

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5430168号  
(P5430168)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月13日 (2013. 12. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 1 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2009-27469 (P2009-27469)  
 (22) 出願日 平成21年2月9日 (2009. 2. 9)  
 (65) 公開番号 特開2010-181802 (P2010-181802A)  
 (43) 公開日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)  
 審査請求日 平成24年2月8日 (2012. 2. 8)

(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 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 嶋野 努  
 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 谷 篤  
 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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤および離型剤を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子を被覆する被覆層とを有するトナー粒子を含有するトナーであって、

該被覆層が、該芯粒子を形成した後に、該芯粒子表面に樹脂微粒子を固着させて形成したものであり、

該芯粒子のガラス転移温度  $T_g 1$  ( ) と該樹脂微粒子のガラス転移温度  $T_g 2$  ( ) との差 ( $T_g 2 - T_g 1$ ) ( ) が 5 乃至 40 であり、

該樹脂微粒子が少なくともカルボキシル基およびスルホン酸基を含有する樹脂で構成されるものであり、該樹脂微粒子の該カルボキシル基に由来する酸価が 3.0 乃至 20.0  $\text{mg KOH/g}$  であり、該樹脂微粒子の該スルホン酸基に由来する酸価が 2.0 乃至 15.0  $\text{mg KOH/g}$  であり、該樹脂微粒子の該カルボキシル基に由来する酸価および該スルホン酸基に由来する酸価の合計が 8.0 乃至 30.0  $\text{mg KOH/g}$  であり、

該被覆層中に、該トナー粒子に対して 0.005 乃至 0.050 質量%の硫黄元素が含有されている

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記芯粒子のガラス転移温度  $T_g 1$  ( ) が 20 乃至 60 である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記被覆層の被覆量が、前記芯粒子 100 質量部に対して 1.0 乃至 10.0 質量部である請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記芯粒子が、重合性単量体、前記着色剤および前記離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散させ、該重合性単量体を重合して得られたものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記芯粒子が、前記結着樹脂を溶解することのできる溶剤に、少なくとも前記結着樹脂、前記着色剤および前記離型剤を溶解あるいは分散させた結着樹脂溶解液を、分散安定剤を分散させた水系媒体中に懸濁させ、該溶剤を除去する工程を経て製造されたものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

10

【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、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潜像を現像してトナー画像を形成するために用いるトナー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。すなわち、より低い温度で定着させることのできるトナーの実現が望まれている。

20

【0003】

トナーの低温定着性を改善するための一般的な方法としては、トナーを構成する結着樹脂のガラス転移温度を低くする方法が知られている。しかし、単にガラス転移温度を低くしただけではトナーの耐熱保存性が低下し、高温環境下での使用では、互いに接触するトナー間で凝集が生じて塊状となるブロッキング現象を起こしやすくなるという問題を生じる。

30

【0004】

こうした問題点を解決するため、ガラス転移温度の低い樹脂を含む芯粒子と、該芯粒子の表面を被覆するように形成したガラス転移温度の高い樹脂を含む外殻から構成される、カプセル構造を有するトナーが考案されている。

【0005】

特に、芯粒子を形成した後に樹脂微粒子を固着させて被覆層を形成させる方法は、低温定着性を損なうことなく、耐熱保存性を向上させる方法として効果的である。

【0006】

例えば、懸濁重合で得られた芯粒子に対し、乳化重合またはソープフリー乳化重合で得られた樹脂微粒子の水分散液を加えることによって該芯粒子の表面の 95% 以上を該樹脂微粒子で被覆させたトナーが提案されている（特許文献 1 参照）。

40

【0007】

また、芯粒子の表面に該芯粒子と逆の帯電性を有する中間層を形成させ、該中間層の表面に乳化重合によって得られた中間層と逆の帯電性を有する樹脂微粒子を固着させることで被覆層を形成させたトナーが提案されている（特許文献 2 参照）。

【0008】

また、親水性の官能基を多量に含有するポリエステル樹脂を乳化凝集させて得られた芯粒子の表面に、芯粒子よりも官能基の濃度が低い樹脂微粒子を凝集させることで被覆層を形成させたトナーが提案されている。（特許文献 3 参照）。

【0009】

50

また、カルボキシル基とスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂微粒子を乳化凝集させることで、界面活性剤の使用量を抑えつつ製造安定性を維持させたトナーが提案されている（特許文献4参照）。

【0010】

上記した特許文献1に開示されたトナーでは、樹脂微粒子を水分散状態にするために界面活性剤を用いたり、界面活性剤を用いないとしても樹脂に多量の官能基を含有させたりする必要があった。そのため、トナー表面の親水性は高くなってしまい、結果として水分の影響によって高湿環境下において帯電量の低下が生じやすいという問題があった。さらに、界面活性剤や多量の官能基の影響で、樹脂微粒子の芯粒子に対する固着強度が充分なものではなく、優れた耐熱保存性を達成することはできなかった。

10

【0011】

また、上記した特許文献2に開示されたトナーは、被覆層に用いる樹脂微粒子を乳化重合で製造している。そのため、製造過程で使用した界面活性剤の影響により、トナーの帯電性が低下するという問題点があった。また、中間層の影響により優れた帯電性が得られないだけでなく、低温定着性を阻害してしまう恐れがあり、結果として優れた帯電性と低温定着性の両立を達成することはできなかった。

【0012】

また、上記した特許文献3に開示されたトナーは、被覆層に用いる樹脂微粒子の官能基の濃度を下げることでトナー表面の親水性を下げている。しかし、官能基の濃度を下げた影響によりトナーの帯電性が低下してしまうという問題があった。さらに、芯粒子の官能基の濃度を高くしたことでトナー全体としての吸水性が高くなってしまい、結果として高湿環境下における帯電の安定性が低下する恐れがあった。

20

【0013】

また、上記した特許文献4に開示されたトナーでは、カルボキシル基とスルホン酸基を含有する樹脂微粒子を用いることで、界面活性剤を用いることなく安定して乳化凝集によるトナーを製造可能である。スルホン酸基の含有量が少ないためトナー表面の親水性を抑えることができるが、カプセル構造を有しておらず、結果として低温定着性と耐熱保存性を両立できないばかりか、高湿環境下における吸水量が多くなってしまい、恐れがあった。

【0014】

このように、カプセル構造を有するトナー粒子を有するトナーにおいて、低温定着性と耐熱保存性を両立し、かつ十分な帯電量を持ち、高湿環境下における帯電量の低下が少ないトナーが待望されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2000-112174号

【特許文献2】特開2003-91093号

【特許文献3】特開平10-73955号

【特許文献4】特開2006-267298号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

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。

【0017】

すなわち、低温定着性と耐熱保存性に優れ、かつ十分な帯電量を保持でき、高湿環境下における帯電量の低下が少ない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】

【0018】

本発明は、結着樹脂、着色剤および離型剤を少なくとも含有する芯粒子と、該芯粒子を被覆する被覆層とを有するトナー粒子を含有するトナーであって、

50

該被覆層が、該芯粒子を形成した後に、該芯粒子表面に樹脂微粒子を固着させて形成したものであり、

該芯粒子のガラス転移温度  $T_g 1$  ( ) と該樹脂微粒子のガラス転移温度  $T_g 2$  ( ) との差  $(T_g 2 - T_g 1)$  ( ) が 5 乃至 40 であり、

該樹脂微粒子が少なくともカルボキシル基およびスルホン酸基を含有する樹脂で構成されるものであり、該樹脂微粒子の該カルボキシル基に由来する酸価が 3.0 乃至 20.0 mg KOH / g であり、該樹脂微粒子の該スルホン酸基に由来する酸価が 2.0 乃至 15.0 mg KOH / g であり、該樹脂微粒子の該カルボキシル基に由来する酸価および該スルホン酸基に由来する酸価の合計が 8.0 乃至 30.0 mg KOH / g であり、

該被覆層中に、該トナー粒子に対して 0.005 乃至 0.050 質量%の硫黄元素が含まれている

ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、カプセル構造を有するトナー粒子を有するトナーにおいて、低温定着性と耐熱保存性を両立し、かつ十分な帯電量を持ち、高湿環境下における帯電量の低下が少ないトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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】

【0021】

芯粒子と、該芯粒子を被覆する被覆層を含むコアシェル構造を有するトナー粒子の形成方法としては、種々の方法が検討されている。

例えば、芯粒子の原料となるモノマーや、芯粒子を構成する樹脂の溶解液に、被覆層構成材料である樹脂を溶解させた溶解液を分散媒中に分散させ、芯粒子形成の進行とともに被覆層構成材料を液滴の表面に偏在させて被覆層を形成する方法が挙げられる。

【0022】

また、芯粒子と被覆層の構成材料である樹脂微粒子を混合してシェアを加える方法や、芯粒子の水分散液に樹脂微粒子の水分散液を添加し、必要に応じて温度、pH、時間の制御や、電解質の凝集剤添加の条件を変化させることにより、芯粒子の表面に樹脂微粒子を付着させて被覆層を形成する方法が挙げられる。

【0023】

この中でも、芯粒子の水分散液に樹脂微粒子の水分散液を加え、芯粒子の表面に樹脂微粒子を付着させて被覆層を形成させる方法は、均一性が高くかつ緻密な被覆層を形成できる方法である。

【0024】

しかし、樹脂微粒子が良好に分散された水分散液を得るためには、その製造過程で界面活性剤を用いたり、樹脂微粒子を構成する樹脂に親水性官能基を多量に含有させたりする必要があった。

【0025】

このような樹脂微粒子を用いて被覆層を形成した場合には、残存する界面活性剤や多量の親水性官能基の影響により、得られるトナーの帯電量が著しく低下してしまったり、高湿環境下において帯電性が低下してしまったりすることがあった。

【0026】

そこで本発明者らは、樹脂微粒子を構成する樹脂に親水性を付与する官能基に着目することで、上記問題点を解決しようと試みた。樹脂微粒子に含有されるスルホン酸基は、トナーへの帯電付与能力が高いという性質を有する一方で、親水性が高いため高湿環境下において水分の影響を受けやすく、帯電性の低下が大きい。一方、樹脂微粒子に含有される

10

20

30

40

50

カルボキシル基は、トナーへの帯電付与能力は低い、スルホン酸基に比べて親水性が低いため、水分による影響が少なく高湿環境下における帯電性の低下が少ない。

【0027】

該樹脂微粒子に、上記したスルホン酸基とカルボキシル基が、各々の優れた効果が得られるように含有されていれば、該樹脂微粒子は十分な帯電量と高湿環境下における帯電安定性を有し、該樹脂微粒子により構成された被覆層を有するトナーも優れた帯電特性を示す。本発明者らは、上記のようなトナーは優れた被覆層により、低温定着性と耐熱保存性を高次元で両立可能であり、かつ優れた帯電特性を有するための耐久性や環境安定性に優れたものであると考え、本発明を完成するに至った。

【0028】

本発明において、スルホン酸基とカルボキシル基が、優れた効果を発現し、かつ樹脂微粒子に十分な水分散性を付与できる条件は、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、完成させたものであり、単純な組み合わせやバランス調整では到底達成できるものではない。

【0029】

本発明は、結着樹脂と着色剤と離型剤を少なくとも含有する芯粒子と、芯粒子を被覆する被覆層を含むコアシェル構造を有するトナー粒子を有するトナーに関するものである。そして、該樹脂微粒子を構成する樹脂が少なくともカルボキシル基およびスルホン酸基を含有するものである。

【0030】

本発明においては、樹脂微粒子を構成する樹脂がカルボキシル基とスルホン酸基を含有することで、界面活性剤を用いずに樹脂微粒子を水分散状態で得ることが可能である。これにより、水系媒体中にて芯粒子表面に樹脂微粒子を付着させることが可能になり、均一かつ緻密な被覆層を形成することができる。

【0031】

また、スルホン酸基を含有した樹脂微粒子を用いることでトナーの帯電性は向上し、所望の帯電量を得ることができる。さらに、カルボキシル基を含有させることで、樹脂微粒子の水分散状態を良好に保ちながらスルホン酸基の量を抑えることができるため、樹脂微粒子の親水性を下げることも可能である。その結果、得られるトナーの高湿環境下における帯電安定性を著しく向上させることが可能である。

【0032】

本発明においてトナー粒子の被覆層に含有される硫黄元素は、主に被覆層の構成材料である樹脂微粒子に含有されているスルホン酸基に由来するものである。含有される硫黄元素量が多いということは、トナー粒子表面のスルホン酸基量が多いことを意味する。本発明におけるトナー粒子の被覆層に含有される硫黄元素量は0.005乃至0.050質量%である。これにより、所望の帯電量を得ることができ、かつ高湿環境下における帯電量の低下を抑えることが可能である。硫黄元素量が0.005質量%より少ない場合には、十分な帯電量を得られない場合がある。また、硫黄元素量が0.050質量%よりも多い場合には高い帯電量が得られるものの、高湿環境下において水分の影響による帯電量の低下が生じてしまう場合がある。尚、硫黄元素量の測定方法は後述する。

【0033】

本発明においてはトナー粒子における該芯粒子のガラス転移温度 $T_g1$ ( )と該被覆層のガラス転移温度 $T_g2$ ( )の差( $T_g2 - T_g1$ )( )は、5乃至40の範囲である。 $T_g2 - T_g1$ が上記の範囲にあることで、芯粒子と樹脂微粒子が明確に層分離を保ちつつ十分に密着するため、樹脂微粒子と芯粒子の相溶、樹脂微粒子の埋没、樹脂微粒子の剥離の如き現象が起こりにくく、優れた被覆層を形成する事ができる。その結果、低温定着性を損なうことなく耐熱保存性の向上したトナーを得ることが可能となる。(  $T_g2 - T_g1$  )( )が5未満であると、被覆層の形成時に芯粒子と樹脂微粒子の相溶が進行したり、樹脂微粒子が埋没したりする。そのため、トナー粒子表面に実質的に存在する樹脂微粒子が減り、本発明における優れた帯電性能が得られなくなる。また、(  $T_g2 - T_g1$  )( )が40を超えると、芯粒子と樹脂微粒子が十分に密着せず、樹脂微

10

20

30

40

50

粒子の剥離によりトナー粒子表面に芯粒子成分が露出してしまふ。芯粒子と樹脂微粒子を十分に密着させるために、芯粒子のガラス転移温度よりも大幅に高い温度で加熱すると、芯粒子の熔融粘度が下がり、芯粒子と樹脂微粒子の相溶が進行する。結果としてトナー粒子表面に存在する樹脂微粒子が減ってしまったり、不均一になってしまったりすることで、優れた帯電性能が得られなくなる。

【0034】

また、前記芯粒子のガラス転移温度  $T_g 1$  ( ) は 20 乃至 60 であることが好ましい。芯粒子のガラス転移温度  $T_g 1$  ( ) が上記の範囲にあることで、耐熱保存性と低温定着性の効果をより高めることができる。

【0035】

本発明における前記樹脂微粒子のガラス転移温度  $T_g 2$  ( ) は、50 ~ 120 であることが好ましい。 $T_g 2$  が前記の範囲内であることによって、十分な耐熱保存性と低温定着性を達成することができる。

【0036】

尚、ガラス転移温度の測定方法は後述する。

【0037】

本発明において、前記樹脂微粒子の酸価の合計が 8.0 乃至 30.0 mg KOH / g であることが好ましい。酸価が 8.0 mg KOH / g よりも高いことで、樹脂微粒子を水分散状態に保つことができたり、得られたトナーの帯電性の低下を防止することができる。酸価が 30.0 mg KOH / g よりも低いことで、得られたトナーの高湿環境下における帯電安定性を低下を防止することができる。

【0038】

尚、酸価の測定方法については後述する。

【0039】

前記樹脂微粒子に含有される酸価のうち、スルホン酸基に由来する酸価が 2.0 乃至 15.0 mg KOH / g であることが好ましい。スルホン酸基に由来する酸価が前記の範囲内であれば、適度な帯電量が得られ、高湿環境下における水分の影響による帯電量の低下が生じにくい。

【0040】

また、前記樹脂微粒子に含有される酸価のうち、カルボキシル基に由来する酸価が 3.0 乃至 20.0 mg KOH / g であれば、スルホン酸基の帯電性を妨げることなく、高湿環境下における水分の影響による帯電量の低下を防ぐことができる。

【0041】

尚、前記樹脂微粒子に含有される酸価のうち、スルホン酸基に由来する酸価は後述する蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いて、樹脂中に含まれる硫黄元素の定量分析を行い、計算によって求める。また、カルボキシル基に由来する酸価は、樹脂微粒子に含有される酸価から、樹脂微粒子に含有されるスルホン酸由来する酸価の差を計算することで求めることができる。

【0042】

以上説明したように、本発明のトナーは、被覆層を形成するための樹脂微粒子の有するカルボキシル基量及びスルホン酸基量を制御したものであり、優れた帯電性を得ることが出来る。また、本発明のトナーは、水系媒体中で緻密な被覆層を形成したものであり、耐熱保存性と低温定着性とを両立させたものである。

【0043】

該樹脂微粒子は、乳化重合法やソープフリー乳化重合法、転相乳化法の如き公知の方法によって製造されたものを用いることができる。これらの製法の中でも、転相乳化法は、乳化剤や分散安定剤を必要とせず、より小粒径の樹脂微粒子が容易に得られるため、特に好適である。

【0044】

転相乳化法では、自己分散性を有する樹脂、あるいは中和によって自己分散性を発現し

10

20

30

40

50

得る樹脂を使用する。ここで、自己水分散性を有する樹脂とは、水系媒体中で自己分散が可能な官能基を分子内に含有する樹脂であって、具体的にはカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、もしくはこれらの塩を含有する樹脂である。また、中和によって自己分散性が発現し得る樹脂とは、中和によって親水性が増大し、水系媒体中での自己分散が可能となり得る官能基を、分子内に含有する樹脂である。

【0045】

これらの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ことにより、前記樹脂の溶解液が転相乳化を起こして微小な粒子が得られる。該有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧の如き方法を用いて除去する。

【0046】

このように、転相乳化法によれば、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出来る。

【0047】

該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、ウレタン樹脂等を用いることができる。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。

【0048】

次いで、該樹脂微粒子を前記芯粒子の表面に付着させて被覆層を形成することのできる方法を具体的に説明する。まず、芯粒子の水系分散液に、樹脂微粒子の水分散液を添加し、芯粒子表面に樹脂微粒子を付着させる。芯粒子と樹脂微粒子の極性が大きく異なる場合は、電氣的な吸引力によって付着させることができるが、そうでない場合には、外的な手段を用いて樹脂微粒子の分散状態を制御する必要がある。具体的な方法としては、水系媒体のpHを調整する方法や、水系媒体中に無機塩を添加する方法が挙げられる。いずれの場合も、樹脂微粒子の分散状態を急激に変化させると、樹脂微粒子同士が単独凝集を起こしてしまい、芯粒子に均一に付着させることができなくなるため、これらの操作は徐々に行うことが好ましい。

【0049】

また、樹脂微粒子を付着させた後は、容易に剥離・脱落を起こさないよう、固着または融着を行う。具体的な方法としては、水系媒体中に分散させた状態のままに加熱処理する方法や、樹脂微粒子を溶解あるいは膨潤する溶剤を加えて吸収させ、皮膜化した後に溶剤を除去する方法がある。また、ろ過および乾燥を行って取り出した粉体を、加熱下で攪拌混合処理する方法が挙げられる。これらの方法の中でも、水系媒体中で加熱処理する方法が、より均一で且つ強固に固着できる点、および操作が簡便である点で好ましい。

【0050】

このとき、前記被覆層は、被覆量が前記芯粒子100質量部に対して1.0乃至10.0質量部であることが好ましい。被覆量が前記の範囲内であれば、トナー表面に芯粒子が露出することなく、芯粒子を均一に覆うことができるため充分な帯電性能が得ることができる。また、高湿環境下における水分の影響による帯電量の低下を防ぐことができる。

【0051】

尚、被覆量は、該被覆層に固有の元素（例えば、スルホン酸基に由来するS元素）を含有する場合には、例えば後述する蛍光X線分析装置（XRF）を用いてトナー中に含まれる該元素の定量分析を行い、計算によって求めることができる。

【0052】

また、前記樹脂微粒子の粒径は組成によって好ましい範囲が異なるが、体積基準のメジアン径（D50）で20乃至1000nmであることが好ましい。20nm未満であると樹脂微粒子の組成によっては芯粒子に埋没・相溶してしまい、本発明における十分な被覆層としての機能が得られない場合がある。1000nmを超えると、トナー間の被覆状態に偏りが生じる場合がある。

【0053】

本発明において前記芯粒子を製造する方法としては、公知の方法が利用可能である。

【0054】

例えば結着樹脂と着色剤および必要に応じて離型剤分を熔融混練し、微粉碎、必要に応じて分級工程を経て得られる粉碎法や、懸濁重合法・溶解懸濁法・界面重合法・分散重合法・乳化凝集法の如き水系媒体中で製造する方法が挙げられる。

【0055】

上記の製造方法の中でも、均一な被覆層を形成するという観点から、水系媒体中で製造する方法が好ましい。特に、重合性単量体と着色剤と離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散させ、該重合性単量体を重合する懸濁重合法が好ましい。

10

【0056】

具体的には、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離型剤を加え、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て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。

【0057】

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。

20

【0058】

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、重合性単量体や溶媒に溶解した状態で加えることも出来る。

【0059】

重合工程は、造粒後の懸濁液を温度50乃至90 に加熱し、懸濁液中の重合性単量体組成物の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に、攪拌しながら行う。

30

【0060】

上記重合開始剤は、加熱によって容易に分解し、遊離基（ラジカル）を生成する。生成したラジカルは重合性単量体の不飽和結合に付加し、付加体のラジカルを新たに生成する。そして、生成した付加体のラジカルはさらに重合性単量体の不飽和結合に付加する。このような付加反応を連鎖的に繰り返すことによって重合反応が進行し、前記重合性単量体を主構成材料とする芯粒子が形成される。

【0061】

重合反応の後半あるいは重合反応終了後に、減圧や昇温の如き公知の方法を用いて蒸留を行ってもよい。蒸留工程を行うことで、残存する未反応の重合性単量体を除去することが出来る。

40

【0062】

ここで、前記重合性単量体としては、以下のものが使用可能である。

【0063】

スチレン； -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、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；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-

50



エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロルエチル、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；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド。

#### 【 0 0 6 4 】

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、所望する芯粒子のガラス転移温度を考慮して、適宜選択すればよい。

#### 【 0 0 6 5 】

前記重合開始剤としては、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。

#### 【 0 0 6 6 】

過酸化物系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。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 ) ヘキサンの如きパーオキシエステル系重合開始剤；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 - s e c - 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の如きパーオキシジカーボネート系重合開始剤；ジイソブチリルパーオキサイド、ジイソ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シサイドの如きジアシルパーオキシサイド系重合開始剤；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重合開始剤；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重合開始剤；ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキシサイド、t - ブチルクミルパーオキシサイドの如きジアルキルパーオキシサイド系重合開

10

20

30

40

50

始剤。

【0067】

アゾ系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル。

【0068】

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、重合性単量体100質量部に対し0.1乃至20.0質量部である。

10

【0069】

また、上記した懸濁重合法による芯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できる。連鎖移動剤としては以下のものが挙げられる。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。

20

【0070】

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。

【0071】

また、上記した懸濁重合法による芯粒子の製造においては、耐高温オフセット性の改善を目的として、少量の多官能性単量体を併用することができる。尚、高温オフセットとは、定着時において熔融したトナーの一部が上述した熱ローラーや定着フィルムの表面に付着し、これが後続の被定着シートを汚染する現象をいう。多官能性単量体としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、具体的には以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物。

30

【0072】

これらの多官能性単量体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は、重合性単量体100質量部に対して0.01乃至1.00質量部である。

40

【0073】

また、本発明においては、上述した重合性単量体組成物中に極性樹脂を添加して重合を行ってもよい。

【0074】

例えば、極性樹脂としては、ポリエステル樹脂を挙げることができる。このポリエステル樹脂を重合性単量体組成物中に溶解させて重合を行った場合、水系媒体中では樹脂が液滴の表面層に移行する傾向を示し、重合の進行とともに粒子の表面部に偏在しやすくなるため、造粒性が向上し、また、前述した離型剤の内包化が容易となる。

【0075】

前記ポリエステル樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を公知の方

50

法で重縮合させたものを使用することができる。多価アルコール成分と多価カルボン酸成分としては、前述した2価のアルコール、3価以上のアルコール、2価のカルボン酸、3価以上のカルボン酸、1価のカルボン酸成分、1価のアルコール成分を用いることができる。また、上記のアルコール成分は、単独で使用してもよいし、混合状態で使用してもよい。

【0076】

樹脂の添加量としては、重合性単量体100質量部に対して、1乃至20質量部の範囲であることが好ましい。

【0077】

また、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを該結着樹脂を溶解することのできる溶剤中に溶解あるいは分散させた結着樹脂溶解液を、分散安定剤を分散させた水系媒体中に懸濁させ、該溶剤を除去する工程を経て前記芯粒子を製造することも好適である。

10

【0078】

具体的には、まず芯粒子の主構成材料となる結着樹脂を、該結着樹脂が可溶な有機溶媒に溶解させ、少なくとも着色剤を加え、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てこれらを均一に溶解あるいは分散させた混合物を調製する。

【0079】

このとき、前記混合物中には、必要に応じて、離型剤としてのワックスや荷電制御剤、さらに分散剤の如き添加剤を適宜加えることができる。

20

【0080】

結着樹脂等を溶解させる有機溶媒として使用出来る溶剤としては以下のものが挙げられる。酢酸エチル、キシレン、ヘキサンの如き炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンの如きハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルの如きエステル系溶剤、ジエチルエーテルの如きエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサンの如きケトン系溶剤。

【0081】

次いで、上記混合物を、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、溶解樹脂液滴の形成を行う。

30

【0082】

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

【0083】

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

40

【0084】

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することも出来る。混和可能な溶剤としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールの如きアルコール類、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルセルソルの如きセルソル類、アセトン、メチルエチルケトンの如き低級ケトン類が挙げられる。また、本発明に用いる水系媒体中に、前記混合物として用いる有機溶媒を適量混ぜておくことも好ましい製造方法である。これは造粒中の液滴安定性を高めまた水系媒体と前記混合物とをより懸濁しやすくする効果があると考えられる。

50

## 【 0 0 8 5 】

このようにして得られた溶解樹脂液滴から該有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、該溶解樹脂液滴中の有機溶媒を蒸発除去する方法を採用することができる。上記のようにして該溶解樹脂液滴から該有機溶媒を除去し芯粒子の水分散液を形成する。

## 【 0 0 8 6 】

上記した溶解懸濁法による芯粒子の製造においては、結着樹脂として従来電子写真用の結着樹脂として知られる各種の樹脂が用いられる。その中でも ( a ) ポリエステル樹脂、 ( b ) ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、 ( c ) ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、 ( d ) ハイブリッド樹脂とポリ

10

## 【 0 0 8 7 】

ポリエステル樹脂あるいはポリエステルユニットを得る際に用いることのできるアルコール及びカルボン酸としては、具体的には、以下の化合物を用いることができる。

## 【 0 0 8 8 】

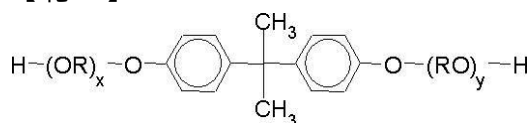
2 価のアルコールとして、以下のものが挙げられる。エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリ

20

一般式 ( I )

## 【 0 0 8 9 】

## 【 化 1 】



30

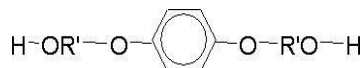
## 【 0 0 9 0 】

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

一般式 ( I I )

## 【 0 0 9 1 】

## 【 化 2 】



40

## 【 0 0 9 2 】

( 式中、R' は - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>) - 、または - CH<sub>2</sub> - C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - である。 )

## 【 0 0 9 3 】

3 価以上のアルコールとして、以下のものが挙げられる。ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントテロール、1, 4 - ソルピタン、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。

50

## 【 0 0 9 4 】

2 価のカルボン酸として、以下のものが挙げられる。ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きジカルボン酸；無水フタル酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸無水物；テレフタル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、アジピン酸ジメチルの如きジカルボン酸の低級アルキルエステル。

## 【 0 0 9 5 】

また、3 価以上のカルボン酸を用いることにより、架橋させてもよい。3 価以上のカルボン酸として、以下のものが挙げられる。トリメリット酸、1, 2, 4 - トリカルボン酸トリ n - エチル、1, 2, 4 - トリカルボン酸トリ n - ブチル、1, 2, 4 - トリカルボン酸トリ n - ヘキシル、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリイソブチル、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリ n - オクチル、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリ 2 - エチルヘキシル、およびトリカルボン酸の低級アルキルエステル。

## 【 0 0 9 6 】

また、ポリエステル樹脂の特性を損なわない程度に、1 価のカルボン酸成分や 1 価のアルコール成分を用いてもよい。1 価のカルボン酸成分として、以下のものが挙げられる。安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸。1 価のアルコール成分として、以下のものが挙げられる。n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、n - ヘキサノール、n - オクタノール、ラウリルアルコール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ドデシルアルコール。

## 【 0 0 9 7 】

上記ポリエステルの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸およびその誘導体からの合成、マイケル付可反応に代表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エステル交換反応が挙げられる。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法の如き製法により高純度化させてもよい。

## 【 0 0 9 8 】

上記芯粒子の製造において、水系媒体中に添加する分散安定剤としては、公知の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は超微粉が生成しにくく、重合温度を変化させても安定性が崩れにくく、洗浄も容易であるため、好適に使用することができる。こうした無機分散剤として、以下のものが挙げられる。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、リン酸亜鉛の如きリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物。

## 【 0 0 9 9 】

これらの無機分散剤を用いる場合、そのまま水系媒体中に添加して用いてもよいが、より細かい粒子を得るため、無機分散剤粒子を生成し得る化合物を用いて水系媒体中で調製して用いることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のリン酸三カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。これらの無機分散剤は、重合終了後に酸あるいはアルカリを加えて溶解することにより、ほぼ完全に除去することができる。

## 【 0 1 0 0 】

また、これらの無機分散剤は、懸濁重合法の場合には重合性単量体 100 質量部に対して 0.2 乃至 20.0 質量部を単独で使用する事が好ましい。また、必要に応じて、重合性単量体 100 質量部に対して 0.001 乃至 0.100 質量部の界面活性剤を併用し

10

20

30

40

50

てもよい。また、溶解懸濁法の場合には、結着樹脂 100 質量部に対して上記の範囲の量を使用することが好ましい。界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、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、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0101】

本発明のトナーにおいて使用される着色剤としては、公知のものが使用できる。

【0102】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性粉体を用いることができ、また、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用いて黒色に調色しても良い。

10

【0103】

イエロー着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

【0104】

マゼンタ着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が好適に用いられる。

20

【0105】

シアン着色剤としては、以下のものが挙げられる。銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が好適に用いられる。

【0106】

これらの着色剤は単独または混合し、更には固溶体の状態で用いることができる。黒色着色剤として磁性粉体を用いる場合、その添加量は結着樹脂 100 質量部に対して 40 乃至 150 質量部であることが好ましい。黒色着色剤としてカーボンブラックを用いる場合、その添加量は結着樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部であることが好ましい。また、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択され、その好ましい添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部である。

30

【0107】

これらの着色剤は、重合阻害性や水相移行性にも注意を払う必要があり、必要に応じて、疎水化処理の如き表面改質を施すことが好ましい。例えば、染料系の着色剤を表面処理する好ましい方法としては、予め染料の存在下に重合性単量体を重合させる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他に、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行ってもよい。

40

【0108】

また、磁性粉体は、四三酸化鉄、 $\alpha$ -酸化鉄等の酸化鉄を主成分とするものであり、一般に親水性を有しているため、水系媒体中にてトナー粒子を製造する場合には、分散媒としての水との相互作用によって磁性粉体が粒子表面に偏在しやすい。そのため、得られるトナー粒子は表面に露出した磁性粉体のために流動性および摩擦帯電の均一性に劣るものとなる。したがって、磁性粉体はカップリング剤によって表面を均一に疎水化処理することが好ましい。使用できるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカッ

50

プリング剤が挙げられ、特にシランカップリング剤が好適に用いられる。

【0109】

本発明に用いられる離型剤に使用可能なものとしては、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およびその誘導体；モンタンワックスおよびその誘導体；フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックスおよびその誘導体。誘導体には、酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。さらに、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、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックスも使用できる。

10

【0110】

また、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；アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；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。

20

【0111】

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、好ましくはトナー粒子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。

30

【0112】

そして、本発明のトナーは、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。

【0113】

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できる。二成分系現像剤として用いる場合、混合するキャリアの平均粒径は、10乃至100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、二成分系現像剤中のトナー濃度は、2乃至15質量%であることが好ましい。

40

【0114】

(トナー粒子の被覆層および樹脂微粒子の硫黄元素量の測定方法)

被覆層の硫黄元素量は、蛍光X線分析装置(XRF)を用いてトナー粒子および樹脂微粒子中に含まれる硫黄元素の定量分析を行うことで求めることができる。測定方法はJIS K 0119-1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。

【0115】

測定装置としては、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」(PANalytical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「SuperQ ver.4.0F」(PANalytical社製)を用いる。尚、X線管球

50

のアノードとしては R h を用い、測定雰囲気は真空、測定径（コリメーターマスク径）は 27 mm、測定時間 10 秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーションナルカウンタ（P C）、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ（S C）で検出する。

#### 【0116】

測定サンプルとしては、トナー粒子或いは樹脂微粒子約 4 g を用いる。測定サンプルを専用のプレス用アルミリングの中に入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」（前川試験機製作所社製）を用いて、20 MPa で、60 秒間加圧し、厚さ約 2 mm、直径約 39 mm に成型したペレットを用いる。

#### 【0117】

上記条件で測定を行い、得られた X 線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりの X 線光子の数である計数率（単位：cps）からその濃度（質量%）を算出する。

#### 【0118】

なお、芯粒子を製造する際に硫黄元素を含有した化合物（例えば、硫黄元素を含有した荷電制御剤）を使用すると、芯粒子にも硫黄元素が含有される可能性がある。この場合は、トナー粒子を測定サンプルとして上記測定方法で求めた硫黄元素量から、芯粒子に存在する硫黄元素量を差し引いたものを、被覆層に含有される硫黄元素量とする。芯粒子の硫黄元素量は、別途公知の方法で測定することができ、また、芯粒子製造時における硫黄元素を含有した材料の使用量から求めても良い。

#### 【0119】

（樹脂微粒子の被覆量の測定）

上記した硫黄元素量の測定方法に従って、樹脂微粒子に含有される硫黄元素量 S1（質量%）、トナー粒子に含有される硫黄元素量 S2（質量%）を算出する。得られた結果を下記式に代入して、被覆量（質量%）を算出する。

被覆量（質量%）=  $100 / ((S1 / S2) - 1)$

#### 【0120】

（酸価の測定）

酸価は、樹脂 1 g に含まれるカルボキシル基およびスルホン酸基を中和するのに必要な水酸化カリウムの量で表され、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。

#### 【0121】

（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 vol%）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。

#### 【0122】

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 vol%）を加えて 1.0 l とする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。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。前記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、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記 0.1 モル/l 塩酸は、JIS K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

#### 【0123】

（2）操作

（A）本試験

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、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

10

20

30

40

50



## (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。

## 【0124】

(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ァクター、S：試料(g)である。

## 【0125】

10

(ガラス転移温度の測定)

ガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。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。

## 【0126】

まず、試料約5mgをアルミパンに精秤し、空のアルミパンをリファレンスパンとして用意し、窒素雰囲気下、測定温度範囲20乃至140で、昇温速度2/分、モジュレーション振幅±0.6、周波数1回/分の条件で測定を行う。

## 【0127】

20

測定によって得られた昇温時のリバーシングヒートフロー曲線から、吸熱を示す曲線と前後のベースラインとの接線を描き、それぞれの接線の交点を結ぶ直線の中点を求めて、これをガラス転移温度とする。

## 【0128】

(芯粒子およびトナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)の測定)

芯粒子およびトナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100μm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・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、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)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

30

## 【0129】

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。

## 【0130】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

## 【0131】

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10.0μm」(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1600μA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。

40

## 【0132】

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2μmから60μmまでに設定する。

## 【0133】

具体的な測定法は以下の通りである。

50

(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/秒にて行う。そして、専用ソフトの「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。

(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 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。

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。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。

20

(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)である。前記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。

#### 【0134】

(樹脂微粒子のメジアン径(D50)の測定)

30

該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した。

#### 【0135】

具体的にはJIS Z8825-1(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、LA-920に付属の専用ソフト「HORIbA LA-920 for Windows(登録商標) WET(LA-920) Ver.2.02」を用いる。また、測定媒体としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水を用いる。

#### 【0136】

40

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、ブランク測定を行う。

50

(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。

10

(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)で超音波処理を行っ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。

20

#### 【実施例】

##### 【0137】

以下、本発明の製造方法について、実施例を用いて具体的に説明する。なお、実施例6、7および10~13は参考例である。

##### 【0138】

<樹脂微粒子分散液の作製例1：樹脂微粒子分散液(a)>

(ポリエステル樹脂の合成)

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。

ビスフェノールA - プロピレンオキサイド2モル付加物	: 49.2質量部	30
エチレングリコール	: 8.9質量部	
テレフタル酸	: 21.7質量部	
イソフタル酸	: 12.4質量部	
5 - ナトリウムスルホイソフタル酸	: 4.8質量部	

次いで、無水トリメリット酸3.0質量部を加え、反応容器内を5乃至20mmHgに減圧しながら、さらに5時間反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

##### 【0139】

(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45.0質量部、テトラヒドロフラン45.0質量部を仕込み、温度80に加熱して溶解した。

40

##### 【0140】

次いで、攪拌下、温度80のイオン交換水300.0質量部を上記反応容器に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。

##### 【0141】

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。得られた分散液(a)について、分散液中に分散される樹脂の酸価、スルホン酸に由来する酸価、カルボキシル基に由来する酸価、ガラス転移温度を前述の方法で測定した。さらに、微粒子のメジアン径(D

50

50)を前述の方法で測定した。

【0142】

<樹脂微粒子分散液の作製例2乃至17>

作製例1において、単量体の仕込み量を表1に示すように変更した以外は、作製例1と同様にして反応を行い、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)乃至(q)とした。得られた樹脂微粒子分散液(b)乃至(q)について、各分散液中に分散される樹脂の酸価、スルホン酸に由来する酸価、カルボキシル基に由来する酸価、ガラス転移温度を前述の方法で測定した。さらに、各分散液の微粒子のメジアン径(D50)を前述の方法で測定した。

結果をまとめて表2に示した。

【0143】

【表1】

		アルコールモノマー			酸モノマー			
		BPA-PO	BPA-EO	エチレングリコール	テレフタル酸	イソフタル酸	無水トリメリット酸	5-ナトリウム スルホイソフタル酸
作製例1	樹脂微粒子(a)	44.2	5.0	8.9	21.5	12.4	3.0	5.0
作製例2	樹脂微粒子(b)	63.5	-	2.4	19.5	6.6	2.0	6.0
作製例3	樹脂微粒子(c)	47.7	-	9.7	20.0	15.6	5.0	2.0
作製例4	樹脂微粒子(d)	49.9	-	9.0	19.5	10.6	5.0	6.0
作製例5	樹脂微粒子(e)	49.2	-	8.9	24.7	13.2	2.0	2.0
作製例6	樹脂微粒子(f)	46.5	-	8.4	18.0	14.1	7.0	6.0
作製例7	樹脂微粒子(g)	46.5	-	8.4	24.0	18.1	1.0	2.0
作製例8	樹脂微粒子(h)	55.4	-	2.4	21.5	12.7	1.0	7.0
作製例9	樹脂微粒子(i)	55.4	-	7.5	17.1	12.0	7.0	1.0
作製例10	樹脂微粒子(j)	50.0	-	9.0	19.0	12.5	0.5	9.0
作製例11	樹脂微粒子(k)	49.2	-	8.9	21.4	12.0	8.0	0.5
作製例12	樹脂微粒子(l)	44.2	5.0	8.9	19.9	12.0	3.0	7.0
作製例13	樹脂微粒子(m)	44.2	5.0	8.4	21.0	17.4	3.0	1.0
作製例14	樹脂微粒子(n)	62.0	-	0.5	18.0	10.0	0.5	9.0
作製例15	樹脂微粒子(o)	43.7	5.0	8.9	19.8	14.1	8.0	0.5
作製例16	樹脂微粒子(p)	49.7	-	8.9	18.5	10.9	12.0	-
作製例17	樹脂微粒子(q)	49.7	-	8.9	16.4	10.0	-	15.0

【0144】

【表2】

		T <sub>g2</sub> (°C)	酸価(mgKOH/g)			体積基準の メジアン径 (nm)
			スルホン酸基	カルボキシル基	合計	
作製例1	樹脂微粒子(a)	64	9.0	8.9	17.9	50
作製例2	樹脂微粒子(b)	64	12.5	5.8	18.3	50
作製例3	樹脂微粒子(c)	64	4.2	14.5	18.7	50
作製例4	樹脂微粒子(d)	64	13.8	14.7	28.5	30
作製例5	樹脂微粒子(e)	64	4.0	6.2	10.2	120
作製例6	樹脂微粒子(f)	64	13.9	19.3	33.2	35
作製例7	樹脂微粒子(g)	64	3.5	3.0	6.5	150
作製例8	樹脂微粒子(h)	64	14.8	3.0	17.8	50
作製例9	樹脂微粒子(i)	64	2.1	19.8	21.9	50
作製例10	樹脂微粒子(j)	63	18.9	1.0	19.9	50
作製例11	樹脂微粒子(k)	64	1.0	21.8	22.8	90
作製例12	樹脂微粒子(l)	56	14.8	9.2	24.0	50
作製例13	樹脂微粒子(m)	67	2.2	9.1	11.3	100
作製例14	樹脂微粒子(n)	90	18.9	1.0	19.9	50
作製例15	樹脂微粒子(o)	47	1.1	22.3	23.4	120
作製例16	樹脂微粒子(p)	63	0.0	34.4	34.4	100
作製例17	樹脂微粒子(q)	64	32.2	0.0	32.2	20

【0145】

<芯粒子分散液の製造例1：芯粒子分散液(A)>

(顔料分散ペーストの作製)

スチレン : 219.5質量部  
Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) : 19.7質量部  
上記材料を容器中で十分プレミクスした後、これを温度20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時間分散混合し、顔料分散ペーストを作製した。

【0146】

(芯粒子分散液の作製)

イオン交換水1152.0質量部に0.1モル/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>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、

温度 60 に加温した。その後、1.0 モル/リットル -  $\text{CaCl}_2$  水溶液 58.0 質量部を添加してさらに攪拌を続け、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

#### 【0147】

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、重合性単量体組成物を調製した。

n - ブチルアクリレート : 108.1 質量部

非晶性ポリエステル : 15.1 質量部

（プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、ガラス転移温度  $T_g = 58$ 、 $M_w = 7800$ 、酸価 =  $13 \text{ mg KOH/g}$ ）

サリチル酸アルミニウム化合物 : 3.1 質量部

（ボントロン E - 88 : オリエント化学社製）

ジビニルベンゼン : 0.049 質量部

上記重合性単量体組成物を 60 に加温し、これにエステルワックス（主成分  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、 $m.p. = 68.6$ ）32.8 質量部を添加して混合溶解した。

#### 【0148】

次いで、重合開始剤として、2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）7.8 質量部をさらに添加して溶解した。

#### 【0149】

これを前記水系媒体中に投入し、クレアミックス（エム・テクニク社製）を用いて、温度 60、窒素雰囲気下にて、10,000 rpm で 10 分間攪拌して造粒を行った。

#### 【0150】

さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度 60 にて 10 時間重合を行った。

#### 【0151】

重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を冷却し、イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が 20% になるように調整した。これを、芯粒子分散液（A）とした。

#### 【0152】

分散液の一部を抜き取り、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解除去した。その後、ろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径（ $D_4$ ）を測定したところ、ガラス転移温度 45、重量平均粒径（ $D_4$ ）6.4  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0153】

< 芯粒子分散液の製造例 2：芯粒子分散液（B）>

芯粒子分散液の製造例 1 において、スチレン 219.5 質量部を、170.4 質量部に、n - ブチルアクリレート 108.1 質量部を、157.2 質量部に変えた以外は芯粒子分散液の製造例 1 と同様にして、芯粒子分散液（B）を作製した。

#### 【0154】

分散液の一部を抜き取り、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解除去した。その後、ろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径（ $D_4$ ）を測定したところ、ガラス転移温度 25、重量平均粒径（ $D_4$ ）6.6  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0155】

< 芯粒子分散液の製造例 3：芯粒子分散液（C）>

芯粒子分散液の製造例 1 において、スチレン 219.5 質量部を、271.9 質量部に、n - ブチルアクリレート 108.1 質量部を、55.7 質量部に変えた以外は芯粒子分散液の製造例 1 と同様にして、芯粒子分散液（C）を作製した。

#### 【0156】

分散液の一部を抜き取り、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解除

10

20

30

40

50

去した。その後、ろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径（D<sub>4</sub>）を測定したところ、ガラス転移温度 58、重量平均粒径（D<sub>4</sub>）6.4 μmであった。

#### 【0157】

< 芯粒子分散液の製造例 4：芯粒子分散液（D）>

芯粒子分散液の製造例 1 において、スチレン 219.5 質量部を、163.8 質量部に、n-ブチルアクリレート 108.1 質量部を、163.8 質量部に変えた以外は芯粒子分散液の製造例 1 と同様にして、芯粒子分散液（D）を作製した。

#### 【0158】

分散液の一部を抜き取り、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解除去した。その後、ろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径（D<sub>4</sub>）を測定したところ、ガラス転移温度 18、重量平均粒径（D<sub>4</sub>）6.5 μmであった。

#### 【0159】

< 芯粒子分散液の製造例 5：芯粒子分散液（E）>

芯粒子分散液の製造例 1 において、スチレン 219.5 質量部を、285.0 質量部に、n-ブチルアクリレート 108.1 質量部を、42.6 質量部に変えた以外は芯粒子分散液の製造例 1 と同様にして、芯粒子分散液（E）を作製した。

#### 【0160】

分散液の一部を抜き取り、pH が 1.5 になるまで希塩酸を加えて分散安定剤を溶解除去した。その後、ろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径（D<sub>4</sub>）を測定したところ、ガラス転移温度 61、重量平均粒径（D<sub>4</sub>）6.5 μmであった。

#### 【0161】

< 芯粒子分散液の製造例 6：芯粒子分散液（F）>

（結着樹脂溶液の作製）

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記材料を投入した。

1, 3 - プロパンジオール	:	847 質量部
テレフタル酸ジメチルエステル	:	861 質量部
1, 6 - ヘキサン二酸	:	212 質量部
テトラブトキシチタネート（縮合触媒）	:	3 質量部

170 で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら 7 時間反応させた。ついで 240 まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら 5 時間反応させ、さらに 20 mmHg の減圧下にて反応させた後、取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、結着樹脂 1 を得た。結着樹脂 1 の T<sub>g</sub> は 46 であった。

次に、攪拌羽根付きの密閉性容器に酢酸エチルを 50 質量部投入し、100 rpm で攪拌しているところに、上記結着樹脂 1 を 50 質量部添加して、室温で 3 日攪拌することで結着樹脂溶液を調製した。

#### 【0162】

（離型剤分散液の作製）

カルナウバワックス（融点 83）	:	18 質量部
酢酸エチル	:	82 質量部

上記材料を攪拌羽根付きの容器内に投入し、系内を 70 に加熱することでカルナウバワックスを酢酸エチルに溶解させた。

#### 【0163】

ついで、系内を 100 rpm で緩やかに攪拌しながら徐々に冷却し、2 時間かけて 30 にまで冷却させ乳白色の液体を得た。

#### 【0164】

この溶液を 1 mm のガラスビーズ 20 質量部とともに耐熱性の容器に投入し、ペイント

10

20

30

40

50

シェーカーにて3時間分散を行い、ナイロンメッシュでガラスビーズを取り除き、離型剤分散液を得た。

#### 【0165】

(着色剤分散液の作製)

結着樹脂1 : 20質量部

Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) : 20質量部

酢酸エチル : 60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20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時間分散混合し、着色剤分散液を得た。

#### 【0166】

(芯粒子分散液の作製)

・油相の調製

ワックス分散液 : 50質量部

(カルナウバWAX固形分: 18%)

着色剤分散液 : 25質量部

(顔料固形分: 20%、樹脂固形分: 20%)

結着樹脂溶液 : 160質量部

(樹脂固形分: 50%)

酢酸エチル : 15質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスペー(特殊機化工業(株)社製)で2000rpmで5分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

・水相の調製

イオン交換水1152.0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58.0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製造し、さらに酢酸エチル100質量部を投入して水系媒体を調製した。

・乳化および脱溶媒

前記油相を前記水相中に投入し、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて、60、窒素雰囲気下にて、10,000rpmで1分間攪拌して造粒を行った。

#### 【0167】

さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で150回転/分の回転速度で攪拌しつつ、60にてかつ500mgHgに減圧した状態で5時間かけて脱溶媒を行い、芯粒子の分散液を得た。

#### 【0168】

得られた芯粒子の分散液を冷却し、上澄み液を除き分散液中の芯粒子濃度が20%になるように調整した。これを、芯粒子分散液(F)とした。

分散液の一部を抜き取り、pHが1.5になるまで希塩酸を加えろ過し、水洗および乾燥して得られた粉体粒子のガラス転移温度と重量平均粒径(D4)を測定したところ、ガラス転移温度45、重量平均粒径(D4)6.3μmであった。

#### 【0169】

<実施例1>

(トナー粒子1の作製)

芯粒子分散液(A)500.0質量部(固形分100.0質量部)に、攪拌下、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。

#### 【0170】

次いで、加熱用オイルバスの温度を上げて55を保持しながら、上記分散液のpHが緩やかに変化するように気をつけながら1モル/l塩酸を滴下し、上記分散液のpHを1.5とした後、2時間攪拌を続けた。その後、攪拌下、1モル/lの水酸化ナトリウム水

溶液を上記分散液のpHが7.2になるまで滴下した。

【0171】

この分散液を樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度である65℃に保持し、さらに1時間攪拌した。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た。更に、イオン交換水で十分に洗浄した後、ろ過し、乾燥および分級してトナー粒子1を得た。

【0172】

(トナー1の作製)

未処理のシリカ微粉体100質量部を、10質量部のヘキサメチルジシラザンで処理し、さらに10質量部のシリコンオイルで処理して、一次粒径12nm、BET比表面積が120m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記トナー粒子100.0質量部に対して、該疎水性シリカ微粉体1.0質量部を加え、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機製)を用いて混合した。こうして、トナー1を作製した。

10

【0173】

<実施例2乃至13、比較例1乃至6>

実施例1において、芯粒子分散液と樹脂微粒子分散液およびpH7.2に調整した後の加熱処理温度を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子1乃至19およびトナー1乃至19を得た。

【0174】

<比較例7>

20

(トナー粒子20の作製)

樹脂微粒子分散液(g)の一部を抜き取り、常温で一昼夜乾燥後、40℃減圧下条件でさらに一昼夜乾燥し、樹脂微粒子分散液(g)を構成する樹脂を得た。

【0175】

芯粒子分散液の製造例1において、スチレン219.5質量部を、235.9質量部に、n-ブチルアクリレート108.1質量部を、91.7質量部に変更した。また、重合性単量体組成物に前記樹脂微粒子(g)を構成する樹脂を28.4質量部溶解した。それ以外は、芯粒子分散液の製造例1と同様にして重合を行い、希塩酸を加える過し、水洗および乾燥してトナー粒子20を作製した。

30

【0176】

(トナー20の作製)

未処理のシリカ微粉体100質量部を、10質量部のヘキサメチルジシラザンで処理し、さらに10質量部のシリコンオイルで処理して、一次粒径12nm、BET比表面積が120m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記トナー粒子100.0質量部に対して、該疎水性シリカ微粉体1.0質量部を加え、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機製)を用いて混合した。こうして、トナー20を作製した。

【0177】



【表 3】

		芯粒子		樹脂微粒子		弱アルカリ性条件に 設定した後の 加熱処理温度
		分散液	固形分量 (質量部)	分散液	固形分量 (質量部)	
実施例1	トナー1	A	100.0	(a)	5.0	65
実施例2	トナー2	A	100.0	(b)	7.0	65
実施例3	トナー3	A	100.0	(c)	3.0	65
実施例4	トナー4	A	100.0	(d)	1.5	65
実施例5	トナー5	A	100.0	(e)	10.0	65
実施例6	トナー6	F	100.0	(f)	0.6	65
実施例7	トナー7	F	100.0	(g)	7.0	65
実施例8	トナー8	F	100.0	(h)	3.0	65
実施例9	トナー9	F	100.0	(i)	7.0	65
実施例10	トナー10	B	100.0	(j)	3.0	65
実施例11	トナー11	C	100.0	(k)	10.0	65
実施例12	トナー12	B	100.0	(j)	0.6	65
実施例13	トナー13	C	100.0	(k)	15.0	65
比較例1	トナー14	D	100.0	(l)	12.0	58
比較例2	トナー15	E	100.0	(m)	0.6	68
比較例3	トナー16	F	100.0	(n)	1.5	90
比較例4	トナー17	F	100.0	(o)	10.0	48
比較例5	トナー18	B	100.0	(p)	5.0	65
比較例6	トナー19	C	100.0	(q)	5.0	65
比較例7	トナー20	—	—	—	—	—

10

## 【0178】

各トナー粒子の被覆層に含有される硫黄量、樹脂微粒子の被覆量、重量平均粒径をそれぞれ前述の方法で測定した。結果をまとめて表4に示した。

## 【0179】

20

【表 4】

		芯粒子		樹脂微粒子						トナー			
		分散液	Tg1 (℃)	分散液	Tg2 (℃)	酸値(mg<CH</g>)			体積基準の メジアン径 (nm)	被覆量 (%)	硫黄量 (質量%)	Tg2-Tg1 (℃)	重量平均 粒径 (μm)
						スルホン酸基	カルボキシル基	合計					
実施例1	トナー1	A	45	(a)	64	9.0	8.9	17.9	50	4.2	0.024	19	6.5
実施例2	トナー2	A	45	(b)	64	12.5	5.8	18.3	50	6.5	0.047	19	6.5
実施例3	トナー3	A	45	(c)	64	4.2	14.5	18.7	50	2.8	0.005	19	7.8
実施例4	トナー4	A	45	(d)	64	13.8	14.7	28.5	30	1.5	0.012	19	6.5
実施例5	トナー5	A	45	(e)	64	4.0	6.2	10.2	120	9.1	0.020	19	6.5
実施例6	トナー6	F	45	(f)	64	13.9	19.3	33.2	35	0.5	0.020	19	6.2
実施例7	トナー7	F	45	(g)	64	3.5	3.0	6.5	150	6.4	0.015	19	7.6
実施例8	トナー8	F	45	(h)	64	14.8	3.0	17.8	50	2.8	0.013	19	6.2
実施例9	トナー9	F	45	(i)	64	2.1	19.8	21.9	50	6.5	0.012	19	6.2
実施例10	トナー10	B	25	(j)	63	18.9	1.0	19.9	50	2.9	0.030	38	7.2
実施例11	トナー11	C	58	(k)	64	1.0	21.8	22.8	90	9.3	0.005	6	7.9
実施例12	トナー12	B	25	(j)	63	18.9	1.0	19.9	50	0.5	0.008	38	7.5
実施例13	トナー13	C	58	(k)	64	1.0	21.8	22.8	90	13.8	0.008	6	7.5
比較例1	トナー14	D	18	(l)	56	14.8	9.2	24.0	50	11.0	0.080	38	6.5
比較例2	トナー15	E	61	(m)	67	2.2	9.1	11.3	100	0.6	0.001	6	8.2
比較例3	トナー16	F	45	(n)	90	18.9	1.0	19.9	50	1.4	0.015	45	6.5
比較例4	トナー17	F	45	(o)	47	1.1	22.3	23.4	120	9.3	0.005	2	8.6
比較例5	トナー18	B	25	(p)	63	0.0	34.4	34.4	100	4.3	0.000	38	8.2
比較例6	トナー19	C	58	(q)	64	32.2	0.0	32.2	20	4.3	0.095	6	7.5
比較例7	トナー20	—	52	(g)	64	3.5	3.0	6.5	150	4.3	0.015	—	8.6

30

## 【0180】

< トナーの摩擦帯電性評価 >

上記した各トナーと、シリコン樹脂で表面被覆した磁性微粒子分散型樹脂キャリアとを、トナー濃度が4.0質量%になるように混合し、二成分現像剤とした。

## 【0181】

それぞれの二成分現像剤50gを量り採り、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。それらの二成分現像剤を用いてカラー複写機CLC5500改造機(キヤノン製)にて画出し評価を行った。各トナーは現像機ユニットに仕込み、予備回転なしに画像面積比率25%のA4画像出力を行う。

40

## 【0182】

(白地部かぶり評価)

次に上記現像機を、予備回転なしにベタ白のA4画像を50枚出力し、下記手順により白地部のかぶり評価を行い、トナー摩擦帯電性の評価とした。

## 【0183】

画像のベタ白部の反射率を測定した。さらに未使用の紙の反射率を測定した。そして、未使用の紙における反射率の値からベタ白部における反射率の値を引いてかぶり濃度とし

50

た。反射率はTC-6DS（東京電色製）で測定した。

- A：10枚以内でかぶり濃度が1.0%未満（摩擦帯電性が特に優れている）
- B：11～15枚以内でかぶり濃度が1.0%未満（摩擦帯電性が優れている）
- C：16～20枚以内でかぶり濃度が1.0%未満（摩擦帯電性が良好である）
- D：21～30枚以内でかぶり濃度が1.0%未満（摩擦帯電性がやや劣る）
- E：31枚においてかぶり濃度が1.0%以上（摩擦帯電性が劣る）

#### 【0184】

<トナーの帯電性の環境安定性評価>

まず、二成分系現像剤50gを量り採り、常温低湿環境（23 / 5%）の環境下で1昼夜放置し、その後それぞれを50ccのポリ容器に入れ、1分間かけて200回振とうさせる。

10

#### 【0185】

次いで、上記した方法を用いて帯電量を測定し、得られた帯電量を帯電量L（mC / kg）とした。

#### 【0186】

また、現像剤50gを量り採り、高温高湿環境（30 / 80%）の環境下で1昼夜放置し、その後それぞれを50ccのポリ容器に入れ、1分間かけて200回振とうさせ、前述の方法で測定した帯電量を帯電量H（μC / g）とした。

#### 【0187】

得られた帯電量L（mC / kg）と帯電量H（mC / kg）から  
帯電保持率（%）= 100 × 帯電量H（mC / kg） / 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った。

20

- 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

#### 【0188】

<耐熱保存性>

30

トナー粒子5gを容積100ml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7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、衝撃を与えたとほぐれる
- 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

作製した各二成分現像剤を用いて、耐久性評価、低温定着性評価、帯電量及び帯電安定性評価をそれぞれ以下の方法に従って行った。

40

#### 【0189】

<低温定着性>

まず、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 / 60%）でさらに3日間放置し、初期混合による帯電をリセットする。

#### 【0190】

試験機には、市販のフルカラー複写機（CLC-700，キヤノン製）の改造機を使用し、受像紙（80g / m<sup>2</sup>）上に未定着のトナー画像（単位面積当たりのトナー載り量0.6mg / cm<sup>2</sup>）を形成する。

#### 【0191】

定着試験は、上記複写機から取り外し、定着温度が調節できるように改造した、定着ユ

50

ニットを用いて行う。具体的な評価方法は、以下の通りである。

【0192】

常温常湿環境下（23℃，60％RH）にて、プロセススピードを180mm/sに設定し、初期温度を120℃として設定温度を5℃ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行う。

【0193】

本発明において、低温定着性は、低温オフセットが観察されず、且つ、得られた定着画像を4.9kPa（50g/cm<sup>2</sup>）の荷重をかけたシルボン紙で摺擦したときに、摺擦前後の濃度低下率が10％以下となる温度を低温側定着開始点とした。低温定着性能の評価基準は以下の通りである。

- A：低温側定着開始点が120℃（低温定着性能が特に優れている）  
 B：低温側定着開始点が125℃（低温定着性能が良好である）  
 C：低温側定着開始点が130℃（低温定着性能が問題ないレベルである）  
 D：低温側定着開始点が135℃（低温定着性能がやや劣る）  
 E：低温側定着開始点が140℃（低温定着性能が劣る）

結果を表5に示した。

【0194】

【表5】

		帯電性		耐熱保存性	低温定着性
		摩擦帯電性	環境安定性		
実施例1	トナー1	A	A	A	A
実施例2	トナー2	A	B	A	B
実施例3	トナー3	B	A	A	A
実施例4	トナー4	A	B	C	A
実施例5	トナー5	B	A	A	C
実施例6	トナー6	A	C	C	A
実施例7	トナー7	B	B	A	B
実施例8	トナー8	A	B	A	A
実施例9	トナー9	B	A	A	A
実施例10	トナー10	B	C	C	A
実施例11	トナー11	C	B	A	C
実施例12	トナー12	B	C	C	A
実施例13	トナー13	C	B	A	C
比較例1	トナー14	A	E	D	D
比較例2	トナー15	D	C	A	E
比較例3	トナー16	B	D	C	D
比較例4	トナー17	D	C	E	B
比較例5	トナー18	E	C	C	A
比較例6	トナー19	A	E	A	E
比較例7	トナー20	B	B	D	E

【0195】

以上の結果から、本発明のトナーは耐熱保存性と低温定着性を両立したものであり、かつ十分な帯電量を持ち、高温高湿環境下における帯電性の低下も少なかった。

【0196】

また、親水性官能基としてカルボキシル基のみを含有する樹脂微粒子を用いた場合には、十分な帯電量を得ることができないことがわかった。

【0197】

親水性官能基としてスルホン酸基のみを含有する樹脂微粒子を用いた場合には、高温高湿環境下における帯電性の低下が起こりやすくなることがわかった。

【0198】

また、芯粒子と樹脂微粒子のガラス転移温度の差が大きすぎる場合、樹脂微粒子の埋没や剥離といった問題が生じたためか、得られたトナーの帯電性が著しく低下してしまうことがわかった。

【0199】

芯粒子と樹脂微粒子のガラス転移温度の差が小さすぎる場合、樹脂微粒子の固着工程におけるトナー同士の著しい凝集や、芯粒子と樹脂微粒子の相溶が生じてしまい、結果として得られたトナーの帯電性が著しく低下することがわかった。

【0200】

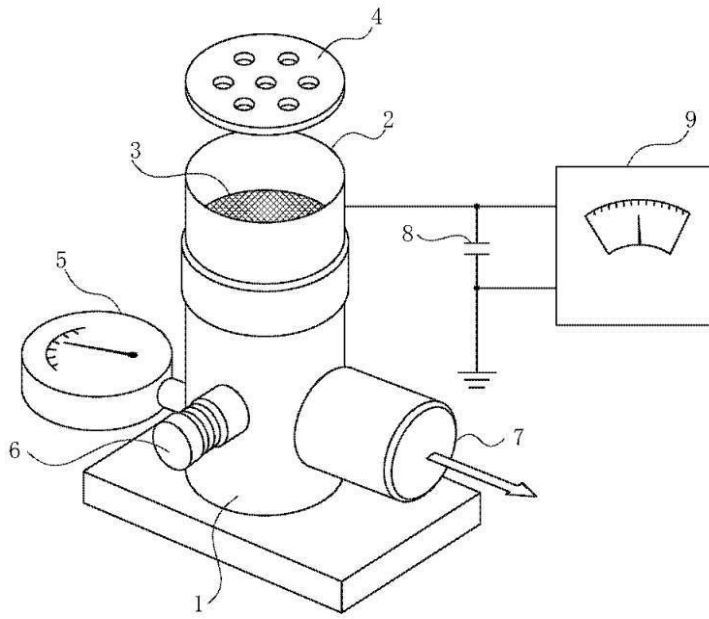
また、芯粒子と樹脂微粒子のガラス転移温度が、本発明における好ましい範囲からはずれる場合には、耐熱保存性と低温定着性の両立の達成が困難であることがわかった。

【符号の説明】

【 0 2 0 1 】

- 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30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 富永 英芳  
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 野田 定文

- (56)参考文献 特開2007-070623(JP,A)  
特開2007-063550(JP,A)  
特開2008-056915(JP,A)  
特開2008-107678(JP,A)  
特開2008-197287(JP,A)  
特開2009-198983(JP,A)  
特開平11-305485(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00 - 9/135