

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月20日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105318 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313364
- (22) 国際出願日: 2006年6月28日 (28.06.2006)
- (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2006-067100 2006年3月13日 (13.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 浩次 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 谷内 信也 (YACHI, Shinya) [JP/JP]; 〒1468501 東京都

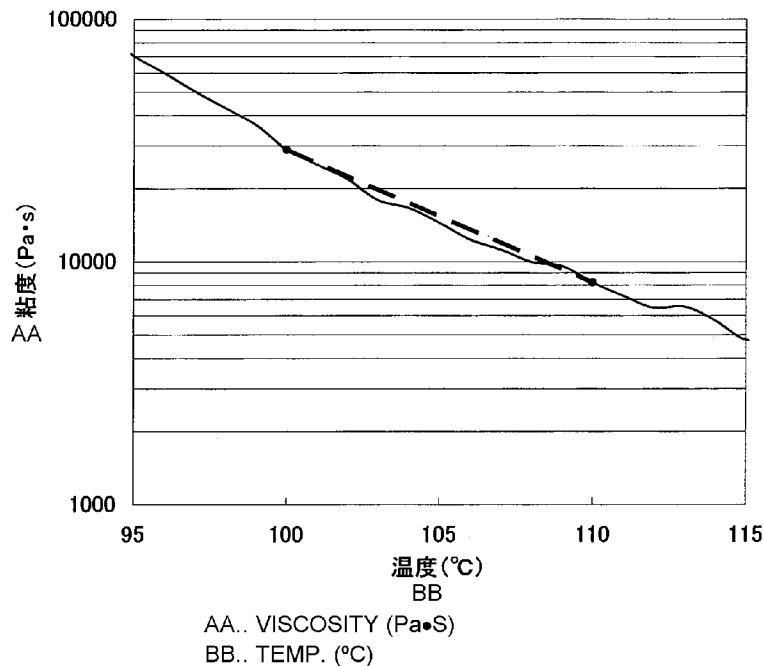
大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 登坂 恵美 (TOSAKA, Emi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 半田 智史 (HANDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 吉▲崎▼和▲己▼ (YOSHIZAKI, Kazumi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 康弘 (HASHIMOTO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 御厨 裕司 (MIKURIYA, Yushi) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士ビル602号室 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

[続葉有]

(54) Title: TONER AND PROCESS FOR PRODUCING SAID TONER

(54) 発明の名称: トナー及びトナーの製造方法



(57) Abstract: This invention provides a toner that has excellent low-temperature fixation and anti-offset properties, has a wide fixation temperature range, provides a high-gloss fixed image upon fixation and can form a high-quality toner image. The toner comprises toner particles comprising toner mother particles containing a binder resin and a colorant. In the measurement of the toner particles by the flow tester temperature rise method, the toner particles satisfy $0 \geq A_{\eta T} \geq -0.064$ wherein $A_{\eta T}$ represents an average viscosity change level represented by formula: $A_{\eta T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100)$ wherein η_{100} (Pa·s) represents viscosity at 100°C, η_{110} (Pa·s) represents viscosity at 110°C, and η_{100} is 15000 to 40000 Pa·s.

[続葉有]

WO 2007/105318 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 低温定着性及び耐オフセット性に優れ、定着温度範囲が広く、定着時に高いグロスの定着画像が得られ、高画質なトナー画像を形成し得るトナーを提供する。該トナーは、結着樹脂と着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナー粒子からなる。該トナー粒子のフローテスター昇温法による測定において100°Cでの粘度を η_{100} (Pa・s) とし、110°Cの粘度を η_{110} (Pa・s) とした時、式: $A_{\eta T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100)$ で表される平均粘度変化量 $A_{\eta T}$ が $0 \geq A_{\eta T} \geq -0.064$ を満たし、 η_{100} が15000~40000 Pa・sである。

明 細 書

トナー及びトナーの製造方法

5 技術分野

本発明は、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像するためのトナー、またはトナージェット方式のトナーに関する。また該トナーを製造する方法に関する。

10 背景技術

記録体上の電氣的あるいは磁氣的潜像を顕像化するために、トナーを用いて該潜像を可視化する画像形成方法がある。その代表的なものとしては電子写真法が挙げられる。この電子写真法においては、種々の手段で感光体上に電氣的に潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー画像を形成し、
15 必要に応じて紙の如き転写材に該トナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、あるいは溶剤蒸気の如き定着方法を用いて該トナー画像を転写材に定着させることにより、画像を得る。

熱ローラー定着法やフィルム定着法は、熱ローラー或いは定着フィルムを被定着シート上のトナー画像に接触させながら通過せしめることにより定着を行うものである。この定着方法は熱ローラーや定着フィルムの表面と被定着シート上のトナーとが接触するため、トナーを被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真装置として非常に良好である。しかしながら、上記定着方法では、熱ローラーや定着フィルム表面とトナーとが熔融状態で接触するために、トナーの一部が熱ローラー
20 や定着フィルム表面に付着し、次の被定着シートに熱ローラーや定着フィルム表面の付着トナーが再転移するオフセット現象を生じ、被定着シートを汚すこ

とがある。

最近の小型化、軽量化、省エネルギー、及び高信頼性といった電子写真装置に対する要求に対応するためには、定着性、及び耐オフセット性といったトナー性能のさらなる向上が必要である。

- 5 トナーのフローテスター粘度変化率を規定したトナーが開示されている。
 (特開昭63-58356号公報参照。) また、樹脂混合物のグラフの傾きの
 絶対値を規定したトナーが開示されている (特開平08-334926号公報
 参照。)。しかしながら、上記特開昭63-58356号公報乃至特開平08-
 334926号公報に記載されたトナーよりも更なる低温定着性、高グロス化、
 10 定着可能温度領域が広く、耐久性に優れたトナーが要望されている。

発明の開示

本発明の目的は、上記課題を解決したトナーを提供することにある。

- より詳しくは、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、定着温度範囲が広く、
 15 定着時に高いグロスの定着画像が得られ、耐久性に優れ、高画質なトナー画像
 を形成し得るトナーを提供することにある。

すなわち、本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー母粒子
 を有するトナー粒子からなるトナーであって、

該トナー母粒子は水系または親水系媒体中で生成された粒子であり、

- 20 該トナー粒子のフローテスター昇温法により測定される100℃での粘度
 を η_{100} (Pa・s) とし、110℃での粘度を η_{110} (Pa・s) としたと
 き、下記式 (1) :

$$A_{\eta T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100) \quad (1)$$

- で表される平均粘度変化量 $A_{\eta T}$ が $0 \geq A_{\eta T} \geq -0.064$ を満たし、 η_{100} が
 25 $15000 \sim 40000$ Pa・sであることを特徴とするトナーに関する。

図面の簡単な説明

図1は、トナーのDSC測定によって得られたリバーシングヒートフロー線の一例を示すグラフである。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるフローテスター昇温法によるトナーの粘度の値は以下の方法により求めたものである。

装置としては、例えばフローテスターCFT-500D（株式会社島津製作所製）を用い、下記の条件で測定を行う。

- ・サンプル：約1.0gのトナーを秤量し、これを加圧成型器で100kg/cm²の加重で1分間成型してサンプルとする。
- ・ダイ穴径：1.0mm
- ・ダイ長さ：1.0mm
- 15 ・シリンダ圧力： 9.807×10^5 (Pa)
- ・測定モード：昇温法
- ・昇温速度：4.0°C/min

上記の方法により、50°C～200°Cにおけるトナーの粘度 (Pa·s) を測定し、100°Cおよび110°Cでの粘度 (Pa·s) を求める。

20 本発明のトナーは、フローテスター昇温法による100°Cにおける粘度が15000Pa·s以上40000Pa·s以下であることが好ましく、より好ましくは20000Pa·s以上35000Pa·s以下である。100°Cにおける粘度をこの範囲に調整することで、低温定着性かつ画像光沢性に優れたトナーが得られる。15000Pa·s未満ではメディア（転写材）へのトナーの浸み込み等によるグロス低下が起これ好ましくない。具体的には長期間に
25 渡る使用に伴い、外添剤として添加した無機微粉体がトナー粒子の表面に埋没

したり、あるいはトナー粒子が変形して摩擦帯電特性が不均一になり、転写材上の非画像部にトナーが付着する現象（以下、カブリと称す）が生じやすくなるので好ましくない。40000 Pa・sを超える場合には、高速低温印刷においては定着工程時にトナー粒子が十分に変形することができず、定着画像の表面を擦った際にトナー画像の剥離が生じやすくなるので好ましくない。

また、本発明のトナーは、100℃から110℃までの1℃当たりの平均粘度変化量を示す $A_{\eta T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100)$ が-0.064~0であり、より好ましくは-0.060~0である。かかる要件を満たすことによって、本発明のトナーは、低温定着性かつ画像光沢性に優れ、その性能を維持したまま耐高温オフセット性と耐久性に優れた性能を示す。 $A_{\eta T}$ が-0.064未満である場合、温度に対する粘度変化率（絶対値）が大きく、定着温度変化によって定着画像のグロスにムラが生じるため好ましくない。

100℃~110℃の粘度はトナーの定着性、特にグロスと相関する。温度変化による粘度変化（絶対値）を小さくすることによって、定着器の温度変化及び温度や湿度等の使用環境の違いによるグロスマラを小さくすることができる。

本発明のトナーのTHF可溶分の分子量分布は、GPC測定装置（HLC-8120GPC 東ソー（株）社製）を用いて、下記の測定条件で測定することができる。

<測定条件>

・カラム(昭和電工株式会社製) : Shodex GPC KF-801, Shodex GPC KF-802, Shodex GPC KF-803, Shodex GPC KF-804, Shodex GPC KF-805, Shodex GPC KF-806, Shodex GPC KF-807(直径8.0mm、長さ30cm) の7連

・温度 : 40℃

・流速 : 0.6 ml/min

・検出器：R I

・サンプル濃度：0.1質量%の試料を10 μ l

5 サンプルの調製は次のようにして行う。測定対象のトナー試料をテトラヒドロフラン（THF）中に入れ、6時間放置した後、試料の合一体がなくなるまで十分に振とうし、更に1日以上静置する。得られた溶液を、サンプル処理フ
ィルター（ポアサイズ：0.45 μ m）で濾過してGPC測定用試料とする。
検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用
する。

10 示差走査熱量分析（DSC）によって測定されるリバーシングヒートフロー
曲線において、吸熱メインピークが、40～130 $^{\circ}$ Cの範囲にあり、該リバー
シングヒートフロー曲線の熱量積分値Qがトナー1g当たり10～35J/
gであることが好ましい。DSC特性を上記のようにすることによって低温定
着時においても良好な離型性を示すことができ、更にワックスが、結着樹脂の
15 ポリマー鎖間の分子間力を適度に緩和し、定着時の吸熱によるトナーの軟化と
トナーの放熱による樹脂の硬化が適当な状態を形成することができるためと
考えられる。該リバーシングヒートフロー曲線のピーク面積で表される熱量積
分値Qは、ワックスの種類やその含有量等を適宜選択することにより、調整す
ることができる。なお、該リバーシングヒートフロー曲線における吸熱メイン
20 ピークは、50～110 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましく、60～90 $^{\circ}$ Cの範囲
にあることがより好ましい。

尚、40 $^{\circ}$ Cと130 $^{\circ}$ Cでの測定点を結ぶ直線とリバーシングヒートフロー曲
線とで囲まれた領域で表される熱量積分値Qがトナー1g当たり10J/g
未満であると、定着性が低下し、定着画像のグロスが低くなり、また、定着部
材等の削れや傷の抑制効果が減少してしまう。一方、該熱量積分値Qがトナー
25 1g当たり35J/gを超えると、ワックスの可塑化効果が大きくなりすぎ、
耐オフセット性が低下する。

本発明のトナー母粒子を製造するための製造方法としては、懸濁重合法・界面重合法・分散重合法の如き、親水性媒体中で直接トナーを製造する方法（以下、重合法とも称する）であることが好ましい。この重合法で得られるトナー母粒子（以下、重合トナーとも称する）は、個々の粒子がほぼ球形に揃っていて帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。本発明のトナー母粒子を製造するための製造方法として、上記重合法の中でも、特に懸濁重合法が好ましい。

懸濁重合法は、少なくとも重合性単量体、着色剤、ワックス等を有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して、該重合性単量体組成物の液滴を製造する造粒工程、該液滴中の該重合性単量体を重合する重合工程を少なくとも経ることによりトナー母粒子を製造する重合法である。

そして、本発明のトナーを製造する場合には、重合性単量体組成物中に、低分子量樹脂を含有させることが好ましい。GPCにより求められる該低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量（Mw）は、2000～6000であることが、低温定着性及び耐ブロッキング性といった点で好ましい。

該低分子量樹脂は反応性官能基を有する付加反応性樹脂であることが、高温時におけるトナーの粘度変化を改良し、耐高温オフセット性及び耐久性が良化するため好ましい。好ましい官能基としては、例えば二重結合、イソシアナート基などが挙げられる。

本発明のトナー母粒子の製造においては、150℃以上の高温下で重合して製造された付加反応性樹脂を用いることが望ましい。150℃以上の高温下で重合して製造されたスチレン樹脂では、重クロロホルム溶媒を用いた¹H-NMRの測定において、4.6～4.9 ppmと5.0～5.2 ppmに二重結合に由来するピークが観察される。即ち、上記のようにして得られた付加反応性樹脂は二重結合を有しており、これらの二重結合がトナー母粒子の製造時に反応に関与し、架橋反応が起こる。こうして、トナー母粒子中に少量の架橋構

造が導入されることによって、高温時におけるトナーの粘度変化率をより効果的に小さくすることができる。重量平均分子量が2000～6000の場合には、従来用いられてきた低分子量の架橋剤（例えばジビニルベンゼン）に比べて、反応性が穏やかなために、架橋の程度が低くなり、低粘度でありながら温度に依存する粘度変化率の小さい熱特性を有するトナー母粒子が得られる。

これらの付加反応性樹脂の中でも、付加反応性樹脂のガラス転移点が40～100℃であることが好ましい。ガラス転移点が40℃未満であると、トナー母粒子全体の強度が低下して多数枚耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招きやすい。さらに、高温多湿環境下においてトナー粒子同士が凝集しやすくなり、保存安定性が低下する傾向がある。一方、ガラス転移点が100℃を超えると、定着不良という問題が生じ易くなる。

低温定着性、高グロス画像が得られるといった点から、該付加反応性樹脂のガラス転移点は40～70℃であることがより好ましく、更に好ましくは40～65℃である。

該付加反応性樹脂の添加量は、トナー母粒子中の結着樹脂中において0.1～75質量%となるように用いることが好ましい。トナー母粒子中の結着樹脂中に0.1質量%未満では、付加反応性樹脂の添加による効果が小さい。一方、75質量%を超える場合には、定着時の熔融による結着樹脂の粘度低下が大きくなるため、紙へ浸透しやすくなり、耐高温オフセット性が低下する。

トナーを懸濁重合法にて製造する場合においては、トナー母粒子の形状や材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良を目的として、重合性単量体組成物中に極性樹脂を添加して重合することができる。例えば、水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、及びニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、その単量体成分とスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、

及びグラフト共重合体の如き共重合体、ポリエステル及びポリアミドの如き重縮合体、或いは、ポリエーテル及びポリイミンの如き付加重合体の形で使用することができる。

上記以外に重合性単量体組成物中に添加することができる低分子量樹脂として、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独
5
10
15
20

或いは混合して使用できる。

これらの低分子量樹脂の中でも、低分子量樹脂のガラス転移点が40～100℃であることが好ましい。ガラス転移点が40℃未満であると、トナー母粒子全体の強度が低下して多数枚耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招き
25

やすい。さらに、高温多湿環境下においてトナー母粒子同士が凝集し、保存安定性が低下するという問題も生じる。一方、ガラス転移点が100℃を超える

と、定着不良という問題が生じ易くなる。

低温定着性、高グロス画像が得られるといった点から、該低分子量樹脂のガラス転移点は40～70℃であることがより好ましく、更に好ましくは40～65℃である。

- 5 該低分子量樹脂の添加量は、トナー母粒子中の結着樹脂中に、好ましくは0.1～75質量%である。トナー母粒子中の結着樹脂中に0.1質量%未満では、低分子量樹脂の添加による効果が小さい。一方、75質量%より大きい場合には、定着時の熔融による結着樹脂の粘度低下が大きくなるため、紙へ浸透しやすくなり、耐高温オフセット性が低下する。また、トナーの耐久安定性が低下
- 10 することがある。

- 本発明のトナーは、コア部とシェル部を少なくとも有するトナー母粒子を有するトナーであることが好ましい。該トナー母粒子には、コア部を覆うようにシェル部が存在している。このような構造をとることによりコア部のトナー粒子表面への滲出による帯電不良やブロッキングを防ぐことができる。また、さ
- 15 らにシェル部の表面上にはシェル部とは樹脂組成の違う表層部が存在するものがより好ましい。この表層部が存在することにより環境安定性、耐久性、耐ブロッキング性をより向上させることができる。

- 本発明において、トナーの断面の形態を測定する具体的方法として次の方法が挙げられる。常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後、温
- 20 度40℃で2日間放置して硬化させる。得られた硬化物をダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用いて薄片状のサンプルに切り出す。該薄片状のサンプルに、四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムを併用して若干の結晶化度の違いに起因する染色を施し、さらに電子線をあてることにより、電子密度によるコントラストの違いを透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて写真に撮る。

- 25 本発明において、トナー母粒子がコア/シェル構造を有しているか否かは、上記の測定方法に従って、透過型電子顕微鏡による断面写真の観察結果をもと

に判断することができる。断面写真を撮影し、該断面写真において、トナー母粒子の重量平均粒径（ D_4 ）に対し、短径が $D_4 \pm (D_4 \times 0.2) \mu\text{m}$ となるトナー母粒子を選び、該トナー母粒子を観察対象とする。コア部がシェル部に覆われている場合を内包化されていると判断し、累積100個以上観察し、

5 内包化されている割合を内包化率（個数%）として求める。

本発明においては、コア部の内包化率が60～100個数%の範囲にある場合、コア/シェル構造が形成されていると規定した。コア部の内包化率が60個数%未満では、トナー表面へのコア部の露出の影響により、環境安定性や耐久安定性が低下することがある。

- 10 本発明において、シェル部の表面上に存在する表層部（以下、表層構造ともいう）が存在するか否かは、上記の測定方法に従って、透過型電子顕微鏡による結果をもとに判断することができる。トナー母粒子の重量平均粒径（ D_4 ）に対し、短径が $D_4 \pm (D_4 \times 0.2) \mu\text{m}$ となるトナー母粒子の断面写真において、累積100個観察し、表層構造を有するトナーの割合をトナー表層構造率（個数%）とする。本発明において、トナー表層構造率が60～100個数%の範囲にある場合、表層構造が形成されていると判断した。トナー表層構造率が60個数%未満では、トナーの環境安定性や耐久安定性が低下することがある。
- 15

- 本発明において、上記表層部は、トナー母粒子の表面積の0.5～80%を
- 20 占めることが好ましい。

前記シェル部の表面上に存在する表層部を構成する材料は、分子鎖極性構造を有していることが好ましい。

本発明において、分子鎖極性構造とは分子内の原子に δ^+ または δ^- の電子密度状態を多数有している分子構造をいう。

- 25 樹脂の分子は、複数の種類の原子から構成され、その構成原子は固有の電気陰性度を有し、原子によってその値は大きく異なっている。この電気陰性度の

差により分子内では電子が局在化する。このときの局在化は、構成される原子の種類、数、結合様式によって状態が変化し、分子鎖の極性が変化する。

上記分子鎖極性構造として、例えば縮重合や付加重合により形成された結合構造が好ましい。具体的には、エステル結合 ($-\text{COO}-$)、エーテル結合 ($-\text{O}-$)、アミド結合 ($-\text{CONH}-$)、イミン結合 ($-\text{NH}-$)、ウレタン結合 ($-\text{NHCOO}-$)、ウレア結合 ($-\text{NHCONH}-$) が挙げられる。

例えば、エーテル鎖 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) などでは炭素原子上の電子が少し欠乏 (δ^+) していて、酸素原子上の電子は少し過剰 (δ^-) であり、さらに酸素原子を頂点とした結合角が生じている状態にある。このように分極した分子鎖が多数あれば、分子の、すなわち、樹脂の極性が大きくなり、分極した分子鎖が少なければ、樹脂の極性が小さくなる。また、一般的に炭化水素からなる分子は極性が低い。

上記表層部が分子鎖極性構造を有することによって帯電安定性が向上する。また水系または親水系媒体のような極性溶媒中でトナー母粒子が生成される場合、分子鎖極性構造を有する表層部がトナー表面近傍により均一に形成されるため、トナーの高温高湿下、低温低湿下での帯電安定性や高速プリント時の耐久性が向上する。

本発明において、表層部を形成する樹脂として、好適なものはポリエステル樹脂又はスチレン系重合体で変性したポリエステル樹脂が挙げられ、特にスチレン変性ポリエステル樹脂が好ましい。

本発明のトナー母粒子を生成するために使用することが出来る重合性単量体として好ましいものに、ビニル系重合性単量体を挙げることができる。例えばスチレン; α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、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、 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；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、i s o-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o-ブチルアクリレート、t e r t-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重
5 合性単量体；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、i s o-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、t e r t-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
10 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；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；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
15 ル；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が挙げられる。

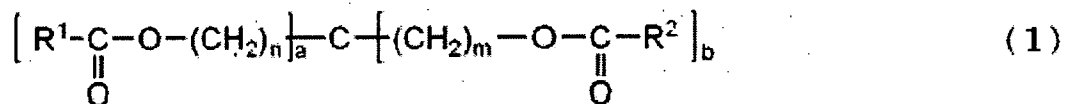
シェル部は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体や添加したビニル系重合体によって構成される。これらのビニル系重合体の中でも、内部又は中心部を主に形成しているワックスを効率的に覆うという点か
25 ら、スチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体が好ましい。

本発明のトナーのコア部を構成する材料としてはワックスが好ましい。

本発明に係わるトナーに使用可能なワックス成分としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシユ法
 5 による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその
 10 化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコーン樹脂も使用できる。

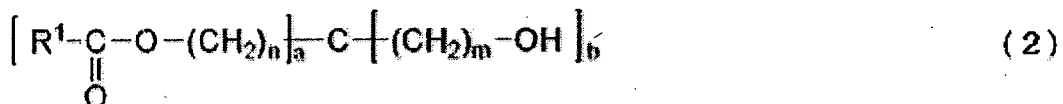
特にエステルワックスでは、下記式(1)～(6)で示す炭素数が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するワックスが、OHPの透明性を維持できるという観点で好ましい。

15

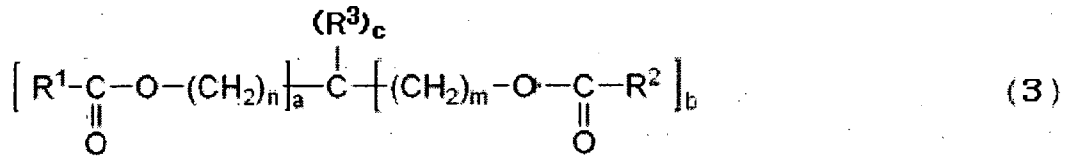


(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

20



(式中、a及びbは1～3の整数を示し、a+bは4であり、R¹は炭素数が1～40の炭化水素基を示しn及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)



(式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは2または3であり、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、R³は炭素数が1以上の有機基を示し、cは2または1であり、a+b+c=4であり、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)



(式中、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、且つR¹及びR²は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

10



(式中、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR¹及びR²は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

15



(式中、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR¹及びR²は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

ワックスの分子量としては、重量平均分子量 (M_w) が300～1500のものが好ましい。300未満になるとワックスのトナー粒子表面への滲出が生じ易く、1500を超えると低温定着性が低下する。特に、重量平均分子量 (M_w) が400～1250の範囲のものが好ましい。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比 (M_w/M_n) が1.5以下であることが好ましい。この場合、

20

ワックスのDSC吸熱曲線のピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示すようになる。

上記エステルワックスの具体的例としては、下記の化合物が挙げられる。

- 1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

5

近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。そのための具体的な対策としては、ワックスをトナー母粒子中に2～30質量%添加することが好ましい。2質量%未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す場合がある。30質量%より多い場合は、重合法による製造において造粒時にトナー母粒子の合一が起き易く、粒度分布の広いものが生成し易い。

15 本発明のトナー粒子は、 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子における平均円形度が0.970乃至1.000であり、モード円形度が0.98乃至1.00であることが好ましい。

ここで、本発明における「円形度」とは、粒子の形状を定量的に表現する簡便な尺度である。本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置FPIA
20 -2100を用いて測定を行い、下式より得られた値を円形度と定義する。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

L_0 : 粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長

L : 粒子像の周囲長

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナー粒

子が完全な球形の場合、円形度が1.00を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

平均円形度が0.970乃至1.000のトナー粒子は転写性に非常に優れる点で好ましい。これは、トナーと感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因してトナーの感光体への付着力が低下するため
5 と考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写率が高く、転写残トナーが非常に低減するため、帯電部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なく、トナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

10 これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。

また、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.40以上0.41未満、0.41以上0.42未満、・・・0.99以上1.00未満及び1.00の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度を
15 それぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の下限值の円形度をいう。

そして、トナー粒子の円形度分布において、モード円形度が0.98乃至1.00であることは、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着
20 力の低下がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなり好ましい。

本発明においては、トナー粒子の帯電性を制御する目的でトナー粒子中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが好ましい。例えば、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、
25 トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が挙げられる。負荷電制御剤としては、含金

属サリチル酸共重合体、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導體、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が挙げられる。

これらの荷電制御剤の添加量は、結着樹脂又は重合体単量体に対して0.1～10質量%が好ましい。

- 5 トナー母粒子を重合法で製造する際に用いる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジバロニトリル)、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-ジメチルバロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペル
10 オキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5～20質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。
- 15 トナー母粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、連鎖移動剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体に対して0.001～15質量%である。

- トナー母粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、架橋剤を添加してもよい。例えば、架橋性モノマーとしては、2官能の架橋剤として、ジビニ
20 ルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコール
25 ジアクリレート、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレ

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、ポリエステル型ジアクリレート (MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートを変えたものが挙げられる。

多官能の架橋性モノマーとしてはペンタエリスリトールトリアクリレート、
5 トリメチロールエタントリアクリレート、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、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス (4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル) プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレ
10 ンデート等が挙げられる。好ましい添加量としては、重合性単量体の0.001~15質量%である。

本発明では各種特性付与を目的として上記以外にも下記に示す各種添加剤をトナー母粒子に添加させることができる。該添加剤は、トナー母粒子に添加した時の耐久性から、トナー母粒子の重量平均粒径の1/10以下の粒径である
15 ことが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー母粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これらの特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

1) 流動性付与剤：金属酸化物 (例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン)、カーボンブラック及びフッ化カーボン。それぞれ、疎水化処理を行ったものが
20 より好ましい。

2) 研磨剤：金属酸化物 (例えばチタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロム)、窒化物 (例えば窒化ケイ素)、炭化物 (例えば炭化ケイ素)、金属塩 (例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム)。

3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末 (例えばフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオ
25 ロエチレン)、脂肪酸金属塩 (例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシ

ウム)。

4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（例えば酸化錫，酸化チタン，酸化亜鉛，シリカ，アルミナ）、カーボンブラック。

これら添加剤は、トナー母粒子100質量部に対し、0.1～10質量部用
5 いられ、好ましくは0.1～5質量部用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

また、トナー粒子は、好ましくは重量平均粒径(D4)が2.0～12.0
 μm であり、より好ましくは4.0～9.0 μm 、さらに好ましくは5.0～
8.0 μm である。

10 トナー粒子のガラス転移点(Tg)が40～100℃であることが好ましく、より好ましくは40～80℃、特に好ましくは45～70℃である。ガラス転移点
が40℃未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。ガラス
転移点
が100℃を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性、オーバー
ヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透明性が低下する。

15 トナー粒子中におけるTHF不溶分の含有量は、0.1～20.0質量%であることが好ましい。THF不溶分の含有量が0.1質量%未満の場合には、耐高温
オフセット性が低下する傾向があり、20.0質量%を超える場合には、
低温定着性が低下する傾向がある。

トナー粒子のTHF不溶分とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分
20 子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を示す。トナーのTHF
不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

トナー1.0gを秤量し(W₁g)、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86
R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用い
て20時間抽出する。得られた抽出液の揮発分を蒸発させた後、40℃で数時
25 間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W₂g)。トナー粒子中の顔
料の如き樹脂成分以外の成分の質量を(W₃g)とすると、THF不溶分は、

下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = (W_1 - (W_3 + W_2)) / (W_1 - W_3) \times 100$$

トナーのTHF不溶分は、結着樹脂の重合度、架橋度によって調整することが可能である。

- 5 トナー粒子中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量（Mw）は、15000～80000であることが好ましい。このようなトナー粒子では、環境安定性と耐久安定性が良好に発現される。さらに、トナー粒子中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量が20000～50000であることが好ましい。トナー粒子中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量が15000未満であると、耐ブロッキング性や耐久性が低下しやすく、一方、80000を超える場合では、低温定着性、高グロス画像が得られにくくなる。

- 15 また、本発明におけるトナー粒子中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量と数平均分子量の比（Mw/Mn）が、5～100であることが好ましい。比（Mw/Mn）が5未満では定着可能温度領域が狭く、100以上では低温定着性が劣るようになりやすい。

- 20 本発明において、重合法を用いてトナー母粒子を製造するときに用いられる分散安定剤としては、以下のようなものを用いることができる。

- 有機化合物としては、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、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタアクリル酸及びその塩、澱粉を用いることができる。

無機化合物としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、

リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、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、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナを用いることができる。

5 分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい粒子を得る為に、水系分散媒体中にて該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸カルシウムの場合、高攪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水溶液とを混合することによって生成することができる。

10 これらの分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20.0質量部を使用することが好ましい。

分散安定剤の微細な分散の為に、重合体単量体100質量部に対して0.001～0.100質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進する為のものである。具体例としては、ドデシルベン
15 ゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、及びオレイン酸カルシウムが挙げられる。

本発明で用いられる着色剤としては、公知のものを使用することが出来る。

20 例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイトが挙げられる。

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、
25 タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンストラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が用いら

れる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、155、168、180等が好適に用いられる。

5 橙色顔料としては、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGKが挙げられる。

赤色顔料としては、ベンガラ、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドC、レーキッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリラントカーミン3B、エオキシ
10 レーキ、ロードミンレーキB、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド
15 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分
20 塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBGなどの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好ましい。

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

25 緑色顔料としては、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が挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化

チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

- 本発明においては、重合法を用いてトナー母粒子を製造する為に、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害性のない物質による着色剤に表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。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。

- 染料を処理する好ましい方法として、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられる。得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。また、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、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

- 本発明のトナーは、非磁性トナー及び磁性トナーのいずれにも用いることができる。本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合にはその中に磁性体を含ませしめてもよい。このような磁性体としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属の粉末、若しくはマグネタイト、フェライトの如き磁性酸化鉄の粉末がある。

- 重合法を用いて磁性トナー母粒子を得る場合に、磁性体の持つ重合阻害性や分散媒体移行性等に注意を払う必要があり、必要により表面改質（例えば、重合阻害のない物質による表面処理）を施しておいた方が好ましい。

- トナー母粒子の製造に際しては、重合反応後半に昇温してもよく、未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、反応後半又は重合反応終了後に分散媒体の一部を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー母粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物 100 質量部に対して水 300

～3,000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

本発明のトナーに関する物性の測定方法及び評価方法について以下説明する。

<DSC測定>

- 5 本発明において、示差走査熱量計 (DSC) としてM-DSC (TAインストルメンツ社製) を用いる。測定するトナー試料としては6mgを精秤する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20～200℃の間で、昇温速度1℃/分で常温常湿下 (24℃/60%RH) で測定を行う。このときのモジュレーション振幅は±0.5℃、周
- 10 波数は1/minである。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移点T_g (℃) を計算する。T_gは、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値として求められる。DSCによって測定される昇温時の吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークのピーク面積で表される吸熱量 (J) をトナー1g当たりの熱量に換算した熱量積分値 (J/g) を測定す
- 15 る。トナーのDSC測定によって得られたリバーシングヒートフロー曲線の一例を図1に示す。

- トナー1g当たりの熱量に換算した熱量積分値 (J/g) は、上記の測定から得られたリバーシングヒートフロー曲線を用いて求める。計算には解析ソフトユニバーサルアナリシス Ver. 2.5H (TAインストルメンツ社製)
- 20 を用い、Integral Peak Linearの機能を用いて、40℃と130℃での測定点を結ぶ直線と吸熱曲線とで囲まれた領域から求める。

<トナー粒子の重量平均粒径測定>

- 電解質溶液 (ISOTON-II; コールター社製) 100～150mlに界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩) を0.1～5ml添
- 25 加し、これに測定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で1～3分間分散処理して、コールターマルチサイザー (コールター

社)により100 μ mのアーチャーを用いて体積を基準として粒径2~40 μ mの粒子の粒度分布を測定し、トナー粒子の重量平均粒径(D4)を算出する。

(実施例)

- 5 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例によって何ら制限されない。なお、実施例中で使用する部は、特に断りのない限り、質量部を示す。

(低分子量樹脂の合成例)

<スチレン系樹脂(1)の製造例>

- 10 滴下ロート、リービッヒ冷却管及び攪拌機を備えた耐圧反応機にキシレン35部を入れて205 $^{\circ}$ Cまで昇温した。このときの圧力は0.31MPaであった。これにスチレン100部及びn-ブチルアクリレート0.1部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド3.5部の混合物を滴下ロートに仕込み、205 $^{\circ}$ Cのキシレンに2時間かけて加圧下(0.31MPa)で滴下した。滴下後、更に
- 15 205 $^{\circ}$ Cで2時間反応を行い、溶液重合を完了して、キシレンを除去した。得られた樹脂の重量平均分子量は3150で、T_gは55 $^{\circ}$ Cであった。これをスチレン系樹脂(1)とする。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<スチレン系樹脂(2)~(5)の製造例>

- 20 処方及び反応条件を表2に示すように変更する以外はスチレン系樹脂(1)の製造方法と同様に溶液重合を行い、スチレン系樹脂(2)~(5)を得た。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<スチレン系樹脂(6)の製造例>

- 25 滴下ロート、リービッヒ冷却管、窒素封入管(窒素流量:100ml/min)及び攪拌機を備えた反応機にキシレン35部を入れて135 $^{\circ}$ Cまで昇温した。これにスチレン99部、n-ブチルアクリレート0.1部、2-エチルヘキシルアクリレート1部及び2-イソシアトエチルメタクリレート0.8部及びジ

—tert—ブチルパーオキサイド13部の混合物を滴下ロートに仕込み135℃のキシレンに2時間かけて常圧(101.3kPa)で滴下した。更にキシレン還流下(137~145℃)で2時間反応を行い、溶液重合を完了して、キシレンを除去した。得られた樹脂の重量平均分子量は3400で、Tgは55℃であった。これをスチレン系樹脂(6)とする。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<スチレン系樹脂(7)~(10)の製造例>

処方及び反応条件を表2に示すように変更する以外はスチレン系樹脂(6)の製造方法と同様に溶液重合を行い、スチレン系樹脂(7)~(10)を得た。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<スチレン系樹脂(11)の製造例>

キシレン45部、スチレン80部、n—ブチルアクリレート20部、開始剤としてジ—tert—ブチルパーオキサイド2部の混合物を、リービッヒ冷却管及び攪拌機を備えた反応機に仕込み、常圧で重合温度125℃にて24時間で重合を行った。その後、キシレンを除去してスチレン系樹脂(11)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は28万で、Tgは64℃であった。これをスチレン系樹脂(11)とする。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<スチレン系樹脂(12)の製造例>

処方及び反応条件を表2に示すように変更する以外はスチレン系樹脂(11)の製造方法と同様に溶液重合を行い、スチレン系樹脂(12)を得た。得られたスチレン系樹脂の物性を表1に示す。

<実施例1>

四つ口容器中にイオン交換水710部と0.1モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液850部を添加し、高速攪拌装置TK—ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル— CaCl_2 水溶液68部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 Ca_3

(PO_4)₂を含む水系分散媒体を調製した。

	スチレン	124部
	n-ブチルアクリレート	36部
	銅フタロシアニン顔料 (ピグメントブルー15:3)	13部
5	スチレン系樹脂 (1)	40部
	ポリエステル系樹脂 (1)	

(テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA (2モル付加物) (モル比=51:50)、酸価=10mg KOH/g、ガラス転移点=70°C、Mw=10500、Mw/Mn=3.20) 10部

10	負荷電性制御剤 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	0.8部
----	-----------------------------------------	------

ワックス (フィシャートロブシュワックス; 吸熱メインピーク温度=78°C) 15部

上記の材料をアトライターを用いて3時間攪拌し、各成分を重合性単量体中に分散させ、単量体混合物を調製した。該単量体混合物に重合開始剤である1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート20.0部 (トルエン溶液50%) を添加し、重合性単量体組成物を調製した。重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、攪拌機の回転数を10,000rpmに維持しつつ5分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に20 変えて、内部温度を70°Cに昇温させ、ゆっくり攪拌しながら6時間反応させた。原材料を表2に示した。

次いで、容器内を温度80°Cに昇温して4時間維持し、その後毎分1°Cの冷却速度で徐々に30°Cまで冷却し、スラリー1を得た。スラリー1を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥して重量平均粒径 (D4) が6.2μmの重合体粒子 (トナー母粒子1) を得た。25

得られたトナー母粒子1 (100部) に対して、BET法による比表面積が

200 m²/g である疎水性シリカ 2.0 部と BET 法による比表面積が 100 m²/g である酸化チタン 0.1 部を外添してトナー粒子 (1) を得た。トナー粒子 (1) のその他の物性について測定し、表 1 に示した。

トナー粒子 (1) の THF 可溶分の GPC により測定された分子量分布のチャートの測定結果を表 1 に示した。

トナー粒子 (1) のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表 4 に示した。

<定着試験>

フルカラーレーザービームプリンター (LBP-2510、キヤノン製) の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器によってプロセススピード 120 mm/sec で定着温度 110~250℃ の範囲を 5℃ 間隔で未定着トナー画像 (0.5 mg/cm²) を受像紙 (75 g/m²) にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

定着画像を 75 g/cm² の荷重をかけたキムワイプ (S-200; 株式会社クレシア製) で 10 回こすり、こすり前後の濃度低下率が 5% 未満である温度領域を定着可能温度領域として定義し、定着性の評価を行った。評価結果を表 5 に示した。

<画像濃度測定>

マクベス濃度計を用いて、SPI 補助フィルターを用い、定着画像部を測定した。

<耐久画像濃度測定>

—非磁性トナーの場合—

フルカラーレーザービームプリンター (LBP-2510、キヤノン製) の改造機 (プロセススピードを 120 mm/sec に改造) を使用し、低温低湿 (16℃/15%RH)、常温常湿 (24℃/60%RH)、高温高湿 (30℃/76%RH) の環境下においてトナー 200 g をプロセスカートリッジにセ

ットした。記録紙 (75 mg/cm^2) を用いて、初期にベタ画像をプリントアウトした後、2%の印字比率の画像を10000枚までプリントアウトし、更に、10000枚出力後にベタ画像を画出した。初期及び10000枚時のベタ画像の濃度をマクベス濃度計で測定し、評価を下記の基準に基づいて評価

5 した。評価結果を表5に示した。

ランク A : 1.45以上

ランク B : 1.44~1.40

ランク C : 1.39~1.35

ランク D : 1.34~1.30

10 ランク E : 1.29~1.25

ランク F : 1.24以下

—磁性トナーの場合—

フルカラーレーザービームプリンター (LBP-2160、キヤノン製) の改造機 (プロセススピードを 120 mm/sec に改造) を使用し、低温低湿
15 ($16^\circ\text{C}/15\% \text{RH}$)、常温常湿 ($24^\circ\text{C}/60\% \text{RH}$)、高温高湿 ($30^\circ\text{C}/76\% \text{RH}$) の環境下においてトナー500gをプロセスカートリッジにセットした。記録紙 (75 mg/cm^2) を用いて、初期にベタ画像をプリントアウトした後、2%の印字比率の画像を10000枚までプリントアウトし、更に、10000枚出力後にベタ画像を画出した。初期及び10000枚時の
20 ベタ画像の濃度をマクベス濃度計で測定し、下記の基準に基づいて評価した。評価結果を表5に示した。

初期と10000枚出力時におけるベタ画像濃度評価用未定着画像の定着はLBP-2160改造機を使用し、それ以外の未定着画像の定着は、非磁性トナーの場合と同様に、LBP-2510 (キヤノン製) の定着ユニットを定
25 着温度が調整できるように改造したLBP-2510の改造定着器で行った。

ランク A : 1.45以上

ランク B : 1.44 ~ 1.40

ランク C : 1.39 ~ 1.35

ランク D : 1.34 ~ 1.30

ランク E : 1.29 ~ 1.25

5 ランク F : 1.24 以下

<現像スジ評価>

現像スジは10000枚印字後にプリントアウトしたハーフトーン画像（トナー載り量0.30mg/cm²）から、下記基準に基づいて評価した。評価結果を表5に示した。

10 A : 現像ローラ上にも、ハーフトーン部の画像上にも現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。実用上全く問題のないレベル。

B : 現像ローラの両端に周方向の細かいスジが1~5本あるものの、ハーフトーン部の画像上に現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。実用上全く問題のないレベル。

15 C : 現像ローラの両端に周方向の細かいスジが数本あり、ハーフトーン部の画像上にも細かい現像スジが数本見られる。

D : 現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に多数本の現像スジが見られる。

<ブロッキング試験>

20 10gのトナー粒子を100mlガラス瓶にいれ、45℃と50℃で10日間放置した後に目視で判定し、下記の基準に基づいてランク付けを行った。評価結果を表5に示した。

ランク A : 変化なし。

ランク B : 凝集体があるが、すぐにほぐれる。

ランク C : 凝集体があり、ほぐれにくい。

25 ランク D : 流動性なし。

ランク E : 明白なケーキング。

<グロス評価>

フルカラーレーザービームプリンター (LBP-2510、キヤノン製) の定着ユニットを定着温度を110~250℃の範囲で5℃間隔で調整できるように改造した改造定着器を用いて、プロセススピード120mm/secで
5 定着を行った。上記の改造定着器を用いて、未定着トナー画像 (0.5mg/cm²) を記録紙 (75g/m²) にオイルレスで加熱加圧し、記録紙上に定着画像を形成した。

定着画像を75g/cm²の荷重をかけたキムワイプ (S-200; 株式会社クレシア製) で10回こすり、こすり前後の濃度低下率が5%未満になる温
10 度領域を定着可能温度領域として定義し、グロスの評価を行った。

定着画像領域にある画像をハンディ光沢計グロスチェッカーIG-310 (堀場製作所製) を用いてグロス値 (入射光75°) を測定した。定着画像領域内で最も高いグロス値をグロスMaxとし、そのときの定着温度をグロスMax定着温度 (°C) とした。評価結果を表5に示した。

15 ¹H-NMR測定による樹脂中の2重結合の定量

樹脂中の2重結合の存在比率は、¹H-NMRスペクトルにおける4.6~4.9ppm付近のメチン基の水素 (各1H相当) シグナルと5.0~5.2ppm付近のメチン基の水素 (各1H相当) シグナルを確認することによって行った。

20 (¹H-NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定)

測定装置 : FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400MHz

パルス条件 : 5.0μs

周波数範囲 : 10500Hz

25 積算回数 : 1024回

測定温度 : 60℃

試料 : 測定試料 50 mg を内径 5 mm のサンプルチューブに入れ、溶媒として CDC 1₃ を添加し、これを 40 °C の恒温槽内で溶解させて調製する。

< 実施例 2 ~ 7 >

表 2 に示した処方とした以外は実施例 1 と同様にしてトナー粒子 2 ~ 7 を
5 得た。但し、トナー粒子 (2)、(3)、(5) ~ (7) を調製する際には、疎水性シリカの添加量を 0.8 部に変更した。

得られたトナー粒子 (2) ~ (7) の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。測定結果を表 2 に示す。

また、トナー粒子 (2) ~ (7) のフローテスター昇温法により測定された
10 測定結果を表 4 に示した。

実施例 1 と同様にトナー粒子 (2) ~ (7) をレーザービームプリンタ (キヤノン製 : LBP-2510) 改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果を表 5 に示した。

15 < 実施例 8 >

実施例 1 で得られたスラリー 1 (100 部) に対して、攪拌用のメディアとして、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆した体積平均粒径 40 μm のフェライトキャリア (500 部) 加え、攪拌羽根を用いて均一に攪拌しながら 60 °C で 1 時間攪拌した。30 °C に冷却後、該フェライトキャリアを
20 磁石を用いて除去し、更に残存する重合体粒子に対して希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめた。更に、ろ別、洗浄、乾燥してトナー母粒子 8 を得た。

トナー母粒子 8 (100 部) に対して、BET 法による比表面積が 200 m²/g である疎水性シリカ 0.8 部と BET 法による比表面積が 100 m²/g である酸化チタン 0.1 部を外添してトナー粒子 (8) を得た。

25 得られたトナー粒子 (8) の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。該測定結果を表 2 に示す。

また、トナー粒子（8）のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表4に示した。

実施例1と同様にトナー粒子（8）をレーザービームプリンター（キヤノン製：LBP-2510）改造機のプロセカートリッジにセットし、実施例1
5 と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果を表5に示した。

<実施例9>

—疎水性磁性酸化鉄の製造—

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0～1.05当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。該水溶液をpH8に
10 維持しながら、空気を吹き込み、85～90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。次に、このスラリー液にはじめのアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対して0.9～1.15当量の硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH=8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期にpHを約6に調整し、酸化反応を終了した。生成
15 した酸化鉄粒子を洗浄、濾過して取り出し、乾燥を行わずに別の水中に再分散させた。この再分散液のpHを調整して、十分攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄100部に対し2.5部添加し、十分に攪拌を行った。生成した疎水性酸化鉄粒子を洗浄、濾過、乾燥して、次に凝集している粒子を解砕して、個数平均粒径が0.17μmの疎水性磁性酸
20 化鉄を得た。

四つ口容器中にイオン交換水710部と0.1モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液850部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル
- CaCl_2 水溶液68部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 Ca_3
25 $(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

スチレン

124部

- n-ブチルアクリレート 36部
- 疎水性磁性酸化鉄 190部
- スチレン系樹脂(1) 40部
- ポリエステル系樹脂(1)
- 5 (テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA
(2モル付加物)
(モル比=51:50); 酸価10; ガラス転移点70°C
Mw10500、Mw/Mn3.20) 10部
- 負荷電性制御剤(3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化
10 合物) 0.8部
- ワックス(フィッシャートロプシュワックス(1)、mp78°C) 15部
- 上記単量体混合物を、アトライターを用いて3時間分散した後、重合開始剤
15 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート8
部(トルエン溶液50%)を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に
投入し、攪拌機の回転数を10,000rpmに維持しつつ5分間造粒した。
その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内部温度を80°Cに昇温
し、ゆっくり攪拌しながら8時間反応させた。原材料を表2に示した。
- 20 次いで、容器内を毎分1°Cの冷却速度で徐々に30°Cまで冷却し、スラリー
2を得た。スラリー2を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去せし
めた。更に、ろ別、洗浄、乾燥して重量平均粒径が5.7μmの重合体粒子(ト
ナー母粒子9)を得た。
- 得られたトナー母粒子9(100部)に対して、BET法による比表面積が
25 120m²/gである疎水性シリカ1.0部を外添してトナー粒子(9)を得
た。トナー粒子(9)のその他のトナー物性について測定し、得られた測定値

を表2に示した。

トナー(9)のTHF可溶分のGPCにより測定された分子量分布のチャートの測定結果を表2に示した。

また、トナー(9)のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表4に示した。

画像形成装置として、LBP-2160(キヤノン製)の改造機(定着装置を取り外し、プロセススピードを120mm/secに改造)を使用し、常温常湿下で8000枚の画出し試験をおこなった。

未定着画像の画出しはLBP-2160改造機を使用し、定着は実施例1と同様にLBP-2510(キヤノン製)の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造したLBP-2510の改造定着器で行った。

トナー粒子(9)700gをプロセスカートリッジに充填し、低温低湿(16°C/15%RH)、常温常湿(24°C/60%RH)、高温高湿(30°C/78%RH)の環境下にて2%の印字比率の画像を10000枚までプリントアウトして、初期と10000枚出力時ベタ画像濃度の評価を行った。その結果を表5に示した。次に定着評価を行い、その結果も表5に示した。

<実施例10>

表2に示した処方とした以外は実施例1と同様にしてトナー母粒子10を得た。

トナー母粒子10(100部)に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ0.8部とBET法による比表面積が10.0m²/gである酸化チタン0.1部を外添してトナー粒子(10)を得た。

得られたトナー粒子(10)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表2に示す。

また、トナー(10)のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表4に示した。

実施例 1 と同様にトナー粒子 (10) をレーザービームプリンター (キヤノン製: LBP-2510) 改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果を表 5 に示した。
 <比較例 1 ~ 6 >

5 表 2 に示した処方とした以外は実施例 1 と同様にしてトナー粒子 11 ~ 16 を得た。但し、トナー粒子 (13) ~ (15) を調製する際には、疎水性シリカの添加量を 0.8 部に変更した。

得られたトナー粒子 (11) ~ (16) の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。該測定結果を表 2 に示す。

10 また、トナー粒子 (11) ~ (16) のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表 4 に示した。

実施例 1 と同様にトナー粒子 (11) ~ (16) をレーザービームプリンター (キヤノン製: LBP-2510) 改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの結果も表 5 に
 15 示した。

<比較例 7 >

	スチレン系樹脂 (10)	160部
	スチレン系樹脂 (11)	40部
	ポリエステル系樹脂 (1)	
20	(テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA (2モル付加物)	
	(モル比=51:50); 酸価10; ガラス転移点70℃	
	Mw10500、 Mw/Mn3.20)	10部
	銅フタロシアニン顔料	13部
25	負荷電性制御剤 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	1部

ワックス (フィッシャートロプシュワックス ; 吸熱メインピーク温度 : 7
8°C) 15部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、130°Cで二軸混練押出機に
よって熔融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット
5 気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎して、更に風力分級機を用いて分級するこ
とによって、重量平均粒径6.7 μm のトナー母粒子17を得た。

得られたトナー母粒子17 (100部) に対して、BET法による比表面積
が200 m^2/g である疎水性シリカ2.0部とBET法による比表面積が1
00 m^2/g である酸化チタン0.1部を外添してトナー粒子(17)を得た。
10 トナー粒子(17)の物性を表2に示す。

得られたトナー粒子(17)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じよ
うにして行った。該測定結果を表2に示す。

また、トナー粒子(17)のフローテスター昇温法により測定された測定結
果を表4に示した。

15 実施例1と同様にトナー粒子(17)をレーザービームプリンター(キヤノ
ン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例
1と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果を表5に示した。
<比較例8>

スチレン系樹脂として、スチレン系樹脂(4)を180部及びスチレン系樹
20 脂(12)を20部用いた以外は比較例7と同様にしてトナー母粒子18を得
た。

得られたトナー母粒子18 (100部) に対して、BET法による比表面積
が200 m^2/g である疎水性シリカ2.0部とBET法による比表面積が1
00 m^2/g である酸化チタン0.1部を外添してトナー粒子(18)を得た。
25 トナー粒子(18)の物性を表2に示す。

得られたトナー粒子(18)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じよ

うにして行った。該測定結果を表2に示す。

また、トナー粒子(18)のフローテスター昇温法により測定された測定結果を表4に示した。

実施例1と同様にトナー粒子(18)をレーザービームプリンター(キヤノ
5 ン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例
1と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果も表5に示した。

<比較例9~10>

表2に示した処方にした以外は実施例1と同様にしてトナー母粒子19~
20を得た。

10 得られたトナー母粒子19~20(100部)に対して、BET法による比
表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ2.0部とBET法による比表面
積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ である酸化チタン0.1部を外添してトナー粒子(19)
~(20)を得た。トナー粒子(19)~(20)の物性を表2に示す。

得られたトナー粒子(19)~(20)の分子量分布に関する測定を実施例
15 1と同じようにして行った。該測定結果を表2に示す。

また、トナー粒子(19)~(20)のフローテスター昇温法により測定さ
れた測定結果を表4に示した。

実施例1と同様にトナー粒子(19)~(20)をレーザービームプリンタ
ー(キヤノン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセット
20 し、実施例1と同様の画像評価及び定着評価を行った。それらの評価結果も表
5に示した。

<比較例11>

(着色剤微粒子の分散液の調製)

n-ドデシル硫酸ナトリウム「アデカホープLS-90」(旭電化社製)0.
25 90部と、イオン交換水10.0部とを樹脂容器に仕込み、この系を攪拌して
n-ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、

カーボンブラック（リーガル330R：キャボット社製）1.2部を徐々に添加した。添加後1時間攪拌し、次いで、媒体型分散機を用い、カーボンブラックの分散処理を20時間にわたり連続して行うことにより、着色剤微粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（C）」という。）を調製した。この着色剤分散液

5 (C)における着色剤微粒子の粒径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒径で122nmであった。また、静置乾燥による重量法で測定した着色剤分散液（C）の固形分濃度は16.6質量%であった。

（離型剤微粒子の分散液の調製）

10 通常の合成方法により製造されたポリプロピレン（PP）を用いて、熱溶融させた状態で熱分解を行い、ポリプロピレンの離型剤微粒子を得た。

得られたポリプロピレン1.05kgを、界面活性剤（ノニルフェノキシエタノール）の水溶液2.45kgに添加し、水酸化カリウムを用いてpHを9に調整した。この系を、加圧下において前記離型剤の軟化点以上の温度に昇温

15 して、当該離型剤の乳化分散処理を行うことにより、固形分30質量%の離型剤粒子の分散液を調製した。この分散液を「離型剤分散液W1」とした。

この出願は2006年3月13日に出願された日本国特許出願第200

20 6-067100号からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

表 1

低分子量樹脂No.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
組成比	質量部	100	94	83	100	100	99	100	94	83	100	80	80
	スチレン												
	質量部	0.1	6	17	-	0.1	0.1	0.1	6	17	-	20	20
	n-ブチルアクリレート												
	質量部	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	2-エチルヘキシルアクリレート												
質量部	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	
2-イソシアトエチルメタクリレート													
質量部	3.5	3.5	1	3	3.5	13	13	13	13	5	10	2	1.5
ジ-tert-ブチルパーオキシサイド													
質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	0.2
ジビニルベンゼン													
質量部	35	35	10	30	40	600	600	600	600	600	600	45	45
キシレン													
反応条件	反応温度 (°C)	205	205	200	205	240	135	135	135	135	135	125	125
	圧力 (Mpa)	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	重量平均分子量 Mw	3150	3200	31000	4400	2900	3400	3200	3300	30000	4500	28万	41万
	重量平均分子量 Mw / 数平均分子量 Mn	1.17	1.31	7.50	1.18	1.20	1.32	1.20	1.31	8.40	1.19	13.10	12.80
	ガラス転移点 (°C)	55	45	63	60	54	55	55	45	62	60	64	65
1H-NMR	4.6~4.9ppm及び5.0~5.2ppmのピークの有無	有	有	有	有	有	無	無	無	無	無	無	無

表 3

極性樹脂No.		(1)	(2)	(3)	
		モル比含有量			
組成	ポリエス テル系モ ノマー	ビスフェノールA(プロピレンオキシサイド変性) 2 モル付加体	50	21	50
		ビスフェノールA(エチレンオキシサイド変性) 2 モル付加体	-	14	-
		テレフタル酸	51	35.1	49
	ビニル系 モノマー	マレイン酸	-	-	1
		スチレン	-	29	-
		アクリル酸	-	1	-
		ジ-tert-ブチルパーオキシサイド	-	5	-
		物性			
重量平均分子量 Mw		10500	11000	11000	
重量平均分子量 Mw/数平均分子量 Mn		3.20	3.24	3.20	
ガラス転移点 (°C)		70	68	68	

表 4

		η_{100}	η_{110}	$A_{\eta T}$
実施例 1	トナ-粒子 1	28000	9200	-0.0483
実施例 2	トナ-粒子 2	22000	7460	-0.0470
実施例 3	トナ-粒子 3	35000	18400	-0.0279
実施例 4	トナ-粒子 4	34500	11000	-0.0496
実施例 5	トナ-粒子 5	28500	14000	-0.0309
実施例 6	トナ-粒子 6	28000	9300	-0.0479
実施例 7	トナ-粒子 7	29000	9200	-0.0499
実施例 8	トナ-粒子 8	31000	11000	-0.0450
実施例 9	トナ-粒子 9	27000	11000	-0.0390
実施例 10	トナ-粒子 10	28000	9200	-0.0483
比較例 1	トナ-粒子 11	41000	9800	-0.0622
比較例 2	トナ-粒子 12	38000	8200	-0.0666
比較例 3	トナ-粒子 13	35000	6900	-0.0705
比較例 4	トナ-粒子 14	43000	9200	-0.0670
比較例 5	トナ-粒子 15	70000	15200	-0.0663
比較例 6	トナ-粒子 16	75000	15000	-0.0699
比較例 7	トナ-粒子 17	28000	6300	-0.0648
比較例 8	トナ-粒子 18	62000	19000	-0.0514
比較例 9	トナ-粒子 19	120300	25400	-0.0675
比較例 10	トナ-粒子 20	46000	9500	-0.0685
比較例 11	トナ-粒子 21	25400	5700	-0.0649

表 5

	L/L			N/N			H/H			耐ブロッキング性		定着性		
	初期 濃度	10000枚		初期 濃度	10000枚		初期 濃度	10000枚		45℃	50℃	定着可能 温度領域 (℃)	グロスMax (%)	グロスMax 定着温度 (℃)
		濃度	現像スジ		濃度	現像スジ		濃度	現像スジ					
		濃度	現像スジ		濃度	現像スジ		濃度	現像スジ					
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	120-225	41	165
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	115-220	39	160
実施例 3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	130-235	32	175
実施例 4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	125-230	38	170
実施例 5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	125-235	40	165
実施例 6	A	B	A	B	B	A	B	A	B	A	B	120-225	39	165
実施例 7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	120-225	41	165
実施例 8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	125-235	35	170
実施例 9	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	120-225	39	170
実施例 10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	110-225	45	160
比較例 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	130-220	36	175
比較例 2	A	B	A	B	B	A	B	B	C	B	C	130-215	35	170
比較例 3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	130-215	32	180
比較例 4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	130-220	34	175
比較例 5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	135-240	28	195
比較例 6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	140-245	26	195
比較例 7	B	C	C	C	C	B	C	C	C	B	B	125-225	35	170
比較例 8	B	C	C	C	C	B	C	C	C	B	B	125-225	36	175
比較例 9	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	140-245	20	195
比較例 10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	135-235	27	185
比較例 11	A	C	C	C	C	A	C	C	C	A	B	125-220	39	170

表 6

	トナー粒子	比較例 1 1
	トナー粒子	トナー粒子(2 1)
トナー 物性	THF不溶分(%)	21.2
	平均円形度	0.973
	モード円形度	0.99
	重量平均分子量 Mw	45000
	重量平均粒径(μm)	5.8
	吸熱メインピーク温度(°C)	122.4
	熱量積分値(J/g)	7.2
	ガラス転移点(°C)	59.2

請求の範囲

1. 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナー粒子からなるトナーであって、
- 5 該トナー粒子のフローテスター昇温法により測定される100℃での粘度を η_{100} (Pa・s) とし、110℃での粘度を η_{110} (Pa・s) としたとき、下記式(1):
- $$A_{\eta T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100) \quad (1)$$
- 10 で表される平均粘度変化量 $A_{\eta T}$ が $0 \geq A_{\eta T} \geq -0.064$ を満たし、 η_{100} が15000~40000 Pa・sであることを特徴とするトナー。
2. 前記トナー粒子の示差走査熱量分析(DSC)によって測定されるリバーシングヒートフロー曲線において、吸熱メインピークが、40~130℃の範囲にあり、該吸熱メインピークの熱量積分値Qがトナー1g当たり10~35 J/gである請求項1に記載のトナー。
- 15 3. 2 μ m以上のトナー粒子の平均円形度が0.970以上1.000以下であり、モード円形度が0.98以上1.00以下である請求項1又は2に記載のトナー。
4. 前記トナー粒子が、THF不溶分を樹脂換算で0.1乃至20.0質量%含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。
- 20 5. 前記トナー粒子が、極性樹脂を含有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載のトナー。
6. 前記極性樹脂がポリエステル樹脂である請求項5に記載のトナー。
7. 前記極性樹脂がスチレン変性ポリエステル樹脂である請求項5に記載のトナー。
- 25 8. 前記トナー母粒子は、重合性単量体、着色剤、二重結合を有する付加反応性樹脂を含有する単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合して製造され

た粒子である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のトナー。

9. 前記付加反応性樹脂は、核磁気共鳴測定装置における $^1\text{H-NMR}$ チャートにおいて4.6~4.9 ppmと5.0~5.2 ppmにシグナルを有する請求項8に記載のトナー。

5 10. 重合性単量体、着色剤、二重結合を有する付加反応性樹脂を含有する単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合して、トナー母粒子を製造するトナーの製造方法であって、

該トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナー粒子を含有しており、

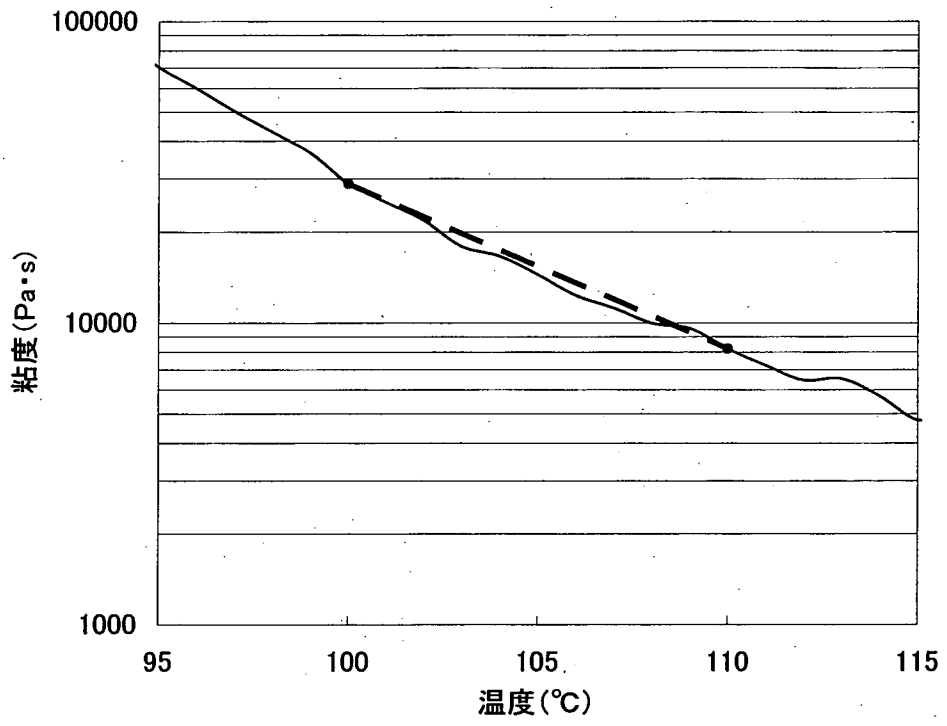
10 該トナー粒子のフローテスター昇温法により測定される 100°C での粘度を η_{100} (Pa·s)とし、 110°C での粘度を η_{110} (Pa·s)としたとき、下記式(1):

$$A_{\eta,T} = (\log(\eta_{110}) - \log(\eta_{100})) / (110 - 100) \quad (1)$$

で表される平均粘度変化量 $A_{\eta,T}$ が $0 \geq A_{\eta,T} \geq -0.064$ を満たし、 η_{100} が

15 $15000 \sim 40000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするトナーの製造方法。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(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)

G03G9/087, G03G9/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2003-208047 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 July, 2003 (25.07.03), Claims 4, 5, 6; example 6; table 1 (Family: none)	1, 4-6 2, 3, 7-10
X Y	JP 2003-280421 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims 3, 4, 11; example 6; table 2 (Family: none)	1, 4-6 2, 3, 7-10
Y	JP 2003-98858 A (Canon Inc.), 04 April, 2003 (04.04.03), Claim 4; Par. No. [0153]; examples; tables 6, 8, 9 (Family: none)	2, 7

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
19 July, 2006 (19.07.06)

Date of mailing of the international search report
01 August, 2006 (01.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313364

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 2003-246920 A (Kao Corp.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claim 2; example 3; table 5; Fig. 1 (Family: none)	2, 7
Y	JP 2005-300816 A (Canon Inc.), 27 October, 2005 (27.10.05), Claim 1; Par. No. [0047]; resin preparation example 1; toner preparation example; table 1 (Family: none)	2, 7
Y	JP 2006-39366 A (Canon Inc.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claim 1; Par. No. [0114]; magnetic toner preparation example 1; table 3 (Family: none)	2
Y	JP 2000-147828 A (Canon Inc.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claim 1; examples; table 1 & EP 967527 A	3
Y	JP 2002-202629 A (Canon Inc.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims 1, 14; Par. No. [0207]; table 2 (Family: none)	3, 7-10
Y	JP 2003-5441 A (Canon Inc.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claim 1; toner preparation examples 4 to 12; table 5 (Family: none)	3, 7-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(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. G03G9/087, G03G9/08

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X Y	J P 2 0 0 3 - 2 0 8 0 4 7 A (株式会社リコー) 2003.07.25, 請求項4, 請求項5, 請求項6, 実施例6, 表1 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3, 7-10
X Y	J P 2 0 0 3 - 2 8 0 4 2 1 A (株式会社リコー) 2003.10.02, 請求項3, 請求項4, 請求項11, 実施例 6, 表2 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3, 7-10

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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
19.07.2006

国際調査報告の発送日
01.08.2006

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)
 鈴木 雅雄
 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 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-98858 A (キヤノン株式会社) 2003.04.04, 請求項4, 段落【0153】, 実施例, 表6, 表8、表9 (ファミリーなし)	2, 7
Y	J P 2003-246920 A (花王株式会社) 2003.09.05, 請求項2, 実施例3, 表5, 図1 (ファミリーなし)	2, 7
Y	J P 2005-300816 A (キヤノン株式会社) 2005.10.27, 請求項1, 段落【0047】, 樹脂製造例1, トナーの製造例, 表1 (ファミリーなし)	2, 7
Y	J P 2006-39366 A (キヤノン株式会社) 2006.02.09, 請求項1, 段落【0114】, 磁性トナーの 製造例-1, 表3 (ファミリーなし)	2
Y	J P 2000-147828 A (キヤノン株式会社) 2000.05.26, 請求項1, 実施例, 表1 & E P 967527 A	3
Y	J P 2002-202629 A (キヤノン株式会社) 2002.07.19, 請求項1, 請求項14, 段落【0207】, 表2 (ファミリーなし)	3, 7-10
Y	J P 2003-5441 A (キヤノン株式会社) 2003.01.08, 請求項1, トナーの製造例4~12, 表5 (ファミリーなし)	3, 7-10