

(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2010-282137

(P2010-282137A)

(43) 公開日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08	2H005
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 384	
	G03G 9/08 311	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-137342 (P2009-137342)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成21年6月8日 (2009.6.8)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100126240
			弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442
			弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	高岡 翼
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	藤田 亮一
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、優れた低温定着性を有し、かつ耐久性、耐ブロッキング性にも優れたトナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

フロー式粒子像測定装置により測定される該トナーの平均円形度が0.980以上であり、

フロー式粒子像測定装置により測定される粒径が2～4 μm、且つ円形度が0.970以下であるトナーの個数割合(%)を $a_1$ 、該トナーをガラスビーズと混合させたのちペイントシェーカーにて10分間振とうした後のフロー式粒子像測定装置により測定される粒径が2～4 μm、且つ円形度が0.970以下であるトナーの個数割合(%)を $a_2$ としたとき、下記式を満足することを特徴とするトナー。

$$1.0 - a_2 - a_1 \geq 10.0$$

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子を有するトナーであって、フロー式粒子像測定装置により測定される該トナーの平均円形度が 0.980 以上であり、

フロー式粒子像測定装置により測定される粒径が 2 ~ 4  $\mu\text{m}$ 、且つ円形度が 0.970 以下であるトナーの個数割合 (%) を  $a_1$ 、該トナーをガラスビーズと混合させたのちペイントシェーカーにて 10 分間振とうした後のフロー式粒子像測定装置により測定される粒径が 2 ~ 4  $\mu\text{m}$ 、且つ円形度が 0.970 以下であるトナーの個数割合 (%) を  $a_2$  としたとき、下記式を満足することを特徴とするトナー。

$$1.0 \leq a_2 - a_1 \leq 10.0$$

## 【請求項 2】

トナーをガラスビーズと混合させたのちペイントシェーカーにて 10 分間振とうした後のフロー式粒子像測定装置により測定される粒径が 2 ~ 4  $\mu\text{m}$ 、且つ円形度が 0.970 以下であるトナーに、微小圧縮試験機において荷重 40 m g f を付与した時の変位量が 1.5  $\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

## 【請求項 3】

前記トナー粒子が、重合性単量体、着色剤及びワックス成分を含有する重合性単量体組成物を、分散安定剤を分散させた水系媒体中で重合することにより得られる芯粒子と、該芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させて形成した外殻から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー。

## 【請求項 4】

前記樹脂微粒子の体積基準のメジアン径が 10 乃至 300 nm であることを特徴とする請求項 3 に記載のトナー。

## 【請求項 5】

前記樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 50 乃至 100 であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット方式記録法の如き方法によって形成される静電荷潜像を顕像化するために用いるトナーの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、プリンターや複写機は、デジタル化による画像の高精細化と同時に、印字または複写速度の高速化、あるいは装置の小型化による省スペース化、低消費電力化が要求されるようになってきている。このような高速化や低消費電力化の要求を満たすため、トナー自身の定着性能の改善も求められるようになってきている。トナーの定着性を改善するために、 $T_g$  の低い樹脂を含む芯粒子を用いることで低温定着を達成し、さらに芯粒子表面を  $T_g$  の高い樹脂を含む樹脂微粒子により被覆することで、耐久性、耐ブロッキング性を両立させようとする種々の試みが提案されている。

## 【0003】

例えば、樹脂粒子 (芯粒子) の水性分散液に、酸性基含有樹脂を塩基性中和剤の存在下で水性媒体と混合し転相乳化して得られる微粒子を混合して、続いて酸により該樹脂粒子表面に該微粒子を析出させ、液媒体を除去した後に乾燥した粉体を加熱下で攪拌混合処理する。前記手法により、樹脂粒子の表面に酸性基含有樹脂 (樹脂微粒子) が固着されたトナーが提案されている (特許文献 1 参照)。しかし、この方法では微粒子同士が凝集しやすく、芯粒子表面への析出状態は必ずしも均一とは言えない。しかも加熱を行わないまま濾過、乾燥を行っているため、析出した微粒子が脱落することがあり、この状態で加熱、

10

20

30

40

50

攪拌混合しても十分な耐久性、耐ブロッキング性は得られない恐れがあった。

【 0 0 0 4 】

また、トナー内核粒子（芯粒子）の表面に、該トナー内核粒子と逆の帯電性を有するリン酸三カルシウムのような無機微粒子やベンゾグアナミンのような有機微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する樹脂（樹脂微粒子）で外殻層を形成させる方法が開示されている（特許文献 2 参照）。しかし、前記製造工程は煩雑であるばかりでなく、特に中間層として無機微粒子を用いた場合は各層の固着強度が十分でないため、剥離・脱落が起こすことがあり、十分な耐久性、耐ブロッキング性は得られない恐れがあった。

【 0 0 0 5 】

また、トナー母粒子（芯粒子）表面に重合体微粒子を付着させた後に、該重合体微粒子に溶剤を吸着させて軟化し、次いで、該溶剤を除去して重合体被膜層を形成する手法も開示されている（特許文献 3 参照）。しかし、該トナーは、ノニオン系界面活性剤の存在下において乳化重合で得られた樹脂微粒子を、該ノニオン系界面活性剤の曇点以上に加熱することによって、樹脂微粒子の分散性を低下させて芯粒子に付着させている。ところが、この方法では曇点を境に微粒子の分散性が急激に低下するため付着状態は必ずしも十分とは言えず、また次の工程の前に界面活性剤を取り除くための洗浄が必要となるため工程が煩雑である。

【 0 0 0 6 】

以上の説明の通り、Tg の低い芯粒子の表面に Tg が高い樹脂微粒子で被覆してなるカプセル構造を有するトナーにおいて、低温定着性と耐久性、耐ブロッキング性を十分に満足させるトナーを得ることは非常に困難である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 3 4 7 4 5 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 9 1 0 9 3 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 9 - 1 7 9 3 3 6 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供することにある。すなわち、優れた低温定着性を有し、かつ耐久性、耐ブロッキング性にも優れたトナーを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するため、本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

フロー式粒子像測定装置により測定される該トナーの平均円形度が 0 . 9 8 0 以上であり、

フロー式粒子像測定装置により測定される粒径が 2 ~ 4  $\mu$ m、且つ円形度が 0 . 9 7 0 以下であるトナーの個数割合（%）を  $a_1$ 、該トナーをガラスビーズと混合させたのちペイントシェーカーにて 1 0 分間振とうした後のフロー式粒子像測定装置により測定される粒径が 2 ~ 4  $\mu$ m、且つ円形度が 0 . 9 7 0 以下であるトナーの個数割合（%）を  $a_2$  としたとき、下記式を満足することを特徴とする。

$$1 . 0 \geq a_2 - a_1 \geq 1 0 . 0$$

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、優れた低温定着性を有し、かつ長期にわたる画像形成に供されても画像不良を発生させず、さらに、耐ブロッキング性にも優れたトナーを提供することができ

10

20

30

40

50

る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明のトナーを用いた現像剤の帯電量の測定に用いる装置の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、さらに詳しく説明する。

【 0 0 1 3 】

トナーの現像時において、ブレードと現像ローラーとの隙間に微小なトナーが詰り、現像ローラー上にトナーが乗らない部分がスジ状に発生するという、現像スジと呼ばれる現象がある。

【 0 0 1 4 】

本発明者らがこの現像スジの問題について検討した結果、トナーが現像機内で割れた際に生じる、粒径が小さく且つ歪な形状のトナーが現像スジに影響していることを発見した。

【 0 0 1 5 】

粒径が小さく且つ歪な形状のトナーとは、具体的には、粒径  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  で、且つ、円形度が  $0.970$  以下であるトナーを指す。このようなトナーは、現像機における現像ローラーとブレードの隙間に入り込み易く、さらに形状が歪で挟まり易いため、現像スジの発

10

20

【 0 0 1 6 】

本発明は、上記のような理由から、フロー式粒子像測定装置により測定される粒径  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  で、且つ円形度が  $0.970$  以下であるトナー（以後、トナー微紛とも言う）の割合に着目する。そして、トナーをペイントシェーカーで振とうし、振とう前後におけるトナー微紛がトナー全体に占める割合の変化を規定する。すなわち、ペイントシェーカーで振とうする前のトナー全体に占めるトナー微紛の個数割合（％）を  $a_1$ 、該トナーをガラスビーズと混合させてペイントシェーカーで  $10$  分間振とうした後のトナー全体に占めるトナー微紛の個数割合（％）を  $a_2$  としたとき、下記式を満足することを特徴とする。

30

$$1.0 \leq a_2 - a_1 \leq 10.0$$

$a_2 - a_1$  が上記の範囲内のトナーは、低温定着性、耐久性および耐ブロッキング性に優れており、良好な現像性を発揮することが出来る。

【 0 0 1 7 】

$a_2 - a_1$  が  $10.0$  より大きいと、耐久性や耐ブロッキング性が低下するためトナーが割れ易い。その結果、トナー微紛が生じ易くなり、上記のような現像スジが発生し易くなってしまふ。また、現像器内でトナーが割れると、部材を汚染して画像不良が発生してしまう。特に非磁性一成分接触現像システムにおいては、トナーと部材とが圧力下で接触するため、割れトナーによる部材汚染が画像不良を引き起こす傾向が強い。二成分現像においても、トナー微紛はキャリアを汚染し、帯電性の低下を引き起こす可能性が高い。

40

【 0 0 1 8 】

一方、 $a_2 - a_1$  が  $1.0$  より小さいと、低温定着性が低下してしまう。これは以下のような理由が考えられる。すなわち、トナーがメディアに定着するには、加圧と加熱によって変形・溶融する過程を経る。加圧の際にトナーが割れると、樹脂やワックスなどの結着成分が紙媒体などメディアへ染み出しやすくなる。さらに、定着時にトナーが割れて非球形化することでトナーと定着部材との接触面積が拡大し、トナーが効率良く加熱されるため、トナーが溶融しやすくなる。ところが、定着の際にトナーが適度に割れなければ、上記のような現象が起きず、結果として低温定着性が低下してしまうと考えられる。

【 0 0 1 9 】

ペイントシェーカーにてトナーを振とうさせる具体的方法は以下の通りである。

【 0 0 2 0 】

50

まず、トナー 50 g と、市販の 1 mm 径ガラスビーズ (BZ-08: アズワン社製) 100 g とを 450 ml のガラス瓶に入れる。その後、ガラス瓶をペイントシェーカー (東洋精機社製) にセットし、10 分間振とうを行う。

【0021】

振とう後、200 メッシュの試験篩を用いトナーとガラスビーズの分離除去を行う。

【0022】

振とう前後におけるトナーの粒径  $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、且つ円形度  $0.970$  以下のトナー微粉の個数割合 (%) はフロー式粒子像測定装置を用いて測定する。

【0023】

さらに、本発明のトナーは、平均円形度が  $0.980$  以上である。平均円形度とは、トナー粒子の凹凸度合いを表す指標であり、トナーが完全な球形の場合  $1.000$  を示し、表面形状が複雑になるほど小さな値となる。すなわち、平均円形度が  $0.980$  以上であるということは、トナー形状がほぼ球形であることを意味している。このような形状を有するトナーは、帯電が均一になりやすく、カブリやスリーブゴーストの抑制に効果的である。また、トナー担持体上に形成されるトナーの穂が均一であるため、現像部での制御が容易となる。さらに、球形であるが故に流動性も良好であり、現像器内でのストレスを受けにくいため、高湿度下での長期の使用においても帯電性が低下しにくい。

【0024】

上記のような性質を持つトナーを得るためには、トナーがいわゆるコアシェル構造を形成していることが好ましい。しかし、既存の芯粒子に樹脂微粒子を被覆させるトナー製造法では樹脂微粒子の被覆が不均一であり、その部分に外部応力が集中してトナーが割れやすくなり、 $a_2 - a_1$  が  $10.0$  を超える傾向にある。また、固着強度が不十分な場合、シェル層が脆くなり  $a_2 - a_1$  が  $10.0$  を超えやすい。一方、シェル層の量を増やした場合には、十分な低温定着性能が得られない。シェル層の被覆状態や厚み等が均一であり、且つ、シェル層の厚みが薄い場合にシェル層の柔軟性が発揮され、トナーの割れやすさが良好な範囲に制御できると考えられる。

【0025】

芯粒子に樹脂微粒子を被覆させるための好ましい方法を以下に説明する。芯粒子となる重合体粒子は通常の懸濁重合法によるトナーの製造方法に準じて製造することが出来る。

【0026】

まず、芯粒子の主構成材料となる重合性単量体に少なくとも着色剤とワックス成分を加え、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機を用い、これらを均一に溶解あるいは分散させた重合性単量体組成物を調製する。このとき上記重合性単量体組成物中には必要に応じて多官能性単量体や連鎖移動剤、また荷電制御剤や可塑剤、さらに他の添加剤 (例えば顔料分散剤や離型剤分散剤) を適宜加えることが出来る。次いで、上記重合性単量体組成物を、予め用意しておいた分散安定剤を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機もしくは超音波分散機の如き高速分散機を用いて懸濁させ、造粒を行う。

【0027】

重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に他の添加剤とともに混合してもよく、水系媒体中に懸濁させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。また、造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で加えることもできる。造粒後の懸濁液を  $50.0$  乃至  $90.0$  に加熱し、懸濁液中の液滴粒子が粒子状態を維持し、且つ粒子の浮遊や沈降が生じることがないよう、攪拌しながら重合反応を行うことで芯粒子が形成される。

【0028】

懸濁重合法によるトナーの製造では、この後分散安定剤を取り除き、洗浄し乾燥してトナー粒子を得る方法もある。しかし、本発明における好ましいトナーの製造方法では、分散安定剤の除去は行わず、水系媒体に分散させた状態で芯粒子とし、該芯粒子表面に樹脂微粒子を付着させる。この場合、単独凝集を防止し、より均一に付着させるため、該樹脂

10

20

30

40

50

微粒子の水系分散体の添加はゆっくり行うことが好ましい。好適な添加速度は芯粒子の分散液の固形分 100 質量部に対し、樹脂微粒子固形分として 0.1 質量部 / 分乃至 2.0 質量部 / 分である。

#### 【0029】

樹脂微粒子が芯粒子表面に付着した後、容易に剥離、脱落を起こさないように芯粒子表面に固定化させることが望ましい。そのためには、上記分散液を加熱することで芯粒子と樹脂微粒子の密着性を高める。その場合の加熱温度としては、トナー粒子の安定性を考慮し、芯粒子の Tg 以上、樹脂微粒子の Tg 以下の温度範囲で加熱することが望ましい。このとき、芯粒子は軟らかい状態にあるが、樹脂微粒子が立体安定性を発現し、十分な硬さを維持しているため、分散状態を保つことができると考えられる。

10

#### 【0030】

次いで、芯粒子と樹脂微粒子の間に存在する分散安定剤の除去を行うことで、樹脂微粒子は剥がれ落ちにくい状態で安定して芯粒子に固定化される。このとき、樹脂微粒子は、その一部分が芯粒子表面に埋め込まれ、残りの部分が芯粒子表面に出ている状態になると考えられる。このようにして、従来よりも緻密で均一かつ強固な樹脂微粒子層をトナーに形成することが可能になる。

#### 【0031】

上記分散安定剤の除去は分散液の pH を制御することによって行うことが好ましい。pH 調整による分散安定剤の除去は極めて簡便な手法であり、分散安定剤が芯粒子と樹脂微粒子との間に存在していても、分散液の pH を酸性側に調整することで容易に溶解、除去することができる。pH の調整は通常、塩酸、硫酸の如き酸を添加することで行う。このとき、芯粒子に付着した樹脂微粒子の状態を均一に保つため、酸の添加はゆっくり行うことが好ましい。好適な添加速度は、芯粒子の分散液の固形分 100 質量部に対し、0.05 質量部 / 分乃至 2.00 質量部 / 分である。また添加する酸は、濃度 0.1 モル / リットル乃至 0.5 モル / リットルの水溶液として使用することが好適である。

20

#### 【0032】

また、樹脂微粒子を固着した後に、前記分散液の pH を分散安定剤が再析出する pH 領域に調整し、次いで、樹脂微粒子の Tg 以上の温度で加熱処理する工程をさらに追加しても構わない。分散安定剤を再析出させることにより、樹脂微粒子が固着した粒子の表面は該分散安定剤で被覆されるため、樹脂微粒子の Tg 以上に加熱しても粒子同士の凝集を抑制することができる。そして、これにより樹脂微粒子による層は平滑化され、より均質かつ緻密な層となる。このように平滑化させることにより、さらに耐ブロッキング性が向上するばかりでなく現像性の向上という別の効果も得られる。分散安定剤を再析出させる際に、同じ分散安定剤を別途追加して添加してもよい。また少量の界面活性剤を添加することもできる。上記平滑化の後、上述したような酸により分散安定剤を除去し、公知の方法によってろ過し、洗浄、乾燥してトナー粒子を得る。この工程の後、公知の方法によって濾過し、洗浄及び乾燥することによってトナー粒子を得ることができる。

30

#### 【0033】

樹脂微粒子は、水中で自己分散性を示す酸性基を有する樹脂微粒子であることが好ましい。自己水分散性の樹脂微粒子は、別途界面活性剤を添加する必要がなく、また pH 調整で樹脂微粒子の分散能力を調整できるため、付着工程で遊離した樹脂微粒子が存在する場合にも、固着工程で芯粒子に固定化することができる。前記酸性基としては、カルボキシル基やスルホン酸基、リン酸基の如き酸性基が挙げられる。これらの中でもカルボキシル基、スルホン酸基あるいはこれらを併用して用いることが好ましく、少なくともスルホン酸基が含まれていることが、トナーに良好な帯電性を付与できる点で特に好ましい。

40

#### 【0034】

上記のような自己分散性の樹脂微粒子を製造する方法としては、転相乳化法がある。樹脂を有機溶剤に溶解し、必要に応じて中和剤を加え、攪拌しながら水系媒体と混合すると、前記樹脂の溶解液が転相乳化を起こして微小な粒子を生成する。前記有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧の如き方法を用いて除去する。このように、転相乳化法によれば、前

50

記酸性基の作用によって実質的に乳化剤や分散安定剤を用いることなく、安定した樹脂微粒子の水系分散体を得ることができる。こうして得られた樹脂微粒子は、そのまま水系分散体として芯粒子への付着工程に供することができる。また、前記水系分散体に酸を添加して樹脂中の酸性基を塩の状態から酸の状態に戻し、ろ過および洗浄を行った後、水に再分散させて使用してもよい。

#### 【 0 0 3 5 】

前記樹脂の材質としては、トナーの結着樹脂として使用し得るものであれば良く、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂の如き樹脂が用いられるが、中でもポリエステル樹脂は、シャープメルト性を有するため、芯粒子の低温定着性を阻害することが少なく好ましい。また、樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 ( T g ) は 5 0 乃至 1 0 0 であることが好ましい。

10

#### 【 0 0 3 6 】

分散安定剤としては、界面活性剤や有機分散剤、無機分散剤を使用することができる。これらの中でも、無機分散剤である、水不溶性または難水溶性無機塩のコロイドを用いることが酸に対する溶解性の点で特に好ましい。無機塩は熱的安定性が高いため、高温下で重合を行った場合でも液滴を安定に保つことができ、固着工程においても、芯粒子に付着した樹脂微粒子の均一性を維持したまま固定化できるため好ましい。こうした無機分散剤の例としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムが挙げられる。

20

#### 【 0 0 3 7 】

さらに、上述したように、平滑化工程において分散安定剤を再析出して利用する場合があるため、分散安定剤は p H に対して可逆的に溶解、析出することが好ましい。上述した無機分散剤の中でもリン酸三カルシウムは、p H 3 乃至 5 の領域で溶解と析出を可逆的に行うことができるため、特に好適に用いることができる。これら分散安定剤は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 質量部を使用することが好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

さらに、界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えば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、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

30

#### 【 0 0 3 9 】

トナーを重合法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチル、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン系単量体や、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチルの如きアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類、その他、アクリロニトリル、メ

40

50

タクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。これらの重合性単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体と他の重合性単量体とを混合して使用することが、トナーの現像特性および耐久性の点から好ましい。そして、これら重合性単量体の混合比率は、所望する芯粒子の Tg を考慮して、適宜選択すればよい。

#### 【0040】

上記芯粒子の製造において使用する重合開始剤は、特に限定されるものではなく、公知の過酸化物系重合開始剤やアゾ系重合開始剤を用いることができる。

#### 【0041】

過酸化物系重合開始剤としては、パーオキシエステル系重合開始剤として、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシ  
10  
ピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ  
イソブチレート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソノナノエ  
ート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - アミルパーオキシネオデカノエート、t  
- アミルパーオキシピバレート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t  
- アミルパーオキシアセテート、t - アミルパーオキシイソノナノエート、t - アミルパ  
ーオキシベンゾエート、t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t - ヘキシルパーオ  
キシピバレート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパー  
ーオキシベンゾエート、t - クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラ  
20  
ラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチル  
ブチルパーオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ  
ネオデカノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)  
ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t  
- ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2,  
5 - ビス(m - トルオイルパーオキシ)ヘキサンが挙げられる。

#### 【0042】

また、パーオキシジカーボネート系重合開始剤として、ジ - n - プロピルパーオキシジ  
カーボネート、ジ - n - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ペンチルパーオキシ  
ジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - sec - ブチルパーオ  
キシジカーボネート、ジ(2 - エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2 - エ  
30  
トキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(3 - メトキシブチル)パーオキシジカー  
ボネート、ジ(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートが挙げられる  
。

#### 【0043】

また、ジアシルパーオキサイド系重合開始剤として、ジイソブチリルパーオキサイド、  
ジイソノナノイルパーオキサイド、ジ - n - オクタノイルパーオキサイド、ジラウロイル  
パーオキサイド、ジステアロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ - m  
- トルオイルパーオキサイド、ベンゾイル - m - トルオイルパーオキサイドが挙げられる  
。

#### 【0044】

その他、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキ  
シイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキシルモノカーボ  
ネート、t - ブチルパーオキシアリルモノカーボネートの如きパーオキシモノカーボネ  
ート系、1, 1 - ジ - t - ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパ  
ーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシ  
シクロヘキサン、2, 2 - ジ - t - ブチルパーオキシブタンの如きパーオキシケタール系  
、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキ  
40  
サイドの如きジアルキルパーオキサイド系の重合開始剤が挙げられる。

#### 【0045】

アゾ系重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)  
、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1  
50



- カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

【0046】

これらの重合開始剤の中でも、過酸化物系重合開始剤は分解物の残留が少ないため好適である。また、これら重合開始剤は、必要に応じて2種以上同時に用いることもできる。この際、使用される重合開始剤の好ましい使用量は、単量体100質量部に対し0.1～20質量部である。

【0047】

また、上記の懸濁重合法によるトナー粒子の製造においては、分子量の調整を目的として、連鎖移動剤を使用することが出来る。連鎖移動剤としては以下のものが挙げられる。

【0048】

n - ペンチルメルカプタン、イソペンチルメルカプタン、2 - メチルブチルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - ヘプチルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、t - オクチルメルカプタン、t - ノニルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、t - テトラデシルメルカプタン、n - ペンタデシルメルカプタン、n - ヘキサデシルメルカプタン、t - ヘキサデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタンの如きアルキルメルカプタン類；チオグリコール酸のアルキルエステル類；メルカプトプロピオン酸のアルキルエステル類；クロロホルム、四塩化炭素、臭化エチレン、四臭化炭素の如きハロゲン化炭化水素類；メチルスチレンダイマー。

【0049】

これらの連鎖移動剤は必ずしも使用する必要はないが、使用する場合の好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.05乃至3.00質量部である。

【0050】

トナーに用いられる着色剤としては以下のものが挙げられる。

【0051】

イエロー色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いる事が出来る。顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、17、23、62、65、73、74、81、83、93、94、95、97、98、109、110、111、117、120、127、128、129、137、138、139、147、151、154、155、167、168、173、174、176、180、181、183、191、C. I. バットイエロー1、3、20等が挙げられ、染料としては、C. I. ソルベントイエロー19、44、77、79、81、82、93、98、103、104、112、162等が挙げられる。これらのものを単独或いは2以上併用して用いることができる。

【0052】

マゼンタ色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いる事が出来る。顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、48；2、48；3、48；4、49、50、51、52、53、54、55、57、57；1、58、60、63、64、68、81、81；1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254等、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等が挙げられ、マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、52、58、63、81、82、83、84、100、109、111、121、122等、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27等、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、2

10

20

30

40

50

3、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40等、C.I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料等が挙げられる。これらのものを単独或いは2以上併用して用いることができる。

【0053】

シアン色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いる事が出来る。顔料としては、C.I. ピグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、16、17、60、62、66等、C.I. バットブルー6、C.I. アシッドブルー45等が挙げられ、染料としては、C.I. ソルベントブルー25、36、60、70、93、95等が挙げられる。これらのものを単独或いは2以上併用して用いることができる。

10

【0054】

黒色の顔料として、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラックが用いられ、又、マグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0055】

本発明においてワックス成分は公知のものを使用することができるが、具体的には以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュートロップシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンドリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体；高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス。上記誘導体としては酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物などが挙げられる。

20

【0056】

本発明のトナーは、荷電特性の安定化を目的として、必要に応じて荷電制御剤を含有させることができる。含有させる方法としては、トナー粒子の内部に添加する方法と外添する方法がある。荷電制御剤としては公知のものを利用することができるが、内部に添加する場合には重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物を実質的に含まない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤として以下のものが挙げられる。サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料或いはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；スルホン酸またはカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン。また、ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

30

【0057】

これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定される。そのため、一義的に限定されるものではないが、内部添加する場合は、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1乃至10.0質量部、より好ましくは0.1乃至5.0質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合は、好ましくはトナー100質量部に対して0.005乃至1.000質量部、より好ましくは0.01乃至0.30質量部である。

40

【0058】

また、流動性向上剤が外部添加されていることが画質向上のために好ましい。流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコンオイルまたはそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。また、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤をトナー粒子に混合されていてもよい。上記の如き外部添

50

加剤はトナー 100 質量部に対して、0.1 乃至 5.0 質量部使用するのが好ましい。

【0059】

本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤として、あるいは磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用することが出来る。二成分系現像剤として用いる場合、混合するキャリア粒子の平均粒径は、10.0 乃至 100.0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、現像剤中のトナー濃度は 2.0 乃至 15.0 質量%であることが好ましい。

【0060】

本発明においては、微小圧縮試験機において荷重 40 m g f を付与した時に、トナー粒径が振とう前の平均粒径の 3 分の 2 以下、且つ円形度が 0.970 以下であるトナーの変位量が 1.5  $\mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

10

【0061】

電子写真法にて多く知られる定着方法としては、前述の如く定着機などの外的圧力によりトナーを変形させることで、トナー粒子内部の樹脂やワックスなどの結着成分が押し出され、紙媒体などのメディアとの接着性アップ、定着部材との離型性アップが得られる。

【0062】

本発明においては、トナー粒径がペイントシェーカーで振とうする前の平均粒径の 3 分の 2 以下、且つ円形度が 0.970 以下であることを特徴とする。すなわちトナーが割れることで、トナー 1 粒子に応力がかかった時の変形しやすさが真球状に近いトナー粒子よりも早くなるものと考えられる。その結果、少ない定着圧力でも瞬時にトナーが変形しやすくなる。さらに、トナーが割れていることにより、定着時にトナー粒子内部の樹脂やワックスなどの結着成分が押し出されることが容易となり、高い定着性能を発揮することが可能になることを見出したものである。

20

【0063】

トナーを加熱溶融状態にして紙などの媒体上にトナーを定着させるような既存の熱定着構成においては、トナー中のワックス含有量が多いと高温オフセットなどが発生しやすくなっていた。しかし、上記に示すトナー構成であると、少量の熱量においても、トナーが変形するだけの圧力がかかれば、従来の熱定着と同等の定着特性が得られえ。

【0064】

本発明ではトナー粒径がペイントシェーカーで振とうする前の平均粒径の 3 分の 2 以下、且つ円形度が 0.970 以下である場合のトナーの変形しやすさに着目し、トナーの変形量が一定範囲量であることで、定着性を判断するに至った。

30

【0065】

トナーの変形しやすさは微小圧縮試験機（（株）エリオニクス社製 超微小硬度計 ENT1100）を用いトナーの変位量を用いて測定することができる。

【0066】

微小圧縮試験機（（株）エリオニクス社製 超微小硬度計 ENT1100）について詳細に説明する。本装置は、圧子を試料へ押し込んだときの、圧子への負荷荷重と押し込み深さを負荷時、除荷時にわたり連続的に測定することにより、負荷荷重 - 押し込み深さ曲線を得、この曲線から微小圧縮硬度・弾性率等のデータを得るものである。該装置を用いた測定方法は、（株）エリオニクス発行の ENT1100 操作マニュアルに記載されているが、具体的には以下の通りである。

40

【0067】

セラミックセル上にトナーを塗布し、トナーがセル上に分散するように微小なエアを吹き付ける。そのセルを装置にセットする。測定は、装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用画面（横幅：160  $\mu\text{m}$  縦幅：120  $\mu\text{m}$ ）に上記セル上に塗布されたトナー粒子が 1 粒子で、変位量の誤差を極力無くするため、トナー粒子径が個数平均粒径 D1 の  $\pm 0.20 \mu\text{m}$  のものを選択して測定する。

【0068】

使用圧子は 20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  四方の平圧子を用い、測定環境は温度 25、湿度 60 % RH で測定する。最大荷重を 100 m g f に設定し、3.3 m g f / s e c のスピード

50

で荷重を掛け、荷重が 40 m g f の変位量 (  $\mu$  m ) を測定する。

【0069】

前記樹脂微粒子の平均粒子径は、レーザー散乱法による粒度分布測定によって求められるメジアン径の値で、10乃至300nmの範囲であることが好ましく、より好ましくは30乃至70nmの範囲で用いられる。メジアン径が上記の範囲内であると、固着工程において微粒子が芯粒子に適度に埋め込まれ、十分な固着強度が得られる。従って、より耐久性、耐ブロッキング性の高いトナーを得ることができる。

【0070】

尚、メジアン径とは、粒度分布の累積曲線の50%値(中央累積値)として定義される粒子径であり、例えば、堀場製作所社製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-920)を用いて測定することができる。

10

【0071】

また、前記樹脂微粒子は、示差走査熱量計(DSC)によるガラス転移点(Tg)が50.0乃至100.0であることが好ましい。また、前記樹脂微粒子のTgは、55.0乃至85.0であることがより好ましく、60.0乃至75.0であることが更に好ましい。該樹脂微粒子のTgが上記の範囲内である場合、前記樹脂微粒子を前記芯粒子の表面に固着させて外殻を形成する際に、トナー粒子同士が融着を抑制し、かつ樹脂微粒子が芯粒子の表面に対して十分な強度で固着する。従って、より良好な耐久性、耐ブロッキング性、低温定着性を得ることができる。

【0072】

20

また、前記樹脂微粒子を構成する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン(St)換算の分子量分布において、重量平均分子量(Mw)が5000乃至300000であることが好ましい。Mwが上記の範囲内である場合、前記樹脂微粒子が、芯粒子内部に埋没するのを抑制し、かつ芯粒子と被覆層を十分に密着させることができるため、トナーの良好な耐熱保存性が得られる。尚、前記Mwの範囲としては、8000乃至100000であることがより好ましく、10000乃至50000であることが特に好ましい。前記Mwを上記範囲に有するようになるためには、結着樹脂及び架橋剤の種類や添加量、前記樹脂の製造条件等を制御することにより可能となる。

【0073】

30

以下、本発明で用いる測定手段を列挙する。

【0074】

<樹脂微粒子のメジアン径(D50)の測定>

樹脂微粒子のメジアン径(D50)は、レーザー回折/散乱式粒径分布測定装置を用いて測定する。具体的にはJIS Z 8825-1(2001年)に準じて測定される。測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「LA-920」(堀場製作所製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、LA-920に付属の専用ソフト「HORI BA LA-920 for Windows(登録商標) WET(LA-920) Ver. 2.02」を用いる。また、測定溶媒としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水を用いる。

40

【0075】

測定手順は、以下の通りである。

(1) バッチ式セルホルダーをLA-920に取り付ける。

(2) 所定量のイオン交換水をバッチ式セルに入れ、バッチ式セルをバッチ式セルホルダーにセットする。

(3) 専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を攪拌する。

(4) 「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、相対屈折率を1.20に設定する。

(5) 「表示条件設定」画面において、粒径基準を体積基準とする。

(6) 1時間以上の暖気運転を行った後、光軸の調整、光軸の微調整、ブランク測定を行

50

う。(7) ガラス製の100ml平底ビーカーに合成例で作製した樹脂微粒子分散液を約3ml入れる。さらに約57mlのイオン交換水を入れて樹脂微粒子分散液を希釈する。この中に分散剤として、「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(8) 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 Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

(9) 前記(7)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。

(10) 60秒間超音波分散処理を継続する。また、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。

(11) 前記(10)で調製した樹脂微粒子分散液を、気泡が入らないように注意しながら直ちにバッチ式セルに少量ずつ添加して、タングステンランプの透過率が90%~95%となるように調整する。そして、粒度分布の測定を行う。得られた体積基準の粒度分布のデータを元に、体積基準のメジアン径(D50)を算出する。

#### 【0076】

<樹脂の重量平均分子量(Mw)の測定>

樹脂及びトナーの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

#### 【0077】

まず、室温で24時間かけて、樹脂及び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0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が約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: HLC8120 GPC(検出器: RI)(東ソー社製)

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

溶離液: テトラヒドロフラン(THF)

流速: 1.0ml/min

オープン温度: 40.0

試料注入量: 0.10ml

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

#### 【0078】

<トナー粒子の平均粒径、平均円形度の測定>

平均円形度は、シスメックス社製のフロー式粒子像分析装置(FPIA-3000型)を用いて測定を行う。具体的な測定方法としては、オートサンプラーを用いて行う。測定試料を0.025g、分散媒をイオン交換水20mlとする。また、分散剤を界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩1.5mlとする。揺動攪拌強度を80%、揺動攪拌時間を60秒、超音波照射強度を80%、超音波照射時間を60秒、プロペラ攪拌回転数を500rpm、プロペラ攪拌時間を60秒として試料の分散を行い、測定用の分散液とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 9 】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはシスメックス社製のパーティクルシース（PSE-900A）を使用する。前記手順に従って調整した分散液を前記フロー式粒子像測定装置に導入し、トナー粒子を計測して、解析粒子径を円相当径 $2.00\mu\text{m}$ 以上、 $200.00\mu\text{m}$ 以下に限定し、トナー粒子の平均粒径と平均円形度を求める。測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製5200Aをイオン交換水で希釈したもの）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。なお、実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像測定装置を使用し、解析粒子径を円相当径 $2.00\mu\text{m}$ 以上、 $200.00\mu\text{m}$ 以下に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

10

## 【 0 0 8 0 】

< トナーの重量平均粒子径（D4）および個数平均粒子径（D1）の測定 >

トナーの重量平均粒径（D4）および個数平均粒径（D1）は、 $100\mu\text{m}$ のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンタ Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定およ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イオン交換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。

20

## 【 0 0 8 1 】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子 $10.0\mu\text{m}$ 」（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 $1600\mu\text{A}$ に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。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、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を $2\mu\text{m}$ から $60\mu\text{m}$ までに設定する。

30

## 【 0 0 8 2 】

具体的な測定法は以下の通りである。

（1）Multisizer 3専用のガラス製250mL丸底ビーカーに前記電解水溶液約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/秒にて行なう。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

（2）ガラス製の100mL平底ビーカーに前記電解水溶液約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）をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3mL加える。

40

（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、電氣的出力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イオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2mL添加する。

（4）前記（2）のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液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。

50

(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。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約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なう。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、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)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値(算術平均)画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

10

#### 【0083】

< ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の測定 >

示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度T<sub>g</sub>とする。

20

#### 【0084】

< 帯電量の測定 >

図1に示す装置において、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に帯電量を測定しようとする現像剤を約0.5g入れ、金属製の蓋をする。このとき測定容器2全体の質量を量りW1(g)とする。次に吸引機(測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。

30

#### 【0085】

このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC(mC/F)とする。吸引後の測定容器全体の質量を量りW2(g)とする。このトナーの帯電量(mC/kg)は下記式の如く計算される。

帯電量(mC/kg) = (C × V) / (W1 - W2)

#### 【実施例】

#### 【0086】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。実施例中で使用する部は全て質量部を示す。

#### 【0087】

< 合成例1：樹脂微粒子分散液(a) >

40

(ポリエステル樹脂の作製)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に下記の単量体を仕込み、エステル化触媒としてテトラブトキシチタネート0.03質量部を添加し、窒素雰囲気下、温度220に昇温して、攪拌しながら5時間反応を行った。

・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 : 51.0質量部

・エチレングリコール : 10.0質量部

・テレフタル酸 : 20.0質量部

・イソフタル酸 : 14.0質量部

・5-ナトリウムスルホイソフタル酸 : 7.0質量部

50

次いで、反応容器内を5乃至20 mmHgの減圧条件下で、さらに5時間反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

【0088】

（樹脂微粒子分散液の作製）

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、得られたポリエステル樹脂100.0質量部とメチルエチルケトン95.0質量部を仕込み、温度80に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、温度80のイオン交換水300.0質量部を添加して水分散させた後、得られた水分散体を蒸留装置に移し、留分温度が100に達するまで蒸留を行った。冷却後、得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が20%になるように調整した。これを、樹脂微粒子分散液（a）とした。

10

【0089】

＜合成例2：樹脂微粒子分散液（b）＞

合成例1において、単量体の仕込み量を下記のように変更した以外は、合成例1と同様にしてポリエステル樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（b）とした。

- ・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：65.0質量部
- ・エチレングリコール：7.6質量部
- ・テレフタル酸：13.7質量部
- ・イソフタル酸：11.7質量部
- ・フマル酸：9.0質量部
- ・5-ナトリウムスルホイソフタル酸：4.1質量部

20

【0090】

＜合成例3：樹脂微粒子分散液（c）＞

合成例1において、単量体の仕込み量を下記のように変更した以外は、合成例1と同様にしてポリエステル樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（c）とした。

- ・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：25.5質量部
- ・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：13.5質量部
- ・エチレングリコール：8.5質量部
- ・テレフタル酸：38.5質量部
- ・無水トリメリット酸：4.3質量部
- ・5-ナトリウムスルホイソフタル酸：4.5質量部

30

【0091】

＜合成例4：樹脂微粒子分散液（d）＞

合成例1において、単量体の仕込み量を下記のように変更した以外は、合成例1と同様にしてポリエステル樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（d）とした。

- ・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：73.0質量部
- ・エチレングリコール：7.6質量部
- ・テレフタル酸：12.8質量部
- ・イソフタル酸：10.4質量部
- ・フマル酸：8.3質量部
- ・5-ナトリウムスルホイソフタル酸：9.6質量部

40

【0092】

＜合成例5：樹脂微粒子分散液（e）＞

合成例1において、単量体の仕込み量を下記のように変更した以外は、合成例1と同様にしてポリエステル樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（e）とした。

- ・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：73.0質量部

50



- ・エチレングリコール：7.6 質量部
- ・テレフタル酸：12.8 質量部
- ・イソフタル酸：10.4 質量部
- ・フマル酸：8.3 質量部
- ・5-ナトリウムスルホイソフタル酸：2.5 質量部

## 【0093】

<合成例6：樹脂微粒子分散液（f）>

合成例5において、攪拌時間およびイオン交換水の添加条件を適宜変更し、平均粒径の異なるポリエステル樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（f）とした。

## 【0094】

<合成例7：樹脂微粒子分散液（g）>

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、イオン交換水350.0 質量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5 質量部を仕込み、窒素雰囲気下、温度90 に昇温した。次に、2%過酸化水素水溶液8 質量部、および2%アスコルビン酸水溶液8 質量部を添加した。次いで、下記の単量体混合物と乳化剤水溶液および重合開始剤水溶液を、攪拌しながら5時間かけて滴下した。

## 【0095】

（単量体）

- ・スチレン：75.0 質量部
- ・n-ブチルアクリレート：23.8 質量部
- ・アクリル酸：2.1 質量部
- ・t-ドデシルメルカプタン：0.05 質量部

（乳化剤）

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：0.32 質量部
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：0.01 質量部
- ・イオン交換水：20.0 質量部

（重合開始剤）

- ・2%過酸化水素水溶液：40 質量部
- ・2%アスコルビン酸水溶液：40 質量部

滴下後、上記温度を保持しながら、さらに2時間重合反応を行い、冷却してスチレン/アクリル系樹脂の水分散体を得た。得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が20%になるように調整した。これを、樹脂微粒子分散液（g）とした。

## 【0096】

<合成例8：樹脂微粒子分散液（h）>

合成例5において、単量体混合物を下記のように変更した以外は、合成例5と同様にしてスチレン/アクリル系樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（h）とした。

- ・スチレン：96.2 質量部
- ・メチルメタクリレート：2.4 質量部
- ・アクリル酸：1.9 質量部
- ・t-ドデシルメルカプタン：0.05 質量部

## 【0097】

<合成例9：樹脂微粒子分散液（i）>

合成例5において、単量体混合物を下記のように変更した以外は、合成例5と同様にしてスチレン/アクリル系樹脂の水分散体を得た。これを、樹脂微粒子分散液（i）とした。

- ・スチレン：55.7 質量部
- ・n-ブチルアクリレート：33.4 質量部
- ・アクリル酸：2.0 質量部
- ・t-ドデシルメルカプタン：0.05 質量部

## 【 0 0 9 8 】

こうして得られた樹脂微粒子分散液（ a ）乃至（ i ）について、各分散液中の微粒子のメジアン径（ D 5 0 ）を、前述の方法で測定した。また、各分散液に使用した樹脂のガラス転移温度（ T g ）、酸価、重量平均分子量（ M w ）を前述の方法で測定した。結果を、それぞれ表 1 にまとめて示した。

## 【 0 0 9 9 】

## 【 表 1 】

		メジアン径 D50(nm)	ガラス転移 温度Tg(°C)	重量平均 分子量(Mw)
合成例1	樹脂微粒子(a)	52	68	29800
合成例2	樹脂微粒子(b)	55	52	19300
合成例3	樹脂微粒子(c)	56	98	45000
合成例4	樹脂微粒子(d)	21	45	30000
合成例5	樹脂微粒子(e)	250	46	31000
合成例6	樹脂微粒子(f)	320	44	29000
合成例7	樹脂微粒子(g)	98	64	55700
合成例8	樹脂微粒子(h)	125	104	99800
合成例9	樹脂微粒子(i)	78	48	19800

10

## 【 0 1 0 0 】

## &lt; 実施例 1 &gt;

## [ 顔料分散ペーストの作製 ]

スチレン：2 0 9 . 6 質量部

20

C u フタロシアニン（ P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 ）：1 8 . 5 質量部

上記材料を容器中で十分プレミクスした後、これを 2 0 以下に保ったままアトライター（三井三池化工機製）を用いて約 4 時間均一に分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

## 【 0 1 0 1 】

## [ 芯粒子分散液の作製 ]

イオン交換水 1 1 5 0 . 0 質量部に 0 . 1 モル/リットル - リン酸ナトリウム（ N a <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> ）水溶液 3 9 0 . 0 質量部を投入し、クレアミックス（エム・テック社製）を用いて攪拌しながら、6 0 に加温した後、1 . 0 モル/リットル - 塩化カルシウム（ C a C l <sub>2</sub> ）水溶液 6 0 . 0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム（ C a <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ）からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

30

## 【 0 1 0 2 】

一方、上記顔料分散ペーストに以下の材料を加え、アトライター（三井三池化工機製）を用いて分散混合し、単量体組成物を調製した。

n - ブチルアクリレート：1 1 6 . 8 質量部

非晶性ポリエステル：1 6 . 2 質量部

（プロピレンオキシド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、 T g = 5 8 、 M w = 7 8 0 0 、酸価 1 3 ）

サリチル酸アルミニウム化合物：3 . 3 質量部

（ポントロン E - 8 8 : オリエント化学社製）

40

ジビニルベンゼン：0 . 0 5 1 質量部

上記単量体組成物を 6 0 に加温し、これにエステルワックス（主成分： C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> C O O C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>、D S C 最大吸熱ピーク温度 = 7 0 . 2 ）：3 0 質量部を添加して混合溶解した。次いで、重合開始剤として、t - ブチルパーオキシネオデカノエート：8 . 0 質量部をさらに添加した。これを前記水系媒体中に投入し、クレアミックス（エム・テック社製）を用いて、6 0 、窒素雰囲気下にて、1 5 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌して造粒を行った。さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、6 5 にて 9 . 5 時間重合を行った。重合終了後、イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が 2 0 % になるように調整し、芯粒子分散液を得た。

## 【 0 1 0 3 】

50

## 〔樹脂微粒子の固着化工程〕

得られた芯粒子分散液 500.0 質量部（固形分 100.0 質量部）に、合成例 1 で得られた樹脂微粒子分散液（a）25.0 質量部（固形分 5.0 質量部）を緩やかに添加した。その後、上記分散液の温度を上げて 60 を保持しながら、2 時間攪拌を続けた。上記分散液を 20 まで冷却した後、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加え、イオン交換水で充分洗浄後ろ過し、乾燥および分級してトナー粒子 1 を得た。また、トナー粒子 1 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0104】

## 〔外添工程〕

上記トナー粒子 1：100.0 質量部に  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  で処理した疎水性酸化チタン（BET 比表面積： $110\text{ m}^2/\text{g}$ ）：0.85 質量部とヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理した疎水性シリカ（BET 比表面積が  $150\text{ m}^2/\text{g}$ ）：0.85 質量部を加えヘンシェルミキサーで混合し、トナー 1 を得た。

## 【0105】

## &lt; 実施例 2 &gt;

## （トナー粒子 2 およびトナー 2 の作製）

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液（a）を樹脂微粒子分散液（b）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、トナー粒子 2 およびトナー 2 を作製した。トナー粒子 2 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0106】

## &lt; 実施例 3 &gt;

## （トナー粒子 3 およびトナー 3 の作製）

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液（a）を樹脂微粒子分散液（c）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、トナー粒子 3 およびトナー 3 を作製した。トナー粒子 3 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0107】

## &lt; 実施例 4 &gt;

## （トナー粒子 4 およびトナー 4 の作製）

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液（a）を樹脂微粒子分散液（d）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、トナー粒子 4 およびトナー 4 を作製した。トナー粒子 4 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0108】

## &lt; 実施例 5 &gt;

## （トナー粒子 5 およびトナー 5 の作製）

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液（a）を樹脂微粒子分散液（e）に変えた以外は実施例 1 と同様にして、トナー粒子 5 およびトナー 5 を作製した。トナー粒子 5 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0109】

## &lt; 実施例 6 &gt;

## （トナー粒子 6 およびトナー 6 の作製）

実施例 1 において、芯粒子に含有されるエステルワックスの量が 40 質量部であり、樹脂微粒子分散液（a）を樹脂微粒子分散液（f）に変えた以外は同様にしてトナー 6 を得た。トナー粒子 6 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

## 【0110】

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 7 &gt;

## ( トナー粒子 7 および トナー 7 の作製 )

実施例 1 における芯粒子分散液の作製時において、粒子に含有されるエステルワックスの量が 15 質量部であり、イオン交換水 1150.0 質量部に 0.1 モル/リットル - リン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 水溶液 390.0 質量部を投入し、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて攪拌しながら、60 に加温した。その後、1.0 モル/リットル - 塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 水溶液 98.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製し、樹脂微粒子分散液 (a) を樹脂微粒子分散液 (f) に変えた。それ以外は、実施例 1 と同様にして トナー 7 を得た。トナー粒子 7 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

10

【 0 1 1 1 】

## &lt; 実施例 8 &gt;

## ( トナー粒子 8 および トナー 8 の作製 )

実施例 7 において、顔料ペーストの作製に用いるスチレンが 188.8 質量部、n - ブチルアクリレート量が 143.4 質量部であり、イオン交換水 1150.0 質量部に 0.1 モル/リットル - リン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 水溶液 390.0 質量部を投入し、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて攪拌しながら、60 に加温した。その後、1.0 モル/リットル - 塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 水溶液 60.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。それ以外は、実施例 7 と同様にして トナー 8 を得た。トナー粒子 8 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

20

【 0 1 1 2 】

## &lt; 実施例 9 &gt;

## ( トナー粒子 9 および トナー 9 の作製 )

実施例 8 において、顔料ペーストの作製に用いるスチレンが 253.0 質量部、n - ブチルアクリレート量が 71.2 質量部である以外は同様にして トナー 9 を得た。トナー粒子 9 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

30

【 0 1 1 3 】

## &lt; 実施例 10 &gt;

## ( トナー粒子 10 および トナー 10 の作製 )

実施例 9 において、顔料ペーストの作製に用いるスチレンが 209.6 質量部、n - ブチルアクリレート量が 116.8 質量部であり、樹脂微粒子分散液 (a) を樹脂微粒子分散液 (g) に変えた以外は同様にして、トナー粒子 10 および トナー 10 を作製した。トナー粒子 10 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

【 0 1 1 4 】

## &lt; 実施例 11 &gt;

## ( トナー粒子 11 および トナー 11 の作製 )

実施例 10 において、樹脂微粒子分散液 (a) を樹脂微粒子分散液 (h) に変えた以外は同様にして、トナー粒子 11 および トナー 11 を作製した。トナー粒子 11 の表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

40

【 0 1 1 5 】

## &lt; 実施例 12 &gt;

## ( トナー粒子 12 および トナー 12 の作製 )

実施例 10 において、樹脂微粒子分散液 (a) を樹脂微粒子分散液 (i) に変えた以外は同様にして、トナー粒子 12 および トナー 12 を作製した。トナー粒子 12 の表面を電

50

子顕微鏡で観察したところ、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子に由来する凹凸が確認できた。

【0116】

< 比較例 1 >

(トナー粒子 13 およびトナー 13 の作製)

実施例 12 における芯粒子分散液の作製時において、イオン交換水 1150.0 質量部に 0.1 モル/リットル - リン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 水溶液 390.0 質量部を投入し、クレアミックス (エム・テック社製) を用いて攪拌しながら、60 に加温した。その後、1.0 モル/リットル - 塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 水溶液 48.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製し、樹脂微粒子の固着化工程は行わなかった。それ以外は、実施例 12 と同様にしてトナー 13 を得た。

10

【0117】

< 比較例 2 >

(トナー粒子 14 およびトナー 14 の作製)

比較例 1 において、顔料ペーストの作製に用いるスチレンが 283.0 質量部、n - ブチルアクリレート量が 61.4 質量部である以外は同様にしてトナー 14 を得た。

【0118】

< 比較例 3 >

(トナー粒子 15 およびトナー 15 の作製)

比較例 1 において、粒子に含有されるエステルワックスの量が 30 質量部である以外は同様にしてトナー 15 を得た。

20

【0119】

< 比較例 4 >

(トナー粒子 16 およびトナー 16 の作製)

比較例 2 において、粒子に含有されるエステルワックスの量が 30 質量部である以外は同様にしてトナー 16 を得た。

【0120】

< 比較例 5 >

(トナー粒子 17 およびトナー 17 の作製)

(1) 核粒子の調製 (第 1 段重合):

5000 ml のセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤 (ドデシルスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.0 g をイオン交換水 3000 g に溶解させた界面活性剤溶液 (水系媒体) を仕込み、窒素気流下 240 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80 に昇温させた。

30

【0121】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム: KPS) 9.0 g をイオン交換水 200 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 75 とした後、スチレン 70.8 g、n - ブチルアクリレート 20.1 g、メタクリル酸 11.0 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 75 にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第 1 段重合) を行い、樹脂芯粒子の分散液を得た。

40

【0122】

(2) 中間層の形成 (第 2 段重合):

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 103.5 g、n - ブチルアクリレート 28.3 g、メタクリル酸 6.4 g、n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオン酸エステル 5.6 g からなる単量体混合液を 80 に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0123】

一方、アニオン系界面活性剤 (SDS) 1.5 g をイオン交換水 2500 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 80 に加熱し、この界面活性剤溶液に、前記樹脂芯粒子の分散液

50

を固形分換算で27g添加した。その後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)により、前記単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径(283nm)を有する乳化粒子(油滴)を含む分散液(乳化液)を調製した。

【0124】

次いで、この分散液(乳化液)に、重合開始剤(KPS)5.0gをイオン交換水220mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水700mlとを添加した。さらに、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行い、高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液を得た。

10

【0125】

(3)外層の形成(第3段重合)：

上記のようにして得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤(KPS)7.2gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン290g、n-ブチルアクリレート90g、メタクリル酸14.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.0gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第3段重合)を行った後、28℃まで冷却し高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステルが含まれている複合樹脂粒子の分散液を得た。

20

【0126】

n-ドデシル硫酸ナトリウム57.0gをイオン交換水1500mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C.I.ピグメントブルー15:3)24.2gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液を調製した。

【0127】

前記複合樹脂微粒子420.0g(固形分換算)と、イオン交換水900gと、前記着色剤分散液156gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

30

【0128】

次いで、塩化マグネシウム6水和物12.0gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した(昇温速度=10℃/分)。その状態で、コールター・カウンター Multisizer 3にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.6μmになった時点で、塩化ナトリウム80.0gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて4時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥することにより、トナー粒子17を得た。

40

【0129】

<比較例6>

(トナー粒子18およびトナー18の作製)

(ポリエステル製造例1)

反応容器に、カルボン酸モノマー(テレフタル酸;38質量部、イソフタル酸;42質量部モル%、無水ドデセニルコハク酸;4質量部)、アルコールモノマー(ポリオキシエチレン(2.2)-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-EO);48質量部、及び、ポリオキシプロピレン(2.2)-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-PO);120質量部)、及び、エステル化触媒(テトラステアリルチ

50

タネート) からなるポリエステルモノマー混合物 100 質量部を投入して、窒素雰囲気下、減圧し、180℃まで加熱して8時間脱水縮合反応を行った。乾燥してポリエステル 1 を得た。

上記ポリエステル 1 100 質量部  
C.I.ピグメントブルー 15:3 6 質量部  
パラフィンワックス 4 質量部  
サリチル酸アルミニウム化合物 0.5 質量部

(ポントロン E-88:オリエント化学社製)

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合し、二軸式押出し機を用いて熔融混練した。冷却後、カッターミルで粗粉碎した。エアージェット方式による微粉碎機で粉碎し、分級してトナー粒子 18 を得た。

【0130】

[外添工程]

上記トナー粒子 1:100.0 質量部に  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  で処理した疎水性酸化チタン(BET比表面積:  $110\text{ m}^2/\text{g}$ ):0.85 質量部とヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理した疎水性シリカ(BET比表面積が  $150\text{ m}^2/\text{g}$ ):1.20 質量部を加えヘンシェルミキサーで混合し、トナー 18 を得た。

【0131】

実施例 1 乃至 12 および比較例 1 乃至 6 で得られた各トナーについて、ガラスビーズと混合させたのちペイントシェーカーにて 10 分間振とうした際の  $a_1 - a_2$ 、平均円形度、荷重 40 mgf における非球形小粒子の変位、ガラス転移温度、トナー平均粒径を前述の方法にて測定した。結果をまとめて表 2 に示した。

【0132】

【表 2】

		$a_2 - a_1$ (個数%)	平均円形度	荷重 40mgf における 非球形小粒子の変位 ( $\mu\text{m}$ )	ガラス転移温度 $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	トナー平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	トナー粒子1	5.0	0.982	1.8	47	6.2
実施例2	トナー粒子2	5.1	0.981	2.1	44	6.1
実施例3	トナー粒子3	4.8	0.981	1.7	54	5.9
実施例4	トナー粒子4	5.5	0.980	2.0	46	6.2
実施例5	トナー粒子5	5.6	0.983	1.9	49	5.8
実施例6	トナー粒子6	6.3	0.982	2.8	46	6.0
実施例7	トナー粒子7	4.9	0.990	1.1	50	5.8
実施例8	トナー粒子8	2.2	0.980	0.9	45	6.2
実施例9	トナー粒子9	9.5	0.982	1.2	55	5.7
実施例10	トナー粒子10	5.2	0.982	0.9	58	6.3
実施例11	トナー粒子11	4.7	0.981	1.2	56	6.3
実施例12	トナー粒子12	5.8	0.981	0.7	60	6.3
比較例1	トナー粒子13	12.1	0.965	0.8	39	5.7
比較例2	トナー粒子14	0.8	0.964	1.3	64	6.5
比較例3	トナー粒子15	11.5	0.962	1.7	33	5.8
比較例4	トナー粒子16	1.0	0.962	2.3	62	5.9
比較例5	トナー粒子17	12.6	0.958	1.1	57	5.7
比較例6	トナー粒子18	0.2	0.938	0.8	54	6.5

【0133】

< 評価 >

以下に本発明のトナーに関する評価項目を示す。

【0134】

< 耐熱性 >

トナー粒子 5 g を容積 100 ml のポリカップに量り採り、これを内部温度 50 の恒温槽に入れて 5 日間放置する。その後、ポリカップを取り出して、中のトナーの状態変化を目視にて評価する。判定基準は以下の通りである。

A：変化なし。

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる。

C：凝集体がやや多いが、衝撃を与えるとほぐれる。

D：凝集体が多く、容易にはほぐれない。

E：ほとんどほぐれない。

#### 【0135】

<低温定着性>

10

複写機 IR3570（キヤノン社製）を用い、常温常湿度環境下（22 / 58 %）において、紙上のトナー載り量を  $0.45 \text{ mg/cm}^2$  になるよう現像コントラストを調整し、先端余白 5 mm、幅 100 mm、長さ 280 mm のべたの未定着画像を作成した。紙としては、厚紙 A4 用紙（「ブローパーボンド紙」： $105 \text{ g/m}^2$ 、フォックスリバー社製）を用いた。

#### 【0136】

フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とからなる定着装置を使用している市販の LBP プリンター（Laser Jet 4300、HP 社製）の定着器を外部へ取り出し、プリンター外でも動作し、定着フィルム温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを  $280 \text{ mm/sec}$  となるように改造した外部定着器を用いた。常温常湿度環境下（22 / 58 %）に於いて 80 から 200 の範囲で順に 10 ずつ上げ定着試験を行った。

20

#### 【0137】

得られた定着画像の画像領域に、柔和な薄紙（例えば、商品名「ダスパー」、小津産業社製）の上から 4.9 KPa の荷重をかけつつ 5 往復摺擦し、摺擦前と摺擦後の画像濃度をそれぞれ測定して、下記式により画像濃度の低下率  $D(\%)$  を算出した。この  $D(\%)$  が 10 % 未満のときの温度を定着開始温度とし、低温定着性の基準とした。

#### 【0138】

尚、画像濃度は X-Rite カラー反射濃度計（Color reflection densitometer X-Rite 404A）で測定した。

30

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

この定着開始温度を以下のような評価基準で評価した。

A：定着開始温度が 120 以下

B：120 < 定着開始温度 140

C：140 < 定着開始温度 160

D：160 < 定着開始温度

なお、本発明においては B ランクまでを良好な低温定着性と判断した。

#### 【0139】

<耐久性>

40

市販のカラーレーザープリンター（LBP-5900SE、キヤノン製）を使用し、シアンカートリッジのトナーを取り出して、これに作製したトナーを 150 g 充填した。

#### 【0140】

該カートリッジをプリンターのシアンステーションに装着し、常温常湿下（22、58 % RH）、受像紙（キヤノン製オフィスプランナー  $64 \text{ g/m}^2$ ）を用いた。印字率 2 % チャート 5000 枚連続して画出しし、得られた画質について、下記の評価基準に従って評価した。

A：画像不良が発生せず、画質が特に優れている。

B：画像不良が発生せず、画質が優れている。

C：画像不良が発生せず、画質が良好である。

50



D：画像不良が発生しないが、画質がCよりも劣る。

E：画像不良が発生、或いは画質がDよりも劣る。

【0141】

また、5000枚の画出しの後にトナー担持体を取り外し、エアーガンでトナーを吹き飛ばした後に表面の汚染状態を顕微鏡により観察し、以下の基準で判定を行なった。

A：特に汚染は見られない。

B：付着物は非常に少ない。

C：若干の付着物が見られる。

D：多数の付着物が見られる。

E：トナーの融着が見られる。

10

【0142】

<トナーの帯電性評価>

以下に本発明におけるトナーの帯電性の評価方法について説明する。トナーの帯電性として、出力される画像の白地部におけるカブリ量と、環境放置下における帯電安定性の2項にて評価を行った。

【0143】

カブリ量は、本来印字しない白部（未露光部）においてトナーが現像されてしまい地汚れのように紙上に現れる画像不良で、トナーの帯電不良に起因し生じる。

【0144】

（紙上白地部のカブリ評価）

20

まず、キャリア粒子と本発明のトナーとを蓋付きのプラスチックボトルに入れ、振盪器（YS-LD、（株）ヤヨイ製）で、1秒間に4往復のスピードで1分間振とうし、トナーとキャリアからなる二成分現像剤を作製した。該二成分現像剤を高温高湿下（30 / 80%）で7日間放置した後、常温常湿下（23 / 50%）でさらに3日間放置し初期混合による摩擦帯電をリセットした。

【0145】

該二成分現像剤を現像機ユニットに仕込み、カラー複写機CLC5500改造機（キヤノン製）にて予備回転なしに画像面積比率25%のA4画像出力を50枚行い、50枚目の出力画像の白地部のカブリ評価を行った。

【0146】

30

カブリ量は以下の手順にて測定した。まず、測定器DENSITOMETER TC-6DS（東京電色製）を用いてA4画像（画像面積比率25%）におけるベタ白部の光学反射率を測定した。さらに同様の手段で未使用紙の反射率を測定した。ベタ白部の反射率から未使用紙の反射率を差し引いた量を求め、かぶり量とした。この際、紙上を10点以上測定しその平均値を求めた。

A：1%未満（摩擦帯電性が特に優れている。）

B：1%以上2%未満（摩擦帯電性が優れている。）

C：2%以上3%未満（摩擦帯電性が良好である。）

D：3%以上4%未満（摩擦帯電性がやや劣る。）

E：4%以上（摩擦帯電性が劣る。）

40

【0147】

（トナーの帯電性の環境安定性評価）

二成分現像剤を常温低湿環境（23 / 5%）の環境下で1昼夜放置し、その後50ccのポリ容器に入れ、1分間かけて200回振とうさせる。次いで前述に記載の手段で摩擦帯電量を測定し、得られた帯電量を帯電量L（mC / kg）とした。

【0148】

さらに、該二成分現像剤を高温高湿環境（30 / 80%）の環境下で1昼夜放置し、その後50ccのポリ容器に入れ、1分間かけて200回振とうさせ、同様の方法で測定した帯電量を帯電量H（mC / kg）とした。

【0149】

50

得られた帯電量 L と帯電量 H から

$$\text{帯電保持率 (\%)} = 100 \times \text{帯電量 H (mC / kg)} / \text{帯電量 L (mC / kg)}$$

として高温環境下における帯電保持率 (%) を計算し、以下の基準で帯電性の環境安定性評価を行なった。

- A : 帯電保持率 (%) が 70 % 以上。  
 B : 帯電保持率 (%) が 60 % 以上 70 % 未満。  
 C : 帯電保持率 (%) が 50 % 以上 60 % 未満。  
 D : 帯電保持率 (%) が 40 % 以上 50 % 未満。  
 E : 帯電保持率 (%) が 40 % 未満。

【 0 1 5 0 】

< 現像スジ評価 >

現像スジは 15 , 000 枚印字後に得られたハーフトーン画像 ( トナー載り量 0 . 30 mg / cm<sup>2</sup> ) から、下記基準に従い評価した。

- A : 現像ローラー上にも、ハーフトーン部の画像上にも現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。  
 B : 現像ローラーの両端に周方向の細いスジが 1 乃至 5 本あるものの、ハーフトーン部の画像上に現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。  
 C : 現像ローラーの両端に周方向の細いスジが数本あり、ハーフトーン部の画像上にも細かい現像スジが数本見られる。  
 D : 現像ローラー中央部においてもスジが確認され、ハーフトーン画像上でもスジとして確認され問題となるレベル。  
 E : 現像ローラー上とハーフトーン部の画像上に多数本の現像スジが見られ、画像処理でも消せない。

【 0 1 5 1 】

上記に示す性能評価として、耐熱保存性、低温定着性、耐久性、帯電性、現像スジの各項目について実施例 1 乃至 12 および比較例 1 乃至 6 で得られた各トナーの評価をおこなった。結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 2 】

【 表 3 】

	耐熱保存性	低温定着性	耐久性		帯電性		現像スジ
			画質	部材汚染	カブリ	環境安定性	
実施例1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	B	A	B	B	A	B	B
実施例3	A	C	B	B	B	A	B
実施例4	C	A	B	C	B	B	A
実施例5	C	A	B	C	B	B	B
実施例6	C	B	A	B	C	B	B
実施例7	C	A	B	B	C	B	A
実施例8	C	C	A	B	C	C	C
実施例9	C	A	C	C	C	C	B
実施例10	B	C	B	B	C	C	B
実施例11	A	B	C	C	C	C	C
実施例12	C	C	A	B	C	C	B
比較例1	B	E	B	B	D	E	D
比較例2	E	A	D	E	E	D	D
比較例3	B	D	B	C	E	E	E
比較例4	E	A	E	E	E	E	E
比較例5	D	C	D	E	D	D	D
比較例6	D	E	E	E	E	D	E

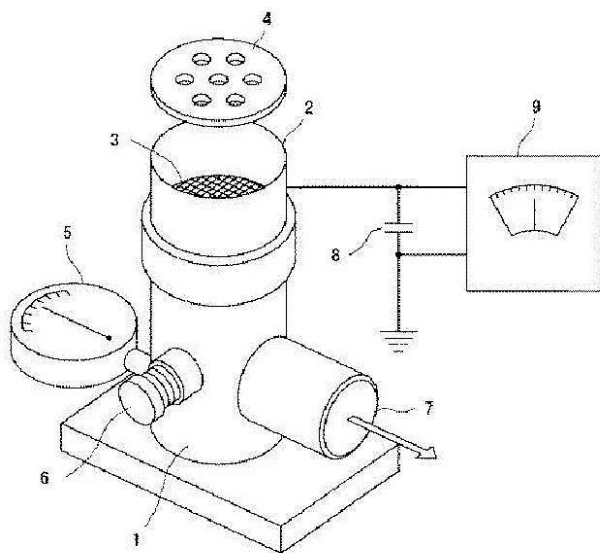
【 符号の説明 】

【 0 1 5 3 】

- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 スクリーン

- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 綾木 保和

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 AA11 AB06 CA14 DA06 EA03 EA05 EA10