

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6433175号
(P6433175)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.	F I
G03G 9/093 (2006.01)	G O 3 G 9/093
G03G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/087
G03G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/087 3 3 1
G03G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/087 3 2 5
	G O 3 G 9/08 3 8 4
請求項の数 5 (全 39 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-132398 (P2014-132398)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成26年6月27日 (2014. 6. 27)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-11992 (P2016-11992A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成28年1月21日 (2016. 1. 21)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成29年6月27日 (2017. 6. 27)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(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
		(72) 発明者	榎本 茜
			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】

芯粒子と、
前記芯粒子を覆う外殻と、
を有するトナー粒子を有するトナーであって、
前記芯粒子が、
結着樹脂と、
下記式 (T3) に示される部分構造を有する有機ケイ素重合体と、
$$R_f - Si - O_{3/2} (T3)$$

(式 (T3) において、 R_f は、炭化水素基を表す。)

を含有し、

前記有機ケイ素重合体が、前記芯粒子の表面部に偏在しており、
前記外殻が、前記芯粒子の表面部の外表面にガラス転移温度が 50 . 0 乃至 95 . 0
の樹脂微粒子を固着することにより形成されたものであり、
前記トナー粒子の THF 不溶分の ^{29}Si - NMR の測定で得られる NMR チャートにお
いて、前記 NMR チャートに示される前記有機ケイ素重合体の全ピークの総面積に対する
前記式 (T3) の構造に帰属されるピーク面積の割合 ST3 が、0 . 40 以上である
ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

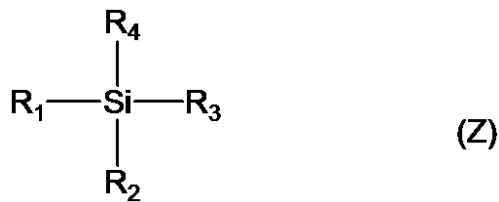
前記有機ケイ素重合体が、下記式 (Z) に示される有機ケイ素化合物から生成される重

10

20

合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【化 1】



(式 (Z) において、 R_1 は、炭素数 1 乃至 5 のアルキル基又はアリール基を表し、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表す。)

10

【請求項 3】

前記樹脂微粒子の体積基準のメジアン径 (D_{50}) が 30 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記芯粒子が、融点が 55 乃至 90 のポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記ポリエステル樹脂が、ビニルポリマー部位およびポリエステル部位を有するブロックポリマーであることを特徴とする請求項 4 に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真や静電印刷といった画像形成方法に用いられる、静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機において高速化や低消費電力化が求められており、そ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ている。すなわち、より低い温度で速やかに溶融することにより、素早く、かつ低エネルギーで印刷媒体に定着させることができ、かつ低温定着性に優れるトナーの実現が望まれている。

30

【0003】

これらの要求を満たすためにはトナー自体を軟化させる必要がある。しかしトナーを軟化させる際に耐熱保存性や耐久性の低下という問題が同時に発生する。そこで、低温定着性に優れた芯粒子とこの芯粒子の表面を被覆するように形成した外殻からなる、カプセル構造を有するトナーが提案されている。

【0004】

例えば、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が芯粒子に固着され被覆層を有する重合トナーが開示されている(特許文献 1)。

【0005】

また、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルを含有する芯粒子に樹脂微粒子を付着させ、芯粒子表面に凸部を形成するトナーが開示されている(特許文献 2)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 75304 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 194314 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら特許文献 1 のトナーでは、ケイ素化合物を含む粒子塊の隙間から離型剤や

50

樹脂成分が染み出すことによる耐熱性の低下や、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分である。このため、トナー融着による部材汚染に対して更なる改善が必要となっていた。また特許文献2のトナーでは、結晶性ポリエステルが芯粒子表面に析出していることによって耐熱保存性が低下したり、印字耐久中に樹脂微粒子の埋没が発生したりすることがあった。このため、初期の性能を保てず更なる改善が必要となっていた。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされるものであり、その目的は、低温定着性に優れ、かつ現像耐久性および耐熱保存性に長期間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】

10

【0009】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記の構成にすることで上記課題を解決することが可能であることを見だし本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明は、芯粒子と、
前記芯粒子を覆う外殻と、
を有するトナー粒子を有するトナーであって、
前記芯粒子が、
結着樹脂と、
下記式(T3)に示される部分構造を有する有機ケイ素重合体と、
$$R_f - Si - O_{3/2} \quad (T3)$$

20

(式(T3)において、 R_f は、炭化水素基を表す。)

を含有し、

前記有機ケイ素重合体が、前記芯粒子の表面部に偏在しており、
前記外殻が、前記芯粒子の表面部の外表面にガラス転移温度が50.0乃至95.0の樹脂微粒子を固着することにより形成されたものであり、
前記トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定で得られるNMRチャートにおいて、前記NMRチャートに示される前記有機ケイ素重合体の全ピークの総面積に対する前記式(T3)の構造に帰属されるピーク面積の割合ST3が、0.40以上であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低温定着性に優れ、かつ現像耐久性および耐熱保存性に長期間優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 ^{29}Si -NMR測定に基づくピーク処理の例を示す図である。

【図2】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例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0013】

本発明は、芯粒子と、前記芯粒子を覆う外殻と、を有するトナー粒子を有するトナーに関する。本発明において、芯粒子は、結着樹脂と、下記式(T3)に示される部分構造を有する有機ケイ素重合体と、を含有する。

$R_f - Si - O_{3/2} \quad (T3)$

【0014】

尚、式(T3)の詳細については、後述する。

【0015】

本発明において、有機ケイ素重合体は、芯粒子の表面部に偏在しており、外殻は、芯粒子の表面部の外表面にガラス転移温度が50.0乃至95.0の樹脂微粒子を固着す

50

ることにより形成されたものである。

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を詳細に説明する。低温定着性に優れた芯粒子を外殻で被覆したカプセル構造を有するトナーとしては種々知られている。特に、重合体微粒子を芯粒子として、この芯粒子の表面を樹脂微粒子で被覆することで形成されるカプセル構造が、均一な層を形成できるため特に優れている。しかし、多数枚の複写やプリントによってトナーに負荷がかかり続けると、トナー粒子表面にある樹脂微粒子が芯粒子へ向かって埋め込まれるという現象が起こる。これによりカプセル構造の破たんが生じ、初期のトナー特性を維持できなくなってしまう恐れがある。

【 0 0 1 7 】

そこで、本発明者は鋭意努力した結果、芯粒子の表面部に有機ケイ素重合体を偏在させた状態で樹脂微粒子を固着し外殻を形成することで、樹脂微粒子の芯粒子への過度な埋め込みを防止できることを見出した。

【 0 0 1 8 】

本発明のトナーでは、下記式 (T 3) で表わされる部分構造を有する有機ケイ素重合体含有している。



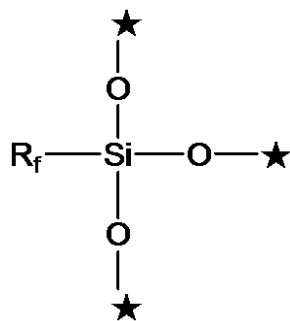
式 (T 3) において、 R_f は、炭化水素基を表す。

【 0 0 1 9 】

なお、式 (T 3) は、下記式 (T 3 ') と表記することができる。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】



【 0 0 2 1 】

(式 (T 3 ') において、 \star は、他のユニットに含まれる Si 原子との結合手を表す。)

【 0 0 2 2 】

式 (T 3) に含まれる、シロキサン結合 ($-O-Si-O-$) からなる架橋構造によって、外殻を構成する樹脂微粒子は、有機ケイ素重合体を偏在させた領域より内部への芯粒子の埋め込みを抑制することができる。このため、耐久性及び耐熱保存性が向上すると考えられる。さらに (T 3) に含まれる R_f 部位によって、芯粒子の表面部の外表面では該樹脂微粒子との親和性を良化でき、カプセル構造がより強固なものになると考えられる。

【 0 0 2 3 】

式 (T 3) の部分構造を有する有機ケイ素重合体としては、 R_f が直鎖のアルキル基またはアリール基である化合物が好ましい。置換基 R_f の疎水性が大きいと広範な環境において帯電量変動が大きくなる傾向があるからである。特に、炭素数 5 個数以下の直鎖のアルキル基またはアリール基が環境安定性に優れているため、好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明において、式 (T 3) に含まれる炭化水素基 R_f は、炭素数が 3 個数以下のアルキル基、即ち、メチル基、エチル基およびプロピル基が特に好ましい。帯電性が良好でありカブリが良好であるからである。

【 0 0 2 5 】

環境安定性および耐熱保存性の観点から、最も好ましい R_f は、メチル基である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

本発明のトナーにおいて、有機ケイ素重合体の代表的な製造方法としては、ゾルゲル法が挙げられる。ゾルゲル法とは、金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M : 金属、 O : 酸素、 R : 炭化水素、 n : 金属の酸化数) を出発原料とし、溶媒中で加水分解及び縮合重合を行い、ゾル状態、ゲル状態を経て、ガラス、セラミックス、有機 - 無機ハイブリット、ナノコンポジット等を合成する方法である。このゾルゲル法を用いると、表層、繊維、バルク体、微粒子等の種々の形状の機能性材料を液相から低温で作製することができる。

【 0 0 2 7 】

芯粒子の表面部に偏在する有機ケイ素重合体は、具体的には、アルコキシシランに代表される有機ケイ素化合物の加水分解重縮合を利用して生成させることが好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

特に、芯粒子が水系媒体中で製造される場合には、有機ケイ素化合物が有するシラノール基のような親水性置換基が備える親水性によって、有機ケイ素化合物は芯粒子の表面に均一に偏在することになる。このため、有機ケイ素重合体は芯粒子の表面部に厚みおよび存在量が一定な状態で偏在すると考えている。さらに芯粒子の表面に偏在する有機ケイ素重合体によりトナー間のバラつきも抑えることができると考えられる。この有機ケイ素重合体を芯粒子の表面部に均一に設けることによって、樹脂微粒子の埋め込みのバラつきがなくなり、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、耐熱保存性に優れたトナーが得られる。

【 0 0 2 9 】

20

また本発明のトナーを構成する芯粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた芯粒子の断面観察において、芯粒子表面部に偏在していることを確認することができる場合がある。なお、芯粒子の表面部とは、TEMによる芯粒子の断面観察において、芯粒子の外表面から中心 (長軸の中心) に向かって $0\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の間の領域のことを指す。

【 0 0 3 0 】

この有機ケイ素重合体の存在状態は、式 (T3) の部分構造に含まれる R_f の炭素数や、芯粒子を製造する時の温度、反応時間、反応溶媒及び pH を制御することで制御することができる。また有機ケイ素重合体の量で当該存在状態を制御することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明のトナーでは外殻は芯粒子の表面部の外表面にガラス転移温度が 50.0 以上 95.0 以下の樹脂微粒子を固着することにより形成したものである。芯粒子を製造した後に樹脂微粒子を固着することで、均一で強固な層を形成できる。樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 (以下、 T_g とともいう) が 50 以上であることで、耐熱保存性および耐久性が優れたものになる。また T_g が 95 以下であることで、芯粒子の低温定着性の障害を軽減できる。また、流動性向上剤の如き、無機微粉体を外部添加した場合においても、無機微粉体のトナー粒子への付着性が良化され、長期にわたり流動性向上の効果を維持できる。より好ましくは樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度が 55.0 以上 85.0 以下である。樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度が 50.0 未満の場合には耐熱性と耐久性が劣り、 95 を超える場合には定着障害が発生し低温定着性に劣ってしまう。

30

40

【 0 0 3 2 】

樹脂微粒子を構成する樹脂の T_g は、主に樹脂に用いられる単量体の種類、比率によって制御する事が可能である。

【 0 0 3 3 】

本発明において、芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させる方法としては、公知である種々の方法が利用できる。具体的には、芯粒子と樹脂微粒子を乾式で混合し、機械的処理によって固着させる方法や、水系媒体中に芯粒子と樹脂微粒子を分散させて、加熱したり凝集剤を添加したりする方法が挙げられる。本発明においては、芯粒子表面に樹脂微粒子を均一かつ緻密に固着させるために、水系媒体中で加熱する事により芯粒子表面に樹脂微粒子を固着させることが好ましい。

50

【 0 0 3 4 】

本発明において、トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定で得られるチャートにおいて、NMRチャートに示される有機ケイ素重合体の全ピークの総面積に対する式(T3)の構造に帰属されるピーク面積の割合ST3が、0.40以上であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定において、上記ST3が0.40以上であるという要件を満たすことで、有機ケイ素重合体の強度が高くなるので、外殻を形成する樹脂微粒子の埋め込みをさらに抑制することができ、耐熱保存性及び部材汚染に優れるという効果を奏する。

10

【 0 0 3 6 】

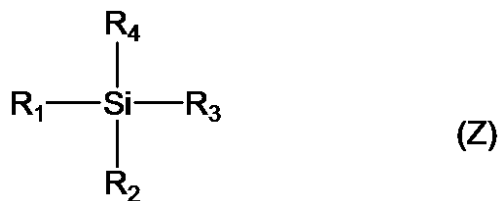
本発明において、ST3は、モノマー種、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明において、有機ケイ素重合体は、下記式(Z)に示される有機ケイ素化合物を含む重合性単量体を重合して得られる重合体であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

【化2】



20

【 0 0 3 9 】

式(Z)において、 R_1 は、炭素数1乃至5のアルキル基又はアリール基を表す。式(Z)において、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表す。

【 0 0 4 0 】

R_1 で表される炭化水素基は、トナーを構成する樹脂微粒子と有機ケイ素重合体との親和性を良好化する役割を果たす。これにより、芯粒子の外表面と樹脂微粒子との密着性が優れたカプセル構造を有するトナーを得ることができる。 R_1 としては、炭素数が5以下のアルキル基またはアリール基が好ましい。 R_1 の炭素数が大きくなると疎水性が高くなり、広範な環境において帯電量変動が大きくなる傾向がある。特に環境安定性に優れているという点から、炭素数3個数以下のアルキル基が好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

本発明において、式(Z)に含まれる炭化水素基 R_1 として特に好ましい置換基である炭素数が3個数以下の置換基として、メチル基、エチル基及びプロピル基が挙げられる。これら置換基により、トナー自体の帯電性が良好になると共にカブリが良好になる。

【 0 0 4 2 】

環境安定性及び耐熱保存性の観点から、 R_1 として最も好ましくは、メチル基である。なお、 R_1 が炭素数6以上の炭化水素基である場合、芯粒子の表面上にトナー粒子の重量平均粒径(μm)の1/10以下である凝集体が形成し易くなる傾向があり、樹脂微粒子が均一に固着しない恐れがある。一方、 R_1 が水素原子等の炭化水素基ではない置換基である場合、樹脂微粒子と有機ケイ素重合体との親和性が低下し、芯粒子の外表面と樹脂微粒子との密着性が劣る場合がある。また R_1 が炭化水素基ではない置換基である場合、有機ケイ素重合体の疎水性が弱くなるため、帯電安定性が悪くなる傾向がある。

40

【 0 0 4 3 】

R_2 、 R_3 および R_4 のいずれかで定義される置換基(ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基)は、特定の試薬や環境によって化学反応を誘起する置換基、すなわち、反応基であ

50

る。これらの反応基が加水分解、付加重合または縮合重合により、架橋構造が形成される。トナー粒子の表面に R_2 、 R_3 又は R_4 の化学反応によってもたらされる架橋構造が形成されることにより、外殻を形成する樹脂微粒子の過度な埋め込みを防ぎつつ現像耐久性および耐熱保存性に優れたトナーを得ることができる。加水分解性が室温で穏やかであり、トナー表面の析出性および被覆性の観点から、 R_2 、 R_3 および R_4 のいずれかで定義される置換基として、メトキシ基やエトキシ基が最も好ましい。また、 $R_2 \sim R_4$ の加水分解、付加重合及び縮合重合は反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

【0044】

芯粒子の表面部に存在する有機ケイ素重合体を得るには、式(Z)に示される化合物、具体的には、炭化水素基 R_1 と、3つの反応基(R_2 、 R_3 及び R_4)と、を有する有機ケイ素化合物(以下、三官能性シランともいう)を1種以上用いることが好ましい。

【0045】

前記式(Z)としては以下のものが挙げられる。例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルメトキシジクロロシラン、メチルエトキシジクロロシラン、メチルジメトキシクロロシラン、メチルメトキシエトキシクロロシラン、メチルジエトキシクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルジアセトキシメトキシシラン、メチルジアセトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジメトキシシラン、メチルアセトキシメトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジエトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、メチルメトキシジヒドロキシシラン、メチルエトキシジヒドロキシシラン、メチルジメトキシヒドロキシシラン、メチルエトキシメトキシヒドロキシシラン、メチルジエトキシヒドロキシシラン、等の三官能性のメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリヒドロキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリアセトキシシラン、プロピルトリヒドロキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリアセトキシシラン、ブチルトリヒドロキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、ヘキシルトリヒドロキシシラン、等の三官能性のヘキシルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリヒドロキシシラン等の三官能性のフェニルシランが挙げられる。

【0046】

本発明のトナーを製造する際に用いられる有機ケイ素化合物は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を複合して用いてもよい。

【0047】

式(Z)に示される構造を有する有機ケイ素化合物の含有量は、有機ケイ素重合体全体に対して50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましい。式(Z)に示される構造を有する有機ケイ素化合物の含有量を50モル%以上であると、トナーの環境安定性をさらに向上させることができる。

【0048】

また、式(Z)の構造を有する有機ケイ素化合物と共に、異分子中に複数の反応基を有する有機ケイ素化合物を併用してもよい。例えば、一分子中に3つ反応基を有する有機ケイ素化合物(三官能性シラン)、一分子中に2つの反応基を有する有機ケイ素化合物(二官能性シラン)または1つの反応基を有する有機ケイ素化合物(一官能性シラン)を併用してもよい。併用してもよい有機ケイ素化合物としては以下のようなものが挙げられる。

すなわち、ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメト

10

20

30

40

50

キシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン等が挙げられる。

10

【0049】

一般的に、ゾルゲル反応では、反応媒体の酸性度によって、形成されるシロキサン結合の結合状態が異なることが知られている。具体的には、反応媒体が酸性である場合、水素イオンが所定の反応基（例えば、アルコキシ基（-OR基））が有する酸素に親電子的に付加する。次に、水分子中の酸素原子がケイ素原子に配位する。次いで置換反応によってヒドロキシシリル基が形成される。ここで水が十分に存在している場合は、 H^+ がひとつでもあればこの H^+ が反応基（例えば、アルコキシ基（-OR基））に含まれる酸素原子に付加されることになる。一方、反応媒体中の H^+ の含有率が少ないときには、反応基からヒドロキシ基への置換反応が遅くなる。よって、反応媒体中の H^+ の含有率を適宜制限

20

【0050】

一方、反応媒体がアルカリ性の場合には、水酸化物イオンがケイ素に付加して5配位中間体を經由する。そのため全ての反応基（例えば、アルコキシ基（-OR基））が脱離しやすくなり、容易にシラノール基に置換される。特に、同一シランに3個以上の反応基を有するケイ素化合物を用いた場合には、加水分解及び重縮合が3次的に生じて、3次元の架橋結合の多い有機ケイ素重合体が形成される。また、反応も短時間で終了する。従って、有機ケイ素重合体を形成するには、反応媒体がアルカリ性の状態でゾルゲル反応を進めることが好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、 $pH\ 8.0$ 以上であることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れた有機ケイ素重合体を形成することができる。

30

【0051】

また、ゾルゲル反応は、反応温度 90 以上、かつ、反応時間5時間以上で行うことが好ましい。

【0052】

このゾルゲル反応を上述した反応温度及び反応時間で行うことによって、芯粒子の表面にてゾルやゲルの状態のシラン化合物同士が結合してなる合一粒子の形成を抑制することができる。

【0053】

有機ケイ素化合物の添加量は、結着樹脂 100.0 質量部、または結着樹脂を構成する重合性単量体 100.0 質量部に対して、 3.0 乃至 15.0 質量部の範囲であることが好ましい。 3.0 質量部より少ない場合は耐久性に劣る恐れがある。一方、 15.0 質量部より多くなると、低温定着性に劣る恐れがある。より好ましくは、 4.0 乃至 10.0 質量部である。

40

【0054】

本発明のトナーを構成する芯粒子において、表面のX線光電子分光分析（ESCA：Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）を用いた測定より、ケイ素元素の濃度（ dSi ）と、酸素元素の濃度（ dO ）と、炭素元素の濃度（ dC ）との合計に対するケイ素元素の濃度（ dSi ）が $2.5\ atom$

50

i c % 以上であることが好ましく、5 . 0 a t o m i c % 以上がより好ましく、1 0 . 0 a t o m i c % がさらに好ましい。E S C A は、数 n m の最表面の元素分析を行うものであり、芯粒子の最表層にケイ素元素の濃度が偏在していることが確認できる。ここで芯粒子の表面において、ケイ素元素の濃度を 2 . 5 a t o m i c % 以上に調整することによって、外殻を形成する樹脂微粒子の芯粒子への埋め込みが抑制され、耐久性や耐熱性を維持することができる。

【 0 0 5 5 】

E S C A による芯粒子の最表層にケイ素濃度は、式 (T 3) 中の R_f の構造、反応温度、反応時間、反応溶媒及び p H によって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。なお、本発明において芯粒子の最表層とは、トナー粒子の表面からトナー粒子の中心 (長軸の中心) に向かって 0 . 0 乃至 5 . 0 n m の領域のことである。

10

【 0 0 5 6 】

本発明において、トナーを構成する樹脂微粒子の体積基準のメジアン径 (D 5 0) は、3 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下であることが好ましい。4 0 n m 以上 1 7 0 n m 以下の範囲がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

上記範囲にあることで、芯粒子に樹脂微粒子をより緻密に固着させることが可能となる。

【 0 0 5 8 】

20

ここで樹脂微粒子のメジアン径 (D 5 0) が 3 0 n m 未満であると、多数枚の複写やプリントによって樹脂微粒子が芯粒子に過剰に埋め込まれることにより、耐熱性が悪化する恐れがある。

【 0 0 5 9 】

またメジアン径 (D 5 0) が 2 0 0 n m を超える場合、不均一な固着になってしまい、樹脂微粒子が芯粒子から剥がれやすくなる場合がある。尚、メジアン径とは、粒度分布の累積曲線の 5 0 % 値 (中央累積値) として定義される粒子径であり、例えば、堀場製作所製 of レーザ回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 (L A - 9 2 0) を用いて測定することができる。

【 0 0 6 0 】

30

樹脂微粒子のメジアン径 (D 5 0) は、樹脂微粒子を構成する樹脂の物性や、樹脂微粒子の製造条件によって制御可能である。製造条件としては種々の製造法が考えられるため具体的には挙げられないが、物性としては、樹脂微粒子を構成する樹脂の酸価、官能基の種類、分子量で制御する事が可能である。

【 0 0 6 1 】

本発明のトナーにおいて、樹脂微粒子から形成される外殻の被覆量は、芯粒子に対して質量比で 1 . 0 以上 1 5 . 0 質量 % 以下であることが好ましい。被覆量が上記範囲内であることで、トナーの定着性を低下させることなく、緻密な被覆層を形成することが可能となる。より好ましくは、芯粒子に対して質量比で 2 . 0 質量 % 以上 1 0 . 0 質量 % 以下である。

40

【 0 0 6 2 】

本発明において、トナー粒子を構成する芯粒子は、融点が 5 5 乃至 9 0 のポリエステル樹脂を含有することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

ポリエステルの融点が上記範囲内にあることで、高温環境下においてもトナーに含まれるポリエステルが結晶状態を保つ事ができ、且つ低温定着条件においても、トナーに含まれるポリエステルが速やかに熔融する。そのため、トナーとして十分な耐熱保存性と優れた低温定着性能とを両立させることが出来る。また、芯粒子の表面部に有機ケイ素重合体が偏在しているため、該ポリエステル樹脂と外殻を形成する被覆樹脂微粒子との直接的な接触が妨げられ、該樹脂微粒子の可塑を抑制できる。ここでポリエステルの融点が 5 5

50

未満の場合は、耐熱保存性が低下する恐れがある。またポリエステルが90を超えると低温定着性に劣る恐れがある。

【0064】

結晶性ポリエステルの融点は、結晶性ポリエステルを構成するアルコール成分、酸成分といった単量体の種類によって制御する事が出来る。

【0065】

ポリエステル樹脂の添加量は、結着樹脂100.0質量部、または結着樹脂を構成する単量体100.0質量部に対して、5.0質量部～50.0質量部の範囲であることが好ましい。5.0質量部より少ないと、低温定着性に劣る恐れがある。50.0質量部より多くなると、結晶性のポリエステル部位からの帯電リークにより帯電性が低下しカブリが発生しやすくなる恐れがある。また50.0質量部より多くなると、耐久性が劣り、現像スジなどの画像弊害が発生しやすくなる恐れがある。ポリエステル樹脂の添加量は、好ましくは、10.0質量部～40.0質量部である。

10

【0066】

本発明のトナーに含まれるポリエステル樹脂は、ビニルポリマー部位およびポリエステル部位を有するブロックポリマーであることが好ましい。

【0067】

このブロックポリマーを用いることで、スチレンアクリル樹脂を結着樹脂とするトナー中においてこのブロックポリマーが相分離構造を取るからである。これにより、スチレンアクリル系樹脂の強靱性が保たれ、トナーの耐久性が高くなる。

20

【0068】

定着プロセスにおいて、トナーに熱が供給されると、ブロックポリマーがビニルポリマーユニットを起点としてスチレンアクリル系樹脂に瞬時に相溶し可塑効果を発揮する。それによりトナーの軟化点が下がり低温定着性が達成される。また、ブロックポリマー自身もビニルポリマー部位を有することで、溶融後、定着に必要な適度な粘度を持つことができるので、結着樹脂として働き低温定着性が相乗的に達成される。

【0069】

ブロックポリマーのビニルポリマー部位を形成するモノマーとしては、スチレン、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート等の公知のビニル系モノマーを用いることができる。特に好ましくは、スチレンであり、スチレンアクリル系樹脂との相溶部位として有効に働き溶融時の可塑がより発揮される。

30

【0070】

このビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)は、4000～15000であることが好ましい。重量平均分子量が4000未満の場合は、ビニルポリマー部位がスチレンアクリル系樹脂との相溶起点として働きにくくなるため低温定着性が劣ってしまう恐れがある。さらに分子量が小さすぎると、ビニルポリマー部位が有すべき性能が発揮されず、耐熱性や耐久性が損なわれる恐れがある。一方、重量平均分子量が15000より大きくなると、ビニルポリマー部位が有する性質が強くなりすぎて、ポリエステル部位によるシャープメルト性が損なわれ低温定着性への効果が得られない恐れがある。

【0071】

ブロックポリマーに含まれるポリエステル部位とビニルポリマー部位との質量比率は、40:60～70:30の範囲であることが好ましい。ビニルポリマー部位が過剰である(質量比率が40:60より小さい)場合、ポリエステル部位の特性が小さくなるためシャープメルト性が損なわれ低温定着性に劣る恐れがある。一方、ポリエステル部位が過剰である(質量比率が70:30より大きい)場合、逆にポリエステル部位の特性が強くなるため耐熱性の悪化を起しブロッキングが悪くなる傾向にある。上記質量比率は、より好ましくは、45:55～60:40である。

40

【0072】

ブロックポリマーの重量平均分子量(M_w)は、20000～45000であることが好ましく、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、1.5～

50

3.5が好ましい。重量平均分子量が20000より小さい場合は、ブロックポリマーの機械的強度が劣るため耐久性が低くなり易い。一方、重量平均分子量が45000より大きい場合は、分子の動きが緩慢となるため溶融時の可塑効果が得られ難くなる傾向にある。重合平均分子量は、より好ましくは、23000～40000であり、さらに好ましくは、25000～37000である。

【0073】

なお、ブロックポリマーは、線状に連結した複数のブロックで構成されたポリマー（高分子学会 国際純正応用化学連合高分子命名法委員会による高分子科学の基本的術語の用語集）と定義されており、本発明もその定義に従う。

【0074】

〔トナーの製造方法〕

次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。本発明のトナーを製造する際は、少なくとも下記に示される工程が含まれる。

（a）芯粒子の製造工程

（b）樹脂微粒子の固着工程

【0075】

（a）芯粒子の製造工程

本発明のトナーを製造する際には、表面部に有機ケイ素重合体が遍在する芯粒子を製造する必要がある。以下、芯粒子の製造工程について特に好ましい一例を以下に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0076】

芯粒子は、重合性単量体、離型剤及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性単量体を重合することによって調製されたものであって、この重合性単量体組成物が有機ケイ素化合物を含有することが好ましい。なお、以下に説明する方法は、懸濁重合法とも称する製造方法である。

【0077】

懸濁重合法で製造れる芯粒子は、有機ケイ素重合体が芯粒子の表面部に均一に偏在し易く、芯粒子の表層と内部との接着性に優れ、耐熱保存性、環境安定性及び現像耐久性が良好になる。以下、懸濁重合法を用いた芯粒子の作製プロセスについてさらに詳細に説明する。

【0078】

上記重合性単量体組成物には、必要に応じて、荷電制御剤、極性樹脂または低分子量樹脂を添加してもよい。また、重合工程終了後には、生成した粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥して芯粒子を得る。なお、上記重合工程の後半に反応系を昇温しても良い。更に未反応の重合性単量体または副生成物を除去する為に、重合工程後半または重合工程終了後に反応系の昇温を行い、一部分散媒体を反応系から留去することも可能である。

【0079】

懸濁重合法を用いて芯粒子を製造する際には、まず芯粒子の主構成材料となる重合性単量体に、離型剤、着色剤および有機ケイ素化合物を加える。そしてホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機を用いてこれらを均一に溶解あるいは分散させて重合性単量体組成物を調製する。次いで、調製した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等の高速分散機を用いて懸濁させることで造粒を行う。

【0080】

重合単量体の重合の際に用いられる重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に他の添加剤と共に混合してもよく、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出来る。

【0081】

造粒後の懸濁液を加熱し、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、

10

20

30

40

50

且つ粒子の浮遊や沈降が生じることがないように、攪拌しながら重合反応を行い、完結させる事で芯粒子が形成される。

【0082】

(b) 樹脂微粒子の固着工程

次に、上記(a)のプロセスで作製した芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させる。樹脂微粒子の具体的な固着方法としては、公知の種々の方法が利用できる。具体的には、芯粒子と樹脂微粒子とを乾式で混合し機械的処理によって固着させる方法や、水系媒体中に芯粒子と樹脂微粒子とを分散させてから媒体を加熱したり媒体中に凝集剤をさらに添加したりする方法が挙げられる。本発明においては、芯粒子の表面に樹脂微粒子を均一かつ緻密に固着させるために、水系媒体中で加熱する事により芯粒子の表面に樹脂微粒子を固着させる方法が好ましい。

10

【0083】

この方法で、樹脂微粒子の固着を行うに当たり、特に好ましい一例を以下に説明する。

【0084】

まず、上記(a)の方法に従って、懸濁重合法により芯粒子を製造する。このとき、分散安定剤として、例えば、リン酸三カルシウムのような芯粒子に対する極性が大きく異なる無機分散剤を使用し、重合完了後も芯粒子の表面に付着した分散安定剤の除去は行わず、そのまま攪拌を続ける。

【0085】

20

次いで、分散安定剤が付着した状態の芯粒子を含む分散液に、酸価を有する非晶性の樹脂微粒子の水系分散体を添加する。該樹脂微粒子は該芯粒子のよりも高いガラス転移温度を有することが好ましい。これにより、芯粒子の表面に分散安定剤が介在した状態で、樹脂微粒子が静電的に付着する。次いで、この分散液を、前記芯粒子のガラス転移温度以上になるまで加熱する。

【0086】

そして、分散液の温度を、芯粒子のガラス転移温度から前記樹脂微粒子のガラス転移温度までの温度範囲内に保ちながら、分散液に酸をゆっくり添加して前記分散安定剤を徐々に溶解させる。このようにして分散安定剤が取り除かれるが、これと同時に樹脂微粒子が芯粒子の表面と接触し、均一な状態を維持したまま固定化(固着)されることになる。

30

【0087】

上述した酸添加を行った後に、この分散液にアルカリを添加して分散液に含まれる無機分散剤が再析出するpH領域に調整し、次いで、樹脂微粒子のガラス転移温度以上で加熱することがより好ましい。pHを調整して無機分散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が無機分散剤で被覆されるため、樹脂微粒子のガラス転移温度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。また、これにより樹脂微粒子による外殻は平滑化され、より均一かつ緻密な層となる。

【0088】

本工程で用いられる樹脂微粒子は、公知の方法を用いて製造することが出来る。具体的には、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、転相乳化法等の方法によって製造されたものを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、小粒径かつ粒度分布の狭い樹脂微粒子が容易に得られるため、特に好適である。

40

【0089】

転相乳化法による樹脂微粒子の製造方法を具体的に説明する。なお、転相乳化法を用いて製造される樹脂微粒子は、分散液中に分散された態様で得られる。まず予め製造した所望の物性の樹脂を、この樹脂が溶解し得る有機溶剤に溶解し、必要に応じて界面活性剤、中和剤等を加え、攪拌しながら水系媒体と混合する。そうすると、上記樹脂の溶解液が転相乳化を起こして微小な粒子が形成される。なお、上記樹脂を溶解させた有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧等の方法を用いて除去する。以上のようにして、小粒径かつ粒度分布の狭い、安定した樹脂微粒子の水系分散体を得ることが出来る。樹脂微粒子の材料とし

50

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、ウレタン樹脂などの樹脂が用いられる。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。また、上記した樹脂を複数併用したものや、結晶化されたもの、ハイブリッド化されたものも用いる事ができる。さらに、樹脂の一部が変性されたものでも良く、帯電等の機能を持たせた樹脂を使用しても良い。

【0090】

また、樹脂微粒子を構成する樹脂には、樹脂微粒子の水分散安定性や、トナーの帯電性の観点から、親水性官能基を含有させるのが好ましい。この親水性官能基としては、所望のトナー極性によって適宜選択すればよいが、本発明においては、トナーの製造安定性の観点からカルボキシル基および/またはスルホン酸基が好ましい。このときの酸価は、樹脂微粒子の分散安定性や、トナーの帯電安定性の観点から 5.0 mg KOH/g 以上 50.0 mg KOH/g 以下であることが好ましい。 5.0 mg KOH/g 未満であると、分散安定剤への付着力が不足し、被覆率が落ちるため、耐熱性の悪化が懸念される。また、 50.0 mg KOH/g を超えると、特に高温環境下におけるトナーの帯電量変化が起こり、帯電性の環境差が懸念されるためである。

【0091】

上記した樹脂微粒子を構成する樹脂に含有される親水性官能基の種類や酸価は、樹脂微粒子を構成する樹脂に、親水性官能基を含有する単量体や、その他の構成材料を使用する事で制御する事が可能である。

【0092】

本発明のトナーにおいて、重量平均粒子径 (D_4) は、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 D_4 と個数平均粒子径 (D_1) との比 (D_4/D_1) は、 1.30 以下が好ましい。

【0093】

芯粒子に含有される結着樹脂の原料として用いられる重合性単量体として、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0094】

上記単官能性重合性単量体として、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン等のスチレン誘導体類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性単量体類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性単量体類等が挙げられる。

【0095】

多官能性重合性単量体として、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエ

10

20

30

40

50

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

10

【0096】

結着樹脂の原料として用いられる重合性単量体の使用態様としては、下記に列挙されるものが挙げられる。

- (i) 一種類の単官能性重合性単量体を単独で用いる態様
- (ii) 二種以上の単官能性重合性単量体を組み合わせて用いる態様
- (iii) 単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせて用いる態様
- (iv) 一種類の多官能性重合性単量体を単独で用いる態様
- (v) 二種以上の多官能性重合性単量体を組み合わせて用いる態様

20

【0097】

重合性単量体の重合に際して、過酸化物、アゾ化合物等の重合開始剤を添加してもよい。

【0098】

過酸化物系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。すなわち、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等の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等の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の如きジアシルパーオキ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等のパーオキシモノカーボネート系重合開始剤；ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド系重合開始剤等が挙げられる。

30

【0099】

アゾ系重合開始剤として、以下のものが挙げられる。すなわち、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等が挙げられる。

40

【0100】

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種以上を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100.0質量部に対し0.1以上20.0質量部以下である。

【0101】

- (c) 添加材等

50

トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の添加量としては、重合性単量体の0.001乃至15.000質量%であることが好ましい。

【0102】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。すなわち、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等の二官能性の架橋剤が挙げられる。

【0103】

官能基が三以上ある多官能の架橋剤も用いることができる。例えば、以下のものが挙げられる。すなわち、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート等が挙げられる。

【0104】

架橋剤の添加量としては、重合性単量体に対して0.001乃至15.000質量%であることが好ましい。

【0105】

本発明のトナーは、着色剤を含有しているが、着色剤としては従来知られている種々の染料や顔料等、公知の着色剤を用いる事が出来る。

【0106】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、又は以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー用の着色剤として、例えば、以下に示す着色剤を用いることができる。

【0107】

イエロー着色剤としては、顔料系着色剤が挙げられる。具体的には、モノアゾ化合物、ジスアゾ化合物、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。より具体的には、C.I.ピグメントイエロー74, 93, 95, 109, 111, 128, 155, 174, 180, 185等が挙げられる。

【0108】

マゼンタ着色剤としては、モノアゾ化合物、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 144, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254, 269、C.I.ピグメントバイオレッド19等が例示できる。

【0109】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合

10

20

30

40

50

物、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的には、C . I . ピグメントブルー 1 , 7 , 15 , 15 : 1 , 15 : 2 , 15 : 3 , 15 : 4 , 60 , 62 , 66 等が挙げられる。

【0110】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合には、トナー粒子に磁性体を含有させればよい。この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、トナーに含ませ得る磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の鉄系金属が挙げられる。或いはこれら鉄系金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の鉄系金属以外の金属との合金及びその混合物が挙げられる。

10

【0111】

本発明のトナーを製造する際に用いることができる離型剤としては、特に制限はなく公知のものが利用できる。例えば、以下の化合物が挙げられる。すなわち、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物またはそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、エステルワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪酸エステルを主成分とするワックス；脱酸カルナバワックス等の脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加等によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等が挙げられる。

20

【0112】

また、本発明のトナーは、荷電制御剤を含ませても良い。中でも、トナー粒子を負荷電性に制御する荷電制御剤を用いることが好ましい。この荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0113】

すなわち、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、ノンメタルカルボン酸系化合物及びその誘導体等が挙げられる。また、スルホン酸基、スルホン酸塩基、或いは、スルホン酸エステル基を有するスルホン酸樹脂も好ましく用いることができる。

30

【0114】

またトナーに含まれる芯粒子を製造する際に、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、また重合温度を変化させても安定性が崩れにくく、洗浄も容易でトナーに悪影響を与えにくいため、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。すなわち、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、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩；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、硫酸バリウム等の無機塩；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、アルミナ等の無機酸化物等が挙げられる。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、ほぼ完全に取り除くことができる。また、これらの無機分散剤は、重合性単量体 100 . 0 質量部に対して 0 . 2 以上 20 . 0 質量部以下を単独で使用する

40

ことが望ましいが、必要に応じて、0 . 001 以上 0 . 100 質量部以下の界面活性剤を

50

併用してもよい。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。

【0115】

本発明のトナーには、流動性向上剤として、無機微粉体がトナーに外部添加されて混合されることが好ましい。無機微粉体としては疎水性のものが好ましい。例えば、酸化チタン微粉末、シリカ微粉末、アルミナ微粉末を添加して用いることが好ましく、特にシリカ微粉末を用いることが好ましい。本発明のトナーに用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、特に $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与えることができるため好ましい。

10

【0116】

さらに、本発明のトナーは、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤を有していてもよい。例えば、クリーニング性を向上させる目的で、一次粒径が 30 nm を超える微粒子、より好ましくは一次粒径が 50 nm 以上で球状に近い無機微粒子又は有機微粒子をさらにトナーに添加することも好ましい形態の一つである。クリーニング性向上のために用いられる微粒子として、例えば、球状のシリカ粒子、球状のポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状の樹脂微粒子を用いるのが好ましい。さらに他の添加剤、例えば、フッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；又は酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；ケーキング防止剤；又は例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤；また、逆極性の有機微粒子、および無機微粒子を現像性向上剤として少量加えることもできる。これらの添加剤も、その表面を疎水化処理して用いることも可能である。上述の如き外添剤は、トナー 100.0 質量部に対して 0.1 乃至 5.0 質量部（好ましくは 0.1 乃至 3.0 質量部）使用するのが良い。

20

【0117】

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、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、現像剤中のトナー濃度は、 2 質量％～ 15 質量％であることが好ましい。

30

【0118】

〔トナー粒子またはトナーの物性の測定方法及び評価方法〕

本発明のトナーの評価方法について以下に説明するが、評価例については、実施例にて詳細に説明する。

【0119】

（1）NMR測定

本発明のトナーに含まれるトナー粒子についてNMR測定を行う際には、まずトナー粒子のTHF不溶分の調整を行う必要がある。

【0120】

（1-1）トナー粒子のTHF不溶分の調整法

40

トナー粒子のテトラヒドロフラン（THF）不溶分は、以下のように調整することができる。まずトナー 10.0 g を秤量し、円筒濾紙（例えば、東洋濾紙製、No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、THF（抽出溶媒） 200 ml を用いて 20 時間抽出する。そして、円筒濾紙中のろ物を 40°C で数時間真空乾燥して得られたものをNMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分とする。

【0121】

（1-2）式（T3）の部分構造の存在の確認方法

式（T3）の部分構造は、以下に説明する方法でその存在を確認することができる。具体的には、式（T3）に含まれる R_f （炭化水素基）の有無を、 ^{13}C -NMRにより確認すればよい。なお、式（T3）の部分構造は、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -

50

NMRによりその存在を確認することができる。

【0122】

ここで¹³C-NMRの測定条件（試料が固定である時の測定条件）を以下に示す。

装置：BRUKER製、ADVANCE I I I 500

プローブ：4 mm MAS BB / 1 H

測定温度：室温

試料回転数：6 kHz

試料：測定試料（NMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分）150 mgを直径4 mmのサンプルチューブに入れる。

測定核周波数：125.77 MHz

基準物質：Glycine（外部標準：176.03 ppm）

観測幅：37.88 kHz

測定法：CP / MAS

コンタクト時間：1.75 ms

繰り返し時間：4 s

積算回数：2048回

LB値：50 Hz

以上の測定条件で式（T3）にふくまれるR_f（炭化水素基）の有無を確認し、シグナルが確認できたら、式（T3）の構造は“あり”と評価することができる。

【0123】

（1-3）有機ケイ素重合体の部分構造の確認

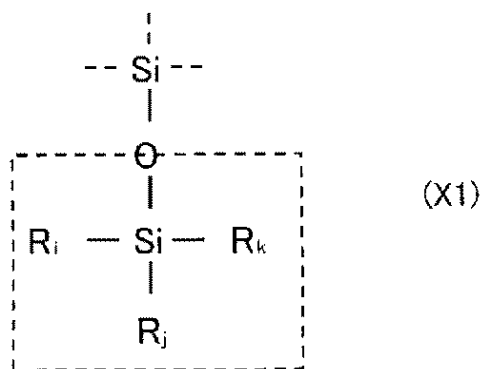
本発明のトナーには、特に、トナー粒子を構成する芯粒子の表面部に有機ケイ素重合体が含まれている。この有機ケイ素重合体は、下記式（X1）、（X2）、（X3）及び（X4）に示される部分構造のいずれかが存在する。ただし、この有機ケイ素重合体においては、下記式（X1）、（X2）、（X3）及び（X4）に示される部分構造をすべて備えなければならないという必然性はない。

【0124】

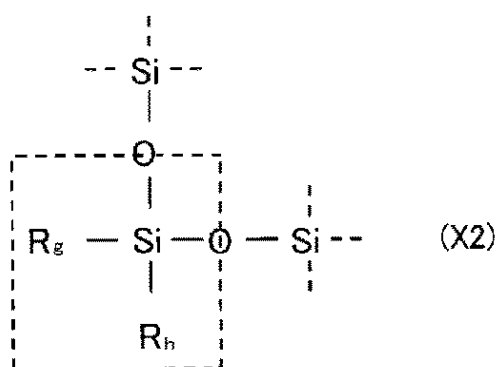
10

20

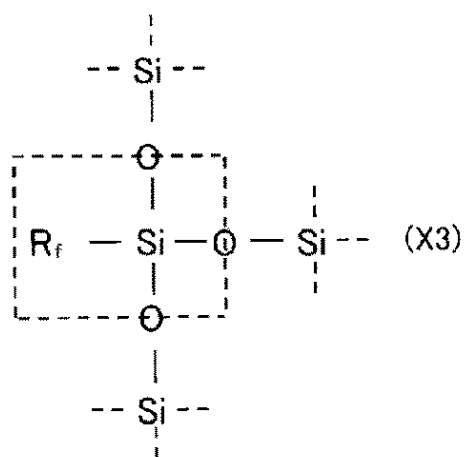
【化 3】



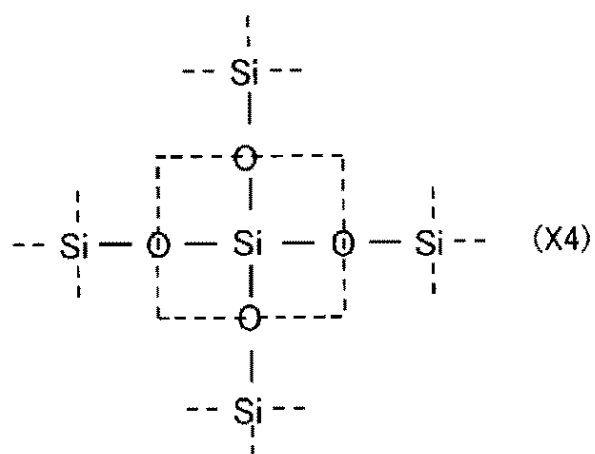
10



20



30



40

【 0 1 2 5 】

50

式 (X 1) において、 R_i 、 R_j 及び R_k は、それぞれ有機基、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表す。

【0126】

式 (X 2) において、 R_g 及び R_h は、それぞれ有機基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表す。

【0127】

式 (X 3) において、 R_f は、有機基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を表す。)

【0128】

上記式 (X 1)、(X 2)、(X 3) 及び (X 4) に示される部分構造は、 ^{29}Si -NMR により確認することができる。ここで ^{29}Si -NMR の測定条件 (試料が固定である時の測定条件) を以下に示す。

【0129】

装置：BRUKER 製、AVANCE III 500

プローブ：4 mm MAS BB / 1 H

測定温度：室温

試料回転数：6 kHz

試料：測定試料 (NMR 測定用のトナー粒子の THF 不溶分) 150 mg を直径 4 mm のサンプルチューブに入れる。

測定核周波数：99.36 MHz

基準物質：DSS (外部標準：1.534 ppm)

観測幅：29.76 kHz

測定法：DD / MAS、CP / MAS

^{29}Si 90° パルス幅：4.00 μs @ -1 dB

コンタクト時間：1.75 ms ~ 10 ms

繰り返し時間：30 s (DD / MASS)、10 s (CP / MAS)

積算回数：2048 回

LB 値：50 Hz

【0130】

(1 - 4) 有機ケイ素重合体における、式 (T 3) で表される部分構造 (T 3 構造) の割合 (ST 3)

トナー粒子の THF 不溶分の ^{29}Si -NMR 測定後に、トナー粒子における置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分をカーブフィティングにて、上記一般式 (X 4) で示されるケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が 4.0 である X 4 構造、上記一般式 (X 3) で示されるケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が 3.0 である X 3 構造、上記一般式 (X 2) で示されるケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が 2.0 である X 2 構造、上記一般式 (X 1) で示されるケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が 1.0 である X 1 構造、式 (T 3) で表わされる T 単位構造にピーク分離して、各ピークの面積比から各成分のモル%を算出する。

【0131】

カーブフィティングは、日本電子社製の JNM-EX400 用ソフトの EXcalibur for Windows (登録商標) version 4.2 (EX series) を用いて行う。

【0132】

具体的には、まず、メニューアイコンから「1D Pro」をクリックして測定データを読み込む。次に、メニューバーの「Command」から「Curve fitting function」を選択し、カーブフィティングを行う。図 1 は、 ^{29}Si -NMR 測定に基づくピーク処理の例を示す図である。図 1 において、a. は、測定結果 (d.) から合成ピーク (b.) をひいた合成ピーク差分である。b. は、分割ピークを合成した合成ピークである。c. は、合成ピークを分割した分割ピークである。d. は、測定結果のピークである。ここでピーク分割は、合成ピーク (b.) と測定結果 (d.) との差

10

20

30

40

50

分である合成ピーク差分 (a .) のピークが最も小さくなるようにして行う。

X 1 構造の面積、X 2 構造の面積、X 3 構造の面積、X 4 構造の面積を求めて以下の式により S X 1、S X 2、S X 3、S X 4 を求める。

【 0 1 3 3 】

本発明では化学シフト値でシランモノマーを特定して、トナー粒子の ^{29}Si - NMR の測定において全ピーク面積からモノマー成分を取り除いた X 1 構造の面積と X 2 構造の面積と X 3 構造の面積と X 4 構造の面積の合計を有機ケイ素重合体の全ピーク面積とした。

$$S X 1 + S X 2 + S X 3 + S X 4 = 1 . 0 0$$

$$S X 1 = \{ X 1 \text{ 構造の面積} / (X 1 \text{ 構造の面積} + X 2 \text{ 構造の面積} + X 3 \text{ 構造の面積} + X 4 \text{ 構造の面積}) \}$$

$$S X 2 = \{ X 2 \text{ 構造の面積} / (X 1 \text{ 構造の面積} + X 2 \text{ 構造の面積} + X 3 \text{ 構造の面積} + X 4 \text{ 構造の面積}) \}$$

$$S X 3 = \{ X 3 \text{ 構造の面積} / (X 1 \text{ 構造の面積} + X 2 \text{ 構造の面積} + X 3 \text{ 構造の面積} + X 4 \text{ 構造の面積}) \}$$

$$S X 4 = \{ X 4 \text{ 構造の面積} / (X 1 \text{ 構造の面積} + X 2 \text{ 構造の面積} + X 3 \text{ 構造の面積} + X 4 \text{ 構造の面積}) \}$$

$$S T 3 = \{ T 3 \text{ 構造の面積} / (X 1 \text{ 構造の面積} + X 2 \text{ 構造の面積} + X 3 \text{ 構造の面積} + X 4 \text{ 構造の面積}) \}$$

【 0 1 3 4 】

上記構造 (X 1 構造、X 2 構造、X 3 構造、X 4 構造) のうち、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_g 、 R_h および R_f のいずれかの構造を特定した場合のケイ素の化学シフト値を以下に示す。

・ X 1 構造 ($R_i = R_j = -\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $R_k = -\text{CH}_3$) : - 4 7 p p m

・ X 2 構造 ($R_g = -\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $R_h = -\text{CH}_3$) : - 5 6 p p m

・ X 3 構造 ($R_f = -\text{CH}_3$) : - 6 5 p p m

【 0 1 3 5 】

また、X 4 構造がある場合のケイ素の化学シフト値を以下に示す。

・ X 4 構造 : - 1 0 8 p p m

【 0 1 3 6 】

(2) 透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いた芯粒子の断面の観察

本発明の芯粒子の断面の観察は、以下の方法により行うことができる。

【 0 1 3 7 】

芯粒子の断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を分散させた後、40 の雰囲気下で2日間置き、エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い、薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡 (T E M) で1万 ~ 10万倍の倍率に拡大し、芯粒子の断面を観察する。本発明においては、用いる結着樹脂と有機ケイ素重合体の中の原子の原子量の違いを利用し、原子量が大いコントラストが明るくなることを利用して芯粒子の表面部に有機ケイ素重合体が偏在していることの確認を行っている。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四三酸化ルテニウム染色法及び四三酸化オスミウム染色法を用いてもよい。さらに、F E I 社製電子顕微鏡 T e c n a i T F 2 0 X T を用い加速電圧 2 0 0 k V で T E M 明視野像を取得する。次に G a t a n 社製 E E L S 検出器 G I F T r i d d i e m を用い、T h r e e W i n d o w 法により S i - K 端 (9 9 e V) の E F マッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認することができる。

【 0 1 3 8 】

なお芯粒子断面の長軸 L としたとき、長軸 L の中点を芯粒子の中心とし、芯粒子断面の外表面から中心に 0 n m 乃至 1 0 0 n m の領域を芯粒子の表層部とする。後述する実施例では、芯粒子の断面観察は任意の芯粒子 3 0 個において測定した。

【 0 1 3 9 】

(3) 芯粒子表面に存在するケイ素元素の濃度 (a t o m i c %)

本発明における芯粒子表面に存在するケイ素元素の濃度 (a t o m i c %) 及び炭素元素の濃度 (a t o m i c %) は、E S C A (X 線光電子分光分析) により表面組成分析を行い算出した。

【 0 1 4 0 】

本発明では、E S C A の装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：U L V A C - P H I 社製 Q u a n t u m 2 0 0 0

X 線光電子分光装置測定条件： X 線源 A l K

X 線：1 0 0 μ m 2 5 W 1 5 k V

ラスター：3 0 0 μ m × 2 0 0 μ m

P a s s E n e r g y : 5 8 . 7 0 e V S t e p S i z e : 0 . 1 2 5 e V

中和電子銃：2 0 μ A 、1 V A r イオン銃：7 m A 、1 0 V

S w e e p 数：S i 1 5 回、C 1 0 回

10

【 0 1 4 1 】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、P H I 社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度 (a t o m i c %) を算出する。

【 0 1 4 2 】

(4) トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w) 、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) の測定方法

トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w) 、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用い、下記条件により測定される。

20

【 0 1 4 3 】

[測定条件]

・カラム (昭和電工株式会社製) : S h o d e x G P C K F - 8 0 1 、 K F - 8 0 2 、 K F - 8 0 3 、 K F - 8 0 4 、 K F - 8 0 5 、 K F - 8 0 6 、 K F - 8 0 7 (直径 8 . 0 m m 、長さ 3 0 c m) の 7 連

・溶離液：テトラヒドロフラン (T H F)

・温度：4 0

・流速：0 . 6 m l / m i n

・検出器：R I

・試料濃度及び量：0 . 1 質量 % の試料を 1 0 μ l

30

【 0 1 4 4 】

[試料調製]

測定対象 (トナー、各種樹脂) 0 . 0 4 g をテトラヒドロフラン 2 0 m l に分散、溶解後、2 4 時間静置し、0 . 2 μ m フィルター [マイシヨリディスク H - 2 5 - 2 (東ソー社製)] で濾過し、その濾液を試料として用いる。

【 0 1 4 5 】

検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製 T S K スタンダードポリスチレン F - 8 5 0 、 F - 4 5 0 、 F - 2 8 8 、 F - 1 2 8 、 F - 8 0 、 F - 4 0 、 F - 2 0 、 F - 1 0 、 F - 4 、 F - 2 、 F - 1 、 A - 5 0 0 0 、 A - 2 5 0 0 、 A - 1 0 0 0 、 A - 5 0 0 を用いる、このとき、少なくとも 1 0 点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。

40

【 0 1 4 6 】

G P C の分子量分布の作成において、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め、低分子量側は分子量約 4 0 0 まで測定する。

【 0 1 4 7 】

(5) トナー及び各種樹脂のガラス転移温度 (T_g) 、ポリエステル融点 (T_m) の測定方法

トナー及び各種樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (D S C) M - D S C (商品名：Q 2 0 0 0 、 T A - インスツルメンツ社製) を用いて、下記手順にて測定す

50

る。測定する試料（トナー、各種樹脂）3 mgを精秤する。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20乃至200の間で、昇温速度1 /分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅 ± 0.5 、周波数1/minで測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移温度（ T_g ： ）を計算する。 T_g は、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値を T_g （ ）として求めたものである。また、結晶性ポリエステルの融点（ T_m ）と吸熱量は、比熱変化曲線における最大吸熱ピーク温度と、該吸熱ピークにおける吸熱量とする。

【0148】

（6）トナーの重量平均粒径（ D_4 ）及び個数平均粒径（ D_1 ）の測定方法

10

トナーの重量平均粒径（ D_4 ）及び個数平均粒径（ D_1 ）は、100 μm のアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【0149】

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

【0150】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【0151】

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

30

【0152】

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、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μm 以上60 μm 以下に設定する。

【0153】

具体的な測定法は以下の通りである。

【0154】

（6-1）Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 ml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、解析ソフトの「アーチャーのフラッシュ」機能により、アーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

40

【0155】

（6-2）ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 ml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0.3 ml加える。

【0156】

（6-3）発振周波数50 kHz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120 W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2 ml添加する。

50

【0157】

(6-4) 前記(6-2)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。

【0158】

(6-5) 前記(6-4)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。

【0159】

(6-6) サンプルスタンド内に設置した前記(6-1)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(6-5)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。

【0160】

(6-7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。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。

【0161】

(7) ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率の測定方法
ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率は核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)[400MHz、 CDCl_3 、室温(25)]を用いて行うことができる。以下に測定条件の具体例を示す。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400(日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

【0162】

得られたスペクトルの積分値からポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量比(C/A比)を算出する。

【0163】

(8) 樹脂微粒子の酸価

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

【0164】

0.1mol/l水酸化カリウムエチルアルコール溶液(キシダ化学社製)を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置(京都電子工業株式会社製 電位差滴定測定装置AT-510)を用いて求めることができる。0.100mol/l塩酸100mlを250mlトールビーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記0.100mol/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

【0165】

下記に酸価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置AT-510(京都電子工業株式会社製)

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型(京都電子工業株式会社製)

滴定装置用制御ソフトウェア：AT-WIN

10

20

30

40

50

滴定解析ソフト：T v i e w

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは、下記の通りとする。

滴定パラメーター

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：20 ml

滴定前の待ち時間：30 秒

滴定方向：自動

制御パラメーター

終点判断電位：30 d E

終点判断電位値：50 d E / d m L

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

データ採取電位：4 m V

データ採取滴定量：0.1 ml

【0166】

(8-1) 本試験

測定サンプル0.100 gを250 mlのトルビーカーに精秤し、トルエン/エタノール(3:1)の混合溶液150 mlを加え、1時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

【0167】

(8-2) 空試験

試料を用いない(すなわちトルエン/エタノール(3:1)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。

【0168】

得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

【0169】

$$A = [(C - B) \times f \times 5.611] / S$$

(式中、A：酸価(mg KOH/g)、B：空試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量(ml)、C：本試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量(ml)、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料(g)である。)

【0170】

(9) 樹脂微粒子の体積基準のD50

樹脂微粒子の体積基準のメジアン径(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。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。測定手順は、以下の通りである。

(9-1) バッチ式セルホルダーをLA-920に取り付ける。

(9-2) 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。

(9-3) 専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を撹拌する。

(9-4) 「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、相対屈折率を樹脂微粒子に対応した値に設定する。

(9-5) 「表示条件設定」画面において、粒径基準を体積基準とする。

(9-6) 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。

10

20

30

40

50

(9 - 7) ガラス製の 1 0 0 m l 平底ビーカーに樹脂微粒子分散液を 3 m l 入れる。さらに 5 7 m l 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 p H 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 1 0 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 0 . 3 m l 加える。

(9 - 8) 発振周波数 5 0 k H z の発振器 2 個を、位相を 1 8 0 度ずらした状態で内蔵し、電気的出力 1 2 0 W の超音波分散器「U l t r a s o n i c D i s p e n s i o n S y s t e m T e t o r a 1 5 0」(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 3 . 3 l のイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノン N を 2 m l 添加する。

10

(9 - 9) 前記 (9 - 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。

(9 - 1 0) 6 0 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 1 0 以上 4 0 以下となる様に適宜調節する。

(9 - 1 1) 前記 (9 - 1 0) 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 9 0 % ~ 9 5 % 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、D 5 0 を算出する。

【実施例】

20

【 0 1 7 1 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例にて記載されている「部」は、全て質量部である。

【 0 1 7 2 】

[合成例 1] 樹脂微粒子 A の合成

(1) 工程 1 : 樹脂 a の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に下記の単量体を仕込んだ後、テトラブトキシチタネート (エステル化触媒) 0 . 0 3 質量部を添加し、窒素雰囲気下、2 2 0 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 : 5 3 . 0 質量部

30

エチレングリコール : 6 . 0 質量部

テレフタル酸 : 2 3 . 0 質量部

イソフタル酸 : 1 4 . 0 質量部

無水トリメリット酸 : 4 . 0 質量部

次いで、反応容器内を 5 m m H g 乃至 2 0 m m H g に減圧しながら、さらに 5 時間反応を行い、樹脂 a を得た。

【 0 1 7 3 】

(2) 工程 2 : 樹脂微粒子 A の作製

攪拌機、コンデンサー、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に、以下に列挙する試薬、溶媒を仕込んだ。

40

樹脂 a : 1 0 0 . 0 質量部

メチルエチルケトン : 4 5 . 0 質量部

テトラヒドロフラン : 4 5 . 0 質量部

ジメチルアミノエタノール (D M A E) : 2 . 0 質量部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (D B S) : 0 . 5 質量部

次に、容器に収容されている内容物を、8 0 に加熱して溶解した。

【 0 1 7 4 】

次いで、内容物を攪拌しながら、8 0 のイオン交換水 3 0 0 . 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 1 0 0 に達するまで蒸留を行った。

50

【 0 1 7 5 】

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。これにより、分散液に分散されている樹脂微粒子Aを得た。なお、以下の説明において、分散液に分散されている樹脂微粒子Aを樹脂微粒子分散液Aと呼ぶことにする。得られた樹脂微粒子Aの物性を表1に示す。

【 0 1 7 6 】

[合成例2～8] 樹脂微粒子B～Hの合成

合成例1において、原材料の種類や使用量を表1に示すように変更した以外は、合成例1（樹脂微粒子Aの合成）と同様の方法により、樹脂微粒子B～Hを分散液に分散された態様で製造した。得られた樹脂微粒子の物性を表1に示す。

10

【 0 1 7 7 】

【表1】

		酸成分(質量部)					アルコール成分(質量部)		その他(質量部)		物性		
		TPA	IPA	TMA	フマル酸	5-ナトリウムスルホニフタル酸	BPA-PO	EG	DMAE	DBS	T _g (°C)	粒径(nm)	酸価(mgKOH/g)
合成例1	樹脂微粒子A	23.0	14.0	4.0	0.0	0.0	53.0	6.0	2.0	0.5	68.5	82	11.7
合成例2	樹脂微粒子B	25.0	0.0	4.5	11.0	0.0	51.5	8.0	2.0	0.5	52.1	75	13.1
合成例3	樹脂微粒子C	28.0	0.0	3.0	0.0	0.0	68.0	1.0	2.0	0.5	93.2	90	8.8
合成例4	樹脂微粒子D	25.0	10.0	0.0	0.0	6.0	49.0	10.0	2.0	0.5	70.5	53	12.6
合成例5	樹脂微粒子E	18.0	9.0	12.0	0.0	0.0	56.0	5.0	2.4	0.8	69.7	31	35.1
合成例6	樹脂微粒子F	23.0	16.0	2.0	0.0	0.0	53.0	6.0	1.5	0.5	69	185	5.8
合成例7	樹脂微粒子G	24.0	17.0	1.0	0.0	0.0	51.0	7.0	1.3	0.5	69.5	254	2.9
合成例8	樹脂微粒子H	17.0	9.0	14.0	0.0	0.0	54.0	6.0	2.6	0.9	69.2	23	40.9

【 0 1 7 8 】

[結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法]

20

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0質量部と、1,9-ノナンジオール83.0質量部とを添加して攪拌しながら反応溶液を130℃まで加熱した。次に、チタン(IV)イソプロポキシド(エステル化触媒)0.7質量部を加えた後、反応溶液を160℃に昇温し5時間かけて縮重合を行った。その後、反応溶液を180℃に昇温し、容器内を減圧させながら所望の分子量となるまで反応を行うことで結晶性ポリエステル1を得た。得られた結晶性ポリエステル1の重量平均分子量(M_w)は20000であり、融点(T_m)は73℃であった。

【 0 1 7 9 】

[ブロックポリマー1の製造方法]

30

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0質量部と、1,10-デカンジオール93.5質量部とを添加して攪拌しながら反応溶液を130℃まで加熱した。次に、チタン(IV)イソプロポキシド(エステル化触媒)0.7質量部を加えた後、反応溶液を160℃に昇温し5時間かけて縮重合を行った。その後、反応溶液を180℃に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応を行うことで、結晶性ポリエステル(1)を得た。結晶性ポリエステル(1)の重量平均分子量(M_w)は19000であり、融点(T_m)は83℃であった。

【 0 1 8 0 】

次いで、攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に、上記で得られた結晶性ポリエステル(1)100.0質量部と、脱水クロロホルム440.0質量部とを添加して完全に溶解させた。次に、トリエチルアミン5.0質量部を加え、氷冷させながら、2-ブロモイソブチリルブロミド15.0質量部を徐々に加えた。その後、室温(25℃)で反応溶液を一昼夜攪拌した。

40

【 0 1 8 1 】

次に、メタノール550.0質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥を行い、結晶性ポリエステル(2)を得た。

【 0 1 8 2 】

次いで、攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に、上記で得られた結晶性ポリエステル(2)100.0質量部、スチレン300.0質量部、臭化銅(I)3.5質量部およびペンタメチルジエチレントリアミン8.5質量部を添加して攪拌した。次に、反応溶液を攪拌しながら、110℃に昇温して重合反応を行った。所望の分子量となっ

50

たところで反応を停止して、メタノール 250.0 質量部で再沈殿、濾過、精製を行い、未反応のスチレン及び触媒を除去した。その後、50 に設定した真空乾燥機で精製物を乾燥させてポリエステル部位とビニルポリマー部位とを有するブロックポリマー 1 を得た。

【0183】

上記ブロック樹脂 1 は、重量平均分子量 (M_w) が 33000、融点 (T_m) が 76、C/A が 55/45 であった。

【0184】

[ブロックポリマー 2、3 の製造方法]

ブロックポリマー 1 の製造方法において、原材料および製造条件を下記表 2 に示すように変更すること以外は、ブロックポリマー 1 の製造方法と同様の方法によりブロックポリマー 2、3 をそれぞれ得た。得られたブロックポリマー 2、3 の物性をそれぞれ表 3 に示す。

【0185】

【表 2】

	ポリエステル部位				ビニルポリマー部位	
	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	ビニルモノマー	質量部
ブロックポリマー 1	セバシン酸	100.0	1, 10-デカンジオール	93.5	スチレン	300.0
ブロックポリマー 2	セバシン酸	100.0	1, 9-ノナンジオール	83.0	スチレン	450.0
ブロックポリマー 3	ドデカン二酸	100.0	1, 12-ドデカンジオール	94.0	スチレン	300.0

【0186】

【表 3】

	ポリエステル部位		ビニルポリマー部位		ブロックポリマー全体			
	Mw	Tm(°C)	Mw	Mw/Mn	Mw	Mw/Mn	C/A 比	Tm(°C)
ブロックポリマー 1	19000	83	7500	1.8	33000	1.7	55/45	76
ブロックポリマー 2	6000	70	10200	1.8	34500	1.7	35/65	62
ブロックポリマー 3	18500	89	7500	1.8	33500	1.7	55/45	83

【0187】

[実施例 1] トナー 1 の作製

(1) 芯粒子の作製

還流管、攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた四つ口容器中に、イオン交換水 700 質量部と、0.125 モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液 1000 質量部と、1.0 モル/リットルの HCl 水溶液 24.0 質量部とを添加した。次に、高速攪拌装置 TK - ホモミキサーを用いて 12,000 rpm で反応溶液を攪拌しながら、60 に保持した。ここに 1.25 モル/リットルの CaCl_2 水溶液 85 質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0188】

次に、下記に列挙した材料をアトライターで 3 時間分散させて得られた重合性単量体組成物 1 を、60 で 20 分保持した。

- ・スチレン：72.0 部
- ・n-ブチルアクリレート：28.0 部
- ・メチルトリエトキシシラン：5.0 部
- ・ブロックポリマー 1：15.0 部
- ・ピグメントブルー (15 : 3)：6.0 部
- ・サリチル酸アルミニウム化合物 (ポントロン E - 88 : オリエント化学社製)：1.2 部
- ・ジビニルベンゼン：0.04 部
- ・離型剤 [フィッシャートロップシュワックス、吸熱メインピーク温度 77.1]：9.0 部

その後、重合性単量体組成物 1 に、t-ブチルパーオキシピバレート (重合開始剤) 16.0 質量部 (50 % トルエン溶液) を添加した重合性単量体組成物 1 を水系媒体中に投

入し、高速攪拌装置の回転数を12,000rpmに維持しつつ10分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を70℃に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら4時間反応させた。このとき水系媒体のpHは5.1であった。次に、1.0N-NaOHを10.0質量部加えてpH8.0にし、容器内を温度95℃に昇温して6.5時間維持した。その後、10%塩酸4.0質量部をイオン交換水50質量部に加え、pHを5.1にした。次に、イオン交換水を300質量部添加した後、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度を100℃にしてから蒸留を5時間行った。このとき蒸留留分は300質量部であった。その後、30℃まで冷却することで、重合体スラリーを得た。次に、この重合体スラリーにイオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が20%になるように調整することで、芯粒子分散液を得た。

10

【0189】

次に、芯粒子分散液を少量抜き取り、希塩酸を加えpH=1.5に調整してからこの分散液を2時間攪拌した後、ろ過、水洗、乾燥を行うことで、芯粒子が得られた。得られた芯粒子をTEMで観察した。観察の際に、ケイ素マッピングを行った結果、芯粒子の表層において均一にケイ素原子が存在することが確認された。以下の実施例及び比較例においても、同様に有機ケイ素重合体を含有する表層はケイ素マッピングでも確認を行った。

【0190】

(2) 樹脂微粒子の固着

還流冷却管、攪拌機および温度計を備えた反応容器に、上記(1)の工程で得られた芯粒子分散液500.0部(固形分100.0部)を入れ、攪拌しながら、樹脂微粒子分散液A(25.0部、固形分5.0部)を緩やかに添加した。次に、反応容器内の内容物を、200回転/分で15分間攪拌を行った。次いで、加熱用オイルバスを用いて樹脂微粒子が付着した芯粒子分散液の温度を55℃(温度1)に保持し、0.3モル/リットルの塩酸を1.0部/分の滴下速度で滴下し、前記分散液のpHを1.5とした後、さらに2時間攪拌を続けた。その後、攪拌下、1.0モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を、上記分散液のpHが7.5になるまで滴下した。次に、この分散液を70℃(温度2)に保持し、さらに1時間攪拌した。次に、上記分散液を1.0部/分の速度で20℃まで冷却した後、pHが1.5になるまで10%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、乾燥および分級することでトナー粒子1を得た。得られたトナー粒子をNMR測定しST3を算出した。以下の実施例及び比較例においても、同様にNMR測定しST3を算出した。

20

30

【0191】

(3) 外添

シリカ微粉体100部を、ヘキサメチルジシラザン10部で処理し、さらにシリコンオイル10部で処理することで、一次粒径が12nmで、BET比表面積が120m²/gである疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記(2)で得られたトナー粒子1(100.0部)を量り取り、該疎水性シリカ微粉体1.0部を加え、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機製)を用いて混合することにより、トナー1を得た。得られたトナー1の物性を表5に示す。

【0192】

[実施例2~20] トナー2~20の作製

実施例1において、表4に示すような原料及び製造条件に変更すること以外は、実施例1の方法と同様の方法により、トナー(トナー2~20)をそれぞれ得た。得られたトナーの物性を表5に示す。

【0193】

また得られたトナー(トナー2~20)において、芯粒子分散液を少量抜き取り、希塩酸を加えpH=1.5に調整して2時間攪拌した後、ろ過、水洗、乾燥を行うことで、芯粒子が得られた。得られた芯粒子をTEMで観察し、この観察の結果に基づいてケイ素マッピングを行った結果、各芯粒子について表層に均一なケイ素原子が存在することが確認された。

50

【0194】

[比較例1、4] トナー21、24の作製

実施例1において、表4に示すような原料及び製造条件に変更すること以外は、実施例1の方法と同様の方法によりトナー21および24をそれぞれ得た。得られたトナー(トナー21、24)の物性をそれぞれ表5に示す。

【0195】

また得られたトナー(トナー21、24)において、芯粒子分散液を少量抜き取り、希塩酸を加え $\text{pH} = 1.5$ に調整して2時間攪拌した後、ろ過、水洗、乾燥を行うことで、芯粒子が得られた。得られた芯粒子をTEMで観察し、この観察の結果に基づいてケイ素マッピングを行った結果、それぞれ表層に少しケイ素原子が存在することが確認できた。

10

【0196】

[比較例2] トナー22の作製

(1) 水系分散媒の調製

高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中に、イオン交換水900質量部とポリビニルアルコール95質量部とを添加し、回転数1300rpmにて攪拌しながら、55℃に加熱して水系分散媒を調製した。

【0197】

(2) モノマー分散液の調製

下記材料を、アトライターで3時間分散させた。

スチレン：70.0質量部

n-ブチルアクリレート：30.0質量部

カーボンブラック：10.0質量部

サリチル酸シラン化合物：1.0質量部

離型剤〔フィッシャートロップシュワックス、吸熱メインピーク温度77.1℃〕：9.0質量部

次に、t-ブチルパーオキシピバレート(重合開始剤)14.0質量部を添加してモノマー分散液を調製した。

20

【0198】

(3) トナー粒子の調製

次に、得られたモノマー分散液を、上記の四つ口フラスコ内の分散媒中に投入し、上記の回転数を維持しつつ10分間造粒を行なった。続いて、50rpmの攪拌下において、55℃で1時間、次に、65℃で4時間、更に、80℃で5時間重合を行った。上記の重合の終了後、スラリーを冷却し、精製水を用いた洗浄を繰り返すことにより分散剤を除去した。更に洗浄、乾燥を行なうことにより、母体となるブラックトナー粒子を得た。

30

【0199】

次に、酢酸イソアミル2質量部と、テトラエトキシシラン(ケイ素化合物)3.5質量部と、メチルトリエトキシシラン0.5質量部とを混合した溶液に、0.3質量部%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を3質量部投入した。次に、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌することにより、酢酸イソアミルと、テトラエトキシシランと、メチルトリエトキシシランと、を含む混合溶液Aを調製した。

40

【0200】

次に、母体のブラックトナー粒子1.0質量部と、0.3質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液30質量部とを投入した後、上記混合溶液Aを投入し、次いで2.9質量% NH_4OH 水溶液5質量部を混合し、室温(25℃)で12時間攪拌した。次に、エタノールで洗浄後、精製水で洗浄し、粒子を濾別、乾燥することにより、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子をTEMで観察した。この観察の結果に基づいてケイ素マッピングを行ったところ、表層に少しケイ素原子が存在することが確認された。

【0201】

(4) 外添(トナーの調製)

シリカ微粉体100部を、ヘキサメチルジシラザン10部で処理し、さらにシリコーン

50

オイル 10 部で処理して、一次粒径が 12 nm で、BET 比表面積が 120 m²/g の疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記 (3) で得られたトナー粒子を分級した後、そのうちの 100.0 部を量り取り、該疎水性シリカ微粉体 1.0 部を加え、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機製）を用いて混合することにより、トナー 22 を得た。得られたトナー 22 の物性を表 5 に示す。

【0202】

〔比較例 3〕トナー 23 の作製

（1）ポリエステル系樹脂（1）の製造例

下記単量体（テレフタル酸）をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置および攪拌装置をオートクレーブに装着した。

・テレフタル酸：11.1 mol

・ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物（PO-BPA）：11.0 mol

次に、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って 210 で T_g が 66 になるまで反応を行い、ポリエステル系樹脂（1）を得た。重量平均分子量（M_w）は 7,100 であり、数平均分子量（M_n）は 3,030 であった。

【0203】

（2）ポリエステル系樹脂（2）の製造例

（2-1）イソシアネート基含有プレポリマーの合成

反応容器に、下記の試薬を投入した。

ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物	730 質量部
フタル酸	295 質量部
ジブチルチンオキシド	3.0 質量部

次に、反応容器の内容物を 220 に昇温した後、攪拌しながら 7 時間反応させ、更に減圧下で 5 時間反応させた。この後、反応容器の内容物を 80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 190 質量部と 2 時間反応させることにより、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を得た。

【0204】

（2-2）ポリエステル系樹脂（2）の合成

上記（2-1）で得たイソシアネート基含有ポリエステル樹脂を 25 質量部と、イソホロンジアミン 1 質量部とを 50 で 2 時間反応させることで、ウレア基を含有しポリエステルの主成分とするポリエステル系樹脂（2）を得た。得られたポリエステル系樹脂（2）の重量平均分子量（M_w）は 23300 であり、数平均分子量（M_n）は 3010 であり、ピーク分子量は 7300 であった。

【0205】

（3）油相の調整

下記材料を、酢酸エチル 200 質量部に溶解させることで、[油相]を得た。

ポリエステル系樹脂（1）：57.0 質量部

ポリエステル系樹脂（2）：43.0 質量部

ピグメントブルー（15：3）：6.0 部

離型剤〔フィッシャートロップシュワックス、吸熱メインピーク温度 77.1〕：9.0 質量部

【0206】

（4）水相の調製

イオン交換水 150 部と、カルボキシメチルセルロースの 1% 水溶液（造粘剤）20 部と、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 50% 水溶液 25 部と、酢酸エチル 18 部とを混合攪拌することで、[水相]を得た。

【0207】

（5）芯粒子の作製

得られた〔水相〕にあらかじめ攪拌しておいた〔油相〕を加えた。次に、ミキサーのせん断熱による温度上昇を抑えるために水浴で冷却をすることにより、液中温度を20～23の範囲になるように調整しながら、TKホモミキサーを用い回転数4,000rpm～12,000rpmで調整して3分間混合した。次に、アンカー翼を取り付けたスリーワンモーターで回転数200rpm～600rpmの間に調整しながら10分間攪拌し、芯粒子となる油相の液滴が水相に分散された〔芯粒子スラリー〕を得た。次に、芯粒子スラリーを少量抜き取り、ろ過、水洗、乾燥を行うことで、芯粒子が得られた。得られた芯粒子をTEMにて観察し、観察結果に基づいてケイ素マッピングを行ったが、表層にケイ素原子が存在しないことが確認された。

【0208】

10

(6) 樹脂微粒子付着工程

〔芯粒子スラリー〕を、アンカー翼を取り付けたスリーワンモーターを用いて、回転数200rpm～600rpmの間に調整して攪拌しながら、液温が22の状態、樹脂微粒子分散液Aを芯粒子重量比で7%になるように滴下した。滴下後、回転数を200rpm～600rpmの間を維持して30分間攪拌を続けることで、〔複合粒子スラリー〕を得た。

【0209】

(7) 脱溶剤・洗浄・乾燥

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔複合粒子スラリー〕を投入し、攪拌を行いながら30で8時間脱溶剤を行うことで、〔分散スラリー〕を得た。更に、イオン交換水で十分に洗浄した後、ろ過し、乾燥および分級することでトナー粒子を得た。

20

【0210】

(8) 外添

シリカ微粉体100部を、ヘキサメチルジシラザン10部で処理し、さらにシリコンオイル10部で処理することで、一次粒径が12nm、BET比表面積が120m²/gの疎水性シリカ微粉体を調製した。次いで、上記(7)で得られたトナー粒子100.0部を量り取り、該疎水性シリカ微粉体1.0部を加え、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機製)を用いて混合することにより、トナー23を得た。得られたトナー23の物性を表5に示す。

【0211】

30

〔トナーの評価〕

実施例(実施例1～20)および比較例(比較例1～4)で得られた各トナーについて、以下の方法に従って性能の評価を行った。結果を表6にまとめて示す。

【0212】

(1) 定着性

市販のカラーレーザープリンター(LBP-7700C, キヤノン製)を使用し、シアカートリッジのトナーを取り出して、このカートリッジにトナーを充填し、このカートリッジをシアステーションに装着した。次いで、受像紙(キヤノン製オフィスプランナー、64g/m²)の上に、縦2.0cm横15.0cmの未定着のトナー画像(0.5mg/cm²)を、通紙方向に対し上端部から2.0cmの部分に形成した。次いで、市販のカラーレーザープリンター(LBP-7700C, キヤノン製)から取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードとがそれぞれ調節できるように改造し、この改造プリンターを用いて未定着画像の定着試験を行った。

40

【0213】

まず、常温常湿下、プロセススピードを230mm/sに、初期温度を120にそれぞれ設定した。次に、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った。

【0214】

本発明において、低温定着性は、得られた定着画像を4.9kPa(50g/cm²)の荷重をかけたシルボン紙で5回摺擦したときに、摺擦前後の濃度低下率が10%以下と

50

なる温度を低温側定着開始点とした。また耐高温オフセット性能を以下の基準で評価した。

【0215】

(耐高温オフセット性能の評価基準)

- A：低温側定着開始点 + 80 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
- B：低温側定着開始点 + 70 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
- C：低温側定着開始点 + 60 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない
- D：低温側定着開始点 + 50 以上の温度領域で高温オフセットが発生しない

【0216】

(2) 耐久性

カラーレーザープリンター (LBP-7700C, 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、このカートリッジにトナーを90g充填した。次に、トナーを充填したカートリッジを温度30、湿度80%RHの環境下で10日間静置した。次に、この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 (23、60%RH)、受像紙 (キヤノン製オフィスプランナー 64g/m²) を用いて、印字率2%チャート (8000枚連続して画出し、ハーフトーン画像を印刷した。印刷したハーフトーン画像について、下記基準に従い評価した。

【0217】

(ハーフトーン画像の評価基準 (耐久性の評価基準))

- A：現像ローラ上にもハーフトーン部にもスジが全くない
- B：現像ローラ上のスジが1乃至3本あるが、ハーフトーン部スジが全くない
- C：現像ローラ上のスジが4乃至6本あり、ハーフトーン部にもスジが若干見られる
- D：現像ローラ上のスジが7本以上あり、ハーフトーン部にもスジが明らかにみられる

【0218】

(3) 耐熱保存性

上記 (2) の耐久性評価を行ったシアンカートリッジからトナー5gを回収し、容積100mlのポリカップに量り採り、量り取ったトナーを内部温度50の恒温槽に入れて7日間放置した。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した。耐熱保存性の判定基準は以下の通りである。

【0219】

(耐熱保存性の評価基準)

- A：放置前と変化なし
- 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

【0220】

(4) 帯電性

作製したトナー4.0gと、フェライトキャリアF813-300 (パウダーテック社製) 46.0gとを分取し、低温低湿環境 (15 / 10%)、及び高温高湿環境 (30 / 80%) の各環境で3昼夜放置した。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、2成分現像剤を得た。次に、図2の測定装置を用いてトナーの帯電量を測定した。帯電量の測定方法は下記 (5) に示す。評価は、低温低湿時の帯電量および高温高湿時の帯電量を測定し、下記式 (i) により帯電の安定性を評価し、下記基準によって判断した。

トナー帯電量の環境依存性 (%)

$$= \{ (\text{低温低湿時の帯電量の絶対値}) - (\text{高温高湿時の帯電量の絶対値}) \} / (\text{低温低湿時の帯電量の絶対値}) \times 100\% \quad (i)$$

【0221】

(帯電性 (トナー帯電量の環境依存性) の評価基準)

- A : 0 % 以上 1 5 % 未 満
B : 1 5 % 以上 3 0 % 未 満
C : 3 0 % 以上 4 5 % 未 満
D : 4 5 % 以上

【 0 2 2 2 】

(5) 帯電量の測定方法

底に500メッシュ(目開き25 μ m)のスクリーン3のある金属製の測定容器2に、摩擦帯電量を測定しようとする二成分系現像剤0.5gを入れ金属製のフタ4をした。このときの測定容器2全体の質量を秤り、秤取った量を W_1 (g)とした。次に、吸引機1(測定容器2と接する部分は絶縁体)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250mmAqとした。この状態で十分に、好ましくは2分間吸引を行い、トナーを吸引除去した。

10

【 0 2 2 3 】

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(μ F)とする。吸引後の測定容器全体の質量を秤り W_2 (g)とする。このトナーの摩擦帯電量(mC/kg)は下記(ii)式に基づいて計算される。

$$\text{摩擦帯電量 (mC/kg)} = (C \times V) / (W_1 - W_2) \quad (\text{ii})$$

【 0 2 2 4 】

【表 4】

実施例	トナー	芯粒子の製造工程			樹脂微粒子固着工程		
		シラン	シラン質量部	結晶性ポリエステル	結晶性ポリエステル 質量部	樹脂微粒子 質量部	樹脂微粒子固形分 質量部
実施例1	トナー1	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例2	トナー2	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子B	5.0
実施例3	トナー3	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子C	5.0
実施例4	トナー4	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子D	3.0
実施例5	トナー5	フェニルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例6	トナー6	エチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例7	トナー7	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例8	トナー8	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例9	トナー9	メチルトリエトキシシラン	12.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例10	トナー10	メチルトリエトキシシラン	16.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例11	トナー11	メチルトリエトキシシラン	2.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例12	トナー12	メチルトリエトキシシラン	3.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例13	トナー13	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子E	2.0
実施例14	トナー14	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子F	10.0
実施例15	トナー15	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子G	12.0
実施例16	トナー16	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー1	15.0	樹脂微粒子H	1.5
実施例17	トナー17	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー2	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例18	トナー18	メチルトリエトキシシラン	5.0	ブロックポリマー3	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例19	トナー19	メチルトリエトキシシラン	5.0	結晶性ポリエステル1	15.0	樹脂微粒子A	5.0
実施例20	トナー20	メチルトリエトキシシラン	5.0	-	-	樹脂微粒子A	5.0
比較例1	トナー21	メチルトリエトキシシラン	1.0	-	-	-	-
比較例2	トナー22	-	-	明細書中に記載	-	-	-
比較例3	トナー23	-	-	明細書中に記載	-	-	-
比較例4	トナー24	アミノプロピルトリエトキシシラン	5.0	-	-	樹脂微粒子A	5.0
							70

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

【表 5】

実施例	トナー	トナー物性					
		T _g (°C)	重量平均粒径 D4 (μm)	個数平均粒径 D1 (μm)	D4/D1	ST3	芯粒子の表面 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を 用いた測定における ケイ素の濃度 (atomic%)
実施例1	トナー1	48.2	6.03	5.38	1.12	0.70	18.5
実施例2	トナー2	48.0	6.05	5.35	1.13	0.70	18.5
実施例3	トナー3	48.7	6.12	5.37	1.14	0.70	18.5
実施例4	トナー4	48.3	6.08	5.43	1.12	0.70	18.5
実施例5	トナー5	48.3	6.20	5.34	1.16	0.41	5.3
実施例6	トナー6	48.4	6.15	5.44	1.13	0.61	14.3
実施例7	トナー7	48.2	6.08	5.43	1.12	0.69	15.4
実施例8	トナー8	48.5	6.12	5.32	1.15	0.68	15.2
実施例9	トナー9	48.1	6.05	5.45	1.11	0.72	20.5
実施例10	トナー10	48.0	6.12	5.30	1.15	0.76	24.1
実施例11	トナー11	48.3	6.06	5.36	1.13	0.41	6.5
実施例12	トナー12	48.6	6.15	5.32	1.16	0.54	10.4
実施例13	トナー13	48.1	6.04	5.39	1.12	0.70	18.5
実施例14	トナー14	48.0	6.16	5.36	1.15	0.70	18.5
実施例15	トナー15	48.2	6.20	5.34	1.16	0.70	18.5
実施例16	トナー16	48.4	6.05	5.35	1.13	0.70	18.5
実施例17	トナー17	47.1	6.30	5.53	1.14	0.69	18.4
実施例18	トナー18	49.0	6.08	5.48	1.11	0.71	18.2
実施例19	トナー19	45.3	6.05	5.13	1.18	0.70	18.3
実施例20	トナー20	49.7	6.12	5.46	1.12	0.71	18.5
比較例1	トナー21	47.8	6.21	5.40	1.15	0.35	4.8
比較例2	トナー22	48.0	5.85	5.04	1.16	0.30	2.7
比較例3	トナー23	47.5	5.88	4.98	1.18	0.00	0
比較例4	トナー24	47.9	6.23	5.37	1.16	0.00	8.7

【 0 2 2 6 】

10

20

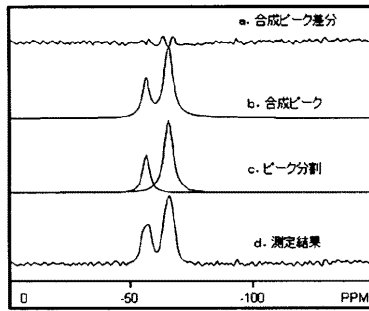
【表 6】

		定着性		耐久性 (現像ローラ上 スジ本数)	耐熱保存性	帯電性 (環境依存性)
		低温定着 開始温度	耐高温オフ セット性能 (温度領域)			
実施例1	トナー1	110℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(10%)
実施例2	トナー2	110℃	A(80℃)	B(3本)	C	A(13%)
実施例3	トナー3	120℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(9%)
実施例4	トナー4	110℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(11%)
実施例5	トナー5	110℃	A(80℃)	C(5本)	A	B(18%)
実施例6	トナー6	110℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(11%)
実施例7	トナー7	110℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(11%)
実施例8	トナー8	110℃	A(80℃)	B(2本)	A	A(12%)
実施例9	トナー9	115℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(8%)
実施例10	トナー10	120℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(8%)
実施例11	トナー11	110℃	A(80℃)	C(4本)	A	B(16%)
実施例12	トナー12	110℃	A(80℃)	B(3本)	A	A(10%)
実施例13	トナー13	110℃	A(80℃)	B(1本)	B	B(19%)
実施例14	トナー14	115℃	A(80℃)	B(3本)	A	A(11%)
実施例15	トナー15	115℃	A(80℃)	C(6本)	A	B(16%)
実施例16	トナー16	110℃	A(80℃)	C(5本)	B	B(21%)
実施例17	トナー17	110℃	B(75℃)	B(2本)	B	A(10%)
実施例18	トナー18	115℃	A(80℃)	A(0本)	A	A(11%)
実施例19	トナー19	120℃	B(70℃)	B(3本)	B	B(22%)
実施例20	トナー20	130℃	B(75℃)	A(0本)	A	A(13%)
比較例1	トナー21	130℃	C(65℃)	D(10本)	E	C(33%)
比較例2	トナー22	135℃	C(60℃)	D(12本)	C	D(48%)
比較例3	トナー23	135℃	D(50℃)	D(9本)	D	C(40%)
比較例4	トナー24	130℃	C(65℃)	D(8本)	C	C(38%)

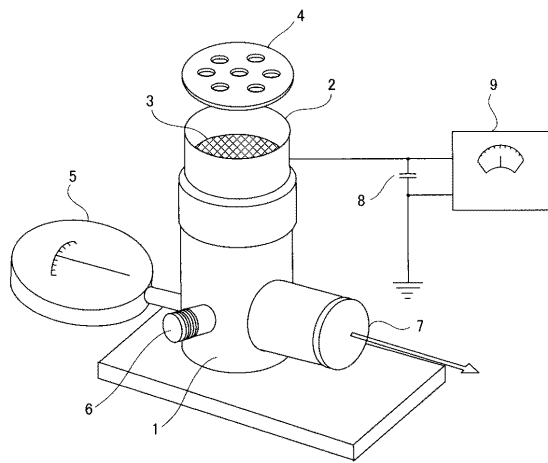
10

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/097 3 6 5

(72)発明者 高田 晴美
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 阿部 浩次
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 高橋 純平

(56)参考文献 特開2013-257404(JP,A)
特開2007-003840(JP,A)
特開2014-013384(JP,A)
特開平08-292599(JP,A)
特開2001-075304(JP,A)
特開2001-330992(JP,A)
特開2009-229920(JP,A)
特開2012-173628(JP,A)
特開2008-046416(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6