

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7493963号
(P7493963)

(45)発行日 令和6年6月3日(2024.6.3)

(24)登録日 令和6年5月24日(2024.5.24)

(51)国際特許分類

G 03 G	9/08 (2006.01)	G 03 G	9/08
G 03 G	9/097(2006.01)	G 03 G	9/097 3 6 5
G 03 G	9/087(2006.01)	G 03 G	9/087 3 3 1
		G 03 G	9/087 3 2 5

F I

請求項の数 12 (全44頁)

(21)出願番号 特願2020-37683(P2020-37683)
 (22)出願日 令和2年3月5日(2020.3.5)
 (65)公開番号 特開2021-140031(P2021-140031)
 A)
 (43)公開日 令和3年9月16日(2021.9.16)
 審査請求日 令和5年3月3日(2023.3.3)

(73)特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74)代理人 110002860
 弁理士法人秀和特許事務所
 橋本 武
 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
 釜江 健太郎
 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
 大津 剛
 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 井田 隼人

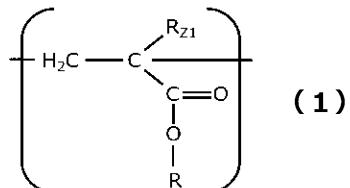
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、
該ワックスは、炭化水素ワックスを含み、
 該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体Aを含有し、
 該結着樹脂中の該非晶性ポリエステル樹脂の含有量が、50.00質量%以上であり、
 該重合体Aは、下記式(1)で表される構造を有する第一のモノマーユニット及び該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットを有し、



式(1)中、Rz1は、水素原子又はメチル基を表し、Rは、炭素数18~36のアルキル基を表し、

該重合体Aは、ビニル重合体であり、

該重合体A中の該第一のモノマーユニットの含有割合が、該重合体Aの全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0モル%~60.0モル%であり、

該結着樹脂中の該重合体 A の含有量が、0.10質量%～10.00質量%であり、該トナーの断面観察において、該非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックスとドメインとを有するマトリックスドメイン構造を有し、

該ドメインは、該重合体 A を 80 質量%以上含有するドメイン A 及び該ワックスを 80 質量%以上含有するドメイン B を含むことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記ドメインの面積を基準として、前記ドメイン A 及び前記ドメイン B の合計の面積割合が、50%以上である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記ドメインの面積を基準として、前記ドメイン A 及び前記ドメイン B の合計の面積割合が、90%以上である請求項 1 に記載のトナー。

10

【請求項 4】

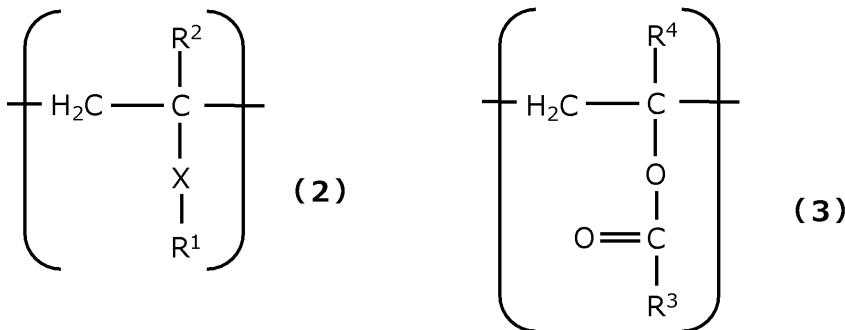
前記第二のモノマーユニットの含有割合が、前記重合体 A の全モノマーユニットの総モル数を基準として、20.0モル%～95.0モル%であり、

前記第二のモノマーユニットの S P 値 (J/cm³)^{0.5} を S P₂₁ としたとき、S P₂₁ が、21.00 以上である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のトナー。

20

【請求項 5】

前記第二のモノマーユニットが、下記式 (2) 及び (3) からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1～4 のいずれか一項に記載のトナー。



30

(式 (2) 中、X は単結合又は炭素数 1～6 のアルキレン基を示す。

R¹ は、

ニトリル基 (-C≡N)、

-C(=O)NHR¹⁰ (R¹⁰ は水素原子、若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表す。)、

ヒドロキシ基、

-COOR¹¹ (R¹¹ は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基若しくは炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基を表す。)、

-NH-C(=O)-N(R¹³)₂ (2 つの R¹³ はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1～6 のアルキル基を表す。)、

-COO(CH₂)₂NHCOOR¹⁴ (R¹⁴ は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。)、又は

-COO(CH₂)₂-NH-C(=O)-N(R¹⁵)₂ (2 つの R¹⁵ はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1～6 のアルキル基を表す。) である。

R² は、水素原子又はメチル基を表す。)

(式 (3) 中、R³ は、炭素数 1～4 のアルキル基を表し、R⁴ は、水素原子又はメチル基を表す。)

【請求項 6】

前記トナー粒子中の前記重合体 A の含有量を W_a (質量%) とし、前記トナー粒子中の前記ワックスの含有量を W_w (質量%) としたとき、W_a + W_w が 3.00～20.00

40

50

である請求項 1 ~ 5のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子中の前記重合体 A の含有量を W a (質量%) とし、前記トナー粒子中の前記ワックスの含有量を W w (質量%) としたとき、W a - W w が 5.00 以下である請求項 1 ~ 6のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】

前記ドメイン A の円相当径の個数平均値が、0.1 μm ~ 0.8 μm であり、

前記ドメイン B の円相当径の個数平均値が、0.1 μm ~ 1.0 μm である、請求項 1 ~ 7のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8のいずれか一項に記載のトナーの製造方法であって、

結着樹脂及びワックスを含有する原材料を溶融混練する工程、及び

得られた溶融混練物を粉碎する工程、

を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項 10】

前記原材料を溶融混練する工程が、

前記非晶性ポリエステル樹脂及び前記ワックスを溶融混練し、第一溶融混練物を得る第一溶融混練工程、及び該第一溶融混練物を粉碎して第一粉体を得る第一粉碎工程、並びに少なくとも該第一粉体及び前記重合体 A を溶融混練し、第二溶融混練物を得る第二溶融混練工程を含み、

前記溶融混練物を粉碎する工程が、該第二溶融混練物を粉碎する工程である請求項 9に記載のトナーの製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8のいずれか一項に記載のトナーの製造方法であって、

該トナーの各原材料の微粒子分散液を調製する工程、

該各原材料の微粒子分散液を混合し、凝集剤を添加して凝集体粒子を形成する工程、及び、

該凝集体粒子を加熱し融合する工程、

を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 12】

30

前記各原材料の微粒子分散液を調製する工程が、

前記非晶性ポリエステル樹脂及び前記ワックスを含有する第一微粒子分散液を得る工程、及び

前記重合体 A を含有する第二微粒子分散液を得る工程を含み、

前記凝集体粒子を形成する工程が、

該第一微粒子分散液及び該第二微粒子分散液を混合し、前記凝集剤を添加して凝集体粒子を形成する工程である請求項 1に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本開示は、電子写真方式、静電記録方式、及び、静電印刷方式などに用いられるトナー、及び、該トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及しており、省エネルギー化・高生産性への要求が高まっている。

省エネルギー化や高生産性に対応したトナーとして、より低い温度で素早く定着できる低温定着性に優れたトナーにより、定着工程での消費電力を低下させたり時間当たりの印刷枚数を増やしたりすることが求められている。

低温定着性のためにトナーの結着樹脂のガラス転移点や軟化点を下げ、シャープメルト

50

性を有する結着樹脂を用いることが一般的に検討されている。その一方、溶融したトナーが定着部材から離型せず巻き付きが起こりやすくなるため、その両立が求められている。

また、プリントオンデマンド P O D 向けの印刷需要も増加しており、普通紙だけでなく厚紙やコート紙など多種多様な紙種への対応が求められている。それらに印刷された画像の耐擦過性、耐引っかき性、折り曲げ耐性、耐熱性など印刷物の使用環境、保管環境によらない堅牢な画像強度が求められつつある。特にコート紙は平滑性を付与するために炭酸カルシウムなどの硬い無機化合物が表面に大量に含有されているので耐擦過性、折り曲げ耐性に関しては普通紙よりも高いレベルが求められている。

特許文献 1 には、ポリエステル樹脂とベヘニルアクリレート重合体とをブレンド混合した樹脂を結着樹脂に用いたトナーが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【文献】特開 2 0 1 3 - 9 7 3 2 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

特許文献 1 に記載の、ポリエステル樹脂とベヘニルアクリレート重合体とをブレンド混合したトナーは、一定の低温定着性及び画像保管性を有しているものの定着画像強度に劣る。また、本発明者らの検討で、ベヘニルアクリレート重合体とワックスとが相溶しやすく、ワックスの離型効果が低下するために、定着時に用紙が巻き付きやすくなることがわかった。

また、近年は、厚紙コート紙において定着後の画像を折り曲げることで画像部に応力がかかった際にも割れやひびが発生しない堅牢な画像強度をもつことも求められている。

20

本開示は、優れた低温定着性及び耐定着巻き付き性を両立し、厚紙コート紙に定着された画像においても堅牢な画像強度を有するトナー及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本開示の第一の態様は、結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

30

該ワックスは、炭化水素ワックスを含み、

該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体 A を含有し、

該結着樹脂中の該非晶性ポリエステル樹脂の含有量が、5 0 . 0 0 質量 % 以上であり、該重合体 A は、下記式 (1) で表される構造を有する第一のモノマーユニット及び該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットを有し、

該重合体 A は、ビニル重合体であり、

該重合体 A 中の該第一のモノマーユニットの含有割合が、該重合体 A の全モノマーユニットの総モル数を基準として、5 . 0 モル % ~ 6 0 . 0 モル % であり、

該結着樹脂中の該重合体 A の含有量が、0 . 1 0 質量 % ~ 1 0 . 0 0 質量 % であり、

該トナーの断面観察において、該非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックスとドメインとを有するマトリックスドメイン構造を有し、

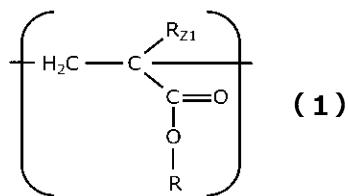
40

該ドメインは、該重合体 A を 8 0 質量 % 以上含有するドメイン A 及び該ワックスを 8 0 質量 % 以上含有するドメイン B を含むトナーに関する。

【0 0 0 6】

50

【化1】



式(1)中、R_{z1}は、水素原子又はメチル基を表し、Rは、炭素数18～36のアルキル基を表す。

【0007】

本開示の他の態様は、トナーの製造方法であって、
結着樹脂及びワックスを含有する原材料を溶融混練する工程、及び
得られた溶融混練物を粉碎する工程を含み、
該トナーは、該結着樹脂及び該ワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであり、
該ワックスは、炭化水素ワックスを含み、

該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体Aを含有し、
該結着樹脂中の該非晶性ポリエステル樹脂の含有量が、50.00質量%以上であり、
該重合体Aは、上記式(1)で表される構造を有する第一のモノマーユニット及び該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットを有し、
該重合体Aは、ビニル重合体であり、

該重合体A中の該第一のモノマーユニットの含有割合が、該重合体Aの全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0モル%～60.0モル%であり、

該結着樹脂中の該重合体Aの含有量が、0.10質量%～10.00質量%であり、
該トナーの断面観察において、該非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックスとドメインとを有するマトリックスドメイン構造を有し、
該ドメインは、該重合体Aを80質量%以上含有するドメインA及び該ワックスを80質量%以上含有するドメインBを含むトナーの製造方法に関する。

また、本開示の他の態様は、トナーの製造方法であって、
該トナーの各原材料の微粒子分散液を調製する工程、
該各原材料の微粒子分散液を混合し、凝集剤を添加して凝集体粒子を形成する工程、及び、
該凝集体粒子を加熱し融合する工程を含み、
該トナーは、該結着樹脂及び該ワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであり、
該ワックスは、炭化水素ワックスを含み、

該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体Aを含有し、
該結着樹脂中の該非晶性ポリエステル樹脂の含有量が、50.00質量%以上であり、
該重合体Aは、上記式(1)で表される構造を有する第一のモノマーユニット及び該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットを有し、
該重合体Aは、ビニル重合体であり、

該重合体A中の該第一のモノマーユニットの含有割合が、該重合体Aの全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0モル%～60.0モル%であり、

該結着樹脂中の該重合体Aの含有量が、0.10質量%～10.00質量%であり、
該トナーの断面観察において、該非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックスとドメインとを有するマトリックスドメイン構造を有し、
該ドメインは、該重合体Aを80質量%以上含有するドメインA及び該ワックスを80質量%以上含有するドメインBを含むトナーの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、優れた低温定着性及び耐定着巻き付き性を両立し、厚紙コート紙における定着画像においても堅牢な画像強度を有するトナーを提供することができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0009】

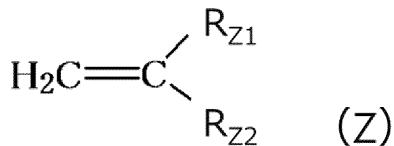
数値範囲を表す「XX以上YY以下」や「XX～YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを意味する。

「モノマーユニット」とは、ポリマー中のモノマー物質の反応した形態をいう。例えば、ポリマー中のビニル系モノマーが重合した主鎖中の、炭素-炭素結合1区間を1ユニットとする。ビニル系モノマーとは下記式(2)で示すことができる。

【化2】



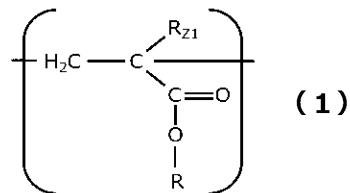
[式(2)中、R_{Z1}は、水素原子、又はアルキル基(好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくはメチル基)を表し、R_{Z2}は、任意の置換基を表す。]

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

【0010】

トナーは、結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体Aを含有し、該結着樹脂中の該非晶性ポリエステル樹脂の含有量が、50.00質量%以上であり、該重合体Aは、下記式(1)で表される構造を有する第一のモノマーユニット及び該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットを有し、

【化3】



式(1)中、R_{Z1}は、水素原子又はメチル基を表し、Rは、炭素数18～36のアルキル基を表し、

該重合体A中の該第一のモノマーユニットの含有割合が、該重合体Aの全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0モル%～60.0モル%であり、

該結着樹脂中の該重合体Aの含有量が、0.10質量%～10.00質量%であり、

該トナーの断面観察において、該非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックスとドメインとを有するマトリックスドメイン構造を有し、

該ドメインは、該重合体Aを80質量%以上含有するドメインAと該ワックスを80質量%以上含有するドメインBとを含む。

【0011】

本発明者らは、トナー粒子中の非晶性ポリエステル樹脂に対し、結晶性を有するビニル樹脂の存在状態を制御することにより、優れた低温定着性を示すとともに定着画像強度が向上することを見出した。具体的には、結晶性を有するビニル樹脂がマトリックス中にドメインで存在することで定着画像の強度が向上することがわかつてき。

その理由について、定着後においても結晶性を有するビニル樹脂がドメインで存在し、画像に折り曲げなどの外部応力がかかった際にその応力を吸収しているからではないかと

10

20

30

40

50

本発明者らは考えている。結晶性を有するビニル樹脂は主鎖ではなく、側鎖に存在する長鎖アルキル基が結晶性を有するという構造上の特徴があり、これが応力を吸収する効果を担っていると思われる。

【0012】

一方、結晶性を有するビニル樹脂は側鎖の長鎖アルキル基の部位がワックスの化学構造と近いためにワックスと相溶しやすいという特徴を有している。そのため、結晶性を有するビニル樹脂とワックスとが併存する系においてこれらを別々のドメインで存在させることは非常に困難であった。

本発明者らは、鋭意検討した結果、結晶性を有するビニル樹脂の構成により結晶性を有するビニル樹脂とワックスとを別々のドメインで存在させることに成功し、上記トナーに至った。

【0013】

トナーは、結着樹脂及びワックスを含有することを特徴とする。

結着樹脂中の非晶性ポリエステル樹脂の含有量は、50.00質量%以上である。好ましくは75.00質量%以上であり、より好ましくは90.00質量%以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは99.90質量%以下であり、より好ましくは97.00質量%以下である。

非晶性ポリエステル樹脂に用いられるモノマーとしては、多価アルコール（2価又は3価以上のアルコール）と、多価カルボン酸（2価又は3価以上のカルボン酸）、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとが用いられる。

【0014】

多価アルコールとしては、以下のものを使用することができる。

2価のアルコール成分としては、ビスフェノール誘導体が好ましい。

ビスフェノール誘導体としては、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）-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）プロパン等を挙げができる。

その他のアルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、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、ソルビット、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、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、グリセリン、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。

【0015】

3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-ヘキサンテトロール、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。

これらのうち、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが用いられる。これらの2価のアルコール及び3価以上のアルコールは、単独で又は

複数を併用して用いることができる。

【0016】

多価カルボン酸としては、以下のものを使用することができる。

2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。

これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0017】

3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。

これらのうち、特に1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。これらの2価のカルボン酸等及び3価以上のカルボン酸は、単独で又は複数を併用して用いることができる。

【0018】

ポリエステルの製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、前述のアルコールモノマー及びカルボン酸モノマーを同時に仕込み、エステル化反応またはエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合し、ポリエステル樹脂を製造する。また、重合温度は、特に制限されないが、180以上290以下の範囲が好ましい。ポリエステルの重合に際しては、例えば、チタン系触媒、スズ系触媒、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。チタン系触媒、スズ系触媒の少なくとも一方を使用して重合することがより好ましい。

【0019】

非晶性ポリエステル樹脂の酸価は5mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帶電維持性の観点から好ましい。さらに、非晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は20mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であることが、低温定着性と保存性の観点から好ましい。

【0020】

非晶性ポリエステル樹脂は、軟化点の低い非晶性ポリエステル樹脂Lと、軟化点の高い非晶性ポリエステル樹脂Hを混ぜ合わせて使用してもよい。非晶性ポリエステル樹脂Lと非晶性ポリエステル樹脂Hの含有比率(L/H)は質量基準で50/50~90/10であることが好ましい。

ここで、非晶性ポリエステル樹脂Lの軟化点は、65以上110以下であることが好ましく、非晶性ポリエステル樹脂Hの軟化点は、115以上160以下であることが好ましい。

【0021】

トナー粒子は、ワックスを含有する。

ワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスのような炭化水素ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような炭化水素ワックスの酸化物又はそれら

10

20

30

40

50

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

【0022】

これらのワックスの中でも、パラフィンワックス、フィッシャートロプロシュワックスのような炭化水素ワックス、又はカルナバワックスのような脂肪酸エステル系ワックスが好み。非晶性ポリエステル樹脂の含有量が多いトナー粒子にドメインで存在させやすい点から炭化水素ワックスがさらに好み。すなわち、ワックスが、炭化水素ワックスを含むことが好ましく、炭化水素ワックスであることがより好み。

ワックスの含有量は、結着樹脂100.00質量部に対し、2.00質量部～10.00質量部であることが好み。

【0023】

結着樹脂は、重合体Aを含有する。そして、重合体Aは、第一のモノマーユニット中に存在する長鎖アルキル基に由来する結晶性部位を有する。

重合体Aは、第一の重合性单量体と、該第一の重合性单量体とは異なる第二の重合性单量体と、を含有する組成物の重合体である。また、重合体Aは、第一のモノマーユニットと、該第一のモノマーユニットとは異なる第二のモノマーユニットと、を有する。第一（又は第二）のモノマーユニットは、例えば、第一（又は第二）の重合性单量体が付加重合（ビニル重合）したモノマーユニットである。

【0024】

第一の重合性单量体は、炭素数18～36のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つである。また、第一のモノマーユニットは、第一の重合性单量体に由来し、第一の重合性单量体が付加重合した構造を有する。

該（メタ）アクリル酸エステルは炭素数18～36のアルキル基を有するため、結着樹脂に結晶性を付与することができる。そのため、トナーがシャープメルト性を発揮し、優れた低温定着性が得られる。

一方、炭素数18未満のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルである場合、アルキル基の鎖長が短く、得られる重合体Aは結晶性を示さないため、画像強度が劣る。また、炭素数が37を超えるアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルである場合も、得られる重合体Aの融点が高くなり、低温定着性が劣る。

【0025】

第一のモノマーユニットは、下記式（1）で表される。

10

20

30

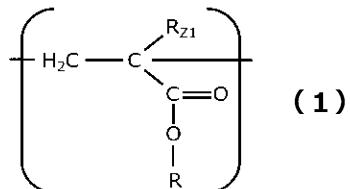
40

50

重合体 A 中の第一のモノマーユニットの含有割合は、好ましくは 30.0 質量% ~ 90.0 質量% であり、より好ましくは 40.0 質量% ~ 80.0 質量% であり、さらに好ましくは 45.0 質量% ~ 75.0 質量% である。

【0026】

【化4】



10

【0027】

[式(1)中、Rz1は、水素原子又はメチル基を表し、Rは、炭素数18~36のアルキル基(好ましくは炭素数18~30の直鎖のアルキル基)を表す。]

【0028】

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

これらの内、低温定着性の観点から、炭素数18~36の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一が好ましく、炭素数18~30の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一がより好ましい。

中でも、直鎖の(メタ)アクリル酸ステアリル、直鎖の(メタ)アクリル酸アラキジル及び(メタ)アクリル酸ベヘニルからなる群から選択される少なくとも一がさらに好ましく、直鎖の(メタ)アクリル酸アラキジル及び(メタ)アクリル酸ベヘニルからなる群から選択される少なくとも一がさらにより好ましく、(メタ)アクリル酸ベヘニルからなる群から選択される少なくとも一が特に好ましい。

第一の重合性单量体は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0029】

重合体 A 中の第一のモノマーユニットの含有割合は、重合体 A の全モノマーユニットの総モル数を基準として、5.0 モル% ~ 60.0 モル% である。また、重合体 A を生成する組成物中の第一の重合性单量体の含有割合は、組成物中の全重合性单量体の総モル数を基準として、5.0 モル% ~ 60.0 モル% である。

上記含有割合であることで、結晶性によりトナーがシャープメルト性を発現し、優れた低温定着性が得られるとともに、ワックスと重合体 A とが別々のドメインを形成しやすくなり、耐巻き付き性も良化する。

上記含有割合は、好ましくは 10.0 モル% ~ 60.0 モル% であり、より好ましくは 20.0 モル% ~ 40.0 モル% である。

【0030】

一方、上記含有割合が 5.0 モル% 未満の場合、結晶性を有する部分の割合が少ないため、低温定着性が低下する。また、上記含有割合が 60.0 モル% より多い場合、重合体 A とワックスが相溶しやすくなり単独のドメインを形成することができない。そのため、定着時に離型性が得られず耐巻き付き性が低下するとともに画像強度も低下する。

なお、重合体 A が、2種以上の炭素数18~36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する第一のモノマーユニットを有する場合、第一のモノマーユニット

20

30

40

50

の含有割合は、それらの合計のモル比率を表す。また、重合体 A に用いる組成物が 2 種以上の炭素数 1 8 ~ 3 6 のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含む場合も同様に、第一の重合性単量体の含有割合は、それらの合計のモル比率を表す。

【0031】

重合体 A の含有量は、結着樹脂の全質量を基準として、0.10 質量% ~ 10.00 質量% である。重合体 A の含有量が、0.10 質量% ~ 10.00 質量% である場合、優れた低温定着性と耐巻き付き性を両立することができる。好ましくは 1.00 質量% ~ 9.00 質量% であり、より好ましくは 3.00 質量% ~ 7.00 質量% である。

重合体 A の含有量が 0.10 質量% 未満である場合、シャープメルト性を発現できず低温定着性が低下する。また、重合体 A の含有量が 10.00 質量% より多い場合、トナー粒子が溶融時にワックスの離型効果を阻害しやすくなるため、耐巻き付き性が低下する。

【0032】

常温低湿環境における帯電安定性の観点から、トナー粒子中の重合体 A の含有量を W_a 質量% とし、トナー粒子中のワックスの含有量を W_w (質量%) としたとき、 $W_a + W_w$ が 3.00 ~ 20.00 であることが好ましい。より好ましくは 3.00 ~ 15.00 である。

【0033】

また、トナー粒子中の重合体 A の含有量を W_a (質量%) とし、トナー粒子中のワックスの含有量を W_w (質量%) としたとき、 $W_a - W_w$ が 5.00 以下であることが好ましい。好ましくは 2.00 以下である。

下限は特に制限されないが、好ましくは 0.00 以上である。上記範囲であると、ワックスが重合体 A 中に取り込まれにくく、離型性を発揮しやすくなる。

同様の理由により、 W_a / W_w が 0.02 ~ 5.00 であることが好ましい。さらに好ましくは 0.05 ~ 2.00 であり、0.10 ~ 1.20 であることがさらに好ましい。

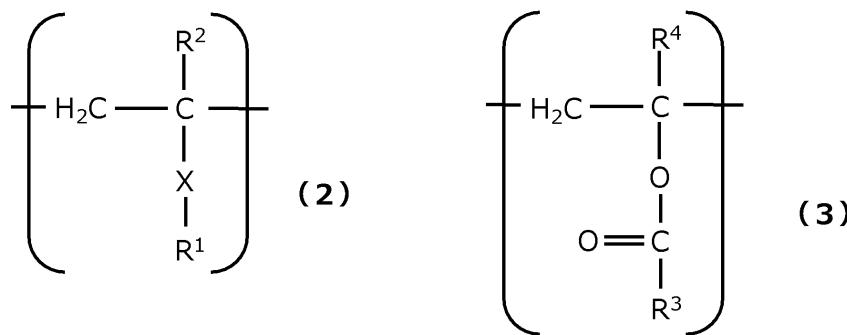
【0034】

第二のモノマーユニットは、下記式(2)で表されるモノマーユニット及び下記式(3)で表されるモノマーユニットからなる群から選択される少なくとも一であることが好ましい。

重合体 A 中の第二のモノマーユニットの含有割合は、好ましくは 1.0 質量% ~ 70.0 質量% であり、より好ましくは 10.0 質量% ~ 60.0 質量% であり、さらに好ましくは 15.0 質量% ~ 50.0 質量% である。

【0035】

【化5】



【0036】

(式(2)中、X は単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。

R^1 は、ニトリル基 (- C N) 、

アミド基 (- C (= O) N H R¹⁰) (R¹⁰ は水素原子、若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)) 、

ヒドロキシ基、

- COOR¹¹ (R¹¹ は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 4) のアルキル基若

10

20

30

40

50

しくは炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 4) のヒドロキシアルキル基を表す。)、ウレア基 (- NH - C (= O) - N (R ^{1 3}) ₂ (2 つの R ^{1 3} はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 4) のアルキル基を表す。))、 - COO (CH ₂) ₂ NH COOR ^{1 4} (R ^{1 4} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。) 、又は

- COO (CH ₂) ₂ - NH - C (= O) - N (R ^{1 5}) ₂ (2 つの R ^{1 5} はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 4) のアルキル基を表す。)

である。 R ² は、水素原子又はメチル基を表す。)

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

10

【0037】

第二のモノマーユニットの SP 値 (J / m ³) ^{0.5} を SP ₂₁ としたとき、 SP ₂₁ は 21.00 以上であることが定着性の観点で好ましい。より好ましくは 23.00 以上であり、さらに好ましくは 25.00 以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは 40.00 以下であり、より好ましくは 30.00 以下である。

ここで、 SP 値とは、溶解度パラメーター (solubility parameter) の略であり、溶解性の指標となる値である。算出方法については後述する。

【0038】

なお、 SP 値の単位は、 (J / m ³) ^{0.5} であるが、 1 (cal / cm ³) ^{0.5} = 2.045 × 10 ³ (J / m ³) ^{0.5} によって (cal / cm ³) ^{0.5} の単位に換算することができる。

20

SP 値が高いほど、モノマーユニット又は重合性单量体の極性が高く、 SP 値が小さいほど、モノマーユニット又は重合性单量体の極性が低いことを示す。異なるモノマーユニット又は重合性单量体の SP 値の差が小さいほど極性が近いことを示し、相溶性が高くなる傾向があることが知られている。

【0039】

上記 SP 値を満足する第二のモノマーユニットは、第一のモノマーユニットに比べ極性が高いため、該第二のモノマーユニットを含むことで重合体 A 中に極性の異なるモノマーユニットが混在することになる。一般的なワックスの SP 値は第一のモノマーユニットに比べ低い値を示すため、ワックスと重合体 A の相溶性が低下し、耐巻き付き性が向上する。

30

【0040】

重合体 A 中の第二のモノマーユニットの含有割合は、重合体 A の全モノマーユニットの総モル数を基準として、 20.0 モル % ~ 95.0 モル % であることが好ましい。また、重合体 A を生成する組成物中の第二の重合性单量体の含有割合が、組成物中の全重合性单量体の総モル数を基準として、 20.0 モル % ~ 95.0 モル % であることが好ましい。

上記含有割合が 20.0 モル % 以上である場合、重合体 A 中に極性の高い部位が十分に存在するため耐巻き付き性がさらに向上する。また、上記含有割合が 95.0 モル % 以下である場合、低温定着性と耐巻き付き性を両立しやすい。

【0041】

また、帶電維持性及び耐擦過性の観点から、重合体 A 中の第二のモノマーユニットの含有割合は、重合体 A の全モノマーユニットの総モル数を基準として、 40.0 モル % ~ 90.0 モル % であることがより好ましく、 40.0 モル % ~ 70.0 モル % であることがさらに好ましい。同様の理由から、重合体 A を生成する組成物中の第二の重合性单量体の含有割合は、組成物中の全重合性单量体の総モル数を基準として 40.0 モル % ~ 90.0 モル % であることがより好ましく、 40.0 モル % ~ 70.0 モル % であることがさらに好ましい。

40

重合体 A において、上記 SP 値を満足する第二のモノマーユニットが 2 種類以上存在する場合、第二のモノマーユニットの割合は、それらの合計のモル比率を表す。また、重合体 A に用いる組成物が 2 種以上の中の第二の重合性单量体を含む場合も同様に、第二の重合性单量体の含有割合は、それらの合計のモル比率を表す。

50

【0042】

第二の重合性单量体としては、具体的には、例えば以下に挙げる重合性单量体を用いることができる。

ニトリル基を有する单量体；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

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

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

【0043】

10

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

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

【0044】

20

なかでも、ニトリル基、アミド基、ヒドロキシ基、ウレア基を有する单量体を使用することが好ましい。より好ましくは、ニトリル基、アミド基、ヒドロキシ基、及びウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とエチレン性不飽和結合とを有する单量体である。

これらの单量体を使用した場合、トナーの帶電の立ち上がり速度が向上するため好ましい。トナーの帶電立ち上がり速度が速いと、高印字比率の画像印刷時と低印字比率の画像印刷時において現像機内でのトナー帶電量がほとんど変わらないため初期と多数枚印刷後の帶電量の違いによる濃度変動が抑制できるため好ましい。

【0045】

また、第二の重合性单量体として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニルといったビニルエステル類も好ましく用いられる。なかでも、ビニルエステル類は、非共役モノマーであって前記第一の重合性单量体との反応性が適度に保たれやすく、重合体の結晶性をあげやすいため、低温定着性の観点から好ましい。

30

【0046】

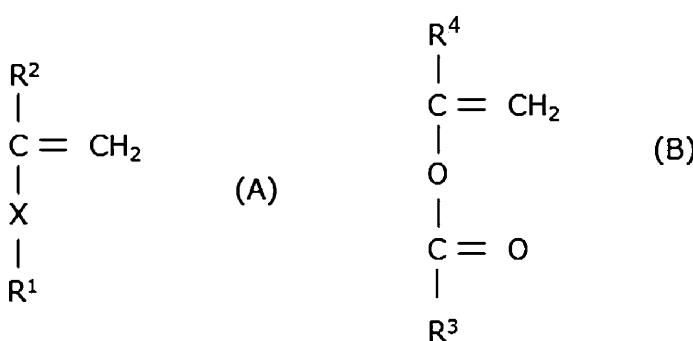
第二の重合性单量体は、エチレン性不飽和結合を有することが好ましく、エチレン性不飽和結合を一つ有することがより好ましい。

該第二の重合性单量体は、下記式(A)及び(B)からなる群から選ばれる少なくとも一つであることがより好ましい。

【0047】

【化6】

40



50

【0048】

(式(A)中、Xは単結合又は炭素数1~6のアルキレン基を示す。)

R¹は、ニトリル基(-C≡N)、

アミド基(-C(=O)NHR¹⁰(R¹⁰は水素原子、若しくは炭素数1~4のアルキル基を表す。))、

ヒドロキシ基、

-COOR¹¹(R¹¹は、水素原子、炭素数1~6(好ましくは1~4)のアルキル基若しくは炭素数1~6(好ましくは1~4)のヒドロキシアルキル基を表す。)、

ウレア基(-NH-C(=O)-N(R¹³)₂(2つのR¹³はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数1~6(好ましくは1~4)のアルキル基を表す。))、

-COO(CH₂)₂NHCOOR¹⁴(R¹⁴は炭素数1~4のアルキル基を表す。)、
又は

-COO(CH₂)₂-NH-C(=O)-N(R¹⁵)₂(2つのR¹⁵はそれぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数1~6(好ましくは1~4)のアルキル基を表す。)

である。

R²は、水素原子又はメチル基を表す。)

(式(B)中、R³は、炭素数1~4のアルキル基を表し、R⁴は、水素原子又はメチル基を表す。)

【0049】

重合体Aが、上記式(2)及び(3)で表されるモノマーユニットからなる群から選択される少なくとも一のモノマーユニットを有することにより、優れた低温定着性と耐巻き付き性、及び、高い画像強度が得られるため好ましい。

この場合、第二のモノマーユニットが高極性となり、第一及び第二のモノマーユニット間に極性差が生じる。その極性差により第一のモノマーユニットの結晶化が促進され、優れた低温定着性が得られると考えられる。第一のモノマーユニットの結晶化が促進されるメカニズムとしては以下のように考えている。

第一のモノマーユニットは、重合体Aに組み込まれ、第一のモノマーユニット同士が集合することで結晶性を発現する。通常の場合、第一のモノマーユニットの結晶化は、他のモノマーユニットが組み込まれていると阻害されるため、重合体として結晶性を発現しにくくなる。この傾向は、重合体の一分子内において複数種のモノマーユニット同士がランダムに結合していると顕著になる。

しかし、第一の重合性单量体と極性差を有する第二の重合性单量体を使用することで、重合時に第一の重合性单量体と第二の重合性单量体がランダムに結合するのではなく、ある程度連続して結合できると考えられる。それにより、第一のモノマーユニット同士が集合したブロックが形成され、重合体Aはブロック共重合体となり、他のモノマーユニットが組み込まれていても結晶性を高めることが可能となり、優れた低温定着性が得られると考えられる。

さらには、第一の重合性单量体と極性差を有する第二の重合性单量体を使用することにより、ワックスが重合体Aと相溶しにくくなり、それぞれがトナー粒子内で、単独のドメインとして存在しやすくなるため、耐巻き付き性が向上する。

【0050】

重合体Aは、上述した第一のモノマーユニット、第二のモノマーユニットとは異なる第三の重合性单量体が付加重合(ビニル重合)した第三のモノマーユニットを含んでいてよい。

第三の重合性单量体としては、上記第二の重合性单量体として例示した单量体のうち、好ましくは上記S P値の規定を満たさない单量体を用いることができる。

【0051】

また、以下の单量体も用いることが可能である。

例えば、スチレン、o-メチルスチレンなどのスチレン及びその誘導体、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(

10

20

30

40

50

メタ) アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルのような (メタ) アクリル酸エステル類。

その中でも、第三の重合性单量体は、スチレンであることが好ましい。第三の重合性单量体が、スチレンである場合、スチレンのもつ芳香環の立体障害により非晶性ポリエステル樹脂と重合体 A との相溶性を低下させる。そのため、重合体 A が単独ドメインで存在しやすくなり、画像強度向上の点で好ましい。

【0052】

重合体 A 中の第三のモノマーユニットの含有割合は、好ましくは 1.0 質量 % ~ 30.0 質量 % であり、より好ましくは 5.0 質量 % ~ 20.0 質量 % である。また、重合体 A 中の第三のモノマーユニットの含有割合は、好ましくは 1.0 mol % ~ 30.0 mol % であり、より好ましくは 5.0 mol % ~ 20.0 mol % である。

10

【0053】

重合体 A の酸価は、30.0 mg KOH / g 以下であることが好ましく、20.0 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。

酸価が上記範囲の場合、高温高湿環境下における吸湿性が低くなるため、優れた帯電維持性を示すことができる。該酸価の下限は特に制限されないが、好ましくは 0 mg KOH / g 以上である。

【0054】

重合体 A は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されるテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の重量平均分子量 (Mw) が、10,000 以上 200,000 以下であることが好ましく、20,000 以上 150,000 以下であることがより好ましく、20,000 以上 60,000 以下であることがさらに好ましい。Mw が上記範囲内であることで、室温付近での弾性が維持されやすくなる。

20

【0055】

また、重合体 A の融点は、50 以上 80 以下であることが好ましく、53 以上 70 以下であることがより好ましい。重合体 A の融点が上記範囲内であると、より優れた低温定着性を示す。

重合体 A の融点は、使用する第一の重合性单量体の種類や量、第二の重合性单量体の種類や量などによって調整可能である。

【0056】

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

30

【0057】

結着樹脂には、必要に応じて、非晶性ポリエステル樹脂及び重合体 A 以外の樹脂を含有することもできる。結着樹脂に用いられる上記非晶性ポリエステル樹脂及び重合体 A 以外の樹脂としては、例えば以下の樹脂が挙げられる。

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

40

これらの中でも、スチレン系共重合体などのビニル樹脂が好ましい。

50

【0058】

トナー粒子は、非晶性ポリエステル樹脂を含有するマトリックス及びドメインを有するマトリックスドメイン構造を有する。ドメインは、重合体Aを80質量%以上含有するドメインA及びワックスを80質量%以上含有するドメインBを含む。

ドメインが、ドメインA及びドメインBを含むことで、定着時に耐巻き付き性を有するとともに、定着画像の折り曲げ強度を確保できる。

トナー粒子がマトリックスドメイン構造を有することの確認方法、及びドメインAとドメインBとを区別する方法は後述する。

ドメインAにおける重合体Aの含有量は、好ましくは85質量%以上であり、より好ましくは89質量%以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。10

ドメインBにおけるワックスの含有量は、好ましくは83質量%以上であり、より好ましくは86質量%以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。

【0059】

前述したように、ワックスと重合体Aを構成する第一のモノマーユニットとは化学構造が似ている。そのため、ワックスと、第一のモノマーユニットのみからなる重合体とは相溶しやすい。そのため通常の方法でトナーを製造した場合、ワックスと、第一のモノマーユニットのみからなる重合体はトナー粒子中で相溶したドメインとして存在する。

しかし、重合体Aの第一のモノマーユニットの比率を特定の範囲に制御することにより、低温定着性を低下させることなくワックスとの相溶性を低下させて、トナー粒子中でそれぞれが単独のドメインで存在しやすくなる。20

また、特定のSP値を有したり、特定の官能基を有する第二のモノマーユニットを含有させたりすることでさらに単独のドメインで存在しやすくなる。

【0060】

加えて、トナー製造時に重合体Aとワックスとがそれぞれ単独のドメインで存在しやすくなる手段もある。溶融混練法でトナーを製造する場合、材料が溶融できるなるべく低い温度で相溶を防ぎながら混練し急冷する方法、あらかじめ非晶性ポリエステル樹脂とワックスとを溶融混練したマスターバッチを重合体Aと混合して再度溶融混練する方法などが挙げられる。30

乳化凝集法でトナーを製造する場合、ワックス微粒子と重合体A微粒子との接触機会を減らすような工夫をする手段がある。たとえば、ワックス微粒子分散液と結着樹脂微粒子の分散液の混合溶液を凝集させた後に、重合体A微粒子分散液を添加して凝集粒子を作製する方法が挙げられる。

または、ワックス微粒子と結着樹脂の微粒子を共乳化させることで結着樹脂中にワックス微粒子が内包された微粒子分散液を作製した後に、重合体A微粒子分散液と混合して凝集粒子を形成する方法も挙げられる。

【0061】

なお、該ドメインA及び該ドメインB以外のドメイン、つまり該重合体Aと該ワックスの含有比率が、質量比で21/79~79/21であるようなドメインは双方が相溶しているとみなし、耐巻き付き性や画像強度の向上には寄与しないと考えている。40

耐巻き付き性や画像強度を確保する観点から、該ドメインの面積を基準として、該ドメインA及び該ドメインBの合計の面積割合が、好ましくは、20%以上、50%以上、70%以上、80%以上、90%以上である。より好ましくは92%以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは100%以下であり、より好ましくは99%以下である。当該数値範囲は任意に組み合わせ可能である。

【0062】

トナーの断面観察において、トナーの断面積のうちドメインの面積の割合は、好ましくは5%~20%であり、より好ましくは7%~15%である。

【0063】

10

20

30

40

50

トナーの断面観察において、ドメインAの円相当径の個数平均値は、好ましくは0.1 μm ~ 0.8 μm であり、より好ましくは0.1 μm ~ 0.4 μm である。

また、ドメインBの円相当径の個数平均値は、好ましくは0.1 μm ~ 1.0 μm であり、より好ましくは0.1 μm ~ 0.5 μm である。

ドメインの面積割合及び円相当径の個数平均値は、後述する透過型電子顕微鏡によりトナーの断面観察において測定することができる。

【0064】

<着色剤>

トナーは、必要に応じて着色剤を含有していてもよい。着色剤としては、以下のものが挙げられる。
10

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

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C.I. ピグメントバイオレット19；C.I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。
20

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

【0065】

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

シアントナー用染料としては、C.I. ソルベントブルー70が挙げられる。

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I. ピグメントイエロー-1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I. バットイエロー-1、3、20。
40

イエロートナー用染料としては、C.I. ソルベントイエロー-162が挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合して、さらには固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、及びトナーへの分散性の点から選択される。

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部~30.0質量部であることが好ましい。

【0066】

<荷電制御剤>

トナー粒子は、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよい。荷電制御剤を配合すること

により、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帶電量のコントロールが可能となる。

荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帶電スピードが速く、且つ一定の帶電量を安定して保持できる、芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

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

荷電制御剤はトナー粒子に対して内添してもよいし、外添してもよい。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、0.2質量部～10.0質量部が好ましく、0.5質量部～10.0質量部がより好ましい。

【0067】

<無機微粒子>

トナーは、必要に応じて無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子は、トナー粒子に内添してもよいし、外添剤としてトナーと混合してもよい。無機微粒子としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子又はそれらの複酸化物微粒子のような微粒子が挙げられる。無機微粒子の中でもシリカ微粒子及び酸化チタン微粒子が、流動性改良及び帶電均一化のために好ましい。

無機微粒子は、シラン化合物、シリコーンオイル又はそれらの混合物のような疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

流動性を向上させる観点からは、外添剤としての無機微粒子は、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $400\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。また、耐久安定性を向上させる観点からは、外添剤としての無機微粒子は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $50\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。流動性向上と耐久安定性とを両立させるために、比表面積が上記範囲の無機微粒子を併用してもよい。

外添剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部～10.0質量部であることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーのような公知の混合機を用いることができる。

【0068】

<現像剤>

トナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、また、長期にわたり安定した画像を供給するために、磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることが好ましい。

該磁性キャリアとしては、例えば、酸化鉄；鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、及び希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、それらの酸化物粒子；フェライトなどの磁性体；磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）；など、一般に公知のものを使用できる。

トナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際の磁性キャリアの混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として、2質量%～15質量%であることが好ましく、より好ましくは4質量%～13質量%以下である。

【0069】

<トナーの製造方法>

トナーについては、その製造方法は特に制限されず、粉碎法、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法、分散重合法などの公知の方法を用いることができる。

トナーは、粉碎法により製造されることが好ましい。また、トナーは、乳化凝集法により製造されることが好ましい。

【0070】

10

20

30

40

50

例として粉碎法でのトナー製造手順について説明する。

粉碎法によるトナーの製造方法は、好ましくは

結着樹脂及びワックスを含有する原材料を溶融混練する工程、及び得られた溶融混練物を粉碎する工程を含む。

まず、トナー粒子を構成する原材料として、例えば、結着樹脂及びワックス、並びに必要に応じて着色剤、荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。

混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパー・ミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コード工業株式会社製）などが挙げられる。

【0071】

10

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。溶融混練工程では、加圧ニーダー、バンバリィミキサーのようなバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が好ましい。

例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデックス（日本コード工業株式会社製）などが挙げられる。さらに、溶融混練することによって得られる樹脂組成物（溶融混練物）は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。先述したように、混練中に重合体Aとワックスが相溶しないように温度やスクリュー構成・回転数等の製造条件を最適化することが好ましい。

20

【0072】

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルのような粉碎機で粗粉碎した後、さらに、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパー・ローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

【0073】

30

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）のような分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

【0074】

より好ましくは、原材料を溶融混練する工程が、非晶性ポリエステル樹脂及びワックスを溶融混練し、第一溶融混練物を得る第一溶融混練工程、及び該第一溶融混練物を粉碎して第一粉体を得る第一粉碎工程、並びに少なくとも該第一粉体及び前記重合体Aを溶融混練し、第二溶融混練物を得る第二溶融混練工程を含み、

溶融混練物を粉碎する工程が、該第二溶融混練物を粉碎する工程である。

このような工程を経ることで、重合体A及びワックスがそれぞれ単独のドメインで存在しやすくなる。

40

第二溶融混練工程においても非晶性ポリエステル樹脂を混合してもよい。例えば、第一溶融混練工程で非晶性ポリエステル樹脂Lを使用し、第二溶融混練工程で非晶性ポリエステル樹脂Hを使用してもよい。

【0075】

次に、乳化凝集法でトナー粒子を作製する場合について説明する。

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

50

燥する工程を経てトナー粒子が製造される。

すなわち、トナーの製造方法は、好ましくは
該トナーの各原材料の微粒子分散液を調製する工程、
該各原材料の微粒子分散液を混合し凝集剤を添加して、凝集体粒子を形成する工程、及び、
該凝集体粒子を加熱し融合する工程を含む。

【0076】

(樹脂微粒子分散液を調製する工程(分散工程))

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

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

【0077】

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

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

【0078】

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

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

【0079】

(着色剤微粒子分散液)

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

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

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

界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、及びせ

10

20

30

40

50

つけん系などのアニオン界面活性剤；アミン塩型、及び4級アンモニウム塩型のようなカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、及び多価アルコール系のようなノニオン界面活性剤が挙げられる。

これらの中でもノニオン界面活性剤又はアニオン界面活性剤が好ましい。また、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤とを併用してもよい。該界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。該界面活性剤の水系媒体中における濃度は、0.5質量%～5質量%が好ましい。

【0080】

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

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

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

【0081】

(ワックス微粒子分散液)

ワックス微粒子分散液は、以下に挙げる公知の方法により調製できるが、これらの手法に限定されるものではない。

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

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

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

【0082】

また、ワックス微粒子分散液を作製する際に非晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液を添加することにより、非晶性ポリエステル樹脂とワックスの混合微粒子分散液を作製することもできる。

具体的には、界面活性剤を含有した水系媒体にワックスを加え、ワックスの融点以上に加熱するとともに先述のホモジナイザーや圧力吐出型分散機で粒子状に分散させた後に非晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液を添加する。その後、ワックスの融点未満にまで冷却することで非晶性ポリエステル樹脂とワックスの混合微粒子分散液を得ることができる。

このようにして作製された非晶性ポリエステル樹脂とワックスの混合微粒子では、水系媒体に接する微粒子の表面近傍にワックスよりも親水性の高い非晶性ポリエステル樹脂が偏在し、微粒子内部に疎水性の高いワックスが偏在する構造をとりやすい。そのため、後述する凝集・融合工程においてワックスと重合体Aとが接触する確率が低下し、トナー粒

10

20

30

40

50

子中でワックスと重合体 A とが単独ドメインを形成することが容易となるため好ましい。

【 0 0 8 3 】

< 混合工程 >

混合工程では、樹脂微粒子分散液、ワックス微粒子分散液、及び必要に応じて着色剤微粒子分散液を混合した混合液を調製する。ホモジナイザー、及びミキサーのような公知の混合装置を用いて行うことができる。

【 0 0 8 4 】

< 凝集体粒子を形成する工程 (凝集工程) >

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

凝集剤としては、2価以上の金属イオンを含有する凝集剤を用いることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

2価以上の金属イオンを含有する凝集剤は、凝集力が高く、少量の添加により目的を達成することが可能である。これらの凝集剤は、結着樹脂微粒子分散液、ワックス微粒子分散液などに含まれるイオン性界面活性剤をイオン的に中和することができる。その結果、塩析及びイオン架橋の効果により、これらの微粒子を凝集させる。

【 0 0 8 6 】

2価以上の金属イオンを含有する凝集剤としては、2価以上の金属塩又は金属塩の重合体が挙げられる。具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、及び塩化亜鉛のような2価の無機金属塩が挙げられる。又、塩化鉄 (I I I) 、硫酸鉄 (I I I) 、硫酸アルミニウム、及び塩化アルミニウムのような3価の金属塩が挙げられる。又、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、及び多硫化カルシウムのような無機金属塩重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは1種単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

該凝集剤は、乾燥粉末及び水系媒体に溶解させた水溶液のいずれの形態で添加してもよいが、均一な凝集を起こさせるためには、水溶液の形態で添加するのが好ましい。

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

【 0 0 8 7 】

< 融合工程 >

融合工程においては、凝集工程で得られた凝集体を含む分散液に、凝集工程と同様の攪拌下で、凝集停止剤が添加される。凝集停止剤としては、界面活性剤の酸性極性基を解離側へ平衡を移動させ、凝集粒子を安定化する塩基性化合物が挙げられる。また、界面活性剤の酸性極性基と凝集剤である金属イオンとのイオン架橋を部分的に解離し、金属イオンと配位結合を形成させることで、凝集粒子を安定化するキレート剤などが挙げられる。これらのうち、凝集停止の効果がより大きいキレート剤が好ましい。

凝集停止剤の作用により、分散液中の凝集粒子の分散状態が安定となった後、結着樹脂のガラス転移温度または融点以上に加熱し、凝集粒子を融合する。

【 0 0 8 8 】

キレート剤としては、公知の水溶性キレート剤であれば特に限定されない。具体的には、酒石酸、クエン酸、及びグルコン酸のようなオキシカルボン酸、並びに、これらのナトリウム塩；イミノジ酸 (I D A) 、ニトリロトリ酢酸 (N T A) 、及びエチレンジアミンテトラ酢酸 (E D T A) 、並びに、これらのナトリウム塩；が挙げられる。

10

20

30

40

50

キレート剤は、凝集粒子の分散液中に存在する凝集剤の金属イオンに配位することで、この分散液中の環境を、静電的に不安定で凝集しやすい状態から、静電的に安定で更なる凝集が生じにくい状態へと変化させることができる。これにより、分散液中の凝集粒子の更なる凝集を抑え、凝集粒子を安定化させることができる。

キレート化剤は、添加量が少量でも効果があり、粒度分布もシャープなトナー粒子が得られることから、3価以上のカルボン酸を有する有機金属塩であることが好ましい。

また、キレート剤の添加量は、凝集状態からの安定化と洗浄効率を両立する観点から、結着樹脂100質量部に対して、1質量部～30質量部であることが好ましく、2.5質量部～15質量部であることがより好ましい。なお、トナー粒子の体積基準の50%粒径(D50)は、3μm以上10μm以下であることが好ましい。

10

【0089】

(ろ過工程、洗浄工程、乾燥工程、分級工程)

その後、トナー粒子の固形分をろ別するろ過工程、必要に応じて洗浄工程、乾燥工程、粒度調整のための分級工程を行い、乳化凝集法によるトナー粒子を得ることができる。

【0090】

より好ましくは、各原材料の微粒子分散液を調製する工程が、非晶性ポリエステル樹脂及びワックスを含有する第一微粒子分散液を得る工程、及び重合体Aを含有する第二微粒子分散液を得る工程を含み、

凝集体粒子を形成する工程が、少なくとも該第一微粒子分散液及び該第二微粒子分散液を混合し、凝集剤を添加して凝集体粒子を形成する工程である。

20

このような工程を経ることで、重合体A及びワックスがそれぞれ単独のドメインで存在しやすくなる。

非晶性ポリエステル樹脂L及び非晶性ポリエステル樹脂Hを用いる場合、例えば、第一微粒子分散液を得る工程で非晶性ポリエステル樹脂Lを使用し、凝集体粒子を形成する工程で非晶性ポリエステル樹脂Hの微粒子分散液を使用してもよい。

【0091】

得られたトナー粒子はそのままトナーとして用いてよい。必要に応じて、これらの方法により得られたトナー粒子の表面に外添剤を外添処理してもよい。

外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド(日本コードス工業株式会社製)、ノビルタ(ホソカワミクロン株式会社製)等の混合装置を外添機として用いて、攪拌・混合する方法が挙げられる。

30

【0092】

トナー粒子及び原材料の各種物性の測定方法について以下に説明する。

<トナーの断面観察及びドメイン中の重合体A又はワックスの存在量の分析方法>

まず、存在量の基準サンプルとなる薄片を作製する。

可視光硬化性樹脂(アロニックス LCRシリーズ D800)中に重合体Aを十分に分散させた後、短波長光を照射し硬化させる。得られた硬化物を、ダイアモンドナイフを備えたウルトラミクロトームで切り出し、250nmの薄片状サンプルを作製する。同様にしてワックスについても薄片状サンプルを作製する。

40

また、重合体Aとワックスを質量基準で30/70、70/30で混合し、溶融混練した混練物を作製する。このとき、重合体Aとワックスが相溶し均一であることが好ましく、温度や冷却速度等の混練条件を適宜調整する。これらについても同様に可視光硬化性樹脂中に分散させ硬化させたのちに切り出すことで薄片状サンプルを作製する。

次いで、切り出したサンプルを透過型電子顕微鏡(日本電子社製電子顕微鏡JEM-2800)(TEM EDX)を用いてこれら基準サンプルの断面を観察し、EDXを用いて元素マッピングを行う。マッピングする元素としては、炭素、酸素、窒素とする。

マッピング条件は、以下の通りとする。

50

加速電圧：200 kV
 電子線照射サイズ：1.5 nm
 ライブタイムリミット：600 sec
 デッドタイム：20 ~ 30
 マッピング分解能：256 × 256
【0093】

各元素の(10 nm四方の面積における平均)スペクトル強度をもとに(酸素元素の強度/炭素元素強度)及び(窒素元素強度/炭素元素強度)を算出し、重合体Aとワックスの質量比率に対して検量線を作成する。重合体Aのモノマーユニットに窒素原子が含まれる場合には(窒素元素強度/炭素元素強度)の検量線を用いて今後の定量を行う。

次に、トナーサンプルの分析を行う。

可視光硬化性樹脂(アロニックス LCRシリーズ D800)中にトナーを十分に分散させた後、短波長光を照射し硬化させる。得られた硬化物を、ダイアモンドナイフを備えたウルトラミクロトームで切り出し、250 nmの薄片状サンプルを作製する。次いで、切り出したサンプルを透過型電子顕微鏡(日本電子社製電子顕微鏡JEM-2800)(TEM EDX)を用いた観察を行う。トナー粒子の断面画像を取得し、EDXを用いて元素マッピングを行う。マッピングする元素としては、炭素、酸素、窒素とする。

なお、観察するトナー断面は以下のように選択する。まずトナー断面画像から、トナーの断面積を求め、その断面積と等しい面積を持つ円の直径(円相当径)を求める。この円相当径とトナーの重量平均粒径(D4)との差の絶対値が1.0 μm以内のトナー断面画像についてのみ観察する。

観察画像により確認されるドメインについて、各元素の(10 nm四方の平均)スペクトル強度をもとに(酸素元素の強度/炭素元素強度)及び/又は(窒素元素強度/炭素元素強度)を算出し、前記検量線と比較することにより重合体Aとワックスの比率を算出する。

重合体Aの比率が80%以上のドメインをドメインAとし、ワックスの比率が80%以上のドメインをドメインBとする。それ以外のドメインについては重合体Aとワックスとが相溶したドメインとする。

観察画像により確認されるドメインについてドメインA、ドメインB、それ以外のドメインを特定したのち、二値化処理により、トナー断面に存在する各ドメインの面積を求める。これにより、トナー粒子中のドメイン総面積に対するドメインAとドメインBの合計面積率を求める。また、ドメインの円相当径の個数平均値及びトナーの断面積のうちのドメインの面積割合を求める。100個のトナー断面画像を観察しその算術平均値を採用する。なお、二値化処理には、Image Pro PLUS(日本ローパー株式会社製)を用いる。

【0094】

(トナーからの各材料の分離方法)

トナーに含まれる各材料の溶剤への溶解度の差を利用して、トナーから各材料を分離することができる。

第一分離：23のメチルエチルケトン(MEK)にトナーを溶解させ、可溶分(非晶性ポリエステル樹脂)と不溶分(重合体A、ワックス、着色剤、無機微粒子など)を分離する。

第二分離：100のMEKに、第一分離で得られた不溶分(重合体A、ワックス、着色剤、無機微粒子など)を溶解させ、可溶分(重合体A、ワックス)と不溶分(着色剤、無機微粒子など)を分離する。

第三分離：23のクロロホルムに、第二分離で得られた可溶分(重合体A、ワックス)を溶解させ、可溶分(重合体A)と不溶分(ワックス)を分離する。

【0095】

<非晶性ポリエステル樹脂、及び重合体Aの各モノマーユニットの含有割合の測定方法並びにワックスの構造の確認方法>

10

20

30

40

50

非晶性ポリエステル樹脂、及び重合体Aの各モノマーユニットの含有割合の測定並びにワックスの構造の確認は、¹H-NMRにより以下の条件にて行う。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

測定温度：30

試料：測定試料50mgを内径5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム(CDC13)を添加し、これを40の恒温槽内で溶解させて調製する。

得られた¹H-NMRチャートより、例えば、重合体Aにおいては、第一のモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークの中から、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値S₁を算出する。

同様に、第二のモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークの中から、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値S₂を算出する。

さらに、第三のモノマーユニットを有する場合は、第三のモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークから、他に由来するモノマーユニットの構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値S₃を算出する。

第一のモノマーユニットの含有割合は、上記積分値S₁、S₂及びS₃を用いて、以下のようにして求める。なお、n₁、n₂、n₃はそれぞれの部位について着眼したピークが帰属される構成要素における水素の数である。

第一のモノマーユニットの含有割合(モル%) =

{(S₁/n₁)/(S₁/n₁ + S₂/n₂ + S₃/n₃)} × 100

同様に、第二のモノマーユニット、及び第三のモノマーユニットの含有割合は以下のように求める。

第二のモノマーユニットの含有割合(モル%) =

{(S₂/n₂)/(S₁/n₁ + S₂/n₂ + S₃/n₃)} × 100

第三のモノマーユニットの含有割合(モル%) =

{(S₃/n₃)/(S₁/n₁ + S₂/n₂ + S₃/n₃)} × 100

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

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

【0096】

<SP値算出方法>

重合性单量体のSP値及びモノマーユニットのSP値は、Fedorsによって提案された算出方法に従い、以下のようにして求める。

それぞれの重合性单量体について、分子構造中の原子又は原子団に対して、「Polymer Eng. Sci., 14(2), 147-154(1974)」に記載の表から蒸発エネルギー(ei)(cal/mol)及びモル体積(vi)(cm³/mol)を求め、(4.184 × ei / vi)^{0.5}をSP値(J/cm³)^{0.5}とする。

なお、SP₁₁、SP₂₁、SP₃₁は、重合性单量体の二重結合が重合によって開裂した状態の分子構造の原子又は原子団に対して、上記と同様の算出方法によって算出する。

【0097】

<GPCによる重合体A及び非晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量測定>

10

20

30

40

50

重合体 A 及び非晶性ポリエステル樹脂の THF 可溶分の分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のようにして測定する。

まず、室温で 24 時間かけて、トナー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「マイショーリディスク」(東ソー社製) で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THF に可溶な成分の濃度が約 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 : HLC 8120 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

オーブン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 mL

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」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0098】

<融点の測定方法>

重合体 A 及びワックスの融点は、DSC Q1000 (TA Instruments 社製) を使用して以下の条件にて測定を行う。

昇温速度 : 10 / min

測定開始温度 : 20

測定終了温度 : 180

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、試料約 5 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、示差走査熱量測定を行う。リファレンスとしては銀製の空パンを用いる。

1 回目の昇温過程における最大吸熱ピークのピーク温度を、融点とする。

なお、最大吸熱ピークとは、ピークが複数あった場合に、吸熱量が最大となるピークのことである。

【0099】

<酸価の測定方法>

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

(1) 試薬の準備

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

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

(2) 操作

(A) 本試験

10

20

30

40

50

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

(B) 空試験

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

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

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

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

【0100】

<無機微粒子の BET 比表面積の測定>

無機微粒子の BET 比表面積の測定は、JIS Z 8830 (2001 年) に準じて行う。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000 (島津製作所社製)」を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar 3000 Version 4.00」を用いて行う。本装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET 多点法により算出した値を無機微粒子の BET 比表面積とする。

なお、BET 比表面積は以下のようにして算出する。

まず、無機微粒子に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力 P (Pa) と外添剤の窒素吸着量 V_a (モル / g) を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力 P (Pa) を窒素の飽和蒸気圧 P_0 (Pa) で除した値である相対圧 P_r を横軸とし、窒素吸着量 V_a (モル / g) を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、外添剤の表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量 V_m (モル / g) を、下記の BET 式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C)$$

ここで、C は BET パラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。

BET 式は、X 軸を P_r 、Y 軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる。この直線を BET プロットという。

$$\text{直線の傾き} = (C - 1) / (V_m \times C)$$

$$\text{直線の切片} = 1 / (V_m \times C)$$

P_r の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きの値と切片の値が算出できる。これらの値を上記の式に代入して、得られた連立方程式を解くと、 V_m と C が算出できる。

さらに、ここで算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積 (0.162 nm²) から、下記の式に基づいて、無機微粒子の BET 比表面積 S (m² / g) を算出する。

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

ここで、N はアボガドロ数 (モル⁻¹) である。

【0101】

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書 V4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

充分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル (ステム直径 3 / 8 インチ、容積約 5 mL) の風袋の質量を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に約 0.1 g の無機微粒子を入れる。

10

20

40

50

無機微粒子を入れた該試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置バキュプレップ 061（島津製作所社製）」にセットし、23にて真空脱気を約10時間継続する。尚なお、真空脱気の際には、無機微粒子が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。試料セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約0.4 Pa（約3ミリトール）となる。真空脱気終了後、試料セル内に窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋の質量との差から外添剤の正確な質量を算出する。尚なお、この際に、試料セル内の外添剤が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

次に、無機微粒子が入った該試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、本装置の分析ポートに試料セルをセットする。なお、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外側が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行う。フリースペースは、23においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を、同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 P_0 (Pa) は、本装置に内蔵された P_0 チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入して無機微粒子に窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 P (Pa) を隨時計測することにより前記吸着等温線が得られるので、この吸着等温線を BET プロットに変換する。なお、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 の合計 6 ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、上述したように無機微粒子の BET 比表面積を算出する。

【0102】

<トナー粒子の重量平均粒径 (D4) の測定>

トナー粒子の重量平均粒径 (D4) は、100 μm のアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

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

なお、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

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

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

【0103】

具体的な測定法は以下の (1) ~ (7) の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製 250 ml 丸底ビーカーに前記電解水

10

20

30

40

50

溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去する。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)を脱イオン水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量の脱イオン水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。
10

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

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

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカー内に、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。
20

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

【実施例】

【0104】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の処方において、部は特に断りのない限り質量基準である。

【0105】

<重合体A1の製造例>

・溶媒：トルエン 100.0部・単量体組成物 100.0部(単量体組成物は以下のアクリル酸ベヘニル・アクリロニトリル・スチレンを以下に示す割合で混合したものとする)
(アクリル酸ベヘニル(第一の重合性単量体) 67.0部(28.9モル%))
(メタクリロニトリル(第二の重合性単量体) 22.0部(53.8モル%))
(スチレン(第三の重合性単量体) 11.0部(17.3モル%))

・重合開始剤 t-ブチルパーオキシペバレート(日油社製：パープチルPV) 0.5部

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、上記材料を投入した。反応容器内を200rpmで攪拌しながら、70に加熱して12時間重合反応を行い、単量体組成物の重合体がトルエンに溶解した溶解液を得た。続いて、上記溶解液を25まで降温した後、1000.0部のメタノール中に上記溶解液を攪拌しながら投入し、メタノール不溶分を沈殿させた。得られたメタノール不溶分をろ別し、さらにメタノールで洗浄後、40で24時間真空乾燥して重合体A1を得た。重合体A1の重量平均分子量は33400、融点は62、酸価は0.0mgKOH/gであった。

上記重合体A1をNMRで分析したところ、アクリル酸ベヘニル由来のモノマーユニットが28.9モル%、メタクリロニトリル由来のモノマーユニットが53.8モル%、スチレン由来のモノマーユニットが17.3モル%含まれていた。重合性単量体由来のモノマーユニットのSP値を上記の方法により算出した。

【0106】

<ウレア基を有する単量体の調製>

10

20

30

40

50

ジブチルアミン 50.0 部を反応容器に仕込んだ。その後、攪拌下、室温にてカレンズ MOI [2-イソシアナトエチルメタクリレート] 5.0 部を滴下した。滴下終了後、2 時間攪拌を行った。その後、エバポレーターにて未反応のジブチルアミンを除去することで、ウレア基を有する単量体を調製した。

【0107】

<重合体 A 2 ~ A 23 の製造例>

重合体 A 1 の製造例において、それぞれの重合性単量体及び部数を表 1 となるように変更した以外は同様にして反応を行い、重合体 A 2 ~ 重合体 A 23 を得た。重合体 A 1 ~ 重合体 A 23 の物性を表 2 ~ 表 3 に示す。

【0108】

【表 1】

表 1

重合体 A	第一の重合性単量体			第二の重合性単量体			第三の重合性単量体		
	種類	部	mol %	種類	部	mol %	種類	部	mol %
1	BEA	67.0	28.9	MN	22.0	53.8	St	11.0	17.3
2	BEA	50.0	26.0	HPMA	40.0	55.0	St	10.0	19.0
3	BEA	65.0	27.6	AM	25.0	56.9	St	10.0	15.5
4	BEA	45.0	30.3	UR	47.0	50.0	St	8.0	19.7
5	BEA	60.0	26.2	MA	30.0	57.9	St	10.0	15.9
6	BEA	65.0	26.2	VA	18.0	57.9	St	17.0	15.9
7	BEA	61.0	29.2	AA	9.0	42.8	St	30.0	28.0
8	BEA	67.0	25.3	AN	22.0	59.5	St	11.0	15.2
9	BEA	33.0	8.0	MN	67.0	92.0	—	—	—
10	BEA	86.0	54.6	MN	10.0	36.1	St	4.0	9.3
11	BEA	84.0	54.4	MN	6.0	22.0	St	10.0	23.6
12	BEA	82.0	52.0	MN	5.0	18.0	St	13.0	30.0
13	BEA	77.0	47.8	—	—	—	St	23.0	52.2
14	BEA	19.0	6.0	—	—	—	St	81.0	94.0
15	BEA	45.0	18.3	—	—	—	St	55.0	81.7
16	BEA	72.0	41.3	—	—	—	St	28.0	58.7
17	BEA	84.0	59.0	—	—	—	St	16.0	41.0
18	STA	70.0	42.8	—	—	—	St	30.0	57.2
19	MYA	60.0	24.1	—	—	—	St	40.0	75.9
20	HA	75.0	51.3	—	—	—	St	25.0	48.7
21	BEA	12.0	3.6	—	—	—	St	88.0	96.4
22	BEA	86.0	62.7	—	—	—	St	14.0	37.3
23	BEA	100.0	100.0	—	—	—	—	—	—

10

20

30

表 1 ~ 表 3 中の略号は以下の通り。

BEA : ベヘニルアクリレート

STA : ステアリルアクリレート

MYA : ミリシルアクリレート

HA : ヘキサデシルアクリレート

MN : メタクリロニトリル

AN : アクリロニトリル

AM : アクリルアミド

HPMA : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

40

UR : ウレア基を有する単量体

MA : アクリル酸メチル

VA : 酢酸ビニル

AA : アクリル酸

St : スチレン

【0109】

50

【表 2】

表 2

重合体A	第一のモノマーユニット		第二のモノマーユニット		第三のモノマーユニット	
	モノマー	SP ₁₁	モノマー	SP ₂₁	モノマー	SP ₃₁
1	BEA	18.25	MN	25.96	St	20.11
2	BEA	18.25	HPMA	24.12	St	20.11
3	BEA	18.25	AM	39.25	St	20.11
4	BEA	18.25	UR	21.74	St	20.11
5	BEA	18.25	MA	25.65	St	20.11
6	BEA	18.25	VA	21.60	St	20.11
7	BEA	18.25	AA	28.72	St	20.11
8	BEA	18.25	AN	29.43	St	20.11
9	BEA	18.25	MN	25.96	—	—
10	BEA	18.25	MN	25.96	St	20.11
11	BEA	18.25	MN	25.96	St	20.11
12	BEA	18.25	MN	25.96	St	20.11
13	BEA	18.25	—	—	St	20.11
14	BEA	18.25	—	—	St	20.11
15	BEA	18.25	—	—	St	20.11
16	BEA	18.25	—	—	St	20.11
17	BEA	18.25	—	—	St	20.11
18	STA	18.39	—	—	St	20.11
19	MYA	18.08	—	—	St	20.11
20	HA	18.47	—	—	St	20.11
21	BEA	18.25	—	—	St	20.11
22	BEA	18.25	—	—	St	20.11
23	BEA	18.25	—	—	—	—

10

20

【0 1 1 0】

表 3

表 3

重合体A			
	Mw	T _p [°C]	Av [mgKOH/g]
1	33400	62	0.0
2	32500	59	0.0
3	28900	59	0.0
4	33000	56	0.0
5	31400	55	0.0
6	29600	56	0.0
7	27700	57	65.0
8	29600	56	0.0
9	32000	55	0.0
10	30800	56	0.0
11	30800	56	0.0
12	30800	56	0.0
13	29600	53	0.0
14	33000	51	0.0
15	32700	51	0.0
16	32200	52	0.0
17	31000	54	0.0
18	32800	52	0.0
19	29700	60	0.0
20	31100	51	0.0
21	33900	52	0.0
22	33900	52	0.0
23	32100	57	0.0

30

40

50

表中、 T_p は融点を示す。

【0111】

< 非晶性ポリエステル樹脂 L の製造例 >

- ・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 : 59.0 部 (0.15 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 80.0 mol %)
- ・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン : 13.6 部 (0.04 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 20.0 mol %)
- ・テレフタル酸 : 20.8 部 (0.13 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 80.0 mol %)
- ・無水トリメリット酸 : 6.6 部 (0.03 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 20.0 mol %)

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を投入した。そして、モノマー総量 100 部に対して、触媒として 2 - エチルヘキサン酸錫 (エステル化触媒) を 1.5 部添加した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、3 時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、1 時間維持した後、180 まで冷却し、そのまま反応させ ASTM D36-86 に従って測定した軟化点が 90 に達したのを確認してから温度を下げる反応を止めた。得られた非晶性ポリエステル樹脂 L の軟化点 (T_m) は 97 、酸価は 7 mg KOH / g であった。

【0112】

< 非晶性ポリエステル樹脂 H の製造例 >

- ・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 : 70.4 部 (0.18 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 100.0 mol %)
- ・テレフタル酸 : 24.4 部 (0.15 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 82.0 mol %)
- ・アジピン酸 : 3.7 部 (0.03 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 14.0 mol %)
- ・ジ (2 - エチルヘキシル酸) スズ : 0.8 部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量し投入した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、3 時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、1 時間維持した後、180 まで冷却し、大気圧に戻した (第 1 反応工程)。

- ・無水トリメリット酸 : 1.5 部 (0.01 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 4.0 mol %)

・tert - ブチルカテコール (重合禁止剤) : 0.1 部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、温度 145 に維持したまま 12 時間反応させ、温度を下げることで反応を止め、(第 2 反応工程)、非晶性ポリエステル樹脂 H を得た。得られた非晶性ポリエステル樹脂 H は、軟化点は 150 、酸価は 10 mg KOH / g であった。

【0113】

(非晶性ビニル樹脂 1 の合成例)

オートクレーブにキシレン 50 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 185 まで昇温した。スチレン 90 部、メチルメタクリレート 3 部、n - ブチルアクリレート 2 部、ジ - t - ブチルバーオキサイド 2 部、及びキシレン 20 部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を 170 にコントロールしながら、4 時間連続的に滴下し重合させた。さらに同温度で 1 時間保ち重合を完了させ、溶媒を除去し、非晶性ビニル樹脂 1 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量 (M_w) は 7000 で、軟化点 (T_m) は 102 であった。

【0114】

10

20

30

40

50

<ポリエステルとワックスの混合樹脂の製造例>

- ・非晶性ポリエステル樹脂 L 65.00部
- ・炭化水素ワックス 5.00部

(フィッシャートロプロシュワックス；最大吸熱ピークのピーク温度90)

上記の材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、日本コードクス工業株式会社製)を用いて、回転数20s⁻¹、回転時間3minで混合した後、バレル温度100に設定した二軸混練機(PCM-30型、株式会社池貝製)にて吐出温度105にて混練した。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、ポリエステルとワックスの混合樹脂粗碎物1を得た。

【0115】

10

<トナー粒子の製造例1>

- ・ポリエステルとワックスの混合樹脂粗碎物1 70.00部
- ・非晶性ポリエステル樹脂H 30.00部
- ・重合体A1 5.00部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 5.00部

上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、日本コードクス工業株式会社製)を用いて、回転数25s⁻¹、回転時間5minで混合した後、バレル温度100、スクリューの回転数3s⁻¹に設定した二軸混練機(PCM-30型、株式会社池貝製)にて吐出温度115にて混練した。得られた混練物を冷却速度30/sにて冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。

得られた粗碎物を、機械式粉碎機(T-250、フロイントター(株)製)にて微粉碎した。さらにファカルティF-300(ホソカワミクロン社製)を用い、運転条件は、分級ローター回転数を130s⁻¹、分散ローター回転数を120s⁻¹として分級を行い、トナー粒子1を得た。重量平均粒径(D4)は6.1μmであった。

【0116】

20

<トナー粒子の製造例2>

- ・非晶性ポリエステル樹脂L 65.00部・非晶性ポリエステル樹脂H 30.00部・重合体A1 5.00部(
- ・炭化水素ワックス

フィッシャートロプロシュワックス；最大吸熱ピークのピーク温度90)

- ・C.I.ピグメントブルー15:3 5.00部

上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、日本コードクス工業株式会社製)を用いて、回転数25s⁻¹、回転時間5minで混合した後、バレル温度100、スクリューの回転数3s⁻¹に設定した二軸混練機(PCM-30型、株式会社池貝製)にて吐出温度115にて混練した。得られた混練物を冷却速度30/sにて冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。

得られた粗碎物を、機械式粉碎機(T-250、フロイントター(株)製)にて微粉碎した。さらにファカルティF-300(ホソカワミクロン社製)を用い、運転条件は、分級ローター回転数を130s⁻¹、分散ローター回転数を120s⁻¹として分級を行い、トナー粒子2を得た。重量平均粒径(D4)は6.1μmであった。

【0117】

30

<トナー粒子の製造例5>

トナー粒子の製造例1において、炭化水素ワックスの代わりにエステルワックス(カルナバワックス；最大吸熱ピークのピーク温度85)に変更した以外は同様の操作を行い、トナー粒子5を得た。重量平均粒径(D4)は6.1μmであった。

【0118】

40

<トナー粒子の製造例6～38>

トナー粒子の製造例1において、非晶性ポリエステル樹脂L、非晶性ポリエステル樹脂Hの添加量、重合体Aの種類、添加量、非晶性ビニル樹脂1の添加量、混練時のスクリューの回転数、吐出温度、冷却速度を表4に記載したものに変更した以外はトナー粒子の製

50

造例 1 と同様の操作を行い、トナー粒子 6 ~ 38 を得た。重量平均粒径 (D4) は 6.1 μm であった。

【0119】

< 非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子分散液の製造例 >

- ・テトラヒドロフラン (和光純薬製) 300 部
- ・非晶性ポリエステル樹脂 L 100 部
- ・アニオン界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬製) 0.5 部

上記材料を秤量・混合し、溶解させた。

次いで、1 mol / L のアンモニア水を 20.0 部加え、超高速攪拌装置 T.K. ロボミックス (プライミクス製) を用いて 4000 rpm で攪拌した。さらに、イオン交換水 700 部を 8 g / min の速度で添加し、非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子を析出させた。その後、エバポレーターを用いて、テトラヒドロフランを除去し、イオン交換水で濃度調整を行い非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子の濃度 20 質量 % の水系分散液 (非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子分散液) を得た。

非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子の体積分布基準の 50 % 粒径 (D50) は、0.13 μm であった。

【0120】

< 非晶性ポリエステル樹脂 H 微粒子分散液の製造例 >

- ・テトラヒドロフラン (和光純薬製) 300 部
- ・非晶性ポリエステル樹脂 H 100 部
- ・アニオン界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬製) 0.5 部

上記材料を秤量・混合し、溶解させた。

次いで、1 mol / L のアンモニア水を 20.0 部加え、超高速攪拌装置 T.K. ロボミックス (プライミクス製) を用いて 4000 rpm で攪拌した。さらに、イオン交換水 700 部を 8 g / min の速度で添加し、非晶性ポリエステル樹脂 H 微粒子を析出させた。その後、エバポレーターを用いて、テトラヒドロフランを除去し、イオン交換水で濃度調整を行い非晶性ポリエステル樹脂 H 微粒子の濃度 20 質量 % の水系分散液 (非晶性ポリエステル樹脂 H 微粒子分散液) を得た。

非晶性ポリエステル樹脂 H 微粒子の体積分布基準の 50 % 粒径 (D50) は、0.14 μm であった。

【0121】

< 重合体 A1 微粒子分散液の製造例 >

- ・テトラヒドロフラン (和光純薬製) 300 部
- ・重合体 A1 100 部
- ・アニオン界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬製) 0.5 部

上記材料を秤量・混合し、溶解させた。

次いで、1 mol / L のアンモニア水を 20.0 部加え、超高速攪拌装置 T.K. ロボミックス (プライミクス製) を用いて 4000 rpm で攪拌した。さらに、イオン交換水 700 部を 8 g / min の速度で添加し、非晶性ポリエステル樹脂 L 微粒子を析出させた。その後、エバポレーターを用いて、テトラヒドロフランを除去し、イオン交換水で濃度調整を行い重合体 A1 微粒子の濃度 20 質量 % の水系分散液 (重合体 A1 微粒子分散液) を得た。

重合体 A1 微粒子の体積分布基準の 50 % 粒径 (D50) は、0.12 μm であった。

【0122】

< ワックス微粒子分散液の製造例 >

- ・炭化水素ワックス 100 部
- (フィッシャートロプシュワックス ; 最大吸熱ピークのピーク温度 90)
- ・アニオン界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬製) 5 部
- ・イオン交換水 395 部

上記材料を秤量し、攪拌装置付きの混合容器に投入した後、90 に加熱し、クレアミ

10

20

30

40

50

ワックスWモーション（エム・テクニック製）へ循環させて分散処理を60分間行った。分散処理の条件は、以下のようにした。

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

分散処理後、ローター回転数10000r/min、スクリーン回転数0r/min、冷却速度10r/minの冷却処理条件にて40まで冷却することで、ワックス微粒子の濃度20質量%の水系分散液（ワックス微粒子分散液）を得た。

ワックス微粒子の体積分布基準の50%粒径（D50）を動的光散乱式粒度分布計ナノトラックUPA-EX150（日機装製）を用いて測定したところ、0.15μmであった。

【0123】

<着色剤微粒子分散液の製造>

- ・C.I.ピグメントブルー15:3 50.0部
- ・アニオン界面活性剤ネオゲンRK（第一工業製薬製） 7.5部
- ・イオン交換水 442.5部

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

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

【0124】

<非晶性ポリエステル樹脂Lとワックスの混合微粒子分散液の作製>

- ・炭化水素ワックス
- （フィッシャートロプシュワックス；最大吸熱ピークのピーク温度90） 100部
- ・アニオン界面活性剤ネオゲンRK（第一工業製薬製） 5部
- ・イオン交換水 395部

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

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

その後、90に加熱した状態を維持したまま、非晶性ポリエステル樹脂L微粒子分散液6500部を1時間かけて滴下した。その後ローター回転数10000r/min、スクリーン回転数0r/min、冷却速度10r/minの冷却処理条件にて40まで冷却することで、非晶性ポリエステル樹脂Lとワックスが（13:1）の割合で混合された濃度20質量%の水系分散液（非晶性ポリエステル樹脂Lとワックスとの混合微粒子分散液）を得た。

【0125】

<トナー粒子の製造例3>

- ・非晶性ポリエステル樹脂Lとワックスの混合微粒子分散液 350部
- ・非晶性ポリエステル樹脂H微粒子分散液 150部
- ・重合体A1微粒子分散液 25部
- ・着色剤微粒子分散液 25部
- ・イオン交換水 160部

前記の各材料を丸型ステンレス製フラスコに投入、混合した。続いてホモジナイザーウルトラタラックスT50（IKA社製）を用いて5000r/minで10分間分散し

10

20

30

40

50

た。1.0%硝酸水溶液を添加し、pHを3.0に調整した後、加熱用ウォーターバス中で攪拌翼を用いて、混合液が攪拌されるような回転数を適宜調節しながら58まで加熱した。

形成された凝集粒子の体積平均粒径を、コールターマルチサイザーIIIを用い、適宜確認し、重量平均粒径(D4)が約6.00μmである凝集粒子が形成されたところで、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9.0にした。その後、攪拌を継続しながら、75まで加熱した。そして、75で1時間保持することで凝集粒子を融合させた。

その後、50まで冷却し3時間保持することで重合体の結晶化を促進させた。

その後、25まで冷却し、ろ過・固液分離した後、イオン交換水で洗浄を行った。洗浄終了後に真空乾燥機を用いて乾燥することで、重量平均粒径(D4)が約6.1μmのトナー粒子3を得た。 10

【0126】

<トナー粒子の製造例4>

・非晶性ポリエスチルL微粒子分散液	325部
・非晶性ポリエスチルH微粒子分散液	150部
・重合体A1微粒子分散液	25部
・着色剤微粒子分散液	25部
・ワックス微粒子分散液	25部
・イオン交換水	160部

前記の各材料を丸型ステンレス製フラスコに投入、混合した。続いてホモジナイザーウルトラタラックスT50(IKA社製)を用いて5000r/minで10分間分散した。1.0%硝酸水溶液を添加し、pHを3.0に調整した後、加熱用ウォーターバス中で攪拌翼を用いて、混合液が攪拌されるような回転数を適宜調節しながら58まで加熱した。 20

形成された凝集粒子の体積平均粒径を、コールターマルチサイザーIIIを用い、適宜確認し、重量平均粒径(D4)が約6.00μmである凝集粒子が形成されたところで、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9.0にした。その後、攪拌を継続しながら、75まで加熱した。そして、75で1時間保持することで凝集粒子を融合させた。

その後、50まで冷却し3時間保持することで重合体の結晶化を促進させた。

その後、25まで冷却し、ろ過・固液分離した後、イオン交換水で洗浄を行った。洗浄終了後に真空乾燥機を用いて乾燥することで、重量平均粒径(D4)が約6.1μmのトナー粒子4を得た。 30

【0127】

<トナーの製造例1>

・トナー粒子1	100部
・シリカ微粒子1(1次粒子の個数平均粒径15nmの疎水化処理されたシリカ)	0.5部
・シリカ微粒子2(1次粒子の個数平均粒径80nmの疎水化処理されたシリカ)	1.0部
上記の材料をヘンシェルミキサーFM-10C型(三井三池化工機製)で回転数30s ⁻¹ 、回転時間10minで混合して、トナー1を得た。物性を表5に示す。	

【0128】

<トナーの製造例2~38>

トナーの製造例1において、トナー粒子1をトナー粒子2~38にしたこと以外はトナーの製造例1と同様にして製造を行い、トナー2~38を得た。物性を表5に示す。 40

【0129】

【表 4】

表 4

トナー 粒子 No.	処方							製造条件				
	非晶性ポリエ ステルL (部)	非晶性ポリエ ステルH (部)	重合体 A	部	その他樹脂	部	ワックス	部	製法	吐出温度 °C	回転数 s ⁻¹	冷却速度 °C/sec
1	65.00	30.00	1	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
2	65.00	30.00	1	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
3	65.00	30.00	1	5.00	—	—	炭化水素	5.00	乳化凝集	—	—	—
4	65.00	30.00	1	5.00	—	—	炭化水素	5.00	乳化凝集	—	—	—
5	65.00	30.00	1	5.00	—	—	エステル	5.00	溶融混練	115	3	30
6	65.00	30.00	2	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
7	65.00	30.00	3	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
8	65.00	30.00	4	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
9	65.00	30.00	5	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
10	65.00	30.00	6	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
11	65.00	30.00	7	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
12	65.00	30.00	8	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
13	65.00	30.00	9	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
14	65.00	30.00	10	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
15	65.00	30.00	11	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
16	65.00	30.00	12	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
17	65.00	30.00	13	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	5	35
18	65.00	30.00	13	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
19	65.00	30.00	13	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	130	3	20
20	65.00	30.00	13	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	150	3	10
21	65.00	30.00	14	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
22	65.00	30.00	15	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
23	65.00	30.00	16	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
24	65.00	30.00	17	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
25	65.00	30.00	18	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
26	65.00	30.00	19	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
27	68.30	31.50	13	0.20	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
28	67.10	30.90	13	2.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
29	62.30	28.70	13	8.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
30	54.70	25.30	13	5.00	非晶性ビニル樹脂1	15.00	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
31	41.10	18.90	13	5.00	非晶性ビニル樹脂1	35.00	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
32	68.39	31.57	13	0.04	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
33	60.20	27.80	13	12.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
34	65.00	30.00	20	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
35	65.00	30.00	21	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
36	65.00	30.00	22	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30
37	65.00	30.00	13	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	160	2.5	5
38	65.00	30.00	23	5.00	—	—	炭化水素	5.00	溶融混練	115	3	30

表中、回転数は、スクリューの回転数である。

【0130】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

トナー No.	トナー 粒子 No.	物性					Wa+Ww	Wa-Ww	円相当径 μm	
		D4 μm	ドメインA中 の重合体A 比率 mass%	ドメインB中 のワックス 比率 mass%	全ドメイン中 のドメインA 及びBの合 計面積比率 %	トナーの断 面積中のド メインの面 積割合 %			ドメイン A	ドメイン B
1	1	6.1	93	94	98	14	9.65	0.15	0.3	0.4
2	2	6.1	91	90	95	11	9.65	0.15	0.3	0.4
3	3	6.1	90	87	97	13	9.65	0.15	0.3	0.4
4	4	6.1	88	85	93	11	9.65	0.15	0.3	0.4
5	5	6.1	90	84	91	7	9.65	0.15	0.3	0.3
6	6	6.1	91	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.2
7	7	6.1	92	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.4
8	8	6.1	91	90	94	12	9.65	0.15	0.3	0.1
9	9	6.1	89	90	94	12	9.65	0.15	0.3	0.3
10	10	6.1	89	90	96	12	9.65	0.15	0.3	0.4
11	11	6.1	87	90	96	12	9.65	0.15	0.3	0.7
12	12	6.1	91	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.4
13	13	6.1	91	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.4
14	14	6.1	91	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.4
15	15	6.1	88	90	95	12	9.65	0.15	0.3	0.4
16	16	6.1	88	88	93	12	9.65	0.15	0.3	0.4
17	17	6.1	90	90	92	13	9.65	0.15	0.3	0.4
18	18	6.1	90	90	91	12	9.65	0.15	0.3	0.4
19	19	6.1	88	88	88	11	9.65	0.15	0.2	0.4
20	20	6.1	81	81	85	10	9.65	0.15	0.1	0.4
21	21	6.1	92	90	88	12	9.65	0.15	0.6	0.4
22	22	6.1	88	88	88	12	9.65	0.15	0.6	0.4
23	23	6.1	88	86	88	12	9.65	0.15	0.6	0.4
24	24	6.1	84	87	88	12	9.65	0.15	0.6	0.4
25	25	6.1	88	87	88	13	9.65	0.15	0.6	0.4
26	26	6.1	84	85	88	13	9.65	0.15	0.6	0.4
27	27	6.1	84	92	88	6	4.95	-4.55	0.7	0.6
28	28	6.1	86	91	88	9	6.71	-2.79	0.8	0.4
29	29	6.1	88	90	88	17	12.59	3.09	0.5	0.4
30	30	6.1	90	90	88	14	9.65	0.15	0.5	0.7
31	31	6.1	92	90	88	15	9.65	0.15	0.5	0.9
32	32	6.1	82	95	88	4	4.79	-4.71	0.5	0.4
33	33	6.1	83	83	88	18	16.51	7.01	0.5	0.4
34	34	6.1	87	90	88	12	9.65	0.15	0.5	0.4
35	35	6.1	88	92	88	12	9.65	0.15	0.5	0.4
36	36	6.1	(60)	(40)	0	10	9.65	0.15	0.5	0.4
37	37	6.1	(72)	(74)	0	10	9.65	0.15	0.5	0.4
38	38	6.1	(50)	(50)	0	10	9.65	0.15	0.5	0.4

表中、ドメインA中の重合体A比率及びドメインB中のワックス比率の値は、ドメイン10個の算術平均値を示す。円相当径は、個数平均値である。

表中、トナー36~38のドメインは、重合体Aの比率又はワックスの比率が80%未満であるためドメインA又はドメインBではないが、便宜上このように記載している。

【0131】

<磁性キャリア1の製造例>

・個数平均粒径0.30 μm 、(1000/4)(kA/m)の磁界下における磁化の強さ65 Am^2/kg のマグネタイト1

・個数平均粒径0.50 μm 、(1000/4)(kA/m)の磁界下における磁化の強さ65 Am^2/kg のマグネタイト2

上記の材料それぞれ100部に対し、4.0部のシラン化合物(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内にて100以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を処理した。

・フェノール：10 質量%

・ホルムアルデヒド溶液：6 質量%

(ホルムアルデヒド40 質量%、メタノール10 質量%、水50 質量%)

・上記シラン化合物で処理したマグネタイト1：58 質量%

10

20

30

40

50

・上記シラン化合物で処理したマグネタイト 2 : 2 6 質量%

上記材料 100 部と、28 質量% アンモニア水溶液 5 部、及び水 20 部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85 ℃まで昇温し、3 時間保持して重合反応させて、生成するフェノール樹脂を硬化させた。

その後、硬化したフェノール樹脂を 30 ℃まで冷却し、さらに水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下 (5 mmHg 以下) 、60 ℃の温度で乾燥して、磁性体分散型の球状の磁性キャリア 1 を得た。体積基準の 50 % 粒径 (D50) は、34.21 μm であった。

【0132】

<二成分系現像剤 1 の製造例>

92.0 部の磁性キャリア 1 と 8.0 部のトナー 1 を V 型混合機 (V-20、セイシン企業製) により混合し、二成分系現像剤 1 を得た。

【0133】

<二成分系現像剤 2 ~ 38 の製造例>

二成分系現像剤 1 の製造例において、表 6 のように変更する以外は同様の操作を行い、二成分系現像剤 2 ~ 38 を得た。

【0134】

【表 6】

表 6

二成分現像剤	トナー粒子	キャリア
二成分現像剤1	トナー1	キャリア1
二成分現像剤2	トナー2	キャリア1
二成分現像剤3	トナー3	キャリア1
二成分現像剤4	トナー4	キャリア1
二成分現像剤5	トナー5	キャリア1
二成分現像剤6	トナー6	キャリア1
二成分現像剤7	トナー7	キャリア1
二成分現像剤8	トナー8	キャリア1
二成分現像剤9	トナー9	キャリア1
二成分現像剤10	トナー10	キャリア1
二成分現像剤11	トナー11	キャリア1
二成分現像剤12	トナー12	キャリア1
二成分現像剤13	トナー13	キャリア1
二成分現像剤14	トナー14	キャリア1
二成分現像剤15	トナー15	キャリア1
二成分現像剤16	トナー16	キャリア1
二成分現像剤17	トナー17	キャリア1
二成分現像剤18	トナー18	キャリア1
二成分現像剤19	トナー19	キャリア1
二成分現像剤20	トナー20	キャリア1
二成分現像剤21	トナー21	キャリア1
二成分現像剤22	トナー22	キャリア1
二成分現像剤23	トナー23	キャリア1
二成分現像剤24	トナー24	キャリア1
二成分現像剤25	トナー25	キャリア1
二成分現像剤26	トナー26	キャリア1
二成分現像剤27	トナー27	キャリア1
二成分現像剤28	トナー28	キャリア1
二成分現像剤29	トナー29	キャリア1
二成分現像剤30	トナー30	キャリア1
二成分現像剤31	トナー31	キャリア1
二成分現像剤32	トナー32	キャリア1
二成分現像剤33	トナー33	キャリア1
二成分現像剤34	トナー34	キャリア1
二成分現像剤35	トナー35	キャリア1
二成分現像剤36	トナー36	キャリア1
二成分現像剤37	トナー37	キャリア1
二成分現像剤38	トナー38	キャリア1

【0135】

10

20

30

40

50

< 実施例 1 >

上記二成分系現像剤 1 を用いて、評価を行った。

画像形成装置として、キヤノン製 image PRESS C 800 改造機を用い、シャン位置の現像器に二成分系現像剤 1 を入れた。装置の改造点としては、定着温度、プロセススピード、現像剤担持体の直流電圧 V_{DC} 、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D 、及び、レーザーパワーを自由に設定できるように変更した。画像出力評価は、所望の画像比率の FFh 画像（ベタ画像）を出力し、紙上における FFh 画像上のトナーの載り量が所望になるように V_{DC} 、 V_D 、及びレーザーパワーを調整して、後述の評価を行った。

FFh とは、256 階調を 16 進数で表示した値であり、00h が 256 階調の 1 階調目（白地部）であり、FFh が 256 階調の 256 階調目（ベタ部）である。

以下の評価方法に基づいて評価し、その結果を表 7 に示す。

【 0136 】

[低温定着性]

紙 : GFC-081 (81.0 g / m²)

（キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売）

紙上のトナーの載り量 : 0.55 mg / cm²

（現像剤担持体の直流電圧 V_{DC} 、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D 、及びレーザーパワーにより調整）

評価画像 : 上記 A4 用紙の中心に 2 cm × 5 cm の画像を配置

試験環境 : 低温低湿環境 : 温度 15 / 湿度 10% RH (以下 'L/L')

定着温度 : 140

プロセススピード : 360 mm / sec

上記評価画像を出力し、低温定着性を評価した。画像濃度低下率の値を低温定着性の評価指標とした。

画像濃度低下率は、X-Rite カラー反射濃度計 (500 シリーズ : X-Rite 社製) を用い、先ず、中心部の画像濃度を測定する。次に、画像濃度を測定した部分に対し、4.9 kPa (50 g / cm²) の荷重をかけてシルボン紙により定着画像を摺擦 (5 往復) し、画像濃度を再度測定する。

そして、下記式を用いて摺擦前後での画像濃度の低下率を算出した。得られた画像濃度の低下率を下記の評価基準に従って評価した。評価が A ~ C であれば、良好と判断した。

画像濃度の低下率 = (摺擦前の画像濃度 - 摺擦後の画像濃度) / 摺擦前の画像濃度 × 100

(評価基準)

A : 画像濃度の低下率 3 % 未満

B : 画像濃度の低下率 3 % 以上 5 % 未満

C : 画像濃度の低下率 5 % 以上 8 % 未満

D : 画像濃度の低下率 8 % 以上

【 0137 】

[耐巻き付き性]

紙 : CS-064 (64.0 g / m²)

（キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売）

紙上のトナーの載り量 : 0.55 mg / cm²

（現像剤担持体の直流電圧 V_{DC} 、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D 、及びレーザーパワーにより調整）

評価画像 : 上記 A4 用紙の通紙方向長端に 2 cm × 20 cm の画像を紙先端から 2 mm の余白を置いて配置

試験環境 : 高温高湿環境 : 温度 30 / 湿度 80% RH (以下 'H/H')

定着温度 : 140 から 5 おきに昇温

プロセススピード : 360 mm / sec

上記評価画像を出力し、巻き付きの生じない最高定着温度にて耐巻き付き性を以下の基

10

20

30

40

50

準で評価した。評価がA～Cであれば、良好と判断した。

(評価基準)

A : 165 以上

B : 155 以上 165 未満

C : 145 以上 155 未満

D : 145 未満

【0138】

[画像折り曲げ強度]

紙: Oce Top Coated Pro Silk 270 (270.0 g/m²) (

Oce株式会社より販売)

10

紙上のトナーの載り量: 0.55 mg/cm²

(現像剤担持体の直流電圧V_{DC}、静電潜像担持体の帶電電圧V_D、及びレーザーパワーにより調整)

評価画像: 上記用紙の中心に 15 cm × 15 cm の画像を配置

定着試験環境: 常温常湿環境 (温度 23 / 湿度 50 % RH (以下N/N))

定着温度: 180

プロセススピード: 360 mm/sec

上記評価画像を出力し、常温常湿環境で 1 日放置したのち下記の方法で画像折り曲げ強度を評価した。

まず、評価画像を 5 cm × 10 cm の大きさにカットし試験片とした。サンプルに対し、マンドレル屈曲試験機 (KT-SP1820: コーテック社製) を用い、直径 2 mm のマンドレルに対し画像部が反対側になるように試験片を固定した。2 秒かけてハンドルを引き、試験片を 180° 屈曲させた。その後、屈曲させた画像部を 4.9 kPa (50 g/cm²) の荷重をかけてシルボン紙により定着画像を摺擦 (5 往復) する。

20

屈曲させた画像部をスキャナで読み込んだのち、5 mm × 5 mm の範囲において二値化を行い、白地部の面積率を下記の評価基準に従って評価した。評価がA～Cであれば、良好と判断した。

(評価基準)

A : 白地部面積率 2 % 未満

B : 白地部面積率 2 % 以上 5 % 未満

30

C : 白地部面積率 5 % 以上 10 % 未満

D : 白地部面積率 10 % 以上

【0139】

[常温低湿環境下での帶電立ち上がり性]

帶電立ち上がり性の評価は、画像印字比率の異なる画像を出力した際の濃度変化を測定することで行った。画像比率の低い画像を出力させて現像機内のトナーの帶電を飽和させた状態にしたのち、画像比率の高い画像を出力させる。すると、現像機内の帶電の飽和したトナーと、現像機内に新たに供給されるトナーとで帶電が異なることによる濃度変化が起こる。

帶電の立ち上がりが速いトナーは、現像機内に供給されてすぐに帶電が飽和するため、濃度変化が少なくなる。一方、帶電の立ち上がりの遅いトナーは、現像機内に供給されてから帶電が飽和するまでに時間がかかるため、トナー全体の帶電量が下がり、濃度が変化してしまう。

40

画像形成装置としてキヤノン製フルカラー複写機 imagePress C800 を用いて、評価する二成分系現像剤を、画像形成装置のシアン用現像器に入れ、シアン用トナー容器に評価するトナーを入れて後述の評価を行った。

改造点は、現像器内部で過剰になった磁性キャリアを現像器から排出する機構を取り外したことである。評価紙は、普通紙 G F - C 081 (A4、坪量 81.4 g/m²、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。

FFh 画像 (ベタ画像) におけるトナーの紙上への載り量が 0.45 mg/cm² とな

50

るよう、調整した。FFhとは、256階調を16進数で表示した値であり、00hが256階調の1階調目(白地部)であり、FFが256階調の256階調目(ベタ部)である。

まず、画像比率1%で、1000枚の画像出力試験を行った。1000枚連続通紙中は、1枚目と同じ現像条件、転写条件(キャリブレーション無し)で通紙を行った。

その後、画像比率80%で、1000枚の画像出力試験を行った。1000枚連続通紙中は、1枚目と同じ現像条件、転写条件(キャリブレーション無し)で通紙を行った。

画像比率1%での印刷における1000枚目の画像濃度を初期濃度とし、画像比率80%での印刷における1000枚目の画像の濃度測定を行い、以下の評価基準に従って評価した。

上記の試験を常温低湿環境下(N/L; 温度23℃、相対湿度5%)において行った。
(画像濃度変化の測定)

X-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ:X-Rite社製)を使用し、初期濃度と画像比率80%での印刷における1000枚目の画像の濃度測定を行い、画像濃度の差を以下の基準でランク付けした。C以上を良好と判断した。

(評価基準)

- A: 濃度差0.02未満
- B: 濃度差0.02以上0.05未満
- C: 濃度差0.05以上0.10未満
- D: 濃度差0.10以上

【0140】

<実施例2~31、及び、比較例1~7>

二成分現像剤1の代わりに二成分系現像剤2~二成分系現像剤37を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表7に示す。尚、実施例5は参考例として評価を行った。

【0141】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

実施例	トナー	低温定着性		耐巻き付き性		折り曲げ強度		帶電立ち上がり性	
		濃度低下率 %	ランク	温度 °C	ランク	白地部面積率 %	ランク	濃度差 Δ	ランク
実施例1	トナー1	1	A	180	A	1	A	0.01	A
実施例2	トナー2	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例3	トナー3	1	A	175	A	1	A	0.01	A
実施例4	トナー4	2	A	170	A	3	B	0.01	A
実施例5	トナー5	2	A	145	C	4	B	0.01	A
実施例6	トナー6	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例7	トナー7	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例8	トナー8	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例9	トナー9	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例10	トナー10	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例11	トナー11	2	A	175	A	3	B	0.03	B
実施例12	トナー12	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例13	トナー13	6	C	175	A	3	B	0.01	A
実施例14	トナー14	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例15	トナー15	2	A	175	A	3	B	0.01	A
実施例16	トナー16	2	A	160	B	3	B	0.01	A
実施例17	トナー17	2	A	160	B	3	B	0.04	B
実施例18	トナー18	2	A	160	B	4	B	0.04	B
実施例19	トナー19	2	A	160	B	7	C	0.04	B
実施例20	トナー20	2	A	150	C	9	C	0.04	B
実施例21	トナー21	7	C	160	B	7	C	0.04	B
実施例22	トナー22	2	A	160	B	7	C	0.04	B
実施例23	トナー23	2	A	155	B	8	C	0.04	B
実施例24	トナー24	2	A	150	C	8	C	0.04	B
実施例25	トナー25	2	A	155	B	8	C	0.04	B
実施例26	トナー26	6	C	160	B	9	C	0.04	B
実施例27	トナー27	6	C	160	B	8	C	0.04	B
実施例28	トナー28	4	B	160	B	8	C	0.04	B
実施例29	トナー29	2	A	150	C	8	C	0.04	B
実施例30	トナー30	2	A	160	B	7	C	0.04	B
実施例31	トナー31	2	A	160	B	7	C	0.04	B
比較例1	トナー32	12	D	160	B	8	C	0.04	B
比較例2	トナー33	2	A	140	D	12	D	0.04	B
比較例3	トナー34	2	A	150	C	11	D	0.04	B
比較例4	トナー35	10	D	160	B	12	D	0.04	B
比較例5	トナー36	2	A	135	D	15	D	0.04	B
比較例6	トナー37	2	A	135	D	15	D	0.07	C
比較例7	トナー38	2	A	135	D	18	D	0.11	D

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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 中山 千尋

(56)参考文献 特開2019-215526 (JP, A)
 特開2019-211763 (JP, A)
 特開2017-037292 (JP, A)
 特開2019-219643 (JP, A)
 特開2015-135485 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16