(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-191200
(P2015-191200A)
(43)公開日　平成27年11月2日(2015.11.2)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03G 9/087 (2006.01)		G03G	9/08	381	2H500

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願2014-70172(P2014-70172)
(22)出願日　平成26年3月28日(2014.3.28)

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100085006
弁理士　世良　和信
(74)代理人　100100549
弁理士　川口　嘉之
(74)代理人　100106622
弁理士　和久田　純一
(74)代理人　100131532
弁理士　坂井　浩一郎
(74)代理人　100125357
弁理士　中村　剛
(74)代理人　100131392
弁理士　丹羽　武司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナーの製造方法

(57)【要約】
【課題】疎水性の分散媒体を使用してトナー粒子を作製する手法において、粒度分布がシャープであり、アスペクト比が小さく、さらに微粉率が低いトナーの製造方法を提供する。
【解決手段】以下のａ）～ｃ）の工程を有することを特徴とするトナーの製造方法。ａ）結着樹脂と結着樹脂を溶解し得る有機溶媒とを混合し、樹脂溶液を調製する工程。ｂ）樹脂溶液、並びに、特定の関係を満足する、固体微粒子及び疎水性の分散媒体を混合し、液滴を形成する工程。ｃ）液滴に含まれる有機溶媒を除去してトナー粒子を得る工程。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下のａ）～ｃ）の工程を有することを特徴とするトナーの製造方法。
ａ）結着樹脂と該結着樹脂を溶解し得る有機溶媒とを混合し、樹脂溶液を調製する工程。
ｂ）該樹脂溶液、並びに、下記式（１）及び下記式（２）の関係を満足する、固体微粒子及び疎水性の分散媒体を混合し、液滴を形成する工程。
ｃ）該液滴に含まれる該有機溶媒を除去してトナー粒子を得る工程。
$15.0 < SP_A < 22.0$ ・・・（１）
$0.93 \leqq SP_A / SP_B \leqq 1.13$ ・・・（２）
［該SP_A（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、該固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール及び水混合液のＳＰ値と、空気相のＳＰ値との中間ＳＰ値を示し、
該SP_B（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、該樹脂溶液を該疎水性の分散媒体と混合した後、１２時間静置することにより形成される、該疎水性の分散媒体を主成分とする相の組成分析により求められるＳＰ値と、該樹脂溶液を主成分とする相の組成分析により求められるＳＰ値の中間ＳＰ値を示す。］
【請求項２】
前記ｂ）の工程において、前記固体微粒子を前記疎水性の分散媒体に分散させた後、前記樹脂溶液と混合し、造粒することにより、前記液滴を形成する請求項１に記載のトナーの製造方法。
【請求項３】
前記疎水性の分散媒体のＳＰ値が、前記有機溶媒のＳＰ値より小さい請求項１又は２に記載のトナーの製造方法。
【請求項４】
前記固体微粒子の一次粒子の個数平均径が、４０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のトナーの製造方法。
【請求項５】
前記固体微粒子の添加量が、前記結着樹脂１００質量部に対して、３．０質量部以上２５．０質量部以下である請求項１～４のいずれか１項に記載のトナーの製造方法。
【請求項６】
前記固体微粒子が、無機微粒子である請求項１～５のいずれか１項に記載のトナーの製造方法。
【請求項７】
前記無機微粒子が、シリカ微粒子である請求項６に記載のトナーの製造方法。
【請求項８】
前記シリカ微粒子が、疎水化処理されている請求項７に記載のトナーの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式記録法に用いられるトナーの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、静電潜像担持体上にトナー画像を形成後、転写材上に転写させてトナー画像を形成し、熱圧力下にて定着して定着画像を得る、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子写真装置分野においては、トナーによる画像の高画質化が求められている。トナーによる画像の高画質化には、一粒一粒のトナーにおいて帯電性能のバラツキを抑える必要がある。そのためには、トナーの粒径及び形状を均一にすること、すなわち粒度分布のシャープ化、アスペクト比の良化、微粉率の低減が有効である。アスペクト比とは、トナーの形状を表す指標のひとつであり、トナー粒子の最大長、すなわち、粒子画像の輪

郭上の二点における最大の長さとして計測される値を、最大長垂直長、すなわち、最大長に平行な二本の直線で粒子像輪郭を挟んだ時、二直線間を垂直に結ぶ最短の長さとして計測される値で割った値で表わされ、真球に近い程１に近くなる。特に、複数の粒子同士の合一が生じる場合に、アスペクト比が大幅に増大する。

近年、粒度分布のシャープ化が比較的容易なトナーの作製方法として、あらかじめ溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を分散剤の存在下で分散媒体中に分散させ、前記樹脂溶液の液滴を形成した後、前記溶剤を除去して樹脂粒子を得る「溶解懸濁法」が知られている。「溶解懸濁法」は、固体微粒子を分散剤として使用可能であることが、特徴のひとつとして挙げられる。また、疎水性の分散媒体を使用した場合、疎水性のより高い分散剤が使用可能であり、帯電安定性に優れたトナー粒子が得られる点で有利である。

特許文献１には、疎水性の分散剤を溶解させた疎水性の分散媒体に、加熱して溶融させた樹脂を分散させ、冷却することでトナー粒子を作製するトナーの製造方法が提案されている。この製造方法によると、吸湿性が低く帯電安定性が良好なトナーが得られるとされている。

また、特許文献２には、ＳＰ値が８．５から１０の範囲にある高分子分散剤を溶解させた疎水性の分散媒体に、溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を分散させ、樹脂溶液の液滴を形成した後、減圧することで液滴から溶剤を除去してトナー粒子を作製するトナーの製造方法が提案されている。これにより、トナーの小粒径化が可能で、吸湿性が低く、凝集が起こりにくいトナーが得られるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００４－１１７４８１号公報

【特許文献２】特開２００７－４１３１７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、特許文献１に記載の手法を本発明者らが検討したところ、吸湿性が低く帯電安定性が良好なトナーが得られたが、必ずしも粒度分布がシャープでないことがわかった。

一方、特許文献２に記載の手法を本発明者らが検討したところ、吸湿性の低いトナーが得られたが、必ずしも小粒径なトナーは得られず、粒度分布及びアスペクト比が十分でないことがわかった。さらに検討を行ったところ、トナーの凝集が生じていることが示唆された。

これらの原因について、溶解状態の高分子分散剤を用いた場合、液滴同士の立体反発が弱く、液滴の合一を十分に抑えられなかったことによると考えられる。

上述のように、疎水性の分散媒体を使用してトナー粒子を作製する手法において、粒度分布がシャープなトナーを得るためには、未だ課題を有していた。

したがって、本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであり、疎水性の分散媒体を使用してトナー粒子を作製する手法において、粒度分布がシャープであり、アスペクト比が小さく、さらに微粉率が低いトナーの製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明は、以下のａ）～ｃ）の工程を有することを特徴とするトナーの製造方法に関する。

ａ）結着樹脂と該結着樹脂を溶解し得る有機溶媒とを混合し、樹脂溶液を調製する工程。

ｂ）該樹脂溶液、並びに、下記式（１）及び下記式（２）の関係を満足する、固体微粒子及び疎水性の分散媒体を混合し、液滴を形成する工程。

ｃ）該液滴に含まれる該有機溶媒を除去してトナー粒子を得る工程。

$$15.0 < SP_A < 22.0 \quad \cdots (1)$$

０．９３≦ＳＰ$_{A}$／ＳＰ$_{B}$≦１．１３　・・・（２）
［該ＳＰ$_{A}$（Ｊ$^{1/2}$／ｃｍ$^{3/2}$）は、該固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール及び水混合液のＳＰ値と、空気相のＳＰ値との中間ＳＰ値を示し、
該ＳＰ$_{B}$（Ｊ$^{1/2}$／ｃｍ$^{3/2}$）は、該樹脂溶液を該疎水性の分散媒体と混合した後、１２時間静置することにより形成される、該疎水性の分散媒体を主成分とする相（以下、連続相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値と、該樹脂溶液を主成分とする相（以下、分散相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値の中間ＳＰ値を示す。］
【発明の効果】
【０００６】
本発明によれば、疎水性の分散媒体を使用してトナー粒子を作製する手法において、粒度分布がシャープであり、アスペクト比が小さく、さらに微粉率が低いトナーの製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
本発明のトナーの製造方法は、以下のａ）～ｃ）の工程を有する。
ａ）結着樹脂と該結着樹脂を溶解し得る有機溶媒とを混合し、樹脂溶液を調製する工程。
ｂ）該樹脂溶液、並びに、下記式（１）及び下記式（２）の関係を満足する、固体微粒子及び疎水性の分散媒体を混合し、液滴を形成する工程。
ｃ）該液滴に含まれる該有機溶媒を除去してトナー粒子を得る工程。
１５．０＜ＳＰ$_{A}$＜２２．０　・・・（１）
０．９３≦ＳＰ$_{A}$／ＳＰ$_{B}$≦１．１３　・・・（２）
［該ＳＰ$_{A}$（Ｊ$^{1/2}$／ｃｍ$^{3/2}$）は、該固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール及び水混合液のＳＰ値と、空気相のＳＰ値との中間ＳＰ値を示し、
該ＳＰ$_{B}$（Ｊ$^{1/2}$／ｃｍ$^{3/2}$）は、該樹脂溶液を該疎水性の分散媒体と混合した後、１２時間静置することにより形成される、該疎水性の分散媒体を主成分とする相（以下、連続相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値と、該樹脂溶液を主成分とする相（以下、分散相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値の中間ＳＰ値を示す。］
【０００８】
上記ａ）、ｂ）、及びｃ）の工程を、以下それぞれ樹脂溶液調製工程、造粒工程、脱溶剤工程と称する。
前記樹脂溶液調製工程は、結着樹脂及び該結着樹脂を溶解することのできる有機溶媒、並びに、必要に応じて着色剤、ワックス及び他の添加物を混合し、均一に溶解又は分散させて、樹脂溶液を調製する工程である。
該有機溶媒は、使用する結着樹脂を溶解することのできる有機溶媒であれば特段限定されないが、例えば以下のものが挙げられる。
アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ－ｎ－ブチルケトンのようなケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテートのようなエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブのようなエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド系溶媒；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、フェニルエタノールのような芳香族炭化水素系溶媒。
【０００９】
前記造粒工程は、樹脂溶液調製工程で得られた樹脂溶液、並びに、上記式（１）及び上記式（２）の関係を満足する、固体微粒子及び疎水性の分散媒体を混合し、液滴を形成する工程である。
また、造粒工程において、固体微粒子を予め疎水性の分散媒体に分散させた後、樹脂溶液と混合し、造粒することにより、液滴を形成することが好ましい。
該造粒工程で使用する分散媒体としては、水系媒体を使用するのが一般的であるが、本

発明においては疎水性の分散媒体を使用する。疎水性の分散媒体とは、樹脂溶液調製工程で使用する有機溶媒よりも疎水性、すなわちＳＰ値が該有機溶媒よりも小さい分散媒体を意味する。ＳＰ値とは溶解度パラメータを示しており、溶解度パラメータ計算ソフトウェア（Ｈａｎｓｅｎ　Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ　ｉｎ　Ｐｒａｃｔｉｃｅ）により算出する。

該疎水性の分散媒体としては、例えば以下のものが挙げられる。

ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルデカン、ノルマルヘキサデカン、シクロヘキサンのような炭化水素系溶媒；ポリジメチルシロキサンのようなシリコーン系溶媒。

本発明において、前記有機溶媒と疎水性の分散媒体の組み合わせとして、アセトンとノルマルヘキサン、アセトンとシクロヘキサン、アセトンとポリジメチルシロキサン、フェニルエタノールとノルマルヘキサンが好適に例示できる。

【００１０】

本発明において、固体微粒子、及び、疎水性の分散媒体は、上記式（１）及び上記式（２）の関係を満足する。

ここで、上記SP_A（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール及び水混合液のＳＰ値と、空気相のＳＰ値との中間ＳＰ値を示し、固体微粒子の疎水化度をＳＰ値で表した値である。

また、上記SP_B（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、樹脂溶液を疎水性の分散媒体と混合した後、１２時間静置することにより形成される、疎水性の分散媒体を主成分とする相（以下、連続相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値と、樹脂溶液を主成分とする相（以下、分散相ともいう）の組成分析により求められるＳＰ値の中間ＳＰ値を示し、連続相と分散相の界面物性をＳＰ値で表した値である。

【００１１】

本発明における固体微粒子は、樹脂溶液の液滴が造粒されるときに、液滴表面に吸着し、液滴の分散性を向上する分散剤の役割を果たす。液滴の分散性を向上させるためには、分散剤は液滴（分散相）と分散媒体（連続相）の界面に存在し、液滴の合一を防ぐ必要がある。

本発明者らの鋭意検討の結果、SP_A及びSP_A/SP_Bの値を上記範囲内にすることで、固体微粒子が液滴と分散媒体の界面に存在して、造粒時の液滴の合一を防止し、トナー粒子の粒度分布をシャープにできることが明らかとなった。ここで、SP_A/SP_Bは固体微粒子の疎水化度、及び、分散相と連続相の界面物性のバランスを表した値である。上記の傾向について、以下のメカニズムに起因するものと考えている。

【００１２】

上記のように、SP_Aは、$15.0 < SP_A < 22.0$の関係を満たす。

SP_Aが、１５．０以下の場合、分散媒体に対する親和性が高くなり、固体微粒子が液滴に吸着維持できない。その結果、液滴に対する固体微粒子の被覆率が低下し、液滴の合一が起こるため、トナー粒子のアスペクト比が増大する。

一方、SP_Aが、２２．０以上の場合、前記液滴に対する親和性が高くなり、固体微粒子が液滴に取り込まれるため、合一が生じ、トナー粒子のアスペクト比が増大する。

【００１３】

また、上記のように、SP_A/SP_Bは、$0.93 \leqq SP_A/SP_B \leqq 1.13$の関係を満たす。

SP_A/SP_Bの値が１．１３を超える固体微粒子を用いた場合、前記液滴に対する親和性が高くなり、固体微粒子が液滴に取り込まれるため、合一が生じ、トナー粒子のアスペクト比が増大する。また、SP_A/SP_Bの値が０．９３に満たない固体微粒子を用いた場合、分散媒体に対する親和性が高くなり、固体微粒子が液滴に吸着維持できない。その結果、液滴に対する固体微粒子の被覆率が低下し、液滴の合一が起こるため、トナー粒子のアスペクト比が増大する。SP_A/SP_Bのより好ましい範囲は、下記式（３）の通りである。

０．９８≦ＳＰ$_{A}$／ＳＰ$_{B}$≦１．０８　・・・（３）

なお、ＳＰ$_{A}$及びＳＰ$_{A}$／ＳＰ$_{B}$の値は、該固体微粒子の疎水化度および、該有機溶媒および該疎水性の分散媒体の種類または仕込み比率を制御することで上記範囲内に調整することが可能である。

【００１４】

前記脱溶剤工程は、前記液滴に含まれる有機溶媒を除去してトナー粒子を得る工程である。液滴に含まれる有機溶媒の除去方法としては、特に制限はされることなく公知の方法を用いることができる。例えば、減圧下にて加熱しながら溶媒を留去する方法、窒素のような不活性の気体をフローする方法、造粒工程で用いた疎水性の分散媒体を添加し、疎水性の分散媒体中に移行した有機溶媒を徐々に除去する方法が挙げられる。

【００１５】

上述のように、造粒工程で使用する固体微粒子は予め疎水性の分散媒体に分散させた後、樹脂溶液と混合し、造粒することにより、樹脂溶液の液滴を形成することが好ましい。

このようにして、固体微粒子が疎水性の分散媒体に均一に分散した状態で樹脂溶液と混合することにより、さらに造粒性を向上することができる。

本発明において、固体微粒子の一次粒子の個数平均径は、４０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることが好ましく、６０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下であることがより好ましい。

固体微粒子の一次粒子の個数平均径が４０ｎｍよりも小さいと、固体微粒子と液滴間の引力が大きくなるため、吸着作用は強くなる。一方で、固体微粒子が吸着した液滴同士の立体反発が小さくなるため、分散安定作用は弱くなる。したがって、固体微粒子は液滴に吸着しやすいが、固体微粒子が吸着した液滴同士の反発力が弱いため、合一が生じ、トナー粒子のアスペクト比が増大する傾向にある。また、液滴の合一が進むと液滴の表面積の総量が低下するために余剰の固体微粒子が生じる傾向にある。余剰の固体微粒子はごく小粒径の液滴を形成し、その結果、微粉率が増加する傾向にある。

一方、固体微粒子の一次粒子の個数平均径が２００ｎｍよりも大きいと、固体微粒子が吸着した液滴同士の立体反発が大きくなるため、分散安定作用は強くなる。一方で、固体微粒子と液滴間の引力が小さくなるため、吸着作用は弱くなる。したがって、固体微粒子の液滴に対する吸着が維持できないため、液滴に対する固体微粒子の被覆率が低下し、液滴同士が合一し易くなり、トナー粒子の粒度分布が広くなる傾向にある。

【００１６】

本発明において、固体微粒子の添加量は、結着樹脂１００質量部に対して、３．０質量部以上２５．０質量部以下であることが好ましく、４．０質量部以上２０．０質量部以下であることがより好ましい。この範囲であることで、トナー粒子表面への固体微粒子の割合が適切となり、造粒性がさらに向上しやすい。

【００１７】

前記固体微粒子について詳細に述べる。

本発明の製造方法に用いられる固体微粒子は、無機微粒子であることが好ましい。

無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、及びそれらの複合酸化物微粒子のような微粒子が挙げられるが、シリカ微粒子であることがより好ましい。

該シリカ微粒子の製造方法として、シラン化合物を燃焼させて得られる燃焼法（すなわちヒュームドシリカの製造方法）、金属ケイ素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法、ケイ酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式法、ヒドロカルビルオキシシランなどのアルコキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法（いわゆるＳｔｏｅｂｅｒ法）が挙げられる。中でも、上述した一次粒子の個数平均径を有するシリカ微粒子を得る方法として、粒度分布を他の方法に比べてシャープにできるゾルゲル法が好ましい。

また、固体微粒子は、疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の条件を制御することで、ＳＰ$_{A}$及びＳＰ$_{A}$／ＳＰ$_{B}$の値を所望の範囲に調整することができ、液滴及び疎水性の分散媒体の界面に固体微粒子が位置しやすくなり、液滴の分散安定性を向上さ

せやすくなる。

【００１８】

固体微粒子を疎水化処理する方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることが可能である。以下、無機微粒子を疎水化処理する方法について例示する。

無機微粒子を疎水化処理するための疎水化処理剤としては、以下のものが挙げられる。

メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ｔ－ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシランのようなクロロシラン類；テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ｏ－メチルフェニルトリメトキシシラン、ｐ－メチルフェニルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｉ－ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ｉ－ブチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサペンチルジシラザン、ヘキサヘキシルジシラザン、ヘキサシクロヘキシルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジメチルテトラビニルジシラザンのようなシラザン類；ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、クロロアルキル変性シリコーンオイル、クロロフェニル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、及び、末端反応性シリコーンオイルのようなシリコーンオイル；ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンのようなシロキサン類；脂肪酸及びその金属塩として、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸のような長鎖脂肪酸、前記脂肪酸と亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムのような金属との塩。これらのうち、アルコキシシラン類、シラザン類、ストレートシリコーンオイルは疎水化処理を実施しやすいので、好ましく用いられる。このような疎水化処理剤は単独で、あるいは、２種類以上を混合して用いることができる。

【００１９】

本発明における結着樹脂について述べる。

本発明における結着樹脂は、トナー用の結着樹脂として一般に用いられているものと同様のものを用いることができる。また、良好な低温定着性を発現させやすくするために、結晶性樹脂を含有することが好ましい。

結晶性樹脂とは、ポリマーの分子鎖が規則的に配列した構造を有する樹脂を意味している。従って、融点より低い温度領域では、ほとんど軟化せず、融点を超えると融解が生じ急激に軟化する。このような樹脂は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いた示差走査熱量測定において、明瞭な融点ピークを示す。

該結晶性樹脂は結晶性ポリエステルであることが好ましい。

本発明における結着樹脂として使用可能な結晶性ポリエステルについて述べる。

結晶性ポリエステルとしては、炭素数４以上２０以下の脂肪族ジオール及び多価カルボン酸を原料として用いるのが好ましい。さらに、脂肪族ジオールは直鎖型であることが好ましい。

直鎖脂肪族ジオールとしては、例えば以下を挙げることができるが、これに限定されるものではない。場合によっては混合して用いることも可能である。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、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，１３－トリデカンジオール、１，１４－テトラデカンジオール、１，１８－オクタデカンジオール、１，２０－エイコサンジオール。これらのうち、融点の観点から、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールがより好ましい。

また、脂肪族ジオールとして、二重結合を持つ脂肪族ジオールを用いることもできる。二重結合を持つ脂肪族ジオールとしては、例えば以下の化合物を挙げることができる。２－ブテン－１，４－ジオール、３－ヘキセン－１，６－ジオール、４－オクテン－１，８－ジオール。

多価カルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸が好ましく、中でも脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特に直鎖型の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げることができるが、これに限定されるものではない。場合によっては混合して用いることも可能である。蓚酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，９－ノナンジカルボン酸、１，１０－デカンジカルボン酸、１，１１－ウンデカンジカルボン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸、１，１３－トリデカンジカルボン酸、１，１４－テトラデカンジカルボン酸、１，１６－ヘキサデカンジカルボン酸、１，１８－オクタデカンジカルボン酸。あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物。これらのうち、セバシン酸、アジピン酸、１，１０－デカンジカルボン酸あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げることができる。テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸。

さらに、二重結合を有するジカルボン酸を用いることもできる。このようなジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、３－ヘキセンジオイック酸、３－オクテンジオイック酸が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物も挙げられる。これらの中でも、コストの点で、フマル酸、マレイン酸が好ましい。

【００２０】

結晶性ポリエステルの製造方法としては、特に制限はなく、前記酸モノマーとアルコールモノマーとを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができる。例えば、直接重縮合、エステル交換法を、モノマーの種類によって使い分けて製造する。

結晶性ポリエステルの製造は、重合温度１８０℃以上２３０℃以下の間で行うのが好ましく、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させるのが好ましい。モノマーが、反応温度下で溶解又は相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させるのがよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーとそのモノマーと重縮合予定の酸又はアルコールとを縮合させておいてから主成分とともに重縮合させるのが好ましい。

結晶性ポリエステルの製造時に使用可能な触媒としては、例えば以下を挙げることができる。チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシドのチタン触媒。ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシドのスズ触媒。

結晶性ポリエステルの融点は、５０℃以上９０℃以下であることが好ましい。この範囲であると、定着時に軟化しやすくなり、良好な低温定着性を得やすくなる。

【００２１】
本発明において、結着樹脂には、非晶性樹脂も使用可能である。
非晶性樹脂として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンアクリル樹脂やポリスチレンといったビニル系樹脂が挙げられるが、その限りではない。また、これら樹脂は、ウレタン、ウレア、エポキシの変性を行ってもよい。なかでも、弾性維持の観点から、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好適に使用される。
非晶性樹脂としてのポリウレタン樹脂は、２価のアルコールと２価のジイソシアネートとの反応物であり、２価のアルコール、２価のイソシアネートの調整により、各種機能性をもつ樹脂を得ることができる。
２価のイソシアネートとしては以下のものが挙げられる。炭素数（ＮＣＯ基中の炭素を除く、以下同様）６以上２０以下の芳香族ジイソシアネート、炭素数２以上１８以下の脂肪族ジイソシアネート、炭素数４以上１５以下の脂環式ジイソシアネート、及びこれらのジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物。以下、変性ジイソシアネートともいう）、並びにこれらの２種以上の混合物。
脂肪族ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート。
脂環式ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート。
芳香族ジイソシアネートとしては、例えば以下のものが挙げられる。ｍ－及び／又はｐ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート。
これらのうちで好ましいものはＨＤＩ及びＩＰＤＩ、ＸＤＩである。
２価のアルコールとしては、例えば以下のものが挙げられる。アルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール）、アルキレンエーテルグリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）、脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール）、ビスフェノール類（ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物）、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド）付加物。アルキレンエーテルグリコールのアルキル部分は直鎖状であっても、分岐していてもよい。本発明においては分岐構造のアルキレングリコールも好ましく用いることができる。
【００２２】
非晶性樹脂としてのポリエステル樹脂に用いるモノマーとしては、２価又は３価以上のカルボン酸と、２価又は３価以上のアルコールが挙げられる。
これらのモノマー成分の具体例としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。
２価のカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、ドデセニルコハク酸の二塩基酸、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸の脂肪族不飽和ジカルボン酸。
３価以上のカルボン酸としては、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸、これらの無水物やこれらの低級アルキルエステル。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
２価のアルコールとしては、ポリウレタン樹脂に用いるものと同様のものが挙げられる。
３価以上のアルコールとしては、例えば以下の化合物を挙げることができる。グリセリ

ン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調整の目的で、酢酸、安息香酸のような１価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールのような１価のアルコールも使用することができる。

非晶性樹脂としてのポリエステル樹脂は、前記のモノマー成分を用いて従来公知の方法により合成することができる。

非晶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、５０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、より好ましくは、５０℃以上１００℃以下である。この範囲であることで、定着時における高温オフセットの発生を抑制することができる。

【００２３】

本発明において、結着樹脂に結晶性樹脂を使用する場合、結着樹脂中の結晶性樹脂と非晶性樹脂の割合は、結晶性樹脂が３０．０質量％以上８５．０質量％以下であることが好ましい。結晶性樹脂が３０．０質量％よりも少ないと、定着時に軟化しにくくなり、低温定着性が低下する傾向にある。また、８５．０質量％よりも多いと、トナー溶融後の弾性が維持されにくくなり、定着領域が狭くなりやすい傾向にある。より好ましくは５０．０質量％以上である。

【００２４】

さらに、本発明において、結着樹脂が、結晶構造をとりうる部位、すなわち結晶性樹脂成分と、結晶構造をとりえない部位、すなわち非晶性樹脂成分とを化学的に結合したブロックポリマーを使用することも好ましい形態のひとつである。

ブロックポリマーは、結晶性樹脂成分（Ａ）と非晶性樹脂成分（Ｂ）とのＡＢ型ジブロックポリマー、ＡＢＡ型トリブロックポリマー、ＢＡＢ型トリブロックポリマー、ＡＢＡＢ・・・型マルチブロックポリマー、どの形態も使用可能である。

本発明において、ブロックポリマーを調製する方法としては、結晶性樹脂成分からなる結晶部を形成する成分と非晶性樹脂成分からなる非晶部を形成する成分とを別々に調製し、両者を結合する方法（二段階法）、結晶部を形成する成分、及び非晶部を形成する成分の原料を同時に仕込み、一度で調製する方法（一段階法）を用いることができる。

本発明において、ブロックポリマーは、それぞれの末端官能基の反応性を考慮して種々の方法より選択してブロックポリマーとすることができる。

結晶性樹脂成分、及び非晶性樹脂成分ともにポリエステル樹脂の場合は、各成分を別々に調製した後、結合剤を用いて結合することにより調製することができる。特に片方のポリエステルの酸価が高く、もう一方のポリエステルの水酸基価が高い場合、反応がスムーズに進行する。反応温度は２００℃付近で行うのが好ましい。

結合剤を使用する場合は、以下の結合剤が挙げられる。多価カルボン酸、多価アルコール、多価イソシアネート、多官能エポキシ、多価酸無水物。これらの結合剤を用いて、脱水反応や付加反応によって合成することができる。

一方で、結晶性樹脂成分が前記結晶性ポリエステルであり、非晶性樹脂成分がポリウレタン樹脂の場合では、各成分を別々に調製した後、結晶性ポリエステルのアルコール末端とポリウレタンのイソシアネート末端とをウレタン化反応させることにより調製できる。また、アルコール末端を持つ結晶性ポリエステル及びポリウレタン樹脂を構成するジオール、ジイソシアネートを混合し、加熱することによっても合成が可能である。ジオール及びジイソシアネート濃度が高い反応初期はジオールとジイソシアネートが選択的に反応してポリウレタン樹脂となり、ある程度分子量が大きくなった後にポリウレタン樹脂のイソシアネート末端と結晶性ポリエステルのアルコール末端とのウレタン化反応が起こり、ブロックポリマーとすることができる。

ブロックポリマーにおける、結晶性樹脂成分の割合は、３０．０質量％以上８５．０質量％以下であることが好ましい。

【００２５】

本発明の製造方法では、必要に応じて、ワックスを使用してもよい。ワックスとしては、特に限定はないが、例えば、以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスのような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ような脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの；ベヘニン酸モノグリセリドのような脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加すること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。

本発明において特に好ましく用いられるワックスは、脂肪族炭化水素系ワックス及びエステルワックスである。また、エステルワックスは、３官能以上のエステルワックスであることが好ましく、より好ましくは４官能以上のエステルワックス、さらに好ましくは６官能以上のエステルワックスである。

３官能以上のエステルワックスは、例えば３官能以上の酸と長鎖直鎖飽和アルコールの縮合、又は３官能以上のアルコールと長鎖直鎖飽和脂肪酸の縮合によって得られる。

【００２６】

前記３官能以上の酸としては以下を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは、場合によっては混合して用いることも可能である。

トリメリット酸、ブタンテトラカルボン酸。

前記長鎖直鎖飽和アルコールは$C_nH_{2n+1}OH$で表され、ｎが５以上２８以下のものが好ましく用いられる。

例えば以下を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは、場合によっては混合して用いることも可能である。

カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール。ワックスの融点の面からミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールが好ましい。

前記３官能以上のアルコールとしては以下を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは、場合によっては混合して用いることも可能である。

グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール。また、これらの縮合物として、グリセリンの縮合したジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン及びデカグリセリンなどのいわゆるポリグリセリン、トリメチロールプロパンの縮合したジトリメチロールプロパン、トリストリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールの縮合したジペンタエリスリトール及びトリスペンタエリスリトールが挙げられる。これらのうち、分岐構造をもつ構造が好ましく、ペンタエルスリトール、又はジペンタエリスリトールがより好ましく、特にジペンタエリスリトールが好ましい。

前記長鎖直鎖飽和脂肪酸は、一般式$C_nH_{2n+1}COOH$で表され、ｎが５以上２８以下のものが好ましく用いられる。

例えば以下を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは、場合によっては混合して用いることも可能である。

カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノニル酸、デカン酸、ドデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸。

ワックスの融点の面からミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸が好ましい。

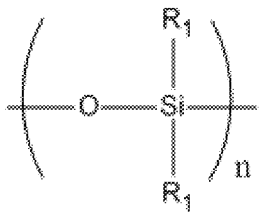
【００２７】

本発明において、トナー粒子中におけるワックスの含有量は、好ましくは１．０質量％以上２０．０質量％以下、より好ましくは２．０質量％以上１５．０質量％以下である。

本発明においてワックスは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）による測定において、６０℃以上１２０℃以下に最大吸熱ピークを有することが好ましい。より好ましくは６０℃以上９０℃以下である。

【００２８】
本発明の製造方法では、必要に応じて着色剤を使用してもよい。着色剤として、特に限定はなく、従来トナーに用いられている着色剤を使用することができる。例えば、有機顔料、有機染料、無機顔料、黒色着色剤としてのカーボンブラック、磁性粉体が挙げられる。
イエロー用着色剤としては、以下のものが挙げられる。
縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物。具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、１３、１４、１５、１７、６２、７４、８３、９３、９４、９５、１０９、１１０、１１１、１２８、１２９、１４７、１５５、１６８、１８０が好適に用いられる。
マゼンタ用着色剤としては、以下のものが挙げられる。
縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物。具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、３、５、６、７、２３、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１：１、１２２、１４４、１４６、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１、２５４が好適に用いられる。
シアン用着色剤としては、以下のものが挙げられる。
銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物。具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２、６６が好適に用いられる。
着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、ＯＨＰ透明性、トナー粒子中の分散性の観点から選択するとよい。
本発明において、トナー粒子中における着色剤の含有量は、好ましくは、１．０質量％以上２０．０質量％以下である。着色剤として磁性粉体を用いる場合、トナー粒子中における磁性粉体の含有量は、結着樹脂１００質量部に対し、４０．０質量部以上１５０．０質量部以下であることが好ましい。
【００２９】
本発明の製造方法では、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子に含有させてもよい。また、トナー粒子に外部添加してもよい。トナー粒子は、荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが容易になる。
荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。
荷電制御剤として、トナー粒子を負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物が挙げられる。トナー粒子を正荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン、四級アンモニウム塩、高級脂肪酸の金属塩、ジオルガノスズボレート類、グアニジン化合物、イミダゾール化合物。
荷電制御剤の配合量は、結着樹脂１００質量部に対して、０．０１質量部以上２０．０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量部以上１０．０質量部以下である。
【００３０】
以下に、本発明の製造方法を例示して、さらに詳細に説明する。
まず、樹脂溶液調製工程では、結着樹脂を溶解することのできる有機溶媒中に、結着樹脂、並びに、必要に応じて着色剤、ワックス及び他の添加物を加えて混合し、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機のような分散機によって均一に溶解又は分散させて樹脂溶液を調製する。
次に、造粒工程では、得られた樹脂溶液を、疎水性の分散媒体中に分散させて、液滴を

形成する。
このとき、疎水性の分散媒体中には、分散剤としての固体微粒子を分散させておく。
さらに、分散安定剤としての、高分子分散剤や界面活性剤を、疎水性の分散媒体に添加して用いてもよい。分散安定剤は液滴及び分散媒体間の界面張力を低下させるため、液滴の分散性をさらに向上させる。
界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤といった各種界面活性剤が挙げられるが、ノニオン性界面活性剤が好ましい。
ノニオン性界面活性剤は、極性が無い、若しくは極性が小さい疎水性の分散媒体中における造粒時に前記樹脂溶液の液滴と疎水性の分散媒体の界面に存在することで、液滴の分散安定性がより向上しやすくなる。
ノニオン性界面活性剤としては、特に限定はないが、以下のものが挙げられる。
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングルコールモノラウレート、ポリチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエートのようなポリオキシエチレン脂肪酸エステル類；オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー。
【００３１】
また、ノニオン性界面活性剤は、下記式（４）で示す有機ポリシロキサン構造を分子構造に含む高分子であってもよい。
【００３２】
【化１】



式（4）

【００３３】
有機ポリシロキサン構造とは、ＳｉＯ結合の繰り返し単位を持ち、前記Ｓｉにアルキル基が二つ結合した構造である。式中、R_1はアルキル基を表す。当該アルキル基の炭素数はそれぞれ１以上３以下であることが好ましく、R_1の炭素数は１であることがより好ましい。また、ｎは重合度であり、２以上の整数である。
有機ポリシロキサン構造は、低界面張力であり、また、疎水性であるため、疎水性の分散媒体中における造粒時に樹脂溶液の表面に吸着し、分散安定性を向上させやすくなる。
固体微粒子がシリカ微粒子の場合、シリカのＳｉＯ結合との親和性が良好なため、分散安定性がさらに向上しやすくなる。
また、ノニオン性界面活性剤のＨＬＢ値（Ｈｙｄｒｏｐｈｉｌｅ－Ｌｉｐｏｐｈｉｌｅ Ｂａｌａｎｃｅ）は３．０以上７．０以下であることが好ましい。
該有機ポリシロキサン構造を分子構造に含む高分子としては、特に限定はないが、以下のものが挙げられる。
メタクリル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン。
【００３４】
前記アニオン性界面活性剤としては、特に限定はないが、以下のものが挙げられる。
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。
前記カチオン性界面活性剤としては、特に限定はないが、以下のものが挙げられる。
ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモ

ニウムクロライド。

【００３５】

本発明において、固体微粒子を疎水性の分散媒体中に分散させる方法は、如何なる方法を用いてもよい。具体例としては、固体微粒子と疎水性の分散媒体を容器内に仕込み、撹拌や超音波照射により直接分散させる方法が挙げられる。

また、本発明において、樹脂溶液を疎水性の分散媒体中に混合する方法は、如何なる方法を用いてもよい。具体例としては、固体微粒子を分散させた状態の疎水性の分散媒体を入れた容器に、樹脂溶液を導入する方法が挙げられる。また、樹脂溶液を仕込んだ容器に、固体微粒子を分散させた状態の疎水性の分散媒体を導入してもよい。

分散媒体の温度については、造粒性（液滴形成のし易さ）や樹脂溶液中の構成成分の分散媒体への溶解性を考慮するとよい。例えば、樹脂溶液中の結着樹脂やワックスは、温度条件によっては、分散媒体に溶解することがある。通常、低温になるほど該成分の分散媒体への溶解性は抑制されるが、形成した液滴が凝集・合一を起こし易くなり、造粒性は低下する傾向にある。一方、高温になるほど造粒性は向上するものの、該成分が分散媒体に溶解し易くなる傾向を示す。したがって、本発明のトナーの製造において、分散媒体の温度は１０℃以上４０℃以下の温度範囲であることが好ましい。

【００３６】

こうして造粒が完了した後、脱溶剤工程では、液滴中に残留している有機溶媒を、疎水性の分散媒体を介して除去してもよい。具体的には、減圧下にて加熱しながら溶媒を留去する方法や、窒素のような不活性の気体をフローする方法を用いてもよいが、樹脂溶液に用いる有機溶媒の沸点が高い場合や、疎水性の分散媒体の沸点と近い場合は、液滴が分散している分散媒体にさらに多量の疎水性の分散媒体を混合して、残留する有機溶媒を連続相に抽出し、この有機溶媒を含む疎水性の分散媒体を除去することによって行うことが好ましい。

液滴が分散している分散媒体と、追加する疎水性の分散媒体の混合は、液滴が分散している分散媒体に、多量の疎水性の分散媒体を加えてもよく、また、液滴が分散している分散媒体を、多量の疎水性の分散媒体中に加えてもよい。

そして、トナー粒子が分散した、有機溶媒を含む疎水性の分散媒体から、濾別によりトナー粒子を回収する。

追加する疎水性の分散媒体の量が十分でなく、分散媒体中における有機溶媒濃度が高い状態であると、得られたトナー粒子を濾別する際、分散媒体中に溶解した有機溶媒が凝縮してトナー粒子が再溶解したり、トナー粒子同士が合一したりするといった不具合が生じる場合がある。したがって、濾別したトナー粒子を疎水性の分散媒体に再分散して、さらに濾別する操作を複数回繰り返し行うことが好ましい。

【００３７】

本発明において、得られたトナー粒子をトナーとしてもよいが、該トナー粒子に流動性向上剤として、さらに無機微粒子を外的に添加してトナーとしてもよい。

トナー粒子に添加する無機微粒子としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子又はそれらの複酸化物微粒子のような微粒子が挙げられる。該無機微粒子の中でもシリカ微粒子及び酸化チタン微粒子が好ましい。

シリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ又はヒュームドシリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粒子としては、表面及びシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、またNa_2O、SO_3^{2-}の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタンのような金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって製造された、シリカと他の金属酸化物の複合微粒子であってもよい。

無機微粒子は、トナーの流動性改良及びトナーの帯電均一化のためにトナー粒子に外的に添加されることが好ましい。また、用いられる無機微粒子は、疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性のさらなる向上を

達成することができるので、疎水化処理された無機微粒子を用いることがより好ましい。
トナーに添加された無機微粒子が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。
無機微粒子の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独であるいは併用して用いてもよい。
その中でも、シリコーンオイルにより処理された無機微粒子が好ましい。より好ましくは、無機微粒子をカップリング剤で疎水化処理すると同時あるいは処理した後に、シリコーンオイルにより処理したシリコーンオイル処理された疎水化処理無機微粒子が高湿環境下でもトナーの帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。
該無機微粒子の添加量は、トナー粒子１００質量部に対して、０．１質量部以上４．０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは０．２質量部以上３．５質量部以下である。

【００３８】
本発明において、トナー粒子の重量平均粒径（Ｄ４）が、３．００μｍ以上８．００μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、５．００μｍ以上７．００μｍ以下である。このような重量平均粒径（Ｄ４）のトナーを用いることは、ハンドリング性を良好にしつつ、ドットの再現性を十分に満足する上で好ましい。
本発明において、トナー粒子のＤ４／Ｄ１（粒度分布のシャープ性を見る指標）は、１．００以上１．３０未満であることが好ましく、１．００以上１．２０未満であることがより好ましく、１．００以上１．１０未満であることがさらに好ましい。
本発明において、トナー粒子のアスペクト比は、１．０００以上１．２００未満であることが好ましく、１．０００以上１．１５０未満であることがより好ましく、１．０００以上１．１００未満であることがさらに好ましい。
本発明において、トナー粒子の微粉率は、１５．０個数％未満であることが好ましく、１０．０個数％未満であることがより好ましく、５．０個数％未満であることがさらに好ましい。

【００３９】
本発明において、トナー粒子のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定における、数平均分子量（Ｍｎ）は、８，０００以上４０，０００以下であることが好ましい。また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、１５，０００以上６０，０００以下であることが好ましい。各分子量が上記範囲にあることで、トナー粒子に適度な粘弾性を付与することが可能である。Ｍｎが８，０００、Ｍｗが１５，０００よりも小さいと、トナーが軟らかくなりすぎ、耐熱保存性が低下する傾向にある。さらに、定着画像からトナーが剥離しやすくなる。Ｍｎが４０，０００、Ｍｗが６０，０００よりも大きいと、トナーが硬くなりすぎ、定着性を低下させやすくなる傾向にある。Ｍｎのより好ましい範囲は、１０，０００以上２０，０００以下、Ｍｗのより好ましい範囲は、２０，０００以上５０，０００以下である。
さらに、Ｍｗ／Ｍｎは６以下であることが望ましい。Ｍｗ／Ｍｎのより好ましい範囲は、３以下である。

【００４０】
本発明に係るトナー粒子及びトナー材料の各種物性についての測定方法を以下に記す。
＜SP_Aの測定、算出方法＞
SP_A（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール及び水混合液のＳＰ値と、空気相のＳＰ値との中間ＳＰ値を示す。
メタノール濡れ性試験の方法について以下に示す。
固体微粒子のメタノール濡れ性は、メタノール滴下透過率曲線を用いて求める。
具体的には、測定装置として、粉体濡れ性試験機ＷＥＴ－１００Ｐ（レスカ社製）を用

い、下記の条件及び手順で測定したメタノール滴下透過率曲線を利用する。
まず、水７０ｍｌを、直径５ｃｍ、厚さ１．７５ｍｍの円筒型ガラス容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡などを除去するために超音波分散器で５分間分散を行う。この中に検体である固体微粒子を０．１ｇ精秤して添加し、固体微粒子の疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。
そして、測定用サンプル液を試験機にセットする。この測定用サンプル液を、マグネティックスターラーを用いて、６．７s^{-1}（４００ｒｐｍ）の速度で攪拌する。なお、マグネティックスターラーの回転子として、フッ素樹脂コーティングされた、長さ２５ｍｍ、最大胴径８ｍｍの紡錘型回転子を用いる。
次に、この測定用サンプル液中に、上記装置を通して、メタノールを１．３ｍｌ／ｍｉｎの滴下速度で連続的に添加しながら波長７８０ｎｍの光で透過率を測定し、メタノール滴下透過率曲線を作成する。
メタノール及び水混合液のＳＰ値（$SP_{MeOH-H2O}$）は、メタノール濡れ性試験（具体的にはメタノール滴下透過率曲線）における光透過率５０％時のメタノール及び水の体積比から、溶解度パラメータ計算ソフトウェア（Ｈａｎｓｅｎ　Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ　ｉｎ　Ｐｒａｃｔｉｃｅ）により算出する。
一方、空気相のＳＰ値（SP_{Air}）は、実質的に０である。その理由は以下の通りである。
ＳＰ値の算出には、一般的にＨｉｌｄｅｂｒａｎｄによる変換式（５）が用いられる。
$SP = K(\gamma \times V^{-1/3})^{0.43}$ ・・・（５）
ここで、Ｋは定数、γは表面張力、Ｖはモル容積である。表面張力は、ある物質の空気に対する界面張力であり、空気－空気間の界面張力は当然のことながら０となるため、γ＝０、したがって空気相のＳＰ値は、０となる。
SP_Aは、上記$SP_{MeOH-H2O}$とSP_{Air}の値から、下記式（６）に従って算出する。
SP_A（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）＝（$SP_{MeOH-H2O}$＋SP_{Air}）／２ ・・・（６）
【００４１】
＜SP_Bの測定、算出方法＞
SP_B（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）は、樹脂溶液を疎水性の分散媒体と混合した後、１２時間静置することにより形成される、疎水性の分散媒体を主成分とする相（連続相）の組成分析により求められるＳＰ値と、樹脂溶液を主成分とする相（分散相）の組成分析により求められるＳＰ値の中間ＳＰ値を示す。
具体的な組成分析は、以下の手順で行う。
まず、樹脂溶液と疎水性の分散媒体とを、前記ｂ）造粒工程における質量比率で、総量が２０．０ｍＬとなるように混合する。この混合液を、マグネティックスターラーを用いて、８００ｒｐｍの速度で１０分間、攪拌する。撹拌を停止してから、分液ロートへ移す。分液ロートを密閉してから１２時間静置することにより、連続相と分散相が形成され、密度の低い相が上層、密度の高い相が下層に移行する。（一部例外を除き、分散相が下層、連続相が上相へと移行する。）上層と下層を分離し、秤量することで、分散相と連続相の質量を求める。
次に、分散相に含まれる成分の質量比率を求める。このとき、着色剤や離型剤のような分散相中に固体状態で存在する成分は考慮しない。
分散相に含まれる成分のうち、結着樹脂の質量比率は、水分・揮発分固形分測定装置ＭＡＲＫ３（アクタック社製）により、以下のようにして測定する。
分散相、５００ｍｇをアルミ製パンに仕込み、疎水性の分散媒体、又は樹脂溶液に使用した溶媒の沸点うち、より高い沸点より１０度高い温度において加熱し、質量変化が無くなった時点での残存量を測定し、仕込み量に対する質量比率を算出する。
【００４２】
分散相に含まれる成分として水を用いる場合、水の質量比率は、カールフィッシャー電

量滴定することで行う。測定機器は自動水分測定装置ＡＱ－２１００（平沼産業社製）を用いる。

まず、前記分散相、８００ｍｇをガラス製の２０．０ｍＬサンプル管に精秤し、フッ素グリースを塗った蓋をする。この時、空気中に含まれる水分量を補正するために、上記の蓋をした時、同時に同型のパッキンで蓋をした空のサンプル管を１本用意する。これらを滴定し、得られた測定値における試料入りサンプル管の測定値から空のサンプル管の測定値を引いたものが、試料の含水量を示す。また、この試料の含水量を試料の秤量値で除し、１００倍した値が、分散相に含まれる水の質量比率となる。滴定条件は、加熱温度＝１２０℃、キャリアガス（窒素ガス）流量＝０．２Ｌ／ｍｉｎ、Ｂｌｏｗガス流量＝０．３Ｌ／ｍｉｎ、ＩＮＴＥＲＶＡＬ＝３０秒の条件で滴定を行う。なお、滴定の際、発生液はリーデル・デ・ヘーエン社（西独）製ハイドラナールアクアライトＡＧ、対極液はリーデル・デ・ヘーエン社（西独）製ハイドラナールアクアライトＣＧを用いる。

分散相に含まれる成分のうち、水以外の溶媒の質量比率は、疎水性の分散媒体、及び樹脂溶液に使用した有機溶媒の沸点が共に２００℃を超えず、かつ、両者の沸点差が１００℃を超えない場合、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）により、以下のようにして測定する。

分散相、５００ｍｇをポア径が０．２μｍの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」（東ソー社製）を用いて濾過を行い、濾液２μｌをガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予め疎水性の分散媒体、若しくは樹脂溶液に使用した有機溶媒を用いて作成した検量線により、質量比率を算出する。

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

ＧＣ　：ＨＰ社　６８９０ＧＣ
カラム　：ＨＰ社　ＩＮＮＯＷａｘ（２００μｍ×０．４０μｍ×２５ｍ）
キャリアガス　：Ｈｅ（コンスタントプレッシャーモード：２０ｐｓｉ）
オーブン　：（１）５０℃で１０分ホールド
（２）１０℃／分で２００℃まで昇温
（３）２００℃で５分ホールド
注入口　：２００℃、パルスドスプリットレスモード（２０→４０ｐｓｉ、ｕｎｔｉ　ｌ０．５分）
スプリット比　：５．０：１．０
検出器　：２５０℃（ＦＩＤ）

【００４３】

一方、疎水性の分散媒体、及び樹脂溶液に使用した有機溶媒の沸点差が１００℃を超え、かつ、両者のうち、より低い沸点が２００℃を超えない場合、水分・揮発分固形分測定装置ＭＡＲＫ３（アクタック社製）を用いて、より低い沸点より１０℃高い温度において加熱し、質量変化が無くなった時点での残存量から、疎水性の分散媒体、又は樹脂溶液に使用した有機溶媒のうち、より高い沸点の成分と結着樹脂の合計の質量比率を算出し、先に求めた結着樹脂の質量比率を差し引くことにより、より高沸点の成分の質量比率を算出する。

分散相のＳＰ値（SP_D）は、上記組成分析によって求めた各成分の質量比率から、溶解度パラメータ計算ソフトウェア（Ｈａｎｓｅｎ　Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ　ｉｎ　Ｐｒａｃｔｉｃｅ）により算出する。

連続相のＳＰ値（SP_C）は、連続相中の各成分の質量比率を分散相と同様の組成分析から求め、同様に溶解度パラメータ計算ソフトウェア（Ｈａｎｓｅｎ　Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ　ｉｎ　Ｐｒａｃｔｉｃｅ）により算出する。

SP_Bは、上記SP_DとSP_Cの値から、下記式（７）に従って算出する。

$$SP_B\ (J^{1/2}/cm^{3/2}) = (SP_D + SP_C)/2 \quad \cdots (7)$$

【００４４】

＜固体微粒子の一次粒子の個数平均径の測定方法＞

固体微粒子の一次粒子の個数平均径は、走査型電子顕微鏡Ｓ４７００（日立製作所社製）を用いて観察を行い、一次粒子１００個の最大径（長軸径）を測定し、その算術平均値を一次粒子の個数平均径とする。

【００４５】

＜着色剤粒子及びワックス粒子の粒子径の測定方法＞

着色剤粒子及びワックス粒子の粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置ＨＲＡ（Ｘ－１００）（日機装社製）を用い、０．００１μｍ以上１０μｍ以下のレンジ設定で測定を行い、体積平均粒子径（μｍ又はｎｍ）として測定する。なお、希釈溶媒としては水を選択する。

【００４６】

＜結晶性ポリエステル、ブロックポリマー、及びワックスの融点の測定方法＞

結晶性ポリエステル、ブロックポリマー、及びワックスの融点は、ＤＳＣ　Ｑ１０００（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）を使用して、以下の条件にて測定を行う。

昇温速度：１０℃／ｍｉｎ

測定開始温度：２０℃

測定終了温度：２００℃

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、試料約２ｍｇを精秤し、銀製のパンの中に入れ、リファレンスとして空の銀製のパンを用い、測定する。測定は、一度２００℃まで昇温させ、続いて２０℃まで降温し、その後に再度昇温を行う。結晶性ポリエステル及びブロックポリマーの場合は１度目の昇温過程において、ワックスの場合は２度目の昇温過程において、温度２０℃から２００℃の範囲におけるＤＳＣ曲線の最大吸熱ピークのピーク温度を結晶性ポリエステル、ブロックポリマー、及びワックスの融点とする。

【００４７】

＜トナー粒子、結晶性ポリエステル及びブロックポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法＞

トナー粒子、結晶性ポリエステル及びブロックポリマーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分の分子量（Ｍｎ、Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、以下のようにして測定する。

まず、室温で２４時間かけて、試料をＴＨＦに溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が０．２μｍの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、ＴＨＦに可溶な成分の濃度が約０．８質量％となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：ＨＬＣ８１２０　ＧＰＣ（検出器：ＲＩ）（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

オーブン温度：４０．０℃

試料注入量：０．１０ｍｌ

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

【００４８】

＜トナー粒子のアスペクト比及び微粉率の測定方法＞

トナー粒子のアスペクト比及び微粉率は、フロー式粒子像分析装置「ＦＰＩＡ－３０００」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

フロー式粒子像分析装置「ＦＰＩＡ－３０００」（シスメックス社製）の測定原理は、

流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローセルに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、１／６０秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はＣＣＤカメラで撮像され、撮像された画像は５１２×５１２の画像処理解像度（一画素あたり０．３７μｍ×０．３７μｍ）で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の最大長（D_{max}）、最大長垂直長（D_{v-max}）及び投影面積（Ｓ）が計測される。

粒子像の最大長（D_{max}）とは、粒子画像の輪郭上の二点における最大の長さとして計測される値であり、最大長垂直長（D_{v-max}）とは、最大長（D_{v-max}）に平行な二本の直線で粒子像輪郭を挟んだ時、二直線間を垂直に結ぶ最短の長さとして計測される値である。

最大長（D_{max}）と最大長垂直長（D_{v-max}）を用いてアスペクト比を求める。アスペクト比とは、最大長（D_{max}）を最大長垂直長（D_{v-max}）で割った値として定義され、次式（８）で算出される。

アスペクト比＝D_{max}／D_{v-max}　・・・（８）

粒子同士の合一が少なく、粒子像がより円形の時にアスペクト比は１．０００に近づき、粒子同士の合一が多く、粒子像の針状度が高くなればなるほどアスペクト比は大きい値になる。

【００４９】

一方、上記投影面積Ｓを用いて円相当径を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、次式（９）で算出される。

円相当径（μｍ）＝２×（π×Ｓ）$^{1/2}$　・・・（９）

次に、円相当径１．９８５μｍ未満のトナー粒子の個数（N_s）と全トナー粒子の個数（N_{all}）を用いて微粉率を求める。微粉とは、円相当径１．９８５μｍ未満の粒子と定義する。微粉率は、次式（１０）により算出される。

微粉率（個数％）＝N_s／N_{all}×１００　・・・（１０）

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水２０ｍｌを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンＮ」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるｐＨ７の精密測定器洗浄用中性洗剤の１０質量％水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で３質量倍に希釈した希釈液を０．２ｍｌ加える。さらに測定試料を０．０２ｇ加え、超音波分散器を用いて２分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。

その際、分散液の温度が１０℃以上４０℃以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数５０ｋＨｚ、電気的出力１５０Ｗの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「ＶＳ－１５０」（ヴェルヴォクリーア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンＮを２ｍｌ添加する。

測定には、標準対物レンズ（１０倍）を搭載したフロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「ＰＳＥ－９００Ａ」（シスメックス社製）を使用する。

前記手順に従い調製した分散液をフロー式粒子像分析装置に導入し、ＨＰＦ測定モードで、トータルカウントモードにて３０００個のトナー粒子を計測する。このため、全トナー粒子の個数（N_{all}）は３０００個に相当する。そして、粒子解析時の２値化閾値を８５％とし、解析粒子径を円相当径１．９８５μｍ以上、３９．６９μｍ未満に限定し、トナー粒子の最大長（D_{max}）、最大長垂直長（D_{v-max}）及び投影面積（Ｓ）を求める。また、粒子解析時の２値化閾値を８５％とし、解析粒子径を円相当径１．９８５μｍ未満に限定し、円相当径１．９８５μｍ未満のトナー粒子の個数（N_s）を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（Ｄｕｋｅ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製の「ＲＥＳＥＡＲＣＨ　ＡＮＤ　ＴＥＳＴ　ＰＡＲＴＩＣＬＥＳ　Ｌａｔｅｘ　Ｍｉｃｒｏｓｐｈｅｒｅ　Ｓｕｓｐｅｎｓｉｏｎｓ　５２００Ａ」をイオン交換水で希釈）

を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から２時間毎に焦点調整を実施する。
なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を円相当径１．９８５μｍ以上３９．６９μｍ未満、又は、１．９８５μｍ未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。
【００５０】
＜トナー粒子の重量平均粒径（Ｄ４）及び個数平均粒径（Ｄ１）の測定方法＞
トナー粒子の重量平均粒径（Ｄ４）及び個数平均粒径（Ｄ１）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、１００μｍのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター　Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター　Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３　Ｖｅｒｓｉｏｎ３．５１」（ベックマン・コールター社製）を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数２万５千チャンネルで行う。
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。
なお、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。
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５０，０００粒子に設定し、測定回数を１回、Ｋｄ値は「標準粒子１０．０μｍ」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを１６００μＡに、ゲインを２に、電解液をＩＳＯＴＯＮ　ＩＩに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。
前記専用ソフトの「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２μｍから６０μｍまでに設定する。
具体的な測定法は以下の通りである。
（１）Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３専用のガラス製２５０ｍｌ丸底ビーカーに前記電解水溶液約２００ｍｌを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの撹拌を反時計回りで２４回転／秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。
（２）ガラス製の１００ｍｌ平底ビーカーに前記電解水溶液約３０ｍｌを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンＮ」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるｐＨ７の精密測定器洗浄用中性洗剤の１０質量％水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約３質量倍に希釈した希釈液を約０．３ｍｌ加える。
（３）発振周波数５０ｋＨｚの発振器２個を、位相を１８０度ずらした状態で内蔵し、電気的出力１２０Ｗの超音波分散器「Ｕｌｔｒａｓｏｎｉｃ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ　Ｔｅｔｏｒａ１５０」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に約３．３ｌのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンＮを約２ｍｌ添加する。
（４）前記（２）のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。
（５）前記（４）のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー粒子約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。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が１０℃以上４０℃以下となる様に適宜調節する。
（６）サンプルスタンド内に設置した前記（１）の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナー粒子を分散した前記（５）の電解水溶液を滴下し、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５０，０００個になるまで測定を行う。

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

【実施例】

【００５１】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、実施例及び比較例の部数及び％は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

＜結晶性ポリエステルの合成＞

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込んだ。

・セバシン酸　１２４．０質量部
・１，６－ヘキサンジオール　７６．０質量部
・酸化ジブチルスズ　０．１質量部

減圧操作により系内を窒素置換した後、１８０℃にて６時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて２３０℃まで徐々に昇温し、さらに２時間保持した。粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させることで、結晶性ポリエステルを合成した。結晶性ポリエステルの融点は７３℃、Ｍｎは５，８００、Ｍｗは１１，８００であった。

【００５２】

＜ブロックポリマーの合成＞

・結晶性ポリエステル　１８０．０質量部
・キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）　７３．０質量部
・シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）　４７．０質量部
・テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）　３００．０質量部

攪拌装置及び温度計を備えた反応容器中に、窒素置換をしながら上記を仕込んだ。５０℃まで加熱し、１５時間かけてウレタン化反応を施した。溶媒であるＴＨＦを留去し、ブロックポリマーを得た。ブロックポリマーの融点は６５℃、Ｍｎは１２，３００、Ｍｗが３０，４００であった。

【００５３】

＜ブロックポリマー溶液１の調製＞

攪拌装置のついたビーカーに、アセトン５００．０質量部、ブロックポリマー５００．０質量部を投入し、温度４０℃にて完全に溶解するまで攪拌を続け、ブロックポリマー溶液１を調製した。

【００５４】

＜ブロックポリマー溶液２の調製＞

攪拌装置のついたビーカーに、フェニルエタノール５００．０質量部、ブロックポリマー５００．０質量部を投入し、温度４０℃にて完全に溶解するまで攪拌を続け、ブロックポリマー溶液２を調製した。

【００５５】

＜固体微粒子１の作製＞

攪拌機、滴下ろうと及び温度計を備えた３Ｌのガラス製反応器に、メタノール５７７．２質量部、純水４２．０質量部及び２８質量％アンモニア水４７．１質量部を入れて混合した。得られた溶液を３５℃となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン１１００．０質量部及び５．４質量％アンモニア水３９５．２質量部を同時に添加し始めた。テトラメトキシシランは７時間かけて、アンモニア水は６時間かけて、それぞれを滴下した。滴下が終了した後も、さらに０．２時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、球状ゾルゲルシリカ微粒子のメタノール－水分散液を得た。その後、この分散液を８０℃、減圧下にて十分乾燥させることで、処理前固体微粒子１を得た。処理前固体微粒子１の一次粒子の個数平均径は、８０ｎｍであった。

続いて、処理前固体微粒子１、１００．０質量部を反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら４．２質量部のシリコーンオイル（ＫＦ－９６、５０ｃｓ：信越化学工業社製）を４．２質量部のノルマルヘキサンで希釈した溶液をスプレーした。その後、この反応混合物を３００℃にて６０分、窒素気流化で攪拌して乾燥し、冷却することで、疎水化処理された固体微粒子１を得た。得られた固体微粒子１の物性を表１に示す。

【００５６】

＜固体微粒子２～１５の作製＞

固体微粒子１の作製における、メタノール、シリコーンオイル及びノルマルヘキサンの添加量を表１に記載の条件に変更する以外は同様にして、固体微粒子２～１５を得た。得られた固体微粒子２～１５の物性を表１に示す。

【００５７】

＜固体微粒子１６の作製＞

５００．０質量部の上記処理前固体微粒子を、内容積１０００ｍｌのポリテトラフルオロエチレン内筒式ステンレスオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、オートクレーブ付属の攪拌羽を４００ｒｐｍで回転させながら、１０．０質量部のＨＭＤＳ（１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザン）及び０．１質量部の水を、二流体ノズルにて霧状にして処理前固体微粒子に均一に吹き付けた。３０分間攪拌した後、オートクレーブを密閉し、２００℃で２時間加熱した。続いて、加熱したまま系中を減圧して脱アンモニアを行い、目的とする固体微粒子１６を得た。得られた固体微粒子１６の物性を表１に示す。

【００５８】

【表１】

	メタノール（質量部）	一次粒子個数平均径（nm）	処理法	シリコーンオイル添加量（質量部）	ヘキサン添加量（質量部）	疎水化度*1（%）	SP_A（$J^{1/2}/cm^{3/2}$）
固体微粒子1	577.2	80	シリコーンオイル処理	4.2	4.2	61	18.2
固体微粒子2	577.2	80	シリコーンオイル処理	3.3	3.3	52	19.1
固体微粒子3	577.2	80	シリコーンオイル処理	5.1	5.1	71	17.3
固体微粒子4	577.2	80	シリコーンオイル処理	6.0	6.0	81	16.4
固体微粒子5	577.2	80	シリコーンオイル処理	1.7	1.7	35	20.6
固体微粒子6	577.2	80	シリコーンオイル処理	7.0	7.0	91	15.5
固体微粒子7	594.4	60	シリコーンオイル処理	2.3	2.3	61	18.2
固体微粒子8	542.7	120	シリコーンオイル処理	9.4	9.4	61	18.2
固体微粒子9	611.7	40	シリコーンオイル処理	1.0	1.0	61	18.2
固体微粒子10	473.8	200	シリコーンオイル処理	26.0	26.0	61	18.2
固体微粒子11	620.3	32	シリコーンオイル処理	0.7	0.7	61	18.2
固体微粒子12	456.5	220	シリコーンオイル処理	31.5	31.5	61	18.2
固体微粒子13	577.2	80	シリコーンオイル処理	2.7	2.7	45	19.7
固体微粒子14	577.2	80	シリコーンオイル処理	0.8	0.8	25	21.5
固体微粒子15	577.2	80	シリコーンオイル処理	7.6	7.6	98	14.8
固体微粒子16	577.2	80	HMDS処理	－	－	61	18.2

＊１：疎水化度（％）は、固体微粒子のメタノール濡れ性試験における光透過率５０％時のメタノール体積比率を示す。

【００５９】

＜着色剤分散液１の調製＞

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３　　１００．０質量部
・アセトン　　１５０．０質量部
・ガラスビーズ（１ｍｍ）　　３００．０質量部

上記材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカー（東洋精機製）にて５時間分散を行い、ナイロンメッシュにてガラスビーズを取り除き、体積平均粒径が２００ｎｍ、固形分量が４０．０質量％の着色剤分散液１を得た。

【００６０】
＜着色剤分散液２の調製＞
・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３　１００．０質量部
・フェニルエタノール　１５０．０質量部
・ガラスビーズ（１ｍｍ）　３００．０質量部
上記材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカー（東洋精機製）にて５時間分散を行い、ナイロンメッシュにてガラスビーズを取り除き、体積平均粒径が２００ｎｍ、固形分量が４０．０質量％の着色剤分散液２を得た。
【００６１】
＜ワックス分散液１の調製＞
・パラフィンワックスＨＮＰ１０（融点：７５℃、日本精蝋社製）　１６．０質量部
・ワックス分散剤　８．０質量部
（ポリエチレン１５．０質量部の存在下、スチレン５０．０質量部、ｎ－ブチルアクリレート２５．０質量部、アクリロニトリル１０．０質量部をグラフト共重合させた、ピーク分子量８，５００の共重合体）
・アセトン　７６．０質量部
上記を撹拌羽根突きのガラスビーカー（ＩＷＡＫＩガラス製）に投入し、系内を７０℃に加熱することでパラフィンワックスをアセトンに溶解させた。
ついで、系内を５０ｒｐｍで緩やかに撹拌しながら徐々に冷却し、３時間かけて２５℃にまで冷却させ乳白色の液体を得た。
この溶液を１ｍｍのガラスビーズ２０．０質量部とともに耐熱性の容器に投入し、ペイントシェーカーにて３時間の分散を行い、体積平均粒径が２７０ｎｍ、固形分量１６．０質量％のワックス分散液１を得た。
【００６２】
＜ワックス分散液２の調製＞
・パラフィンワックスＨＮＰ１０（融点：７５℃、日本精蝋社製）　１６．０質量部
・ワックス分散剤　８．０質量部
（ポリエチレン１５．０質量部の存在下、スチレン５０．０質量部、ｎ－ブチルアクリレート２５．０質量部、アクリロニトリル１０．０質量部をグラフト共重合させた、ピーク分子量８，５００の共重合体）
・フェニルエタノール　７６．０質量部
上記を撹拌羽根突きのガラスビーカー（ＩＷＡＫＩガラス製）に投入し、系内を７０℃に加熱することでパラフィンワックスをフェニルエタノールに溶解させた。
ついで、系内を５０ｒｐｍで緩やかに撹拌しながら徐々に冷却し、３時間かけて２５℃にまで冷却させ乳白色の液体を得た。
この溶液を１ｍｍのガラスビーズ２０．０質量部とともに耐熱性の容器に投入し、ペイントシェーカーにて３時間の分散を行い、体積平均粒径が２７０ｎｍ、固形分量１６．０質量％のワックス分散液２を得た。
【００６３】
＜実施例１＞
［トナー粒子１の製造］
（樹脂溶液調製工程）
・ブロックポリマー溶液１　１００．０質量部
・ワックス分散液１　２０．０質量部
・着色剤分散液１　８．０質量部
・アセトン　１００．０質量部
・水　９．０質量部
上記材料をビーカーに入れ、ディスパー（特殊機化社製）を用い、６０００ｒｐｍで３分間攪拌し、樹脂溶液を調製した。
（造粒工程）

ノルマルヘキサン１４０．０質量部と４．０質量部の固体微粒子１を容器にて混合し、ＴＫホモミキサー（特殊機化社製）にて５０００ｒｐｍで５分攪拌した。その容器に樹脂溶液を投入し、ＴＫホモミキサーの回転数を１００００ｒｐｍまで上げて１０分間攪拌を続け、造粒を行った。

（脱溶剤工程）

ついで、回転数を５００ｒｐｍまで下げると同時に、ノルマルヘキサン５００．０質量部を投入し、５分間攪拌を続けた後、分散液を濾過し、ろ過ケーキを得た。得られたろ過ケーキをノルマルヘキサン５００．０質量部に再分散し、５００ｒｐｍで５分間攪拌を続けた後、分散液を濾過した。この操作を２回繰り返して、得られたろ過ケーキを真空乾燥して、トナー粒子１を得た。

得られたトナー粒子１のＤ１は５．８１μｍ、Ｄ４は６．１６μｍ、Ｄ４／Ｄ１は１．０６であった。また、アスペクト比は１．０５８、微粉率は２．８個数％であった。

【００６４】

＜実施例２～１１＞

（トナー粒子２～１１の製造）

実施例１において、樹脂溶液調製工程に用いる有機溶媒、ブロックポリマー溶液、ワックス分散液、着色剤分散液の種類と、造粒工程に用いる固体微粒子、疎水性の分散媒体の種類及び仕込み量を表２に示すものに変更した以外は、実施例１と同様にして、トナー粒子２～１１を得た。また、得られたトナー粒子２～１１の評価結果を表３に示す。

【００６５】

＜実施例１２＞

（トナー粒子１２の製造）

実施例１において、造粒工程における樹脂溶液、ノルマルヘキサン、固体微粒子の混合方法について、ノルマルヘキサンに固体微粒子を容器にて混合し、ＴＫホモミキサー（特殊機化社製）にて５０００ｒｐｍで５分攪拌する操作を行わずに、樹脂溶液、ノルマルヘキサン、固体微粒子を容器にて混合したこと以外は、実施例１と同様にして、トナー粒子１２を得た。また、得られたトナー粒子１２の評価結果を表３に示す。

【００６６】

＜実施例１３～２３＞

（トナー粒子１３～２３の製造）

実施例１において、造粒工程における固体微粒子の種類及び仕込み量を表２に示すものに変更した以外は、実施例１と同様にして、トナー粒子１３～２３を得た。得られたトナー粒子１３～２３の評価結果を表３に示す。

【００６７】

＜比較例１～６＞

実施例１において、樹脂溶液調製工程に用いる有機溶媒、ブロックポリマー溶液、ワックス分散液、着色剤分散液の種類と、造粒工程に用いる固体微粒子、疎水性の分散媒体の種類及び仕込み量を表２に示すものに変更した以外は、実施例１と同様にして、トナー粒子２４～２９を得た。得られたトナー粒子２４～２９の評価結果を表３に示す。

【００６８】

以下に、トナー粒子の評価基準を示す。

＜トナー粒子の評価基準＞

〈粒度分布（Ｄ４／Ｄ１）〉

Ａ：１．１０未満

Ｂ：１．１０以上、１．２０未満

Ｃ：１．２０以上、１．３０未満

Ｄ：１．３０以上

【００６９】

〈アスペクト比〉

Ａ：１．１００未満

Ｂ：１．１００以上、１．１５０未満
Ｃ：１．１５０以上、１．２００未満
Ｄ：１．２００以上
【００７０】
〈微粉率〉
Ａ：５．０個数％未満
Ｂ：５．０％以上、１０．０％未満
Ｃ：１０．０個数％以上、１５．０個数％未満
Ｄ：１５．０個数％以上
【００７１】

【表２】

	樹脂溶液				着色剤分散液	固体微粒子			疎水性分散媒体				
	有機溶媒	有機溶媒のSP値	ブロックポリマー溶液	ワックス分散液		固体微粒子	仕込量（質量部）	結着樹脂100質量部に対する添加量（質量部）	分散媒体	分散媒体のSP値	仕込量（質量部）	SP_B	SP_A/SP_B
実施例1	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子1	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例2	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子1	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	300.0	17.2	1.06
実施例3	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子1	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	320.0	17.4	1.05
実施例4	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子2	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	230.0	18.5	1.03
実施例5	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子3	4.0	8.0	ポリジメチルシロキサン*2	12.3	180.0	16.5	1.05
実施例6	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子2	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.12
実施例7	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子4	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	0.96
実施例8	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子5	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	230.0	18.5	1.11
実施例9	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子3	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	230.0	18.5	0.94
実施例10	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子1	4.0	8.0	ポリジメチルシロキサン*2	12.3	180.0	16.5	1.10
実施例11	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子6	4.0	8.0	ポリジメチルシロキサン*2	12.3	180.0	16.5	0.94
実施例12	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子1	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例13	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子7	3.0	6.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例14	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子8	6.0	12.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例15	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子9	2.0	4.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例16	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子10	10.0	20.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例17	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子11	1.6	3.2	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例18	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子12	11.0	22.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例19	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子9	1.6	3.2	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例20	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子10	12.0	24.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例21	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子9	1.2	2.4	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例22	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子10	14.0	28.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
実施例23	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子16	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.06
比較例1	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子13	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	1.15
比較例2	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子6	4.0	8.0	ノルマルヘキサン	14.9	140.0	17.1	0.91
比較例3	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子14	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	230.0	18.5	1.16
比較例4	フェニルエタノール	22.2	ブロックポリマー溶液2	ワックス分散液2	着色剤分散液2	固体微粒子4	4.0	8.0	シクロヘキサン	17.3	230.0	18.5	0.89
比較例5	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子2	4.0	8.0	ポリジメチルシロキサン*2	12.3	180.0	16.5	1.16
比較例6	アセトン	19.9	ブロックポリマー溶液1	ワックス分散液1	着色剤分散液1	固体微粒子15	4.0	8.0	ポリジメチルシロキサン*2	12.3	180.0	16.5	0.90

＊２：ポリジメチルシロキサン；ＫＦ－９６－１００ｃｓ（信越化学工業（株）製）

【００７２】

【表３】

		粒度分布			アスペクト比	微粉率
		D4（μm）	D1（μm）	D4/D1	Dmax／Dv-max	個数%（≤1.985μm）
実施例1	トナー粒子1	6.16	5.81	A:1.06	A:1.058	A:2.8
実施例2	トナー粒子2	6.21	5.86	A:1.06	A:1.062	A:3.1
実施例3	トナー粒子3	6.03	5.74	A:1.05	A:1.056	A:2.6
実施例4	トナー粒子4	5.86	5.63	A:1.04	A:1.057	A:2.5
実施例5	トナー粒子5	6.00	5.71	A:1.05	A:1.067	A:2.9
実施例6	トナー粒子6	7.44	5.81	C:1.28	C:1.183	A:4.4
実施例7	トナー粒子7	7.28	5.97	C:1.22	C:1.172	A:3.9
実施例8	トナー粒子8	7.22	5.82	C:1.24	C:1.176	A:4.1
実施例9	トナー粒子9	7.29	5.74	C:1.27	C:1.181	A:4.3
実施例10	トナー粒子10	7.33	5.96	C:1.23	C:1.170	A:3.7
実施例11	トナー粒子11	7.55	5.99	C:1.26	C:1.175	A:3.8
実施例12	トナー粒子12	6.53	5.78	B:1.13	B:1.124	A:3.2
実施例13	トナー粒子13	6.74	5.91	B:1.14	A:1.064	B:5.6
実施例14	トナー粒子14	6.66	5.89	B:1.13	B:1.127	A:3.3
実施例15	トナー粒子15	7.16	6.02	B:1.19	A:1.078	B:9.3
実施例16	トナー粒子16	7.04	5.97	B:1.18	B:1.143	A:3.7
実施例17	トナー粒子17	7.17	5.88	C:1.22	A:1.088	C:12.1
実施例18	トナー粒子18	7.26	6.00	C:1.21	C:1.156	A:4.8
実施例19	トナー粒子19	7.51	6.06	C:1.24	B:1.106	B:8.9
実施例20	トナー粒子20	7.33	6.01	C:1.22	B:1.139	B:8.6
実施例21	トナー粒子21	7.83	6.12	C:1.28	B:1.132	B:9.3
実施例22	トナー粒子22	7.60	6.03	C:1.26	B:1.141	C:13.2
実施例23	トナー粒子23	6.19	5.84	A:1.06	A:1.059	A:2.7
比較例1	トナー粒子24	7.97	6.04	D:1.32	D:1.217	B:6.8
比較例2	トナー粒子25	7.93	6.01	D:1.32	D:1.224	B:6.6
比較例3	トナー粒子26	8.09	6.08	D:1.33	D:1.206	B:7.3
比較例4	トナー粒子27	8.20	6.12	D:1.34	D:1.209	B:8.1
比較例5	トナー粒子28	8.07	6.07	D:1.33	D:1.214	B:8.3
比較例6	トナー粒子29	8.09	6.08	D:1.33	D:1.221	B:7.6

フロントページの続き

(72)発明者　小▲崎▼　祐輔
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　青木　健二
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　谷　篤
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　渡邉　俊太郎
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　衣松　徹哉
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　栢　孝明
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　森　俊文
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　粕谷　貴重
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

Ｆターム(参考) 2H500 BA09　BA32　CB12　EA40F EA42F EA52F