

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5350066号
(P5350066)

(45) 発行日 平成25年11月27日 (2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl. | F 1 |
| G 0 3 G 9/087 (2006.01) | G 0 3 G 9/08 3 8 4 |
| G 0 3 G 9/08 (2006.01) | G 0 3 G 9/08 3 6 5 |
| | G 0 3 G 9/08 3 2 5 |
| | G 0 3 G 9/08 3 1 1 |

請求項の数 5 (全 25 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-107878 (P2009-107878) | (73) 特許権者 | 000001007 |
| (22) 出願日 | 平成21年4月27日 (2009.4.27) | | キヤノン株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2010-256700 (P2010-256700A) | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (43) 公開日 | 平成22年11月11日 (2010.11.11) | (74) 代理人 | 100126240 |
| 審査請求日 | 平成24年4月27日 (2012.4.27) | | 弁理士 阿部 琢磨 |
| | | (74) 代理人 | 100124442 |
| | | | 弁理士 黒岩 創吾 |
| | | (72) 発明者 | 谷 篤 |
| | | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する芯粒子と、該芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させて形成した被覆層とから構成されるトナー粒子を有するトナーであって、

該芯粒子と該被覆層との界面に、(i) 含窒素ビニル系単量体と (ii) カルボン酸基および/またはスルホン酸基、もしくは、これらのアルキルエステル基を含有するビニル系単量体とを少なくとも用いて共重合して得られた共重合樹脂が存在することを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記芯粒子に含有される前記共重合樹脂の含有量が、0.5乃至20.0質量%であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

10

【請求項 3】

前記芯粒子が、重合性単量体に少なくとも前記共重合樹脂、前記着色剤及び前記ワックスを溶解あるいは分散させて調製した重合性単量体組成物を水系媒体中に懸濁させた後、該重合性単量体を重合して得られたものであることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【請求項 4】

前記被覆層が、分散安定剤を分散させた水系媒体中で芯粒子を製造した後、該水系媒体中に樹脂微粒子を添加して該芯粒子の表面に付着させ、pHを調整して該分散安定剤を溶解させて固着し、形成したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に

20

記載のトナー。

【請求項 5】

前記樹脂微粒子が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を有する樹脂で構成されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【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、トナージェット方式記録法の如き方法によって形成される静電潜像を現像してトナー画像を形成するために用いるトナーに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機は、デジタル化による画像の高精細化と同時に、印字または複写速度の高速化、あるいは装置の小型化による省スペース化、低消費電力化が要求されるようになってきている。

【0003】

これらの要求を満たすため、トナー自身の定着性能の改善も求められるようになってきている。すなわち、より低い温度で定着させることのできるトナーの実現が望まれている。

【0004】

トナーの低温定着性を改善するための一般的な方法としては、トナーを構成する結着樹脂のガラス転移温度を低くする方法が知られている。しかし、単にガラス転移温度を低くしただけではトナーの耐熱保存性が低下し、高温環境下での使用では、互いに接触するトナー間で凝集が生じて塊状となるブロッキング現象を起こしやすくなるという問題を生じる。また、トナー担持体の汚染や感光体へのフィルミングが発生しやすくなって画質の低下を引き起こすという問題も生じる。

20

【0005】

こうした問題点を解決するため、ガラス転移温度の低い樹脂を含む芯粒子と、該芯粒子の表面に形成したガラス転移温度の高い樹脂を含む被覆層から構成される、カプセル構造を有するトナーが考案されている。

【0006】

30

例えば、熱可塑性樹脂の原料となるモノマー（重合性単量体）を含有してなる芯材構成材料と非晶質ポリエステルを含有してなる外殻構成材料の混合液を分散媒中に分散させ、重合による芯粒子形成の進行とともに該外殻構成材料を液滴の表面に偏在させる *in-situ* 重合法によって外殻（被覆層）を形成したカプセルトナーが提案されている（特許文献 1 参照）。

【0007】

また、懸濁重合で得られたポリマー粒子（芯粒子）に対し、乳化重合またはソープフリー乳化重合で得られた樹脂微粒子の水分散液を加えることによって該ポリマー粒子の表面の 95% 以上を該微粒子で被覆させた後、該ポリマー粒子のガラス転移温度以上に加熱して実質的に隆起のない表面にしたトナーが提案されている（特許文献 2 参照）。

40

【0008】

また、樹脂粒子（芯粒子）の水性分散液に、酸性基含有樹脂を塩基性中和剤の存在下で転相乳化して得た微粒子を混合し、酸を加えて該樹脂粒子表面に該微粒子を析出させ、液媒体を除去した後に乾燥した粉体を加熱下で攪拌混合処理したトナーが提案されている（特許文献 3 参照）。

【0009】

さらに、トナー内核粒子（芯粒子）の表面に該トナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層を形成させ、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する樹脂（樹脂微粒子）で外殻層（被覆層）を形成させたトナーが開示されている（特許文献 4 参照）。

【0010】

50

上記した従来例の内、特許文献 1 に開示されたトナーは、上記芯材構成材料と外殻構成材料の溶解度指数の差によって上記混合液の液滴中でこれらの分離が起こるという性質を利用して外殻を形成させたもので、ほぼ均一な厚みを持った層が形成されるとされている。ところが、こうして形成した外殻を有するトナーの耐熱保存性は必ずしも十分ではなく、実際に低温定着性を満足するような低いガラス転移温度の芯粒子の場合、十分な耐熱保存性を得るためには外殻構成材料としての非晶質ポリエステルを多量に添加する必要がある。その結果、造粒時において液滴の粘度が著しく増大してしまうため、製造安定性が損なわれるという問題があった。

【 0 0 1 1 】

また、上記した特許文献 2 に開示されたトナーは、その表面に隆起がなく平滑であるため、十分な機械的強度を有しているとされている。ところが、このような平滑な表面を得ようとして過度に加熱を行った場合、芯粒子の表面に付着させた樹脂微粒子の一部が芯粒子内部に埋没してしまうことがある。そして、それによって芯粒子が部分的に露出したり、あるいは内包させたワックスの一部が染み出したりしたためか、十分な耐熱保存性を得ることができなかった。一方、このような不具合を回避するべくより穏やかな条件で加熱を行った場合には、表面の平滑性が低下して十分な機械的強度を得ることができないため、芯粒子表面の樹脂微粒子が剥離・脱落を起こしやすく、十分な耐熱保存性を得ることができなかった。また、このような表面の平滑性に劣るトナーでは、安定した摩擦帯電性を得ることも困難であった。

【 0 0 1 2 】

また、上記した特許文献 3 に開示されたトナーは、水性分散液に酸を加えて微粒子の酸性基を未中和の状態に戻すことによって該微粒子を芯粒子表面に析出させ、樹脂微粒子層を形成させるものである。しかし、この方法では微粒子同士が単独で凝集しやすく、芯粒子表面への析出状態は必ずしも均一とは言えない。しかも、加熱処理を行うことなく濾過、乾燥を行っているために析出した微粒子が脱落することがあり、こうして得た粉体を加熱下で攪拌混合しても十分な耐ブロッキング性を有するトナーを得ることは困難であった。また、トナー表面の平滑性が劣るために、安定した摩擦帯電性を得ることも困難であった。

【 0 0 1 3 】

さらに、上記した特許文献 4 に開示されたトナーは、芯粒子の分散液にリン酸三カルシウムのような無機微粒子やベンゾグアナミンのような有機微粒子を付着させて中間層を形成させた後、さらに樹脂微粒子を付着させて外殻層を形成させるものである。このようなトナーの製造方法は工程が煩雑であるばかりでなく、特に中間層として無機微粒子を用いた場合、各層の固着強度が十分でないために剥離や脱落を起こすことがあり、十分な耐ブロッキング性を有するトナーを得ることは困難であった。

【 0 0 1 4 】

以上、説明したように、ガラス転移温度の低い芯粒子とガラス転移温度の高い被覆層から構成されるカプセル構造を有するトナーにおいて、低温定着性と耐熱保存性とを兼ね備えたトナーを得ることは非常に困難であるのが現状であり、早期の実現が待望されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 1 】 特登録 0 3 0 3 0 7 4 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 1 1 2 1 7 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 3 4 7 4 5 5 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 3 - 0 9 1 0 9 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供することにある。

【0017】

すなわち、本発明の目的は、優れた低温定着性を有し、耐熱保存性にも優れ、高温環境下での使用においてもブロッキング現象が起こりにくい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】

【0018】

本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する芯粒子と、該芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させて形成した被覆層から構成されるトナー粒子を有するトナーであって、該芯粒子と該被覆層との界面に、(i)含窒素ビニル系単量体と(ii)カルボン酸基および/またはスルホン酸基もしくはこれらのアルキルエステル基を含有するビニル系単量体とを少なくとも用いて共重合して得られた共重合樹脂が存在することを特徴とするトナーに関する。

10

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、優れた低温定着性を有し、耐熱保存性にも優れ、高温環境下での使用においてもブロッキング現象が起こりにくい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】

【0020】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、さらに詳しく説明する。

【0021】

20

本発明者らは、芯粒子となる着色粒子の表面に樹脂微粒子による被覆層を設けたカプセル構造トナーにおいて、該芯粒子中に特定の構造を有する樹脂を含有させることによって、前記樹脂微粒子との密着性を向上させることができることを見出した。

【0022】

特定の構造を有する樹脂とは、すなわち、含窒素ビニル系単量体と、カルボン酸基および/またはスルホン酸基もしくはこれらのアルキルエステル基を少なくとも含有するビニル系単量体とを少なくとも用いて共重合して得られた樹脂である。

【0023】

そして、これによって、均質で、且つ機械的強度にも優れた被覆層の形成が可能となることが明らかになり、本発明を完成するに至った。

30

【0024】

以下、含窒素ビニル系単量体を「含窒素単量体」、カルボン酸基および/またはスルホン酸基もしくはこれらのアルキルエステル基を含有するビニル系単量体を「酸/アルキルエステル基含有単量体」と記載することがある。また、含窒素ビニル系単量体で構成されるユニットを「含窒素ユニット」、カルボン酸基および/またはスルホン酸基もしくはこれらのアルキルエステル基を含有するビニル系単量体で構成されるユニットを「酸/アルキルエステル基含有ユニット」記載することがある。

【0025】

本発明のトナーの芯粒子を水系媒体中で製造する際に、上記の樹脂を含有すると、樹脂が芯粒子表面に偏在する。これは樹脂中に極性の高い酸/アルキルエステル基含有単量体

40

に由来するユニットを含有することによるものである。その後、本発明においては、水系媒体中で芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着し、被覆層を形成する。

【0026】

このようにして製造したトナー粒子は、芯粒子と被覆層との界面に上記の樹脂が存在するため、被覆層と芯粒子との間の密着性が向上する。また、トナーの耐久性が向上するため、高湿環境下でのブロッキング現象を防止することができる。なお、界面とは芯粒子と被覆層とが接合している領域をいう。

【0027】

樹脂微粒子を芯粒子の表面に固着させる方法としては、両方の粒子を水系媒体中に分散させた状態で共存させ、該水系媒体のpHを調整して樹脂微粒子の分散性を制御すること

50

によって芯粒子の表面に付着させた後、加熱処理する方法が一般的である。ところが、上記樹脂微粒子は、水中において負の電荷を帯びるため、同様に負の表面電荷を有する芯粒子を用いた場合、これらの粒子間に電氣的反発力が作用して均質な樹脂微粒子の固着が妨げられる。

【 0 0 2 8 】

より好適な固着方法として、以下の方法を用いることができる。すなわち、分散安定剤を分散させた水系媒体中で芯粒子を作製した後、この水系媒体に樹脂微粒子を添加し、芯粒子の表面に存在する分散安定剤を介して樹脂微粒子を一旦付着させてから、加熱下で酸を加えて分散安定剤を溶解・除去して固着させる方法である。

【 0 0 2 9 】

上記芯粒子の具体的な作製方法としては、少なくとも重合性単量体と着色剤を含有する重合性単量体組成物を調整し、分散安定剤を分散させた水系媒体中に重合性単量体組成物を懸濁させて造粒を行った後、重合性単量体を重合する方法が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記分散安定剤には、芯粒子の表面電荷とは逆の電荷を有する物質が用いられる。したがって、この方法によれば、芯粒子の表面に存在する分散安定剤の電氣的作用によって樹脂微粒子を均一に付着させることができ、この状態から分散安定剤を溶解させることによって、均一に固着させることができる。ただし、この方法においても、分散安定剤が溶解した段階では電氣的拘束力が消失した状態となるため、芯粒子と樹脂微粒子との密着性は、やはり各粒子の表面電荷に依存することになる。

【 0 0 3 1 】

その点、本発明の芯粒子は、含窒素単量体からなるユニット及び酸ノアルキルエステル基含有単量体からなるユニットを有する樹脂を含有している。これらのユニットを有することで、ゼータ電位測定から求められる等電点を高pH側へシフトさせることができる。

【 0 0 3 2 】

ここで、ゼータ電位とは、水中における粒子の表面電荷の状態を表す指標である。負の表面電荷を帯びた粒子の場合、pHを低くすると、これにともなってゼータ電位の値はゼロに近付いて行き、やがて正の電荷に転じることになる。等電点は、ゼータ電位の値がちょうど0mVを示すときのpHの値で示される。芯粒子の等電点を樹脂微粒子の等電点に対して高pH側にシフトさせるということは、上述した分散安定剤の溶解によって電氣的拘束力が消失していく過程において、芯粒子の表面電荷が樹脂微粒子の表面電荷よりも先に正に転じるように制御することを意味している。つまり、この過程で芯粒子と樹脂微粒子との間には新たに電氣的な吸引力が生じることになり、これによって芯粒子と樹脂微粒子との密着性を向上させることができると考えられる。

【 0 0 3 3 】

等電点の高pH側へのシフトは、主に芯粒子表面に偏析した前記樹脂中の含窒素ユニットの作用によるものと考えられるが、一方で、含窒素ユニットは造粒工程における分散安定剤の液滴への吸着を阻害する性質を有している。そのため、単に含窒素ユニットのみを含有する樹脂を用いた場合には、液滴の安定性が損なわれて造粒を行うことができなくなる恐れがある。

【 0 0 3 4 】

詳細な作用機構は不明であるが、前記樹脂中に酸ノアルキルエステル基含有ユニットを共存させることによって、含窒素ユニットによる分散安定剤の液滴への吸着の阻害が緩和され、安定に造粒を行うことができると考えられる。

【 0 0 3 5 】

このような芯粒子を製造するためには、上記芯粒子の作製工程において、含窒素ユニットと酸ノアルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂を、予め重合性単量体組成物中に溶解させ懸濁重合を行う方法を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

この方法によれば、重合性単量体組成物を水系媒体中に懸濁させて得られる液滴中にお

10

20

30

40

50

いて、前記樹脂が重合性単量体の重合の進行とともに液滴の表面層に移行し、芯粒子形成時にその表面に偏析するため、少量の樹脂でも十分な効果を得ることができる。

【0037】

そして、このようにして芯粒子表面に偏析した前記樹脂は、樹脂微粒子の固着工程において、該樹脂微粒子を電氣的に引き付ける中間層として作用し、これによって密着性に優れた被覆層を形成することができると考えられる。

【0038】

前記樹脂微粒子には、少なくとも水中で自己分散性を発現し得る官能基を有する樹脂で構成される樹脂微粒子を使用することが好ましい。水中で自己分散性を発現し得る官能基としては、具体的にはカルボン酸基、スルホン酸基の如き官能基、もしくはこれらの塩が挙げられる。

10

【0039】

以下、含窒素ユニットと酸/アルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂を「中間層形成用樹脂」と記載することがある。

【0040】

本発明において、前記芯粒子中の前記樹脂の含有量は、0.5乃至20.0質量%の範囲とすることが好ましい。該樹脂の含有量がこのような範囲であれば、芯粒子の等電点を高pH側にシフトさせる十分な効果を得ることができ、且つトナー化したときの種々の物性設計が容易になる。該樹脂の含有量は、より好ましくは1.0乃至10.0質量%である。

20

【0041】

また、前記樹脂中の含窒素ユニットの含有量は、2.0乃至10.0質量%であることが好ましい。含窒素ユニットの含有量をこのような範囲に制御することによって、造粒安定性を維持しつつ、芯粒子の等電点を好適にシフトさせることができる。

【0042】

さらに、前記樹脂中の酸/アルキルエステル基含有ユニットは、すべてアルキルエステル基であってもよいが、その一部が酸の状態であることが、造粒安定性を向上させる点でより好ましい。樹脂としての好ましい酸価は、1.0乃至30.0mg KOH/gである。

【0043】

本発明において、前記芯粒子のガラス転移温度は、20乃至60 であることが好ましい。また、前記樹脂微粒子のガラス転移温度は、前記芯粒子のガラス転移温度に対して10乃至50 高くすることが好ましい。

30

【0044】

芯粒子のガラス転移温度が上記範囲であり、さらに、樹脂微粒子と芯粒子のガラス転移温度の差が上記範囲であることによって、十分な耐熱保存性の改善効果を保持しつつ、優れた低温定着性を得ることができる。

【0045】

このように、本発明は、芯粒子となる着色粒子の表面に樹脂微粒子による被覆層を設けたカプセル構造トナーにおいて、該芯粒子中に特定の構造を有する樹脂を含有させ、これを表面に偏析させて中間層としたものである。そして、こうすることによって低温定着性と耐熱保存性とを兼ね備えたトナーを実現したものである。

40

【0046】

したがって、*in-situ*重合法によるカプセル化技術や、樹脂微粒子の固着によるカプセル化技術による従来のトナーとは技術を異にするものであり、単にこれらの技術を組み合わせただけでは、本発明の目的を達成することは困難である。

【0047】

以上の通りであるから、本発明によれば、優れた低温定着性を有し、耐熱保存性にも優れ、高温環境下での使用においてもブロッキング現象が起こりにくいトナーを実現することが可能となる。

50

【0048】

ここで、芯粒子と樹脂微粒子のゼータ電位は、超音波方式ゼータ電位測定装置DT-1200 (Dispersion Technology社製)を用いて、以下のようにして測定することができる。

【0049】

まず、分散媒として純水を用意し、これに0.5質量%の芯粒子あるいは樹脂微粒子を添加する。このとき、必要に応じてゼータ電位に影響を及ぼさないノニオン系の界面活性剤を適量添加することができる。次に、超音波分散機を用いて3分間分散させた後、10分間脱泡しながら攪拌を行い、芯粒子あるいは樹脂微粒子の分散液とする。こうして得られた各分散液について、上記装置を用いてゼータ電位の測定を行う。また、この際、同時に分散液のpHも測定する。

10

【0050】

次いで、上記分散液に濃度1モル/リットルの塩酸水溶液(必要に応じて濃度1モル/リットルの水酸化カリウム水溶液)を適量加えて分散液のpHを0.5程度低くなるように調整し、同様にしてゼータ電位を測定する。その後、ゼータ電位の値が正に転じるまで、分散液のpHをおよそ0.5ずつ順次変化させながら、この操作を繰り返し行う。

【0051】

こうして得られたpHとゼータ電位の値をグラフにプロットし、各プロットを結んでpH-ゼータ電位曲線を作成する。等電点は、ゼータ電位が0mVとなるときのpHの値を作成したグラフのpH-ゼータ電位曲線から求める。

20

【0052】

また、含窒素ユニットと酸(エステル)基含有ユニットを含有する樹脂の酸価は、以下の方法によって求められる。

【0053】

基本操作は、JISK-0070に基づく。

1) 先ず、試料0.5乃至2.0gを300mlのビーカーに精秤し、このときの質量をWgとする。試料の官能基が塩の状態である場合には、予め酸の状態に戻したものを使用する。

2) これに、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150mlを加えて溶解する。

3) 0.1mol/lのKOHエタノール溶液を用いて滴定する。滴定は、例えば、京都電子社製の電位差滴定測定装置AT-400(winworkstation)と、ABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定を利用して行うことができる。

30

4) この時のKOH溶液の消費量をSm lとする。また、同時にブランクを測定して、この時のKOHの消費量をBm lとする。

5) 次式により、酸価を計算する。尚、式中のfは、KOHのファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = \{ (S - B) \times 0.1 f \times 56.1 \} / W$$

また、芯粒子と樹脂微粒子のガラス転移温度は、ガラス転移温度は、例えば、TAINストルメント社製の示差走査熱量計(2920M DSC)を用い、以下のようにして求めることができる。

【0054】

40

まず、試料約6mgをアルミパンに精秤し、空のアルミパンをリファレンスパンとして用意し、窒素雰囲気下、測定温度範囲20乃至150で、昇温速度2 /分、モジュレーション振幅±0.6、周波数1回/分の条件で測定を行う。

【0055】

測定によって得られた昇温時のリバーシングヒートフロー曲線から、吸熱を示す曲線と昇温前後のベースラインとの接線を描き、それぞれの接線の交点を結ぶ直線の中点を求めて、これをガラス転移温度とする。

【0056】

本発明における芯粒子は、例えば懸濁重合法によって以下のように製造することができる。

50

【 0 0 5 7 】

まず、芯粒子の主構成材料となる重合性単量体に、少なくとも着色剤とワックスと中間層形成用樹脂としての含窒素ユニットと酸ノアルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂を加える。次に、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機を用いてこれらを均一に溶解あるいは分散させて重合性単量体組成物を調製する。このとき、上記重合性単量体組成物中には、必要に応じて連鎖移動剤、荷電制御剤、可塑剤、さらに他の添加剤（例えば、分散剤）を適宜加えることができる。

【 0 0 5 8 】

次いで、上記重合性単量体組成物を、予め用意しておいた分散安定剤を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を用いて懸濁させ、造粒を行う。

10

【 0 0 5 9 】

重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に他の添加剤とともに混合してもよく、水系媒体中に懸濁させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。また、造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に加えても良い。また、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で加えることもできる。

【 0 0 6 0 】

重合反応は、造粒後の懸濁液を温度 5 0 乃至 9 0 に加熱し、懸濁液中の重合性単量体組成物の粒子が粒子状態を維持し、且つ粒子の浮遊や沈降が生じることがないように、撹拌しながら行う。

20

【 0 0 6 1 】

上記重合開始剤は、加熱によって容易に分解し、遊離基（ラジカル）を生成する。生成したラジカルは重合性単量体の不飽和結合に付加し、付加体のラジカルを新たに生成する。そして、生成した付加体のラジカルはさらに重合性単量体の不飽和結合に付加する。このような付加反応を連鎖的に繰り返すことによって重合反応が進行し、前記重合性単量体を主構成材料とする芯粒子が形成される。

【 0 0 6 2 】

重合性単量体組成物の液滴中に溶解させた上記含窒素ユニットと酸ノアルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂（中間層形成用樹脂）は、重合反応の進行とともに液滴の表面層に移行し、芯粒子が形成される時、その表面に層状に偏析する。

30

【 0 0 6 3 】

このようにして芯粒子の表面に形成された前記樹脂の層は、樹脂微粒子の固着工程において、中間層として該樹脂微粒子を電氣的に引き寄せ、密着性に優れた被覆層を形成する役割を担う。

【 0 0 6 4 】

そして、重合反応が完了したら、前記芯粒子の分散液を公知の方法によって濾過し、洗浄を行った後、乾燥もしくは水に再分散する。

【 0 0 6 5 】

ここで、上記芯粒子の主構成材料である結着樹脂を得るために用いることができる重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。

40

【 0 0 6 6 】

スチレン； - メチルスチレン、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 - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチル、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 - メトキシスチレン、p - フェニルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n - プロピル、アクリル酸n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2 - クロロエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メ

50

チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - 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 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド。

【 0 0 6 7 】

これらの重合性単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体と他の重合性単量体とを混合して使用することが、トナーの現像特性および耐久性の点から好ましい。そして、これら重合性単量体の混合比率は、所望する芯粒子のガラス転移温度を考慮して、適宜選択すればよい。

10

【 0 0 6 8 】

また、上記芯粒子の製造においては、耐高温オフセット性の改善を目的として、少量の多官能性単量体を併用することができる。多官能性単量体としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコ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、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；3 個以上のビニル基を有する化合物。

20

【 0 0 6 9 】

これらの多官能性単量体は必ずしも使用する必要はないが、使用する場合の好ましい添加量は、単官能性の重合性単量体 100 質量部に対して 0.01 乃至 1 質量部である。

【 0 0 7 0 】

上記含窒素ユニットと酸 / アルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂の構成材料である含窒素単量体としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエ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、4 - ビニルピリジン、2 - ビニルピリジン、N, N - ジメチルアミノスチレン、メチル - アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N - ビニルピロール、N - ビニルチオピロリドン、N - アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾールの如きアミノ基含有ビニル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N, N' - メチレン - ビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン等の如きアミド基含有ビニル系単量体。

30

【 0 0 7 2 】

また、上記含窒素ユニットと酸 / アルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂の構成材料である酸 / アルキルエステル基含有単量体としては、以下のものが挙げられる。

40

【 0 0 7 3 】

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸の如き不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリルの如き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 n - 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 n - オクチル、メタ

50

クリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリルの如きメタクリル酸エステル類；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 - メチルスチレンスルホン酸、スルホプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロキシプロピルスルホン酸、2 - アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2 - エチルヘキシル - アリルスルホコハク酸。

【 0 0 7 4 】

含窒素ユニットと酸 / アルキルエステル基含有ユニットを少なくとも含有する樹脂の製造方法は、如何なる方法であってもよく、溶液重合法や懸濁重合法の如き公知の方法を用いることができる。

10

【 0 0 7 5 】

このとき、得られる樹脂のガラス転移温度の如き物性を制御することを目的として、上記 2 種類のビニル系単量体に加え、他のビニル系単量体を用いることもできる。具体的には、上述の芯粒子の主構成材料として用いた重合性単量体と同じものを用いることができる。

【 0 0 7 6 】

上記芯粒子の製造において使用する重合開始剤は、特に限定されるものではなく、公知の過酸化物系重合開始剤やアゾ系重合開始剤を用いることができる。

【 0 0 7 7 】

20

過酸化物系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソノナノエート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - アミルパーオキシネオデカノエート、t - アミルパーオキシピバレート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - アミルパーオキシアセテート、t - アミルパーオキシイソノナノエート、t - アミルパーオキシベンゾエート、t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t - ヘキシルパーオキシピバレート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、 - クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (m - トルオイルパーオキシ) ヘキサンの如きパーオキシエステル系重合開始剤；ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ペンチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ (2 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ (2 - エトキシエチル) パーオキシジカーボネート、ジ (3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネートの如きパーオキシジカーボネート系重合開始剤；ジイソブチリルパーオキサイド、ジイソノナノイルパーオキサイド、ジ - n - オクタノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジステアロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ - m - トルオイルパーオキサイド、ベンゾイル - m - トルオイルパーオキサイドの如きジアシルパーオキサイド系重合開始剤；t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシアリルモノカーボネートの如きパーオキシモノカーボネート系重合開始剤；1, 1 - ジ - t - ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1

30

40

50

- ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2 - ジ - t - ブチルパーオキシブタンの如きパーオキシケタール系重合開始剤；ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイドの如きジアルキルパーオキサイド系重合開始剤。

【0078】

アゾ系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。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、アゾビスイソブチロニトリル。

【0079】

これらの重合開始剤の中でも、過氧化物系重合開始剤は分解物の残留が少ないため好適である。また、これら重合開始剤は、必要に応じて2種以上同時に用いることもできる。この際、使用される重合開始剤の好ましい使用量は、重合性単量体100質量部に対し0.1乃至20質量部である。

【0080】

また、上記芯粒子の製造においては、分子量の調整を目的として、連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、以下のものが挙げられる。n - ペンチルメルカプタン、イソペンチルメルカプタン、2 - メチルブチルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - ヘプチルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、t - オクチルメルカプタン、t - ノニルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、t - テトラデシルメルカプタン、n - ペンタデシルメルカプタン、n - ヘキサデシルメルカプタン、t - ヘキサデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタンの如きアルキルメルカプタン類；チオグリコール酸のアルキルエステル類；メルカプトプロピオン酸のアルキルエステル類；クロロホルム、四塩化炭素、臭化エチレン、四臭化炭素の如きハロゲン化炭化水素類； - メチルスチレンダイマー。

【0081】

これらの連鎖移動剤は必ずしも使用する必要はないが、使用する場合の好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.05乃至3質量部である。

【0082】

また、上記芯粒子の製造において、水系媒体中に添加する分散安定剤としては、公知の界面活性剤や有機分散剤、無機分散剤を使用することができる。これらの中でも無機分散剤は重合時に超微粉が生成しにくく、重合温度を変化させても安定性が崩れにくく、酸による洗浄が容易でトナーに悪影響を与えにくいため、好適に使用することができる。こうした無機分散剤として、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛の如きリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物。

【0083】

これらの無機分散剤を用いる場合、そのまま水系媒体中に添加して用いてもよいが、より細かい粒子を得るため、無機分散剤粒子を生成し得る化合物を用いて水系媒体中で調製して用いることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のリン酸三カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。これらの無機分散剤は、重合終了後に酸あるいはアルカリを加えて溶解することにより、ほぼ完全に除去することができる。

【0084】

また、これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2乃至20質量部を単独で使用する事が望ましいが、必要に応じて0.001乃至0.1質量部の界面活性剤を併用してもよい。界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシルベン

10

20

30

40

50

ゼン硫酸ナトリウム、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、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0085】

本発明において使用する樹脂微粒子は、如何なる方法で製造されたものであってもよく、乳化重合法やソープフリー乳化重合法、転相乳化法の如き公知の方法によって製造されたものを用いることができる。これらの製法の中でも、転相乳化法は、乳化剤や分散安定剤を必要とせず、より小粒径の樹脂微粒子が容易に得られるため、特に好適である。

【0086】

転相乳化法では、自己水分散性を有する樹脂、あるいは中和によって自己水分散性を発現し得る樹脂を使用する。ここで、自己水分散性を有する樹脂とは、水系媒体中で自己分散が可能な官能基を分子内に含有する樹脂であって、具体的にはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基もしくはこれらの塩を含有する樹脂である。また、中和によって自己水分散性を発現し得る樹脂とは、中和によって親水性が増大し、水系媒体中での自己分散が可能となり得る官能基を、分子内に含有する樹脂である。

【0087】

これらの自己水分散型の樹脂を有機溶剤に溶解し、必要に応じて中和剤を加え、撹拌しながら水系媒体と混合すると、前記樹脂の溶解液が転相乳化を起こして微小な粒子を生成する。前記有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧の如き方法を用いて除去する。

【0088】

このように、転相乳化法によれば、前記官能基の作用によって実質的に乳化剤や分散安定剤を用いることなく、安定した樹脂微粒子の水系分散体を得ることができる。

【0089】

こうして得られた樹脂微粒子は、そのまま水系分散体として芯粒子への固着工程に供することができる。また、前記水系分散体に酸を添加して樹脂中の酸性基を塩の状態から酸の状態に戻し、ろ過および洗浄を行った後、水に再分散させて使用してもよい。

【0090】

前記樹脂の材質としては、トナーの結着樹脂として使用し得るものであれば良く、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂が用いられる。

【0091】

また、前記有機溶剤は、前記樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、脱溶剤が容易な低沸点の溶剤を使用することがより好ましい。

【0092】

前記樹脂微粒子を構成する樹脂の酸価は、5.0乃至30.0 mg KOH / gであることが好ましい。酸価がこのような範囲であれば、十分な自己水分散性を発現することができ、且つトナー化したときに吸湿性が高くなり過ぎないために、安定した摩擦帯電性を得ることができる。

【0093】

尚、ここでいう酸価とは、樹脂微粒子を構成する樹脂に含まれる官能基の総量を表すもので、本発明では、官能基が塩の状態である場合には酸の状態に戻したときの値として示す。

【0094】

酸価の値は上述した方法と同様にして求めることができる。特にスルホン酸基に由来する酸価を求めるときは、例えば蛍光X線分析装置(XRF)を用いてS元素の定量分析を行い、樹脂1g中に含まれる官能基当量を水酸化カリウムの量に換算して求めることが好ましい。

【0095】

前記樹脂微粒子の好ましい平均粒径は、レーザー散乱法による粒度分布測定によって求められるメジアン径の値で、10乃至100 nmの範囲である。樹脂微粒子のメジアン径がこのような範囲であれば、十分な厚さを有し、且つ均質な外殻を形成することができ

10

20

30

40

50

るため、十分な耐熱保存性を有するトナーを得ることができる。

【0096】

尚、メジアン径とは、粒度分布の累積曲線の50%値(中央累積値)として定義される粒子径であり、例えば、堀場製作所社製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-920)を用いて測定することができる。

【0097】

芯粒子の表面に樹脂微粒子を付着させる場合、通常、これらを水系媒体中に分散させた状態で行う。芯粒子と樹脂微粒子の極性が大きく異なる場合は、電気的な吸引力によって付着させることができるが、そうでない場合には、外的な手段を用いて樹脂微粒子の分散状態を制御する必要がある。具体的な方法としては、上述した水系媒体のpHを調整する
10
方法の他、水系媒体中に無機塩を添加する方法が挙げられる。いずれの場合も、樹脂微粒子の分散状態を急激に変化させると、樹脂微粒子同士が単独凝集を起こして均一に付着させることができなくなるため、これらの操作は徐々に行うことが好ましい。

【0098】

また、樹脂微粒子を付着させた後は、容易に剥離・脱落を起こさないよう、固着または融着を行う。具体的な方法としては、水系媒体中に分散させた状態のまま加熱処理する方法や、樹脂微粒子を溶解あるいは膨潤する溶剤を加えて吸収させ、皮膜化した後に溶剤を除去する方法、ろ過および乾燥を行って取り出した粉体を、加熱下で攪拌混合処理する方法が挙げられる。これらの方法の中でも、水系媒体中で加熱処理する方法は、より均一で且つ強固に固着できる点、および操作が簡便である点で好ましい。ただし、付着させる
20
樹脂微粒子の量が少ない場合や、樹脂微粒子が芯粒子に対して十分に高いガラス転移温度を有していない場合は、芯粒子同士までもが融着を起こすことがある。

【0099】

樹脂微粒子の芯粒子への付着および固着方法として、特に好ましい一例を詳細に説明する。

【0100】

まず、上述した懸濁重合法に従って芯粒子を製造する。このとき、分散安定剤には、例えばリン酸三カルシウムのような芯粒子に対する極性が大きく異なる無機分散剤を使用し、芯粒子製造後も表面に付着した分散安定剤の除去は行わず、そのまま攪拌を続ける。

【0101】

次いで、分散安定剤が付着した状態の芯粒子分散液に、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する樹脂で構成される樹脂微粒子の水系分散体を添加する。このとき、該樹脂微粒子は分散安定剤に対する極性が芯粒子と同じであるため、該芯粒子の表面に分散安定剤を介在した状態で均一に付着する。
30

【0102】

次いで、この分散液を攪拌しながら、前記芯粒子のガラス転移温度以上、前記樹脂微粒子のガラス転移温度以下の温度範囲になるまで加熱する。

【0103】

そして、分散液の温度を上記温度範囲内に保ちながらこれに酸をゆっくり添加して、該分散液のpHが前記分散安定剤が溶解するpH以下になるように調整し、さらに攪拌を続
40
ける。

【0104】

こうして前記分散安定剤を徐々に溶解させ、該分散安定剤が取り除かれると、それと同時に樹脂微粒子が芯粒子の表面と接触し、均一な状態を維持したまま固着される。

【0105】

このようにして、薄層でありながら、均質で且つ機械的強度にも優れた被覆層を有するカプセル構造のトナーを得ることができる。

【0106】

本発明において、樹脂微粒子によって形成される被覆層は、芯粒子の表面を90%以上被覆していることが好ましく、100%被覆していることが特に好ましい。このような被
50

覆率を満足するための前記樹脂微粒子の好適な使用量は一義的に決まるものではなく、前記芯粒子と前記樹脂微粒子それぞれの粒子径に応じて適宜調整すればよい。また、固着させる樹脂微粒子は必ずしも一層である必要はなく、100%被覆させるためには多層であってもよい。

【0107】

尚、被覆率は、個々のトナー断面の透過電子顕微鏡（TEM）による観察像から直接的に求めることができる。樹脂微粒子を構成する樹脂に固有の元素（例えば、スルホン酸基に由来するS元素）を含有する場合には、例えば蛍光X線分析装置（XRF）を用いてトナー中に含まれる該元素の定量分析を行い、計算によって求めることもできる。

【0108】

本発明のトナーにおいて使用される着色剤としては、公知のものが使用できる。黒色着色剤としてはカーボンブラック、磁性粉体、また、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤が挙げられる。

【0109】

イエロー着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物。具体的には、C・I・ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

【0110】

マゼンタ着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジクトピロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物。具体的には、C・I・ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が好適に用いられる。

【0111】

シアン着色剤としては、以下のものが挙げられる。銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物。具体的には、C・I・ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が好適に用いられる。

【0112】

これらの着色剤は単独または混合し、更には固溶体の状態で用いることができる。黒色着色剤として磁性粉体を用いる場合、その添加量は芯粒子中の結着樹脂100質量部に対して40乃至150質量部であることが好ましい。黒色着色剤としてカーボンブラックを用いる場合、その添加量は芯粒子中の結着樹脂100質量部に対して1乃至20質量部であることが好ましい。また、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択され、その好ましい添加量は、芯粒子中の結着樹脂100質量部に対して1乃至20質量部である。

【0113】

これらの着色剤は、重合阻害性や水相移行性にも注意を払う必要があり、必要に応じて、疎水化処理の如き表面改質を施すことが好ましい。例えば、染料系の着色剤を表面処理する好ましい方法としては、予め染料の存在下に重合性単量体を重合させる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他に、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行ってもよい。

【0114】

また、磁性粉体は、四三酸化鉄、 α -酸化鉄等の酸化鉄を主成分とするものであり、一般に親水性を有している。そのため、分散媒としての水との相互作用によって磁性粉体が粒子表面に偏在しやすく、得られるトナー粒子は表面に露出した磁性粉体のために流動性

10

20

30

40

50

および摩擦帯電の均一性に劣るものとなる。したがって、磁性粉体はカップリング剤によって表面を均一に疎水化処理することが好ましい。使用できるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられ、特にシランカップリング剤が好適に用いられる。

【0115】

本発明のトナーは、定着性向上のためにワックスを含有する。使用可能なワックスとしては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックスおよびその誘導体；モンタンワックスおよびその誘導体；フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックスおよびその誘導体。誘導体には、酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。さらに、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックスも使用できる。これらのワックスは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

10

【0116】

これらのワックスの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時に温度40乃至130の領域に最大吸熱ピークのピーク温度を有するものが好ましく、さらには温度45乃至120の領域に有するものがより好ましい。このようなワックスを用いることにより、低温定着性に大きく寄与しつつ、離型性をも効果的に発現することができる。

20

【0117】

最大吸熱ピークのピーク温度が低過ぎると、ワックス成分の自己凝集力が弱くなり、耐高温オフセット性が低下する。また、定着時以外でのワックスの染み出しが生じやすくなり、トナーの摩擦帯電量が低下するとともに、高温高湿下での耐久性が低下する。一方、最大吸熱ピークのピーク温度が高過ぎると、定着温度が高くなり、低温オフセットが発生しやすくなる。さらに、造粒中にワックス成分が析出するという不具合を生じ、ワックスの分散性が低下する。

【0118】

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し1乃至30質量部であることが好ましく、3乃至20質量部であることがより好ましい。ワックスの含有量がこのような範囲であれば、十分なオフセット抑制効果が得られるとともに、着色剤の如き材料の分散性の低下やトナーの流動性の低下、画像特性の低下、ワックス成分の染み出しによる高温高湿下での耐久性の低下を防止することができる。

30

【0119】

また、本発明のトナーは、荷電特性の安定化を目的として、必要に応じて荷電制御剤を含有させることができる。含有させる方法としては、トナー粒子の内部に添加する方法と外添する方法がある。荷電制御剤としては公知のものを利用することができるが、内部に添加する場合には重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物を実質的に含まない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤として、以下のものが挙げられる。サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；スルホン酸またはカルボン酸基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。また、ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

40

【0120】

これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではない。

50

内部添加する場合は、好ましくは結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 乃至 10 質量部、より好ましくは 0.1 乃至 5 質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合は、好ましくはトナー粒子 100 質量部に対して 0.005 乃至 1.0 質量部、より好ましくは 0.01 乃至 0.3 質量部である。

【0121】

本発明によって得られるトナーの重量平均粒径 (D_4) は、より微小な静電潜像のドットを忠実に現像し、高画質な画像を得るため、3.0 乃至 10.0 μm であることが好ましい。

【0122】

重量平均粒径が小さ過ぎると、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、接触帯電工程における感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。また、トナー全体の表面積が増大することに加え、粉体としての流動性および攪拌性が低下し、個々のトナーを均一に摩擦帯電させることが困難となることから、ゴースト、カブリ、転写性が低下する傾向になる。一方、重量平均粒径が大き過ぎると、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくくなる。また、装置が高解像度になる程、1 ドットの再現性が悪化する傾向になる。

【0123】

ここで、トナーの平均粒径および粒度分布は、コールターカウンター TA-II 型あるいはコールターマルチサイザー（いずれもコールター社製）を用いて測定することが可能である。本発明では、コールターマルチサイザーを用い、これに個数分布と体積分布を出力するインターフェイス（日科機社製）、および PC9801 パーソナルコンピュータ（NEC 社製）を接続した。電解液には、1 級塩化ナトリウムを用いて調製した 1% の NaCl 水溶液を使用した。

【0124】

測定法としては、前記電解液 100 乃至 150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1 乃至 5 ml 加え、さらに測定試料を 2 乃至 20 mg 加える。次いで、この電解液に超音波分散器で約 1 乃至 3 分間分散処理を施し、前記コールターマルチサイザーにより、アパーチャーとして 100 μm アパーチャーを用いて 2 μm 以上の粒子の体積および個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、重量平均粒径 (D_4)、個数平均粒径 (D_1) を求める。

【0125】

本発明によって得られるトナーの平均円形度は、0.970 以上であることが好ましい。平均円形度とは、トナー粒子の凹凸度合いを表す指標であり、トナーが完全な球形の場合 1.000 を示し、形状が複雑になるほど小さな値となる。すなわち、平均円形度が 0.970 以上であるということは、トナー形状が実質的に球形であることを意味している。このような形状を有するトナーは、摩擦帯電が均一になりやすく、カブリやスリープゴーストの抑制に効果的である。また、トナー担持体上に形成されるトナーの穂が均一であるため、現像部での制御が容易となる。さらに、球形であるが故に流動性も良好であり、現像器内でのストレスを受けにくいため、高湿度下での長期の使用においても帯電性が低下しにくい。そして、定着時においても熱や圧力がトナー全体に均一にかかりやすいため、定着性の向上にも寄与する。

【0126】

なお、本発明における平均円形度は、シスメックス社製のフロー式粒子像分析装置（FPIA-3000 型）を用いて測定を行った。

【0127】

具体的な測定方法としては、イオン交換水 20 ml に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を適量加えた後、測定試料 0.02 g を加える。そして、発振周波数 50 kHz、電気的出力 150 W の卓上型の超音波洗浄器分散機（例えば、ヴェルヴォクリア社製の VS-150 等）を用いて 2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が 10 以上 40 以下となる様に適宜冷却する。

【0128】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはシスメックス社製のパーティクルシース（PSE-900A）を使用する。前記手順に従って調整した分散液を前記フロー式粒子像測定装置に導入し、トータルカウントモードで3000個のトナー粒子を計測して、解析粒子径を円相当径3.00 μ m以上200.00 μ m以下に限定し、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0129】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製5200Aをイオン交換水で希釈したもの）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

10

【0130】

なお、実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像測定装置を使用した。そして、解析粒子径を円相当径3.00 μ m以上200.00 μ m以下に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

【0131】

そして、本発明のトナーには、流動性向上剤が外部添加されていることが画質向上のために好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイルまたはそれらの両方で疎水化処理されていることが好ましい。

20

【0132】

本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤として、あるいは磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。二成分系現像剤として用いる場合、混合するキャリアの平均粒径は10乃至100 μ mであることが好ましく、現像剤中のトナー濃度は2乃至15質量%であることが好ましい。

【実施例】

【0133】

以下、本発明の製造方法について、実施例を用いて具体的に説明する。

【0134】

<合成例1：樹脂微粒子分散液（a）>

30

（ポリエステル樹脂の作製）

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に下記の単量体を仕込み、エステル化触媒としてテトラブトキシチタネート0.03質量部を添加し、窒素雰囲気下、温度220に昇温して、攪拌しながら5時間反応を行った。

ビスフェノールA-プロピレンオキサイド2モル付加物：49.0質量部

エチレングリコール：8.6質量部

テレフタル酸：21.8質量部

イソフタル酸：12.0質量部

5-ナトリウムスルホイソフタル酸：8.6質量部

次いで、反応容器内を5乃至20mmHgに減圧しながら、さらに5時間反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

40

【0135】

（樹脂微粒子分散液の作製）

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、得られたポリエステル樹脂100.0質量部とメチルエチルケトン45.0質量部、テトラヒドロフラン45.0質量部を仕込み、温度80に加熱して溶解した。

【0136】

次いで、攪拌下、温度80のイオン交換水300.0質量部を添加して水分散させた後、得られた水分散体を蒸留装置に移し、留分温度が100に達するまで蒸留を行った。

50

【 0 1 3 7 】

冷却後、得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 2 0 % になるように調整した。これを、樹脂微粒子分散液 (a) とした。

【 0 1 3 8 】

< 合成例 2 : 樹脂微粒子分散液 (b) >

(ポリエステル樹脂の作製)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に下記の単量体を仕込み、エステル化触媒としてテトラブトキシチタネート 0 . 0 3 質量部を添加し、窒素雰囲気下、温度 2 2 0 に昇温して、攪拌しながら 5 時間反応を行った。

ビスフェノール A - プロピレンオキサイド 2 モル付加物 : 4 9 . 5 質量部

エチレングリコール : 9 . 2 質量部

テレフタル酸 : 2 3 . 0 質量部

イソフタル酸 : 1 2 . 1 質量部

次いで、無水トリメリット酸 6 . 2 質量部を加え、反応容器内を 5 乃至 2 0 m m H g に減圧しながら、さらに 5 時間反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

【 0 1 3 9 】

(樹脂微粒子分散液の作製)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、得られたポリエステル樹脂 1 0 0 . 0 質量部とブチルセロソルブ 7 5 . 0 質量部を仕込み、温度 9 0 に加熱して溶解した後、7 0 まで冷却した。

【 0 1 4 0 】

次いで、1 モル / リットルのアンモニア水溶液 1 8 . 0 質量部を加え、上記温度を保持しながら 3 0 分間攪拌を行った後、温度 7 0 のイオン交換水 3 0 0 . 0 質量部を添加して水分散させた。得られた水分散体を蒸留装置に移し、留分温度が 1 0 0 に達するまで蒸留を行った。

【 0 1 4 1 】

冷却後、得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 2 0 % になるように調整した。これを、樹脂微粒子分散液 (b) とした。

【 0 1 4 2 】

こうして得られた樹脂微粒子分散液 (a) および (b) について、各分散液中の樹脂微粒子の平均粒径 (メジアン径) を、レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 L A - 9 2 0 (堀場製作所社製) を用いて測定した。

【 0 1 4 3 】

また、各樹脂微粒子のゼータ電位を、超音波方式ゼータ電位測定装置 D T - 1 2 0 0 (D i s p e r s i o n T e c h n o l o g y 社製) を用いて測定し、前述の方法にしたがって等電点を示す p H の値を求めた。

【 0 1 4 4 】

また、各分散液の一部を抜き取って、ろ過および洗浄した後、乾燥して固形分として取り出し、得られた樹脂の酸価とガラス転移温度をそれぞれ測定した。尚、カルボン酸価については上述した滴定法によって求め、スルホン酸価については蛍光 X 線分析装置 (X R F) による S 元素の定量結果から計算によって求めた。

【 0 1 4 5 】

結果を、表 1 に示した。

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

【表 1】

| | | 平均粒径 (nm) | スルホン酸価 (mgKOH/g) | カルボン酸価 (mgKOH/g) | ガラス転移 温度(°C) | 等電点 (pH) |
|-------|------------------|--------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 合成例 1 | 樹脂微粒子 分散液 (a) | 56 | 17.8 | 0.1 | 69 | 1.5 |
| 合成例 2 | 樹脂微粒子 分散液 (b) | 85 | 0 | 18.2 | 67 | 1.9 |

【0147】

< 合成例 3 : 中間層形成用樹脂 (a) >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器にキシレン 200 質量部を仕込み、反応容器内を窒素ガスにて十分置換した後、キシレンの還流が起こるまで加温した。

10

【0148】

次いで、下記ビニル系単量体を混合し、これに重合開始剤としてジ t ブチルパーオキサイド 5.0 質量部を添加して上記反応容器内に滴下した後、窒素雰囲気下、10 時間保持して重合反応を行った。

ジメチルアミノエチルメタクリレート : 6.0 質量部

メタクリル酸メチル : 93.7 質量部

アクリル酸 : 0.3 質量部

その後、蒸留操作を行って溶剤成分を留去し、減圧下、温度 50 で乾燥して、ビニル系重合体を得た。これを、中間層形成用樹脂 (a) とした。

20

【0149】

< 合成例 4 乃至 9 : 中間層形成用樹脂 (b) 乃至 (g) >

合成例 3 において、ビニル系単量体の種類および仕込み量 (質量部) を、下記表 2 に示すように変更した以外は、合成例 3 と同様にして重合反応を行い、中間層形成用樹脂 (b) 乃至 (g) を得た。

【0150】

得られた中間層形成用樹脂 (a) 乃至 (g) について、酸価の値を滴定法によって求めた。結果を表に 2 に示した。

【0151】

30

【表 2】

| | | 含窒素単量体 | | | 酸/アルキルエステル基 含有単量体 | | | その他の ビニル系単量体 | | 酸価 (mgKOH/g) |
|-------|-----------------|--------|------|------|----------------------|----|-----|-----------------|------|-----------------|
| | | DM | VPri | VPro | MMA | BA | AA | St | HEMA | |
| 合成例 3 | 中間層形成用樹脂 (a) | 6 | — | — | 43.7 | — | 0.3 | 50 | — | 1.5 |
| 合成例 4 | 中間層形成用樹脂 (b) | 10 | — | — | 90 | — | — | — | — | 0.1 |
| 合成例 5 | 中間層形成用樹脂 (c) | — | 2 | — | — | 10 | 2 | 86 | — | 14.6 |
| 合成例 6 | 中間層形成用樹脂 (d) | — | — | 5 | — | 7 | 4 | 84 | — | 30.4 |
| 合成例 7 | 中間層形成用樹脂 (e) | — | — | — | 2.5 | 12 | 1.5 | 84 | — | 10.5 |
| 合成例 8 | 中間層形成用樹脂 (f) | — | 7 | — | — | — | — | 89.5 | 3.5 | 0.1 |
| 合成例 9 | 中間層形成用樹脂 (g) | — | — | 7 | — | 8 | — | 85 | — | 0.1 |

40

【0152】

DM : ジメチルアミノエチルメタクリレート, VPri : 4-ビニルピリジン,

50

V P r o : N - ビニルピロリドン , M M A : メタクリル酸メチル , B A : アクリル酸 n - ブチル ,

A A : アクリル酸 , S t : スチレン , H E M A : メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル

【 0 1 5 3 】

< 合成例 1 0 : 芯粒子分散液 (A 1) >

(顔料分散ペーストの作製)

スチレン : 2 1 3 . 2 質量部

C u フタロシアニン (C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3) : 2 0 . 0 質量部

上記材料を容器中で十分プレミクスした後、これを温度 2 0 以下に保ったままアトライター (三井三池化工機製) を用いて約 4 時間分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

【 0 1 5 4 】

(芯粒子分散液の作製)

イオン交換水 1 1 5 2 . 0 質量部に 0 . 1 モル / リットル - リン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 水溶液 3 9 0 . 0 質量部を投入し、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて撹拌しながら、6 0 に加温した。これに、1 . 0 モル / リットル - 塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液 5 8 . 0 質量部を添加してさらに撹拌を続け、リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【 0 1 5 5 】

一方、上記顔料分散ペーストに以下の材料を加え、アトライター (三井三池化工機製) を用いて分散混合し、重合性単量体組成物を調製した。

アクリル酸 n - ブチル : 1 1 4 . 8 質量部

中間層形成用樹脂 (a) : 2 0 . 0 質量部

上記単量体組成物を 6 0 に加温し、これにエステルワックス (主成分 $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、D S C 最大吸熱ピーク温度 6 8 . 6) 3 2 . 0 質量部を添加して混合溶解した。

【 0 1 5 6 】

次いで、重合開始剤として、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 9 . 8 質量部をさらに添加して溶解した。

【 0 1 5 7 】

これを前記水系媒体中に投入し、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて、温度 6 0 、窒素雰囲気下にて、回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で 1 5 分間撹拌して造粒を行った。

【 0 1 5 8 】

さらに、得られた懸濁液をパドル撹拌翼で撹拌しつつ、温度 6 0 にて 1 0 時間重合を行った。

【 0 1 5 9 】

重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を冷却し、イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が 2 0 質量 % になるように調整した。これを、芯粒子分散液 (A 1) とした。

【 0 1 6 0 】

< 合成例 1 1 : 芯粒子分散液 (A 2) >

合成例 1 0 において、顔料分散ペーストの作製工程で用いるスチレン 2 1 3 . 2 質量部を 2 2 3 . 6 質量部に、芯粒子分散液の作製工程で用いるアクリル酸 n - ブチル : 1 1 4 . 8 質量部を 1 2 0 . 4 質量部に、中間層形成用樹脂 (a) 2 0 . 0 質量部を 4 . 0 質量部に変えた以外は合成例 1 0 と同様にして、芯粒子分散液 (A 2) を作製した。

【 0 1 6 1 】

< 合成例 1 2 : 芯粒子分散液 (A 3) >

合成例 10 において、顔料分散ペーストの作製工程で用いるスチレン 213.2 質量部を 200.2 質量部に、芯粒子分散液の作製工程で用いるアクリル酸 n - ブチル：114.8 質量部を 107.8 質量部に、中間層形成用樹脂 (a) 20.0 質量部を 40.0 質量部に変えた以外は合成例 10 と同様にして、芯粒子分散液 (A3) を作製した。

【0162】

< 合成例 13 乃至 16：芯粒子分散液 (B) 乃至 (E) >

合成例 10 において、中間層形成用樹脂 (a) に代えて、中間層形成用樹脂 (b) 乃至 (e) を夫々用いた以外は合成例 10 と同様にして、芯粒子分散液 (B) 乃至 (E) を作製した。

【0163】

< 合成例 17 および 18 >

合成例 10 において、中間層形成用樹脂 (a) に代えて、中間層形成用樹脂 (f) および (g) を夫々使い、合成例 10 と同様にして芯粒子分散液の作製を試みたが、いずれの場合も重合反応中に液滴が凝集を起こしてしまい、重合体粒子を得ることができなかった。

【0164】

作製した芯粒子分散液 (A1) 乃至 (A3)、および芯粒子分散液 (B) 乃至 (E) について、分散液中の各芯粒子のゼータ電位を測定し、前述の方法にしたがって等電点を示す pH の値を求めた。

【0165】

また、各分散液の一部を夫々抜き取り、塩酸を加えて分散安定剤を除去した後、ろ過、水洗および乾燥を行った。

【0166】

こうして得られた芯粒子 (A1) 乃至 (A3)、および芯粒子 (B) 乃至 (E) について、平均粒径と平均円形度およびガラス転移温度の測定を行った。結果を表 3 に示した。

【0167】

【表 3】

| | | 中間層形成用樹脂 | 含有量 (質量%) | D4 (μm) | D1 (μm) | 平均 円形度 | ガラス転移 温度($^{\circ}\text{C}$) | 等電点 (pH) |
|--------|-------------|----------|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------------------|-------------|
| 合成例 10 | 芯粒子 (A1) | (a) | 5 | 6.6 | 5.6 | 0.98 | 45 | 4 |
| 合成例 11 | 芯粒子 (A2) | (a) | 1 | 6.5 | 5.4 | 0.978 | 43 | 3.8 |
| 合成例 12 | 芯粒子 (A3) | (a) | 10 | 6.6 | 5.5 | 0.977 | 47 | 4.2 |
| 合成例 13 | 芯粒子 (B) | (b) | 5 | 6.7 | 5.4 | 0.974 | 45 | 4.6 |
| 合成例 14 | 芯粒子 (C) | (c) | 5 | 6.8 | 5.5 | 0.973 | 46 | 3.4 |
| 合成例 15 | 芯粒子 (D) | (d) | 5 | 6.9 | 5.3 | 0.968 | 45 | 3 |
| 合成例 16 | 芯粒子 (E) | (e) | 5 | 6.4 | 5.5 | 0.982 | 45 | 2.1 |

【0168】

中間層形成用樹脂の含有量は、芯粒子作製時の配合比から計算により求めた。

【0169】

表 3 から、含窒素ユニットと酸 / アルキルエステル基含有ユニットの両方を含有する樹脂を用いた芯粒子 (A1) 乃至 (A3)、および (B) 乃至 (D) の等電点は、酸 / アルキルエステル基含有ユニットのみを含有する樹脂を用いた芯粒子 (E) に比べて、いずれも高 pH 側に大きくシフトしていることがわかる。

【0170】

< 実施例 1 >

(トナー粒子の作製)

芯粒子分散液 (A1) 500.0 質量部 (固形分 100.0 質量部) に、攪拌下、樹脂

10

20

30

40

50

微粒子分散液 (a) 25.0 質量部 (固形分 5.0 質量部) を添加し、30 分間攪拌を続けた後、温度 60 に昇温した。

【0171】

次いで、0.2 モル/リットルの塩酸水溶液を、0.005 リットル/分の滴下速度で、上記分散液の pH が 1.50 になるまで滴下した。

【0172】

上記温度を保持しながら、さらに 3 時間攪拌を続けた後、冷却し、ろ過し、水洗および乾燥してトナー粒子を得た。

【0173】

(トナーの作製)

未処理のシリカ微粉体 100 質量部を、10 質量部のヘキサメチルジシラザンで処理し、さらに 10 質量部のシリコンオイルで処理して、個数平均一次粒径 12 nm、BET 比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記トナー粒子 100.0 質量部に対して、該疎水性シリカ微粉体 1.0 質量部を加え、ヘンシェルミキサー (三井三池化工機製) を用いて混合した。こうして、本発明のトナーを作製した。

【0174】

< 実施例 2 >

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液 (a) に代えて、樹脂微粒子分散液 (b) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナーを作製した。

【0175】

< 実施例 3 乃至 7 >

実施例 1 において、芯粒子分散液 (A1) に代えて、芯粒子分散液 (A2) 乃至 (A3)、および芯粒子分散液 (B) 乃至 (D) を夫々用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナーを作製した。

【0176】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液 (a) に代えて、樹脂微粒子分散液 (b) を用いたこと、芯粒子分散液 (A1) に代えて、芯粒子分散液 (E) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例のトナーを作製した。

【0177】

< 比較例 2 >

(芯粒子の作製)

芯粒子分散液 (E) に、塩酸を加えて分散安定剤を除去した後、ろ過、水洗および乾燥を行い、芯粒子 (E) を得た。

【0178】

(トナー粒子の作製)

イオン交換水 380.0 質量部に、微粒子分散液 (b) 50.0 質量部 (固形分 10.0 質量部) を加え、攪拌しながら、上記芯粒子 (E) 100.0 質量部を徐々に添加して均一に分散させた。

【0179】

これに、1 モル/リットルの塩酸水溶液を加えて分散液の pH を 2.0 に調整し、1 時間攪拌した後、分散液の温度を 60 に昇温して、さらに 5 時間攪拌を行った。

【0180】

次いで、得られた分散液を冷却し、ろ過し、水洗および乾燥してトナー粒子を得た。

【0181】

(トナーの作製)

得られたトナー粒子に、実施例 1 と同様の方法で疎水性シリカ微粉体を外添して、比較例のトナーを作製した。

【0182】

< 比較例 3 >

10

20

30

40

50

芯粒子分散液（Ａ）に、樹脂微粒子分散液を添加することなく、１モル／リットルの塩酸水溶液を加えて分散安定剤を溶解した後、濾過し、水洗および乾燥してトナー粒子とした。

【０１８３】

得られたトナー粒子に、実施例１と同様の方法で疎水性シリカ微粉体を外添して、比較例のトナーを作製した。

【０１８４】

< 比較例４ >

芯粒子分散液（Ｅ）に、樹脂微粒子分散液を添加することなく、１モル／リットルの塩酸水溶液を加えて分散安定剤を溶解した後、濾過し、水洗および乾燥してトナー粒子とした。

10

【０１８５】

得られたトナー粒子に、実施例１と同様の方法で疎水性シリカ微粉体を外添して、比較例のトナーを作製した。

【０１８６】

実施例１乃至７および比較例１乃至４で得られた各トナーについて、平均粒径と平均円形度の測定を行った。また、耐ブロッキング性および低温定着性の評価を、以下に述べる要領にしたがって行った。

【０１８７】

< 耐ブロッキング性 >

20

トナー１０ｇを容積１００ｍｌのポリカップに量り採り、これを内部温度５０℃の恒温槽に入れて７日間放置する。その後、ポリカップを取り出して、中のトナーの状態変化を目視にて評価する。判定基準は以下の通りである。

A：変化なし

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる

C：凝集体がやや多く、ほぐれにくい

D：凝集体が多く、容易にはほぐれない

E：全くほぐれない

【０１８８】

< 低温定着性 >

30

トナーと、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性微粒子分散型樹脂キャリア（平均粒径３５μｍ）とを、トナー濃度が７．０質量％になるように混合して二成分現像剤を調製する。

【０１８９】

次いで、この二成分現像剤を、高温高湿下（３０℃／８０％）で７日間放置した後、常温常湿下（２３℃／６０％）でさらに３日間放置し、初期混合による帯電をリセットする。

【０１９０】

試験機には、市販のフルカラー複写機（ＣＬＣ－７００，キヤノン製）の改造機を使用し、受像紙（８０ｇ／ｍ²）上に未定着のトナー画像（単位面積当たりのトナー載り量０．６ｍｇ／ｃｍ²）を形成する。

40

【０１９１】

定着試験は、上記複写機から取り外し、定着温度が調節できるように改造した、定着ユニットを用いて行う。具体的な評価方法は、以下の通りである。

【０１９２】

常温常湿環境下（２３℃，６０％ＲＨ）にて、プロセススピードを１８０ｍｍ／ｓに設定し、初期温度を１２０℃として設定温度を５℃ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行う。

【０１９３】

本発明において、低温定着性は、低温オフセットが観察されず、且つ、得られた定着画

50

像を 4 . 9 k P a の荷重をかけたシルボン紙で 5 往復摺擦したときに、摺擦前後の濃度低下率が 5 % 以下となる温度を定着開始温度とし、以下の基準で評価した。

A : 定着開始温度が 1 2 0 未満 (低温定着性能が特に優れている)

B : 定着開始温度が 1 2 0 以上 1 2 5 未満 (低温定着性能が良好である)

C : 定着開始温度が 1 2 5 以上 1 3 0 未満 (低温定着性能が問題ないレベルである)

D : 定着開始温度が 1 3 0 以上 1 3 5 未満 (低温定着性能がやや劣る)

E : 定着開始温度が 1 4 0 以上 (低温定着性能が劣る)

【 0 1 9 4 】

結果を、表 4 に示した。

10

【 0 1 9 5 】

【表 4】

| | 芯粒子 | 樹脂微粒子 | 添加量 (質量部) | D4 (μm) | D1 (μm) | 平均円 形度 | 耐ブロッ キング性 | 低温定着 性 |
|-------|-------|-------|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------------|-----------|
| 実施例 1 | (A 1) | (a) | 5 | 6.7 | 5.7 | 0.976 | A | A |
| 実施例 2 | (A 1) | (b) | 5 | 6.9 | 5.8 | 0.974 | B | A |
| 実施例 3 | (A 2) | (a) | 5 | 6.7 | 5.5 | 0.973 | A | A |
| 実施例 4 | (A 3) | (a) | 5 | 6.8 | 5.7 | 0.971 | A | B |
| 実施例 5 | (B) | (a) | 5 | 6.9 | 5.6 | 0.969 | A | B |
| 実施例 6 | (C) | (a) | 5 | 7 | 5.7 | 0.969 | B | A |
| 実施例 7 | (D) | (a) | 5 | 7.3 | 5.5 | 0.962 | B | A |
| 比較例 1 | (E) | (b) | 5 | 7 | 5.7 | 0.973 | C | A |
| 比較例 2 | (E) | (b) | 10 | 7.4 | 5.8 | 0.967 | D | D |
| 比較例 3 | (A) | — | — | 6.6 | 5.6 | 0.98 | E | A |
| 比較例 4 | (E) | — | — | 6.4 | 5.5 | 0.982 | E | A |

20

フロントページの続き

- (72)発明者 綾木 保和
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 嶋野 努
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 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2005-091436(JP,A)
特開2008-170772(JP,A)
特開平06-027716(JP,A)
特開2000-075558(JP,A)
特開平07-181716(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08