

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7108494号
(P7108494)

(45)発行日 令和4年7月28日(2022.7.28)

(24)登録日 令和4年7月20日(2022.7.20)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 7 5
G 0 3 G	9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 5
		G 0 3 G	9/087	3 3 1
		G 0 3 G	9/087	3 2 5
		G 0 3 G	9/097	3 5 1

請求項の数 12 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-152289(P2018-152289)	(73)特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(22)出願日	平成30年8月13日(2018.8.13)	(74)代理人	110002620 特許業務法人大谷特許事務所
(65)公開番号	特開2019-35959(P2019-35959A)	(74)代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(43)公開日	平成31年3月7日(2019.3.7)	(72)発明者	渡辺 省伍 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王 株式会社研究所内
審査請求日	令和3年6月10日(2021.6.10)	審査官	福田 由紀
(31)優先権主張番号	特願2017-157668(P2017-157668)		
(32)優先日	平成29年8月17日(2017.8.17)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用正帯電性トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂と離型剤とを含有する母粒子が無機微粒子で被覆された静電荷像現像用正帯電性トナーであって、
結着樹脂が結晶性樹脂を含有し、
離型剤がジペンタエリスリトール単位を構成成分として有するエステルワックス(W)を含有し、
無機微粒子が正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)を含有し、
正帯電性シリカ(S1)の平均粒径が負帯電性シリカ(S2)の平均粒径より小さく、負帯電性シリカ(S2)の平均粒径が10nm以上90nm以下であり、
正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)の合計質量に対する負帯電性シリカ(S2)の質量比(負帯電性シリカ(S2)/(正帯電性シリカ(S1)+負帯電性シリカ(S2)))が0.1以上0.5以下である、静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項2】

結着樹脂に対する離型剤の質量比(離型剤/結着樹脂)が0.001以上0.3以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項3】

エステルワックス(W)が、ジペンタエリスリトールと脂肪族モノカルボン酸とのエステル縮合物である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項4】

脂肪族モノカルボン酸が炭素数 8 以上 30 以下の直鎖脂肪族モノカルボン酸である、請求項 3 に記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 5】

脂肪族モノカルボン酸が、パルミチン酸及びステアリン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 3 又は 4 に記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 6】

エステルワックス (W) の融点が 60 以上 150 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 7】

結晶性樹脂が、結晶性ポリエステル樹脂、並びにポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する結晶性複合樹脂から選ばれる 1 種以上の樹脂である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

10

【請求項 8】

結着樹脂が非晶質樹脂を更に含有し、非晶質樹脂が、スチレンアクリル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、並びにポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを有する非晶質複合樹脂から選ばれる 1 種以上の樹脂である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 9】

結晶性複合樹脂又は非晶質複合樹脂におけるポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとの質量比 (ポリエステル樹脂セグメント / 付加重合樹脂セグメント) が、60 / 40 以上 95 / 5 以下である、請求項 7 又は 8 に記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

20

【請求項 10】

トナー中の結晶性樹脂の含有量が、結着樹脂の合計量 100 質量% に対して、1 質量% 以上 30 質量% 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 11】

正帯電性シリカ (S1) の平均粒径が 3 nm 以上 40 nm 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

【請求項 12】

更に荷電制御樹脂を含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像用正帯電性トナー。

30

【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、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる静電荷像現像用正帯電性トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応した電子写真用トナーの開発が求められている。また、トナーには負帯電性トナー及び正帯電性トナーが存在する。正帯電性トナーを用いる電子写真装置は、オゾンの発生が少なく、オゾン発生による臭気がなく、良好な帯電性が得られるため、近年好ましく用いられている。

40

【0003】

特許文献 1 には、初期印字性能及び耐久印字性能に優れる静電荷像現像用正帯電性トナーを提供することを目的として、結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含んでなる着色樹脂粒子、並びに外添剤を含有する静電荷像現像用正帯電性トナーにおいて、上記外添剤として、外添剤 A 及び外添剤 B を含み、上記外添剤 A が、個数平均一次粒径が 0.1 ~ 1 μm である脂肪酸アルカリ金属塩粒子又は脂肪酸アルカリ土類金属塩粒子であり、上記外添剤

50

Bが、個数平均一次粒径が40～200nmであり、球形度が1～1.3である球形シリカ微粒子である静電荷像現像用正帯電性トナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2010-128312号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1の技術では、低温定着性及び黒ベタ追従性の観点から更なる改善を求められていた。

10

本発明が解決しようとする課題は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れた静電荷像現像用正帯電性トナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の静電荷像現像用正帯電性トナーに関する。

少なくとも結着樹脂と離型剤とを含有する母粒子が無機微粒子で被覆された静電荷像現像用正帯電性トナーであって、

結着樹脂が結晶性樹脂を含有し、

離型剤がジペンタエリスリトール単位を構成成分として有するエステルワックス(W)を含有し、

20

無機微粒子が正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)を含有し、

正帯電性シリカ(S1)の平均粒径が負帯電性シリカ(S2)の平均粒径より小さく、負帯電性シリカ(S2)の平均粒径が10nm以上90nm以下である、静電荷像現像用正帯電性トナー。

【発明の効果】

【0007】

本発明の静電荷像現像用正帯電性トナーは、低温定着性及び黒ベタ追従性の両立において優れる。

【発明を実施するための形態】

30

【0008】

本発明の静電荷像現像用正帯電性トナーは、少なくとも結着樹脂と離型剤とを含有する母粒子が無機微粒子で被覆された静電荷像現像用正帯電性トナーであって、結着樹脂が結晶性樹脂を含有し、離型剤がジペンタエリスリトール単位を構成成分として有するエステルワックス(W)を含有し、無機微粒子が正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)を含有し、正帯電性シリカ(S1)の平均粒径が負帯電性シリカ(S2)の平均粒径より小さく、負帯電性シリカ(S2)の平均粒径が10nm以上90nm以下である。

【0009】

本発明者は、ジペンタエリスリトール単位を構成成分として有するエステルワックス(W)を離型剤として用いると、低温定着性に優れたトナーが得られることを見出した。しかしながら、そのようなエステルワックス(W)を離型剤として用いると、外添剤としてトナーに付着させた正帯電性シリカが脱離しやすい傾向があり、特に低温低湿環境下において黒ベタ画像を印刷したときに画像濃度が低下して黒ベタ追従性に劣ることを本発明者は見出した。そして、本発明者は更に鋭意検討を重ねた結果、特定の平均粒径を有する正帯電性シリカと負帯電性シリカとを併用することで、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れた静電荷像現像用正帯電性トナーが得られることを見出した。

40

【0010】

本発明のトナーが、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れる理由は必ずしも定かではないが、以下のように推定される。

エステルワックス(W)を離型剤として用いると、エステルワックス(W)が有するジペ

50

ンタエリスリトール構造の影響で、結着樹脂としての結晶性樹脂が結晶化しやすくなり、低温定着性が良好になる。一方、エステルワックス(W)が有するジペンタエリスリトール構造は、複数のエステル基が分子の中心側に集中して存在することで電子を求引しやすくなるため、分子の中心側が負、外側が正に極性を帯びやすくなり、エステルワックス(W)自体は正帯電性を示す。そのため、エステルワックス(W)と正帯電性シリカとが反発し合い、外添剤としてトナーに付着させた正帯電性シリカが脱離しやすくなると考えられる。本発明では、特定の平均粒径を有する正帯電性シリカと負帯電性シリカとを併用することで、負帯電性シリカがエステルワックス(W)の正帯電を打ち消し、正帯電性シリカの脱離を防止して黒ベタ追従性が良好になると考えられる。

【0011】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶質であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最高ピーク温度との比(軟化点() / 吸熱の最高ピーク温度())で定義される。「結晶性樹脂」とは、結晶性指数が0.6以上1.4以下のものである。「非晶質樹脂」とは、結晶性指数が0.6未満又は1.4を超えるものである。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、示差走査熱量測定により観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。結晶性指数は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。

明細書中、ポリエステル樹脂のカルボン酸成分には、その化合物のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び各カルボン酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステルも含まれる。

「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を意味する。また、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種を意味する。

「体積中位粒径D₅₀」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。体積中位粒径D₅₀は、レーザー回折型粒径測定機等により測定できる。

【0012】

<結着樹脂>

本発明に用いられる結着樹脂は、低温定着性の観点から、結晶性樹脂(以下、「結晶性樹脂C」又は単に「樹脂C」ともいう)を含有する。また、本発明に用いられる結着樹脂は、低温定着性、耐熱保存性及び帯電性の観点から、非晶質樹脂(以下、「非晶質樹脂A」又は単に「樹脂A」ともいう)を更に含有することが好ましい。

【0013】

<非晶質樹脂A>

非晶質樹脂Aとしては、例えば、スチレンアクリル樹脂又は非晶質ポリエステル樹脂が挙げられる。また、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを有する非晶質複合樹脂等の非晶質ポリエステル系樹脂も挙げられる。非晶質樹脂Aは、スチレンアクリル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、並びにポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを有する非晶質複合樹脂から選ばれる1種以上の樹脂であることが好ましく、非晶質ポリエステル樹脂、並びにポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを有する非晶質複合樹脂から選ばれる1種以上の樹脂であることがより好ましい。

【0014】

〔スチレンアクリル樹脂〕

スチレンアクリル樹脂の原料モノマーとしては、スチレン化合物及びアルキル(メタ)アクリレートを含む公知のラジカル重合性単量体を用いることが好ましい。

【0015】

スチレン化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等が挙げられ、スチレンが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

アルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ノルマル又はイソプロピル（メタ）アクリレート、ノルマル、イソ又はターシャリーブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。なお、アルキル（メタ）アクリレートとは、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの混合物のアルキルエステルを意味する。

【 0 0 1 7 】

アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、低温定着性の観点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が更に好ましく、4以上が更に好ましい。また、耐熱保存性の観点から、12以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下が更に好ましく、4以下が更に好ましい。これらの観点から、アルキル（メタ）アクリレートとしては、ブチルアクリレートが好ましく、n - ブチルアクリレートがより好ましい。

10

【 0 0 1 8 】

他のラジカル重合性単量体としては、酢酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、スチレンアクリル樹脂の原料モノマーは、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含有していてもよい。多官能性単量体としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物等が挙げられる。2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の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等の二重結合を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、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

スチレン化合物の含有量は、原料モノマー中、耐熱保存性の観点から、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、75質量%以上が更に好ましい。また、低温定着性の観点から、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、88質量%以下が更に好ましい。

【 0 0 2 1 】

アルキル（メタ）アクリレートの含有量は、原料モノマー中、低温定着性の観点から、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、12質量%以上が更に好ましく、耐熱保存性の観点から、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、25質量%以下が更に好ましい。

30

【 0 0 2 2 】

〔非晶質ポリエステル樹脂〕

（アルコール成分）

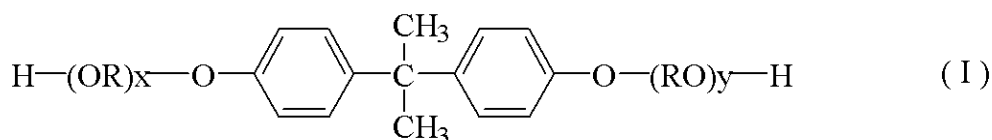
アルコール成分としては、例えば、芳香族ポリオール化合物、脂肪族ポリオール化合物が挙げられる。これらの中でも、芳香族ポリオール化合物が好ましい。

【 0 0 2 3 】

芳香族ポリオール化合物としては、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物であり、より好ましくは式（I）：

40

【 化 1 】



〔式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及びプロピレン基が

50

ら選ばれる少なくとも1種であり、 x 及び y はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 x と y の和の値は、1以上であり、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下であり、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である。)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物である。

【0024】

式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキシド付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキシド付加物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】

式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下、そして、更に好ましくは100モル%である。

【0026】

脂肪族ポリオール化合物としては、炭素数2以上20以下の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上の脂肪族アルコール等が挙げられる。

脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは6以上、更に好ましくは9以上、更に好ましくは11以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは14以下である。

【0027】

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0028】

(カルボン酸成分)

カルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。これらの中では、テレフタル酸又はイソフタル酸がより好ましく、テレフタル酸が更に好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

芳香族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、100モル%以下、好ましくは90モル%以下である。

【0029】

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは9以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは26以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは16以下である。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、セバシン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸が好ましく、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸がより好ましく、ドデセニルコハク酸が更に好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0030】

脂肪族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは5モル%以上、より好ま

10

20

30

40

50

しくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、好ましくは80モル%以下、より好ましくは60モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。

【0031】

カルボン酸成分は、好ましくは3価以上のカルボン酸を含む。

3価以上のカルボン酸としては、好ましくは3価のカルボン酸であり、より好ましくはトリメリット酸である。

3価以上のカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

10

【0032】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸が、分子量調整の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0033】

カルボン酸成分とアルコール成分との当量比(COOH基/OH基)は、末端基を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

【0034】

アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、180以上250以下程度の温度で行うことができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタールアミネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。重合禁止剤としては、ターシャリーブチルカテコール等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

20

30

【0035】

〔非晶質複合樹脂〕

非晶質複合樹脂は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する。

【0036】

(ポリエステル樹脂セグメント)

ポリエステル樹脂セグメントは、ポリエステル樹脂よりなり、当該ポリエステル樹脂としては上述の非晶質ポリエステル樹脂の例示と同様のものが好ましい例として挙げられる。

40

【0037】

(付加重合樹脂セグメント)

付加重合樹脂セグメントとしては、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物が好ましい。

スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、又は -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導體(以下、スチレンとスチレン誘導體をまとめて単に「スチレン系化合物」という)が挙げられる。

【0038】

スチレン系化合物の含有量は、付加重合樹脂の原料モノマー中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、更に好ましく75

50

質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。

【0039】

スチレン系化合物以外に用いられる付加重合樹脂の原料モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

【0040】

スチレン系化合物以外に用いられる付加重合樹脂の原料モノマーは2種以上を使用することができる。

【0041】

スチレン系化合物以外に用いられる付加重合樹脂の原料モノマーの中では、樹脂特性の制御を容易にする観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは6以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数をいう。

【0042】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これらの接頭辞が存在している場合とそうでない場合の双方を意味し、これらの接頭辞が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。

【0043】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、樹脂特性の制御の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

【0044】

付加重合樹脂の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキサイド等の重合開始剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で、常法により行うことができるが、温度条件としては、好ましくは110以上、より好ましくは120以上、更に好ましくは130以上であり、そして、好ましくは250以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは170以下である。

【0045】

付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、付加重合樹脂の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下が好ましい。

【0046】

(両反応性モノマー)

複合樹脂は、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを連結する両反応性モノマー由来の単位を有することが好ましい。例えば、当該複合樹脂は、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー及び付加重合樹脂セグメントの原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、重縮合反応又は付加重合反応を、両反応性モノマーの存在下で行うことで得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

複合樹脂は、(i) アルコール成分とカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー、(i i) 付加重合樹脂セグメントの原料モノマー、又は(i i i) ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー及び付加重合樹脂セグメントの原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の官能基、好ましくは水酸基及びカルボキシ基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の官能基、より好ましくはカルボキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましい。

10

両反応性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が挙げられる。これらの中でも、重縮合反応及び付加重合反応の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸がより好ましい。ただし、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等のエチレン性不飽和結合を有する多価カルボン酸は、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマーとして機能する。この場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマーである。

【 0 0 4 9 】

両反応性モノマーの使用量は、樹脂特性の制御の観点から、ポリエステル樹脂セグメントのアルコール成分の合計 1 0 0 モル部に対して、好ましくは 1 モル部以上、より好ましくは 2 モル部以上、更に好ましくは 3 モル部以上であり、そして、好ましくは 2 0 モル部以下、より好ましくは 1 0 モル部以下、更に好ましくは 7 モル部以下である。

20

【 0 0 5 0 】

複合樹脂におけるポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとの質量比(ポリエステル樹脂セグメント/付加重合樹脂セグメント)は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 6 0 / 4 0 以上、より好ましくは 7 0 / 3 0 以上、更に好ましくは 7 5 / 2 5 以上であり、そして、耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは 9 5 / 5 以下、より好ましくは 9 0 / 1 0 以下、更に好ましくは 8 5 / 1 5 以下である。なお、上記の計算において、ポリエステル樹脂セグメントの質量は、用いられるポリエステル樹脂の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量(計算値)を除いた量であり、両反応性モノマーの量は、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー量に含める。また、付加重合樹脂セグメントの量は、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー量であるが、重合開始剤の量は付加重合樹脂セグメントの原料モノマー量に含める。

30

【 0 0 5 1 】

〔樹脂 A の物性〕

樹脂 A の軟化点は、耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは 7 5 以上、より好ましくは 8 0 以上、更に好ましくは 8 5 以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 1 5 0 以下、より好ましくは 1 4 5 以下、更に好ましくは 1 4 0 以下である。

40

【 0 0 5 2 】

樹脂 A のガラス転移温度は、耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは 4 5 以上、より好ましくは 5 0 以上、更に好ましくは 5 5 以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 8 0 以下、より好ましくは 7 5 以下、更に好ましくは 7 0 以下、更に好ましくは 6 5 以下である。

【 0 0 5 3 】

樹脂 A の酸価は、好ましくは 1 m g K O H / g 以上、より好ましくは 3 m g K O H / g 以上、更に好ましくは 5 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 4 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 3 0 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 2 0 m g K O H / g 以下である。

50

【 0 0 5 4 】

トナー中の樹脂 A の含有量は、結着樹脂の合計量 1 0 0 質量% に対して、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 4 0 質量% 以上、より好ましくは 5 0 質量% 以上、更に好ましくは 6 0 質量% 以上、更に好ましくは 7 0 質量% 以上、更に好ましくは 8 0 質量% 以上、更に好ましくは 9 0 質量% 以上であり、そして、1 0 0 質量% 未満であり、好ましくは 9 9 質量% 以下、より好ましくは 9 8 質量% 以下、更に好ましくは 9 7 質量% 以下である。結着樹脂の合計量とは、樹脂 A 及び樹脂 C 等のトナー中に含まれる樹脂成分の合計量を意味する。

【 0 0 5 5 】

< 結晶性樹脂 C >

結着樹脂は、低温定着性を向上させる観点から、結晶性樹脂 C を含む。

樹脂 C としては、結晶性ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する結晶性複合樹脂等の結晶性ポリエステル系樹脂が挙げられる。これらの中でも、カブリの発生を抑制する観点から、結晶性ポリエステル樹脂、並びにポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する結晶性複合樹脂から選ばれる 1 種以上の樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する結晶性複合樹脂がより好ましい。

以下、樹脂 C の好適態様として、樹脂 A における例示と共通する箇所については説明を省略し、樹脂 C の態様として好ましい態様についてのみ説明する。

【 0 0 5 6 】

〔結晶性ポリエステル樹脂〕

(アルコール成分)

アルコール成分は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは、脂肪族ポリオール化合物である。

【 0 0 5 7 】

脂肪族ポリオール化合物としては、炭素数 2 以上 2 0 以下の脂肪族ジオール、グリセリン等の 3 価以上の脂肪族アルコール等が挙げられる。これらの中でも、脂肪族ジオールが好ましく、 ω -脂肪族ジオールがより好ましい。

脂肪族ジオールの炭素数は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 2 以上、より好ましくは 4 以上、更に好ましくは 6 以上、更に好ましくは 9 以上、更に好ましくは 1 1 以上であり、そして、好ましくは 2 0 以下、より好ましくは 1 6 以下、更に好ましくは 1 4 以下である。

【 0 0 5 8 】

ω -脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が挙げられる。これらの中でも 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが好ましく、1, 12-ドデカンジオールがより好ましい。

ω -脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、好ましくは 7 0 モル% 以上、より好ましくは 9 0 モル% 以上、更に好ましくは 9 5 モル% 以上、更に好ましくは 1 0 0 モル% である。

【 0 0 5 9 】

(カルボン酸成分)

カルボン酸成分は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは、脂肪族ジカルボン酸である。

【 0 0 6 0 】

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 4 以上、より好ましくは 6 以上、更に好ましくは 9 以上、更に好ましくは 1 0 以上であり、そして、好ましくは 2 2 以下、より好ましくは 2 0 以下、更に好ましくは 1 6 以下、更に好ましくは 1 4 以下である。

10

20

30

40

50

脂肪族ジカルボン酸としては、セバシン酸、フマル酸が好ましく、セバシン酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは65モル%以上、更に好ましくは80モル%以上であり、そして、100モル%以下である。

【0061】

〔結晶性複合樹脂〕

結晶性複合樹脂は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントを有する。ポリエステル樹脂セグメントは、ポリエステル樹脂よりなり、当該ポリエステル樹脂としては上述の結晶性ポリエステル樹脂の例示と同様のものが好ましい例として挙げられる。なお、ポリエステル樹脂セグメント以外の構成については、非晶質複合樹脂と同様であり、好ましい範囲も同様であるので、説明を省略する。

10

【0062】

樹脂Cは、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは、アルコール成分として、炭素数9以上14以下の脂肪族ジオールを含有し、カルボン酸成分として、炭素数9以上14以下の脂肪族ジカルボン酸化合物を含有する。

【0063】

〔樹脂Cの物性〕

樹脂Cの融点は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは65以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは75以上、更に好ましくは80以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは135以下、更に好ましくは120以下である。

20

【0064】

樹脂Cの軟化点は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは75以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは85以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは135以下、更に好ましくは120以下である。

【0065】

トナー中の樹脂Cの含有量は、低温定着性を向上させる観点から、結着樹脂の合計量100質量%に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

30

【0066】

<離型剤>

本発明に用いられる離型剤は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、ジペンタエリスリトール単位を構成成分として有するエステルワックス(W)を含有する。

【0067】

〔エステルワックス(W)〕

エステルワックス(W)は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、構成成分としてジペンタエリスリトール単位を有する。

エステルワックス(W)は、好ましくはジペンタエリスリトールと脂肪族モノカルボン酸とのエステル縮合物である。

40

【0068】

エステルワックス(W)において、ジペンタエリスリトールの脂肪族モノカルボン酸によるエステル置換数は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上であり、そして、好ましくは6以下、そして、更に好ましくは6である。

【0069】

50

脂肪族モノカルボン酸の炭素数は、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上、更に好ましくは14以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは26以下、更に好ましくは24以下、更に好ましくは20以下である。また、脂肪族モノカルボン酸は、直鎖脂肪族モノカルボン酸であっても分岐鎖脂肪族モノカルボン酸であってもよく、好ましくは直鎖脂肪族モノカルボン酸である。すなわち、脂肪族モノカルボン酸は、炭素数8以上30以下の直鎖脂肪族モノカルボン酸であることが好ましい。

【0070】

脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イコサン酸、テトラコサン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上であってもよい。これらの中でも、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ミリスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、パルミチン酸及びステアリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が更に好ましく、ステアリン酸が更に好ましい。

10

【0071】

エステルワックス(W)の製造方法は、特に限定されないが、例えばジペンタエリスリトールと脂肪族モノカルボン酸とを、不活性ガス雰囲気下で、160以上270以下の温度で、縮合させることで得られる。

【0072】

エステルワックス(W)の融点は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは60以上、より好ましくは65以上、更に好ましくは70以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは150以下、より好ましくは135以下、更に好ましくは120以下、更に好ましくは100以下である。

20

【0073】

離型剤中のエステルワックス(W)の含有量は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、離型剤100質量%に対して、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、そして、更に好ましくは100質量%である。

30

【0074】

〔他の離型剤〕

トナーは、本発明の効果を損なわない範囲で、エステルワックス(W)の他に、他の離型剤(エステルワックス(W)以外の離型剤)を含有していてもよい。

他の離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス；マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトプロッシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又はそれらの脱酸ワックス、エステルワックス(W)以外の脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0075】

他の離型剤の融点は、低温定着性及び黒ベタ追従性をより向上させる観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは140以下である。

【0076】

トナー中の離型剤の含有量は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、結着樹脂の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、更に好ましくは0.8質量部以上、更に好ましくは1質量部以上

50

、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。すなわち、結着樹脂に対する離型剤の質量比（離型剤/結着樹脂）は、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.003以上、更に好ましくは0.008以上、更に好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.015以上であり、そして、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下、更に好ましくは0.1以下、更に好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.03以下である。

【0077】

トナー中のエステルワックス（W）の含有量は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、結着樹脂の合計量100質量部に対して、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.8質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

10

【0078】

トナー中の他の離型剤の含有量は、低温定着性をより向上させる観点から、結着樹脂の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

【0079】

<荷電制御樹脂>

本発明のトナーは、荷電制御樹脂を更に含有していてもよい。

荷電制御樹脂としては、スチレンアクリル樹脂、ポリアミン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中で、粉碎時に粉碎圧を低減し、微粉量の発生を抑制し、粉碎分級収率を向上させる観点から、スチレンアクリル樹脂が好ましく、4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系共重合体がより好ましい。

20

【0080】

4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系共重合体としては、例えば、「FCA-201PS」（藤倉化成株式会社製）が挙げられる。

【0081】

その他のスチレンアクリル樹脂として、4級アンモニウム塩基を含有しないスチレンアクリル系共重合体である「FCA-1001NS」（藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。また、ポリアミン樹脂として、「AFP-B」（オリエント化学工業株式会社製）等が挙げられ、フェノール樹脂として、「FCA-2521NJ」、「FCA-2508N」（以上、藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。

30

【0082】

トナー中の荷電制御樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは4質量部以上、更に好ましくは5質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。

40

【0083】

<荷電制御剤>

本発明のトナーは、荷電制御剤を更に含有していてもよい。

荷電制御剤は、特に限定されず、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれも用いることができる。

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ポントロンN-01」、「ポントロンN-04」、「ポントロンN-07」、「ポントロンN-09」、「ポントロンN-11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ポントロンP-51」（オリ

50

メント化学工業株式会社製)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」(クラリアント社製)等;ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」(オリエント化学工業株式会社製)等;イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成工業株式会社製)等;スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」(藤倉化成株式会社製)等が挙げられる。

【0084】

また、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ポントロンS-31」、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」(以上、オリエント化学工業株式会社製)、「アイゼンスピロブラックTRH」、「T-77」(保土谷化学工業株式会社製)等;ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」(以上、日本カーリット株式会社製)等;サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「ポントロンE-304」(以上、オリエント化学工業株式会社製)、「TN-105」(保土谷化学工業株式会社製)等;銅フタロシアニン染料;4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」(クラリアント社製)、ニトロイミダゾール誘導体等;有機金属化合物等が挙げられる。

【0085】

トナー中の荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

【0086】

<着色剤>

本発明のトナーは、着色剤を更に含有していてもよい。

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンプルー、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ロードミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾイエロー等が用いることができ、本発明の方法により得られるトナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

【0087】

トナー中の着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【0088】

本発明では、トナー材料として、さらに、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を適宜使用してもよい。

【0089】

〔外添剤〕

本発明のトナーは、トナー母粒子が無機微粒子で被覆されたトナーである。

本発明に用いられる外添剤は無機微粒子であり、無機微粒子は特定の平均粒径を有する正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)を含有する。本発明のトナーは、正帯電性シリカ及び負帯電性シリカの両方を含有することで、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れる。シリカの帯電性については、ブローオフ帯電量測定装置により測定できる。

【0090】

(正帯電性シリカ(S1))

正帯電性シリカ(S1)は、その種類は特に限定されないが疎水性シリカであることが好ましい。シリカはアニオン性を有するため、基本的には負帯電である。そのため、正帯電

10

20

30

40

50

性シリカ（S1）は、シリカに正帯電性を付与する疎水化処理剤によって表面処理されていることが好ましく、側鎖に窒素原子を有する疎水化処理剤により表面処理されていることがより好ましい。

正帯電性シリカ（S1）の平均粒径は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、負帯電性シリカ（S2）の平均粒径より小さい。正帯電性シリカ（S1）の平均粒径は、好ましくは3 nm以上、好ましくは5 nm以上であり、そして、好ましくは40 nm以下、より好ましくは30 nm以下、更に好ましくは20 nm以下である。

正帯電性シリカ（S1）としては、例えば「TG-820F」、「TG-7120」（以上、キャボット・スペシャリティーズ・ケミカルズ・インク社製）、「NA 50Y」（日本アエロジル株式会社製）、「MSP-012」（テイカ株式会社製）が挙げられる。

10

【0091】

シリカを表面処理する疎水化処理剤、例えば、シリカに正帯電性を付与する疎水化処理剤としては、アミノシランや、側鎖に窒素原子を有するオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

【0092】

側鎖に窒素原子を有するオルガノポリシロキサンは、例えば、オルガノポリシロキサンが有する側鎖の1種以上をアミノ基を有する基に置換することにより得られる。アミノ基を有する基としては、 $-R^1-NH-R^2-N(R^3)_2$ 、 $-R^1-N(R^3)_2$ 〔式中、 R^1 及び R^2 はアルキレン基（好ましくは炭素数が1以上10以下、より好ましくは1以上5以下のアルキレン基）又はアリーレン基（好ましくは総炭素数6以上18以下のアリーレン基、より好ましくはフェニレン基）、 R^3 は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基、好ましくは水素原子を示す〕等が挙げられる。

20

【0093】

（負帯電性シリカ（S2））

負帯電性シリカ（S2）は、負帯電性を有するシリカ粒子であり、その種類は特に限定されないが疎水性シリカであることが好ましい。また、負帯電性シリカ（S2）は、疎水化処理剤により表面処理されていることが好ましい。

負帯電性シリカ（S2）の平均粒径は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、10 nm以上、好ましくは15 nm以上、より好ましくは30 nm以上であり、そして、90 nm以下、好ましくは70 nm以下、より好ましくは50 nm以下である。

30

負帯電性シリカ（S2）としては、例えば「RY 50」、「NAX 50」、「R 972」（いずれも日本アエロジル株式会社製）が挙げられる。

【0094】

シリカに負帯電性を付与する疎水化処理剤としては、シリコーンオイル、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらの中では、シリコーンオイル、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0095】

疎水化処理剤による表面処理方法としては、疎水化処理剤がシリカ微粒子表面に吸着する方法であれば特に限定されず、例えばシリカを混合槽で攪拌しつつ、疎水化処理剤を溶媒にて希釈した溶液を噴霧し、攪拌を続けながら槽内で一定時間加熱乾燥するなどの方法が挙げられる。疎水化処理剤の処理量は、シリカ微粒子の表面積当たり1 mg/m²以上7 mg/m²以下が好ましい。

40

【0096】

正帯電性シリカ（S1）及び負帯電性シリカ（S2）の平均粒径は、個数平均粒径を指し、走査型電子顕微鏡（SEM）写真から500個の粒子の粒径（長径と短径の平均値）を測定し、それらの数平均値として求められる。

【0097】

本発明の効果を阻害しない範囲で、正帯電性シリカ（S1）及び負帯電性シリカ（S2）以外の外添剤を使用してもよい。そのような外添剤としては、酸化チタン微粒子、アルミ

50

ナ微粒子、酸化セリウム微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子；及びポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0098】

外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下である。

【0099】

正帯電性シリカ(S1)及び負帯電性シリカ(S2)の合計質量に対する負帯電性シリカ(S2)の質量比(負帯電性シリカ(S2)/(正帯電性シリカ(S1)+負帯電性シリカ(S2)))の質量比は、低温定着性及び黒ベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、そして、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下である。

10

【0100】

<トナーの製造方法>

トナーの製造方法としては、(1)結着樹脂を含む混合物を熔融混練し、得られた熔融混練物を粉砕してトナーを製造する方法(以下、「熔融混練法」ともいう)、(2)結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液を含む混合物中で、結着樹脂粒子を凝集及び融着させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法(以下、「凝集及び融着法」ともいう)、(3)結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液とトナー用原料を高速攪拌させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法等が挙げられる。本発明のトナーを製造する方法としては、いずれの方法であってもよいが、トナーの生産性を向上させる観点及びトナーの定着性を向上させる観点から、熔融混練法が好ましく、また、凝集及び融着法によりトナーを得てもよい。つまり、トナーは、熔融混練法による粉砕トナーであることが好ましい。

20

【0101】

結着樹脂、離型剤、更に必要に応じて着色剤、荷電制御樹脂及び荷電制御剤等のトナー原料は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

【0102】

結着樹脂、離型剤、更に必要に応じて着色剤、荷電制御樹脂及び荷電制御剤等を含む混合物の熔融混練は、熔融混練機を用いた熔融混練が好ましい。熔融混練時間は、用いる混練機のスケールにも拠るが、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下、更に好ましくは10分以下、更に好ましくは5分以下であり、例えば、1分以上である。

30

【0103】

熔融混練には、密閉式ローダー、一軸押出機、又は二軸押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。結晶を熔融混練する観点から、高温条件に設定することのできる二軸押出機が好ましい。二軸押出機としては、軸の回転方向が同方向に回転できるタイプが好ましい。二軸押出機の市販品としては、生産性を向上させる観点から高速での2軸の噛み合わせが良好な、二軸押出機PCMシリーズ(株式会社池貝製)が好ましく例示される。

40

【0104】

二軸押出機は、混練部が密閉されており、混練の際に発生する混練熱により各材料を容易に熔融することができる。

二軸押出機の設定温度は、押し出し機の構造上、材料の熔融特性に影響されず、意図した温度にて熔融混練することが容易である。二軸押出機の設定温度(バレル設定温度)は、エステルワックス(W)の融点以上の温度であることが好ましい。エステルワックス(W)の融点以上の温度で熔融混練することで、結着樹脂のマトリックス中に離型剤を細かく均一に分散させることができる。離型剤、着色剤、荷電制御樹脂、荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から、例えば、好ましくは65以上、より好ましく

50

は80以上、更に好ましくは90以上であり、そして、好ましくは160以下、より好ましくは140以下である。

【0105】

回転周速度は、離型剤、着色剤、荷電制御樹脂、荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、同方向回転二軸押出機の場合、好ましくは5m/min以上、より好ましくは10m/min以上、更に好ましくは15m/min以上であり、そして、好ましくは50m/min以下、より好ましくは40m/min以下、更に好ましくは30m/min以下である。

【0106】

本発明のトナーの製造方法は、得られた熔融混練物を粉碎し、分級する工程を更に含むことが好ましい。

10

【0107】

粉碎工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、樹脂混練物を1～5mm程度に粗粉碎した後、さらに所望の粒径に微粉碎してもよい。

粉碎工程に用いられる粉碎機は特に限定されないが、例えば、粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。また、微粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉碎効率の観点から、流動層式ジェットミル、及び衝突板式ジェットミルを用いることが好ましく、衝突板式ジェットミルを用いることがより好ましい。

20

【0108】

分級工程に用いられる分級機としては、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉碎が不十分で除去された粉碎物は再度粉碎工程に供してもよく、必要に応じて粉碎工程と分級工程を繰り返してもよい。

【0109】

粉碎し、分級して得られる粉体(トナー母粒子)の体積中位粒径(D50)は、好ましくは2μm以上、より好ましくは3μm以上、更に好ましくは4μm以上であり、そして、好ましくは20μm以下、より好ましくは15μm以下、更に好ましくは10μm以下である。

【0110】

本発明のトナーの製造方法において、トナーの帯電性や流動性、及び転写性を向上させる観点から、粉碎、分級工程後、得られたトナー粒子(トナー母粒子)を外添剤と混合する工程を更に含み、外添剤として上記の無機微粒子が使用される。

30

【0111】

トナー粒子と外添剤との混合には、回転羽根等の攪拌具を備えた混合機を用いることが好ましく、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速混合機が好ましく、ヘンシェルミキサーがより好ましい。

【0112】

トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる。また、当該トナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーとして、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

40

【実施例】

【0113】

樹脂等の各物性値については次の方法により測定、評価した。

【0114】

[物性の測定方法]

[樹脂の軟化点]

フローテスター「CFT-500D」(株式会社島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6/minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、

50

直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

【 0 1 1 5 】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q - 2 0」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料 0 . 0 1 ~ 0 . 0 2 g をアルミパンに計量し、2 0 0 まで昇温し、その温度から降温速度 1 0 / m i n で 0 まで冷却した。次に試料を昇温速度 1 0 / m i n で昇温し測定した。

吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

10

【 0 1 1 6 】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計「Q - 1 0 0」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料 0 . 0 1 ~ 0 . 0 2 g をアルミパンに計量し、室温（2 0 ）から降温速度 1 0 / 分 で 0 まで冷却しそのまま 1 分間保持させた。その後、昇温速度 5 0 / 分 で測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側に現れるピークの温度を樹脂の吸熱の最高ピーク温度とした。最高ピーク温度が軟化点と 2 0 以内の差であれば融点とした。

【 0 1 1 7 】

〔樹脂の酸価〕

樹脂の酸価は、J I S K 0 0 7 0 の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみ、J I S K 0 0 7 0 規定のエタノールとエーテルとの混合溶媒から、アセトンとトルエンとの混合溶媒（アセトン：トルエン = 1 : 1（容量比））に変更した。

20

【 0 1 1 8 】

〔離型剤（ワックス）の融点〕

示差走査熱量計「Q - 2 0」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて昇温速度 1 0 / 分 で 2 0 0 まで昇温し、そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最高ピーク温度を離型剤の融点とした。

【 0 1 1 9 】

〔外添剤の個数平均粒径〕

外添剤の平均粒径は、個数平均粒径を指し、走査型電子顕微鏡（SEM）写真から 5 0 0 個の粒子の粒径（長径と短径の平均値）を測定し、それらの数平均値とした。

30

【 0 1 2 0 】

〔トナー粒子の体積中位粒径（D₅₀）〕

トナー粒子の体積中位粒径（D₅₀）は以下の方法で測定した。

測定機：「コールターマルチサイザー II」（ベックマンコールター社製）

アパチャー径：1 0 0 μ m

解析ソフト：「コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1 . 1 9」（ベックマンコールター社製）

電解液：「アイソトン II」（ベックマンコールター社製）

40

分散液：「エマルゲン 1 0 9 P」（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：1 3 . 6）を 5 質量%の濃度となるよう前記電解液に溶解させた。

分散条件：前記分散液 5 m L に測定試料 1 0 m g を添加し、超音波分散機にて 1 分間分散させ、その後、前記電解液 2 5 m L を添加し、さらに、超音波分散機にて 1 分間分散させて、試料分散液を調製した。

測定条件：前記電解液 1 0 0 m L に、3 万個の粒子の粒径を 2 0 秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、3 万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径（D₅₀）を求めた。

【 0 1 2 1 】

〔非晶質複合樹脂の製造例〕

50

製造例 A 1 ~ A 2 [樹脂 A 1 ~ A 2]

表 1 に示す無水トリメリット酸以外の重縮合系樹脂の原料モノマー、エステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 10 リットル容の四つ口フラスコに入れ、230 にて 12 時間反応を行った後、8.3 kPa にて 1 時間反応させた。その後、160 に降温し、付加重合系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー及びジクミルパーオキシドを滴下ロートにより 1 時間かけて滴下した。160 に保持したまま 1 時間付加重合反応を熟成させた後、210 に昇温し、8.3 kPa にて 1 時間付加重合系樹脂の原料モノマーの除去を行った。さらに、210 にて、無水トリメリット酸を添加し、所望の軟化点に達するまで反応させて、非晶質複合樹脂 A 1 ~ A 2 を得た。得られた樹脂の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表 1

非晶質複合樹脂		A1	A2	
原料 モノマー	重縮合系樹脂の 原料モノマー (P)	BPA-PO ¹⁾	3798g (70)	3920g (70)
		BPA-EO ²⁾	1511g (30)	1560g (30)
		テレフタル酸	1700g (66)	1994g (75)
		ドデセニルコハク酸	415g (10)	-
		無水トリメリット酸	119g (4)	154g (5)
	両反応性モノマー (D)	アクリル酸	56g (5)	58g (5)
	付加重合系樹脂の 原料モノマー (A)	スチレン	1480g (84)	1514g (84)
		2-エチルヘキシル アクリレート	282g (16)	288g (16)
	重合開始剤	ジクミルパーオキシド	106g (6)	108g (6)
	(P)及び(D)の合計量/(A)の合計量(質量比)		81/19	81/19
エステル化触媒		2-エチルヘキサン酸錫(II)	38g	38g
樹脂の 物性	軟化点(°C)		136	135
	ガラス転移温度(°C)		58	63
	吸熱の最高ピーク温度(°C)		62	66
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度		2.2	2.1
	酸価(mgKOH/g)		7.6	5.6

1) BPA-PO: ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) BPA-EO: ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

注) 括弧内の数値はアルコール成分の総モル数を100とした時のモル比を示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

[結晶性樹脂の製造例]

製造例 C 1、C 3 [樹脂 C 1、C 3]

表 2 に示す重縮合系樹脂の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 10 リットル容の四つ口フラスコに入れ、160 まで加熱し、6 時間反応させた。その後、表 2 に示す付加重合系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー及びジクミルパーオキサイドを滴下ロートにより 1 時間かけて滴下した。160 に保持したまま 1 時間付加重合反応を熟成させた後、8.3 kPa にて 1 時間付加重合系樹脂の原料モノマーの除去を行った。さらに、200 まで 8 時間かけて昇温、8.3 kPa にて 2 時間反応させて、結晶性樹脂 C 1、C 3 を得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

10

【 0 1 2 4 】

製造例 C 2 [樹脂 C 2]

表 2 に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 10 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、130 から 200 まで 10 時間かけて昇温を行い、200 で 8 kPa にて 1 時間反応させて、結晶性樹脂 C 2 を得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

【 表 2 】

表 2

20

結晶性樹脂		C1	C2	C3	
原料モノマー	重縮合系樹脂の原料モノマー (P)	1,12-ドデカンジオール	4047g (100)	-	-
		1,10-デカンジオール	-	4183g (100)	-
		1,4-ブタンジオール	-	-	756g (30)
		1,6-ヘキサジオール	-	-	2313g (70)
		セバシン酸	3641g (90)	4854g (100)	-
	テレフタル酸	-	-	3347g (72)	
	両反応性モノマー (D)	アクリル酸	101g (7)	-	202g (10)
	付加重合系樹脂の原料モノマー (S)	スチレン	1805g (100)	-	2593g (100)
重合開始剤	ジクミルパーオキサイド	108g (6)	-	156g (6)	
(P)及び(D)の合計量/(S)の合計量(質量比)		81/19	100/0	72/28	
エステル化触媒		2-エチルヘキサン酸錫(II)	16g	18g	13g
結晶性樹脂の物性	軟化点(°C)	89.3	89	104	
	吸熱の最高ピーク温度[融点](°C)	82.4	78	105	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.1	1.1	1.0	

30

40

注) 括弧内の数値はアルコール成分の総モル数を100とした時のモル比を示す。

【 0 1 2 6 】

[ワックスの製造例]

製造例 W 1 ~ W 3 [ワックス W 1 ~ W 3]

50

アルコール成分としてジペンタエリスリトール 254 g (1.0 mol)、モノカルボン酸成分としてステアリン酸 1707 g (6.0 mol) を、5リットル容の4つ口フラスコに入れ、窒素気流下、生成水を留去しながら、220 で10時間反応した。生成物の酸価は7.2 mg KOH / gであった。生成物に、トルエン 500 g、2-プロパノール 330 g 及び10質量%水酸化カリウム水溶液 267 g を加え、70 で1時間攪拌し、30分間静置後、水層部を除去した。イオン交換水を用い、70 でpHが7になるまで洗浄した。得られたワックス含有溶液から減圧下で溶媒を留去し、ろ過、固化、粉碎を経て、ワックスW1を得た。

また、モノカルボン酸成分を表3に記載の成分に代えた以外は、製造例W1と同様にして、ワックスW2又はW3を得た。

【0127】

表3に、製造例W1～W3で得られたワックスW1～W3及び実施例で使用した市販品のワックスw4の融点を示す。

【0128】

【表3】

表3

ワックス		アルコール成分	モノカルボン酸成分	備考	融点(°C)
W1	種類	ジペンタエリスリトール	ステアリン酸	-	78
	配合量	254g (1.0mol)	1707g (6.0mol)		
W2	種類	ジペンタエリスリトール	パルミチン酸:ステアリン酸 =1:2(モル比)	-	66
	配合量	254g (1.0mol)	531g (2.0mol) / 1138g (4.0mol)		
W3	種類	ジペンタエリスリトール	ミリスチン酸	-	65
	配合量	254g (1.0mol)	1368g (6.0mol)		
w4	-	-	-	パラフィンワックス 「HNP-9」 (日本精蠟株式会社製)	77

【0129】

[外添剤(シリカ)]

実施例で使用した市販品の外添剤(シリカ)の個数平均粒径を表4に示す。

【0130】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

		製品名	製造会社	個数平均粒径 (nm)
正帯電性 シリカ	P1	TG-820F	キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社	8
	P2	MSP-012	テイカ株式会社	16
	P3	TG-7120	キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社	20
	P4	NA 50Y	日本アエロジル株式会社	30
	P5	MSP-016	テイカ株式会社	80
負帯電性 シリカ	N1	RY 50	日本アエロジル株式会社	40
	N2	NAX 50	日本アエロジル株式会社	30
	N3	R 972	日本アエロジル株式会社	16
	N4	RX 300	日本アエロジル株式会社	7
	N5	UFP-30H	デンカ株式会社	110

10

20

【 0 1 3 1 】

〔トナーの製造例〕

実施例 1 ~ 19 及び比較例 1 ~ 5

表 5 に示す所定量の結着樹脂（非晶質樹脂及び結晶性樹脂）及び離型剤（ワックス）と、荷電制御剤「ポントロン N - 0 4」（オリエント化学工業株式会社製）2.0 質量部、荷電制御樹脂「FCA - 201PS」（藤倉化成株式会社製）5.0 質量部、及び着色剤「REGAL 330R」（キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社製）6.0 質量部とを、ヘンシェルミキサーを用いて 1 分間混合した後、同方向回転二軸押出機「PCM - 30」（株式会社池貝製、軸の直径：2.9 cm、軸の断面積：7.06 cm²）を使用して溶融混練した。なお、同方向回転二軸押出機の運転条件は、バレル設定温度 120、軸回転数 200 r/min（軸の回転の周速：0.30 m/sec）、混合物供給速度 10 kg/h（軸の単位断面積あたりの混合物供給量：1.42 kg/h・cm²）とした。

30

【 0 1 3 2 】

得られた樹脂混練物を冷却し、粉碎機「ロートブックス」（ホソカワミクロン株式会社製）により粗粉碎し、目開きが 2 mm のふるいを用いて体積中位粒径が 2 mm 以下の粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物を、IDS - 2 型ジェットミル（衝突板式、日本ニューマチック工業株式会社製）を用いて体積中位粒径が 7.5 μm になるように粉碎圧を調整して微粉碎した。得られた微粉碎物を、DSX - 2 型気流分級機（日本ニューマチック工業株式会社製）を用いて体積中位粒径（D₅₀）が 8.5 μm になるように静圧（内部圧力）を調整して分級を行い、トナー粒子を得た。

40

【 0 1 3 3 】

得られたトナー粒子 100 質量部と、表 5 に示す種類及び量の外添剤（シリカ）とを、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業株式会社製）を用いて 2100 r/min（周速度

50

2.9 m / s e c) で 3 分間混合して、トナーを得た。
得られたトナーについて以下の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 1 3 4 】

実施例 2 0

(水系分散体 A - 1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ポート、温度計及び窒素導入管を備えた 3 L 容の容器に、非晶質複合樹脂 A 1 1 5 0 g、酢酸エチル 7 5 g を仕込み、7 0 にて 2 時間かけて溶解させた。得られた溶液に、2 0 質量%アンモニア水溶液 (p K a : 9 . 3) を、樹脂の酸価に対して中和度 1 0 0 モル%になるように添加し、3 0 分攪拌して、混合物を得た。7 0 に保持したまま、2 8 0 r / m i n (周速 8 8 m / m i n) で攪拌しながら、イオン交換水 6 7 5 g を 7 7 分かけて添加し、転相乳化して、樹脂粒子の粗製分散体を得た。継続して 7 0 に保持したまま、酢酸エチルを減圧下で留去して、樹脂粒子の水系分散体を得た。

10

その後、2 8 0 r / m i n (周速 8 8 m / m i n) の攪拌を行いながら水系分散体を 3 0 に冷却した後、アニオン性界面活性剤「エマル E 2 7 C」(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、花王株式会社製、固形分 2 8 質量%) を 1 6 . 7 g 混合し、完全に溶解させた。その後、水系分散体の固形分濃度を測定し、イオン交換水を加えることにより、水系分散体の固形分濃度を 2 0 質量%に調整した。得られた水系分散体 A - 1 中の樹脂粒子の体積中位粒径 (D 5 0) は 2 1 4 n m であった。

【 0 1 3 5 】

(水系分散体 C - 1 の製造)

1 リットル容のピーカーで、結晶性樹脂 C 1 3 0 g とクロロホルム 2 7 0 g を 2 5 で攪拌混合して結晶性樹脂 C 1 を溶解させ、ネオペレックス G - 1 5 (花王株式会社製) を 1 0 0 g 添加した後、「T . K . ロボミックス」(プライミクス株式会社製) で、回転数 8 0 0 0 r / m i n で 3 0 分間攪拌を行い、乳化液を調製した。得られた乳化液から減圧下でクロロホルムを留去し、水系分散体 C - 1 を得た。水系分散体 C - 1 中の粒子の体積中位粒径 (D 5 0) は 2 9 9 n m であり、固形分濃度は 2 3 質量%であった。

20

【 0 1 3 6 】

(着色剤分散液の製造)

着色剤「REGAL 330R」(キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社製) 5 0 g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン 1 5 0」(ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王株式会社製) 1 0 g 及びイオン交換水 2 0 0 g を混合し、ホモジナイザーを用いて 1 0 分間分散させて、着色剤粒子を含有する着色剤分散液を得た。着色剤粒子の体積中位粒径 (D 5 0) は 1 3 0 n m であり、固形分濃度は 2 2 質量%であった。

30

【 0 1 3 7 】

(荷電制御剤分散液の製造)

荷電制御剤「ボントロン N - 0 4」(オリエント化学工業株式会社製) 5 0 g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン 1 5 0」(花王株式会社製) 5 g 及びイオン交換水 2 0 0 g を混合し、ガラスビーズを使用し、サンドグラインダーを用いて 1 0 分間分散させて、荷電制御剤粒子を含有する荷電制御剤分散液を得た。荷電制御剤分散液中の荷電制御剤粒子の体積中位粒径 (D 5 0) は 4 2 1 n m であり、固形分濃度は 2 2 質量%であった。

40

【 0 1 3 8 】

(荷電制御樹脂分散液の製造)

1 リットル容のピーカーで、荷電制御樹脂「FCA - 2 0 1 PS」(藤倉化成株式会社製) 3 0 g とクロロホルム 2 7 0 g を 2 5 で攪拌混合して荷電制御樹脂を溶解させ、ネオペレックス G - 1 5 (花王株式会社製) を 1 0 0 g 添加した後、「T . K . ロボミックス」(プライミクス株式会社製) で、回転数 8 0 0 0 r / m i n で 3 0 分間攪拌を行いながらイオン交換水 2 0 g を添加し、乳化液を調製した。得られた乳化液から減圧下でクロロホルムを留去し、荷電制御樹脂分散液を得た。荷電制御樹脂分散液中の荷電制御樹脂粒子の体積中位粒径 (D 5 0) は 3 2 1 n m であり、固形分濃度は 2 0 質量%であった。

50

【 0 1 3 9 】

(離型剤粒子分散液の製造)

1リットル容のビーカーで、イオン交換水200gにポリカルボン酸ナトリウム水溶液としてアクリル酸ナトリウム-マレイン酸ナトリウム共重合体水溶液「ポイズ521」(花王株式会社製、有効濃度40質量%)3.8gを溶解させた後、これに離型剤W1を50g添加し、90~95に温度を保持して溶融させて攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「US-600T」(日本精機株式会社製)で30分間分散処理を行った後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子分散液を得た。離型剤粒子分散液中の離型剤粒子の体積中位粒径(D50)は423nmであった。

10

【 0 1 4 0 】

(トナーの製造)

水系分散体A-1を315.3g、水系分散体C-1を8.5g、着色剤分散液17.7g、離型剤分散液9.8g、荷電制御剤分散液3.2g、荷電制御樹脂分散液16.3g及びイオン交換水60gを3L容の容器に入れ、アンカー型の攪拌機で100r/min(周速31m/min)の攪拌下、20で0.1質量%塩化カルシウム水溶液150gを30分かけて滴下した。その後、攪拌しながら50まで昇温した。体積中位粒径が8.5μmに達した後、凝集停止剤としてアニオン性界面活性剤「エマールE27C」(花王株式会社製、固形分28質量%)4.2gをイオン交換水37gで希釈した希釈液を添加して、凝集体Xを得た。次いで80まで昇温し、80になった時点から1時間80を保持した後、加熱を終了した。これにより融着粒子を形成させた後、20まで徐冷し、150メッシュ(目開き150μm)の金網でろ過した後、吸引ろ過を行い、洗浄、乾燥工程を経てトナー粒子を得た。

20

実施例1と同様にして外添処理を行い、トナーを得た。

得られたトナーについて以下の評価を行った。結果を表5に示す。

【 0 1 4 1 】

試験例1〔低温定着性〕

未定着画像を取れるように改造したプリンター「HL-2040」(ブラザー工業株式会社製)にトナーを充填し、2cm角のベタ画像の未定着画像を印刷した。「OKI MICROLINE 3010」(沖データ株式会社製)を改造した外部定着装置を使用して、定着ロールの回転速度100mm/secにて、定着ロールの温度を100から230まで5ずつ上昇させながら、各温度でこの未定着画像の定着処理を行い、定着画像を得た。各定着温度で得られた画像にメンディングテープ(住友スリーエム株式会社製)を付着させた後、500gの円筒上の重石を載せることにより、十分にテープを定着画像に付着させた。その後、ゆっくりとメンディングテープを定着画像より剥がした。剥がす前後の画像濃度を画像濃度測定器「GRETAG SPM50」(GRETAG社製)を用いて測定し、擦り前後の画像濃度比率([擦り後の画像濃度/擦り前の画像濃度]×100)が最初に90%を超える温度を最低定着温度とし、低温定着性の指標とした。値が小さいほど低温定着性に優れる。結果を表5に示す。

30

【 0 1 4 2 】

試験例2〔黒ベタ追従性〕

プリンター「HL-2040」(ブラザー工業株式会社製)のカートリッジを空転できる治具を作製し、温度10、湿度20%の条件下で、150回転/分で空回し運転を行い、30分毎に、A4サイズの黒ベタ画像を印刷した。なお、印字媒体にはJ紙(富士ゼロックス株式会社製)を用いた。黒ベタ画像の上部から5cmの中央部分の画像濃度(ID1)と下部から5cmの中央部分の画像濃度(ID2)を画像濃度測定器「GRETAG SPM50」(GRETAG社製)を用いて測定し、両者(ID1及びID2)の画像濃度の差を確認した。画像濃度の差が0.4を超えたときの空回し時間を黒ベタ追従性の評価結果とした。画像濃度の差が0.4を超えない場合は30分ずつ空回し時間を延長し、同様に評価した。空回し時間が4時間を経過しても0.4を超えない場合は結果を「4.

40

50

0 < 」とした。結果を表 5 に示す。

【 0 1 4 3 】

【 表 5 】

表5

	結着樹脂				離型剤 (ワックス)		正帯電性 シリカ		負帯電性 シリカ		トナー性能	
	非晶質樹脂		結晶性樹脂		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	低温 定着性 (°C)	黒ベタ 追従性 (h)
	種類	質量部	種類	質量部								
実施例1	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
実施例2	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N2	1.0	140	4.0
実施例3	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N3	1.0	140	3.5
実施例4	A1	97	C1	3	W1	3	P2	2.0	N1	1.0	140	4.0<
実施例5	A1	97	C1	3	W1	3	P3	2.0	N1	1.0	140	3.5
実施例6	A1	97	C1	3	W1	3	P4	2.0	N1	1.0	140	3.0
実施例7	A1	97	C1	3	W2	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
実施例8	A1	97	C1	3	W3	3	P1	2.0	N1	1.0	135	4.0
実施例9	A2	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
実施例10	A1	97	C2	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	3.5
実施例11	A1	97	C3	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	145	3.0
実施例12	A1	90	C3	10	W1	2	P1	2.0	N1	1.0	140	3.0
実施例13	A1	97	C1	3	W1	1.5	P1	2.0	N1	1.0	145	4.0<
実施例14	A1	97	C1	3	W1	6	P1	2.0	N1	1.0	135	3.5
実施例15	A1	97	C1	3	W1	3	P1	1.0	N1	1.0	140	3.5
実施例16	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.5	N1	0.5	140	3.5
実施例17	A1	97	C1	3	W1	3	P1 P5	2.0 0.5	N1	1.0	140	4.0<
実施例18	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1 N3	1.0 0.5	140	4.0<
実施例19	A1	97	C1	3	W1 w4	2 1	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0
実施例20	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	145	2.5
比較例1	A1	97	C1	3	w4	3	P1	2.0	N1	1.0	150	2.0
比較例2	A1	97	C1	3	W1	3	P5	2.0	N1	1.0	140	1.5
比較例3	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N4	1.0	140	2.0
比較例4	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N5	1.0	145	2.0
比較例5	A1	97	C1	3	W1	3	P1 P3	2.0 1.0	-	-	140	2.0

【 0 1 4 4 】

表 5 から、本発明の静電荷像現像用正帯電性トナーが、低温定着性及び黒ベタ追従性の両立において優れることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 5 】

本発明の静電荷像現像用正帯電性トナーは、低温定着性及び黒ベタ追従性の両立において優れるため、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に使用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G

9/097

3 7 1

(56)参考文献

特開2010-160229(JP,A)

特開2003-302786(JP,A)

特開2008-058395(JP,A)

特開平08-123073(JP,A)

特開2001-154402(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7