(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2005-91704
(P2005-91704A)
(43)公開日　平成17年4月7日(2005.4.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
G03G 9/087	G03G	9/08	381	2H005
	G03G	9/08	384	
	G03G	9/08	321	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2003-324435 (P2003-324435)
(22)出願日　平成15年9月17日 (2003.9.17)

(71)出願人　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(72)発明者　山本　淳史
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　葉木　雅之
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　野崎　千代志
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナー用樹脂粒子及びトナー並びにその製造方法

(57)【要約】
【課題】　低温定着が可能で優れたトナー特性を与えるトナー用樹脂粒子及びトナー、そしてその製造方法を提供すること。
【解決手段】　少なくとも、１種以上の樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で造粒して成るトナーの製造に用いるトナー用樹脂粒子である。その樹脂粒子は架橋樹脂微粒子を含み、その架橋樹脂微粒子の粒子径は４０～２００ｎｍである。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、１種以上の樹脂粒子と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒して成るトナーの製造に用いるトナー用樹脂粒子であって、
上記樹脂粒子の少なくとも１種は架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子の粒子径が４０～２００ｎｍであるトナー用樹脂粒子。
【請求項２】
上記架橋樹脂微粒子のＴｇが５０℃以下である請求項１記載のトナー用樹脂粒子。
【請求項３】
上記樹脂粒子が、上記架橋樹脂微粒子から成るコア層と、該コア層を覆う１層以上の被覆層から成る請求項１又は２に記載のトナー用樹脂粒子。
【請求項４】
上記樹脂粒子が、上記架橋樹脂微粒子のみから成る請求項１又は２に記載のトナー用樹脂粒子。
【請求項５】
少なくとも、１種以上の樹脂粒子から成る結着剤樹脂と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒して成るトナーであって、
上記樹脂粒子の少なくとも１種は架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子の粒子径が４０～２００ｎｍであり、かつ該架橋樹脂微粒子の上記結着剤樹脂中の含有量が１～２０重量％であるトナー。
【請求項６】
少なくとも、１種以上の樹脂粒子と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒するトナーの製造方法であって、
上記樹脂粒子の少なくとも１種が架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子を乳化重合により形成するトナーの製造方法。
【請求項７】
上記の少なくとも１種の樹脂粒子が、上記架橋樹脂微粒子から成るコア層と、該コア層を覆う１層以上の被覆層から成り、該少なくとも１種の樹脂粒子を多段階重合により形成する請求項６記載の製造方法。
【請求項８】
上記樹脂粒子が、上記架橋樹脂微粒子のみから成る第１の樹脂粒子と、架橋樹脂粒子を含まない第２の樹脂粒子を含んでおり、少なくとも、第１の樹脂粒子と、第２の樹脂粒子と、上記着色剤粒子とを水系媒体中で凝集及び融着する請求項６記載の製造方法。
【請求項９】
上記第２の樹脂粒子が、コア層と、該コア層を覆う１層以上の被覆層から成る請求項８記載の製造方法。
【請求項１０】
少なくとも、上記架橋樹脂微粒子と、上記着色剤粒子と、重合性単量体とを含む重合性組成物を、水系媒体中に分散させて懸濁重合を行い造粒する請求項６記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成された静電潜像を現像するためのトナーに関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真法は、露光装置により感光体上に静電潜像を形成し、その静電潜像をトナーを用いて現像し、トナー像を紙やＯＨＰシートなどの記録部材に転写し、その転写画像を加

熱手段等により定着して出力物を得る方法である。
【０００３】
加熱ローラ等の加熱部材を用いる接触加熱方式による定着工程では、加熱部材にトナーが付着する、いわゆるホットオフセットが発生し易い。特に定着温度が高いとトナーの粘性低下が大きくなりホットオフセットが起こり易くなるという問題がある。また、最近における複写機の小型化および低消費電力化の要請から、従来のものより一層低温で定着可能なトナーが必要とされている。そのため、より低温で定着し、かつより高温までホットオフセットが発生しにくいトナーが望まれている。
これに対し、例えば、低分子量樹脂と高分子量樹脂を含有し、分子量分布が二山分布である結着樹脂を用いる方法（例えば、特許文献１）や、結着樹脂に結晶性樹脂を用いる方法（例えば、特許文献２）などが提案されている。
【特許文献１】特開平９－２６５２１０号公報
【特許文献２】特開２００２－１０８０１８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、低温定着を可能としながら、耐オフセット性や耐破砕性、そして耐熱保管性等のトナー特性を十分に満足させるようなトナーは得られていないのが現状である。例えば、二山分布の樹脂を用いる場合、低分子量の樹脂の割合を大きくしたり、分子量を下げることにより低温で定着させることは可能であるが、樹脂の弾性が低下し、耐オフセット性や耐破砕性が低下するという問題がある。
【０００５】
そこで、本発明は、上記課題を解決し、低温定着が可能で優れたトナー特性を与えるトナー用樹脂粒子及びトナー、そしてその製造方法を提供することを目的とした。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記課題を解決するため、本発明のトナー用樹脂粒子は、少なくとも、１種以上の樹脂粒子と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒して成るトナーの製造に用いるトナー用樹脂粒子であって、上記樹脂粒子の少なくとも１種は架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子の粒子径が４０～２００ｎｍであることを特徴とする。
【０００７】
本発明のトナー用樹脂粒子はトナー粒子を造粒するための結着樹脂である。架橋樹脂微粒子を含んでいるので、結着樹脂を構成する樹脂成分の分子量を小さくした場合においても、結着樹脂に弾性を付与することが可能となる。さらに、架橋樹脂微粒子の粒子径は４０～２００ｎｍの小径であるので、水系媒体中で造粒することにより、トナー中に架橋樹脂微粒子を均一に分散させることができる。これにより、低温定着を可能としながら、耐オフセット性や耐破砕性を確保することが可能となる。
【０００８】
また、本発明の樹脂粒子には、架橋樹脂粒子のＴｇが５０℃以下であるものを用いることができる。
【０００９】
また、本発明の樹脂粒子には、架橋樹脂微粒子から成るコア層と、そのコア層を覆う１層以上の被覆層から成るものを用いることができる。
【００１０】
また、本発明の樹脂粒子には、架橋樹脂微粒子のみから成るものを用いることもできる。
【００１１】
また、本発明のトナーは、少なくとも、１種以上の樹脂粒子から成る結着剤樹脂と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒して成るトナーであって、上記樹脂粒子の少なくとも１種は架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子の粒子径が４０～２００ｎｍであ

り、かつ該架橋樹脂微粒子の上記結着剤樹脂中の含有量が１～２０重量％であることを特徴とする。

【００１２】

本発明のトナーは、例えば、以下の方法により製造することができる。すなわち、本発明のトナーの製造方法は、少なくとも、１種以上の樹脂粒子と着色剤粒子とを用いて水系媒体中で造粒するトナーの製造方法であって、上記樹脂粒子の少なくとも１種が架橋樹脂微粒子を含んでおり、該架橋樹脂微粒子を乳化重合により形成することを特徴とする。

【００１３】

また、本発明の製造方法においては、上記の少なくとも１種の樹脂粒子が、架橋樹脂微粒子から成るコア層と、そのコア層を覆う１層以上の被覆層から成り、その少なくとも１種の樹脂粒子を多段階重合により形成することができる。

【００１４】

また、本発明の製造方法においては、樹脂粒子が、上記架橋樹脂微粒子のみから成る第１の樹脂粒子と、架橋樹脂粒子を含まない第２の樹脂粒子を含むものであり、少なくとも、第１の樹脂粒子と、第２の樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で凝集及び融着することにより製造することができる。

【００１５】

また、本発明の製造方法においては、第２の樹脂粒子に、コア層と、該コア層を覆う１層以上の被覆層から成るものを用いることができる。

【００１６】

また、本発明の製造方法においては、少なくとも、架橋樹脂微粒子と、着色剤粒子と、重合性単量体とを含む重合性組成物を、水系媒体中に分散させて懸濁重合を行い造粒することもできる。

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、トナー用樹脂粒子に、粒子径が４０～２００ｎｍである架橋樹脂微粒子を含む樹脂粒子を用いることにより、低温定着が可能で、耐オフセット性に優れ、帯電ブレードなどの強い力学的ストレスに対しても耐久性の高い強靭なトナーを提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

本発明のトナー用樹脂粒子に用いる架橋樹脂微粒子としては、特に限定されるものではなく、ポリエステル系樹脂、スチレン－アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、およびそれらのグラフト樹脂およびブロック樹脂などを挙げることができるが、この中でも結着樹脂との親和性の高いスチレン－アクリル系の樹脂が好ましい。スチレン－アクリル系の架橋樹脂微粒子の製造方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、乳化分散法、粉砕法、スプレードライ法などが挙げられ、このなかでも均一でかつ小粒径な微粒子を製造可能な乳化重合法によるものが好ましい。

【００１９】

（重合性単量体）

本発明で用いる樹脂粒子を得るための重合性単量体としては、単官能単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて多官能性単量体を用いることができる。また、下記の様に構造中に酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも１種類含有するのが望ましい。

【００２０】

（１）単官能単量体

単量体成分を構成する単官能単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、１種または２種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、モノビニル芳香族系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量

体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【００２１】

ビニル芳香族系単量体としては、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、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－イソブチルスチレン、ｐ－tert－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、ｐ－２－エチルヘキシルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－クロロスチレン、３，４－ジクロロスチレン、α-メチルスチレン、ｐ－スチレンスルホン酸塩、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジンなどの芳香族系単量体、およびその誘導体が挙げられる。

【００２２】

アクリル酸エステル系単量体としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（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）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、β－ヒドロキシアクリル酸エチル、γ－アミノアクリル酸プロピル、イタコン酸、イタコン酸モノブチルエステル、マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル等が挙げられる。

【００２３】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられ、ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

又、モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン等が挙げられ、ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【００２４】

単量体としては、上記単量体の中でも、酸性極性基を有する単量体または塩基性極性基を有する単量体を少なくとも１種類使用するのが望ましい。酸性極性基を有する単量体として、（メタ）アクリル酸、イタコン酸またはそのモノエステル、マレイン酸またはそのモノエステル、p-スチレンスルホン酸塩等が挙げられる。

塩基性極性基を有する単量体としては、ビニルピリジン、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル等が挙げられる。

【００２５】

（２）多官能性単量体

本発明に用いる多官能性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の多官能性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、１種または２種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、ビニル芳香族系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体等を用いることができる。例えば、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、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２，３－プロパントリオール－１，３－ジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロ

パンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、２，２－ビス［４－（（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル］プロパン、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を２個以上有するものが挙げられる。

【００２６】

（重合開始剤）

本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、従来知られているいかなるものでも使用が可能であり、重合法に応じて適宜選択される。例えば、乳化重合を行うときは水溶性の重合開始剤を用いることが好ましく、懸濁重合を行うときは油溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤としては例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、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、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビス－（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス－４－メトキシ２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（２－アミノジプロパン）ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス（Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン）、２，２’－アゾビス（Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロリド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化水素等が挙げられる。更に、上記ラジカル重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合せレドックス系開始剤とする事が可能である。また、上記開始剤を適宜に組み合わせて用いてもよい。

【００２７】

（連鎖移動剤）

分子量を調製することを目的として、公知の連鎖移動剤を単量体混合液に添加されることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸－２－エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル等のチオグリコール酸エステル、３－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸エチル、３－メルカプトプロピオン酸プロピル、３－メルカプトプロピオン酸ブチル、３－メルカプトプロピオン酸t－ブチル、３－メルカプトプロピオン酸－２－エチルヘキシル、３－メルカプトプロピオン酸オクチル、３－メルカプトプロピオン酸デシル、２－メチル－３－メルカプトプロピオン酸オクチル等のメルカプトプロピオン酸エステル、エチレングリコールビス（チオグリコレート）、１，４－ブタンジオールビス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）等のポリチオール、α-メチルスチレンダイマー、α-テルピネン、ターピノーレンなどの連鎖移動能を有する炭化水素化合物、四臭化炭素、四塩化炭素などのハロゲン化炭素が挙げられる。

これらのうち、分子量制御性、再資源化への配慮、環境安定性、製造時や定着時の分解安定性、経済性、臭気等の観点から、アルキルメルカプタンを用いることが望ましい。

【００２８】

（界面活性剤）

前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルション重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのでき

る界面活性剤としては、特に限定されるものでは無いが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。

【００２９】

イオン性界面活性剤としては、例えば、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－β－ナフトール－６－スルホン酸ナトリウム等）、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等）、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等）が挙げられる。

【００３０】

（凝集剤）

本発明では、水系媒体中で調製した樹脂粒子の分散液から、樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩を凝集剤として好ましく用いることができ、２価または３価の金属塩を凝集剤として用いることが更に好ましい。これら金属塩の具体的な例を以下に示す。

１価の金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、２価の金属塩としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられ、３価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。

【００３１】

これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こるときの凝集剤の添加濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著　高分子化学１７，６０１（１９６０）等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液のζ電位を測定し、ζ電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【００３２】

（着色剤）

本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と着色剤粒子とを凝集及び融着して得られるものである。本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との凝集及び融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【００３３】

黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【００３４】

有機顔料及び染料も従来公知のものを用いることができ、具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメント

レッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２２等が挙げられる。

【００３５】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５６等が挙げられる。

【００３６】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等が挙げられる。

【００３７】

また、染料としては、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等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【００３８】

（離型剤）

本発明のトナーを構成するトナー粒子中には、離型剤が含有されていてもよい。ワックスをトナーに含有させる方法としては、ワックスの乳化分散液を凝集工程で樹脂粒子と一緒に集める方法やワックス乳化液に樹脂をシード重合させたものを用いる方法、あるいはモノマー中にワックスを溶解させて水系中に乳化分散させてミニエマルション重合させたものを用いるなどの方法を例示することができる。更にワックスは樹脂Ａを凝集させる工程で同時に凝集（即ちコア部含有）させてもよく、樹脂Ｂを母粒子に付着させる工程（シェル化工程）で同時にシェル化させてもよい。ワックス分散体を製造する方法は、例えば１９９５年３月高分子学会発行の反応工学研究界レポート－１『乳化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御　第三章』に記載のように、乳化・分散機器等を用いた従来公知のいずれかの方法を用いることができる。

また、このワックス分散体あるいは樹脂で被覆されたワックス分散体は１μｍ以下の分散粒径を有することが好ましく、より好ましくは１００～５００ｎｍの範囲である。

【００３９】

ここに、離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

【００４０】

本発明のトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式（１）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものを挙げることができる。

【００４１】

一般式（１）：$R_1-(OCO-R_2)_n$

（式中、R_1 およびR_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が１～４０の炭化水素基を示し、ｎは１～４の整数である。）

【００４２】

特定のエステル化合物を示す一般式（１）において、R_1およびR_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基R_1の炭素数は１～４０とされ、好ましくは１～２０、更に好ましくは２～５とされる。炭化水素基R_2の炭素数は１～４０とされ、好ましくは１６～３０、更に好ましくは１８～２６とされる。また、一般式（１）において、ｎは１～４の整数とされ、好ましくは２～４、さらに好ましくは３～４、特に好ましくは４とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。特定のエステル化合物の具体例としては、特開２００２－１１６５７４号公報中に例示された式１）～２２）に示す化合物を挙げることができる。

【００４３】

これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が１００℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は４０～１００℃の範囲、特に好ましいのは６０～９０℃の範囲である。融点が１００℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。本発明で用いるワックス微粒子あるいは樹脂で被覆された複合粒子は、上記ワックスを前述のカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一種の乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。この中で特にアニオン系界面活性剤を主として用いることが好ましい。

【００４４】

＜荷電制御剤＞

帯電制御剤としては、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る。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては四級アンモニウム塩化合物が、負荷電性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、アルミニウム等との金属塩、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等が好ましい。例えばこれらの帯電制御剤を乳化剤等を用いて乳化分散液とすし、上記の着色剤やワックスと同様の手法でトナー中に含有させることができる。乳化剤（界面活性剤）としては、例えば上記のようなものが用いられる。これらの中でアニオン系及び／又はノニオン系界面活性剤が好ましい。これらを用いた場合、帯電制御剤が付着しやすく、得られるトナーの帯電性及び帯電安定性が良好となる。

【００４５】

＜外添剤＞

さらに、本発明のトナーには、流動性調製剤として各種有機／無機微粒子を添加することが好ましい。無機の微粒子としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクタム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせで用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーンオイル、さらにアミノ基や第４級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい

【００４６】

＜トナー粒子の概要＞
（トナー粒径）
本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で３～９μｍであることが好ましく、更に好ましくは３～８μｍとされる。
トナーの体積平均粒径はコールターカウンターＴＡ－IIあるいはコールターマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）で測定されるものである。本発明においては、コールターマルチサイザーIIを用い、粒度分布を出力するインターフェース（ベックマンコールター製）、パーソナルコンピューターを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーIIにおけるアパーチャーとしては５０μｍのものを用いて、０．９９μｍ以上（例えば２～４０μｍ）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。
【００４７】
（測定条件）
（１）アパーチャー：５０μｍ
（２）サンプル調製法：電解液〔ＩＳＯＴＯＮ－II－ｐｃ（ベックマンコールター社製）〕５０～１００ｍｌに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料１０～２０ｍｇを加える。この系を超音波分散機にて１分間分散処理することにより調製する。
さらに、本発明のトナーとしては、３μｍ以下のトナー粒子の割合が２０個数％以下であることが好ましく、２μｍ以下のトナー粒子の割合が１０個数％以下であることが更に好ましい。
【００４８】
（トナー形状）
本発明のトナー粒子の形状としては、平均円形度（下記式で示される円形度の平均値）が０．９３０～０．９９５であることが好ましく、更に好ましくは０．９５０～０．９９０とされる。
【００４９】
円形度＝（円相当径から求めた円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）
【００５０】
この範囲よりも円形度が高い場合、感光体や転写ベルトなどのプロセスにおけるクリーニング性が著しく悪化し好ましくなく、この範囲よりも円形度が低い場合はトナーがいびつな形状となり現像の規制部での耐ストレス性が著しく悪化する。
また、円形度の分布がシャープであることが好ましく、円形度の標準偏差は０．１０以下であることが好ましく、下記式で算出されるＣＶ値は２０％未満であることが好ましく、さらに好ましくは１０％未満である。
【００５１】
ＣＶ値＝（円形度の標準偏差／平均円形度）×１００
【００５２】
円形度の標準偏差を０．１０以下とすることで、形状が揃ったトナーとすることができ、トナー間での規制部での耐ストレス性やクリーニング性の差を少なくすることができる。また、ＣＶ値を２０％未満とすることで、同様にシャープな形状分布とすることができ、上記の効果をより顕著に発揮することができる。平均円形度の測定方法は限定されるものではないが、例えばトナー粒子を電子顕微鏡で５００倍に拡大した写真を撮影し、画像解析装置を使用し、５００個以上のトナーについて円形度を測定し、その算術平均値を求めることで、平均円形度を算出することができる。また、簡便な測定方法としては、「ＦＰＩＡ－１０００」（東亜医用電子株式会社製）により測定することができる。
【００５３】
（トナーの熱特性）
本発明のトナーは軟化点が７０～１５０℃、より好ましくは８０～１３０℃、更に好ましくは８５～１２０の範囲であることが好ましい。この範囲より低い軟化点の場合は保存性や連続通紙中の定着直後のタッキング性が著しく悪化するため好ましくない。また、こ

の範囲よりも高い軟化点の場合は定着温度が高くなりすぎるため好ましくない。

【００５４】

（樹脂/トナーの軟化点（Ｔｍ）の測定法）

フローテスター（ＣＦＴ－５００：島津製作所社製）を用い、測定する試料（樹脂又はトナー）１．０ｇを秤量し、ｈ１．０ｍｍ×φ１．０ｍｍのダイを使用し、昇温速度３．０℃／ｍｉｎ、予熱時間１８０秒、荷重３０ｋｇ、測定温度範囲６０～１４０℃の条件で測定を行い、上記の試料が１／２流出したときの温度を試料の軟化点（Ｔｍ）とする。

【００５５】

（ガラス転移点(Ｔｇ)測定法）

示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製)を用い、測定する試料10mgを精密に秤量して、これをアルミニウムパンに入れ、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度３０℃/ｍｉｎで常温から２００℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度１０℃/ｍｉｎで２０℃～１２０℃の間で測定を行い、この昇温過程で３０℃～９０℃の範囲におけるメイン吸熱ピークのショルダー値をＴｇとする。

【００５６】

次に、本発明のトナー用樹脂粒子を用いたトナーの製造方法について説明する。

トナーの製造には、トナー用樹脂粒子と着色剤等を湿式造粒できる、懸濁重合法や乳化重合会合法を用いることができる。懸濁重合法は、重合性単量体、重合開始剤及び着色剤等を成分とする単量体組成物を分散媒体中に懸濁させた状態で重合することによりトナーを製造する。一方、乳化重合会合法は、まず重合性単量体を乳化重合することにより樹脂粒子を調製し、次いで得られた樹脂粒子と着色剤等を凝集・融着させてトナーを製造する。

【００５７】

懸濁重合を用いる場合、単量体組成物中に架橋樹脂微粒子を分散させた状態で重合を行うことにより、架橋樹脂微粒子を含有したトナーを製造することができる。この場合、架橋樹脂微粒子を、重合により結着樹脂となる重合性単量体に溶解又は分散させた状態で重合することにより、架橋樹脂微粒子と結着樹脂とがＩＰＮ（相互侵入型高分子ネットワーク）を形成することが可能である。これにより架橋樹脂微粒子と結着樹脂が一体化するため強靭なトナーを得ることが可能となる。

また、乳化重合会合法を用いる場合、以下で説明するように、多層構造の樹脂粒子を用いることが好ましい。この場合、架橋樹脂微粒子をコア層とする多層構造の樹脂粒子を着色剤等と凝集・融着させることができる。なお、架橋樹脂微粒子をコア層に用いる場合、コア層を被覆する被覆層を形成する重合性単量体中にこの架橋樹脂微粒子を分散させることにより、その重合性単量体が架橋樹脂微粒子中に侵入し上記のＩＰＮを形成するため、強靭なトナーを得ることが可能となる。また、架橋樹脂微粒子を含まない多層構造の樹脂粒子と、架橋樹脂微粒子、そして着色剤等を凝集・融着することもできる。

本発明においては、よりシャープな粒径分布を得ることの可能な乳化重合会合法を好適に用いることができる。

【００５８】

＜乳化重合会合法によるトナー製造例＞

以下に本発明を実現する乳化重合会合法によるトナー製造方法について説明する。

乳化重合会合法を用いた製造方法の一例としては、

（１）架橋樹脂微粒子の分散体を調製する工程

（２）トナー用樹脂粒子の分散体を調製する工程

（３）トナー用樹脂粒子と他のトナー構成材料粒子とを水系媒体中で凝集及び融着させてトナー粒子を得る塩析または凝集及び融着工程

（４）トナー粒子の分散系（水系媒体）から当該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

（５）洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程

（６）乾燥して得られた粒子に外添剤を添加する添加・処理工程

から構成される。以下、各工程について説明する。

【００５９】

（１）架橋樹脂微粒子を調製するための重合工程

重合工程は、従来公知の乳化重合法によって行われることにより、均一でかつ小径である粒子径の樹脂粒子を得ることができる。重合法の一例としては、ラジカル重合開始剤を水性媒体（界面活性剤の水溶液）中に溶解させて加熱し、所定の温度（重合温度）になった時点でラジカル重合性単量体（単量体混合物）を添加し、通常、窒素雰囲気下において、この系を攪拌しながら加熱する。

【００６０】

ここで、単量体混合物中には、少なくとも１種の架橋性単量体が０．１～９５重量％、好ましくは０．５～５０重量％の割合で含有され、かつ酸性基を有するラジカル重合性単量体および塩基性基を有するラジカル重合性単量体の少なくとも１種が０．１～２０重量％の割合で含有されていることが好ましい。重合温度および重合時間は、重合反応が起こる範囲で適宜設定することができる。架橋樹脂微粒子の主鎖の分子量は、重合開始剤の量や反応温度、さらには連鎖移動剤の添加により調製することができる。樹脂の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用する場合には、当該連鎖移動剤をラジカル重合性単量体と混合して添加することが好ましい。

【００６１】

このようにして得られる架橋樹脂微粒子の粒子径は、重量平均粒径で４０～２００ｎｍの範囲にあることが好ましい。４０ｎｍ未満では弾性を付与する効果が不十分であり、２００ｎｍを超えると画質が著しく低下するからである。

また、架橋樹脂微粒子のＴｇは５０℃以下であることが好ましい。通常使用される環境温度で架橋樹脂微粒子がゴム状であることにより、トナーにかかる力学的ストレスを緩和でき、耐破砕性を向上させることができるからである。

【００６２】

（２）トナー用樹脂粒子を調製するための重合工程

本発明で用いるトナー用樹脂粒子は、架橋樹脂微粒子の分散系液にラジカル重合性単量体を添加し、重合を行うこと方法を挙げることができる。重合においては、ラジカル重合性単量体の一部もしくはすべてを架橋樹脂微粒子に膨潤させてから重合反応を行っても良い。適度な膨潤により架橋樹脂と結着樹脂との間のIPNをより確実にすることができる。さらに、２山以上の分子量分布を有する樹脂粒子を製造する好適な方法として、重合工程を繰り返し行うことで多層化（複合化）してもよい。

【００６３】

また、この重合工程においては、重合反応を多段階的に分けて行うことにより形成される異なる分子量分布を有する樹脂によって構成され、その粒子の表層に向かって分子量勾配が形成されてなる複合樹脂微粒子を得るための、いわゆる多段重合法を用いることが好ましい。

【００６４】

ここで、多段重合法について以下に説明する。

多段重合法を用いる場合、本発明のトナーの製造方法は、以下に示す工程より構成されることが好ましい。

多段重合工程とは、オフセット発生防止したトナーを得るべく樹脂粒子の分子量分布を拡大させるために行う重合方法である。すなわち、１つの樹脂粒子において異なる分子量分布を有する相を形成するために重合反応を多段階に分けて行うものであって、得られた樹脂粒子がその粒子の中心より表層に向かって分子量勾配を形成させる様に意図して行うものである。例えば、はじめに高分子量の樹脂粒子分散液を得た後、新たに単量体と連鎖移動剤を加えることによって低分子量の表層を形成する方法が採られている。本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破砕強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。この様な多段階重合反応によって得られたトナーでは破砕強

度の観点から表層程低分子量のものが好ましい。

【００６５】

三段重合法によって得られるトナー粒子によって構成されるトナーにおいては、離型剤を中間分子量樹脂よりなる中間層のみに含有させることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することができると共に、最終的に得られるトナーには非磁性一成分現像剤として好適に用いることのできる十分な耐久性が得られる。更に三段重合法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理（第１段重合）により得られた樹脂粒子（Ｈ）の分散液を、水系媒体（界面活性剤の水溶液）に添加すると共に、当該水系媒体中に、離型剤を重合性単量体（Ｍ）に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第２段重合）することにより、当該樹脂粒子（Ｈ）（核粒子）の表面に、離型剤を含有する樹脂（重合性単量体（Ｍ）の重合体）からなる被覆層（Ｍ）（中間層）を形成してなる複合樹脂粒子〔高分子量樹脂（Ｈ）－中間分子量樹脂（Ｍ）〕の分散液を調製する。次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための重合性単量体（Ｌ）とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に重合性単量体（Ｌ）を重合処理（第３段重合）することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（重合性単量体（Ｌ）の重合体）からなる被覆層（Ｌ）を形成する。このようにして、高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、離型剤を含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造することができる。

【００６６】

いずれにしても、トナー用樹脂粒子のＴＨＦ（テトラヒドロフラン）可溶分の重量平均分子量は５，０００～１００，０００、特に８，０００～５０，０００であることが望ましい。重量平均分子量は、ＴＨＦを溶媒としたＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）において、例えば以下の方法により測定された値を用いることができる。なお、架橋樹脂微粒子はＴＨＦ不溶分として、トナー用樹脂粒子から分離することができる。

【００６７】

ＧＰＣによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料０．５～５．０ｍｇ（具体的には１ｍｇ）に対してＴＨＦを１ｃｃ加え、室温にてマグネティックスターラなどを用いて攪拌を行い十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ０．４５～０．５０μｍのメンブランフィルタで処理した後にＧＰＣへ注入する。ＧＰＣの測定条件としては、４０℃にてカラムを安定化させ、ＴＨＦを毎分０．３５ｃｃの流速で流し、１ｍｇ／ｃｃの濃度の試料を約１０μｌ注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、東ソー社製のＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ１０００、ＨＺ２０００、ＨＺ２５００、ＨＺ３０００、ＨＺ４０００、ＨＺＭ－Ｎ、ＨＺＭ－Ｍ、ＨＺＭ－Ｈ、ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＨＺ－Ｌ、ＨＺ－Ｈの組み合わせなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（ＲＩ検出器）またはＵＶ検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、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する。検量線測定用のポリスチレンとしては１０点程度用いるとよい。

【００６８】

（３）樹脂粒子と他のトナー構成材料粒子とを水系媒体中で凝集及び融着させてトナー粒子を得る塩析または凝集及び融着工程

この工程では、樹脂粒子と他のトナー構成材料粒子とを塩析によって凝集させる（または凝集と融着を同時に進行させる）工程である。塩析については例えばコロイドに関する文献・書籍や高分子刊行会発行、室井宗一著『高分子ラテックスの化学』第６章以降に詳細に記載されており、金属カチオンなどの電解質（塩析剤・凝集剤）によって溶媒中の分散粒子の電気２重層を圧縮させ、粒子を凝集させる工程である。

【００６９】

本発明で用いられる凝集剤としては、樹脂粒子の極性官能基の極性、樹脂分散液や着色粒子分散液に用いる界面活性剤と逆極性の界面活性剤の他、２価以上の無機金属塩を好適に用いることができる。一般的に、価数が高いほど凝集力は増大するため、本工程におけ

る粒子の凝集スピードや製造プロセスの安定性を考慮して凝集剤は選択される。凝集剤としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。

【００７０】

凝集剤を添加するに当って、一般的には系内での急激な凝集を抑制する観点から混合分散液の温度は４０℃以下に保つことが好ましい。温度が４０℃を越える条件で電解質を添加すると急速な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低く問題となる場合がある。更にその後、加熱して凝集粒子を生成させる。撹拌は通常の公知の撹拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカル等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー、等を用いることもできる。撹拌の回転数は、系が乱流状態となるように設定されることが好ましい。

【００７１】

本工程でトナー粒子として凝集させる構成成分としては、樹脂の他に着色剤やワックス、荷電制御剤等を挙げることができる。

塩析反応による粒径成長は、実質的にトナー粒子の大きさの粒子が得られるまで行われるが、分散液のｐＨと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。ｐＨの値は反応系のゼータ電位や等電点、また使用する凝集剤の種類・量、乳化剤の種類・量、目標とするトナーの粒径によって変わるため一義的には定義できないが、例えばアルミニウム系凝集剤を用いる場合、塩析作用を効果的に発現させるｐＨは２～６であり、マグネシウム系凝集剤の場合はｐＨ７～１２とされる。

【００７２】

反応温度についてもｐＨと同様、一義的に定義することはできないが、４０～９５℃の範囲で粒径成長が制御できる条件であることが好ましい。この範囲よりも高い温度では、凝集と融着の同時進行により形状がほぼ真球状となりやすく形状制御性に欠ける為好ましくない。反応は、所定の温度で少なくとも１０分以上保持し、より好ましくは２０分以上保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。反応温度が樹脂のＴｇよりも低ければ粒子は凝集するだけで融着は進まず、Ｔｇよりも高ければ粒子の凝集と融着は同時進行する。本工程で融着が進まない場合は、本工程の最後で昇温させることにより融着させる。また、本工程では、所定の温度までは一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温しても良い。系の撹拌翼の回転数を適宜調節してもよい。

【００７３】

また粒子の凝集速度や粒径制御については所望の粒径に到達するまで系内の粒子の凝集状態を顕微鏡や粒径測定器などでモニターしながら、反応温度や撹拌回転数を操作することで行う。そして所望の粒径に到達したときに、系の粒径成長を停止あるいは成長速度を遅くするために凝集力を低下させる操作を行ってもよい。

【００７４】

系の凝集力を低下させる手段としては、粒子の安定性を増加させる手段や凝集剤の凝集作用を低下させる手段を用いることができ、例えば粒子の安定性を増加させる手段としては系のｐＨを安定側に調製する（例えば酸性下で凝集させる場合は中性からアルカリ性側に、アルカリ性下で凝集させる場合は中性から酸性側に調製する）方法や上述の界面活性剤を添加するなどの方法が用いられる。また凝集剤の凝集作用を低下させる手段としては価数の異なる金属カチオンを加え、拮抗作用により凝集力を著しく低下させることができる。凝集力を低下させた後に昇温し、融着を促進したり形状を球形側に制御することが可能である。粒子の形状については上述の形状測定装置ＦＰＩＡ－２０００により随時モニターすることができる。以上のようにして得られるトナー粒子の形状は、この凝集及び融着工程の熟成処理段階における加熱条件を調製することで制御することができる。

【００７５】

（４）トナー粒子の分散系（水系媒体）から当該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

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法などの特に限定されるものではない。

濾別されたトナーを洗浄する手段は従来公知の洗浄方法が用いられ、濾別されたトナーを攪拌装置を具備した容器中で純水でリスラリー化・攪拌するなどの方法や、減圧濾過や遠心分離濾過中に純水をかける等の方法が用いられる。また、このときにトナー中に残存する界面活性剤や金属塩類を溶出／除去するために純水で洗浄する前に予め酸性またはアルカリ性の処理を施してもよい。

【００７６】

（５）洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、５重量％以下であることが好ましく、更に好ましくは２重量％以下とされる。

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【００７７】

（６）乾燥して得られた粒子に外添剤を添加・処理する工程

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に単独あるいは複数種の外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、Ｖ型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。また、この外添処理の工程において複数種の外添剤を添加する場合は、１度に全ての添加剤を混合処理しても構わないし、分割して混合処理してもよい。

更に得られた粒子を目開きが３０～２００μｍ程度のフルイによって粗大粒子を除去することが望ましい。

【実施例】

【００７８】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、本文中の「部」とは「重量部」を表す。

（実施例１）

本実施例は、３層構造のトナー用樹脂粒子を用いるトナーであり、そのトナー用樹脂粒子のコア層を架橋樹脂微粒子で構成している。コア層を調製するための単量体溶液の組成を表１に示す。

《着色剤分散液の調製》

（シアン着色剤分散液Ｃ１）

顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー　１５：３	５０重量部
ドデシル硫酸エステルＮａ塩	１０重量部
イオン交換水	２００重量部

上記をサンドグラインダーミルで分散させ、体積平均粒子径（D_{50}）が１７０ｎｍの離型剤微粒子分散液を得た。

【００７９】

（マゼンタ着色剤分散液Ｍ１）

上記シアン着色剤分散液Ｃ１の製造において、顔料をＣ．Ｉ．ピグメントレッド１２２

に変更した以外は全て同一の条件でマゼンタ着色剤分散液Ｍ１を調製し、体積平均粒子径（D_{50}）が１８０ｎｍの離型剤微粒子分散液を得た。

【００８０】

（イエロー着色剤分散液Ｙ１）

上記シアン着色剤分散液Ｃ１の製造において、顔料をＣ．Ｉ．ピグメントイエロー７４に変更した以外は全て同一の条件でイエロー着色剤分散液Ｙ１を調製し、体積平均粒子径（D_{50}）が１５０ｎｍの離型剤微粒子分散液を得た。

【００８１】

（ブラック着色剤分散液Ｋ１）

上記シアン着色剤分散液Ｃ１の製造において、顔料をカーボンブラック（モーガルＬ；キャボット社製）に変更した以外は全て同一の条件でブラック着色剤分散液Ｋ１を調製し、体積平均粒子径（D_{50}）が１８０ｎｍの離型剤微粒子分散液を得た。

【００８２】

《ラテックスの調製》

（分散媒１）

ドデシル硫酸ナトリウム	４．０５ｇ
イオン交換水	２８００．００ｇ

（１）架橋樹脂微粒子（コア層）の調製（第一段重合）

撹拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた５０００ｍｌのセパラブルフラスコに、上記分散媒１を仕込み、窒素気流下２３０ｒｐｍの撹拌速度で撹拌しながら、フラスコ内の温度を８０℃に昇温させた。この活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム）９．８ｇをイオン交換水２００ｇに溶解させた開始剤溶液を添加し、表１に示す単量体溶液１－１を９０分かけて滴下し、この系を８０℃にて２時間にわたり加熱、撹拌することにより重合（第一段重合）を行い、架橋樹脂微粒子分散体１を調製した。

【００８３】

（２）中間層の形成（第二段重合）

（単量体溶液２）

スチレン	１２３．８１ｇ
ｎ－ブチルアクリレート	３９．５１ｇ
メタクリル酸	１２．２９ｇ
ｎ－オクチルメルカプタン	０．７２ｇ
ＷＥＰ－５	９３．８０ｇ

撹拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液２を仕込み、８０℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

（分散媒２）

$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$	０．６０ｇ
イオン交換水	２７００．００ｇ

一方、上記分散媒２を９８℃に加熱し、この分散媒に、核粒子の分散媒である前記架橋樹脂微粒子分散体１を固形分換算で３２ｇ添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（ＣＬＥＡＲＭＩＸ）」（エム・テクニック（株）製）により、単量体溶液２を８時間混合分散させ、乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（過硫酸カリウム）６．１２ｇをイオン交換水２５０ｍｌに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を８２℃にて１２時間にわたり加熱撹拌することにより重合（第二段重合）を行い、ラテックス（架橋樹脂微粒子の表面が被膜された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス（１ＨＭ）」をする。

【００８４】

（３）外層の形成（第三段重合）

（単量体溶液３）

スチレン	３５８．２６ｇ

ｎ－ブチルアクリレート　　８９．５７ｇ
ｎ－オクチルメルカプタン　　６．０５ｇ

上記の様にして得られたラテックス（１ＨＭ）に、重合開始剤（ＫＰＳ）８．８ｇをイオン交換水３５０ｍｌに溶解させた開始剤溶液を添加し、８２℃の温度条件下に、単量体溶液３を一時間かけて滴下した。滴下終了後、２時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第三段重合）を行った後、２８℃まで冷却しラテックス（架橋樹脂微粒子からなる中心部と、第二段重合樹脂からなる中間層と、第三段重合樹脂からなる外層とを有し、前記第二段重合樹脂層にＷＥＰ－５が含有されている複合樹脂の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（１ＨＭＬ）」とする。

【００８５】

《着色粒子の調製》

ラテックス（１ＨＭＬ）を４２０．０ｇ（固形分換算）と、イオン交換水９００ｇと、シアン着色剤分散液Ｃ１　１５０ｇとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を３０℃に調製した後、この溶液に５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを８～１０．０に調製した。

【００８６】

次いで、塩化マグネシウム・６水和物６５．０ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を、攪拌下、３０℃にて１０分間かけて添加した。３分間放置した後に９２℃まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター　ＴＡ－ＩＩ」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が６．１μｍになった時点で、塩化ナトリウム８０．４ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度９４℃にて加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた（熟成工程）。その状態で、「ＦＰＩＡ－２０００」にて会合粒子の形状を測定し、形状係数が０．９６０になった時点で３０℃まで冷却し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、４５℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、４０℃の温風で乾燥することにより、着色粒子を得た。

【００８７】

《トナーの製造例》

疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝１２ｎｍ、疎水化度＝６８）を１．０重量％となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝２０ｎｍ、疎水化度＝６３）を１．２重量％となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、トナーを製造した。なお、この着色粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

【００８８】

【表１】

単量体溶液	ｽﾁﾚﾝ (g)	BA (g)	ｱｸﾘﾙ酸 (g)	多官能単量体		n-ｵｸﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ (g)
				化合物	量(g)	
1-1	408.5	339.2	23.1	ｼﾞﾋﾞﾆﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	29.2	2.98
1-2	415.7	345.1	23.5	ｼﾞﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ	15.7	3.03
1-3	403.8	335.2	22.9	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	38.1	2.95
1-4	402.1	333.8	22.8	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	41.3	2.94
1-5	400.1	332.2	22.6	1,2,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝﾄﾘｵｰﾙ-1,3-ｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	45.1	2.92
1-6	400.5	332.5	22.7	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	44.4	2.92
1-7	400.5	332.5	22.7	1,4-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	44.4	2.92
1-8	398.8	331.1	22.6	ﾈｵﾍﾟﾝﾁﾙｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	47.5	2.91
1-9	387.1	321.4	21.9	1,6-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	69.5	2.83
1-10	377.2	313.1	21.3	1,9-ﾉﾅﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	88.4	2.76
1-11	398.6	330.9	22.6	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	48.0	2.91
1-12	393.3	326.5	22.3	ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	57.9	2.87
1-13	395.2	328.1	22.4	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	54.3	2.89
1-14	388.3	322.4	22.0	ﾄﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	67.3	2.84
1-15	395.2	328.1	22.4	ﾄﾘﾒﾁﾛｰﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	54.3	2.89
1-16	400.5	332.5	22.7	ﾄﾘﾒﾁﾛｰﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾝﾄﾘｱｸﾘﾚｰﾄ	44.3	2.89
1-17	400.4	332.4	22.7	ﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾄﾘｱｸﾘﾚｰﾄ	44.5	2.89
1-18	403.1	334.6	22.8	ﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾃﾄﾗｱｸﾘﾚｰﾄ	39.5	2.89
1-19	387.6	321.8	21.9	ｼﾞﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾃﾄﾗｱｸﾘﾚｰﾄ	68.6	2.78
1-20	395.5	328.3	22.4	ｼﾞﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾍｷｻｱｸﾘﾚｰﾄ	53.8	2.82
1-21	373.6	310.2	21.1	2,2-ﾋﾞｽ[4-(ｱｸﾘﾛｷｼｴﾄｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	95.1	2.73
1-22	363.1	301.5	20.6	2,2-ﾋﾞｽ[4-(ｱｸﾘﾛｷｼｼﾞｴﾄｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	114.8	2.66
1-23	400.2	332.3	22.7	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	44.9	2.92
1-24	398.6	330.9	22.6	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	48.0	2.91
1-25	396.5	329.2	22.4	1,2,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝﾄﾘｵｰﾙ-1,3-ｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	51.8	2.90
1-26	396.9	329.5	22.5	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	51.1	2.90
1-27	396.9	329.5	22.5	1,4-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	51.1	2.90
1-28	395.2	328.1	22.4	ﾈｵﾍﾟﾝﾁﾙｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	54.3	2.89
1-29	383.6	318.4	21.7	1,6-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	76.3	2.81
1-30	373.6	310.1	21.1	1,9-ﾉﾅﾝｼﾞｵｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	95.1	2.73
1-31	395.0	327.9	22.4	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	54.7	2.89
1-32	389.8	323.6	22.1	ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	64.6	2.85
1-33	391.7	325.2	22.2	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	61.0	2.86
1-34	384.8	319.4	21.8	ﾄﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	74.0	2.81
1-35	391.7	325.2	22.2	ﾄﾘﾒﾁﾛｰﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	61.0	2.86
1-36	397.0	329.6	22.5	ﾄﾘﾒﾁﾛｰﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾝﾄﾘﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	51.0	2.87
1-37	396.8	329.4	22.5	ﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾄﾘﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	51.3	2.87
1-38	399.5	331.7	22.6	ﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾃﾄﾗﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	46.2	2.87
1-39	384.1	318.8	21.7	ｼﾞﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾃﾄﾗﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	75.3	2.76
1-40	399.0	331.3	22.6	ｼﾞﾍﾟﾝﾀｴﾘｽﾘﾄｰﾙﾍｷｻﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	47.1	2.84
1-41	370.0	307.2	20.9	2,2-ﾋﾞｽ[4-(ﾒﾀｸﾘﾛｷｼｴﾄｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	101.8	2.71
1-42	359.6	298.5	20.4	2,2-ﾋﾞｽ[4-(ﾒﾀｸﾘﾛｷｼｼﾞｴﾄｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	121.6	2.64
1-101	424.0	352.0	24.0	－		2.99

【００８９】

（実施例２～４２）

単量体溶液１－１を表１に示す単量体溶液１－２～１－４２に変更した以外は、実施例と同様の方法により同様にしてトナーを製造した。

【００９０】

（実施例４３）

本実施例では、実施例１で調製した架橋樹脂微粒子分散体１を用いて、以下の手順に従い、懸濁重合によりトナーを製造した。

（単量体溶液４）

スチレン	１７０．００ｇ
ｎ－ブチルアクリレート	４０．００ｇ
Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３	１５．００ｇ
サリチル酸金属化合物	３．００ｇ
架橋樹脂微粒子分散体１	６０．００ｇ
飽和ポリエステル	１０．００ｇ
ＷＥＰ－５	３０．００ｇ

上記原料を６０℃に加温し、ＴＫ式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、１２０００ｒｐｍにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０ｇを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。リン酸カルシウムが分散されている水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、６０℃、窒素雰囲気下において、ＴＫ式ホモミキサーにて１００００ｒｐｍで１０分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、８０℃に昇温して、１０時間反応させた。重合反応終了後、反応系を冷却し、さらに反応系中に塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥して、着色粒子を得た。それ以降は、実施例１のトナーの製造例に従ってトナーを得た。

【００９１】

（実施例４４）

本実施例では、架橋樹脂微粒子を含有しない樹脂粒子と、実施例１で調製した架橋樹脂微粒子１とを凝集及び融着させてトナーを製造した。

《着色粒子の調製》

ラテックス（１０１ＨＭＬ）を３９９．０ｇ（固形分換算）と、架橋樹脂微粒子分散体１を２１．０ｇ（固形分換算）と、イオン交換水９００ｇと、シアン着色剤分散液Ｃ１５０ｇとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を３０℃に調製した後、この溶液に５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを８～１０．０に調製した。

【００９２】

次いで、塩化マグネシウム・６水和物６５．０ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を、攪拌下、３０℃にて１０分間かけて添加した。３分間放置した後に９２℃まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター　ＴＡ－ＩＩ」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が６．１μｍになった時点で、塩化ナトリウム８０．４ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度９４℃にて加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた（熟成工程）。その状態で、「ＦＰＩＡ－２０００」にて会合粒子の形状を測定し、形状係数が０．９６０になった時点で３０℃まで冷却し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、４５℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、４０℃の温風で乾燥することにより、着色粒子を得た。それ以降は、実施例１のトナーの製造例に従ってトナーを得た。

【００９３】

（実施例４５）

架橋樹脂微粒子の粒子径を変化させるため、分散媒１のドデシル硫酸ナトリウムの量を２．０３ｇに変更した以外は実施例１と同様の方法によりトナーを製造した。

【００９４】

（実施例４６）

架橋樹脂微粒子の粒子径を変化させるため、分散媒１のドデシル硫酸ナトリウムの量を１．０２ｇに変更した以外は実施例１と同様の方法によりトナーを製造した。

【００９５】
（実施例４７）
架橋樹脂微粒子分散体１の仕込量を固形分換算で６４ｇに変更した以外は実施例１と同様の方法によりトナーを製造した。
【００９６】
（実施例４８）
架橋樹脂微粒子分散体１の仕込量を固形分換算で８ｇに変更した以外は実施例１と同様の方法によりトナーを製造した。
なお、実施例１から４８に用いた架橋樹脂粒子のＴｇは、すべて５０℃以下の範囲にあるものである。
【００９７】
（比較例１）
多官能単量体を含まない単量体溶液１－１０１を用いた以外は実施例１と同様の方法によりトナーを製造した。
【００９８】
（比較例２）
本比較例では、架橋樹脂微粒子が存在しない状態で懸濁重合を行った。

スチレン	１７０．００ｇ
ｎ－ブチルアクリレート	４０．００ｇ
Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３	１５．００ｇ
サリチル酸金属化合物	３．００ｇ
飽和ポリエステル	３０．００ｇ
ＷＥＰ－５	３０．００ｇ

上記原料を６０℃に加温し、ＴＫ式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、１２，０００ｒｐｍにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０ｇを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。リン酸カルシウムが分散されている水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、６０℃、窒素雰囲気下において、ＴＫ式ホモミキサーにて１０，０００ｒｐｍで１０分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、８０℃に昇温して、１０時間反応させた。重合反応終了後、反応系を冷却し、さらに反応系中に塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥して、着色粒子を得た。それ以降は、実施例１のトナーの製造例に従ってトナーを得た。
【００９９】
（比較例３）
本比較例では、実施例１で調製した架橋樹脂粒子と、以下に示す方法で調製した結着樹脂とを溶融混練してトナーを製造した。
＜結着樹脂１＞

スチレン	７９重量部
アクリル酸ｎ－ブチル	２０重量部
メタクリル酸	１重量部
ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド	２重量部

上記各成分を、４つ口フラスコ内でキシレン２００重量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し１２０℃に昇温させた後４時間かけて滴下した。更に、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂を結着樹脂１とする。一方、架橋樹脂微粒子１を減圧下で水分を除去した。このようにして得られた樹脂を架橋樹脂微粒子乾燥物１とする。

結着樹脂１	９５重量部
架橋樹脂微粒子乾燥物１	５重量部
ポリエチレンワックス	４重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、１５０℃に設定した２軸混練押

出機を用いて溶融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機にて微粉砕し、得られた微粉砕物を更に風力分級機で分級し、重量平均粒径８．５μｍの分級微粉体（着色粒子）を得た。それ以降は、実施例１のトナーの製造例に従ってトナーを得た。

【０１００】

《トナーの評価》

得られたトナー１に対して、次に示す各評価を行った。結果を表２に示す。

＜実機耐久性（耐破砕性）評価方法＞

評価は、Ｌ／Ｌ（低温低湿環境）において、magicolor 2300 DL（ミノルタキューエムエス社製）により白紙で２０００枚の耐久試験を行った後、評価トナーを取り出して、反射型電子顕微鏡を用いて、１０００倍の倍率で視野を変えて観察を５回行い、トナー５００個中の破砕トナーの平均個数で行った。評価基準を以下に示す。

○：破砕トナーが全くなく、実用上問題ないもの。

△：破砕トナーが１～２個存在するが、実用上問題ないもの。

×：破砕トナーが３個以上存在し、実用上問題あるもの。

【０１０１】

（オフセット評価）

評価定着器は、magiclor 2300 DL（ミノルタキューエムエス社製）の定着器の温度制御を任意に変更できるよう改造した改造機を用い、以下の評価を行った。ＣＦ９００用標準紙のＣＦペーパー(坪量８０ｇ／ｍ^2)に、合計付着量１５ｇ／ｍ^{2}になるように３層を重ね合わせたベタ画像と、付着量０～５．０ｇ／ｍ^{2}の単色のグラデーション画像を画だしし、定着ローラの温度を１０℃刻みにて変化させ、定着ローラ通過後の紙上の画像を観察し、判断した。

○：すべての画像において低温オフセットおよび高温オフセットが全く発生しない定着温度幅が４０℃以上あり、実用上問題ない。

△：すべての画像において低温オフセットおよび高温オフセットが全く発生しない定着温度幅が３０℃以上４０℃未満であるが、実用上問題ない。

×：すべての画像において低温オフセットおよび高温オフセットが全く発生しない定着温度幅が３０℃未満であり、
実用上問題がある。

【０１０２】

＜低温定着性評価方法＞

評価定着器は、magiclor 2300 DLを任意に変更できるよう改造した改造機を用い、以下の評価を行った。ＣＦ９００用標準紙のＣＦペーパー(坪量８０ｇ／ｍ^2)に、合計付着量１５ｇ／ｍ^{2}になるように３層を重ね合わせたベタ画像を画だしし、定着ローラの温度を１５０℃に設定し複写紙上に定着された複写画像を真中から２つに折り曲げてその剥離性を目視にて判断した。

○：実用上問題なし；

△：若干剥離が生じるが、実用上問題がない；

×：実用上問題あり。

【０１０３】

【表２】

	架橋樹脂		耐破砕性	耐オフセット性	低温定着性
	仕込量(wt%)	粒子径(nm)			
実施例1	4.9	62.0	○	○	○
実施例2	4.9	63.0	○	○	○
実施例3	4.9	66.0	○	○	○
実施例4	4.9	62.0	○	○	○
実施例5	4.9	61.0	○	○	○
実施例6	4.9	59.0	○	○	○
実施例7	4.9	59.0	○	○	○
実施例8	4.9	59.0	○	○	○
実施例9	4.9	62.0	○	○	○
実施例10	4.9	60.0	○	○	○
実施例11	4.9	61.0	○	○	○
実施例12	4.9	58.0	○	○	○
実施例13	4.9	64.0	○	○	○
実施例14	4.9	62.0	○	○	○
実施例15	4.9	60.0	○	○	○
実施例16	4.9	60.0	○	○	○
実施例17	4.9	65.0	○	○	○
実施例18	4.9	58.0	○	○	○
実施例19	4.9	66.0	○	○	○
実施例20	4.9	67.0	○	○	○
実施例21	4.9	63.0	○	○	○
実施例22	4.9	63.0	○	○	○
実施例23	4.9	59.0	○	○	○
実施例24	4.9	63.0	○	○	○
実施例25	4.9	62.0	○	○	○
実施例26	4.9	64.0	○	○	○
実施例27	4.9	62.0	○	○	○
実施例28	4.9	60.0	○	○	○
実施例29	4.9	60.0	○	○	○
実施例30	4.9	61.0	○	○	○
実施例31	4.9	61.0	○	○	○
実施例32	4.9	64.0	○	○	○
実施例33	4.9	62.0	○	○	○
実施例34	4.9	68.0	○	○	○
実施例35	4.9	59.0	○	○	○
実施例36	4.9	66.0	○	○	○
実施例37	4.9	67.0	○	○	○
実施例38	4.9	67.0	○	○	○
実施例39	4.9	62.0	○	○	○
実施例40	4.9	60.0	○	○	○
実施例41	4.9	61.0	○	○	○
実施例42	4.9	61.0	○	○	○
実施例43	4.9	62.0	○	○	○
実施例44	4.9	62.0	△	△	○
実施例45	4.9	85.0	○	○	○
実施例46	4.9	110.0	○	○	○
実施例47	9.3	62.0	○	○	○
実施例48	1.3	62.0	○	○	○
比較例1	—	—	×	×	×
比較例2	—	—	×	×	×
比較例3	5.0	62.0	×	×	×

【０１０４】

（結果）

表２の結果から明かなように、実機試験において、粒子径が４０～２００ｎｍである架橋樹脂微粒子を含むトナー用樹脂微粒子を用いることにより、低温定着が可能で耐オフセット性や耐破砕性に優れたトナーを得ることができた。

なお、トナーの製造方法に関し、架橋樹脂微粒子をコア層に有する多層構造の樹脂粒子と着色剤粒子とを凝集・融着する方法（実施例１～４２）、架橋樹脂微粒子を含まない多層構造の樹脂粒子と、架橋樹脂微粒子と着色剤粒子とを凝集・融着する方法（実施例４４）、そして架橋樹脂微粒子と着色剤粒子を共存させた状態で懸濁重合する方法（実施例４３）では、低温定着性、耐オフセット性そして耐破砕性については実用上大きな差異は認められなかった。

一方、多官能単量体を用いない場合（比較例１）、架橋樹脂微粒子が存在しない状態で懸濁重合を行った場合（比較例２）、そして架橋樹脂微粒子と結着樹脂とを溶融混練してトナーを製造した場合（比較例３）には、低温定着性、耐オフセット性そして耐破砕性のすべてが劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者　御厨　義博
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H005 AA15　AB02　AB03　AB06　CA04　CA17　EA03　EA05