

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6824693号
(P6824693)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月15日 (2021.1.15)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 8 4
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/087 3 3 1
G O 3 G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/087 3 2 5
	G O 3 G 9/097 3 6 8

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-212649 (P2016-212649)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年10月31日 (2016. 10. 31)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-72580 (P2018-72580A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成30年5月10日 (2018. 5. 10)	(74) 代理人	100110870
審査請求日	令和1年10月24日 (2019. 10. 24)		弁理士 山口 芳広
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	綱木 武志
			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	梅田 宜良
			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】 トナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

難水溶性無機微粒子 (A) 及び マグネシウムイオン を含有し、該 マグネシウムイオン の量が 4 mmol/L 以上 120 mmol/L 以下である水系媒体中で、重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程、

該重合性単量体組成物の粒子に含有される該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、並びに、

該極性樹脂のガラス転移温度を (TgR) としたとき、該水系媒体の温度を ((TgR) + 5) 以上に昇温する昇温工程、

を、この順序で有するトナー粒子の製造方法であって、

該製造方法が、該水系媒体の温度が ((TgR) + 5) 以上になる前に、難水溶性無機微粒子 (B) を添加する添加工程を有し、

該添加工程が、該重合性単量体組成物の重合転化率が75%以上において行われることを特徴とするトナー粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記極性樹脂がポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエステルの酸価 (Av) が $1 \leq Av \leq 15$

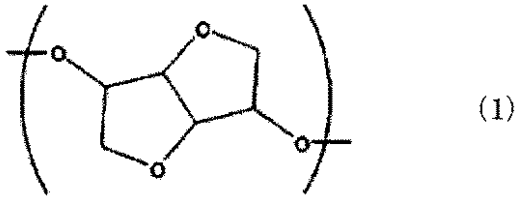
である請求項 1 に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂が、下記式 (1) で示されるイソソルビドユニットを含有する請

求項 2 に記載のトナー粒子の製造方法。

【化 1】



10

【請求項 4】

前記ポリエステル樹脂中の前記イソソルビドユニットの含有量が、前記ポリエステル樹脂中の全モノマーユニットを基準として 0.10 mol % 以上 20.00 mol % 以下である請求項 3 に記載のトナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷潜像を顕在化するトナー粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

トナーの製造方法として、少なくとも重合性単量体を有する重合性単量体組成物を懸濁重合し、同時にトナー粒子を得るトナーの製造方法（以下、懸濁重合法）がある。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（さらに必要に応じて重合開始剤、架橋剤、その他添加剤）を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。その後、該重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散させ、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

しかしながら、この懸濁重合トナーは、以下に述べる様な解決すべき問題点も有している。懸濁重合トナーにおいては重合反応条件及びトナーの処方によって反応中で粒子凝集が発生し、反応槽壁面や攪拌翼等に重合粒子凝集体が付着する。

30

上記の課題に対し、例えば特許文献 1 では、懸濁重合させてトナーを製造する方法における技術が開示されている。即ち、分散安定剤として難水溶性無機化合物粉末、分散安定剤として界面活性剤を用い、分散開始時に難水溶性無機化合物粉末の一部及び界面活性剤の一部又は全部を加える。その後、残りの難水溶性無機化合物粉末と残りの界面活性剤、又は残りの難水溶性無機化合物粉末を分散途中あるいは分散終了後に加える技術である。

更に、例えば特許文献 2 では、同様に懸濁重合させてトナーを製造する方法において、重合転化率が 0.2 ~ 0.7 においてさらに分散安定剤を追添加する技術が開示されている。

しかし、いずれの技術においてもトナー粒度分布特性あるいは、凝集粒子抑制といった観点では改善が認められているが、トナーの生産性という観点からは未だ改善の余地が残されていることが分かってきた。具体的には、連続生産した際の反応槽壁面や攪拌翼等といった生産装置へのトナー粒子の付着量が多く、その付着量を抑制させるための改善方法が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許 3034707 号公報

【特許文献 2】特許 3595656 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、反応槽壁面や攪拌翼等といった生産装置へのトナー粒子の付着が抑制されたトナー粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、以下のトナー粒子の製造方法により解決することができることを見出した。

即ち、本発明は、難水溶性無機微粒子(A)及びマグネシウムイオンを含有し、該マグネシウムイオンの量が4 mmol/L以上120 mmol/L以下である水系媒体中で、
重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程、

10

該重合性単量体組成物の粒子に含有される該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、並びに、

該極性樹脂のガラス転移温度を(TgR)としたとき、該水系媒体の温度を((TgR) + 5) 以上に昇温する昇温工程、

を、この順序で有するトナー粒子の製造方法であって、

該製造方法が、該水系媒体の温度が((TgR) + 5) 以上になる前に、難水溶性無機微粒子(B)を添加する添加工程を有し、

該添加工程が、該重合性単量体組成物の重合転化率が75%以上において行われる
ことを特徴とするトナー粒子の製造方法に関する。

20

【発明の効果】

【0006】

本発明のトナー粒子の製造方法により、反応槽壁面や攪拌翼等といった生産装置へのトナー粒子の付着が抑制されたトナー粒子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】

本発明のトナー粒子の製造方法は、難水溶性無機微粒子(A)及び金属イオンを含有し、
該イオン量が4 mmol/L以上120 mmol/L以下である水系媒体中で、重合性
単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程、

30

該重合性単量体組成物の粒子に含有される該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、および

該極性樹脂のガラス転移温度を(TgR)としたとき、該水系媒体の温度を((TgR) + 5) 以上に昇温する昇温工程、

を、この順序で有するトナー粒子の製造方法であって、

水系媒体の温度が((TgR) + 5) 以上になる前に、難水溶性無機微粒子(B)を添加する添加工程を有することを特徴とする。

【0009】

40

このようなトナー粒子の製造方法とすることによって、反応槽壁面や攪拌翼等といった生産装置へのトナー粒子の付着を抑制させることができる。上記条件を満たす方法により本発明の効果が得られることについての詳細な理由は明確ではないが、本発明者らは次のように考えている。

【0010】

前述の反応槽壁面や攪拌翼等といった生産装置へのトナー粒子の付着を抑制させるためには、トナー粒子の粒子遮蔽効果を増大させることが必要であると考えられる。そこで、本発明者らはトナー粒子の製造方法において、極性樹脂をトナー粒子表層に効率的に存在させることで難水溶性無機微粒子をトナー粒子表面により強固に固着させた。そして、これによりトナー粒子の粒子遮蔽効果を増大させることが可能であることを見出し本発明に

50

至った。

【0011】

ここで、造粒工程において、難水溶性無機微粒子(A)及び金属イオンを含有し、該イオン量を 4 mmol/L 以上 120 mmol/L 以下とすることで、極性樹脂をトナー粒子表層に効率的に存在させることができる。これは、微小なトナー粒子が適度な濃度の金属イオンにより凝集・合一することで減少することによるものと考えられる。

【0012】

そして、該極性樹脂のガラス転移温度を($T_g R$)としたとき、該水系媒体の温度を($T_g R + 5$) 以上になる前に、難水溶性無機微粒子(B)を添加することが必須である。

10

【0013】

難水溶性無機微粒子(B)を添加することで、トナー粒子の粒子遮蔽効果を増大させることが可能となり、該添加工程を($T_g R + 5$) 以上になる前に行うことで、該極性樹脂の溶解に起因したトナー粒子の付着力を抑制させることができる。更には、本発明では前述の通り、該極性樹脂をトナー粒子表層に効率的に存在させた状態で行うことにより、難水溶性無機微粒子(B)をより強固に固着させることが可能となりトナー粒子の粒子遮蔽効果を最大限発揮させることができると本発明者らは考えている。

【0014】

また、本発明のトナー粒子の製造方法において、金属イオンが多価金属イオンを含有することが好ましく、更には該多価金属イオンがマグネシウムイオンであることが更に好ましい。これは、金属イオンが多価金属イオンの場合には、トナー粒子表層の電気二重層がより小さくなり、難水溶性無機微粒子(B)の固着性がより強固になるからであると考えられる。

20

【0015】

また、該添加工程が該重合性単量体組成物の重合転化率が75%以上において行われることが好ましい。重合転化率が75%以上で該添加工程を実施することで、トナー粒子表面に固着した難水溶性無機微粒子(B)のトナー粒子合一・分裂による減少が抑制されるためである。

【0016】

また、該極性樹脂がポリエステル樹脂を含有し、且つ該ポリエステル樹脂の酸価(A_v)が

30

$$1 \leq A_v \leq 15$$

であることが難水溶性無機微粒子(B)の固着性の観点から好ましい。

【0017】

また、該ポリエステル樹脂の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定された重量平均分子量(M_w)が5000以上30000以下であることが好ましい。分子量が上記範囲内であれば、トナー粒子表層に存在しやすくなり本発明の作用効果を発現しやすい。

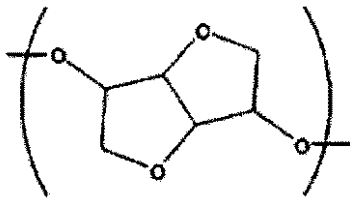
【0018】

更には、該ポリエステル樹脂が下記式(1)で示されるイソソルビドユニットを含有し、該イソソルビドユニットの含有量が、全モノマーユニットを基準として0.10mol%以上20.00mol%以下であることがより好ましい。

40

【0019】

【化 1】



(1)

【 0 0 2 0 】

10

以下に本発明のトナー粒子の製造方法について述べる。

【 0 0 2 1 】

本発明のトナーに含有されるトナー粒子は、懸濁重合法により製造されることが好ましい。懸濁重合法において、

(1) 重合性単量体

(2) 着色剤

(3) 極性樹脂

(4) 更に必要に応じて、架橋剤、帯電制御剤、その他の添加剤

を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。その後この重合性単量体組成物を、難水溶性無機微粒子 (A) 及び金属イオンを含有する水系媒体中に適当な攪拌機を用いて分散させることにより重合性単量体組成物の粒子を形成する。そして必要に応じて、重合開始剤を添加して重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。尚、重合開始剤は、後から添加するのではなく、重合性単量体組成物中に含有させていても良い。

20

【 0 0 2 2 】

更には、該極性樹脂のガラス転移温度を (T g R) としたとき、該水系媒体の温度を ((T g R) + 5) 以上に昇温する昇温工程を有し、水系媒体の温度が ((T g R) + 5) 以上になる前に、難水溶性無機微粒子 (B) を添加する。

【 0 0 2 3 】

上記で得られたトナー粒子に対しその後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、必要により流動性向上剤を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。

30

【 0 0 2 4 】

この懸濁重合法でトナー粒子を製造する場合には、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布が均一となる。また、水系媒体で重合性単量体を懸濁させて重合させるため、各材料はその極性に応じてトナー粒子の表層から極性の高い順に配置される。このことにより、本発明に好適に用いられる該極性樹脂をトナー粒子のより表層に選択的に存在させることで本発明の作用効果を発現させることができるため好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明のトナー粒子の製造方法に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系モノマーが用いられる。前記ビニル系モノマーとしては、単官能性モノマー或いは多官能性モノマーを使用することが出来る。

40

【 0 0 2 6 】

単官能性モノマーとしては、スチレン； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、 - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレンのようなスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、i s o - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t

50

tert - ブチルアクリレート、n - アミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、iso - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、iso - ブチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、n - アミルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、n - ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルのようなビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンのようなビニルケトンが挙げられる。本発明に用いる重合性単量体は、上記の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を含むことが好ましい。

【0027】

多官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0028】

本発明においては、前記した単官能性モノマーを単独で或いは2種以上組み合わせて、又は前記した単官能性モノマーと多官能性モノマーを組み合わせて使用する。多官能性モノマーは架橋剤として使用することも可能である。

【0029】

本発明に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。好ましくは、重合反応時の反応温度における半減期が0.5～30時間のものである。また重合性単量体100質量部に対し0.5質量部以上20質量部以下の添加量で重合反応を行うと、通常、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体が得られる。本発明のトナー粒子を製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系モノマーが用いられる。前記ビニル系モノマーとしては、単官能性モノマー或いは多官能性モノマーを使用することができる。単官能性モノマーとしては、スチレン；

- メチルスチレン、- 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、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレンのようなスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、iso - プロピルアクリレート、n - ブチルア

10

20

30

40

50

クリレート、*i s o* - ブチルアクリレート、*t e r t* - ブチルアクリレート、*n* - アミルアクリレート、*n* - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、*n* - オクチルアクリレート、*n* - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系モノマー；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n* - プロピルメタクリレート、*i s o* - プロピルメタクリレート、*n* - ブチルメタクリレート、*i s o* - ブチルメタクリレート、*t e r t* - ブチルメタクリレート、*n* - アミルメタクリレート、*n* - ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、*n* - オクチルメタクリレート、*n* - ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系モノマー；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルのようなビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンのようなビニルケトンが挙げられる。本発明に用いる重合性単量体は、上記の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を含むことが好ましい。

【0030】

多官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0031】

本発明においては、前記した単官能性モノマーを単独で或いは2種以上組み合わせて、又は前記した単官能性モノマーと多官能性モノマーを組み合わせて使用する。多官能性モノマーは架橋剤として使用することも可能である。

【0032】

本発明に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。好ましくは、重合反応時の反応温度における半減期が0.5～30時間のと溶解特性を有するトナー粒子を得ることができるため好ましい。

【0033】

重合開始剤としては、以下の、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル如きのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシド、2 - エチルヘキサノエート、*t* - ブチルパーオキシピバレート、*t* - ブチルパーオキシイソブチレート、*t* - ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイ

10

20

30

40

50

ルパーオキサイド如きの過酸化物系重合開始剤等が例示できる。

【0034】

本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、公知の連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0035】

本発明に用いる着色剤としては、黒色着色剤、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤等が挙げられる。

【0036】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い各色に調色されたものが利用される。

10

【0037】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、128、129、138、147、150、151、154、155、168、180、185、214等が例示できる。

【0038】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I.ピグメントバイオレット19等が例示できる。

20

【0039】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が挙げられる。

30

【0040】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し、好ましくは1質量部以上20質量部以下を添加して用いられる。

【0041】

さらに本発明に用いられる着色剤として磁性材料を含有させ磁性トナー粒子を製造することも可能である。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。磁性材料としては、以下の、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト如きの酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルの如き金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの如き金属の合金及びその混合物等が例示できる。

40

【0042】

上記磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましい。重合法により磁性トナーを調整する場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤を挙げることができる。

【0043】

これらの磁性体は個数平均粒径が2 μm 以下であることが好ましく、0.1～0.5 μm

50

mのものがより好ましい。トナー粒子中に含有させる量としては重合性単量体又は結着樹脂 100 質量部に対し、好ましくは 20 質量部以上 200 質量部以下、より好ましくは 40 質量部以上 150 質量部以下である。

【0044】

本発明のトナー粒子の製造方法においては、帯電特性を安定化するために帯電制御剤を配合しても良い。帯電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる帯電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法にて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない帯電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、負帯電制御剤としてサリチル酸、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、ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。正帯電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0045】

これらの帯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粒子製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではない。内添する場合は、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 10 質量部以下、より好ましくは 0.1 質量部以上 5 質量部以下の範囲で用いられる。また、外添する場合、トナー粒子 100 質量部に対し、好ましくは 0.005 質量部以上 1.0 質量部以下、より好ましくは 0.01 質量部以上 0.3 質量部以下である。

【0046】

上記水系媒体には、分散安定剤として難水溶性無機微粒子(A)を添加する。分散安定剤として使用する無機化合物としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が例示できる。分散安定剤として使用する有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等が例示できる。これらの分散安定剤は、重合性単量体 100 質量部に対して、0.2 質量部以上 20 質量部以下を使用することが好ましい。

【0047】

本発明に用いることができる極性樹脂は、飽和ポリエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂といったポリエステル系樹脂、スチレン系のアクリル酸供重合体、スチレン系のメタクリル酸供重合体、スチレン系のマレイン酸供重合体といったカルボキシル含有スチレン系樹脂、或いはスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基等の極性基を含有する重合体又は共重合体である。

【0048】

前記ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としてイソソルビドを用いて合成したポリエステル樹脂を用いることが好ましいが、それ以外のアルコール成分としては下記のものも併用することができる。

【0049】

二価アルコール成分としては、例えば、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の如き脂肪族系のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAの如きビスフェノールA類が挙げられる。

【0050】

三価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、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。

【0051】

また、ポリエステル樹脂を形成するために用いられる酸成分としては下記のもの挙げられる。

【0052】

フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸の如き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の如き炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸の脂肪族多価カルボン酸；それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1～8）エステル。

【0053】

それらの中でも特に、ビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、二価以上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を酸成分として、これらを縮重合して得られるポリエステル樹脂を好ましく用いることができる。

【0054】

カルボキシル含有スチレン系樹脂は特にスチレン - アクリル - アクリル酸系共重合体が好ましく、更には1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - n - ブチルアクリレート - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - - メチルスチレン - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体等をあげることができる。1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有した樹脂は極性が大きく、本発明の効果をより発現し易い。

【0055】

スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基等の極性基を含有する重合体又は共重合体について、上記重合体を製造するためのスルホン酸基を有する単量体として、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸が例示できる。本発明に用いられるスルホン酸基等を含有する重合体は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

【0056】

そして上記スルホン酸基等を有する重合体は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し0.01質量部以上5.0質量部以下を含有することが好ましい。より好ましくは0.1質量部以上3.0質量部以下である。

【0057】

本発明のトナー粒子の製造方法に用いられる金属イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、ルテニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀等のハロゲン化物、ヘキサフルオロシリル化物、硫酸塩、酢酸塩、チオ硫酸塩、リン酸塩、塩素酸類塩、硝酸類塩等の無機金属塩が挙げられる。また、有機酸の金属塩も水溶性であれば用いることができる。

【0058】

具体的に用いる材料としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化鉛、塩化ストロンチウム、ポリ塩化アルミニウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等が挙げられる。

【0059】

中でも、該金属塩を構成する金属が、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウムから選択されるものが好ましい。これらの中でも、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムはイオン化傾向が大きく、イオン化し易いため特に好ましい。更に好ましくは、造粒時の水系媒体のpHで金属イオンが溶解しているものが好ましい。

【0060】

本発明においては、特にpH6.5未満で溶解するマグネシウムイオンを含む多価金属塩が特に好ましい。また、該難水溶性無機微粒子の金属組成と異なる多価金属イオンを用いることが多価金属イオンとしての効果を十分に発揮できる点で尚更好ましい。

【0061】

以下に本発明の物性値の測定方法について説明する。

【0062】

< ポリエステル樹脂の酸価 >

ポリエステル樹脂の酸価はJIS K 0070 - 1992に準じて測定した。具体的には、以下の手順に従って測定した。

(1) 試薬の準備

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

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

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎したポリエステル樹脂2.0gを200mlの三角フラスコに精秤し、トルエン：エタノール(2：1)の混合溶液100mlを加え、5時間かけて溶解した。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定した。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとした。

(B) 空試験

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

（3）得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出した。

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

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

【0063】

< ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）の測定 >

ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定する。

【0064】

まず、室温で24時間かけて、ポリエステル樹脂をテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μm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に溶解した成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 ml / min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 ml

【0065】

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

【0066】

< 重合性単量体の重合転化率の測定 >

重合性単量体の重合転化率は、トナー粒子中の未反応スチレンの定量を、ガスクロマトグラフィー（GC）により、以下のようにして測定し、算出する。

【0067】

重合工程において重合性単量体組成物の分散液をサンプリングし、約0.4 gを精秤しサンプルビンに入れる。これに精秤した約15 gのアセトンを加えてフタをした後、よく混合し、発振周波数42 kHz、電氣的出力125 Wの卓上型超音波洗浄器（例えば、商品名「B2510J-MTH」、ブランソン社製）にて超音波を30分間照射する。その後、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」（東ソー社製）を用いてろ過を行い、濾液2 μlをガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予めスチレンを用いて作成した検量線により未反応スチレンの量を算出し、アセトンで抽出した総スチレン量との比により、重合転化率を測定する。

【0068】

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

GC：HP社 6890 GC

カラム：HP社 INNOWax（200 μm × 0.40 μm × 25 m）

キャリアーガス：He（コンスタントプレッシャーモード：20 psi）

オープン：（1）50 で10分ホールド、（2）10 /分で200 まで昇温、（3）200 で5分ホールド

10

20

30

40

50

注入口：200、パルスドスプリットレスモード（20 40 psi、until 0.5分）

スプリット比：5.0：1.0

検出器：250（FID）

【実施例】

【0069】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。実施例10は参考例である。

【0070】

<極性樹脂の製造例1>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、表1に示す使用量のモノマーを入れた後、触媒としてジブチル錫をモノマー総量100質量部に対して1.5質量部添加した。次いで、窒素雰囲気下にて常圧で180℃まで素早く昇温した後、180℃から210℃まで10℃/時間の速度で加熱しながら水を留去して重縮合を行った。210℃に到達してから反応槽内を5kPa以下まで減圧し、210℃、5kPa以下の条件下にて重縮合を行い、極性樹脂1を得た。その際、得られる極性樹脂1の軟化点が表2の値（126℃）となるように重合時間を調整した。極性樹脂1の物性を表2に示す。

【0071】

<極性樹脂2～6の製造例>

モノマー及び使用量を表1に記載の様に変更し、それ以外は、極性樹脂1と同様にして極性樹脂2～6を得た。ポリエステル樹脂2～6の物性を表2に示す。

【0072】

【表1】

モノマー種	酸(mol)			アルコール(mol)			
	TPA	IPA	TMA	BPA-PO	BPA-EO	EG	イソブチル [※]
極性樹脂1	40.0	3.0	5.0	43.0	9.0	0.0	0.0
極性樹脂2	40.0	2.0	1.5	56.5	0.0	0.0	0.0
極性樹脂3	40.0	3.5	7.5	41.0	8.0	0.0	0.0
極性樹脂4	41.0	0.0	0.0	59.0	0.0	0.0	0.0
極性樹脂5	40.0	4.0	8.0	40.0	8.0	0.0	0.0
極性樹脂6	44.0	0.0	2.0	31.1	0.0	18.2	2.4

TPA：テレフタル酸

IPA：イソフタル酸

TMA：トリメチット酸

BPA-PO：t[※]スフェノールA-PO2mol付加物

BPA-EO：t[※]スフェノールA-EO2mol付加物

EG：エチレングリコール

イソブチル[※]：イソブチル[※]モノマー

【0073】

【表2】

	Tg (℃)	軟化点 (℃)	酸価 (mgKOH/g)
極性樹脂1	77.5	126.0	6.0
極性樹脂2	75.5	125.0	1.0
極性樹脂3	77.0	125.5	15.0
極性樹脂4	76.5	124.0	0.2
極性樹脂5	76.8	125.0	16.0
極性樹脂6	68.2	122.0	4.5

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

(極性樹脂 7 の製造例)

加圧及び減圧可能なフラスコ内にキシレン (沸点 1 4 4) 3 0 0 質量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【 0 0 7 5 】

この還流下で、

スチレン	9 1 . 7 質量部	
メタクリル酸メチル	2 . 5 0 質量部	
メタクリル酸	3 . 3 0 質量部	
メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル	2 . 5 0 質量部	10
ジ - t e r t - ブチルパーオキサイド	2 . 0 0 質量部	

の混合液を添加した後、重合温度を 1 7 5 、反応時の圧力を 0 . 1 2 5 M P a にて重合を 5 時間行った。その後、減圧下にて脱溶剤工程を 3 時間行い、キシレンを除去して、粉碎することで極性樹脂 7 (酸価 = 1 0 . 9 、分子量 (M p) = 1 4 5 0 0) を得た。

【 0 0 7 6 】

< 水系媒体 A の調製 >

造粒タンクにイオン交換水 1 0 0 . 0 質量部、リン酸ナトリウム 2 . 0 質量部、1 0 質量 % 塩酸 0 . 9 質量部を添加しリン酸ナトリウム水溶液を作製し、6 0 に加温した。これに、イオン交換水 8 . 2 質量部に塩化カルシウム 6 水和物 1 . 2 質量部を溶解し作製した塩化カルシウム水溶液を添加し、クレアミックス (エム・テクニク株式会社製) を用いて周速 2 5 m / s にて 3 0 分攪拌した。その後、イオン交換水 1 5 . 5 質量部に塩化マグネシウム 1 . 2 0 質量部を添加して作製した塩化マグネシウム水溶液を、得られる水系媒体中のマグネシウムイオン濃度が 6 0 m m o l / L となるように添加し、クレアミックス (エム・テクニク株式会社製) を用いて周速 2 5 m / s にて 1 0 分攪拌し、難水溶性無機微粒子 (A) を含有する水系媒体を得た。該水系媒体の p H を測定したところ、5 . 5 であった。

【 0 0 7 7 】

< 水系媒体 (B) の調製 >

造粒タンクにイオン交換水 5 0 . 0 質量部、リン酸ナトリウム 1 . 0 質量部、1 0 質量 % 塩酸 0 . 4 5 質量部を添加しリン酸ナトリウム水溶液を作製し、6 0 に加温した。これに、イオン交換水 4 . 1 質量部に塩化カルシウム 6 水和物 0 . 6 質量部を溶解し作製した塩化カルシウム水溶液を添加し、クレアミックス (エム・テクニク株式会社製) を用いて周速 2 5 m / s にて 3 0 分攪拌し、難水溶性無機微粒子 (B) を含有する水系媒体を得た。該水系媒体の p H を測定したところ、5 . 5 であった。

【 0 0 7 8 】

〔 実施例 1 〕

下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて 1 0 0 r / m i n で均一に溶解混合して樹脂含有単量体を調製した。

・ スチレン	4 5 . 0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	2 5 . 0 質量部	40
・ 極性樹脂 6	4 . 0 質量部	

【 0 0 7 9 】

更に、下記の材料をアトライタ (三井三池化工機株式会社製) で分散し、微粒状着色剤含有単量体を得た。

・ スチレン	3 0 . 0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 4 質量部	
・ 帯電制御剤 (ポントロン E - 8 8 (オリエント化学社製))	1 . 0 質量部	
・ ワックス : ベヘン酸ベヘニル	9 . 0 質量部	
・ ワックス B : フィッシャートロプッシュワックス (H N P 5 1 : 日本精蠟社製)	3 . 0 質量部	50

次に、該微粒状着色剤含有単量体と該樹脂含有単量体を均一に混合して重合性単量体組成物を得た後、該重合性単量体組成物を60に加温した。次いで、該重合性単量体組成物を上記水系媒体A中に投入して、クレアミックス（エム・テック株式会社製）を用いて周速25m/sにて10分間攪拌して、重合性単量体組成物の粒子を形成した。そして、ここに重合開始剤tert-ブチルパーオキシピバレート10.0質量部を加えて更に10分間攪拌して造粒工程を終了させた。

【0080】

その後、反応容器（ガラス製セパラブルフラスコ、容量2L）に移してプロペラ式攪拌機にて100rpmで攪拌しつつ、65で5時間反応させた（この時点での重合性単量体の重合転化率は75%以上であった。）。 10

【0081】

その後、難水溶性無機微粒子（B）を含有する水系媒体Bを添加し、その後昇温工程にて75に昇温し、6時間反応させた。

【0082】

重合工程終了後、重合スラリーに120の水蒸気を5kg/hrの流量で供給を開始した。水蒸気供給開始後、98に達した時点から蒸留開始とし、8時間蒸留を行った後、室温（25）まで冷却し、別の容器に反応スラリーを移した。その後、反応容器を十分に乾燥させてトナー粒子1を得た。

【0083】

以上の操作を5回連続で実施した後の反応容器の質量を測定し、予め製造前に測定していた質量の差分から付着量を求めた。トナー粒子1製造時の反応容器の付着量を表3に示す。 20

【0084】

〔実施例2〕

実施例1において、反応容器をステンレス製のセパラブルフラスコ（容量2L）に変更する以外は同様にして、トナー粒子2製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子2製造時の反応容器の付着量を表3に示す。

【0085】

〔実施例3〕

実施例1において、C・I・ピグメントブルー15：3をC・I・ピグメントイエロー93に変更した以外は同様にして、トナー粒子3製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子3製造時の反応容器の付着量を表3に示す。 30

【0086】

〔実施例4〕

実施例1において、C・I・ピグメントブルー15：3をC・I・ピグメントレッド269に変更した以外は同様にして、トナー粒子4製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子4製造時の反応容器の付着量を表3に示す。

【0087】

〔実施例5〕

実施例1において、C・I・ピグメントブルー15：3をカーボンブラックに変更した以外は同様にして、トナー粒子5製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子5製造時の反応容器の付着量を表3に示す。 40

【0090】

〔実施例8〕

実施例1において、塩化マグネシウム水溶液を作製する際の塩化マグネシウムの添加量を0.08質量部に変更し、作製した塩化マグネシウム水溶液を、得られる水系媒体中のマグネシウムイオン濃度が4mmol/Lとなるように添加し、極性樹脂6を極性樹脂2に変更した。更には水系媒体Bの添加タイミングをトナー粒子の重合転化率75%時に変更し、更には昇温工程にて昇温する温度を83にした。それ以外は同様にして、トナー粒子8製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子8製造時の反応容器の付着量を表 50

3 に示す。

【 0 0 9 1 】

〔 実施例 9 〕

実施例 1 において、塩化マグネシウム水溶液を作製する際の塩化マグネシウムの添加量を 2 . 4 0 質量部に変更し、作製した塩化マグネシウム水溶液を、得られる水系媒体中のマグネシウムイオン濃度が 1 2 0 m m o l / L となるように添加し、極性樹脂 6 を極性樹脂 3 に変更した。更には水系媒体 B の添加タイミングをトナー粒子の重合転化率 7 5 % 時に変更し、更には昇温工程にて昇温する温度を 8 5 にした。それ以外は同様にして、トナー粒子 9 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 9 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

10

【 0 0 9 2 】

〔 実施例 1 0 〕

実施例 1 において、水系媒体 B の添加タイミングをトナー粒子の重合転化率 7 0 % 時に変更した以外は同様にして、トナー粒子 1 0 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 1 0 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 0 9 3 】

〔 実施例 1 1 〕

実施例 1 において、極性樹脂 6 を極性樹脂 7 に変更し、更には昇温工程にて昇温する温度を 9 6 にした。それ以外は同様にして、トナー粒子 1 1 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 1 1 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

20

【 0 0 9 4 】

〔 実施例 1 2 〕

実施例 1 において、極性樹脂 6 を極性樹脂 4 に変更し、更には昇温工程にて昇温する温度を 8 4 にした。それ以外は同様にして、トナー粒子 1 2 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 1 2 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 0 9 5 】

〔 実施例 1 3 〕

実施例 1 において、極性樹脂 6 を極性樹脂 1 に変更し、更には昇温工程にて昇温する温度を 8 5 にした。それ以外は同様にして、トナー粒子 1 3 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 1 3 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

30

【 0 0 9 6 】

〔 実施例 1 4 〕

実施例 1 3 において、反応容器をステンレス製のセパブルフラスコ（容量 2 L ）に変更する以外は同様にして、トナー粒子 1 4 製造時の反応容器の付着量を求めた。トナー粒子 1 4 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 の水系媒体 A の調製において、塩化マグネシウム水溶液を作製する際の塩化マグネシウムの添加量を 0 . 0 4 質量部に変更し、作製した塩化マグネシウム水溶液を、得られる水系媒体中のマグネシウムイオン濃度が 2 m m o l / L となるように添加した以外は同様にして、比較トナー粒子 1 製造時の反応容器の付着量を求めた。比較トナー粒子 1 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

40

【 0 0 9 8 】

〔 比較例 2 〕

比較例 1 において、反応容器をステンレス製のセパブルフラスコ（容量 2 L ）に変更する以外は同様にして、比較トナー粒子 2 製造時の反応容器の付着量を求めた。比較トナー粒子 2 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 0 9 9 】

〔 比較例 3 〕

実施例 1 の水系媒体 A の調製において、塩化マグネシウム水溶液を作製する際の塩化マ

50

グネシウムの添加量を 3 . 0 0 質量部に変更し、作製した塩化マグネシウム水溶液を、得られる水系媒体中の塩化マグネシウム濃度が 1 5 0 m m o l / L となるように添加した以外は同様にして、比較トナー粒子 3 製造時の反応容器の付着量を求めた。比較トナー粒子 3 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 1 0 0 】

〔 比較例 4 〕

比較例 3 において、反応容器をステンレス製のセパラブルフラスコ（容量 2 L ）に変更する以外は同様にして、比較トナー粒子 4 製造時の反応容器の付着量を求めた。比較トナー粒子 4 製造時の反応容器の付着量を表 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

【 表 3 】

実施例 / 比較例	トナー 粒子	金属塩		極性樹脂			昇温工程		添加工程		反応容器 内の接液 部材質	付着量 (反応容器) (g) 5ヘッ 終了後
		種類	イオン濃度 (mmol/L)	種類	TgR	酸価	昇温前 温度	昇温後 温度	((TgR)+5)℃ 以上になる 前の難水溶 性無機微粒 子(B)の添加	添加時の 重合転化 率 (%)		
実施例1	1	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	2.1
実施例2	2	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ステンレス	2.7
実施例3	3	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	2.0
実施例4	4	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	2.2
実施例5	5	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	2.1
実施例8	8	塩化 マグネシウム	4	2	75.5	1	60	83	有	75	ガラス	2.4
実施例9	9	塩化 マグネシウム	120	3	77	15	60	85	有	75	ガラス	2.1
実施例10	10	塩化 マグネシウム	60	6	68.2	4.5	60	75	有	70	ガラス	3.4
実施例11	11	塩化 マグネシウム	60	7	90	10.9	60	96	有	80	ガラス	4.1
実施例12	12	塩化 マグネシウム	60	4	76.5	0.2	60	84	有	80	ガラス	4.2
実施例13	13	塩化 マグネシウム	60	1	77.5	6	60	85	有	80	ガラス	3.5
実施例14	14	塩化 マグネシウム	60	1	77.5	6	60	85	有	80	ステンレス	4.2
比較例1	比較トナー 粒子1	塩化 マグネシウム	2	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	15
比較例2	比較トナー 粒子2	塩化 マグネシウム	2	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ステンレス	20
比較例3	比較トナー 粒子3	塩化 マグネシウム	150	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ガラス	17
比較例4	比較トナー 粒子4	塩化 マグネシウム	150	6	68.2	4.5	60	75	有	80	ステンレス	23

フロントページの続き

- (72)発明者 塩足 吉彬
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 桂 大侍
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 石原 一毅
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2016-110128(JP,A)
特開2016-148729(JP,A)
特開2016-009173(JP,A)
特開昭58-071901(JP,A)
特開平03-064308(JP,A)
特開平03-043403(JP,A)
特開2011-074289(JP,A)
特開2001-092184(JP,A)
特開平11-084722(JP,A)
特開2011-215341(JP,A)
特開2015-004868(JP,A)
特開2016-186582(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097