

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5419586号
(P5419586)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)
G 0 3 G 9/087 (2006.01)G 0 3 G 9/08 3 1 1
G 0 3 G 9/08 3 6 5
G 0 3 G 9/08 3 7 4
G 0 3 G 9/08 3 8 1
G 0 3 G 9/08

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2009-183718 (P2009-183718)
(22) 出願日 平成21年8月6日 (2009. 8. 6)
(65) 公開番号 特開2011-39110 (P2011-39110A)
(43) 公開日 平成23年2月24日 (2011. 2. 24)
審査請求日 平成24年8月6日 (2012. 8. 6)(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
(74) 代理人 100126240
弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人 100124442
弁理士 黒岩 創吾
(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
(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

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、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子を覆う被覆層を有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、

x 軸方向に測定温度 () を、y 軸方向に周波数 1 Hz における貯蔵弾性率 (G ' 1) と周波数 1 0 Hz における貯蔵弾性率 (G ' 1 0) との比 (G ' 1 0 / G ' 1) をプロットして作成された温度 - G ' 1 0 / G ' 1 曲線において、

(i) 3 5 . 0 乃至 6 0 . 0 にピーク T a を有し、

(i i) 6 5 . 0 乃至 9 0 . 0 にピーク T b を有し、

(i i i) 9 5 . 0 乃至 1 3 5 . 0 にピーク T c を有する

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記温度 - G ' 1 0 / G ' 1 曲線において、前記 T a と前記 T b との間にボトム T d を有し、前記 T b における G ' 1 0 / G ' 1 の値 (G ' b) と、前記 T d における G ' 1 0 / G ' 1 の値 (G ' d) との差 (G ' b - G ' d) が 1 . 0 0 乃至 5 . 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記温度 - G ' 1 0 / G ' 1 曲線において、前記 T b と前記 T c との間にボトム T e を有し、前記 G ' b と、前記 T e における G ' 1 0 / G ' 1 の値 (G ' e) との差 (G ' b - G ' e) が 0 . 2 0 乃至 4 . 0 0 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】

前記トナーの THF 可溶成分のゲルパーミッションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量分布において、分子量 4000 乃至 18000 に極大値 (Mp) を有し、重量平均分子量 (Mw) が 10000 乃至 150000 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記トナーのソックスレー抽出法による THF 不溶成分の含有量が 5.0 乃至 30.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記トナー粒子は、難水溶性の無機分散剤を有する水系媒体中において、前記芯粒子を有する分散液を形成する工程、該分散液に樹脂微粒子の分散液を添加して複分散液を形成する工程、該複分散液を加熱する工程、該複分散液において前記難水溶性の無機分散剤を溶解する工程を経て形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記樹脂微粒子の分散液のゼータ電位 (Zs) が、 -110 mV 以上 -50 mV 以下であることを特徴とする請求項 6 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、磁気記録法、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荷潜像を顕像化するために用いるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

トナーの低温定着性能を向上させた場合、高温環境下で互いに接触するトナー間で凝集が生じて塊状となる所謂ブロッキング現象を防止する性能 (耐熱保存性能) が低下しやすい。さらに、多量の連続印字において画像不良の発生を抑制する性能 (耐久安定性能) も低下しやすいため、これらの性能を同時に満たすトナーが望まれている。また、定着工程においては、熱ローラーや定着フィルムの表面温度が高い場合に、被定着シート上のトナー層のうち、最上層のトナー層が過剰に軟化、溶融することで発生する高温オフセット現象を抑制する性能 (耐高温オフセット性能) が低下しやすくなる。さらに、画像の光沢にムラが生じることを抑制する性能 (耐しみ込み性能) が低下しやすくなる。

【0003】

低温定着性能と耐熱保存性能との両立を目指し、コアシェル構造を有するトナーが種々提案されている。すなわち、着色剤と離型剤を少なくとも含有し、ガラス転移温度 (Tg) の低い結着樹脂を主成分とする芯粒子表面を、Tg の高い樹脂で被覆することにより、低温定着性能と耐熱保存性能両立させることを目指すものである (特許文献 1 参照)。また樹脂微粒子による被覆層を形成することにより、良好な低温定着性能、耐熱保存性能及び耐久安定性能を有することを目指したトナーが提案されている (特許文献 2、3 参照)。

一方、トナーに含有される結着樹脂のレオロジー特性として、該結着樹脂の $T_g + 35$ の温度でトナーの動的粘弾性測定を行い、異なる周波数で測定した貯蔵弾性率 G' の比の値を制御することで、低温定着性能と連続印字における安定性との両立を目指したトナーが提案されている。(特許文献 4 参照) しかし、これらのトナーは、更なる低温定着性能の向上を目指した場合に、上記した他の性能を満足することは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 58620 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 9385 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2004-226572号公報

【特許文献4】特開2007-225917号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、低温定着性能を向上させた場合における上記問題を解決し、良好な耐熱保存性、耐久安定性能を有し、耐高温オフセット性能、耐しみ込み性能に優れるトナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、結着樹脂、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子を覆う被覆層を有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、

x軸方向に測定温度()を、y軸方向に周波数1Hzにおける貯蔵弾性率($G'1$)と周波数10Hzにおける貯蔵弾性率($G'10$)との比($G'10/G'1$)をプロットして作成された温度- $G'10/G'1$ 曲線において、(i)35.0乃至60.0にピークTaを有し、(ii)65.0乃至90.0にピークTbを有し、(iii)95.0乃至135.0にピークTcを有することを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、低温定着性能を向上させた場合においても良好な耐熱保存性、耐久安定性能を有し、耐高温オフセット性能、耐しみ込み性能に優れ、高品位画像の形成を可能にするトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】動的粘弾性試験により求められる、本発明のトナーの温度- $G'10/G'1$ 曲線の一例である。

【図2】動的粘弾性測定に使用するセレイテッド型平行プレート表面形状を示す概念図である。

【図3】トナーのペレットを動的粘弾性測定装置にセットする際の位置関係を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明における動的粘弾性の測定方法について、以下に示す。測定試料としては、温度25 湿度60%RHの環境下で、錠剤成型器を用いて加圧成形した試料を用いる。トナーの真密度を(g/cm^3)としたとき、トナーを0.20x(g)秤量し、20kNの荷重を2分間加え、直径8mm、厚さ4mmの円柱状のペレットを成形する。このペレットを用いて以下の測定を行う。測定装置としては、例えばARES(レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製)を用いることができる。具体的な測定条件を以下に示す。

- ・配列(Geometry Type): 平行プレート(Parallel Plates) 40
- ・平行プレート: セレイテッド(serrated)型平行プレートを使用
- ・測定開始温度(Initial Temp): 後述(TgT-10())
- ・測定終了温度(Final Temp): 180()
- ・ギャップ調整(Change Gap to Match Tool Thermal Expansion): on
- ・膨張係数(Tool Thermal Expansion Coefficient): 0.0($\mu m/$)
- ・密度(Fluid Density): 1.0(g/cm^3)
- ・装置弾性(Fixture Compliance): 0.83($\mu rad/g \cdot cm$) 50

)

・試験モード (Test Type) : Dynamic Temperature Ramp

・周波数 (Frequency)

1 Hz : 6.2832 (rad · s)

10 Hz : 62.832 (rad · s)

・昇温速度 (Ramp Rate) : 2.0 (/ min)

・浸透時間 (Soak Time After Ramp) : 1.0 (s)

・測定間隔 (Time Per Measure) : 30.0 (s)

・歪み (Strain) : 0.02 (%)

10

・テンション調整 (Auto Tension Adjustment) : on

・モード (Mode) : Apply Constant Static Force

・テンション方向 (Auto Tension Direction) : Compression

・初期スタティックフォース (Initial Static Force) : 10.0 (g)

・自動テンションセンシティブリティ (Auto Tension Sensitivity) : 40.0 (g)

・自動テンションの作動条件 (When Sample Modulus <) : 1.0 $0 \text{ e} + 08 \text{ (dyn / cm}^2\text{)}$

20

・自動テンションリミット (Auto Tension Limits) : Default

・最大自動テンションレート (Max Auto Tension Rate) : 0.01 (mm / s)

・自動歪み調整 (Auto Strain) : on

・最大歪 (Max Applied Strain) : 40.0 (%)

・最大トルク (Max Allowed Torque) : 150.0 (g · cm)

・最小トルク (Min Allowed Torque) : 1.0 (g · cm)

・歪み調整 (Strain Adjustment) : 20.0 (%)

・歪み幅調整 (Strain Amplitude Control) : Default Behavior

30

・オプション (Measurement Option) : Default Delay Settings

Cycles : 0.5

Time : 3.0 (s)

・トランスデューサー (Transducer) : Transducer 1

【0010】

本発明でトナーの動的粘弾性測定に使用するセレイテッド型平行プレートの表面形状の概念図を図2に示す。また、トナーのペレットを動的粘弾性測定装置にセットする際の位置関係を示す概念図を図3に示す。

【0011】

40

測定装置の試料室を予め25.0 に保持しておき、荷重 (Axial Force) が30になるように前記ペレットをセットしてホールドスイッチを入れる。ホールドスイッチは、ペレットを挟んでいるプレート間の距離 (Gap) を調節することにより、ペレットにかかる荷重を、該スイッチが入った時の荷重の値に保持する機能を有する。後述する示差走査熱量計 (DSC) により測定したトナーのガラス転移点を $T_g T$ () としたとき、試料室の温度を $T_g T + 2$ () に加熱する。試料室内が該温度で安定したらホールドスイッチを外し、ペレットにかかる荷重 (Axial Force) が1500になるようにプレート間の距離を調節し、再度ホールドスイッチを入れる。すると、荷重により、セレイテッド型プレートの凸部がペレットの表面に徐々に埋め込まれていくため、プレート間の距離が徐々に小さい値になる。荷重1500としてホールドスイッチを入れた

50

時点でのプレート間の距離に対し、プレート間の距離が10%小さくなった時点でホールドスイッチを外す。さらにプレート間の距離を広げて、ペレットにかかる荷重が150になるようにする。この際、プレートの移動速度をなるべくゆっくりとし、少しずつ移動させるように注意する。また、荷重が150よりも小さくなりすぎないようにする。荷重が150になった時点で再度ホールドスイッチを入れ、試料室の温度を測定開始温度にセットする。測定開始温度は、前記 $T_{gT} - 10$ () とする。測定開始温度に達して試料室の温度が安定したら、ホールドスイッチを外し、その時のプレート間の距離を入力する。そして、測定を開始する。

【0012】

上記測定において、 $T_{gT} + 2$ () の温度でペレットを固定化する目的は、トナーに熱を加えすぎないようにするためである。これにより、トナーに含有される結着樹脂、ワックス、その他の添加剤の存在状態が、測定を開始する前に熱によって変化することを抑制でき、トナーの物性をより正確に測定することができる。

【0013】

測定は、2個のペレットを用い、測定周波数が1Hzの場合と10Hzの場合とで二回測定を行う。測定周波数が1Hzの場合に得られた貯蔵弾性率を $G'1$ (Pa) とし、測定周波数10Hzの場合に得られた貯蔵弾性率を $G'10$ (Pa) とする。そして、それぞれの測定温度をx軸に、そのときの $G'1$ の値をy軸にとった温度 - $G'1$ 曲線、及び、 $G'10$ の値をy軸にとった温度 - $G'10$ 曲線を得る。さらに、上記 $G'1$ と $G'10$ との比 ($G'10 / G'1$) をy軸にとり、周波数1Hzのときの測定温度と周波数10Hzの測定温度との平均値をx軸とって、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線を作成する。

【0014】

上記測定によって求められる貯蔵弾性率は、トナーの熱的物性を表すためによく用いられる指標である。本発明者らは、トナーの貯蔵弾性率について検討を行い、以下の様なことを見出した。動的粘弾性測定によって得られる、トナーの温度 - 貯蔵弾性率曲線においては、トナーの熱的な特性に起因する挙動が表れる。また、10Hzにおけるトナーの動的粘弾性の測定で得られる、温度 - $G'10$ 曲線の高温領域において、動的粘弾性測定における標準的な周波数である1Hzで測定した温度 - $G'1$ 曲線には見られない特徴的な挙動が表れる場合がある。特に、いわゆるコアシェル構造を有し、且つ被覆層による被覆状態が均一なトナーであるほど、温度 - $G'10$ 曲線の高温領域における上記の挙動が顕著に表れる。さらに、x軸方向に測定温度 () を、y軸方向に周波数1Hzにおける貯蔵弾性率 ($G'1$) と周波数10Hzにおける貯蔵弾性率 ($G'10$) との比 ($G'10 / G'1$) をプロットして作成された温度 - $G'10 / G'1$ 曲線では、上記のようなトナーの特徴を明確に表すことができる。

【0015】

本発明者らは、この温度 - $G'10 / G'1$ 曲線について検討を行ったところ、該曲線が3つのピークを有し、且つそれぞれのピークが所定の温度範囲内に存在することが、低温定着性能、耐熱保存性能、耐久安定性能に優れ、高品位な画像を形成することを両立するために重要であることを見出した。具体的には、トナーの温度 - $G'10 / G'1$ 曲線が、温度35.0乃至60.0 にピークTaを有し、温度65.0乃至90.0 にピークTbを有し、温度95.0乃至135.0 にピークTcを有するときに、前述の目的を達成することができる。

【0016】

ここで、ピークTaとは、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線において、最も低温度側に現れる、曲線の傾きが正から負に転じる地点をいう。また、ピークTbとは、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線において、ボトムTdに次いで高温側に現れる、曲線の傾きが負から正に転じる地点をいう。ピークTcとは、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線において、ボトムTeに次いで高温側に表れる、曲線の傾きが負から正に転じる地点をいう。なお、ピークTcより高い温度において、ピークを有するか否かについては、本発明においては特に制限されない。

10

20

30

40

50

【0017】

動的粘弾性測定では、温度と周波数との間に相関がある。粉碎法や重合法などで製造された一般的なトナーの動的粘弾性測定を行った場合、温度 - $G'1$ 曲線と温度 - $G'10$ 曲線とはほぼ同じ形状となり、温度 - $G'10$ 曲線は温度 - $G'1$ 曲線を5程度高温側に平行シフトさせた状態になる。このようなトナーに対して温度 - $G'10 / G'1$ 曲線を作成すると、本発明において65.0乃至90.0に現れるピークTbに相当するピークが現れない。これに対し、本発明のトナーは、温度 - $G'1$ 曲線と温度 - $G'10$ 曲線とを比較した場合、前述したように、比較的高い温度領域において曲線の形状が異なるという特徴を有する。即ち、ある特定の温度領域において $G'1$ と比較して $G'10$ の値が特に大きく、これにより、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線において、特徴的なピークTbが検出される。

10

【0018】

本発明で規定する貯蔵弾性率の特性を満たすためには、少なくともトナーが熱力学的に硬い部分と軟らかい部分とを有することが必要であると考えられる。しかし、単にそれらがトナー中に存在するだけでは、本発明の規定する温度 - $G'10 / G'1$ 曲線は得られない。例えば、あるガラス転移点(T_g)を有する樹脂aと、樹脂aよりも高い T_g を有する樹脂bとを混ぜ合わせて作成したトナーの動的粘弾性測定を行った場合、樹脂aの T_g と樹脂bの T_g との間の T_g に対応した挙動変化しか検出されない。そのため、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線においては、樹脂aや樹脂bの T_g に対応した挙動変化は検出されず、ピークは一つしかみられない。

20

【0019】

一方、コアシェル構造などの、樹脂aと樹脂bとが相状に分かれているトナーでは、動的粘弾性測定において、周波数が1Hzであっても10Hzであっても、樹脂aの T_g に対応した挙動と樹脂bの T_g に対応した挙動とが検出される。しかし、例えば、樹脂aに対する樹脂bの被覆が十分にされていない場合、温度 - $G'10 / G'1$ 曲線は、ピークTbがピークTcと同化してしまい、2つのピークしか見られない。

【0020】

本発明のトナー粒子は、芯粒子と、芯粒子を覆う被覆層を有する、いわゆるコアシェル構造を有している。さらに、被覆層が芯粒子に樹脂微粒子を固着することにより形成されることが好ましい。本発明のトナーが、上述した貯蔵弾性率の特性を有する理由は、以下の様に考えられる。

30

【0021】

本発明のトナー粒子は、コア相とシェル相(被覆層)の一部が相溶した状態または十分に密着した状態で、シェル相による被覆状態が均一である。さらに、コア相とシェル相の熱的硬さ、およびトナー全体としての軟化点に違いがある。このような構成を有する場合、周波数1Hzにおける動的粘弾性測定では、コア相、及びシェル相の物性が検出される。一方、周波数10Hzといった高い周波数の測定条件では、ある特定の温度領域において、シェル相の硬さとトナー粒子の全体の軟化状態に顕著な差が生じる。これにより、コア相及びシェル相の物性に加え、周波数1Hzでは検出されにくい、トナーの軟化点に由来するトナー粒子全体の物性を検出することができる。

40

【0022】

以上のことから、本発明のトナーの温度 - $G'10 / G'1$ 曲線では、コア相とシェル相の熱的硬さが良好に現れるため2つのピークが発現し、さらに、シェル相の熱的硬さとトナー全体としての軟化点に違いが生じるため3つめのピークが発現すると考えられる。以下に述べるように、これら3つのピークが存在することは、コア相、シェル相及びトナー粒子全体が、それぞれ求められる熱的特性を発揮していることを示している。

【0023】

本発明におけるトナーは、温度35.0乃至60.0にピークTaを有している。このピークTaはコア相の熱的硬さに対応し、Taの値が上記範囲内であれば、コア相が十分に軟らかく、低温定着性が高い。Taが35.0未満であると、耐熱保存性能、耐久

50

安定性能が低下してしまう。また、 T_a が 60.0 を越えると、低温オフセットが発生しやすくなり、低温定着性能が低下してしまう。 T_a はトナーの芯粒子のガラス転移点に主に依存する。それ以外にも、トナーを構成する材料や該材料の存在状態、製造条件により総合的に制御される。

【0024】

本発明におけるトナーは、温度 65.0 乃至 90.0 にピーク T_b を有している。ピーク T_b はシェル相の熱的硬さに由来し、 T_b が上記範囲内であれば、シェル相の熱的硬さが好適に発現されるため、耐久安定性や、耐熱保存性が良好になる。 T_b が 65.0 未満であると、耐熱保存性能、耐久安定性能が低下してしまう。また、 T_b が 90.0 を越えると、定着画像の剥離が生じやすくなり、低温定着性能が低下する。 T_b は、シェル相を形成する樹脂のガラス転移点、被覆量、被覆状態による制御することができる。

10

【0025】

さらに、本発明におけるトナーは、温度 95.0 乃至 135.0 にピーク T_c を有している。ピーク T_c はトナー粒子全体の軟化状態に対応する。 T_c が上記の範囲内であれば、定着工程のトナーにかかる温度領域でトナーが軟化しすぎることを防止できるため、耐高温オフセット性能、耐しみ込み性能及び耐久安定性能が良好になる。 T_c が 95.0

未満であると、耐高温オフセット性能、耐しみ込み性能、耐久安定性能が低下してしまう。 T_c が 135.0 を越えると、低温定着性能が低下してしまう。 T_c は、トナーに用いる樹脂、離型剤の融点、トナーの製造条件によって制御可能である。

【0026】

コア相とシェル相の熱的硬さが近い場合には、ピーク T_a とピーク T_b が同化してしまい、ピーク数は2つになってしまう。また、シェル相の熱的硬さとトナー全体の軟化点が近い場合には、ピーク T_b とピーク T_c は同化してしまい、やはりピーク数は2つになってしまう。また、トナー粒子の一粒一粒において、被覆層の量に偏りが生じている場合や、被覆層による被覆状態が不均一な場合には、シェル相に対応する物性挙動が検出されなくなり、本発明のピーク T_b に相当するピークが現れない。

20

【0027】

本発明のトナーは、温度 $-G'_{10}/G'_1$ 曲線において、前記 T_a と前記 T_b との間にボトム T_d を有し、前記 T_b における G'_{10}/G'_1 の値(G'_b)と、前記 T_d における G'_{10}/G'_1 の値(G'_d)との差($G'_b - G'_d$)が 1.00 乃至 5.00 であることが好ましい。 $G'_b - G'_d$ はコア相とシェル相の相分離状態を示すと考えられる。 $G'_b - G'_d$ の値が上記範囲内であれば、コア相とシェル相とが適度に相溶しており、耐熱保存性能が高く、低温オフセットが発生しにくいという効果を有する。

30

【0028】

本発明のトナーは、温度 $-G'_{10}/G'_1$ 曲線において、前記 T_b と前記 T_c との間にボトム T_e を有し、前記 G'_b と、前記 T_e における G'_{10}/G'_1 の値(G'_e)との差($G'_b - G'_e$)が 0.20 乃至 4.00 であることが好ましい。 $G'_b - G'_e$ はトナー粒子における被覆層の被覆状態及び、トナーに含有される被覆層の量のバラツキを示すと考えられる。 $G'_b - G'_e$ の値が上記範囲内であれば、トナー粒子の一粒一粒において、被覆層の含有量に偏りが少なく、被覆層による被覆状態が十分に薄く均一となり、耐熱保存性を維持しつつ低温定着性能が良好となる。

40

【0029】

本発明のトナーは、THF可溶成分のゲルパーミッシュンクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の分子量分布において、分子量 4000 乃至 18000 に極大値(M_p)を有することが好ましい。また、GPCによるポリスチレン換算の分子量分布において、重量平均分子量(M_w)が 10000 乃至 150000 であることが好ましい。 M_p 及び M_w の値が上記範囲内であれば、トナーの耐久安定性能を保持しつつ、低温定着性能、耐しみこみ性能がさらに良好になる。好ましい該 M_p の範囲は、 8000 以上 16000 以下であり、好ましい該 M_w の範囲は、 35000 以上 130000 以下である。

50

【0030】

本発明のトナーは、ソックスレー抽出法によるTHF不溶成分を5.0乃至30.0質量%含有することが好ましい。THF不溶成分の含有量が上記範囲内であれば、トナーの耐久安定性能を保持しつつ、低温定着性能、耐高温オフセット性能がさらに良好になる。

【0031】

本発明のトナーにおいて、芯粒子のガラス転移点(T_g1)が25.0以上55.0以下であることが好ましい。また、被覆層を樹脂微粒子によって形成する場合、樹脂微粒子のガラス転移点(T_g2)が55.0以上90.0以下であることが好ましい。また、芯粒子のガラス転移点(T_g1)と樹脂微粒子のガラス転移点(T_g2)との差($T_g2 - T_g1$)が10.0以上40.0以下であることが好ましい。 T_g2 、 T_g1 および $T_g2 - T_g1$ が上記範囲内であることで、低温定着性能を阻害せずに耐久性能と耐熱保存性能が向上する。

10

【0032】

本発明の規定する貯蔵弾性率を満たすために、本発明のトナー粒子は、難水溶性の無機分散剤を有する水系媒体中において、結着樹脂と着色剤と離型剤とを少なくとも含有する芯粒子を有する分散液を形成する工程、該分散液に、前記樹脂微粒子を添加して複分散液を形成する工程、該複分散液を加熱する工程、該複分散液において前記難水溶性の無機分散剤を溶解する工程を経て形成されることが好ましい。以下、具体的に説明する。

【0033】

まず、無機分散剤を有する水系媒体に、後述するような方法などで得た芯粒子を加え、分散液を作成する。この工程において、難水溶性の無機分散剤を用いることにより、芯粒子の表面を無機分散剤が均一に被覆することができ、且つ、芯粒子間において無機分散剤を均一に付着させることができる。無機分散安定剤には、リン酸三カルシウムなどの、芯粒子に対して極性が大きく異なるものを使用することが好ましい。このとき、芯粒子の分散液のゼータ電位(Z_c)が-15.0mV以下(負に大)であり、且つ、後述する Z_s との関係において($Z_s + 10.0$)乃至($Z_s + 50.0$)mVであることが好ましい。

20

【0034】

芯粒子の表面を無機分散剤で被覆した後に、芯粒子の分散液に樹脂微粒子を添加し、複分散液を形成する。樹脂微粒子を添加すると、無機分散剤と樹脂微粒子との相互作用により吸着力が働く。これにより、無機分散剤を媒体として、芯粒子の表面に樹脂微粒子が均一に付着し、且つ、芯粒子間において樹脂微粒子の含有量を均一にすることが可能になると考えられる。

30

【0035】

ここで、樹脂微粒子分散液のゼータ電位(Z_s)は、-110以上-50mV以下であることが好ましい。 Z_s の値は、樹脂微粒子が有する酸性基の種類、含有量、樹脂微粒子の粒子径に由来すると考えられる。 Z_s が上記範囲内であることで、トナーが有する芯粒子と樹脂微粒子との密着性がより良好となり、また、前記芯粒子を被覆する樹脂微粒子の被覆状態がより均一になる。

【0036】

芯粒子に、樹脂微粒子を均一に付着させた状態を形成した後、これらの芯粒子及び樹脂微粒子を含む複分散液を加熱することにより、芯粒子及び樹脂微粒子を軟化させる。この工程において、複合体分散液の温度は、前述した T_g1 以上、 T_g2 以下に保つことが好ましい。

40

【0037】

さらに、芯粒子表面の無機分散剤を溶解する工程を行う。無機分散剤を溶解することにより、芯粒子の表面に樹脂微粒子が固着し、且つ、芯粒子間において樹脂微粒子の含有量、被覆状態を均一にすることができる。ここで、固着するとは、樹脂微粒子が芯粒子表面から容易に剥離、脱落を起こすことのない状態を示す。

【0038】

50

無機分散剤を溶解する方法としては、塩酸を添加することにより分散液のpHを調整する酸処理工程を行うことが好ましい。酸処理工程により、難水溶性の無機塩の如き無機分散剤を溶解することで、分散液内の全ての芯粒子に均一に樹脂微粒子を固着することができる。そのためトナーの現像安定性能がさらに良好になる。

【0039】

塩酸の濃度としては、0.1乃至0.5mol/lであることが好ましい。これにより、トナー粒子一粒一粒に形成される被覆層が、トナー粒子間において均一になりやすい。また、上記酸処理工程において、芯粒子に付着した樹脂微粒子の状態を均一に保つため、塩酸の添加をゆっくり行うことが好ましい。好適な添加速度は、芯粒子の分散液の固形分100質量部に対し、0.05質量部/分乃至2.00質量部/分である。これにより、トナー粒子一粒一粒に形成される被覆層が、トナー間において均一になりやすい。

10

【0040】

上記酸処理工程において、前記Tg2()以下の温度であって、且つ、前記Tg1()と比較して5.0乃至50.0 高い温度で加熱しながら酸処理工程を行うことが、トナーの耐久安定性能の観点から好ましい。

【0041】

上記酸処理工程の後に分散液のpHを難水溶性の無機分散剤が再析出するpH領域に調整し、次いで、前記Tg2以上の温度で加熱処理する第二の加熱工程を有することが好ましい。pHを調整して無機分散剤を再析出させることにより、樹脂微粒子が固着した粒子の表面が無機分散剤で被覆されるため、樹脂微粒子のTg以上に加熱しても粒子同士の凝集を抑制することができる。そして、これにより樹脂微粒子による被覆層は平滑化され、より均質かつ緻密な層となる。

20

【0042】

本発明のトナーにおいて、樹脂微粒子から形成される被覆層の被覆量が、芯粒子に対して質量比で1.0以上15.0質量%以下であることが好ましい。被覆量が上記範囲内であることで、トナーの定着性を低下させることなく、緻密な被覆層を形成することが可能となる。

【0043】

トナーの重量平均粒径(D4)は4.0乃至8.0μmであることが好ましい。トナー粒子の重量平均粒径が上記の範囲内であれば、芯粒子に樹脂微粒子が適度に固定化され、樹脂微粒子が剥がれ落ちたり、樹脂微粒子が芯粒子に埋め込まれたりすることを防止できる。

30

【0044】

本発明において用いられる樹脂微粒子を製造する方法としては、転相乳化法がある。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、具体的には酸性基もしくはそ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酸性基を、分子内に含有する樹脂である。これらの樹脂を有機溶剤に溶解し、必要に応じて中和剤を加え、攪拌しながら水系媒体と混合すると、樹脂の溶解液が転相乳化を起こし、微小な粒子が生成する。有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧などの方法を用いて除去する。このように、転相乳化法によれば、酸性基的作用によって、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。

40

【0045】

樹脂微粒子の材料としては、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、ウレタン樹脂などの樹脂が用いられる。中でもポリエステル樹脂は、シャープメルト性を有するため、芯粒子の低温定着性を阻害することが少なく好ましい。

【0046】

50

樹脂微粒子の平均粒子径は、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（D50）の値が10乃至300nmであることが好ましい。より好ましくは30乃至200nmである。樹脂微粒子のD50が上記の範囲内であれば、樹脂微粒子が芯粒子に埋め込まれることを防止しつつ、芯粒子に対して十分な固着強度が得られるようにすることができる。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。樹脂微粒子の重量平均分子量（Mw）は、5000乃至25000であることが、トナーの低温定着性能、耐ブロッキング性能、耐久安定性能、耐オフセット性能、及び、耐しみ込み性能の両立の点で好ましい。

10

【0047】

芯粒子は、重合性単量体、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体に加え、水系媒体中で重合性単量体組成物を造粒して重合性単量体組成物の粒子を形成し、重合性単量体組成物の粒子に含まれる重合性単量体を重合して得られることが好ましい。具体的には、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離型剤を加え、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機などの分散機を用いてこれらを均一に溶解あるいは分散させた重合性単量体組成物を調製する。このとき、重合性単量体組成物中には、必要に応じて多官能性単量体、連鎖移動剤、荷電制御剤、可塑剤などの添加剤を適宜加えることが出来る。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如き高速分散機を用いて懸濁させ、造粒を行う。

20

【0048】

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、重合反応を開始する直前に、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出来る。重合反応は、造粒後の懸濁液を温度50℃以上90℃以下に加熱し、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、攪拌しながら行う。

【0049】

重合開始剤による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、前記重合性単量体に由来する結着樹脂を主構成材料とする芯粒子が形成される。重合反応の後半あるいは重合反応終了後に、蒸留を行ってもよい。蒸留工程を行うことで、残存する未反応の重合性単量体を除去することが出来る。

30

【0050】

芯粒子の製造に用いることが出来る重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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、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、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、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。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系単量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。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点を考慮して、適宜選択する。

40

【0051】

芯粒子の製造において使用する重合開始剤は、公知の過酸化物系重合開始剤やアゾ系重合開始剤などを用いることができるが、過酸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、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、単量体100質量部に対し0.1乃至20質量部である。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

50

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、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-*sec*-ブチ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-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。

【0052】

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。これらの連鎖移動剤は必ずしも使用する必要はないが、使用する場合は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。

【0053】

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。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、使用する場合は好ましい添加量は、重合性単量体100質量部に対して0.01乃至以上1質量部である。

【0054】

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、洗浄も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、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩、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。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。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 質量部を単独で使うことが望ましいが、必要に応じて、0.001 質量部以上 0.1 質量部以下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。

10

【0055】

また、上述した重合性単量体組成物中にポリエステル樹脂を添加して重合を行ってもよい。ポリエステル樹脂はエステル結合を数多く含む、比較的極性の高い樹脂である。このポリエステル樹脂を重合性単量体組成物中に溶解させて重合を行った場合、水系媒体中では樹脂が液滴の表面層に移行する傾向を示し、重合の進行とともに粒子の表面部に偏在しやすくなるため、造粒性が向上する。また、前述した離型剤の内包化が容易となる。前記ポリエステル樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を公知の方法で重縮合させたものを使用することができる。

【0056】

ポリエステル樹脂の添加量としては、重合性単量体 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部の範囲であることが好ましい。また、ポリエステル樹脂のかわりに、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、を添加しても良い。

20

【0057】

樹脂微粒子や芯粒子の製造に用いることができるポリエステル樹脂を作成するためのモノマーとしては、具体的には、以下の化合物が挙げられる。

【0058】

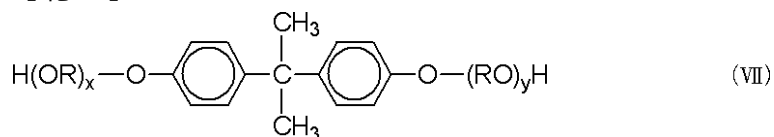
二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、下記式(VII)

30

【0059】

【化1】

40



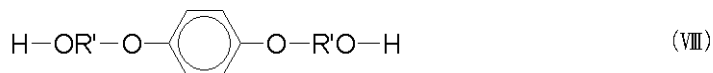
【0060】

(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基を示し、x, yはそれぞれ1以上の整数を示し、且つx+yの平均値は2以上10以下を示す。)

で示されるビスフェノール誘導体、または下記式(VIII)

【0061】

【化 2】



式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 又は $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ を示す。

【 0 0 6 2 】

で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサンテトロール、1, 4 - ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 以上 12 以下のアルキル基で置換された琥珀酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、トリメリット酸が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

それらの中でも、特に、前記一般式 (VII) で代表されるビスフェノール誘導体、及び、炭素数 2 以上 6 以下のアルキルジオールをジオール成分とし、二価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、炭素数 4 以上 10 以下のアルキルジカルボン酸、及びこれらの化合物の酸無水物）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステルが、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【 0 0 6 6 】

上記ポリエステルの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル付可反応に代表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エステル交換反応が挙げられる。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法の如き製法により高純度化させてもよい。

【 0 0 6 7 】

本発明のトナーにおいて使用される離型剤としては、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、キャンド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。

【 0 0 6 8 】

これらの離型剤の中でも、より芯粒子に内包されやすいパラフィンワックスが特に好ま

10

20

30

40

50

しい。離型剤の添加量としては、重合性単量体 100 質量部に対して、3.0 以上 30.0 質量部以下の範囲であることが好ましい。

【0069】

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、磁性粉体等が挙げられる。イエロー着色剤としては、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、62、73、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180、185等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、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、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269等が挙げられる。シアン着色剤としては、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が挙げられる。

10

【0070】

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、その添加量は重合性単量体 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、その添加量は重合性単量体 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、好ましい添加量は、重合性単量体 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部である。

20

【0071】

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。

【0072】

また、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されていることが好ましい。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などが挙げられ、特にシランカップリング剤が好適に用いられる。

30

【0073】

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。ネガ系荷電制御剤としては、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、ダイカルボン酸の如き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等が挙げられる。また、ポジ系荷電制御剤としては、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等が挙げられる。

40

【0074】

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。そのため、一義的に限定されるものではないが、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 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。

50

【0075】

本発明のトナーは、流動性向上を目的として、無機微粉体を含有する。無機微粉体は、トナー粒子に外部添加し混合されることが好ましい。無機微粉体としては、例えば、酸化チタン微粉末、シリカ微粉末、アルミナ微粉末等が挙げられ、特にシリカ微粉末を用いることが好ましい。

【0076】

無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、特に 50 乃至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましく用いられる。無機微粉体は、トナー粒子 100 質量部に対して、 0.1 乃至 5.0 質量部使用することが好ましく、 0.1 乃至 3.0 質量部使用することがさらに好ましい。

10

【0077】

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。特に一成分系現像方法では、現像剤と各部材が直接接触する機会が多いため、現像剤の劣化による各部材の汚染が生じやすい。そのため、被覆層の脱離が生じにくく、劣化のしにくい本発明のトナーは、一成分系現像剤として特に優れている。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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0078】

GPCによる重量平均分子量(M_w)、個数平均分子量(M_n)、分子量分布の極大値(M_p)は、以下の方法によって求められる値である。測定するサンプルをTHF(テトラヒドロフラン)に入れ、室温にて 24 時間静置する。これを、ポア径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、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。

20

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：THF

流速： 1.0 ml/min

30

オープン温度： 40.0

試料注入量： 0.10 ml

【0079】

試料の分子量の算出にあたっては、以下の標準サンプルを用いて作成した分子量校正曲線を使用する。Polymer Laboratories社製 標準ポリスチレンEasical PS-1(分子量 7500000 、 841700 、 148000 、 28500 、 2930 の混合物、及び、分子量 2560000 、 320000 、 59500 、 9920 、 580 の混合物)及びPS-2(分子量 377400 、 96000 、 19720 、 4490 、 1180 の混合物、及び、分子量 188700 、 46500 、 9920 、 2360 、 580 の混合物)。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

40

【0080】

トナーのTHF不溶成分の含有量は以下に示すソックスレー抽出法により測定される。円筒濾紙(例えば、東洋濾紙製No.86Rを用いることができる)を、温度 40 で 24 時間真空乾燥した後、 $25\text{ }60\text{ }\%$ RHの温湿度に調整された環境下に 3 日間放置する。この円筒濾紙に測定する試料 2.0 g を秤量し、このときの試料の重さを $W_1(\text{g})$ とする。ソックスレー抽出器を用い、溶媒としてTHF又はIPA 200 ml を用い、温度 90 のオイルバスで 24 時間抽出する。その後、円筒濾紙を静かに取り出して、温度 40 で 24 時間真空乾燥する。これを温度 25 湿度 $60\text{ }\%$ RHに調整された環境下に 3 日間放置した後、円筒濾紙に残存する固形分の量を秤量し、これを $W_2(\text{g})$ とする。THF不溶分の含有量は、下記式から算出される。

50

試料のTHF不溶成分の含有量(質量%) = (W2 / W1) × 100

【0081】

トナー及び使用する樹脂、芯粒子のガラス転移点(T_g)の測定は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定する。DSCとしては、具体的には例えば、Q1000(TAインストルメンツ社製)が利用できる。測定方法は、アルミパンに試料4mgを精秤し、リファレンスパンとして空のアルミパンを用い、窒素雰囲気下、モジュレーション振幅1.0、周波数1回/分で測定する。測定温度は、10で10分間保持した後、昇温速度1/分で10から180まで走査して得られたリバーシングヒートフロー曲線をDSC曲線とし、これを用いて中点法によりT_gを求める。なお、中点法によって求められたガラス転移点とは、昇温時のDSC曲線において吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、立ち上がり曲線での交点をもってガラス転移点とするものである。

10

【0082】

芯粒子及び樹脂微粒子のゼータ電位は、レーザードップラー電気泳動式のゼータ電位測定器を用いて測定することができる。具体的には、Zetasizer Nano ZS(モデル:ZEN3600、Malvern Instruments Ltd製)を用いて測定することができる。芯粒子又は樹脂微粒子を、固形分濃度が0.05質量%になるようにイオン交換水で調整する。pHは7.0になるように、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整する。この分散液20mlを超音波洗浄器(BRANSONIC3510、BRANSON社製)を用いて3分間分散処理する。これを用い、以下の条件にする以外は取り扱い説明書の推奨する方法で測定して得られるZeta Potential(mV)の値を、芯粒子はZ_c(mV)とし、樹脂微粒子はZ_s(mV)とする。

20

- ・Cell: DTS1060C - Clear disposable zeta cell
- ・Dispersant: water
- ・Measurement duration: Automatic
- ・Model: Smoluchowski
- ・Temperature: 25.0
- ・Result Calculation: General Purpose

【0083】

樹脂の酸価は以下のようにして求める。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂の酸基などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価といい、以下の方法によって測定される。

30

【0084】

(1) 試薬

(a) 溶剤の調製

試料の溶剤としては、エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)を用いる。これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として0.1mol/lの水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液の調製

40

フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) 0.1mol/lの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2日放置後ろ過する。標定はJISK8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0085】

(2) 操作

試料10gを正しくはかりとり、これに溶剤100ml及び指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これを0.1mol/lの水酸化カリウム-エチルアルコール

50

溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0086】

(3) 計算式

次の式によって酸価を算出する。

$$A = B \times f \times 5.611 / S$$

A : 酸価 (mg KOH / g)

B : 0.1 mol / l - 水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f : 0.1 mol / l - 水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S : 試料 (g)

【0087】

また、樹脂微粒子中のスルホン酸基の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できる。

【0088】

トナーの重量平均粒子径 D_4 (μm)、個数平均粒子径 D_1 (μm)は、具体的には以下の方法により測定する。装置としては、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、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・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。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1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0089】

測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。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。

【0090】

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、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

【0091】

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250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液200ml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/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」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。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液30mlを入れる。この中に分散剤として「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)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispensation System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを2ml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

10

20

30

40

50

にビーカーの高さ位置を調整する。

(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10mg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。尚、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を分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が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なう。

(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ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定した時の、「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)であり、グラフ/個数%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】

【0092】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明する。尚、以下の配合における「部」、「%」は特に説明が無い場合は質量基準である。

【0093】

<樹脂微粒子分散液の製造例1>

(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、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(BPA-PO): 48.0質量部

エチレングリコール: 9.1質量部

テレフタル酸: 25.0質量部

イソフタル酸: 10.0質量部

5-ナトリウムスルホイソフタル酸: 7.9質量部

次いで、反応容器内を5~20mmHg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1を得た。

【0094】

(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1 100.0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、85に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、85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。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20%になるように調整した。これを、樹脂微粒子分散液1とした。

【0095】

<樹脂微粒子分散液の製造例2~11>

ポリエステル樹脂を作製する際の反応条件や、原材料の種類、使用量を表1に示すように変更した以外は、樹脂微粒子分散液の製造例1と同様にして、樹脂微粒子分散液2~11を作成した。

【0096】

樹脂微粒子分散液1~11について、各分散液中の微粒子の平均粒径(D50)を、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定した。また、各分散液のゼータ電位を測定した。また、各分散液に使用した樹脂の重量平均分子量(Mw)、酸価、ガラス転移温度Tg2をそれぞれ測定した。尚、樹脂微粒子分散液の酸価は、各樹脂中の硫黄元素

10

20

30

40

50

量を蛍光 X 線分析装置 (X R F) を用いて測定し、計算によって求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

樹脂粒子分散液	7-ホルモモノマー		酸モノマー				T _g 2 (°C)	D50 (nm)	Mw	酸価Av (mgKOH/g)	ゼータ電位 Z ₉₀ (mV)
	BPA-PO	エチレングリコール	テレフタル酸	イソフタル酸	フタル酸	5-ナトリウムスルホイソフタル酸					
製造例1	48.0	9.1	25.0	10.0	0	7.9	70.3	63	12300	16.5	-80
製造例2	52.3	7.2	24.1	9.1	0	7.3	75.2	74	15100	15.2	-75
製造例3	51.0	7.7	25.7	0	9.2	6.4	61.1	105	10800	13.3	-69
製造例4	60.0	3.7	25.0	4.5	0	6.8	82.3	58	11200	14.0	-71
製造例5	46.4	9.1	15.8	13	0	15.7	62.3	115	13300	33.1	-116
製造例6	48.3	9.3	25.4	10.5	0	6.5	69.8	85	4800	13.6	-68
製造例7	51.4	8.5	27.3	0	9.1	3.7	63.1	182	11600	7.6	-45
製造例8	47.0	9.5	22.8	0.0	12.1	8.6	52.4	91	6800	18.2	-85
製造例9	62.9	1.3	28.0	0	0	7.8	91.2	153	29100	16.1	-78
製造例10	51.2	7.5	25.0	0	8.8	7.5	63.4	133	4500	15.5	-74
製造例11	59.6	3.9	24.9	5.2	0	6.4	81.1	79	32000	13.4	-68

【 0 0 9 8 】

< ポリエステル樹脂 1 2 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 7 . 2 質量部

エチレングリコール : 7 . 8 質量部

テレフタル酸 : 2 1 . 8 質量部

イソフタル酸 : 1 1 . 7 質量部

次いで、無水トリメリット酸 1 1 . 5 質量部を加え、反応容器内を 5 乃至 2 0 mm 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 1 2 を得た。ポリエステル樹脂 1 2 の重量平均分子量 (Mw) は 1 8 3 0 0 、酸価は 3 3 . 5 m g K O H / g 、ガラス転移温度は 6 8 . 7 であった。

【 0 0 9 9 】

< ポリエステル樹脂 1 3 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 : 5 3 . 5 質量部

エチレングリコール : 5 . 0 質量部

テレフタル酸 : 1 7 . 7 質量部

イソフタル酸 : 1 . 8 質量部

次いで、無水トリメリット酸 2 2 . 0 質量部を加え、反応容器内を 5 乃至 2 0 mm 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 1 3 を得た。ポリエステル樹脂 1 3 の重量平均分子量 (Mw) は 3 6 5 0 0 、酸価は 6 4 . 1 m g K O H / g 、ガラス転移温度は 8 2 . 6 であった。

【 0 1 0 0 】

< 芯粒子分散液の製造例 1 >

(顔料分散ペーストの作製)

スチレン : 6 0 . 0 質量部

C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3) : 8 . 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 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 時間均一に分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

【 0 1 0 1 】

(芯粒子の作製)

イオン交換水 7 0 0 . 0 質量部に 0 . 1 m o l / l - リン酸ナトリウム (N a ₃ P O 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) を用いて攪拌した。6 0 に加温した後、1 . 0 m o l / l - 塩化カルシウム (C a C l ₂) 水溶

10

20

30

40

50

液 60.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、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。

【0102】

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、単量体組成物を調製した。

n-ブチルアクリレート：40.0 質量部

非晶性ポリエステル：5.0 質量部

（ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 58$ 、 $M_w = 7800$ 、酸価13）

サリチル酸アルミニウム化合物：0.5 質量部

（ボントロンE-88：オリエント化学社製）

ジビニルベンゼン：0.2 質量部

上記単量体組成物を60 に加温し、ワックス（HNP-10：日本精蠟社製）：10.5 質量部を添加して混合溶解した。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）15.0 質量部をさらに添加して溶解した。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、60、窒素雰囲気下にて、12000rpmで10分間攪拌して造粒を行った。さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で150回転/分の回転速度で攪拌しつつ、90（重合温度）にて10時間重合を行った。

【0103】

重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を冷却し、分散液中の重合体粒子濃度が20%になるように調整した。これを芯粒子分散液1とし、分散液としての物性を測定した。また、その一部を乾燥してDSC測定用のサンプルとした。芯粒子分散液1の物性を表2に示す。

【0104】

< 芯粒子分散液の製造例2～18 >

芯粒子分散液の製造例1において、原材料の使用量、重合温度を表2に示す条件に変更した以外は芯粒子分散液の製造例1と同様にして、芯粒子分散液2～18を得た。芯粒子分散液2～18の物性を芯粒子分散液の製造例1と同様にして測定した。物性を表2に示す。

【0105】

【表2】

芯粒子分散液	St (質量部)	Ba (質量部)	DVB (質量部)	開始剤 (質量部)	重合温度 (℃)	T _g (℃)	ゼータ電位 Zc(mV)
製造例1	60.0	40.0	0.2	15.0	90	38.2	-40.5
製造例2	68.0	32.0	0.2	15.0	90	45.4	-39.8
製造例3	55.0	45.0	0.2	15.0	90	32.5	-43.2
製造例4	70.0	30.0	0.5	15.0	90	49	-42.1
製造例5	68.0	32.0	0.2	15.0	95	44.9	-45.4
製造例6	68.0	32.0	0.5	15.0	90	45.8	-38.7
製造例7	55.0	45.0	0.2	20.0	95	31.6	-40.3
製造例8	70.0	30.0	0.2	15.0	95	51.1	-42.5
製造例9	55.0	45.0	0.3	10.0	90	33.4	-40.7
製造例10	55.0	45.0	0.1	10.0	90	32.8	-41.6
製造例11	68.0	32.0	0.2	10.0	85	46.3	-39.6
製造例12	60.0	40.0	0.2	20.0	95	38.7	-41.5
製造例13	48.0	52.0	0.2	10.0	90	20.6	-38.9
製造例14	77.0	23.0	0.3	10.0	90	60.5	-43.3
製造例15	55.0	45.0	0.3	15.0	90	33.2	-40.1
製造例16	70.0	30.0	0.3	10.0	85	52.1	-41.4
製造例17	60.0	40.0	0.1	20.0	95	37.9	-42.0
製造例18	68.0	32.0	0.3	10.0	80	46.8	-43.5

St：スチレン

Ba：n-ブチルアクリレート

DVB：ジビニルベンゼン

【0106】

< 実施例1 >

（トナー粒子の作製）

冷却管、攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器において、芯粒子分散液1：500.0 質量部（固形分：100.0 質量部）に、樹脂微粒子分散液1：15.0 質量部（固形分：3.0 質量部）を添加して200回転/分で15分間攪拌を行い、複合体分散液を得た。次いで、200回転/分で攪拌しながら55 に加熱した。続いて前記分散液に0.2

mol/l の希塩酸を 1.0 質量部 / 分の滴下速度で滴下し、前記分散液の pH が 1.3 になるまで希塩酸の滴下を続けた。さらに 3 時間撹拌を続け、芯粒子に樹脂微粒子が固着した分散液を得た。(加熱工程 1)

上記工程を経て得られた、芯粒子に樹脂微粒子が固着した分散液を 200 回転 / 分で撹拌しながら、1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を 10.0 質量部 / 分の滴下速度で滴下し、該分散液の pH を 7.1 に調整した。該分散液を 72 () に加熱し、さらに 1 時間撹拌を続けた(加熱工程 2)。20 まで冷却し、ろ過、乾燥してトナー粒子 1 を得た。

【0107】

(外添工程)

上記トナー粒子 1 : 100.0 質量部に n - C₄H₉Si(OCCH₃)₃ で処理した疎水性酸化チタン(BET 比表面積 : 110 m² / g) : 1.3 質量部とヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理した疎水性シリカ(BET 比表面積が 150 m² / g) : 0.7 質量部を加えヘンシェルミキサーで混合し、トナー 1 を得た。トナー 1 について、ガラス転移点、粒子径(D₄、D₁)、Mp、Mw、及び THF 不溶分の含有量を測定した。トナー 1 の物性を表 4、5 に示す。

【0108】

<実施例 2 ~ 13、比較例 4 ~ 6、8 及び 9>

実施例 1 において、使用する芯粒子、樹脂微粒子の条件、加熱工程 1、加熱工程 2 を表 3 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 2 ~ 13、18 ~ 20、22、23 を得た。

各トナーの物性を表 4、5 に示す。

【0109】

【表 3】

実施例	トナー	芯粒子の分散液	樹脂微粒子		加熱工程1		加熱工程2	
			樹脂微粒子の分散液	固形分(質量部)	加熱温度(℃)	酸滴下後の pH	加熱温度(℃)	72 加滴下後の pH
実施例1	トナー1	芯粒子1	樹脂微粒子1	3.0	55	1.3	72	7.1
実施例2	トナー2	芯粒子2	樹脂微粒子2	3.0	55	1.3	77	7.1
実施例3	トナー3	芯粒子3	樹脂微粒子3	3.0	55	1.3	63	7.1
実施例4	トナー4	芯粒子4	樹脂微粒子4	1.0	55	1.3	84	7.1
実施例5	トナー5	芯粒子5	樹脂微粒子5	3.0	55	1.3	64	7.1
実施例6	トナー6	芯粒子6	樹脂微粒子4	3.0	55	1.3	84	7.1
実施例7	トナー7	芯粒子4	樹脂微粒子2	10.0	55	1.3	77	7.1
実施例8	トナー8	芯粒子7	樹脂微粒子6	3.0	55	1.3	72	7.1
実施例9	トナー9	芯粒子8	樹脂微粒子4	3.0	55	1.3	84	7.1
実施例10	トナー10	芯粒子9	樹脂微粒子7	3.0	55	1.3	65	7.1
実施例11	トナー11	芯粒子10	樹脂微粒子2	3.0	55	1.3	77	7.1
実施例12	トナー12	芯粒子11	樹脂微粒子3	3.0	55	1.3	63	7.1
実施例13	トナー13	芯粒子12	樹脂微粒子1	3.0	55	1.3	72	7.1
比較例4	トナー18	芯粒子13	樹脂微粒子2	3.0	55	1.3	77	7.1
比較例5	トナー19	芯粒子14	樹脂微粒子4	3.0	55	1.3	84	7.1
比較例6	トナー20	芯粒子15	樹脂微粒子8	3.0	45	1.3	54	7.1
比較例8	トナー22	芯粒子17	樹脂微粒子10	3.0	55	1.3	65	7.1
比較例9	トナー23	芯粒子18	樹脂微粒子11	3.0	55	1.3	83	7.1

【0110】

<実施例 14>

(顔料分散ペーストの作製)

スチレン : 68.0 質量部

Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15 : 3) : 8.0 質量部

上記材料を容器中で十分プレミックスした後、これを 20 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 時間均一に分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

【0111】

(トナー粒子の作製)

イオン交換水 700.0 質量部に 0.1 mol/l - リン酸ナトリウム(Na₃PO₄)水溶液 390.0 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、60 に加温した後、1.0 mol/l - 塩化カルシウム(CaCl₂)水溶液 60.0 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(Ca₃(PO₄)₂)からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0112】

10

20

30

40

50

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、単量体組成物を調製した。

n - ブチルアクリレート：32.0質量部

非晶性ポリエステル：5.0質量部

（ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 58$ 、 $M_w = 7800$ 、酸価13）

上記ポリエステル樹脂12の作製で得られたポリエステル樹脂12：10.0質量部

上記ポリエステル樹脂13の作製で得られたポリエステル樹脂13：15.0質量部

サリチル酸アルミニウム化合物：0.5質量部

（ボントロンE-88：オリエント化学社製）

ジビニルベンゼン：0.2質量部

上記単量体組成物を60に加温し、ワックス（HNP-10：日本精蠟社製）：10.5質量部を添加して混合溶解した。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）15.0質量部をさらに添加して溶解した。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、60、窒素雰囲気下にて、12000rpmで10分間攪拌して造粒を行った。さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で150回転/分の回転速度で攪拌しつつ、85（重合温度）にて10時間重合を行った。重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を冷却し、希塩酸を加え分散液をpH1.5にした後ろ過、洗浄、乾燥してトナー粒子14を得た。

【0113】

（外添工程）

得られたトナー粒子14に、実施例1と同様の方法で外添をして、トナー14を得た。トナーの物性を表4、5に示す。

【0114】

<比較例1>

（トナー粒子の作製）

芯粒子分散液の製造例2で得られた芯粒子分散液2に希塩酸を加え分散液をpH1.3にした後ろ過、洗浄、乾燥した。

【0115】

（外添工程）

得られたトナー粒子に、実施例1と同様の方法で外添をして、トナー15を得た。トナーの物性を表4、5に示す。

【0116】

<比較例2>

（芯粒子の作製）

芯粒子分散液の製造例2で得られた芯粒子分散液2に希塩酸を加え分散液をpH1.5にした後ろ過、洗浄、乾燥した。

【0117】

（トナー粒子の作製）

該芯粒子2の乾燥物：100.0質量部と前記樹脂微粒子11の乾燥物：5.0質量部とをヘンシェルミキサーを用い、2000回転で3分間混合した後、ハイブリダイザー1型（奈良機械製作所製）に投入し、6000回転で5分間処理して、表面処理トナー粒子を得た。

【0118】

（外添工程）

得られたトナー粒子に、実施例1と同様の方法で外添をして、トナー16を得た。トナーの物性を表4、5に示す。

【0119】

<比較例3>

（顔料分散ペーストの作製）

10

20

30

40

50

上記材料を容器中で十分ブレミクスした後、これを 20 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 時間均一に分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

イオン交換水 700.0 質量部に 0.1 mol/l - リン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 水溶液 390.0 質量部を投入し、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて攪拌しながら、60 に加温した後、1.0 mol/l - 塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液 60.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、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。

ジビニルベンゼン：0.2質量部

上記単量体組成物を 60 に加温し、ワックス（HN P - 10：日本精蠟社製）：10・5 質量部を添加して混合溶解した。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）15・0 質量部をさらに添加して溶解した。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、60、窒素雰囲気下にて、12000rpm で 10 分間攪拌して造粒を行った。さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で 150 回転 / 分の回転速度で攪拌しつつ、90（重合温度）にて 10 時間重合を行った。重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を冷却し、希塩酸を加え分散液を pH 1・5 にした後ろ過、洗浄、乾燥してトナー粒子 17 を得た。

< 比較例 7 >

トナーの物性を表 4、5 に示す。

【表 4】

実施例	トナー	ガラス転移点	粒子径			GPC		THF不溶分 (質量%)
		TgT(℃)	D4 (μ m)	D1 (μ m)	D4/D1	Mp	Mw	
実施例1	トナー1	38.9	6.12	5.19	1.18	9500	59800	6.5
実施例2	トナー2	46.0	6.05	5.22	1.16	11200	88100	8.2
実施例3	トナー3	33.1	5.79	5.31	1.09	8600	42500	6.9
実施例4	トナー4	49.3	6.33	5.15	1.23	14400	141900	35.6
実施例5	トナー5	45.4	5.86	5.10	1.15	7500	52400	9.3
実施例6	トナー6	46.4	6.28	5.56	1.13	12200	131700	40.4
実施例7	トナー7	51.6	5.91	5.47	1.08	15400	146900	33.5
実施例8	トナー8	32.1	5.31	4.25	1.25	3300	8800	10.2
実施例9	トナー9	51.8	6.42	5.18	1.24	3800	64600	5.5
実施例10	トナー10	33.9	6.25	5.25	1.19	16200	128100	25.1
実施例11	トナー11	33.4	6.13	4.98	1.23	13400	117200	3.4
実施例12	トナー12	46.8	6.25	5.39	1.16	20500	154200	7.8
実施例13	トナー13	39.5	6.17	5.41	1.14	3500	15800	10.7
実施例14	トナー14	48.4	6.28	5.33	1.18	14300	102000	9.1
比較例1	トナー15	45.4	5.76	4.50	1.28	10200	85100	8.4
比較例2	トナー16	46.2	6.32	5.18	1.22	12600	89500	7.6
比較例3	トナー17	49.0	6.15	5.21	1.18	15300	135000	14.5
比較例4	トナー18	21.1	6.22	5.36	1.16	16100	96300	15.1
比較例5	トナー19	60.9	6.08	4.61	1.32	13800	156400	22.2
比較例6	トナー20	33.6	5.86	4.69	1.25	9400	72400	17.3
比較例7	トナー21	53.5	6.21	5.31	1.17	22800	167500	20.9
比較例8	トナー22	38.4	6.72	5.79	1.16	3100	8200	0.5
比較例9	トナー23	47.3	6.14	4.95	1.24	24300	198000	16.4

【 0 1 2 5 】

【表 5】

実施例	トナー	トナー物性					
		Ta (°C)	Tb (°C)	Tc (°C)	G'b	G'b-G'd	G'b-G'e
実施例1	トナー1	45.1	75.4	105.2	5.43	3.02	2.05
実施例2	トナー2	50.3	81.1	110.3	5.56	3.53	1.89
実施例3	トナー3	37.4	68.2	96.8	6.72	4.49	3.47
実施例4	トナー4	58.5	87.5	132.4	4.02	0.91	0.15
実施例5	トナー5	51.1	66.4	100.1	4.78	2.08	1.52
実施例6	トナー6	49.2	89.1	130.8	4.45	1.97	0.32
実施例7	トナー7	57.6	80.3	131.5	3.98	1.22	0.13
実施例8	トナー8	38.2	76.7	97.5	8.10	6.05	4.41
実施例9	トナー9	59.1	88.6	122.0	5.20	2.55	2.30
実施例10	トナー10	36.5	67.3	115.7	4.65	2.83	1.07
実施例11	トナー11	38.5	81.9	108.2	3.79	1.79	0.76
実施例12	トナー12	50.8	65.8	118.9	3.58	1.34	0.55
実施例13	トナー13	46.7	74.0	98.6	6.14	3.56	4.51
実施例14	トナー14	53.5	86.6	129.2	3.48	0.56	0.11
比較例1	トナー15	51.6	112.2	—	—	—	—
比較例2	トナー16	52.1	124.3	—	—	—	—
比較例3	トナー17	53.2	126.7	—	—	—	—
比較例4	トナー18	25.3	82.5	114.2	4.23	1.52	0.92
比較例5	トナー19	65.6	88.4	128.5	3.12	0.63	0.15
比較例6	トナー20	40.1	60.5	103.6	3.33	0.71	1.42
比較例7	トナー21	55.4	95.2	133.4	3.81	1.60	0.06
比較例8	トナー22	44.8	70.6	90.1	6.30	2.14	4.75
比較例9	トナー23	52.5	85.3	142.3	4.33	0.84	0.11

【 0 1 2 6 】

上記実施例及び比較例で作成したトナーについて、以下に述べる要領にしたがって評価を行った。結果を表 6 に示す。

【 0 1 2 7 】

< 耐熱保存性試験方法 >

トナー 5 g を容積 1 0 0 m l のポリカップに量り採り、これを内部温度 5 0 . 0 の恒温槽に入れて 1 4 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。評価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 : 凝集体がやや多いが、衝撃を与えるとほぐれる
- D : 凝集体が多く、容易にはほぐれない
- E : ほとんどほぐれない

【 0 1 2 8 】

< 低温定着性、耐しみ込み性能、及び耐オフセット性能の評価方法 >

市販のカラーレーザープリンター (L B P - 5 5 0 0 、キヤノン製) を使用し、シアンカートリッジのトナーを取り出して、これにトナーを充填した。該カートリッジをシアンステーションに装着し、受像紙 (キヤノン製オフィスプランナー、6 4 g / m ²) 上に、縦 2 . 0 c m 横 1 5 . 0 c m の未定着のトナー画像 (0 . 8 m g / c m ²) を、通紙方向に対し上端部から 2 . 0 c m の部分と下端部から 2 . 0 c m の部分に形成した。次いで、市販のカラーレーザープリンター (L B P - 5 5 0 0 、キヤノン製) から取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードが調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。常温常湿下、プロセススピードを 2 6 0 m m / 秒に設定し、1

10

20

30

40

50

20 ~ 240 の範囲で設定温度を5 おきに変化させながら、各温度で上記トナー画像の定着を行った。下記評価基準に従って、耐低温オフセット性、耐擦り性、耐しみ込み性能、耐高温オフセット性能を評価した。

【0129】

< 耐低温オフセット性 >

- A : 120 以上の定着で低温オフセットが発生しない
 B : 130 以上の定着で低温オフセットが発生しない
 C : 140 以上の定着で低温オフセットが発生しない
 D : 150 以上の定着で低温オフセットが発生しない
 E : 160 以上の定着で低温オフセットが発生しない

10

【0130】

< 耐擦り性 >

上記方法で得られた画像について、シルボン紙で5往復0.98N(100g荷重)でこすり、画像のはがれを反射濃度の濃度低下率(%)で評価した。

- A : 125 以上の定着で濃度低下率(%)が10%以下になる
 B : 135 以上の定着で濃度低下率(%)が10%以下になる
 C : 145 以上の定着で濃度低下率(%)が10%以下になる
 D : 155 以上の定着で濃度低下率(%)が10%以下になる
 E : 165 以上の定着で濃度低下率(%)が10%以下になる

20

【0131】

< 耐しみ込み性能の評価基準 >

ハンディ光沢度計グロスメーターPG-3D(日本電色工業製)を用いて、光の入射角75°の条件で光沢度を測定した。光沢度が最高値となった画像の光沢値(t_1)と、該画像を作成したときの定着器の温度+10で作成した画像の光沢値(t_2)との変化率[変化率(%) = $(t_1 - t_2) \times 100 / t_1$]について、以下の基準で評価した。

- A : 光沢度の変化率が5%未満である
 B : 光沢度の変化率が5%以上10%未満である
 C : 光沢度の変化率が10%以上15%未満である
 D : 光沢度の変化率が15%以上20%未満である
 E : 光沢度の変化率が20%以上である

30

【0132】

< 耐高温オフセット性能の評価基準 >

- A : 低温オフセットが発生しない最低温度+70 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
 B : 低温オフセットが発生しない最低温度+60 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
 C : 低温オフセットが発生しない最低温度+50 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
 D : 低温オフセットが発生しない最低温度+40 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
 E : 低温オフセットが発生しない最低温度+30 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない

40

【0133】

< 耐久性能の試験方法 >

市販のカラーレーザープリンター(LBP-5900SE、キヤノン製)を使用し、シアカートリッジのトナーを取り出して、これにトナーを120g充填した。該カートリッジを温度30、湿度90%RHの環境下で30日間静置した。このカートリッジをプリンターのシアステーションに装着し、常温常湿下(23、60%RH)、受像紙(キヤノン製オフィスプランナー、64g/m²)を用いて、印字率2%チャートの5000枚の連続印字を行った。下記評価基準に従って、耐久性を評価した。

50

- A：画像不良が発生せず、画質が特に優れている
- B：画像不良が発生せず、画質が優れている
- C：画像不良が発生せず、画質が良好である
- D：画像不良が発生、或いは、画質がCよりも劣る
- E：画像不良が発生し、画質がDよりも劣る

【 0 1 3 4 】

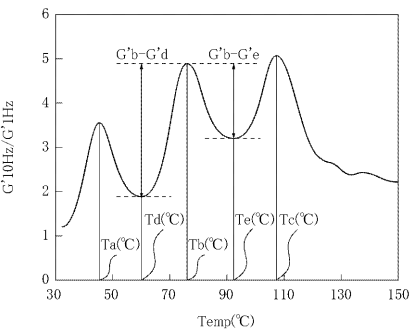
【表 6】

	耐熱保存性能	耐低温オフセット性	耐擦り性	耐しみ込み性能	耐高温オフセット性能	耐久安定性能
実施例1	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	B	B
実施例4	B	C	C	A	A	A
実施例5	B	A	A	A	A	B
実施例6	A	B	C	A	A	A
実施例7	A	C	C	A	A	A
実施例8	B	A	B	C	B	B
実施例9	A	B	B	B	B	B
実施例10	B	A	A	A	A	B
実施例11	A	A	A	B	A	A
実施例12	A	B	B	A	A	A
実施例13	A	A	A	C	B	B
実施例14	B	C	C	C	B	C
比較例1	E	A	A	C	C	D
比較例2	D	B	C	B	B	D
比較例3	D	B	D	B	B	C
比較例4	D	A	A	B	B	D
比較例5	A	D	E	A	A	A
比較例6	D	A	A	C	B	D
比較例7	C	D	D	B	B	D
比較例8	C	A	A	D	D	E
比較例9	A	D	E	A	A	A

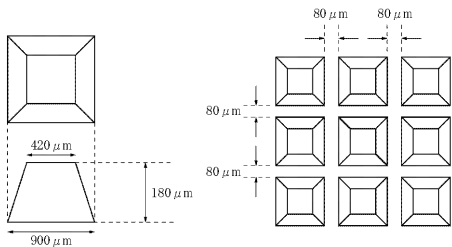
10

20

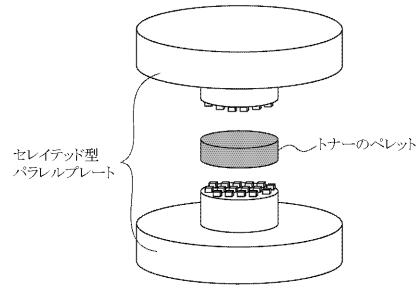
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(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 国際公開第2007/049802(WO, A1)

特開2009-003025(JP, A)

特開2004-271638(JP, A)

特開2007-065435(JP, A)

特開2007-047522(JP, A)

特開2000-187353(JP, A)

特開2008-209455(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08