

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6516452号
(P6516452)

(45) 発行日 令和1年5月22日(2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日(2019.4.26)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)G03G 9/087
G03G 9/087
G03G 9/087
G03G 9/083 2 5
3 3 1
3 8 4

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2014-238539 (P2014-238539)
 (22) 出願日 平成26年11月26日 (2014.11.26)
 (65) 公開番号 特開2015-127805 (P2015-127805A)
 (43) 公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 審査請求日 平成29年11月1日 (2017.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-247690 (P2013-247690)
 (32) 優先日 平成25年11月29日 (2013.11.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、および、着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂が、スチレンアクリル樹脂、および結晶性樹脂を含有し、

該スチレンアクリル樹脂と該結晶性樹脂との相溶速度 (V) が、

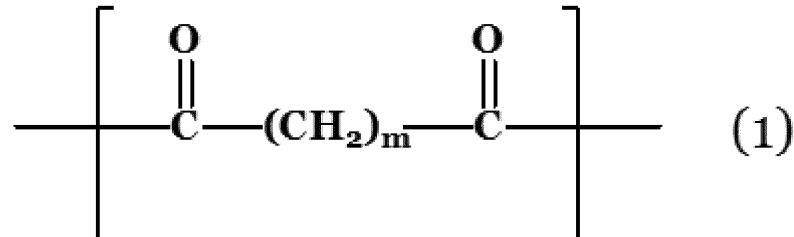
0.40 V 1.10、

を満足し、

該結晶性樹脂が、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであり、

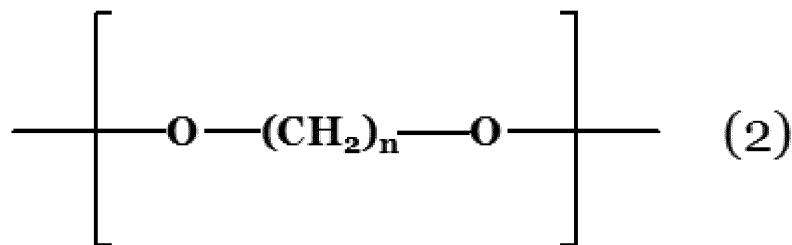
該ポリエステル部位は、下記式(1)で示される構造、および下記式(2)で示される構造を有することを特徴とするトナー。 10

【化1】



[式(1)中、mは、6以上14以下の整数を示す。]

【化2】



10

[式(2)中、nは、6以上16以下の整数を示す。]

【請求項2】

前記ポリエステル部位と前記ビニルポリマー部位の質量基準の比率が、40:60~70:30である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.5以上3.5以下である請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)が、4000以上15000以下である請求項1~3のいずれか1項に記載のトナー。

20

【請求項5】

前記結晶性樹脂の融点が、55以上90以下である請求項1~4のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項6】

前記結着樹脂中の前記結晶性樹脂の含有量が、6.0質量%以上50.0質量%以下である請求項1~5のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】

前記結晶性樹脂の重量平均分子量(M_w)が、20000以上45000以下である請求項1~6のいずれか1項に記載のトナー。

30

【請求項8】

前記結晶性樹脂の重量平均分子量(M_w)と前記結晶性樹脂の数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.5以上3.5以下である請求項7に記載のトナー。

【請求項9】

前記トナー粒子が、懸濁重合トナー粒子である請求項1~8のいずれか1項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、およびトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナーに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、複合機やプリンターなどにおいて、省エネルギー化が求められている。そのための一つの手段として定着部材の設定温度を下げるという方法が有効である。しかしながら、そのためにはトナーの特性として、より低い温度で軟化するということが求められる。また、複合機やプリンターが様々な地域、環境で使われる現在、高温時における保存性能(耐熱保存性)も兼ね備える必要がある。これらの課題に対して結晶性材料を用いることが検討されている。

結晶性材料は、融点以下においては粘性変化がほとんどなく、融点を超えると一気に軟

50

化するという性質（シャープメルト性）をもっている。結晶性材料をトナーに導入することによって、耐熱保存性を悪化させず、定着時に加熱されることによってバインダーの T_g （ガラス転移点）を下げ、低い設定温度における定着性（低温定着性）を良化することができる。

特許文献 1 では、この結晶性材料を用いたトナーが提案されている。しかし、前記に挙げたようなトナーは、定着時においてトナーが溶融した際、結着樹脂と結晶性材料が分離してしまい、定着画像の顔料分散性が低下し、画像品位が低下してしまう場合があった。また、同理由から、定着時における結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）降下の効果が十分でない場合があった。

このような課題に対し、特許文献 2 では、結晶性と非晶性材料との複合樹脂が提案されている。これは結晶性材料に対し、グラフト重合によって非晶性部位を導入したものである。しかし製造法上、多量の非晶性の成分を導入しようとした際、架橋反応による分子量の増加などの弊害が生じるため、上記の問題を解決するに至っていない。

上記問題に対し、特許文献 3 では、結晶性と非晶性のブロック樹脂を結着樹脂として使用することが提案されている。しかしながら、このようなトナーを用いた場合、主たる結着樹脂がブロック樹脂であるため、結晶性材料であるブロック樹脂がトナー表面に存在する。結晶性材料は外的な力に対して脆い性質をもつため、連続して高速のプリントを行った際、耐久性に優れるスチレンアクリル系の結着樹脂と比較して、十分な耐久性が得られず、現像スジなどの画像不良を引き起こす原因となっていた。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 106727 号公報

20

【特許文献 2】特開 2012 - 128071 号公報

【特許文献 3】特開昭 62 - 273574 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供するものである。即ち、本発明は、着色剤分散性が良好で高品位な画像形成を維持するとともに低温定着を可能とし、かつ、充分な耐熱保存性と耐久性を有するトナーを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するために、本願に係る発明は、

結着樹脂、および、着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂が、スチレンアクリル樹脂、および結晶性樹脂を含有し、

該スチレンアクリル樹脂と該結晶性樹脂との相溶速度（V）は、

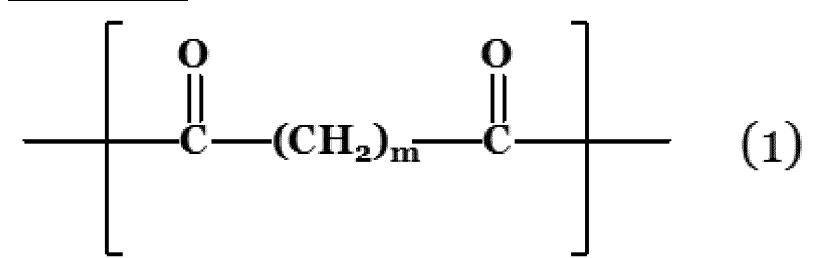
1 . 1 0 V 0 . 4 0

を満足し、

該結晶性樹脂が、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであり、

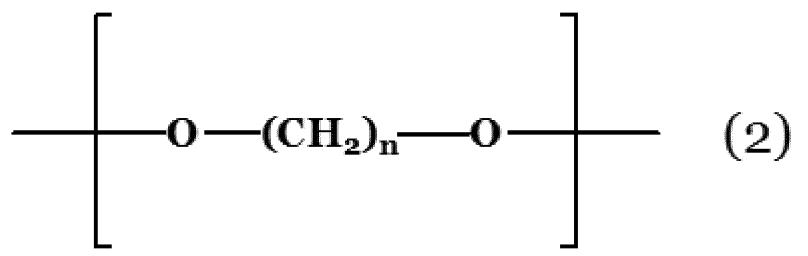
40

該ポリエステル部位は、下記式（1）で示される構造、および下記式（2）で示される構造を有することを特徴とするトナーに関する。



50

【式(1)中、mは、6以上14以下の整数を示す。】



10

【式(2)中、nは、6以上16以下の整数を示す。】

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、着色剤分散性が良好で高品位な画像形成を維持するとともに低温定着を可能とし、かつ、充分な耐熱保存性と耐久性を有するトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の相溶速度測定に関する、実験手法を示す図である。

【図2】本発明の相溶速度測定における測定後の画像の二値化像である。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に本発明に実施形態を具体的に説明する。

本件において、発明者らはトナーの溶融時におけるスチレンアクリル樹脂と結晶性材料（例えば、結晶性樹脂）との相溶現象に着眼した。鋭意検討の結果、本発明のトナーは結着樹脂の組成や構成などを改良することによって、相溶速度を規定の範囲内に制御することにより効果を発現することを見出した。

詳細なメカニズムについては明らかではないが、電子写真における定着プロセスのような短時間における加熱現象において、結着樹脂と結晶性樹脂の単位時間当たりの相溶する量（相溶速度）が速いほど定着時もしくは定着後のトナーが均一な組成状態になるため、定着後の画像においてスチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂が分離せず、着色剤分散性が悪化しない。また同じ理由により、定着時におけるトナーのガラス転移温度（Tg）降下の効果が大きく低温定着性能が向上することが考えられる。本発明における相溶速度の測定手法については後述する。

30

【0009】

本発明では、スチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂との相溶度合い（相溶速度）を着色剤の染み込み度合いを指標として評価する。溶融時において2種のポリマー同士が相溶する系においては、それぞれのポリマーの界面が相溶状態になっており、一方から他方への着色剤の移行が容易になり、着色剤による着色面積が増えると考えられる。また、相溶がしにくいような系では、液・液で相分離するため、着色剤の移動は起こりにくいと考えられる。

40

本発明では、この着色剤の染み込みを定量化し、時間当たりにおける染み込み量を計算することによって、相溶速度（V）を得た。本発明の方法によって、実際に相溶が起きているかを検証するため、赤外顕微鏡（顕微IR）によって、スチレンアクリル樹脂相の着色剤染み込み部をイメージングしたところ、結晶性樹脂由来のピークが観測された。また、冷却後のサンプルのレーザー顕微鏡による表面凹凸のイメージングを行ったところ、着色剤の染み込み度合いと結晶性樹脂由来の凹凸像の染み込み度合いとが相關することがわかった。これにより、本発明のパラメータは相溶速度を定量化するものとして妥当であると結論付けた。

【0010】

50

本発明のトナーは、スチレンアクリル樹脂と該結晶性樹脂との相溶速度（V）が0.40 V 1.10を満足する。相溶速度（V）の値が1.10を上回ると、トナー製造時において加熱された際、スチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂の相溶が進みすぎ、製造後のトナーが軟化しすぎることによって耐熱保存性、耐久性の悪化に繋がる。また、相溶速度（V）の値が0.40を下回る場合、十分な相溶効果が得られず、着色剤分散性と低温定着性を良化することができない。相溶速度（V）の好ましい範囲としては、0.65 V 0.95である。相溶速度（V）の制御方法としては、トナー製造時においてはスチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂が相分離構造を取り、定着時（加熱時）においては相溶しやすい構成を選択する必要があるが、例えば、後述のように、結着樹脂中のスチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂の組成、構成を適切に組み合わせることが挙げられる。

10

具体的には、以下のような方法などで制御することが可能である。

後述するブロックポリマーの非晶性部位の比率を大きくすると相溶速度（V）は大きくなり、非晶性部位の比率を小さくすると相溶速度（V）は小さくなる。また、結晶性樹脂の重量平均分子量を小さくすると相溶速度（V）は大きくなる。

【0011】

本発明において、トナー粒子に含有される結着樹脂は、スチレンアクリル樹脂が主成分であることが好ましい。ここで、主成分とは、結着樹脂において、スチレンアクリル樹脂の含有量が50質量%以上であることを意味する。

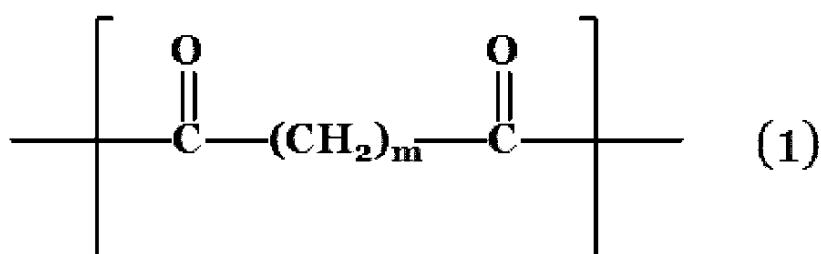
結着樹脂において、スチレンアクリル樹脂の含有量が50質量%以上である場合、トナー粒子製造時において結晶性樹脂と相分離しやすく、ガラス転移温度（Tg）の低下を抑えることができるため、耐熱保存性を維持することができる。また、耐久性に必要な弾性が維持され、長期にわたる印字においても現像スジの発生を抑え、良好な画像を得ることができる。

20

【0012】

本発明における結晶性樹脂は、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有するブロックポリマーあり、該ポリエステル部位は、下記式（1）で示される構造（下記式（1）で示されるユニット）、および下記式（2）で示される構造（下記式（2）で示されるユニット）を有するものであることが好ましい。

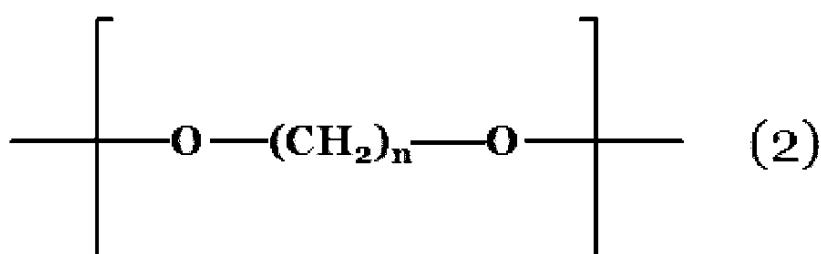
【化1】



30

[式（1）中、mは、6以上14以下（好ましくは7以上12以下）の整数を示す。]

【化2】



40

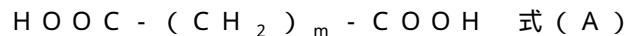
[式（2）中、nは、6以上16以下（好ましくは8以上14以下）の整数を示す。]

【0013】

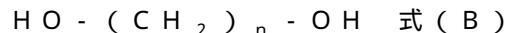
該ポリエステル部位は、例えば、下記式（A）で示されるジカルボン酸またはそのアル

50

キルエステル化物もしくは酸無水化物と、下記式(B)で示されるジオールから生成することができる。該ポリエステル部位はこれらが縮合重合することで生成される。



[式中、mは、6以上14以下(好ましくは7以上12以下)の整数を示す]



[式中、nは、6以上16以下(好ましくは8以上14以下)の整数を示す]

上記ジカルボン酸は、ポリエステル部位に同じ部分骨格を生成するものであれば、カルボキシル基が(好ましくは炭素数1以上4以下の)アルキルエステル化した化合物または酸無水物化した化合物を用いてよい。

ここで、本発明の「結晶性樹脂」とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを指す。10

なお、結晶性樹脂が、結晶性部位と非晶性部位のブロック体の態様であっても、示差走査熱量測定(DSC)において、明確な吸熱ピークを有している場合は、これも結晶性樹脂に含有される。

【0014】

スチレンアクリル樹脂を含有する接着樹脂に対して、ビニルポリマー部位を有する結晶性樹脂を添加すると、トナーが加熱された際、即座に相溶して均一化すると共に、Tg降低の効果を発揮しやすい。また、ポリエステル部位が、上記式(1)で示される構造、および上記式(2)で示される構造を有するものであることで、トナー製造後においてスチレンアクリル樹脂と相分離状態を維持し、耐熱保存性の低下を抑えられ、ブロッキングなどの弊害が生じにくい。上記式におけるジオールとカルボン酸の炭素数が規定の範囲内である場合、ポリエステル部位の結晶化度が高いため、相分離性が良く、耐熱保存性が維持することができる。また、過度に結晶化しすぎないため、結晶性樹脂のスチレンアクリル樹脂中の分散性が悪化せず、定着時の着色剤分散性を低下させにくい。20

【0015】

上記結晶性樹脂の融点は、55以上90以下であることが好ましい。55以上の場合は、トナーのブロッキングが発生しにくくなり、耐熱保存性がより向上する。一方、融点が90以下の場合は、結晶性樹脂を溶融させるための必要温度が低くなるため、低温定着性を得られ易くなる。該融点のより好ましい範囲は、60以上82以下である。

なお、結晶性樹脂の融点は、例えば、構成するジオール種とジカルボン酸種を変更することにより上記範囲に制御することができる。30

【0016】

上記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)が、4000以上15000以下であることが好ましく、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、1.5以上3.5以下であることが好ましい。ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)が4000以上の場合は、スチレンアクリル樹脂との相溶起点として働きやすくなるため低温定着性がより良化する。さらにビニルポリマー部位の性能が発揮されやすく、耐熱保存性や耐久性の低下を抑制しやすい。一方、ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)が15000以下の場合、ポリエステル部位によるシャープメルト性をより維持しやすく、低温定着性の効果が向上する。40

また、ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.5以上である場合、分子量の幅を得られるため、結晶性樹脂の定着領域が広くなる傾向にある。一方、Mw/Mnが3.5以下である場合は、低分子量成分による耐熱保存性の低下、耐久性の低下、高分子量成分によるグロス低下などが起こりにくくなる傾向にある。

該ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)のより好ましい範囲は、6000以上13000以下であり、Mw/Mnのより好ましい範囲は、1.7以上3.3以下である。

なお、ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)、およびMw/Mnは、モノマー濃度、開始剤濃度、温度を調整することにより上記範囲に制御することができる。50

【0017】

結着樹脂中の該結晶性樹脂の含有量は、2.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましく、6.0質量%以上50.0質量%以下であることがより好ましい。

結着樹脂における結晶性樹脂の含有量が2.0質量%以上（より好ましくは6.0質量%以上）である場合は、本発明の効果である溶融時のスチレンアクリル樹脂のTgは低下し、スチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂の分離が抑制され、低温定着性、および、定着時の着色剤分散性がより良化する。一方、該含有量が、50.0質量%以下である場合、耐ストレス性を維持することができ、耐久性がより良化し、現像スジなどの画像弊害が発生し難くなる。

該結晶性樹脂の含有量の好ましい範囲は、15.0質量%以上45.0質量%以下であり、より好ましくは20.0質量%以上40.0質量%以下である。 10

【0018】

本発明において、上記結晶性樹脂におけるポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率は、40：60～80：20であることが好ましく、40：60～70：30であることがより好ましい。ポリエステル部位の質量基準の比率が40以上の場合、ポリエステル部位の特性が十分発現し、シャープメント性の効果をより発現しやすい。一方、ポリエステル部位の質量基準の比率が80以下（より好ましくは70以下）の場合は、ビニルポリマー部位の特性が維持しやすいため、耐熱保存性の低下を起こしにくい。該結晶性樹脂におけるポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率のより好ましい範囲は、45：55～60：40である。 20

【0019】

本発明において、上記結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）は、15000以上45000以下であることが好ましく、20000以上45000以下であることがより好ましい。また、上記結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）と上記結晶性樹脂の数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）は、1.5以上3.5以下であることが好ましい。

結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）が15000以上（より好ましくは20000以上）である場合は、結晶性樹脂の機械的強度が保たれ、耐久性が高くなり易い。一方、45000以下である場合は、分子が動き易くなるため、溶融時の可塑効果が得られ易くなる傾向にある。該結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）のより好ましい範囲は、23000以上40000以下であり、さらに好ましい範囲は25000以上37000以下である。 30

また、結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が、1.5以上である場合、分子量の幅を得られるため、結晶性樹脂の定着領域が広くなる傾向にある。一方、Mw/Mnが3.5以下である場合は、低分子量成分による耐熱保存性の低下、耐久性の低下、および高分子量成分によるグロス低下などが起こりにくくなる傾向にある。Mw/Mnのより好ましい範囲は、1.7以上2.8以下である。

なお、結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）、およびMw/Mnは、例えば、結晶性樹脂製造時におけるモノマーの添加タイミング、温度などを調節することにより上記範囲に制御することができる。 40

【0020】

本発明において、スチレンアクリル樹脂を構成する重合性单量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体を用いることが可能である。定着前のトナーにおいてスチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂が相分離し、定着時に相溶速度を規定の範囲内に制御するという観点から、該ビニル系重合性单量体としては、单官能性重合性单量体あるいは多官能性重合性单量体を使用することができる。

单官能性重合性单量体としては、スチレン、-メチルスチレン、-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、および、p-フェニルスチレンの 50

ようなスチレン誘導体類；

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fosfateエチルアクリレート、ジエチルfosfateエチルアクリレート、ジブチルfosfateエチルアクリレート、および、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

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fosfateエチルメタクリレート、および、ジブチルfosfateエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性单量体類；が挙げられる。

【0021】

多官能性重合性单量体としては、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、トリプロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジ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 - ブチレンジ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、ポリプロピレンジ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(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、および、ジビニルエーテルが挙げられる。

単官能性重合性单量体を单独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、单官能性重合性单量体と多官能性重合性单量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性单量体を单独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用することができる。

これらビニル系重合性单量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を单独もしくは混合して、または、それらとほかのビニル系重合性单量体と混合して使用することが、トナーの現像特性および耐久性の観点から好ましい。

【0022】

本発明において、トナー粒子を製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わないが、定着前のトナー中のスチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂との相分離性を維持するためには、懸濁重合法、乳化重合法および懸濁造粒法などの水系媒体中で重合性单量体組成物を造粒するトナー粒子の製造方法によって得ることが好ましい。

以下、本発明に用いられるトナー粒子の製造方法の中で最も好適な懸濁重合法を用いて、トナー粒子の製造方法を説明する。

【0023】

上述したスチレンアクリル樹脂を構成する重合性单量体、結晶性樹脂、着色剤、および必要に応じて他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機のような分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行なうことによってトナー粒子は製造される。

10

20

30

40

50

重合開始剤は、重合性单量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えてもよいし、水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性单量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えてもよい。

【0024】

懸濁重合法のよう水系媒体を用いる重合法の場合には、上記混合液に極性樹脂を添加してもよい。極性樹脂を添加することにより、結晶性樹脂の内包化の促進を図ることができる。

極性樹脂としては、ポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂が好ましい。極性樹脂としてポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂を用いることで、当該樹脂がトナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、当該樹脂自身のもつ潤滑性が期待できる。10

極性樹脂に係るポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分单量体とアルコール成分单量体とを縮合重合した樹脂を用いることができる。酸成分单量体としては、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、スペリン酸、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、および、トリメリット酸が挙げられる。

アルコール成分单量体としては、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)シクロヘキサンのアルキレングリコール類およ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、およびペンタエリスリトールが挙げられる。20

極性樹脂に係るカルボキシル基含有スチレン系樹脂としては、スチレン系のアクリル酸共重合体、スチレン系のメタクリル酸共重合体、スチレン系のマレイン酸共重合体などが好ましく、特にスチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸系共重合体が帶電量を制御し易く好ましい。

また、カルボキシル基含有スチレン系樹脂は1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン- -メチルスチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有した樹脂は極性が大きく、長期放置安定性がより良好となる。30

上記極性樹脂の含有量は、結着樹脂100.0質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは2.0質量部以上10.0質量部以下である。

【0025】

本発明において、公知のワックスを用いることができる。具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの天然ワックスおよびそれらの誘導体が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸およびその酸アミド、エステル、ケトン；硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス40

50

20

30

40

50

、もしくは、石油系ワックスを使用した場合に、耐久性や転写性の改善効果がさらに高くなる。なお、これらのワックスには、トナーの帶電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。また、これらのワックスは、結着樹脂100.0質量部に対して1.0質量部以上30.0質量部以下使用するのが好ましい。

本発明において、ワックスの融点は30以上120以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは60以上100以下の範囲である。

上記のような熱特性を呈するワックスを用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、ワックスによる離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保される。

【0026】

本発明に用いられる着色剤としては、以下の有機顔料、有機染料、および、無機顔料が挙げられる。

シアン系着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物、および、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、および、C.I.ピグメントブルー66。

マゼンタ系着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、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、および、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド48:4、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、および、C.I.ピグメントレッド254。

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、および、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントイエロー-13、C.I.ピグメントイエロー-14、C.I.ピグメントイエロー-15、C.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-62、C.I.ピグメントイエロー-74、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-94、C.I.ピグメントイエロー-95、C.I.ピグメントイエロー-97、C.I.ピグメントイエロー-109、C.I.ピグメントイエロー-110、C.I.ピグメントイエロー-111、C.I.ピグメントイエロー-120、C.I.ピグメントイエロー-127、C.I.ピグメントイエロー-128、C.I.ピグメントイエロー-129、C.I.ピグメントイエロー-147、C.I.ピグメントイエロー-151、C.I.ピグメントイエロー-154、C.I.ピグメントイエロー-155、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-174、C.I.ピグメントイエロー-175、C.I.ピグメントイエロー-176、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-181、C.I.ピグメントイエロー-185、C.I.ピグメントイエロー-191、および、C.I.ピグメントイエロー-194。

黒色着色剤としては、カーボンブラック、および、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系

10

20

30

40

50

着色剤、およびシアン系着色剤を用いて黒色に調色されたものが挙げられる。

これらの着色剤は、単独または混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、および、トナー粒子中の分散性の点から選択される。

該着色剤は、結着樹脂100.0質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下用いることが好ましい。

【0027】

懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性を考慮し、重合阻害のない物質による疎水化処理を施した着色剤を用いることが好ましい。染料を疎水化処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性单量体を重合させ着色重合体を得る方法が挙げられ、この得られた着色重合体を重合性单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、上記染料と同様の疎水化処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（ポリオルガノシロキサン）で処理を行ってもよい。

【0028】

本発明において、荷電制御剤または荷電制御樹脂を用いてもよい。

該荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に摩擦帶電スピードが速く、かつ、一定の摩擦帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を懸濁重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

荷電制御剤としてはトナーを負荷電性に制御するものと正荷電性に制御するものがある。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。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸およびダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸およびその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのようなフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、および、荷電制御樹脂。

一方、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルфон酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような4級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩のようなオニウム塩およびこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタ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、および、フェロシアン化物）；高級脂肪酸の金属塩；荷電制御樹脂。

これら荷電制御剤または荷電制御樹脂は、単独あるいは2種類以上組み合わせて添加してもよい。

これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムであるものが好ましい。

荷電制御剤または荷電制御樹脂の添加量は、結着樹脂100.0質量部に対して0.01質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10.0質量部以下である。

【0029】

また、荷電制御樹脂としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体を用いることができる。スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体としては、特にスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーまたはスルホン酸基含有メタクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上含有することが好ましく、より好ましくは5質量%以上含有することである。

荷電制御樹脂は、ガラス転移温度（Tg）が35以上90以下であり、ピーク分子

10

20

30

40

50

量 (M_p) が 10,000 以上 30,000 以下であり、重量平均分子量 (M_w) が 25,000 以上 50,000 以下であることが好ましい。これを用いた場合、トナー粒子に求められる熱特性に影響を及ぼすことなく、好ましい摩擦帶電特性を付与することができる。さらに、荷電制御樹脂がスルホン酸基を含有している為、着色剤を含む重合性単量体組成物中における荷電制御樹脂自身の分散性、および、着色剤の分散性が向上し、着色力、透明性、および、摩擦帶電特性をより向上させることができる。

【0030】

上記重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤が挙げられる。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サイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ - - クミルパーオキサイド、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サイド、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サイド、2,4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、および、tert - ブチル - パーオキシピバレート。

アゾ系重合開始剤としては、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、および、アゾビスマチルブチロニトリルが挙げられる。

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質と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、および、アンモニウム塩) の無機過酸化物、および、4 倍のセリウム塩の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 倍の鉄塩、1 倍の銅塩、および、3 倍のクロム塩)、アンモニア、低級アミン (メチルアミン、および、エチルアミンのような炭素数 1 以上 6 以下程度のアミン)、ヒドロキシリルアミンのようなアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムハイドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、および、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの還元性硫黄化合物、低級アルコール (炭素数 1 以上 6 以下)、アスコルビン酸またはその塩、および低級アルデヒド (炭素数 1 以上 6 以下) が挙げられる。

重合開始剤は、10 時間半減期温度を参考に選択され、単独または混合して利用される。前記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 100.0 質量部に対し 0.5 質量部以上 20.0 質量部以下が添加される。

また、重合度を制御するため公知の連鎖移動剤、および、重合禁止剤をさらに添加し用いることも可能である。

重合性単量体を重合させる場合に各種架橋剤を用いることができる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、4,4' - ジビニルビフェニル、エチレングリコールジアクリレート、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アクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、および、トリメチロールプロパントリメタクリレートのような多官能性化合物が挙げられる。

【0031】

水系媒体を調製する時に使用する分散安定剤としては、公知の無機化合物の分散安定剤、および、有機化合物の分散安定剤を用いることができる。無機化合物の分散安定剤としては、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、および、アルミナが挙げられる。一方、有機化合物の分散安定剤としては、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、ポリアクリル酸およびそ

10

20

30

40

50

の塩、および、デンプンが挙げられる。これら分散安定剤の使用量は、重合性单量体 100 . 0 質量部に対して 0 . 2 質量部以上 20 . 0 質量部以下であることが好ましい。

これら分散安定剤の中で、無機化合物の分散安定剤を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、より細かい粒径の分散安定剤を得るために、水系媒体中で該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸三カルシウムの場合、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水溶液を混合することで得られる。

【0032】

トナー粒子には、トナーへの各種特性を付与するために外添剤を外添してもよい。トナーの流動性を向上させるための外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および、それらの複酸化物微粒子のような無機微粒子が挙げられる。無機微粒子の中でもシリカ微粒子および酸化チタン微粒子が好ましい。
10

例えば、トナー粒子に、無機微粒子を外添混合してトナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。無機微粒子の外添方法は公知の方法を採用すればよい。例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））を用いて混合処理を行う方法が挙げられる。

シリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカまたはヒュームドシリカ、および水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粒子としては、表面およびシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他のような金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粒子であってもよい。
20

無機微粒子は、その表面を処理剤によって疎水化処理することによって、トナーの摩擦帶電量の調整、環境安定性の向上、および、高温高湿下での流動性の向上を達成することができる所以、疎水化処理された無機微粒子を用いることが好ましい。トナーに外添された無機微粒子が吸湿すると、トナーの摩擦帶電量、および、流動性が低下し、耐久性や転写性の低下が生じ易くなる。

無機微粒子を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、および、有機チタン化合物が挙げられる。その中でも、シリコーンオイルが好ましい。これらの処理剤は単独で用いてもあるいは併用してもよい。
30

無機微粒子の総添加量は、トナー粒子 100 . 0 質量部に対して 1 . 0 質量部以上 5 . 0 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 1 . 0 質量部以上 2 . 5 質量部以下である。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。

【0033】

以下、本発明に係る各種物性の測定方法について説明する。

<相溶速度 (V) の測定方法 >

本発明で規定する相溶速度 (V) は以下のようにして測定する。
40

(1) 1 . 0 質量部の着色剤 (C . I . p i g m e n t b l u e (ピグメントブルー) 15 : 3 ; 顔料) と、99 . 0 質量部の結晶性樹脂とを混合し、150 で加熱して混練物 (A) を得る。混練物 (A) とスチレンアクリル樹脂 (B) とをガラスプレート (マツナミカバーガラス (No . 1) 18 mm × 18 mm) で上下から挟み、厚さ 0 . 3 mm のスポットを形成する。測定の構成を図 1 に示す。前記サンプルを 40 / min で温度 120 まで加熱してスポットの面積を広がらせ、混練物 (A) とスチレンアクリル樹脂 (B) を接触させて、界面を形成する。120 の温度保持しつつ、顕微鏡 (倍率 500 倍) による観測にて界面を形成した時点からそれぞれ 10 分、20 分、30 分後にサンプルを室温に戻す。この時間を T (分) とした。

(2) 界面を形成した時点 (0 分後) の画像 (デジタル写真) と、10 分後の画像と、2
50

0分後の画像と、30分後の画像とを下記装置および条件で撮影する。界面の画像はそれぞれの時間(T)において5点撮影した。

装置：形状測定レーザーマイクロスコープVK-X200(キーエンス)

撮影条件

ピント：ピントはサンプル上部(加熱源とは反対側)の樹脂表面部に合うように設定
明るさ設定値：45、ゲイン：0dB、ホワイトバランス： $R = 140$ 、 $B = 155$
(3)撮影された画像中の界面の領域から $400 \times 600 \mu\text{m}^2$ の視野内で着色剤(顔料)
により着色された部分の色を抽出する。抽出された部分とそうでない部分とで二値化を行
う。二値化を行う際は、後述する画像処理条件にて行い、面積を算出した。二値化処理
された面積を画像処理の総面積($400 \times 600 \mu\text{m}^2$)で割った値をA(%)とした。
なお、Aの値は5点の画像の平均の値を取った。二値化した撮影像を図2に示す。図2に
おいて白の部分は顔料により着色された面積を表し、黒の部分は着色されていないスチレンアクリル樹脂相もしくは結晶性樹脂相を表している。

(4)横軸をT(分)、縦軸をA(%)とし、T=0分を着色された面積0%とし、T=10分でのAの値と、T=20分でのAの値と、T=30分でのAの値の値とをプロットし、線形近似することによって求めた直線の傾きを相溶速度(V)とした。

画像処理プログラム：VK-X200 観察アプリケーション

二値化処理：

二値化の処理は前記界面を横方向とした時、界面を1辺とした横 $400 \mu\text{m}$ 、縦 $600 \mu\text{m}$ の長方形の範囲を総面積とした。

スチレンアクリル樹脂の顔料によって染色された部分の色を色公差=20、透明度=0の設定にて抽出し、二値化処理を行う。ノイズ除去を20ピクセルの設定で行った後、穴埋め処理を10ピクセルの設定で処理し、面積計測を行う。この作業を3回行い、平均を求めたものを面積とした。

【0034】

<スチレンアクリル樹脂と結晶性樹脂を混合した樹脂の調製>

本発明において、懸濁重合法を用いてトナー粒子を作製する場合には、各トナー粒子において、ピグメントブルー15:3、極性樹脂、ワックス、結晶性樹脂を用いない以外は、各々のトナー粒子の製造方法と同様にして作製した樹脂をスチレンアクリル樹脂として用いる。この時、各材料を用いないことによってスチレンアクリル樹脂の重量平均分子量(Mw)が、トナー粒子の重量平均分子量(Mw)から3000以上ずれてしまう場合には、重合開始剂量や重合温度などの条件を調整して、重量平均分子量のずれを補正する。本発明においては、実施例に示すように各スチレンアクリル樹脂を作製した。

【0035】

<分子量の測定方法>

樹脂およびポリマーの重量平均分子量(Mw)ならびに数平均分子量(Mn)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。

まず、室温で、樹脂またはポリマー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 $0.2 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンプランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製)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。

装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」[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

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

10

20

30

40

50

- 80、F - 40、F - 20、F - 10、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5000、A - 2500、A - 1000、A - 500」、東ソ・社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0036】

なお、結晶性樹脂のビニルポリマー部位の分子量の測定は、結晶性樹脂のポリエステル部位を加水分解させて測定を行う。

具体的な方法は、結晶性樹脂30mgにジオキサン5ml、10質量%の水酸化カリウム水溶液1mlを加え、温度70で6時間振とうさせてポリエステル部位を加水分解させる。その後、溶液を乾燥させて、ビニルポリマー部位の分子量の測定用試料を作製する。その後の操作は、上記樹脂およびポリマーの測定方法と同様に行う。

10

【0037】

<結晶性樹脂におけるポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)の測定方法>

結晶性樹脂における、ポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率は、核磁気共鳴分光分析(¹H-NMR)[400MHz、CDCl₃、室温(25)]を用いて行った。

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

20

積算回数: 64回

得られたスペクトルの積分値からポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)を算出した。

【0038】

<融点(Tm)の測定方法>

結晶性樹脂などの融点(Tm)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正是インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、サンプル5mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リフアレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30以上200以下の間で、昇温速度10/mninで測定を行う。なお、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30以上200以下の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークのピーク温度()を融点(Tm)とする。

30

【実施例】

【0039】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。なお、実施例および比較例の部数および%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

40

【0040】

まず、実施例で用いる結晶性材料について述べる。

<結晶性材料(結晶性樹脂)1の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0部および、1,12-ドデカンジオール108.0部を添加して攪拌しながら温度130まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.7部を加えた後、温度160に昇温し5時間かけて縮重合した。その後、温度180に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させてポリエステル(1)を得た。前述の方法に従って測定したポリエステル(1)の重量平均分子量(Mw)は18000、融点(Tm)は88であった。

50

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器にポリエステル(1)100.0部、脱水クロロホルム440.0部を添加して完全に溶解させた後、トリエチルアミン5.0部を加え、氷冷させながら、2-プロモイソブチリルブロミド15.0部を徐々に加えた。その後、室温(25)で一昼夜攪拌した。

メタノール550.0部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴下して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させてポリエステル(2)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られたポリエステル(2)100.0部、スチレン300.0部、臭化銅(I)3.5部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン8.5部を添加して攪拌しながら、温度110で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール250.0部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去した。その後、50に設定した真空乾燥機で乾燥して結晶性材料1を得た。得られた結晶性材料の物性を表3に示す。

【0041】

<結晶性材料2~13、15、16、19、21、23、および24の製造>

表1に示すような原料および製造条件に変更すること以外は結晶性材料1の製造と同様にして結晶性材料2~13、15、16、19、21、23、および24を得た。得られた結晶性材料の物性を表3に示す。

【0042】

<結晶性材料14の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、および、減圧装置を備えた反応容器に、キシレン100.0質量部を窒素置換しながら加熱し、液温140で還流させた。該溶液へスチレン100.0質量部、Dimethyl 2,2'-azobisis(2-methylpropionate)6.0質量部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を3時間攪拌した。その後、160、1hPaにて、キシレンおよび残存スチレンを留去しビニルポリマー(1)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたビニルポリマー(1)100.0質量部、有機溶媒としてキシレン88.0部、1,12-ドデカンジオール74.2質量部にエステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.43部を加えて、窒素雰囲気下、150で4時間反応させた。その後、セバシン酸63.0質量部を加えて150で3時間、180で4時間反応させた。その後、さらに180、1hPaで所望の重量平均分子量(Mw)となるまで反応させて結晶性材料14を得た。

【0043】

<結晶性材料17、18、20、22および25、27、28の製造>

表2示すような原料および製造条件に変更すること以外は結晶性材料14の製造と同様にして結晶性材料17、18、20、22および25、27、28を得た。得られた結晶性材料の物性を表3に示す。

【0044】

<結晶性材料26の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0質量部および、1,10-デカンジオール93.5質量部を添加して攪拌しながら温度130まで加熱した。チタン(IV)イソプロポキシド0.7質量部を加えた後、温度160に昇温し5時間かけて縮重合した。アクリル酸15.0質量部、スチレン140.0質量部を1時間かけて滴下した。160に保持したまま1時間攪拌を続けた後、8.3kPaにて1時間スチレン系樹脂成分の単量体の除去を行った。その後210に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、結晶性材料26を得た。得られた結晶性材料26の物性を表3に示す。

【0045】

10

20

30

40

【表1】

| | ポリエステル部位 | | | | | ビニルポリマー部位 | | |
|---------|----------|-------|--------------|-------|----------|-----------|-------|-------|
| | 酸モノマー | 質量部 | アルコールモノマー | 質量部 | 反応条件 | ビニルモノマー | 質量部 | 反応温度 |
| 結晶性材料1 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 110°C |
| 結晶性材料2 | セバシン酸 | 100.0 | 1,9-ノナンジオール | 83.0 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 110°C |
| 結晶性材料3 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料4 | スペリン酸 | 100.0 | 1,7-ヘプタンジオール | 79.4 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 110°C |
| 結晶性材料5 | ドデカン二酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 94.0 | 160°C/5H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料6 | セバシン酸 | 100.0 | 1,6-ヘキサンジオール | 83.0 | 160°C/5H | スチレン | 450.0 | 110°C |
| 結晶性材料7 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 110°C |
| 結晶性材料8 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 200.0 | 110°C |
| 結晶性材料9 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 83.0 | 160°C/5H | スチレン | 450.0 | 110°C |
| 結晶性材料10 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料11 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 350.0 | 110°C |
| 結晶性材料12 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料13 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 140°C/7H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料15 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 250.0 | 110°C |
| 結晶性材料16 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 130°C/7H | スチレン | 300.0 | 110°C |
| 結晶性材料19 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 100°C |
| 結晶性材料21 | セバシン酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 108.0 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 90°C |
| 結晶性材料23 | ドデカン二酸 | 100.0 | 1,12-デカンジオール | 84.0 | 160°C/5H | スチレン | 450.0 | 110°C |
| 結晶性材料24 | ピメリン酸 | 100.0 | 1,6-ヘキサンジオール | 54.4 | 160°C/5H | スチレン | 300.0 | 110°C |

10

20

【0046】

【表2】

| | ポリエステル部位 | | ビニルポリマー部位 | | |
|---------|----------|---------------|-----------|-------|------|
| | 酸モノマー | アルコールモノマー | ビニルモノマー | 開始剤部数 | 反応温度 |
| 結晶性材料14 | セバシン酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |
| 結晶性材料17 | セバシン酸 | 1,9-ノナンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |
| 結晶性材料18 | セバシン酸 | 1,9-ノナンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |
| 結晶性材料20 | セバシン酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 10.0 | 140 |
| 結晶性材料22 | セバシン酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 10.0 | 130 |
| 結晶性材料25 | ドデカン二酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |
| 結晶性材料27 | セバシン酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |
| 結晶性材料28 | セバシン酸 | 1,12-ドデカンジオール | スチレン | 6.0 | 140 |

30

【0047】

【表3】

| | ポリエステル部位 | | ビニルポリマー部位 | | 結晶性樹脂全体 | | | |
|---------|----------|----|-----------|-------|---------|-------|-------|----|
| | Mw | Tm | Mw | Mw/Mn | Mw | Mw/Mn | C/A比 | Tm |
| 結晶性材料1 | 18000 | 88 | 7500 | 1.8 | 33000 | 1.7 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料2 | 18500 | 73 | 7500 | 1.8 | 33000 | 1.7 | 55/45 | 63 |
| 結晶性材料3 | 16000 | 88 | 6200 | 1.8 | 32500 | 1.7 | 65/35 | 78 |
| 結晶性材料4 | 18500 | 68 | 7500 | 2.4 | 33000 | 2.1 | 55/45 | 62 |
| 結晶性材料5 | 20000 | 89 | 7500 | 1.8 | 33000 | 1.7 | 55/45 | 83 |
| 結晶性材料6 | 18500 | 73 | 7500 | 1.8 | 34000 | 1.7 | 55/45 | 59 |
| 結晶性材料7 | 10500 | 88 | 4000 | 1.8 | 21000 | 1.7 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料8 | 26000 | 88 | 13500 | 2.8 | 44000 | 1.7 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料9 | 13000 | 88 | 9500 | 1.8 | 32000 | 1.7 | 40/60 | 77 |
| 結晶性材料10 | 11000 | 88 | 6200 | 1.8 | 36000 | 1.7 | 70/30 | 79 |
| 結晶性材料11 | 6000 | 88 | 10200 | 1.8 | 31500 | 1.7 | 35/65 | 76 |
| 結晶性材料12 | 26000 | 88 | 5400 | 1.8 | 37000 | 1.7 | 75/25 | 80 |
| 結晶性材料13 | 12000 | 88 | 5000 | 1.8 | 21000 | 1.5 | 60/40 | 78 |
| 結晶性材料14 | - | - | 12000 | 1.8 | 43000 | 3.3 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料15 | 10500 | 88 | 4500 | 1.8 | 19000 | 1.8 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料16 | 11000 | 88 | 4500 | 1.8 | 19000 | 1.3 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料17 | - | - | 13500 | 1.8 | 46000 | 3.5 | 55/45 | 63 |
| 結晶性材料18 | - | - | 13500 | 1.8 | 46000 | 3.8 | 55/45 | 63 |
| 結晶性材料19 | 19000 | 88 | 7500 | 1.6 | 36000 | 1.7 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料20 | - | - | 6800 | 3.4 | 36000 | 1.7 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料21 | 18500 | 88 | 7500 | 1.3 | 36000 | 1.6 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料22 | - | - | 6300 | 3.8 | 38000 | 3.3 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料23 | 19500 | 89 | 17500 | 1.8 | 55000 | 1.7 | 65/35 | 82 |
| 結晶性材料24 | 18500 | 53 | 7500 | 1.8 | 33000 | 1.7 | 55/45 | 53 |
| 結晶性材料25 | - | - | 13500 | 1.8 | 46000 | 3.8 | 65/35 | 82 |
| 結晶性材料26 | - | - | - | - | 78500 | 4.2 | 60/40 | 78 |
| 結晶性材料27 | - | - | 7000 | 1.8 | 15000 | 3.3 | 55/45 | 78 |
| 結晶性材料28 | - | - | 7000 | 1.8 | 14000 | 3.3 | 55/45 | 76 |

【0048】

<トナー1の製造>

温度60に加温したイオン交換水1300.0質量部に、リン酸三カルシウム9.0質量部を添加し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、攪拌速度15,000rpmにて攪拌し、水系媒体を調製した。

また、下記の結着樹脂材料をプロペラ式攪拌装置にて攪拌速度1000rpmで攪拌しながら、混合して混合液を調製した。

- ・スチレン 50.7質量部
- ・n-ブチルアクリレート 14.3質量部
- ・結晶性材料1 35.0質量部

次に上記溶解液に、

- ・シアノ着色剤（C.I.ピグメントブルー15:3） 6.5質量部
- ・負荷電制御剤（ボントロンE-88、オリエント化学社製） 0.5質量部
- ・炭化水素ワックス（Tm=78） 9.0質量部
- ・負荷電性制御樹脂 0.7質量部

（スチレン/アクリル酸2-エチルヘキシル/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 = (質量基準) 88.0 / 6.0 / 5.0、Mw = 33000、Tg = 83）

- ・極性樹脂 5.0質量部

（スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、酸価10mgKOH/g、Tg=80、Mw=15,000）

を加え、その後、混合液を温度65に加温した後にTK式ホモミキサー（特殊機化工業製）にて、攪拌速度10,000rpmにて攪拌し、溶解、分散し、重合性单量体組成物を調製した。

10

20

40

50

続いて、上記水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入し、重合開始剤として
・パープチルPV(10時間半減期温度54.6(日本油脂製)) 6.0質量部
を加え、温度70にてTK式ホモミキサーを用いて、攪拌速度15,000rpmで20分間攪拌し、造粒した。

プロペラ式攪拌装置に移して攪拌速度2000rpmで攪拌しつつ、温度85で5時間
、重合性单量体組成物中の重合性单量体であるスチレンおよびn-ブチルアクリレートを
重合反応させ、トナー粒子を含むスラリーを製造した。重合反応終了後、該スラリーを冷却
した。冷却されたスラリーに塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン
酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの10倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の
後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。トナー粒子中には、スチレンアクリル
樹脂が65.0質量部、結晶性材料(結晶性樹脂)が35.0質量部、シアン着色剤
が6.5質量部、ワックスが9.0質量部、負荷電性制御剤が0.5質量部、負荷電性制
御樹脂1が0.7質量部、極性樹脂5.0質量部含まれていた。
10

上記トナー粒子100.0質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して20
質量%のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子(1次粒子径:7nm、
BET比表面積:130m²/g)1.5質量部を、ヘンシェルミキサー(三井三池
社製)を用い、攪拌速度3000rpmで15分間混合して、トナー1を得た。トナー1
の物性を表4に示す。なお、D1は数平均粒径であり、D4は重量平均粒径である。

【0049】

<トナー2~30、およびトナー34~41の製造>

20

表4に示す原材料および添加部数に変更すること以外はトナー1の同様の製造方法でト
ナー2~30、およびトナー34~41を得た。トナー2~30、およびトナー34~4
1の物性を表4に示す。

【0050】

<トナー31の製造>

| | |
|--|----------|
| ・スチレンアクリル樹脂 | 65.0質量部 |
| (スチレン:n-ブチルアクリレート=75:25(質量比)の共重合物)(Mw=30,000、Tg=55) | |
| ・結晶性材料1 | 35.0質量部 |
| ・メチルエチルケトン | 100.0質量部 |
| ・酢酸エチル | 100.0質量部 |
| ・炭化水素ワックス(Tm=78) | 9.0質量部 |
| ・シアン着色剤(C.I.ピグメントブルー15:3) | 6.5質量部 |
| ・負荷電性制御樹脂 | 1.0質量部 |
| (スチレン/アクリル酸2-エチルヘキシル/2-アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸共重合体=(質量基準)88.0/6.0/5.0、Mw=33000、Tg =83) | |

上記材料を、アトライター(三井金属社製)を用いて3時間分散し、着色剤分散液を得
た。

一方、温度60に加温したイオン交換水3000.0質量部にリン酸カルシウム27
.0質量部を添加し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、攪拌速度10,
000rpmにて攪拌し、水系媒体を調製した。上記水系媒体へ上記着色剤分散液を投入
し、温度65、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて攪拌速度12,000
rpmで15分間攪拌し、着色剤粒子を造粒した。その後、TK式ホモミキサーから通常
のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の攪拌速度を150rpmに維持し、内温を温度
95に昇温して3時間保持して分散液から溶剤を除去し、トナー粒子の分散液を調製し
た。

得られたトナー粒子の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリ
ン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加压ろ過器にて、ろ過・洗浄をしてトナー
凝集物を得た。その後、トナー凝集物を破碎、乾燥してトナー粒子を得た。トナー粒子に
50

は、スチレンアクリル樹脂が 65.0 質量部、結晶性材料が 35.0 質量部、シアン着色剤が 6.5 質量部、ワックスが 9.0 質量部、負荷電性制御樹脂が 1.0 質量部含まれていた。得られたトナー粒子 100.0 質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20 質量% のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1 次粒子径：7 nm、BET 比表面積：130 m² / g）1.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で、攪拌速度 3000 rpm で 15 分間混合してトナー 31 を得た。トナー 31 の物性については表 4 に示す。

【0051】

<トナー 32 の製造>

(樹脂粒子分散液 1 の調製)

- ・スチレン 78.0 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 22.0 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 400）1.5 質量部およびアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）2.2 質量部をイオン交換水 120.0 質量部に溶解したものに、分散、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに重合開始剤として過硫酸アンモニウム 1.5 質量部を溶解したイオン交換水 10.0 質量部を投入し、窒素置換を行った後、攪拌しながら内容物が温度 70° になるまで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が 0.29 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液 1 を調製した。

(樹脂粒子分散液 2 の調製)

- ・結晶性材料 1 100.0 質量部

を溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 400）1.5 質量部およびアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）2.2 質量部をイオン交換水 120 質量部に溶解したものに、分散、乳化した。平均粒径が 0.31 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液 2 を調製した。

(着色剤粒子分散液の調製)

- ・シアン着色剤（C.I. ピグメントブルー 15 : 3） 20.0 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 3.0 質量部

(第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC)

- ・イオン交換水 78.0 質量部

以上を混合し、サンドグラインダーミル（日本コークス工業株式会社製）を用いて分散した。この着色剤粒子分散液における粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-700）を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の平均粒径は、0.20 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。

(ワックス粒子分散液の調製)

- ・炭化水素ワックス（Tm = 78°） 50.0 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 7.0 質量部

(第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC)

- ・イオン交換水 200.0 質量部

以上を温度 95° に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 0.50 μm であるワックスを分散させてなるワックス粒子分散液を調製した。

(荷電制御粒子分散液の調製)

- ・ジ-アルキル-サリチル酸の金属化合物 5.0 質量部

(負荷電性制御剤、ボントロン E-84、オリエント化学工業社製)

- ・アニオン性界面活性剤 3.0 質量部

(第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC)

- ・イオン交換水 78.0 質量部

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。

(混合液の調製)

10

20

30

40

50

| | |
|------------|---------------|
| ・樹脂粒子分散液 1 | 1 5 0 . 0 質量部 |
| ・樹脂粒子分散液 2 | 7 7 . 5 質量部 |
| ・着色剤粒子分散液 | 2 7 . 5 質量部 |
| ・ワックス粒子分散液 | 4 5 . 0 質量部 |

以上を、攪拌装置、冷却管、温度計を装着した1リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液を1モル/L - 水酸化カリウムを用いてpH = 5.2に調整した。

この混合液に凝集剤として、8%塩化ナトリウム水溶液120.0質量部を滴下し、攪拌しながら温度55まで加熱した。この温度の時、荷電制御粒子分散液を10.0質量部加えた。温度55で2時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が3.3μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。
10

その後、ここにアニオン製界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)3.0質量部を追加した後、攪拌を継続しながら温度95まで加熱し、4.5時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、温度45で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。トナー粒子には、スチレンアクリル樹脂が65.0質量部、結晶性材料が35.0質量部、シアン着色剤が5.5質量部、ワックスが9.0質量部、負荷電性制御剤が0.6質量部含まれていた。

得られたトナー粒子100.0質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して20.0質量%のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子(1次粒子径:7nm、BET比表面積:130m²/g)1.5質量部を、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)を用い、攪拌速度3000rpmで15分間混合してトナー32を得た。
20
トナー32の物性については表4に示す。

【0052】

<トナー33の製造>

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミル(ホソカワミクロン社製)で粉碎し、得られた粉碎物を分級してトナー粒子を得た。

・結着樹脂 65.0質量部

[スチレン-n-ブチルアクリレート共重合樹脂[(Mw=30,000、Tg=50)]
30

・結晶性材料1 35.0質量部

・C.I.Pigment Blue 15:3 5.5質量部

・ジ-アルキル-サリチル酸の金属化合物 3.0質量部

(オリエンタル化学工業社製:ポントロンE88)

・炭化水素ワックス(Tm=78) 6.0質量部

得られたトナー粒子100.0質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して20.0質量%のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子(1次粒子径:7nm、BET比表面積:130m²/g)1.5質量部を、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)を用い、攪拌速度3000rpmで15分間混合してトナー33を得た。
トナー33の物性については表4に示す。
40

【0053】

【表4】

| | 接着樹脂 | | | | | | V |
|-------|---------|------|----------------------------|------|------------|------------|------------|
| | 結晶性樹脂 | 質量部 | スチレンアクリル樹脂 | 質量部 | D1 (μm) | D4 (μm) | |
| トナー1 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.7 | 33000 0.71 |
| トナー2 | 結晶性材料2 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.6 | 31500 0.90 |
| トナー3 | 結晶性材料3 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.3 | 33000 0.48 |
| トナー4 | 結晶性材料4 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.2 | 5.8 | 30000 1.10 |
| トナー5 | 結晶性材料5 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.0 | 5.6 | 38000 0.50 |
| トナー6 | 結晶性材料6 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.1 | 5.5 | 34500 1.05 |
| トナー7 | 結晶性材料7 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.2 | 5.9 | 34000 0.55 |
| トナー8 | 結晶性材料8 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.5 | 34000 0.60 |
| トナー9 | 結晶性材料1 | 10.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 90.0 | 5.2 | 5.8 | 30000 0.71 |
| トナー10 | 結晶性材料1 | 50.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 50.0 | 5.0 | 5.6 | 38000 0.71 |
| トナー11 | 結晶性材料1 | 5.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 95.0 | 5.1 | 5.5 | 34500 0.71 |
| トナー12 | 結晶性材料1 | 55.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 45.0 | 5.2 | 5.9 | 34000 0.71 |
| トナー13 | 結晶性材料9 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.5 | 34000 0.50 |
| トナー14 | 結晶性材料10 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.9 | 5.5 | 35000 0.45 |
| トナー15 | 結晶性材料11 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.6 | 32000 0.41 |
| トナー16 | 結晶性材料12 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.7 | 5.7 | 34000 0.42 |
| トナー17 | 結晶性材料13 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.8 | 29000 0.90 |
| トナー18 | 結晶性材料14 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.9 | 6.1 | 39000 0.42 |
| トナー19 | 結晶性材料15 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.0 | 5.9 | 28000 0.94 |
| トナー20 | 結晶性材料16 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.7 | 6.0 | 39500 0.97 |
| トナー21 | 結晶性材料17 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.6 | 5.6 | 29500 0.45 |
| トナー22 | 結晶性材料18 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.7 | 5.8 | 38500 0.42 |
| トナー23 | 結晶性材料19 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.9 | 5.4 | 33000 0.70 |
| トナー24 | 結晶性材料20 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 5.0 | 6.1 | 35000 0.71 |
| トナー25 | 結晶性材料21 | 35.0 | スチレン:iso-ブチルアクリレート 69:31 | 65.0 | 5.1 | 5.8 | 34000 0.71 |
| トナー26 | 結晶性材料22 | 35.0 | スチレン:プロピルアクリレート 74:26 | 65.0 | 4.5 | 5.9 | 33000 0.71 |
| トナー27 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:2-エチルヘキシルアクリレート 85:15 | 65.0 | 4.9 | 5.6 | 35000 0.71 |
| トナー28 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:tert-ブチルアクリレート 28:72 | 65.0 | 4.8 | 5.7 | 33000 0.71 |
| トナー29 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 80:20 | 65.0 | 4.9 | 5.9 | 35000 0.71 |
| トナー30 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 80:20 | 65.0 | 4.7 | 5.7 | 34000 0.71 |
| トナー31 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 75:25 | 65.0 | 5.0 | 5.8 | 36000 0.71 |
| トナー32 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.7 | 5.6 | 32000 0.71 |
| トナー33 | 結晶性材料1 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.4 | 33000 0.71 |
| トナー34 | 結晶性材料23 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.9 | 6.0 | 34000 0.35 |
| トナー35 | 結晶性材料24 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 5.5 | 35000 1.21 |
| トナー36 | 結晶性材料25 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.3 | 5.9 | 32000 0.38 |
| トナー37 | 結晶性材料26 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 6.1 | 55000 0.24 |
| トナー38 | 結晶性材料1 | 2.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 95.0 | 5.2 | 6.2 | 34500 0.71 |
| トナー39 | 結晶性材料1 | 1.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 95.0 | 5.1 | 6.0 | 35500 0.71 |
| トナー40 | 結晶性材料27 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.8 | 6.0 | 36500 0.97 |
| トナー41 | 結晶性材料28 | 35.0 | スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22 | 65.0 | 4.7 | 5.8 | 33000 0.98 |

【0054】

<定着画像の着色剤分散性>

市販のカラーレーザープリンター Satera LBP5050(キヤノン社製)を一部改造して評価を行った。改造は定着機を外し、未定着画像を出力できるように変更し

10

20

30

40

50

、コントローラーにより画像濃度を調節可能にした。さらに、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改造した。

市販のカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアープローにて内部を清掃した後、試験トナー(30g)とトナー担持体をカートリッジに装着した。

上記カートリッジをプリンターに装着し、転写材の左上部・右上部・中央・左下部・右下部の5点へ $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ のパッチ画像を出力し、コントローラーで各パッチのトナー載り量が $0.30\text{g}/\text{m}^2$ になるように調節した。その後、定着機を取り付け、上記パッチ画像の定着画像を出力した。このパッチ画像の5つのパッチ部の画像濃度によりトナーカートリッジの着色力を評価した。
なお、画像濃度の測定には「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が 0.00 の白下地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、5つのパッチの平均値を算出した。なお、評価基準は下記の通りであり、転写材は、LETTERサイズのHP Brochure Paper 150g、Glossy用紙(HP社製、 $150\text{g}/\text{m}^2$)を用いた。
10

(評価基準)

A : 1.30以上(定着画像の着色剤分散性が特に優れている)

B : 1.15以上1.30未満(定着画像の着色剤分散性が優れている)

C : 1.05以上1.15未満(定着画像の着色剤分散性に問題はない)

D : 1.05未満(定着画像の着色剤分散性に使用上問題がある)

【0055】

<低温定着性>

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター(HP Color LaserJet 3525dn、HP社製)を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。次いで、受像紙(キヤノン製オフィスプランナー64g/m²)上に、充填したトナーを用いて、縦2.0cm横15.0cmの未定着のトナー画像($0.6\text{mg}/\text{cm}^2$)を、通紙方向に対し上端部から1.0cmの部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

まず、常温常湿環境下(23、60%RH)、プロセススピードを250mm/s、定着線圧27.4kgfに設定し、初期温度を100として設定温度を5ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。
20

低温定着性の評価基準は以下の通りである。低温側定着開始点とは、画像の中央部分を縦方向に折り曲げ、4.9kPa($50\text{g}/\text{cm}^2$)の荷重で折り目を付け、該折り目と垂直方向に同様に折り目を付け、折り目の交点を4.9kPa($50\text{g}/\text{cm}^2$)の荷重をかけたシルボン紙(ダスパーK-3)で0.1m/sの速度で5回摺擦したときに、摺擦前後の濃度低下率が10%以下となる最低温度のことである。

(評価基準)

A : 低温側定着開始点が115以下(低温定着性が特に優れている)

B : 低温側定着開始点が120あるいは125(低温定着性に優れている)

C : 低温側定着開始点が130あるいは135(低温定着性に問題はない)

D : 低温側定着開始点が140あるいは145(低温定着性にやや劣り、使用上問題がある)
40

E : 低温側定着開始点が150以上(低温定着性に劣り、使用上問題がある)

【0056】

<高温定着性>

上記評価方法を用いて、高温定着性の評価も同様に行った。

(評価基準)

A : 210でオフセットせず(高温定着性が特に優れている)

B : 200でオフセット発生(高温定着性が優れている)

C : 190でオフセット発生(高温定着性に問題はない)

D : 180でオフセット発生
50

【0057】

<グロス>

上記評価方法において定着温度を160℃に設定した際のベタ画像（トナーの載り量：0.6mg/cm²）をPG-3D（日本電色工業製）を用いて75°のグロス値の測定を行った。転写材としては、LETTERサイズの普通紙（XEROX 4200用紙、XEROX社製、75g/m²）を用いた。

(評価基準)

- A : グロス値が30以上
- B : グロス値が20以上30未満
- C : グロス値が15以上20未満
- D : グロス値が15未満

【0058】

<耐久性>

常温常湿環境下（温度23℃/湿度60%RH）、および、高温湿湿環境下（温度33℃/湿度85%RH）において、カラーレーザープリンター（HP Color LaserJet 3525dn、HP社製）を用い、横線で1%の印字率の画像を20000枚プリントアウト試験終了後、LETTERサイズのXEROX 4200用紙（XEROX社製、75g/m²）にハーフトーン（トナーの載り量：0.6mg/cm²）の画像をプリントアウトし、現像スジの評価をした。耐久性が低い場合、現像スジが発生しやすくなる。

(評価基準)

- A : 未発生
- B : 現像スジが1力所以上3力所以下発生
- C : 現像スジが4力所以上6力所以下発生
- D : 現像スジが7力所以上発生、あるいは、幅0.5mm以上発生

【0059】

<耐熱保存性>

各トナー5gを50ccポリカップに取り、温度50℃/湿度10%RHで3日間放置し、凝集塊の有無を調べ評価した。

(評価基準)

- A : 凝集塊発生せず（耐熱保存性に特に優れる）
- B : 軽微な凝集塊が発生、軽い振とうで崩れる（耐熱保存性に優れる）
- C : 軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる（耐熱保存性に問題はない）
- D : 凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない（耐熱保存性に劣り、使用上問題がある）

【0060】

<実施例1～37>

実施例1～37では、トナーとして、トナー1～33および38～41をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表5に示す。

【0061】

<比較例1～4>

比較例1～4では、トナーとしてトナー34～37をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表5に示す。

【0062】

10

20

30

40

【表5】

| | | 画像の着色剤分散性 | 耐熱保存性 | 低温定着性 | 高温定着性 | グロス | 耐久性 | |
|-------|-------|-----------|-------|----------|-------|-------|------|-------|
| | | | | | | | 常温常湿 | 高温高湿 |
| 実施例1 | トナ-1 | A | A | A(110°C) | A | A(31) | A(0) | A(0) |
| 実施例2 | トナ-2 | A | A | A(110°C) | A | A(33) | A(0) | A(0) |
| 実施例3 | トナ-3 | B | A | A(115°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例4 | トナ-4 | A | C | A(110°C) | B | A(35) | B(2) | B(3) |
| 実施例5 | トナ-5 | A | A | B(120°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例6 | トナ-6 | A | C | A(110°C) | A | A(34) | A(0) | B(1) |
| 実施例7 | トナ-7 | A | A | C(130°C) | A | A(31) | B(1) | B(1) |
| 実施例8 | トナ-8 | A | A | C(130°C) | A | B(28) | B(1) | B(1) |
| 実施例9 | トナ-9 | A | A | B(120°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例10 | トナ-10 | A | B | A(110°C) | A | A(30) | A(0) | B(1) |
| 実施例11 | トナ-11 | A | A | C(130°C) | A | B(27) | A(0) | A(0) |
| 実施例12 | トナ-12 | A | B | A(110°C) | A | A(31) | B(1) | C(5) |
| 実施例13 | トナ-13 | A | A | B(120°C) | A | B(26) | A(0) | A(0) |
| 実施例14 | トナ-14 | B | B | A(115°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例15 | トナ-15 | B | A | C(130°C) | A | B(22) | A(0) | A(0) |
| 実施例16 | トナ-16 | B | C | A(115°C) | A | A(30) | A(0) | B(1) |
| 実施例17 | トナ-17 | A | B | A(110°C) | A | A(33) | A(0) | B(3) |
| 実施例18 | トナ-18 | B | A | B(120°C) | A | B(27) | A(0) | B(1) |
| 実施例19 | トナ-19 | A | C | A(110°C) | A | A(35) | B(1) | B(2) |
| 実施例20 | トナ-20 | A | C | A(110°C) | B | A(31) | B(1) | B(1) |
| 実施例21 | トナ-21 | C | A | C(130°C) | A | B(25) | A(0) | B(2) |
| 実施例22 | トナ-22 | C | A | C(130°C) | B | B(28) | B(1) | B(2) |
| 実施例23 | トナ-23 | A | A | A(110°C) | B | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例24 | トナ-24 | A | A | A(110°C) | A | B(22) | A(0) | B(2) |
| 実施例25 | トナ-25 | A | A | A(110°C) | C | A(31) | A(0) | A(0) |
| 実施例26 | トナ-26 | A | A | A(110°C) | A | C(17) | B(1) | C(5) |
| 実施例27 | トナ-27 | A | A | A(110°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例28 | トナ-28 | A | A | A(110°C) | A | A(31) | A(0) | A(0) |
| 実施例29 | トナ-29 | A | C | A(110°C) | A | A(31) | B(2) | C(6) |
| 実施例30 | トナ-30 | A | A | C(130°C) | A | A(30) | A(0) | A(0) |
| 実施例31 | トナ-31 | A | A | A(110°C) | A | A(32) | A(0) | B(2) |
| 実施例32 | トナ-32 | A | A | A(110°C) | A | A(30) | A(0) | B(2) |
| 実施例33 | トナ-33 | A | B | A(110°C) | A | A(31) | A(0) | B(2) |
| 実施例34 | トナ-38 | A | A | C(130°C) | A | B(26) | A(0) | A(0) |
| 実施例35 | トナ-39 | A | A | C(135°C) | A | B(26) | A(0) | A(0) |
| 実施例36 | トナ-40 | A | C | A(110°C) | B | A(31) | B(1) | B(1) |
| 実施例37 | トナ-41 | A | C | A(110°C) | B | A(31) | B(2) | B(3) |
| 比較例1 | トナ-34 | D | A | D(140°C) | A | D(14) | A(0) | A(0) |
| 比較例2 | トナ-35 | A | D | A(110°C) | A | A(37) | C(4) | D(10) |
| 比較例3 | トナ-36 | D | A | C(130°C) | C | C(18) | A(0) | A(0) |
| 比較例4 | トナ-37 | D | D | D(140°C) | C | C(16) | C(4) | C(6) |

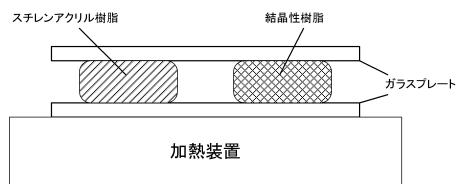
10

20

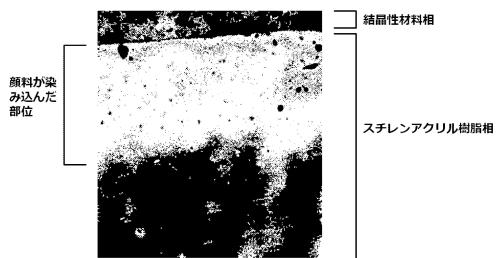
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司

(72)発明者 吉田 祐
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 田中 正健
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 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 磯野 直也
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 嶋野 努
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 野地 慎太郎
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 野田 定文

(56)参考文献 特開2014-211632(JP, A)
特開2013-238840(JP, A)
米国特許出願公開第2013/0280650(US, A1)
特開2006-276074(JP, A)
国際公開第2006/135041(WO, A1)
特開2007-071993(JP, A)
特開2013-242523(JP, A)
特開2007-078903(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16