

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-3779

(P2017-3779A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	2H500
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 325	
	G03G 9/08 321	
	G03G 9/08 365	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2015-117774 (P2015-117774)
 (22) 出願日 平成27年6月10日 (2015.6.10)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 官島 謙史
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 平野 史朗
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 白井 亜弥
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

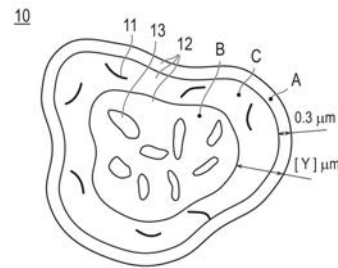
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】画質悪化や画像の折り曲げ強度の低下を抑制しつつ、低温定着できる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】少なくとも非晶性樹脂および結晶性樹脂を含有するトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、該結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子表面から中心方向に0.3 μm以内の位置(エリアA)に存在する該結晶性樹脂が20面積%以下、かつ該トナー粒子表面から中心方向に下記式を満たす(Y) μm以上の位置(エリアB)に存在する該結晶性樹脂が30面積%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーにより達成される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも非晶性樹脂および結晶性樹脂を含有するトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、

ルテニウム染色した該トナー粒子の断面において、該結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子表面から中心方向に $0.3 \mu\text{m}$ 以内の位置（エリア A）に存在する該結晶性樹脂が 20 面積% 以下、かつ該トナー粒子表面から中心方向に下記式を満たす（Y） μm 以上の位置（エリア B）に存在する該結晶性樹脂が 30 面積% 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【数 1】

$$\text{式: } (Y) = 0.15 \times (X) + 0.3 \mu\text{m}$$

ここで、式中の（X）は、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径（ μm ）を表す。

【請求項 2】

ルテニウム染色した前記トナー粒子の断面において、前記結晶性樹脂全体に対して前記エリア A に存在する前記結晶性樹脂が 10 面積% 以下、かつ前記エリア B に存在する前記結晶性樹脂が 20 面積% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

前記トナー粒子が、さらに離型剤を含むものであって、

ルテニウム染色した該トナー粒子の断面において、該離型剤全体に対して前記エリア A に存在する離型剤が 10 面積% 以下、かつ前記エリア B に存在する該離型剤が 64 面積% 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記結晶性樹脂が、ポリエステル重合セグメントとビニル系重合セグメントとが化学結合して形成された樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記トナー粒子の体積基準のメジアン粒径が、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式の画像形成装置において、プリントスピードの高速化、環境負荷低減等を目的とした一層の省エネルギー化を図るために、低いエネルギーで定着できる低温定着性の静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）が求められている。この要求を満たすために、溶融特性に優れた結晶性樹脂を含有するトナーの開発が進められている。結晶性樹脂をトナー中に導入することで、トナーの熱溶融を低温化することができ、結果として、低温定着性が向上し、結晶性材料の導入量を増やすことにより、より定着温度を低温化することができる。さらに結晶性樹脂として結晶性ポリエステルを用い、該結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面から $1 \mu\text{m}$ 以内に 90% 以上が存在（トナー粒子表面に偏在）しているトナーが提案されており、この場合には、ある程度の少ない量（トナー 100 質量部に対して 1～30 質量部）の結晶性ポリエステルにて、低温定着性を達成することができる（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011-197274 号公報

10

20

30

40

50

【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、低温定着性を高めるために、結晶性材料の導入量を増やしたトナーや、トナー粒子表面に結晶性材料を偏在させた特許文献1に記載のトナーでは、トナーの粉体流動性が十分ではなく、画像不良が発生しやすいという課題が発生する。即ち、結晶性材料の導入量を増やしたトナーや特許文献1に記載のトナーでは、トナー粒子表面においては、結晶性樹脂とトナーバインダー樹脂（ここでは、結晶性樹脂以外の非晶性樹脂等）との相溶による可塑化が発生し、トナー粒子の粉体としての流動性が低下する。流動性が低下すると機内でのトナーとキャリアの混合性が下がる。混合性が低下することで、トナー同士やトナーとキャリア間の摩擦帯電性が低下し帯電不良が発生することで、画像濃度の低下（紙上の文字等の画像の濃さが薄くなる）や飛散などの画質悪化が発生する。また、トナー粒子中心周辺に存在する結晶性樹脂は、定着器（定着機）の熱による溶融およびトナーバインダー樹脂（結晶性樹脂以外の非晶性樹脂等）との相溶がしづらいため、定着画像を形成するトナー層中に粒界を持ったドメインとして残りやすく、トナー粒子の中心近傍に存在していた結晶性樹脂付近は韌性が低くなり、定着後の画像の折り曲げ強度が悪化するという課題が発生する。

10

【0005】

そこで本発明では、画質悪化や画像の折り曲げ強度の低下を抑制しつつ、低温定着できる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題解決のために鋭意研究し、その結果、トナー粒子中の結晶性樹脂の量と存在位置を規定することにより、上記課題が解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0007】

1. 少なくとも非晶性樹脂および結晶性樹脂を含有するトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、

ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、該結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子表面から中心方向に $0.3\mu\text{m}$ 以内の位置（エリアA）に存在する該結晶性樹脂が20面積%以下、かつ該トナー粒子表面から中心方向に下記式を満たす（Y） μm 以上の位置（エリアB）に存在する該結晶性樹脂が30面積%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

30

【0008】

【数1】

$$\text{式: } (Y) = 0.15 \times (X) + 0.3 \mu\text{m}$$

【0009】

ここで、式中の（X）は、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径（ μm ）を表す。

【0010】

2. ルテニウム染色した前記トナー粒子断面において、前記結晶性樹脂全体に対して前記エリアAに存在する前記結晶性樹脂が10面積%以下、かつ前記エリアBに存在する前記結晶性樹脂が20面積%以下であることを特徴とする上記1項に記載の静電荷像現像用トナー。

40

【0011】

3. 前記静電荷像現像用トナーのトナー粒子が、さらに離型剤を含むものであって、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、該離型剤全体に対して前記エリアAに存在する離型剤が10面積%以下、かつ前記エリアBに存在する該離型剤が64面積%以上であることを特徴とする1項または2項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0012】

4. 前記結晶性樹脂が、結晶性樹脂ユニットと、結晶性樹脂以外の非晶性樹脂ユニット

50

とが化学的に結合した樹脂であることを特徴とする上記 1 項～ 3 項のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【 0 0 1 3 】

5 . 前記トナー粒子の体積基準のメジアン粒径が、 $3 . 0 \mu\text{m}$ 以上 $8 . 0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記 1 項～ 4 項のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、トナー粒子中の結晶性樹脂の量と存在位置を規定することで、トナーの低温定着性と粉体の流動性の両立を図ることができ、ひいては画質悪化や画像の折り曲げ強度の低下を抑制しつつ、低温定着できる静電荷像現像用トナーを提供できる。即ち、トナー粒子表面、詳しくはトナー粒子表面から $0 . 3 \mu\text{m}$ 以内の位置（エリア A）には、結晶性樹脂を一定量（20面積%）以下しか存在させないことにより、画像不良が発生しない十分なトナーの粉体流動性を確保することができる。また、低温定着に効果が小さいトナー粒子中心付近、詳しくはトナー粒子表面から $(Y) \mu\text{m}$ 以上の位置（エリア B）には、結晶性樹脂を一定量（30面積%）以下しか存在させないことにより、定着後の画像の折り曲げ強度の低下を抑制できる。トナー粒子表面（エリア A）と中心付近（エリア B）の間に結晶性樹脂を一定量（50面積%）以上偏在させることにより低温定着を達成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】本発明の静電荷像現像用トナーのトナー粒子中の結晶性樹脂の量と存在位置を規定したトナー粒子の断面構造を説明するための模式図である。

【 図 2 】従来（特許文献 1 に記載）の静電荷像現像用トナーのトナー粒子表面（詳しくは、トナー粒子表面から $1 \mu\text{m}$ 以内）に結晶性樹脂を偏在（90%以上存在）させたトナー粒子の断面構造を説明するための模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

< トナー >

本発明の一形態に係る静電荷像現像用トナーは、少なくとも非晶性樹脂および結晶性樹脂を含有するトナー粒子を含むものである。さらに、ルテニウム染色した該トナー粒子の断面において、該結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子の表面から中心方向に $0 . 3 \mu\text{m}$ 以内の位置（エリア A）に存在する該結晶性樹脂が20面積%以下、かつ該トナー粒子の表面から中心方向に下記式を満たす $(Y) \mu\text{m}$ 以上の位置（エリア B）に存在する該結晶性樹脂が30面積%以下であることを特徴とするものである。ここで、式： $(Y) = 0 . 15 \times (X) + 0 . 3$ （式中の (X) は、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径 (μm) を表す。）。かかる構成を有することで、上記した発明の効果を有効に発現し得るものである。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明に係る静電荷像現像用トナーの構成要素について、詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

（トナー粒子）

本発明に係る静電荷像現像用トナーのトナー粒子は、結着樹脂（バインダー樹脂）として非晶性樹脂および結晶性樹脂を含有するものである。また、トナー粒子は、必要に応じて、離型剤、着色剤、磁性粉、荷電制御剤などの他のトナー粒子の構成成分を含有してもよい。また、本発明のトナー粒子は、水系媒体中で作製される湿式の製造方法（例えば、乳化凝集法など）により得られるものであることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

結着樹脂（非晶性樹脂および結晶性樹脂）

本発明に係るトナー粒子は、結着樹脂（バインダー樹脂）として、非晶性樹脂および結晶性樹脂を含む。

【0021】

(1) 非晶性樹脂

非晶性樹脂について特に制限はなく、本技術分野における従来公知の非晶性樹脂が用いられうるが、なかでも非晶性樹脂は非晶性のビニル系樹脂を含むことが好ましい。非晶性樹脂がビニル系樹脂を含むことで、低コストかつ低温定着が可能という利点がある。ここで、「ビニル系樹脂」とは、少なくともビニル系単量体を用いた重合により得られる樹脂である。非晶性のビニル系樹脂として、具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合体樹脂などが挙げられる。なかでも、非晶性のビニル系樹脂としては、スチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体を用いて形成されるスチレンアクリル共重合体樹脂が好ましい。

10

【0022】

非晶性のビニル系樹脂を形成するビニル系単量体としては、下記のものから選択される1種または2種以上が用いられうる。

【0023】

(a) スチレン系単量体

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、*i*-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。

20

【0024】

(b) (メタ)アクリル酸エステル系単量体

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの誘導体などが挙げられる。

30

【0025】

(c) ビニルエステル類

ビニルエステル類（の単量体）としては、例えば、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどが挙げられる。

【0026】

(d) ビニルエーテル類

ビニルエーテル類（の単量体）としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどが挙げられる。

【0027】

(e) ビニルケトン類

ビニルケトン類（の単量体）としては、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどが挙げられる。

40

【0028】

(f) N-ビニル化合物類

N-ビニル化合物類（の単量体）としては、例えば、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0029】

(g) その他

その他の単量体としては、例えば、ビニルナフタレン、ビニルピリジンなどのビニル化

50

合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体などが挙げられる。

【0030】

また、ビニル系単量体としては、例えばカルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などのイオン性解離基を有する単量体を用いることが好ましい。具体的には、以下のものがある。

【0031】

カルボキシ基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなどが挙げられる。また、スルホン酸基を有する単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。さらに、リン酸基を有する単量体としてはアシドホスホオキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

10

【0032】

さらに、ビニル系単量体として、多官能性ビニル類を使用し、非晶性のビニル系樹脂を、架橋構造を有するものとすることもできる。多官能性ビニル類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

20

【0033】

以上、非晶性樹脂の好ましい形態として、ビニル系樹脂について詳細に説明したが、非晶性樹脂として、スチレンアクリル変性ポリエステル樹脂等といった、非晶性ポリエステル樹脂などが用いられてもよい。

【0034】

非晶性樹脂のガラス転移点 (T_g) は、25 ~ 60 であることが好ましく、より好ましくは35 ~ 55 である。非晶性樹脂のガラス転移点が上記の範囲にあることにより、十分な低温定着性および耐熱保管性（更には粉体の流動性）が両立して得られる。なお、非晶性樹脂のガラス転移点 (T_g) は、「ダイヤモンドDSC」（パーキンエルマー社製）を用いて測定される値である。測定手順としては、測定試料（非晶性樹脂）3.0 mg をアルミニウム製パンに封入し、ホルダーにセットする。リファレンスは空のアルミニウム製パンを使用した。測定条件としては、測定温度0 ~ 200、昇温速度10 / 分、降温速度10 / 分で、Heat-cool-Heatの温度制御で行い、その2nd-Heatにおけるデータをもとに解析を行い、第1の吸熱ピークの立ち上がり前のベースラインの延長線と、第1のピークの立ち上がり部分からピーク頂点までの間で最大傾斜を示す接線を引き、その交点をガラス転移点とする。

30

【0035】

また、非晶性樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される分子量は、重量平均分子量（ M_w ）で10,000 ~ 100,000であることが好ましい。本発明において、非晶性樹脂GPCによる分子量は、以下のようにして測定される値である。すなわち、装置「HLC-8120GPC」（東ソー株式会社製）およびカラム「TSKguardcolumn+TSKgelSuperHZ-M3連」（東ソー株式会社製）を用い、カラム温度を40 に保持しながら、キャリア溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を流速0.2 mL/minで流し、測定試料（非晶性樹脂）を室温において超音波分散機を用いて5分間処理を行う溶解条件で濃度1 mg/mLになるようにテトラヒドロフランに溶解させ、次いで、ポアサイズ0.2 μ mのメンブランフィルターで処理して試料溶液を得、この試料溶液10 μ Lを上記のキャリア溶媒と共に装置内に注入し、屈折率検出器（RI検出器）を用いて検出し、測定試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出される。検量線測

40

50

定用のポリスチレンとしては10点用いる。

【0036】

(2) 結晶性樹脂

結晶性樹脂についても特に制限はなく、本技術分野における従来公知の結晶性樹脂が用いられうるが、なかでも結晶性樹脂は結晶性ポリエステル樹脂を含むことが好ましい。ここで、「結晶性樹脂」とは、(2価以上のカルボン酸(多価カルボン酸)と、2価以上のアルコール(多価アルコール)との重縮合反応によって得られる公知のポリエステル樹脂のうち、)示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱変化ではなく、明確な吸熱ピークを有する樹脂をいう。明確な吸熱ピークとは、具体的には、示差走査熱量測定(DSC)において、昇温速度10 /minで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15

10

【0037】

多価カルボン酸とは、1分子中にカルボキシ基を2個以上含有する化合物である。具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、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、テトラデカンジカルボン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸；およびこれらカルボン酸化合物の無水物、あるいは炭素数1~3のアルキルエステルなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上

20

【0038】

多価アルコールとは、1分子中に水酸基を2個以上含有する化合物である。具体的には、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールなどの脂肪族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどの3価以上の多価アルコールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0039】

結晶性ポリエステル樹脂の融点(Tm)は、50~95 であることが好ましく、より好ましくは55~85 である。結晶性ポリエステル樹脂の融点が上記の範囲にあることにより、十分な低温定着性および優れた耐ホットオフセット性(更には粉体の流動性)が得られる。なお、結晶性ポリエステル樹脂の融点は、樹脂組成によって制御することができる。

【0040】

本発明において、結晶性ポリエステル樹脂の融点は、以下のようにして測定される値である。すなわち、示差走査熱量計「ダイヤモンドDSC」(パーキンエルマー社製)を用い、昇降速度10 /minで0 から200 まで昇温する第1昇温過程、冷却速度10 /minで200 から0 まで冷却する冷却過程、および昇降速度10 /minで0 から200 まで昇温する第2昇温過程をこの順に経る測定条件(昇温・冷却条件)によって測定されるものであり、この測定によって得られるDSC曲線に基づいて、第1昇温過程における結晶性ポリエステル樹脂に由来の吸熱ピークトップ温度を、融点(Tm)とするものである。測定手順としては、測定試料(結晶性ポリエステル樹脂)3.0mgをアルミニウム製パンに封入し、ダイヤモンドDSCサンプルホルダーにセットする。リファレンスは空のアルミニウム製パンを使用する。

40

【0041】

また、結晶性ポリエステル樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量は、重量平均分子量(Mw)で5,000~50,000、

50

数平均分子量 (Mn) で 1,500 ~ 25,000 であることが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂の GPC によって測定される分子量は、測定試料として結晶性ポリエステル樹脂を用いたことの他は上記と同様にして測定されるものである。

【0042】

結晶性樹脂の含有量は、トナー粒子全体に対し、3 ~ 30 質量%の範囲が好ましい。結晶性樹脂の含有量がトナー粒子全体に対し、3 ~ 30 質量%の範囲内であれば、トナー加熱時に適当な弾性低下を起こすことができ、良好な低温定着性が得られる。詳しくは、結晶性樹脂の含有量がトナー粒子全体に対し3質量%以上であれば、トナー加熱時にメイン樹脂 (結晶性樹脂以外の熱着樹脂; 非晶性樹脂) と結晶性樹脂とが相溶しやすいため、弾性低下を起こすことができ、低温定着性がよくなる。一方、30質量%以下であれば、トナー加熱時の弾性低下が大きくなりすぎることなく、定着器にトナーや紙が巻き付く、いわゆる高温オフセットが発生するのを効果的に防止することができる点で優れている。以上の点から、結晶性樹脂の含有量は、トナー粒子全体に対し、6 ~ 20 質量%の範囲がより好ましい。

10

【0043】

非晶性樹脂と結晶性樹脂との質量比 (非晶性樹脂 / 結晶性樹脂) は 97 / 3 ~ 70 / 30 であることが好ましく、より好ましくは 95 / 5 ~ 75 / 25 である。質量比 (非晶性樹脂 / 結晶性樹脂) が上記範囲にあることにより、形成されるべきトナー粒子の表面に結晶性樹脂が露出せず、または、露出してもその量が極めて少なく、かつ、低温定着性を図ることができるだけの量の結晶性樹脂をトナー粒子に導入することができる。

20

【0044】

結晶性樹脂は、ポリエステル重合セグメントと他の重合セグメント、特にビニル系重合セグメントとが化学結合して形成された結晶性樹脂 (以下、かような複数のセグメントを有する結晶性樹脂を単に「ハイブリッド結晶性樹脂」とも称し、当該複数のセグメントを有さない結晶性樹脂を単に「ノンハイブリッド結晶性樹脂」とも称する。) を含むことが好ましい。特にハイブリッド結晶性樹脂と非晶性樹脂に同じモノマーを使っていることで両者の親和性 (相溶性) が上がり、画像折り曲げ強度が向上する点で優れている。

【0045】

結晶性樹脂は上記ハイブリッド結晶性樹脂のように複合化されていることが好ましく、複合化率 (結晶性樹脂に占める複合化された樹脂 (ハイブリッド結晶性樹脂) の割合) は結着樹脂 (= 非晶性樹脂 + 結晶性樹脂) 全体に対して、5 ~ 30 質量%の範囲が好ましい。上記複合化率が、5 ~ 30 質量%の範囲では、定着後の画像において、メイン樹脂 (結晶性樹脂以外の熱着樹脂; 非晶性樹脂) と結晶性樹脂との間で適当な相溶性が得られる。詳しくは、上記複合化率が5質量%以上であれば、定着後の画像において、メイン樹脂 (結晶性樹脂以外の熱着樹脂; 非晶性樹脂) と結晶性樹脂との適度な相溶性が得られるため、メイン樹脂 (結晶性樹脂以外の熱着樹脂; 非晶性樹脂) と結晶性樹脂において相分離し難く、画像の折り曲げ強度が低下するのを効果的に防止することができる。また、上記複合化率が30質量%以下であれば、相溶性が高くなりすぎることなく、メイン樹脂 (結晶性樹脂以外の熱着樹脂; 非晶性樹脂) のガラス転移点が低くなるのを防止し、画像同士の融着による張り付き (いわゆるタッキング) が発生するのを効果的に防止することができる点で優れている。

30

40

【0046】

結晶性樹脂が、上記ハイブリッド結晶性樹脂を含む場合、ポリエステル重合セグメントと他の重合セグメント (好ましくはビニル系重合セグメント) とは、両反応性単量体を介して結合された結晶性樹脂であることが好ましい。なお、上記ポリエステル重合セグメントは結晶性ポリエステル樹脂から構成される。結晶性樹脂がハイブリッド樹脂を含むことで、層状のラメラ結晶構造の分子鎖折り畳みによる厚さをある程度長くすることができる。すなわち結晶性を高くすることができる。これにより、上述した層状のラメラ状結晶構造のアスペクト比およびラメラ状結晶構造の厚さを所定の範囲に制御しやすくなる。これは、ハイブリッド結晶性樹脂に導入されるビニル系重合セグメントは非晶性樹脂との親和

50

性が高いことに起因して、ハイブリッド結晶性樹脂が非晶性樹脂となじみやすく（固定化されやすく）なり、その結果、結晶性樹脂の分子鎖が配列しやすくなることによるものと考えられる。ここで、「層状のラメラ結晶構造」とは、結晶性樹脂の分子鎖の折り畳みによる結晶化で生じた層状構造を意味する。

【0047】

(a) ビニル系重合セグメント

ハイブリッド結晶性樹脂を構成するビニル系重合セグメントは、ビニル系単量体を重合して得られた樹脂から構成される。ここで、ビニル系単量体としては、ビニル系樹脂を構成する単量体として上述したものが同様に用いられうるため、ここでは詳細な説明を省略する。なお、ハイブリッド結晶性樹脂中におけるビニル系重合セグメントの含有量は、5 ~ 30 質量%の範囲内であることが好ましく、5 ~ 20 質量%の範囲内であることがより好ましく、5 ~ 10 質量%の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であると、ビニル系非晶性樹脂との親和性（相溶性）および結晶としての安定性がいう利点がある。

10

【0048】

(b) ポリエステル重合セグメント

ハイブリッド樹脂を構成するポリエステル重合セグメントは、多価カルボン酸と多価アルコールとを触媒の存在下で、重縮合反応を行うことにより製造された結晶性ポリエステル樹脂から構成される。ここで、多価カルボン酸および多価アルコールの具体的な種類については、上述した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

20

【0049】

(c) 両反応性単量体

両反応性単量体とは、ポリエステル重合セグメントとビニル系重合セグメントとを結合する単量体で、分子内に、ポリエステル重合セグメントを形成するヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基および第2級アミノ基から選択される基と、ビニル系重合セグメントを形成するエチレン性不飽和基との双方を有する単量体である。両反応性単量体は、好ましくはヒドロキシ基またはカルボキシ基とエチレン性不飽和基とを有する単量体であることが好ましい。さらに好ましくは、カルボキシ基とエチレン性不飽和基とを有する単量体であることが好ましい。すなわち、ビニル系カルボン酸であることが好ましい。

30

【0050】

両反応性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、さらにこれらのヒドロキシアルキル（炭素原子数1~3個）のエステルであってもよいが、反応性の観点からアクリル酸、メタクリル酸またはフマル酸が好ましい。この両反応性単量体を介してポリエステル重合セグメントとビニル系重合セグメントとが結合される。

【0051】

両反応性単量体の使用量は、トナーの低温定着性、粉体の流動性、更には耐高温オフセット性や耐久性を向上させる観点から、ビニル系重合セグメントを構成するビニル系単量体（両反応性単量体を含む）の総量100質量部に対して1~10質量部が好ましく、4~8質量部がより好ましい。

40

【0052】

(d) ハイブリッド結晶性樹脂の製造方法

ハイブリッド結晶性樹脂を製造する方法としては、既存の一般的なスキームを使用することができる。代表的な方法としては、次の三つが挙げられる。

【0053】

(i) ポリエステル重合セグメントを予め重合しておき、当該ポリエステル重合セグメントに両反応性単量体を反応させ、さらに、ビニル系重合セグメントを形成するための芳香族系ビニル単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体を反応させることにより、ハイブリッド結晶性樹脂を形成する方法である。

【0054】

50

(i i) ビニル系重合セグメントを予め重合しておき、当該ビニル系重合セグメントに両反応性単量体を反応させ、さらに、ポリエステル重合セグメントを形成するための多価カルボン酸および多価アルコールを反応させることにより、ポリエステル重合セグメントを形成する方法である。

【 0 0 5 5 】

(i i i) ポリエステル重合セグメントおよびビニル系重合セグメントをそれぞれ予め重合しておき、これらに両反応性単量体を反応させることにより、両者を結合させる方法である。

【 0 0 5 6 】

本発明においては、上記製造方法のうち、いずれも用いることができるが、好ましくは、上記 (i i) 項の方法が好ましい。具体的には、ポリエステル重合セグメントを形成する多価カルボン酸および多価アルコール、並びにビニル系重合セグメントを形成するビニル系単量体および両反応性単量体を混合し、重合開始剤を加えてビニル系単量体と両反応性単量体を付加重合させてビニル系重合セグメントを形成した後、エステル化触媒を加えて、重縮合反応を行うことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

ここで、ポリエステル重合セグメントを合成するための触媒としては、従来公知の種々の触媒を使用することができる。また、エステル化触媒としては、酸化ジブチルスズ、2 - エチルヘキサン酸スズ (I I) 等のスズ化合物、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、テトラブトキシチタン等のチタン化合物等が挙げられ、エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

(e) ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂の形態

本発明に係るトナーにおいては、トナー粒子の断面に、結晶性樹脂、特にハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂から構成されるラメラ状結晶構造を有しているのが好ましい。ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂は、主鎖となるスチレンアクリル樹脂ユニット (ビニル系重合セグメント) に、結晶性ポリエステル樹脂ユニット (ポリエステル重合セグメント) が、側鎖として化学的に結合した構造を有している。その結果、ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂は櫛形状の分子構造を有している。このような櫛形状の分子構造は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットが、例えばポリエステル樹脂とは異なる樹脂中で、折りたたまれて結晶化することによりラメラ状結晶構造を構成することとなる。

【 0 0 5 9 】

また、本発明に係るトナーでは、トナー粒子の断面において、結晶性樹脂、特にハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂から構成される層状のラメラ結晶構造を有している場合には、該ラメラ結晶構造の長径と短径とのアスペクト比 (長径 / 短径) の平均値が 1 . 0 ~ 3 . 0 であり、かつ、該ラメラ結晶構造の厚さの平均値が 4 5 ~ 3 0 0 n m であるのが好ましい。ここで、アスペクト比を算出するための「長径」は、ラメラ結晶構造の長さおよび厚さのうち値が大きい方を指し、「短径」は値が小さい方を指す (長径 = 短径のとき、アスペクト比は 1 である) 。なお、ラメラ結晶構造の長さおよび厚さ (並びにこれらそれぞれの平均値) の測定方法や、アスペクト比 (およびその平均値) の算出方法は、以下の通りである。

【 0 0 6 0 】

まず、下記の装置および条件で、トナー粒子の断面を観察する。

【 0 0 6 1 】

- ・装置：透過型電子顕微鏡「 J E M - 2 0 0 0 F X 」 (日本電子株式会社製)
- ・試料：四酸化ルテニウム ($R u O_4$) によって染色したトナー粒子の切片 (切片の厚さ： 6 0 ~ 1 0 0 n m)
- ・加速電圧： 8 0 k V
- ・倍率： 2 0 , 0 0 0 倍、明視野像。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

なお、観察は染色後24時間以内に行い、この際、層状のラメラ結晶構造の測定は、ドメイン20点について行う。

【0063】

ここで、上述した透過型電子顕微鏡を用いた断面観察の際に視野を撮影し、写真画像をスキャナーにより取り込み、画像処理解析装置LUZEX AP（株式会社ニレコ製）を用いて、トナーの断面に分散している層状のラメラ結晶構造の長さおよび厚さを観察した20点のドメインについて測定し、それぞれの平均値を得る。また、各ドメインについて測定した長さおよび厚さのうち、大きい方の値を長径とし、小さい方の値を短径としたときの長径/短径の値をアスペクト比として算出し（長径=短径のとき、アスペクト比は1とする）、観察した20点のドメインの平均値を得る。また、20の視野における層状のラメラ結晶構造の個数を測定し、そのうち厚さ45~300nmのもの個数割合[%]を算出する。なお、上記の観察において、長径または短径が40nm未満である層状のラメラ結晶構造については、観察対象外とする。本発明においては、上記の方法でトナー粒子100個の断面を観察した際、その断面において、層状のラメラ結晶構造のアスペクト比（長径/短径）と厚さは上記範囲を満足するトナー粒子が全体の60%（60個）以上存在しているのが好ましく、80%（80個）以上存在していることがより好ましい。層状のラメラ結晶構造のアスペクト比（長径/短径）と厚さが上記範囲を満足するトナー母体粒子が全体の60%以上であれば、低温定着性、粉体の流動性、更には定着分離性、耐熱保存性などといった各種性能の向上が達成される。

10

【0064】

上記の規定を満足する限り、トナー母体粒子の断面における層状のラメラ結晶構造のその他の構成について特に制限はないが、層状のラメラ結晶構造のアスペクト比の値は、好ましくは1~15であり、より好ましくは1~5である。また、層状のラメラ結晶構造の長さの平均値は、好ましくは45~900nmであり、より好ましくは200~700nmである。さらに層状のラメラ結晶構造の厚さの平均値は、45~300nmであることが好ましく、300~500nmであることがより好ましい。また、層状のラメラ結晶構造のうち、厚さが45~300nmであるものの個数割合は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。層状のラメラ結晶構造の各種構成が上記範囲を満たすことで、低温定着性、粉体の流動性、更には定着分離性、耐熱保存性などといった各種性能が特に顕著に発現しうる。

20

30

【0065】

離型剤（オフセット防止剤ないしワックス）

本発明に係るトナーにおいて、トナー粒子が離型剤を含有するものとして構成される場合においては、離型剤はマトリクス相（図1の符号12の非晶性樹脂）およびドメイン相（図1の符号13の結晶性樹脂）のいずれに含有されていてもよいが、定着時の離型剤の表面染み出しの観点から特にマトリクス相に含有されている方が好ましい。

【0066】

離型剤（ワックス）としては、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、または酸化型のポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系ワックス、およびベヘン酸ベヘネートなどのエステル系ワックスを好適に用いることができる。

40

【0067】

具体的には、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィンワックス；マイクロクリスタリンワックスなどの分枝鎖状炭化水素ワックス；パラフィンワックス、サゾールワックスなどの長鎖炭化水素系ワックス；ジステアリルケトンなどのジアルキルケトン系ワックス；カルナバワックス、モンタンワックス、ベヘン酸ベヘネート、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレート、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなどのエステル系ワックス；エチレンジアミンベヘニルアミド、トリメリット酸トリステアリルアミドなどのアミド系ワックスなどが挙げられる。これらのうちで

50

も、低温定着時の離型性の観点から、融点の低いもの、具体的には、融点が40～90のものを用いることが好ましい。

【0068】

離型剤の含有割合は、トナー粒子中に1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは5～20質量%である。

【0069】

着色剤

本発明に係るトナーにおいて、トナー粒子が着色剤を含有するものとして構成される場合においては、着色剤はマトリクス相（図1の符号12の非晶性樹脂）およびドメイン相（図1の符号13の結晶性樹脂）のいずれに含有されていてもよいが、着色剤の分散性の観点から特にマトリクス相に含有されている方が好ましい。

10

【0070】

カーボンブラック（ブラックトナーの着色剤）としては、例えばチャンネルブラック、ファネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどが挙げられ、黑色酸化鉄としては、例えばマグネタイト、ヘマタイト、三酸化チタン鉄などが挙げられる。

【0071】

染料（着色剤）としては、例えばC.I.ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C.I.ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C.I.ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95などが挙げられる。

20

【0072】

顔料（着色剤）としては、例えばC.I.ピグメントレッド5、同48：1、同48：3、同53：1、同57：1、同81：4、同122、同139、同144、同149、同150、同166、同177、同178、同222、同238、同269、C.I.ピグメントオレンジ31、同43、C.I.ピグメントイエロー14、同17、同74、同93、同94、同138、同155、同156、同158、同180、同185、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントブルー15：3、同60などが挙げられる。

30

【0073】

各色のトナーを得るための着色剤は、各色について、1種単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。着色剤の含有割合は、トナー粒子中に1～10質量%とされることが好ましく、より好ましくは2～8質量%である。

【0074】

荷電制御剤

本発明に係るトナーにおいて、トナー粒子が荷電制御剤を含有するものとして構成される場合においては、荷電制御剤はマトリクス相（図1の符号12の非晶性樹脂）およびドメイン相（図1の符号13の結晶性樹脂）のいずれに含有されていてもよいが、帯電制御剤の分散性の観点から特にマトリクス相に含有されている方が好ましい。

40

【0075】

荷電制御剤の含有割合は、最終的に得られる結着樹脂（非晶性樹脂及び結晶性樹脂を含む）100質量部に対して通常0.1～10質量部とされ、好ましくは0.5～5質量部とされる。

【0076】

本発明の静電荷像現像用トナーでは、上記したように少なくとも非晶性樹脂および結晶性樹脂（を含む結着樹脂）、更に必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御剤などの添加剤を含有するトナー粒子を含むものである。

【0077】

図1は、本発明の静電荷像現像用トナーのトナー粒子中の結晶性樹脂の量と存在位置を

50

規定したトナー粒子の断面構造を説明するための模式図である。図2は、従来の静電荷像現像用トナーのトナー粒子の表面（詳しくは、トナー粒子の表面から1 μ m以内）に結晶性樹脂を偏在（90%以上存在）させたトナー粒子の断面構造を説明するための模式図である。

【0078】

（エリアAに存在する結晶性樹脂の面積比率）

図1に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂12および結晶性樹脂11を含有するトナー粒子10では、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子表面から中心方向に0.3 μ m以内の位置（エリアA）（符号A）に存在する結晶性樹脂11が、20面積%以下であることを特徴とするものである。エリアAに存在する結晶性樹脂11が、20面積%以下であれば、画像不良が発生しない十分なトナー粒子の粉体としての流動性を確保することができる。詳しくは、結晶性樹脂11がトナー粒子表面近傍（エリアA）（符号A）に上記面積比率より多く存在すると、非晶性樹脂12の相溶による可塑化やトナー粒子10表面の形状異形化により粉体流動性が悪化するため、トナー粒子10表面から0.3 μ m以内の位置（エリアA）（符号A）に上記面積比率より多く存在させないようにすることで、トナー粒子10の粉体としての流動性の低下を抑制できるものである。一方、図2に示す従来の静電荷像現像用トナーに含まれるトナー粒子20のように、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、トナー粒子表面から1 μ m以内のエリアDに結晶性樹脂21を90%以上存在（偏在）させた場合（即ち、エリアAに存在する該結晶性樹脂が20面積%を超える場合）には、トナー粒子20表面において、結晶性樹脂（結晶性ポリエステル樹脂）21とトナーバインダー樹脂（結着樹脂、主に非晶性樹脂22）との相溶による可塑化が発生し、トナー粒子20の粉体としての流動性が低下する。流動性が低下すると機内でのトナーとキャリアの混合性が下がる。混合性が低下することで、トナー同士やトナーとキャリア間の摩擦帯電性が低下し帯電不良が発生することで、画像濃度の低下（紙上の文字等の画像の濃さが薄くなる）や飛散などの画質悪化が発生するため好ましくない。以上の点から、トナーの粉体流動性をより一層高め、より良好な画質（カブリや画像荒れが発生しない画質）を提供するには、エリアA（符号A）に存在する結晶性樹脂11は、10面積%以下がより好ましい。図2のトナー粒子20の断面において、トナー粒子表面から1 μ m以内のエリアD以外の領域は、エリアE（符号E）としている。

【0079】

（エリアBに存在する結晶性樹脂の面積比率）

図1に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂12および結晶性樹脂11を含有するトナー粒子10では、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、結晶性樹脂全体に対して該トナー粒子表面から中心方向に下記式を満たす（Y） μ m以上の位置（エリアB）（符号B）に存在する該結晶性樹脂11が、30面積%以下であることを特徴とするものである。エリアB（符号B）に存在する結晶性樹脂11が、30面積%以下であれば、低温定着に効果が小さいトナー粒子中心付近（エリアB）（符号B）に存在する結晶性樹脂11を一定量以下に減らすことができ、定着後の画像の折り曲げ強度の低下を抑制できる。詳しくは、トナー粒子10の中心周辺（エリアB）（符号B）に存在する結晶性樹脂11は、定着器の熱による溶融およびトナーバインダー樹脂（結晶性樹脂11以外の結着樹脂、主に非晶性樹脂12）との相溶がしづらいため、定着画像を形成するトナー層中に粒界を持ったドメインとして残りやすく、かつ結晶性樹脂11自身もろいため、トナー層中でトナー粒子10の中心近傍（エリアB）（符号B）に存在していた結晶性樹脂11付近は靱性が低くなり、定着後の画像の折り曲げ強度が悪化するという課題が発生するため好ましくない。以上の点から、定着後の画像の折り曲げ強度をより一層高めるには、エリアB（符号B）に存在する結晶性樹脂11は、20面積%以下がより好ましい。

【0080】

【数 2】

$$\text{式: } (Y) = 0.15 \times (X) + 0.3 \mu\text{m}$$

【0081】

ここで、式中の (X) は、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径 (μm) を表す。

【0082】

(エリア A からエリア B の間のエリア C に存在する結晶性樹脂の面積比率)

図 1 に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂 12 および結晶性樹脂 11 を含有するトナー粒子 10 では、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、結晶性樹脂全体に対して前記エリア A (符号 A) からエリア B (符号 B) の間のエリア C (符号 C) に存在する該結晶性樹脂 11 が、50 面積% 以上であることを特徴とするものである。エリア C (符号 C) に存在する結晶性樹脂 11 が、50 面積% 以上であれば、トナー粒子 10 表面近傍 (エリア A) (符号 A) と中心近傍 (エリア B) (符号 B) の間のエリア C (符号 C) に結晶性樹脂 11 を偏在させることができ、低温定着を達成することができる点で優れている。言い換えれば、エリア C (符号 C) に存在する該結晶性樹脂 11 が 50 面積% 未満の場合には、低温定着が困難となるほか、相対的にエリア A (符号 A) やエリア B に存在する結晶性樹脂 11 の面積比率が増加し、上記したように画像不良が発生しない十分な流動性を確保するのが困難となるほか、定着後の画像の折り曲げ強度の低下を抑制するのが困難となるため好ましくない。以上の点から、画質や画像の折り曲げ強度をより一層向上するには、エリア C (符号 C) に存在する結晶性樹脂 11 は、70 面積% 以上がより好ましい。

10

20

【0083】

(エリア A に存在する離型剤の面積比率)

図 1 に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂 12 および結晶性樹脂 11 を含有するトナー粒子 10 が、さらに離型剤 13 を含む場合、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、離型剤全体に対して前記エリア A (符号 A) に存在する離型剤 (図示せず) が、26 面積% 以下であるのが好ましく、10 面積% 以下であるのがより好ましい。エリア A (符号 A) に存在する離型剤が、10 面積% 以下であれば、画像不良が発生しない十分なトナー粒子 10 の粉体としての流動性を確保することができる。詳しくは、離型剤がトナー粒子 10 表面近傍 (エリア A) (符号 A) に上記面積比率より多く存在すると、離型剤が結晶性樹脂 11 とは相溶しないため、(更には結晶性樹脂 11 と非晶性樹脂 12 の相溶による可塑化や) トナー粒子 10 表面の形状異形化 (ゴツゴツした形状や平板化となること) により、トナー粒子 10 の粉体としての流動性が悪化するため、トナー粒子 10 表面から $0.3 \mu\text{m}$ 以内の位置 (エリア A) (符号 A) に上記面積比率より多く存在させないようにすることで、トナー粒子 10 の粉体としての流動性の低下を抑制できるものである。即ち、離型剤全体に対して前記エリア A (符号 A) に存在する離型剤が、10 面積% 以下であれば、トナー粒子 10 表面において、離型剤 (図示せず) と結晶性樹脂 11 とが相溶しないためにトナー粒子 10 表面の形状異形化するのを抑制し、結晶性樹脂 11 とトナーバインダー樹脂 (結晶性樹脂以外の結着樹脂、主に非晶性樹脂 12) との相溶による可塑化が発生するのを抑制し、トナー粒子 10 の粉体としての流動性を確保し、機内でのトナーとキャリアの混合性を高め、トナー同士やトナーとキャリア間の摩擦帯電性が高めることで、帯電不良の発生を防止し、画像濃度の低下 (紙上の文字等の画像の濃さが薄くなる) や飛散などの画質悪化 (カブリや画像荒れ) を効果的に防止することができるものである。

30

40

【0084】

(エリア B に存在する離型剤の面積比率)

図 1 に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂 12 および結晶性樹脂 11 を含有するトナー粒子 10 が、さらに離型剤 13 を含む場合、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、離型剤全体に対して前記エリア B (符号 B) に存在する離型剤 13 が、50 面積% 以上であるのが好ましく、64 面積% 以上であるのがより好ましい。エリア B (符号 B) に存在す離型剤 13 が、64 面積% 以上で

50

あれば、トナー定着時、定着温度が低い場合には、離型剤（ワックス）13の染み出しが抑えられ、定着性が良くなり、画像折り曲げ強度が上がる点で優れている（なお、定着温度が高き場合でも、紙の分離性（離型性）は、従来と同等程度確保できる）。

【0085】

（エリアAからエリアBの間のエリアCに存在する離型剤の面積比率）

図1に示されるように、本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる、少なくとも非晶性樹脂12および結晶性樹脂11を含有するトナー粒子10が、さらに離型剤13を含む場合、ルテニウム染色した該トナー粒子断面において、離型剤全体に対して前記エリアA（符号A）からエリアB（符号B）の間のエリアC（符号C）に存在する該離型剤（図示せず）が、36面積%以下であるのが好ましい。エリアC（符号C）に存在する離型剤が、36面積%以下であれば、トナー粒子10表面近傍（エリアA）（符号A）の離型剤（図示せず）の量を減らし、中心近傍（エリアB）（符号B）に離型剤13を偏在させることができ、画像不良が発生しない十分なトナー粒子10の粉体としての流動性を確保することができ、更にトナー粒子10の定着性が良くなり、画像折り曲げ強度を向上することができ、低温定着を達成することができる点で優れている。以上の点から、画質や画像の折り曲げ強度をより一層向上するには、エリアC（符号C）に存在する離型剤は、20～30面積%の範囲がより好ましい。

10

【0086】

（トナー粒子の体積基準のメジアン粒径；上記式中の（X））

本発明のトナー粒子10の体積基準のメジアン粒径は、3 μ m以上8 μ m以下が好ましい。トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径が3 μ m以上8 μ m以下の範囲において、トナー粒子の粉体としての特性（特に流動性）が向上し、更にトナー・キャリア間の付着力が適正であり、良好な画像が出力できるためである。具体的には、トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径が3 μ m以上であれば、トナー・キャリア間の付着力が強くなりすぎることなく適正な付着力を保持できる。そのため、現像性が低くなるのを防止し、画像濃度低下が発生するのを効果的に防止することができる点で優れている。一方、トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径が8 μ m以下であれば、トナー・キャリア間の付着力が小さくなりすぎることなく適正な付着力を保持できる。そのため、カブリなどの画像不良が発生するのを効果的に防止することができる点で優れている。以上の点から、トナー・キャリア間の付着力がより適正であり、より良好な画像が出力するには、トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径は、4 μ m以上7.5 μ m以下の範囲がより好ましい。

20

30

【0087】

上記トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径の好ましい範囲として上記式中の（X）に代入することで、上記式（Y）を満足するエリアB（符号B）の領域（範囲）が求められる。例えば、トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径が3 μ mの場合、エリアB（符号B）の領域は、トナー粒子10表面から中心方向に0.75（=0.15 \times 3+0.3） μ m以上の位置となる。また、トナー粒子10の体積基準のメジアン粒径が8 μ mの場合、エリアBの領域は、トナー粒子10表面から中心方向に1.5（=0.15 \times 8+0.3） μ m以上の位置となる。

【0088】

（トナー粒子を構成するエリアB、エリアB+Cの体積基準のメジアン粒径）

また、以下のトナー粒子10の製造方法に示すように、本発明では、エリアB、C、Aをそれぞれ構成する非晶性樹脂12、結晶性樹脂11、離型剤13および着色剤（図示せず）の各投入量（含有量）を制御（コントロール）した上で、製造段階のエリアB（符号B）に相当する会合粒子の体積基準のメジアン粒径、更にエリアB（符号B）+エリアC（符号C）に相当する会合粒子（=エリアA（符号A）を除いた会合粒子）の体積基準のメジアン粒径、更にはトナー粒子10（エリアB（符号B）+エリアC（符号C）+エリアA（符号A）に相当する会合粒子の体積基準のメジアン粒径）を制御（コントロール）することで、設計通りのトナー粒子10を自在に作製することができる（各実施例参照）。具体的には、エリアB（符号B）の体積基準のメジアン粒径（直径）としては、トナー

40

50

内部への離型剤内包化による低温定着性と定着分離性の両立の観点から、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。また、エリアB（符号B）+エリアC（符号C）（=エリアA（符号A）を除いた粒子）の体積基準のメジアン粒径（直径）としては、トナー中の結晶性樹脂ドメインの分散性向上の観点から、 $2.0 \sim 7.5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $4.0 \sim 5.5 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。これらは、製造段階では、以下に説明する粒度分布測定装置（例えば、精密粒度分布測定装置コールター「マルチサイザー3」；コールター・ベックマン社製）で得られた体積基準のメジアン粒径（ D_{50} ）（ μm ）である。また、製造後のトナー粒子10の体積基準のメジアン粒径（ X ）に基づき求める場合には、上記式にトナー粒子10の粒径（ X ）を代入し、（ Y ）を満足する領域（エリアB（符号B）の直径）を求めることができる。トナー粒子10の粒径（ X ）から $0.3 \mu\text{m}$ の領域（エリアA（符号A）の範囲）を除くことで、エリアB（符号B）+エリアC（符号C）（=エリアA（符号A）を除いた粒子の直径）を求めることができる。

【0089】

トナー粒子の体積基準のメジアン粒径は、粒度分布測定装置（例えば、精密粒度分布測定装置コールター「マルチサイザー3」；コールター・ベックマン社製）で得られた体積基準のメジアン粒径（ D_{50} ）（ μm ）である。詳しくは、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径は精密粒度分布測定装置コールター「マルチサイザー3」（ベックマン・コールター社製）に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピュータシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出されるものである。具体的には、測定試料（トナー粒子；外添剤粒子は含まない） 0.02 g を、界面活性剤溶液 20 mL （トナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で10倍希釈した界面活性剤溶液）に添加して馴染ませた後、超音波分散を1分間行い、トナー粒子の分散液を調製し、このトナー粒子の分散液を、サンプルスタンド内の「ISOTONI」（ベックマン・コールター社製）の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が8%になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を25000個、アパーチャ径を $100 \mu\text{m}$ にし、測定範囲である $2 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲を256分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から50%の粒子径が体積基準のメジアン粒径とされる。

【0090】

（ルテニウム染色した該トナー断面の結晶性樹脂及び離型剤の面積比率の測定方法）

ルテニウム染色した該トナー粒子断面の結晶性樹脂及び離型剤の面積比率は、以下の1~4の手順に沿って測定することができる。但し、当業者が容易に想到し得る範囲であれば、測定に使用する材料や試薬や条件（染色条件等）や測定装置等を適宜変更してもよい。

【0091】

1. トナー粒子の切片の作製方法

トナー粒子を四酸化ルテニウム（ RuO_4 ）蒸気雰囲気下で10分間曝露した後、光硬化性樹脂「D-800」（日本電子株式会社製）中に分散させた後、光硬化させてブロックを形成する。次いで、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用いて、上記のブロックより厚さ 60 nm から 100 nm 程度の薄片状のサンプルを切り出し、透過電子顕微鏡観察用の支持膜付きグリッドに載せる。直径 5 cm （ 5 cm ）のプラスチックシャーレに濾紙を敷き、その上に切片の載ったグリッドを切片の載った面を上にして載せる。

【0092】

2. 四酸化ルテニウム染色条件

染色条件（時間、温度、染色剤の濃度および量）は、透過電子顕微鏡観察をする際に各樹脂（主に非晶性樹脂、結晶性樹脂及び離型剤）の区別ができる条件に調整する。例えば、 $0.5 \text{ 質量}\% \text{ RuO}_4$ の染色液2~3滴を、シャーレ内の2点に滴下し、蓋をし、10分間後、シャーレの蓋を外し染色液の水分が無くなるまで放置する。

10

20

30

40

50

【0093】

3. トナー粒子の断面観察方法(条件)

- ・装置：透過型電子顕微鏡「JEM-2000FX」(日本電子株式会社製)
- ・試料：四酸化ルテニウム(RuO_4)によって染色したトナー粒子の切片(切片の厚さ60nmから100nm程度)
- ・倍率：10,000倍、とする。

【0094】

4. トナー粒子の断面像の解析

断面観察によって得られた画像に対して、まずはトナー粒子表面から0.3 μm のエリア(エリアA)とトナー粒子表面から(Y) μm 以上のエリア(エリアB)を区分する。

10

【0095】

ここで、 $(Y) = 0.15 \times (X) + 0.3$ (μm)を満たし、(X)は「コールターマルチサイザー3」(コールター・ベックマン社製)で得られたトナー粒子の体積基準のメジアン粒径(D50)(μm)である。

【0096】

また、トナー粒子中においてコントラストと形状から結晶性樹脂(結晶性ポリエステル樹脂)と離型剤の判断を実施する。棒状、塊状に存在するものを離型剤、また線状、針状、層状のラメラ結晶構造(ラメラ層状)でトナー粒子の非結晶性樹脂内に点在する結晶を結晶性樹脂と判断する。また、コントラストでは、より白いコントラストの部分を離型剤と判断する。離型剤以外の結着樹脂(非晶性樹脂、結晶性樹脂)は二重結合部分を多く有し四酸化ルテニウムによって染色されるため、離型剤部分と離型剤以外の樹脂部分を識別できる。すなわちルテニウム染色により、離型剤が一番薄く染色され、次いで結晶性樹脂(結晶性ポリエステル樹脂)が染色され、非晶性樹脂(非晶性ポリエステル樹脂)が一番濃く染色される。なお、解析は20個のトナー粒子の断面について実施した平均値とする。ここで、層状のラメラ結晶構造は、上記に定義した通りである。層状のラメラ結晶構造の断面積は、層状のラメラ結晶構造のドメイン部分(すなわち連続相であるマトリクス中に、閉じた界面(相と相との境界)を有する島状の相として存在する構造の部分)の断面積をいう。

20

【0097】

(外添剤粒子、滑剤)

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、上記で説明したトナー粒子に加えて、外添剤粒子を含んでもよい。外添剤粒子としては特に制限されないが、数平均1次粒径が2~800nm程度の無機微粒子が好ましい。外添剤粒子としては、従来公知の外添剤粒子が用いられうる。かような外添剤粒子としては、例えば、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子などからなる無機酸化物微粒子や、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子などの無機ステアリン酸化合物微粒子、あるいは、チタン酸ストロンチウム、チタン酸亜鉛などの無機チタン酸化合物微粒子などが挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイルなどによって、耐熱保管性の向上、環境安定性の向上のために、光沢処理が行われていることが好ましい。

30

40

【0098】

また、本発明に係る静電荷像現像用トナーは、上記で説明したトナー粒子に加えて、クリーニング性や転写性をさらに向上させるために滑剤を使用することも可能である。例えば、以下の様な高級脂肪酸の金属塩がある。すなわち、ステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩が挙げられる。

【0099】

これらトナー粒子以外外添剤粒子や滑剤の添加量は、いずれもトナー100質量部に対して0.1~10.0質量部の範囲が好ましい。

50

【 0 1 0 0 】

(トナーのガラス転移点)

本発明に係る静電荷像現像用トナーのガラス転移点 (T g) は、 2 5 ~ 6 5 であることが好ましく、より好ましくは 3 5 ~ 5 5 である。本発明のトナーのガラス転移点が上記の範囲にあることにより、十分な低温定着性および耐熱保管性 (更には粉体の流動性) が両立して得られる。トナーのガラス転移点は、測定試料としてトナーを用いたことの他は上記と同様にして測定されるものである。

【 0 1 0 1 】

(トナーの粒径)

本発明に係る静電荷像現像用トナーの平均粒径は、例えば体積基準のメジアン径で 3 ~ 8 μ m であることが好ましく、より好ましくは 4 ~ 7 . 5 μ m である。この平均粒径は、製造時において使用する凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、結着樹脂 (バインダー樹脂) の組成などによって制御することができる。体積基準のメジアン径が上記の範囲にあることにより、 1 2 0 0 d p i レベルの非常に微小なドット画像を忠実に再現することなどができる。トナーの体積基準のメジアン径は「マルチサイザー 3」(ベックマン・コールター社製)に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピューターシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出されるものである。具体的には、測定試料(トナー) 0 . 0 2 g を、界面活性剤溶液 2 0 m L (外添剤粒子を含むトナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で 1 0 倍希釈した界面活性剤溶液) に添加して馴染ませた後、超音波分散を 1 分間行い、トナー分散液を調製し、このトナー分散液を、サンプルスタンド内の「I S O T O N I E」(ベックマン・コールター社製)の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が 8 % になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を 2 5 0 0 0 個、アパーチャ径を 1 0 0 μ m にし、測定範囲である 2 ~ 6 0 μ m の範囲を 2 5 6 分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から 5 0 % の粒子径が体積基準のメジアン径とされる。

10

20

【 0 1 0 2 】

(トナーの平均円形度)

本発明に係る静電荷像現像用トナーにおいては、このトナーを構成する個々のトナー粒子について、帯電特性の安定性、粉体の流動性、更には低温定着性などの観点から、平均円形度が 0 . 9 3 0 ~ 1 . 0 0 0 であることが好ましく、 0 . 9 5 0 ~ 0 . 9 9 5 であることがより好ましい。平均円形度が上記の範囲であることにより、個々のトナー粒子が破砕しにくくなって摩擦帯電付与部材の汚染が抑制されてトナーの帯電性が安定し、また、形成される画像において画質が高いものとなる。トナーの平均円形度は、「F P I A - 2 1 0 0」(S y s m e x 社製) を用いて測定した値である。具体的には、測定試料 (トナー) を界面活性剤入り水溶液にてなじませ、超音波分散処理を 1 分間行って分散させた後、「F P I A - 2 1 0 0」(S y s m e x 社製) によって、測定条件 H P F (高倍率撮像) モードにて、H P F 検出数 3 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 個の適正濃度で撮影を行い、個々のトナー粒子について下記式に従って円形度を算出し、各トナー粒子の円形度を加算し、全トナー粒子数で除することにより算出した値である。H P F 検出数が上記の範囲であれば、再現性が得られる。

30

40

【 0 1 0 3 】

【 数 3 】

$$\text{円形度} = (\text{粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長}) / (\text{粒子投影像の周囲長})$$

【 0 1 0 4 】

<トナーの製造方法>

トナー粒子の製造方法

本発明のトナー粒子は、例えば、乳化凝集法で製造することができる。本発明のトナー粒子を乳化凝集法によって製造する場合の製造方法は、例えば、非晶性樹脂微粒子を含む

50

分散液 (a) および結晶性樹脂微粒子を含む分散液 (b) を水系媒体に添加して混合分散液を調製する工程と、前記混合分散液を昇温して前記非晶性樹脂微粒子および前記結晶性樹脂微粒子を凝集させてトナー粒子を形成する工程と、を含むものである。また、前記トナー粒子をコアとして、その表面にシェル層を設けることによって、コアシェル構造のトナー粒子とすることもできる。コアシェル構造とすることによって、耐熱保管性と低温定着性、更には粉体の流動性をより一層向上させることができる。なお、本明細書において、「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものをいい、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶剤を挙げることができる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶剤を使用することが好ましい。好ましくは、水系媒体として水のみを使用する。

【0105】

上記製造方法は、例えば、以下の各工程を含むものとして構成することができる。ここで、以下の例は、トナー粒子が非晶性樹脂、結晶性樹脂、離型剤および着色剤を含有するものである場合について記載したものであり、本発明の技術的範囲がこれらの形態に限定されるわけではない。

【0106】

(1) 非晶性樹脂微粒子を含む水系分散液 (a) を調製する、非晶性樹脂分散液 (a) の調製工程を行う。

【0107】

(2) 結晶性樹脂 (好ましくは結晶性ポリエステル樹脂、より好ましくはハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂) を有機溶媒に溶解し、水系分散媒中に乳化分散させ、有機溶媒を除去することにより結晶性樹脂微粒子を含む水系分散液 (b) を調製する、結晶性樹脂分散液 (b) の調製工程を行う。

【0108】

(3) 離型剤微粒子を含む水系分散液 (c) を調製する、離型剤分散液 (c) の調製工程を行う。

【0109】

(4) 着色剤微粒子を含む水系分散液 (d) を調製する、着色剤分散液 (d) の調製工程を行う。

【0110】

(5) 上記 (1) ~ (4) で調製した、非晶性樹脂分散液 (a) 『 a 1 』質量部 (固形分換算)、結晶性樹脂分散液 (b) 『 b 1 』質量部 (固形分換算)、離型剤分散液 (c) 『 c 1 』質量部 (固形分換算)、着色剤分散液 (d) 『 d 1 』質量部 (固形分換算) を水系媒体に添加して混合分散液を調製する、エリア B 用の混合分散液の調製工程を行う。ここで、各投入量 『 a 1 』 ~ 『 d 1 』は、いずれも上記に規定する本発明のトナー粒子のエリア B 内の結晶性樹脂および離型剤の面積比率を満足する範囲となるように制御 (コントロール) すればよい。

【0111】

(6) 上記 (5) で調製した混合分散液を昇温して非晶性樹脂微粒子および結晶性樹脂微粒子を凝集・会合させて、体積基準のメジアン粒径 [e 1] の会合粒子を形成するエリア B に相当する会合粒子形成工程を行う。ここで、会合粒子の体積基準のメジアン粒径 [e 1] は、上記に規定する本発明のトナー粒子のエリア B の体積基準のメジアン粒径を有するように制御 (コントロール) すればよい。

【0112】

(7) 上記 (6) の会合粒子を含む分散液に、上記 (1) ~ (4) で調製した、非晶性樹脂分散液 (a) 『 a 2 』質量部 (固形分換算)、結晶性樹脂分散液 (b) 『 b 2 』質量部 (固形分換算)、離型剤分散液 (c) 『 c 2 』質量部 (固形分換算)、着色剤分散液 (

10

20

30

40

50

d) 『d 2』質量部(固形分換算)を添加して混合分散液を調製する、エリアB + C用の混合分散液の調製工程を行う。ここで、各投入量『a 2』～『d 2』は、いずれも上記に規定する本発明のトナー粒子のエリアC内の結晶性樹脂および離型剤の面積比率を満足する範囲となるように制御(コントロール)すればよい。

【0113】

(8)上記(7)で調製した混合分散液を昇温して非晶性樹脂微粒子および結晶性樹脂微粒子を凝集・会合させて、体積基準のメジアン粒径[e 2]の会合粒子を形成するエリアB + Cに相当する会合粒子(=エリアAを除いた会合粒子)形成工程を行う。ここで、会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e 2]は、上記に規定する本発明のトナー粒子のエリアB + Cの体積基準のメジアン粒径を有するように制御(コントロール)すればよい。

10

【0114】

(9)上記(8)の会合粒子を含む分散液に、上記(1)～(4)で調製した、非晶性樹脂分散液(a)『a 3』質量部(固形分換算)、結晶性樹脂分散液(b)『b 3』質量部(固形分換算)、離型剤分散液(c)『c 3』質量部(固形分換算)、着色剤分散液(d)『d 3』質量部(固形分換算)を添加して混合分散液を調製する、エリアB + C + A(=トナー粒子)用の混合分散液の調製工程を行う。ここで、各投入量『a 3』～『d 3』は、いずれも上記に規定する本発明のトナー粒子のエリアA内の結晶性樹脂および離型剤の面積比率を満足する範囲となるように制御(コントロール)すればよい。

【0115】

(10)上記(9)で調製した混合分散液を昇温して非晶性樹脂微粒子および結晶性樹脂微粒子を凝集・会合させて、体積基準のメジアン粒径[e 3]の会合粒子を形成するエリアB + C + Aに相当する会合粒子(=トナー粒子の会合粒子)形成工程を行う。ここで、会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e 3]は、上記に規定する本発明のトナー粒子の体積基準のメジアン粒径を有するように制御(コントロール)すればよい。

20

【0116】

(11)上記(10)で形成され凝集粒子を熱エネルギーにより熟成させて形状を制御したトナー粒子を得る熟成工程を行う。

【0117】

(12)トナー粒子の分散液を冷却する冷却工程を行う。

【0118】

(13)水系媒体からトナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程を行う。

30

【0119】

(14)洗浄されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程を行う。

【0120】

このように、本発明のトナー粒子は、必須の(1)～(10)の工程に、必要に応じて加えることができる(11)～(14)の工程からなるものを挙げることができる。好ましくは(1)～(14)までの工程を行うのが好ましい。なお、工程(1)～(4)の工程の順序は何ら制限されるものではなく、どの順に行ってもよいし、同時に行ってもよい。

40

【0121】

上述した各工程を実施するにあたっては、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、上述した非晶性樹脂微粒子を含む分散液(a)、結晶性樹脂微粒子を含む分散液(b)、離型剤微粒子を含む分散液(c)、着色剤微粒子を含む分散液(d)のうち、特に非晶性樹脂微粒子を含む分散液(a)や結晶性樹脂微粒子を含む分散液(b)については、機械的せん断力によって乳化させる方法などの種々の乳化方法を用いて調製することができるが、転相乳化法と称される手法を用いて調製することが好ましい。特に、分散液(b)については、転相乳化法により調製されたものを用いることで、単分散かつ小粒径でトナーへの導入に適した分散液を得られるという利点がある。「転相乳化法」では、有機溶媒に樹脂を溶解し、樹脂溶解液を得る溶解工程と、樹脂溶解液に中和剤を投入する中和工程

50

と、中和後の樹脂溶解液を水系分散媒中に乳化分散させ、樹脂乳化液を得る乳化工程と、樹脂乳化液から有機溶媒を除去する脱溶媒工程と、を経ることで、樹脂微粒子の分散液が得られる。なお、分散液中の樹脂微粒子の粒径は、中和剤添加量を変更することによって制御可能である。

【0122】

静電荷像現像用トナーの製造方法

(外添剤添加工程)

外添剤添加工程は、乾燥処理したトナー粒子に外添剤粒子を添加、混合することにより、静電荷像現像用トナーを調製する工程である。外添剤の添加方法としては、乾燥されたトナー粒子に外添剤を粉体で添加する乾式法が挙げられ、混合装置としては、ヘンシェルミキサーおよびコーヒーマルなどの機械式の混合装置が挙げられる。

10

【0123】

<静電荷像現像用現像剤>

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤として使用することもできるが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。静電荷像現像用トナーを二成分現像剤として使用する場合において、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、特にフェライト粒子が好ましい。また、キャリアとしては、磁性粒子の表面を樹脂などの被覆剤で被覆したコートキャリアや、バインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリアなど用いてもよい。

20

【0124】

キャリアの体積基準のメジアン径としては20～100 μm であることが好ましく、さらに好ましくは25～80 μm とされる。キャリアの体積基準のメジアン径は、代表的には湿式分散機を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELLOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0125】

なお、本発明に係る「(静電荷像現像用)トナー」は、上述したように「トナー粒子」を含有する。「トナー粒子」は、外添剤粒子の添加によって「(静電荷像現像用)トナー」と称される。そして、「(静電荷像現像用)トナー」とは、外添剤粒子を含有する(いわば無数の)トナー粒子の集合体のことをいう。

30

【0126】

<電子写真画像形成方法>

本発明に係る静電荷像現像用現像剤は、電子写真方式の公知の種々の画像形成方法において用いることができる。例えば、モノクロの画像形成方法やフルカラーの画像形成方法に用いることができる。フルカラーの画像形成方法では、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各々に係る4種類のカラー現像装置と、一つの静電荷像担持体(「電子写真感光体」または単に「感光体」とも称する。)とにより構成される4サイクル方式の画像形成方法や、各色に係るカラー現像装置および静電荷像担持体を有する画像形成ユニットを、それぞれ色別に搭載するタンデム方式の画像形成方法など、いずれの画像形成方法も用いることができる。

40

【0127】

電子写真画像形成方法としては、具体的には、本発明に係る静電荷像現像用現像剤を使用して、例えば静電荷像担持体上に帯電装置にて帯電(帯電工程)し、像露光することにより静電的に形成された静電荷像(露光工程)を、現像装置において本発明に係る静電荷像現像用現像剤中のキャリアでトナーを帯電させて現像することにより顕像化させてトナー画像を得る(現像工程)。そして、このトナー画像を用紙に転写(転写工程)し、その後、用紙上に転写されたトナー画像を接触加熱方式の定着処理によって用紙に定着(定着工程)させることにより、可視画像が得られる。

【実施例】

50

【 0 1 2 8 】

以下、実施例を挙げて本発明の実施態様を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 1 2 9 】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔1〕の合成〕

下記の重縮合系樹脂の原料モノマーを、窒素導入管、脱水管、攪拌器および熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、170 に加熱し溶解させた。

【 0 1 3 0 】

・セバシン酸 278 質量部
 ・ドデカンジオール 280 質量部。

10

【 0 1 3 1 】

その後、エステル化触媒として $Ti(OBu)_4$ を 0.8 質量部投入し、235 まで昇温、常圧下 (101.3 kPa) にて5時間、さらに減圧下 (8 kPa) にて1時間反応を行った。

【 0 1 3 2 】

次に200 まで冷却したのち、減圧下 (20 kPa) にて1時間反応させることにより結晶性ポリエステル樹脂〔1〕を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂〔1〕は、数平均分子量 (Mn) が 5,000、融点が78 であった。

【 0 1 3 3 】

〔ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂〔2〕の合成〕

下記の付加重合系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマーおよびラジカル重合開始剤を滴下ポートに入れた。

20

【 0 1 3 4 】

・スチレン 35 質量部
 ・ブチルアクリレート 9 質量部
 ・アクリル酸 4 質量部
 ・重合開始剤 (ジ-t-ブチルパーオキシド) 7 質量部。

【 0 1 3 5 】

また、下記の重縮合系樹脂の原料モノマーを、窒素導入管、脱水管、攪拌器および熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、170 に加熱し溶解させた。

30

【 0 1 3 6 】

・セバシン酸 278 質量部
 ・ドデカンジオール 280 質量部。

【 0 1 3 7 】

次いで、攪拌下で付加重合系樹脂の原料モノマーを90分かけて滴下し、60分間熟成を行ったのち、減圧下 (8 kPa) にて未反応の付加重合モノマーを除去した。その後、エステル化触媒として $Ti(OBu)_4$ を 0.8 質量部投入し、235 まで昇温、常圧下 (101.3 kPa) にて5時間、さらに減圧下 (8 kPa) にて1時間反応を行った。

【 0 1 3 8 】

次に200 まで冷却したのち、減圧下 (20 kPa) にて1時間反応させることによりハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂〔2〕を得た。得られたハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂〔2〕は、数平均分子量 (Mn) が 4,000、融点が75 であった。

40

【 0 1 3 9 】

〔結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕の調製〕

結晶性ポリエステル樹脂〔1〕30質量部を溶融させて溶融状態のまま、乳化分散機「キャピトロンCD1010」(株式会社ユーロテック製)に対して毎分100質量部の移送速度で移送した。また、この溶融状態の結晶性ポリエステル樹脂〔1〕の移送と同時に、当該乳化分散機に対して、水性溶媒タンクにおいて試薬アンモニア水70質量部をイオン交換水で希釈した、濃度0.37質量%の希アンモニア水を、熱交換機で100 に加

50

熱しながら毎分 0.1 リットルの移送速度で移送した。そして、この乳化分散機を、回転子の回転速度 60 Hz、圧力 5 kg/cm² の条件で運転することにより、体積基準のメジアン粒径が 200 nm、固形分量が 30 質量部（分散液中 30 質量%）の結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕を調製した。

【0140】

〔結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x2〕の調製〕

ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂〔2〕30 質量部を溶融させて溶融状態のまま、乳化分散機「キャピトロン CD1010」（株式会社ユーロテック製）に対して毎分 100 質量部の移送速度で移送した。また、この溶融状態のハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂〔2〕の移送と同時に、当該乳化分散機に対して、水性溶媒タンクにおいて試薬アンモニア水 70 質量部をイオン交換水で希釈した、濃度 0.37 質量%の希アンモニア水を、熱交換機で 100 に加熱しながら毎分 0.1 リットルの移送速度で移送した。そして、この乳化分散機を、回転子の回転速度 60 Hz、圧力 5 kg/cm² の条件で運転することにより、体積基準のメジアン粒径が 200 nm、固形分量が 30 質量部（分散液中 30 質量%）の結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x2〕を調製した。

10

【0141】

〔非晶性樹脂微粒子の水系分散液の調製〕

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 8 質量部およびイオン交換水 2983 質量部を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80 に昇温させた。昇温後、過硫酸カリウム 10 質量部をイオン交換水 200 質量部に溶解させたものを添加し、再度液温 80 とし、

20

- ・スチレン 544 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 188 質量部
- ・メタクリル酸 85 質量部
- ・n-オクチルメルカプタン 7 質量部

からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下後、80 にて 2 時間加熱、攪拌することにより重合を行った後、20 まで冷却を行い、ビニル樹脂からなる非晶性樹脂微粒子の水系分散液を調製した。

【0142】

得られた非晶性樹脂微粒子の水系分散液について、非晶性樹脂微粒子の体積基準のメジアン粒径が 200 nm、ガラス転移点 (T_g) が 55、重量平均分子量 (M_w) が 32,000 であった。

30

【0143】

〔離型剤分散液の調製〕

- ・ベヘン酸ベヘニル（融点 73） 200 質量部
- ・ドデシル硫酸ナトリウム 20 質量部
- ・イオン交換水 2200 質量部。

【0144】

以上の成分を混合した溶液を 95 に加熱して、IKA 製ウルトラタラックス T50 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、体積基準のメジアン粒径 100 nm の離型剤分散液を調製した。

40

【0145】

〔着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕の調製例〕

ドデシル硫酸ナトリウム 90 質量部をイオン交換水 1600 質量部に添加した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル 330R」（キャボット社製）420 質量部を徐々に添加し、次いで、攪拌装置「クレアミックス」（エム・テクニク社製）を用いて分散処理することにより、着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕を調製した。

【0146】

得られた着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕について、着色剤微粒子の平均粒径（体積基準のメジアン粒径）は 110 nm であった。

50

【0147】

〔実施例1：ブラックトナー〔1〕及びこれを用いた現像剤〔1〕の製造例〕

攪拌装置、温度センサー、冷却管を取り付けた反応容器に、非晶性樹脂微粒子の水系分散液『a1』質量部（固形分換算）、結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕『b1』質量部（固形分換算）、離型剤分散液『c1』質量部（固形分換算）、着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕『d1』質量部（固形分換算）を投入した後、5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。ここで、実施例1の各投入量『a1』～『d1』は、いずれも下記表1に示す通りである。

【0148】

次いで、塩化マグネシウム60質量部をイオン交換水60質量部に溶解した水溶液を、攪拌下、30において10分間かけて添加した。昇温を開始し、この系を60分間かけて80まで昇温し、「コルターマルチサイザー3」（コルター・ベックマン社製）にて会合粒子の粒径を測定し、体積基準のメジアン粒径（エリアBの直径）が〔e1〕 μm となるように、攪拌速度を制御した。実施例1の会合粒子の体積基準のメジアン粒径（エリアBの直径）〔e1〕は、下記表1に示す通りである。

10

【0149】

その後、非晶性樹脂微粒子の水系分散液『a2』質量部（固形分換算）、結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕『b2』質量部（固形分換算）、離型剤分散液『c2』質量部（固形分換算）、着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕『d2』質量部（固形分換算）を添加し、さらに温度を維持したまま攪拌を続け、「コルターマルチサイザー3」（コルター・ベックマン社製）にて会合粒子の粒径を測定し、体積基準のメジアン粒径（エリアAを除いた直径）が〔e2〕 μm になった時点で、非晶性樹脂微粒子の水系分散液『a3』質量部（固形分換算）、結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕『b3』質量部（固形分換算）、離型剤分散液『c3』質量部（固形分換算）、着色剤微粒子の水系分散液〔Bk〕『d3』質量部（固形分換算）を添加した。ここで、実施例1の各添加量『a2』～『d2』及び『a3』～『d3』は、いずれも下記表1に示す通りである。また、実施例1の会合粒子の体積基準のメジアン粒径（エリアAを除いた直径）〔e2〕は、下記表1に示す通りである。

20

【0150】

その後、さらに攪拌を続け、会合粒子の体積基準のメジアン粒径（トナー粒子の粒径）が〔e3〕 μm となったところで、塩化ナトリウム190質量部をイオン交換水760質量部に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。さらに、昇温を行い、80の状態加熱攪拌することにより、粒子の融着を進行させ、トナーの平均円形度の測定装置「FPIA-2100」（Sysmex社製）を用いて（HPF検出数を4000個）平均円形度が0.945になった時点で2.5/minの冷却速度で30に冷却した。ここで、実施例1の会合粒子の体積基準のメジアン粒径（トナー粒子の粒径）〔e3〕は、下記表1に示す通りである。すなわち、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径は、実施例の会合粒子の体積基準のメジアン粒径〔e3〕と同じ＝その後、粒子の融着を進行させ、トナーの平均円形度0.945のトナー粒子の粒径と同じである。

30

【0151】

次いで、固液分離し、脱水したトナーケーキをイオン交換水に再分散し固液分離する操作を3回繰り返して洗浄したのち、40で24時間乾燥させることにより、ブラックトナー粒子〔1X〕を得た。

40

【0152】

得られたブラックトナー粒子〔1X〕100質量部に、疎水性シリカ（数平均一次粒径＝12nm、疎水化度＝68）0.6質量部および疎水性酸化チタン（数平均一次粒径＝20nm、疎水化度＝63）1.0質量部を添加し、「ヘンシェルミキサー」（三井三池化工機社製）により回転翼周速35mm/sec、32で20分間混合した後、45 μm の目開きのフルイを用いて粗大粒子を除去する外添剤処理を施すことにより、トナー〔1〕を製造した。

50

【0153】

トナー〔1〕に対して、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60 μ mのフェライトキャリアをトナー濃度が6質量%となるように添加して混合することにより、現像剤〔1〕を製造した。

【0154】

〔実施例2～10および比較例1～2：ブラックトナー〔2〕～〔10〕、〔12〕～〔13〕及びこれを用いた現像剤〔2〕～〔10〕、〔12〕～〔13〕の製造例〕

実施例1の各投入量『a1』～『d1』、『a2』～『d2』及び『a3』～『d3』、並びに各会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e1]～[e3]に代えて、下記表1に示す実施例2～10および比較例1～2の各投入量『a1』～『d1』、『a2』～『d2』及び『a3』～『d3』、並びに各会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e1]～[e3]を用いた以外は、実施例1と同様にして、ブラックトナー〔2〕～〔10〕、〔12〕～〔13〕及びこれを用いた現像剤〔2〕～〔10〕、〔12〕～〔13〕を製造した。

10

【0155】

〔実施例11：ブラックトナー〔11〕及びこれを用いた現像剤〔11〕の製造例〕

実施例11では、実施例1で用いた結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x1〕に代えて、結晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔x2〕を用い、更に実施例1の各投入量『a1』～『d1』、『a2』～『d2』及び『a3』～『d3』、並びに各会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e1]～[e3]に代えて、下記表1に示す実施例11の各投入量『a1』～『d1』、『a2』～『d2』及び『a3』～『d3』、並びに各会合粒子の体積基準のメジアン粒径[e1]～[e3]を用いた以外は、実施例1と同様にして、ブラックトナー〔11〕及びこれを用いた現像剤〔11〕を製造した。

20

【0156】

【表 1】

製造条件	投入量 (質量部)												粒径 (μm)			
	非晶性樹脂			結晶性樹脂			離型剤			着色剤			[e1] (エリヤBの直 径)	[e2] (エリヤAを除い た直径)	[e3] トナー粒径	
	添加量 [質量部]			添加量 [質量部]			添加量 [質量部]			添加量 [質量部]						
	[a1]	[a2]	[a3]	種類	[b1]	[b2]	[b3]	[c1]	[c2]	[c3]	[d1]	[d2]	[d3]			
実施例1	26	91	33	樹脂[X1]	8	17	5	11	6	3	3	13	4	2.1	4.5	5.1
実施例2	21	107	22	樹脂[X1]	3	22	5	12	5	3	3	14	3	3.0	7.4	8.0
実施例3	27	87	36	樹脂[X1]	8	22	0	13	4	3	4	11	5	2.0	4.1	4.7
実施例4	33	70	47	樹脂[X1]	1	27	2	12	4	4	4	10	6	1.7	2.9	3.5
実施例5	22	103	25	樹脂[X1]	5	24	1	11	5	4	3	14	3	2.7	6.4	7.0
実施例6	38	59	54	樹脂[X1]	4	24	2	11	6	3	5	8	7	1.5	2.4	3.0
実施例7	29	83	38	樹脂[X1]	3	26	1	12	5	3	4	11	5	1.9	3.8	4.4
実施例8	23	101	26	樹脂[X1]	1	27	2	13	6	1	3	13	4	2.6	5.9	6.5
実施例9	22	104	24	樹脂[X1]	1	28	1	15	4	1	3	14	3	2.8	6.6	7.2
実施例10	25	94	31	樹脂[X1]	3	24	3	15	4	1	3	13	4	2.3	4.9	5.5
実施例11	24	98	28	樹脂[X2]	2	26	2	14	5	1	3	13	4	2.4	5.5	6.1
比較例1	31	77	43	樹脂[X1]	10	19	1	10	5	5	4	10	6	1.8	3.3	3.9
比較例2	24	96	29	樹脂[X1]	2	20	8	12	4	4	3	13	4	2.3	5.2	5.8

【 0 1 5 7 】

(ルテニウム染色した該トナー断面の結晶性樹脂及び離型剤の面積比率の測定方法)

10

20

30

40

50

ルテニウム染色した該トナー粒子断面の結晶性樹脂及び離型剤の面積比率は、以下の1～4の手順に従って測定した。得られた結果を表2に示す。

【0158】

1. トナー粒子の切片の作製方法

実施例1～11および比較例1～2で得られた各トナー粒子を四酸化ルテニウム(RuO_4)蒸気雰囲気下で10分間曝露した後、光硬化性樹脂「D-800」(日本電子株式会社製)中に分散させた後、光硬化させてブロックを形成した。次いで、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用いて、上記のブロックより厚さ60nmから100nm程度の薄片状のサンプルを切り出し、透過電子顕微鏡観察用の支持膜付きグリッドに載せた。5cmのプラスチックシャーレに濾紙を敷き、その上に切片の載ったグリッドを切片の載った面を上にして載せた。

10

【0159】

2. 四酸化ルテニウム染色条件

染色条件(時間、温度、染色剤の濃度および量)は、透過電子顕微鏡観察をする際に各樹脂(主に非晶性樹脂、結晶性樹脂及び離型剤)の区別ができる条件に調整した。例えば、0.5質量% RuO_4 の染色液2～3滴を、シャーレ内の2点に滴下し、蓋をし、10分間後、シャーレの蓋を外し染色液の水分が無くなるまで放置した。

【0160】

3. トナー粒子の断面観察方法(条件)

- ・装置：透過型電子顕微鏡「JEM-2000FX」(日本電子株式会社製)
- ・試料：四酸化ルテニウム(RuO_4)によって染色したトナー粒子の切片(切片の厚さ60nmから100nm程度)
- ・倍率：10,000倍、とした。

20

【0161】

4. トナー粒子の断面像の解析

断面観察によって得られた画像に対して、まずはトナー粒子表面から0.3 μm のエリア(エリアA)とトナー粒子表面から(Y) μm 以上のエリア(エリアB)を区分した。

【0162】

ここで、 $(Y) = 0.15 \times (X) + 0.3$ (μm)を満たし、(X)は「コールターマルチサイザー3」(コールター・ベックマン社製)で得られたトナー粒子の体積基準のメジアン粒径(D50) (μm)である。

30

【0163】

また、トナー粒子中においてコントラストと形状から結晶性樹脂(結晶性ポリエステル樹脂またはハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂)と離形剤の判断を実施した。棒状、塊状に存在するものを離形剤、また線状、針状、層状のラメラ結晶構造(ラメラ層状)でトナー粒子の非結晶性樹脂内に点在する結晶を結晶性樹脂と判断した(図1参照)。また、コントラストでは、より白いコントラストの部分に離型剤と判断した。離型剤以外の結着樹脂(非晶性樹脂、結晶性樹脂)は二重結合部分を多く有し四酸化ルテニウムによって染色されるため、離型剤部分と離型剤以外の樹脂部分を識別できる。すなわちルテニウム染色により、離形剤が一番薄く染色され、次いで結晶性樹脂(結晶性ポリエステル樹脂)が染色され、非晶性樹脂(非晶性ポリエステル樹脂)が一番濃く染色される。なお、解析は20個のトナー粒子の断面について実施した平均値とする。ここで、層状のラメラ結晶構造は、上記に定義した通りである。層状のラメラ結晶構造の断面積は、層状のラメラ結晶構造のドメイン部分(すなわち連続相であるマトリクス中に、閉じた界面(相と相との境界)を有する島状の相として存在する構造の部分)の断面積をいう。

40

【0164】

【表 2】

	結晶性樹脂の存在位置			離型剤の存在位置			結晶性樹脂種 複合化 有無 ()内は複合化率[%]	トナー 体積基準のメジアン 粒径 [μm]
	エリアAのCPes存在量 ($0.3\mu\text{m}$ 以内) [%]	エリアA-Bの間の CPes存在量 ($0.3\sim Y\mu\text{m}$) [%]	エリアBのCPes存在量 ($Y\mu\text{m}$ 以上) [%]	エリアAのwax存在量 ($0.3\mu\text{m}$ 以内) [%]	エリアA-Bの間の wax存在量 ($0.3\sim Y\mu\text{m}$) [%]	エリアBのwax存在量 ($Y\mu\text{m}$ 以上) [%]		
実施例1	18	55	27	13	32	55	無	5.1
実施例2	15	76	9	17	21	62	無	8.0
実施例3	0	75	25	14	23	63	無	4.7
実施例4	8	88	4	22	20	58	無	3.5
実施例5	4	80	16	20	26	54	無	7.0
実施例6	6	80	14	15	30	55	無	3.0
実施例7	2	88	10	13	27	60	無	4.4
実施例8	5	91	4	7	29	64	無	6.5
実施例9	4	94	2	5	22	73	無	7.2
実施例10	9	81	10	3	22	75	無	5.5
実施例11	5	90	5	3	25	72	有 (10%)	6.1
比較例1	3	63	34	24	25	51	無	3.9
比較例2	25	68	7	19	20	61	無	5.8

【 0 1 6 5 】

上記表 2 中の C P e s は、結晶性ポリエステル樹脂の略号である。また、結晶性樹脂の

10

20

30

40

50

存在位置及び離型剤の存在位置の各欄の〔%〕は、〔面積%〕を表している。離型剤の存在位置の各欄のwax（ワックス）は、離型剤と同義である。また、結晶性樹脂種の欄の「複合化 有無」は、結晶性樹脂として複合化されたハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂を用いている場合には「有」とし、結着樹脂全体に占めるハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂の含有比率を複合化率（%）として括弧内に示している。また、結晶性樹脂として複合化されたハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂を用いていない場合には「無」としている。さらに、「トナー 体積中位粒径」は、トナー粒子の体積基準のメジアン粒径のことをいう。

【0166】

〔評価方法〕

（1）低温定着性の評価

複写機「bizhub PRESS C1070」（コニカミノルタ株式会社製）において、定着装置を、加熱ローラの表面温度（定着温度）を120～200 の範囲で変更することができるように改造したものに、上記で得られた現像剤〔1〕～〔13〕をそれぞれ装填して用いた。

10

【0167】

常温常湿（温度20、湿度50%RH）の環境下において、A4サイズの上質紙「CFペーパー」（コニカミノルタ株式会社製）上に、トナー付着量8mg/cm²のベタ画像を定着させる定着実験を、設定される定着温度を120 から5 刻みで増加させるように変更しながら200 まで繰り返し行った。

20

【0168】

目視で低温オフセットによる画像剥がれが観察されない定着実験のうち、最低の定着温度に係る定着実験の当該定着温度を、最低定着温度として評価した。得られた最低定着温度を表3に示す。最低定着温度が150 以下であるものを低温定着性につき合格と判定する。なお、150 以下であるものを低温定着性につき合格としたが、最低定着温度が低いトナーほど、低温定着性がより優れているものと判定できる。

【0169】

（2）画像の折り曲げ性評価

上記の低温定着性評価の各定着温度に係る定着実験において得られたプリント物を、折り機でベタ画像に荷重をかけるように折り、これに0.35MPaの圧縮空気を吹き付け、限度見本を参照して、折り目を下記の評価基準に示す5段階にランク付けし、ランク3となる定着実験における定着温度を、下限定着温度とした。得られた下限定着温度を表3に示す。

30

【0170】

ランク3に到達する温度（下限定着温度）が上記の低温定着性評価による最低定着温度から+20 以内であるものを画像の折り曲げ性につき合格と判定する。

【0171】

- 画像の折り曲げ性の評価基準 -

ランク5：全く折れ目なし。

【0172】

ランク4：一部折れ目に従った剥離あり。

40

【0173】

ランク3：折れ目に従った細かい線状の剥離あり。

【0174】

ランク2：折れ目に従った太い線状の剥離あり。

【0175】

ランク1：大きな剥離あり。

【0176】

（3）画質（トナー飛散・カブリおよび画像濃度低下）の評価

画像形成装置として、市販の複写機「bizhub PRESS C1070」（コニカ

50

ミノルタ株式会社製)を用い、現像剤として、上記で得られた現像剤〔1〕～〔13〕をそれぞれ搭載し、高温高湿(温度30、湿度80%RH)環境下において、A4サイズの上質紙上に、印字率10%の文字画像を10万枚連続して印刷した後、白画像、ハーフトーン画像およびベタ画像を含むテスト画像を印刷し、カブリおよびハーフトーン画像の画像荒れとベタ画像の画像濃度を観察し、下記評価基準に従って判定し、実用上問題のないレベル(以上)を画質(トナー飛散・カブリおよび画像濃度低下)につき合格とした。下記評価基準に従って判定した結果を表3に示す。

【0177】

- 画質(トナー飛散・カブリおよび画像濃度低下)の評価基準 -

: 画像濃度低下や画像荒れおよびカブリはいずれも目視で観察されない。

10

【0178】

: 画像濃度低下や画像荒れおよび/またはカブリが20倍のルーペで若干観察されるが、実用上問題のないレベル。

【0179】

: 画像濃度低下や画像荒れおよび/またはカブリが目視で観察されるが、実用上問題のないレベル。

【0180】

x: 画像濃度低下や画像荒れおよびカブリが目視で観察され、実用上問題のあるレベル。

【0181】

20

(4) 定着分離性の評価

画像形成装置として、市販の複写機「bizhub PRESS C1070」(コニカミノルタ株式会社製)を用い、現像剤として、上記で得られた現像剤〔1〕～〔13〕をそれぞれ搭載し、常温常湿(温度20、湿度50%RH)の環境下において、A4サイズのコート紙「OKトップコート(105g/m²)」(王子製紙株式会社製)上に、トナー付着量8mg/cm²のベタ画像を定着させる定着実験を、『低温定着性の評価』の手順と同様に実施して確認した最低定着温度から+10の定着温度において、複写機の設定より先端余白を0mmから1mmずつ大きくしていき、画像の定着器への巻き付きによる排紙不良が発生しない最短の先端余白を分離可能先端余白として、定着分離性を評価した。

30

【0182】

下記評価基準に従って判定した結果を表3に示す。

【0183】

- 分離可能先端余白の評価基準 -

: 分離可能先端余白3mm以下であり、実用上十分なレベル。

【0184】

: 分離可能先端余白4mmから7mmで、実用上問題のないレベル。

【0185】

x: 分離可能先端余白8mm以上で、実用上問題のあるレベル。

【0186】

40

【表 3】

	低温定着 (最低定着温度 [°C])	画像 折り曲げ強度 (下限定着温度 [°C])	画質 (カブリおよび画像 荒れ)	定着分離性 (分離可能先端余白 [mm])
トナー1	145	165	△	3
トナー2	145	155	△	3
トナー3	145	155	◎	3
トナー4	140	145	○	2
トナー5	140	145	○	2
トナー6	140	145	◎	3
トナー7	135	140	◎	3
トナー8	130	135	◎	4
トナー9	130	135	◎	4
トナー10	130	135	◎	5
トナー11	125	125	◎	5
トナー12	150	175	◎	1
トナー13	150	155	×	3

10

20

【0187】

上記表1～3の結果から、本実施例1～11のトナー粒子を用いたトナー及び現像剤では、比較例1、2のトナー粒子を用いたトナー及び現像剤に比して、低温定着性がより優れており（最低定着温度がより低くなっており）、画像の折り曲げ性および画質（トナー飛散・カブリおよび画像濃度低下）の双方に優れていることが確認できた。即ち、トナー粒子中の結晶性樹脂、更には離型剤の量と存在位置を制御（コントロール）することで、トナーの低温定着性と粉体の流動性の両立を図ることができ、ひいては画質悪化や画像の折り曲げ強度の低下を抑制しつつ、低温定着できる静電荷像現像用トナーを提供できることがわかった。

30

【0188】

また、実施例1～11の中では、トナー粒子表面から0.3μm以内の位置（エリアA）の結晶性樹脂を10～20面積%も範囲とした実施例1、2に比して、エリアAの結晶性樹脂を10面積%以下とした実施例3～11の方が、画像不良が発生しない十分なトナーの粉体流動性を確保することができ、トナー飛散・カブリおよび画像濃度低下が少なく、より画質性能に優れることがわかった。

【0189】

また、低温定着に効果が小さいトナー粒子中心付近、詳しくはトナー粒子表面から(Y)μm以上の位置（エリアB）の結晶性樹脂を30面積%以下とし、トナー粒子表面（エリアA）と中心付近（エリアB）の間の結晶性樹脂を55～76面積%とする実施例1～3に比して、エリアAとエリアBの間の結晶性樹脂を80面積%以上とする実施例4～11では、最低定着温度がより低く、低温定着性がより優れており、下限定着温度もより低く、定着後の画像の折り曲げ強度も優れているともいえる。

40

【0190】

更にエリアAの結晶性樹脂が10～20面積%またはエリアBの結晶性樹脂が20～30面積%である実施例1～3に比して、エリアAの結晶性樹脂が10面積%以下かつエリアBの結晶性樹脂が20面積%以下である実施例4～11では、最低定着温度がより低く、低温定着性がより優れており、下限定着温度もより低く、定着後の画像の折り曲げ強度も優れており、画質も優れていることがわかる。

【0191】

50

更に、エリア A の結晶性樹脂が 10 面積% 以下かつエリア B の結晶性樹脂が 20 面積% 以下である実施例 4 ~ 11 のなかでも、離型剤の量と存在位置を制御（コントロール）した実施例、詳しくはエリア A に存在する離型剤が 10 面積% 以下、かつ前記エリア B に存在する該離型剤が 64 面積% 以上である実施例 8 ~ 11 では、最低定着温度がより低く、低温定着性がより優れており、下限定着温度もより低く、定着後の画像の折り曲げ強度もより優れており、画質も極めて優れていることがわかる。

【0192】

さらにまた、エリア A の結晶性樹脂が 10 面積% 以下かつエリア B の結晶性樹脂が 20 面積% 以下で、更にエリア A に存在する離型剤が 10 面積% 以下、かつ前記エリア B に存在する該離型剤が 64 面積% 以上である実施例 8 ~ 11 のなかでも、結晶性樹脂としてハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂を用いた実施例 11 では、最低定着温度が最も低く、低温定着性が最も優れており、下限定着温度も最も低く、定着後の画像の折り曲げ強度も最も優れており、画質も極めて優れていることがわかる。

10

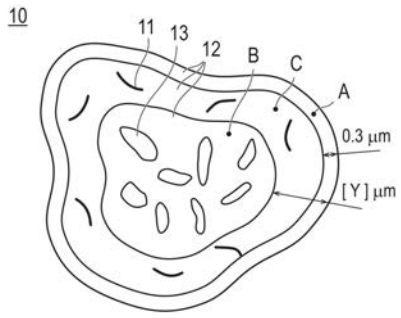
【符号の説明】

【0193】

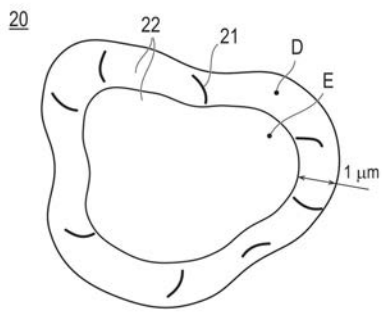
- 10 本発明のトナー粒子、
- 11 結晶性樹脂、
- 12 非晶性樹脂、
- 13 離型剤、
- 20 従来 of トナー粒子、
- 21 結晶性樹脂（結晶性ポリエステル樹脂）、
- 22 非晶性樹脂、
- A エリア A、
- B エリア B、
- C エリア C、
- D トナー粒子表面から 1 μ m 以内のエリア（エリア D）、
- E エリア E。

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 川村 貴生

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72)発明者 大浦 麗仁

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2H500 AA01 AA08 CA03 CA06 CA27 CA30 EA39B EA44B EA52A EA61B
EA61C