

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7665473号  
(P7665473)

(45)発行日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(24)登録日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 8
G 0 3 G	9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 2 5
G 0 3 G	9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 4

請求項の数 12 (全37頁)

(21)出願番号	特願2021-134035(P2021-134035)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和3年8月19日(2021.8.19)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2023-28372(P2023-28372A)	(72)発明者	吉羽 大輔 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43)公開日	令和5年3月3日(2023.3.3)	(72)発明者	富永 英芳 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	令和6年8月9日(2024.8.9)	(72)発明者	松井 崇 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		審査官	山下 清隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、  
該結着樹脂が、炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一の重合性単量体AによるモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを有し、

該トナー粒子は、ホウ酸を含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記結着樹脂中の前記側鎖結晶型重合体Bの含有量が、50.0質量%以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記側鎖結晶型重合体Bが、前記重合性単量体Aによる前記モノマーユニットA及び該重合性単量体Aとは異なる重合性単量体CによるモノマーユニットCを有する請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】

前記側鎖結晶型重合体Bにおける、前記モノマーユニットAのSP値を $SP_{11} (J/cm^3)^{0.5}$ とし、前記モノマーユニットCのSP値を $SP_{21} (J/cm^3)^{0.5}$ とし、

前記重合性単量体AのSP値を $SP_{12} (J/cm^3)^{0.5}$ とし、前記重合性単量体CのSP値を $SP_{22} (J/cm^3)^{0.5}$ としたとき、下記式(1)及び(2)を満足する

請求項 3 に記載のトナー。

2.00 (SP<sub>21</sub> - SP<sub>11</sub>) 25.00 . . . (1)

0.50 (SP<sub>22</sub> - SP<sub>12</sub>) 15.00 . . . (2)

【請求項 5】

前記重合性単量体 C が、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びメタクリル酸メチルからなる群から選択される少なくとも一である請求項 3 又は 4 に記載のトナー。

【請求項 6】

前記側鎖結晶型重合体 B 中の前記モノマーユニット A の含有割合が、35.0 質量% ~ 80.0 質量%であり、

前記側鎖結晶型重合体 B 中の前記モノマーユニット C の含有割合が、15.0 質量% ~ 55.0 質量%である請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

10

【請求項 7】

前記側鎖結晶型重合体 B が、前記重合性単量体 A 及び前記重合性単量体 C とは異なる重合性単量体 D によるモノマーユニット D を有し、

該重合性単量体 D が、スチレンである請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 8】

前記トナー中の前記ホウ酸の含有量が、0.1 質量%以上 10.0 質量%以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 9】

前記トナーの示差走査熱量計測定による前記側鎖結晶型重合体 B に対応するピークの半値幅が、2.00 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のトナー。

20

【請求項 10】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、該トナーの製造方法が、下記(1)~(3)の工程

(1) 炭素数 18 ~ 36 の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体 A に由来するモノマーユニット A を有する側鎖結晶型重合体 B を少なくとも含有する該結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

(2) 少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

30

(3) 該凝集体を加熱して融合させる融合工程

を有し、

該トナーの製造方法は、該(1)~(3)の少なくともいずれかの工程において、該分散液中にホウ酸が存在していることを特徴とする、トナーの製造方法。

【請求項 11】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、該トナーの製造方法が、下記(1)~(3)の工程

(1) 炭素数 18 ~ 36 の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体 A に由来するモノマーユニット A を有する側鎖結晶型重合体 B を少なくとも含有する該結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

40

(2) 少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3) 該凝集体を加熱して融合させる融合工程

を有し、

該トナーの製造方法は、該(1)~(3)の少なくともいずれかの工程において、該分散液にホウ砂を添加することを特徴とする、トナーの製造方法。

【請求項 12】

前記トナーの製造方法が、前記(2)の工程において前記分散液の混合の際に、前記分散液中にホウ砂水溶液を添加し、混合し、分散液を酸性条件にする工程を有する請求項 1

50

0又は11に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式記録法に用いられるトナー（以下、単に「トナー」と称する場合がある）及びトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真装置においても省エネルギー化が大きな技術的課題として考えられ、定着装置にかかる熱量の大幅な削減が検討されている。特に、トナーにおいては、より低エネルギーでの定着が可能な、いわゆる「低温定着性」のニーズが高まっている。

10

【0003】

低温での定着を可能にするための手法としては、トナー中の結着樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）を低下させることが挙げられる。しかしながら、 $T_g$ を低下させることは、トナーの耐熱保存性を低下させることにつながるため、この手法においては、トナーの低温定着性と耐熱保存性を両立させることは困難であるとされている。

【0004】

そこで、トナーの低温定着性と耐熱保存性を両立させるために、結着樹脂として結晶性を有する樹脂（以降結晶性樹脂とも称する）を使用する方法が検討されている。トナー用の結着樹脂として一般的に用いられる非晶性の樹脂は示差走査熱量計（DSC）測定において明確な吸熱ピークを示さないが、結晶性樹脂は、分子鎖が規則的に配列することにより、DSC測定における吸熱ピーク（融点）が現れる。結晶性樹脂は、融点まではほとんど軟化しないといった性質を有する。また、融点を境に結晶が急激に融解し、それに伴った急激な粘度の低下が起こる。このため、シャープメルト性に優れ、低温定着性と耐熱保存性を両立する材料として注目されている。

20

【0005】

トナー用の結晶性樹脂としては、ビニル系の結晶性樹脂が好ましく用いられる。通常、ビニル系の結晶性樹脂は、主鎖骨格に長鎖のアルキル基を側鎖として有し、側鎖の長鎖アルキル基同士が結晶化することで、樹脂として結晶性を示す。これまでも、ビニル系の結晶性樹脂を用いた、低温定着性と耐熱保存性の改善が検討されている。

30

【0006】

例えば特許文献1では、長鎖のアルキル基を有する重合性単量体と、非晶性の重合性単量体を共重合した結晶性のビニル樹脂をコアに使用したトナーが提案されている。それにより、低温定着性と耐熱保存性の両立が図られるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2014-130243号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

特許文献1に記載のトナーでは、長鎖のアルキル基を有する重合性単量体と、非晶性の重合性単量体を共重合している結着樹脂が用いられている。これらの樹脂は、良好な低温定着性を示す。一方で、本発明者らの検討により、長鎖のアルキル基を有する重合性単量体と、非晶性の重合性単量体を共重合した結着樹脂では、十分な結晶性が得られない場合があり、高温環境下における保存安定性に関して改良の余地があることがわかってきた。

本開示は、低温定着性及び耐熱保存性を高度に両立できるトナー及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本開示は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂が、炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一の重合性単量体AによるモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを有し、

該トナー粒子は、ホウ酸を含有するトナーに関する。

【0010】

また、本開示は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、

該トナーの製造方法が、下記(1)～(3)の工程

(1)炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを少なくとも含有する該結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

(2)少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3)該凝集体を加熱して融合させる融合工程を有し、

該トナーの製造方法は、該(1)～(3)の少なくともいずれかの工程において、該分散液中にホウ酸が存在しているトナーの製造方法に関する。

【0011】

また、本開示は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、

該トナーの製造方法が、下記(1)～(3)の工程

(1)炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを少なくとも含有する該結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

(2)少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3)該凝集体を加熱して融合させる融合工程を有し、

該トナーの製造方法は、該(1)～(3)の少なくともいずれかの工程において、該分散液にホウ砂を添加するトナーの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、低温定着性及び耐熱保存性を高度に両立できるトナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示において、数値範囲を表す「XX以上YY以下」や「XX～YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを意味する。「モノマーユニット」とは、ポリマー中のモノマー物質の反応した形態をいう。例えば、ポリマー中のビニル系モノマーが重合した主鎖中の、炭素-炭素結合1区間を1ユニットとする。ビニル系モノマーとは下記式(Z)で表すことができる。

10

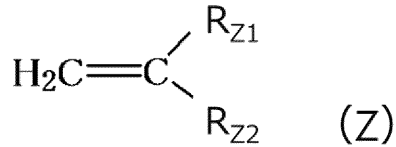
20

30

40

50

【化 1】



[ 式 ( Z ) 中、 $\text{R}_{Z1}$  は、水素原子、又はアルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基 ) を表し、 $\text{R}_{Z2}$  は、任意の置換基を表す。 ]

結晶性樹脂とは、示差走査熱量計 ( D S C ) 測定において明確な吸熱ピークを示す樹脂を指す。

【 0 0 1 4 】

本開示は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂が、炭素数 1 8 ~ 3 6 の直鎖のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一の重合性単量体 A によるモノマーユニット A を有する側鎖結晶型重合体 B を有し、

該トナー粒子は、ホウ酸を含有するトナーに関する。

【 0 0 1 5 】

前述した通り、トナーの低温定着性と耐熱保存性を両立させるために、結着樹脂として結晶性を有する樹脂を使用する方法が検討されており、結晶性樹脂としては、側鎖結晶型の樹脂が好ましく用いられる。側鎖結晶型樹脂とは、有機構造体の骨格 ( 主鎖 ) に対し、長鎖のアルキル基を側鎖に有する樹脂であって、該側鎖間で結晶構造を取りうる構造を有した樹脂である。

【 0 0 1 6 】

結晶性ポリエステルに代表される主鎖結晶性樹脂が主鎖の折りたたみによって結晶化するのに対し、側鎖結晶型樹脂は一分子の側鎖同士で結晶化していると考えられる。そのため、ごく狭い領域でも結晶化でき、主鎖結晶性樹脂に比べ周囲の環境による結晶化度の低下が起きにくいと考えられる。そのため該結着樹脂として側鎖結晶型樹脂を用いることで、よりすぐれたシャープメルト性を有し、低温定着性と耐熱保存性を両立するトナーを得ることができると考えられる。

【 0 0 1 7 】

このような、側鎖結晶型樹脂としては、ビニル系の結晶性樹脂が好ましく用いられる。本開示においては、融点や結晶性の制御の観点から、炭素数 1 8 ~ 3 6 の直鎖のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一の重合性単量体 A によるモノマーユニット A を有する側鎖結晶型重合体 B を用いる。

【 0 0 1 8 】

しかしながら、側鎖結晶型樹脂を用いても、トナー製造工程で様々な温度履歴の影響を受けると、示差走査熱量計 ( D S C ) の結晶成分に対応するピークの半値幅が広がり、結晶成分がブロード化したり、融点が低下したりしやすい。結晶化が不十分であると、高温環境下におけるトナーの保存安定性が低下しやすい。

【 0 0 1 9 】

本発明者らは、これらを解決するため、側鎖結晶型樹脂を用いるトナーにおいて、低温定着性と耐熱保存性を高度に両立し得る為に必要なトナー構成を検討した。そして、本発明者らは、上述したような側鎖結晶型重合体 B を有する結着樹脂を用いるトナー粒子に、ホウ酸を含有させることで、側鎖結晶型樹脂の結晶性が向上し、上記課題を解決し得ることを見出した。

【 0 0 2 0 】

ホウ酸の添加により、結晶性が向上する理由に関しては以下の通りに考えられる。ホウ酸は、 $\text{B}(\text{OH})_3$  と表記されヒドロキシ基を有する。側鎖結晶型樹脂にホウ酸を用いると、ホウ酸のヒドロキシ基と、結晶性樹脂のモノマーユニット A 部に存在する、( メタ ) アクリル酸エステルのエステル結合部が緩く相互作用すると予想される。その結果、ホウ

10

20

30

40

50

酸を介してモノマーユニットAの長鎖アルキル部の配向が促進され、側鎖結晶部の結晶性が向上し、低温定着性及び保存安定性を高度に両立できるものと考えられる。

【0021】

これらの効果は、側鎖結晶型重合体Bを有する結着樹脂とホウ酸を共存させることで、初めて得られる効果であり、その他の結晶性樹脂においては得難い効果である。ホウ酸としては、無置換のホウ酸の状態トナー粒子に存在していればよく、原材料として使用する段階では、有機ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等の状態で用いてもよい。

【0022】

トナーを水系媒体中で製造する場合は、反応性や製造安定性の観点からホウ酸塩として添加することが好ましく、具体的には、例えば、四ホウ酸ナトリウム、ホウ酸アンモニウム等が挙げられ、特にホウ砂が好ましく用いられる。ホウ砂は、四ホウ酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の十水和物で表され、酸性水溶液中でホウ酸へと変化する為、水系媒体において酸性環境下で使用する場合はホウ砂が好ましく用いられる。

10

【0023】

また、トナー中のホウ酸の含有量は、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。0.1質量%以上であると、結晶性促進の効果が得られやすく、10.0質量%以下であると、適度な架橋により、シャープメルト性能が良好になる。トナー中のホウ酸の含有量は、好ましくは0.5質量%以上8.0質量%以下であり、より好ましくは0.8質量%以上6.0質量%以下である。

【0024】

結着樹脂中の側鎖結晶型重合体Bの含有量は、50.0質量%以上であることが好ましく、より好ましくは70.0質量%以上であり、さらに好ましくは80.0質量%以上である。該含有量が50.0質量%以上であることで、トナーのシャープメルト性が維持されやすく、低温定着性がより向上する。上限は特に制限されないが、好ましくは100.0質量%以下である。

20

【0025】

結着樹脂は側鎖結晶型重合体B以外にも、他の樹脂を含んでいてもよい。結着樹脂として重合体B以外に使用可能な樹脂としては、公知の、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、電子写真特性の観点から、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

30

【0026】

側鎖結晶型重合体Bは、重合性単量体AによるモノマーユニットA及び、重合性単量体Aとは異なる重合性単量体CによるモノマーユニットCを有することが好ましい。重合性単量体Aと共に、重合性単量体Cを共重合することで、アルキル基の含有割合を一定以上に下げることが可能となり、室温付近での弾性をより向上させることができるため、耐久性がより向上する。

【0027】

また、モノマーユニットAのSP値を  $SP_{11} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$  とし、モノマーユニットCのSP値を  $SP_{21} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$  としたとき、好ましくは下記式(1)を満足する。また、重合性単量体AのSP値を  $SP_{12} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$  とし、重合性単量体CのSP値を  $SP_{22} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$  としたとき、好ましくは下記式(2)を満足する。

40

$$2.00 (SP_{21} - SP_{11}) \quad 25.00 \quad \dots (1)$$

$$0.50 (SP_{22} - SP_{12}) \quad 15.00 \quad \dots (2)$$

【0028】

ここで、SP値とは、溶解度パラメータ (solubility parameter) の略であり、溶解性の指標となる値である。算出方法については後述する。SP値の単位は、 $(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$  であるが、 $1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5} = 2.045 \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$  によって  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$  の単位に換算することができる。

【0029】

50

上記式(1)又は式(2)を満足することで、側鎖結晶型重合体Bにおいて重合性単量体Aと重合性単量体Cとを併用しても、結晶性が低下することなく、融点が維持されやすい。それにより、低温定着性と耐久性をより高度に両立しやすい。このメカニズムについて、以下のように推察している。

【0030】

モノマーユニットAは、側鎖結晶型重合体B(以下、「重合体B」ともいう)に組み込まれ、モノマーユニットA同士が集合することで結晶性を発現する。通常の場合、ここに他のモノマーユニットが組み込まれていると結晶化を阻害するため、重合体として結晶性を発現しにくくなる。この傾向は、重合体の一分子内にてモノマーユニットAと他のモノマーユニットがランダムに結合されていると顕著になる。

10

【0031】

一方、 $SP_{22} - SP_{12}$ が上記式(2)の範囲となる重合性単量体を使用することで、重合時に重合性単量体Aと重合性単量体Cがランダムに結合するのではなく、ある程度連続して結合できると考えられる。それにより、該重合体Bは、モノマーユニットA同士が集合できるようになり、他のモノマーユニットが組み込まれていても結晶性を高めることが可能となることで、融点も維持できると考えられる。すなわち、重合体Bは重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを含む結晶性部位を有することが好ましい。また、重合体Bは、重合性単量体Cに由来するモノマーユニットCを含む非晶性部位を有することが好ましい。

【0032】

また、 $SP_{21} - SP_{11}$ が上記式(1)の範囲にあることで、重合体BにおいてモノマーユニットAとモノマーユニットCが相溶することなく明確な相分離状態を形成しうると考えられ、結晶性を低下させることなく、融点が維持されると考えられる。

20

【0033】

$SP_{22} - SP_{12}$ が0.50以上であると、重合体Bの融点が好適な範囲となり、耐熱保存性がより向上する。また、 $SP_{22} - SP_{12}$ が15.00以下であると、該重合体Bの共重合性が良好になり、低温定着性がより向上する。 $SP_{22} - SP_{12}$ の下限は、0.60以上であることがより好ましく、2.00以上であることがさらに好ましく、3.00以上であることがさらに好ましい。また上限は、10.00以下であることがより好ましく、7.00以下であることがさらに好ましい。

30

【0034】

同様に、 $SP_{21} - SP_{11}$ が2.00以上であると、該重合体Bの融点が好適な範囲となり、耐熱保存性がより向上する。また、 $SP_{21} - SP_{11}$ が25.00以下であると、該重合体Bの共重合性が良好になり、低温定着性がより向上する。 $SP_{21} - SP_{11}$ の下限は、3.00以上であることがより好ましく、4.00以上であることがさらに好ましく、5.00以上であることがさらに好ましい。また上限は、20.00以下であることがより好ましく、15.00以下であることがさらに好ましい。

【0035】

なお、重合体B中にモノマーユニットAの要件を満たすモノマーユニットが複数種類存在する場合、式(1)における $SP_{11}$ の値はそれぞれのモノマーユニットのSP値を加重平均した値とする。例えば、SP値が $SP_{111}$ のモノマーユニットA<sup>1</sup>をモノマーユニットAの要件を満たすモノマーユニット全体のモル数を基準としてA<sup>1</sup>モル%含み、SP値が $SP_{112}$ のモノマーユニットA<sup>2</sup>をモノマーユニットAの要件を満たすモノマーユニット全体のモル数を基準として(100 - A<sup>1</sup>)モル%含む場合のSP値( $SP_{11}$ )は、  

$$SP_{11} = (SP_{111} \times A^1 + SP_{112} \times (100 - A^1)) / 100$$
 である。モノマーユニットAの要件を満たすモノマーユニットが3以上含まれる場合も同様に計算する。一方、 $SP_{12}$ も同様に、それぞれの重合性単量体Aのモル比率で算出した平均値を表す。

40

【0036】

重合性単量体CによるモノマーユニットCに関しては、モノマーユニットCが1種類で

50

あればモノマーユニットC及び重合性単量体Cに対して式(1)及び(2)の関係を算出する。モノマーユニットCが複数種類ある場合は、それぞれのモノマーユニットC及び重合性単量体Cに関して、式(1)及び(2)の関係を算出する。

【0037】

重合体B中のモノマーユニットAの含有割合は、重合体B中の全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0モル%~79.0モル%であることが好ましく、10.0モル%~60.0モル%であることがより好ましく、20.0モル%~40.0モル%であることがさらに好ましい。

また、重合体B中のモノマーユニットAの含有割合は、15.0質量%~90.0質量%であることが好ましく、35.0質量%~80.0質量%であることがより好ましく、50.0質量%~70.0質量%であることがさらに好ましい。

10

【0038】

重合体Bを生成する重合性単量体組成物中の重合性単量体Aの含有割合は、該組成物中の全重合性単量体の総モル数を基準として、5.0モル%~79.0モル%であることが好ましく、10.0モル%~60.0モル%であることがより好ましく、20.0モル%~40.0モル%であることがさらに好ましい。

また、重合体Bを生成する重合性単量体組成物中の重合性単量体Aの含有割合は、15.0質量%~90.0質量%であることが好ましく、35.0質量%~80.0質量%であることがより好ましく、50.0質量%~70.0質量%であることがさらに好ましい。

【0039】

20

重合体B中のモノマーユニットCの含有割合は、重合体B中の全モノマーユニットの総モル数を基準として、20.0モル%~94.0モル%であることが好ましく、40.0モル%~85.0モル%であることがより好ましく、40.0モル%~70.0モル%であることがさらに好ましい。

また、重合体B中のモノマーユニットCの含有割合は、8.0質量%~75.0質量%であることが好ましく、15.0質量%~55.0質量%であることがより好ましく、20.0質量%~40.0質量%であることがさらに好ましい。

【0040】

重合体Bを生成する重合性単量体組成物中の重合性単量体Cの含有割合は、該組成物中の全重合性単量体の総モル数を基準として、20.0モル%~94.0モル%であることが好ましく、40.0モル%~85.0モル%であることがより好ましく、40.0モル%~70.0モル%であることがさらに好ましい。

30

また、重合体Bを生成する重合性単量体組成物中の重合性単量体Cの含有割合は、8.0質量%~75.0質量%であることが好ましく、15.0質量%~55.0質量%であることがより好ましく、20.0質量%~40.0質量%であることがさらに好ましい。

【0041】

重合体B中のモノマーユニットAの含有割合、及び、重合性単量体組成物中の重合性単量体Aの含有割合が上記範囲である場合、重合体Bは、シャープメルト性が発揮されると共に室温付近での弾性が保持される。その結果、低温定着性及び耐久性により優れたトナーとなる。

40

モノマーユニットA及び重合性単量体Aの各含有割合が5.0モル%以上であると、重合体Bの結晶化量が多く、シャープメルト性が向上し、低温定着性がより良好になる。一方、80.0モル%以下であると、室温付近での弾性が十分であるため、トナーの耐久性がより向上する。

【0042】

重合体B中のモノマーユニットCの含有割合、及び、重合性単量体組成物中の重合性単量体Cの含有割合が上記範囲である場合、重合体Bはシャープメルト性を保持しつつ、室温付近での弾性を向上させることができる。その結果、低温定着性及び耐久性により優れたトナーとなる。加えて、重合体BにおいてモノマーユニットAの結晶化を阻害しにくく、融点の維持もしやすくなる。

50



モノマーユニットC及び重合性単量体Cの各含有割合が20.0モル%以上であると、重合体Bの弾性が十分であるため、トナーの耐久性がより良好になる。一方、95.0モル%以下であると、重合体Bのシャープメルト性が向上し、低温定着性がより良好になる。

【0043】

なお、重合体Bが、2種以上の炭素数18～36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来するモノマーユニットAを有する場合、モノマーユニットAの含有割合は、それらの合計のモル比率又は質量比率を表す。また、重合体Bに用いる重合性単量体組成物が2種以上の炭素数18～36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含む場合も同様に、重合性単量体Aの含有割合は、それらの合計のモル比率又は質量比率を表す。

10

【0044】

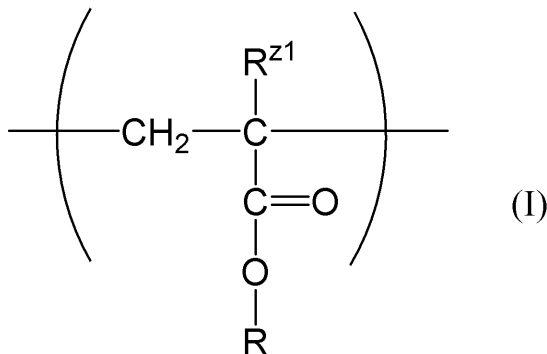
また、重合体Bにおいて、式(1)を満足する重合性単量体Cに由来するモノマーユニットCが2種類以上存在する場合、モノマーユニットCの割合は、それらの合計のモル比率又は質量比率を表す。また、重合体Bに用いる重合性単量体組成物が2種以上の重合性単量体Cを含む場合も同様に、重合性単量体Cの含有割合は、それらの合計のモル比率又は質量比率を表す。

【0045】

重合体Bは、好ましくは下記式(I)で表される構造を有するモノマーユニットAを有する。重合体Bは、モノマーユニットA中に存在する長鎖アルキル基に由来する結晶性部位を有する。モノマーユニットA(又はC)は、例えば、重合性単量体A(又はC)が付加重合(ビニル重合)したモノマーユニットである。

20

【化2】



30

【0046】

[式(I)中、R<sup>Z1</sup>は、水素原子又はメチル基を表し、Rは、炭素数18～36のアルキル基(好ましくは炭素数18～30の直鎖のアルキル基)を表す。]

【0047】

重合性単量体Aは、炭素数18～36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一である。

炭素数18～36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル[(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ヘンエイコサニル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸リグノセリル、(メタ)アクリル酸セリル、(メタ)アクリル酸オクタコシル、(メタ)アクリル酸ミリシル、(メタ)アクリル酸ドドリアコンチルなど]及び炭素数18～36の分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル[(メタ)アクリル酸2-デシルテトラデシルなど]が挙げられる。

40

【0048】

これらの内、トナーの保存安定性の観点から、好ましくは炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一で

50

ある。より好ましくは炭素数 18 ~ 30 の直鎖のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一である。さらに好ましくは直鎖の (メタ) アクリル酸ステアリル及び (メタ) アクリル酸ベヘニルからなる群から選択される少なくとも一であり、直鎖の (メタ) アクリル酸ベヘニルからなる群から選択される少なくとも一がさらにより好ましい。

重合性単量体 A は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【0049】

モノマーユニット C を形成する重合性単量体 C としては、例えば以下に挙げる重合性単量体のうち、式 (2) を満たす重合性単量体を用いることができる。

重合性単量体 C は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

ニトリル基を有する単量体；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

ヒドロキシ基を有する単量体；例えば、(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピルなど。

アミド基を有する単量体；例えば、アクリルアミド、炭素数 1 ~ 30 のアミンとエチレン性不飽和結合を有する炭素数 2 ~ 30 のカルボン酸 (アクリル酸及びメタクリル酸など) を公知の方法で反応させた単量体。

【0050】

ウレタン基を有する単量体：例えば、エチレン性不飽和結合を有する炭素数 2 ~ 22 のアルコール (メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、ビニルアルコールなど) と、炭素数 1 ~ 30 のイソシアネート [モノイソシアネート化合物 (ベンゼンスルフォニルイソシアネート、トシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p - クロロフェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、t - ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、2 - エチルヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、アダマンチルイソシアネート、2, 6 - ジメチルフェニルイソシアネート、3, 5 - ジメチルフェニルイソシアネート及び 2, 6 - ジプロピルフェニルイソシアネートなど)、脂肪族ジイソシアネート化合物 (トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート及び 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど)、脂環族ジイソシアネート化合物 (1, 3 - シクロペンレンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート及び水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)、及び芳香族ジイソシアネート化合物 (フェレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネートなど) など] とを公知の方法で反応させた単量体、及び

炭素数 1 ~ 26 のアルコール (メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、t - ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セタノール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、エライジルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、ノナデシルアルコール、ヘンエイコサノール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコールなど) と、エチレン性不飽和結合を有する炭素数 2 ~ 30 のイソシアネート [2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸 2 - (0 - [1' - メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル、2 - [(3, 5 - ジメチルピラゾリ

10

20

30

40

50

ル)カルボニルアミノ]エチル(メタ)アクリレート及び1,1-(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートなど]とを公知の方法で反応させた単量体など。

【0051】

ウレア基を有する単量体：例えば炭素数3～22のアミン[1級アミン(ノルマルブチルアミン、tブチルアミン、プロピルアミン及びイソプロピルアミンなど)、2級アミン(ジノルマルエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、ジノルマルブチルアミンなど)、アニリン及びシクロキシルアミンなど]と、エチレン性不飽和結合を有する炭素数2～30のイソシアネートとを公知の方法で反応させた単量体など。

カルボキシ基を有する単量体；例えば、メタクリル酸、アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-カルボキシエチルなど。

10

【0052】

中でも、ニトリル基、アミド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、又はウレア基を有する単量体を使用することが好ましい。より好ましくは、重合性単量体Cは、ニトリル基、アミド基、ヒドロキシ基、ウレタン基、及びウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体である。

これらを有することで、重合体Bの融点が高くなりやすく、耐熱保存性が向上しやすい。また、室温付近の弾性が高まり、耐久性が向上しやすくなる。

【0053】

重合性単量体Cとして、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニルといったビニルエステル類も好ましく用いられる。

20

ビニルエステル類は、非共役モノマーであり、重合性単量体Aとの反応性が適度に保たれやすい。そのため、重合体Bにおいて重合性単量体Aに由来するモノマーユニットが集合して結合している状態を形成させやすくなると考えられ、重合体Bの結晶性が高まり、低温定着性と耐熱保存性をより両立させやすくなる。

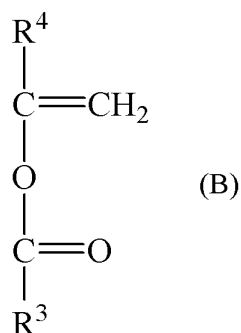
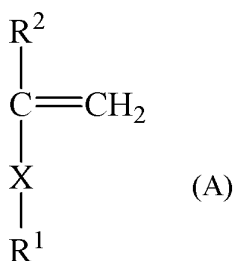
【0054】

重合性単量体Cは、エチレン性不飽和結合を有することが好ましく、エチレン性不飽和結合を一つ有することがより好ましい。

30

また、重合性単量体Cが、下記式(A)及び(B)からなる群から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【化3】



40

【0055】

式(A)中、Xは単結合又は炭素数1～6のアルキレン基を示す。

R<sup>1</sup>は、

- C N、

- C(=O)NHR<sup>10</sup>(R<sup>10</sup>は水素原子、若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。)、

ヒドロキシ基、

50

- COOR<sup>11</sup> (R<sup>11</sup>は、水素原子、炭素数1~6 (好ましくは1~4) のアルキル基、若しくは炭素数1~6 (好ましくは1~4) のヒドロキシルアルキル基を表す。)、

- NHCOOR<sup>12</sup> (R<sup>12</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表す。)、

- NH-C(=O)-N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub> (2つのR<sup>13</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、若しくは炭素数1~6 (好ましくは1~4) のアルキル基を表す。)、

- COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHCOOR<sup>14</sup> (R<sup>14</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表す。)

、又は

- COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-C(=O)-N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub> (2つのR<sup>15</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、若しくは炭素数1~6 (好ましくは1~4) のアルキル基を表す。)

である。R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。

式(B)中、R<sup>3</sup>は、炭素数1~4のアルキル基を示し、

R<sup>4</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。

【0056】

重合性単量体Cは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びメタクリル酸メチルからなる群から選択される少なくとも一であることが好ましく、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群から選択される少なくとも一であることがより好ましい。

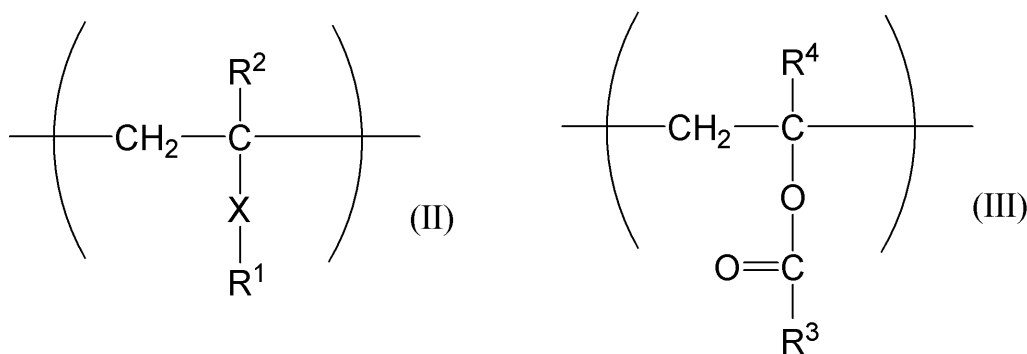
【0057】

重合体Bは、ビニル重合体であることが好ましい。ビニル重合体は、例えば、エチレン性不飽和結合を含むモノマーの重合体が挙げられる。エチレン性不飽和結合とは、ラジカル重合することが可能な炭素-炭素二重結合を指し、例えば、ビニル基、プロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

【0058】

モノマーユニットCは、下記式(II)で表されるモノマーユニット及び下記式(III)で表されるモノマーユニットからなる群から選択される少なくとも一であることが好ましい。

【化4】



【0059】

(式(II)中、Xは単結合又は炭素数1~6のアルキレン基を示す。

R<sup>1</sup>は、

- C N、

- C(=O)NHR<sup>10</sup> (R<sup>10</sup>は水素原子、若しくは炭素数1~4のアルキル基を表す。))、

ヒドロキシ基、

- COOR<sup>11</sup> (R<sup>11</sup>は、水素原子、炭素数1~6 (好ましくは1~4) のアルキル基若しくは炭素数1~6 (好ましくは1~4) のヒドロキシルアルキル基を表す。)、

- NHCOOR<sup>12</sup> (R<sup>12</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表す。))、

- NH-C(=O)-N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub> (2つのR<sup>13</sup>はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数1~6 (好ましくは1~4) のアルキル基を表す。))、

- COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHCOOR<sup>14</sup> (R<sup>14</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表す。))、

又は

10

20

30

40

50

-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-C(=O)-N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub> (2つのR<sup>15</sup>はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数1~6(好ましくは1~4)のアルキル基を表す。)

である。R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。)

(式(III)中、R<sup>3</sup>は、炭素数1~4のアルキル基を表し、R<sup>4</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。)

【0060】

重合体Bは、上述した重合性単量体AによるモノマーユニットA、重合性単量体CによるモノマーユニットCに加え、重合性単量体A及び重合性単量体Cとは異なる重合性単量体DによるモノマーユニットDを含有してもよい。

【0061】

また、重合体Bを形成する重合性単量体組成物は、重合性単量体A及び重合性単量体Cに加え、重合性単量体A及び重合性単量体Cとは異なる重合性単量体Dを含有してもよい。

【0062】

重合性単量体Dとしては、上記重合性単量体Cの項に挙げた単量体のうち、式(2)を満たさない単量体を用いることができる。

また、上記ニトリル基、アミド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、ウレア基、又はカルボキシ基を有さない、以下の単量体も用いることができる。

例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン等のスチレン及びその誘導体、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルのような(メタ)アクリル酸エステル類。

重合性単量体Dとしては、その他モノマーとの共重合性の観点からスチレンが好ましい。

【0063】

重合体B中のモノマーユニットDの含有割合は、重合体B中の全モノマーユニットの総モル数を基準として、1.0モル%~25.0モル%であることが好ましく、10.0モル%~20.0モル%であることがより好ましい。

また、重合体B中のモノマーユニットDの含有割合は、1.0質量%~20.0質量%であることが好ましく、5.0質量%~15.0質量%であることがより好ましい。

【0064】

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重合体Bのテトラヒドロフラン(THF)可溶分の重量平均分子量(Mw)は、10,000~200,000であることが好ましく、20,000~150,000であることがより好ましい。重量平均分子量(Mw)が上記範囲にあることで、室温付近での弾性が維持しやすい。

【0065】

また、重合体Bの融点は、50~80であることが好ましく、53~70であることがより好ましい。融点が上記範囲にある場合、低温定着性及び耐熱保存性がより向上する。重合体Bの融点は、使用する重合性単量体の種類や量、ホウ酸の添加量等によって調整が可能である。

トナーの示差走査熱量計測定による重合体Bに対応するピークの半値幅は、好ましくは2.00以下であり、より好ましくは1.85以下である。半値幅は低いほど結晶性が高いことを示すため、下限は特に制限されないが、例えば、好ましくは0.50以上である。

【0066】

<重合体B以外の樹脂>

結着樹脂には、必要に応じて、重合体B以外の樹脂を含有することもできる。結着樹脂に用いられる上記重合体B以外の樹脂としては、例えば以下の樹脂が挙げられる。

【0067】

ポリスチレン、ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重

10

20

30

40

50

合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロン - インデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

これらの中でも、スチレン系共重合体やポリエステル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂がより好ましい。また、重合体 B 以外の樹脂は非晶性であることが好ましい。

10

## 【0068】

ポリエステル樹脂は、カルボン酸成分及びアルコール成分の縮重合体であることが好ましい。ポリエステル部位を構成する 2 価のカルボン酸成分としては、以下のジカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。

フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸のようなベンゼンジカルボン酸類又はその無水物若しくはその低級アルキルエステル；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸のようなアルキルジカルボン酸類又はその無水物若しくはその低級アルキルエステル；炭素数の平均値が 1 以上 50 以下のアルケニルコハク酸類又はアルキルコハク酸類、又はその無水物若しくはその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸類又はその無水物若しくはその低級アルキルエステル。

20

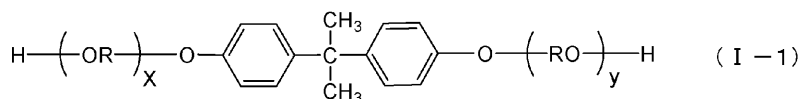
## 【0069】

一方、ポリエステル部位を構成する 2 価のアルコール成分としては、以下のものが挙げられる。

エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール (CHDM)、水素化ビスフェノール A、式 (I - 1) で表されるビスフェノール及びその誘導体；及び式 (I - 2) で示されるジオール類。

30

## 【化 5】

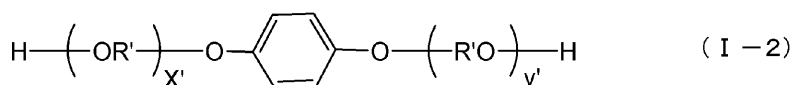


## 【0070】

(式中、R はエチレン又はプロピレン基であり、x、y はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x + y の平均値は 0 以上 10 以下である。)

40

## 【化 6】



## 【0071】

(式中、R' はエチレン又はプロピレン基であり、x'、y' はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x' + y' の平均値は 0 以上 10 以下である。)

## 【0072】

ポリエステル部位の構成成分は、上述の 2 価のカルボン酸成分及び 2 価のアルコール成

50

分以外に、3価以上のカルボン酸成分、3価以上のアルコール成分を含有してもよい。

3価以上のカルボン酸成分としては、特に制限されないが、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。また、3価以上のアルコール成分としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。

#### 【0073】

##### <離型剤>

トナー粒子は、離型剤としてワックスを含んでいてもよい。ワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスのような炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸のような飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸のような不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールのような飽和アルコール類；ソルビトールのような多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸のような脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールのようなアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドのような飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドのような不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドのような芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムのような脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸のようなビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドのような脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

#### 【0074】

これらのワックスの中でも、低温定着性、定着分離性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスのような炭化水素系ワックス、又はカルナバワックスのような脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましい。上記ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部あたり3質量部～8質量部であることが好ましい。

#### 【0075】

また、示差走査熱量測定（DSC）装置で測定される昇温時の吸熱曲線における、上記ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、45～140であることが好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内であると、トナーの保存性と耐ホットオフセット性を両立できる。

#### 【0076】

##### <着色剤>

トナー粒子は、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、以下のものが挙げられる。黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤としては、顔料を単独で使用してもよく、染料と顔料とを併用してもよい。フルカラー画像の画質の観点から、染料と顔料とを併用することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0077】

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパースレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパースバイオレット1のような油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28のような塩基性染料。

10

## 【0078】

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。シアントナー用染料としては、C.I.ソルベントブルー70が挙げられる。

20

## 【0079】

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。イエロートナー用染料としては、C.I.ソルベントイエロー162が挙げられる。

30

## 【0080】

これらの着色剤は、単独又は混合して、さらには固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、及びトナーへの分散性の点から選択される。着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部～30.0質量部であることが好ましい。

## 【0081】

<荷電制御剤>

トナー粒子は、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよい。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く、且つ一定の帯電量を安定して保持できる、芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

40

## 【0082】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩或いはスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩又はカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。

荷電制御剤はトナー粒子に対して内添してもよいし、外添してもよい。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、0.2質量部～10.0質量部が好ましく、0.

50



5 質量部～10.0 質量部がより好ましい。

【0083】

<トナーの製造方法>

トナーの製造方法は特に制限されず、粉碎法、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法、分散重合法などの公知の方法を用いることができる。このような任意のトナー粒子の製造方法において、原材料を混合する際にホウ酸源を添加することでトナー粒子を得ることが好ましい。ここで、トナーは、以下に示す方法により製造されることが好ましい。すなわち、トナーは、乳化凝集法により製造されることが好ましい。

【0084】

好ましくは、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、トナーの製造方法は、下記(1)～(3)の工程

10

(1)炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを少なくとも含有する結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

(2)少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3)該凝集体を加熱して融合させる融合工程を有し、

(1)～(3)のいずれかの工程において、分散液又は凝集体中にホウ酸が存在している。より好ましくは(1)又は(2)の工程で、分散液又は凝集体中にホウ酸が存在している。さらに好ましくは(2)の工程の混合中に、分散液中にホウ酸が存在している。

20

トナーが乳化凝集法で製造される場合、側鎖結晶型重合体Bにホウ酸が均一に分散されやすく、トナー粒子全体が均一に結晶化促進されやすい。

【0085】

また、好ましくは、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、トナーの製造方法は、下記(1)～(3)の工程

(1)炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを少なくとも含有する結着樹脂を有する樹脂微粒子の分散液を調製する分散工程、

30

(2)少なくとも該樹脂微粒子の分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3)該凝集体を加熱して融合させる融合工程を有し、

(1)～(3)の少なくともいずれかの工程において、分散液又は凝集体中にホウ砂を添加することが好ましい。より好ましくは(1)又は(2)の工程で、分散液又は凝集体中にホウ砂を添加する。さらに好ましくは(2)の工程において凝集させる前の分散液の混合中に、分散液中にホウ砂を添加する。

以下に乳化凝集法の詳細について説明する。

40

【0086】

<乳化凝集法>

乳化凝集法とは、目的の粒子径に対して、十分に小さい、トナー粒子の構成材料から成る微粒子の水系分散液を前もって準備し、その微粒子を水系媒体中でトナー粒子の粒子径になるまで凝集し、加熱などにより樹脂を融合させてトナー粒子を製造する方法である。

すなわち、乳化凝集法では、トナー粒子の構成材料から成る微粒子分散液を作製する分散工程、トナー粒子の構成材料から成る微粒子を凝集させて、トナー粒子の粒子径になるまで粒子径を制御する凝集工程、得られた凝集粒子に含まれる樹脂を融着させる融合工程、その後の冷却工程、得られたトナーをろ別し、過剰な多価金属イオンを除去する金属除去工程、イオン交換水などで洗浄するろ過・洗浄工程、及び洗浄したトナー粒子の水分を

50

除去し乾燥する工程を経てトナー粒子が製造される。

【0087】

<樹脂微粒子分散液を調製する工程（分散工程）>

樹脂微粒子分散液は、公知の方法により調製できるが、これらの手法に限定されるものではない。公知の方法としては、例えば、乳化重合法、自己乳化法、有機溶剤に溶解させた樹脂溶液に水系媒体を添加していくことで樹脂を乳化する転相乳化法、又は、有機溶剤を用いず、水系媒体中で高温処理することで強制的に樹脂を乳化する強制乳化法が挙げられる。

具体的には、結着樹脂を、これらを溶解できる有機溶媒に溶解して、界面活性剤や塩基性化合物を加える。その際、結着樹脂が融点を有する結晶性樹脂であれば、融点以上に加熱して溶解させればよい。続いて、ホモジナイザーなどにより攪拌を行いながら、水系媒体をゆっくり添加し樹脂微粒子を析出させる。その後、加熱又は減圧して溶剤を除去することにより、樹脂微粒子の水系分散液を作製する。該樹脂を溶解するために使用する有機溶媒としては、該樹脂を溶解できるものであればどのようなものでも使用可能であるが、トルエンなどの水と均一相を形成する有機溶媒を用いることが、粗粉の発生を抑える観点から好ましい。

10

【0088】

上記乳化時に使用する界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、カルボン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系などのアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型などのカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系などの非イオン系界面活性剤などが挙げられる。該界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

分散工程時に使用する塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどの無機塩基；アンモニア、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、及びジエチルアミノエタノールなどの有機塩基が挙げられる。該塩基性化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、樹脂微粒子の水系分散液中における結着樹脂の微粒子の体積基準の50%粒径（D50）は、0.05 $\mu$ m～1.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.05 $\mu$ m～0.4 $\mu$ mであることがより好ましい。体積基準の50%粒径（D50）を上記範囲に調整することで、トナー粒子として適切な体積平均粒径である3 $\mu$ m～10 $\mu$ mのトナー粒子を得ることが容易になる。

30

なお、体積基準の50%粒径（D50）の測定には、動的光散乱式粒度分布計ナノトラックUPA-EX150（日機装製）を使用する。

【0089】

<着色剤微粒子分散液>

必要に応じて用いられる着色剤微粒子分散液は、以下に挙げる公知の方法により調製できるが、これらの手法に限定されるものではない。

着色剤、水系媒体及び分散剤を公知の攪拌機、乳化機、及び分散機のような混合機により混合することで調製できる。ここで用いる分散剤は、界面活性剤及び高分子分散剤といった公知のものを使用できる。

40

界面活性剤及び高分子分散剤のいずれの分散剤も後述する洗浄工程において除去できるが、洗浄効率の観点から、界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、及びせっけん系などのアニオン界面活性剤；アミン塩型、及び4級アンモニウム塩型のようなカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、及び多価アルコール系のようなノニオン界面活性剤が挙げられる。

これらの中でもノニオン界面活性剤又はアニオン界面活性剤が好ましい。また、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤とを併用してもよい。該界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。該界面活性剤の水系媒体中における濃度は

50

、0.5質量%～5質量%が好ましい。

#### 【0090】

着色剤微粒子分散液における着色剤微粒子の含有量は特に制限はないが、着色剤微粒子分散液の全質量に対して1質量%～30質量%であることが好ましい。

また、着色剤の水系分散液中における着色剤微粒子の分散粒径は、最終的に得られるトナー中での着色剤の分散性の観点から、体積基準の50%粒径(D50)が0.5μm以下であることが好ましい。また、同様の理由で、体積基準の90%粒径(D90)が2μm以下であることが好ましい。なお、水系媒体中に分散した着色剤微粒子の分散粒径は、動的光散乱式粒度分布計(ナノトラックUPA-EX150:日機装製)で測定する。

着色剤を水系媒体中に分散させる際に用いる公知の攪拌機、乳化機、及び分散機のような混合機としては、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、圧力式ホモジナイザー、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、及びペイントシェーカーが挙げられる。これらを単独又は組み合わせて用いてもよい。

#### 【0091】

<離型剤(脂肪族炭化水素化合物)微粒子分散液>

必要に応じて離型剤微粒子分散液を用いてもよい。離型剤微粒子分散液は、以下に挙げる公知の方法により調製できるが、これらの手法に限定されるものではない。

離型剤微粒子分散液は、界面活性剤を含有した水系媒体に離型剤を加え、離型剤の融点以上に加熱するとともに、強い剪断付与能力を有するホモジナイザー(例えば、エム・テック社製の「クレアミックスWモーション」)や圧力吐出型分散機(例えば、ゴーリン社製の「ゴーリンホモジナイザー」)で粒子状に分散させた後、融点未満まで冷却することで作製することができる。

離型剤の水系分散液中における離型剤微粒子分散液の分散粒径は、体積基準の50%粒径(D50)が0.03μm～1.0μmであることが好ましく、0.1μm～0.5μmであることがより好ましい。また、1μm以上の粗大粒子が存在しないことが好ましい。

離型剤微粒子分散液の分散粒径が上記範囲内であることで、トナー中に離型剤を微分散して存在させることが可能となり、定着時の染み出し効果を最大限発現させ、良好な分離性を得ることが可能となる。なお、水系媒体中に分散した離型剤微粒子分散液の分散粒径は、動的光散乱式粒度分布計(ナノトラックUPA-EX150:日機装製)で測定できる。

#### 【0092】

<混合工程>

混合工程では、樹脂微粒子分散液、並びに、必要に応じて離型剤微粒子分散液及び着色剤微粒子分散液の少なくとも一方を混合した混合液を調製する。ホモジナイザー、及びミキサーのような公知の混合装置を用いて行うことができる。

#### 【0093】

<凝集体粒子を形成する工程(凝集工程)>

凝集工程では、混合工程で調製された混合液中に含まれる微粒子を凝集し、目的とする粒径の凝集体を形成させる。このとき、凝集剤を添加混合し、必要に応じて加熱及び機械的動力の少なくとも一方を適宜加えることにより、樹脂微粒子と、必要に応じて離型剤微粒子及び着色剤微粒子の少なくとも一方と、が凝集した凝集体を形成させる。

#### 【0094】

凝集剤としては、例えば、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤;硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機金属塩;硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等の無機アンモニウム塩;2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が挙げられる。また、pHを下げて軟凝集させるよう酸を添加することも可能であり、例えば硫酸や硝酸等を用いることができる。

#### 【0095】

該凝集剤は、乾燥粉末及び水系媒体に溶解させた水溶液のいずれの形態で添加してもよ

10

20

30

40

50

いが、均一な凝集を起こさせるためには、水溶液の形態で添加するのが好ましい。また、該凝集剤の添加及び混合は、混合液中に含まれる樹脂のガラス転移温度又は融点以下の温度で行うことが好ましい。この温度条件下で混合を行うことで、比較的均一に凝集が進行する。混合液への凝集剤の混合は、ホモジナイザー、及びミキサーのような公知の混合装置を用いて行うことができる。凝集工程は、水系媒体中でトナー粒子サイズの凝集体を形成する工程である。該凝集工程において製造される凝集体の体積平均粒径は、 $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。体積平均粒径は、コールター法による粒度分布解析装置（コールターマルチサイザー I I I : コールター製）にて測定できる。

#### 【0096】

<トナー粒子を含む分散液を得る工程（融合工程）>

融合工程においては、凝集工程で得られた凝集体を含む分散液に、凝集工程と同様の攪拌下で、まず凝集の停止が行われる。凝集の停止は、pH調整することができる塩基やキレート化合物、塩化ナトリウム等の無機塩化合物等の凝集停止剤を添加することにより行われる。

凝集停止剤の作用により、分散液中での凝集粒子の分散状態が安定となった後、結着樹脂のガラス転移温度又は融点以上に加熱し、凝集粒子を融合し、所望の粒径に調整する。なお、トナー粒子の体積基準の50%粒径（D50）は、 $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0097】

<冷却工程>

必要に応じて、冷却工程において、融合工程で得られたトナー粒子を含む分散液の温度を、結着樹脂の結晶化温度及びガラス転移温度の少なくとも一方より低い温度まで冷却することもできる。結晶化温度及びガラス転移温度の少なくとも一方より低い温度まで冷却することで、粗大粒子の発生を防ぐことができる。具体的な冷却速度は $0.1\ \text{/分} \sim 50\ \text{/分}$ とすることができる。

#### 【0098】

<後処理工程>

トナーの製造方法においては、冷却工程の後に、洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程等の後処理工程を行ってもよく、後処理工程を行うことで乾燥した状態のトナー粒子が得られる。

#### 【0099】

<外添工程>

得られたトナー粒子はそのままトナーとして用いてもよい。

外添工程においては、必要に応じて、乾燥工程で得られたトナー粒子に無機微粒子が外添処理される。具体的には、シリカなどの無機微粒子や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂などの樹脂微粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加することが好ましい。

#### 【0100】

トナーの製造方法においては、下記(1)～(3)のいずれかの工程でホウ酸が存在していることが好ましい。トナーの製造方法は、好ましくは(1)～(3)の少なくともいずれかの工程において、ホウ酸源（好ましくはホウ砂）を添加する工程を有する。さらに好ましくは(2)の工程において凝集させる前の分散液の混合中に、分散液中にホウ酸源（好ましくはホウ砂）を添加する。

下記(1)～(3)の工程で、分散液又は凝集体中にホウ酸が存在していれば、最終的な結晶化工程において、結晶化促進効果を得やすくなる。

#### 【0101】

(1)炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つの重合性単量体Aに由来するモノマーユニットAを有する側鎖結晶型重合体Bを少なくとも含有する結着樹脂を有する樹脂微粒子分散液を調製する分散工程、

10

20

30

40

50

(2) 少なくとも該樹脂微粒子分散液を混合し、凝集させて凝集体を形成する凝集工程、及び

(3) 該凝集体を加熱して融合させる融合工程

なお、凝集工程において、工程の途中でホウ酸を添加してもよい。

【0102】

ホウ酸源は、ホウ酸であるか、あるいはトナー製造中にpH制御などによりホウ酸に変化する化合物であればよい。例えば、ホウ酸源を添加し、少なくとも(3)の工程で凝集体中にホウ酸が含まれるように制御すればよい。

【0103】

ホウ酸は、無置換の状態では凝集体中に存在していればよい。ホウ酸源は、好ましくは有機ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等からなる群から選択される少なくとも一である。トナーを水系媒体中で製造する場合は、反応性や製造安定性の観点からホウ酸塩として添加することが好ましい。具体的には、ホウ酸源は、四ホウ酸ナトリウム、ホウ砂、ホウ酸アンモニウム等からなる群から選択される少なくとも一を含むことがより好ましく、ホウ砂であることがさらに好ましい。

10

【0104】

ホウ砂は、四ホウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の十水和物で表され、酸性水溶液中でホウ酸へと変化する為、水系媒体において酸性環境下で使用する場合はホウ砂が好ましく用いられる。添加方法としては、乾燥粉末及び水系媒体に溶解させた水溶液のいずれの形態で添加してもよいが、均一な凝集を起こさせるためには、水溶液の形態で添加するのが好ましい。

20

【0105】

ホウ砂の添加は、上記(1)~(3)のいずれの工程でもよい。好ましくは(1)又は(2)の少なくともいずれかの工程でホウ砂を添加し、混合する。より好ましくは(2)の工程において凝集させる前の分散液の混合の際に、分散液中にホウ砂水溶液を添加し、混合し、分散液を酸性条件にする。水溶液の濃度はトナーに含有させる濃度に応じて適宜変更すればよく、例えば1~20質量%である。ホウ酸へと変化させるため、混合の前、混合の際又は添加した後にpHを、酸性条件にすることが好ましい。例えば1.5~5.0、好ましくは2.0~4.0に制御すればよい。

【0106】

次に、各物性の測定方法に関して記載する。

<重合体B中の各種重合性単量体に由来するモノマーユニットの含有割合の測定方法>

重合体B中の各種重合性単量体に由来するモノマーユニットの含有割合の測定は、 $^1\text{H}$ -NMRにより以下の条件にて行う。

・測定装置 : FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

・測定周波数 : 400 MHz

・パルス条件 : 5.0  $\mu\text{s}$

・周波数範囲 : 10500 Hz

・積算回数 : 64回

・測定温度 : 30

・試料 : 測定試料50mgを内径5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )を添加し、これを40の恒温槽内で溶解させて調製する。

40

【0107】

得られた $^1\text{H}$ -NMRチャートより、モノマーユニットAの構成要素に帰属されるピークの中から、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値 $S_1$ を算出する。

同様に、モノマーユニットCの構成要素に帰属されるピークの中から、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値 $S_2$ を算出する。

さらに、重合性単量体Dを有する場合は、モノマーユニットDの構成要素に帰属される

50

ピークから、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値  $S_3$  を算出する。

【0108】

モノマーユニットAの含有割合は、上記積分値  $S_1$ 、 $S_2$ 、及び  $S_3$  を用いて、以下のようにして求める。なお、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  はそれぞれの部位について着眼したピークが帰属される構成要素における水素の数である。

モノマーユニットAの含有割合(モル%) =

$$\left\{ (S_1 / n_1) / \left( (S_1 / n_1) + (S_2 / n_2) + (S_3 / n_3) \right) \right\} \times 100$$

同様に、モノマーユニットC及びモノマーユニットDの含有割合は以下のように求める。

モノマーユニットCの含有割合(モル%) =

$$\left\{ (S_2 / n_2) / \left( (S_1 / n_1) + (S_2 / n_2) + (S_3 / n_3) \right) \right\} \times 100$$

モノマーユニットDの含有割合(モル%) =

$$\left\{ (S_3 / n_3) / \left( (S_1 / n_1) + (S_2 / n_2) + (S_3 / n_3) \right) \right\} \times 100$$

なお、重合体Bにおいて、ビニル基以外の構成要素に水素原子が含まれない重合性単量体を使用されている場合は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて測定原子核を $^{13}\text{C}$ とし、シングルパルスモードにて測定を行い、 $^1\text{H}$ -NMRにて同様にして算出する。

また、トナー粒子が懸濁重合法によって製造される場合、離型剤やその他の樹脂のピークが重なり、独立したピークが観測されないことがある。それにより、重合体B中の各種重合性単量体に由来するモノマーユニットの含有割合が算出できない場合が生じる。その場合、離型剤やその他の樹脂を使用しないで同様の懸濁重合を行うことで、重合体B'を製造し、重合体B'を重合体Bとみなして分析することができる。

【0109】

<SP値の算出方法>

$SP_{12}$ 、 $SP_{22}$ などのSP値は、Fedorsによって提案された算出方法に従い、以下のようにして求める。

それぞれの重合性単量体について、分子構造中の原子又は原子団に対して、「Polym. Eng. Sci., 14(2), 147-154(1974)」に記載の表から蒸発エネルギー( $e_i$ )(cal/mol)及びモル体積( $v_i$ )( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )を求め、 $(4.184 \times e_i / v_i)^{0.5}$ をSP値( $\text{J}/\text{cm}^3$ ) $^{0.5}$ とする。

一方、 $SP_{11}$ 、 $SP_{21}$ は、該重合性単量体の二重結合が重合によって開裂した状態の分子構造の原子又は原子団に対して、上記と同様の算出方法によって算出する。

【0110】

<トナー中のホウ酸の同定及び定量>

トナー中に含まれるホウ酸の同定及び含有量の測定は以下の方法による。

トナーがホウ酸を含有しているかどうかは、赤外線吸収スペクトルを用いて確認することができる。具体的には、臭化カリウム(KBr)に適量トナー又はトナー粒子のサンプル樹脂を混入して成型する。これを用いて赤外線吸収スペクトルを測定する。ホウ酸の振動は $1380\text{cm}^{-1}$ の部分に吸収波長が存在することから、ホウ酸の存在を確認することが可能である。

また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてエネルギー分散型X線分光法(EDX)により元素分析を行い、断面の観察部にホウ酸に由来するホウ素が存在するかどうかを確認することができる。

【0111】

トナー中に含まれるホウ酸の含有量の測定に関しては、蛍光X線で測定し、検量線法で求める。具体的には、半自動Mini Pressマシン(Specac社製)の試料成型用ダイス上にアルミリング(内径40mm、外径43mm、高さ5mm)をセットする。その中にトナー3gを入れて、プレス圧15tで1分加圧成型して測定用ペレットを作製した。厚さ約3mm、直径約40mmに成型したペレットを用いる。波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」(PANalytical社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver. 4.0F」(PANal

y t i c a l社製)により以下の条件で測定する。X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径(コリメーターマスク径)は27mm、測定時間10秒とする。また、ホウ素の場合にはプロポーショナルカウンタ(PC)で検出する。

X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、32kV、125mAとする。

上記条件で測定を行い、得られたX線のピーク位置をもとにホウ素を同定し、単位時間あたりのX線光子の数である計数率(単位: cps)を測定する。また、別途作成したホウ酸の検量線より、トナー中のホウ酸量(質量%)を求める。

#### 【0112】

必要に応じ、外添剤による影響を除くため、トナーから下記方法で外添剤を除いたトナー粒子を用いて測定することもできる。

イオン交換水100mLにスクロース(キシダ化学製)160gを加え、湯せんをしながら溶解させ、ショ糖濃厚液を調製する。遠心分離用チューブ(容量50mL)に、上記ショ糖濃厚液を31gと、コンタミノンN(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)を6mL入れる。ここにトナー1.0gを添加し、スパチュラなどでトナーのかたまりをほぐす。遠心分離用チューブをシェイカー(AS-1N アズワン株式会社より販売)にて300spm(strokes per min)、20分間振とうする。振とう後、溶液をスイングローター用ガラスチューブ(50mL)に入れ替えて、遠心分離機(H-9R 株式会社コクサン製)にて3500rpm、30分間の条件で分離する。

この操作により、トナー粒子と外添剤とが分離される。トナー粒子と水溶液が十分に分離されていることを目視で確認し、最上層に分離したトナー粒子をスパチュラ等で採取する。採取したトナー粒子を減圧濾過器で濾過した後、乾燥機で1時間以上乾燥し、測定用試料を得る。この操作を複数回実施して、必要量を確保する。

#### 【0113】

<重合体B及び非晶性樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の測定方法>

重合体B及び非晶性樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2µmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

- ・装置: HLC8120 GPC(検出器: RI)(東ソー社製)
- ・カラム: Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連(昭和電工社製)
- ・溶離液: テトラヒドロフラン(THF)
- ・流速: 1.0mL/min
- ・オープン温度: 40.0
- ・試料注入量: 0.10mL

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(商品名「TSKスタンダードポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

#### 【0114】

<酸価の測定方法>

酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。重合体Bなど樹脂の酸価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

10

20

30

40

50

## (1) 試薬の準備

## 【0115】

フェノールフタレイン 1.0 g をエチルアルコール (95 体積%) 90 mL に溶かし、イオン交換水を加えて 100 mL とし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム 7 g を 5 mL の水に溶かし、エチルアルコール (95 体積%) を加えて 1 L とする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。該水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1 モル/L 塩酸 25 mL を三角フラスコに取り、該フェノールフタレイン溶液を数滴加え、該水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した該水酸化カリウム溶液の量から求める。該 0.1 モル/L 塩酸は、JIS K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

10

## (2) 操作

## (A) 本試験

粉碎した重合体 B の試料 2.0 g を 200 mL の三角フラスコに精秤し、トルエン/エタノール (2:1) の混合溶液 100 mL を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として該フェノールフタレイン溶液を数滴加え、該水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が 30 秒間続いたときとする。

## (B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン/エタノール (2:1) の混合溶液のみとする) 以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

20

## (3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料の質量 (g) である。

## 【0116】

## &lt; トナーの融点及び半値幅の測定方法 &gt;

トナーの側鎖結晶型重合体 B に対応する結晶ピークの融点及び半値幅は、DSC Q1000 (TA Instruments 社製) を使用して以下の条件にて測定を行う。

昇温速度: 10 / min

測定開始温度: 20

測定終了温度: 180

30

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、試料 5 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、示差走査熱量測定を行う。リファレンスとしては銀製の空パンを用いる。

1 回目の昇温過程における最大吸熱ピークのピーク温度を、融点 ( ) とする。半値幅は解析ソフトから自動で算出された値を用いる。ここでの半値幅は、半値全幅ともいう。なお、ピークが複数あった場合に、吸熱量が最大となるピークを用いて求める。ピークが重合体 B に対応するものかどうかは、トナーから分離した重合体 B、又は予め組成が分かっている重合体 B を作製した試料を測定したピークと比較して判断する。

40

## 【0117】

< 非晶性樹脂のガラス転移温度 T<sub>g</sub> の測定方法 >

ガラス転移温度 T<sub>g</sub> は示差走査熱量分析装置「Q2000」(TA Instruments 社製) を用いて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、サンプル約 5 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、昇温速度 10 / min で測定を行う。

昇温過程で、温度 40 ~ 100 の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度とする。

50



## 【0118】

<トナー粒子の粒径の測定>

トナー粒子の粒径は細孔電気抵抗法により測定することができる。例えば「コールター・カウンター Multisizer 3」と、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター株式会社製）を用いて測定および算出することができる。

細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置（商品名：コールター・カウンター Multisizer 3）と、専用ソフト（商品名：ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51、ベックマン・コールター社製）を用いる。アパーチャー径は100 μmを用い、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

10

## 【0119】

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

なお、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

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

20

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm以上60 μm以下に設定する。

## 【0120】

具体的な測定法は以下の通りである。

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

30

(2) ガラス製の100 mL平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mLを入れる。ここにコンタミノンN（商品名）（精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業（株）製）をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 mL加える。

(3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120 Wの超音波分散器（商品名：Ultrasonic Dispersion System Tetora 150、日科機バイオス（株）製）の水槽内にイオン交換水所定量とコンタミノンN（商品名）を約2 mL添加する。

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

40

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

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

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

50

と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【実施例】

【0121】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は何らこれに制約されるものではない。なお、以下の処方において、「部」は特に断りのない限り質量基準である。

【0122】

<側鎖結晶型重合体B1の調製>

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、下記材料を投入した。

- ・トルエン 100.0部
- ・単量体組成物 100.0部

(単量体組成物は以下のアクリル酸ベヘニル、メタクリロニトリル及びスチレンを以下に示す割合で混合したものとする)

- (アクリル酸ベヘニル(重合性単量体A) 67.0部(28.9モル%))
- (メタクリロニトリル(重合性単量体C) 22.0部(53.8モル%))
- (スチレン(重合性単量体D) 11.0部(17.3モル%))
- ・t-ブチルパーオキシピバレート 0.5部

(重合開始剤、日油社製：パーブチルPV)

上記反応容器内を200rpmで攪拌しながら、70℃に加熱して12時間重合反応を行い、単量体組成物の重合体がトルエンに溶解した溶解液を得た。続いて、該溶解液を25℃まで降温した後、1000.0部のメタノール中に該溶解液を攪拌しながら投入し、メタノール不溶分を沈殿させた。得られたメタノール不溶分をろ別し、さらにメタノールで洗浄後、40℃で24時間真空乾燥して側鎖結晶型重合体B1を得た。側鎖結晶型重合体B1の重量平均分子量(Mw)は68,900、酸価は0.0mgKOH/g、融点は63℃であった。

【0123】

上記重合体B1をNMRで分析したところ、アクリル酸ベヘニルによるモノマーユニットが28.9モル%、メタクリロニトリルによるモノマーユニットが53.8モル%、スチレンによるモノマーユニットが17.3モル%含まれていた。また、モノマーユニットのSP値を算出した。

【0124】

<側鎖結晶型重合体B2～B15の製造例>

側鎖結晶型重合体B1の製造例において、それぞれの重合性単量体及び部数を表1となるように変更した以外は同様にして反応を行い、側鎖結晶型重合体B2～B15を得た。側鎖結晶型重合体B1～B15の物性を表2に示す。なお、製造例で用いた各重合性単量体及びモノマーユニットのSP値を表3に示す。

【0125】

<側鎖結晶型重合体B以外の非晶性樹脂1の調製>

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込んだ。

- ・ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 30.0部
- ・ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 33.0部
- ・テレフタル酸 21.0部
- ・ドデセニルコハク酸 15.0部
- ・酸化ジブチルスズ 0.1部

減圧操作により系内を窒素置換した後、215℃にて5時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて230℃まで徐々に昇温し、さらに2時間保持した。粘稠な状

10

20

30

40

50

態となったところで空冷し、反応を停止させることで、非晶性ポリエステルである非晶性樹脂1を合成した。非晶性樹脂1の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は5,200、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が23,000、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は55であった。

【0126】

<側鎖結晶型重合体B以外の非晶性樹脂2の調製>

・溶媒：キシレン 100.0部

・スチレン 95.0部

・n-ブチルアクリレート 5.0部

・重合開始剤 t-ブチルパーオキシピバレート(日油社製：パーブチルPV)0.3部

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、上記材料を投入した。反応容器内を200rpmで攪拌しながら、185に加熱して10時間重合反応を行った。続いて、溶媒を除去し、40で24時間真空乾燥して、スチレンアクリル非晶性樹脂2を得た。非晶性樹脂2の重量平均分子量M<sub>w</sub>は35,000、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は58、酸価は0.0mg KOH/gであった。

10

【0127】

<重合体微粒子1分散液の製造例>

・トルエン(和光純薬製)：300部

・側鎖結晶型重合体B-1：100部

上記材料を秤量・混合し、90で溶解させた。別途、イオン交換水700部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.0部、ラウリン酸ナトリウム10.0部を加え90で加熱溶解させた。

20

次いで該トルエン溶液と該水溶液を混ぜ合わせ、超高速攪拌装置T.K.ロボミックス(プライミクス製)を用いて7000rpmで攪拌した。さらに、高圧衝撃式分散機ナノマイザー(吉田機械興業製)を用いて200MPaの圧力で乳化した。その後、エバポレーターを用いて、トルエンを除去し、イオン交換水で濃度調整を行い重合体微粒子1の濃度が20質量%の水系分散液(重合体微粒子1分散液)を得た。

重合体微粒子1の体積基準の50%粒径(D<sub>50</sub>)を動的光散乱式粒度分布計ナノトラックUPA-EX150(日機装製)を用いて測定したところ、0.40μmであった。

【0128】

<重合体微粒子2~18分散液の製造例>

30

重合体微粒子1分散液の製造例において、それぞれ側鎖結晶型重合体及び非晶性樹脂を表4の通りとなるように変更した以外は同様にして乳化を行い、重合体微粒子2~18分散液を得た。重合体微粒子1~18分散液の物性を表4に示す。

【0129】

<重合体微粒子19分散液及び重合体微粒子20分散液の製造例>

・テトラヒドロフラン(和光純薬製)：300部

・非晶性樹脂1：100部

・アニオン界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬製)：0.5部

上記材料を秤量・混合し、溶解させた。次いで、1mol/Lのアンモニア水を20.0部加え、超高速攪拌装置T.K.ロボミックス(プライミクス製)を用いて4000rpmで攪拌した。さらに、イオン交換水700部を8g/minの速度で添加し、非晶性樹脂1の微粒子を析出させた。その後、エバポレーターを用いて、テトラヒドロフランを除去し、イオン交換水で濃度調整を行い、非晶性樹脂1の微粒子の濃度が20質量%の水系分散液(重合体微粒子19分散液)を得た。重合体微粒子19分散液の体積基準の50%粒径(D<sub>50</sub>)は、0.13μmであった。

40

重合体微粒子20分散液に関しても、重合体微粒子19分散液の製造例において、非晶性樹脂1を非晶性樹脂2に変えた以外は同様にして、重合体微粒子20分散液を得た。

【0130】

<離型剤微粒子分散液の製造例>

・離型剤 HNP-51(日本精蠟製) 100部

50

- ・アニオン界面活性剤ネオゲン R K (第一工業製薬製) 5部
- ・イオン交換水 395部

上記材料を秤量し、攪拌装置付きの混合容器に投入した後、90 に加熱し、クレアミックスWモーション(エム・テック製)へ循環させて分散処理を60分間行った。分散処理の条件は、以下のようにした。

- ・ローター外径：3cm
- ・クリアランス：0.3mm
- ・ローター回転数：19000r/min
- ・スクリーン回転数：19000r/min

分散処理後、ローター回転数1000r/min、スクリーン回転数0r/min、冷却速度10 /minの冷却処理条件にて40 まで冷却することで、離型剤微粒子の濃度が20質量%の水系分散液(離型剤微粒子分散液)を得た。

離型剤(脂肪族炭化水素化合物)微粒子の体積基準の50%粒径(D50)を動的光散乱式粒度分布計ナノトラックUPA-EX150(日機装製)を用いて測定したところ、0.15 $\mu$ mであった。

#### 【0131】

##### <着色剤微粒子分散液の製造>

- ・着色剤 50.0部
- (シアン顔料 大日精化製：Pigment Blue 15：3)
- ・アニオン界面活性剤ネオゲン R K (第一工業製薬製) 7.5部
- ・イオン交換水 442.5部

上記材料を秤量・混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機ナノマイザー(吉田機械興業製)を用いて約1時間分散して、着色剤を分散させるなる着色剤微粒子の濃度が10質量%の水系分散液(着色剤微粒子分散液)を得た。

着色剤微粒子の体積基準の50%粒径(D50)を動的光散乱式粒度分布計ナノトラックUPA-EX150(日機装製)を用いて測定したところ、0.20 $\mu$ mであった。

#### 【0132】

##### <シリカ微粒子1の調製>

フュームドシリカ(商品名；AEROSIL380S、BET法による比表面積380m<sup>2</sup>/g、一次粒子の個数平均粒径7nm、日本アエロジル株式会社製)100部に対して、10.0部のポリジメチルシロキサン(粘度=100mm<sup>2</sup>/s)を噴霧し、30分間攪拌を続けた。その後、攪拌しながら温度を300 まで昇温させてさらに2時間攪拌し、シリカ微粒子1を調製した。

#### 【0133】

##### <トナー1の製造例>

##### [乳化凝集法によるトナーの作製]

- ・重合体微粒子1分散液 500.0部
- ・離型剤微粒子分散液 50.0部
- ・着色剤微粒子分散液 80.0部
- ・イオン交換水 160.0部
- ・10.0質量%ホウ砂水溶液 19.0部

(ホウ砂；富士フイルム和光純薬(株)製 四ほう酸ナトリウム十水和物Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>・10H<sub>2</sub>O)

前記の各材料を丸型ステンレス製フラスコに投入、混合した。続いてホモジナイザーウルトラタラックスT50(IKA社製)を用いて5000r/minで10分間分散した。1.0%硝酸水溶液を添加し、pHを3.0に調整した後、加熱用ウォーターバス中で攪拌翼を用いて、混合液が攪拌されるような回転数を適宜調節しながらで58 まで加熱した。形成された凝集粒子の体積平均粒径を、コールターマルチサイザーIIIを用い、適宜確認し、6.0 $\mu$ mである凝集粒子が形成されたところで、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9.0にした。その後、攪拌を継続しながら、75 まで加熱した

10

20

30

40

50

。そして、75 で1時間保持することで凝集粒子を融合させた。

その後、50 まで冷却し3時間保持することで重合体の結晶化を促進させた。その後、25 まで冷却し、ろ過・固液分離した後、イオン交換水で洗浄を行った。洗浄終了後に真空乾燥機を用いて乾燥することで、重量平均粒径(D4)が6.07 μmのトナー粒子1を得た。

【0134】

上記トナー粒子1に、外添を行った。100.0部のトナー粒子1と、1.8部のシリカ微粒子1とをヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)を用いて5分間乾式混合して、トナー1を得た。得られたトナー1の物性を表5に示す。

【0135】

<トナー2~22、27~30の製造例>

[乳化凝集法によるトナーの作製]

トナー1の製造例において、重合体微粒子分散液の種類、ホウ砂水溶液の濃度及び添加量を表5の通りとなるように変更した以外はトナー1の製造例と同様の操作を行い、トナー2~22、27~30を得た。トナー物性を表5に示す。

【0136】

<トナー23の製造例>

[乳化凝集法によるトナーの作製]

- ・重合体微粒子2分散液 350.0部
- ・離型剤分散液 50.0部
- ・着色剤分散液 80.0部
- ・イオン交換水 160.0部

前記の各材料を丸型ステンレス製フラスコに投入、混合した。続いてホモジナイザーウルトラタラックスT50(IKA社製)を用いて5000r/minで10分間分散した。1.0%硝酸水溶液を添加し、pHを3.0に調整した後、加熱用ウォーターバス中で攪拌翼を用いて、混合液が攪拌されるような回転数を適宜調節しながらで58 まで加熱した。形成された凝集粒子の体積平均粒径を、コールターマルチサイザーIIIを用い、適宜確認し、4.0 μmである凝集粒子が形成されたところで、10.0質量%ホウ砂水溶液19.0部を添加した。ホウ砂水溶液を添加した後、重合体微粒子2分散液150.0部を添加し、再度凝集粒子の体積平均粒径を確認し、6.0 μmである凝集粒子が形成されたところで、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9.0にした。その後、攪拌を継続しながら、75 まで加熱した。そして、75 で1時間保持することで凝集粒子を融合させた。

その後、50 まで冷却し3時間保持することで重合体の結晶化を促進させた。その後、25 まで冷却し、ろ過・固液分離した後、イオン交換水で洗浄を行った。洗浄終了後に真空乾燥機を用いて乾燥することで、重量平均粒径(D4)が6.21 μmのトナー粒子23を得た。

トナー粒子23に対し、トナー1と同様の外添を行い、トナー23を得た。トナー23の物性を表5に示す。

【0137】

<トナー24の製造例>

トナー1の製造例において、10.0質量%ホウ砂水溶液19.0部を10.0質量%ホウ酸水溶液(ホウ酸;富士フイルム和光純薬(株)製 ホウ酸H3BO3) 12.0部に変更した以外はトナー1の製造例と同様にして、トナー24を得た。トナー24の物性を表5に示す。

【0138】

<トナー25の製造例>

[懸濁重合法によるトナーの製造]

- ・単量体組成物 100.0部

(単量体組成物は以下のアクリル酸ベヘニル・メタクリロニトリル・スチレンを以下に

10

20

30

40

50

示す割合で混合したものとする)

- (アクリル酸ベヘニル(重合性単量体A) 60.0部(28.5モル%))
- (メタクリル酸メチル(重合性単量体C) 29.0部(52.4モル%))
- (スチレン(重合性単量体D) 11.0部(19.1モル%))
- ・ピグメントブルー15:3 6.5部
- ・ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム 1.0部
- ・離型剤 10.0部
- (離型剤:日本精蠟社製:HNP-51、融点:74)
- ・トルエン 100.0部
- ・10.0質量%ホウ砂水溶液 36.8部

10

上記材料からなる混合物を調製した。上記混合物をアトライター(日本コークス社製)に投入し、直径5mmのジルコニアビーズを用いて、200rpmで2時間分散することで原材料分散液を得た。

一方、高速攪拌装置ホモミクサー(プライミクス社製)及び温度計を備えた容器に、イオン交換水735.0部とリン酸三ナトリウム(12水和物)16.0部を添加し、12000rpmで攪拌しながら60に昇温した。そこに、イオン交換水65.0部に塩化カルシウム(2水和物)9.0部を溶解した塩化カルシウム水溶液を投入し、60を保持しながら12000rpmで30分間攪拌した。そこに、10%塩酸を加えてpHを6.0に調整し、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

続いて、上記原材料分散液を攪拌装置および温度計を備えた容器に移し、100rpmで攪拌しながら60に昇温した。そこに、重合開始剤として*t*-ブチルパーオキシピバレート(日油社製:パーブチルPV)8.0部を添加して60を保持しながら100rpmで5分間攪拌した後、上記高速攪拌装置にて12000rpmで攪拌している水系媒体中に投入した。60を保持しながら上記高速攪拌装置にて12000rpmで20分間攪拌を継続し、造粒液を得た。

20

#### 【0139】

上記造粒液を還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に移し、窒素雰囲気下において150rpmで攪拌しながら70に昇温した。70を保持しながら150rpmで10時間重合反応を行った。その後、反応容器から還流冷却管を外し、反応液を95に昇温した後、95を保持しながら150rpmで5時間攪拌することでトルエンを除去し、トナー粒子分散液を得た。

30

得られたトナー粒子分散液を150rpmで攪拌しながら20まで冷却した後、攪拌を保持したままpHが1.5になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解させた。固形分をろ別し、イオン交換水で十分に洗浄した後、40で24時間真空乾燥して、単量体組成物の側鎖結晶型重合体B-16を含むトナー粒子25を得た。

#### 【0140】

また、上記トナー粒子25の製造方法において、ピグメントブルー15:3、ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム、離型剤を使用しないようにする以外はすべて同様にして、側鎖結晶型重合体B-16'を得た。重合体B-16'の重量平均分子量(Mw)は56,800、酸価は0.0mg KOH/g、融点は55であった。重合体A1をNMRで分析したところ、アクリル酸ベヘニル由来のモノマーユニットが28.5モル%、メタクリル酸メチル由来のモノマーユニットが52.4モル%、スチレン由来のモノマーユニットが19.1モル%含まれていた。上記重合体B-16と重合体B-16'は同様にして作製されているため、同等の物性を有していると判断した。

40

トナー粒子25に対し、トナー1と同様の外添を行い、トナー25を得た。トナー25の物性を表5に示す。

#### 【0141】

<トナー26の製造例>

[粉砕法によるトナーの作製]

- ・側鎖結晶型重合体B2 100.0部

50

・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 6 . 5 部

・ 離型剤 12 . 0 部

(日本精蠟社製：HNP - 51、融点：74 )

・ 荷電制御剤 (T - 77：保土ヶ谷化学社製) 2 . 0 部

・ ホウ酸粉末 (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 1 . 5 部

上記材料をFMミキサー (日本コークス工業 (株) 製) で前混合した後、二軸混練押し出し機 (池貝鉄工 (株) 製PCM - 30型) によって、熔融混練した。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、機械式粉碎機 (ターボ工業 (株) 製T - 250) で粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径 (D4) 7 . 00  $\mu\text{m}$  のトナー粒子26を得た。 10

トナー粒子26に対し、トナー1と同様の外添を行い、トナー26を得た。トナー26の物性を表5に示す。

【0142】

<実施例1>

トナー1に対して以下の評価を実施した。

<1>低温定着性の評価

トナーが充填されたプロセスカートリッジを常温常湿 (N/N) 環境 (23、60% RH) にて48時間放置した。定着器を外しても動作するように改造したLBP - 7700Cを用いて、10mm x 10mmの四角画像が転写紙全体に均等に9ポイント配列された画像パターンの未定着画像を出力した。転写紙上のトナー乗り量は、0 . 80 mg / cm<sup>2</sup>とし、定着開始温度を評価した。なお、転写紙は、Fox River Bond (90 g / m<sup>2</sup>) を使用した。 20

定着器は、LBP - 7700Cの定着器を外部へ取り外し、レーザービームプリンター外でも動作するようにした外部定着器を用いた。なお、外部定着器は、定着温度を温度100 から10 刻みに上げて行き、プロセススピード：240 mm / secの条件で定着を行った。

定着画像を50 g / cm<sup>2</sup>の荷重をかけシルボン紙 [Lenz Cleaning Paper "dasper (R)" (Ozu Paper Co. Ltd)] で擦った。そして、擦り前後の濃度低下率が20%以下になった温度を定着開始温度として、低温定着性を以下の基準で評価した。評価結果を表6に示す。 30

[評価基準]

A：定着開始温度が100

B：定着開始温度が110

C：定着開始温度が120

D：定着開始温度が130 以上

【0143】

<2>耐熱保存性の評価

トナー10gを50mLのプラスチック製カップに計りとり、52.5 の恒温槽に5日間放置した。放置後のトナーを目視で観察し、以下の基準で耐熱保存性 (ブロッキング性) の評価を行った。C以上を良好と判断した。結果を表6に示す。 40

A：カップを回すとすぐほぐれる。

B：塊があるが、カップを回すうちに小さくなってほぐれてくる。

C：カップを回してほぐしても塊が残る。

D：大きな塊があり、カップを回してもほぐれない。

【0144】

<3>耐久性

市販のキヤノン製プリンターLBP9200Cを使用し、耐久性の評価を行った。LBP9200Cは、一成分接触現像を採用しており、トナー規制部材によって現像剤担持体上のトナー量を規制している。評価用カートリッジは、市販のカートリッジ中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、評価するトナーを260g充 50

填したものを使用した。上記カートリッジを、シアンステーションに装着し、その他にはダミーカートリッジを装着することで評価を実施した。

23、50%RH環境下にて、Fox River Bond(90g/m<sup>2</sup>)を使用し、印字率が1%の画像を20,000枚印字した。その後、トナーの載り量が0.3mg/cm<sup>2</sup>であるハーフトーン画像を出力し、規制部材へのトナー融着に起因する縦スジ、いわゆる現像スジ発生の有無を現像剤担持体上とハーフトーン画像上で確認した。評価基準は以下の通りである。C以上を良好と判断した。結果を表6に示す。

A：現像剤担持体上のスジ無し。

B：現像剤担持体上にスジが見受けられるが、ハーフトーン画像上では見受けられない。

C：ハーフトーン画像上に軽微なスジが見受けられる。

D：ハーフトーン画像上に明確なスジ有り。

【0145】

<実施例2～26>

トナー2～26に対して、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表6に示す。

【0146】

<比較例1～4>

トナー26～30に対して、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表6に示す。

【0147】

【表1】

表1

	重合体B					
	第一の重合性単量体 (重合性単量体A)		第二の重合性単量体 (重合性単量体C)		その他の重合性単量体 (重合性単量体D)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
B-1	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	67.0	マクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0
B-2	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	60.0	マクリル酸メチル	29.0	スチレン	11.0
B-3	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	40.0	マクリロニトリル	40.0	スチレン	20.0
B-4	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	89.0	マクリロニトリル	11.0	-	-
B-5	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	90.0	マクリル酸メチル	10.0	-	-
B-6	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	25.0	酢酸ビニル	75.0	-	-
B-7	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	95.0	マクリル酸メチル	5.0	-	-
B-8	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	18.0	酢酸ビニル	82.0	-	-
B-9	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	67.0	アクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0
B-10	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	65.0	アクリルアミド <sup>h</sup>	25.0	スチレン	10.0
B-11	アクリル酸 <sup>h</sup> ヘニル	60.0	アクリル酸メチル	30.0	スチレン	10.0
B-12	アクリル酸ステアaryl	67.0	マクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0
B-13	アクリル酸オクタコシル	67.0	マクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0
B-14	アクリル酸ミリシル	67.0	マクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0
B-15	アクリル酸ヘキサデシル	67.0	マクリロニトリル	22.0	スチレン	11.0

【0148】

10

20

30

40

50



【表 2】

表 2

	重合体B						SP21-SP11	SP22-SP12
	第一の重合性単量体 (重合性単量体A)		第二の重合性単量体 (重合性単量体C)		その他の 重合性単量体 (重合性単量体D)		モノマーユ ニット	重合性単量体
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%		
B-1	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	28.9	メタクリロニトリル	53.8	スチレン	17.3	7.71	4.28
B-2	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	28.5	メタクリル酸メチル	52.4	スチレン	19.1	2.06	0.58
B-3	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	11.8	メタクリロニトリル	66.7	スチレン	21.5	7.71	4.28
B-4	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	58.8	メタクリロニトリル	41.2	-	-	7.71	4.28
B-5	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	70.3	メタクリル酸メチル	29.7	-	-	2.06	0.58
B-6	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	7.0	酢酸ビ <sup>+</sup> ニル	93.0	-	-	3.35	0.62
B-7	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	83.3	メタクリル酸メチル	16.7	-	-	2.06	0.58
B-8	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	4.7	酢酸ビ <sup>+</sup> ニル	95.3	-	-	3.35	0.62
B-9	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	25.3	アクリロニトリル	59.5	スチレン	15.2	11.18	5.06
B-10	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	27.6	アクリルアミ <sup>+</sup>	56.9	スチレン	15.5	21.00	11.44
B-11	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	26.2	アクリル酸メチル	57.9	スチレン	15.9	3.35	0.62
B-12	アクリル酸ステアリル	32.3	メタクリロニトリル	51.2	スチレン	16.5	7.57	4.26
B-13	アクリル酸オクタコシル	25.0	メタクリロニトリル	56.8	スチレン	18.3	7.86	4.32
B-14	アクリル酸ミリシル	23.9	メタクリロニトリル	57.6	スチレン	18.5	7.88	4.32
B-15	アクリル酸ヘキサデ <sup>+</sup> シル	34.3	メタクリロニトリル	49.7	スチレン	16.0	7.49	4.24

10

20

【 0 1 4 9 】

【表 3】

表 3

		重合性単量体のSP値 ( $J/cm^3$ ) <sup>0.5</sup>	ユニットのSP値 ( $J/cm^3$ ) <sup>0.5</sup>
第一の重合性単量体 (重合性単量体A)	アクリル酸ヘ <sup>+</sup> ヘニル	17.69	18.25
	アクリル酸ステアリル	17.71	18.39
	アクリル酸ミリシル	17.65	18.08
	アクリル酸オクタコサ	17.65	18.10
	アクリル酸ヘキサデ <sup>+</sup> シル	17.73	18.47
第二の重合性単量体 (重合性単量体C)	アクリロニトリル	22.75	29.43
	メタクリロニトリル	21.97	25.96
	酢酸ビ <sup>+</sup> ニル	18.31	21.60
	アクリル酸メチル	18.31	21.60
	メタクリル酸メチル	18.27	20.31
	アクリルアミ <sup>+</sup>	29.13	39.25
第三の重合性単量体 (重合性単量体D)	スチレン	17.94	20.11

30

40

【 0 1 5 0 】

50

## 【表 4】

表 4

	側鎖結晶型重合体B	部	側鎖結晶型重合体B 以外の非晶性樹脂	部
重合体微粒子1分散液	B-1	300	-	-
重合体微粒子2分散液	B-2	300	-	-
重合体微粒子3分散液	B-3	300	-	-
重合体微粒子4分散液	B-4	300	-	-
重合体微粒子5分散液	B-5	300	-	-
重合体微粒子6分散液	B-6	300	-	-
重合体微粒子7分散液	B-7	300	-	-
重合体微粒子8分散液	B-8	300	-	-
重合体微粒子9分散液	B-9	300	-	-
重合体微粒子10分散液	B-10	300	-	-
重合体微粒子11分散液	B-11	300	-	-
重合体微粒子12分散液	B-12	300	-	-
重合体微粒子13分散液	B-13	300	-	-
重合体微粒子14分散液	B-14	300	-	-
重合体微粒子15分散液	B-2	75	非晶性樹脂1	25
重合体微粒子16分散液	B-2	50	非晶性樹脂1	50
重合体微粒子17分散液	B-2	40	非晶性樹脂1	60
重合体微粒子18分散液	B-15	300	-	-

10

20

## 【 0 1 5 1 】

30

40

50

【表 5】

表 5

トナー No.	トナー製法	重合体樹脂粒子分 散液	ホウ酸成分添加部数		トナー中 ホウ酸 質量%	側鎖結晶型樹脂に由 来するDSCピーク		分子量 Mw	重量平均 粒径(D4)
						融点(°C)	半値幅		
1	乳化凝集	重合体微粒子1 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.68	68900	6.07
2	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	55	1.78	69400	6.21
3	乳化凝集	重合体微粒子3 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	57	1.69	66900	6.22
4	乳化凝集	重合体微粒子4 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.67	67400	6.21
5	乳化凝集	重合体微粒子5 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.69	68400	6.15
6	乳化凝集	重合体微粒子6 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.74	69400	6.09
7	乳化凝集	重合体微粒子7 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.77	68600	6.21
8	乳化凝集	重合体微粒子8 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	61	1.75	66400	6.32
9	乳化凝集	重合体微粒子9 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.71	68300	6.21
10	乳化凝集	重合体微粒子10 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	60	1.81	69500	6.54
11	乳化凝集	重合体微粒子11 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	55	1.75	67500	6.32
12	乳化凝集	重合体微粒子12 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	55	1.88	68200	6.33
13	乳化凝集	重合体微粒子13 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	79	1.92	66200	6.21
14	乳化凝集	重合体微粒子14 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	77	1.97	64500	6.22
15	乳化凝集	重合体微粒子15 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	80900	6.32
16	乳化凝集	重合体微粒子16 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	79900	6.41
17	乳化凝集	重合体微粒子17 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	78900	6.32
18	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	0.90	0.05	53	2.04	69000	6.26
19	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	1.8	0.1	54	1.91	69200	6.28
20	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	96.0	5.0	55	1.78	70400	6.32
21	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	30.0mass% ホウ砂水溶液	68.0	10.1	55	1.74	71400	6.32
22	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	30.0mass% ホウ砂水溶液	83.0	12.0	55	1.68	72400	6.45
23	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	54	1.9	69400	6.21
24	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	10.0mass% ホウ酸水溶液	12.0	1.0	55	1.78	69400	6.21
25	懸濁法	—	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	55	1.82	56800	6.41
26	粉碎法	—	ホウ酸粉末	1.5	1.0	55	1.84	57000	7.00
27	乳化凝集	重合体微粒子2 分散液	—	—	—	52	2.15	68900	6.43
28	乳化凝集	重合体微粒子18 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	47	1.85	64500	6.52
29	乳化凝集	重合体微粒子20 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	—	—	35000	6.62
30	乳化凝集	重合体微粒子19 分散液	10.0mass% ホウ砂水溶液	19.0	1.0	—	—	23000	6.56

表中、半値幅の単位は であり、重量平均粒径 ( D 4 ) の単位は  $\mu m$  である。

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

		低温定着	保存安定性	耐久性	
実施例	1	トナー1	A	A	A
	2	トナー2	A	B	A
	3	トナー3	C	B	A
	4	トナー4	A	A	B
	5	トナー5	A	A	B
	6	トナー6	C	A	A
	7	トナー7	A	A	C
	8	トナー8	C	A	A
	9	トナー9	A	A	A
	10	トナー10	B	A	A
	11	トナー11	A	B	A
	12	トナー12	A	B	A
	13	トナー13	C	A	A
	14	トナー14	C	A	A
	15	トナー15	A	A	A
	16	トナー16	B	A	A
	17	トナー17	C	A	A
	18	トナー18	A	C	A
	19	トナー19	A	B	A
	20	トナー20	A	A	A
	21	トナー21	B	A	A
	22	トナー22	C	A	A
	23	トナー23	A	B	A
	24	トナー24	A	B	A
	24	トナー25	A	B	A
25	トナー26	A	B	A	
比較例	1	トナー27	A	D	A
	2	トナー28	A	D	A
	3	トナー29	D	A	A
	4	トナー30	D	A	A

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 2 1 - 0 9 6 4 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 9 - 2 1 9 6 4 3 ( J P , A )  
特表 2 0 1 5 - 5 0 6 4 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 2 8 6 5 0 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 0 2 0 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 2 0 1 1 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 4 2 5 3 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 0 1 6 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 8 6 3 2 2 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6