

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4873734号
(P4873734)

(45) 発行日 平成24年2月8日 (2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年12月2日 (2011.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 8 1
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 3 1
G O 3 G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 1 1
	G O 3 G 9/08 3 4 4

請求項の数 9 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2007-151153 (P2007-151153)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成19年6月7日 (2007.6.7)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2008-304657 (P2008-304657A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成22年5月28日 (2010.5.28)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	田村 繁人
			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	板橋 仁
			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】 トナーおよびその製造方法

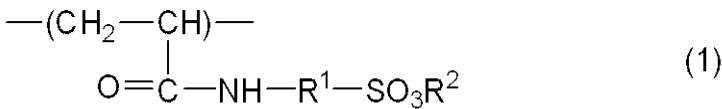
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、結着樹脂（a）、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子（A）の表面に、樹脂（b 1）および樹脂（b 2）を含有する表面層（B）を有するカプセル型のトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂（a）は、ポリエステルを主成分とする樹脂であり、該樹脂（b 1）は少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、該樹脂（b 2）は一般式（1）で表されるビニル系ユニットを含有することを特徴とするトナー。

【化 1】



R¹: 芳香族もしくは脂肪族炭化水素基, R²: プロトンもしくは脂肪族炭化水素基

【請求項 2】

該樹脂（b 2）は少なくともスチレン、（メタ）アクリル酸エステルおよび前記ビニル系ユニットを含有する三元系共重合体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】

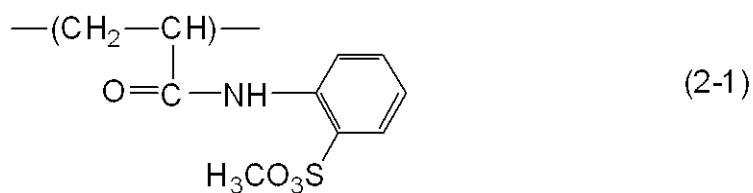
該樹脂（b 1）はポリエステル含有ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は

2に記載のトナー。

【請求項 4】

該一般式(1)で表されるビニル系ユニットが式(2-1)であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【化 2】

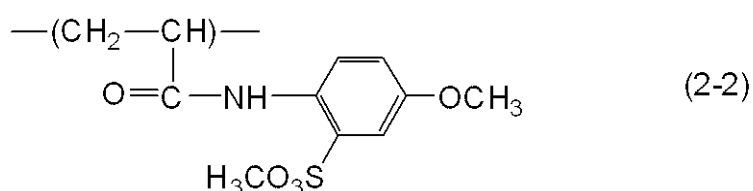


10

【請求項 5】

該一般式(1)で表されるビニル系ユニットが式(2-2)であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

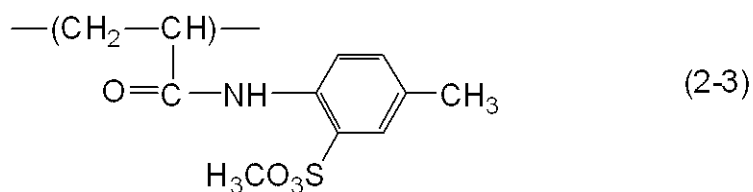
【化 3】



【請求項 6】

該一般式(1)で表されるビニル系ユニットが式(2-3)であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

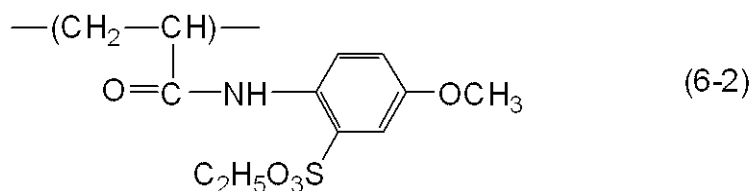
【化 4】



【請求項 7】

該一般式(1)で表されるビニル系ユニットが式(6-2)であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【化 5】



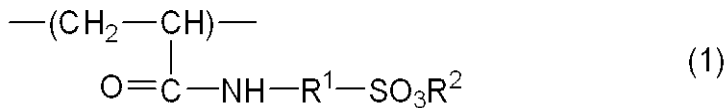
【請求項 8】

少なくとも、結着樹脂(a)、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子(A)の表面に、樹脂(b1)および樹脂(b2)を含有する表面層(B)を有するカプセル型のトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

該結着樹脂(a)は、ポリエステルを主成分とする樹脂であり、該樹脂(b1)は少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、該樹脂(b2)は一般式(1)で表されるビニル系ユニットを含有し、

40

【化 6】



R^1 : 芳香族もしくは脂肪族炭化水素基, R^2 : プロトンもしくは脂肪族炭化水素基

該樹脂 (b 1) および該樹脂 (b 2) を含有する樹脂微粒子を分散させた水系媒体中に、該結着樹脂 (a)、着色剤およびワックスを有機媒体中で溶解または分散させて得られた溶解物または分散物を分散させ、得られた分散液から溶媒を除去し乾燥することによってトナー粒子を得ることを特徴とするトナーの製造方法。

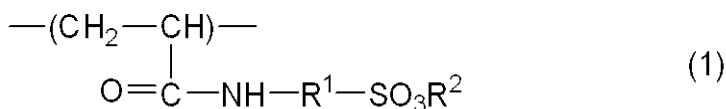
10

【請求項 9】

少なくとも、結着樹脂 (a)、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子 (A) の表面に、樹脂 (b 1) および樹脂 (b 2) を含有する表面層 (B) を有するカプセル型のトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

該結着樹脂 (a) は、ポリエステルを主成分とする樹脂であり、該樹脂 (b 1) は少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、該樹脂 (b 2) は一般式 (1) で表されるビニル系ユニットを含有し、

【化 7】



20

R^1 : 芳香族もしくは脂肪族炭化水素基, R^2 : プロトンもしくは脂肪族炭化水素基

該樹脂 (b 1) を含有する樹脂微粒子および該樹脂 (b 2) を含有する樹脂微粒子の双方を分散させた水系媒体中に、該結着樹脂 (a)、着色剤およびワックスを有機媒体中で溶解または分散させて得られた溶解物または分散物を分散させ、得られた分散液から溶媒を除去し乾燥することによってトナー粒子を得ることを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【0002】

詳しくは、本発明は、静電潜像担持体上にトナー画像を形成後、転写材上に転写させてトナー画像を形成し、熱圧力下で定着して定着画像を得る印刷機、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0003】

40

今日、電子写真装置に対する要望は、(1)印刷の高速化、(2)高解像度、高精細な画像を求めるいわゆる高画質化、(3)高い色再現性、(4)長期間にわたって安定した画像を求める安定性、(5)低消費電力といった省エネ性等、ますます高まってきている。

【0004】

前記要望(1)高速化の観点から、電子写真装置においてファーストプリント時間の短縮、1分あたりの出力枚数アップといった要求のみならず、電源オフの状態からより短時間で起動すること、電源投入直後の色安定性向上といった要求が挙げられる。そこで、帯電の立ち上がりに優れた現像剤、トナーが望まれている。

【0005】

50

そこで特許文献1には、帯電立ち上がり性の向上をねらってトナー母粒子の表面に帯電制御剤と無機微粒子を固定化するための固着工程を行うトナーが開示されている。しかし、長時間印刷を行うと部材汚染が発生し、トナーの耐久性に問題があり、前記要望(4)安定性に応えることが困難だった。

【0006】

また前記要望(2)高画質化および(3)色再現性向上の観点から、現像性に優れたトナー、すなわち粒度分布がシャープであること、帯電量の絶対値が制御しやすい、帯電量分布がシャープであるといった摩擦帯電性に優れたトナーが望まれている。帯電の環境安定性、立ち上がり性等の摩擦帯電性に優れたトナーであるためには、外添処理をしなくてもトナー粒子の摩擦帯電性が優れているのが好ましい。そこで特許文献2には、帯電制御剤としてアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸を含有するトナー粒子が開示されているが、トナー粒子中に均一に存在させることを狙って結着樹脂との相溶性向上を図ったものであり、摩擦帯電量が低いという問題があった。

10

【0007】

また前記要望(5)低消費電力化の観点から、低温で定着可能なトナーが望まれている。そこで特許文献3には、結着樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂からなる被覆層が形成されたコア・シェル型構造を有するカプセルトナーが開示されている。この発明では低温定着性は良好であるが、コア層に帯電制御剤を含有させており、摩擦帯電性能が不十分となる場合があった。また特許文献4には、帯電制御剤としてスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマーを含有するトナーが開示されているが、帯電制御剤が結着樹脂と共重合され、用いられる結着樹脂にビニル系という制約があり、低温定着性向上には問題があった。

20

【0008】

定着開始温度を低く、低温でのグロスを高くしようとした場合(低温定着性の改善)、樹脂の軟化点/ガラス転移温度を下げる、具体的には分子量、架橋点数を制御するなどの手段が用いられている。樹脂の軟化点/ガラス転移温度を下げれば下げるほど、耐熱保存性が低下する問題があった。

【0009】

そのため粉砕法のトナー粒子では耐熱保存性を優先させた樹脂選択を行わなければならず、低温定着性が犠牲になっているという問題があった。

30

【0010】

また粉砕トナーは粒子形状が不定形であるため、高速高生産性の装置で用いた場合には、現像器内での攪拌や接触ストレス等によりさらにトナーが粉砕されやすい。このため、サブ μm オーダーの微粉が発生したり、ワックスの露出、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるなどして画像品質が低下する場合があった。

【0011】

一方、高解像・高精細化の目的からトナー粒子の小粒径化が進められるとともに、転写効率や流動性の向上の目的から球形のトナー粒子が好適に用いられるようになってきている。そして小粒径で球形なトナー粒子を効率的に調製する方法としては、湿式法が好ましく用いられるようになってきている。

40

【0012】

従来の湿式法は、懸濁重合法や乳化重合法といったいわゆる重合法によるトナー粒子の調製方法であった。一方従来より、より低温での定着を可能とするためには結着樹脂をよりシャープメルトにする方法が効果的な方法の一つとして知られているが、上述したこれらの重合法によると、トナー粒子の結着樹脂はビニル系樹脂に限られるといった問題があった。

【0013】

そこで、特許文献5および特許文献6には、シャープメルトなポリエステル樹脂を用いることのできる湿式法として、樹脂成分を水と非混和性である有機溶媒に溶解し、この溶液を水相中に分散して油滴を形成することにより、球形トナー粒子を製造するいわゆる溶

50

解懸濁法が提案されている。この方法によれば、低温定着性に優れるポリエステル樹脂を結着樹脂とした、小粒径で球形のトナー粒子を簡便に得ることができる。しかし、この方法では表面層がトナー母粒子からはがれやすく、それが微粉となって前述したような粉砕トナーの場合と同様の問題が発生する場合があった。

【 0 0 1 4 】

前記課題すべてを克服しうる、満足な性能を有するトナーは現状提供されていないことを本発明者らは鑑みた上で、検討の結果、低温定着可能で、摩擦帯電の安定性に優れたトナーを発明するに至った。

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 0 9 1 6 4 8 号公報

10

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 3 5 1 1 4 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 0 0 4 5 0 6 号公報

【特許文献 4】特登録 3 6 3 7 6 1 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 4 - 1 9 8 6 9 2 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 1 6 9 3 3 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明の課題は、結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子の表面に表面層を有するカプセル型のトナーにおいて、

20

耐熱保存性、耐オフセット性を有しながら、低温定着性に優れ、

帯電立ち上がり性、経時安定性、環境安定性等の摩擦帯電性に優れ、

さらに細線再現性とベタ画像濃度均一性とを両立し高画質の画像出力が可能な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】

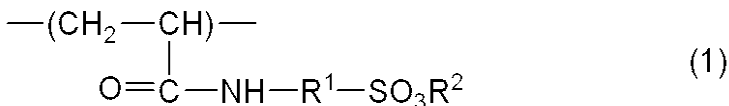
【 0 0 1 7 】

本発明のトナー粒子は、少なくとも、結着樹脂 (a)、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子 (A) の表面に、樹脂 (b 1) および樹脂 (b 2) を含有する表面層 (B) を有するカプセル型のトナー粒子であって、該結着樹脂 (a) は、ポリエステルを主成分とする樹脂であり、該樹脂 (b 1) は少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、該樹脂 (b 2) は一般式 (1) で表されるビニル系ユニットを含有することを満足してなるトナー粒子によって良好な結果が得られる。

30

【 0 0 1 8 】

【化 1】



R^1 : 芳香族もしくは脂肪族炭化水素基, R^2 : プロトンもしくは脂肪族炭化水素基

40

【 0 0 1 9 】

さらに前記樹脂 (b 1) はウレタン変性ポリエステル樹脂であることを満足してなるトナー粒子によってさらに優れた結果が得られる。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明のトナーの特徴は、結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するトナー母粒子の表面に、帯電制御樹脂を含有する表面層を有するカプセル型の構造を有していることである。帯電制御樹脂が表面層に偏在することによって、少量で優れた摩擦帯電性を発揮する。さらに表面層が結着樹脂と密着しやすく、優れた耐久性を発揮する。

【 0 0 2 1 】

50

さらに結着樹脂は低温で溶融しやすい特性を有し、一方表面層を形成する樹脂は通常の保存環境下で溶融しにくい特性を有しており、優れた低温定着性と耐熱保存性を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明のトナーは比較的硬いシェル層と、シェル層に対し軟らかいコア層を有するカプセル型の構造であることを必須とする。

【0023】

本発明において、該樹脂（b1）は主に耐熱保存性、耐久性等を、該樹脂（b2）は主に摩擦帯電性等をそれぞれ担うのが好ましい。

【0024】

本発明のトナーはカプセル型の構造を形成することによって、

（1）帯電制御剤をトナー面近傍に偏在させることができ、優れた摩擦帯電性を発揮する。

（2）着色剤がトナー表面に露出しにくく、たとえばカーボンブラック等の導電性着色剤を用いた場合にも、良好な摩擦帯電性を発揮する。

（3）シャープメルトで低軟化点／低ガラス転移温度の樹脂が使用可能であり、耐熱保存性と低温定着性の両方に優れる。その結果、従来のトナーに比べ低温での定着が可能になり、定着時の電力を低減することができる。またシャープメルト性に優れた樹脂を結着樹脂として利用可能なことから混色性に優れ、鮮やかな色彩のフルカラー画像を提供でき、総合的に優れた定着性を発揮する。

（4）低融点のワックスを多量に内包させることが可能で、ワックスの露出を防ぐことができるため、離型性、流動性、現像性に優れた効果を発揮する。

【0025】

本発明において結着樹脂はポリエステル樹脂を用いることを必須とする。ポリエステル樹脂は軟化点、ガラス転移温度、分子量分布などといった定着性に関する物性を制御しやすく、シャープメルト性に優れる。また、摩擦帯電性と低温定着性にも、発色性にも優れたトナーを提供できる。

【0026】

本発明においてトナー表面層（B）は樹脂（b1）および樹脂（b2）を含有することを必須とする。樹脂（b1）は、少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であることを必須とする。樹脂（b1）が少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であることによって、さらに良好な摩擦帯電性を発揮できる。理由は定かではないが、前記一般式（1）で表されるビニル系ユニットを表面層に均一に分散させることが可能となるためだと考えられる。

【0027】

さらに前記樹脂（b1）は、エステル結合部位を有するジオール成分とジイソシアネート成分との反応物があるのがより好ましく、連続印刷、長期間使用しても表面層（B）がトナー母粒子（A）からはがれにくくなるたとえばPOD装置等の安定性が重要視される環境において、優れた安定性すなわち耐久性と摩擦帯電性を同時に発揮できる。これは結着樹脂としてのポリエステル樹脂と、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物およびエステル結合部位とがカプセル型の構造をつくる上で適度な親和性を示し、互いの接着性が良好なためだと考えられる。

【0028】

また、該樹脂（b1）は、少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であることによって、均一な厚みの膜状のシェル層を形成しやすくなる。均一な厚みのシェル層を形成することによって、表面層における前記一般式（1）で表されるビニル系ユニットの分布が均一になり、良好な摩擦帯電性を発揮するものと考えられる。

【0029】

本発明において一般式（1）で表されるビニル系ユニットはトナー表面近傍に偏在する

10

20

30

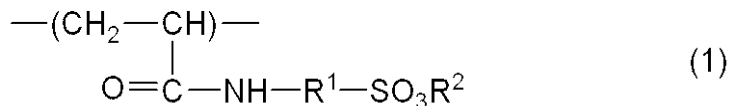
40

50

ことが好ましい。そうすることでより良好な摩擦帯電性を発揮する。以下に本発明において好適に用いることのできる一般式(1)で表されるビニル系ユニットについて述べる。

【0030】

【化2】



R¹: 芳香族もしくは脂肪族炭化水素基,

R²: 脂肪族炭化水素基もしくは水素原子

10

【0031】

一般式(1)で表されるビニル系ユニットは、ポリエチレン側鎖にアミド結合およびスルホン酸エステルを有し、優れた摩擦帯電性を発揮する。さらに、一般式(1)で表されるビニル系ユニットは樹脂(b1)と混合されやすいのが好ましい。また一般式(1)で表されるビニル系ユニットは、トナー表面層に均一に分散可能であることが好ましい。

【0032】

本発明においてはたとえば下記に示すようなビニル系ユニットを用いることができる。下記に挙げるビニル系ユニットは一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

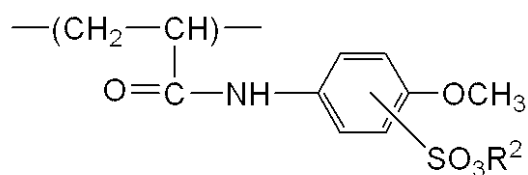
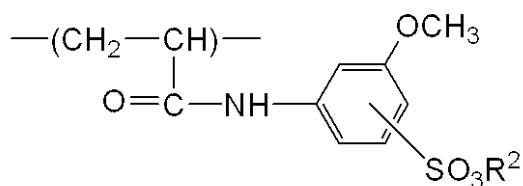
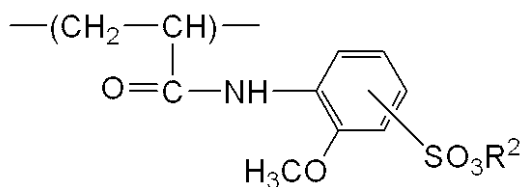
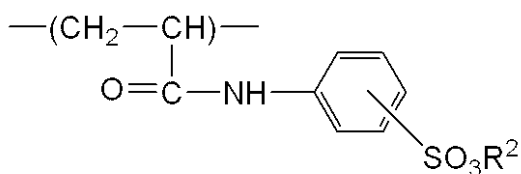
20

【0033】

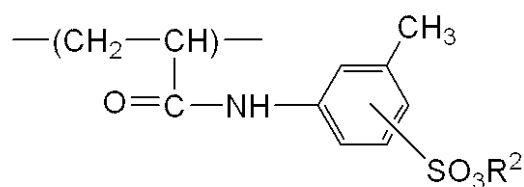
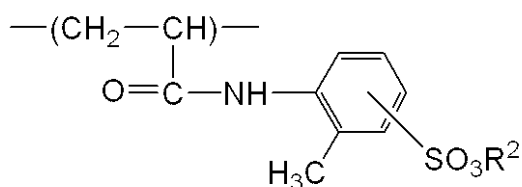
本発明で用いることのできる該一般式(1)で表されるビニル系ユニットは、一般式(1)においてR¹は炭素数1以上8未満の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が好ましく、R²はメチル基、エチル基がそれぞれ帯電付与性、相溶のしやすさの点で好ましい。R²はプロトンであってもよい。R¹の炭素数が8以上の場合、帯電付与性が低下するため、好ましくない。

【0034】

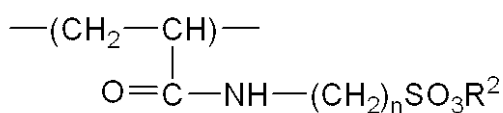
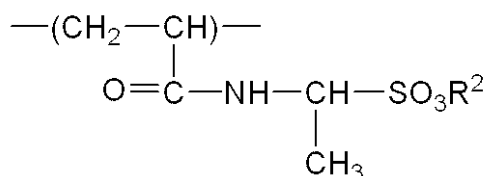
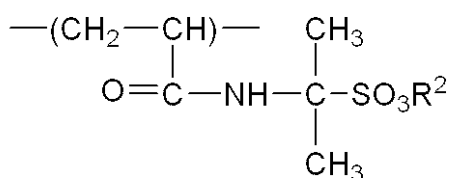
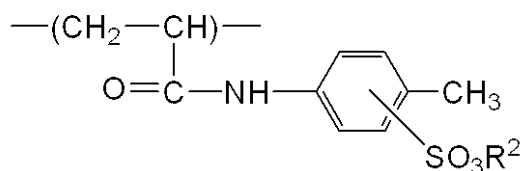
【化 3】



10



20



30

R^2 はH, CH_3 , C_2H_5 のいずれかから選ばれる。 n は1乃至4の整数。

【0035】

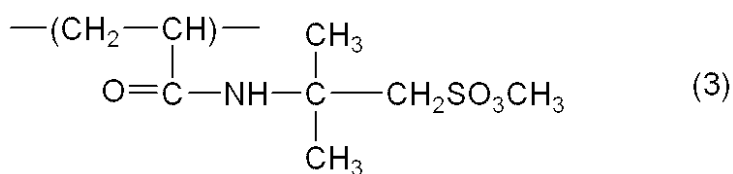
さらに好ましくは、 R^1 が上に挙げたようにo-, m-, p-フェニレン基、メチレン基、イソプロピレン基等の低級炭化水素基が好ましい。

【0036】

さらに好ましくは、下記に示す化合物を用いるのが好ましい。

【0037】

【化 4】



【0038】

本発明において使用可能な一般式(1)で表されるビニル系ユニットにおいて、スルホン酸エステル合成方法については特に限定しない。公知の合成方法を用いることができる。

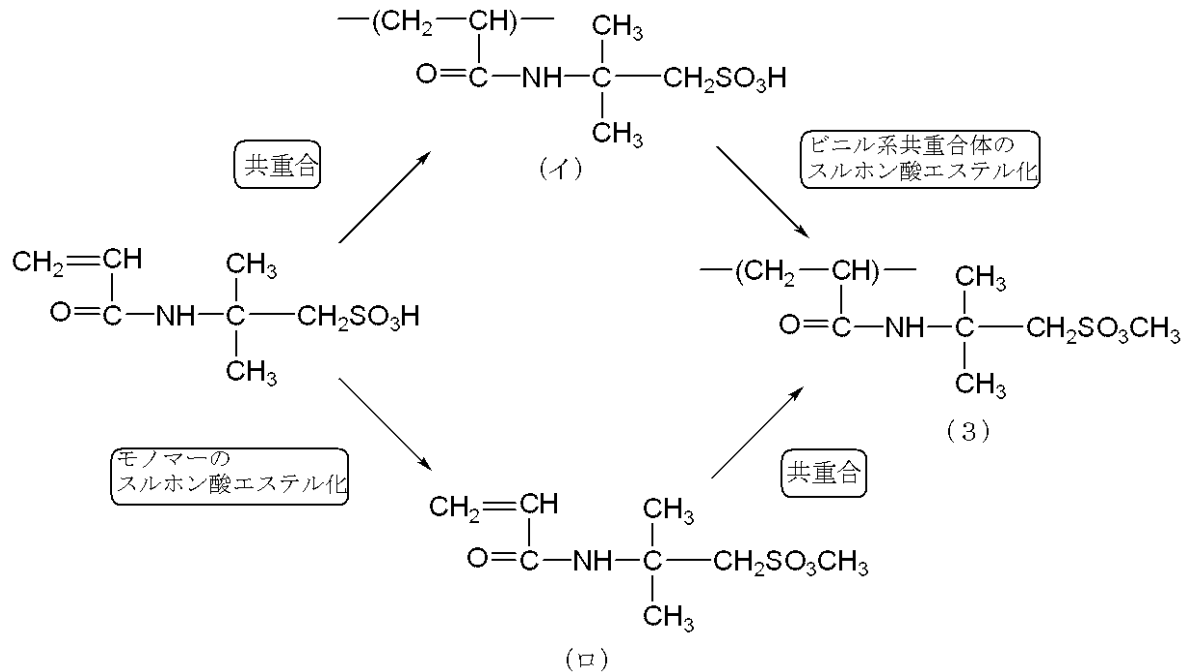
50

【 0 0 3 9 】

すなわち、たとえば式(3)で表されるビニル系ユニットを調製する場合、下記に示すように、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をスチレンおよび(メタ)アクリル酸エステルと共重合させ(イ)を得た後、側鎖スルホン酸基をエステル化反応させるスキームでも良い。一方、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の側鎖スルホン酸基を先にメチルエステル化し、(ロ)を得た後、(ロ)とビニル系モノマーとを共重合させる方法でも構わない。

【 0 0 4 0 】

【 化 5 】



【 0 0 4 1 】

(ロ)を得る方法としては、公知の方法が使用できる。

【 0 0 4 2 】

一方、共重合体(イ)の側鎖をメチルエステル化する方法としては、たとえば下記の方法を用いることができる。共重合体(イ) 10質量部を反応容器に入れ、クロロホルム 350質量部、メタノール 87.5質量部を加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2モル/リットルのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(たとえば Aldrich 社製) 20 mLを加えて、4時間攪拌した。その後、蒸留を行って溶剤を留去した。

【 0 0 4 3 】

さらに、トルエン 350質量部、2-ブタノン 100質量部を加えて、ポリマーを再溶解させ、蒸留により溶媒を留去した。この再溶解/蒸留の操作を3回繰り返し、減圧下、50℃で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、(3)を得た。

【 0 0 4 4 】

この(イ)を経るスキームは共重合体を溶解させるのに多量の溶媒を用いる場合がある。溶媒使用量を減らすため、(ロ)を経るスキームが好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記課題の総合的解決のために、本発明において表面層(B)と結着樹脂(a)との親和性がとりわけ重要である。すなわちコア層を必要量の表面層で遮蔽し、膜状のカプセル型構造を形成することを必須とする。

【 0 0 4 6 】

さらに本発明において樹脂(b2)と結着樹脂(a)との親和性の度合いが重要である。樹脂(b2)は結着樹脂と相溶しないのが好ましく、表面層にのみ存在しているのが好ましい。しかし一方で樹脂(b2)はトナーから脱離せず表面層に維持されているのが好

ましい。該一般式(1)で表されるビニル系ユニットを有する樹脂(b2)が、表面層に偏在していることによって優れた摩擦帯電性を発揮する。

【0047】

本発明の一般式(1)で表されるビニル系ユニットは、極性基であるアミド結合およびスルホン酸エステルを側鎖に有することで、結着樹脂であるポリエステル樹脂と適度な親和性を有すると考えられる。

【0048】

本発明において樹脂(b1)と樹脂(b2)とは相溶性を有するのが好ましい。相溶性が低い場合、一般式(1)で表されるビニル系ユニットの表面層(B)における分散が不均一となる場合があり、摩擦帯電性が低下する場合がある。また該相溶性が低い場合、たとえば高速高生産の電子写真装置において、表面層が脱離しやすくなるため好ましくない。

10

【0049】

本発明において、樹脂(b1)は少なくともジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、一般式(1)で表されるビニル系ユニットのアミド結合部位と、樹脂(b1)のウレタン結合部位との相互作用が比較的強いことで、相溶性を有すると考えられる。また、一般式(1)で表されるビニル系ユニットのスルホン酸エステル部位と、樹脂(b1)のたとえばスルホン酸部位との相互作用によっても、良好な相溶性を有すると考えられる。

【0050】

20

前記樹脂(b2)は少なくともスチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび一般式(1)で表されるビニル系ユニットを含有する3元系共重合体であるのが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルは、2-プロペン酸アルキルあるいは2-メチル-2-プロペン酸アルキルを意味する。さらに好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルがブチルアクリレート、ヘキシルアクリレートであるのが好ましい。

【0051】

さらに樹脂(b2)は、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合比を変えることにより、ガラス転移温度を比較的自由に制御することができるため、ビニルモノマーとしてスチレンと(メタ)アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。さらに3元系共重合体は任意の比率で共重合可能なビニルモノマーを用いることが好ましい。

30

【0052】

本発明において樹脂(b2)の樹脂分散液は、水溶性官能基を含むモノマーを用いてビニル系重合体を調製後、水中で攪拌下水分散液を調製するといった公知の方法を用いることができる。たとえば、次の方法を好的に用いることができる。アセトン、2-ブタノン等の溶剤中で、スルホン酸基、カルボキシル基とそれらの塩を有するビニルモノマー、スチレン、アクリル酸エステルを投入し、ビニル系共重合体を調製し、水攪拌下で共重合体溶液を徐々に滴下、攪拌することで水分散液を得ることができる。

【0053】

本発明において優れた摩擦帯電性および低温定着性を発揮するためには、表面層の量が重要である。

40

【0054】

優れた摩擦帯電性を発揮させるためには、式(1)で表されるビニル系ユニットはトナー表面に露出もしくは偏在しているのが好ましい。したがってビニル系ユニットを含有する表面層はできるだけ薄層、すなわち少量であるのが好ましい。

【0055】

本発明において表面層が仮に樹脂微粒子から形成される場合、トナー母粒子に対する表面層の量について以下に述べる。

【0056】

好ましい表面層(B)の量は、表面層(B)の主成分である樹脂微粒子の平均粒径およびトナーの平均粒径にも依存するが、トナー母粒子(A)の量に対し2質量%以上15質

50

量%未満の範囲であることが好ましい。このような範囲にすることで、高画質化可能なトナー粒径およびトナー粒度分布が可能になる。さらに均一な厚みの表面層が形成されやすく、優れた摩擦帯電性および耐久性を発揮する。

【0057】

トナー母粒子(A)に対する表面層(B)量が2質量%より少ない場合、カプセル構造の構造形成が不十分となりやすい。その結果トナー母粒子(A)が露出し、低粘度、低軟化点の結着樹脂を用いた場合、とくに耐熱保存性が低下しやすい。カプセル構造の構造形成が不十分となる傾向は、樹脂微粒子の平均粒径が大きくなればなるほど、強くなる。したがって、樹脂微粒子の平均粒径が大きい場合は2質量%では不足しやすい。

【0058】

また樹脂微粒子の数平均粒径が20nm程度と比較的小さい場合であっても、表面層の量が2質量%より少ないとき、カプセル型の構造形成が不十分となりやすい。カプセル型の構造形成が不十分でありトナー母粒子(A)が露出し、軟らかい結着樹脂を用いた場合、耐熱保存性が低下しやすい。さらに樹脂微粒子の量が不足する場合、均一な厚みの表面層を形成しにくく、耐久性が低下する場合がある。

【0059】

一方、トナー母粒子(A)に対する表面層(B)量が15質量%より多い場合、摩擦帯電性に劣る場合がある。一般式(1)で表されるビニル系ユニット高含有率の樹脂(b2)を用いた場合はトナーがチャージアップしやすく、画像濃度が低い場合がある。これは、トナー粒子中に占める一般式(1)で表されるビニル系ユニットの含有率が高く、帯電量が多すぎるためだと考えられる。一方、一般式(1)で表されるビニル系ユニット低含有率の樹脂(b2)を用いた場合は、かぶり等の画像不良が起こりやすい。これは、トナー粒子中に占める一般式(1)で表されるビニル系ユニット含有率は同じでも、表面に偏在していないためだと考えられる。

【0060】

さらにコア遮蔽性が高くなるが、不均一な厚み、厚い表面層となりやすい。厚い表面層であれば、低温定着性に劣りやすい。たとえば本発明で用いる数平均粒径が40nm程度の樹脂微粒子を用い、体積平均径5.5μmトナーを想定した場合、耐熱保存性と低温定着性を両立させるために、表面層はトナー母粒子(A)に対し5質量%以上10質量%未満の範囲であるのがより好ましい。

【0061】

本発明において前記樹脂(b2)は、トナー母粒子(A)に対し0.1質量%以上5.0質量%未満含有するのが好ましい。樹脂(b2)がトナー母粒子(A)に対し0.1質量%未満の場合、帯電量不足、帯電立ち上がり性に劣る場合がある。一方、樹脂(b2)がトナー母粒子(A)に対し5.0質量%以上の場合、過酷条件下での耐久性に劣る場合がある。これは樹脂(b2)と結着樹脂との相互作用が弱くなるためだと考えられる。

【0062】

より好ましくは樹脂(b2)はトナー母粒子(A)に対し0.2質量%以上2.0質量%未満である。

【0063】

つぎに樹脂(b2)における該一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率について以下に述べる。

【0064】

本発明において、樹脂(b2)における該一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率は、2質量%以上20質量%未満であるのが好ましい。樹脂(b2)の組成において一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率が2質量%未満の場合、トナー粒子が帯電しにくい場合がある。また十分な摩擦帯電性を発揮させるためには、比較的多くの表面層を必要することから、低温定着性が低下する場合がある。

【0065】

一方、樹脂(b2)における一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率が20質量

10

20

30

40

50

%以上の場合、一般式(1)で表されるビニル系ユニットが分散しにくくなる場合がある。またトナー粒子の電気抵抗値が低くなり、帯電量の経時安定性、高温高湿環境下での帯電量が低下しやすい。

【0066】

樹脂(b2)における一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率が5質量%以上15質量%未満であるのがより好ましく、優れた摩擦帯電性を発揮し、比較的少ない表面層でカプセル型の構造を形成できる。

【0067】

トナー粒子中の一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率は、トナー粒子に占める表面層の比率×表面層中の樹脂(b2)比率×樹脂(b2)中の一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率で求められる。このトナー粒子中の該ユニット比率は、トナー粒子の摩擦帯電性を制御する上で、該ユニットをトナー表面層に偏在させることについて重要である。

10

【0068】

本発明においてトナー粒子中の一般式(1)で表されるビニル系ユニット比率は0.01質量%以上0.20質量%未満が好ましい。トナー粒子中の該ユニット比率が0.01質量%未満の場合、表面層に偏在させることができても、高温多湿環境下においては帯電量が不足しやすく、カブリ、ボタ落ち等が起こりやすく現像性が低下しやすい。一方、トナー粒子中の該ユニット比率が0.20質量%未満の場合、低温低湿環境下でトナーがチャージアップしやすく、すなわち帯電量が高くなりすぎるために、トナー現像量が低下し、濃度不足となる場合がある。またキャリアや現像ローラ上に長く滞留し、トナーがリフレッシュされないままとなり、画質低下を引き起こす場合がある。

20

【0069】

本発明において樹脂(b1)はポリエステル含有ウレタン樹脂であるのが好ましい。すなわち樹脂(b1)はジオール成分とジイソシアネート成分との反応物であり、該ジオール成分はポリエステル樹脂の両末端がアルコール性水酸基を有するポリエステルプレポリマーであるのが好ましい。さらに該ポリエステルプレポリマーは一級アルコール性水酸基を両末端に有し、線形構造であるのが好ましい。

【0070】

また、該ポリエステルプレポリマーの重量平均分子量(Mw)は500以上5,000未満が好ましい。ポリエステルプレポリマーMwが500未満の場合、ウレタン結合密度が増し、定着性を阻害する場合があるため好ましくない。一方、ポリエステルプレポリマーMwが5000以上の場合、耐久性、摩擦帯電性が劣る場合がある。

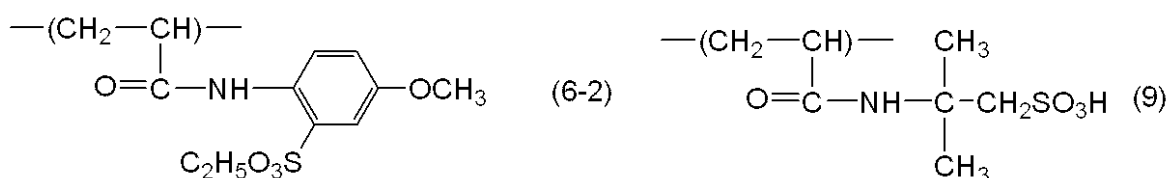
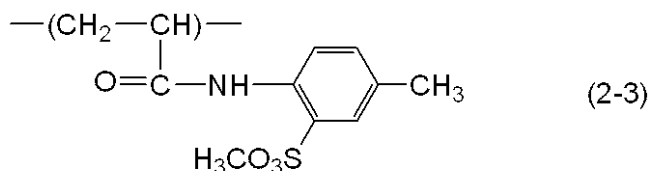
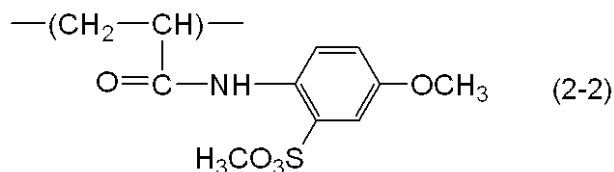
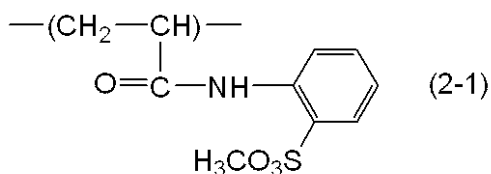
30

【0071】

本発明において一般式(1)で表されるビニル系ユニットは下記に挙げる構造であるのが好ましい。一般式(1)においてR¹は芳香族炭化水素を用いることができる。既に述べたように、モノマーをスルホン酸エステル化させてもよいし、三元系共重合体をスルホン酸エステル化してもよい。

【0072】

【化 6】



【 0 0 7 3 】

つぎに本発明において好ましい樹脂微粒子について述べる。

【 0 0 7 4 】

本発明において表面層（Ｂ）は樹脂微粒子から形成させるのが好ましい。表面層（Ｂ）を樹脂微粒子から形成させることによって、

(1) 均一な厚みの表面層を得やすく優れた摩擦帯電性を発揮する。

(2) 少量の樹脂 (b1) および樹脂 (b2) でもコア層を遮蔽可能で、カプセル型の構造を得やすい。

(3) 簡便にトナー粒子を作製可能である。

(4) 粒度分布がシャープで、容易に粒径制御可能である。

【 0 0 7 5 】

なおこの樹脂微粒子とは、一般にトナー流動性、摩擦帯電性等の付与のために用いられる微粒子等の外添剤を意味するものではない。

【 0 0 7 6 】

トナー粒子を加熱あるいは溶剤に膨潤させることで、トナー表面層を皮膜状にすることが可能な樹脂微粒子であるのが好ましい。

【 0 0 7 7 】

トナー母粒子（Ａ）を遮蔽し、カプセル型の構造をとることによって、低融点・低粘性の結着樹脂、低融点ワックス、導電性着色剤等トナー表面への露出を避けたい材料を用いることができるようになる。

【 0 0 7 8 】

その結果、結着樹脂およびワックスが露出しにくく耐熱保存性の低下を抑制でき、着色剤がトナー表面に露出しにくく帯電安定性に優れ、ワックスが露出せず現像性に優れたトナーを提供可能である。

【 0 0 7 9 】

本発明において表面層を形成する樹脂微粒子の粒径もまた、均一な厚みの表面層を形成させ、優れた摩擦帯電性を発揮するために重要である。

【 0 0 8 0 】

本発明で用いる樹脂微粒子の粒径は、数平均粒径が10 nm以上150 nm未満であるのが好ましい。樹脂微粒子の平均粒径が大きい場合、膜状の表面層を形成させるためにはより多くの樹脂微粒子を必要とする。一方、樹脂微粒子の粒径が小さい場合、比較的少量

で膜状の表面層を形成することができる。

【0081】

樹脂微粒子の数平均粒径が10nmより小さい場合、樹脂微粒子の被覆量が少ない場合と同様に、本発明のトナー粒子を水系にて製作しようとした場合には、造粒安定性等が低下することでカプセル構造を形成しにくくなり、耐熱保存性が悪化しやすい。

【0082】

一方、樹脂微粒子の数平均粒径が150nm程度と比較的大きい場合であっても、樹脂微粒子の使用量を増すことでカプセル型の構造を形成することができることを見出しているが、厚い表面層となりやすい。厚い表面層であれば、トナー粒子に占める第二の樹脂の比率が高くなり、低温定着性に劣る場合がある。さらに本発明のトナー粒子を水系媒体中にて製作しようとした場合には、水系媒体中における分散性が低下し、粒子同士の合が生じたり、異形状の粒子が生じやすくなる。

10

【0083】

上記観点からより好ましい樹脂微粒子の粒径は、数平均粒径が15nm以上120nm未満である。

【0084】

ここで、樹脂微粒子を分散剤として用いるためには、樹脂微粒子自体の水系媒体における分散性も、トナー粒子の調製において重要なパラメーターとなる。該樹脂微粒子の水系媒体中における分散性の向上について検討した結果、側鎖にカルボキシル基、スルホン酸基といった塩構造をとり得る官能基を存在させることで、樹脂微粒子の水系媒体中での分散性が飛躍的に向上し、トナー粒子の造粒性（粒径、粒度分布）が向上することを発見した。

20

【0085】

樹脂(b1)はカルボキシル基を側鎖に有する構造が好ましい。該カルボキシル基は、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を形成するモノマーの側鎖にカルボキシル基を持たせることで容易に導入することができる。該モノマーのうち、汎用性のあるモノマーとして、側鎖にカルボキシル基を有するジオール類を好適に用いることができる。

【0086】

上述した側鎖にカルボキシル基を持つジオール化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロールペンタン酸等のジヒドロキシルカルボン酸類及びその金属塩。

30

【0087】

上記した側鎖にカルボキシル基を有するモノマーと同様に、側鎖にスルホン酸基を有するモノマーも上記目的を果たす上で有効である。側鎖にスルホン酸基を持つジオール化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。スルホイソフタル酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸及びその金属塩。

【0088】

本発明においては、カルボキシル基含有ジオールおよびスルホン酸基含有ジオールを併用することがより好ましい。この理由は定かでないが、本発明者らの検討によれば水への分散性と酢酸エチルへの不溶性、さらにはトナー母粒子(A)のポリエステルへの適度な親和性を保つためには両者の併用が好ましい結果となった。

40

【0089】

なお、カルボキシル基含有ジオールとスルホン酸基ジオールではカルボキシル基含有ジオールモノマーの方が汎用性が高いため、カルボキシル基含有ジオールを主として用いることが好ましい。

【0090】

上記した側鎖にカルボキシル基を持つジオールあるいはスルホン酸基をもつジオール類はジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を形成するモノマーのうち、10モル%以上50モル%未満、より好ましくは20モル%以上30モル%未満含まれていること

50

が好ましい。

【0091】

該ジオールが10モル%より少ない場合には微粒子の分散性が悪くなり造粒性が著しく損なわれる場合がある。また50モル%より多い場合には、場合によってジオール成分とジイソシアネート成分との反応物が水系媒体中に溶解してしまい分散剤として十分な機能を果たせなる場合がある。

【0092】

またジオール成分とジイソシアネート成分との反応物の側鎖に極性基が存在することにより、酢酸エチルへの溶解性を下げる効果もある。カルボキシル基を側鎖に含有するモノマーが上記よりも少ない場合には、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物の分子

10

【0093】

本発明において前記樹脂微粒子は、樹脂(b1)および樹脂(b2)を併含してもよいし、樹脂(b1)と樹脂(b2)とをそれぞれ別々に含有するものでもよい。

【0094】

一粒の樹脂微粒子が樹脂(b1)および樹脂(b2)を併含している場合、前記一般式(1)で表されるビニル系ユニットが分散しやすくなり、摩擦帯電性が向上する。さらに樹脂(b2)の表面層からの脱離が抑制されやすく、耐久性が向上する。これは樹脂(b1)と樹脂(b2)とが相溶しているためだと考えられる。

【0095】

樹脂微粒子の調製方法は、樹脂(b1)溶液、樹脂(b2)溶液をそれぞれ調製した後、両者を混合し、カルボキシル基あるいはスルホン酸基の共役塩基を添加、水に投入、攪拌し樹脂微粒子のエマルジョンを調製する公知の方法を用いることができる。さらに樹脂(b1)溶液、樹脂(b2)溶液は同時に調製することもできる。

20

【0096】

樹脂微粒子が樹脂(b1)と樹脂(b2)とをそれぞれ別々に含有する場合、樹脂(b2)からなる樹脂微粒子に水溶性を付与するために、一般式(1)で表されるビニル系ユニットはスルホン酸を用いるのが好ましい。ここでスルホン酸エステルを用いた場合、樹脂(b2)の表面層含有率が仕込みの含有率より低下する場合がある。

【0097】

この場合の樹脂微粒子の調製方法は、樹脂(b1)溶液、樹脂(b2)溶液を別個に調製した後、カルボキシル基あるいはスルホン酸基に対する塩基をそれぞれ添加し、水に投入、攪拌し樹脂微粒子のエマルジョンを別個に調製する公知の方法を用いることができる。

30

【0098】

本発明に用いられる樹脂微粒子の調製は特に限定されるものではなく、乳化重合法や樹脂を溶媒に溶解したり、熔融させたりして液状化し、これを水系媒体中で懸濁させることにより造粒するなどして調製することができる。

【0099】

このとき、公知の界面活性剤や分散剤等を用いることもできるし、微粒子を構成する樹脂に自己乳化性を持たせることもできる。

40

【0100】

樹脂を溶媒に溶解させて微粒子を調製する場合用いることのできる溶媒としては特に制限を受けないが、以下のものが挙げられる。酢酸エチル、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶剤。塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤。酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤。ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤。アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン系溶剤。メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒。

【0101】

50

また本発明において、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を含有する樹脂微粒子を分散剤として用いることが好ましい形態の一つである。この製造方法は、イソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、これを水に急速に分散させ、引き続きアミン化合物を添加することにより、鎖延長あるいは架橋することにより調製する方法を好ましく用いることができる。

【0102】

すなわち、本発明においては、イソシアネート基を有するプレポリマーと必要に応じてその他に必要な成分を、上記の溶媒のうちアセトンやアルコールといった水への溶解度が高い溶媒中に溶解あるいは分散させる。これを水に投入することにより、該イソシアネート基を有するプレポリマーを急速に分散させ、引き続きアミン化合物を投入して、所望の物性を持ったジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を調製する方法を好適に用いることができる。

10

【0103】

さらに本発明においては、上記したトナー粒子を簡便に調製する方法として、以下の方法を好適に用いることができる。

【0104】

すなわち、該調製方法とは、樹脂(b1)および樹脂(b2)を併含する樹脂微粒子、あるいは樹脂(b1)を含有する樹脂微粒子および樹脂(b2)を含有する樹脂微粒子の両者を分散させた水系媒体中に、少なくとも、結着樹脂、着色剤を有機媒体中で溶解または分散させる。得られた溶解物または分散物を分散させ、得られた分散液から溶媒を除去し乾燥することによってトナー粒子を得ることを特徴とする。

20

【0105】

上記の系においては、上記した樹脂微粒子がトナー組成物を懸濁させる際の分散剤としても機能する系であることを狙いとしている。このような系で調製することにより、トナー粒子表面への凝集工程などを必要とせず、より簡便な方法で本発明のカプセルトナーを調製することができる。

【0106】

本発明において、樹脂(b1)、樹脂(b2)は樹脂微粒子の形態で用い、トナー粒子造粒時に分散剤として機能し、造粒後はトナー表面層へ変化するのが好ましい。つまりトナー母粒子(A)作製後、スプレードライ法で樹脂微粒子を固着させたり、樹脂(b1)および樹脂(b2)溶液を塗布するなどして表面層を形成させることも可能だが、好ましくは既に述べたように、樹脂微粒子が水中で分散安定剤を兼ねる方法によってトナー粒子を作製するのが好ましい。

30

【0107】

さらに、ここで本発明者らは、上記した方法で表面層を形成する上で、トナー母粒子と表面層を形成する樹脂微粒子が適度な親和性があることで表面層を形成することができると考えている。すなわち、トナー母粒子と表面層の親和性が弱すぎるとトナー母粒子表面に表面層となる樹脂微粒子が吸着しにくくなるし、また逆に親和性が強くなりすぎるとトナー母粒子に微粒子が埋没してしまい表面層を形成しにくくなると考えられる。

【0108】

以上の意味において、本発明においてはポリエステル樹脂を結着樹脂とするトナー母粒子(A)に、樹脂(b1)および樹脂(b2)を併含する樹脂微粒子、あるいは樹脂(b1)を含有する樹脂微粒子および樹脂(b2)を含有する樹脂微粒子の両者を用いて表面層を形成することが重要である。

40

【0109】

一般に、本発明のごときカプセル型のトナーの製造方法は、少なくともポリエステル樹脂を結着樹脂として含有したトナー母粒子の調製工程と表面層を形成する工程とに大別される。

【0110】

ポリエステル樹脂を結着樹脂とするトナー母粒子の調製方法は何ら制限を受けるもので

50

はない。例えば、結着樹脂、顔料、その他必要に応じて用いるトナー組成物を熔融混練後、粉碎、必要に応じて球形化、分級工程を加えたいわゆる粉碎法や、水性媒体中で目的とするトナー粒径より小さなポリエステル微粒子を水溶性塩やpH、温度、攪拌速度などのコントロールにより所望の粒径に凝集させ、その後融着・熟成する乳化凝集法や、結着樹脂、顔料その他必要なトナー組成物を有機溶媒中に溶解・分散した組成物を水性媒体中にトナー粒径に懸濁させ、その後有機溶媒を除去する溶解懸濁法などが挙げられる。

【0111】

また、本発明の表面層を形成する工程は、何ら制限を受けるものではなく、例えばトナー母粒子の調製後に該表面層を調製する工程を設ける場合には、水系媒体中に、トナー母粒子および表面層を形成する物質を微粒子状に分散させ、その後該トナー母粒子表面に表面層を形成する微粒子を凝集、吸着させる湿式外添や、トナー母粒子と表面層を形成する物質の紛体状のものを乾式で攪拌することにより、トナー母粒子表面に機械的に表面層を固着する乾式外添などが挙げられる。

10

【0112】

また、トナー表面層を形成させる別の方法として、トナー粒子の内部と水系媒体中にそれぞれ反応性のモノマーを混入し、トナー粒子と水系媒体の界面で反応を起こすことでトナー表面層を形成させる界面重合という方法も可能である。しかし、この方法では反応を伴うために長い時間を要したり、所望の性質を示す表面層を調製する場合に反応条件などを詳細に検討する必要がある場合がある。

【0113】

20

そこで、本発明においては、本発明のカプセルトナーを一段階で調製することのできる簡便な方法であって、かつ高画質の観点から球形で小粒径かつ粒度分布シャープであるトナー粒子を簡便に得る方法として、トナー母粒子を溶解懸濁法によって調製し、かつ該方法の分散剤として、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を含有する樹脂微粒子を分散剤として用いることにより表面層を形成する方法を好ましく用いることができる。

【0114】

以下に本発明における溶解懸濁法および微粒子分散剤について説明する。

【0115】

結着樹脂等を溶解させる有機溶剤は、たとえば以下のものが挙げられる。酢酸エチル、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶剤。塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤。酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤。ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤。アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン系溶剤。

30

【0116】

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、たとえば以下のものが挙げられる。メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトン類。

40

【0117】

トナー組成物100質量部に対する水系媒体の使用量は、通常50乃至2000質量部、好ましくは100乃至1000質量部である。50質量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られにくい。2000質量部を超えると経済的でない。

【0118】

本発明において、水系媒体中に油相に用いる有機溶剤を適量混ぜておくことが好ましい。そのようにすることで、造粒中の油滴安定性を高め、粒度分布シャープなトナー粒子を造粒でき、トナー粒子の表面を平滑にしやすい。これは油相を水相に懸濁させた際、油滴

50

から水相へ、溶剤が急激に移動するのを防ぐことができるためだと考えられる。

【0119】

前記観点から、水系媒体中に添加する有機溶剤量は飽和量であるのがさらに好ましい。

【0120】

また、分散剤としては、公知の界面活性剤、水溶性ポリマー等を用いることもできる。

【0121】

主だった界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等が挙げられ、トナー粒子形成の際の極性に合わせる形で任意に選択可能なものである。

【0122】

たとえば以下のものが挙げられる。アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等の陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤。

【0123】

一方、カチオン界面活性剤としては、たとえば以下のものが挙げられる。フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩。

【0124】

また高分子分散剤を用いてもよく、たとえば以下のものが挙げられる。アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、或いは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等、ビニルアルコール、またはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド或いはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子、またはその複素環を有するもの等のホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステル等のポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類。

【0125】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、溶解洗浄除去するのが好ましい。

【0126】

また本発明においては、上記した界面活性剤の他に、もしくは併用して結着樹脂であるポリエステルのカルボキシル残基を解離させて界面活性効果を発現させることも好ましい。具体的には、アミン類を前記した油相または水相に存在させることでポリエステルのカルボキシル基を解離させ、水分散性を付与できる。

【0127】

このとき用いることのできるアミン類としては、アンモニア水、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの比較的低分子のアミン類が好ましい。

10

【0128】

また、本発明においては、より好ましい分散状態を維持する上で固体の分散安定剤を併用しても構わない。

【0129】

本発明において、分散安定剤を使用するのは次の理由による。即ち、トナー粒子の主成分である結着樹脂が溶解した有機媒体は高粘度のものであり、高剪断力で有機媒体を微細に分散して形成された油滴の周囲を分散安定剤が囲み、油滴同士が再凝集するのを防ぎ、安定化させる為である。

【0130】

分散安定剤としては、無機分散安定剤、有機分散安定剤が使用でき、無機分散安定剤の場合は、分散後に粒子表面上に付着した状態でトナー粒子が造粒されるので溶媒と親和性がない塩酸等の酸類によって除去ができるものが好ましい。例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、炭化水素ナトリウム、炭化水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ヒドロキシアパタイト、三リン酸カルシウム等が使用できる。

20

【0131】

分散方法は特に制約されず、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の汎用装置が使用可能であるが、分散粒径を2～20μm程度にする為には高速せん断式が好ましい。

【0132】

回転羽根を有する攪拌装置としては、特に制約はなく、乳化機、分散機として汎用のものであれば使用可能である。

30

【0133】

例えば、以下のものが挙げられる。ウルトラタラックス（I K A社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業（株）製）、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製）、TKホモミックラインフロー（特殊機化工業（株）製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機（株）製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工（株）製）等の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業（株）製）等のバッチ式、若しくは連続両用乳化機。

【0134】

高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定されないが、通常1000～3000rpm、好ましくは3000～20000rpmである。

40

【0135】

分散時間としてはバッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、10～150（加圧下）、好ましくは10～100である。

【0136】

このようにして得られた乳化分散体から有機溶媒を除去する為には、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。

【0137】

或いはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧し、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に

50

除去してトナー粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。

【0138】

その場合、乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。

【0139】

スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0140】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、
10 所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0141】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、より好ましくは分級操作と同時にを行うのが好ましい。

【0142】

得られた乾燥後のトナー粒子の粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子等の異種粒子と共に混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固着化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0143】

20 該製造方法においては有機溶媒を除去した後、さらに加熱工程を設けることも可能である。加熱工程を設けることで、トナー粒子表面が平滑化されたり、球形化度を調節することができる。

【0144】

本発明において摩擦帯電性制御の観点からも、結着樹脂にポリエステル樹脂を用いことを必須とする。ポリエステル樹脂の酸価を制御することによって摩擦帯電性を制御できる場合がある。用いる結着樹脂の酸価は、 5.0 mg KOH/g 以上 20.0 mg KOH/g 未満が好ましい。

【0145】

30 なお、複数の樹脂を併用する場合にはそれぞれの比率から計算で求められる全体の酸価である。たとえば、酸価 12.0 mg KOH/g の樹脂を 8 割、酸価 6.0 mg KOH/g の樹脂を 2 割用いる場合は、 $12.0 \times 0.8 + 6.0 \times 0.2 = 10.8$ 、したがって 10.8 mg KOH/g とする。

【0146】

結着樹脂の酸価が 5.0 mg KOH/g 未満の場合、帯電立ち上がりが劣る場合がある。一方、結着樹脂の酸価が 20.0 mg KOH/g 以上の場合、高湿下での帯電安定性等の環境安定性に劣る場合がある。

【0147】

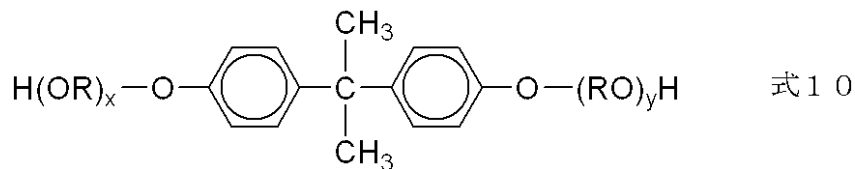
本発明で使用可能な結着樹脂のモノマーとしては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0148】

40 アルコール成分としては、好ましくは炭素数 2 乃至 8、より好ましくは炭素数 2 乃至 6 の脂肪族アルコールが好ましい。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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール等の直鎖系ジオール、また、水素化ビスフェノール A、下記(式 10)で表わされるビスフェノール誘導体および下記(式 11)で示されるジオール類。

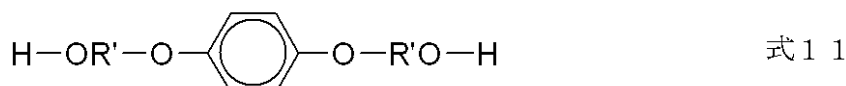
【0149】

【化 7】



（式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x 及び y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2 ～ 10 である。）

10



（式中、R' は $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$ 、又は、 $\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}$ を示す。）

20

【0150】

また、上記したポリエステルオリゴマーのポリエステル骨格と、後述する結着樹脂のポリエステル骨格は、同一であることが、樹脂 (b1) とトナー母粒子との親和性を考えると好ましい。

【0151】

さらに耐久性を向上するため、その含有量はアルコール成分中、30 モル% 以上であり、好ましくは 50 モル% 以上である。

【0152】

一方、カルボン酸成分としては、以下のものが挙げられる。フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数 1 乃至 20 のアルキル基または炭素数 2 乃至 20 のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族多価カルボン酸、それらの酸の無水物およびそれらの酸のアルキル（炭素数 1 乃至 8 のエステル）。

30

【0153】

原料モノマー中には、3 価以上の多価アルコールおよび / または 3 価以上の多価カルボン酸化合物が含有されていてもよい。

【0154】

つぎに本発明において使用可能な樹脂 (b1) について述べる。

40

【0155】

本発明において、イソシアネート基を含有する物質としては、以下のものが挙げられる。炭素数（NCO 基中の炭素を除く、以下同様）6 乃至 20 の芳香族イソシアネート、炭素数 2 乃至 18 の脂肪族イソシアネート、炭素数 4 乃至 15 の脂環式イソシアネート、炭素数 8 乃至 15 の芳香脂肪族イソシアネートおよびこれらのイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等）およびこれらの 2 種以上の混合物。

【0156】

上記芳香族イソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。1, 3 - および / また

50

は 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - トリレンジイソシアネート (TDI)、粗製 TDI、2, 4' - および / または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製 MDI [粗製ジアミノフェニルメタン [ホルムアルデヒドと芳香族アミン (アニリン) またはその混合物との縮合生成物; ジアミノジフェニルメタンと少量 (例えば 5 乃至 20 質量%) の 3 官能以上のポリアミンとの混合物] のホスゲン化物: ポリアリルポリイソシアネート (PAPI)]、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート、m - および p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート。

【0157】

上記脂肪族イソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。エ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 (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス (2 - イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2 - イソシアナトエチル) カーボネート、2 - イソシアナトエチル - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族イソシアネート。

【0158】

上記脂環式イソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート (水添 MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添 TDI)、ビス (2 - イソシアナトエチル) - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボキシレート、2, 5 - および / または 2, 6 - ノルボルナンジイソシアネート。

【0159】

上記芳香脂肪族イソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。m - および / または p - キシリレンジイソシアネート (XDI)、, , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 等が挙げられる。また、上記ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等が挙げられる。

【0160】

具体的には、変性 MDI (ウレタン変性 MDI、カルボジイミド変性 MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性 MDI 等)、ウレタン変性 TDI 等のイソシアネートの変性物およびこれらの 2 種以上の混合物 [例えば変性 MDI とウレタン変性 TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との併用] が含まれる。これらのうちで好ましいものは 6 乃至 15 の芳香族イソシアネート、炭素数 4 乃至 12 の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数 4 乃至 15 の脂環式イソシアネートであり、特に好ましいものは TDI、MDI、HDI、水添 MDI、および IPDI である。

【0161】

また本発明のイソシアネート系化合物に用いることのできる水酸基含有化合物としてはジオール類が好ましく、例えば以下のものが挙げられる。

【0162】

アルキレングリコール (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、1, 6 - ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオールなど); 上記したアルキレンエーテルグリコールのアルキル部分は直鎖状であっても、分岐していてもよい。本発明においては分岐構造のアルキレングリコールも好ましく用いることができる。

【0163】

アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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

10

20

30

40

50

ラメチレンエーテルグリコールなど)；

脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；

上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；

その他、ポリラクトンジオール(ポリ-カプロラクトンジオールなど)、ポリブタジエンジオール。

【0164】

10

また本発明においては上記したジオール類に加えて、末端が水酸基であるポリエステルオリゴマーも好適なジオール類として用いることができる。

【0165】

このとき、末端ジオールポリエステルオリゴマーの分子量は3000未満、より好ましくは2000未満であることが好ましい。

【0166】

また、上述したオリゴマーはイソシアネート系化合物を構成するモノマー中において、1モル%以上10モル%未満、より好ましくは3モル%以上6モル%未満含有されていることが好ましい。

【0167】

20

上記したポリエステルオリゴマーのポリエステル骨格と、後述する結着樹脂のポリエステル骨格は、同一であることが、第二の樹脂を主成分する表面層とトナー母粒子の親和性を考えると好ましい。

【0168】

また上述したポリエステルオリゴマーは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどで変性された、エーテル結合を有していても良い。

【0169】

また本発明のイソシアネート系化合物においては、イソシアネート基と反応する反応性の高い水素基として、アミノ基も併用して好適に用いることができる。特にイソシアネート基との反応を水中で行う場合には、特にアミンを用いることは重要である。それという

30

のもアミンは一般にアルコールまたは水より速くイソシアネートと反応するからである。

【0170】

本発明に用いることのできるアミンとしては例えば、ジアミン、たとえばジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノヘキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミン、IPDA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、またはトリアミン、たとえばトリエチルアミン、ジエチレントリアミンおよび1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンである。

【0171】

40

本発明においては、定着部材との離型性を上げたり、定着性を上げるためにワックスをトナー粒子中に存在させて用いることが必須である。本発明のワックスは公知のものが使用できる。本発明において用いることのできるワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。ポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックス等)；カルボニル基含有ワックス。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオール-ビス-ステアレート等)；ポリアルカノールエステル(トリメリ

50

ット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等)；ポリアルカン酸アミド(エチレンジアミンジベヘニルアミド等)；ポリアルキルアミド(トリメリット酸トリステアリルアミド等)；およびジアルキルケトン(ジステアリルケトン)。

【0172】

本発明においてワックスの融点は40 以上160 未満、より好ましくは50 以上120 未満が好ましい範囲である。融点が40 未満であると、トナー表面にワックスが露出しやすくなり、耐熱保存性の低下を招く恐れがある。また融点が160 以上であると、定着時に適切にワックスが溶融せず離型効果を発現しない場合がある。

【0173】

本発明において、トナー中におけるワックスの含有量は、2.0 以上20.0 質量%未満、より好ましくは2.5 以上15.0 質量%未満であることが好ましい。

10

【0174】

2.0 質量%より少ないと、トナーの離型性を保てなくなり、20.0 質量%以上の場合、トナー表面にワックスが露出し易くなり、トナーの流動性が低下しやすく画質低下をもたらしたり、耐熱保存性の低下を招く恐れがある。

【0175】

本発明において溶解懸濁法を用いる場合におけるワックスの導入方法は、有機溶剤中でワックスを溶融、溶解した後にワックスを溶剤中に析出させ、必要に応じて機械的分散をすることで予めワックスの有機溶媒中での分散液を調製する方法や、少なくとも有機溶剤と結着樹脂と着色剤とを含む油相中でワックスを溶融・溶解させて造粒し、その後冷却することでトナー中に導入する方法、さらにはワックス紛体を機械的に粉碎して用いることもできる。

20

【0176】

本発明のトナーにおいては、トナー中に、より均一にワックスを分散させる為にワックス分散剤を用いるのも好ましい形態の一つである。ワックス分散剤としては、特に限定されるものではなく、公知の如何なるワックス分散剤を用いることができる。

【0177】

本発明におけるトナーに用いられる着色剤としては以下のものが用いられる。

【0178】

イエロー色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、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, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 109, 110, 111, 117, 120, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 151, 154, 155, 167, 168, 173, 174, 176, 180, 181, 183, 191, C.I.バットイエロー1, 3, 20。染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントイエロー19, 44, 77, 79, 81, 82, 93, 98, 103, 104, 112, 162。これらのものは単独或いは2種類以上のものを併用して用いる。

30

【0179】

マゼンタ色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、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, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 57; 1, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 81; 1, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 150, 163, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 207, 209, 220, 221, 238, 254; 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, 52, 58, 63, 81, 82

40

50

、83、84、100、109、111、121、122等、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の如き油溶染料；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の如き塩基性染料。これらのものは単独或いは2種類以上のものを併用して用いる。

【0180】

シアン色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、16、17、60、62、66；C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45。染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントブルー25、36、60、70、93、95。これらのものは単独或いは2種類以上以上のものを併用して用いる。

10

【0181】

黒色の顔料としては、以下のものが挙げられる。ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック。また、マグネタイト、フェライトの如き磁性粉も用いられる。

【0182】

本発明においては着色剤として、極端に水への溶解度の高い染料、顔料を用いることはあまり好ましくない。上記した染料・顔料を用いると製造工程中に水中へ溶解し、造粒が乱れたり、所望の着色を得られなく場合がある。

20

【0183】

本発明で得られたトナーの流動性や現像性、摩擦帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。

【0184】

この無機微粒子の一次粒子径は、5nm以上2μm未満であることが好ましく、特に5nm以上500nm未満であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20m²/g以上500m²/g未満であることが好ましい。

【0185】

この無機微粒子の使用割合は、トナー粒子の0.01乃至5質量%であることが好ましく、特に0.01質量%以上2.0質量%未満であることが好ましい。

30

【0186】

これら無機微粒子は単独、若しくは複数種を併用し用いても何ら構わない。

【0187】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

40

【0188】

この他に高分子系微粒子、例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロン等の重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0189】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。

【0190】

例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリ

50

ング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイル等が好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0191】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合等によって製造された、ポリマー微粒子等を挙げることができる。

【0192】

ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

10

【0193】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100質量部に対してトナー1質量部以上10質量部未満が好ましい。

【0194】

磁性キャリアとしては、粒子径20μm以上200μm未満の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリア等、従来から公知のものが使用できる。

【0195】

本発明においては、トナーの重量平均粒子径(D4)が3.0μm以上10.0μm未満であることが好ましい。

20

【0196】

D4が3.0μm未満の場合、特に長時間の使用後などにおいてトナーがチャージアップし、濃度が低下するなどの問題を生じる。また、D4が10.0μmよりも大きい場合、ライン画像等を出力する場合において飛び散りやボタ落ちを招き易くなり、細線再現性に劣る場合がある。

【0197】

本発明においては、トナーの分子量はピーク分子量が1万未満であるのが好ましく、5000未満であるのがより好ましい。分子量10万以上の割合が5%未満、より好ましくは1%未満である。これによって優れた低温定着性と耐オフセット性を同時に発揮できる。

30

【0198】

これらの分子量分布を達成するために、トナー製造時、異なった分子量分布を有する複数の樹脂を用いるのが好ましい。

【0199】

本発明のトナーは、球形化度、表面性状を制御することが容易である。該製造方法においては有機溶媒を除去した後、さらに加熱工程を設けることも可能である。加熱工程を設けることで、トナー表面が平滑化されたり、球形化度を調節することができる。

【0200】

本発明においてはトナーの球形化度SF-1が100以上140未満、より好ましくは100以上130未満の範囲であることが好ましい。

40

【0201】

SF-1値が140以上の場合、特に転写特性が低下する傾向し、画像品質の低下を起こす場合がある。すなわちSF-1値が100であれば真球に近い形状を示し、100に近いトナー形状がより好ましい。

【0202】

- 測定方法 -

以下、本発明に係る測定方法、評価方法を説明する。

【0203】

< Tg 測定 >

本発明におけるTgの測定方法は、DSC Q1000 (TA Instrument

50

s社製)を用いて以下の条件にて測定を行い、図1に示すオンセット値を T_g とした。

【0204】

測定条件

モジュレーションモード

- ・昇温速度：0.1 /min
- ・モジュレーション温度振幅：±1.0 /min
- ・測定開始温度：25
- ・測定終了温度：130

【0205】

昇温は1度のみ行い、「Reversing Heat Flow」を縦軸にとること
でDSCカーブを得、図1に示すオンセット値を本発明の T_g とした。

10

【0206】

<樹脂の酸価測定>

サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トル
エン=30：70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれ
ば少量のアセトンを加えてもよい。0.1重量%のブロムチモールブルーとフェノールレ
ッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10苛性カリ-アルコール溶液で滴
定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算式で酸価を求めた。

$$\text{酸価} = \text{KOH (mL)} \times N \times 56.1 / \text{試料質量}$$

(ただし、NはN/10：KOHのファクター)

20

【0207】

<樹脂微粒子の粒径測定>

マイクロトラック粒度分布測定装置HRA(X-100)(日機装社製)を用いて、0
.001 μm 乃至10 μm のレンジ設定で測定を行い、数平均粒子径を本発明の樹脂微粒
子の粒子径とした。

【0208】

<樹脂微粒子の固形分比測定>

ケット科学研究所社製の水分量計FD240にて、120 に温度設定し、質量変化が
1分間観察されなくなるまで水分を蒸発させることで重量減少を決定し、固形分比を測定
した。

30

【0209】

<トナーの数平均粒子径(D1)および体積平均粒子径(D4)の測定>

測定装置としては、マルチサイザーII(ベックマンコールター社製)を用いる。電解
液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、IST
ON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。

【0210】

測定方法としては、前記電解水溶液20mL中に分散剤として界面活性剤(コンタミ
ン、商品名、和光純薬工業社製)を0.5mL加え、さらに測定試料を5mg加える。試
料を懸濁させた電解液は、超音波分散器で約1分間分散処理を行い、前記測定装置により
、100 μm アパーチャーを用いて、粒径2.00 μm 以上40.30 μm 未満のトナー
の体積及び個数各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と数分布から、それぞれ
体積平均粒子径(D4)および数平均粒子径(D1)を算出する。チャンネルとしては、
2.00乃至2.52 μm ; 2.52乃至3.17 μm ; 3.17乃至4.00 μm ; 4
.00乃至5.04 μm ; 5.04乃至6.35 μm ; 6.35乃至8.00 μm ; 8
.00乃至10.08 μm ; 10.08乃至12.70 μm ; 12.70乃至16.00 μm
; 16.00乃至20.20 μm ; 20.20乃至25.40 μm ; 25.40乃至3
2.00 μm ; 32.00乃至40.30 μm の13チャンネルを用いる。

40

【0211】

<トナー粒子の帯電量測定>

以下に本発明におけるトナー粒子の摩擦帯電量の測定方法について説明する。

50

まず、常温常湿環境下（23、65%RH）で所定のキャリア、トナー粒子を1日静置した。

【0212】

所定のキャリアとトナー粒子とを蓋付きのプラスチックボトルに入れ、振とう機（YS-LD、（株）ヤヨイ製）で、1秒間に4往復のスピードで1分間振とうし、トナー粒子とキャリアからなる現像剤を帯電させる。次に図2に示す摩擦帯電量を測定する装置において帯電量を測定する。図2において、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、前述した現像剤約0.5～1.5gを入れ、金属製の蓋4をする。この時の測定容器2全体の質量を秤りW1（g）とする。次に吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して圧力計5を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは1分間吸引を行いトナー粒子を吸引除去する。この時の電位計9の電位をE（V）とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC（mF）とする。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤りW2（g）とする。この試料の摩擦帯電量 Q_0 （ $\mu\text{C/g}$ ）は下式の如く算出される。

$$\text{試料の摩擦帯電量 } Q_0 (\mu\text{C/g}) = C \times E / (W1 - W2)$$

【0213】

<帯電量の環境安定性>

高温高湿環境下（30、80%RH）、低温低湿環境下（10、15%RH）それぞれの環境下で1日静置したトナー粒子、キャリアを用意し、上記方法と同様にしてトナー粒子の帯電量を上記環境下においてそれぞれ測定した。

【0214】

高温高湿環境下での帯電量を Q_H （ $\mu\text{C/g}$ ）、低温高湿環境下での帯電量を Q_L （ $\mu\text{C/g}$ ）としたとき、 Q_H と Q_0 の差 Q_1 、 Q_0 と Q_L の差 Q_2 をそれぞれ定義し、 $Q_1 + Q_2$ （ $\mu\text{C/g}$ ）を帯電の環境安定性として定義する。 $Q_1 + Q_2$ （ $\mu\text{C/g}$ ）が小さいほど帯電の環境安定性が高く、良好である。

A：帯電量差 $Q_1 + Q_2$ が $4 \mu\text{C/g}$ 未満（優れた環境安定性）

B：帯電量差 $Q_1 + Q_2$ が $4 \mu\text{C/g}$ 以上 $8 \mu\text{C/g}$ 未満（良好な環境安定性）

C：帯電量差 $Q_1 + Q_2$ が $8 \mu\text{C/g}$ 以上 $16 \mu\text{C/g}$ 未満（実用上問題ない環境安定性）

D：帯電量差 $Q_1 + Q_2$ が $16 \mu\text{C/g}$ 以上（環境安定性に劣る）

【0215】

<常温常湿環境下帯電量の立ち上がり性>

上記帯電量の測定方法において、常温常湿環境下において、振とう機での振とう開始から5秒後の摩擦帯電量を測定しこれを Q_1 （ $\mu\text{C/g}$ ）と定義する。前記振とう1分後の帯電量 Q_0 （ $\mu\text{C/g}$ ）との比をとり、帯電立ち上がり性の指標として Q_1 / Q_0 を定義する。

A： Q_1 / Q_0 が0.8以上（優れた帯電立ち上がり性）

B： Q_1 / Q_0 が0.5以上0.8未満（良好な帯電立ち上がり性）

C： Q_1 / Q_0 が0.2以上0.5未満（実用上問題ない帯電立ち上がり性）

D： Q_1 / Q_0 が0.2未満（帯電立ち上がり性に劣る）

【0216】

<トナーの耐熱保存性の評価>

本発明における耐熱保存性の評価方法について以下に述べる。3gのトナーを100mLのポリカップに入れ、50（ ± 0.5 以内）の恒温槽で3日間放置した後、目視および指で触って評価した。

【0217】

（評価基準）

A：変化がみられず、非常に優れた耐熱保存性を示す。

B：流動性が若干低下するものの、優れた耐熱保存性を示す。

C：凝集物が発生するが、実用上問題ない耐熱保存性を示す。

D：凝集物をつまむことができ、容易には崩れない。耐熱保存性に劣る。

【0218】

< 定着開始温度の評価 >

カラーレーザー複写機CLC5000（キヤノン社製）の定着器の改造機を用い、定着ユニットは手動で定着温度が設定できるように改造した状態で定着試験を行った。

【0219】

定着開始温度の評価用画像はCLC5000（キヤノン社製）で単色モードで常温常湿度環境下（23 65%RH）において、A4用紙（TKCLA4、81.4g/m²キヤノン製）を用いて、紙上のトナー載り量を1.2mg/cm²になるよう現像コントラストを調整し、先端余白5mm、幅100mm、長さ280mmのベタ未定着画像を作製する。

10

【0220】

常温常湿度環境下において90 から順に10 刻みで上げ、定着器に通していった。定着画像の後端から5cmの部分について、4.9KPaの荷重をかけつつ柔和な薄紙（例えば、商品名「ダスパー」、小津産業社製を用いることができる）により5往復摺擦し、摺擦前と摺擦後の画像濃度をそれぞれ測定して、下式により画像濃度の低下率 D（%）を算出した。尚、画像濃度はX-Riteカラー反射濃度計（Color reflection densitometer X-Rite 404A）で測定した。

【0221】

この D（%）が1%未満のときの温度を定着開始温度とした。

20

$D(\%) = (\text{摺擦前の画像濃度} - \text{摺擦後の画像濃度}) \times 100 / \text{摺擦前の画像濃度}$

【0222】

< 光沢性（画像グロス）の評価 >

A4用紙（CLC推奨紙であるTKCLA4）上に画像面積比率25%で画像を形成する。常温常湿度環境下において90 から順に10 づつ上げ、オフセットや巻きつきが生じない温度領域まで定着試験を行ない、以下の手段で光沢性を測定した。

【0223】

上記定着画像のベタ画像部5点について、画像の光沢度をグロスメーターPG-3G（日本電色工業社製）を用い測定した。入射角は75度とした。

【0224】

30

上記5点の測定値における平均値を算出し、定着温度領域における最大の光沢度について以下のように評価した。

A：光沢度：40以上

B：光沢度：30以上40未満

C：光沢度：20以上30未満

D：光沢度：15以上20未満

【0225】

< 耐オフセット性の評価 >

常温常湿度環境下において90 から順に10 づつ上げ、180 まで行った。オフセット（剥がれ）や巻きつきを生じた温度のうち、グロス値が最大値を示した温度より高い温度をオフセット発生温度とした。オフセット発生温度は高いほど好ましく、オフセットは発生しないのがより好ましい。

40

【0226】

< 耐久性の評価 >

耐久性評価は、プロセススピードを400mm/secに改造したCLC5000（キヤノン製）を用い、ライン幅2ピクセルの格子がA4用紙全面に印刷された画像（印字面積比率4%）を5万枚まで印刷し、画像上に汚れが発生した時点の枚数で判断した。

A：5万枚印刷した時点で汚れが発生せず、優れた耐久性を示す

B：4万枚印刷した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示す

C：2万枚印刷した時点で汚れが発生するが、実用上問題ない耐久性を示す

50

D : 5 千枚印刷した時点で汚れが発生し、耐久性に劣る

【 0 2 2 7 】

< 細線再現性の評価 >

高画質の観点から、前記改造機にて耐久性の評価で出力した画像のうち 5 0 0 0 枚目について細線再現性を評価した。CLC 5 0 0 0 の出力解像度は 4 0 0 d p i であり、2 ピクセルのライン幅は理論上 1 2 7 μ m である。実際の画像のライン幅を測定し、これを d としたとき、細線再現性指数として D を定義する。

$$D (\%) = 1 0 0 \times d / 1 2 7$$

A : D が 1 0 0 以上 1 1 0 未満であり、優れた細線の再現性を示す

B : D が 1 1 0 以上 1 3 0 未満であり、軽微な細線の幅の変動が見られるが、良好な細線再現性

10

C : D が 1 3 0 以上 1 6 0 未満であり、細線の細りや飛び散りが目立つが、実用上問題のない程度

D : D が 1 6 0 以上であり、所々で細線の断裂が見られ、再現性に劣る

【 0 2 2 8 】

以下、実施例をもって本発明を説明する。

【実施例】

【 0 2 2 9 】

以下、実施例をもっ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。

20

【 0 2 3 0 】

まず始めに本発明で用いたトナー原材料の調製方法について述べる。

【 0 2 3 1 】

< 結着樹脂 1 の調製 >

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1 , 4 - ブタンジオール 9 2 8 質量部 (1 0 . 3 モル)
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 7 7 6 質量部 (4 . 0 モル)
- ・ 1 , 6 - ヘキサン二酸 2 9 2 質量部 (2 . 0 モル)
- ・ テトラブトキシチタネート (縮合触媒) 3 質量部

【 0 2 3 2 】

30

1 6 0 で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。ついで 2 1 0 まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 2 0 m m H g の減圧下にて 1 時間反応させた。ついで 1 6 0 まで冷却し、無水トリメリット酸 1 7 3 質量部 (0 . 9 モル) および 1 , 3 - プロパン二酸 1 2 5 質量部 (1 . 2 モル) を加え、常圧密閉下 2 時間反応後、2 0 0 常圧で反応させ、軟化点が 1 7 0 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、非線形ポリエステル樹脂である結着樹脂 1 を得た。結着樹脂 1 の T g 、酸価を表 1 に示す。

【 0 2 3 3 】

< 結着樹脂 2 の調製 >

40

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1 , 2 - プロパンジオール 7 9 9 質量部 (1 0 . 5 モル)
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 8 1 5 質量部 (4 . 2 モル)
- ・ 1 , 5 - ペンタン二酸 2 3 8 質量部 (1 . 8 モル)
- ・ テトラブトキシチタネート (縮合触媒) 3 質量部

【 0 2 3 4 】

1 8 0 で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。ついで 2 3 0 まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 2 0 m m H g の減圧下にて 1 時間反応させた。ついで 1 8 0 まで冷却し、無水トリメリット酸 1 7 3 質量部 (0 . 9 モル) を加え、常圧

50

密閉下 2 時間反応後、220 常圧で反応させ、軟化点が 180 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、非線形ポリエステル樹脂である結着樹脂 2 を得た。結着樹脂 2 の T_g、酸価を表 1 に示す。

【0235】

< 結着樹脂 3 の調製 >

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1, 3 - ブタンジオール 1036 質量部 (11.5 モル)
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 892 質量部 (4.6 モル)
- ・ 1, 6 - ヘキサン二酸 205 質量部 (1.4 モル)
- ・ テトラブトキシチタネート (縮合触媒) 3 質量部

10

【0236】

180 で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。ついで 230 まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 20 mmHg の減圧下にて反応させ、軟化点が 150 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、線形ポリエステル樹脂である結着樹脂 3 を得た。結着樹脂 3 の T_g、酸価を表 1 に示す。

【0237】

< 結着樹脂 4 の調製 >

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1, 2 プロパンジオール 858 質量部 (11.3 モル)
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 873 質量部 (4.5 モル)
- ・ 1, 6 - ヘキサン二酸 219 質量部 (1.5 モル)
- ・ テトラブトキシチタネート (縮合触媒) 3 質量部

20

【0238】

180 で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。ついで 230 まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 20 mmHg の減圧下にて反応させ、軟化点が 150 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、線形ポリエステル樹脂である結着樹脂 4 を得た。結着樹脂 4 の T_g、酸価を表 1 に示す。

【0239】

< 結着樹脂 5 の調製 >

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ スチレン 229 質量部 (2.2 モル)
- ・ n - ブチルアクリレート 231 質量部 (1.8 モル)
- ・ アクリル酸 14 質量部 (0.2 モル)
- ・ 2 - ブタノン (溶媒) 50 質量部

30

【0240】

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) 8 重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。60 で 8 時間重合を行い、150 まで昇温させ、減圧下で脱溶剤し、反応容器から取り出した。室温まで冷却した後、粉碎、粒子化し、線形ビニル樹脂である結着樹脂 5 を得た。結着樹脂 5 の T_g、酸価を表 1 に示す。

40

【0241】

【表 1】

結着樹脂

	組成	Tg (°C)	酸価 (mgKOH/g)
結着樹脂1	ポリエステル系	53	25
結着樹脂2	↑	62	2
結着樹脂3	↑	38	15
結着樹脂4	↑	44	13
結着樹脂5	ビニル系	45	4

10

【0242】

< 樹脂 (b1) 溶液の調製 >

- ・ 1, 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオールをそれぞれ 50 モル%、40 モル%、10 モル%の混合物とテレフタル酸、イソフタル酸の等モル混合物から得られた数平均分子量約 2000 のポリエステル樹脂 (酸価 2 mg KOH / g、水酸基価 19 mg KOH / g) 95 質量部
- ・ 1, 4 - ブタンジオール 20 質量部 (0.22 モル)
- ・ ジメチロールプロパン酸 85 質量部 (0.63 モル)
- ・ 3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - 1 - プロパンスルホン酸 5 質量部 (0.02 モル)

20

上記材料を十分に脱水乾燥させたアセトン 150 質量部に溶解し、ついでイソホロンジイソシアネート 250 質量部 (1.12 モル) を添加し 60 で 4 時間反応させた。上記反応物にジメチロールプロパン酸のカルボキシル基を中和するため、トリエチルアミン 64 質量部 (0.63 モル) を投入し攪拌した。ついで固形分比が 70 % になるようアセトンで希釈し、ウレタン変性ポリエステル樹脂である樹脂 (b1) のアセトン溶液を得た。

【0243】

< 樹脂 (b2) - 1 乃至 - 15 溶液の調製 >

冷却管、窒素導入管および攪拌機のついた反応容器中に、一般式 (1) で表されるビニル系ユニットのモノマー、スチレン、アクリル酸エステルを表 2 に示す仕込部数を投入し、アセトン 30 質量部を溶媒として加え、重合開始剤として 2, 2' - アゾピス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 2 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。60 で 8 時間重合を行い、150 まで昇温させた。常温まで冷却した後、アセトンで固形分比 76 % になるよう希釈し、樹脂 (b2) - 1 から樹脂 (b2) - 15 までのアセトン溶液をそれぞれ得た。

30

【0244】

【表 2】

樹脂(b2)の処方

	一般式(1)で表される ビニル系ユニット		スチレン	アクリル酸エステル	
	種類	仕込部数	仕込部数	種類*	仕込部数
樹脂(b2)-1	(3)	11	60	BA	29
樹脂(b2)-2	(3)	1	75	BA	24
樹脂(b2)-3	欠番				
樹脂(b2)-4	(3)	11	89	なし	
樹脂(b2)-5	(3)	8	なし	sec-BMA	92
樹脂(b2)-6	(3)	9	なし	PA	91
樹脂(b2)-7	(3)	15	53	BA	32
樹脂(b2)-8	(3)	8	64	2EHA	28
樹脂(b2)-9	(3)	3	65	EA	32
樹脂(b2)-10	(3)	10	61	BA	29
樹脂(b2)-11	(2-1)	5	68	2EHA	27
樹脂(b2)-12	(2-2)	7	59	EA	34
樹脂(b2)-13	(2-3)	5	69	BA	26
樹脂(b2)-14	(6-2)	9	62	BA	29
樹脂(b2)-15	(9)	9	63	BA	28

*BA:butyl acrylate, sec-BMA:secondary-butyl methacrylate, PA:phenyl acrylate, 2EHA:2-ethylhexyl acrylate, EA:ethyl acrylate

【0245】

<樹脂微粒子1の分散液調製>

樹脂(b1)のアセトン溶液(固形分比70%)128質量部、樹脂(b2)-1のアセトン溶液(固形分比76%)11質量部を混合し、イオン交換水320質量部に撹拌しながら滴下し、乳化させた。ついで水50質量部、エチレンジアミン3.6質量部(0.06モル)、n-ブチルアミン2.4質量部(0.03モル)を加え504時間反応させた。ついでロータリーエバポレーターで100mmHgの減圧下アセトンを除去した。固形分比を測定すると19%だった。イオン交換水で固形分比15%になるように希釈し、樹脂(b1)と樹脂(b2)を含有する樹脂微粒子1の分散液を得た。

【0246】

樹脂微粒子1の分散液の粒径を測定した結果、36nmだった。樹脂微粒子1の分散液を常温で乾燥した後、Tgを測定すると60だった。結果を表4に示す。

【0247】

<樹脂微粒子2乃至15の分散液調製>

樹脂微粒子1の分散液調製において、樹脂(b2)-1のかわりに樹脂(b2)-2乃至樹脂(b2)-15を、表3に示す処方それぞれ用いた以外は同様にして、樹脂微粒子2乃至15の分散液の調製した。樹脂微粒子2乃至15の分散液の物性を表4に示す。

【0248】

なお、樹脂微粒子3の分散液は樹脂(b1)を含み樹脂(b2)を含まない分散液、樹脂微粒子15の分散液は樹脂(b1)を含まず樹脂(b2)を含む分散液である。

【0249】

【表 3】

樹脂微粒子の分散液の処方

	樹脂 (b1) 溶液 (固形分比70%) の質量部	樹脂 (b2) 溶液の 種類	樹脂 (b2) 溶液 (固形分比76%) の質量部	樹脂微粒子中の 一般式 (1) で表 されるビニル系 ユニット (%)
樹脂微粒子1	131	樹脂 (b2) -1	11	0.88
樹脂微粒子2	なし	樹脂 (b2) -2	132	1.00
樹脂微粒子3	143	なし		0.00
樹脂微粒子4	134	樹脂 (b2) -4	8	0.72
樹脂微粒子5	133	樹脂 (b2) -5	9	0.56
樹脂微粒子6	136	樹脂 (b2) -6	7	0.45
樹脂微粒子7	141	樹脂 (b2) -7	1	0.30
樹脂微粒子8	140	樹脂 (b2) -8	3	0.32
樹脂微粒子9	131	樹脂 (b2) -9	11	0.24
樹脂微粒子10	114	樹脂 (b2) -10	26	2.00
樹脂微粒子11	130	樹脂 (b2) -11	12	0.45
樹脂微粒子12	131	樹脂 (b2) -12	11	0.56
樹脂微粒子13	133	樹脂 (b2) -13	9	0.35
樹脂微粒子14	129	樹脂 (b2) -14	13	0.90
樹脂微粒子15	なし	樹脂 (b2) -15	132	1.00

【 0 2 5 0 】

【表 4】

樹脂微粒子の分散液物性

	粒径 (nm)	Tg (°C)
樹脂微粒子1	36	60
樹脂微粒子2	33	64
樹脂微粒子3	36	60
樹脂微粒子4	47	63
樹脂微粒子5	52	61
樹脂微粒子6	49	60
樹脂微粒子7	45	60
樹脂微粒子8	51	60
樹脂微粒子9	48	60
樹脂微粒子10	47	61
樹脂微粒子11	46	60
樹脂微粒子12	44	60
樹脂微粒子13	49	60
樹脂微粒子14	41	60
樹脂微粒子15	50	64

【 0 2 5 1 】

< ワックス分散液 1 の調製 >

温度計および攪拌羽のついた反応容器中に、精製 1 号カルナバワックス（日本ワックス社製、融点 72 ） 50 質量部、ワックス分散剤（東洋ペトロライト社製、セラマー 1 6

10

20

30

40

50

08) 30質量部、酢酸エチル420質量部を投入し、78 に加熱して十分溶解し、1時間かけて30 まで冷却しワックスを微粒子状に晶析させた後、ビーズミルで湿式粉碎しワックス分散液1を得た(固形分比16%)。

【0252】

<着色剤分散液1の調製>

耐熱ガラス瓶に、C.I.ピグメントブルー15:350質量部、顔料分散剤としてアジスパーPB-822(味の素社製)3質量部、酢酸エチル300質量部、直径1mmのガラスビーズ50質量部を投入し、常温を保ちながら10時間振とうした後、ナイロンメッシュでガラスビーズから分離し、顔料分散液1を得た(固形分比15%)。

【0253】

<トナー組成物1の調製>

・結着樹脂1(PES系)	20質量部
・結着樹脂3(PES系)	80質量部
・ワックス分散液1	62質量部
・顔料分散液1	37質量部
・酢酸エチル	89質量部
・トリエチルアミン	0.55質量部

上記をビーカーに投入し、ディスパー(特殊機化社製)にて2000rpmで3分間攪拌し、十分溶解させ、トナー組成物1を調製した。トナー組成物1の固形分比は69%だった。

【0254】

<トナー組成物2の調製>

・結着樹脂5(ビニル系)	100質量部
・ワックス分散液1	62質量部
・顔料分散液1	37質量部
・酢酸エチル	89質量部
・トリエチルアミン	0.55質量部

上記をビーカーに投入し、ディスパー(特殊機化社製)にて2000rpmで3分間攪拌し、十分溶解させ、トナー組成物2を調製した。トナー組成物2の固形分比は69%だった。

【0255】

<トナー組成物3の調製>

・結着樹脂5(ビニル系)	100質量部
・ワックス分散液1	62質量部
・顔料分散液1	37質量部
・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	2質量部
・酢酸エチル	89質量部
・トリエチルアミン	0.55質量部

上記をビーカーに投入し、ディスパー(特殊機化社製)にて2000rpmで3分間攪拌し、十分溶解させ、トナー組成物3を調製した。トナー組成物3の固形分比は69%だった。

【0256】

<トナー組成物4の調製>

・結着樹脂2(PES系)	20質量部
・結着樹脂4(PES系)	80質量部
・ワックス分散液1	62質量部
・顔料分散液1	37質量部
・酢酸エチル	89質量部
・トリエチルアミン	0.55質量部

上記をビーカーに投入し、ディスパー(特殊機化社製)にて2000rpmで3分間攪

10

20

30

40

50

拌し、十分溶解させ、トナー組成物 4 を調製した。トナー組成物 4 の固形分比は 6 9 % だった。

【 0 2 5 7 】

< トナー組成物 5 の調製 >

・結着樹脂 1 (P E S 系)	3 0 質量部	
・結着樹脂 4 (P E S 系)	7 0 質量部	
・ワックス分散液 1	6 2 質量部	
・顔料分散液 1	3 7 質量部	
・酢酸エチル	8 9 質量部	
・トリエチルアミン	0 . 5 1 質量部	10

上記をビーカーに投入し、ディスパー (特殊機化社製) にて 2 0 0 0 r p m で 3 分間攪拌し、十分溶解させ、トナー組成物 5 を調製した。トナー組成物 5 の固形分比は 6 9 % だった。

【 0 2 5 8 】

< トナー組成物 6 の調製 >

・結着樹脂 1 (P E S 系)	3 0 質量部	
・結着樹脂 3 (P E S 系)	7 0 質量部	
・ワックス分散液 1	6 2 質量部	
・顔料分散液 1	3 7 質量部	
・酢酸エチル	8 9 質量部	20
・トリエチルアミン	0 . 5 1 質量部	

上記をビーカーに投入し、ディスパー (特殊機化社製) にて 2 0 0 0 r p m で 3 分間攪拌し、十分溶解させ、トナー組成物 6 を調製した。トナー組成物 6 の固形分比は 7 0 % だった。

【 0 2 5 9 】

上記トナー原材料を用いたトナー作製方法、ついでトナー評価を以下に述べる。

【 0 2 6 0 】

[実施例 1]

[トナー 1 の作製]

< 乳化および脱溶剤工程 >

・イオン交換水	1 7 0 質量部	
・樹脂微粒子 1 の分散液 (固形分比 1 5 %)	3 7 質量部	
(トナー母粒子 1 0 0 質量部に対して、樹脂微粒子 5 質量部仕込み)		
・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 5 0 % 水溶液 (エレミノール M O N - 7、三洋化成工業製)	2 4 質量部	
・酢酸エチル	1 9 質量部	

上記をビーカーに投入し、T K ホモミクサー (特殊機化社製) にて 2 0 0 0 r p m で 1 分攪拌し、水相を調製した。T K ホモミクサーの回転数を 8 0 0 0 r p m まで上げて、前記トナー組成物 1 (固形分比 6 9 %) 1 6 0 質量部を投入し 1 分間攪拌を続け、トナー組成物 1 を懸濁させた。

【 0 2 6 1 】

ビーカーに攪拌羽をセットし 1 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、ナス型フラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて回転させながら、常圧で 1 0 時間かけて脱溶剤を行い、トナー水分散液を得た。

【 0 2 6 2 】

< 洗浄および乾燥工程 >

上記のトナー水分散液をろ過し、イオン交換水 5 0 0 質量部に投入しスラリーとした後、系内を攪拌して系内が p H 4 になるまで塩酸を加え、5 分間攪拌した。再度上記のスラリーをろ過し、またイオン交換水 2 0 0 質量部を添加し 5 分間攪拌する操作を 3 回繰り返すことで、スラリーおよびトナー中に残存したトリエチルアミンを除去し、トナー粒子

30

40

50

のろ過ケーキを得た。

【0263】

上記ろ過ケーキを減圧乾燥機にて常温で3日間乾燥し、目開き75 μm メッシュで篩い、トナー粒子1を得た。トナー粒子1の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -2.4 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_H = -2.2 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_L = -2.5 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_I = -2.0 \mu\text{C/g}$ だった。

【0264】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は3 $\mu\text{C/g}$ となり優れた環境安定性を示し、 Q_I / Q_0 は0.83となり優れた帯電立ち上がり性を示した。

【0265】

<トナー調製および評価>

次に、トナー粒子1 40 gに対し、平均径20 nmの疎水性シリカ0.40 gと、平均径120 nmの単分散シリカ0.60 gをミルサーIFM-600DG（岩谷産業社製、商品名）にて混合攪拌し、トナー1を得た。

【0266】

以下にトナー1の物性を示す。トナー1のTgは45 だった。トナー1の体積平均粒径(D4)は5.5 μm 、個数平均粒径(D1)は4.9 μm だった。トナー1の耐熱保存性を評価したところ、流動性は耐熱保存前と変わらずA評価だった。耐熱保存温度より高いTgの表面層、すなわちTg55 の表面層がトナー母粒子を遮蔽していると考えられる。さらに樹脂微粒子は仕込み5%であり、これは計算で求められる樹脂微粒子の必要量とほぼ同じ量である。したがって、樹脂微粒子の大半はトナー表面層に偏在し、カプセル型の構造を形成していると考えられる。

【0267】

さらに以下にトナー1のトナーとしての性能評価結果を示す。トナー1（8質量部）とシリコーン被覆された平均粒径35 μm のフェライトキャリア92質量部からなる現像剤を調製した。この現像剤を電子写真プロセス条件を変更可能な改造を施したCLC5000（キヤノン製）を用い、トナーとしての性能を評価した。

【0268】

定着開始温度は100 であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は160 で最大値を示し、48だった。オフセットは発生せず、優れた耐オフセット性を示した。耐久性は、5万枚画像を出力した時点でも汚れは発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性はAだった。

【0269】

〔比較例1〕

帯電および耐熱保存性にかかわるシェル層を持たないトナーを作製し、評価を行った。下記に詳細を述べる。

【0270】

〔トナー2の作製〕 <無機系水系分散材の調製>

イオン交換水709質量部に0.1 mol/L Na_3PO_4 水溶液451質量部を投入し60 に加温した後、TKホモミクサー（特殊機化工業製）で12,000 rpmにて攪拌し、1.0 mol/L CaCl_2 水溶液67.7質量部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む無機系水系分散媒体を得た。

【0271】

<乳化および脱溶剤工程>

- ・上記無機系水系分散体 200質量部
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液（エレミノールMON-7、三洋化成工業製） 4質量部
- ・酢酸エチル 21質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサーにて5000 rpmで1分攪拌し、水相を調製した。TKホモミクサーの回転数を8000 rpmまで上げて、前記トナー組成物1（170質量部）を投入し3分間攪拌を続け、トナー組成物1を懸濁させた。ビーカーに

10

20

30

40

50

攪拌羽をセットし、200rpmで攪拌しながら系内を50℃に昇温し、ドラフトチャンパー内で10時間かけて脱溶剤を行い、トナー粒子水分散液を得た。

【0272】

<洗浄および乾燥工程>

上記のトナー粒子水分散液をろ過し、イオン交換水500質量部に投入しスラリーとした後、系内を攪拌して塩酸を系内がpH1.5になるまで加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解させ5分間攪拌した。

【0273】

再度上記のスラリーをろ過し、またイオン交換水200質量部添加し5分間攪拌する操作を3回繰り返すことで、系内に残存したトリエチルアミンを除去し、トナー粒子のろ過ケーキを得た。

10

【0274】

上記ろ過ケーキを温風乾燥機にて45℃で3日間乾燥し、目開き75μmメッシュでふるい、トナー粒子2を得た。

【0275】

トナー粒子2の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -6 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_H = -1 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_L = -10 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_I = -1 \mu\text{C/g}$ だった。

【0276】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $9 \mu\text{C/g}$ となり、実用上問題ない環境安定性を示した。 Q_I / Q_0 は0.17となり帯電立ち上がり性に劣る結果を示した。

20

【0277】

トナー粒子2の摩擦帯電性がトナー粒子1に比べて著しく劣る結果となったのは、一般式(1)で表されるビニル系樹脂がトナー粒子2の表面にないためだと考えられる。

【0278】

ついで、実施例1と同様の外添処理を施し、トナー2を得た。

【0279】

トナー2のTgは45℃、 $D_4 = 5.8 \mu\text{m}$ 、 $D_1 = 5.1 \mu\text{m}$ だった。トナー2は耐熱保存後、塊を生じ、耐熱保存性はDだった。この結果はトナー2は表面層を持たず、熱に不安定な結着樹脂、ワックス等がトナー表面に露出しているためだと考えられる。定着開始温度は90℃であり、非常に優れた低温定着性を示した。グロス値は160で最大値46を示し、光沢性はトナー1と同様に優れた結果だった。オフセットが170で発生した。耐久性の評価結果は、4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。トナー2の細線再現性はBだった。

30

【0280】

〔比較例2〕

カプセル型の構成でないトナーの作製例としてもう一例、粉碎法で試作した検討、評価結果を下記に述べる。

【0281】

〔トナー3の作製〕

・結着樹脂2(PES系樹脂)	800質量部	40
・結着樹脂4(PES系樹脂)	200質量部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	50質量部	
・エステルワックス(融点65℃)	50質量部	

上記材料をヘンシェルミキサーにより混合し、二軸押し出し機にて140℃で熔融混練を行った。この熔融混練物を常温まで冷却しハンマーミルにて粗砕して、1mmのメッシュパスの粗砕物を得た。さらにジェットミルにて微粉碎を行った後、コアングダ効果を利用した風力多分割分級機による分級操作を行い、トナー粒子3を得た。

【0282】

トナー粒子3の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -11 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_H = -5 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_L = -14 \mu\text{C/g}$ 、 $Q_I = -5 \mu\text{C/g}$ だった。

50

【 0 2 8 3 】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $9 \mu C / g$ となり、実用上問題ない環境安定性を示した。また Q_1 / Q_0 は 0.45 となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

【 0 2 8 4 】

ついで実施例 1 と同様にして外添処理を施してトナー 3 を得た。トナー 3 の T_g は 49 、 $D_4 = 6.8 \mu m$ 、 $D_1 = 5.3 \mu m$ だった。トナー 3 は耐熱保存後、塊を生じ、耐熱保存性は劣り D だった。耐熱保存性に劣る結果は比較例 1 と同じように表面層がなく、熱に不安定な材料が露出しているためだと考えられる。トナー 3 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は 170 度で最大値を示し 41 だった。耐久性の評価結果は、4 万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、実用上問題のない程度だった。細線再現性は B だった。

10

【 0 2 8 5 】

〔 比較例 3 〕

結着樹脂にポリエステル樹脂を用いることの利点を確かめるため、結着樹脂にビニル系樹脂のみを用いたトナーを作製、検討した。

【 0 2 8 6 】

〔 トナー 4 の作製 〕

実施例 1 において、トナー組成物 1 のかわりにトナー組成物 2 を、樹脂微粒子 1 の分散液（42 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 6 質量部仕込み）をそれぞれ用いた以外は同様にしてトナー粒子 4 を作製した。

20

【 0 2 8 7 】

トナー粒子 4 の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -16 \mu C / g$ 、 $Q_H = -15 \mu C / g$ 、 $Q_L = -18 \mu C / g$ 、 $Q_1 = -12 \mu C / g$ だった。

【 0 2 8 8 】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $3 \mu C / g$ となり、実用上問題ない環境安定性を示した。また Q_1 / Q_0 は 0.75 となり優れた帯電立ち上がり性を示した。

【 0 2 8 9 】

ついでトナー粒子 4 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 4 を得た。トナー 4 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 2 9 0 】

トナー 4 の T_g は 46 、 $D_4 = 5.6 \mu m$ 、 $D_1 = 4.8 \mu m$ だった。

30

【 0 2 9 1 】

トナー 4 の耐熱保存性は C 評価だった。トナー 4 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 140 であり、実用上問題のない低温定着性を示した。グロス値は 180 で最大値を示し 36 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 5 千枚画像を出力した時点で汚れが発生し、劣った耐久性（評価 D）を示した。細線再現性は A だった。

【 0 2 9 2 】

耐久性が劣ったのは、結着樹脂と表面層との密着性が低かったためだと考えられる。

【 0 2 9 3 】

〔 比較例 4 〕

樹脂微粒子が樹脂（b1）を含有しないトナーを作製し、検討した。

40

【 0 2 9 4 】

〔 トナー 5 の作製 〕

< 乳化および脱溶剤工程 >

- ・イオン交換水 170 質量部
- ・樹脂微粒子 2 の分散液（固形分比 15%） 42 質量部
- （トナー母粒子 100 質量部に対して、樹脂微粒子 6 質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 50% 水溶液（エレミノール M ON-7、三洋化成工業製） 24 質量部

50

・酢酸エチル

19 質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサー（特殊機化社製）にて2000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。TKホモミクサーの回転数を8000rpmまで上げて、前記トナー組成物1（固形分比69%）160質量部を投入し1分間攪拌を続け、トナー組成物1を懸濁させた。

【0295】

ビーカーに攪拌羽をセットし100rpmで15分間攪拌し、ナス型フラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて回転させながら、常圧で10時間かけて脱溶剤を行い、トナー水分散液を得た。

【0296】

洗浄および乾燥工程は実施例1と同様にして処理を行い、トナー粒子5を得た。トナー粒子5の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -19 \mu C / g$ 、 $Q_H = -13 \mu C / g$ 、 $Q_L = -20 \mu C / g$ 、 $Q_I = -13 \mu C / g$ だった。

【0297】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $7 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示し、 Q_I / Q_O は0.68となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0298】

<トナー調製および評価>

次に、トナー粒子5 40gに対し実施例1と同様の外添を施し、同様の評価を行った。

【0299】

以下にトナー5の物性を示す。トナー5のTgは46 だった。トナー5の体積平均粒径(D4)は $5.6 \mu m$ 、個数平均粒径(D1)は $4.9 \mu m$ だった。トナー5の耐熱保存性を評価したところ、B評価だった。

【0300】

トナーとしての性能評価の結果を以下に述べる。定着開始温度は110 であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は160 で最大値を示し、48だった。オフセットは発生せず、優れた耐オフセット性を示した。耐久性は、5千枚画像を出力した時点で汚れが発生し、劣った耐久性（評価D）を示した。細線再現性はBだった。

【0301】

耐久性に劣ったのは、樹脂（b1）にポリウレタン化合物を使用せず、表面層と結着樹脂との密着性が低かったためだと考えられる。

【0302】

〔比較例5〕

表面層に一般式（1）で表されるビニル系ユニットを入れず、トナー母粒子に一般式（1）で表されるビニル系樹脂を用いてトナーを作製し、検討した。

【0303】

〔トナー6の作製〕

<乳化および脱溶剤工程>

・イオン交換水

170 質量部

・樹脂微粒子4の分散液（固形分比15%）

42 質量部

（トナー粒子100質量部に対して、樹脂微粒子6質量部仕込み）

・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液（エレミノールMON-7、三洋化成工業製）

24 質量部

・酢酸エチル

19 質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサー（特殊機化社製）にて2000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。TKホモミクサーの回転数を8000rpmまで上げて、前記トナー組成物3（固形分比69%）160質量部を投入し1分間攪拌を続け、トナー組成物1を懸濁させた。

【0304】

10

20

30

40

50

ピーカーに攪拌羽をセットし100rpmで15分間攪拌し、ナス型フラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて回転させながら、常圧で10時間かけて脱溶剤を行い、トナー水分散液を得た。

【0305】

洗浄および乾燥工程は実施例1と同様にして処理し、トナー粒子5を得た。トナー粒子5の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -8 \mu C / g$ 、 $Q_H = -2 \mu C / g$ 、 $Q_L = -12 \mu C / g$ 、 $Q_I = -1 \mu C / g$ だった。

【0306】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $10 \mu C / g$ となり、実用上問題ない環境安定性を示し、 Q_I / Q_O は0.13となり劣った帯電立ち上がり性を示した。これは表面層に帯電制御機能を有する材料が存在しておらず、トナー母粒子に合ったとしても、本発明の構成において摩擦帯電性に劣る結果となった。

10

【0307】

<トナー調製および評価>

次に、トナー粒子6 40gに対し実施例1と同様の外添を施し、同様の評価を行った。

【0308】

以下にトナー6の物性を示す。トナー6のTgは46 だった。トナー6の体積平均粒径(D4)は $6.1 \mu m$ 、個数平均粒径(D1)は $5.0 \mu m$ だった。トナー6の耐熱保存性を評価したところ、A評価だった。

20

【0309】

トナーとしての性能評価の結果を以下に述べる。定着開始温度は110 であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は160 で最大値を示し、38だった。オフセットは発生せず、優れた耐オフセット性を示した。耐久性は、4万枚画像を出力した時点でも汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0310】

〔比較例6〕

一般式(1)で表されるビニル系ユニットを含有しない樹脂微粒子およびトナー母粒子を用いてトナーを作製し、検討した。すなわち一般式(1)で表されるビニル系ユニットを含有しないトナーを調製し、評価した。

30

【0311】

〔トナー7の作製〕

比較例5においてトナー組成物3(160質量部)の代わりに、トナー組成物1(160質量部)を用いて、比較例5と同様にしてトナー粒子7を作製した。トナー粒子7の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -5 \mu C / g$ 、 $Q_H = -1 \mu C / g$ 、 $Q_L = -10 \mu C / g$ 、 $Q_I = 0 \mu C / g$ だった。

【0312】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $9 \mu C / g$ となり、実用上問題のない環境安定性を示した。 Q_I / Q_O は0となり、帯電立ち上がり性に劣る結果を示した。しかし2分間攪拌を続けると帯電量は $-5 \mu C / g$ となり現像可能な帯電量を有する結果となった。さらに下記に述べるトナー性能評価のための外添処理のあと、1分間同様に攪拌して帯電量を測定すると $-23 \mu C / g$ となり、実際の使用において問題ない摩擦帯電性を発揮した。

40

【0313】

ついで実施例1と同様にしてトナー粒子7に外添を施しトナー7を得、同様の評価を行った。

【0314】

以下にトナー7の物性を示す。トナー7のTgは46 だった。トナー7の体積平均粒径(D4)は $5.7 \mu m$ 、個数平均粒径(D1)は $4.9 \mu m$ だった。トナー7の耐熱保存性を評価したところ、A評価だった。

【0315】

50

トナーとしての性能評価の結果を以下に述べる。定着開始温度は110 であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は160 で最大値を示し、38だった。オフセットは発生せず、優れた耐オフセット性を示した。耐久性は、4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0316】

〔実施例2〕

〔トナー8の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子の分散液1(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子4の分散液(43質量部、すなわちトナー母粒子に対して6質量部仕込み)を用いた以外は同様にしてトナー粒子8を作製した。

10

【0317】

トナー粒子8の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -22 \mu C / g$ 、 $Q_H = -20 \mu C / g$ 、 $Q_L = -24 \mu C / g$ 、 $Q_I = -16 \mu C / g$ だった。

【0318】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $4 \mu C / g$ となり、優れた環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.73となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0319】

ついでトナー粒子8に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー8を得た。トナー8に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0320】

20

トナー8の T_g は47、 $D_4 = 5.5 \mu m$ 、 $D_1 = 4.8 \mu m$ だった。

【0321】

トナー8の耐熱保存性はA評価だった。トナー8を実施例1と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は130 であり、実用上問題のない低温定着性を示した。グロス値は170 で最大値を示し38だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は2万枚画像を出力した時点で汚れが発生したが、実用上問題ない耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0322】

樹脂(b2)がスチレンと一般式(1)で表されるビニル系ユニットを含有し、アクリル酸エステルモノマーを含有しない場合、低温定着性が若干劣る結果となった。これは樹脂微粒子の T_g があがったためだと考えられる。

30

【0323】

〔実施例3〕

〔トナー9の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子の分散液1(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子5の分散液(72質量部、すなわちトナー母粒子に対して10質量部仕込み)を用いた以外は同様にしてトナー粒子9を作製した。

【0324】

トナー粒子9の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -18 \mu C / g$ 、 $Q_H = -15 \mu C / g$ 、 $Q_L = -20 \mu C / g$ 、 $Q_I = -5 \mu C / g$ だった。

40

【0325】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $5 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.28となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

【0326】

ついでトナー粒子9に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー9を得た。トナー9に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0327】

トナー9の T_g は46、 $D_4 = 5.6 \mu m$ 、 $D_1 = 4.8 \mu m$ だった。

【0328】

トナー9の耐熱保存性はC評価だった。トナー9を実施例1と同様の方法で画像評価を

50

行った結果、定着開始温度は100であり、優れた低温定着性を示した。グロス値は170で最大値を示し35だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0329】

樹脂(b2)がスチレンを含有しない場合、優れた低温定着性を発揮した。また帯電立ち上がり特性は実用上問題ないものの、若干劣る結果となった。これは樹脂(b2)において電子の相互作用が、摩擦帯電性に関与しているものと考えられる。

【0330】

〔実施例4〕

〔トナー10の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子の分散液1(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子6の分散液(72質量部、すなわちトナー母粒子に対して10質量部仕込み)を用いた以外は同様にしてトナー粒子10を作製した。

【0331】

トナー粒子10の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -23 \mu C / g$ 、 $Q_H = -20 \mu C / g$ 、 $Q_L = -24 \mu C / g$ 、 $Q_I = -6 \mu C / g$ だった。

【0332】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $4 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.26となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

【0333】

ついでトナー粒子10に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー10を得た。トナー10に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0334】

トナー10のTgは46、 $D_4 = 5.5 \mu m$ 、 $D_1 = 4.7 \mu m$ だった。

【0335】

トナー10の耐熱保存性はC評価だった。トナー10を実施例1と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は100であり、実用上問題のない低温定着性を示した。グロス値は170で最大値を示し35だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0336】

実施例3と同様に樹脂(b2)がスチレンを含有しない場合、帯電立ち上がり特性は実用上問題ないものの、若干劣る結果となった。

【0337】

〔実施例5〕

〔トナー11の作製〕

<乳化および脱溶剤工程>

- ・イオン交換水 170質量部
- ・樹脂微粒子1の分散液(固形分比15%) 11質量部
- (トナー母粒子に対して1.5質量部仕込み)
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液(エレミノールMON-7、三洋化成工業製) 24質量部
- ・酢酸エチル 19質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサー(特殊機化社製)にて2000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。TKホモミクサーの回転数を8000rpmまで上げて、前記トナー組成物1(固形分比69%)160質量部を投入し1分間攪拌を続け、トナー組成物1を懸濁させた。

【0338】

ビーカーに攪拌羽をセットし100rpmで15分間攪拌し、ナス型フラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて回転させながら、常圧で10時間かけて脱溶剤を行い、

10

20

30

40

50

トナー水分散液を得た。このトナー分散液を樹脂微粒子 1 の T_g 55 より 2 高い温度で 1 時間攪拌下加熱し、トナー表面をレベリング（平滑化）した。

【0339】

< 洗浄および乾燥工程 >

上記のトナー水分散液をろ過し、イオン交換水 500 質量部に投入しスラリーとした後、系内を攪拌して系内が pH 4 になるまで塩酸を加え、5 分間攪拌した。再度上記のスラリーをろ過し、またイオン交換水 200 質量部を添加し 5 分間攪拌する操作を 3 回繰り返すことで、スラリーおよびトナー中に残存したトリエチルアミンを除去し、トナー粒子のろ過ケーキを得た。

【0340】

上記ろ過ケーキを減圧乾燥機にて常温で 3 日間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い、トナー粒子 1 を得た。トナー粒子 1 の帯電量を測定したところ、 $Q_o = -7 \mu C / g$ 、 $Q_H = -3 \mu C / g$ 、 $Q_L = -10 \mu C / g$ 、 $Q_I = -5 \mu C / g$ だった。

【0341】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $7 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_o は 0.71 となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0342】

摩擦帯電性の観点から樹脂 (b2) は少量であっても、表面層に偏在しているのが好ましい。少量であっても良好な摩擦帯電性を示すことができる。

【0343】

< トナー調製および評価 >

次に、トナー粒子 1 1 40 g に対し、平均径 20 nm の疎水性シリカ 0.40 g と、平均径 120 nm の単分散シリカ 0.60 g をミルサー IFM-600 DG (岩谷産業社製、商品名) にて混合攪拌し、トナー 1 1 を得た。

【0344】

ついでトナー粒子 1 1 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 1 1 を得た。トナー 1 1 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0345】

トナー 1 1 の T_g は 45、 $D_4 = 6.0 \mu m$ 、 $D_1 = 5.1 \mu m$ だった。樹脂微粒子が少量の場合、トナー粒径が若干大きくなった。

【0346】

トナー 1 1 の耐熱保存性は C 評価であり、実用上問題ない結果だった。樹脂微粒子 1 の分散液の平均粒径は 36 nm であり、トナー粒径を単分散の 6 μm と仮定した場合に計算で求められる樹脂微粒子の必要量は 3 % である。表面層が不足する場合でも、トナースラリーを樹脂微粒子の $T_g + 2$ で加熱することで、トナー表面をレベリングした。完全ではないものの、良好なカプセル型の構造であると推定される。

【0347】

トナー 1 1 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、実用上問題のない低温定着性を示した。グロス値は 160 で最大値を示し 43 だった。オフセットは 180 でした。耐久性評価は 4 万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性は B だった。

【0348】

〔実施例 6〕

〔トナー 1 2 の作製〕

実施例 1 において、樹脂微粒子の分散液 1 (37 質量部、トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み) のかわりに樹脂微粒子 1 の分散液 (129 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 18 質量部仕込み) を用いた以外は同様にしてトナー粒子 1 2 を作製した。

【0349】

トナー粒子 1 2 の帯電量を測定したところ、 $Q_o = -25 \mu C / g$ 、 $Q_H = -21 \mu C / g$ 、 $Q_L = -25 \mu C / g$ 、 $Q_I = -13 \mu C / g$ だった。トナー中に占める式 (3) で表

10

20

30

40

50

されるビニル系ユニットの仕込み比率は、0.086%と高い。帯電量に大きな差は見られなかった。

【0350】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $4 \mu\text{C} / \text{g}$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_1 / Q_0 は 0.52 となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0351】

ついでトナー粒子 12 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 12 を得た。トナー 12 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0352】

トナー 12 の T_g は 46 、 $D_4 = 5.3 \mu\text{m}$ 、 $D_1 = 4.6 \mu\text{m}$ だった。

10

【0353】

トナー 12 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 12 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 120 であり、良好な低温定着性を示した。トナー母粒子より硬い表面層を多量に有することは、低温定着性の点で若干不利な結果を示した。

【0354】

グロス値は 170 で最大値を示し 34 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 4 万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性は B だった。

【0355】

〔実施例 7〕

20

〔トナー 13 の作製〕

実施例 1 において、樹脂微粒子 1 の分散液 (37 質量部、トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み) のかわりに樹脂微粒子 7 の分散液 (58 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 8 質量部仕込み) を、トナー組成物 1 (160 質量部) の代わりにトナー組成物 4 (160 質量部) を用いた以外は同様にしてトナー粒子 13 を作製した。

【0356】

トナー粒子 13 の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -9 \mu\text{C} / \text{g}$ 、 $Q_H = -7 \mu\text{C} / \text{g}$ 、 $Q_L = -13 \mu\text{C} / \text{g}$ 、 $Q_1 = -2 \mu\text{C} / \text{g}$ だった。

【0357】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $6 \mu\text{C} / \text{g}$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_1 / Q_0 は 0.22 となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

30

【0358】

帯電立ち上がり性があまり良くなかったのは、トナー中に占める式 (3) で表されるビニル系ユニットの仕込み比率は 0.024% であるが、樹脂微粒子における樹脂 (b2) の量が少なく、分散性が良くないためだと思われる。

【0359】

ついでトナー粒子 13 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 13 を得た。トナー 13 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0360】

トナー 13 の T_g は 52 、 $D_4 = 5.7 \mu\text{m}$ 、 $D_1 = 4.7 \mu\text{m}$ だった。

40

【0361】

トナー 13 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 13 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 110 であり、良好な低温定着性を示した。

【0362】

グロス値は 170 で最大値を示し 42 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 5 万枚画像を出力した時点で汚れが発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性は C だった。

【0363】

樹脂微粒子中の樹脂 (b2) 量が 1% と低い比率の処方では、トナーの帯電量分布がブロードである可能性が挙げられる。

50

【 0 3 6 4 】

〔 実施例 8 〕

〔 トナー 1 4 の作製 〕

実施例 1 において、樹脂微粒子 1 の分散液（ 3 7 質量部、トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み）のかわりに樹脂微粒子 8 の分散液（ 5 7 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 8 質量部仕込み）を、トナー組成物 1（ 1 6 0 質量部）の代わりにトナー組成物 4（ 1 6 0 質量部）を用いた以外は同様にしてトナー粒子 1 4 を作製した。

【 0 3 6 5 】

トナー粒子 1 4 の帯電量を測定したところ、 $Q_O = - 1 1 \mu C / g$ 、 $Q_H = - 7 \mu C / g$ 、 $Q_L = - 1 3 \mu C / g$ 、 $Q_I = - 7 \mu C / g$ だった。

10

【 0 3 6 6 】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $6 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は 0 . 6 4 となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【 0 3 6 7 】

実施例 8 において、帯電立ち上がり性が実施例 7 から改善された。それはトナー中に占める該式（ 3 ）で表されるビニル系ユニットの仕込み比率は 0 . 0 2 4 %（実施例 7）から 0 . 0 2 6 %（実施例 8）へ若干増加しただけであるが、樹脂微粒子における樹脂（ b 2 ）の量が増し（ 1 % 2 %）、分散性が向上したためだと思われる。

【 0 3 6 8 】

ついでトナー粒子 1 4 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 1 4 を得た。トナー 1 4 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

20

【 0 3 6 9 】

トナー 1 4 の T_g は 5 3 、 $D_4 = 5 . 5 \mu m$ 、 $D_1 = 4 . 6 \mu m$ だった。

【 0 3 7 0 】

トナー 1 4 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 1 4 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 1 1 0 であり、良好な低温定着性を示した。

【 0 3 7 1 】

グロス値は 1 6 0 で最大値を示し 4 3 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 5 万枚画像を出力した時点で汚れが発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性は B だった。

30

【 0 3 7 2 】

〔 実施例 9 〕

〔 トナー 1 5 の作製 〕

実施例 1 において、樹脂微粒子 1 の分散液（ 3 7 質量部、トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み）のかわりに樹脂微粒子 9 の分散液（ 4 2 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 6 質量部仕込み）を、トナー組成物 1（ 1 6 0 質量部）の代わりにトナー組成物 5（ 1 6 0 質量部）を用いた以外は同様にしてトナー粒子 1 5 を作製した。

【 0 3 7 3 】

トナー粒子 1 5 の帯電量を測定したところ、 $Q_O = - 1 9 \mu C / g$ 、 $Q_H = - 1 6 \mu C / g$ 、 $Q_L = - 2 1 \mu C / g$ 、 $Q_I = - 1 3 \mu C / g$ だった。

40

【 0 3 7 4 】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $5 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は 0 . 6 8 となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【 0 3 7 5 】

ついでトナー粒子 1 5 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 1 5 を得た。トナー 1 5 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 3 7 6 】

トナー 1 5 の T_g は 5 3 、 $D_4 = 5 . 5 \mu m$ 、 $D_1 = 4 . 7 \mu m$ だった。

【 0 3 7 7 】

トナー 1 5 の耐熱保存性は B 評価だった。トナー 1 5 を実施例 1 と同様の方法で画像評

50

価を行った結果、定着開始温度は100であり、優れた低温定着性を示した。

【0378】

グロス値は160で最大値を示し36だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は4万枚画像を出力した時点で汚れが発生したが良好な耐久性を示した。細線再現性はBだった。

【0379】

〔実施例10〕

〔トナー16の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子1の分散液(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子10の分散液(29質量部、すなわちトナー母粒子に対して4質量部仕込み)を、トナー組成物1(160質量部)の代わりにトナー組成物6(160質量部)を用いた以外は同様にしてトナー粒子16を作製した。

【0380】

トナー粒子16の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -27 \mu C / g$ 、 $Q_H = -25 \mu C / g$ 、 $Q_L = -29 \mu C / g$ 、 $Q_I = -16 \mu C / g$ だった。

【0381】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $4 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.69となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0382】

ついでトナー粒子16に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー16を得た。トナー16に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0383】

トナー16の T_g は53、 $D_4 = 5.6 \mu m$ 、 $D_1 = 4.7 \mu m$ だった。

【0384】

トナー16の耐熱保存性はC評価だった。トナー16を実施例1と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は100であり、優れた低温定着性を示した。

【0385】

グロス値は160で最大値を示し36だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、良好な耐久性を示した。細線再現性はCだった。

【0386】

トナー16の式(3)で表されるビニル系ユニット仕込み率は、0.080%であり、現像性が若干低下した。

【0387】

〔実施例11〕

〔トナー17の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子1の分散液(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子11の分散液(42質量部、すなわちトナー母粒子に対して6質量部仕込み)を用いた以外は同様にしてトナー粒子17を作製した。

【0388】

トナー粒子17の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -35 \mu C / g$ 、 $Q_H = -33 \mu C / g$ 、 $Q_L = -35 \mu C / g$ 、 $Q_I = -29 \mu C / g$ だった。

【0389】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $2 \mu C / g$ となり、優れた環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.83となり優れた帯電立ち上がり性を示した。

【0390】

ついでトナー粒子17に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー17を得た。トナー17に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0391】

トナー17の T_g は48、 $D_4 = 5.9 \mu m$ 、 $D_1 = 4.8 \mu m$ だった。

【0392】

トナー17の耐熱保存性はA評価だった。トナー17を実施例1と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は110 であり、優れた低温定着性を示した。

【0393】

グロス値は160 で最大値を示し45だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は4万枚画像を出力した時点で汚れが発生し、優れた耐久性を示した。細線再現性はAだった。

【0394】

〔実施例12〕

〔トナー18の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子1の分散液(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子12の分散液(42質量部、すなわちトナー母粒子に対して6質量部仕込み)を、トナー組成物1(160質量部)の代わりにトナー組成物4(160質量部)を用いた以外は同様にしてトナー粒子18を作製した。

【0395】

トナー粒子18の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -39 \mu C / g$ 、 $Q_H = -38 \mu C / g$ 、 $Q_L = -40 \mu C / g$ 、 $Q_I = -23 \mu C / g$ だった。

【0396】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $2 \mu C / g$ となり、優れた環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.59となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

【0397】

ついでトナー粒子18に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー18を得た。トナー18に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0398】

トナー18の T_g は53 、 $D_4 = 5.8 \mu m$ 、 $D_1 = 4.5 \mu m$ だった。

【0399】

トナー18の耐熱保存性はA評価だった。トナー18を実施例1と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は100 であり、優れた低温定着性を示した。

【0400】

グロス値は160 で最大値を示し41だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は5万枚目で汚れが発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性はAだった。

【0401】

〔実施例13〕

〔トナー19の作製〕

実施例1において、樹脂微粒子1の分散液(37質量部、トナー母粒子に対して5質量部仕込み)のかわりに樹脂微粒子13の分散液(51質量部、すなわちトナー母粒子に対して7質量部仕込み)を、トナー組成物1(160質量部)の代わりにトナー組成物5(160質量部)を用いた以外は同様にしてトナー粒子19を作製した。

【0402】

トナー粒子19の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -29 \mu C / g$ 、 $Q_H = -27 \mu C / g$ 、 $Q_L = -30 \mu C / g$ 、 $Q_I = -24 \mu C / g$ だった。

【0403】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $3 \mu C / g$ となり、優れた環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は0.83となり優れた帯電立ち上がり性を示した。

【0404】

ついでトナー粒子19に対して実施例1と同様の外添処理を施し、トナー19を得た。トナー19に対し実施例1と同様の評価を行った。

【0405】

トナー19の T_g は47 、 $D_4 = 5.7 \mu m$ 、 $D_1 = 4.5 \mu m$ だった。

【0406】

トナー 19 の耐熱保存性は B 評価だった。トナー 19 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、優れた低温定着性を示した。

【0407】

グロス値は 150 で最大値を示し 40 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 5 万枚目で汚れが発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性は A だった。

【0408】

〔実施例 14〕

〔トナー 20 の作製〕

実施例 1 において、樹脂微粒子 1 の分散液（37 質量部、トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み）のかわりに樹脂微粒子 14 の分散液（51 質量部、すなわちトナー母粒子に対して 7 質量部仕込み）を、トナー組成物 1（160 質量部）の代わりにトナー組成物 6（160 質量部）を用いた以外は同様にしてトナー粒子 20 を作製した。

【0409】

トナー粒子 20 の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -13 \mu C / g$ 、 $Q_H = -12 \mu C / g$ 、 $Q_L = -16 \mu C / g$ 、 $Q_I = -3 \mu C / g$ だった。

【0410】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $4 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_O は 0.23 となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

【0411】

ついでトナー粒子 20 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 20 を得た。トナー 20 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0412】

トナー 20 の T_g は 54、 $D_4 = 5.5 \mu m$ 、 $D_1 = 4.3 \mu m$ だった。

【0413】

トナー 20 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 20 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、優れた低温定着性を示した。

【0414】

グロス値は 170 で最大値を示し 36 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 5 万枚目で汚れが発生せず、優れた耐久性を示した。細線再現性は B だった。

【0415】

〔実施例 15〕

〔トナー 21 の作製〕

・ 1, 2 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオールをそれぞれ 50 モル%、40 モル%、10 モル% の混合物とテレフタル酸、イソフタル酸の等モル混合物から得られた数平均分子量約 2000 のポリエステル樹脂（酸価 $2 \text{ mg KOH} / g$ 、水酸基価 $19 \text{ mg KOH} / g$ ） 95 質量部

・ 1, 4 - ブタンジオール 20 質量部（0.22 モル）

・ ジメチロールプロパン酸 85 質量部（0.63 モル）

・ 3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - 1 - プロパンスルホン酸 5 質量部（0.02 モル）

上記材料をアセトン 500 質量部に溶解し、ついで

・ イソホロンジイソシアネート 250 質量部（1.12 モル）

を添加し 60 で 4 時間反応させた。上記反応物にジメチロールプロパン酸のカルボキシル基を中和するためトリエチルアミン 64 質量部（0.63 モル）を投入し攪拌した。さらに樹脂（b2）- 1 のアセトン溶液（固形分比 76%）3 質量部を添加し攪拌した。両末端がイソシアネート基を有するポリエステル樹脂および樹脂（b2）- 1 を含有するアセトン溶液（固形分比 51%）を得た。

【0416】

< 乳化および脱溶剤工程 >

イオン交換水

170 質量部

10

20

30

40

50

樹脂微粒子 1 の分散液 38 質量部 (トナー母粒子に対して 5 質量部仕込み)
 ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 50 % 水溶液 (エレミノール MO
 N - 7、三洋化成工業製) 24 質量部
 酢酸エチル 19 質量部
 10 % アンモニア水 30 質量部
 1, 4 - ブタンジアミン 17 質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサー (特殊機化社製) にて 2000 rpm で 1 分攪拌し、水相を調製した。

【0417】

ついで、TKホモミクサーの回転数を 8000 rpm まで上げて、前記トナー組成物 1
 160 質量部を投入し 1 分間攪拌を続け、トナー組成物 1 を懸濁させた。ついで、蓋付
 セパラブルフラスコに攪拌羽をセットし 100 rpm で攪拌し、50 8 時間かけてトナ
 ー表面でイソシアネートとアミンとの反応によりシェル層を形成させた。反応後室温まで
 冷却し、トナー分散液を得た。

【0418】

< 洗浄および乾燥工程 >

ついで、上記のトナー分散液をろ過し、イオン交換水 500 質量部に投入しスラリー
 とした後、系内を攪拌して塩酸を系内が pH 4 になるまで加えて、5 分間攪拌した。再度
 上記のスラリーをろ過し、またイオン交換水 200 質量部を添加し 5 分間攪拌する操作を
 3 回繰り返すことで、スラリーおよびトナー中に残存したアンモニア、1, 4 - ブタンジ
 アミン、トリエチルアミンを除去し、トナー粒子のろ過ケーキを得た。

【0419】

ついで上記ろ過ケーキを減圧乾燥機にて常温で 3 日間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュ
 でふるい、トナー粒子 21 を得た。トナー粒子 21 の帯電量を測定したところ、 $Q_0 = -$
 $1.8 \mu C / g$ 、 $Q_H = -1.6 \mu C / g$ 、 $Q_L = -2.1 \mu C / g$ 、 $Q_I = -1.5 \mu C / g$ だっ
 た。

【0420】

帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $5 \mu C / g$ となり、良好な環境安定性を示した。また Q_I / Q_0 は
 0.83 となり実用上問題ない帯電立ち上がり性を示した。

【0421】

ついでトナー粒子 21 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 21 を得た。
 トナー 21 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0422】

トナー 21 の Tg は 54、 $D_4 = 5.5 \mu m$ 、 $D_1 = 4.3 \mu m$ だった。

【0423】

トナー 21 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 20 を実施例 1 と同様の方法で画像評
 価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、優れた低温定着性を示した。

【0424】

グロス値は 170 で最大値を示し 33 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性
 評価は 2 万枚画像を出力した時点で汚れが発生したが、実用上問題のない耐久性を示した
 。細線再現性は B だった。

【0425】

実施例 1 のように樹脂微粒子をシェル化剤かつ分散剤安定剤として用いた場合に比べ、
 界面重合によって表面層を形成させた場合、耐久性に劣る結果となった。

【0426】

[実施例 16]

[トナー 22 の作製]

< 乳化および脱溶剤工程 >

・イオン交換水 170 質量部
 ・樹脂微粒子 1 の分散液 (固形分比 15 %) 42 質量部

10

20

30

40

50

(トナー母粒子 100 質量部に対して、樹脂微粒子 6 質量部仕込み)

・樹脂微粒子 15 の分散液 (固形分比 15%) 5 質量部

(トナー母粒子 100 質量部に対して、樹脂微粒子 0.5 質量部仕込み)

・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 50% 水溶液 (エレミノール M ON-7、三洋化成工業製) 24 質量部

・酢酸エチル 19 質量部

上記をビーカーに投入し、TKホモミクサー (特殊機化社製) にて 2000 rpm で 1 分攪拌し、水相を調製した。TKホモミクサーの回転数を 8000 rpm まで上げて、前記トナー組成物 1 (固形分比 69%) 160 質量部を投入し 1 分間攪拌を続け、トナー組成物 1 を懸濁させた。

10

【0427】

ビーカーに攪拌羽をセットし 100 rpm で 15 分間攪拌し、ナス型フラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて回転させながら、常圧で 10 時間かけて脱溶剤を行い、トナー水分散液を得た。

【0428】

洗浄および乾燥工程は実施例 1 と同様に処理し、トナー粒子 22 を得た。トナー粒子 22 の帯電量を測定したところ、 $Q_O = -21 \mu C / g$ 、 $Q_H = -18 \mu C / g$ 、 $Q_L = -25 \mu C / g$ 、 $Q_I = -14 \mu C / g$ だった。

【0429】

したがって、帯電量差 $Q_1 + Q_2$ は $7 \mu C / g$ となり良好な環境安定性を示し、 Q_I / Q_O は 0.67 となり良好な帯電立ち上がり性を示した。

20

【0430】

ついでトナー粒子 22 に対して実施例 1 と同様の外添処理を施し、トナー 22 を得た。トナー 22 に対し実施例 1 と同様の評価を行った。

【0431】

トナー 22 の T_g は 47、 $D_4 = 5.6 \mu m$ 、 $D_1 = 4.3 \mu m$ だった。

【0432】

トナー 22 の耐熱保存性は A 評価だった。トナー 22 を実施例 1 と同様の方法で画像評価を行った結果、定着開始温度は 100 であり、優れた低温定着性を示した。

【0433】

30

グロス値は 160 で最大値を示し 33 だった。オフセットは発生しなかった。耐久性評価は 2 万枚画像を出力した時点で汚れが発生したが、実用上問題ない耐久性を示した。汚れ発生時点の現像剤を抜き取り、トナーを SEM 観察したところ、トナー表面は樹脂微粒子が脱落した箇所が見られた。この脱離した樹脂微粒子が、現像性を低下させたものと思われる。細線再現性は B だった。

【0434】

【表 5】

トナ-処方

		製法	表面層		トナ-母粒子
			樹脂微粒子 番号	トナ-母粒子100質 量部に対する表 面層部数	トナ-組成物 番号
実施例1	トナ-1	溶解懸濁法	1	5	1
比較例1	トナ-2	↑	—	—	1
比較例2	トナ-3	粉碎法	—	—	—
比較例3	トナ-4	溶解懸濁法	1	6	2
比較例4	トナ-5	↑	2	6	1
比較例5	トナ-6	↑	3	5	3
比較例6	トナ-7	↑	3	5	1
実施例2	トナ-8	↑	4	6	1
実施例3	トナ-9	↑	5	10	1
実施例4	トナ-10	↑	6	10	1
実施例5	トナ-11	↑	1	1.5	1
実施例6	トナ-12	↑	1	18	1
実施例7	トナ-13	↑	7	8	4
実施例8	トナ-14	↑	8	8	4
実施例9	トナ-15	↑	9	6	5
実施例10	トナ-16	↑	10	4	6
実施例11	トナ-17	↑	11	6	1
実施例12	トナ-18	↑	12	6	4
実施例13	トナ-19	↑	13	7	5
実施例14	トナ-20	↑	14	7	6
実施例15	トナ-21	界面重合	—	—	1
実施例16	トナ-22	溶解懸濁法	3+15	樹脂微粒子3(6) +樹脂微粒子 15(0.5)	1

10

20

30

【 0 4 3 5 】

【表 6】

トナ粒子性能（帯電性編）

		帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）				帯電量の 環境安定性		帯電量の 立ち上がり性	
		Q0	QH	QL	QI	Q1+Q2	評価	QI/Q0	評価
実施例1	トナ粒子1	-24	-22	-25	-20	3	A	0.83	A
比較例1	トナ粒子2	-6	-1	-10	-1	9	C	0.17	D
比較例2	トナ粒子3	-11	-5	-14	-5	9	C	0.45	C
比較例3	トナ粒子4	-16	-15	-18	-12	3	A	0.75	B
比較例4	トナ粒子5	-19	-13	-20	-13	7	B	0.68	B
比較例5	トナ粒子6	-8	-2	-12	-1	10	C	0.13	D
比較例6	トナ粒子7	-5	-1	-10	0	9	C	0.00	D
実施例2	トナ粒子8	-22	-20	-24	-16	4	A	0.73	B
実施例3	トナ粒子9	-18	-15	-20	-5	5	B	0.28	C
実施例4	トナ粒子10	-23	-20	-24	-6	4	B	0.26	C
実施例5	トナ粒子11	-7	-3	-10	-5	7	B	0.71	A
実施例6	トナ粒子12	-25	-21	-25	-13	4	A	0.52	B
実施例7	トナ粒子13	-9	-7	-13	-2	6	B	0.22	C
実施例8	トナ粒子14	-11	-7	-13	-7	6	B	0.64	A
実施例9	トナ粒子15	-19	-16	-21	-13	5	B	0.68	A
実施例10	トナ粒子16	-27	-25	-29	-16	4	A	0.69	B
実施例11	トナ粒子17	-35	-33	-35	-29	2	A	0.83	A
実施例12	トナ粒子18	-39	-38	-40	-23	2	A	0.59	B
実施例13	トナ粒子19	-29	-27	-30	-24	3	A	0.83	A
実施例14	トナ粒子20	-13	-12	-16	-3	4	A	0.23	C
実施例15	トナ粒子21	-18	-16	-21	-15	5	B	0.83	A
実施例16	トナ粒子22	-21	-18	-25	-14	7	B	0.67	B

【 0 4 3 6 】

10

20

30

【表 7】

トナー性能（電子写真特性編）

		体積平均 粒子径 (D4) (μm)	耐熱 保存性	定着開始 温度	光沢性	耐オフセット性	耐久性	細線 再現性
実施例1	トナー1	5.5	A	100	A	なし	A	A
比較例1	トナー2	5.8	D	90	A	170	B	B
比較例2	トナー3	6.8	D	100	A	180	B	B
比較例3	トナー4	5.6	C	140	C	なし	A	A
比較例4	トナー5	5.8	B	110	C	なし	D	B
比較例5	トナー6	6.1	A	110	B	なし	A	B
比較例6	トナー7	5.7	A	110	B	なし	B	B
実施例2	トナー8	5.5	A	130	B	なし	C	B
実施例3	トナー9	5.6	C	100	B	なし	B	B
実施例4	トナー10	5.5	C	100	B	なし	B	B
実施例5	トナー11	6.0	C	100	A	180	B	B
実施例6	トナー12	5.3	A	120	B	なし	B	B
実施例7	トナー13	5.7	A	110	A	なし	A	C
実施例8	トナー14	5.5	A	110	A	なし	A	B
実施例9	トナー15	5.5	B	100	B	なし	B	B
実施例10	トナー16	5.8	C	100	A	なし	B	C
実施例11	トナー17	5.9	A	110	A	なし	B	A
実施例12	トナー18	5.8	A	100	A	なし	A	A
実施例13	トナー19	5.7	B	100	A	なし	A	A
実施例14	トナー20	5.5	A	100	B	なし	A	B
実施例15	トナー21	5.5	A	100	B	なし	C	B
実施例16	トナー22	5.6	A	100	B	なし	C	B

【図面の簡単な説明】

【0437】

【図1】本発明におけるT_gの算出方法の図である。

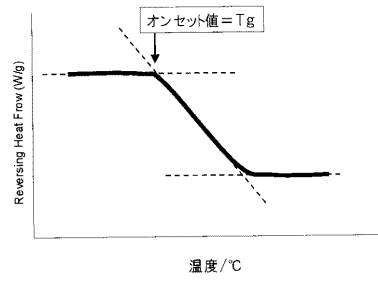
【図2】本発明における帯電量測定装置の概略図である。

【符号の説明】

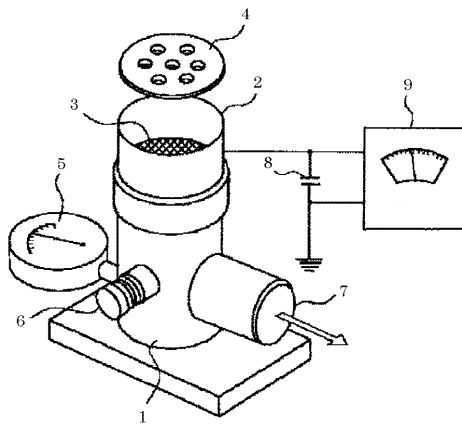
【0438】

- 1 吸引機（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）
- 2 金属製の測定容器
- 3 500メッシュのスクリーン
- 4 金属製のフタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤本 則和
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 栢 孝明
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 田澤 弥生
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 藤田 亮一
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 中村 直子

- (56)参考文献 特開2003-330225(JP,A)
特開2007-063550(JP,A)
特開昭62-227162(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	9 / 0 8 7
G 0 3 G	9 / 0 8
G 0 3 G	9 / 0 9 7