

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5108665号
(P5108665)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012.10.12)

(51) Int.Cl. F 1
G 0 3 G 9/087 (2006.01)
 G 0 3 G 9/08 3 8 1
 G 0 3 G 9/08 3 2 5

請求項の数 7 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2008-185358 (P2008-185358)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2010-26106 (P2010-26106A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		〇号
審査請求日	平成23年6月16日 (2011.6.16)	(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	佐多 晋一
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤含有ポリマー粒子の分散液と、実質的に着色剤を含まない樹脂粒子の分散液とを混合して、着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子とを凝集させる工程を有するトナーの製造方法であって、前記着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーが（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と、（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを有し、（b）芳香環含有モノマーが芳香環含有（メタ）アクリレートである、電子写真用トナーの製造方法。

【請求項2】

着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーが、更に（c）疎水性モノマー由来の構成単位を有する、請求項1記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項3】

（c）疎水性モノマーが、スチレン系モノマー、炭素数1～22のアルキル基を有しかつヒドロキシ基を有しない（メタ）アクリル酸エステル、及び炭素数1～22のアルキル基を有しかつヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルから選択される1種である、請求項1又は2に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項4】

樹脂粒子の分散液が、水系媒体中で樹脂が分散されてなるものである、請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項5】

10

20

樹脂粒子を構成する樹脂の溶解度パラメータ（S P 値）と着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーの溶解度パラメータ（S P 値）との差が5以下である、請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項6】

芳香環含有（メタ）アクリレートがベンジル（メタ）アクリレートである、請求項1～5のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の製造方法により得られる電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに用いられる電子写真用トナーとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用トナーの分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応したトナーの開発が要求されている。高画質化の要望に対しては着色剤の微細化が必要であるが、分散が困難であるために画像濃度の低下が問題となっている。

近年、小粒径で粒度分布の狭いトナーとして、いわゆるケミカルトナーが使用されている。しかし、ケミカルトナーの場合、いわゆる粉碎トナーと異なり分散時に機械的なシェアがかからないため、顔料の分散性が悪く、高い画像濃度を得ることが困難であるという問題があった。

20

ケミカルトナーの例として、例えば、自己分散系顔料を使用する技術（特許文献1）、界面活性剤を分散剤として顔料を分散させた顔料分散液を使用するトナー（特許文献2）などが開示されている。また、予め、樹脂と着色剤を熔融混練した混練物を乳化する方法（特許文献3）も知られているが、この方法では製造工程が増えるため生産に劣り、着色剤の分散性も不十分な場合があった。したがって、十分な画像濃度を与えるトナーが望まれている。

【0003】

【特許文献1】特開2005-275145号公報

30

【特許文献2】特開2003-316079号公報

【特許文献3】特開2006-171692号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述のように、ケミカルトナーにおいては、着色剤の分散性が十分でないことに起因して、トナー画像の発色性や画像濃度が低いため、粉碎トナーと比較して、着色剤の添加量を多くする必要があった。

本発明は、着色剤の分散性に優れ、少ない着色剤量でも画像濃度を著しく向上しうる電子写真用トナーの製造方法、及び該方法により得られる電子写真用トナーに関する。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、

（1）着色剤含有ポリマー粒子の分散液と、実質的に着色剤を含まない樹脂粒子の分散液とを混合して、着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子とを凝集させる工程を有するトナーの製造方法であって、前記着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーが（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と、（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを有する、電子写真用トナーの製造方法、及び

（2）上記（1）記載の製造方法により得られる電子写真用トナー、に関する。

50

【発明の効果】

【0006】

本発明の製造方法によれば、着色剤の分散性が向上するため、少ない着色剤量でも画像濃度を著しく向上しうる電子写真用トナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

[電子写真用トナーの製造方法]

本発明の電子写真用トナーの製造方法は、着色剤含有ポリマー粒子の分散液と、実質的に着色剤を含まない樹脂粒子の分散液とを混合して、着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子とを凝集させる工程を有するトナーの製造方法であって、前記着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーが（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と、（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを有するものである。

本発明の電子写真用トナーの製造方法は、特定の構造を有するポリマーと着色剤とを含む着色剤含有ポリマー粒子を使用する。すなわち、上記着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーの構成単位のうち、上記（a）成分が電氣的反発により分散剤としての役割を発揮するとともに、上記（b）成分が着色剤に吸着することにより、着色剤同士の凝集が抑制されるために分散性が向上し、得られたトナーは、顔料の分散性が向上する結果、高い画像濃度を得ることができると考えられる。

すなわち、水分散可能なイオン性部位と顔料に吸着可能な芳香環含有部位を持つポリマーに着色剤を内包させることで、着色剤含有ポリマー粒子の分散液中の着色剤の分散性が飛躍的に向上し、着色剤含有ポリマー粒子と結着樹脂分散液の樹脂粒子とを凝集、融着させて製造するトナーにおいて、発色性の高いトナーを製造することが可能となった。

【0008】

（着色剤含有ポリマー粒子の分散液）

着色剤

本発明において、着色剤としては疎水性染料、顔料のいずれも使用することができる。また、両者を任意の比率で組み合わせて用いることもできる。

顔料は、有機顔料及び無機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらに体質顔料を併用することもできる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

【0009】

好ましい有機顔料の具体例としては、カラーインデックス（C.I.）ピグメント・イエロー13,17,74,83,97,109,110,120,128,139,151,154,155,174,180；C.I.ピグメント・レッド48,57:1,122,146,176,184,185,188,202；C.I.ピグメント・バイオレット19,23；C.I.ピグメントブルー15,15:1,15:2,15:3,15:4,16,60；C.I.ピグメント・グリーン7,36等が挙げられる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中で、特に黒色顔料としてカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【0010】

染料としては、疎水性染料が、ポリマー中に含有させることができるため好ましく用いられる。疎水性染料の例としては、油性染料、分散染料等が挙げられる。疎水性染料の有機溶媒に対する溶解度は、ポリマーに効率よく染料を含有させる等の観点から、着色剤含有ポリマーの分散液の製造時に疎水性染料を溶解させるために使用される有機溶媒に対して、2 g/L以上が好ましく、20～500 g/L（25℃）がより好ましい。

油性染料としては、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3,7,27,29,34,45；C.I.

ソルベント・イエロー14, 16, 29, 56, 82, 83:1; C.I.ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73; C.I.ソルベント・バイオレット3; C.I.ソルベント・ブルー2, 4, 11, 44, 64, 70; C.I.ソルベント・グリーン3, 7; C.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。その他商業的に入手しうる、油性染料、分散染料を用いることもできる。

【0011】

これら染料及び分散染料の中では、イエローとしてC.I.ソルベント・イエロー29及び30、シアンとしてC.I.ソルベント・ブルー70、マゼンタとしてC.I.ソルベント・レッド18及び49、ブラックとしてC.I.ソルベント・ブラック3, 7及びニグロシン系の黒色染料が好ましい。

10

【0012】

着色剤含有ポリマー粒子の分散液中における着色剤の含有量は、着色剤含有ポリマー粒子の分散性、画像濃度等を高める点から1~30重量%が好ましく、3~20重量%がさらに好ましい。

本発明で用いられる着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーと着色剤の量比については、画像濃度を高める点及びトナーの帯電性の観点から、ポリマーの固形分100重量部に対して、着色剤20~1,000重量部が好ましく、50~900重量部がより好ましく、100~800重量部が更に好ましく、200~800重量部が更に好ましい。

【0013】

20

着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマー

着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマー（以下「本水不溶性ポリマー」ということがある）は、（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを含むポリマー鎖を主鎖に、着色剤含有ポリマー粒子の分散性の観点から、好ましくは（c）疎水性モノマー由来の構成単位を含むポリマー鎖を側鎖に有するものであり、更に他の構成単位からなる側鎖を有することができるものである。

また、得られる分散液の安定性から、水不溶性ポリマーは、ビニルポリマーが好ましい。

【0014】

主鎖中、（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位は、電気的反発により分散剤としての役割を奏すると考えられる。（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位としては、塩生成基含有モノマーを重合することにより得られるものが好ましい。ポリマーの重合後、ポリマー鎖にアニオン性基、カチオン性基等の塩生成基を導入してもよい。

30

塩生成基含有モノマーに由来する構成単位は、ポリマーの分散安定性を高めるのに用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などのアニオン性基、アミノ基、アンモニウム基などのカチオン性基が挙げられる。

（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位の塩生成基含有モノマーとしては、（a-1）アニオン性モノマー又は（a-2）カチオン性モノマーが好ましい。

【0015】

（a-1）アニオン性モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー及び不飽和リン酸モノマーからなる群より選ばれた一種以上が挙げられる。

40

不飽和カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

不飽和スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリル酸エステル、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等が挙げられる。

不飽和リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリ

50

ロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記のアニオン性モノマーの中では、トナーの画像濃度を高める点及びの帯電性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸がより好ましい。

【0016】

(a-2) カチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有ビニルモノマー及び不飽和アンモニウム塩含有ビニルモノマーからなる群より選ばれた一種以上が挙げられる。

不飽和3級アミン含有モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。

不飽和アンモニウム塩含有モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級化物、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級化物、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート四級化物等が挙げられる。

上記のカチオン性モノマーの中では、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドンが好ましい。

なお、本明細書にいう「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」、「メタクリレート」又はそれらの混合物を意味する。

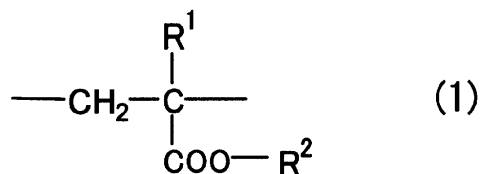
上記の塩生成基含有モノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0017】

(b) 芳香環含有モノマーに由来する構成単位は、主に、着色剤に吸着することにより、着色剤同士の凝集を抑制する効果を奏すると考えられる。前記(a)塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と組み合わせることによって着色剤の分散性が向上するとともに、芳香環を含有しているため、トナーの帯電性、及び画像濃度が向上するものと考えられる。芳香環含有モノマーとしては、芳香環含有(メタ)アクリレートモノマーが好ましく用いられ、芳香環含有(メタ)アクリレートモノマーに由来する構成単位としては、下記式(1)で表される構成単位が好ましい。

【0018】

【化1】



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基を示し、R²は、置換基を有していてもよい、炭素数7～22のアラルキル基又は炭素数6～22のアリール基を示す。)

【0019】

式(1)中、R²は置換基を有していてもよい、炭素数7～22、好ましくは炭素数7～18、更に好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、又は、置換基を有していてもよい、炭素数6～22、好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～12のアリール基を示す。

R²の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基(フェニルエチル基)、フェノキシエチル基、ジフェニルメチル基、トリチル基等が挙げられる。

上記アラルキル基又はアリール基が有していてもよい置換基にはヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が挙げられる。

上記置換基の具体例としては、好ましくは炭素数1～9の、アルキル基、アルコキシ基若しくはアシロキシ基、水酸基、エーテル基、エステル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0020】

式(1)で表される構成単位は、下記式(1-1)で表されるモノマーを重合することによって得ることが好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 は、前記と同じである。)

具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、1-ナフタリルアクリレート、2-ナフタリル(メタ)アクリレート、フタルイミドメチル(メタ)アクリレート、p-ニトロフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸等を重合することで、式(1)で表される構成単位を得ることができる。これらの中では、画像濃度を高める点及びトナーの帯電性の観点から、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】

主鎖中には、トナーの画像濃度、保存安定性等を向上させる観点から、炭素数1～22のアルキル基を有する(メタ)アクリレート又は、下記式(2)で表されるモノマー(以下、総称して(e)疎水性モノマーという)由来の構成単位を含有していてもよい。



(式中、 R^3 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、 R^4 は炭素数6～22の芳香環含有炭化水素基を示す。)

【0022】

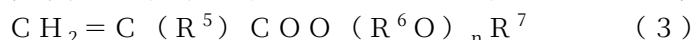
炭素数1～22のアルキル基を有する(メタ)アクリレート由来の構成単位は、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等を重合することで得ることができる。なお、本明細書にいう「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、「イソ」又は「ターシャリー」で表される枝分かれ構造が存在している場合と存在しない場合、すなわち「ノルマル」の両者を示すものである。

式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基が好ましく、式(2)で表されるモノマーとしては、画像濃度等の観点から、スチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルビフェニル及び1,1-ジフェニルエチレンから選ばれた一種以上が好ましい。これらの中では、トナーの画像濃度、保存安定性等の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエンからなる群から選ばれた一種以上であるスチレン系モノマーがより好ましい。

【0023】

主鎖中には、(d)ノニオン性(メタ)アクリレート系モノマー由来の構成単位を含有することが、トナーの画像濃度等を向上させる観点から好ましい。

ノニオン性(メタ)アクリレート系モノマーとしては、トナーの画像濃度の向上の観点から、下記式(3)で表されるノニオン性モノマーが好ましい。



(式中、 R^5 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、 R^6 は炭素数2～18のアルキレン基、 n は平均付加モル数を示し、1～30の数、 R^7 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基が好ましい。)

【0024】

式(3)においては、重合性等の観点から、 R^5 は水素原子、メチル基等が好ましく、

R⁶は炭素数2～4のエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が好ましい。R⁶としては、着色剤含有ポリマー粒子の分散性を向上させる観点からエチレン基が好ましく、画像濃度を向上させる等の観点からプロピレン基又はテトラメチレン基が好ましい。nは、トナーの画像濃度、保存安定性等の観点から2～25の数が好ましく、4～23の数が更に好ましい。n個のR⁶は同一であっても異なってもよく、異なる場合はブロック付加及びランダム付加のいずれでもよい。

R⁷は、トナーの高い画像濃度、保存安定性等の観点から、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。また、炭素数1～8のアルキル基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ターシャリーブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基が挙げられる。

【0025】

式(3)で表されるノニオン性のモノマーの具体例としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート；エチレングリコール・プロピレングリコール(メタ)アクリレート；ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート；オクトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、画像濃度を高める点及びトナーの帯電性の観点から、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましく、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートがより好ましい。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0026】

主鎖中、(a)塩生成基含有モノマー(未中和として計算する。以下同じ)に由来する構成単位と(b)芳香環含有モノマーに由来する構成単位の重量比[(a)/(b)]は、着色剤含有ポリマー粒子の分散性、トナーの画像濃度等、及び帯電性の観点から、1/1～1/20であることが好ましく、1/1.5～1/15であることが更に好ましく、1/2～1/10であることが特に好ましい。

主鎖中、(a)塩生成基含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、水不溶性ポリマーの分散性を向上させる等の観点から、水不溶性ポリマー中、3～30重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましく、5～20重量%が更に好ましく、5～15重量%がさらに好ましい。

主鎖中、(b)芳香環含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、着色剤含有ポリマー粒子の分散性、トナーの画像濃度等、及び帯電性の観点から、10～80重量%が好ましく、15～80重量%がより好ましく、20～70重量%がさらに好ましく、20～65重量%がさらに好ましい。

【0027】

主鎖中、炭素数1～22のアルキル基を有する(メタ)アクリレート由来の構成単位の含有量は、着色剤含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させる等の観点から、水不溶性ポリマー中、0～10重量%が好ましく、0～5重量%が好ましく、前記式(2)で表されるモノマー由来の構成単位の含有量は、画像濃度等を向上させる観点から、水不溶性ポリマー中、0～30重量%が好ましく、0～15重量%が更に好ましい。

主鎖中、(d)ノニオン性(メタ)アクリレート系モノマー由来の構成単位の含有量は、画像濃度等を向上させる観点から、0～60重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、10～40重量%がさらに好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。

主鎖中、(e)疎水性モノマー由来の構成単位の含有量は、着色剤含有ポリマー粒子の分散安定性、画像濃度等を向上させる観点から、水不溶性ポリマー中、0～40重量%が好

ましく、0～20重量%が更に好ましい。

【0028】

本発明で用いられる水不溶性ポリマーは、着色剤をポリマー粒子中に含有し、画像濃度を向上させる等の観点から、側鎖に(c)疎水性モノマー由来の構成単位を含むことが好ましい(c)疎水性モノマー由来の構成単位を含む水不溶性ポリマーを「水不溶性グラフトポリマー」ということがある。

(c)疎水性モノマー由来の構成単位の疎水性モノマーとしては、ビニル系モノマーが挙げられ、具体的には下記(c-1)～(c-3)のモノマーが挙げられる。

(c-1)スチレン系モノマー：スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらの中では、着色剤含有ポリマー粒子の分散性及び画像濃度等を高める観点から、スチレンが好ましい。スチレン系モノマー由来の構成単位を含む側鎖は、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー(以下、スチレン系マクロマーという)を共重合することで得ることができる。スチレン系マクロマーは、例えば、片末端に重合性官能基を有するスチレン単独重合体、又は片末端に重合性官能基を有する、スチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられ、片末端に有する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。スチレンと共重合する他のモノマーとしては、後述の(c-2)、(c-3)のモノマー、アクリロニトリル等が挙げられる。側鎖中又はスチレン系マクロマー中、スチレン系モノマー由来の構成単位の含有量は最も多く、着色剤を十分に水不溶性グラフトポリマー粒子に含有し、画像濃度を向上させる等の観点から、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。

スチレン系マクロマーの数平均分子量は、トナーの保存定性を高めるために共重合比を高めつつ粘度を低く抑える等の観点から、1,000～10,000が好ましく、2,000～8,000が更に好ましい。

商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成社の商品名、AS-6, AS-6S, AN-6, AN-6S, HS-6, HS-6S等が挙げられる。

【0029】

(c-2)炭素数1～22、好ましくは炭素数1～18のアルキル基を有する、ヒドロキシ基を有していてもよい、(メタ)アクリル酸エステル：具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。炭素数1～22の、ヒドロキシ基を有していてもよい、(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を含む側鎖は、片末端に重合性官能基を有するアルキル(メタ)アクリレート系マクロマー(以下、「アルキル(メタ)アクリレート系マクロマー」という)を共重合することで得られる。アルキル(メタ)アクリレート系マクロマーとしては、例えば、メチルメタクリレート系マクロマー、ブチルアクリレート系マクロマー、イソブチルメタクリレート系マクロマー、ラウリルメタクリレート系マクロマー等が挙げられる。アルキル(メタ)アクリレート系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するアルキル(メタ)アクリレートの単独重合体、又は片末端に重合性官能基を有する、アルキル(メタ)アクリレートと他のモノマーとの共重合体が挙げられ、重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。アルキル(メタ)アクリレートと共重合する他のモノマーとしては、前述の(c-1)、後述の(c-3)のモノマー等が挙げられる。側鎖中又はアルキル(メタ)アクリレート系マクロマー中、(c-2)のモノマー由来の構成単位の含有量が最も多く、60重量%以上が好ましく、70重量%以上が更に好ましく、90重量%以上が特に好ましい。

【0030】

(c-3)芳香環含有(メタ)アクリレート：芳香環含有(メタ)アクリレートとしては、前述の式(1-1)で表されるものが好ましく挙げられ、例えば、ベンジル(メタ)ア

クリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。芳香環含有（メタ）アクリレート由来の構成単位を含む側鎖は、片末端に重合性官能基を有する芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマー（以下、「芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマー」という）を共重合することで得られる。芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有する芳香環含有（メタ）アクリレートの単独重合体、又は片末端に重合性官能基を有する、芳香環含有（メタ）アクリレートと他のモノマーとの共重合体が挙げられ、重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。芳香環含有（メタ）アクリレートと共重合する他のモノマーとしては、前述の（c-1）、（c-2）のモノマー等が挙げられる。芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマー中、（c-3）のモノマー由来の構成単位の含有量が最も多い。本発明の水不溶性グラフトポリマーは、主鎖に芳香環含有（メタ）アクリレート由来の構成単位を有しており、本発明の効果を奏するため、側鎖中又は芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマー中、芳香環含有（メタ）アクリレート由来の構成単位の含有量は50重量%未満であることが好ましく、40重量%以下が更に好ましい。

10

【0031】

側鎖には、上記の疎水性モノマーと共重合可能な他のモノマー由来の構成単位を含んでもよい。他のモノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、ビニルナフタレン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルビフェニル、1, 1-ジフェニルエチレンが挙げられる。

20

これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

（c）疎水性モノマー由来の構成単位の疎水性モノマーとしては、画像濃度を向上させる等の観点から（c-1）スチレン系モノマーが好ましい。

前述のスチレン系マクロマー、アルキル（メタ）アクリレート系マクロマー、芳香環含有（メタ）アクリレート系マクロマーを総称して、以下単に「マクロマー」という。

本発明に用いられる水不溶性グラフトポリマーの（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを含む主鎖と側鎖との重量比〔主鎖／側鎖〕は、画像濃度等を向上させるために、1／1～20／1であることが好ましく、3／2～15／1が更に好ましく、2／1～10／1が特に好ましい。（重合性官能基は側鎖に含有されるものとして計算する。以下同じ）

30

【0032】

本発明に用いられる水不溶性ポリマーは、（a）塩生成基含有モノマー、（b）芳香環含有モノマー、好ましくは、さらにマクロマーを含有するモノマー混合物を共重合して得ることができる。更に、該モノマー混合物に、（d）ノニオン性モノマー及び／又は（e）疎水性モノマーを含有するモノマー混合物（以下、これらを総称して「モノマー混合物」という）を共重合して得られるものが好ましい。

モノマー混合物中における（a）塩生成基含有モノマーの含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）、又は水不溶性ポリマー中、主鎖に存在する（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、得られる分散体の分散安定性等を向上させる等の観点から3～30重量%が好ましく、3～20重量%が更に好ましく、5～15重量%が特に好ましい。

40

【0033】

モノマー混合物中における（b）芳香環含有モノマーの含有量、又は水不溶性ポリマー中、主鎖に存在する（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、着色剤含有ポリマー粒子の分散性、トナーの画像濃度等、及び帯電性の観点から、10～80重量%が好ましく、15～80重量%がより好ましく、20～70重量%がさらに好ましく、20～65重量%がさらに好ましい。

モノマー混合物中におけるマクロマーの含有量、又は水不溶性グラフトポリマー中、側鎖に好ましく存在する（c）疎水性モノマー由来の構成単位の含有量は、画像濃度を向上させる等の観点から5～50重量%が好ましく、5～40重量%がより好ましく、5～3

50

5重量%がさらに好ましく、5～20重量%がさらに好ましい。

モノマー混合物中における(d)ノニオン性モノマーの含有量、即ち水不溶性ポリマー中の(d)ノニオン性モノマー由来の構成単位の含有量は、画像濃度等の観点から0～60重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、10～40重量%がさらに好ましい。

モノマー混合物中における(e)疎水性モノマーの含有量、即ち水不溶性ポリマー中の(e)疎水性モノマー由来の構成単位の含有量は、画像濃度、分散安定性等の観点から0～40重量%が好ましく、0～20重量%が更に好ましい。

【0034】

モノマー混合物中における(a)塩生成基含有モノマーの含有量とマクロマーの含有量の重量比[(a)塩生成基含有モノマーの含有量/マクロマーの含有量]、又は水不溶性グラフトポリマー中、(a)塩生成基含有モノマーに由来する構成単位の含有量と、側鎖に好ましく存在する(c)疎水性モノマー由来の構成単位の含有量の重量比[(a)塩生成基含有モノマーに由来する構成単位の含有量/(c)疎水性モノマー由来の構成単位の含有量]は、トナーの画像濃度等の観点から、1/5～2/1が好ましく、1/4～2/1が更に好ましい。

10

モノマー混合物中における(b)芳香環含有モノマーの含有量と(d)ノニオン性モノマーの含有量の重量比[(b)芳香環含有モノマー/(d)ノニオン性モノマー]、又は水不溶性ポリマー中、(b)芳香環含有モノマーに由来する構成単位の含有量と(d)ノニオン性モノマー由来の構成単位の含有量の重量比[(b)芳香環含有モノマー由来の構成単位の含有量/(d)ノニオン性モノマー由来の構成単位の含有量]は、トナーの画像濃度等の観点から、5/1～1/2が好ましく、4/1～1/2が更に好ましい。

20

【0035】

本発明で用いられる水不溶性ポリマーの水不溶性とは、その塩生成基を、当該塩生成基の種類に応じて、水酸化ナトリウム又は酢酸で100%中和させた後の水不溶性ポリマーの水100gに対する溶解量(25℃)が10g以下であることが好ましく、5g以下であることがさらに好ましく、1g以下であることが特に好ましい。

本発明で用いられる水不溶性ポリマーは、塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を、後述する中和剤により中和して用いる。塩生成基の中和度は10～200%であることが好ましく、さらに20～150%、さらにより30～100%であることが好ましい。

30

【0036】

ここで中和度は、塩生成基がアニオン性基である場合、下記式によって求めることができる。

$$[\text{中和剤の重量(g)}/\text{中和剤の当量}]/[\text{ポリマーの酸価(KOHmg/g)}\times\text{ポリマーの重量(g)}/(56\times1000)]\times100$$

また、塩生成基がカチオン性基である場合、下記式によって求めることができる。

$$[\text{中和剤の重量(g)}/\text{中和剤の当量}]/[\text{ポリマーのアミン価(HCLmg/g)}\times\text{ポリマーの重量(g)}/(36.5\times1000)]\times100$$

酸価やアミン価は、水不溶性ポリマーの構成単位から算出することができるが、適当な溶剤(例えばメチルエチルケトン)にポリマーを溶解して、滴定する方法を用いて求めることもできる。

40

【0037】

本発明で用いられる水不溶性ポリマーの重量平均分子量は、着色剤の分散安定性、耐水性等の観点から5,000～500,000であることが好ましく、10,000～400,000であることがさらに好ましく、10,000～300,000であることが特に好ましい。

なお、水不溶性ポリマーの重量平均分子量は、溶媒として60ミリモル/Lのリン酸及び50ミリモル/Lのリチウムブロマイド含有ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定することができる。

【0038】

50

本発明で用いられる水不溶性ポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒は、極性有機溶媒であることが好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。

極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン又はこれらのうちの1種以上と水との混合溶媒が好ましい。

10

【0039】

重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、tert-ブチルペルオキシオクトエート、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー混合物1モル当たり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加することができる。重合連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、メルカプトコハク酸等のメルカプタン類；チウラムジスルフィド類；炭化水素類；不飽和環状炭化水素化合物；不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0040】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、重合温度は、好ましくは30～100℃、より好ましくは50～80℃であり、重合時間は、好ましくは1～20時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

30

重合反応終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成した水不溶性ポリマーを単離することができる。また、得られた水不溶性ポリマーは、再沈澱を繰り返し、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0041】

着色剤含有ポリマー粒子を含有する分散液

着色剤含有ポリマー粒子を含有する分散液は、次の工程(1)及び(2)により得ることが好ましい。

工程(1)：水不溶性ポリマー、有機溶媒、中和剤、着色剤、水等を含有する混合物を分散処理する工程、

40

工程(2)：前記有機溶媒を除去する工程。

工程(1)では、まず、前記水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に着色剤、中和剤、水、及び必要に応じて、界面活性剤等を前記有機溶媒に加えて混合し、水中油型の分散液を得る。混合物中、着色剤の含有量は5～50重量%が好ましく、有機溶媒の含有量は10～70重量%が好ましく、水不溶性ポリマーの含有量は2～40重量%が好ましく、水の含有量は10～70重量%が好ましい。中和度には特に限定はないが、通常、最終的に得られる分散液の液性が中性、例えば、pHが4.5～10であることが好ましい。前記水不溶性ポリマーに所望の中和度からpHを決定することもできる。また、水不溶性ポリマーは予め、中和剤で中和したものをを用いてもよい。

50

【0042】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒等が好ましく挙げられ、水に対する溶解度が20℃において50重量%以下のものが好ましく、更に10重量%以上が好ましい。アルコール系溶媒としては、*n*-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、着色剤の分散性の観点から、メチルエチルケトンが好ましい。

【0043】

中和剤としては、水不溶性ポリマー中の塩生成基の種類に応じて酸又は塩基を使用することができ、塩酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、硫酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の等の酸、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の塩基が使用できる。

【0044】

前記工程(1)における混合物の分散方法には特に制限はなく、本分散だけで水不溶性ポリマー粒子の体積中位粒径(D50)を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、水不溶性ポリマー粒子の体積中位粒径(D50)を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。

【0045】

混合物を予備分散させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。混合攪拌装置の中では、ウルトラディスパー〔浅田鉄鋼社、商品名〕、エバラマイルダー〔荏原製作所社、商品名〕、TKホモミクサー、TKパイプラインミクサー、TKホモジェッター、TKホモミックラインフロー、フィルミックス〔以上、特殊機化工業社、商品名〕、クリアミックス〔エム・テクニク社、商品名〕、ケイディーミル〔キネティック・ディスパーション社、商品名〕等の高速攪拌混合装置が好ましい。

分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商品名〕、ミニラボ8.3H型〔Rannie社、商品名〕に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー〔Microfluidics社、商品名〕、ナノマイザー〔ナノマイザー社、商品名〕、アルティマイザー〔スギノマシン社、商品名〕、ジーナスPY〔白水化学社、商品名〕、DeBEE2000〔日本ビーイーイー社、商品名〕等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの中では、混合物に含まれている着色剤の小粒子径化の観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

【0046】

工程(2)では、得られた分散液から有機溶媒を留去して水系にすることで着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液を得る。分散液に含まれる有機溶媒の除去は、減圧蒸留等による一般的な方法により行うことができる。得られた水不溶性ポリマー粒子の分散液中の有機溶媒は実質的に除去されており、有機溶媒の量は0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下である。

【0047】

着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液は、着色剤を含有する水不溶性ポリマーの固体分が、水を主溶媒として、これに分散したものである。

ここで、着色剤を含む水不溶性ポリマー粒子の形態は特に制限はなく、少なくとも、着色剤と水不溶性ポリマーにより粒子が形成されていればよい。例えば、水不溶性ポリマーに着色剤が内包された粒子形態、水不溶性ポリマーに着色剤が均一に分散された粒子形態、水不溶性ポリマーの粒子表面に着色剤が露出された粒子形態等がいずれも含まれる。

【0048】

着色剤含有ポリマー粒子の分散液における、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の

体積中位粒径（D50）は、分散安定性等の観点から、好ましくは0.01～0.5 μm、より好ましくは0.03～0.3 μm、特に好ましくは0.05～0.2 μmである。なお、体積中位粒径（D50）は、レーザー散乱型粒径測定機（堀場製作所製、LA-920）を用いて測定することができる。ここで「体積中位粒径（D50）」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

【0049】

着色剤含有ポリマー粒子の分散液中の水の含量は、好ましくは30～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。

分散液の20℃での表面張力は、好ましくは30～65 mN/m、さらに好ましくは35～60 mN/mである。分散液の10重量%の粘度（20℃）は2～6 mPa・sが好ましく、2～5 mPa・sが更に好ましい。

10

【0050】

（樹脂粒子の分散液）

樹脂粒子の分散液は、水系媒体中で樹脂（結着樹脂ともいう）を分散させて得られることが好ましい。

水系媒体

結着樹脂を乳化させる水系媒体は水を主成分とするものである。環境性の観点から、水系媒体中の水の含有量は80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がより好ましく、100重量%がさらに好ましい。

水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのアルコール系有機溶媒や、アセトン、メチルエチルケトン等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。これらのなかでは、トナーへの混入を防止する観点から、樹脂を溶解しない有機溶媒である、前記アルコール系有機溶媒が使用できる。本発明では、実質的に有機溶剤を用いることなく、水のみを用いて結着樹脂を微粒化させることが好ましい。

20

【0051】

結着樹脂

結着樹脂には、トナーの定着性及び耐久性の観点から、ポリエステルが含有されることが好ましい。ポリエステルの含有量は、定着性及び耐久性の観点から、結着樹脂中、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましく、実質100重量%であることが更に好ましい。ポリエステルは、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルのいずれであってもよい。

30

ポリエステル以外の結着樹脂としては、トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、スチレン-アクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が挙げられる。

【0052】

ポリエステルの原料モノマーとしては、特に限定されないが、公知のアルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の公知のカルボン酸成分が用いられる。

カルボン酸としては、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸等の2価のカルボン酸、トリメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。

40

このカルボン酸成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0053】

また、アルコール成分としては、具体的には、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～16）付加物、水素添加ビスフェノールA、エチレングリコール、ブ

50

ロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン又はそれらのアルキレン（炭素数2～4）オキサイド（平均付加モル数1～16）付加物等が挙げられ、ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～16）付加物が好ましい。上記アルコールは、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0054】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒を用いて、180～250℃程度の温度で縮重合することにより製造することができる。

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、ジオクチル酸錫等の錫化合物やチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等のエステル化触媒を使用することができる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.01～1重量部が好ましく、0.1～0.6重量部がより好ましい。

【0055】

トナーの保存安定性の観点から、ポリエステルの軟化点は70～165℃が好ましく、ガラス転移点は50～85℃が好ましい。酸価は、ポリエステルの製造性の観点から、6～35mg KOH/gが好ましく、10～35mg KOH/gがより好ましく、15～35mg KOH/gがさらに好ましい。軟化点や酸価はアルコールとカルボン酸の仕込み比率、縮重合の温度、反応時間を調節することにより所望のものを得ることができる。

トナーの耐久性の観点から、ポリエステルの数平均分子量は1,000～10,000が好ましく、2,000～8,000がより好ましい。

【0056】

尚、本発明において、ポリエステルには、未変性のポリエステルのみならず、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルも含まれる。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルや、ポリエステルユニットを含む2種以上の樹脂ユニットを有する複合樹脂が挙げられる。

【0057】

尚、樹脂粒子を構成する結着樹脂が複数の樹脂を含有する場合には、前記樹脂粒子を構成する結着樹脂の軟化点、ガラス転移点、酸価及び数平均分子量は、各樹脂の混合物としての軟化点、ガラス転移点、酸価及び数平均分子量を意味し、各々の値は上記ポリエステルの値と同様の値であることが好ましい。

さらに、上記結着樹脂は、トナーの定着性及び耐久性の観点から、軟化点異なる2種類のポリエステルを含有することができ、一方のポリエステル（イ）の軟化点は70℃以上115℃未満が好ましく、他方のポリエステル（ロ）の軟化点のポリエステルの軟化点は115℃以上165℃以下が好ましい。ポリエステル（イ）とポリエステル（ロ）の重量比（イ/ロ）は、10/90～90/10が好ましく、50/50～90/10がより好ましい。

【0058】

本発明においては、着色剤の分散性の観点から、前記結着樹脂の溶解度パラメータ（SP値）が、着色剤含有ポリマー粒子の分散液に用いるポリマーの溶解度パラメータ（SP値）は近接した値であることが好ましい。具体的には、その差は5以下が好ましく、4以下がさらに好ましい。

上記SP値の測定方法や計算方法は幾つか知られているが、本発明においては、Michael M. Collman, John F. Graf, Paul C. Painter (Pensylvania State Univ.)による、"Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends" (1991), Technomic Publishing Co. Inc.に記載されている計算方法を用いる。但し、-COOH基と-OH基に

10

20

30

40

50

については記載がないため、R. F. FedorsによるPolymer Engineering and Science, 14(2), 147(1974)に記載の値を用いる。

【0059】

樹脂粒子の分散液

本発明においては、水系媒体中で結着樹脂を含有する樹脂粒子の分散液を調製することが好ましいが、該樹脂粒子の分散液（以下、「樹脂分散液」ともいう）の調製は、樹脂粒子の小粒径化及び得られるトナーの均一な粒径分布化の観点から、結着樹脂を乳化させて行うことが好ましい。

上記樹脂分散液中における樹脂粒子には、前記結着樹脂とともに、必要に応じて離型剤、荷電制御剤、架橋剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等などの添加剤を含有させることができる。また、樹脂粒子には、着色剤は実質含まないが、本発明の効果を阻害しない範囲において、前記着色剤を含有することもできる。

10

【0060】

離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコーン類；オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックスなどが挙げられる。これらの、離型剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

離型剤の含有量は、添加効果及びトナーの帯電性への悪影響を考慮して、結着樹脂100重量部に対して、通常1～20重量部程度、好ましくは2～15重量部である。

20

【0061】

荷電制御剤としては、例えば安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、含金属（クロム、鉄、アルミニウム等）ビスアゾ染料、第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。

架橋剤、補強充填剤としては、ポリエステルのカルボン酸部位や水酸基と化学結合できる、オキサゾリン基含有物質、エポキシ基含有物質、アジリジン基含有物質、イソシアネート基含有物質、イミド基含有物質などが挙げられる。また、2価以上の金属塩を分散させることによりアイオノマー的に金属架橋することもできる。架橋剤、補強充填剤を添加する場合の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、0.1～5重量部がより好ましい。

30

【0062】

本発明においては、結着樹脂を分散させるに際して、結着樹脂の分散安定性の向上などの観点から、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.1～3重量部、更に好ましくは0.5～2重量部の界面活性剤を存在させることが好ましい。

界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル系、スルホン酸塩系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等のイオン性界面活性剤が好ましい。非イオン性界面活性剤は、アニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0063】

前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、などが挙げられる。これらの中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

また、前記カチオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモ

50

ニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0064】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類あるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類、ポリエチレングルコールモノラウレート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類等が挙げられる。

【0065】

樹脂分散液は、結着樹脂にアルカリ水溶液を加え、結着樹脂及び必要に応じて用いられる添加剤を水系媒体中に分散させることにより得ることが好ましい。

10

前記アルカリ水溶液は1～20重量%の濃度のものが好ましく、1～10重量%の濃度のものがより好ましく、1.5～7.5重量%の濃度のものが更に好ましい。用いるアルカリについては、ポリエステルが塩になったときその界面活性能を高めるようなアルカリを用いることが好ましい。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの1価のアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。

分散後、結着樹脂のガラス転移点以上の温度で中和させた後、ガラス転移点以上の温度で水系媒体を添加して乳化させることにより、樹脂分散液を製造することができる。

【0066】

上記水系媒体の添加速度は、乳化を効果的に実施し得る点から、樹脂100g当たり好ましくは0.1～50g/min、より好ましくは0.5～40g/min、さらに好ましくは1～30g/minである。この添加速度は、一般にO/W型の乳化液を実質的に形成するまで維持すればよく、O/W型の乳化液を形成した後の水の添加速度に特に制限はない。

20

当該樹脂分散液の製造に用いる水系媒体としては、前述の水系媒体と同じものを挙げることができ、好ましくは、脱イオン水又は蒸留水である。

水系媒体の量は、後の凝集処理で均一な凝集粒子を得る観点から、結着樹脂100重量部に対して100～2,000重量部が好ましく、150～1,500重量部がより好ましい。得られる樹脂分散液の安定性と取扱い性などの観点から、樹脂分散液の固形分濃度は、好ましくは7～50重量%、より好ましくは7～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%になるように水系媒体の量を選定する。

30

【0067】

また、この際の温度は、微細な樹脂分散液を調製する観点から、結着樹脂のガラス転移点以上かつ軟化点以下の範囲が好ましい。乳化を前記範囲の温度で行うことにより、乳化がスムーズに行われ、また加熱に特別の装置を必要としない。この点から、上記温度は、結着樹脂の（ガラス転移点+10℃）（「ガラス転移点より10℃高い温度」の温度を意味する、以下同様の表記は同様に解する）以上であることが好ましく、また、（軟化点-5℃）以下であることが好ましい。

このようにして得られた樹脂分散液における樹脂粒子の体積中位粒径（D50）は、後の凝集処理での均一な凝集を行うために、好ましくは0.02～2μm、より好ましくは0.05～1μm、さらに好ましくは0.05～0.6μmである。

40

【0068】

水系媒体中で、樹脂分散液を得る他の方法としては、例えば、まず、目的とする樹脂粒子原料として重縮合性単量体を水系媒体中に例えば機械的シェアや超音波などにより乳化分散させる方法が挙げられる。この際、必要に応じて、重縮合触媒、界面活性剤などの添加剤も水溶性媒体に添加する。そして、この溶液に対して例えば加熱などを施すことで、重縮合を進行させる。例えば、結着樹脂がポリエステルである場合は、前述のポリエステルの重縮合性単量体、重縮合触媒が使用でき、界面活性剤としては前述のものが同様に使用できる。

また、水系媒体中にミセルを形成せしめるような界面活性剤とともに重縮合性単量体を

50

水系媒体中に乳化せしめた場合、単量体がミセル中のミクロな疎水場に置かれることによって、脱水作用が生じ、生成した水はミセル外の水系媒体中に排出せしめ重合を進行させることができる。このようにして、低エネルギーで、水系媒体に重縮合樹脂粒子が乳化分散した分散液が得られる。

【0069】

(着色剤含有ポリマー粒子の分散液と樹脂粒子の分散液との混合)

本発明においては、上述の着色剤含有ポリマー粒子の分散液と樹脂粒子の分散液と、更に必要に応じ離型剤とを混合する。

着色剤含有ポリマー粒子の分散液と樹脂粒子の分散液の混合割合は、画像濃度の観点から、結着樹脂100重量部に対して着色剤含有ポリマー粒子中の着色剤含有量が、3～30重量部となるように混合することが好ましく、3～20重量部となるように混合することがより好ましい。

10

【0070】

(着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子の凝集)

本発明においては、上記着色剤含有ポリマー粒子の分散液と樹脂粒子の分散液とを混合して、着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子を凝集させるが、凝集を効果的に行うために凝集剤を添加する。凝集剤として、有機系では、4級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等、無機系では、無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等が用いられる。無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどが挙げられる。

20

【0071】

上記凝集剤のうち、高精度のトナーの粒径制御及びシャープな粒度分布を達成する観点から、1価の塩を用いることが好ましい。ここで1価の塩とは、該塩を構成する金属イオン又は陽イオンの価数が1であることを意味する。1価の塩としては、4級塩のカチオン性界面活性剤等の有機系凝集剤、無機金属塩、アンモニウム塩等の無機系凝集剤が用いられるが、本発明においては、分子量350以下の水溶性含窒素化合物が好ましく用いられる。

【0072】

分子量350以下の水溶性含窒素化合物としては、高温高湿におけるトナーの帯電性等の観点から、例えば、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム等のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウムハライド等の4級アンモニウム塩等が挙げられるが、生産性の点から、硫酸アンモニウム(10重量%水溶液の25℃でのpH値、以下pH値という:5.4)、塩化アンモニウム(pH値:4.6)、臭化テトラエチルアンモニウム(pH値:5.6)、臭化テトラブチルアンモニウム(pH値:5.8)が好ましく挙げられる。

30

【0073】

凝集剤の使用量は、トナーの帯電性、特に高温高湿環境の帯電特性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましく、30重量部以下がさらに好ましい。また、凝集性の観点から、結着樹脂100重量部に対して1重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましく、5重量部以上が更に好ましい。以上の点を考慮して、1価の塩を使用する場合の量は、結着樹脂100重量部に対して1～50重量部が好ましく、3～40重量部がより好ましく、5～30重量部が更に好ましい。

40

【0074】

前記凝集剤の添加は、系内のpHを調整した後で、(結着樹脂のガラス転移点+20℃)以下の温度、好ましくは(結着樹脂のガラス転移点+10℃)以下、より好ましくは(結着樹脂のガラス転移点+5℃)未満の温度で行う。上記温度で行うことにより、粒度分布が狭く、均一な凝集を行うことができる。また、上記添加は、(結着樹脂の軟化点-1

50

0 0℃)以上で行うことが好ましく、(結着樹脂の軟化点-9 0℃)以上で行うことがより好ましい。その際の系内のpHは、混合液の分散安定性と樹脂粒子の凝集性とを両立させる観点から、2~10が好ましく、2~8がより好ましく、3~7がさらに好ましい。

凝集剤は水系媒体溶液にして添加することができる。凝集剤は一括あるいは分割して一時に添加しても良いし、断続的あるいは連続的に添加してもよい。さらに、凝集剤の添加時及び添加終了後には十分な攪拌をすることが好ましい。

【0075】

このようにして、樹脂分散液中の樹脂粒子、及び着色剤含有ポリマー粒子を凝集させることにより、凝集粒子を調製する。

この凝集粒子は、小粒径化の観点から、その体積中位粒径(D50)が1~10μm、より好ましくは2~9μm、更に好ましくは2~5μmの範囲にあることが好ましい。また粒度分布の変動係数(CV値)が30以下であることが好ましく、より好ましくは28以下、さらに好ましくは25以下である。

なお、粒度分布の変動係数(CV値)は、式

$$CV値 = [\text{粒度分布の標準偏差} (\mu m) / \text{体積中位粒径} (\mu m)] \times 100$$
で表される値である。

【0076】

本発明においては、離型剤等の流出を防止する、あるいはカラートナーにおいて、各色間のトナーの帯電量を同レベルにする等の観点から、凝集時に樹脂粒子(以下、「結着樹脂粒子」ということがある)及び着色剤含有ポリマー粒子(以下、まとめて「本発明の樹脂粒子」ということがある)に、他の樹脂微粒子を一括あるいは分割して一時に又は複数回に分けて添加することができる。また逆に本発明の樹脂粒子を、他の樹脂微粒子と本発明の着色剤含有ポリマー粒子とを凝集させた凝集粒子に対して、一時に又は複数回に分割して添加して凝集させることもできる。

本発明の樹脂粒子に添加される他の樹脂微粒子は、特に制限はなく、例えば本発明の樹脂分散液の樹脂粒子と同様にして調製することができる。

【0077】

本発明においては、他の樹脂微粒子は、本発明の樹脂粒子中の結着樹脂粒子と同じものであってもよく、異なるものであってもよいが、トナーの低温定着性や保存安定性の観点から、好ましくは本発明の樹脂粒子中の結着樹脂粒子と異なる樹脂微粒子を他の樹脂微粒子として一時に又は複数回に分割して添加を行う。

この工程においては、上記他の樹脂微粒子を、樹脂分散液と着色剤含有ポリマー粒子の分散液との混合分散液に前述のように凝集剤を添加して得られた凝集粒子と混合させてもよい。

本発明においては、上記他の樹脂微粒子の添加時期は、特に制限はないが、生産性の観点から凝集剤の添加終了後、合一工程までの間であることが好ましい。

本発明においては、樹脂分散液と着色剤含有ポリマー粒子の分散液との混合分散液を、他の樹脂微粒子に凝集剤を添加して得られた凝集粒子と混合させてもよい。

本発明の樹脂粒子と他の樹脂微粒子の配合比(本発明の樹脂粒子/他の樹脂微粒子)は、トナーの低温定着性と保存安定性を両立する観点から、重量比で0.1~2.0であることが好ましく、より好ましくは0.2~1.5であり、更に好ましくは0.3~1.0である。

【0078】

本発明においては、樹脂粒子及び着色剤含有ポリマー粒子を凝集させた後に、界面活性剤を添加することが好ましく、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を添加することがさらに好ましい。

凝集粒子およびトナーの粒径制御の観点から、好ましくはナトリウム、カリウム、アンモニウムであり、より好ましくはナトリウム、アンモニウムである。

【0079】

また、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、特に制限はないが、凝集粒子への吸着性およびトナーへの残留性の観点から、硫酸ナトリウム塩が好適に用いられる。

上記界面活性剤の添加量は、凝集停止性およびトナーへの残留性の観点から、凝集粒子を構成する樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.1～8重量部である。

【0080】

上記得られた凝集粒子は、凝集粒子を合一させる工程（合一工程）に供される。

本発明においては、前記得られた凝集粒子、すなわち、樹脂粒子、着色剤含有ポリマー粒子、更には必要に応じ離型剤粒子を加熱して合一させる。合一工程においては、系内の温度は凝集工程の系内の温度と同じかそれ以上であることが好ましいが、目的とするトナーの粒径、粒度分布、形状制御、及び粒子の融着性の観点から、結着樹脂のガラス転移点以上が好ましく、（結着樹脂の軟化点+20℃）以下がより好ましく、（結着樹脂のガラス転移点+5℃）以上で（結着樹脂の軟化点+15℃）以下がより好ましく、（結着樹脂のガラス転移点+10℃）以上で（結着樹脂の軟化点+10℃）以下が更に好ましい。また、攪拌速度は凝集粒子が沈降しない速度であることが好ましい。

10

【0081】

本発明において、合一工程は、例えば昇温を連続的に行うことにより、あるいは凝集かつ合一が可能な温度まで昇温後、その温度で攪拌を続けることにより、凝集工程と同時に行うこともできる。

高画質化の観点から、合一粒子の体積中位粒径（D50）は1～10μmであることが好ましく、2～8μmがより好ましく、3～8μmが更に好ましい。

20

【0082】

得られた合一粒子は、ろ過などの固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程を経て、トナー粒子となる。ここで、トナーとして十分な帯電特性及び信頼性を確保する目的から、洗浄工程においてトナー表面の金属イオンや添加した非イオン性界面活性剤も洗浄により完全に除去することが好ましく、非イオン性界面活性剤の曇点以下での水系溶液での洗浄が好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

【0083】

また、乾燥工程では、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。トナー粒子の乾燥後の水分含量は、トナーの帯電性の観点から、好ましくは1.5重量%以下に調整することが好ましい。

30

【0084】

[電子写真用トナー]

本発明の電子写真用トナーは、上記製造方法により得られるものである。

本発明の電子写真用トナーの軟化点は、定着温度幅拡大の観点から、105～200℃であることが好ましく、より好ましくは105～180℃、さらに好ましくは105～160℃である。また、ガラス転移点は、トナーの低温定着性と保存安定性の向上の観点から、30～80℃が好ましく、40～70℃がより好ましい。なお、トナーの軟化点及びガラス転移点の測定方法は、樹脂におけるこれらの測定方法に準ずる。

高画質化の観点から、トナー粒子及びトナーの体積中位粒径（D50）は1μm以上が好ましく、2μm以上がより好ましい。また、9μm以下が好ましく、8μm以下がより好ましく、7μm以下が更に好ましく、6μm以下が特に好ましい。

40

【0085】

また、トナーの転写性が良好となる点、定着温度幅拡大の観点から、トナーの円形度（投影面積と等しい円の周囲長／投影像の周囲長の比）は0.93～1.00が好ましく、0.94～0.99がより好ましく、0.95～0.99がさらに好ましい。

また、前述の凝集粒子、合一粒子及びトナー粒子のCV値は、いずれも45以下が好ましく、より好ましくは35以下、更に好ましくは30以下である。

トナー粒子の粒径及び粒度分布は、後述の方法で測定することができる。

【0086】

50

以上のようにして得られたトナー粒子は、本発明の電子写真用トナーとして、あるいは外添剤として流動化剤等の助剤をトナー粒子表面に添加処理して本発明の電子写真用トナーとすることができる。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子やポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等、公知の微粒子が使用できる。外添剤の個数平均粒子径は好ましくは4～500nmが好ましく、より好ましくは4～200nm、さらに好ましくは8～30nmである。外添剤の個数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて求められる。

外添剤の配合量は、外添剤による処理前のトナー100重量部に対して、1～5重量部が好ましく、1.5～3.5重量部がより好ましい。

10

本発明により得られる電子写真用トナーは、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【実施例】

【0087】

以下の実施例等においては、各性状値は次の方法により測定、評価した。

[樹脂の酸価]

JIS K0070に従って測定する。但し、測定溶媒をアセトンとトルエンの混合溶媒(アセトン：トルエン＝1：1(容量比))とした。

【0088】

[樹脂及びトナーの軟化点及びガラス転移点]

20

(1) 軟化点

フローテスター(島津製作所、「CFT-500D」)を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

(2) ガラス転移点

示差走査熱量計(Parkin Elmer社製「Pyris 6 DSC」)を用いて200℃まで10℃/分で昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料を昇温速度10℃/分で測定する。吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線と、該ピークの立ち上がり部分からピークの頂点まで最大傾斜を示す接線との交点温度をガラス転移点として読み取る。

30

【0089】

[固形分濃度]

赤外線水分計(ケット科学研究所社製：FD-230)を用いて、分散液5gを乾燥温度150℃、測定モード96(監視時間2.5分/変動幅0.05%)にて、ウェットベースの水分%を測定する。固形分は下記の式に従って算出した。

$$\text{固形分}(\%) = 100 - M$$

$$M : \text{ウェットベース水分}(\%) = [(W - W_0) / W] \times 100$$

W : 測定前の試料重量(初期試料重量)

W₀ : 測定後の試料重量(絶対乾燥重量)

40

【0090】

[樹脂粒子、着色剤含有ポリマー粒子、離型剤分散粒子及び凝集粒子の粒径]

(1) 測定装置：レーザー散乱型粒径測定機(堀場製作所製、LA-920)

(2) 測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度を適正範囲になる温度で体積中位粒径(D₅₀)を測定する。粒度分布は、CV値(粒度分布の標準偏差/体積中位粒径(D₅₀)×100)で示す。

【0091】

[トナーの粒径]

・測定機：コールターマルチサイザーII(ベックマンコールター社製)

・アパチャー径：50μm

50

- ・解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンバージョン1.19（ベックマンコールター社製）
- ・電解液：アイソトンII（ベックマンコールター社製）
- ・分散液：エマルゲン109P（花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6）を5重量%濃度となるように前記電解液に溶解させて分散液を得る。
- ・分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を作製する。
- ・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径（D50）を求める。
- ・粒度分布は、CV値（粒度分布の標準偏差／体積中位粒径（D50）×100）で示す。

10

【0092】

[水不溶性ポリマー、マクロマー及び結着樹脂の分子量分布測定]

溶解液としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100μlを注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製の 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス社製の 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 ）を標準

20

測定装置：CO-8010（東ソー社製）

分析カラム：GMHLX+G3000HXL（東ソー社製）

【0093】

製造例1（ポリエステルAの製造）

表1に示す無水トリメリット酸を除くポリエステルの原料モノマー、及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、230℃、常圧（101.3kPa）にて7時間反応させ、さらに8.0kPaにて1時間反応させた。その後、210℃まで冷却して表1に示す無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8.0kPaにて所望の軟化点まで反応させ、ポリエステルAを得た。

30

【0094】

製造例2（ポリエステルBの製造）

表1に示すフマル酸を除くポリエステルの原料モノマー、及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、230℃、常圧（101.3kPa）にて5時間反応させ、さらに8.0kPaにて1時間反応させた。その後、185℃まで冷却し、表1に示すフマル酸、ヒドロキノンを添加し、210℃まで4時間かけて昇温し、210℃で1時間反応させた後、13.3kPaにて所望の軟化点まで反応させ、ポリエステルBを得た。

40

【0095】

【表 1】

表 1

	ポリエステルA	ポリエステルB
ビスフェノールA (P0 2.0) *1	1695.4g	3559.2g
ビスフェノールA (E0 2.0) *2	1574.3g	
テレフタル酸	1109.7g	703.4g
ドデセニル無水コハク酸	155.8g	
フマル酸		737.3g
無水トリメリット酸	465.0g	
ハイドロキノン		2.5g
2-エチルヘキサン酸錫	25.0g	25.0g
軟化点 (°C)	124	109.6
ガラス転移点 (°C)	69	66
酸価 (mg KOH/g)	19.7	21.1

*1:ビスフェノールAのプロピレンオキシド2.0モル付加物

*2:ビスフェノールAのエチレンオキシド2.0モル付加物

【0096】

製造例3 (樹脂粒子分散液Aの製造)

10リットル容のステンレス釜に、ポリエステルAを980g、ポリエステルBを1,820g、非イオン性界面活性剤(花王社製「エマルゲン430」)を28g、アニオン性界面活性剤(花王社製「ネオペレックスG-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム15重量%水溶液)を186.7g、水酸化カリウム水溶液(中和剤、濃度:5重量%)1,287gを仕込み、カイ型の攪拌機で200rpmの攪拌下、98℃で2時間溶融させ、結着樹脂混合物を得た。次に、カイ型の攪拌機で200rpmの攪拌下、計5,311gの脱イオン水を28g/minの速度で滴下し、樹脂分散液を作製した。最後に、室温まで冷却し200メッシュ(目開き:105μm)の金網を通して、樹脂分29重量%を含有する分散液を得た。一次粒子の体積中位粒径(D50)は0.132μm、粒度分布の変動係数(CV値)は22.1であり、金網上には何も残らなかった。ここにイオン交換水を加え、樹脂分23重量%に調整して樹脂粒子分散液Aを得た。

【0097】

製造例4 (着色剤含有ポリマー粒子分散液1の製造)

反応容器内に、メチルエチルケトン20重量部、重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.03重量部、及び表2に示すモノマー混合物200重量部の10重量%を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、表2に示すモノマー混合物の残りの90重量%を仕込み、重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.27重量部、メチルエチルケトン60重量部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2重量部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から65℃で2時間経過後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3重量部をメチルエチルケトン5重量部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー0.2gをサンプル瓶に秤量し、そこに脱イオン水を加え

たが、水に不溶性である事を確認した。

得られたポリマーの重量平均分子量を、溶媒として60ミリモル/Lのリン酸及び50ミリモル/Lのリチウムブロマイド含有ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィ法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。結果を表2に示す。

【0098】

なお、表2に示す数字は重量部を示し、化合物の詳細は、以下のとおりである。

- ・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシド平均付加モル数：9）：日油社製、商品名：ブレンマーPP-500
- ・スチレンマクロマー：東亜合成社製、商品名：AS-6S、数平均分子量：6000、重
合性官能基：メタクロイルオキシ基

【0099】

上記で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー25重量部をメチルエチルケトン70重量部に溶かし、その中に中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）4.1重量部（中和度75%）及びイオン交換水230重量部加えて塩生成基を中和し、更に銅フタロシアニン顔料（C.I.ピグメント・ブルー15：3、大日本インキ化学工業社製、商品名：TGR-SD）75重量部を加え、ディスパー翼で20℃にて1時間混合した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidics 社製、商品名）で200MPaの圧力で10パス分散処理した。

得られた混練物に、イオン交換水250重量部を加え、攪拌した後、減圧下で60℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、5μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5cm、富士フイルム社製）を取り付けた容量25mLの針なしシリンジ（テルモ社製）で濾過し、粗大粒子を除去することにより、体積中位粒径（D50）75nm、固形分濃度が20重量%の着色剤含有ポリマー粒子分散液1を得た。

【0100】

製造例5（着色剤含有ポリマー粒子分散液2の製造）

製造例4において、表2に示すモノマー組成を用いた以外は同様にして体積中位粒径（D50）68nm、固形分濃度20重量%の着色剤含有ポリマー粒子分散液2を得た。また、得られたポリマー0.2gをサンプル瓶に秤量し、そこに脱イオン水を加えたが、水に不溶性である事を確認した（溶解量は0gであった）。。

【0101】

【表2】

表 2

着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマー			製造例4	製造例5
モノマーの種類	(a) 塩生成基含有モノマー	メタクリル酸	10	14
	(b) 芳香環含有モノマー	ベンジルメタクリレート	50	61
	(c) 疎水性モノマー	スチレンマクロマー	15	-
	(d) ノニオン性（メタ）アクリレート系モノマー	ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	25	25
重量平均分子量			104,000	84,000

【0102】

比較製造例1（着色剤水分散液Aの製造）

2L容のビーカーに銅フタロシアニン顔料（C.I.ピグメント・ブルー15：3、大日本インキ化学工業社製、商品名：TGR-SD）263g、アニオン性界面活性「ネオペレックスG-15（花王社製）」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（固形分：15重量%）233g、脱イオン水589gを投入し、ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、50

00rpmで5分間混合した。この混合液をマイクロフレイダイザー M-140K（マイクロフレイディックス社製）を用いて、150MPaで10回分散し着色剤水分散液Aを得た。着色剤水分散液Aの着色剤分散粒子の体積中位粒径は130nm、CV値は25、固形分濃度は27.5重量%であり、体積基準で粒径が510nm以上の着色剤粒子は認められなかった。

【0103】

比較製造例2（マスターバッチ1の製造）

ポリエステルBの微粉末1400g、銅フタロシアニンの乾燥粉末顔料600g及び水600gをヘンシルミキサーに仕込み5分間混合し湿潤させた。次にこの混合物をニーダー型ミキサーに仕込み徐々に加熱した。ほぼ90～110℃にて樹脂が熔融し、水が混在した状態で混練し、水を蒸発させながら20分間90～110℃で混練を続けた。

10

更に120℃にて混練を続け残留している水分を蒸発させ、脱水乾燥させた。更に120～130℃にて10分間混練を続けた。冷却後更に加熱三本ロールにより混練し、冷却、粗砕して青色顔料を30%の濃度で含有する高濃度着色組成物の粗砕品（マスターバッチ1）を得た。これをスライドグラスに乗せて加熱溶解させて顕微鏡で観察したところ、顔料粒子は全て微細に分散しており、粗大粒子は認められなかった。

【0104】

比較製造例3（着色剤含有樹脂分散液Bの作製）

5リットル容のステンレス釜に、ポリエステルAを980g、ポリエステルBを1,493g、マスターバッチ1を467.6g、非イオン性界面活性剤（花王社製「エマルゲン430」）を28g、アニオン性界面活性剤（花王社製「ネオベレックスG-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム15重量%水溶液）を186.7g、水酸化カリウム水溶液（中和剤、濃度：5重量%）1,287gを仕込み、カイ型の攪拌機で200rpmの攪拌下、98℃で2時間溶解させ、結着樹脂混合物を得た。次に、カイ型の攪拌機で200rpmの攪拌下、計5,311gの脱イオン水を28g/minの速度で滴下し、樹脂乳化液を作製した。最後に、室温まで冷却し200メッシュ（目開き：105μm）の金網を通して、樹脂分29重量%を含有する分散液を得た。一次粒子の体積中位粒径（D50）は0.152μm、粒度分布の変動係数（CV値）は25.8であり、金網上には何も残らなかった。ここにイオン交換水を加え、樹脂分23重量%に調整して着色剤含有樹脂分散液Bを得た。

20

30

【0105】

製造例6（離型剤分散液1の製造）

2L容のビーカーで、脱イオン水1,200gにアルケニル（ヘキサデセニル基、オクタデセニル基の混合物）コハク酸ジカリウム水溶液「ラテムルASK（花王社製）、有効濃度28重量%」10.71gを溶解させた後、カルナウバロウワックス（加藤洋行社製、融点85℃）300gを分散させた。この分散液を90～95℃に温度を保持しながら、「Ultrasonic Homogenizer 600W」（日本精機社製）で60分間分散処理を行った後に室温まで冷却した。離型剤乳化粒子の体積中位粒径（D50）は0.512μm、粒度分布の変動係数（CV値）は42.2であった。ここにイオン交換水を加え、ワックス分20重量%に調整し、離型剤分散液1を得た。

40

【0106】

実施例1（トナーの作製）

樹脂粒子分散液A 900g、着色剤含有ポリマー粒子分散液1 300gを5Lの3ツ口セパラブルフラスコに室温下投入した。次に、カイ型の攪拌機で100rpmの攪拌下、離型剤分散液1（ワックス分20重量%）78.7gを添加混合した。この分散液に凝集剤として11.2重量%硫酸アンモニウム水溶液574gを9.6g/minの速度で添加し、さらに室温で20分間攪拌した。その後、混合分散液を室温から50℃まで昇温し（昇温速度0.25℃/min）、50℃で2時間保持して、結着樹脂、着色剤、離型剤の凝集粒子の分散液を作製した。

【0107】

50

次に、得られた50℃の凝集粒子分散液に対して樹脂粒子分散液A 120gを2g/minの速度で添加し、さらに20分間攪拌した。この操作をさらに2回繰り返した。次に、結着樹脂分散液A 120gと6.4重量%硫酸アンモニウム水溶液120gをセパラブルフラスコの別々の口から2g/minの速度で同時に添加し、添加後20分間攪拌した。この操作をさらにもう1回繰り返し、体積中位粒径4.96μm、CV値24.7のトナー分散液2,621gを得た。そこへ、エポクロスWS-700（株式会社日本触媒社製、オキサゾリン重合体中のオキサゾリン基含有量：4.55mmol/g、数平均分子量：20,000、重量平均分子量：40,000、25%水溶液）37.8gを添加し10分間攪拌した。次に0.63重量%アニオン性界面活性剤（花王社製「エマル E27C」）水溶液660g（対樹脂1重量%）を添加し、77℃まで昇温（昇温速度1℃/min）した後、1.5時間保持した。得られた粒子を冷却し、ヌッチェ式吸引ろ過で固液分離後、洗浄、乾燥を行った。得られたトナー粒子は、外添処理として、トナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製；RY50、個数平均粒径；0.04μm）2.5部、疎水性シリカ（キャボット社製；キャボシルTS720、個数平均粒径；0.012μm）1.0部をヘンシェルミキサーで外添し、150メッシュの篩いを通した微粒子をシアントナーとした。トナーの体積中位粒径は5.1μm、CV値22.0であった。

10

【0108】

実施例2

実施例1で用いた着色剤含有ポリマー粒子分散液1を、着色剤含有ポリマー粒子分散液2に変更した以外は、実施例1と同様の方法でシアントナーを作製した。トナーの体積中位粒径は5.0μm、CV値21.2であった。

20

【0109】

比較例1

実施例1で用いた着色剤含有ポリマー粒子分散液1を、自己分散シアン（キャボット社製：キャボジェット250C、官能基スルホン酸基）に変更した以外は、実施例1と同様の方法でシアントナーを作製した。トナーの体積中位粒径は5.0μm、CV値21.2であった。

【0110】

比較例2

実施例1で用いた着色剤含有ポリマー粒子分散液1を、着色剤水分散液Aに変更した以外は、実施例1と同様の方法でシアントナーを作製した。トナーの体積中位粒径は5.2μm、CV値22であった。

30

【0111】

比較例3

実施例1で用いた樹脂水分散液A 900g、着色剤含有ポリマー粒子分散液1 300gを着色剤含有結着樹脂分散液 1200gに変更した以外は、実施例1と同様の方法でシアントナーを作製した。トナーの体積中位粒径は5.1μm、CV値21.5であった。

【0112】

40

比較例4

実施例1で用いた樹脂水分散液A 900g、着色剤含有ポリマー粒子分散液1 300gを、着色剤含有ポリマー粒子分散液1 1200gに変更して、実施例1と同様の方法でシアントナーを作製したが、凝集時に凝集粒子径が大きくなりすぎてしまい粒径制御が困難となりトナー粒子を作製することができなかった。

作製した各トナーについて、下記の方法で画像濃度を測定し、また、反射画像濃度が1.4になる為に必要なトナー量を測定した。結果を表3に示す。実施例1～3は、少ないトナー量で画像濃度を獲得することが出来た。

【0113】

50

〔画像濃度測定〕

市販のプリンタ（沖データ社製、「ML5400」）にトナーを実装し、現像バイアスを調製して、上質紙（富士ゼロックス社製、P紙 A4サイズ）面上にトナー付着量が $0.45 \pm 0.03 \text{ mg/cm}^2$ 、 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のベタ画像を、未定着の状態で得た。市販のプリンタ（沖データ社製、「ML5400」）に搭載されている定着器をオフラインによる定着が可能のように改良し、温度定着速度40枚／分（A4縦方向）で、 160°C でベタ画像を定着させた。得られたベタ画像を、P紙を30枚敷いた上に該画像を置き、測色計（Gretag-Macbeth社製、「SpectroEye」）を用いて、光射条件が標準光源D50、観察視野 2° 、濃度基準DIN NB、及び絶対白基準とした際の反射画像濃度を測定した。

10

【0114】

〔トナー付着量〕

現像バイアスを調製して、得られるベタ画像の画像濃度が 1.40 ± 0.03 となるように調整した。そのときの紙面上の付着量を、トナーが付着した紙の重さから、未使用の紙の重さをひいて測定した。

【0115】

3
表

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
分散液の 組合わせ	着色剤含有ポリマー粒子分散液1	○					○
	着色剤含有ポリマー粒子分散液2		○				
	自己分散着色剤			○			
	着色剤水分分散液A				○		
	着色剤含有樹脂分散液B					○	
分散液の 組合わせ	樹脂粒子分散液A	○	○	○	○	○	
	樹脂粒子分散液B						
画像濃度	トナー付着量 0.4mg/cm ² の時の画像濃度	1.45	1.40	1.02	0.81	1.07	製造不能
トナー付着量	画像濃度1.40に必要なトナー付着量 (mg/cm ²)	0.24	0.25	0.65	0.69	0.59	-

○：各分散液を使用したことを示す

以下に各ポリマーの S P 値を示す。

・ポリエステル A : 9.8

・ポリエステル B : 10.0

・結着樹脂：9.9

$$= (9.8 \times 980 + 10.0 \times 1820) / (980 + 1820)$$

・着色剤含有ポリマー粒子分散液 1 に用いられるポリマー：9. 2

・着色剤含有ポリマー粒子分散液 2 に用いられるポリマー：8. 7

また、結着樹脂と着色剤含有ポリマー粒子分散液で使用するポリマーとの S P 値の差 ($\Delta S P$) (cal/cm^3)^{1/2}) は、以下の通りである。

$$\cdot \Delta S P: 9.9 - 9.2 = 0.7 \quad (\text{實施例 1})$$

・ $\Delta SP : 9.9 - 8.7 = 1.2$ (実施例 2)

表 3 によれば、実施例 1 又は 2 のポリマー組成は、高い画像濃度を示すが、結着樹脂と着色剤含有ポリマー粒子分散液で使用されるポリマーとの SP 値の差が 5 以下であったことが、トナー付着量が少なくても高濃度が発現されることに繋がったと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明の製造方法は、着色剤の分散性に優れ、得られるトナーによる画像濃度を著しく向上しうることから、本発明のトナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに使用される電子写真用トナーに好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 堤 武弘
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
(72)発明者 水畑 浩司
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2002-116574 (JP, A)
特開2008-089908 (JP, A)
特開2004-271585 (JP, A)
特開2007-192865 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/087