

(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2017-181688
(P2017-181688A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 325
G03G 9/08 331
G03G 9/08 381

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2016-66766 (P2016-66766)

(22) 出願日

平成28年3月29日 (2016.3.29)

(71) 出願人 000006035

三菱ケミカル株式会社

東京都千代田区丸の内1-1-1

(72) 発明者 徐 宇清

新潟県上越市福田町1番地 三菱化学ハイ
テクニカ株式会社内F ターム(参考) 2H500 AA01 AA09 BA03 BA11 BA14
CA03 CA06 CA17 CA34 CB12
EA42A EA44A EA44D EA52A EA60A

(54) 【発明の名称】静電荷像現像用トナー及びトナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】高画質を維持しながら、定着性に優れたトナーを提供する。

【解決手段】少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含む静電荷像現像用トナーであつて、前記重合トナーは結着樹脂としてスチレン・アクリル共重樹脂を含有し、粉碎トナーは結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー、及び、結着樹脂としてスチレン・アクリル共重樹脂を含む重合トナーの母粒子、及び結着樹脂としてポリエステル樹脂を含む粉碎トナーの母粒子を混合して混合母粒子を得る工程、前記混合母粒子を無機微粒子類によって表面処理する工程を含むことを特徴とする、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含む静電荷像現像用トナーであって、前記重合トナーは結着樹脂としてスチレン・アクリル共重合樹脂を含有し、粉碎トナーは結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有することを特徴とする、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

前記重合トナーは、重合トナー中の全結着樹脂100質量部に対してスチレン・アクリル共重合樹脂を50質量部以上含有し、前記粉碎トナーは、粉碎トナー中の全結着樹脂100質量部に対してポリエステル樹脂を50質量部以上含有す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。

10

【請求項 3】

前記静電荷像現像用トナー中、前記粉碎トナーの含有量は、1~50質量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記重合トナーの体積中位径をDva(50)、粉碎トナーの体積中位径をDvb(50)としたとき、粒径比Dvb(50)/Dva(50)は、0.9~1.4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。

20

【請求項 5】

少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、結着樹脂としてスチレン・アクリル共重合樹脂を含む重合トナーの母粒子、及び結着樹脂としてポリエステル樹脂を含む粉碎トナーの母粒子を混合して混合母粒子を得る工程、前記混合母粒子を無機微粒子によって表面処理する工程を含むことを特徴とする、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 6】

前記重合トナーは、乳化凝集法より得られることを特徴とする、請求項5に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真法、静電写真法等に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

30

【背景技術】**【0002】**

静電荷像現像用トナーは、プリンタ、複写機、ファクシミリ、印刷機等において、静電荷像を可視化する画像形成に用いられる。電子写真方式による画像の形成を例にとると、先ず感光体ドラム上に静電潜像を形成し、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙等に転写し、熱等により定着することによって画像形成が行われる。静電荷像現像用トナーとしては、通常、結着樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで、粉碎、分級する、いわゆる溶融混練粉碎法により得られたトナー粒子に、流動性等の各種性能を付与することを目的として、例えばシリカ等の固体微粒子を外添剤として表面に付着させた形態のものが用いられている。

40

【0003】

更に昨今の高精細化の要求により、トナーの粒径や粒度分布を制御し易い懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等の湿式法或いは重合法も提案されている。これらの方法によって作られたトナーは重合トナーと呼ばれている。トナー粒子の粒径、形状、そしてトナー構造を含めて精密制御できることから、重合トナーは、溶融混練粉碎法で製造された粉碎トナーに比べると性能面、特に画質面で優れると言われている。しかし、生産工程が多い、生産性悪いとの課題がある。

【0004】

トナーに使用される結着樹脂は、スチレン・アクリル系、ポリエステル系が主として使

50

用されている。スチレン - アクリル系トナーでは、定着性、耐久性などの性能面ではポリエステル系トナーに及ばない点もあるが、帯電しやすく、画像形成しやすい。その上、ポリエステル系トナーに比べると、粒子化しやすく、生産しやすいとの特徴がある。それに對し、ポリエステル系トナーはスチレン - アクリル系トナーより優れた定着性及び耐久性を示すが、粒子化しにくい。特に湿式法では、有機溶媒を使用する上、より多いエネルギーを消費し、生産性が悪い。

【0005】

トナーの性能及び粒子生産性を向上するために、ポリエステル樹脂とスチレン - アクリル樹脂を混合する技術が知られている。例えば、溶融混練粉碎法の場合は、ポリエステル樹脂とスチレン - アクリル樹脂を混練した後に粉碎分級することで、トナーを製造することが可能である（特許文献1～2参照）。湿式法においてもトナー粒子化前の段階でのポリエステル樹脂とスチレン - アクリル樹脂と混合する例も開示されている（特許文献3～6参照）。

10

【0006】

一方、トナー性能改良するために、粉碎トナーと重合トナーを直接混合する技術も開示されている。例えば、球状に近いポリエステル樹脂重合トナーに、球形ではないポリエステル粉碎トナーを混合することで、トナーのクリーニング性を改良することで画質が向上する（特許文献7参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平6-242630号公報

【特許文献2】特開2002-229263号公報

【特許文献3】特開平9-50150号公報

【特許文献4】特開2012-68341号公報

【特許文献5】特開2015-138265号公報

【特許文献6】特開2016-9060号公報

【特許文献7】特開2007-079223号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかしながら、ポリエステル樹脂とスチレン - アクリル樹脂とを混合して同時に粒子化する場合には、ポリエステル樹脂とスチレン - アクリル樹脂との性能のが違いから、均一混合し、粒子化することは困難であり、期待する性能を達成できない上、生産性も悪いという問題があった。本発明の目的は、高画質を維持しながら、定着性に優れたトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、湿式法で得られたスチレン - アクリル系重合トナーと、溶融混練粉碎法で得られたポリエステル系粉碎トナーを混合することにより、上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

40

[1]

少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含む静電荷像現像用トナーであって、前記重合トナーは結着樹脂としてスチレン - アクリル共重合樹脂を含有し、粉碎トナーは結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有することを特徴とする、静電荷像現像用トナー。

[2]

前記重合トナーは、重合トナー中の全結着樹脂100質量部に対してスチレン - アクリル共重合樹脂を50質量部以上含有し、前記粉碎トナーは、粉碎トナー中の全結着樹脂100質量部に対してポリエステル樹脂を50質量部以上含有することを特徴とする、[1]

50

]に記載の静電荷像現像用トナー。

[3]

前記静電荷像現像用トナー中、前記粉碎トナーの含有量は、1～50質量%であることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の静電荷像現像用トナー。

[4]

前記重合トナーの体積中位径をD_va(50)、粉碎トナーの体積中位径をD_vb(50)としたとき、粒径比D_vb(50)/D_va(50)は、0.9～1.4であることを特徴とする、[1]～[3]のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

[5]

少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、結着樹脂としてスチレン・アクリル共重樹脂を含む重合トナーの母粒子、及び結着樹脂としてポリエステル樹脂を含む粉碎トナーの母粒子を混合して混合母粒子を得る工程、前記混合母粒子を無機微粒子によって表面処理する工程を含むことを特徴とする、静電荷像現像用トナーの製造方法。 10

[6]

前記重合トナーは、乳化凝集法より得られることを特徴とする、[5]に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、湿式法で得られたスチレン・アクリル系重合トナーと、溶融混練粉碎法で得られたポリエステル系粉碎トナーを混合することによって、高画質を維持しながら、トナーの定着性に優れたトナーを提供することができる。 20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。以下、「静電荷像現像用トナー」を「トナー」と略記する場合がある。

【0012】

<静電荷像現像用トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも重合トナー及び粉碎トナーを含むものである。前記重合トナーは結着樹脂としてスチレン・アクリル共重樹脂を含有し、粉碎トナーは結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有する。トナー母粒子の製造方法は、トナーの粒径や粒度分布を制御しにくいが、生産コスト低い溶融混練粉碎法と、トナーの粒径や粒度分布を制御し易いが生産工程が多く、生産コスト高い、懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等の湿式重合法に大別できる。前記粉碎トナーは溶融混練粉碎法で製造されたトナー、前記重合トナーは懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等の湿式重合法で製造されたトナーである。 30

【0013】

トナー母粒子の結着樹脂としては、スチレン・アクリル系樹脂とポリエステル系樹脂が主に使われている。帶電性よく、高画質、そして相対的生産性よいスチレン・アクリル系樹脂含有トナーに対し、ポリエステル系樹脂含有トナーは、生産しにくいが、耐久性、定着性がよい。記録媒体の違いによってもそれぞれ定着性能に特徴がある。例えば、紙のような纖維質記録媒体に対し、スチレン・アクリル系樹脂とポリエステル系樹脂との差は少ないが、樹脂製或いは樹脂コーティング紙のような凹凸の少ない非纖維質表面を持つ記録媒体に対し、ポリエステル系樹脂は非纖維質表面との接着強度が強く、スチレン・アクリル系樹脂より高い定着性を示す。生産性及び帶電性の観点から、前記重合トナーは、重合トナー中の全結着樹脂100質量部に対してスチレン・アクリル共重樹脂を50質量部以上含有することが好ましく、80質量部以上がより好ましく、100質量部であることが特に好ましい。非纖維質表面を持つ記録媒体に対する定着性の観点から、前記粉碎トナーは、粉碎トナー中の全結着樹脂100質量部に対してポリエステル樹脂を50質量部以上 40

50

含有することが好ましく、80質量部以上がより好ましく、100質量部であることが特に好ましい。

【0014】

トナー中の粉碎トナーの含有量は、定着性の観点から、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。繊細の高画質画像を得る観点から、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

重合トナーの体積中位径 ($D_{v,a}(50)$) と粉碎トナーとの体積中位径 ($D_{v,b}(50)$) 比 ($D_{v,b}(50) / D_{v,a}(50)$) は、通常 $0.8 \sim 2$ であり、記録媒体に対する定着性及び均一分散の観点から、 $0.9 \sim 1.4$ が好ましい。

【0015】

混合するトナーは、未外添のトナー母粒子でもよいし、外添処理したトナー粒子でもよい。トナー母粒子を混合してから、更に外添剤より外添処理を行うことが好ましい。異種粒子を混合してから外添することにより、異種トナー表面が均一になりやすく、より均一な現像が実現できる。製造方法及び樹脂成分の異なる二種類以上のトナー母粒子を混合した後、外添することにより、性能と生産性とのバランス取れたトナー粒子を得ることができ、トナーの記録媒体への対応幅を広げられる。より混合効果を高めるためには、帯電、画像形成、粒子制御が容易で、且つ生産性高いスチレン-アクリル系重合トナー母粒子と、高い定着性と耐久性を持ち、比較的生産しやすいポリエステル系粉碎トナー母粒子と混合した後外添することが好ましい。その結果、高い定着強度、高画質、高耐久性を実現できるトナーを得られる。以下、トナーについて、詳細的説明する。

10

20

30

40

40

50

【0016】

< 静電荷像現像用トナーの構成 >

本発明に用いられるトナーを構成する成分としては、結着樹脂、着色剤(顔料)の他、必要に応じて帯電制御剤、ワックス等の内部添加剤や、外添剤等を含む。

結着樹脂としては、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレンメタクリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレンブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、テルペン樹脂、ポリオール樹脂等がある。本発明では、重合トナーと粉碎トナーとの混合トナーであって、トナー中含まれる結着樹脂の主成分として、粉碎トナーの場合は、トナーの定着性と耐久性優れたポリエステル樹脂を含む。それに対し、重合トナーの場合は、帯電性優れ、トナー粒子制御しやすいスチレン-アクリル共重合樹脂を含む。

【0017】

着色剤としては公知の着色剤を任意に用いることができる。着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。カラートナーに関して、イエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、トナーの結着樹脂100質量部に対して3質量部以上、20質量部以下となるように用いることが好ましい。本願のように、二種類以上トナー粒子を混合する場合は、各種類トナー中顔料の含有量は、特に限定しないが、均一発色の観点から、各種類トナーの結着樹脂に対する含有量は、同じか、近い方が好ましい。

【0018】

トナーには帯電制御剤用いてもよく、帯電制御剤を用いる場合には、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、例えば、正帯電性帯電制御剤として4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の金属物質が挙げられ、負帯電性帯電制御剤として金属キレート類、有機酸の金属塩、含金属染料、ニグロシン染料、アミド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性も

しくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。

【0019】

また、カラートナー又はフルカラートナーにおける黒色トナー以外のトナーとして使用する場合には、無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がない帯電制御剤を用いることが好ましく、例えば、正帯電性帯電制御剤としては4級アンモニウム塩化合物が、負帯電性帯電制御剤としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4,4'-メチレンビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミド)-3-ヒドロキシナフタレン]等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。本発明のトナーは、帯電制御剤を使って、それぞれのトナーの帯電性を合わせて調整することが好ましい。画質及び均一性の観点から、重合トナーと粉碎トナーの帯電性が近いことが好ましい。10

【0020】

トナー母粒子には、ワックスを含有させることが好ましい。具体的には、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；フィッシャートロプロピュワックス；マイクロクリスタリンワックス；アルキル基を有するシリコーンワックス；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン類；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸より得られるエステル類又は部分エステル類；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が好ましい。20

【0021】

これらのワックスの中で、定着性を改善するためには、ワックスは、その融点が30以上のものが好ましく、40以上のものがより好ましく、50以上のものが特に好ましい。また、100以下のが好ましく、95以下のものがより好ましく、90以下が特に好ましい。前記範囲内の融点を有するワックスであれば、べたつき等を生じることなく、低温で優れた定着性を示す。

【0022】

前記ワックスは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。ワックスの量は、トナー100質量部中に1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上である。また、40質量部以下であることが好ましく、より好ましくは35質量部以下、さらに好ましくは、30質量部以下である。トナー中のワックス含有量が少なすぎると、高温オフセット性等の性能が十分でない場合があり、多すぎると、耐ブロッキング性が十分でなかったり、ワックスがトナーから漏出することにより装置を汚染したり、ダスト発生量が多くなったりする場合がある。30

【0023】

外添剤としては、例えば、シリカ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の無機粒子；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の有機酸塩粒子；メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子等の有機樹脂粒子等が挙げられる。40

【0024】

<静電荷像現像用トナーの製造方法>

次に、本発明に係る静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

[トナー母粒子の製造工程]

<粉碎法>

粉碎法によりトナー母粒子を製造する方法について説明する。粉碎法の場合、結着樹脂、着色剤と、必要に応じてその他成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一50

例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパー・ミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等がある。

【0025】

次に、各成分を配合し、混合したトナー原料を溶融混練して、樹脂類を溶融し、その中に着色剤等を分散させる。その溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、バンバリミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。練り機は1軸または2軸押出機が用いられ、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、ブス社製コ・ニーダー等が挙げられる。更に、トナー原料を溶融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

10

【0026】

上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパー・ローター等で粉碎される。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）等の分級機等の篩分機を用いて分級し、トナー母粒子を得る。さらに、従来用いられている方法を用いてトナーを球形化してもよい。球形化工程によって、混合される重合トナーの円形度と近い円形度まで上げることが好ましい。

20

【0027】

<湿式重合法>

本発明の重合トナーの製造方法は限定されず、懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法、エステル伸張法などの湿式方法が挙げられる。有機溶媒使用しない、トナーの形状制御の観点から乳化重合凝集法により製造したものであることが好ましい。

【0028】

(懸濁重合法)

懸濁重合法は、結着樹脂の単量体中に着色剤、重合開始剤、そして必要に応じてワックス、極性樹脂、荷電制御剤や架橋剤などの添加剤を加え、均一に溶解又は分散させた単量体組成物を調製する。この単量体組成物を、分散安定剤等を含有する水系媒体中に分散させる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行い、重合を行う。これらを洗浄・ろ過により収集することによりトナー母粒子を得ることができる。

30

【0029】

(溶解懸濁法)

溶解懸濁法は、結着樹脂を有機溶剤に溶解し、着色剤などを添加分散して得られる溶液相を、分散剤等を含有した水相において機械的な剪断力で分散し液滴を形成し、液滴から有機溶剤を除去することによりトナー母粒子を得ることができる。

【0030】

(乳化重合凝集法)

乳化重合凝集法は、乳化重合工程により得られた結着樹脂単量体の重合体一次粒子、着色剤分散系、ワックス分散液等を作製しておき、これらを水系媒体中に分散させ加熱等を行うことにより凝集工程、さらに熟成工程を経る。これらを洗浄・ろ過により収集し、トナー母粒子を得ることができる。次いでトナー母粒子は、乾燥する工程を経る。さらに、トナー母粒子に、必要により外添剤等を添加し、トナーを得ることができる。

40

【0031】

乳化重合凝集法をより詳しく説明する。乳化重合工程は、通常、乳化剤の存在下、水系媒体中で結着樹脂となる重合性単量体を重合するが、この際、反応系に重合性単量体を供給するにあたって、各単量体は別々に加えても、予め複数種類の単量体を混合しておいて同時に添加してもよい。また、単量体はそのまま添加してもよいし、予め水や乳化剤など

50

と混合、調整した乳化液として添加することもできる。

【0032】

酸性单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有する重合性单量体、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有する重合性单量体、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有する重合性单量体等が挙げられる。また、塩基性单量体としては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環含有重合性单量体、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。これら酸性单量体及び塩基性单量体は、単独で用いても複数種類を混合して用いてもよく、また、対イオンを伴って塩として存在してもよい。中でも、酸性单量体を用いるのが好ましく、より好ましくはアクリル酸及び/又はメタクリル酸であるのがよい。

【0033】

結着樹脂を構成する全重合性单量体100質量部中に占める酸性单量体および塩基性单量体の合計量は、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下であることが好ましい。

その他の重合性单量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-n-ノニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジブロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド等が挙げられ、重合性单量体は、単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。本発明の静電荷現像用トナーは、スチレン類の单量体単独の重合体、スチレン類の单量体とアクリルの单量体の重合体であるスチレン-アクリル共重樹脂を結着樹脂として含むものである。

【0034】

更に、結着樹脂を架橋樹脂とする場合、上述の重合性单量体と共にラジカル重合性を有する多官能性单量体が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、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、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、反応性基をペンドントグループに有する重合性单量体、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることも可能である。中でもラジカル重合性の二官能性重合性单量体が好ましく、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレートが特に好ましい。これら多官能性重合性单量体は、単独で用いても複数種類を混合して用いてもよい。

【0035】

結着樹脂を乳化重合で重合する場合、乳化剤として公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としてはカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤の中から選ばれる一種又は二種以上の界面活性剤を併用して用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムプロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシ

10

20

30

40

50

ルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンモノヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

【0036】

乳化剤の使用量は、重合性单量体100質量部に対して0.1質量部以上、10質量部以下が好ましい。また、これらの乳化剤に、例えば、部分或いは完全ケン化ポリビニアルコール等のポリビニアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体類等の一種或いは二種以上を保護コロイドとして併用することができる。10

乳化重合により得られる重合体一次粒子の体積平均粒径は、好ましくは0.02μm以上、より好ましくは0.05μm以上、更に好ましくは0.1μm以上であり、好ましくは3μm以下、より好ましくは2μm以下、更に好ましくは1μm以下である。粒径が小さすぎると、凝集工程において凝集速度の制御が困難となる場合があり、大きすぎると、凝集して得られるトナー粒子の粒径が大きくなり易く、目的とする粒径のトナーを得ることが困難となる場合がある。

【0037】

乳化重合凝集法においては、必要に応じて公知の重合開始剤を用いることができ、重合開始剤を1種又は2種以上組み合わせて使用する事ができる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時、添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。20

【0038】

必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができ、具体的な例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性单量体に対して0~5質量%用いられる。また、必要に応じて公知の懸濁安定剤を使用することができる。懸濁安定剤の具体的な例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは、一種或いは二種以上を組み合わせて用いてもよく、重合性单量体100質量部に対して1質量部以上、10質量部以下の量で用いてもよい。重合開始剤及び懸濁安定剤は、いずれも重合性单量体添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。その他、反応系には、pH調整剤、重合度調節剤、消泡剤等を適宜添加することができる。30

【0039】

乳化重合凝集法における着色剤の配合は、通常、凝集工程で行われる。重合体一次粒子の分散液と着色剤粒子の分散液とを混合して混合分散液とした後、これを凝集させて粒子凝集体とする。着色剤は、乳化剤の存在下で水中に分散した状態で用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径が好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.05μm以上であり、好ましくは3μm以下、より好ましくは1μm以下である。40

【0040】

乳化重合凝集法を用いてトナー中に帯電制御剤を含有させる場合は、乳化重合時に重合性单量体等とともに帯電制御剤を添加するか、重合体一次粒子及び着色剤等とともに凝集工程で添加するか、重合体一次粒子及び着色剤等を凝集させてほぼ目的とする粒径となつた後に添加する等の方法によって配合することができる。これらのうち、帯電制御剤を界

面活性剤を用いて水中で分散させ、体積平均粒径 0.01 μm 以上、3 μm 以下の分散液として凝集工程に添加することが好ましい。

【0041】

乳化重合凝集法における凝集工程は、攪拌装置を備えた槽内で行われるが、加熱する方法、電解質を加える方法と、これらを組み合わせる方法がある。重合体一次粒子を攪拌下に凝集して目的とする大きさの粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と攪拌による剪断力とのバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか、或いは電解質を加えることによって凝集力を大きくすることができます。

【0042】

電解質を添加して凝集を行う場合は、電解質としては、有機塩、無機塩のいずれも使用することができる。電解質として、具体的には、NaCl、KCl、LiCl、Na₂SO₄、K₂SO₄、Li₂SO₄、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄、ZnSO₄、Al₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃、CH₃COONa、C₆H₅SO₃Na 等が挙げられる。これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が好ましい。

【0043】

電解質の添加量は、電解質の種類、目的とする粒径等によって異なるが、混合分散液の固形成分 100 質量部に対して、0.05 質量部以上が好ましく、0.1 質量部以上が更に好ましい。また、25 質量部以下が好ましく、更には 15 質量部以下、特に 10 質量部以下が好ましい。添加量が上記範囲であると、凝集反応を速やかに進行させることができ、凝集反応後に微粉や不定形のもの等を生じることなく、比較的容易に粒径を制御することができ、目的する平均粒径を有する粒子凝集体を得ることができる。電解質を加えて凝集を行う場合の凝集温度は、好ましくは 20 以上、更に好ましくは 30 以上であり、好ましくは 70 以下、更に好ましくは 60 以下である。

【0044】

電解質を用いないで加熱のみによって凝集を行う場合の凝集温度は、重合体一次粒子のガラス転移温度を T_g とすると、(T_g - 20) 以上が好ましく、(T_g - 10) 以上が更に好ましい。また、T_g 以下が好ましく、(T_g - 5) 以下が更に好ましい。凝集に要する時間は装置形状や処理スケールにより最適化されるが、トナーの粒径が目的とする粒径に到達するためには、前記した所定の温度で通常、少なくとも 30 分以上保持することが好ましい。所定の温度へ到達するまでの昇温は、一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温することもできる。

【0045】

凝集処理後の粒子凝集体表面に、必要に応じて樹脂粒子を付着又は固着した粒子を形成することもできる。粒子凝集体表面に性状を制御した樹脂粒子を付着又は固着することにより、得られるトナーの帶電性や耐熱性を向上できる場合があり、さらには、本発明の効果を一層顕著とすることができます。樹脂粒子として重合体一次粒子のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂粒子を用いた場合、定着性を損なうことなく、耐ブロッキング性の一層の向上が実現できるので好ましい。該樹脂粒子の体積平均粒径は、0.02 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上が更に好ましい。また、3 μm 以下、さらに 1.5 μm 以下が好ましい。樹脂粒子としては、前述の重合体一次粒子に用いられる重合性単量体と同様なモノマーを乳化重合して得られたもの等を用いることができる。

【0046】

樹脂粒子は、通常、界面活性剤により水又は水を主体とする液中に分散した分散液として用いるが、帯電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子凝集体を含む分散液に帯電制御剤を加えた後に樹脂粒子を加えることが好ましい。凝集工程で得られた粒子凝集体の安定性を増すために、凝集工程の後の熟成工程において凝集粒子内の融着を行うことが好ましい。

【0047】

乳化重合凝集法において、凝集工程後の熟成工程の温度は、熟成工程の温度は、好まし

10

20

30

40

50

くは重合体一次粒子の T_g 以上、より好ましくは T_g より 5 高い温度以上であり、また、好ましくは T_g より 80 高い温度以下、より好ましくは T_g より 50 高い温度以下である。また、熟成工程に要する時間は、目的とするトナーの形状により異なるが、重合体一次粒子のガラス転移温度以上に到達した後、好ましくは 0.1 ~ 10 時間、より好ましくは 1 ~ 6 時間保持する。

【0048】

なお、凝集工程以降、好ましくは熟成工程以前又は熟成工程中の段階で、界面活性剤を添加するか、pH 値を上げることが好ましい。ここで用いられる界面活性剤としては、重合体一次粒子を製造する際に用いることのできる乳化剤から一種以上を選択して用いることができるが、特に重合体一次粒子を製造した際に用いた乳化剤と同じものを用いることが好ましい。界面活性剤を添加する場合の添加量は限定されないが、混合分散液の固形成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 1 質量部以上、更に好ましくは 3 質量部以上であり、また、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。凝集工程以降、熟成工程の完了前の間に界面活性剤を添加するか、pH 値を上げることにより、凝集工程で凝集した粒子凝集体同士の凝集等を抑制することができ、熟成工程後の粗大粒子生成を抑制できる場合がある。

【0049】

熟成工程での加熱処理により、凝集体における重合体一次粒子同士の融着一体化がなされ、凝集体としてのトナー粒子形状も球形に近いものとなる。熟成工程前の粒子凝集体は、重合体一次粒子の静電的あるいは物理的凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する重合体一次粒子は互いに融着しており、トナー母粒子の粒子形状も球状に近いものとすることが可能となる。この様な熟成工程によれば、熟成工程の温度及び時間等を制御することにより、重合体一次粒子が凝集した形状、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナー母粒子を得ることができる。

【0050】

[トナー母粒子の洗浄工程]

懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法等の湿式法によって得られたトナー母粒子は、湿式媒体中から得られたトナー母粒子を固液分離し、トナー母粒子を粒子凝集体として回収した後、必要に応じて洗浄を行うことが好ましい。洗浄に用いる液体としては、湿式法における最終工程においてトナーが浸漬している湿式媒体よりも純度の高い水を用いてもよく、酸又はアルカリの水溶液を用いてもよい。酸としては、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸や、クエン酸等の有機酸を用いることができる。アルカリとしては、ソーダ塩（水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等）、ケイ酸塩（メタケイ酸ナトリウム等）、リン酸塩等を用いることができる。洗浄は、常温又は 30 ~ 70 度に加熱して行うこともできる。

トナー母粒子は、洗浄工程によって、懸濁安定剤、乳化剤、湿式媒体、未反応の残存モノマー、小粒径のトナー等が除去される。洗浄工程後、トナー母粒子は、濾過又はデカンテーションによりウェットケーキ状の状態で得ることが好ましい。後工程で取り扱いが容易となるからである。洗浄工程は複数回繰り返してもよい。

【0051】

[トナー母粒子の水分除去工程]

本発明の静電荷現像用トナーの製造方法は、後述する乾燥工程の前に、トナー母粒子の水分を 0.4 質量 % 以下まで除去する工程を含むことが好ましい。洗浄工程後のウェットケーキ状のトナー母粒子は湿潤状態であるため、トナー母粒子 100 質量 % に対して、トナー母粒子中の含水率は、50 質量 % 以下、より好ましくは 40 質量 % 以下、さらに好ましくは 30 質量 % 以下である。この湿潤状態のトナー母粒子を、その含水率が 0.4 質量 % 以下となるまで先に水分を蒸発させておくことによって、後の乾燥工程において、トナー母粒子中に含まれる揮発性有機化合物を効率的に放散させることができる。水分除去工程において使用する乾燥機としては、流動乾燥機、ジェット乾燥機、減圧乾燥機等を用い

ることができ、水分の蒸発潜熱を直接的にトナー母粒子に与えて、水分の除去速度を速めるために、気体を流入して乾燥する流動乾燥機を用いることが好ましい。例えば、後述する振動装置付き流動乾燥機を用いることもでき、振動装置がついていない流動乾燥機を用いることもできる。振動装置がついていない流動乾燥機を用いることがより好ましい。水分除去工程で使用する流動乾燥機に適用する気体、気体の温度、乾燥機の温度等は、後述する乾燥工程において用いる振動装置付き流動乾燥機に適用する気体、気体の温度、乾燥機の温度等と、同様の気体及び条件を適用することができる。

【0052】

[トナー母粒子の乾燥工程]

トナー母粒子を乾燥する工程において、流動乾燥機、ジェット乾燥機、減圧乾燥機等の乾燥機を用いることができる。中でも振動装置付き流動乾燥機で乾燥させることが好ましい。振動装置付き流動乾燥機は、乾燥機本体内に気体を流入させることによって、トナー母粒子に含まれている水分の蒸発潜熱も利用してトナー母粒子を迅速に乾燥させることができる。また、振動装置によってトナー母粒子に振動を付与することにより、気体の流量を少なくしても、トナー母粒子を流動化させることができ、下部に集まる凝集物を解碎して、迅速かつ効率的にトナー母粒子を乾燥させることができる。乾燥は、常圧又は減圧下で行なうことが好ましい。減圧下では、気体がトナー母粒子に与えることができる熱量が小さくなるため、常圧で乾燥を行うことがより好ましい。

10

【0053】

[トナー形成工程]

次に、トナー母粒子に、外添剤を添加して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着又は固定させて、トナーを形成する。外添剤を添加することによって、感光体フィルミングや転写効率を向上することができる。重合トナー母粒子と粉碎トナー母粒子を先に混合してから、外添することができる。同時に外添することで、トナー表面外添剤の付着状態が近く、均一な画像が得られやすいためである。

20

【0054】

トナー母粒子に外部添加剤を添加する方法としては、トナー母粒子が仕込まれた系に外部添加剤を添加して攪拌混合する手法が用いられる。トナー母粒子および外部添加剤の攪拌混合には、機械的な回転処理装置を使用することが好ましく、具体的にはヘンシェルミキサーのような回転方式の混合機が好適に用いられる。このような装置による添加処理における攪拌羽根の先端部の速度（周速）としては、21.2~95.5 m/sec、好ましくは38.2~76.4 m/secとなる攪拌速度で行われることが好ましい。回転速度を調整することにより、この攪拌混合処理により外部添加剤の着色粒子への埋没を調整することができ、その結果、得られるトナーの流動性を制御することができる。

30

【0055】

また、本発明のトナーにおいては、外部添加剤がトナー粒子の表面に均一に付着された構成とすることが好ましいが、粒径の異なる複数の粒子（以下、「複数径の粒子」ともいう。）を外部添加剤として併用した場合には、それぞれの外添剤を2段以上の複数混合により混合することにより、当該外部添加剤がトナー粒子の表面に均一に付着させることができる。小粒径外添剤を添加混合した後に大粒径外添剤を添加混合する多段混合の手法を用いることが好ましい。攪拌混合処理の攪拌時間としては、攪拌速度等に応じて決定することができる。外部添加剤を添加する温度としては、25~55が好ましく、30~50がより好ましい。

40

【0056】

[トナーの物性]

トナーの平均円形度については、重合トナーの場合は、通常0.94以上であり、流動性向上の観点から0.95以上であることが好ましい。また、通常0.99以下であり、クリーニング性向上の観点から0.98以下であることが好ましい。粉碎トナーの場合は、通常0.85以上であり、流動性向上の観点から0.90以上であることが好ましい。また、通常0.99以下であり、クリーニング性の観点から0.98以下であることが好

50

ましい。混合トナーの場合は、0.93以上であることが好ましく、0.94以上であることがより好ましい。また、クリーニング性向上の観点から0.98以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましい。

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「質量部」を意味する。各粒子径、円形度、電気伝導度等は次のように測定した。

<体積平均径測定(M_v)>

1ミクロン未満の体積平均径(M_v)を有す粒子の体積平均径(M_v)は、日機装株式会社製型式Microtrac Nanotrac 150(以下ナノトラックと略す)および同社解析ソフトMicrotrac Particle Analyzer Ver10.1.2-019EEを用い、電気伝導度が0.5μS/cmのイオン交換水を溶媒とし、溶媒屈折率:1.333、測定時間:600秒、測定回数:1回の測定条件で取り扱い説明書に記載された方法で測定した。その他の設定条件は、粒子屈折率:1.59、透過性:透過、形状:真球形、密度:1.04とした。

10

【0058】

<ワックス分散体、着色分散体の体積中位径>

ワックス乳化時の終点を決めるために、高速測定可能なレーザー回折散乱式粒径分布測定装置である堀場製作所製のParticle LA-950V2(以下LA950と略す)を用いた。その際の終点粒径はメジアン径にて設定した。用いた溶媒は電気伝導度が0.5μS/cmのイオン交換水とし、溶媒屈折率:1.333、可視光透過率70%~90%の濃度範囲でサンプル量を調整して測定した。

20

【0059】

<中位径(体積:D_v50と個数:D_n50)の測定方法と定義>

外添工程を経て、最終的に得られた現像トナーの測定前処理として次の様にした。内径47mm、高さ51mmの円筒形のポリエチレン(PE)製ビーカーに、スパチュラेを用いてトナーを0.100g、スポットを用いて20質量%DBS水溶液(第一工業製薬社製、ネオゲンS-20A)を0.15g添加した。この際、ビーカーの縁等にトナーが飛び散らない様にビーカーの底部にのみトナー及び20%DBS水溶液を入れた。次に、スパチュラेを用いてトナーと20%DBS水溶液がペースト状になるまで3分間攪拌した。この際もビーカーの縁等にトナーが飛び散らない様にした。続いて、分散媒アイソトンIIを30g添加し、スパチュラेを用いて2分間攪拌し全体を目視で均一な溶液とした。次に、長さ31mm直径6mmのフッ素樹脂コート回転子をビーカーの中に入れて、スターラーを用いて400rpmで20分間分散させた。この際、3分間に1回の割合でスパチュラेを用いて気液界面とビーカーの縁に目視で観察される巨視的な粒をビーカー内部に落としこみ均一な分散液となるようにした。続いて、これを目開き63μmのメッシュで濾過し、得られたろ液を「トナー分散液」とした。なお、トナー母粒子の製造工程中の粒径については、凝集中のスラリーを63μmのメッシュで濾過したろ液を「スラリー液」とした。

30

【0060】

粒子の中位径(D_v50とD_n50)はベックマンコールター社製マルチサイザーIII(アパー・チャード径100μm)(以下、「マルチサイザー」と略記する)を用い、分散媒には同社製アイソトンIIを用い、上述の「トナー分散液」又は「スラリー液」を、分散質濃度0.03質量%になるように希釈して、マルチサイザーIII解析ソフトで、KD値は118.5として測定した。測定粒子径範囲は2.00から64.00μmまでとし、この範囲を対数目盛で等間隔となるように256分割に離散化し、それらの体積基準での統計値をもとに算出したものを体積中位径(D_v50)、個数基準での統計値をもとに算出したものを個数中位径(D_n50)とした。

40

【0061】

50

< 平均円形度の測定方法と定義 >

本発明における「平均円形度」は、以下のように測定し、以下のように定義する。すなわち、トナー母粒子を分散媒（アイソトンII、ベックマンコールター社製）に、5720～7140個/ μL の範囲になるように分散させ、フロー式粒子像分析装置（シスメックス社製、FPIA3000）を用いて、以下の装置条件にて測定を行い、その値を「平均円形度」と定義する。本発明においては、同様の測定を3回行い、3個の「平均円形度」の相加平均値を、「平均円形度」として採用する。

- ・モード : H P F
- ・H P F 分析量 : 0 . 3 5 μL
- ・H P F 検出個数 : 8 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 個

10

以下は、上記装置で測定され、上記装置内で自動的に計算されて表示されるものであるが、「円形度」は下記式で定義される。

$$[\text{円形度}] = [\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周長}] / [\text{粒子投影像の周長}]$$

そして、H P F 検出個数である8,000～10,000個を測定し、この個々の粒子の円形度の算術平均（相加平均）が「平均円形度」として装置に表示される。

【0062】

< 電気伝導度測定 >

電気伝導度の測定は、導電率計（横河電機社製のパーソナルSCメータモデルSC72と検出器SC72SN-11）を用いて行った。

【0063】

< 重量平均分子量および分子量ピークの測定方法 >

ゲルパーキュエーションクラマトグラフィー（G P C）により測定した（装置：東ソー社製G P C装置HLC-8020、カラム：Polymer Laboratory社製PL-gel Mixed-B 10 μ 、溶媒：テトラヒドロフラン、試量濃度：0 . 1 w t %、検量線：標準ポリスチレン）。

20

【0064】

< 黒色着色剤分散液の調製 >

プロペラ翼を備えた攪拌機の容器に、三菱化学社製カーボンブラック44（カタログ物性：粒子径24nm、窒素吸着比表面積110 m^2/g 、着色力129%、D B P 吸收量・粒状77 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ 、揮発分0 . 8 %、p H 値8、P V C 黒度10）20部、アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンS-20D）1部、非イオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン120）4部、導電率が1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水75部を加え、体積中位径（D v₅₀）が約90 μm になるまで予備分散して顔料プレミックス液を得た。前記顔料プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、ワンパス分散を行った。なお、ステータの内径が120mm、セパレータの径が60mm、分散用のメディアとして直径が50 μm のジルコニアビーズ（真密度6 . 0 g / cm^3 ）を用いた。ステータの有効内容積は約2 Lであり、メディアの充填容積は1 . 4 Lとしたので、メディア充填率は70 %であった。ロータの回転速度を一定（ロータ先端の周速が約11 m / sec）として、供給口より、前記顔料プレミックススラリを、無脈動定量ポンプにより供給速度約40 L / hrで供給し、所定粒度に達した時点で、排出口より黒色着色剤分散液を取得した。なお、運転時にはジャケットから約10 °C の冷却水を循環させた。このようにして、LA950で測定した体積中位径157 nm、個数中位径106 nm、固形分濃度24 . 6 %の黒色着色剤分散液を得た。

30

【0065】

< ワックス分散液A1の調製 >

ワックス1（HiMic-1090（日本精錬社製）、融点87 °C）29 . 7部、デカグリセリンデカベヘネット（酸価3 . 2 水酸基価27）0 . 3部、20 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（第一工業製薬社製、ネオゲンS20D、以下20 % D B S 水溶液と略す）水溶液2 . 8部、脱塩水67 . 3部を加えて100 mLに加熱し、加圧循環ライン付きのホモジナイザー（ゴーリン社製、LAB60-10TBS型）を用い

40

50

て、10 MPa の加圧条件で1次循環乳化を行った。LA950で粒子径を数分おきに測定し、メジアン径が500 nm前後まで下がったら更に圧力条件を25 MPaに上げて引き続き2次循環乳化を行う。メジアン径が230 nm以下になるまで分散してワックス分散液A1を作製した。ワックス分散体の体積中位径は、215 nmであった。

【0066】

<ワックス分散液A2の調製>

ワックス2(HNP9(日本精端社製)、融点77)20.0部を、20%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(第一工業製薬社製、ネオゲンS20D、以下20%DBS水溶液と略す)水溶液1.44部、脱塩水50.0部を加えて90に加熱し、加圧循環ライン付きのホモジナイザー(ゴーリン社製、LAB60-10TBS型)を用いて、25 MPaの加圧条件で循環乳化を行い、ナノトラックで粒子径を測定し、体積中位径が250 nmになるまで分散して、ワックス分散液A2を作製した。
10

【0067】

<ワックス分散液A3の調整>

ワックス3(WEP-3(日油社製)、融点71)30.0部を、デカグリセリンデカベヘネート(B100D(三菱化学フーズ社製)、融点70)0.24部、20%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(第一工業製薬社製、ネオゲンS20D、以下20%DBS水溶液と略す)水溶液1.93部、脱塩水67.8部を加えて90に加熱し、加圧循環ライン付きのホモジナイザー(ゴーリン社製、LAB60-10TBS型)を用いて、25 MPaの加圧条件で循環乳化を行い、ナノトラックで粒子径を測定し、体積中位径が245 nmになるまで分散して、ワックス分散液A3を作製した。
20

【0068】

<重合体一次粒子分散液B1の調製>

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、上記ワックス分散液A1を36.3部、脱塩水231部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90に昇温した。

その後、上記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記の「重合性モノマー類等-1」と「乳化剤水溶液-1」との混合物を5時間かけて添加した。この混合物を滴下開始した時間を「重合開始」とし、下記の「開始剤水溶液-1」を重合開始30分後から4.5時間かけて添加し、更に重合開始5時間後から、下記の「追加開始剤水溶液-1」を2時間かけて添加し、更に攪拌を続けたまま内温90のまま1時間保持した。
30

【0069】

[重合性モノマー類等-1]

スチレン	75.9部
アクリル酸ブチル	24.1部
アクリル酸	1.2部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.6部
トリクロロプロモメタン	1.0部

[乳化剤水溶液-1]

20%DBS水溶液	1.0部
脱塩水	66.9部

[開始剤水溶液-1]

8質量%過酸化水素水溶液	15.5部
8質量%L(+) - アスコルビン酸水溶液	15.5部

[追加開始剤水溶液-1]

8質量%L(+) - アスコルビン酸水溶液	14.2部
-----------------------	-------

【0070】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液B1を得た。マイクロトラックUPAを用いて測定した体積平均径(Mv)は239 nmであり、固形分濃度は22.3質量%であった。重量平均分子量(Mw)は78000であった。
50

【0071】

<重合体一次粒子分散液B2の調製>

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、上記ワックスエマルジョンA2を36.1部、イオン交換水259部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。

その後、上記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記の「重合性モノマー類等-2」と「乳化剤水溶液-2」との混合物を5時間かけて添加した。前記混合物を滴下開始した時間を「重合開始」とし、「重合開始」の30分後から、前記の操作と併行して[開始剤水溶液-2]を4.5時間かけて添加した。前記混合物と[開始剤水溶液-2]の添加が終了後、[追加開始剤水溶液-2]を2時間かけて添加した。[開始剤水溶液-2]の添加が終了した後も更に攪拌を続け、内温90℃のまま1時間保持した。
10

【0072】

[重合性モノマー類等-2]

スチレン	76.75部
アクリル酸ブチル	23.25部
アクリル酸	1.5部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.7部
トリクロロプロモメタン	1.0部

[乳化剤水溶液-2]

20%DBS水溶液	1.0部
イオン交換水	67.1部

[開始剤水溶液-2]

8質量%過酸化水素水溶液	15.52部
8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液	15.52部

[追加開始剤水溶液-2]

8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液	14.21部
---------------------	--------

【0073】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルジョンB2を得た。マイクロトラックUPAを用いて測定した体積平均径(Mv)は258nmであり、固体分濃度は20.4質量%であった。重量平均分子量(Mw)は77000であった。
20

【0074】

<重合体一次粒子分散液B3の調整>

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、上記ワックスエマルジョンA3を34.7部、イオン交換水252部、0.5%硫酸鉄(II)7水和物水溶液0.02部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。

その後、上記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記の「重合性モノマー類等-3」と「乳化剤水溶液-3」との混合物を4時間かけて添加した。前記混合物を滴下開始した時間を「重合開始」とし、「重合開始」から、前記の操作と併行して[開始剤水溶液-3]を6時間かけて添加した。重合開始240分に下記の硫酸鉄水溶液を添加した。重合開始300分に95℃に昇温した。重合開始540分まで加熱攪拌を継続した。
30

【0075】

[重合性モノマー類等-3]

スチレン	70.9部
アクリル酸ブチル	29.1部
アクリル酸	0.85部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.95部
トリクロロプロモメタン	1.0部

[乳化剤水溶液-3]

20%DBS水溶液	1.0部
イオン交換水	66.9部

10

20

30

40

50

[開始剤水溶液 - 3]

8 質量% 過酸化水素水溶液 28.0 部

8 質量% L (+) - アスコルビン酸水溶液 28.0 部

[硫酸鉄水溶液]

0.5% 硫酸鉄(II) 7水和物水溶液 0.08 部

【0076】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルジョンB3を得た。マイクロトランクUPAを用いて測定した体積平均径(Mv)は239nmであり、固体分濃度は24.1質量%であった。重量平均分子量(Mw)は88000であった。

【0077】

10

<トナー母粒子Ma1の製造>

重合体一次粒子分散液B1(コア用) 固形分として80部

重合体一次粒子分散液B2(シェル用) 固形分として20部

マゼンタ顔料分散液(大日精化社製EP1210) 着色剤 固形分として9部

20% DBS水溶液 固形分として0.1部

【0078】

20

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナー母粒子Ma1を製造した。攪拌装置(ダブルヘリカル翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器(容積12リットル、内径208mm、高さ355mm)に重合体一次粒子分散液B1(コア用)と20%DBS水溶液を仕込み、内温12で5分間均一に混合した。続いて内温12で攪拌を続けながら第一硫酸鉄の5%水溶液をFeSO₄·7H₂Oとして0.52部を5分かけて添加してからマゼンタ着色剤分散液を5分かけて添加し、内温12で均一に混合し、更に同一の条件のまま0.5%硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(樹脂固体分に対しての固体分が0.10部)。その後75分かけて内温53に昇温して、更に170分かけて56まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位径(Dv50)を測定したところ6.7μmであった。その後、重合体一次粒子分散液B2(シェル用)を3分かけて添加してそのまま60分保持し、続いて20%DBS水溶液(固体分として6部)を10分かけて添加してから30分かけて95に昇温し、120分かけて平均円形度が0.970になるまで攪拌を続けた。その後、30分かけて30まで冷却し、スラリーを得た。このとき、粒子の体積中位径(Dv_a50)は7.0μm、平均円形度は0.97であった。

30

【0079】

40

このスラリーを、5種C(東洋漉紙株式会社製No5C)のろ紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過をした。ろ紙上に残ったケーキを攪拌機(プロペラ翼)を備えた内容積10Lのステンレス容器に移し、電気伝導度が1μS/cmのイオン交換水8kgを加え50rpmで攪拌する事により均一に分散させ、その後30分間攪拌したままとした。その後、再度5種C(東洋漉紙株式会社製No5C)の漉紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過をし、再度ろ紙上に残った固体物を攪拌機(プロペラ翼)を備え電気伝導度が1μS/cmのイオン交換水8kgの入った内容積10Lの容器に移し、50rpmで攪拌する事により均一に分散させ30分間攪拌したままとした。この工程を5回繰り返したところ、ろ液の電気伝導度は2μS/cmとなった。ここで得られたケーキをステンレス製バッドに高さ20mmとなる様に敷き詰め、40に設定された送風乾燥機内で48時間乾燥する事により、トナー母粒子Ma1を得た。

【0080】

40

<トナー母粒子Ma2の製造>

重合体一次粒子分散液B1(コア用) 固形分として70部

重合体一次粒子分散液B3(コア用) 固形分として10部

重合体一次粒子分散液B2(シェル用) 固形分として20部

20% DBS水溶液 固形分として0.1部

上記の各成分を用いて、重合体一次粒子分散液B1の代わりに、重合体一次粒子分散液

50

B 1 と重合体一次粒子分散液 B 3 の混合液を使用する他はトナー母粒子 M a 1 と同様にして、トナー母粒子 M a 2 を得た。母粒子スラリーの体積中位径 (D v a 5 0) は 7 . 1 μ m、平均円形度は 0 . 9 7 であった。

【 0 0 8 1 】

< トナー母粒子 B k 1 の製造 >

重合体一次粒子分散液 B 1 (コア用) 固形分として 9 0 部

重合体一次粒子分散液 B 2 (シェル用) 固形分として 1 0 部

ブラック着色剤分散液 着色剤 固形分として 6 部

2 0 % D B S 水溶液 固形分として 0 . 1 部

上記の各成分を用いた他はトナー母粒子 M a 1 と同様にして、トナー母粒子 B k 1 を得た。母粒子スラリーの体積中位径 (D v a 5 0) は 7 . 0 μ m、平均円形度は 0 . 9 7 であった。

10

【 0 0 8 2 】

< トナー母粒子 B k 2 の製造 >

以下に示す配合比によりトナー母粒子 B k 2 を作製した。

樹脂 A (ポリエステル 軟化点 1 3 5 ガラス転移点 6 6 酸価 7 m g K O H / g) 2 0 . 0 部

樹脂 B (ポリエステル 軟化点 1 1 0 ガラス転移点 5 7 酸価 1 2 m g K O H / g) 8 0 . 0 部

カーボンブラック (商品名 三菱化学 (株) M A 7 7) 4 . 5 部

20

ワックス (エステルワックス 商品名 日油 (株) W E P - 1 0) 6 部

帯電制御剤 (商品名 保土ヶ谷化学 (株) T 7 7) 0 . 5 部

上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押出機で溶融混練した後、粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で微粉碎した後、分級して体積中位径 (D v b 5 0) 7 . 2 μ m のトナー母粒子 B k 2 を得た。平均円形度は 0 . 9 3 であった。

20

【 0 0 8 3 】

< トナー母粒子 M a 3 の製造 >

以下に示す配合比により負帯電性非磁性トナー A を作製した。

樹脂 C (ポリエステル 軟化点 1 3 8 ガラス転移点 6 2 酸価 7 m g K O H / g) 8 9 . 5 部

30

P P ワックス (融点 1 3 6 、酸価 3 . 5 m g K O H / g 、密度 0 . 8 9 g / c m ³) 1 . 5 部

P E ワックス (融点 8 7 、酸価 0 m g K O H / g 、密度 0 . 9 8 g / c m ³) 1 . 5 部

帯電制御剤 (商品名 日本カーリット (株) 製 L R - 1 4 7) 1 . 0 部

マスター バッチ (ポリエステル樹脂 D (T g 6 5 、 S p 1 1 1 、 酸価 6 . 5 m g K O H / g) : P i g m e n t R e d 1 2 2 = 6 0 部 : 4 0 部) 1 7 . 5 部

上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押出機で溶融混練した後、粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で微粉碎した後、分級して体積中位径 (D v b 5 0) 9 . 5 μ m のトナー母粒子 M a 3 を得た。平均円形度は 0 . 9 2 であった。

40

【 0 0 8 4 】

< 現像トナーの作成 >

[実施例 1]

サンプルミル (協立理工 (株) 社製) 内に、トナー母粒子総量 1 0 0 部 (2 0 0 g) になるように、重合トナー M a 1 9 9 部と粉碎トナー M a 3 1 部を投入し、続いてヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された体積平均一次粒径 0 . 1 0 μ m のシリカ微粒子 2 . 0 部と、シリコーンオイルで疎水化処理された体積平均一次粒径 0 . 0 1 μ m のシリカ微粒子 1 . 0 部とを添加し、4 5 0 0 r p m で 8 分混合して 2 0 0 メッシュで篩別する事により現像用トナー 1 を得た。

50

【0085】

[実施例2～10]及び[比較例1～4]

実施例1と同じ操作で、サンプルミル(協立理工(株)社製)内に、トナー母粒子総量100部(200g)になるように、各トナー母粒子を表1の配分量で投入し、続いて実施例1と同じヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された体積平均一次粒径0.10μmのシリカ微粒子2.0部と、シリコーンオイルで疎水化処理された体積平均一次粒径0.01μmのシリカ微粒子1.0部とを添加し、4500rpmで8分混合して200メッシュで篩別する事により現像用トナー2～15を得た。

【0086】

【表1】

<表1>

	現像トナー	重合トナー	添加部数	粉碎トナー	添加部数	粉碎トナー%
実施例1	トナー1	Ma1	99部	Ma3	1部	1%
実施例2	トナー2	Ma1	95部	Ma3	5部	5%
実施例3	トナー3	Ma1	90部	Ma3	10部	10%
実施例4	トナー4	Ma1	80部	Ma3	20部	20%
実施例5	トナー5	Ma2	99部	Ma3	1部	1%
実施例6	トナー6	Ma2	95部	Ma3	5部	5%
実施例7	トナー7	Ma2	90部	Ma3	10部	10%
実施例8	トナー8	Ma2	80部	Ma3	20部	20%
実施例9	トナー9	Bk1	95部	Bk2	5部	5%
実施例10	トナー10	Bk1	90部	Bk2	10部	10%
比較例1	トナー11	Ma1	100部	—	—	0%
比較例2	トナー12	Ma2	100部	—	—	0%
比較例3	トナー13	—	—	Ma3	100部	100%
比較例4	トナー14	Bk1	100部	—	—	0%
比較例5	トナー15	—	—	Bk2	100部	100%

【0087】

得られた現像トナーを以下の評価を行って、評価結果は、表2に記載する。

[絵だし]

得られたトナーを、印刷速度16ppm、非磁性一成分で現像ゴムローラー、金属ブレード、帯電ローラー(PCR)で帯電する有機感光体を搭載、定着ユニットを外した市販プリンタを用い、トナーカートリッジ2個を使って、以下の条件で印字した。

【0088】

<絵だし条件1>

記録紙(OKIエクセルントホワイト)に、トナー2層重ねで、付着量約0.5mg/cm²の未定着のトナー像を印字した。

<絵だし条件2>

光沢記録紙(三菱化学メディア製耐水紙カレカ)に、トナー2層重ねで、付着量約0.8mg/cm²の未定着のトナー像を印字した。

【0089】

[定着評価1]

絵だし条件1で得られたトナー2層重ねの未定着トナー像を印字した記録紙(OKIエクセルントホワイト)を使って、以下の定着試験1を行った。

10

20

30

40

50

<定着試験1>

熱ロール定着機は、ローラー直径27mm、ニップ幅9mm、定着速度229mm/secであり、上ローラーにヒーターを有し、ローラー表面がPFA(テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体)で構成されており、シリコーンオイルは塗布されていない。ローラーの表面温度を170から5刻みで降温し、付着量約0.5mg/cm²の未定着のトナー像を担持した記録紙を定着ニップ部に搬送し、定着画像を得た。

【0090】

<テープ剥離による低温定着性試験>

得られた定着画像にメンディングテープを貼り、その上を2kgの錘を通過させテープと定着画像を密着させた。メンディングテープを剥離し、定着画像がテープに移行する程度を目視で判定した。重合トナー100部で外添した現像トナーの定着画像と比較し、定着強度基準に達成する最も低い温度について、以下の基準で判断する。

10

重合トナー100部で外添した現像トナーの最も低い定着温度と比較すると、

: 10 以上低い温度で定着する

: 5 低い温度で定着する

: 同じ温度で定着する

× : 5 高い温度で定着する

×× : 10 以上高い温度で定着する

【0091】

20

<耐ホットオフセット性試験>

ローラーの表面温度を175から5刻みで昇温し、未定着のトナー像を担持した記録紙を定着ニップ部に搬送し、排出されたときの状態を観察した。重合トナー100部で外添した現像トナーの定着画像と比較し、ホットオフセット発生していない最も高い温度について、以下の基準で判断する。

重合トナー100部外添した現像トナーの最も高い定着温度と比較すると、

: 10 以上高い温度で定着する

: 5 高い温度で定着する

: 同じ温度で定着する

× : 5 低い温度で定着する

30

×× : 10 以上低い温度で定着する

【0092】

[定着評価2]

絵だし条件2で得られたトナー2層重ねの未定着トナー像を印字した記録紙(三菱化学メディア製耐水紙カレカ)を使って、以下の定着試験2を行った。

【0093】

40

<定着試験2>

定着試験1と同じ熱ロール定着機を使用し、定着速度95mm/secに設定した。ローラーの表面温度を175から5刻みで降温し、付着量約0.8mg/cm²の未定着のトナー像を担持した記録紙を定着ニップ部に搬送し、定着画像を得た。

【0094】

<マイナスドライバー削りによる低温定着性試験>

得られた定着画像を垂直設置したマイナスドライバより削り試験を行った。マイナスドライバーの先端幅は1mm、先端への荷重は100gだった。削り時の移動速度は約1cm/sであって、移動方法とマイナスドライバーの先端面との角度は90°だった。削り程度は目視で判定した。重合トナー100部で外添した現像トナーの定着画像と比較し、定着強度基準に達成する最も低い温度について、以下の基準で判断する。

重合トナー100部外添した現像トナーの最も低い定着温度と比較すると、

: 10 以上低い温度で定着する

: 5 低い温度で定着する

50

× : 同じ温度で定着する

× × : 5 高い温度で定着する

× × × : 10 以上高い温度で定着する

【0095】

[画質評価]

得られたトナーを、印刷速度 16 ppm、非磁性一成分で現像ゴムローラー、金属ブレード、帯電ローラー（PCR）で帯電する有機感光体を搭載した市販プリンタを用いて、印字率 5 % で、連続印字を行った。

【0096】

<かぶりの測定方法>

画像形成装置を用いて、500枚連続印字後、印字前及び印字後の、それぞれの標準紙（OKI エクセントホワイト）における白地部分の色差を、X-Rite 938（X-Rite 社製）にて測定し、E の大きさにより下記の基準で判定した。

(良好) : E 0 . 2

(可) : 0 . 2 < E < 0 . 3

× (発生) : 0 . 3 E

【0097】

[耐ブロッキング性]

現像用トナー 10 g を内径 3 cm、高さ 6 cm の円筒形の容器に入れ、20 g の荷重をのせ、温度 50 、湿度 55 % の環境下に 48 時間放置した後、トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

: 100 g 未満の荷重で崩れる

× : 100 g 以上の荷重で崩れる

上記実施例 1 乃至 10 及び比較例 1 乃至 5 で得られたトナー評価結果について、以下表-2 に示す。

【0098】

10

20

【表2】

表一2

	現像 トナー	重合 トナー	粉碎 トナー	粉碎ト ナー含 有量	粒 径 比	低温定着強度		耐ホット オフセッ ト性	耐ブロ ッキン グ性	か ぶり
						カレカ 紙	普通 紙			
実施例1	T1	Ma1	Ma3	1%	1.1	○	△	△	○	○
実施例2	T2	Ma1	Ma3	5%	1.1	◎	△	△	○	○
実施例3	T3	Ma1	Ma3	10%	1.1	○	○	△	○	○
実施例4	T4	Ma1	Ma3	20%	1.1	◎	△	△	○	○
比較例1	T11	Ma1		0%	1.0	×	△	△	○	○
比較例3	T13	Ma3	Ma3	100%	1.0	○	××	○	○	△
実施例5	T5	Ma2	Ma3	1%	1.3	○	△	△	○	○
実施例6	T6	Ma2	Ma3	5%	1.3	○	△	△	○	○
実施例7	T7	Ma2	Ma3	10%	1.3	○	△	△	○	○
実施例8	T8	Ma2	Ma3	20%	1.3	○	△	△	○	○
比較例2	T12	Ma2		0%	1.0	×	△	△	○	○
比較例3	T13		Ma3	100%	1.0	○	××	△	○	△
実施例9	T9	Bk1	Bk2	5%	1.0	◎	○	△	○	○
実施例10	T10	Bk1	Bk2	10%	1.0	○	○	△	○	○
比較例4	T14	Bk1		0%	1.0	×	△	△	○	○
比較例5	T15		Bk2	100%	1.0	○	△	△	○	○

【0099】

評価結果から、スチレン・アクリル系重合トナーに、ポリエステル系粉碎トナーを混合することにより、スチレン・アクリル系重合トナー単独の場合より、紙のような纖維質の記録媒体への定着性を維持した上、スチレンアクリル系トナーが定着しにくいカレカ紙のような非纖維質表面を持つ樹脂製或いは樹脂表面処理した光沢記録媒体でも、定着強度大幅改良できることが分かった。更に、より生産コストやすい粉碎トナーを混合することで、重合トナーの高画質を維持したまま、より低コストで生産することも可能である。

10

20

30