

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5591028号
(P5591028)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 7 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2010-186883 (P2010-186883)
 (22) 出願日 平成22年8月24日(2010.8.24)
 (65) 公開番号 特開2012-47777 (P2012-47777A)
 (43) 公開日 平成24年3月8日(2012.3.8)
 審査請求日 平成25年8月20日(2013.8.20)

(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 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
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

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】

水系媒体中で製造されたトナー粒子と、無機微粉体とを含有するトナーであって、
 前記トナー粒子が、結着樹脂、着色剤、離型剤、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含み、

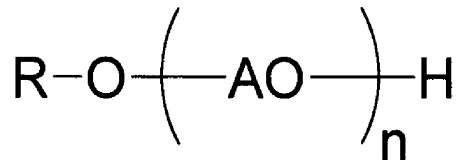
前記結着樹脂が、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを含み、

前記トナー中に含まれる前記結晶性ポリエステルの含有量が、前記トナー粒子100質量部に対して2～50質量部であり、

前記トナー中に含まれる前記イオン性界面活性剤の含有量Aが、10ppm以上1000ppm以下であり、

前記トナー中に含まれる前記非イオン性界面活性剤の含有量Bが、100ppm以上5000ppm以下であり、

前記非イオン性界面活性剤が、下記式(3)で表される化合物であることを特徴とするトナー。



式 (3)

(式(3)中、Rは、水素または炭素数1～30のアルキル基であり、AOは、オキシアルキレンであり、nは、平均付加モル数である。)

【請求項2】

前記式(3)中の前記オキシアルキレンの平均付加モル数nが、5以上50以下である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記式(3)中の前記オキシアルキレンが、オキシエチレンおよび/またはオキシプロピレンである請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記結晶性ポリエステルの下記式で定義されるエステル基濃度が、3.50mmol/g以上10.00mmol/g以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

[エステル基濃度(mmol/g)] = [前記結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位におけるエステル基のモル数] / [前記結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位の分子量]

【請求項5】

前記含有量Aに対する含有量Bの比の値[B/A]が、1.0以上20.0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】

前記イオン性界面活性剤が、アニオン性界面活性剤である請求項1～5のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】

前記トナー粒子が、前記結着樹脂の微粒子、前記着色剤の微粒子、前記離型剤の微粒子、前記イオン性界面活性剤及び前記非イオン性界面活性剤を含む混合液中で、前記結着樹脂の微粒子、前記着色剤の微粒子及び前記離型剤の微粒子を含む凝集粒子を形成した後、前記凝集粒子を加熱して融合させることにより得られたトナー粒子である請求項1～6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】

本願発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられるトナーに関する。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられる静電荷像現像用トナー（以後トナーと略す）に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、複写機、プリンター、ファクシミリの受信装置などに用いられる電子写真技術は装置の発展とともに、市場を大きく拡大している。そのため、利用者からの要求は年々厳しくなっており、高速化、高画質化といった性能を満足させつつ、高寿命かつ小型で低価格なものの提供が強く求められている。

低価格化、小型化に伴い低消費電力化も強く要求されてきている。特に、電子写真現像方式の多くは、記録媒体上に転写されたトナーが定着工程を経て固定される為、定着温度を低くすることが必要である。

定着温度を低くし耐久性を維持する為に、結晶性ポリエステルのトナーの結着樹脂中へ

10

20

30

40

50

含有させる技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。結晶性ポリエステルはシャープメルト性を有し、融点を越えた温度領域で流動化するので、トナーの定着性に大きく関与する。また、融点を越えない温度では十分な強度が得られ、よい耐久性が見出せる。

さらに、結晶性ポリエステルを含有したトナーを効率よく得るために特定の非イオン性界面活性剤を用いた製造方法がある（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 191260 号公報

10

【特許文献 2】特開 2006 - 171692 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記従来技術では低温定着性に優れてはいたが帯電特性の面で、近年求められる高画質化、高速化といった要求を満足させる為には改善の余地があった。

例えば、特許文献 1 では、結晶性ポリエステルを使用することで、非晶性ポリエステルを用いたトナーに比べ帯電安定性の面で改善する余地があった。

例えば、特許文献 2 では非イオン性界面活性剤を用いたことにより、環境によって帯電量が異なる点をさらに改善することが望まれていた。

20

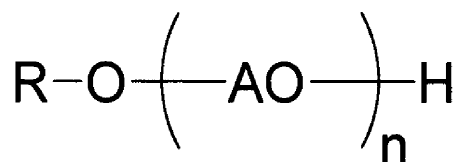
すなわち、本願発明は、低温定着性に優れかつ帯電安定性と環境安定性に優れたトナーを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するための本願発明の特徴は、以下の通りである。水系媒体中で製造されるトナー粒子と、無機微粉体とを含有するトナーであって、前記トナー粒子が、結着樹脂、着色剤、離型剤、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含み、前記結着樹脂が、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを含み、前記トナー中に含まれる前記結晶性ポリエステルの含有量が、前記トナー粒子 100 質量部に対して 2 ～ 50 質量部であり、前記トナー中に含まれる前記イオン性界面活性剤の含有量 A が、10 ppm 以上 1000 ppm 以下であり、前記トナー中に含まれる前記非イオン性界面活性剤の含有量 B が、100 ppm 以上 5000 ppm 以下であり、前記非イオン性界面活性剤が、下記式（3）で表される化合物であることを特徴とするトナー。

30



式（3）

40

（式（3）中、R は、水素または炭素数 1 ～ 30 のアルキル基であり、AO は、オキシアルキレンであり、n は、平均付加モル数である。）

【発明の効果】

【0006】

本出願に係る発明によれば、低温定着性に優れかつ帯電安定性と環境安定性に優れたトナーが提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

50

本願発明者らは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを結着樹脂に用いたトナーにおいて、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を併用し、帯電特性の優れたトナーを得るために鋭意検討を重ねた。その結果、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを用いた場合でも、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の含有量を高度に制御することにより前述の課題を満足できる帯電特性を持ち合わせたトナーを得るに至った。

これらの理由について本願発明者らは以下のように考えている。本発明において、結晶性ポリエステルは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られるものである。そして、得られたポリエステル中の脂肪族アルキル部分がファンデルワールス力により相互作用することで結晶化部位を形成する。この、結晶化部位の割合によりその結晶性ポリエステルの結晶化指数が決定し、結晶化指数が高いほどこの結晶性ポリエステルのシャープメルト性は大きく左右される。

前述のように結晶性ポリエステルのシャープメルト性は脂肪族アルキルの相互作用によって大きく変わる。反対に、芳香族のジオールやジカルボン酸を有しているポリエステルは、脂肪族アルキルを主原料にするポリエステルに比べ、ここの分子構造が複雑であるため分子間相互作用が少ない。しかしながら、芳香族部位には電子が多く存在しており、電子遷移を起こしやすいので、摩擦などによって生じる外部からの電子を保持しやすい。故に、芳香族を有する非晶性なポリエステルは、脂肪族アルキルが主原料である結晶性ポリエステルに比べ非常に帯電保持性が高く、良好な帯電立ち上がり性を有していると考えられる。

一方、トナー中に結晶性ポリエステルの含有すると帯電安定性、主に帯電の立ち上がり性が低下していると考えている。これにより、高温高湿環境下での初期画像において帯電が不十分であるために、濃度低下を引き起こしたり階調の再現ができなくなったりする。しかしながら、本願発明のように、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の含有量を制御して含有させたところ、結晶性ポリエステルの含有したトナーにおいても、良好な帯電特性が得られることがわかった。これは、非イオン性界面活性剤中のポリオキシアルキレン部位等が結晶性ポリエステル中のエステル部位の電子を電子化するような相互作用を生じていると考えている。この理由により、結晶性ポリエステルの含有したトナーにおいても、さらに優れた帯電安定性を得ることが可能となり、環境によらず、長期間の画像出力（耐久）を通じて低温定着可能な高画質を提供しうるトナーが得られる。

また、結晶性ポリエステル中のエステル部位と非イオン性界面活性剤の相互作用は、イオン性界面活性剤の存在下で生じ易いと考えられる。イオン性界面活性剤が存在しなければ、非イオン性界面活性剤はエステル部位のみならず、アルキル部位との相互作用を生じているために、エステル部位の電子化が起きにくい。しかしながら、イオン性界面活性剤の疎水部はアルキル部位との相互作用性が強く選択的にアルキル部位と相互作用している。このことにより、非イオン性界面活性剤は、イオン性界面活性剤が障壁となりアルキル部位ではなく、エステル部位と選択的に相互作用しやすくなる。その結果、非イオン性界面活性剤とエステル部位の間には十分な相互作用が生じ、エステル部位の電子化が進み、本願発明の効果が得られているものと考えている。

【 0 0 0 8 】

以下、本願発明の特徴を説明する。本願発明のトナーは、水系媒体中で製造されるトナー粒子と、無機微粉体とを少なくとも含有するトナーであって、トナー粒子は結着樹脂、着色剤、離型剤、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を少なくとも含み、結着樹脂は、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを含み、トナー中に含まれる結晶性ポリエステルの含有量は、トナー粒子100質量部に対して2乃至50質量部であり、トナー中に含まれるイオン性界面活性剤の含有量Aは10ppm以上1000ppm以下であり、トナー中に含まれる非イオン性界面活性剤の含有量Bは100ppm以上5000ppm以下であることを特徴とする。

本願発明において、トナー中に含まれるイオン性界面活性剤の含有量Aは10ppm以上1000ppm以下であり、トナー中に含まれる非イオン性界面活性剤の含有量Bは1

10

20

30

40

50

00ppm以上5000ppm以下である。含有量Aが10ppm未満では、結晶性ポリエステルアルキル基との相互作用が充分でない。そのため、非イオン性界面活性剤による、エステル基との相互作用を発現することができず、充分な帯電立ち上がり性を発揮できず、初期画像の帯電が不十分であるために優れた階調性を再現できないことになる。また、含有量Aが1000ppmよりも多い場合には、過剰に存在するイオン性界面活性剤による水分吸着のために、特に高温高湿環境下で飽和帯電量の低下が見られ画像濃度の低下が生じる。また、含有量Aは50ppm以上300ppm以下であることがより好ましい。上記範囲であれば、充分なアルキル基との相互作用が生じ、また余剰のイオン性界面活性剤を生じない為に、水分吸着が抑えられるためである。

一方、含有量Bが100ppm未満では、結晶性ポリエステルのエステル基との相互作用が充分でない為に、充分な帯電の立ち上がり性が発揮できない。そのため、特に高温高湿環境下での、初期画像において優れた階調性を再現できない。含有量Bが5000ppmよりも多い場合には、過剰に存在する非イオン性界面活性剤による水分吸着のために、高温高湿下で著しい飽和帯電量の低下により画像濃度が低下する。また、含有量Bは300ppm以上2000ppm以下であることが望ましい。上記範囲であれば、充分なエステル基との相互作用が生じ、また余剰の非イオン性界面活性剤を生じない為に、水分吸着が抑えられるためである。

上記含有量A、及び含有量Bは、後述する結晶性ポリエステル微粒子分散液、非晶性ポリエステル微粒子分散液、着色剤微粒子分散液、離型剤微粒子分散液及び帯電制御剤粒子分散液等の分散剤として、非イオン性界面活性剤及びイオン性界面活性剤を添加すること、および上記微粒子分散液の混合物中に添加することで上記範囲を満たすことが可能である。

また、上記混合物が凝集工程、熱融着工程を経て得られたトナー粒子分散液中に非イオン性界面活性剤及びイオン性界面活性剤を添加することでも可能である。さらには、トナー粒子の洗浄工程において、トナー粒子洗浄液中に非イオン性界面活性剤及びイオン性界面活性剤を添加し、その添加量及び/またはトナー粒子の洗浄回数を変えることで上記範囲を満たすことが可能である。上記含有量A、及び含有量Bを容易に制御できる点で、洗浄工程による調整が好ましい。

【0009】

本願発明において、イオン性界面活性剤の含有量Aに対する非イオン性界面活性剤の含有量Bの比 $[B/A]$ が1.0以上20.0以下であることが好ましく、3.0以上10.0以下であることがより好ましい。

上記範囲であれば、効果的に結晶性ポリエステルと、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤との相互作用が生じ、帯電立ち上がり性と環境安定性がさらに向上する。これは、相互作用した際に露出しているイオン性界面活性剤の極性の高い部位に非イオン性界面活性剤が相互作用することにより、イオン性界面活性剤の水分吸着性を緩和することによるものと考えている。

【0010】

本願発明に用いられるイオン性界面活性剤は、特に限定されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両イオン性界面活性剤から選ばれるイオン性界面活性剤のいずれでも良く、2種以上を併用してもよい。なかでも、アニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

アニオン性界面活性剤であれば、界面活性剤中の親水部位が負極性であるために結晶性ポリエステルのエステル部位よりも選択的にアルキル部位との相互作用をしやすくなる。そのため、非イオン性界面活性剤と結晶性ポリエステルのエステル部位との相互作用を起こしやすくなり、より効果的に帯電特性が安定したものになる。

前記アニオン性界面活性剤は、特に限定されないが、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤などが挙げられる。

前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホ

10

20

30

40

50

コハク酸ナトリウムなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

一方、前記カチオン界面活性剤も、特に限定されないが、具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【００１１】

本願発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、特に限定されず、脂肪酸系、高級アルコール系、アルキルフェノール系のいずれの非イオン性界面活性剤を用いることが可能である。なお、非イオン性界面活性剤とは、具体的には経済産業省による雑貨工業品品質表示規程によって分類された非イオン系（ノニオン系）界面活性剤に属する物質をいう。

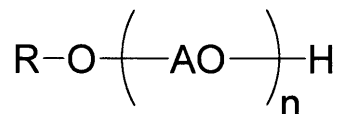
10

本願発明においては、前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレン鎖を有することが好ましい。また、前記非イオン性界面活性剤が、ショ糖脂肪酸エステル等のシュガーエステルであることも好ましい態様の一つである。

これらのうち、より好ましくは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンアルキルエステルであり、具体的には下記式（３）または式（４）で表される化合物であることが好ましい。

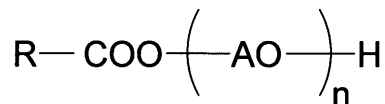
【００１２】

【化１】



式（３）

20



式（４）

R：水素または炭素数が１乃至３０であるアルキル基

AO：オキシアルキレン

n：平均付加モル数

30

【００１３】

前記ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が５以上５０以下であることが好ましく、５以上２０以下であることがより好ましく、５以上１５以下であることがさらに好ましく、８以上１２以下であることが特に好ましい。

また、上記Rは、より好ましくは、水素または炭素数が１乃至３０であるアルキル基であり、更に好ましくは炭素数が８乃至２０である。

ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が上記範囲であると、帯電の立ち上がり性がさらに向上することがわかった。これは、非イオン性界面活性剤は、分子内の分極の状態を変化させることにより親水部及び疎水部を発現している。ポリオキシアルキレン鎖を有する場合、様々な配向状態が得られるために、相互作用に必要な分極状態を形成しやすい。そして、オキシアルキレンの平均付加モル数が上記範囲であると、その配向状態が最適化され、効果的に相互作用を生じる為であると考えている。

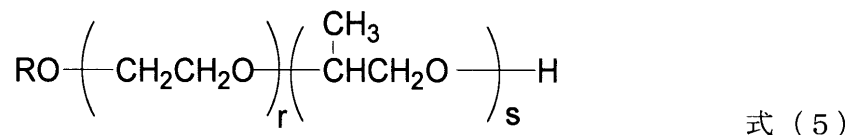
40

前記ポリオキシアルキレン鎖は、エチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド（すなわち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、又は、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド）を付加重合して得られるポリオキシアルキレン鎖であることが好ましい。

本願発明において、非イオン性界面活性剤は下記式（５）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテルであることが特に好ましい。

【００１４】

【化 2】



R：水素または炭素数が 1 乃至 30 であるアルキル基

【0015】

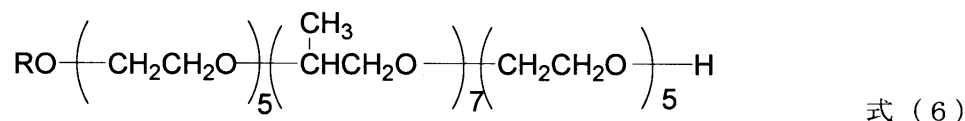
上記式 (5) において、 r はオキシエチレン基の総付加モル数を表し、 s はオキシプロピレン基の総付加モル数を表す。本願発明に用いられる非イオン性界面活性剤はポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロックが交互に存在する構造であっても良く、その場合、 r および s は、各ブロックの付加モル数の和を表す。例えば、下記式 (6) に示される化合物を上記式 (5) で表した場合、 $r = 10$ 、 $s = 7$ となる。

10

また、平均付加モル数 n は、 $n = r + s$ で求められ、上記の範囲内であることが好ましい。また、 r または s のいずれか一方の値が 0 であっても良い。さらに、 R についても、上記の記載と同様である。

【0016】

【化 3】



20

【0017】

本願発明において、トナー中に含まれるイオン性界面活性剤の含有量 A 及び非イオン性界面活性剤の含有量 B は以下に記載の方法により求める。

サンプルビンにメタノール 120 ml とトナー 10 g を精秤しよく混合した後、発振周波数 42 kHz、電氣的出力 125 W の卓上型超音波洗浄器（例えば、商品名「B2510J-MTH」、プランソン社製）にて超音波を 30 分間照射する。その後、ポア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」（東ソー社製）を用いて濾過を行う。その後、この濾液を陽イオン交換体、陰イオン交換体に順次トラップさせる。さらにそれぞれのイオン交換体を 0.1 N の HCl メタノール溶液で十分に洗い流し、カチオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液およびアニオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液を得る。また、上記イオン交換体を順次通過したものを回収し非イオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液を得る。それぞれの溶液を、正確に 100 ml 回収し減圧下のもと約 5 ml まで濃縮する。

30

< カチオン性界面活性剤の定量 >

0.1 N 酢酸 160 ml と 0.1 M 酢酸ナトリウム 10 ml を混合し、pH 3.5 の緩衝液を調製する。一方、0.1 g のオレンジ 2 を純水に溶解して 100 ml のオレンジ 2 溶液とする。

前記カチオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液、pH 3.5 の緩衝液 10 ml、塩化ナトリウム及びオレンジ 2 溶液 3 ml を混合し、20 ml のクロロホルムを加え十分に混合する。その後、遠心分離によりクロロホルム層を抽出する。遠心分離は遠心分離機 H-9R（株式会社コクサン製）にてアングルローター LN を用いて、5、3000 回転で 10 分間遠心分離を行う。水層に再びクロロホルム 20 ml を加え同様の操作を行い、さらにクロロホルム層を抽出する。

40

抽出されたクロロホルム層をメスフラスコで 50 ml に定容したのち、紫外可視分光光度計 V-500V（日本分光株式会社製）にて 485 nm 付近の吸光度を測定する。測定は、光路長 10 mm 幅となる石英セルを使用し、波長 350 nm 乃至 800 nm の範囲で該溶液の吸光度を測定する。

一方、0.1 mg、0.3 mg、0.5 mg のカチオン性界面活性剤を精秤して、5 m

50

1のメタノール溶液に溶解させたものについて、上記の操作をしたものであらかじめ測定し、得られた検量線によりカチオン性界面活性剤の含有量を求める。

<アニオン性界面活性剤の定量>

0.05 Mホウ酸ナトリウム溶液100 mlと0.10 M水酸化ナトリウム溶液100 mlを混合し、塩基性ホウ酸ナトリウム溶液を調製する。一方、0.25 gのメチレンブルーを1 Lの純水に溶解しメチレンブルー溶液を調製する。

前記アニオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液、純水50 ml、アルカリ性ホウ酸溶液15 ml、メチレンブルー溶液5 mlを混合した。これに15 mlのクロロホルムを加え、1分間振り混ぜたのち遠心分離を行い、クロロホルム層を抽出した。これを、純水100 ml、アルカリ性ホウ酸溶液15 ml、メチレンブルー溶液5 ml、1 M硫酸3 mlをいれ混合した。これを再び遠心分離して、クロロホルム層のみを回収する。遠心分離は遠心分離機H-9R(株式会社コクサン製)にてアングルローターLNを用いて、5、3000回転で10分間遠心分離を行う。

抽出されたクロロホルム層をメスフラスコで50 mlに定容したのち、紫外可視分光光度計V-500V(日本分光株式会社製)にて650 nm付近の吸光度を測定する。測定は、光路長10 mm幅となる石英セルを使用し、波長350 nm乃至800 nmの範囲で該溶液の吸光度を測定する。

一方、0.1 mg、0.3 mg、0.5 mgのアニオン性界面活性剤を精秤して、5 mlのメタノール溶液に溶解させたものについて、上記の操作をしたものであらかじめ測定し、得られた検量線によりアニオン性界面活性剤の含有量を求める。

<非イオン性界面活性剤の定量>

チオシアン酸アンモニウム310 gおよび硝酸コバルト六水和物140 gを純水に溶解し、500 mlとしてテトラチオシアノコバルト酸アンモニウム溶液を得る。

前記非イオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液を、純水を用いて100 mlに希釈する。これにテトラチオシアノコバルト酸アンモニウム溶液15 mlと塩化ナトリウム35 gを加え激しく攪拌する。その後、ベンゼン25 mlを正確に測り加えた後、十分に混ぜ合わせる。その後、遠心分離によりベンゼン層を抽出する。遠心分離は遠心分離機H-9R(株式会社コクサン製)にてアングルローターLNを用いて、5、3000回転で10分間遠心分離を行う。

抽出されたベンゼン層について紫外可視分光光度計V-500V(日本分光株式会社製)にて322 nm付近の吸光度を測定する。測定は、光路長10 mm幅となる石英セルを使用し、波長350 nm乃至800 nmの範囲で該溶液の吸光度を測定する。

一方、0.1 mg、0.5 mg、1.0 mgの非イオン性界面活性剤を精秤して、10 mlのメタノール溶液に溶解させたものについてあらかじめ測定し、得られた検量線により非イオン性界面活性剤の含有量を求める。

【0018】

また、非イオン性界面活性剤の組成、例えば、非イオン性界面活性剤を構成するポリオキシアルキレン鎖の存在及びその組成、当該ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレンの平均付加モル数、は以下の様に、特定することができる。

まず、下記条件で上記非イオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液の質量分析を行った。測定には質量分析装置付加熱脱着ガスクロマトグラフィー(ThermoQuest社製TRACE 2000 CG/MS)を用いる。

抽出条件 120.0

試料量 1.0 g

カラム 0.32 mm(キャピラリーカラム)

得られた分析結果中の各ピークについて、非イオン性界面活性剤中のポリオキシアルキレン鎖由来の成分をマススペクトルから解析し同定する。

次に、上記非イオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液をエバポレーターにより溶媒を除去する。これに、重クロロホルムに加え¹H-NMR(核磁気共鳴)測定を行い、上記同定した、ポリオキシエチレン鎖由来の3.4 ppm以上3.8 ppm以下の水素由来

10

20

30

40

50

のピーク強度と、アルキル炭素に由来する 0.5 ppm 以上 2.5 ppm 以下の水素由来ピークの比を求める。

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

装置 : FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400 MHz

パルス条件 : 5.0 μ s

周波数範囲 : 10500 Hz

積算回数 : 1024 回

測定温度 : 40

また、上記非イオン性界面活性剤の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定する。

まず、上記非イオン性界面活性剤を含んだメタノール溶液をエバポレーターにより溶媒を除去する。これを、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 μ m の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THF に可溶性成分の濃度が約 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 : HLC8120 GPC (検出器: RI) (東ソー社製)

カラム: Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807 の 7 連 (昭和電工社製)

溶離液: テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 ml/min

オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (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-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。測定された平均分子量をポリオキシアルキレン鎖の構成するアルキレンの単位分子量で割り、小数点以下を切り捨てた値を平均付加モル数とする。

上記のようにして、得られたアルキル部位とポリオキシアルキレン鎖の比及び、分子量から、算出することで平均付加モル数が特定できる。

【0019】

本願発明のトナーは、結着樹脂中に脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを含有する。以下、結晶性ポリエステルについて説明する。

ここで結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量 (DSC) 測定において、モジュレーションモードを用い、昇温時に吸熱ピークがあり、かつ降温時に発熱ピークがあるポリエステルをいう。

本願発明では、示差走査熱量 (DSC) 測定より得られる吸熱曲線において、結晶性ポリエステルは 50 乃至 130 の範囲に吸熱ピークのピークトップを有することが好ましい。より好ましくは 55 乃至 120、さらに好ましくは、60 乃至 110 である。結晶性ポリエステルの吸熱ピークのピークトップの温度が 50 未満であると、トナーの保存安定性が劣る傾向にある。一方、130 よりも高いと迅速な定着性が低下する傾向にある。結晶性ポリエステルの示差走査熱量 (DSC) 測定における吸熱ピークのピークトップの温度は、例えば用いるモノマーの種類や分子量を適宜選択することにより調整することができる。

前記 DSC 測定は、ASTM D 3417-99 に準じて行う。例えばパーキンエルマー社製 DSC-7、TA インストルメント社製 DSC 2920、TA インストルメント社製 Q1000 を用いて測定される。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を

10

20

30

40

50

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。測定サンプル（ポリエステル）をアルミニウム製のパンに入れて測定し、対照として空のパンをセットして測定する。

本願発明のトナーに含まれる結晶性ポリエステルは、加熱されると結着樹脂に含まれる他の樹脂と相溶することがある。通常のDSCの測定モードでは、昇温、降温、昇温の過程を含み、2回目の昇温時におけるDSC曲線からピークトップ温度を求める。その際、一回目の昇温の段階で180℃までゆっくりと加熱すると、結晶性ポリエステルの一部が結着樹脂に含まれる他の樹脂と相溶することがある。そのため、本願発明のトナーに含まれる結晶性ポリエステルのDSC測定を、通常の測定モードで行うことは好ましくない。

従って、本願発明のトナーに含まれる結晶性ポリエステルのDSC測定は、以下に示すモジュレーティッドモードを用いて測定される。得られた昇温時におけるDSC曲線から、吸熱ピークのピークトップの温度を求める。

<モジュレーティッドモードを用いた測定条件>

- ・20℃で1分間平衡を保つ。
- ・振幅1.5℃、周波数1/minのモジュレーションをかけながら、180℃まで2℃/分で昇温。
- ・180℃で10分間平衡を保つ。
- ・振幅1.5℃、周波数1/minのモジュレーションをかけながら、2℃/分で20℃まで降温。

【0020】

本願発明のトナーは、トナー中に含まれる結晶性ポリエステルの含有量が、トナー粒子100質量部に対して2乃至50質量部であり、好ましくは、5乃至30質量部である。結晶性ポリエステルの含有量が2質量部未満では上述した本願発明の効果が低下する。また、結晶性ポリエステルは吸湿し易いため、その含有量がトナー粒子100質量部に対して50質量部よりも多いとトナーの帯電の均一性が損なわれ、カブリの増加等を招く原因となる。

上記結晶性ポリエステルは、脂肪族ジオール（アルコール成分）と脂肪族ジカルボン酸（カルボン酸成分）とを縮重合させて得られるものである。当該結晶性ポリエステルは、結晶化度が高く、シャープメルト性に優れ、好ましい。

本願発明においては、炭素数2乃至22（より好ましくは炭素数2乃至12）の脂肪族ジオールと、2つのカルボキシ基に挟まれる炭素数が2乃至22（より好ましくは炭素数4乃至14）の脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルが好ましい。さらに好ましくは、炭素数2乃至22の脂肪族ジオールを80～100モル%含有したアルコール成分と2つのカルボキシ基に挟まれる炭素数が2乃至22の脂肪族ジカルボン酸化合物を80～100モル%含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルである。特に好ましくは、炭素数2乃至12の脂肪族ジオールを80～100モル%含有したアルコール成分と2つのカルボキシ基に挟まれる炭素数が4乃至14の脂肪族ジカルボン酸化合物を80～100モル%含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルである。

上記脂肪族ジオールと、上記脂肪族ジカルボン酸の組み合わせとすることにより、得られる結晶性ポリエステルの分子配列の秩序を高めることができ、したがって結晶化度を高めることができると考えられる。

前記カルボン酸成分とアルコール成分の比率（モル基準）は、カルボン酸成分：アルコール成分＝60：40乃至40：60であることが好ましい。

炭素数2乃至22の脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、鎖状（より好ましくは直鎖状）の脂肪族ジオールであることが好ましい。鎖状の脂肪族ジオールとして、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、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブタジエングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール

10

20

30

40

50

などが含まれる。これらの中でも、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオールの如き直鎖脂肪族ジオールが好ましく例示される。

また、アルコール成分のうち、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80～100モル%、特に好ましくは100モル%が、炭素数2乃至22の脂肪族ジオールから選ばれるアルコールである。

本願発明における結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に、上記脂肪族ジオール以外の多価アルコール単量体を用いることもできる。該多価アルコール単量体のうち2価アルコール単量体の例には、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等の芳香族アルコール；1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等が含まれる。また、該多価アルコール単量体のうち3価以上の多価アルコール単量体の例には、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の脂肪族アルコール等が含まれる。

さらに、本願発明における結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に1価のアルコールを用いてもよい。該1価のアルコールの例には、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、n - ヘキサノール、n - オクタノール、ラウリルアルコール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ドデシルアルコール等の1官能性モノマーなどが含まれる。

一方、2つのカルボキシ基に挟まれる炭素数が2乃至22の脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、鎖状（より好ましくは直鎖状）の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸の具体例として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、およびイタコン酸、ならびにこれらの酸無水物が含まれる。さらに、低級アルキルエステルを加水分解させて前記脂肪族ジカルボン酸として用いることもできる。

また、カルボン酸成分のうち、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80～100モル%、特に好ましくは100モル%が、2つのカルボキシ基に挟まれる炭素数が2乃至22の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸である。

本願発明における結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に、上記の脂肪族ジカルボン酸以外の多価カルボン酸を含んでもよい。その他の多価カルボン酸単量体のうち2価のカルボン酸の例には、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸が含まれ、これらの酸無水物も含まれる。さらに、低級アルキルエステルを加水分解させて2価のカルボン酸として用いてもよい。また、その他のカルボン酸単量体のうち、3価以上の多価カルボン酸の例には、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、等の脂肪族カルボン酸が含まれ、これらの酸無水物も含まれる。さらに、低級アルキルエステルを加水分解させて多価カルボン酸として用いてもよい。

さらに、本願発明における結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に1価のカルボン酸を含有していてもよい。1価のカルボン酸の例には、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が含まれる。

本願発明における結晶性ポリエステルは、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。例えば、前記したカルボン酸単量体とアルコール単量体とをエステル化反応、またはエステル交換反応せしめた後、減圧下または窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることで所望の結晶性ポリエステルを得ることができる。

前記エステル化またはエステル交換反応は、必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウムなどの通常のエステル化触媒またはエステル交換触媒を用いて行うことができる。

また前記重縮合反応は、通常の重合触媒、例えばチタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなど公知の触媒を使用して行うことができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、適宜に決めればよい。

エステル化もしくはエステル交換反応または重縮合反応において、得られるポリエステル成分の強度を上げるために全単量体を一括に仕込むこと；または、得られるポリエステル成分の低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させること；などができる。

本願発明のトナーに用いる結晶性ポリエステルの数平均分子量は2,000乃至10,000であることが好ましく、より好ましくは2,000乃至6,000である。結晶性ポリエステルの数平均分子量が2,000未満の場合、トナー粒子製造時に結着樹脂に含まれる他の樹脂への相溶を生じ易く、本願発明の目的とする効果が低下する傾向にあり、トナーの保存安定性や耐久性も低下する傾向にある。

一方、結晶性ポリエステルの数平均分子量が10,000よりも大きいと、分散性が低下する傾向にあり、また、熱に対する応答性が低下（溶融するまでに時間が係る等）しやすく、低温定着性が低下する傾向にある。

結晶性ポリエステルの数平均分子量はGPC法により求められる。具体的な測定手順としては、測定対象であるポリエステル0.03gをo-ジクロロベンゼン10mlに分散して溶解させる；得られた溶液を135℃において24時間振とう機で振とうする；得られた溶液を0.2μmフィルターで濾過する；得られた濾液を試料として、以下の分析条件にて測定する。

〔分析条件〕

分離カラム：Shodex (TSK GMHHR-H HT20) × 2

カラム温度：135℃

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン

移動相流速：1.0ml/min.

試料濃度：約0.3%

注入量：300μl

検出器：示差屈折率検出器 Shodex RI-71

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂により作成した分子量校正曲線を使用する。標準ポリスチレン樹脂の例には、東ソー社製TSKスタンダードポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500が含まれる。

【0022】

本願発明において、帯電安定性をさらに向上させるためには、結晶性ポリエステルの下記式で定義されるエステル基濃度が3.50mmol/g以上10.00mmol/g以下であることが好ましく、4.00mmol/g以上7.80mmol/g以下であることがより好ましい。

上記範囲であれば、結晶性ポリエステルのアルキル部位とエステル部位の割合が適切であり、非イオン性界面活性剤により効果的にエステル部位の負極性密度を緩和できているものと考えられ、階調性に優れたトナーを環境差無く得られる。

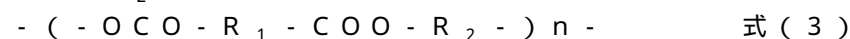
エステル基濃度Mとは、結晶性ポリエステル中のエステル基の割合を示すものであり、

下記式で定義される。

[エステル基濃度 M (mmol / g)] = [結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位におけるエステル基のモル数] / [結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位の分子量]

ポリエステル樹脂は、一般に多価カルボン酸と多価アルコールの反応により得られ、多価カルボン酸中のカルボキシ基と、多価アルコール基のヒドロキシル基との脱水縮合によりエステル結合を形成する。上記式の結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位におけるエステル基のモル数及び結晶性ポリエステルの繰り返し構成単位の分子量とは、結晶性ポリエステルを合成した際の高価カルボン酸のカルボキシ基と多価アルコールのヒドロキシル基のモル数により求められる。

具体的には、多価カルボン酸が式 (1) で表される 2 価のカルボン酸、および多価アルコールが式 (2) で表される 2 価のアルコールであるならば、式 (1) と式 (2) により得られる結晶性ポリエステルは式 (3) となる。



上記式 (3) 中のエステル基のモル数は上記式 (1) のカルボン酸のカルボキシ基のモル数と、上記式 (2) のヒドロキシル基のモル数の平均であり、2 つとなる。

また、上記式 (1) の分子量を m_1 、上記式 (2) の分子量 m_2 、とすると上記式 (3) の分子量 m_3 は、 $m_1 + m_2 - 18 \times (\text{カルボキシ基のモル数とヒドロキシル基のモル数の平均}) = m_3$ となる。

よって、上記式 (3) 中のエステル基濃度 M は、[エステル基濃度 M] = (カルボキシ基のモル数とヒドロキシル基のモル数の平均) / m_3 、となる。

また、多価カルボン酸を 2 種以上、または多価アルコールを 2 種以上併用する場合には、それぞれの多価カルボン酸のカルボキシ基と分子量の平均および多価アルコールのヒドロキシル基と分子量の平均からなる。

さらに、結晶性ポリエステルからエステル基濃度 M を求めるには、例えば重クロロホルムを用いた $^1\text{H} - \text{NMR}$ (核磁気共鳴) 測定などによって算出することができる。具体的には、アルキル部位の炭素に由来する水素原子のピークと、エステル基に隣接する炭素に由来する水素原子の、ピークの比からエステル基濃度を算出する。

【 0 0 2 3 】

トナー中に含まれる結晶性ポリエステルから、吸熱ピークのピークトップの温度、エステル基濃度及び含有量等を測定する為には、トナー中から結晶性ポリエステルの抽出を行う必要がある。トナー中からの結晶性ポリエステルの抽出は、具体的には、以下のようにして抽出することができる。

まず、トナーをメチルエチルケトン (MEK) に常温 (20 以上 25 以下) で溶解させる。これは、トナー中に結晶性ポリエステルと非晶性樹脂とが含まれる場合、常温では MEK 中にほとんど非晶性樹脂のみが溶解するからである。したがって、 MEK 可溶分中には非晶性樹脂が含まれることとなるため、前記溶解後、遠心分離により分離した上澄み液から非晶性樹脂が得られる。一方遠心分離後の固形分を 65 で 60 分間加熱してテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、これを 60 においてガラスろ過器でろ過することにより、濾液から結晶性ポリエステルが得られる。尚、該操作でろ過中に温度が下がると結晶性ポリエステルが析出してしまうため、保温した状態で操作する。

こうして得られた結晶性ポリエステルについて各種分析をすることで、融点、エステル基濃度及び含有量等を求めることができる。

【 0 0 2 4 】

次に、本願発明のトナーについて詳述する。本願発明のトナーは、水系媒体中で製造されるトナー粒子と、無機微粉体とを少なくとも含有するトナーであって、該トナー粒子は結着樹脂、着色剤、離型剤、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を少なくとも含有する。該トナー粒子の製造方法は、少なくとも水系媒体中で製造されるものならば特に限定されるものではない。具体的に水系媒体中でトナー粒子を製造する方法として、乳

10

20

30

40

50

化凝集法、溶解懸濁法、懸濁重合法などが挙げられるが、なかでも結晶性ポリエステルとイオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤とを均一に相互作用させるためにも乳化凝集法が好ましい。具体的には、本願発明に用いられるトナー粒子は、結着樹脂の微粒子、着色剤の微粒子、離型剤の微粒子、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を少なくとも含む混合液中で、結着樹脂の微粒子、着色剤の微粒子及び離型剤の微粒子を少なくとも含む凝集粒子を形成した後、凝集粒子を加熱して融合させることにより得られるトナー粒子であることが好ましい。上記方法を用いて得られたトナー粒子であれば、結着樹脂粒子中の結晶性ポリエステルへ、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤が均一に相互作用できるために、本願発明の効果が最適に発現する。なお、上記結着樹脂の微粒子が、結晶性ポリエステル微粒子及び結晶性ポリエステル以外の結着樹脂の微粒子であることが、結晶性ポリエステルとイオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤の均一な相互作用の観点より好ましい。

10

また、本発明に用いられるトナー粒子は、飽和帯電量まで良好に帯電を立ち上がらせる為に、トナー粒子の形状が球形に近い方が好ましい。具体的には、用いられるトナー粒子の平均円形度が0.960以上であることが好ましい。また、0.950以上の円形度を有するトナー粒子の割合が、全粒子中の75%以上であることが好ましい。さらには、円形度の標準偏差が0.030未満でありさらに好ましくは0.025未満である。

このような、高い平均円形度かつ円形度分布がシャープなトナー粒子であればトナー担持体及びトナー規制部材間での摺擦や、トナー及びキヤリア間での摺擦による摩擦帯電が均一かつ効率的に起こるので、帯電立ち上がり性が良好になる。また、帯電量分布の均一性も良好となり、耐久を通じて安定な帯電特性を得られる。

20

上記のごとく、高い平均円形度を有しかつ円形度分布がシャープであるトナー粒子を得る方法として、水系媒体中で製造することが挙げられる。近年、熔融混練粉碎法などの乾式法で得られたトナーの熱球形化処理などにより、トナーの平均円形度を上げる技術が発展してきている。しかし、この手法で得られたトナーの平均円形度の向上と円形度分布のシャープ化は困難である。

トナー粒子の平均円形度及び円形度の標準偏差は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約20mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォクリア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

30

測定には、対物レンズとして「UPLanApro」（倍率10倍、開口数0.40）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用する。前記手順に従い調製した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm未満に限定し、トナー粒子の平均円形度と円形度の標準偏差を求める。

40

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施

50

することが好ましい。

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を円相当径 $1.985\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $39.69\text{ }\mu\text{m}$ 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

【0025】

以下、乳化凝集法により得られるトナー粒子について詳細に説明するが、当該製造方法に、なんら限定されるものではない。

前記結着樹脂の微粒子は、上述のように、結晶性ポリエステル微粒子及び結晶性ポリエステル以外の結着樹脂の微粒子から構成される。結晶性ポリエステル以外の結着樹脂としては、従来公知の熱可塑性結着樹脂などが挙げられる。具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

これらの樹脂の中でもビニル系樹脂や非晶性ポリエステル樹脂が特に好ましい。

ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。前記ビニル系樹脂を構成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンジイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。

本願発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシ基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。さらに、この時、分子量を調節するために、連鎖移動剤、架橋剤等を併用することもできる。当該連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、四臭化炭素等のハロゲン化合物、ジスルフィド類等が使用される。一方、上記架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、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、ヘキサジオールジアクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を 2 個以上有するもの等を用いることが可能で、特にジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

本願発明においては、前記結晶性ポリエステル以外の結着樹脂が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として製造されるビニル系樹脂を含有することが好ましく、高温多湿や低温低湿の環境においてトナーの帯電量変化の少ないスチレン-アクリル樹脂を含有することがより好ましい。本願発明において、前記重合体を製造する際に使用するラジカル重合開始剤としては、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物〔4, 4'-アゾビス 4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等〕、過酸化水素、ベンゾイ

10

20

30

40

50

ルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物等が挙げられる。更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることで、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、常圧条件下においては例えば50 から80 の範囲が用いられる。また、加圧条件下においては分散液（通常は水系媒体）の沸点以上の温度において重合することも可能である。一方、重合に用いることのできる界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3 - ジスルホンジフェニル尿素 - 4, 4 - ジアゾ - ビス - アミノ - 8 - ナフトール - 6 - スルホン酸ナトリウム、オルト - カルボキシベンゼン - アゾ - ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - トリフェニルメタン - 4, 4 - ジアゾ - ビス - - ナフトール - 6 - スルホン酸ナトリウムなど）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、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など）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど）などが挙げられる。

【0026】

一方、本願発明において、前記結晶性ポリエステル以外の結着樹脂が非晶性ポリエステル樹脂であることも好ましい形態である。非晶性のポリエステル樹脂を用いる場合には、前記結晶性ポリエステル樹脂と同様、後述する乳化分散により、樹脂粒子分散液を調製することができる。尚、非晶性ポリエステル樹脂とは、前記結晶性ポリエステル以外のポリエステル樹脂を言う。

上記非晶性ポリエステルは2価以上の多価カルボン酸と多価アルコールの反応により得ることができる。多価カルボン酸としては、特に限定されないが、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類が挙げられる。これらの多価カルボン酸を1種又は2種以上用いることができる。これら多価カルボン酸の中、芳香族カルボン酸を使用することが好ましい。また、良好なる定着性を確保するためにジカルボン酸とともに、架橋構造あるいは分岐構造を形成させることが可能である3価以上のカルボン酸（トリメリット酸やその酸無水物等）を併用することが好ましい。一方、多価アルコールとしては、特に限定されないが、2価のアルコールとしては、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等の芳香族アルコール；1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等が含まれる。また、3価以上の多価アルコールとしては、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の脂肪族アルコール等が含まれる。

前記カルボン酸成分とアルコール成分の比率（モル基準）は、カルボン酸成分：アルコール成分 = 60 : 40乃至40 : 60であることが好ましい。

さらに、前記非晶性ポリエステルは、1価のカルボン酸を含有していてもよい。1価のカルボン酸の例には、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ビフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が含まれる。

本願発明における非晶性ポリエステルは、前記結晶性ポリエステルと同様に、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。また、本願発明のトナーに用いる非晶

10

20

30

40

50

性ポリエステルの数平均分子量の好ましい範囲、及び、数平均分子量の測定方法は、前記結晶性ポリエステルと同様である。

【 0 0 2 7 】

前記結着樹脂の微粒子の平均粒径としては、通常 $1.00\ \mu\text{m}$ 以下であり、 0.01 乃至 $1.00\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記平均粒径が $1.00\ \mu\text{m}$ を超えると、最終的に得られるトナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じたり、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

(分散液調製工程)

結着樹脂の微粒子分散液は、例えば、以下のようにして調製される。即ち、樹脂が、ビニル基を有するエステル類、ビニルニトリル類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、樹脂の微粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。

一方、樹脂が、ビニル系樹脂以外の樹脂である場合には、イオン性界面活性剤や高分子電解質を溶解した水系媒体に該樹脂を混合する。その後、この溶液を融点または軟化点以上に加熱して溶解させ、ホモジナイザー等の切断力の強力な分散機を用い、当該樹脂の微粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。

前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転切断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

着色剤の微粒子分散液は、少なくとも着色剤微粒子を分散剤中に分散させてなるものである。前記着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、キナクリドン系顔料などが挙げられる。これらの具体例としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジ G T R、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、プリリアンカーミン 3 B、プリリアンカーミン 6 B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ロードミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンドブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記着色剤の微粒子の平均粒径としては、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ を超えると、可視光の乱反射を防ぎにくく、また、粗大粒子が存在した場合、着色力、色再現性、OHP 透過性に影響しやすい。さらに、後述の凝集工程において前記結着樹脂微粒子と該着色剤微粒子とが凝集しても融合時に脱離しやすい傾向にあり、得られるトナーの品質が低下する傾向にある。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上 30 質量部以下であり、より好ましくは 0.5 質量部以上 20 質量部以下である。

離型剤の微粒子分散液は、少なくとも離型剤微粒子を分散剤中に分散させてなるものである。前記離型剤としては、常法により測定される融点が 150 以下のものが用いられ、好ましくは 45 乃至 130 であるものが耐久性と、離型性を好適に両立できる。

例えば、ポリエチレン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により融点（軟化点）を有

10

20

30

40

50

するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸ステアリル等のエステルワックス類、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木口ウ、ホホバ油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、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；及びそれらの変性物などの粒子が挙げられる。なかでも離型剤の微粒子分散液としたときの安定性、トナー化したときの耐環境特性、画像安定性等の観点から、エステルワックスが好ましく用いられる。

なお、本願発明の結着樹脂物性とのマッチングにより、低温定着性と、耐久性をバランス良く達成できる最適な離型剤としては、融点が45以上75以下の低融点エステルワックスが得に好ましい。

10

また、定着可能温度のラティチュードを広げる為に、低融点ワックスに加えて融点が70より大きく130以下の高融点ワックスを併用することで、好適に機能付与することができる。

前記離型剤微粒子の平均粒径としては、2.0 μm 以下が好ましく、1.0 μm 以下がより好ましい。前記平均粒径が2.0 μm を超えると、トナー間で離型剤の含有量にかたよりが生じやすく、長期にわたった画像の安定性に影響を及ぼす。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる。

離型剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上20質量部以下である。

20

着色剤微粒子と結着樹脂微粒子と離型剤微粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

本願発明において、結着樹脂微粒子分散液、着色剤微粒子分散液及び離型剤微粒子分散液のほか、必要に応じて、分散剤中に適宜選択した微粒子を分散させてなる微粒子分散液を更に混合してもよい。

前記微粒子分散液に含まれる微粒子としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、内添剤微粒子、帯電制御剤微粒子、無機微粒子、研磨材微粒子などが挙げられる。なお、本願発明において、これらの微粒子は、前記結着樹脂微粒子分散液中や前記着色剤粒子分散液中に分散させてもよい。

30

前記帯電制御剤微粒子としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロム、亜鉛、ジルコニウム等の錯体からなる化合物等の微粒子が挙げられる。なお、本願発明における帯電制御剤微粒子としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水再利用の観点から、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

上述の各微粒子の平均粒径としては、通常1.00 μm 以下であり、0.01乃至1.00 μm であることが好ましい。平均粒径が1.00 μm を超えると、最終的に得られるトナーの粒径分布が広くなり、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

40

結着樹脂微粒子分散液、着色剤微粒子分散液、離型剤微粒子分散液、その他の微粒子分散液等に含まれる分散剤としては、例えば、極性界面活性剤を含有する水系媒体などが挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。当該極性界面活性剤の含有量としては、一概に規定することはできず、目的に応じて適宜選択することができる。前記極性界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤などが挙げられる。前記アニオン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ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどが

50

挙げられる。前記カチオン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、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】

前記結着樹脂微粒子分散液100質量部における結着樹脂微粒子の含有量としては、5乃至60質量部であることが好ましい。また、凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液100質量部における前記結着樹脂微粒子の含有量としては、50質量部以下であることが好ましい。

前記着色剤微粒子の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中の結着樹脂100質量部に対して、1乃至10質量部程度であることが好ましい。

前記離型剤微粒子の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中の結着樹脂100質量部に対して、1乃至25質量部程度であり、5乃至20質量部程度が好ましい。前記含有量が5質量部より小さいと、離型効果が低下し、低温定着性が低下する傾向にある。一方、含有量が20質量部を超えると、トナーの耐久劣化に伴い離型剤の表面存在量、或いは析出量が増える為、かぶり特性が悪化する傾向にある。また、前記含有量が20質量部より大きい場合、離型剤の種類によっては粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。この場合は、例えば樹脂粒子を生成させる時に、離型剤に対してシード重合を行うと前記問題を解決できる。

さらに、得られるトナーの帯電性を制御するために、前記帯電制御微粒子及び前記結着樹脂微粒子を前記凝集粒子が形成された後に添加する場合もある。

なお、結着樹脂微粒子、着色剤微粒子、離型剤微粒子等の上記微粒子の粒径測定は堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いて行った。また、前記平均粒径とは、体積分布基準の50%粒径(メジアン径)である。

【0029】

(凝集工程)

凝集粒子を形成する凝集工程は、結着樹脂の微粒子、着色剤の微粒子、及び離型剤の微粒子を少なくとも含む混合液中に凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製するものである。前記凝集粒子は、例えばpH調整剤、凝集剤、安定剤を該混合液中に添加し混合し、温度、機械的動力等を適宜加えることにより該混合液中に形成することができる。

pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ、硝酸、クエン酸等の酸があげられる。凝集剤としては、ナトリウム、カリウム等の1価の金属塩；カルシウム、マグネシウム等の2価の金属塩；鉄、アルミニウム等の3価の金属塩等；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類があげられる。

安定剤としては、主に前記極性界面活性剤そのもの又はそれを含有する水系媒体などが挙げられる。例えば、前記微粒子分散液に含まれる極性界面活性剤がアニオン性の場合には、安定剤としてカチオン性のものを選択することができる。

前記凝集剤等の添加・混合は、前記混合液中に含まれる樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で混合を行うと、凝集が安定した状態で進行する。混合は、例えばそれ自体公知の混合装置、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて行うことができる。

また、凝集工程において、上記凝集粒子の表面に、第2の結着樹脂微粒子を含む結着樹脂微粒子分散液を用いて、第2の結着樹脂微粒子を付着させ、被覆層(シェル層)を形成することによりコア凝集粒子表面にシェル層が形成されたコア/シェル構造を持つ凝集粒子を得ることも可能である。なお、この際用いる第2の結着樹脂微粒子は、コア凝集粒子を構成する結着樹脂微粒子と同じであってもよく、異なったものであってもよい。当該凝集工程は、段階的に複数回に分けて繰り返し実施してもよい。

【0030】

(熟成工程)

熟成工程は、得られた凝集粒子を加熱して融着する工程である。熟成工程に入る前に、

トナー粒子間の融着を防ぐため、前記pH調整剤、前記極性界面活性剤、前記非極性界面活性剤等を適宜投入することができる。

前記加熱の温度としては、凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移点温度（樹脂の種類が2種類以上の場合には最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度）乃至該樹脂の分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度は、結着樹脂微粒子の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的には凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移点温度乃至140である。なお、前記加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。

前記融着の時間としては、加熱の温度が高ければ短い時間で足り、加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。即ち、融合の時間は、加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には30分乃至10時間である。

10

前記の各工程を経ることにより得られたトナー粒子は、公知の方法に従って固液分離し、トナー粒子を回収し、次いで、適宜の条件で洗浄、乾燥等することができる。

また、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の含有量を本願規定の値にするために、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤によりトナー粒子の表面処理をすることも可能である。表面処理操作は、固液分離工程の前、洗浄工程で添加することができ、また乾燥工程の後であってもメタノールなどの揮発性が高くトナー粒子が溶解しにくい溶媒に界面活性剤を溶解させ、その溶液を噴霧装置などで吹き付けることによって表面処理が可能である。

【0031】

20

（外添工程）

本願発明のトナーは、トナー粒子表面に外添剤として無機微粉体を含有する。

本願発明に使用される無機微粒子は、特に限定されないが、帯電安定性、現像性、流動性、クリーニング性の更なる向上のためには、疎水化処理されたシリカ微粒子であることが好ましい。疎水化処理シリカ微粒子は、疎水化及び帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、これら処理剤を併用して処理されていることが望ましい。前記シランカップリング剤としては、代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン等を挙げることができる。

30

なお、処理剤の添加量を含む処理方法は公知の方法を用いることができる。

【実施例】

【0032】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合において、特に説明が無い場合、「部」、「%」は質量基準である。

<結晶性ポリエステル1の製造例>

40

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,10-デカンジカルボン酸230.3質量部（1.0モル部）と、1,6-オクタジオール118.2質量部（1.0モル部）、テトラブチルチタネート0.50質量部を入れ、190でエステル化反応を行った。その後、220に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで重縮合反応を行い、結晶性ポリエステル1を得た。結晶性ポリエステル1の吸熱ピークのピークトップの温度（以下、融点ともいう）は72、数平均分子量は4500であった。結晶性ポリエステル1の特性について表1に示す。

【0033】

<結晶性ポリエステル2の製造例>

結晶性ポリエステル1の製造において、1,6-オクタジオール118.2質量部（

50

1.0モル部)をエチレングリコール62.1質量部(1.0モル部)に変更したこと以外は、上記結晶性ポリエステル1の製造と同様にして結晶性ポリエステル2を得た。結晶性ポリエステル2の融点は68、数平均分子量は4200であった。結晶性ポリエステル2の特性について表1に示す。

【0034】

<結晶性ポリエステル3の製造例>

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にセバシン酸174.2質量部(1.0モル部)、エチレングリコール62.1質量部(1.0モル部)、テトラブチルチタネート0.50質量部を入れ、190でエステル化反応を行った。その後、220に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで重縮合反応を行い、結晶性ポリエステル3を得た。結晶性ポリエステル3の融点は84、数平均分子量は3000であった。結晶性ポリエステル3の特性について表1に示す。

【0035】

<結晶性ポリエステル4の製造例>

結晶性ポリエステル3の製造において、セバシン酸174.2質量部(1.0モル部)をグルタル酸160.2質量部(1.0モル部)にしたこと以外は、上記結晶性ポリエステル3の製造と同様にして結晶性ポリエステル4を得た。結晶性ポリエステル4の融点は87、数平均分子量は4100であった。結晶性ポリエステル4の特性について表1に示す。

【0036】

<結晶性ポリエステル5の製造例>

結晶性ポリエステル3の製造において、セバシン酸174.2質量部(1.0モル部)を1,18-オクタデカジカルボン酸342.6質量部(1.0モル部)にしたこと以外は、上記結晶性ポリエステル3の製造と同様にして結晶性ポリエステル5を得た。結晶性ポリエステル5の融点は62、数平均分子量は4800であった。結晶性ポリエステル5の特性について表1に示す。

【0037】

<結晶性ポリエステル6の製造例>

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,18-オクタデカジカルボン酸342.6質量部(1.0モル部)、1,16-ヘキサデカンジオール258.5質量部(1.0モル部)、テトラブチルチタネート0.50質量部を入れ、190でエステル化反応を行った。その後、220に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで重縮合反応を行い、結晶性ポリエステル6を得た。結晶性ポリエステル6の融点は78、数平均分子量は6300であった。結晶性ポリエステル6の特性について表1に示す。

【0038】

<結晶性ポリエステル7の製造例>

結晶性ポリエステル6の製造において、1,16-ヘキサデカンジオール258.5質量部(1.0モル部)を1,10-デカンジオール174.3質量部(1.0モル部)にしたこと以外は、上記結晶性ポリエステル6の製造と同様にして結晶性ポリエステル7を得た。結晶性ポリエステル7の融点は71、数平均分子量は5700であった。結晶性ポリエステル7の特性について表1に示す。

【0039】

<結晶性ポリエステル8の製造例>

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,20-エイコサンジカルボン酸370.6質量部(1.0モル部)、1,18-オクタデカンジオール286.6質量部(1.0モル部)、テトラブチルチタネート0.50質量部を入れ、190でエステル化反応を行った。その後、220に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで重縮合反応を行い、結晶性ポリエステル8を得た。結晶性ポリエステル8の融点は74、数平均分子量は5900であった。結晶性ポリエステル8の特性について表1に示す。

【0040】

【表 1】

	ジカルボン酸	ジオール	エステル基濃度 M	融点	数平均分子量
結晶性ポリエステル1	1, 10-デカンジカルボン酸	1, 6-オクタジオール	6.40 mmol/g	72°C	4500
結晶性ポリエステル2	1, 10-デカンジカルボン酸	エチレングリコール	7.80 mmol/g	68°C	4200
結晶性ポリエステル3	セバシン酸	エチレングリコール	9.99 mmol/g	84°C	3000
結晶性ポリエステル4	グルタル酸	エチレングリコール	10.74 mmol/g	87°C	4100
結晶性ポリエステル5	1, 18-オクタデカンジカルボン酸	エチレングリコール	5.43 mmol/g	62°C	4800
結晶性ポリエステル6	1, 18-オクタデカンジカルボン酸	1, 16-ヘキサデカンジオール	3.54 mmol/g	78°C	6300
結晶性ポリエステル7	1, 18-オクタデカンジカルボン酸	1, 10-デカンジオール	4.16 mmol/g	71°C	5700
結晶性ポリエステル8	1, 20-エイコサンジカルボン酸	1, 18-オクタデカンジオール	3.22 mmol/g	74°C	5900

【0041】

(結晶性ポリエステル微粒子分散液1の調製)

・結晶性ポリエステル1

200質量部

・イオン交換水

500質量部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下95℃まで加熱溶解し、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて7800rpmで十分攪拌しながら、0.1N炭酸水素ナトリウムを加えpHを7.0よりも大きくする。その後、ドデシル

10

20

30

40

50

ベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 質量部とイオン交換水 2 9 7 質量部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散することで結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 を得た。この結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 に含まれる結晶性ポリエステル微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、L A - 9 2 0）を用いて測定したところ、含まれる結晶性ポリエステル微粒子の平均粒径は、0 . 2 1 μ m であり、また 1 μ m を超える粗大粒子は観察されなかった。

【 0 0 4 2 】

（結晶性ポリエステル微粒子分散液 2 乃至 8 の調製）

結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 の調製において、結晶性ポリエステル 1 を結晶性ポリエステル 2 乃至 8 にしたこと以外は、上記結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 の調製と同様にして結晶性ポリエステル微粒子分散液 2 乃至 8 を得た。この結晶性ポリエステル微粒子分散液 2 乃至 8 に含まれる結晶性ポリエステル微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、L A - 9 2 0）を用いて測定したところ、含まれる結晶性ポリエステル微粒子の平均粒径は、それぞれ 0 . 2 7 μ m、0 . 3 0 μ m、0 . 2 5 μ m、0 . 2 6 μ m、0 . 2 2 μ m、0 . 2 2 μ m、0 . 2 4 μ m であり、またいずれも 1 μ m を超える粗大粒子は観察されなかった。

【 0 0 4 3 】

（非晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液の調製）

・非晶性ポリエステル樹脂

2 0 0 質量部

（テレフタル酸：イソフタル酸：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）：エチレンオキサイド変性ビスフェノール A（2 モル付加物） = 3 0 : 3 0 : 3 0 : 1 0（質量基準）の重縮合物、ガラス転移温度（T_g）：4 7、重量平均分子量（M_w）：9 8 0 0、数平均分子量（M_n）：3 8 0 0、酸価：1 2 m g K O H / g）

・イオン交換水

5 0 0 質量部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下 9 5 まで加熱溶解し、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて 7 8 0 0 r p m で十分撹拌しながら、0 . 1 N 炭酸水素ナトリウムを加え pH を 7 . 0 よりも大きくする。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 質量部とイオン交換水 2 9 7 質量部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散を行った。この非晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液に含まれる非晶性ポリエステル樹脂微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、L A - 9 2 0）を用いて測定したところ、含まれる非晶性ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径は、0 . 2 9 μ m であり、また 1 μ m を超える粗大粒子は観察されなかった。

【 0 0 4 4 】

（離型剤微粒子分散液の調製）

イオン交換水

5 0 0 質量部

離型剤（ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル化合物）

2 0 0 質量部

（ユニスター M - 2 2 2 2 S L、日本油脂製）

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下 9 5 まで加熱溶解し、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて 7 8 0 0 r p m で十分撹拌しながら、0 . 1 N 炭酸水素ナトリウムを加え pH を 7 . 0 よりも大きくする。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 質量部とイオン交換水 2 9 5 質量部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散を行った。この離型剤微粒子分散液に含まれる離型剤微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、L A - 9 2 0）を用いて測定したところ、含まれる離型剤微粒子の平均粒径は、0 . 3 5 μ m であり、また 1 μ m を超える粗大粒子は観察されなかった。

【 0 0 4 5 】

（着色剤微粒子分散液の調製）

C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3

2 5 質量部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

1 質量部

イオン交換水

7 4 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。この着色剤微粒子分散液に含まれる着色剤微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用いて測定したところ、含まれる着色剤微粒子の平均粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、また $1\ \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は観察されなかった。

【0046】

（帯電制御剤微粒子分散液の調製）

ジ-アルキル-サリチル酸の金属化合物

20質量部

（帯電制御剤、ボントロンE-84、オリエント化学工業社製）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

0.3質量部

イオン交換水

79.7質量部

10

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。この帯電制御剤微粒子分散液に含まれる帯電制御剤微粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用いて測定したところ、含まれる帯電制御剤微粒子の平均粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、また $1\ \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は観察されなかった。

【0047】

本願発明において、非イオン性界面活性剤は、下記表2に記載のものを用いた。

【0048】

【表 2】

	構造	オキシアルキレン 平均付加モル数	製品名
非イオン性界面活性剤1	ポリオキシエチレン(10) ラウリルエーテル	10	純試薬 和光純薬製
非イオン性界面活性剤2	ポリオキシエチレン(5)ポリオキシプロピレン(4) セチルエーテル	9	ユニセーフ5P-4 日油株式会社製
非イオン性界面活性剤3	ポリオキシプロピレン(12) ブチルエーテル	12	ユニルーブMB-7 日油株式会社製
非イオン性界面活性剤4	ポリオキシエチレン(4) ラウリルエーテル	4	純試薬 和光純薬製
非イオン性界面活性剤5	ポリオキシエチレン(5) ラウリルエーテル	5	純試薬 和光純薬製
非イオン性界面活性剤6	ポリオキシエチレン(5) ポリオキシプロピレン(35)グリコール	40	プロノン#201 日油株式会社製
非イオン性界面活性剤7	ポリオキシエチレン(12) ポリオキシプロピレン(35)グリコール	47	プロノン#202B 日油株式会社製
非イオン性界面活性剤8	ポリオキシエチレン(30) ポリオキシプロピレン(35)グリコール	65	プロノン#204 日油株式会社製
非イオン性界面活性剤9	シヨ糖モノラウリン酸エステル	0	純試薬 キシダ化学株式会社製

【 0 0 4 9 】

< トナー 1 の製造方法 >

- ・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 4 0 0 質量部
- ・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液 1 3 5 0 質量部
- ・ 離型剤微粒子分散液 1 4 0 質量部
- ・ 着色剤微粒子分散液 8 0 質量部
- ・ 帯電制御剤微粒子分散液 1 0 質量部
- ・ 非イオン性界面活性剤 1 2 0 質量部

10

20

30

40

50

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエ-テル(和光純薬製);オキシアルキレン平均付加モル数10)

反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に結晶性ポリエステル微粒子分散液1、非晶性ポリエステル微粒子分散液、離型剤微粒子分散液および非イオン性界面活性剤1を仕込み、均一に混合する。一方、500mLビーカーに着色剤微粒子分散液と帯電制御剤微粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得る。得られた混合分散液を攪拌しながら5.0質量%硫酸アルミニウム水溶液を20質量部、滴下した(凝集工程)。

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50にて1時間、さらに55にて1時間保持した。その後昇温して90にて30分保持した(熱融着工程)。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分0.5の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。冷却後、反応生成物を10L容量の加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。さらに2度同様に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。

このトナー粒子100質量部に対し、BET比表面積の値が130(m^2/g)の疎水性シリカ1.8質量部を攪拌混合してトナー1を得た。トナー1の製造条件については表3に示す。

【0050】

<トナー2の製造方法>

トナー1の製造方法で、3度イオン交換水で洗浄したところを4度イオン交換水で洗浄した後にトナーケーキを、メタノール/水の50:50混合溶媒の0.5質量%濃度の非イオン性界面活性剤1の水溶液に再分散し24時間放置して、トナー粒子中へ非イオン性界面活性剤を浸透させた。その後、再び10L容量の加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得たのち、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。このトナー粒子100質量部に対し、BET比表面積の値が130(m^2/g)の疎水性シリカ1.8質量部を攪拌混合してトナー2を得た。トナー2の製造条件については表3に示す。

【0051】

<トナー3の製造方法>

- | | |
|-------------------|---------|
| ・結晶性ポリエステル微粒子分散液1 | 1000質量部 |
| ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 | 750質量部 |
| ・離型剤微粒子分散液 | 140質量部 |
| ・着色剤微粒子分散液 | 80質量部 |
| ・帯電制御剤微粒子分散液 | 10質量部 |
| ・非イオン性界面活性剤1 | 3質量部 |

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエ-テル(和光純薬製);オキシアルキレン平均付加モル数10)

- | | |
|-------------|--------|
| ・アニオン性界面活性剤 | 3.5質量部 |
|-------------|--------|

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用いて、トナー1の製造方法で洗浄回数が3回であったところを1回にしたこと以外は、トナー1と同様にしてトナー3を得た。トナー3の製造条件については表3に示す。

【0052】

<トナー4の製造方法>

- | | |
|-------------------|---------|
| ・結晶性ポリエステル微粒子分散液1 | 400質量部 |
| ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 | 1350質量部 |
| ・離型剤微粒子分散液 | 140質量部 |
| ・着色剤微粒子分散液 | 80質量部 |
| ・帯電制御剤微粒子分散液 | 10質量部 |

・非イオン性界面活性剤 1 5 質量部
(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエ-テル(和光純薬製);オキシアルキレン平均付加モル数10)

・アニオン性界面活性剤 3.5 質量部
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用いて、トナー1と同様にしてトナー4を得た。トナー4の製造条件については表3に示す。

【0053】

<トナー5の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	400 質量部	10
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1350 質量部	
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・アニオン性界面活性剤	5 質量部	
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)		

上記材料を用い、トナー2の製造方法で、4度イオン交換水で洗浄したところを2度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール/水の50:50混合溶媒の0.5質量%濃度の非イオン性界面活性剤1に再分散したところを、4質量%濃度の非イオン性界面活性剤1の水溶液に再分散したこと以外はトナー2と同様にしてトナー5を得た。トナー5の製造条件については表3に示す。

【0054】

<トナー6の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 3	100 質量部	
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1650 質量部	
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・非イオン性界面活性剤 1	5 質量部	

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエ-テル(和光純薬製);オキシアルキレン平均付加モル数10)

・アニオン性界面活性剤 1.5 質量部
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー1の製造方法で、3度イオン交換水で洗浄したところを2度イオン交換水で洗浄したこと以外はトナー1と同様にしてトナー6を得た。トナー6の製造条件については表3に示す。

【0055】

<トナー7の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 4	600 質量部	
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1150 質量部	40
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・非イオン性界面活性剤 1	20 質量部	

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエ-テル(和光純薬製);オキシアルキレン平均付加モル数10)

上記材料を用い、トナー2の製造方法で、4度イオン交換水で洗浄したところを2度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール/水の50:50混合溶媒の0.5質量%濃度の非イオン性界面活性剤1に再分散したところを、0.1質量%濃度の非イオン性界面活性剤1の水溶液に再分散したこと以外はトナー2と同様にしてトナー7を得た。

トナー 7 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

< トナー 8 の製造方法 >

・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 8	6 0 0 質量部	
・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 1 5 0 質量部	
・ 離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部	
・ 着色剤微粒子分散液	8 0 質量部	
・ 帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部	
・ 非イオン性界面活性剤 1	2 0 質量部	
(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0)		10

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 2 度イオン交換水で洗浄したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 8 を得た。トナー 8 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

< トナー 9 の製造方法 >

・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 6	6 0 0 質量部	
・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 1 5 0 質量部	
・ 離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部	
・ 着色剤微粒子分散液	8 0 質量部	20
・ 帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部	
・ 非イオン性界面活性剤 1	5 質量部	
(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0)		

・ アニオン性界面活性剤 2 . 5 質量部
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 2 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒の 0 . 5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、1 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 9 を得た。トナー 9 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 5 8 】

< トナー 1 0 の製造方法 >

・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	4 0 0 質量部	
・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 3 5 0 質量部	
・ 離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部	
・ 着色剤微粒子分散液	8 0 質量部	
・ 帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部	
・ 非イオン性界面活性剤 1	5 質量部	
(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0)		40

・ アニオン性界面活性剤 5 質量部
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用いて、トナー 1 と同様にしてトナー 1 0 を得た。トナー 1 0 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

< トナー 1 1 の製造方法 >

・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	1 0 0 質量部	
・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 6 5 0 質量部	
・ 離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部	50

- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0.05 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 2 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 11 を得た。トナー 11 の製造条件については表 3 に示す。

【0060】

10

<トナー 12 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 100 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 1650 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 140 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0.07 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 2 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 12 を得た。トナー 12 の製造条件については表 3 に示す。

20

【0061】

<トナー 13 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 400 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 1350 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 140 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0.3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 3 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 13 を得た。トナー 13 の製造条件については表 3 に示す。

30

【0062】

<トナー 14 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 5 400 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 1350 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 140 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 1.5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを洗浄しなかった。さらにそれを、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0.3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 4 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 14 を得た。トナー 14

40

50

の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 6 3 】

< トナー 1 5 の製造方法 >

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 5	4 0 0 質量部
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 3 5 0 質量部
・離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部
・着色剤微粒子分散液	8 0 質量部
・帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部
・アニオン性界面活性剤	1 . 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

10

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを洗浄しなかった。さらにそれを、メタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒の 0 . 5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0 . 3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 5 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 1 4 を得た。トナー 1 4 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 6 4 】

< トナー 1 6 の製造方法 >

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 5	4 0 0 質量部
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 3 5 0 質量部
・離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部
・着色剤微粒子分散液	8 0 質量部
・帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部
・アニオン性界面活性剤	1 . 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

20

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒の 0 . 5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0 . 3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 6 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 1 6 を得た。トナー 1 6 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

< トナー 1 7 の製造方法 >

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 7	4 0 0 質量部
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 3 5 0 質量部
・離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部
・着色剤微粒子分散液	8 0 質量部
・帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部
・アニオン性界面活性剤	1 . 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

30

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒の 0 . 5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0 . 3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 7 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 1 7 を得た。トナー 1 7 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 6 6 】

< トナー 1 8 の製造方法 >

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 7	4 0 0 質量部
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1 3 5 0 質量部
・離型剤微粒子分散液	1 4 0 質量部
・着色剤微粒子分散液	8 0 質量部
・帯電制御剤微粒子分散液	1 0 質量部

40

50

- ・アニオン性界面活性剤 1.5 質量部
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 3 度イオン交換水で洗浄した。さらにそれを、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.5 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、0.1 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 8 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 18 を得た。トナー 18 の製造条件については表 3 に示す。

【0067】

<トナー 19 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 2 400 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 1350 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 140 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・非イオン性界面活性剤 9 5 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 1.5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー 1 と同様にしてトナー 19 を得た。トナー 19 の製造条件については表 3 に示す。

【0068】

<トナー 20 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 2 400 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 1350 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 140 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 80 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 10 質量部
- ・非イオン性界面活性剤 1 5 質量部
- ・カチオン性界面活性剤 2.5 質量部

(セチルターシャリーブチルアンモニウムブロミド)

上記材料を用い、トナー 1 の製造方法で、イオン交換水で 3 回洗浄したのちに 0.1 質量 % のカチオン性界面活性剤 (セチルターシャリーブチルアンモニウムブロミド) の水溶液に再分散し、24 時間放置して、トナー粒子中へカチオン性界面活性剤を浸透させた。その後、さらに 2 度イオン交換水で洗浄したのち、メタノール / 水の 50 : 50 混合溶媒の 0.3 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散し 24 時間放置して、トナー粒子中へ非イオン性界面活性剤 1 を浸透させた。その後、再び 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得たのち、45 で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。このトナー粒子 100 質量部に対し、BET 比表面積の値が 130 (m^2 / g) の疎水性シリカ 1.8 質量部を攪拌混合してトナー 20 を得た。トナー 20 の製造条件については表 3 に示す。

【0069】

<トナー 21 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル 2 5 質量部
- ・非晶性ポリエステル 74 質量部

(テレフタル酸 : イソフタル酸 : 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) : エチレンオキサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) = 30 : 30 : 30 : 10 (質量基準) の重縮合物、ガラス転移温度 (T_g) : 47、重量平均分子量 (M_w) : 9800、数平均分子量 (M_n) : 3800、酸価 : 12 mg KOH / g)

- ・メチルエチルケトン 80 質量部
- ・酢酸エチル 80 質量部
- ・エステルワックス (融点 73) 15 質量部

- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5 質量部
- ・ ジ - アルキルサリチル酸の金属化合物 1 質量部

(帯電制御剤、ボントロン E - 84、オリエント化学工業社製)

からなる混合物を、アトライター (三井金属社製) を用いて 3 時間分散し、分散液を調製した。高速攪拌装置 TK - ホモミキサーを備えた 2 リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水 350 質量部と、0.1 モル / リットル - Na_3PO_4 水溶液 225 質量部を添加して、ホモミキサーの回転数を 10,000 rpm に調整し、65 に加温せしめた。ここに 1.0 モル / リットル - CaCl_2 水溶液 34 質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

上記分散液 272 質量部を高速攪拌装置へ投入し、攪拌下 65 で回転数 10,000 rpm を維持しつつ 15 分間造粒した。その後、高速攪拌装置から通常のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の回転数を 150 rpm に維持し、内温を 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。

上記トナー粒子分散液を 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4 Mpa の圧力で洗浄した。これを、イオン交換水 1000 質量部に 0.5 質量部のアニオン性界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) と 0.1 質量部の非イオン性界面活性剤 1 を溶解した水溶液中に再分散した。24 時間放置して、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤をトナー粒子に浸透させた。

上記分散液を再び 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離したのち、45 で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。

このトナー粒子 100 質量部に対し、BET 比表面積の値が $130 (\text{m}^2 / \text{g})$ の疎水性シリカ 1.8 質量部を攪拌混合してトナー 21 を得た。トナー 21 の製造条件については表 3 に示す。

【 0070 】

< トナー 22 の製造方法 >

イオン交換水 720 質量部に 0.1 M - Na_3PO_4 水溶液 500 質量部を投入して 60 に加温した後、1.0 M - CaCl_2 水溶液 72 質量部を添加して分散安定剤を含む水系媒体を得た。

- ・ スチレン 60 質量部
- ・ n - ブチルアクリレート 23 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5 質量部
- ・ ジ - アルキルサリチル酸の金属化合物 0.75 質量部

(帯電制御剤、ボントロン E - 84、オリエント化学工業社製)

- ・ ジビニルベンゼン 0.5 質量部
- ・ 結晶性ポリエステル 1 5 質量部
- ・ 結晶核剤・アデカスタブ NA - 11 (旭電化工業製) 0.25 質量部

(メチレンビス (2,4 - ジ - t Bu - フェニル) ホスフェートナトリウム塩)

上記処方をアトライター (三井三池化工機 (株)) を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を 60 に加温し、そこにパラフィンワックス (融点 : 63) 5.5 質量部を添加し混合溶解した後、重合開始剤 2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル) 5.5 質量部を溶解した。

上記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、60、窒素雰囲気下において TK 式ホモミキサーを用いて 12,000 rpm で攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 70 で 5 時間反応させた後、90 に昇温し、そのまま 2 時間攪拌した。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて酸洗浄した。

上記トナー粒子分散液を 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4 Mpa の圧力で洗浄した。これを、イオン交換水 1000 質量部に 0.1 質量部のアニオン性界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) と 0.1 質量部の

非イオン性界面活性剤 1 を溶解した水溶液中に再分散した。24 時間放置して、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤をトナー粒子に浸透させた。

上記分散液を再び 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離したのち、45 で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。

このトナー粒子 100 質量部に対し、BET 比表面積の値が $130 \text{ (m}^2/\text{g)}$ の疎水性シリカ 1.8 質量部を攪拌混合してトナー 22 を得た。トナー 22 の製造条件については表 3 に示す。

【0071】

<トナー 23 の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	1000 質量部	10
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	750 質量部	
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・非イオン性界面活性剤 1	7.5 質量部	
(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数 10)		
・アニオン性界面活性剤	3.5 質量部	
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)		

上記材料を用い、トナー 1 の製造方法で、洗浄回数が 3 回であったところを 1 回にしたこと以外は、トナー 1 と同様にしてトナー 23 を得た。トナー 23 の製造条件については表 3 に示す。

【0072】

<トナー 24 の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	400 質量部	
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	1350 質量部	
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・アニオン性界面活性剤	3.5 質量部	30
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)		

上記材料を用い、トナー 2 の製造方法で、洗浄回数が 4 回であったところを 1 回にし、メタノール/水の 50:50 混合溶媒の 0.5 質量%濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散したところを、4 質量%濃度の非イオン性界面活性剤 1 の水溶液に再分散したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 24 を得た。トナー 24 の製造条件については表 3 に示す。

【0073】

<トナー 25 の製造方法>

・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1	1000 質量部	
・非晶性ポリエステル微粒子分散液	750 質量部	40
・離型剤微粒子分散液	140 質量部	
・着色剤微粒子分散液	80 質量部	
・帯電制御剤微粒子分散液	10 質量部	
・非イオン性界面活性剤 1	2.5 質量部	
(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数 10)		
・アニオン性界面活性剤	4 質量部	
(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)		

上記材料を用い、トナー 1 の製造方法で、洗浄回数が 3 回であったところを洗浄しなかったこと以外は、トナー 1 と同様にしてトナー 25 を得た。トナー 25 の製造条件につい

ては表 3 に示す。

【 0 0 7 4 】

< トナー 2 6 の製造方法 >

- ・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 5 0 質量部
- ・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液 1 7 0 0 質量部
- ・ 離型剤微粒子分散液 1 4 0 質量部
- ・ 着色剤微粒子分散液 8 0 質量部
- ・ 帯電制御剤微粒子分散液 1 0 質量部
- ・ 非イオン性界面活性剤 1 2 0 質量部

(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0) 10

上記材料を用いてトナー 1 と同様にしてトナー 2 6 を得た。トナー 2 6 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

< トナー 2 7 の製造方法 >

トナー 2 の製造方法で、4 度イオン交換水で洗浄したところを 5 度イオン交換水で洗浄したこと以外はトナー 2 と同様にしてトナー 2 7 を得た。トナー 2 7 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 7 6 】

< トナー 2 8 の製造方法 >

トナー 3 の製造方法で、アニオン性界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) の添加量が 3 . 5 質量部であったところを 5 . 0 質量部にしたこと以外はトナー 3 と同様にしてトナー 2 8 を得た。トナー 2 8 の製造条件については表 3 に示す。 20

【 0 0 7 7 】

< トナー 2 9 の製造方法 >

- ・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 6 4 0 0 質量部
- ・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液 1 3 5 0 質量部
- ・ 離型剤微粒子分散液 1 4 0 質量部
- ・ 着色剤微粒子分散液 8 0 質量部
- ・ 帯電制御剤微粒子分散液 1 0 質量部
- ・ 非イオン性界面活性剤 1 3 質量部

(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0) 30

- ・ アニオン性界面活性剤 5 質量部

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用いて、トナー 1 と同様にしてトナー 2 9 を得た。トナー 2 9 の製造条件については表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

< トナー 3 0 の製造方法 >

- ・ 結晶性ポリエステル微粒子分散液 3 4 0 0 質量部
- ・ 非晶性ポリエステル微粒子分散液 1 3 5 0 質量部
- ・ 離型剤微粒子分散液 1 4 0 質量部
- ・ 着色剤微粒子分散液 8 0 質量部
- ・ 帯電制御剤微粒子分散液 1 0 質量部
- ・ 非イオン性界面活性剤 1 1 0 質量部

(ポリオキシエチレン (1 0) ラウリルエ - テル (和光純薬製) ; オキシアルキレン平均付加モル数 1 0) 40

上記材料を用いて、トナー 1 の製造方法で、イオン交換水で 3 回洗浄したところイオン交換水で 2 回洗浄した。その後、メタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒の 5 . 0 質量 % 濃度の非イオン性界面活性剤 1 に再分散し 2 4 時間放置して、トナー粒子中へ非イオン性界 50

面活性剤 1 を浸透させた。これを、再び 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得たのち、45 で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。

このトナー粒子 100 質量部に対し、BET 比表面積の値が $130 \text{ (m}^2/\text{g)}$ の疎水性シリカ 1.8 質量部を攪拌混合してトナー 30 を得た。トナー 30 の製造条件については表 3 に示す。

【0079】

<トナー 31 の製造方法>

- | | | |
|--------------------|----------|----|
| ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 | 1000 質量部 | |
| ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 | 750 質量部 | 10 |
| ・離型剤微粒子分散液 | 140 質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液 | 80 質量部 | |
| ・帯電制御剤微粒子分散液 | 10 質量部 | |
| ・非イオン性界面活性剤 1 | 25 質量部 | |

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数 10)

- | | | |
|-------------|-------|--|
| ・アニオン性界面活性剤 | 5 質量部 | |
|-------------|-------|--|

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー 1 の製造方法で、洗浄回数が 3 回であったところを洗浄しなかったこと以外は、トナー 1 と同様にしてトナー 31 を得た。トナー 31 の製造条件については表 3 に示す。

【0080】

<トナー 32 の製造方法>

- | | | |
|--------------------|----------|--|
| ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 | 1000 質量部 | |
| ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 | 750 質量部 | |
| ・離型剤微粒子分散液 | 140 質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液 | 80 質量部 | |
| ・帯電制御剤微粒子分散液 | 10 質量部 | |
| ・非イオン性界面活性剤 1 | 30 質量部 | |

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数 10)

- | | | |
|-------------|-------|--|
| ・アニオン性界面活性剤 | 4 質量部 | |
|-------------|-------|--|

(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)

上記材料を用い、トナー 1 の製造方法で、洗浄回数が 3 回であったところを洗浄しなかったこと以外は、トナー 1 と同様にしてトナー 32 を得た。トナー 32 の製造条件については表 3 に示す。

【0081】

<トナー 33 の製造方法>

- | | | |
|--------------------|----------|----|
| ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 | 30 質量部 | |
| ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 | 1720 質量部 | 40 |
| ・離型剤微粒子分散液 | 140 質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液 | 80 質量部 | |
| ・帯電制御剤微粒子分散液 | 10 質量部 | |
| ・非イオン性界面活性剤 1 | 20 質量部 | |

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数 10)

上記材料を用いてトナー 1 と同様にしてトナー 33 を得た。トナー 33 の製造条件については表 3 に示す。

【0082】

<トナー 34 の製造方法>

- ・結晶性ポリエステル微粒子分散液 1 1 2 0 0 質量部
- ・非晶性ポリエステル微粒子分散液 5 5 0 質量部
- ・離型剤微粒子分散液 1 4 0 質量部
- ・着色剤微粒子分散液 8 0 質量部
- ・帯電制御剤微粒子分散液 1 0 質量部
- ・非イオン性界面活性剤 1 2 0 質量部

(ポリオキシエチレン(10)ラウリルエーテル(和光純薬製); オキシアルキレン平均付加モル数10)

上記材料を用いてトナー1と同様にしてトナー34を得た。トナー34の製造条件については表3に示す。

【0083】

【表3】

	結晶性ポリエステル		非イオン性界面活性剤種		イオン性界面活性剤種		製法
	添加量		種類※1	付加モル数	種類※2	イオン種	
トナー1	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー2	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー3	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー4	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー5	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー6	結晶性ポリエステル3	5質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー7	結晶性ポリエステル4	30質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー8	結晶性ポリエステル8	30質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー9	結晶性ポリエステル6	30質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー10	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー11	結晶性ポリエステル1	5質量部	PEO5/PP04セチルエーテル	9	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー12	結晶性ポリエステル1	5質量部	PEO5/PP04セチルエーテル	9	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー13	結晶性ポリエステル1	20質量部	PP012ブチルエーテル	12	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー14	結晶性ポリエステル5	20質量部	PEO4ラウリルエーテル	4	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー15	結晶性ポリエステル5	20質量部	PEO5ラウリルエーテル	5	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー16	結晶性ポリエステル5	20質量部	PEG/PPG-5/35	40	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー17	結晶性ポリエステル7	20質量部	PEG/PPG-12/35	47	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー18	結晶性ポリエステル7	20質量部	PEG/PPG-30/35	65	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー19	結晶性ポリエステル2	20質量部	ショ糖モノラウリン酸エステル	0	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー20	結晶性ポリエステル2	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	CTAB	カチオン	乳化凝集
トナー21	結晶性ポリエステル2	5質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	溶解懸濁
トナー22	結晶性ポリエステル1	5質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	懸濁重合
トナー23	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー24	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー25	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー26	結晶性ポリエステル1	2.5質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー27	結晶性ポリエステル1	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー28	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー29	結晶性ポリエステル6	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー30	結晶性ポリエステル3	20質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー31	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー32	結晶性ポリエステル1	50質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー33	結晶性ポリエステル1	1.5質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集
トナー34	結晶性ポリエステル1	60質量部	PEO10ラウリルエーテル	10	SDS	アニオン	乳化凝集

※1 PEO: ポリエチレンオキシド

PPO: ポリプロピレンオキシド

PEG: ポリエチレングリコール

PPG: ポリプロピレングリコール

※2 SDS: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

CTAB: セチルターシャールリブチルアンモニウムブロミド

【0084】

前記手法を用いて、トナー1乃至トナー26のイオン性界面活性剤の含有量A及び非イオン性界面活性剤の含有量Bを測定した。測定したトナー1乃至トナー26のイオン性界面活性剤の含有量A、非イオン性界面活性剤の含有量B、トナー粒径、平均円形度及び円

10

20

30

40

50

形度の標準偏差を表4に示す。

なお、上記トナー粒径は、重量平均粒径(D4)を意味し、その測定方法は下記の通りである。

<トナー粒径の測定方法>

トナーの粒径[重量平均粒径(D4)]は以下のようにして算出した。測定装置としては、100μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行なった。

10

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

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

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

20

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

具体的な測定法は以下の通りである。

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

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

30

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

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

40

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

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

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、前記専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

50

【 0 0 8 5 】

【 表 4 】

	イオン性界面活性剤 含有量A	非イオン性界面活性剤 含有量B	B/A	トナー 粒径	平均円形度	円形度 標準偏差 σ
トナー1	85ppm	465ppm	5.47	6.1 μ m	0.973	0.016
トナー2	10ppm	1790ppm	179.00	6.0 μ m	0.973	0.016
トナー3	920ppm	680ppm	0.74	5.8 μ m	0.970	0.020
トナー4	85ppm	110ppm	0.92	5.9 μ m	0.974	0.019
トナー5	145ppm	4820ppm	33.24	6.2 μ m	0.973	0.019
トナー6	280ppm	310ppm	1.11	5.6 μ m	0.978	0.017
トナー7	60ppm	1150ppm	19.17	5.8 μ m	0.971	0.018
トナー8	90ppm	1890ppm	21.00	6.1 μ m	0.970	0.019
トナー9	130ppm	2650ppm	20.38	6.3 μ m	0.972	0.020
トナー10	150ppm	140ppm	0.87	6.1 μ m	0.975	0.018
トナー11	55ppm	245ppm	4.45	6.4 μ m	0.980	0.013
トナー12	40ppm	325ppm	8.13	5.8 μ m	0.979	0.014
トナー13	50ppm	975ppm	19.50	5.7 μ m	0.973	0.015
トナー14	650ppm	705ppm	1.08	5.9 μ m	0.970	0.018
トナー15	705ppm	830ppm	1.18	6.1 μ m	0.969	0.019
トナー16	40ppm	790ppm	19.75	6.2 μ m	0.972	0.021
トナー17	45ppm	870ppm	19.33	5.9 μ m	0.970	0.018
トナー18	45ppm	340ppm	7.56	6.0 μ m	0.971	0.021
トナー19	115ppm	250ppm	2.17	5.8 μ m	0.969	0.020
トナー20	55ppm	760ppm	13.82	5.9 μ m	0.974	0.022
トナー21	210ppm	470ppm	2.24	5.9 μ m	0.968	0.024
トナー22	20ppm	390ppm	19.50	6.3 μ m	0.988	0.016
トナー23	930ppm	1320ppm	1.42	6.2 μ m	0.971	0.022
トナー24	250ppm	4780ppm	19.12	6.1 μ m	0.972	0.018
トナー25	980ppm	4600ppm	4.69	6.3 μ m	0.970	0.022
トナー26	90ppm	490ppm	5.44	5.8 μ m	0.982	0.016
トナー27	0ppm	1850ppm	-	5.6 μ m	0.973	0.014
トナー28	1020ppm	720ppm	0.71	5.8 μ m	0.969	0.020
トナー29	105ppm	85ppm	0.81	5.9 μ m	0.974	0.015
トナー30	120ppm	5205ppm	43.38	6.0 μ m	0.971	0.015
トナー31	1120ppm	4700ppm	4.20	6.3 μ m	0.972	0.022
トナー32	950ppm	5250ppm	5.53	6.2 μ m	0.971	0.023
トナー33	95ppm	430ppm	4.53	6.7 μ m	0.988	0.015
トナー34	85ppm	470ppm	5.53	6.0 μ m	0.970	0.022

【 0 0 8 6 】

上記トナー 1 乃至 2 6 について下記項目の評価を行った。

画像評価は、市販のカラーレーザープリンタ HP Color Laser Jet 3525dn (HP社製) を一部改造して評価を行った。改造はプロセススピードを 240 mm / sec に変更した。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に改造した。

市販のブラックカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、上記試験トナー (300 g) とトナー担持体をカートリッジに装着し評価を実施した。環境安定性と帯電安定性の評価については、高温高湿環境下 (HH: 30、80% RH) および低温低湿環境下 (LL: 15、10% RH) で評価を行った。

なお、画像評価項目及び手法は下記の通りであり、環境安定性と帯電安定性の評価については、横線で 1% の印字率となるようなオリジナル画像を、初期 (1 枚目)、1500

10

20

30

40

50

0枚および3000枚印字した後に行った。転写材は、LETTERサイズのXEROX 4024用紙(XEROX社製、75g/m²)を用いた。

(1) 低温定着性評価

評価には、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を用いた。常温常湿(NN: 23.5、60%RH)環境下にて評価を行った。未定着画像のトナーのり量が0.6mg/cm²となるように調整した後、温度80乃至150の範囲を温度5間隔で設定した定着温度で、前記紙中に5cm角のベタ画像を9点出力させた。その画像を4.9kPaの荷重をかけたシルボン紙で5回往復し、「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて測定された濃度の低下率が20%以上となる温度を最低定着温度として評価した。

10

(2) 環境安定性評価

高温高湿環境下(HH: 30、80%RH)および低温低湿環境下(LL: 15、10%RH)において、それぞれ、上記オリジナル画像を15000枚印字した後、20mm四方のベタ黒画像が紙面の4隅と中央に印字されたサンプル画像を出力して、その5点の平均濃度を測定した。そして、高温高湿環境下(HH: 30、80%RH)および低温低湿環境下(LL: 15、10%RH)における平均濃度の差を求めた。当該濃度差について、下記基準に基づき環境安定性を評価した。

尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、白地部分を0.00としたときの相対濃度として測定した。

- A: 非常に良好 0.05未満
- B: 良好 0.05以上、0.15未満
- C: 実用上問題なし 0.15以上、0.25未満
- D: 実用上問題あり 0.25以上

20

(3) 帯電安定性評価

初期および15,000枚、30,000枚印字した後に、転写紙の搬送方向に対して、10H・20H・30H・40H・50H・60H・70H・80H・90H・A0Hの各ハーフトーンの縦帯(幅20mm)画像が並べられたオリジナルチャートを出力して、以下の基準に基づき帯電安定性を評価した。

なお、10Hのハーフトーン画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hをベタ白とし、FFHをベタ黒とするときの画像である。

30

また、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、白地部分を0.00としたときの相対濃度として測定した。

- A: 耐久を通じて、隣り合うハーフトーンの縦帯画像の濃度変化が、0.05以上0.10未満で変化する、階調を非常に良く再現した画像が得られ、帯電安定性に優れている。
- B: 耐久を通じて、隣り合うハーフトーンの縦帯画像の濃度変化が、0.10以上0.15未満で変化するが、階調をよく再現した画像が得られ、帯電安定性が良好である。
- C: 耐久を通じて、隣り合うハーフトーンの縦帯画像の濃度変化が、0.15以上0.20未満で変化しているが、階調は再現できている画像が得られ、実用上帯電安定性に問題なし。

- D: 耐久を通じて、隣り合うハーフトーンの縦帯画像の濃度変化が、0.20以上で変化する、階調が再現できない画像が得られ、実用上帯電安定性に問題がある。

40

【0087】

〔実施例1〕

トナー1を用いて評価を行った。その結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表5に示す。

【0088】

〔実施例2乃至26〕

トナー2乃至26を用いて実施例1と同様にして評価を行った。いずれも実用上問題ない結果が得られた。トナー2乃至26の評価結果を表5に示す。

なお、実施例19を参考例19とする。

50

【 0 0 8 9 】

〔 比較例 1 乃至 8 〕

トナー 2 7 乃至 3 4 を用いて実施例 1 と同様にして評価を行った。トナー 2 7 は高温高湿環境下の初期画像において、帯電安定性が劣っており、階調が再現できなかった。トナー 2 8 は環境安定性が劣っており、高温高湿下での濃度が非常に低下していた。その為、高温高湿下では耐久を通じて十分な帯電量が得られず階調を再現できていなかった。トナー 2 9 は、低温低湿下での帯電安定性が劣っており、耐久中盤から階調を再現できていなかった。トナー 3 0 は環境安定性が劣っており、高温高湿下での濃度が非常に低下していた。トナー 3 1 及び 3 2 は高温高湿環境下での濃度が低く耐久を通して階調性が再現できていなかった。トナー 3 3 は 8 0 乃至 1 5 0 の温度領域で定着することができず、耐久評価を実施しなかった。トナー 3 4 は低温低湿下の耐久評価を初めてすぐに、階調性が低下していった。耐久中盤ですでに問題となるレベルで耐久を進めるとさらに悪化した。トナー 2 7 乃至 3 4 の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 0 】

【 表 5 】

		最低 定着温度	ベタ画像濃度		階調再現画像 最大濃度差							
			LL	HH	LL			HH				
					初期	15,000枚	30,000枚	初期	15,000枚	30,000枚		
実施例1	トナー1	100℃	1.55	1.54	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	A	A
実施例2	トナー2	100℃	1.53	1.40	0.07	0.09	0.06	0.16	0.13	0.14	B	C
実施例3	トナー3	90℃	1.56	1.41	0.12	0.14	0.13	0.19	0.13	0.13	C	C
実施例4	トナー4	100℃	1.39	1.53	0.18	0.07	0.09	0.09	0.08	0.09	B	C
実施例5	トナー5	100℃	1.51	1.30	0.12	0.13	0.11	0.14	0.12	0.13	C	B
実施例6	トナー6	120℃	1.51	1.37	0.08	0.07	0.06	0.13	0.15	0.19	B	C
実施例7	トナー7	105℃	1.47	1.38	0.07	0.08	0.09	0.12	0.18	0.14	B	C
実施例8	トナー8	95℃	1.50	1.41	0.09	0.07	0.08	0.09	0.17	0.15	B	C
実施例9	トナー9	95℃	1.51	1.36	0.07	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	C	A
実施例10	トナー10	100℃	1.41	1.53	0.08	0.11	0.18	0.09	0.08	0.07	B	C
実施例11	トナー11	110℃	1.44	1.50	0.09	0.10	0.13	0.08	0.07	0.09	B	B
実施例12	トナー12	110℃	1.51	1.41	0.07	0.12	0.13	0.07	0.10	0.09	B	B
実施例13	トナー13	100℃	1.51	1.38	0.08	0.09	0.12	0.14	0.12	0.11	B	B
実施例14	トナー14	95℃	1.51	1.31	0.06	0.07	0.12	0.11	0.11	0.08	C	B
実施例15	トナー15	95℃	1.53	1.30	0.08	0.07	0.14	0.11	0.10	0.09	C	B
実施例16	トナー16	95℃	1.47	1.39	0.10	0.11	0.13	0.14	0.09	0.07	B	B
実施例17	トナー17	100℃	1.44	1.32	0.09	0.08	0.14	0.13	0.12	0.11	B	B
実施例18	トナー18	100℃	1.41	1.45	0.12	0.13	0.13	0.14	0.11	0.13	A	B
実施例19	トナー19	105℃	1.35	1.43	0.07	0.10	0.19	0.12	0.10	0.11	B	C
実施例20	トナー20	105℃	1.42	1.38	0.09	0.11	0.19	0.11	0.15	0.13	A	C
実施例21	トナー21	110℃	1.39	1.41	0.08	0.07	0.09	0.12	0.12	0.14	A	B
実施例22	トナー22	110℃	1.40	1.50	0.13	0.11	0.19	0.09	0.07	0.08	B	C
実施例23	トナー23	95℃	1.41	1.20	0.17	0.15	0.14	0.19	0.15	0.18	C	C
実施例24	トナー24	105℃	1.31	1.05	0.15	0.15	0.12	0.18	0.19	0.19	C	C
実施例25	トナー25	90℃	1.29	1.09	0.19	0.17	0.11	0.18	0.19	0.19	C	C
実施例26	トナー26	140℃	1.38	1.41	0.15	0.11	0.12	0.10	0.08	0.08	B	A
比較例1	トナー27	100℃	1.41	1.30	0.06	0.07	0.07	0.23	0.11	0.12	B	D
比較例2	トナー28	90℃	1.45	1.15	0.11	0.09	0.11	0.24	0.22	0.21	D	D
比較例3	トナー29	100℃	1.31	1.45	0.06	0.22	0.29	0.08	0.07	0.06	B	D
比較例4	トナー30	110℃	1.40	1.11	0.05	0.07	0.09	0.13	0.11	0.13	D	B
比較例5	トナー31	95℃	1.32	1.09	0.20	0.21	0.18	0.51	0.31	0.40	C	D
比較例6	トナー32	95℃	1.28	0.99	0.18	0.17	0.12	0.21	0.20	0.19	D	D
比較例7	トナー33	NG										
比較例8	トナー34	90℃	1.62	1.36	0.01	0.21	0.35	0.15	0.13	0.14	D	D

フロントページの続き

- (72)発明者 照井 雄平
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 野中 克之
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 橋本 康弘
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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2009-300718(JP,A)
特開2007-086211(JP,A)

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