

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-60650

(P2010-60650A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 325	2H005
G03G 15/20 (2006.01)	G03G 9/08 381	2H033
	G03G 9/08 331	
	G03G 15/20 535	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2008-223826 (P2008-223826)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成20年9月1日(2008.9.1)		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂九丁目7番3号
		(74) 代理人	100101719
			弁理士 野口 恭弘
		(72) 発明者	前畑 英雄
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	今井 孝史
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	松村 保雄
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 常温又は少量の熱エネルギーとの併用で優れた圧力定着性を示し、VOCの発生がなく、現像機内トナー強度に優れ、優れた定着画像強度が得られる静電荷像現像用トナー、前記静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含み、フローテスター印加圧力 5 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P5)$ が 60°C 以上であり、フローテスター印加圧力 300 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P300)$ が 80°C 以下であり、 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含み、
 フローテスター印加圧力 5 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P5)$ が 60°C 以上であり、
 フローテスター印加圧力 300 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P300)$ が 80°C 以下であり、
 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする
 静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

前記ブロック共重合体の数平均分子量が $10,000 \sim 150,000$ である、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

前記ブロック共重合体が、ブロック A 及びブロック B よりなるジブロック共重合体であり、ブロック A のガラス転移点 $T_g(A)$ が 60°C 以上であり、ブロック B のガラス転移点 $T_g(B)$ が 20°C 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記 $T_g(A)$ と前記 $T_g(B)$ との差が 60°C 以上である、請求項 3 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記ブロック A がスチレン及び／又はその誘導体の重合体である、請求項 3 又は 4 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

前記ブロック共重合体がリビングラジカル重合により合成された、請求項 1～5 いずれか 1 つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

T_g が 40°C 以上の樹脂をさらに含み、前記樹脂がエチレン性不飽和化合物の重合体及び／又は非結晶性ポリエステルである、請求項 1～6 いずれか 1 つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含むブロック共重合体樹脂粒子の水分散液を製造するブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程、分散したブロック共重合体樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程、及び、前記凝集粒子を加熱して融合させる融合工程を含むことを特徴とする
 請求項 1～7 いずれか 1 つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 9】

前記ブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程が、ミニエマルジョン重合による乳化工程を含む、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1～7 いずれか 1 つに記載の静電荷像現像用トナー又は請求項 8 もしくは 9 に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーとキャリアとを含む、静電荷像現像剤。

【請求項 11】

潜像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、
 前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナー又は前記トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程、
 前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程、及び、
 前記被転写体表面に転写されたトナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着工程を含み、
 前記トナーが請求項 1～7 いずれか 1 つに記載の静電荷像現像用トナー又は請求項 8 も

10

20

30

40

50

しくは9に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーであり、あるいは、前記静電荷像現像剤が請求項10に記載の静電荷像現像剤であり、

前記定着工程の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】

潜像保持体、

前記潜像保持体を帯電させる帯電手段、

帯電した前記潜像保持体を露光して前記潜像保持体上に静電潜像を形成させる露光手段

、
現像剤により前記静電潜像を現像してトナー像を形成させる現像手段、
前記トナー像を前記潜像保持体から被転写体に転写する転写手段、及び、
前記被転写体表面に転写された前記トナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着手段
を有し、

10

前記定着手段の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であり、

前記トナーとして請求項1～7いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー又は請求項8もしくは9に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナー、あるいは、前記現像剤として請求項10に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする、

画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ランダムな単量体連鎖を有する付加重合型樹脂、重縮合型樹脂を結着樹脂として使用した静電荷像現像用トナーでは、圧力よりも、加熱による定着促進が主体であった。

【0003】

電子写真方式によるプリント、コピー技術において、昨近、より低エネルギー化を目的として、これまでの熱エネルギー主体の定着方式から圧力による定着（圧力定着）を利用する取り組みがなされている（特許文献1～4参照）。

30

特許文献1には、粒子径が約0.5ないし約1,000ミクロンの範囲にありかつその集塊温度が少なくとも約37.8℃であるトナー粒子からなり、着色剤と、接着性のある軟質の固体ポリマーの核材料と、磁性粒子とをポリマーからなる殻材料でカプセル被覆してなる、静電複写磁性トナー材料が開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、ビス脂肪酸アミド類を30～70重量部含有する組成物を、結着剤成分として含むことを特徴とする圧力定着トナーが開示されている。

【0005】

特許文献3には、密度 0.94 g / cm^3 以上のポリエチレンとC12～C99の炭素連鎖を有する長鎖化合物とを含有するトナー材料を溶融状態で噴霧して微粒化したことを特徴とするトナーが開示されている。

40

特許文献4には、芯材と該芯材を被覆するための外壁とを有するマイクロカプセル型トナーにおいて、該芯材が重量平均分子量／数平均分子量の値が3.5～20のビニル系重合体を主成分として含有することを特徴とするマイクロカプセル型トナーが開示されている。

【0006】

【特許文献1】特開昭49-17739号公報

【特許文献2】特開昭58-86557号公報

【特許文献3】特開昭57-201246号公報

50

【特許文献4】特開昭61-56355号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記に示した様に、静電荷像現像用トナーの圧力定着に関して、ワックス類、固体コアカプセル構造、液体コアカプセル構造などを用いた様々な試みがなされている。しかしながら、これらワックス類等を用いたトナーは、定着後の画像強度が十分でなく、いわゆる定着画像のひっかき耐性（耐スクラッチ性）に劣るなど実用上問題を有する。また、本問題は固体カプセル構造を有するトナーにおいても同様に生じ、圧力定着を実現するための芯材に使用する軟質樹脂成分が、定着後の画像表面に露出することによる強度低下は避けられない。また、液体コアカプセルは、その定着プロセスで発生するVOC（揮発性有機化合物）など、その使用環境面で大きな問題を有している。

10

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、常温又は少量の熱エネルギーとの併用で優れた圧力定着性を示し、VOCの発生がなく、現像機内トナー強度に優れ、優れた定着画像強度が得られる静電荷像現像用トナー、前記静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らにより、上記課題につき鋭意検討した結果、以下に記載の<1>～<12>の手段を用いることにより課題が解決できることを見出し本発明に至った。

20

<1>エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含み、フローテスター印加圧力 5 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4\text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P5)$ が 60°C 以上であり、フローテスター印加圧力 300 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4\text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P300)$ が 80°C 以下であり、 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、

<2>前記ブロック共重合体の数平均分子量が $10,000 \sim 150,000$ である、前記<1>に記載の静電荷像現像用トナー、

<3>前記ブロック共重合体が、ブロックA及びブロックBよりなるジブロック共重合体であり、ブロックAのガラス転移点 $T_g(A)$ が 60°C 以上であり、ブロックBのガラス転移点 $T_g(B)$ が 20°C 以下である、前記<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナー、

30

<4>前記 $T_g(A)$ と前記 $T_g(B)$ との差が 60°C 以上である、前記<3>に記載の静電荷像現像用トナー、

<5>前記ブロックAがスチレン及び／又はその誘導体の重合体である、前記<3>又は<4>に記載の静電荷像現像用トナー、

<6>前記ブロック共重合体がリビングラジカル重合により合成された、前記<1>～<5>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー、

<7> T_g が 40°C 以上の樹脂をさらに含み、前記樹脂がエチレン性不飽和化合物の重合体及び／又は非結晶性ポリエステルである、前記<1>～<6>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー、

40

<8>エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含むブロック共重合体樹脂粒子の水分散液を製造するブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程、分散したブロック共重合体樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程、及び、前記凝集粒子を加熱して融合させる融合工程を含むことを特徴とする、前記<1>～<7>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法、

<9>前記ブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程が、ミニエマルジョン重合による乳化工程を含む、前記<8>に記載の製造方法、

<10>前記<1>～<7>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー又は前記<8>

50

>もしくは<9>に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーとキャリアとを含む、静電荷像現像剤、

<11>潜像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナー又は前記トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程、及び、前記被転写体表面に転写されたトナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着工程を含み、前記トナーが前記<1>～<7>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー又は前記<8>もしくは<9>に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーであり、あるいは、前記静電荷像現像剤が前記<10>に記載の静電荷像現像剤であり、前記定着工程の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であることを特徴とする画像形成方法、

10

<12>潜像保持体、前記潜像保持体を帯電させる帯電手段、帯電した前記潜像保持体を露光して前記潜像保持体上に静電潜像を形成させる露光手段、現像剤により前記静電潜像を現像してトナー像を形成させる現像手段、前記トナー像を前記潜像保持体から被転写体に転写する転写手段、及び、前記被転写体表面に転写された前記トナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着手段を有し、前記定着手段の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であり、前記トナーとして前記<1>～<7>いずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー又は前記<8>もしくは<9>に記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナー、あるいは、前記現像剤として<10>に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする、画像形成装置。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、常温又は少量の熱エネルギーとの併用で優れた圧力定着性を示し、VOCの発生がなく、現像機内トナー強度に優れ、優れた定着画像強度が得られる静電荷像現像用トナー、前記静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

I. 静電荷像現像用トナー

本実施形態の静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）は、エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含み、フローテスター印加圧力 5 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P5)$ が 60°C 以上であり、フローテスター印加圧力 300 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P300)$ が 80°C 以下であり、 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする。なお、「 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ 」という表記は、「 $30^\circ\text{C} \leq \{T(P5) - T(P300)\} \leq 80^\circ\text{C}$ 」と同義であり、「 $\{T(P5) - T(P300)\}$ の値が 30°C 以上、 80°C 以下」と同義である。

30

【0012】

本実施形態は、トナーの結着樹脂に用いるエチレン性不飽和化合物よりなるブロック共重合樹脂の相転移現象の圧力依存性を利用するものである。以下、本実施形態の静電荷像現像用トナーについて詳細に説明する。なお、本実施形態において、「A～B」等の数値範囲の記載は、特に断りのない限り「A以上、B以下」と同義であり、以下同様とする。

40

【0013】

通常、室温（ 25°C ）においては、お互いに相溶しないユニット（「ブロック」と同義）から構成されるブロック共重合体の場合、ある境界温度において、高分子鎖がラメラ構造、シリンジ構造などの規則構造から、無秩序な状態へと変化することが知られている。

この境界温度について、例えば、温度を低温から高温領域へ変化させた場合においては、秩序構造から無秩序状態への変化の境界温度はUDOT（Upper Disorder to Order Transition）温度、無秩序状態から秩序状態への境界

50

温度はL D O T (L o w e r D i s o r d e r t o O r d e r T r a n s i t i o n) 温度と呼ばれている。さらに、この場合、秩序状態から無秩序状態への変化において、ブロック共重合体の溶融粘度の大きな低下を伴うことが報告されている (P.J. Flory et al, J.Am.Chem.Soc,86, 3515(1964)、L.P. McMaster et al, Macromolecules 6,760 (1973)、I.C. Sanchez et al, Macromolecules 11,1145 (1978)、C. Yeung et al, Phys. Rev.Lett.72, 1834 (1994)、T.Hino et al, Macromolecules 31, 2636 (1998)、H. Hasegawa et al, J.Phys.Chem.Solids 60, 1307 (1999))。

【0014】

さらに、近年これら温度によるブロック共重合体の相転移現象が圧力に大きく依存することが報告されている (Du. Yeol. Ryu et al, Phys.RevLett,90,235501 (2003))。この場合、相転移における圧力依存性とは、上記で示した相転移の境界温度が加圧下の状態で低下、又は上昇する現象である。

10

【0015】

本発明者らはこれらブロック共重合体の温度、圧力による相転移現象を圧力定着用静電荷像現像用トナーへ応用することを目的に鋭意検討した結果、本実施形態の静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置により、圧力定着性能に優れ、常温、又は従来にない少量の熱エネルギーとの併用で優れた定着性を実現し、V O Cによる使用環境を損なうことなく、優れた定着画像強度を有する画像が得られることを見出した。

さらに詳しくは、本実施形態は、上記に示したU D O T 温度の加圧による低下現象を利用したものであり、電子写真装置等の画像形成装置における定着部圧力による記録媒体 (「被転写体」と同義) 上へのトナーの優れた定着性と、現像プロセスなど各種電子写真プロセス内での優れた安定性を両立可能な静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

20

【0016】

<ブロック共重合体>

本実施形態において、フローテスター印加圧力 5 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P5)$ が 60°C 以上であり、フローテスター印加圧力 300 kg f / cm^2 において、前記ブロック共重合体の粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T(P300)$ が 80°C 以下である。

30

$T(P5)$ が 60°C 未満であると、トナーの現像機内での強度が低下する。 $T(P5)$ は $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましい。

$T(P300)$ は 80°C 以下であり、この値が 80°C を超える場合は、十分な定着性が得られずその定着画像強度において問題となる。 $T(P300)$ は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ がより好ましい。

また、十分な定着性能のためには、好ましくは 60°C 以下の加熱と圧力との併用でトナーを定着させることが好ましい。

【0017】

前記 $T(P5)$ 及び $T(P300)$ は、 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 80^\circ\text{C}$ の関係を満たす。

40

$T(P5) - T(P300)$ が 30°C 未満であるとトナーの定着不良を生じるため、定着画像強度に劣る。また、 $T(P5) - T(P300)$ が 80°C より大きい場合においても同様に、定着不良による定着後の定着画像強度に問題を生じる。

本実施形態においては、 $30^\circ\text{C} \leq T(P5) - T(P300) \leq 60^\circ\text{C}$ が好ましく、上記の数値の範囲内であると定着性の観点で好ましい。

【0018】

ここで、ブロック共重合体のフローテスター粘度は、(株)島津製作所製フローテスター C F T - 500 C (ダイ径 0.5 mm) を用いて、直径 $1 \text{ cm} \times$ 厚み 1 cm の円柱状サンプルを室温から 200°C まで毎分 1°C の昇温速度で測定を行ったときの溶出曲線より求めた値である。

50

【0019】

また、十分な加圧定着性能とトナー強度とのバランスを達成するためには、前記ブロック共重合体は、その数平均分子量が10,000～150,000であることが好ましく、20,000～100,000であることがより好ましく、30,000～60,000であることがさらに好ましい。上記範囲内であると、十分な定着性による画質特性と現像機内での優れたトナー強度の両立が可能である。

【0020】

ここで、数平均分子量は、例えばゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィ（東ソー（株）製HLC-8120GPC、TSK-GEL、GMHカラム）によって以下に記す条件で測定することができる。

温度40℃において、溶媒（テトラヒドロフラン）を毎分1.2mlの流速で流し、濃度0.2g/20mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として3mg注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

【0021】

前記ブロック共重合体は、下記のブロックA及びブロックBを含むブロック共重合体であることが好ましい。前記ブロックAのガラス転移点T_g（A）は60℃以上であることが好ましく、70～110℃であることがより好ましい。上記範囲内であるとトナーとしての実用強度、定着後の画像強度が良好である。

また、前記ブロックBのガラス転移点T_g（B）は20℃以下であることが好ましく、-100～10℃であることがより好ましい。上記範囲内であると圧力下での良好な定着性が得られる。

ブロックA及びブロックBが、ブロック共重合体全体の60重量%以上を占めることが好ましく、80～100重量%を占めることがより好ましく、ブロック共重合体がブロックA及びブロックBよりなるジブロック共重合体であることがさらに好ましい。ブロックA及びブロックBの含有量が上記範囲内であると、圧力下での良好な定着性が得られる。

また、ブロックAとブロックBとの比率としては、ブロックA及びブロックBの総量を100重量%として、ブロックAが占める割合は25～75重量%であることが好ましく、40～60重量%であることがより好ましい。上記範囲内であると、トナーとしての実用強度、定着後の画像強度が良好である。

ガラス転移点T_gの測定は、示差走査熱量計（DSC）を用いて-80℃から150℃まで毎分10℃の昇温速度で測定を行ったときのASTM D3418-82に規定された方法で測定した値をいう。

【0022】

さらに、ブロックAのホモポリマーのガラス転移点T_g（A）とブロックBのホモポリマーのガラス転移点T_g（B）との差（T_g（A）-T_g（B））が60℃以上であることが好ましい。上記範囲内であると十分な圧力定着性が得られ、また、定着のための熱エネルギーを削減できる。

【0023】

本実施形態の静電荷像現像用トナーは、エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックよりなるブロック共重合体を含む。これらブロック共重合体は種々のエチレン性不飽和化合物を重合させることにより得ることができる。

本実施形態において、エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればよく、付加重合性の化合物であることが好ましく、アニオン重合性、カチオン重合性、ラジカル重合性、配位重合性のいずれでもよいが、中でもラジカル重合性のエチレン性不飽和化合物であることがより好ましい。

本実施形態に用いることができるラジカル重合性のエチレン性不飽和化合物としては、スチレン類、（メタ）アクリル酸エステル類（「（メタ）アクリル酸エステル」等の表記は「アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル」等と同義であり、以下同様と

10

20

30

40

50

する。)、エチレン性不飽和ニトリル類、エチレン性不飽和カルボン酸、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、オレフィン類等が挙げられる。

【0024】

より具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、 β -カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類；アクリル酸、メ
10
タクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；イソプレン、ブテン、ブタジエンなどのオレフィン類等を好ましく例示できる。ブロック共重合体に含まれるブロックとしては、これらのエチレン性不飽和化合物のいずれか1種からなる単独重合体又はこれらを2種以上共重合して得られる共重合体、さらにはこれらの混合物を使用することができる。

【0025】

T_g(A)が60℃以上であるブロックAの作製に好ましく用いることができるエチレン性不飽和化合物としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類が挙げられ、中でもスチレンを好ましく用いることができる。
20

また、T_g(B)が20℃以下であるブロックBの作製に好ましく用いることができるエチレン性不飽和化合物としては(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく挙げられ、中でもアクリル酸エステル類がより好ましく、アルキル基が炭素数1~8であるアクリル酸アルキルエステル類がさらに好ましく、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が特に好ましい。

【0026】

これらエチレン性不飽和化合物のブロック共重合体の作製においては、種々のリビング重合法、例えばイオン重合法、リビングラジカル重合法など既存の手法を用いることができるが、本実施形態においては、そのモノマーの組み合わせの容易性からリビングラジカル重合法を用いることが好ましい。
30

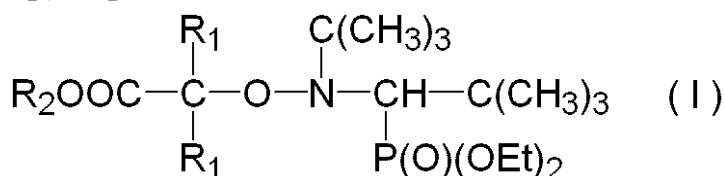
この場合、リビングラジカル重合法としては、NMRP法(Nitroxide Mediated Radical Polymerization)、ATRP法(Atom Transfer Radical Polymerization)、RAFT法(Reversible Addition Fragmentation Transfer)など既存の方法を用いることができる。中でも本実施形態においては、NMRP法が好ましい。

【0027】

NMRP法に用いるニトロキシド化合物としては、リビングラジカル重合法に用いられる公知のニトロキシド化合物を用いることができ、具体的には、特開2004-307502号公報、特開2005-126442号公報、特開2007-518843号公報、特許第4081112号公報等に記載の化合物を用いることができる。本実施形態においては、式(I)で表されるモノアルコキシアミンを好ましく用いることができる。
40

【0028】

【化1】



(式(I)中、R₁は炭素数1~5個の直鎖又は分岐を有するアルキル基を表し、R₂は水素原子、炭素数1~8個の直鎖又は分岐を有するアルキル基、炭素数6~20のアリー
50
ル基、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表す。)

【0029】

R₁は、炭素数1～5個の直鎖又は分岐を有するアルキル基を表し、炭素数1～3の直鎖のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R₂は水素原子、炭素数1～8個の直鎖又は分岐を有するアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表す。炭素数1～8個の直鎖又は分岐を有するアルキル基としてはメチル基、エチル基等が挙げられ、炭素数6～20のアリール基としてはフェニル基等が挙げられ、アルカリ金属イオンとしてはLi⁺、Na⁺、K⁺等が挙げられ、アンモニウムイオンとしてはNH₄⁺、NBu₄⁺、HNBu₃⁺等が挙げられる。中でも、本実施形態においては、R²は水素原子であることが好ましい。

【0030】

前記NMRP法は窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

また、溶剤、好ましくはエタノール等のアルコール、芳香族溶剤、塩素化溶剤、エーテル又は極性非プロトン溶媒の中から選択される溶剤の存在下又は非存在下で反応させることが好ましく、溶剤の非存在下で反応させることがより好ましい。

また、反応温度は30～90℃の範囲内が好ましく、50～90℃の範囲内がより好ましい。

【0031】

ニトロキシド化合物の使用量は、重合終了時の数平均分子量により決定する事ができる。通常、使用する単量体重量と数平均分子量から使用するニトロオキシド化合物量を化学量論的に求める事ができる。

【0032】

本実施形態において、前記ブロック共重合体の含有量は、静電荷像現像用トナーを100重量%として、50～99重量%であることが好ましく、70～95重量%であることがより好ましい。上記の数値の範囲内であると、加圧又は加熱加圧定着において定着性に優れるため好ましい。

【0033】

<T_gが40℃以上の樹脂>

本実施形態の静電荷像現像用トナーは、前記ブロック共重合体以外にさらにT_gが40℃以上の樹脂を含有することが好ましく、T_gが50～80℃の樹脂を含有することがより好ましい。静電荷像現像用トナーにT_gが40℃以上の樹脂を配合することにより、さらに電子写真プロセス内でのトナーの機械的安定性を向上させることが可能である。

本実施形態においては、T_gが40℃以上の樹脂により、静電荷像現像用トナーのシェル層を形成する態様が好ましい。

【0034】

前記樹脂としては、ポリエステル樹脂などの重縮合樹脂、及び、エチレン性不飽和化合物の重合体を好ましく例示できる。この場合、重縮合樹脂としては、非結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂が好ましく、トナーの機械的安定性の向上のためには、非結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。

【0035】

ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸や、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸等の重縮合性単量体を用いた直接エステル化反応、エステル交換反応等により重縮合を行い、作製することができる。重縮合の際には、重縮合を促進するために、重縮合触媒を併用することが好ましい。

【0036】

本実施形態において、多価カルボン酸は、脂肪族、脂環族、芳香族の多価カルボン酸、それらのアルキルエステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を含む。多価アルコールは、多価アルコール、それらのエステル化合物を含む。なお、多価カルボン酸のアルキルエステルは、低級アルキルエステルであることが好ましい。前記低級アルキルエステルとは、エステルのアルコキシ部分の炭素数が1～8であるアルキルエステルを表す。具体的には、メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステル、n-

10

20

30

40

50

ブチルエステル及びイソブチルエステル等を挙げることができる。

【0037】

本実施形態に用いることができる多価カルボン酸は、1分子中にカルボキシ基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジカルボン酸は1分子中にカルボキシ基を2個含有する化合物であり、例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、 β -メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン-3, 5-ジエン-1, 2-ジカルボン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、リンゴ酸、クエン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸等を挙げることができる。

10

また、ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレントトラカルボン酸等を挙げることができる。

これらの多価カルボン酸は、1種単独で使用することもでき、また、2種以上を併用することもできる。

20

【0038】

多価アルコール（ポリオール）は、1分子中に水酸基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジオールは1分子中に水酸基を2個含有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノキシアルコールフルオレン（ビスフェノキシエタノールフルオレン）等を挙げることができる。

また、ジオール以外のポリオールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロールベンゾグアナミン等を挙げることができる。

30

これらの多価アルコール（ポリオール）は、1種単独で使用することもでき、また、2種以上を併用することもできる。

【0039】

本実施形態においてエチレン性不飽和化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、親水性基及びエチレン性不飽和結合を有する単量体であってもよい。

親水性基としては、極性基が挙げられ、例えば、カルボキシ基、スルホ基、ホスホニル基等の酸性極性基；アミノ基等の塩基性極性基、アミド基、ヒドロキシ基、シアノ基、ホルミル基等の中性極性基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

これらの中で、特に本実施形態の静電荷像現像用トナーに好ましく用いられるのは、酸性極性基である。この酸性極性基及びエチレン性不飽和結合を有する単量体が、樹脂粒子表面にある特定の範囲で存在することにより、樹脂粒子に凝集性を付与し、樹脂粒子のトナー化が可能となり、さらにトナーに十分な帯電性を与えることができる。

好ましく用いられる酸性極性基としては、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。この酸性極性基を有する単量体としては、例えば、カルボキシ基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物及びスルホ基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。上記カルボキシ基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノ

50

メチル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルを挙げることができる。これらの単量体は、1種を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0040】

Tgが40℃以上の樹脂は、エチレン性不飽和化合物の重合体である場合には、ランダム共重合体であることが好ましい。

また、親水性基を有するエチレン性不飽和化合物をモノマー単位として含有する樹脂が好ましく、親水性基を有するエチレン性不飽和化合物を共重合比で0.1～10mol%含有することが好ましい。上記範囲内であると、水系媒体中での静電荷像現像用トナーの製造工程において、Tgが40℃以上の樹脂がトナーのシェル層を容易に形成するため好ましい。

10

【0041】

上記、Tgが40℃以上のエチレン性不飽和化合物の重合体、ポリエステル樹脂などの重縮合樹脂は、トナーに含まれる全結着樹脂の50重量%以下が好ましく、5～20重量%がより好ましい。上記範囲内であると、現像機内でのトナー耐久性が向上し、安定した画質特性を得ることができる。

【0042】

<着色剤>

本実施形態の静電荷像現像用トナーは、好ましくは着色剤を含有する。

着色剤としては、公知のものを用いることができ、色相角、彩度、明度、耐候性、OH P透過性、トナー中での分散性の観点から任意に選択すればよい。

20

本実施形態に用いることができる着色剤の具体例としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デイボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドCローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート、チタンブラックなどの種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、チオインジコ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などが例示できる。

30

【0043】

また、前記着色剤として、具体的には、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. No. 50415B)、アニリンブルー(C. I. No. 50405)、カルコオイルブルー(C. I. No. azoic Blue 3)、クロムイエロー(C. I. No. 14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. No. 77103)、デュボンオイルレッド(C. I. No. 26105)、キノリンイエロー(C. I. No. 47005)、メチレンブルークロライド(C. I. No. 52015)、フタロシアニンブルー(C. I. No. 74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C. I. No. 42000)、ランプブラック(C. I. No. 77266)、ローズベンガル(C. I. No. 45435)、これらの混合物などを好ましく用いることができる。

40

【0044】

着色剤の使用量は、トナー100重量%に対して0.1～20重量%であることが好ましく、0.5～10重量%であることがより好ましい。また、着色剤として、これらの顔料や染料等を1種単独で使用する、又は、2種以上を併せて使用することができる。

また、黒色着色剤として、後述する磁性体を用いる場合は、他の着色剤とは異なり、12～240重量%添加することができる。

【0045】

50

<離型剤>

本実施形態の静電荷像現像用トナーは、好ましくは離型剤を含有する。

本実施形態で用いることができる離型剤の具体例としては、例えば、各種エステルワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を示すシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類や、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロプシュワックス等のような鉱物系・石油系ワックス、及び、それらの変性物などを挙げることができる。

10

【0046】

本実施形態の静電荷像現像用トナーにおいて、前記離型剤は、結着樹脂100重量%に対して、1～20重量%の範囲で含有することが好ましく、3～15重量%の範囲で含有することがより好ましい。上記の数値の範囲内であると、良好な定着及び画質特性の両立が可能である

【0047】

<内添剤、その他添加剤>

本実施形態の静電荷像現像用トナーには、必要に応じて、この種のトナーに用いられる帯電制御剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種内添剤が用いられてもよい。

20

帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、四級アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアミン系樹脂等の正荷電性帯電制御剤、又は、クロム、コバルト、アルミニウム、鉄等の金属含有アゾ系染料、サリチル酸もしくはアキルサリチル酸やベンジル酸等のヒドロキシカルボン酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等の金属塩や金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等の負荷電性帯電制御剤等、公知のものをを用いることができる。

【0048】

また、本実施形態の静電荷像現像用トナーは、必要に応じて、難燃剤や難燃助剤を含有していてもよい。難燃剤、難燃助剤としては、すでに汎用されている臭素系難燃剤や、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ポリリン酸アンモニウムを例示できるが、これらに限定されるものではない。

30

【0049】

また、本実施形態の静電荷像現像用トナーを磁性トナーとして用いる場合は、磁性粉を含有させてもよい。具体的には、磁場中で磁化される物質を用いるが、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性の粉末、もしくはフェライト、マグネタイト等の化合物が使用される。

本実施形態において水相中でトナーを得るときには、磁性体の水相移行性に注意を払う必要があり、予め磁性体の表面を改質する、例えば、疎水化処理等を施しておくことが好ましい。

【0050】

また、本実施形態の静電荷像現像用トナーは、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のとナーと同様に乾燥した後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂粒子を乾燥状態で剪断をかけながらトナー粒子表面に添加して使用することができる。

40

また、水系媒体中にてトナー表面に付着せしめる場合、無機粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

【0051】

<体積平均粒子径・粒度分布・形状係数>

50

本実施形態の静電荷像現像用トナーの体積平均粒子径 (D_{50v}) は、 $2 \sim 10 \mu m$ が好ましく、 $3 \sim 8 \mu m$ がより好ましく、 $5 \sim 7 \mu m$ がさらに好ましい。上記範囲内であると定着後の画質特性が良好である。

【0052】

また、トナーの粒度分布としては狭いほうが好ましく、より具体的にはトナーの個数粒径の小さい方から換算して16%径 (D_{16p}) と84%径 (D_{84p}) の比を平方根として示したもの ($GSDp$)、すなわち、下式で表される $GSDp$ が1.40以下であることが好ましく、1.31以下であることがより好ましく、1.27以下であることが特に好ましい。また、 $GSDp$ は1.15以上であることが好ましい。

$$GSDp = \{ (D_{84p}) / (D_{16p}) \}^{0.5}$$

体積平均粒子径、 $GSDp$ とともに上記範囲であれば、極端に小さな粒子が存在しないため、小粒径トナーの帯電量が過剰になることによる現像性の低下を抑制できる。

【0053】

樹脂粒子やトナー粒子等の粒子の平均粒径測定には、コールターカウンター [T A - I I] 型 (ベックマン・コールター (株) 製) を用いることができる。この場合、粒子の粒径レベルにより、最適なアパーチャーを用いて測定することができる。測定した粒子の粒径は体積平均粒子径で表す。

【0054】

粒子の粒径がおよそ $5 \mu m$ 以下の場合は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (L A - 700、(株) 堀場製作所製) を用いて測定することができる。

また、作製した凝集粒子の体積平均一次粒径や、数平均粒度分布指標、体積平均粒度分布指標等は、例えば、コールターカウンター [T A - I I] 型 (ベックマン・コールター (株) 製)、マルチサイザー I I (ベックマン・コールター (株) 製) 等の測定器で測定できる。粒度分布を基にして分割された粒度範囲 (チャンネル) に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描き、累積16%となる粒径を体積 D_{16v} 、数 D_{16p} 、累積50%となる粒径を体積 D_{50v} 、数 D_{50p} 、累積84%となる粒径を体積 D_{84v} 、数 D_{84p} と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標 ($GSDv$) は $(D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$ 、数平均粒度分布指標 ($GSDp$) は $(D_{84p} / D_{16p})^{1/2}$ として算出できる。

【0055】

静電荷像現像用トナーの形状係数 $SF1$ は、110～145の範囲が好ましく、120～140の範囲がより好ましい。形状係数 $SF1$ は、粒子表面の凹凸の度合いを示す形状係数であり、以下の式により算出される。

【0056】

【数1】

$$SF1 = \frac{(ML)^2}{A} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【0057】

式中、 ML は粒子の最大長を示し、 A は粒子の投影面積を示す。

$SF1$ の具体的な測定方法としては、例えば、まずスライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像を、ビデオカメラを通じて画像解析装置に取り込み、50個のトナーについて $SF1$ を計算し、平均値を求める方法が挙げられる。

【0058】

I I. 静電荷像現像用トナーの製造方法

本実施形態の静電荷像現像用トナーの製造方法 (以下、単に「トナーの製造方法」ともいう。) は、特に制限はなく既存の混練粉碎法、懸濁重合、乳化凝集法などの化学製法などが利用可能であるが、少なくとも、エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックを有するブロック共重合体を含む樹脂粒子の水分散体を作製する工程 (以下、「ブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程」ともいう。) を含むことが好ましい。

本実施形態のトナーの製造方法がブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程を含む場合、本実施形態のトナーの製造方法として、乳化凝集法又は懸濁法を好ましく用いることができる。

【0059】

本実施形態の静電荷像現像用トナーの、製造方法の具体例として、エチレン性不飽和化合物を重合させたブロックを有するブロック共重合体を含むブロック共重合体樹脂粒子分散液を製造するブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程、分散したブロック共重合体樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程、及び、前記凝集粒子を加熱して融合させる融合工程を含むことを特徴とする製造方法を好ましく例示できる。

以下、本実施形態の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

【0060】

＜ブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程＞

本実施形態におけるブロック共重合体樹脂粒子分散液作製工程としては、予めブロック共重合体をバルク重合、溶液重合などで重合した後に回転剪断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミル、圧力吐出型分散機（ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製）など各種機械的高剪断力により水系媒体に分散させる剪断乳化法、樹脂を有機溶剤に溶解した後、水系媒体を添加し転相させる転相乳化法、ブロック共重合体又はその前駆体（リビング末端低分子量体又はブロック）を少量のエチレン性不飽和化合物と混合し、剪断乳化や転相乳化後、ミニエマルジョン重合、懸濁重合によりブロック共重合体の樹脂粒子分散液を作製する手法など、既存の分散法を使用することができる。

【0061】

ミニエマルジョン重合又は懸濁重合においては、ブロック共重合体又はその前駆体の溶解に有機溶剤を使用しないことが好ましく、少量のエチレン性不飽和化合物のみを用いてブロック共重合体又はその前駆体を溶解させることがより好ましい。

ミニエマルジョン重合又は懸濁重合において、ブロック共重合体と混合する前記エチレン性不飽和化合物としては、重合後にT_gが40℃以上の重合体となるエチレン性不飽和化合物であることが好ましい。エチレン性不飽和化合物としては、具体的にはスチレン、ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート等を好ましく例示できる。

【0062】

本実施形態において、「水系媒体」としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水や、エタノール、メタノール等のアルコール類が添加された前記水等が挙げられる。中でもエタノールと水との混合液や水であることが好ましく、蒸留水及びイオン交換水等の水がより好ましい。これらは、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。

また、水系媒体には、アルコール類の他にも水混和性の有機溶媒を含んでいてもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、アセトンや酢酸等が挙げられる。

【0063】

本実施形態において、前述した様にブロック共重合体をNMRP法で作製する場合、有機溶剤を使用せず、安定に樹脂粒子分散液を作製できる点から、ミニエマルジョン重合法を最も好ましい態様として挙げるることができる。

【0064】

また、樹脂粒子分散液の作製にあたっては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤等の種々のイオン性界面活性剤、非イオン系界面活性剤（ノニオン性界面活性剤）、無機分散剤、ポリマー型分散剤などを使用することも可能である。

例えば、アニオン界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホン-N, N-ジフェニル尿素、4, 4-ジアゾビス- α -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン- α -アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウ

10

20

30

40

50

ム、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等などが挙げられる。

カチオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

非イオン系界面活性剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドとの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等、水溶性、油溶性界面活性剤を挙げることができる。

また高分子コロイド安定剤としては、ポリカルボン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、無機分散剤としては、炭酸カルシウムなどを例示することができるが、これらはなんら本実施形態を制限するものではない。

さらに水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアなどによる水系分散液のpHの調整も行うことが可能である。

【0065】

さらに、ミニエマルション法においては、少量の共界面活性剤 (Co-Stabilizer) を併用することができる。共界面活性剤は、水不溶性もしくは難溶性で且つ油相に可溶性であり従来公知の”ミニエマルション重合”において用いられている共界面活性剤を用いることができる。

好適な共界面活性剤の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8～30個のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8～30個のアルキルアルコール類、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数8～30個のアルキル(メタ)アクリレート類、ドデカンチオール、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8～30個のアルカンチオール類、及び、その他ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0066】

前記混合液作製、前記転相乳化において付加重合性単量体を用いた場合、本実施形態の静電荷像現像用トナーの製造方法は転相乳化工程において、エチレン性不飽和化合物などの付加重合性単量体を重合する工程(以下、「付加重合工程」ともいう。)を含んでいてもよい。

前記付加重合性単量体は、スチレン及びその誘導体、アクリルエステル及びその誘導体、メタクリルエステル及びその誘導体が好ましい。

【0067】

重合方法は、特に制限はないが、懸濁重合法、溶解懸濁法、ミニエマルション法、マイクロエマルション法、多段膨潤法やシード重合を含む乳化重合法などの通常の水系媒体中での重合方法を利用することが可能であり、2種類以上の重合法を併用することも可能である。

【0068】

付加重合性単量体は、その重合方法として、重合開始剤を用いる方法、熱による自己重合法、紫外線照射を用いる方法等、既知の重合方法を採用ことができ、これらの中でも重合開始剤を使用する方法が好ましい。

【0069】

重合開始剤としては、特に制限はなく、公知のラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、アニオン重合開始剤を用いることができる。

また、重合開始剤としては、油溶性、水溶性のものがあるが、その分解温度、すなわち

10

20

30

40

50

、活性温度を考慮すれば、どちらの開始剤も任意に使用することができる。

【0070】

前記付加重合性単量体は、ラジカル重合性単量体であることが好ましい。

この場合、ラジカル重合開始剤は、油性、水性のものがあるがどちらの開始剤を使用しても構わない。

ラジカル重合開始剤として具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、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(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサニカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリド等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、 α -ブチル- α -クロミルパーオキサイド、ジクロミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -クロミルパーオキシピバレート、 α -ブチルパーオキシオクトエート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシフタレート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート等のパーオキシエステル、 α -ブチルヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。なお、レドックス重合開始剤を併用することもできる。

【0071】

また、付加重合時に連鎖移動剤を用いてもよい。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、具体的には炭素原子と硫黄原子との共有結合を持つものが好ましく、例えば、チオール類が好ましく挙げられる。

【0072】

乳化凝集法により本実施形態のトナーを製造する場合、本実施形態のトナーの製造方法は、少なくとも前記ブロック共重合体樹脂粒子分散液及び好ましくは着色剤を含む分散液中で前記樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程(以下、「凝集工程」ともいう。)、及び、前記凝集粒子を加熱して融合させる工程(以下、「融合工程」ともいう。)を含むことが好ましい。

【0073】

前記凝集工程としては、例えば、樹脂粒子分散液を、好ましくは着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液等と混合し、さらに凝集剤を添加しヘテロ凝集を生じさせることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後、樹脂粒子のガラス転移温度以上又は融点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・合一し、さらに、洗浄、乾燥することにより得られる。融合・合一のための温度は、ブロック共重合体に用いている樹脂の低T_g成分の融点、又は、高T_g成分のT_gよりも高い温度が好ましい。

前記各分散液の媒体は水系媒体であることが好ましい。

本実施形態における凝集工程においては、ブロック共重合体樹脂粒子以外の他の樹脂粒子、好ましくはT_gが40℃以上である、エチレン性不飽和化合物の重合体及び／又は非結晶性ポリエステルである樹脂粒子を用いてもよい。

【0074】

尚、着色剤、離型剤の分散方法としては、任意の方法、例えば回転剪断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミル、強い剪断付与能力を有するホモジナイザーや圧力吐出型分散機(ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製)などの

一般的な分散方法を使用することが可能であり、なんら制限されるものではない。また、これらの着色剤粒子、離型剤粒子は、その他の粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段階で添加してもよい。

【0075】

また、上記のように凝集して第一の凝集粒子を形成した後、さらに上記の樹脂粒子分散液又は別の樹脂粒子分散液を添加し、第一の凝集粒子表面に第2のシェル層を形成することも可能である。前記第2のシェル層の材料は、前記T_gが40℃以上の樹脂であることが好ましい。

なお、この例示においては、着色剤分散液を別に調製しているが、樹脂粒子に予め着色剤が配合されている場合には、着色剤分散液は必要なく、離型剤もこの点同様である。

10

【0076】

本実施形態の静電荷像現像用トナーの製造方法に乳化凝集法を用いた場合、凝集工程においてpH変化等により凝集を発生させ、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子の粒径を調整することができる。同時に粒子の凝集を安定に、また迅速に、又はより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得るため、凝集剤を添加してもよい。

【0077】

前記凝集剤としては、一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、その化合物の具体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸の金属塩、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノキシド等のフェノール類の金属塩等が挙げられる。

20

【0078】

凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮した場合、凝集剤としては、無機酸の金属塩が性能、使用の点で好ましい。具体的には、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩などが挙げられる。

これらの凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、いずれも少量であって、一価の場合は3重量%以下、二価の場合は1重量%以下、三価の場合は0.5重量%以下である。凝集剤の量は少ない方が好ましいため、価数の多い化合物を用いることが好ましい。

30

【0079】

本実施形態において、前述の凝集法としては、特に限定されるものではなく、従来、静電荷像現像用トナーの乳化凝集法において用いられている凝集法、例えば、昇温、pH変化、塩添加等によってエマルションの安定性を低減化させてディスパーザー等で攪拌する方法等が用いられる。

さらに、凝集処理後、粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により粒子表面を架橋させてもよい。なお、用いられた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、あるいはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

40

【0080】

本実施形態で用いることのできる他の樹脂粒子分散液中の樹脂粒子のメジアン径は、0.1～2.0μmであることが好ましい。

また、前記凝集工程に用いることができる着色剤粒子分散液の着色剤粒子のメジアン径、及び、離型剤粒子分散液の離型剤粒子のメジアン径は、0.1～2.0μmであることが好ましい。

【0081】

前記融合工程においては、ブロック共重合体の低T_g成分の融点又は高T_g成分のガラス転移温度以上の温度条件で前記凝集粒子中の結着樹脂が溶融し、凝集粒子は不定形からより球形へと変化する。その後、凝集粒子を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥

50

させることによってトナー粒子を形成する。

【0082】

凝集工程及び融合工程終了後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナーを得てもよい。洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが好ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧ろ過等が好ましく用いられる。さらに乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0083】

なお、本実施形態の静電荷像現像用トナーの製造方法には、必要に応じて、この種のトナーに用いられる帯電制御剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種内添剤が用いられてもよい。

これら添加剤は、必要に応じ、前記混合物の調製時、乳化分散時や、凝集時等の何れで添加することもできる。また、帯電制御剤は水性分散液等として添加されることが好ましく、帯電制御剤の添加量は、油相100重量%に対して、1～25重量%であることが好ましく、5～15重量%であることがより好ましい。ここで、油相とは、水系媒体中に乳化分散される成分のうち、有機溶媒等を除去した固形分である。

【0084】

III. 静電荷像現像剤

本実施形態の静電荷像現像用トナーは、静電荷像現像剤（以下、「現像剤」ともいう。）として使用することができる。この現像剤は、この静電荷像現像用トナーを含有することの他は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。静電荷像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。

一成分系現像剤として、現像スリーブ又は帯電部材と摩擦帯電して、帯電トナーを形成して、静電潜像に応じて現像する方法も適用できる。

【0085】

キャリアとしては、特に限定されないが、通常、鉄粉、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル等の磁性体粒子；磁性体粒子を芯材としてその表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂などの樹脂やステアリン酸等のワックスで被覆し、樹脂被覆層を形成させてなる樹脂被覆キャリア；結着樹脂中に磁性体粒子を分散させてなる磁性体分散型キャリア等が挙げられる。中でも、樹脂被覆キャリアは、トナーの帯電性やキャリア全体の抵抗を樹脂被覆層の構成により制御可能となるため特に好ましい。

【0086】

二成分系の静電荷像現像剤における本実施形態の静電荷像現像用トナーとキャリアとの混合割合は、キャリア100重量部に対して、静電荷像現像用トナー2～10重量部であることが好ましい。また、現像剤の調製方法は、特に限定されないが、例えば、Vブレンダー等で混合する方法等が挙げられる。

【0087】

IV. 画像形成方法及び画像形成装置

本実施形態の静電荷像現像用トナー及び本実施形態の静電荷像現像剤は、通常の静電荷像現像方式（電子写真方式）の画像形成方法に使用することができるが、特に本実施形態の画像形成方法及び画像形成装置に好ましく用いることができる。

【0088】

本実施形態の画像形成方法は、潜像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナー又は前記トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程、及び、前記被転写体表面に転写されたトナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着工程を含み、前記トナーが本実施形態の

10

20

30

40

50

静電荷像現像用トナーであり、又は、前記静電荷像現像剤が本実施形態の静電荷像現像剤であり、前記定着工程の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であることを特徴とする。

また、本実施形態の画像形成装置は、潜像保持体、前記潜像保持体を帯電させる帯電手段、帯電した前記潜像保持体を露光して前記潜像保持体上に静電潜像を形成させる露光手段、現像剤により前記静電潜像を現像してトナー像を形成させる現像手段、前記トナー像を前記潜像保持体から被転写体に転写する転写手段、及び、前記被転写体表面に転写された前記トナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着手段を有し、前記加圧又は加熱加圧する際の定着圧力が $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ であり、前記トナーとして本実施形態の静電荷像現像用トナーもしくは本実施形態の製造方法により製造された静電荷像現像用トナー、あるいは、前記現像剤として本実施形態の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする。

10

前記転写工程又は前記転写手段において、中間転写体を用いて2回以上転写する転写工程又は転写手段を設けてもよい。

【0089】

前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本実施形態の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0090】

前記静電潜像形成工程は、潜像保持体表面に静電潜像を形成する工程である。

20

前記現像工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本実施形態の静電荷像現像用トナーを含有する本実施形態の静電荷像現像剤を含んでいれば特に制限はない。

前記転写工程は、前記トナー画像を被転写体上に転写する工程である。

前記定着工程は、紙等の被転写体上のトナー像をローラ又は加熱ローラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着器等により加圧又は加熱加圧することにより定着して複写画像を形成する工程である。

【0091】

被転写体上のトナー像を加圧又は加熱加圧して定着する定着工程における定着圧力は $5 \sim 300 \text{ kg f / cm}^2$ である。定着圧力が 5 kg f / cm^2 未満であると、十分な定着性が達成されず画像強度が実用上不十分という問題がある。また、定着圧力が 300 kg f / cm^2 を超えると、紙しわ、紙のびなどにより画質特性を低下させるという問題がある。定着圧力は $10 \sim 200 \text{ kg f / cm}^2$ が好ましく、 $20 \sim 100 \text{ kg f / cm}^2$ がより好ましい。上記範囲内であると、優れた定着性及び画質特性を両立可能である。

30

【0092】

定着工程において、加熱加圧により画像を定着する場合には、加熱温度は $40 \sim 120^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0093】

本実施形態の画像形成工程は、さらにクリーニング工程を含むことが好ましい。前記クリーニング工程は、潜像保持体上に残留する静電荷像現像剤を除去する工程である。

40

本実施形態の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷像現像用トナーを現像剤槽に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

【実施例】

【0094】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、以下の実施例は本発明を何ら限定するものではない。以下、特に断りのない限り「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を

50

意味する。

【0095】

尚、下記実施例において、体積平均粒子径の測定は以下の方法で行った。また、分子量、ガラス転移点（T_g）、フローテスター粘度の測定は、前述の説明中に記載した方法を用いた。

【0096】

<粒子の体積平均粒子径の測定>

粒子の体積平均粒子径測定には、コールターカウンター [T A - I I] 型（ベックマン・コールター（株）製）を用いた。この場合、粒子の粒径レベルにより、最適なアパーチャーを用いて測定した。測定した粒子の粒径は、体積平均粒子径（ μm ）で表す。

粒子の粒径がおよそ $5\mu\text{m}$ 以下の場合は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（L A - 7 0 0、（株）堀場製作所製）を用いて測定した。

【0097】

<2-メチル-2-[N-(tert-ブチル)-N-(1-ジエトキシホスホリル-2, 2-ジメチルプロピル)-アミノキシ]-プロピオン酸 (MBPAP) の合成>

窒素パージしたガラス容器に 500ml の脱ガスしたトルエンと 35.9 部の CuBr と、15.9 部の銅粉末、86.7 部の N, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミンとを導入し、攪拌しながら 580 部の脱ガスしたトルエンと 42.1 部の 2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸と 78.9 部の N-tert-ブチル-N-(1-ジエチルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピル) ニトロキシドを導入し 90 分間室温にて攪拌した。その後、反応媒体をろ過し、さらにトルエンろ過物を NH₄Cl 飽和水溶液で 2 回洗浄した。得られた固体をペンタンで洗浄し、真空乾燥を行い 2-メチル-2-[N-(tert-ブチル)-N-(1-ジエトキシホスホリル-2, 2-ジメチルプロピル)-アミノキシ]-プロピオン酸 (MBPAP) を得た。

調製した MBPAP の質量分析法で求めたモル質量は 381.44 g/mol (C₁₇H₃₆NO₆P) であり、目的物であることを確認した。

【0098】

<離型剤粒子分散液の調製>

- ・エステルワックス（日油（株）製：WE-2、融点 65℃）：50 部
- ・アニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン RK）：5 部
- ・イオン交換水：200 部

以上を混合し、95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散した後、マントンゴーリン高圧ホモジナイザー（ゴーリン社製）で分散処理し、平均粒径が 230nm である離型剤を分散させてなる離型剤粒子分散液（離型剤濃度：20 重量%）を調製した。

【0099】

<着色剤粒子分散液の調製>

- ・シアン顔料（大日精化工業（株）製、Pigment Blue 15:3（銅フタロシアニン））：1,000 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R）：150 部
- ・イオン交換水：9,000 部

以上を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー（（株）スギノマシン製、HJP30006）を用いて約 1 時間分散して着色剤（シアン顔料）を分散させてなる着色剤粒子分散液を調製した。着色剤粒子分散液における着色剤（シアン顔料）の平均粒径は、0.15 μm 、着色剤粒子濃度は 23 重量%であった。

【0100】

（実施例 1）

<ブロック共重合樹脂（1）の調製>

還流冷却管、窒素導入管、攪拌拌機を取り付けたガラス容器にスチレンモノマー（St）200 部と MBPAP を 14.8 部添加し、窒素気流下 80℃にてよく混合し、温度を

10

20

30

40

50

110℃に上昇させスチレンの重合を行った。分子量をGPCにて随時測定し、スチレンの数平均分子量が5,100になった時点で、重量減量法にて残留スチレン量を測定し重合率（転化率）を求めたところ99.5%であった。その後、ブチルアクリレート（BA）212部を添加し130℃にて重合を継続し、ブチルアクリレートでの鎖延長を行った。ブチルアクリレートブロックの数平均分子量数が5,400、初めに重合したスチレン鎖との合計が数平均分子量で10,500になったところで室温まで冷却した。重合物をTHF225部に溶解して取り出し、メタノールに滴下してブロックポリマーを再沈殿させた後、沈殿物をろ過、さらにメタノールで洗浄を繰り返した後、40℃にて真空乾燥を行いスチレンとブチルアクリレートのブロック共重合樹脂（1）を得た。

【0101】

また、上記重合装置を用いてスチレン50部、MBPAP3.7部を用いて同様の操作により数平均分子量5,100のスチレンホモポリマーを作製し、同様に精製した後そのガラス転移点（Tg）の測定を行ったところ78℃であった。

【0102】

さらにブチルアクリレート53部、MBPAP3.7部を用いて同様に数平均分子量5,400のホモポリマーを重合し精製後のTgを確認したところ-35℃であった。

【0103】

また、得られたブロック共重合樹脂（1）のフローテスター粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になる温度を測定したところ、 5 kgf/cm^2 においては95℃（T（P5））、 300 kgf/cm^2 においては53℃（T（P300））、T（P5）-T（P300）が42℃であった。

【0104】

＜樹脂粒子分散液（1）の調製＞

上記ブロック共重合樹脂（1）400部にソルビタンセスキオレートを8.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部を溶解したメチルエチルケトン（MEK）120部を添加し、還流冷却管、攪拌機、イオン交換水滴下装置、加熱装置の付いた反応器に投入後、65℃にてよく混合した。その後、65℃にて1時間加熱混合を行った後1,000部のイオン交換水を1部/minの速度で滴下し、ブロック共重合樹脂（1）の転相乳化を行った。さらに転相乳化物を冷却し、エバポレーターを用い、60℃減圧下において、乳化液からMEKを除去し樹脂粒子分散液（1）を得た。

得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は205nm、固形分濃度42.5%であった。

【0105】

＜トナー粒子（1）の製造＞

- ・樹脂粒子分散液（1）：565部（固形分240部）
- ・着色剤粒子分散液：22.87部（固形分5.3部）
- ・離型剤粒子分散液：50部（固形分10部）

上記原料の内、樹脂粒子分散液（1）158部（固形分67部）を残して、上記原料を円筒ステンレス容器に入れ、Ultraturraxにより8,000rpmで剪断力を加えながら30分間分散混合した。次いで、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液0.14部を滴下した。またこの際、原料分散液のpHは4.2～4.5の範囲に制御した。必要に応じて、0.3Nの硝酸や1Nの水酸化ナトリウム水溶液でpH調整を行った。その後、攪拌装置、温度計を備えた重合釜に原料分散液を移し加熱し、40℃にて付着凝集粒子の成長を促進させ、体積平均粒子径が5.0μmになった時点で、先に取り分けた樹脂粒子分散液（1）158部を徐々に後添加し、温度を50℃まで昇温させ、粒子径を6.1μmとした。さらにpHを7.5に上げた後、98℃まで昇温させ98℃で6時間保持した後pHを6.5まで徐々に下げた後、加熱を止め、放冷した。その後45μmメッシュで篩分し、水洗を繰り返した後凍結乾燥機で乾燥しトナー粒子（1）を得た。

コールターマルチサイザーTA-II型（アパーチャー径：50μm；ベックマン・コ

10

20

30

40

50

ールター（株）製）を用いてトナー粒子（１）の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.1\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が 1.22 であった。

【0106】

＜静電荷像現像剤（１）の作製及び評価＞

得られたトナー粒子（１）100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル（株）製、AEROSIL R972）1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（１）を得た。

一方、フェライト粒子（パウダーテック（株）製、EFC50B、平均粒径 $50\mu\text{m}$ ）100部とメタクリレート樹脂（三菱レイヨン（株）製、分子量95,000）1部とを、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間混合した後、減圧混合しながら 70°C まで昇温し、トルエンを留去した後、冷却し、 $105\mu\text{m}$ の篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア（樹脂被覆キャリア）を作製した。

このフェライトキャリアと、上記静電荷像現像用トナー（１）とを混合し、トナー濃度が7重量%である二成分系の静電荷像現像剤（１）を作製した。

【0107】

＜トナー強度、定着試験、定着画像強度試験＞

富士ゼロックス（株）製の DocuCentreColor f450 の改造機を用いた。また、定着機については最大定着圧力を調整できる2ロール型の定着機を改造し、さらに、画像側圧力ロールを SUS 管にテフロン（登録商標）をコートした高硬度ロールに変更した。転写用紙としては上記の富士ゼロックス S 紙を用いた。

【0108】

（システム内トナー強度）

トナーのシステム内強度を検討するために、画像濃度5%にて、連続5,000枚のプリントを行った後、現像機内でのトナーのつぶれ、破壊、凝集の有無の目視確認を行い以下の評価を行った。

○：トナーのつぶれ、破壊、凝集がなく問題ないレベル

△：トナーのつぶれ、破壊、凝集が多少観察されるが実用上問題のないレベル

×：トナーのつぶれ、破壊、凝集が顕著で実用上大きな問題となるレベル

上記、静電荷像現像用トナー（１）及び静電荷像現像剤（１）を用いた、システム内トナー強度評価の結果、僅かなトナーつぶれが観察されるものの実用上問題のないレベル（△）であった。

【0109】

（種々の定着圧力による定着性）

定着機の定着圧力を $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ に設定した後、定着ロールを 60°C に加熱し画像の定着を行い定着性に関して以下の評価を行った。

○：画像むらがなく（グロスむら）、紙との密着性も良好で問題ないレベル

△：軽微な画像むらが観察されるものの、紙との密着性は良好で実用上問題ないレベル

×：画像むら、紙との密着性において実用上問題のあるレベル

上記、静電荷像現像用トナー（１）及び静電荷像現像剤（１）を用いた、定着性評価の結果、全ての圧力において、良好な定着性（○）を示した。

【0110】

（定着画像強度）

上記、 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 定着後の画像部の JIS K5400 に基づく鉛筆引っかき試験を行い、その鉛筆硬度により以下の判定を行った。

○：鉛筆硬度 H 以上でまったく問題ないレベル

△：鉛筆硬度 HB 以上で実用上問題ないレベル

×：鉛筆硬度 HB 未満で実用上問題のあるレベル

上記、静電荷像現像用トナー（１）及び静電荷像現像剤（１）を用いた、定着画像強度評価の結果、鉛筆硬度 HB を示し実用上問題のないレベルであった（△）。

【0111】

(実施例2)

<ブロック共重合樹脂(2)の調製>

実施例1と同様にして、スチレンモノマー200部、ブチルアクリレート208部、MBPAP2.9部を用い、ブロック共重合樹脂(2)を作製した。

また、各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ へ達するフローテスター温度を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー50部にMBPAP0.73部を、またブチルアクリレートモノマー52部にMBPAP0.73部を使用し、実施例1と同様にして重合を行い各ホモポリマーのTgを求めた。その結果を表1に示した。

10

【0112】

<樹脂粒子分散液(2)の調製>

上記ブロック共重合樹脂(2)を用いて、実施例1と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液(2)の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は198nm、固形分濃度42.5%であった。

【0113】

<トナー粒子(2)の製造>

樹脂粒子分散液(2)を用い、実施例1と同様の方法でトナー粒子(2)を作製した。最終トナー粒子の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.2 \mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。

20

【0114】

<静電荷像現像用トナー(2)及び静電荷像現像剤(2)の作製及び評価>

トナー粒子(2)を用いて、実施例1と同様にして静電荷像現像用トナー(2)及び静電荷像現像剤(2)を作製した。

【0115】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー(2)及び静電荷像現像剤(2)を用いて、実施例1と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表1に示した。

【0116】

(実施例3)

<ブロック共重合樹脂(3)の調製>

実施例1と同様にして、スチレンモノマー200部、メチルアクリレート(MA)199部、MBPAP1.9部を用い、ブロック共重合樹脂(3)を作製した。また、各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ へ達するフローテスター温度を実施例1と同様に測定して、その結果を表1に示した。

【0117】

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー50部にMBPAP0.48部を、またメチルアクリレートモノマー48部にMBPAP0.48部を使用し、実施例1と同様に重合を行い各ホモポリマーのTgを求めた。その結果を表1に示した。

【0118】

<樹脂粒子分散液(3)の調製>

上記ブロック共重合樹脂(3)を用いて、実施例1と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液(3)の調製した。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は199nm、固形分濃度は42.5重量%であった。

【0119】

<トナー粒子(3)の製造>

樹脂粒子分散液(3)を用いて、実施例1と同様の方法でトナー粒子(3)を作製した。トナー粒子(3)の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.1 \mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。

【0120】

50

< 静電荷像現像用トナー（３）及び静電荷像現像剤（３）の作製及び評価 >

トナー粒子（３）を用いて、実施例１と同様にして静電荷像現像用トナー（３）及び静電荷像現像剤（３）を作製した。

【０１２１】

< トナー強度、定着試験、定着画像強度試験 >

静電荷像現像用トナー（３）及び静電荷像現像剤（３）を用いて、実施例１と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した

【０１２２】

（実施例４）

< ブロック共重合樹脂（４）の調製 >

10

実施例１と同様に、スチレンモノマー２００部、ブチルアクリレート２０７部、MBPAP1.１部を用い、ブロック共重合樹脂（４）を作製した。また、各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での 10^4 Pa s へ達するフローテスター温度を実施例１と同様に測定しその結果を表１に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー５０部にMBPAP0.２８部を、またブチルアクリレートモノマー５２部にMBPAP0.２８部を使用し、実施例１と同様に重合を行い各ホモポリマーの T_g を求めた。その結果を表１に示した。

【０１２３】

< 樹脂粒子分散液（４）の調製 >

上記ブロック共重合樹脂（４）を用いて、実施例１と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（４）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 196 nm 、固形分濃度 42.5% であった。

20

【０１２４】

< スチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸（AA）ランダムポリマー樹脂粒子分散液（４－２）の調製 >

還流冷却管、攪拌機、窒素導入管、モノマー滴下口の付いたリアクターに、イオン交換水 $3,824$ 部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.3 部を溶解させた後スチレン 30.6 部、ブチルアクリレート 9.4 部、アクリル酸ダイマー 1.2 部、ドデカンチオール 0.3 部を加えて室温でよく攪拌し乳化安定化した（乳化液１）。

さらに、攪拌機付容器中にスチレン $3,000$ 部、ブチルアクリレート 940 部、アクリル酸ダイマー 120 部、ドデカンチオール 63 部、 39 部のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを溶解した $1,327$ 部のイオン交換水を投入しホモミキサーを用いて別途乳化した。乳化後は４枚傾斜パドルの攪拌装置により緩やかに攪拌を継続した（乳化液２）。乳化液１の内部の窒素置換を十分に行った後さらに窒素を導入しながら温度を 75°C まで加熱し、これに過硫酸アンモニウム（APS） 10% 水溶液を 600 部添加しそのまま加熱を 10 分間行った後、乳化液２をポンプにより乳化液１の反応器のモノマー滴下口より 3 時間かけて徐々に敵下し 75°C での反応を継続した。さらに乳化液２の滴下終了後さらに反応を 75°C で 3 時間継続後、冷却し、粒子径 200 nm 、固形分濃度 42.5% の樹脂粒子分散液（４－２）を得た。また、分散液を乾燥し、重合体の分子量を測定したところ数平均分子量 $11,000$ 、その T_g は 51°C であった。

30

40

【０１２５】

< トナー粒子（４）の製造 >

実施例１と同様に、最初に投入する樹脂粒子分散液（１）の代わりに樹脂粒子分散液（４）を 407 部投入し凝集を行い、その後、後添加する樹脂粒子分散液（１）の代わりに樹脂粒子分散液（４－２） 158 部を用いてトナー粒子（４）の作製を行った。最終トナー粒子の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.3 \mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が 1.23 であった。

【０１２６】

< 静電荷像現像用トナー（４）及び静電荷像現像剤（４）の作製及び評価 >

トナー粒子（４）を用いて、実施例１と同様に静電荷像現像用トナー（４）及び静電荷

50

像現像剤（４）を作製した。

【０１２７】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー（４）及び静電荷像現像剤（４）を用いて、実施例１と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した。

【０１２８】

（実施例５）

<ブロック共重合樹脂（５）の調製>

実施例１と同様に、スチレンモノマー３００部、ブチルアクリレート２８２部、MBPAP 3. 3部を用い、ブロック共重合樹脂（５）を作製した。また、各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ へ達するフローテスター温度を
10 実施例１と同様に測定しその結果を表１に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー５０部にMBPAP 0. 55部を、またブチルアクリレートモノマー４７部にMBPAP 0. 55部を使用し、実施例１と同様に重合を行い各ホモポリマーの T_g を求めた。その結果を表１に示した。

【０１２９】

<樹脂粒子分散液（５）の調製>

上記ブロック共重合樹脂（５）を用いて、実施例１と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（５）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 220 nm 、固形分濃度 $42. 5\%$ であった。
20

【０１３０】

<テレフタル酸（TPA）/ビスフェノールＡエチレンオキサンド２モル付加物（BP AE O）/ドデセニルコハク酸（DSA）樹脂粒子分散液（５－２）の調製>

（多価カルボン酸成分）

テレフタル酸： $70 \text{ mol}\%$

ドデセニルコハク酸無水物： $30 \text{ mol}\%$

（多価アルコール成分）

ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物： $100 \text{ mol}\%$

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量５リットルのフラスコに、上記多価カルボン酸成分及び多価アルコール成分を合計 $3, 000$ 部仕込み、１時間を要して 190°C まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、触媒 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ （多価カルボン酸成分全量に対し、 $0. 003$ 重量％）を投入した。
30

さらに、生成する水を留去しながら同温度から６時間を要して 240°C まで温度を上げ、 240°C でさらに１２時間脱水縮合反応を継続し重合を行い、非結晶性ポリエステル樹脂（１）を得た。得られた非結晶性ポリエステル樹脂（１）の樹脂の分子量をGPCにて測定したところ、数平均分子量 $3, 980$ 、またDSC測定での T_g は 56°C であった。

得られた上記テレフタル酸／ビスフェノールＡエチレンオキサンド２モル付加物／ドデセニルコハク酸ポリエステル樹脂を用いて、実施例１と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（５）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 205 nm 、固形分濃度 $42. 5\%$ であった。
40

【０１３１】

<トナー粒子（５）の製造>

実施例１と同様に、最初に投入する樹脂粒子分散液（１）の代わりに樹脂粒子分散液（５）を 407 部投入して凝集を行い、その後、後添加する樹脂粒子分散液（１）の代わりに樹脂粒子分散液（５－２） 158 部を用いてトナー粒子（５）の作製した。最終トナー粒子の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6. 7 \mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が $1. 25$ であった。

【０１３２】

<静電荷像現像用トナー（５）及び静電荷像現像剤（５）の作製及び評価>

トナー粒子（５）を用いて、実施例１と同様に静電荷像現像用トナー（５）及び静電荷
50

像現像剤（５）を作製した。

【０１３３】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー（５）及び静電荷像現像剤（５）を用いて、実施例１と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した。

【０１３４】

（実施例６）

<ミニエマルションによるブロック共重合樹脂（６）、樹脂粒子分散液（６）の調製>

実施例１と同様に、スチレンモノマー２５０部とMBPAP３．１部を用いてまずスチレンのバルク重合を行い、数平均分子量３１，０００の樹脂を得た。その後この樹脂を２
ーエチルヘキシルアクリレート（２EHA）２５０部に溶解した。次いでドデシルベン
zensルホン酸ナトリウム１２部を溶解したイオン交換水６９７部を０．１N水酸化ナトリ
ウムにてpH９に調整した後、上記、スチレンポリマーを溶解した２ーエチルヘキシルア
クリレート混合液を攪拌下で徐々に滴下し懸濁溶液を作製した。この懸濁溶液をさらに室
温にて超音波を用いてさらに予備分散を行った後、さらに超高圧ホモジナイザー（吉田機
械興業（株）製ナノマイザー）を用いて乳化分散を行い、体積平均粒子径０．２５μmの
乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機を備えた２Lの加圧型リアクターに投入し、窒素加圧下（０．５
Mpa）にて１２０℃、８時間２ーエチルヘキシルアクリレートの鎖延長重合を行い、樹
脂粒子分散液（６）を得た。反応物は安定な乳化状態を保ち、その数平均分子量は６２，
０００、固形分濃度は４２．５％、体積平均粒子径は３００nmであった。

上記、乳化物を一部乾燥し、樹脂の特性を測定した結果を表１に示した。さらに、実施
例１と同様に、スチレン、２ーエチルヘキシルアクリレートホモポリマーのTgは、スチ
レン５０gとMBPAP０．６g、２ーエチルヘキシルアクリレート５０gとMBPAP
０．６gを用いてそれぞれ別途バルク重合を行い求めた。

【０１３５】

<トナー粒子（６）の製造>

樹脂粒子分散液（６）を用い、実施例１と同様の方法でトナー粒子（６）の作製を行っ
た。最終トナー粒子の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が６．６μm、体積平均粒子
径分布が１．２１であった。

【０１３６】

<静電荷像現像用トナー（６）及び静電荷像現像剤（６）の作製及び評価>

トナー粒子（６）を用いて、実施例１と同様に静電荷像現像用トナー（６）及び静電荷
像現像剤（６）を作製した。

【０１３７】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー（６）及び静電荷像現像剤（６）を用いて、実施例１と同様にト
ナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した

【０１３８】

（実施例７）

<ミニエマルションによるブロック共重合樹脂（７）、樹脂粒子分散液（７）の調製>

実施例６と同様に、スチレンモノマー２５０部、ヘキシルメタクリレート（HMA）２
８４部、MBPAP２．９部を用いてミニエマルション重合を行った。

この場合、スチレンの重合での数平均分子量は３３，０００、ヘキシルメタクリレート
による鎖延長後の数平均分子量は７０，５００、固形分濃度４２．５％、体積平均粒子径
は２８０nmであった。

【０１３９】

また、各ホモポリマーのTgは、実施例６と同様に、スチレン５０部、ヘキシルメタク
リレート５７部、MBPAPはそれぞれ０．５８部を使用して求めた。

これらの樹脂の特性を測定した結果を表１に示した。

【0140】

<トナー粒子（7）の製造>

樹脂粒子分散液（7）を用い、実施例1と同様の方法でトナー粒子（7）の作製を行った。最終トナー粒子の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.3\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。

【0141】

<静電荷像現像剤（7）の作製及び評価>

トナー粒子（7）を用いて、実施例1と同様に静電荷像現像用トナー（7）及び静電荷像現像剤（7）を作製した。

【0142】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー（7）及び静電荷像現像剤（7）を用いて、実施例1と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表1に示した

【0143】

（比較例1）

<トナー粒子（8）の製造>

実施例1のブロック共重合樹脂（1）に代えて、実施例4で用いたスチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸のランダムポリマーを用いて、実施例1と同様に、トナー粒子（8）を作製した。最終トナー粒子の体積平均粒子径は $6.0\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。また、トナー作製に用いたランダムポリマーの各種樹脂特性をまとめて表1に示した。

【0144】

<静電荷像現像用トナー（8）及び静電荷像現像剤（8）の作製及び評価>

トナー粒子（8）を用いて、実施例1と同様にして静電荷像現像用トナー（8）及び静電荷像現像剤（8）を作製した。

【0145】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像用トナー（8）及び静電荷像現像剤（8）を用いて、実施例1と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表1に示した

【0146】

（比較例2）

<ブロック共重合樹脂（8）の調製>

実施例1と同様に、スチレン250部、ブチルアクリレート257部、MBPAP23.6部を用いて、ブロック共重合樹脂（8）を作製した。各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ へ達するフローテスター温度を実施例1と同様に測定しその結果を表1に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー50部にMBPAP4.7部を、またブチルアクリレートモノマー51部にMBPAP4.7部を使用し、実施例1と同様に重合を行い各ホモポリマーの T_g を求めた。その結果を表1に示した。

【0147】

<樹脂粒子分散液（8）の調製>

上記ブロック共重合樹脂（8）を用いて、実施例1と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（8）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 189nm 、固形分濃度42.5%であった。

【0148】

<トナー粒子（9）の製造>

樹脂粒子分散液（8）を用い、実施例1と同様の方法でトナー粒子（9）の作製した。トナー粒子（9）の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.0\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。

【0149】

< 静電荷像現像用トナー（９）及び静電荷像現像剤（９）の作製及び評価 >

トナー粒子（９）を用いて、実施例１と同様にして静電荷像現像用トナー（９）及び静電荷像現像剤（９）を作製した。

【０１５０】

< トナー強度、定着試験、定着画像強度試験 >

静電荷像現像剤（９）を用いて、実施例１と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した

【０１５１】

（比較例３）

< ブロック共重合樹脂（９）の調製 >

10

実施例１と同様に、スチレン２５０部、ブチルアクリレート２７３部、MBPAP１．１部を用いて、ブロック共重合樹脂（９）を作製した。各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ へ達するフローテスト温度を実施例１と同様に測定しその結果を表１に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー５０部にMBPAP０．２部を、またブチルアクリレートモノマー５５部にMBPAP０．２部を使用し、実施例１と同様に重合を行い各ホモポリマーの T_g を求めた。その結果を表１に示した。

【０１５２】

< 樹脂粒子分散液（９）の調製 >

20

上記ブロック共重合樹脂（９）を用いて、実施例１と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（９）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 268 nm 、固形分濃度 42.5% であった。

【０１５３】

< トナー粒子（１０）の製造 >

樹脂粒子分散液（９）を用い、実施例１と同様の方法でトナー粒子（１０）の作製を行った。トナー粒子（１０）の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.4 \mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が 1.21 であった。

【０１５４】

< 静電荷像現像用トナー（１０）及び静電荷像現像剤（１０）の作製及び評価 >

30

トナー粒子（１０）を用いて、実施例１と同様にして静電荷像現像用トナー（１０）及び静電荷像現像剤（１０）を作製した。

【０１５５】

< トナー強度、定着試験、定着画像強度試験 >

静電荷像現像用トナー（１０）及び静電荷像現像剤（１０）を用いて、実施例１と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表１に示した

【０１５６】

（比較例４）

< ブロック共重合樹脂（１０）の調製 >

40

実施例１と同様に、スチレン２５０部、ブチルメタクリレート（BMA）２４３部、MBPAP１７．２部を用いて、ブロック共重合樹脂（１０）を作製した。各ユニットの数平均分子量、全体数平均分子量、各圧力下での $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ へ達するフローテスト温度を実施例１と同様に測定しその結果を表１に示した。

また、各ホモポリマーの重合はスチレンモノマー５０部にMBPAP８．６部を、またブチルメタクリレートモノマー４９部にMBPAP８．６部を使用し、実施例１と同様に重合を行い各ホモポリマーの T_g を求めた。その結果を表１に示した。

【０１５７】

< 樹脂粒子分散液（１０）の調製 >

上記ブロック共重合樹脂（１０）を用いて、実施例１と同様に乳化を行い樹脂粒子分散液（１０）の調製を行った。得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒子径は 288 nm 、固形分濃度 42.5% であった。

50

【0158】

<トナー粒子(11)の製造>

樹脂粒子分散液(10)を用い、実施例1と同様の方法でトナー粒子(11)を作製した。トナー粒子(11)の体積平均粒子径を測定した結果、粒径が $6.5\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径分布が1.21であった。

【0159】

<静電荷像現像用トナー(11)及び静電荷像現像剤(11)の作製及び評価>

トナー粒子(11)を用いて、実施例1と同様にして静電荷像現像用トナー(11)及び静電荷像現像剤(11)を作製した。

【0160】

<トナー強度、定着試験、定着画像強度試験>

静電荷像現像剤(10)を用いて、実施例1と同様にトナー強度、定着試験、定着画像強度試験を行った。その結果を表1に示した。

【0161】

【表 1】

実施例・比較例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂粒子分散液	サンプル名	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(4-2)	(8)	(9)	(10)
	エチレン性不飽和化合物	St	St	St	St	St	St	St	—	St	St	St
ブロックA	ガラス転移点T _g (A) (°C)	78	100	101	102	100	100	100	—	75	100	78
	数平均分子量	5,100	26,000	41,000	71,000	35,000	31,000	33,000	—	4,050	87,000	5,600
ブロックB	エチレン性不飽和化合物	BA	BA	MA	BA	BA	2EHA	HMA	—	BA	BA	BMA
	ガラス転移点T _g (B) (°C)	-35	-35	2	-35	-35	-85	-11	—	-35	-35	23
ブロック共重合体	数平均分子量	5,400	27,000	39,000	74,000	33,000	31,000	37,500	—	4,150	95,000	5,400
	数平均分子量	10,500	53,000	80,000	145,000	68,000	62,000	70,500	11,000	8,200	182,000	11,000
体積平均粒子径 (nm)	T _g (A) - T _g (B) (°C)	113	135	99	137	135	185	111	—	135	135	55
	T(P5) (°C)	95	105	117	141	96	97	107	142	58	173	≥200
固形分濃度 (重量%)	T (P300) (°C)	53	60	61	63	61	59	62	140	45	83	≥200
	T (P5) - T (P300) (°C)	42	45	56	78	35	38	45	2	13	90	—
T _g が40°C以上の樹脂	体積平均粒子径 (nm)	205	198	199	196	220	300	280	200	189	268	288
	固形分濃度 (重量%)	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
トナー粒子	サンプル名	—	—	—	(4-2)	(5-2)	—	—	—	—	—	—
	ガラス転移点T _g (°C)	—	—	—	51	56	—	—	—	—	—	—
評価結果	サンプル名	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
	体積平均粒子径 (μm)	6.1	6.2	6.1	6.3	6.7	6.6	6.3	6.0	6.0	6.4	6.5
評価結果	体積平均粒子径分布	1.22	1.21	1.21	1.23	1.25	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
	システム内トナー強度	△	△	△	○	○	○	○	○	×	○	×
評価結果	定着圧力10kgf/cm ²	○	○	○	△	△	○	○	×	○	×	×
	定着圧力50kgf/cm ²	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
評価結果	定着圧力100kgf/cm ²	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	定着画像強度	△	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

以上、実施例、比較例から明らかな様に、エチレン性不飽和化合物を重合させたブロック共重合樹脂により、圧力定着性能に優れ、従来にない少量の熱エネルギーと圧力との併用で優れた定着性を実現し、VOCによる使用環境を損なうことなく、優れた定着画像強度を得られる静電荷像現像用トナー、現像剤、画像形成方法及び画像形成装置を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 目羅 史明

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB02 AB03 AB06 CA02 CA03 CA08 CA18 EA03 EA06

EA10 FA01 FB01 FB06

2H033 AA02 AA42 BA58 BB01 BB28 BB34 BD09