酸塩とアルミン酸塩の併用添加がゲル化防止に効果があることを見出した。ゲル化防止のメカニズムについては明確にはわからないものの、重合リン酸塩単独では、長期保管中にスラリーのpHが上昇する変化が認められており、アルミン酸塩と併用添加することにより、あらかじめ系のpHをアルカリ領域に保って十分に機械的分散処理を施すことが、長期保管中のpH変化がなく、結果として安定した流動状態を保つものと思われる。

【0023】

本発明のアパタイトゾルに含有される重合リン酸塩の含有量は、固形分に対して5~2

10

20

30

40

50

0 質量%、好ましくは 8 ~ 15 質量%であるのが望ましい。また、アルミン酸塩の含有量は、固形分に対して 0.5 ~ 5 質量%、好ましくは 0.5 ~ 3 質量%であるのが望ましい。

【0024】

本発明のアパタイトスラリーは、モノマーの懸濁重合における懸濁重合用分散剤として使用することができる。懸濁重合の対象となるモノマーとしては、例えば置換または非置換のスチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、ビニルエステル、オレフィン類から選ばれた 1 種または 2 種以上の懸濁重合可能なモノマーなどを挙げることができる。

【0025】

懸濁重合用分散剤の使用量は、その物性や懸濁重合の条件により異なるが、多くの場合モノマーに対しアパタイト(固形分換算)が 0.1 ~ 1.0 質量%、好ましくは 0.15 ~ 0.8 質量%の範囲が望ましい。なお、本発明の懸濁重合用分散剤を使用するにあたっては、必要に応じ他の安定剤、例えばポリビニルアルコール、CMC、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダのような界面活性剤、pH調整剤、比重調整剤または粘度調整剤などを適宜に併用しても差支えない。

【0026】

また、本発明のアパタイトスラリーは、重合トナーの懸濁重合用分散剤として使用することができる。具体的には、スチレンやアクリル酸などのモノマー、着色剤(顔料、染料)、電荷調整剤、重合開始剤などの原料溶液を混合したのち、ホモキサーなどにより高速せん断攪拌して、均一混合溶液を調製して、この溶液をアパタイトゾルを含む水溶液中に添加して、攪拌しながら加温して重合反応を行い、重合反応終了後に重合粒子を酸洗浄して、水洗浄したのち、乾燥させて重合トナー粒子を得ることができる。

【実施例】

【0027】

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。なお、%は特に制限のないかぎり、質量基準とする。

実施例 1

(1) 塩化カルシウム 2 水和物 147 g を、50 L の脱イオン水に溶解する。完全に溶解後、25% NaOH 水溶液 160 g をゆっくりと添加し塩基性に調整した。このようにして得られた塩基性塩化カルシウム水溶液を A 液とする。

(2) 85% リン酸 100 g を、10 L の脱イオン水で希釈する。さらに 25% NaOH 水溶液 320 g 添加し塩基性に調整した。このようにして得られた塩基性リン酸水溶液を B 液とする。

(3) A 液を激しく攪拌しながら、B 液を素早く全量添加し反応を行なった。反応は室温で行った。

(4) 全量添加後、さらに 10 分間攪拌を行なった後、反応液を静置し、生じたアパタイトの沈殿を沈降させた。

(5) 沈殿の容積が 20 L 以下になるまで静置後、上澄み液を抜き出し、沈殿相に 10% ヘキサメタリン酸ソーダ 200 g 及び 10% 水酸化ナトリウム 40 g を添加し、攪拌を行ない均一な懸濁液とした。

(6) 上記の(5)で得たリン酸カルシウム懸濁液を、限外ろ過膜(旭化成株式会社製、限外ろ過モジュール SIP-1013)を用いて懸濁液が 1 L 以下になるまで濃縮を行なった。

(7) 上記の(6)で得たリン酸カルシウム懸濁液に、10% ヘキサメタリン酸ソーダ溶液 100 g と 10% 水酸化ナトリウム溶液 40 g 及び 10% アルミン酸ナトリウム水溶液(Na/Al: 1.5) 20 g を添加した後、超音波ホモジナイザーにて分散を行ないアパタイトが均一に分散したアパタイトゾルを得た。

【0028】

実施例 2

実施例 1 において、工程 (7) の 10% アルミン酸ナトリウム水溶液 (Na/Al : 1.5) を 10 g を添加した以外は実施例 1 と同様の方法でアパタイトが均一に分散したアパタイトゾルを得た。

【0029】

参考例 1

実施例 1 において、工程 (7) において、アルミン酸ナトリウム溶液を加えない以外、実施例 1 と同様の方法でアパタイトゾルを得た。

【0030】

比較例 1

アパタイトスラリー (日本化学製、スーパータイト : アパタイト濃度 10%、平均粒子径 $1.42 \mu\text{m}$ (1420nm)) をビーズミル (アシザワファインテック製、ビーズ径 0.5mm) にて湿式粉碎を行った。スラリー 20 L を供給速度 350ml/min で 6 パス (pass) 粉碎を行ったところ、平均粒子径は $0.37 \mu\text{m}$ (370nm) であった。この結果より、ビーズミルによる湿式粉碎を 6 回繰り返しても、本発明の目的とする平均粒子径が 100nm 以下の粒子は得られず、粉碎によるアパタイトゾルの製造は不可能であった。

10

【0031】

試験分析

作成したアパタイトゾルを塩酸で溶解後、Ca 及び P の含有量を ICP 発光分析により測定した。この測定結果を用い、CaO 含有率、 PO_4 含有率を求めた。

20

また、スラリー濃度は、液中のカルシウム分は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として存在しているとみなし、CaO 含有率より見積もった値である。

【0032】

分析方法

作成したアパタイトゾルを 5 ml 分取し、塩酸 5 ml で溶解後、100 ml メスフラスコの表線まで脱イオン水を加えた。この溶液を 10 ml 分取し、100 ml メスフラスコの表線まで脱イオン水を加えた。さらに、この溶液を 10 ml 分取し、100 ml メスフラスコの表線まで脱イオン水を加えた。これを試験液とする。

【0033】

測定は、Ca 及び P を各 10 ppm、5 ppm、1 ppm 含有する標準液により検量線の作成を行ない、試験液中の Ca、P の含有量を求めた。各測定波長は、Ca : 317.933nm 、P : 177.495nm である。

30

【0034】

$$\text{CaO 含有率}(\%) = \text{Ca}(\text{ppm}) \times 56.08 / 40.08 \times 0.2$$

$$\text{PO}_4 \text{ 含有率}(\%) = \text{P}(\text{ppm}) \times 94.97 / 30.97 \times 0.2$$

$$\text{スラリー濃度}(\%) = \text{CaO}(\%) \div 3 \times 310.17 / 56.08$$

このようにして求めた各分析値を表 1 に示す。

【0035】

pH の測定

スラリーの pH を東亜電波工業株式会社製 ガラス電極式水素イオン濃度計 (IM-22P) により測定した。

40

【0036】

粒度分布

アパタイトゾルの粒度分布は、日機装株式会社製 Microtrac (UPA) を用い、屈折率 1.63 の条件で測定した。その結果を表 1 および図 1 ~ 3 に示す。図 1 は実施例 1、図 2 は実施例 2、図 3 は参考例 1 を示す。

【0037】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	参考例 1
分析値	CaO (%)	2.71	2.91	2.65
	PO ₄ (%)	3.96	3.77	4.14
	スラリー濃度 (%)	5.00	5.36	4.89
スラリーの pH		11.9	12.9	12.0
粒度分布	平均粒子径 (nm)	54.1	54.1	56.6
	粒径 20~100nm (%)	86.5	92.0	84.9
	最大粒子径 (nm)	204.4	171.9	204.4

10

20

【0038】

安定性

各実施例と参考例で作成したアパタイトゾルを室温で放置し、安定性の試験を行なった。ゾルが流動性を失いゲル化するまでの時間は、参考例 1 で作成したものは 7 日間でゲル化するのに対し、実施例 1、2 で作成したものでは 28 日間経過後も流動性を有しており、安定性が向上していた。

30

【0039】

実施例 3

重合法トナーの製造方法

実施例 1 のアパタイトゾル（アパタイト濃度 10%）40 部をイオン交換水 300 部に混合して均一水溶液を得た。（A 液）

スチレン 70 部、ブチルメタクリレート 30 部、カーボンブラック 7 部、染料 1 部、および重合開始剤（サクシニックパーオキサイド）6 部を混合して、更にボールミルで分散を行い、均一混合液を得た。（B 液）

【0040】

A 液に B 液を添加して、液の pH を 9 以上に保ちながらホモミキサーにより高速せん断攪拌を行い、B 液を水中に微細化して分散させた。次に、この分散液を攪拌機付きの反応槽に移して 80 で 6 時間、攪拌下に重合を行った。重合終了後、重合体の分散スラリーを塩酸で中和して、重合体粒子に付着しているアパタイトを溶解した。重合粒子を分離し、水洗したのち、分離、乾燥して平均粒子径が 7 μm の重合トナーを得た。

40

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明のアパタイトゾルは、平均粒子径が 100 nm 以下のアパタイト粒子を含有し、分散安定性に優れているので、懸濁重合用分散剤および重合トナーの懸濁重合用分散剤として利用することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0042】

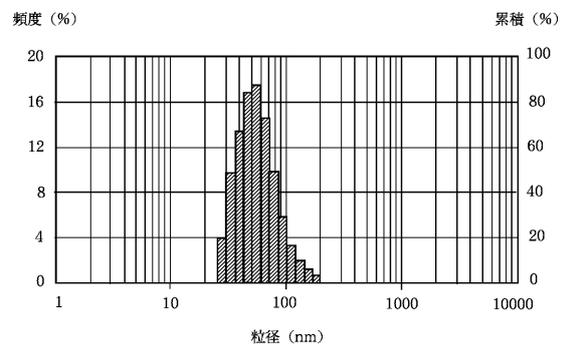
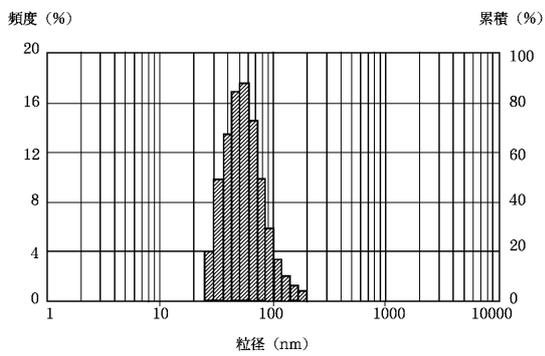
【図1】実施例1のアパタイトゾルの粒度分布を示す図である。

【図2】実施例2のアパタイトゾルの粒度分布を示す図である。

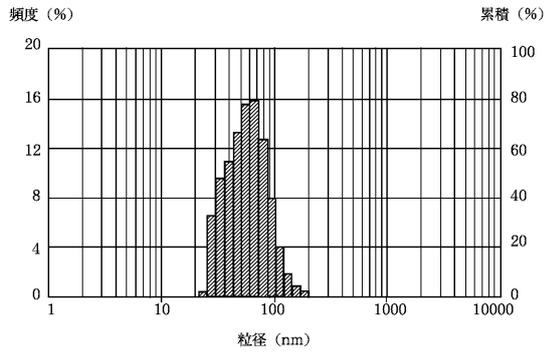
【図3】参考例1のアパタイトゾルの粒度分布を示す図である。

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 3 8 4

(56)参考文献 特開平03 - 083805 (JP, A)
国際公開第02 / 087747 (WO, A1)
特開2001 - 089114 (JP, A)
特開平07 - 102005 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 2 5 / 0 0 - 2 5 / 4 6

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)