

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6478664号
(P6478664)

(45) 発行日 平成31年3月6日 (2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日 (2019.2.15)

(51) Int. Cl.	F I
G O 3 G 9/093 (2006.01)	G O 3 G 9/093
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/087 3 3 1
G O 3 G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/097 3 7 5
G O 3 G 9/08 (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 9 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2015-16037 (P2015-16037)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成27年1月29日 (2015.1.29)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-142760 (P2016-142760A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成28年8月8日 (2016.8.8)	(74) 代理人	110002860
審査請求日	平成29年12月18日 (2017.12.18)		特許業務法人秀和特許事務所
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂 A を含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子と、無機微粒子 A とを有するトナーであって、

前記トナー粒子が、前記結着樹脂 1 0 0 . 0 質量部に対して、前記ポリエステル樹脂 A を 1 . 0 質量部以上 2 0 . 0 質量部以下含有し、

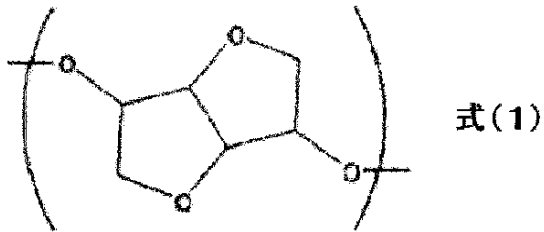
前記ポリエステル樹脂 A が、
二価及び三価以上のアルコールからなる群から選択される少なくとも一のアルコール成分、並びに、

芳香族の多価カルボン酸、脂肪族の多価カルボン酸及びそれらの無水物からなる群から選択される少なくとも一のカルボン酸成分
のみの縮重合物であり、

前記アルコール成分は少なくともイソソルビドを含み、
前記アルコール成分及び前記カルボン酸成分はエステル基を有さず、
前記ポリエステル樹脂 A は、前記イソソルビドに由来する下記式 (1) で示されるイソソルビドユニットを、前記ポリエステル樹脂 A を構成する前記アルコール成分に由来するモノマーユニット及び前記カルボン酸成分に由来するモノマーユニットの全てを基準として 0 . 1 0 m o l % 以上 2 0 . 0 0 m o l % 以下含有し、

前記無機微粒子 A は、走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察される下記式 (2) で示される稠密度の平均値が、 0 . 4 0 以上 0 . 8 0 以下であることを特徴とするトナー。

【化 1】



稠密度 = 無機微粒子の面積 / 無機微粒子の包絡線により囲まれた部分の面積 ... (2)

【請求項 2】

結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂 A を含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子と、無機微粒子 A とを有するトナーであって、

前記トナー粒子が、前記結着樹脂 100.0 質量部に対して、前記ポリエステル樹脂 A を 1.0 質量部以上 20.0 質量部以下含有し、

前記ポリエステル樹脂 A が、

イソソルビド、

エチレングリコール、

ジエチレングリコール、

トリエチレングリコール、

1, 2 - プロピレングリコール、

1, 3 - プロピレングリコール、

1, 4 - ブタンジオール、

ネオペンチルグリコール、

1, 4 - ブテンジオール、

1, 5 - ペンタンジオール、

1, 6 - ヘキサジオール、

1, 4 - シクロヘキサジメタノール、

ジプロピレングリコール、

ポリエチレングリコール、

ポリプロピレングリコール、

ポリテトラメチレングリコール、

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 のアルキレンオキシド付加物、

ソルビトール、

1, 2, 3, 6 - ヘキサンテトラオール、

1, 4 - ソルビタン、

ペンタエリスリトール、

ジペンタエリスリトール、

トリペンタエリスリトール、

1, 2, 4 - ブタントリオール、

1, 2, 5 - ペンタントリオール、

グリセロール、

2 - メチルプロパントリオール、

2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、

トリメチロールエタン、

トリメチロールプロパン、及び、

1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン

からなる群より選択される少なくとも一種のアルコール成分、並びに、

フタル酸、

10

20

30

40

50

イソフタル酸、
テレフタル酸、
トリメリット酸、
ピロメリット酸、
フマル酸、
マレイン酸、
アジピン酸、
コハク酸、
ドデセニルコハク酸、
オクテニルコハク酸、及び、
これらの無水物

10

からなる群より選択される少なくとも一種のカルボン酸成分、
のみの縮重合物であり、

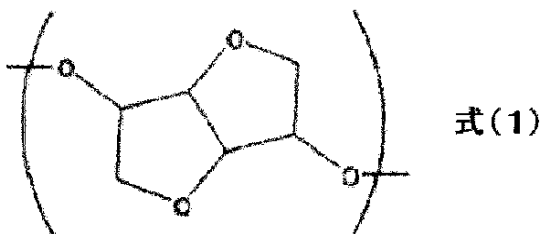
前記アルコール成分は少なくともイソソルビドを含み、

前記ポリエステル樹脂 A は、前記イソソルビドに由来する下記式 (1) で示されるイソソルビドユニットを、前記ポリエステル樹脂 A を構成する前記アルコール成分に由来するモノマーユニット及び前記カルボン酸成分に由来するモノマーユニットの全てを基準として 0 . 1 0 m o l % 以上 2 0 . 0 0 m o l % 以下含有し、

前記無機微粒子 A は、走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察される下記式 (2) で示される稠密度の平均値が、0 . 4 0 以上 0 . 8 0 以下であることを特徴とするトナー。

20

【化 1】



稠密度 = 無機微粒子の面積 / 無機微粒子の包絡線により囲まれた部分の面積 ... (2)

【請求項 3】

30

前記ポリエステル樹脂 A の 2 5 、 1 0 0 0 0 H z における誘電正接が、0 . 0 0 7 0 以上 0 . 0 1 4 0 以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記ポリエステル樹脂 A の酸価が、0 . 5 m g K O H / g 以上 2 5 . 0 m g K O H / g 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記無機微粒子 A の最小フェレ径が 5 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記結着樹脂がスチレンアクリル系樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のトナー。

40

【請求項 7】

前記トナー粒子が、懸濁重合トナー粒子である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のトナーを製造するトナーの製造方法であって、

前記ポリエステル樹脂 A 及び重合性単量体を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成し、前記重合性単量体組成物の前記粒子に含まれる前記重合性単量体を重合させることによって前記トナー粒子を得る工程を有することを特徴とするトナーの製造方法。

50

【請求項 9】

感光体を帯電する帯電工程と、帯電された前記感光体を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像工程と、前記トナー像を転写材に転写する転写工程と、転写後の前記感光体の表面に残留する残留トナーを除去するクリーニング工程と、

を有する画像形成方法であって、

前記トナーが請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のトナーである画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法による画像形成に使用される静電荷像現像用のトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やプリンターの小型化、長寿命化が進められており、トナーに要求される性能も一段と厳しくなっている。小型化のためには、より簡便な現像機構が求められており、簡便な攪拌機構でも現像機内での循環が良好なトナーが求められている。また、長寿命化によって、現像機内のトナーが熱や衝撃などのストレスを受ける機会は増大していく傾向にある。トナーが熱や衝撃などのストレスを多く受けた場合には、トナーの表面組成が変化し、流動性が悪化し、帯電性が不均一になる場合がある。そのような場合、トナーの付着力が高くなり、一部のトナーに対してストレスが集中し、結果として、画像濃度ムラ等の画像品質の悪化が生じやすい。上記弊害を回避するため、現像機内のトナー循環性を良好にする必要がある。すなわち、複写機やプリンターの小型化、長寿命化の観点から、現像機内での循環性が良好な高い流動性を有するトナーが求められている。

【0003】

また、長寿命化により生じる別の課題として、トナー及び外添剤による部材汚染が挙げられる。従来の一般的な画像形成装置に於いては、帯電ローラ等の帯電手段により像担持体である感光体を一様に帯電し、これに、像露光させる、例えば、レーザービームを照射して静電潜像を得ている。この潜像は、現像手段により、トナー像として反転現像又は正規現像されて顕像化される。このトナー像は転写ローラなどの転写手段により静電的に記録媒体に転写された後に、加熱定着装置等の定着手段により熱と圧力が加えられて記録媒体に定着される。記録媒体に対するトナー像転写後の感光体の表面は、残留したトナーがクリーニング装置によって除去・清掃され、次の画像形成工程に備えられる。

長期使用時には、クリーニング工程によって残留したトナーの全てを除去することは難しく、トナーの一部や外添剤などは感光体表面に残留する場合がある。画像形成工程を繰り返すことで、残留したトナー及び外添剤が、帯電ローラ等の帯電部材に付着し、長期使用時には、感光体上の帯電が不均一化する場合がある。このような場合、結果として、ハーフトーンでの画像ムラ等の弊害が生じる。特に、流動性の高いトナーにおいては、クリーニング部でのトナーの除去は難しいことが知られている。

【0004】

上記課題を解決するために、従来から様々な試みが行われている。

特許文献 1 では、一次粒径 50 ～ 150 nm の外添剤が 2 個以上凝集してなる凝集粒子を外添剤として用いることで、トナー表面への外添剤の埋没を抑制し、耐久性の向上を図っている。

また、特許文献 2 では、外添剤として、特定の楕円球形状を有する異形粒子を特定割合以上含むコロイダルシリカ微粒子を特定量用いることにより、トナーのクリーニング性を良好化している。

上記のような方策により、トナー耐久性の向上や部材汚染の抑制を図ることが試みられている。

しかしながら、特許文献 1 又は 2 に記載のトナーは、いずれも一次粒径が比較的大きな異形粒子を外添剤として用いており、前述の要望を満たすような高い流動性を有するトナ

10

20

30

40

50

ーは得られにくい。長期使用時でも高い流動性を維持し、かつ帯電ローラへのトナー及び外添剤の付着を抑制するという課題に対しては不十分であった。したがって、現像性のさらなる向上という観点では、未だ改良の余地を有しているといえる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-134220号公報

【特許文献2】特許第5353204号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は上記課題を解決することを目的とする。すなわち、本発明は、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を有するトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが、鋭意検討を重ねた結果、以下のトナーによって、上述の課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、

結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂Aを含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子と、無機微粒子Aとを有するトナーであって、

20

前記トナー粒子が、前記結着樹脂100.0質量部に対して、前記ポリエステル樹脂Aを1.0質量部以上20.0質量部以下含有し、

前記ポリエステル樹脂Aが、

二価及び三価以上のアルコールからなる群から選択される少なくとも一のアルコール成分、並びに、

芳香族の多価カルボン酸、脂肪族の多価カルボン酸及びそれらの無水物からなる群から選択される少なくとも一のカルボン酸成分

のみの縮重合物であり、

前記アルコール成分は少なくともイソソルビドを含み、

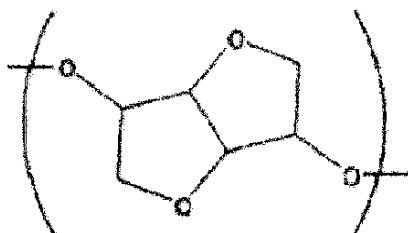
前記アルコール成分及び前記カルボン酸成分はエステル基を有さず、

30

前記ポリエステル樹脂Aは、前記イソソルビドに由来する下記式(1)で示されるイソソルビドユニットを、前記ポリエステル樹脂Aを構成する前記アルコール成分に由来するモノマーユニット及び前記カルボン酸成分に由来するモノマーユニットの全てを基準として0.10mol%以上20.00mol%以下含有し、

前記無機微粒子Aは、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察される下記式(2)で示される稠密度の平均値が、0.40以上0.80以下であることを特徴とするトナーである。

【化1】



式(1)

40

稠密度 = 無機微粒子の面積 / 無機微粒子の包絡線により囲まれた部分の面積 ... (2)

また、本発明は、結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂Aを含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子と、無機微粒子Aとを有するトナーであって、

前記トナー粒子が、前記結着樹脂100.0質量部に対して、前記ポリエステル樹脂Aを1.0質量部以上20.0質量部以下含有し、

50

前記ポリエステル樹脂 A が、

イソソルビド、
エチレングリコール、
ジエチレングリコール、
トリエチレングリコール、
1, 2 - プロピレングリコール、
1, 3 - プロピレングリコール、
1, 4 - ブタンジオール、
ネオペンチルグリコール、
1, 4 - ブテンジオール、
1, 5 - ペンタンジオール、
1, 6 - ヘキサジオール、
1, 4 - シクロヘキサジメタノール、
ジプロピレングリコール、
ポリエチレングリコール、
ポリプロピレングリコール、
ポリテトラメチレングリコール、
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 のアルキレンオキシド付加物、
ソルビトール、
1, 2, 3, 6 - ヘキサンテトラオール、
1, 4 - ソルピタン、
ペンタエリスリトール、
ジペンタエリスリトール、
トリペンタエリスリトール、
1, 2, 4 - ブタントリオール、
1, 2, 5 - ペンタントリオール、
グリセロール、
2 - メチルプロパントリオール、
2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、
トリメチロールエタン、
トリメチロールプロパン、及び、
1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン

10

からなる群より選択される少なくとも一種のアルコール成分、並びに、

フタル酸、
イソフタル酸、
テレフタル酸、
トリメリット酸、
ピロメリット酸、
フマル酸、
マレイン酸、
アジピン酸、
コハク酸、
ドデセニルコハク酸、
オクテニルコハク酸、及び、
これらの無水物

20

30

からなる群より選択される少なくとも一種のカルボン酸成分、
 のみの縮重合物であり、

前記アルコール成分は少なくともイソソルビドを含み、

40

50

前記ポリエステル樹脂 A は、前記イソソルビドに由来する上記式 (1) で示されるイソソルビドユニットを、前記ポリエステル樹脂 A を構成する前記アルコール成分に由来するモノマーユニット及び前記カルボン酸成分に由来するモノマーユニットの全てを基準として 0.10 mol % 以上 20.00 mol % 以下含有し、

前記無機微粒子 A は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察される下記式 (2) で示される稠密度の平均値が、0.40 以上 0.80 以下であることを特徴とするトナーである。

稠密度 = 無機微粒子の面積 / 無機微粒子の包絡線により囲まれた部分の面積 ... (2)

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を有するトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】ポリカーボネート薄膜付着測定方法を示す概略図

【図 2】外添剤形状の定量化に用いる二値化画像の一例

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

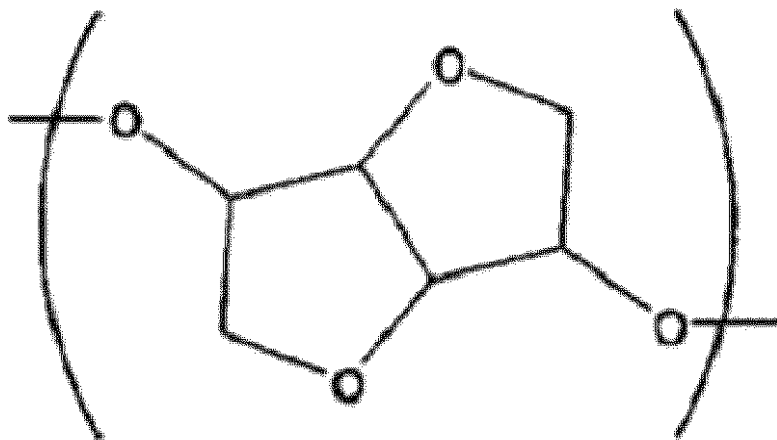
本発明のトナーは、結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂 A を含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子と、無機微粒子 A とを有するトナーであり、

前記トナー粒子が、前記結着樹脂 100.0 質量部に対して、前記ポリエステル樹脂 A を 1.0 質量部以上 20.0 質量部以下含有し、前記ポリエステル樹脂 A は、式 (1) で示されるイソソルビドユニットを全モノマーユニットを基準として 0.10 mol % 以上 20.00 mol % 以下含有し、

前記無機微粒子 A は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察される下記式 (2) で示される稠密度の平均値が 0.40 以上 0.80 以下であることを特徴とするトナーである。

【0011】

【化 2】



式(1)

稠密度 = 無機微粒子の面積 / 包絡線により囲まれた無機微粒子の面積 ... 式 (2)

【0012】

本発明において、トナー粒子に含有させる上記特定のポリエステル樹脂を「ポリエステル樹脂 A」とも称する。本発明においては、コアシェル構造のシェル部にポリエステル樹脂 A を含有することが必須である。また、トナー粒子中の前記ポリエステル樹脂 A の含有量は、結着樹脂 100.0 質量部に対して、1.0 質量部以上、20.0 質量部以下であ

10

20

30

40

50

る。さらに、本発明に用いられるポリエステル樹脂 A は、上記のとおり、式 (1) で示されるイソソルビドユニットを 0 . 1 0 m o l % 以上 2 0 . 0 0 m o l % 以下含有する。

また、本発明に用いられる無機微粒子 A は、上記のとおり、走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察される式 (2) で示される稠密度の平均値が 0 . 4 0 以上 0 . 8 0 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明のトナーにおいては、トナー粒子のシェル部に含まれる上記ポリエステル樹脂 A と無機微粒子 A との相乗効果により、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を有するトナーが得られる。

理由を以下のように推測している。

10

【 0 0 1 4 】

長期使用時の部材汚染に関して、特に問題となる帯電部材の汚染に関して、トナークリーニング工程でのクリーニングブレードエッジ部における外添剤のすり抜けが部材汚染の原因となることが考えられる。そこで、クリーニングブレードエッジ部における外添剤のすり抜けを抑制するために、本発明者らは鋭意検討を行った結果、外添剤の形状が特に重要であることがわかった。そこで着目したのは稠密度という指標である。稠密度とは式 (2) で示される指標であり、無機微粒子の面積を無機微粒子の凸面積で除した値である。凸面積とは対象の外添剤の輪郭を基に作成される包絡線で囲われた部分の面積である。稠密度は 0 から 1 の間の値をとる量であり、値が小さいほど凹部が多い入り組んだ形状となる。外添剤のすり抜けを効果的に抑制するためには、走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察される、稠密度の平均値が 0 . 4 0 以上 0 . 8 0 以下の形状を有する無機微粒子を含有することが必要である。

20

稠密度 = 無機微粒子の面積 / 包絡線により囲まれた無機微粒子の面積 ... 式 (2)

【 0 0 1 5 】

効果の詳細は明らかではないが、以下のように考察している。この凹部が多い形状だと、無機微粒子同士が引っ掛かりやすく転がりにくい。そのため、クリーニングニップ部に無機微粒子が挟まっても回転しないためニップ部に留まり易く、安定したブロック層を形成しやすいと考えている。これにより、無機微粒子自体がすり抜けにくだけでなく、他の外添剤のすり抜けを抑制し、帯電部材の汚染を抑制するものと考えられる。ちなみに、従来から外添剤の形状の指標として用いられているアスペクト比では上記効果を得るためには不十分であった。何故なら、アスペクト比は単純に形状の細長さを示す指標であり、細長い形状だと無機微粒子同士が引っ掛かり易いということにはつながらないためである。

30

【 0 0 1 6 】

稠密度の平均値が 0 . 8 0 よりも大きい場合には、無機微粒子がクリーニングニップ部にとどまりづらいため、すり抜け抑制の効果を得にくい。

稠密度の平均値は、好ましくは 0 . 5 0 以上 0 . 8 0 以下であり、より好ましくは 0 . 6 0 以上 0 . 7 5 以下である。

上記無機微粒子 A を用いることにより、部材汚染を抑制することが可能になる。

本発明においては、トナー粒子のシェル部に上記ポリエステル樹脂 A を用いることで、長期使用時における無機微粒子 A の効果を最大限に引き出すことができる。理由を以下のように考えている。

40

イソソルビドユニットの環状骨格により、トナーに一定の剛性を付与することで、無機微粒子のトナー粒子への埋没を抑制することができ、耐久性に優れたトナーが得られる。これにより、長期使用時においても、無機微粒子 A が感光体表面に移行しやすく、クリーニングニップ部へ供給されやすい。結果として、長期使用時の部材汚染を抑制することができる。

また、トナー粒子表層の極性を制御することで、無機微粒子 A のトナーへの付着性を変化させ、感光体表面への無機微粒子 A の移行性を制御することが可能になる。適切な極性を有するポリエステル樹脂 A を用いることで、クリーニングニップ部への無機微粒子 A の

50

供給量を適切に制御することが可能になる。これにより、長期使用時の部材汚染の抑制に対して、高い効果が得られる。

一方で、引っ掛かりが生じやすい無機微粒子Aは、トナー流動性の向上には寄与しづらい。特に、トナーの長期使用時には、外添剤のトナー粒子への埋没に伴ってトナー流動性が低下する傾向がみられる。

【0017】

本発明においては、トナー粒子のシェル部に上記ポリエステル樹脂Aを用いることで、無機微粒子Aを用いた場合にも、高い流動性を有するトナーが得られる。

効果の詳細は明らかではないが、以下のように考察している。

無機微粒子Aを用いた場合、トナーの長期使用時に、無機微粒子がトナー粒子に部分的に埋没すると、無機微粒子同士の引っ掛かりがトナー同士の引っ掛かりとなり、トナー流動性が低下すると考えられる。さらに、現像機内の摺擦により無機微粒子が局所的に摩擦帯電することで、無機微粒子同士の静電凝集が生じやすく、引っ掛かりが生じやすいと考
10

【0018】

本発明においては、ポリエステル樹脂Aに含まれる式(1)で示されるイソソルビドユニットがトナー粒子表面で前記効果を発現し、トナーの流動性の悪化を抑制していると考えている。前記イソソルビドユニットは、ユニット内にエーテル基を有した環状構造をとることから、適度な極性を有する。このユニットがポリエステル樹脂に組み込まれることで、ポリエステル樹脂の帯電特性を適度なものとすることができる。これによりトナー粒子表面の電荷のリーク性が適度になることで、無機微粒子の静電凝集を抑制し、トナー流動性の悪化を抑制していると考えている。
20

加えて、前述の剛性効果により、無機微粒子のトナー粒子への埋没を抑制することができ、耐久性に優れたトナーが得られるものと考えられる。

以上の効果により、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を有するトナーが得られると考えている。

【0019】

本発明のトナー粒子は、結着樹脂を含有するコアにポリエステル樹脂Aを含有するシェルを形成したコアシェル構造のトナー粒子であればよく、公知の粉碎法及び重合法を用いて製造することができる。中でも、トナー粒子が、水系媒体中で造粒する工程を経て製造されることが好ましく、コアシェル構造を形成・制御しやすい懸濁重合法、溶解懸濁重合法、乳化凝集法で製造することがより好ましい。特に、小粒径化が容易で、真球に近く表面の凹凸が少ないコアシェル構造のトナー粒子を得やすい懸濁重合法により製造されるトナー粒子が好ましい。
30

例えば、懸濁重合法においては、重合性単量体組成物に極性樹脂並びに必要な応じて着色剤及びワックスなどを添加させ、トナー粒子を製造することで、主に結着樹脂から形成されるコアを極性樹脂から形成されるシェル層で被覆したコアシェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

【0020】

本発明のトナー粒子のシェル層を形成する極性樹脂として、以下詳述するポリエステル樹脂Aを添加する。
40

本発明のポリエステル樹脂Aは、式(1)で示されるイソソルビドユニットを、全モノマーユニットを基準として0.10mol%以上20.00mol%以下、好ましくは1.00mol%以上15.00mol%以下含有する。

【0021】

ポリエステル樹脂Aにおいて、イソソルビドユニットの含有量が上記範囲内であることで、上記無機微粒子Aとの相互作用が最も有効に働き、耐久時のトナーの流動性が顕著に向上する。結果として、耐久後半での画像濃度ムラ等の弊害が生じにくい。

イソソルビドユニットの含有量が、0.10mol%未満の場合、ポリエステル樹脂A
50

のポリマー鎖内のイソソルビドユニットの存在割合が少なすぎるため、無機微粒子 A と組み合わせた場合に、ポリエステル樹脂 A の流動性に寄与する特性が損なわれる。

一方、イソソルビドユニットの含有量が、20.00mol%を超える場合、ポリエステル樹脂 A の吸湿特性が強くなり、高湿環境下でのトナーの帯電量が低下する懸念がある。

【0022】

本発明の前記ポリエステル樹脂 A は、コアを形成する結着樹脂 100.0 質量部に対して、1.0 質量部以上 20.0 質量部以下、好ましくは 1.5 質量部以上 10.0 質量部以下を添加する。

上記範囲内であれば、ポリエステル樹脂 A がトナー粒子表面に十分なシェルを形成し、前述の無機微粒子 A との相互作用を有効に発現する。

前記ポリエステル樹脂 A の含有量が 1.0 質量部より少ない場合、ポリエステル樹脂 A と無機微粒子 A との相互作用が十分に働かず、トナーの流動性を良好にする効果が得られにくい。

また、ポリエステル樹脂 A の含有量が 20.0 質量部を超える場合、ポリエステル樹脂 A が重合性単量体組成物へ溶解しづらくなり、シェルの形成が不安定となる。結果として、長期に使用した際に現像性が悪化する場合がある。

【0023】

本発明のポリエステル樹脂 A は、アルコール成分としてイソソルビドを用いるが、それ以外のアルコール成分としては下記のものも併用することができる。

二価アルコール成分としては、例えば、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、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのような脂肪族系のジオール類；ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A のようなビスフェノール A 類が挙げられる。

【0024】

三価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0025】

また、ポリエステル樹脂 A を形成するために用いられる酸成分としては下記のもので挙げられる。例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸のような芳香族多価カルボン酸；フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸や、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸のような炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 2~20 のアルケニル基で置換されたコハク酸などの脂肪族多価カルボン酸；それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数 1~8)エステルが挙げられる。それらの中でも特に、ビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルを酸成分として、これらを縮重合して得られるポリエステル樹脂 A を好ましく用いることができる。

【0026】

本発明のポリエステル樹脂Aの25 10000Hzにおける誘電正接が0.0070以上0.0140以下であることが好ましく、0.0080以上0.0120以下がより好ましい。誘電正接を上記範囲内に制御することで、良好なトナー帯電特性が得られるとともに、無機微粒子Aの感光体への移行量が最適になる。結果として、帯電部材汚染およびカブリが良好になる。

誘電正接を上記好ましい範囲にするため方法としては、イソソルビドユニットや、上記例示したアルコール成分や酸成分の含有量を調整する方法が挙げられる。本発明において、例えば、イソソルビドユニットに加えて、エチレングリコールなどのエーテル構造を有する成分を添加し、含有量を調整することで、誘電正接を調整することができる。中でも、イソソルビドユニットの含有量を調整することで誘電正接を上記範囲内に調整することが好ましい。

10

【0027】

イソソルビドユニットの含有量で調節するのが好ましい理由として、以下の作用効果によるものと推定される。

イソソルビドユニットは環状構造中にエーテル結合を有するため、エチレングリコールなどのエーテル結合を有するユニットよりも、1ユニット当たりの誘電正接への影響が大きくなり適度である。そのため、ポリエステル樹脂として、部分的に誘電正接が大きくなることなく、ポリエステル樹脂Aに適度な帯電特性を付与することができるためであると推定される。

20

【0028】

ポリエステル樹脂Aの酸価は、0.5mg KOH/g以上25.0mg KOH/g以下であることが好ましく、0.5mg KOH/g以上15.0mg KOH/g以下であることがより好ましい。

ポリエステル樹脂Aの酸価が0.5mg KOH/gより小さい場合、コアを形成する結着樹脂との相溶性が良くなり、シェル層の形成が不十分となり、耐熱保存性、現像性を悪化する場合がある。

また、ポリエステル樹脂Aの酸価が、0.5mg KOH/gより小さい、あるいは25.0mg KOH/gより大きいと、トナー粒子を懸濁重合法で製造する際の粒度分布が悪化し、現像性が悪化する場合がある。

30

ポリエステル樹脂Aの酸価は、樹脂に用いるモノマーの種類や配合量を調整することにより、上記範囲とすることができる。具体的には、樹脂製造時のアルコールモノマー成分比/酸モノマー成分比、分子量を調整することにより制御することができる。

【0029】

ポリエステル樹脂Aの重量平均分子量(Mw)は、5000以上30000以下であることが好ましく、7000以上20000以下であることがより好ましい。

上記範囲内であると、低温定着性と耐熱保存性、現像性の両立がより良くなる。

重量平均分子量(Mw)が、5000より小さいと、シェル層の強度が弱くなり、現像性が悪化する場合がある。一方、重量平均分子量(Mw)が30000より大きいと、低温定着性が悪化する場合がある。

40

本発明において、結着樹脂及びポリエステル樹脂Aと共に、従来公知のポリエステル樹脂を併用してもよい。

【0030】

本発明に用いられる無機微粒子Aとしては、無機微粒子であれば特に限定されないが、本発明の特徴の一つである凹部が多い形状制御のしやすさから、シリカが好ましく、乾式シリカであることがより好ましい。

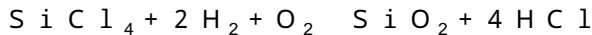
乾式シリカは、ケイ素ハロゲン化合物等を原料としている。

ケイ素ハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素が用いられるが、メチルトリクロロシラン、トリクロロシランなどのシラン類単独、又は四塩化ケイ素とシラン類との混合状態でも原料として使用可能である。

50

原料は気化した後、酸水素炎中で中間体として生じる水と反応する、いわゆる、火炎加水分解反応によって目的のシリカを得る。

例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、反応式は次の様なものである。



【0031】

以下に、乾式非球状シリカの製造方法を説明する。

酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナーに点火した後、水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに原料である四塩化ケイ素を投入しガス化させる。火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収する。

平均粒径及び形状は、四塩化ケイ素流量、酸素ガス供給流量、水素ガス供給流量、シリカの火炎中滞留時間を適宜変えることによって、凹部が多い無機微粒子の形状を作成するために任意に調整可能である。

凹部が多い形状を制御する手段として、得られたシリカ粉末を電気炉に移し、薄層状に敷きつめた後、加熱処理を施し焼結させても良い。焼結させることで、無機微粒子の合一強度が高まり、クリーニング部での引っ掛かり効果がより向上し易い。

【0032】

さらに、本発明に用いられる無機微粒子Aは、疎水化处理、シリコンオイル処理等の表面処理を行ってもよい。

疎水化方法としては、シリカと反応又は物理吸着する有機ケイ素化合物で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカを有機ケイ素化合物で処理する。

そのような有機ケイ素化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0033】

ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン。

さらには、ブロムメチルジメチルクロルシラン、
- クロルエチルトリクロルシラン、
- クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレートが挙げられる。

さらには、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1 - ヘキサメチルジシロキサンが挙げられる。

さらには、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェニルテトラメチルジシロキサン及びジメチルポリシロキサンが例示できる。

【0034】

これらは1種又は2種以上の混合物で用いられる。

また、シリコンオイル処理シリカにおいて、好ましいシリコンオイルとしては、25における粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものが用いられる。

例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフエニルシリコンオイル、
- メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフエニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルがある。

【0035】

シリコンオイル処理の方法としては、以下の方法が挙げられる。

シランカップリング剤で処理されたシリカとシリコンオイルとをヘンシェルミキサーのような混合機を用いて直接混合する方法。

ベースとなるシリカにシリコンオイルを噴霧する方法。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解又は分散せしめた後、シリカを加え混合し溶剤を除去する方法。

シリコンオイル処理シリカは、シリコンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で

温度 200 以上（より好ましくは 250 以上）に加熱し表面のコートを安定化させることがより好ましい。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

【0036】

これら無機微粒子 A の添加量としては、所望の特性が得られれば特に限定させることはないが、トナー粒子 100 . 00 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 3 . 0 質量部以下であることがより好ましい。

また、無機微粒子 A の走査型電子顕微鏡（SEM）により観察される最小フェレ径が 50 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。

クリーニングニップ部での無機微粒子同士の引っ掛かり効果を得るためには、凹部が多い形状の無機微粒子がトナーから感光体ドラム表面に移行することも重要である。そのために本発明らが鋭意検討を行った結果、アルミシートに導電性ペースト及びポリカーボネート薄膜を積層した積層体の、ポリカーボネート薄膜表面にトナーを堆積、接触させ、トナーを吸引除去した後、トナーを吸引除去したポリカーボネート薄膜表面に付着している無機微粒子 A の量の面積割合を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察する手法により測定できることがわかった。具体的な測定手法について以下に示す。

【0037】

< ポリカーボネート薄膜付着測定法 >

ポリカーボネート薄膜付着測定法における無機微粒子 A の付着量の測定は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4800（（株）日立ハイテクノロジーズ）にて撮影したポリカーボネート薄膜表面の画像を、画像解析ソフト画像処理ソフト Image J（開発元 Wayne Rashand）を用いて解析することで算出する。測定手順を以下に示す。

【0038】

（1）試料作製

ポリカーボネート薄膜付着測定法の試料作成過程を図 1 に示す。図 1 において、基板 12 にトナー T を配置する方法として、目開き 75 μ m のステンレスメッシュのふるい 11 を用いている。基板としては感光体の表層を模擬するため、アルミシートに導電性ペースト（TED PELLA, Inc、Product No. 16053, PELCO Colloidal Graphite, Isopropanol base）を 1 mm 四方の正形状に薄く塗り、その上に被せるようにポリカーボネート薄膜（ビスフェノール Z 型、商品名：ユーピロン Z 200、三菱ガス化学製、正形状 1 . 0 mm \times 1 . 0 mm の薄膜）を接着させたものを用い、基板ホルダ 13 で保持した。基板は一辺が約 3 mm の正方形とした。

ふるいにトナーを約 10 mg 投入し、ふるいの直下 20 mm の距離に基板を配置した。ふるいから落下したトナーが効率よく基板に堆積されるように、ふるいの開口は直径 10 mm としている。

ふるいを保持する枠体に、加速度 5 G 相当となる、振幅 1 mm、デューティー比 33 % ののこぎり波形振動を 5 Hz でふるい面内方向に 30 秒印加し、基板にトナーを堆積させた。

次にトナーを堆積した基板に加速度 0 . 5 G 相当となる、振幅 1 mm、デューティー比 33 % ののこぎり波形振動を 3 Hz で基板の面内方向に 20 秒印加し、基板とトナーの接触を促進させた。

振動印加後の基板に吸引手段 14 として、トナー用掃除機のノズル先端に接続した内径約 5 mm のエラストマー製の吸引口をトナー配置面と垂直となるように近づけ、基板に付着したトナーを除去する。吸引口端部と基板の距離を約 1 mm、吸引時間を約 3 秒（吸引力 6 kPa）でトナーを吸引除去し、観察用試料とした。

【0039】

（2）SEM 観察

ポリカーボネート薄膜付着測定法における無機微粒子 A の付着量の測定は、S - 480

10

20

30

40

50

0の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は2次電子像と比べて高コントラストの無機微粒子像を得やすいため、ポリカーボネート薄膜付着測定法における無機微粒子Aの付着量の測定を精度良く行うことができる。観察条件を以下に示す。

加速電圧：0.8kV

エミッション電流：20μA

検出器：[SE上(U)]、[+BSE(L.A.100)]

プローブ電流：[Normal]

焦点モード：[UHR]

WD：[3.0mm]

【0040】

10

(3) 画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640×480ピクセルで写真撮影して保存する。この画像ファイルを用いて下記の解析を行う。このとき観察倍率を20k倍にして100視野の観察を行い、100枚の画像を得た。

【0041】

(4) 画像解析

観察により得られた画像は無機微粒子が高輝度に、基板が低輝度に表されているので、二値化により、視野内の無機微粒子の量を定量化することができる。本発明では画像処理ソフトImageJ(開発元 Wayne Rashand)を用いて、上述の手法で得た観察画像を二値化処理することで無機微粒子Aの付着量を算出する。解析条件は以下の通りである。背景輝度分布をSubtract Backgroundメニューから平坦化半径40ピクセルで除去した後、輝度閾値50で二値化した。得られた二値化画像の一例を図2に示した。得られた二値化画像から、画像解析ソフトウェアImageJの粒子解析することで、無機微粒子Aの付着面積を算出した。二値化画像の粒子から面積が0.005μm²以上0.100μm²以下、稠密度が0.40以上、0.80以下の形状の粒子を画像解析ソフトウェアで抽出して、無機微粒子Aの付着面積を算出した。ちなみに稠密度とは、無機微粒子の面積及び包絡線により囲まれた無機微粒子の面積を算出し下記式(2)で示される値であり、画像解析ソフトウェアImageJにて稠密度はSolidityという名称で数値範囲の規定を行う事が可能である。

20

稠密度 = 無機微粒子の面積 / 包絡線により囲まれた無機微粒子の面積 式(2)

30

無機微粒子Aの付着面積を、解析に使用した二値化画像の全面積で除して、ポリカーボネート薄膜付着測定法における無機微粒子Aの量(面積%)を求めた。

上記測定を二値化画像100枚について行い、その中央値を無機微粒子Aの量(面積%)とした。

また、このポリカーボネート薄膜付着測定は無機微粒子A以外が含まれているトナーに対しても同様に行える。S4800で反射電子像の観察を行った際に、EDAXなど元素分析を用いて、各微粒子の元素を特定することが可能である。このとき無機微粒子A以外の微粒子を記録しておき、画像解析の際に除外することで、無機微粒子Aの付着量の対象から除くことができる。

【0042】

40

本発明のトナーは、ポリカーボネート薄膜付着測定法において、ポリカーボネート薄膜の面積を100%とした時に付着する、稠密度が0.40以上0.80以下の形状の無機微粒子Aの量が、0.1面積%以上5.0面積%以下であることが好ましく、0.3面積%以上1.5面積%以下であることがより好ましい。本発明においては、感光体ドラム表面に移行する特定の稠密度の無機微粒子Aの量を上記範囲に制御することで、無機微粒子の安定したブロック層が得られ、他の外添剤のすり抜けを抑制する効果が得られやすい。

前記稠密度が0.40以上0.80以下の形状の無機微粒子Aの量は、無機微粒子Aの添加量、外添条件及びポリエステル樹脂Aの誘電正接の値を調整することで、上記範囲に制御することができる。本発明において、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を維持するという観点では、無機微粒子Aの添加量、外添条件を最適化した上で、ポリ

50

エステル樹脂 A の誘電正接の値により制御することが好ましい。

【0043】

本発明のトナーは、無機微粒子 A 以外の外添剤を添加することが好ましい。無機微粒子 A 以外の外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粒子又はその複合酸化物などが使用できる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミナ複合酸化物、シリカチタニア複合酸化物やチタン酸ストロンチウム微粉体等が挙げられる。これらの外添剤としては、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。上記疎水化処理の方法としては、有機ケイ素化合物、シリコンオイル、長鎖脂肪酸等で処理する方法が挙げられる。

上記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルククロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等が挙げられる。これらは一種又は二種以上の混合物で用いられる。

上記シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。

【0044】

本発明のトナーは、無機微粒子 A 以外の外添剤として、トナー粒子表面への流動性付与能が高い、個数基準での粒度分布における平均 1 次粒径が 5 nm 以上 30 nm 以下の無機微粉末を用いることが好ましい。

例えば、市販のシリカとしては、AEROSIL（日本アエロジル社）130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84、Ca-O-Sil（CABOT Co. 社）M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5、Wacker HDKN20（WACKER-CHEMIE GMBH 社）V15、N20E、T30、T40、D-C Fine Silica（ダウコーニング Co. 社）、Fransol（Fransil 社）の商品名で市販されているものがあり、本発明ではこれらも好適に用いることができる。

これらの外添剤の添加量としては、トナー粒子 100 質量部に対し、0.1 質量部以上 3.0 質量部以下であることが好ましく、0.5 質量部以上 2.0 質量部以下であることがより好ましい。

【0045】

さらに、本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）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ような滑剤粉末、酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末などの研磨剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機及び/又は無機微粒子を現像性向上剤として少量用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0046】

トナー母粒子に外添剤を外添する方法する混合機としては、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業株式会社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、ハイブリダイザー（奈良機械社製）が挙げられる。この中でも、外添剤の遊離率を制御することや、外添剤を均一に被覆するためにはノビルタが好ましい。

また、外添後に粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）を用いて行う。

【0047】

次に、本発明のトナー及びトナーの製造方法について詳細に説明する。

本発明のトナーの重量平均粒径（D₄）は、4.0 μ m 以上 9.0 μ m 以下であること

10

20

30

40

50

が好ましく、より好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

トナーの重量平均粒径が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ より小さい場合には、トナーの流動性が悪化し易く、帯電立ち上がり性、帯電分布が悪化し易くなり、カブリや飛散、画像濃度薄等の弊害を引き起こし難くなる傾向にある。また、感光体上や中間転写体上に残る転写残トナーのクリーニング性が悪化し、感光体や中間転写体や帯電付与部材への汚染が生じ画像弊害を引き起こす場合がある。 $9.0\text{ }\mu\text{m}$ より大きい場合には、微小文字等の細線再現性の悪化及び画像飛び散りの悪化を引き起こし易くなる傾向にある。

以下、本発明のトナー粒子の好ましい製造方法である懸濁重合法で製造されるトナー粒子について、詳述する。

【0048】

懸濁重合法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。重合性単量体、ポリエステル樹脂A、必要に応じて着色剤組成物、ワックス及び重合開始剤等を混合して重合性単量体組成物を調製する。次に、前記重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の粒子を形成（造粒）する。そして、水系媒体中にて重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合させてトナー粒子を得る。

【0049】

本発明に係る結着樹脂は、スチレンアクリル系樹脂であることが好ましい。このような結着樹脂を得るための重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が好ましい。ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

単官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、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；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；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；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン。

【0050】

多官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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

10

20

30

40

50

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。

【0051】

単官能性重合性単量体は、単独で又は2種以上組み合わせ、又は、多官能性重合性単量体と組み合わせ使用することができる。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

10

上記工程における重合性単量体組成物は、上記着色剤組成物を第1の重合性単量体に分散させた分散液を、第2の重合性単量体と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、上記着色剤組成物を第1の重合性単量体により十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の重合性単量体と混合することにより、着色剤がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

【0052】

重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。油溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。

20

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、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等の顔料分散剤；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド系開始剤。

30

水溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素。

【0053】

また、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

上記重合開始剤の濃度は、重合性単量体100質量部に対して0.1~20質量部の範囲である場合が好ましく、より好ましくは0.1~10質量部の範囲である場合である。上記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、単独又は混合して使用される。

40

【0054】

さらに、本発明においては、トナー粒子の耐ストレス性を高めると共に、トナー粒子を構成する成分の分子量を制御するために、重合性単量体の重合時に架橋剤を用いることもできる。

架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を

50

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；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独又は混合物として用いられる。

これらの架橋剤は、トナーの定着性、耐オフセット性の点で、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.05 ~ 10 質量部の範囲、より好ましくは 0.1 ~ 5 質量部の範囲で用いる。

【0055】

重合性単量体や架橋剤は、単独、又は理論ガラス転移温度 (T_g) が、40 ~ 75 の範囲を示すように単量体を適宜混合して用いることが好ましい。理論ガラス転移温度が 40 以上の場合にはトナーの保存安定性や耐ストレス性の面から問題が生じ難く、一方 75 以下の場合にはトナーのフルカラー画像形成の場合において透明性や低温定着性が低下しない。

【0056】

上記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。前記分散安定化剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。

有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0057】

上記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性単量体 100 質量部に対して 0.2 ~ 2.0 質量部の範囲となるような割合で使用することが好ましい。このような範囲となる割合で使用するによって、重合性単量体組成物の水系媒体中での液滴安定性が向上するからである。また、本発明においては、重合性単量体組成物 100 質量部に対して 300 ~ 3000 質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0058】

本発明において、上記難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させても良い。しかし、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤粒子を得るために、水中にて高速攪拌下に、上記難水溶性無機分散安定化剤を生成させて調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

【0059】

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物に極性樹脂を添加し、トナー粒子を製造することで、主にコアを形成する結着樹脂及び必要に応じて添加されるワックスなどをポリエステル樹脂 A などの極性樹脂（シェル）で被覆したコアシェル構造を有するトナーを得ることができる。

そのため、これら重合法によるトナーは、ワックスをトナー内に良好に内包化することにより、比較的多量のワックスを含有しても、トナー表面への露出は少なく、連続プリン

10

20

30

40

50

トにおけるトナー劣化を抑制することができる。

【0060】

本発明のトナーの着色剤としては、以下に示すブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの顔料及び必要に応じて染料を用いることができる。

ブラック着色剤としては、公知のブラック着色剤を用いることができる。

例えば、ブラック着色剤としては、カーボンブラックが挙げられる。

また、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を混合させて、ブラックに調節したものが挙げられる。

【0061】

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーンズ法、ランプブラック法等の製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。

本発明に用いるカーボンブラックの平均一次粒径は、特に制限はないが、平均一次粒径が14～80nmであることが好ましく、より好ましくは25～50nmである。平均一次粒径が14nm以上の場合には、トナーは赤味を呈さず、フルカラー画像形成用のブラックとして好ましい。カーボンブラックの平均一次粒径が80nm以下の場合には、良好に分散しかつ着色力が低くなり過ぎず好ましい。

なお、カーボンブラックの平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影して測定することができる。

上記カーボンブラックは単独で用いても良く、2種以上を混合しても良い。

これらは粗製顔料であっても良く、本発明の顔料分散剤の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料組成物であっても良い。

【0062】

イエロー着色剤としては、公知のイエロー着色剤を用いることができる。

顔料系のイエロー着色剤としては、縮合多環系顔料、イソインドリノン化合物、アンスラキノ化合物、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。具体的には、C.I. Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193、199が挙げられる。

染料系のイエロー着色剤としては、C.I. solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C.I. disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

【0063】

マゼンタ着色剤としては、公知のマゼンタ着色剤を用いることができる。

マゼンタ着色剤としては、縮合多環系顔料、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. Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I. Pigment Violet 19が挙げられる。

【0064】

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物が用いられる。具体的には、C.I. Pigment Blue 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が挙げられる。

着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明において

、着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、O H T 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、コアを形成する樹脂 1 0 0 質量部に対し 1 質量部以上 2 0 質量部以下であることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

本発明のトナーは、一種以上のワックスを含有していることが好ましい。トナー中に含まれるワックスは総量で、トナー粒子 1 0 0 質量部中に 2 . 5 質量部以上 2 5 . 0 質量部以下含有されることが好ましい。また、トナー中に含まれるワックスの総量は、4 . 0 質量部以上 2 0 質量部以下であることがより好ましく、6 . 0 質量部以上 1 8 . 0 質量部以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 6 】

ワックスとしては、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、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス、パラフィンワックスなど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などの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N , N ' ジオレイルアジピン酸アミド、N , N ' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N , N ' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸など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などの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加など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が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

本発明のトナーは、トナーの帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。

負荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。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、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、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、ホウ素化合物、4 級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

正荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の 4 級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボ

10

20

30

40

50

レート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートのようなジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

これらを単独で又は２種類以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 8 】

中でも、樹脂系帯電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が良く、特にその金属がアルミニウム又はジルコニウムのものが好ましい。特に好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

樹脂系帯電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基、サリチル酸部位、安息香酸部位を有する重合体又は共重合体を用いることが好ましい。

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性単量体 100.00 質量部に対して 0.01 質量部～20.00 質量部、より好ましくは 0.05 質量部～10.00 質量部である。

【 0 0 6 9 】

本発明のトナーは、前記ポリエステル樹脂 A の他に、シェル層を形成する極性樹脂を用いてもよい。極性樹脂として、以下に一例を挙げるがこれら以外のものでも構わない。

本発明で用いられる極性樹脂は例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。より好ましくは材料の多様性からポリエステル樹脂が望まれる。前記極性樹脂の添加量は、ポリエステル樹脂 A の前記詳述した効果を得るために、コアを形成する樹脂 100 質量部当たり、好ましくは 20.0 質量部以下、より好ましくは 10.0 質量部以下である。

【 0 0 7 0 】

また、本発明のトナーは低温定着性を向上させることを目的に、結晶性ポリエステルをコアに含有させてもよい。

結晶性ポリエステルとしては、例えば脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの重縮合樹脂から構成される以下のものが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、n - ドデシルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらの酸の無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

また、本発明においては上記のようなカルボン酸単量体を主成分として用いるが、上記の成分の他に三価以上の多価カルボン酸を用いても良い。

三価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。

これらは１種単独、又は、２種以上併用してもよい。

【 0 0 7 2 】

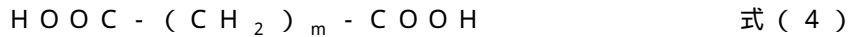
脂肪族ジオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタジエングリコールその他が挙げられる。また、本発明においては上記のようなアルコール単量体が主成分として用いられるが、上記成分の他に、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等の二価のアルコール、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリト

ール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペントントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価のアルコール等を用いても良い。

三価以上のアルコールとしては、例えば、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等が挙げられる。これらは1種単独、又は、2種以上併用してもよい。

【0073】

上記脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールは、下記式(4)が示す直鎖型脱脂肪族ジカルボン酸と下記式(5)の直鎖型脂肪族ジオールから構成されることがより好ましい。



[式中、mは、4 ~ 16の整数を示す]



[式中、nは、4 ~ 16の整数を示す]

直鎖型であると、ポリエステル樹脂の結晶性に優れ、結晶融点が適度であるため、耐トナーブロッキング性、画像保存性、及び、低温定着性に優れる。また、炭素数が4以上であると、融点(T_m)が適度であるため、耐トナーブロッキング性、画像保存性、及び、低温定着性に優れる。また、16以下であると、実用上の材料の入手が容易である。前記炭素数としては14以下であることがより好ましい。

【0074】

結晶性ポリエステルの融点T_m(°C)は、55 以上90 以下であることが好ましく、60 以上85 以下であることがより好ましい。55 よりも低い場合は、トナーの耐トナーブロッキング性が生じやすくなり、保存性が低下する可能性がある。一方、融点が90 より高い場合、結晶性ポリエステルの重合性単量体への溶解性が悪化しやすく、顔料や結晶性ポリエステル等のトナー構成材料の分散性が悪化する傾向にあり、かぶりや画像均一性が悪化する場合がある。

T_m(°C)は、使用する脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの種類、重合度等によって調整することができる。

【0075】

また、本発明においては、磁性材料を含有せしめて磁性トナーとすることもできる。この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明で使用する磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等のような酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいはこれらの金属と、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、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0076】

さらに、本発明において用いるこれらの磁性体としては、より好ましくは、表面改質された磁性体を用いる。特に、重合法によりトナーを製造する場合には重合阻害のない表面改質剤により疎水化処理を施したものをを用いることが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

さらに、これらの磁性体としては、平均粒径が1 μm以下、好ましくは0.1 ~ 1 μmのものをを用いるとよい。磁性体としては、795.8 kA/m(10 kエスレッド)印加での磁気特性として、保磁力(H_c)が1.6 ~ 2.4 kA/m(20 ~ 300エルステッド)、飽和磁化(M_s)が50 ~ 200 A m²/kg、残留磁化(M_r)が2 ~ 20 A m²/kgのものをを用いることが好ましい。

【0077】

本発明のトナーは、一成分及び二成分系現像剤として、いずれの現像方式にも使用できる。たとえば、一成分系現像剤として、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。また、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、プレー

10

20

30

40

50

ド又はファーブラシを用い、摩擦帯電して現像ローラ上にトナーを付着させる方法がある。

【0078】

二成分系現像剤として用いる場合、例えば、トナーと混合させる磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム等より選ばれる元素から、単独又は複合フェライト状態で構成される。この際に使用する磁性キャリアの形状は、球状、扁平、不定形等のものがあり、更に、磁性キャリアの表面状態の微細構造（例えば、表面凹凸性）を適宜に制御したものをを用いることもできる。また、表面を樹脂で被覆した樹脂被覆キャリアも好適に用いることができる。使用するキャリアの平均粒径は、好ましくは10～100 μm、より好ましくは20～50 μmである。また、これらのキャリアとトナーを混合して二成分系現像剤を調製する場合の現像剤中のトナー濃度は、好ましくは2～15質量％程度である。

10

【0079】

本発明に係るトナーは、例えば、電子写真法による画像形成に用いることができる。感光体を帯電する帯電工程と、帯電された前記感光体を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像工程と、前記トナー像を転写材に転写する転写工程と、転写後の前記感光体の表面に残留する残留トナーを除去するクリーニング工程と、を有する画像形成方法に用いることが好ましい。

【0080】

以下に本発明に関わる各物性の測定方法について示す。各樹脂サンプルはトナー中から分取することで採取し、分析してもよい。

20

<ポリエステル樹脂Aの誘電正接の測定方法>

4284AプレジジョンLCRメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、周波数10000 Hzにおける複素誘電率の測定値から誘電正接（ $\tan \delta = \frac{\text{虚部}}{\text{実部}}$ ）を算出する。

乳鉢で粗粉碎したポリエステル樹脂を0.3～0.7 g秤量し、350 Kg f / cm²の荷重を2分間かけて成型し、直径25 mm、厚さ1 mm以下の円盤状の測定試料にする。この測定試料を直径25 mmの誘電率測定治具（電極）を装着したARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）を用い、25℃で、350 gの荷重をかけた状態で1000 Hz～100000 Hzの周波数範囲で3回測定し、各測定の10000 Hzにおける測定値の平均値を算出することにより得られる。

30

【0081】

<ポリエステル樹脂Aの酸価の測定方法>

本発明におけるポリエステル樹脂Aの酸価は、以下の操作により求められる。基本操作はJIS K 0070に属極性樹脂の酸価は以下の方法により測定した。

酸価は試料1 g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。極性樹脂の酸価はJIS K 0070 - 1992に準じて測定した。具体的には、以下の手順に従って測定した。

（1）試薬の準備

フェノールフタレイン1.0 gをエチルアルコール（95 vol %）90 mLに溶かし、イオン交換水を加えて100 mLとし、フェノールフタレイン溶液を得た。

40

特級水酸化カリウム7 gを5 mLの水に溶かし、エチルアルコール（95 vol %）を加えて1 Lとした。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得た。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管した。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/L塩酸25 mLを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求めた。前記0.1モル/L塩酸は、JIS K 8001 - 1998に準じて作成されたものをを用いた。

【0082】

（2）操作

50

(A) 本試験

粉碎したポリエステル樹脂の試料 2.0 g を 200 mL の三角フラスコに精秤し、トルエン：エタノール（2：1）の混合溶液 100 mL を加え、5 時間かけて溶解した。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定した。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとした。

(B) 空試験

試料を用いない（すなわちトルエン：エタノール（2：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行った。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出した。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A：酸価（mg KOH / g）、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量（mL）、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（mL）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料（g）である。

【0083】

<樹脂の分子量測定>

本発明で用いられる前記ポリエステル樹脂 A 及びその他樹脂の分子量及び分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算で算出される。酸基を有する樹脂の分子量を測定する場合は、カラム溶出速度が酸基の量にも依存してしまうため、予め酸基をキャッピングした試料を用意する必要がある。キャッピングにはメチルエステル化が好ましく、市販のメチルエステル化剤が使用できる。具体的には、トリメチルシリルジアゾメタンで処理する方法が挙げられる。

GPC による分子量の測定は、以下の様に行う。樹脂を THF（テトラヒドロフラン）に加え、室温で 24 時間静置した溶液を、ボア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。なお、サンプル溶液調製は、樹脂の濃度が 0.8 質量% になるように THF の量を調整する。なお、樹脂が THF に溶解しにくい場合には、DMF などの塩基性溶媒を用いることも可能である。

装置：HLC 8120 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：1.0 mL / min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 mL

試料の分子量の算出にあたっては、以下に列挙する標準ポリスチレン樹脂カラムを用いて作成した分子量校正曲線を使用する。具体的には、東ソ - 社製の商品名「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」である。

【0084】

<トナーの重量平均粒径（D4）の測定方法>

トナーの重量平均粒径（D4）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm のアパーチャ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 Version 3.51」（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

10

20

30

40

50

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った。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、Kd値は「標準粒子10.0 μ m」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャ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、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μ mから60 μ mまでに設定する。

10

【0085】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャ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。

20

(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 Tetorai 50」(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。

30

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

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

【0086】

<トナーの円形度の測定方法>

40

本発明におけるトナーの円形度はフロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」(シスメックス社製)を用い、校正作業時の測定・解析条件で測定する。

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約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)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。更に測定試料を約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

50

ルヴォークリーア社製))を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

測定には、対物レンズとして「UPLANAPRO」(倍率10倍、開口数0.40)を搭載した前記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)を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記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。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1.985 μ m以上、39.69 μ m未満に限定し、平均円形度を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子(例えば、Duke Scientific社製の「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ことが好ましい。

なお、本願実施例では、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1.985 μ m以上、39.69 μ m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。

【0087】

<無機微粒子Aの稠密度及び最小フェレ径の測定方法>

無機微粒子Aの稠密度及び最小フェレ径の測定は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡S-4800((株)日立ハイテクノロジーズ)にて撮影したトナー表面観察画像を、画像解析ソフト画像処理ソフトImageJ(開発元 Wayne Rashand)を用いて解析することで算出する。測定手順を以下に示す。

(1) 試料作製

試料台(アルミニウム試料台15mm \times 6mm)に導電性ペースト(TED PELLA, Inc、Product No. 16053, PELCO Colloidal Graphite, Isopropanol base)を薄く塗り、その上にトナーを付着させる。プロアーを用いて、余剰のトナーをエアブローした後、十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットする。

(2) S-4800観察条件

前述のポリカーボネート薄膜付着測定法と同様の条件で、観察倍率を20k倍にしてトナー表面の観察を行う。前述の粒度分布測定装置「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)で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D4(μ m)に対し、0.9 R/D4 1.1の関係を満たす長径R(μ m)を呈するトナーを100個選び出し、トナー表面の比較的平らな部分(観察面全体にピントが合う視野)を選び、トナー1個あたり1視野の観察を行い、100枚の画像を得る。

【0088】

(3) 画像解析

得られたSEM観察像から、画像処理ソフトImageJ(開発元 Wayne Rashand)を用いて、平均稠密度及び最小フェレ径を算出する。算出の手順を以下に示す。

1) [Analyze] - [Set Scale]にて、スケールの設定を行う。

2) [Image] - [Adjust] - [Threshold]で閾値を設定する。

(ノイズが残らず、測定対象である無機微粒子Aが残る値に設定)

3) [Image] - [Crop]で、測定した無機微粒子Aの画像部分を選択する。

4) 無機微粒子が重なっているものは画像編集により消去する。

5) [Edit] - [Invert]で白黒の画像を反転させる。

6) [Analyze] - [Set Measurements]で[Area]、[Shape Descriptors]、[Perimeter]、[Fit Ellip

10

20

30

40

50

se]、[Ferets Diameter]をチェックする。また、[Redirect to]を[None]、[Decimal Place(0-9)]を3に設定する。

7) [Analyze] - [Analyze Particle]で、粒子の面積を $0.005 \mu\text{m}^2$ 以上に指定し、実行する。

8) 上記7)で指定された各粒子のSolidity及び最小フェレ径の値を得る。

9) 観察した画像100枚について測定を行い、得られたSolidityの相加平均値を算出し、平均稠密度とする。同様に、得られた最小フェレ径の相加平均値を算出し、最小フェレ径の値とする。

【0089】

10

<無機微粒子のBET比表面積の測定>

無機微粒子のBET比表面積の測定は、JIS Z 8830(2001年)に準じて行なう。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000(島津製作所社製)」を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar 3000 Version 4.00」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値を本発明におけるBET比表面積とする。

【0090】

20

なお、BET比表面積は以下のようにして算出する。

まず、無機微粒子に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力 P (Pa) と無機微粒子の窒素吸着量 V_a (モル・ g^{-1}) を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力 P (Pa) を窒素の飽和蒸気圧 P_o (Pa) で除した値である相対圧 P_r を横軸とし、窒素吸着量 V_a (モル・ g^{-1}) を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、無機微粒子の表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量 V_m (モル・ g^{-1}) を、下記のBET式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C)$$

(ここで、 C はBETパラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。)

30

BET式は、 X 軸を P_r 、 Y 軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる(この直線をBETプロットという)。

$$\text{直線の傾き} = (C - 1) / (V_m \times C)$$

$$\text{直線の切片} = 1 / (V_m \times C)$$

P_r の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きと切片の値が算出できる。これらの値を用いて上記の傾きと切片の連立方程式を解くと、 V_m と C が算出できる。

【0091】

さらに、上記で算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積 (0.162 nm^2) から、下記の式に基づいて、無機微粒子のBET比表面積 S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を算出する。

40

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

(ここで、 N はアボガドロ数 (モル $^{-1}$) である。)

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書 V 4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

十分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径3/8インチ、容積約5ml)の風袋を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に約0.1gの無機微粒子を入れる。

【0092】

無機微粒子を入れた前記試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置

50

バキュープレップ 061 (島津製作所社製) にセットし、23 にて真空脱気を約 10 時間継続する。なお、真空脱気の際には、無機微粒子が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約 0.4 Pa (約 3 ミリトール) となる。真空脱気終了後、窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋との差から無機微粒子の正確な質量を算出する。なお、この際に、試料セル内の無機微粒子が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

次に、無機微粒子が入った前記の試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、前記装置の分析ポートに試料セルをセットする。なお、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

【0093】

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行なう。フリースペースは、23 においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 P_o (Pa) は、装置に内蔵された P_o チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入して無機微粒子に窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 P (Pa) を随時計測することにより前記した吸着等温線が得られるので、この吸着等温線を B E T プロットに変換する。なお、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 の合計 6 ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、前記したように無機微粒子の B E T 比表面積を算出する。

【実施例】

【0094】

以下、発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。実施例中及び比較例中の部及び%は特に断りがない場合、全て質量基準である。

以下に樹脂及びトナーの製造方法について記載する。

【0095】

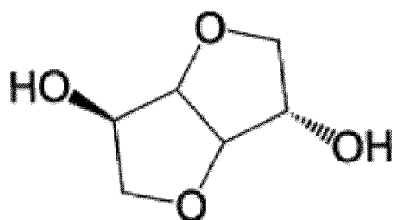
< ポリエステル樹脂 1 の製造例 >

原材料モノマーを表 1 に示した仕込み比率で混合した混合物 100 質量部と触媒としてジ (2 - エチルヘキサン酸) 錫 0.55 質量部を窒素導入管、脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した 6 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 で 6 時間かけて反応させた。更に 210 にて無水トリメリット酸を添加して、40 kPa の減圧下にて反応を行い、重量平均分子量 (M_w) が 12000 になるまで反応を続けた。

なお、表中のイソソルビドとは、下記式 (3) の構造を持つ化合物である。

【0096】

【化 3】



式 (3)

10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

得られたポリエステル樹脂をポリエステル樹脂 1 とする。ポリエステル樹脂 1 の組成分析を行い、イソソルビドモノマー比率の結果を表 1 に示す。また、得られたポリエステル樹脂 1 の酸価は表 1 のようになった。

ポリエステル樹脂 1 の組成分析は 1 - N M R により行った。具体的な測定方法は下記の通りである。

測定装置 : F T N M R 装置 J N M - E X 4 0 0 (日本電子社製)

測定周波数 : 4 0 0 M H z

パルス条件 : 5 . 0 μ s

周波数範囲 : 1 0 5 0 0 H z

積算回数 : 6 4 回

測定温度 : 3 0

試料 5 0 m g を内径 5 m m のサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム (C D C l ₃) を添加し、これを 4 0 の恒温槽内で溶解させて測定試料を調製する。当該測定試料を用いて上記条件にて測定した。

【 0 0 9 8 】

< ポリエステル樹脂の製造例 2 ~ 1 6 >

酸成分とアルコール成分の仕込み量を表 1 のように変更することを除いて、ポリエステル樹脂 1 の製造例と同様にしてポリエステル樹脂 2 ~ 1 6 を製造した。ポリエステル樹脂 2 ~ 1 6 の物性を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

< ポリエステル樹脂の製造例 1 7 ~ 2 2 >

ポリエステル樹脂 1 の製造例において、反応時間を調整し、重量平均分子量 (M w) を変えた以外は同様に行い、ポリエステル樹脂 1 7 ~ 2 2 を製造した。ポリエステル樹脂 1 7 ~ 2 2 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

【 表 1 】

表 1

			ポリエステル樹脂										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
モノマー組成 (仕込み)	酸	TPA[mol比]	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00
		TMA[mol比]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
	アルコール	BPA(PO)[mol比]	30.00	31.50	31.90	32.00	14.50	5.50	0.00	0.00	0.00	34.00	37.00
		isoboride[mol比]	2.00	0.50	0.10	0.00	14.50	19.50	19.50	25.00	10.00	1.00	1.00
		EG[mol比]	18.00	18.00	18.00	18.00	21.00	25.00	30.50	25.00	40.00	15.00	12.00
樹脂中の isoboride の mol%			2.06	0.49	0.10	0.00	14.99	19.98	19.95	25.30	10.00	0.89	1.03
物性	酸価		3.90	3.80	3.90	4.00	4.30	4.40	4.00	4.40	4.00	3.90	3.90
	重量平均分子量 (Mw)		12100	13200	13500	12100	8500	9700	9600	9500	12100	12500	11800
	数平均分子量 (Mn)		3600	4000	4100	3700	2600	2900	2900	2700	3800	3700	3500
	誘電正接		0.00851	0.0083	0.0081	0.00663	0.0112	0.0135	0.0151	0.0148	0.0171	0.0071	0.0057
			ポリエステル樹脂										
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
モノマー組成 (仕込み)	酸	TPA[mol比]	42.20	42.10	45.10	47.10	47.90	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00	43.00
		TMA[mol比]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
	アルコール	BPA(PO)[mol比]	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
		isoboride[mol比]	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		EG[mol比]	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
樹脂中の isoboride の mol%			2.06	2.08	2.03	1.99	1.98	1.98	2.07	2.06	2.07	2.07	2.06
物性	酸価		0.50	0.30	14.80	24.70	28.60	4.70	4.80	5.20	3.70	3.50	3.30
	重量平均分子量 (Mw)		12200	11900	11300	10900	10200	6900	5000	3800	19900	29000	36400
	数平均分子量 (Mn)		3700	3500	3400	3200	3000	2100	1500	1000	5900	8400	10000
	誘電正接		0.0083	0.0081	0.0067	0.0089	0.0091	0.00871	0.00882	0.009	0.00821	0.00816	0.00796

T P A : テレフタル酸

TMA：トリメリット酸

BPA(PO)：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2mol付加物

EG：エチレングリコール

【0101】

<荷電制御樹脂1の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250質量部、2-ブタノン150質量部及び2-プロパノール100質量部を添加し、モノマーとしてスチレン77質量部、2-エチルヘキシルアクリレート15質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8質量部を添加して、攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下し、5時間攪拌を継続した。更に、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、5時間攪拌して重合を終了した。温度を維持したまま脱イオン水を500質量部添加し、有機層と水層の界面が乱れないように毎分80~100回転で2時間攪拌した。30分静置し分層した後に、水層を廃棄し有機層に無水硫酸ナトリウムを添加し、脱水した。次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を、150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎した。得られた硫黄原子を有する荷電制御樹脂1は、 $T_g = 58$ 、 $M_p = 13,000$ 、 $M_w = 30,000$ であった。

【0102】

<トナー粒子1の製造例>

スチレン単量体100質量部に対して、C.I.Pigment Blue 15:3を16.5質量部、ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロンE88(オリエント化学工業社製)〕を3.0質量部用意した。これらを、アトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径1.25mmのジルコニアビーズ(140質量部)を用いて200rpmにて25分で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液1を調製した。

一方、イオン交換水710質量部に0.1M- Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し60に加熱した後、1.0M- CaCl_2 水溶液67.7質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

・マスターバッチ分散液1	40質量部
・スチレン単量体	49.5質量部
・n-ブチルアクリレート単量体	16.5質量部
・炭化水素系ワックス	9質量部
(フィッシュアトロプシュワックス、最大吸熱ピークのピーク温度=78、 $M_w = 750$)	

・荷電制御樹脂1	0.3質量部
・ポリエステル樹脂1	4質量部

上記材料を65に加熱し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液7.1質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度65、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度67に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40/hで80

に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で補給用トナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40にて48時間乾燥した。得られた乾燥品を多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機

）で、超微粉及び粗粉を同時に分級除去して、シアン色のトナー粒子 1 を得た。

【 0 1 0 3 】

< トナー粒子 2 ～ 2 2 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 2 ～ 2 2 に変更し、該ポリエステル樹脂の添加量を表 3 に記載の値にした以外は同様にして、トナー粒子 2 ～ 2 2 を得た。

【 0 1 0 4 】

< 無機微粒子 1 の製造例 >

酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナーに点火した後、水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに原料である四塩化ケイ素を投入しガス化させることでシリカ微粒子を得た。具体的な方法としては、特開 2 0 0 2 - 3 2 1 3 の記載を参考に作製した。

得られたシリカ微粒子 1 0 0 質量部に対して、表面処理剤としてヘキサメチルジシラザン 1 0 質量部を添加することで、疎水化処理を施した。無機微粒子 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 5 】

< 無機微粒子 2 の製造例 >

無機微粒子 1 でシリカ粉末を回収した後、得られたシリカ粉末を電気炉に移し、薄層状に敷きつめた後、9 0 0 で加熱処理を施し焼結、凝集させた。その後無機微粒子 1 と同様に表面処理を行い、無機微粒子 2 を得た。無機微粒子 2 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

< 無機微粒子 3 ～ 6 の製造例 >

特開 2 0 0 2 - 3 2 1 3 の記載を参考に、四塩化ケイ素量、酸素ガス量、水素ガス量、シリカ濃度、滞留時間を調整し、無機微粒子 3 ～ 6 を得た。無機微粒子 3 ～ 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

< 無機微粒子 7 の製造例 >

特開昭 6 0 - 2 5 5 6 0 2 号公報記載の方法に準じ、金属ケイ素を原料として爆燃によりシリカ粉末を作成した。得られたシリカ粉末を電気炉に移し、薄層状に敷きつめた後、9 0 0 で加熱処理を施し焼結、凝集させた。その後無機微粒子 1 と同様に表面処理を行い、無機微粒子 7 を得た。無機微粒子 7 の物性を表 2 に示す。

< 無機微粒子 8 の例 >

ルチル型酸化チタンである J R - 4 0 5 (テイカ株式会社製) を無機微粒子 8 とした。無機微粒子 8 の物性を表 2 に示す。

なお無機微粒子 1 の最小フェレ径及び平均稠密度の測定に関しては、下記の方法でサンプル作成を行った。1 0 0 質量部のトナー粒子 1 に対し、0 . 5 質量部の無機微粒子 1 をヘンシェルミキサ－ F M 1 0 C (三井鉱山社製) で 3 4 0 0 r p m の条件で 1 0 分間乾式混合した。得られたトナーの表面を前述の測定法に従い、無機微粒子 1 の最小フェレ径及び平均稠密度を測定した。また、同様の条件にて、無機微粒子 2 ～ 8 の最小フェレ径及び平均稠密度を測定した。

【 0 1 0 8 】

【 表 2 】

表 2

	無機微粒子							
	1	2	3	4	5	6	7	8
BET比表面積(m ² /g)	28	27	34	33	57	84	16	9
最小フェレ径(nm)	215	210	130	144	62	42	320	205
平均稠密度	0.72	0.63	0.75	0.67	0.75	0.72	0.78	0.87

【 0 1 0 9 】

< トナー 1 の製造例 >

100質量部のトナー粒子1に対し、0.5質量部の無機微粒子1、1.0質量部の疎水性シリカ粒子RY300（日本アエロジル株式会社製）と0.2質量部の酸化チタン微粉体JMT-150AO（テイカ株式会社製）をヘンシェルミキサーFM10C（三井鉱山社製）で3400rpmの条件で10分間乾式混合して、トナー1を得た。得られたトナー1の物性を表3に示す。

【0110】

< トナー 2 ～ 36 の製造例 >

トナー1の製造例において、トナー粒子及び無機微粒子Aを表3に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、トナー2～36を得た。なお、トナー35では、1.0質量部のRY300及び0.2質量部のJMT-150AOに、追加の無機微粒子Aを加えていない。得られたトナー2～36の物性を表3に示す。

【0111】

【表3】

表3

トナー製造例	トナー粒子	ポリエステル樹脂A		無機微粒子A		トナー物性		
		種類	添加量(質量部)	種類	添加量(質量部)	重量平均粒径(μm)	円形度	ポリカーボネート薄膜付着測定法における無機微粒子Aの量(面積%)
トナー1	1	1	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.51
トナー2	2	2	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.71
トナー3	3	3	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.62
トナー4	4	5	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.61
トナー5	5	6	4.0	1	0.50	6.5	0.98	1.21
トナー6	6	7	4.0	1	0.50	6.3	0.98	1.89
トナー7	7	9	4.0	1	0.50	6.4	0.98	2.10
トナー8	8	10	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.39
トナー9	9	11	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.21
トナー10	10	1	1.5	1	0.50	6.3	0.98	0.70
トナー11	11	1	1.0	1	0.50	6.4	0.98	0.81
トナー12	12	1	10.0	1	0.50	6.7	0.98	0.55
トナー13	13	1	20.0	1	0.50	6.7	0.98	0.52
トナー14	1	1	4.0	2	0.50	6.3	0.98	0.62
トナー15	1	1	4.0	3	0.50	6.3	0.98	0.80
トナー16	1	1	4.0	4	0.50	6.3	0.98	0.51
トナー17	1	1	4.0	5	0.50	6.3	0.98	0.58
トナー18	1	1	4.0	6	0.50	6.3	0.98	0.64
トナー19	1	1	4.0	7	0.50	6.3	0.98	0.32
トナー20	14	12	4.0	1	0.50	6.6	0.98	0.61
トナー21	15	13	4.0	1	0.50	6.7	0.98	0.55
トナー22	16	14	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.64
トナー23	17	15	4.0	1	0.50	6.8	0.98	0.74
トナー24	18	16	4.0	1	0.50	6.9	0.98	0.81
トナー25	19	17	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.61
トナー26	20	18	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.52
トナー27	21	19	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.72
トナー28	22	20	4.0	1	0.50	6.4	0.98	0.58
トナー29	23	21	4.0	1	0.50	6.5	0.98	0.55
トナー30	24	22	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.59
トナー31	25	4	4.0	1	0.50	6.5	0.98	0.30
トナー32	26	8	4.0	1	0.50	6.3	0.98	0.42
トナー33	1	1	0.0	1	0.50	6.3	0.98	0.33
トナー34	1	1	30.0	1	0.50	6.3	0.98	0.51
トナー35	1	1	4.0	—	—	6.3	0.98	0.02
トナー36	1	1	4.0	8	0.50	6.3	0.98	0.04

【0112】

< 実施例 1 >

トナー1に対して、下記の評価を行った。得られた評価結果を表4に示す。

【0113】

以下に本発明の評価方法及び評価基準を具体的に説明する。

画像形成装置としては市販のレーザープリンターであるLBP-7700C（キヤノン製）及びプロセスカートリッジであるトナーカートリッジ323（シアン）（キヤノン製）の改造カートリッジを用いた。

この改造カートリッジはカートリッジ内部のギアを変更・追加することにより、トナー供給ローラがトナー担持ローラとの当接部において各々の表面が同一の方向に移動するように改造を行った。なお、トナー供給ローラのトナー担持ローラ基準での周速は160%となるよう調整を行った。また、クリーニングブレードの感光ドラムへの侵入量を0.8mmに調整した。カートリッジ内部からは製品トナーを抜き取り、エアブローによって清掃した後、本発明のトナーを100g充填した。

上記改造カートリッジを用い、耐久試験を行うことによりトナーを評価した。

【0114】

(1) 耐久時の部材汚染性(帯電部材汚染)

トナーの部材汚染性を評価するため、帯電部材汚染を以下の方法で評価した。

10

低温低湿環境下(15 / 10%RH)において、キヤノンカラーレーザーコピー用紙(A4: 81.4g/m²、今後は特に断らない限り本用紙を使用しているものとする)に印字率0.2%の画像を2枚毎に2秒の間欠時間において20000枚出力した。その後、トナーカートリッジから帯電ローラを取り外した。新品のプロセスクートリッジ(市販のもの)から帯電ローラを取り外し、耐久使用済みの前記帯電ローラを取りつけ、ハーフトーン画像を出力した。ハーフトーン画像の均一性を目視にて評価し、帯電部材汚染の評価を行った。

なお、帯電部材が汚染されている場合には、感光体上に帯電ムラが生じ、ハーフトーン画像の濃度ムラが生じることが知られている。

(帯電部材汚染)

20

・評価基準

A: 画像濃度にムラがなく均一である

B: 画像濃度にややムラがある

C: 画像濃度にムラがあるが、使用上問題とならないレベル

D: 画像濃度にムラがあり、均一なハーフトーン画像になっていないレベル

【0115】

(2) 耐久時の流動性(ベタ追従性)

トナーの耐久性及び流動性を評価するため、ベタ追従性を以下の方法で評価した。

低温低湿環境下(15 / 10%RH)において、全ベタ画像をサンプル画像として3枚連続で出力した。その後、印字率0.5%の画像を2枚毎に2秒の間欠時間において20000枚出力した。前記部材汚染性の評価と切り分けるために、ドラムユニットを新品のものに交換し、初期と同様の全ベタ画像を3枚連続で出力した。得られた全ベタ画像の3枚目に対して、ベタ追従性の評価を目視評価にて行った。

30

なお、上記評価項目はトナーの流動性が高いほど良好な結果が得られることが知られている。

(ベタ追従性)

・評価基準

A: 画像濃度にムラがなく均一である

B: 画像濃度にややムラがある

C: 画像濃度にムラがあるが、使用上問題とならないレベル

D: 画像濃度にムラがあり、均一なベタ画像になっていないレベル

40

【0116】

(3) 高温高湿環境下での帯電性(画像カブリ)

帯電安定性の観点から、画像カブリを以下の方法で評価した。

高温高湿環境下(30 , 80%RH)において、LetterサイズのHP Brochure Paper, Glossy(200g/m²)に0%印字比率のベタ白画像をサンプル画像として出力した。サンプル画像出力後、印字率0.5%の画像を5000枚出力した。その後、同環境下に、7日間保管した後、同様のベタ白画像を出力した。得られたベタ白画像に対し、カブリの評価を行った。なお、上記評価項目は高温高湿保管時の帯電性に優れるほど良好な結果が得られることが知られている。

50

なお、カブリ濃度(%)の測定は、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)を用い、測定した画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出することにより行った。フィルターは、アンバーフィルターを用いた。

(カブリ)

・評価基準

A:カブリ濃度0.5%未満

B:カブリ濃度0.5%以上1.0%未満

C:カブリ濃度1.0%以上2.0%未満

D:カブリ濃度2.0%以上

10

【0117】

<実施例2～30>

トナー2～30に対して、実施例1と同様の評価を行った。得られた評価結果を表4に示す。

【0118】

<比較例1～6>

トナー31～36に対して、実施例1と同様の評価を行った。得られた評価結果を表4に示す。

【0119】

【表 4】

表 4

	トナー	帯電部材汚染	ベタ追従性		カブリ			
			初期	耐久後	初期		耐久後	
実施例1	1	A	A	A	0.3%	A	0.3%	A
実施例2	2	A	A	B	0.3%	A	0.3%	A
実施例3	3	A	A	B	0.3%	A	0.5%	B
実施例4	4	A	A	A	0.3%	A	0.6%	B
実施例5	5	A	A	B	0.6%	B	0.8%	B
実施例6	6	B	A	B	0.7%	B	1.3%	C
実施例7	7	B	A	A	0.8%	B	1.8%	C
実施例8	8	A	A	B	0.5%	B	0.8%	B
実施例9	9	B	A	B	0.3%	A	1.5%	C
実施例10	10	A	A	A	0.4%	A	0.3%	A
実施例11	11	A	A	B	0.3%	A	0.7%	B
実施例12	12	A	A	A	0.4%	A	0.4%	A
実施例13	13	A	A	B	0.3%	A	0.7%	B
実施例14	14	A	A	A	0.3%	A	0.3%	A
実施例15	15	A	A	A	0.3%	A	0.3%	A
実施例16	16	A	A	A	0.3%	A	0.4%	A
実施例17	17	A	A	B	0.3%	A	0.7%	B
実施例18	18	B	A	B	0.3%	A	0.6%	B
実施例19	19	B	A	B	0.3%	A	0.7%	B
実施例20	20	A	A	B	0.4%	A	0.7%	B
実施例21	21	A	A	B	0.6%	B	0.9%	B
実施例22	22	A	A	A	0.3%	A	0.3%	A
実施例23	23	A	A	B	0.3%	A	0.5%	B
実施例24	24	A	A	B	0.6%	B	0.7%	B
実施例25	25	A	A	A	0.4%	A	0.5%	B
実施例26	26	A	A	B	0.3%	A	0.3%	A
実施例27	27	A	B	B	0.5%	B	0.7%	B
実施例28	28	A	A	A	0.4%	A	0.3%	A
実施例29	29	A	A	B	0.3%	A	0.3%	A
実施例30	30	A	A	B	0.7%	B	0.9%	B
比較例1	31	A	B	D	0.3%	A	0.4%	A
比較例2	32	C	A	C	0.7%	B	2.2%	D
比較例3	33	B	B	D	0.9%	B	2.3%	D
比較例4	34	C	B	D	0.8%	B	2.6%	D
比較例5	35	D	A	B	0.6%	B	0.9%	B
比較例6	36	D	B	C	0.3%	A	0.4%	A

【0120】

実施例1～30では、いずれの評価項目においても良好な結果が得られた。一方、比較例1～6では、上記評価項目のいずれかについて実施例に劣る結果となった。

以上の結果より、本発明によれば、長期使用時の部材汚染を抑制しつつ、高い流動性を有するトナーを提供することができる。

【符号の説明】

【0121】

10

20

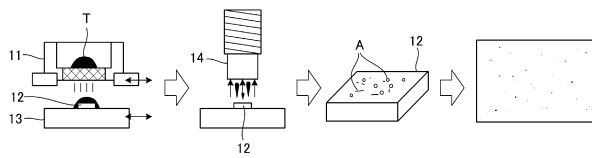
30

40

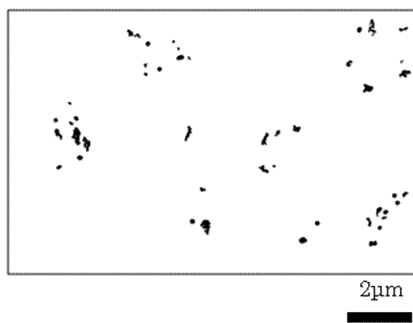
50

T : トナー、A : 外添剤、11 : ふるい、12 : 基板、13 : 基板ホルダ、14 : 吸引手段

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司
- (72)発明者 桂 大侍
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 野地 慎太郎
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 見目 敬
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 海野 知浩
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 堀田 洋二郎
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 水口 卓哉
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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2014-139665(JP,A)
特開2012-083463(JP,A)
特開2012-159630(JP,A)
特開2011-059261(JP,A)
特開2013-003295(JP,A)
国際公開第2013/187401(WO,A1)
特開2011-232665(JP,A)
特開2012-073304(JP,A)
特表2008-537786(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16