

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6245980号
(P6245980)

(45) 発行日 平成29年12月13日 (2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I
G03G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 2 1
G03G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 2 5
	G O 3 G 9/08 3 3 1
	G O 3 G 9/08 3 1 1

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-269693 (P2013-269693)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成25年12月26日 (2013.12.26)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-142632 (P2014-142632A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成26年8月7日 (2014.8.7)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2012-288236 (P2012-288236)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成24年12月28日 (2012.12.28)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	嶋野 努
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子を有するトナーであって、
該結着樹脂が非晶性樹脂 A と結晶性樹脂 C とを含有し、
該結晶性樹脂 C の融点 $T_m(C)$ が 50 以上 110 以下であり、
該トナー粒子が、コアシェル構造を有し、
該トナー粒子の断面観察において、該コアシェル構造におけるコアには、結晶性樹脂 C を主成分とする海部と非晶性樹脂 A を主成分とする島部とで構成される海島構造が見られ、
該コアシェル構造におけるシェルを構成する樹脂は、該融点 $T_m(C)$ における貯蔵弾性率 G' が 1×10^4 Pa 以上 1×10^{10} Pa 以下であり、
該シェルを構成する樹脂が非晶性樹脂であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該結晶性樹脂 C の重量平均分子量 $M_w(C)$ が 5000 以上 100000 以下であり、
該非晶性樹脂 A の重量平均分子量 $M_w(A)$ が 8000 以上 50000 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該結晶性樹脂 C の S P 値を $S P(C)$ とし、該非晶性樹脂 A の S P 値を $S P(A)$ としたとき、 $S P(C)$ と $S P(A)$ との差 $S P(CA)$ が 0.3 以上 1.5 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

該結着樹脂は、該結着樹脂の質量を基準として、該結晶性樹脂 C を 30 質量 % 以上 70 質量 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

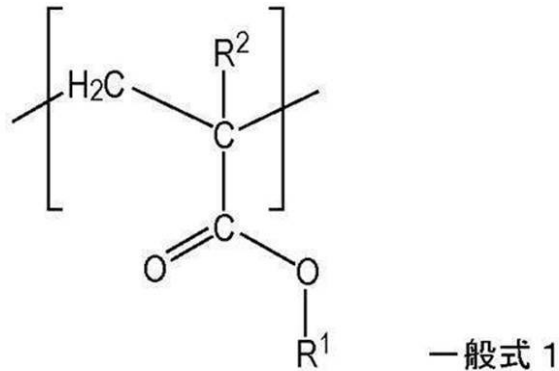
該結晶性樹脂 C が側鎖結晶性樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 6】

該結晶性樹脂 C が下記一般式 (1) で表わされる部分構造を 50 質量 % 以上含有するビニル系樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【化 1】

10



20

(ただし、 R^1 は炭素数が 16 以上 34 以下のアルキル基であり、 R^2 は水素またはメチル基である。)

【請求項 7】

該コアシェル構造におけるシェルを構成する樹脂 S の酸価 $AV(S)$ が 10.0 mg KOH/g 以上 40.0 mg KOH/g 以下であり、該 $AV(S)$ と該結晶性樹脂 C の酸価 $AV(C)$ とが、以下の式を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のトナー。

30

$$5.0 \text{ mg KOH/g} \leq AV(S) - AV(C)$$

【請求項 8】

該非晶性樹脂 A の酸価を $AV(A)$ とし、該結晶性樹脂 C の酸価を $AV(C)$ としたとき、 $AV(A)$ と $AV(C)$ との差 ($AV(C) - AV(A)$) が 0 mg KOH/g 以上 10.0 mg KOH/g 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】

該非晶性樹脂 A は、ガラス転移温度 $T_g(A)$ が 40 以上 80 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 10】

40

該結晶性樹脂 C の融点 $T_m(C)$ と該非晶性樹脂 A のガラス転移温度 $T_g(A)$ が、以下の式を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のトナー。

$$0 \leq T_m(C) - T_g(A) \leq 30$$

【請求項 11】

該結晶性樹脂 C の酸価 $AV(C)$ が、 0.0 mg KOH/g 以上 0.3 mg KOH/g 以下である請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式記録法の如き方法によって形

50

成される静電潜像を現像してトナー画像を形成するために用いるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機において低消費電力化や画像の高品質化が求められており、トナーの性能の改善が求められている。すなわち、低エネルギーで定着することができ、且つ、こすりや引っ掻きなどの外力に強い画像を形成できるトナーが求められている。しかしながら、これらの特性は一般的な樹脂においてはトレードオフの関係である。

【0003】

低エネルギーで定着するためには、比較的到低温で速やかに熔融する特性が求められる。また、外力に強い画像を得るためには、結晶性の硬い樹脂よりも非晶性の弾性を有する樹脂が求められる。

【0004】

そのため、シャープメルト性に優れる、結晶構造を取りうる部位を主成分として有する樹脂（以下、結晶性樹脂ともいう。）と、外力に強い傾向にある非晶性樹脂とを併用する検討がなされている。特に、結晶性樹脂と非晶性樹脂との相分離構造に着目して検討した提案がなされている。

【0005】

非晶性樹脂の海部の中に結晶性樹脂の島部を形成させた海 - 島構造（マトリクス - ドメイン構造）のトナーが提案されている（特許文献1及び2）。しかしながら、この構成では、トナー全体の熔融特性としては、海部を構成する非晶性樹脂が支配的となるため、十分なシャープメルト性を得ることができない場合が多かった。また、非晶性樹脂が熔融する程度まで定着温度を上げると、結着樹脂全体の熔融粘度が下がりすぎてしまい、画像が定着器に張り付いてしまう現象（オフセット現象）が生じる傾向にあった。

【0006】

疎水性の樹脂と可溶化するような親疎水性高分子を用いて相分離構造を制御し、低分子量ポリオレフィンを海部とし、疎水性高分子を島部としたトナーも提案されている（特許文献3）。上記した構成であれば、定着工程においてトナー全体が瞬時に熔融するため、非常にシャープメルト性に優れた構成が得られるが、形成された画像は主として低分子量のワックス成分で構成されるため、外力に対して弱い画像となる傾向にあった。また、親疎水性高分子を用いているため、帯電特性や高湿下での保存性に問題が生じやすいものであった。

【0007】

また、結晶性樹脂を主成分とし、結晶性樹脂のコアを非晶性樹脂のシェルで被覆した構造を有するトナーが提案されている（特許文献4及び5）。上記の構成では、結晶性樹脂のシャープメルト性を活かしたトナーを得ることが可能である。しかしながら、結晶性樹脂を主成分としているため、形成された画像についてはこすりや引っ掻きに対して傷が付きやすい傾向にあった。また、この構成では、トナー粘度の調整が困難であるため、低温定着性と耐高温オフセット性の両立が困難であった。

【0008】

以上、結晶性樹脂を導入したトナーにおいて、結晶性樹脂と非晶性樹脂の相分離構造に対する種々の工夫がなされているが、低エネルギーで定着が可能であり、また、こすりや引っ掻きなどの外力に強い画像が得られるトナーは未だ提案されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2011-180298号公報

【特許文献2】特開平6-194874号公報

【特許文献3】特開昭59-119362号公報

【特許文献4】特開2005-266546号公報

10

20

30

40

50

【特許文献5】特開2006-84843号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供するものである。

【0011】

本発明は、低エネルギーで定着が可能であり、また、こすりや引っ掻きなどの外力に強い画像が得られ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】

【0012】

本発明は、結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子を有するトナーであって、該結着樹脂が非晶性樹脂Aと結晶性樹脂Cとを含有し、該結晶性樹脂Cの融点 $T_m(C)$ が50以上110以下であり、該トナー粒子が、コアシェル構造を有し、該トナー粒子の断面観察において、該コアシェル構造におけるコアには、結晶性樹脂Cを主成分とする海部と非晶性樹脂Aを主成分とする島部とで構成される海島構造が見られ、該コアシェル構造におけるシェルを構成する樹脂は、該融点 $T_m(C)$ における貯蔵弾性率 G' が $1 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であり、該シェルを構成する樹脂が非晶性樹脂であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、低エネルギーで定着が可能であり、また、こすりや引っ掻きなどの外力に強い画像が得られるトナーが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の海島構造の模式図の一例である。

【図2】本発明の海島構造の模式図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは、低エネルギーで定着が可能であって、外力に対して強い画像を形成するという観点から、樹脂の相分離構造について鋭意検討を重ね、本発明における海島構造が有効であることを見出し、本発明に至った。

【0016】

本発明のトナーは、トナー粒子の断面観察において、結晶性樹脂を主成分とする海部を有する。

【0017】

結晶性樹脂のシャープメルト性を損なうことなくトナーに活用するためには、結着樹脂の主成分が結晶性樹脂であるだけでは不十分である。すなわち、トナーの溶融特性に対する結晶性樹脂の影響が支配的であればならず、そのためには結晶性樹脂が非晶性樹脂に区切られることなく存在していることが必要であり、海-島構造の海部を形成する必要があると考えている。例えば、結晶性樹脂が島部を形成し、非晶性樹脂の海部に囲まれている相分離構造を形成した場合には、トナーの溶融特性としては非晶性樹脂に支配されることになる。島部を形成する結晶性樹脂と非晶性樹脂との相溶性を制御することで、若干のシャープメルト性が得られる場合があったが、結晶性樹脂そのもののシャープメルト特性を十分に発揮することは困難であった。

【0018】

また、本発明のトナーにおいては、結晶性樹脂を主成分とする海部に、非晶性樹脂を主成分とする島部が存在する。非晶性樹脂を主成分とする島が存在していることで、定着画像は結晶性樹脂と非晶性樹脂の混合樹脂により形成されるようになる。そして、混合樹脂となることにより、定着後の冷却過程における結晶性樹脂の結晶化が抑制され、結晶性樹脂の持つ脆さが軽減されるため、強度が優れた画像が得られる。また、非晶性樹脂を用い

10

20

30

40

50

ることによって、トナー全体の粘度の制御が容易になる。

【0019】

本発明において、海島構造とは、マトリックス - ドメイン構造とも呼ばれる構造であり、連続相である海部と、島部にあたる非連続相とで構成される構造である。例えば、円形の島部が分散して存在する形態（図1参照）であっても良く、又、細長い島部が並んで存在しているような形態（図2参照）であっても良い。尚、海部の一部が不連続相となっても良く、全体的に見た際に、連続相としての海部と非連続相である島部が存在する構造であれば良い。該海島構造の詳細な観察方法については後述する。

【0020】

上記した海島構造を得るには、粉碎法や溶解懸濁法、懸濁重合法、及び乳化凝集法といった公知のトナーの製造方法を用いることが出来るが、各製法において相分離制御の方法は異なる。

【0021】

粉碎法、溶解懸濁法及び懸濁重合法においては、結晶性樹脂と非晶性樹脂が互いに溶解した状態から、材料の組成による物性差及び質量比率を利用して相分離構造制御を行う。一方、乳化凝集法においては、結晶性樹脂と非晶性樹脂を各々乳化粒子としてから凝集させてトナーを形成するため、凝集させる材料の順番や比率、及び乳化粒子の分散安定性を制御する必要がある。この中でも、懸濁重合法を用いることで、海島構造の島の大きさ、島の分散状態、海島の相分離状態を簡便に制御可能であるため、好ましい。

【0022】

次に、結晶性樹脂、非晶性樹脂について述べる。

【0023】

本発明において、結晶性樹脂Cの融点 $T_m(C)$ は50以上110以下である。海部の主成分である結晶性樹脂Cの融点が上記の範囲内にあることによって、トナーとして良好な低温定着性が得られる。結晶性樹脂Cの融点 $T_m(C)$ は、好ましくは60以上85以下である。

【0024】

低温定着性と画像の強度の両立という観点から、結晶性樹脂Cの重量平均分子量 $M_w(C)$ は5000以上100000以下であることが好ましい。 $M_w(C)$ が5000以上であることで、より明確な海島構造を形成することができ、より良好なシャープメルト性が得られ、かつ耐熱保存性や耐久性に優れたトナーが得られる。 $M_w(C)$ が100000以下であれば、トナーとしてより良好なシャープメルト性が得られ、また、定着時における非晶性樹脂との混合が良好に進み、こすりや引っ掻きに対して十分な強度を有する画像を得ることが出来る。 $M_w(C)$ は5000以上80000以下であることがより好ましい。尚、 $M_w(C)$ は結晶性樹脂Cの重合及び重縮合時の温度や時間、重合開始剤及び触媒の量の如き条件によって簡便に制御可能である。 $M_w(C)$ の測定方法については後述する。

【0025】

また、非晶性樹脂Aの重量平均分子量 $M_w(A)$ は8000以上50000以下であることが好ましい。 $M_w(A)$ が8000以上であることで、より明確な海島構造を形成することができ、結晶性樹脂の有するシャープメルト性を十分に引き出すことができる。 $M_w(A)$ が50000以下であることで、定着時における結晶性樹脂との混合が良好に進み、こすりや引っ掻きに強い画像を得ることが出来る。 $M_w(A)$ は10000以上40000以下であることがより好ましい。尚、 $M_w(A)$ は非晶性樹脂Aの重合及び重縮合時の温度や時間、重合開始剤及び触媒の量の如き条件によって簡便に制御可能である。 $M_w(A)$ の測定方法については後述する。

【0026】

本発明においては、結晶性樹脂CのSP値“ $SP(C)$ ”と非晶性樹脂AのSP値“ $SP(A)$ ”との差 $SP(CA)$ が絶対値として0.3以上1.5以下であることが好ましい。 $SP(CA)$ が0.3以上であることで、結晶性樹脂と非晶性樹脂が互いに大き

10

20

30

40

50

く影響しあうことなく、より明確な海島構造を形成することができる。そのため、シャープメルト性と耐熱保存性に優れたトナーを得ることが出来る。SP(CA)が1.5以下であることで、冷却工程において結晶性樹脂と非晶性樹脂が相分離したときに、非晶性樹脂がトナー表面に移行することなく、結晶性樹脂の海部に非晶性樹脂の島部が存在する構成となりやすい。また、定着工程において結晶性樹脂と非晶性樹脂の相溶が起こりやすくなるため、強度に優れた画像を得ることが出来る。

【0027】

尚、各樹脂のSP値は構成する単量体や分子量の如き物性で制御することが可能である。SP値は、Fedorの方法により算出することができる。具体的には例えば、ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス(Polymer engineering and science)第14巻、147乃至154頁に詳しく記載されており、下記式によりSP値を算出することができる。

$$\text{式：SP値} = (E_v / v) = (e_i / v_i)$$

(式中、 E_v ：蒸発エネルギー(cal/mol)、 v ：モル体積(cm^3/mol)、 e_i ：各々の原子又は原子団の蒸発エネルギー、 v_i ：各々の原子又は原子団のモル体積)

また、本発明において、結着樹脂は、結晶性樹脂Cを30質量%以上70質量%以下含有することが好ましい。含有量が30質量%以上であることで、海島構造の制御が容易になるだけでなく、シャープメルト性に優れたトナーを得ることが出来る。含有量が70質量%以下であることで、非晶性樹脂の島が明確に形成され、強度に優れた画像を得ることが出来る。結晶性樹脂Cの含有量は、結晶性樹脂及び結晶性樹脂を構成する単量体の添加量で制御可能である。結晶性樹脂Cの含有量の測定方法は後述する。

【0028】

本発明において、結晶性樹脂Cの組成については特に限定はされず、公知の結晶性樹脂を用いることができる。具体的には、結晶性ポリエステルや結晶性アクリル樹脂などが挙げられる。本発明において、結晶性樹脂とは、後述する示差走査熱量分析装置による比熱変化測定の、可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピークを有する樹脂を指す。

【0029】

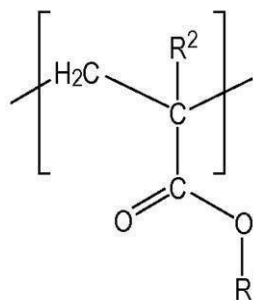
結晶性樹脂Cは、側鎖結晶性樹脂であることが好ましい。側鎖結晶性樹脂であることで、分子鎖の折り畳みの影響による結晶性の低下が起こりにくいと考えられ、より優れたシャープメルト性を得ることが出来る。側鎖結晶性樹脂とは、有機構造体の骨格(主鎖)に、脂肪族及び/又は芳香族の側鎖が結合した樹脂であって、側鎖間で結晶構造を取りうる構造を有する樹脂である。側鎖結晶性樹脂としては、 α -オレフィン系樹脂、アルキルアクリレート系樹脂、アルキルメタクリレート系樹脂、アルキルエチレンオキシド系樹脂、シロキサン系樹脂、アクリルアミド系樹脂などが挙げられる。

【0030】

本発明において、結晶性樹脂Cは、下記一般式1で表わされる部分構造(長鎖アルキルアクリレートまたは長鎖アルキルメタクリレートに由来するユニット)を50質量%以上含有するビニル系樹脂であることがより好ましい。

【0031】

【化 1】



一般式 1

10

【0032】

(ただし、 R^1 は炭素数が 16 以上 34 以下のアルキル基であり、 R^2 は水素またはメチル基である。)

一般式 1 で表わされる長鎖アルキルアクリレートまたは長鎖アルキルメタクリレートに由来するユニットを主成分として含有するビニル系樹脂においては、主鎖が側鎖の結晶性を阻害せず、結晶性の高い樹脂を得ることが出来る。さらに、結晶性樹脂として強度に優れたものを得ることが出来る。また、 R^1 の炭素数が上記の範囲である場合、重合反応が充分に進むため、転化率の高い結晶性樹脂を得ることができ、耐久性や高温高湿環境に放置した後の帯電性能に優れたものが得られる。具体的には、長鎖アルキルアクリレートとしては、パルミチルアクリレート、ステアシルアクリレート、ベヘニルアクリレート、オクタコサニルアクリレート、トリアコンチルアクリレート、テトラトリアコンチルアクリレート等が挙げられ、長鎖アルキルメタクリレートとしては、パルミチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、オクタコサニルメタクリレート、トリアコンチルメタクリレート、テトラトリアコンチルメタクリレート等が挙げられる。

20

【0033】

本発明は、トナー粒子がコアシェル構造を有することが好ましく、定着時の高温オフセット現象を抑制する効果を有する。本発明におけるコアシェル構造とは、コアをシェルによって被覆した構造であり、該コアには、海島構造を形成する結晶性樹脂及び非晶性樹脂が含まれる。結晶性樹脂及び非晶性樹脂が含まれるコアをシェルで被覆することによって、定着時に、各トナー粒子内部での、結晶性樹脂と非晶性樹脂との混ざり合いが均一に行われるようになる。シェルを構成する樹脂は、結晶性樹脂の融点 T_m における貯蔵弾性率 G' が $1 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが好ましい。この場合には、結晶性樹脂が溶融する時点においてシェル部が良好な弾性を保っており、前述の効果がより良好に発現する。結果として、さらに幅広い定着温度領域において、より定着の強度に優れた画像を得ることができる。また、結晶性樹脂の紙への染み込みを抑えることが出来るため、より光沢度に優れた画像を得ることが出来る。該シェルを構成する樹脂の貯蔵弾性率の測定方法、及び、存在状態を確認する手法については後述する。

30

【0034】

シェルの形成方法としては特に限定されるものではないが、トナー粒子を形成した後に、水系及び乾式手法にて該シェルを構成する樹脂をトナー粒子表面に付着させる手法(以下、表面付着法ともいう。)等が挙げられる。また、懸濁重合法または溶解懸濁法の場合には、極性の高い樹脂を溶解した状態で懸濁することで、該樹脂をトナー粒子表面に偏在させる手法(所謂、*in situ*法)を用いることも好適である。

40

【0035】

シェルを構成する樹脂 S の酸価 $AV(S)$ が 10.0 mg KOH/g 以上 40.0 mg KOH/g 以下であり、結晶性樹脂 C の酸価を $AV(C)$ (mg KOH/g) としたときに、

$$5.0 \text{ mg KOH/g} < AV(S) - AV(C)$$

50

を満たすことが好ましい。

【0036】

これらの関係を満たすことにより、本発明のトナーは帯電特性、とくに環境特性に優れたものとなる。詳細は不明であるが、前記構成とすることで、主に帯電現象を担う、より酸価の高いシェル樹脂と、得られた電荷を均一化する結晶性樹脂との酸価のバランスにより、温湿度に影響されにくい帯電特性が得られたものと考えている。

【0037】

また、懸濁重合法または溶解懸濁法の場合には、 $AV(S)$ が上記した範囲にあることで、製造安定性に優れ、かつ被覆率に優れたシェルを形成することが可能である。また、 $AV(S)$ と $AV(C)$ との差が 5.0 mg KOH/g 以上であることで、シェルを構成する樹脂によるコアの海島構造への影響を最小限に抑えることができ、好ましい。

10

【0038】

また、本発明において該非晶性樹脂Aの酸価を $AV(A)$ としたときに、 $AV(A)$ と $AV(C)$ との差($AV(C) - AV(A)$)が 0 mg KOH/g 以上 10.0 mg KOH/g 以下であることが好ましい。上記範囲にあることで、より好適な海島構造を形成可能である。

【0039】

$AV(S)$ 、 $AV(C)$ 、及び $AV(A)$ については、各樹脂を構成する単量体の種類や比率、分子量などによって制御可能である。 $AV(S)$ 、 $AV(C)$ 、及び $AV(A)$ の測定方法については後述する。

20

【0040】

また、該シェルを構成する樹脂S及び非晶性樹脂Aの材質としては、トナーの結着樹脂として使用し得るものであればよく、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等を用いることができる。中でも、海島構造を達成するために酸価及びSP値を制御することを考慮すると、スチレンアクリル系樹脂やポリエステル樹脂であることが好ましい。また、上記した樹脂を複数併用したものや、ハイブリッド化させたものも用いることが出来る。さらに樹脂の一部が変性されたものでもよい。

【0041】

本発明において用いることのできる、スチレンアクリル系樹脂としては、公知のラジカル重合性単量体を重合したものをを用いることができる。ラジカル重合性単量体として具体的には、例えば以下のものを挙げる事ができる。

30

【0042】

スチレン、*o*-メチルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、臭化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニルの如きビニルエステル酸；アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル類；前記アクリル酸エステル類のアクリルをメタクリルに変えたメタクリル酸エステル類；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸アミノエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロールの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタレン類；アクリロニトリル、メアクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。なお、ラジカル重合性単量体は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いても良い。

40

【0043】

また、スチレンアクリル系樹脂には、耐高温オフセット性の改善を目的として、少量の多官能性単量体（架橋剤）を併用することができる。多官能性単量体としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、の如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物

50

； 3 個以上のビニル基を有する化合物。

【 0 0 4 4 】

本発明におけるポリエステル樹脂は、2 価以上の多価カルボン酸とジオールの反応により得ることができる。ポリエステル樹脂が結晶性ポリエステルである場合は、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とする結晶性ポリエステルが、結晶化度が高く好ましい。

【 0 0 4 5 】

このようなポリエステル樹脂を得るためのアルコール単量体としては公知のアルコール単量体が使用できる。具体的には、例えば以下のものが使用できる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコールの如きアルコール単量体；ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、の如き 2 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の如き 3 価のアルコール。

【 0 0 4 6 】

該ポリエステル樹脂を得るためのカルボン酸単量体としては公知のカルボン酸単量体を使用できる。具体的には、例えば以下のものが使用できる。シュウ酸、セバシン酸の如きジカルボン酸及びこれらの酸の無水物または低級アルキルエステル；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の如き 3 価以上の多価カルボン酸成分及びこれらの酸無水物または低級アルキルエステル等の誘導体。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いることのできるポリエステル樹脂は、公知のポリエステル合成法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分とジアルコ - ル成分をエステル化反応、またはエステル交換反応せしめた後、減圧下または窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させてポリエステル樹脂を得る。

【 0 0 4 8 】

エステル化またはエステル交換反応の時には必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸マンガ、テトラブチルチタネートの如き通常のエステル化触媒またはエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、通常重合触媒例えば、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムの如き公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

【 0 0 4 9 】

また、ポリマー末端のカルボキシル基を封止することで非晶性ポリエステル及び結晶性ポリエステルの酸価を制御することも出来る。

【 0 0 5 0 】

末端封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いることが出来る。モノカルボン酸としては例えばアクリル酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールが使用可能である。

【 0 0 5 1 】

非晶性樹脂 A は、ガラス転移温度 $T_g(A)$ が 40 以上 80 以下であることが好ましい。上記範囲にあることで、トナーとして十分な耐熱保存性と、優れた低温定着性を得ることができる。また、 $T_m(C)$ と $T_g(A)$ が、

$$0 \leq T_m(C) - T_g(A) \leq 30$$

の関係を満たすことが好ましい。上記関係を満たすことで、定着時において、結晶性樹脂

10

20

30

40

50

Cと非晶性樹脂Aとが熔融するタイミングが近くなるため、樹脂同士の絡み合いが強まり、より強度に優れた画像を得ることが出来る。

【0052】

T_m(C)及びT_g(A)については、結晶性樹脂C及び非晶性樹脂Aを構成する単量体の種類や比率、及び各樹脂の分子量等で制御することが出来る。T_m(C)及びT_g(A)の測定方法については後述する。

【0053】

トナーの断面観察で見られる海島構造において、島部の面積に基づいた円相当径の個数平均値が30nm以上500nm以下であることが好ましい。円相当径の個数平均値が30nm以上であることで、結晶性樹脂Cが非晶性樹脂Aの影響を受けにくく、トナーとして十分なシャープメルト性を有するものが得られる。また、円相当径の個数平均値が500nm以下であることで、定着工程において結晶性樹脂Cと非晶性樹脂Aが十分に混ざり合うため、強度に優れた画像を得ることが出来る。島部分の短軸方向の距離の平均値は、結晶性樹脂C及び非晶性樹脂Aの分子量、SP値、酸価、及びトナー粒子製造時の冷却速度等によって制御可能である。島部の円相当径の個数平均値の測定方法については後述する。

【0054】

本発明のトナーは、着色剤を含有しており、着色剤としては従来知られている種々の染料や顔料等、公知の着色剤を用いることができる。

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

マゼンタ着色剤としては、モノアゾ化合物、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的にはC.I.ピグメントレッド2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 144, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254, 269、C.I.ピグメントバイオレッド19等が例示できる。

【0058】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的にはC.I.ピグメントブルー1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66が挙げられる。

【0059】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合には、トナー粒子に磁性体を含有させればよい。この場合、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、該磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルの如き金属が挙げられる。或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、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの如き金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明に用いることのできる離型剤としては特に制限はなく公知のものを利用できる。例えば、以下の化合物が挙げられる。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、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物またはそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、エステルワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；脱酸カルナバワックス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の；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如き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；ベヘン酸モノグリセリドの如き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などが挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

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

【 0 0 6 2 】

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

20

【 0 0 6 3 】

本発明におけるトナー粒子は、懸濁重合法によって製造されることが好ましい。懸濁重合法によって製造されたトナー粒子を用いることで、円形度が高く、流動性に優れたトナー粒子を得ることができるため、長期にわたって画像弊害を起しにくく、耐久性に優れたトナーを得ることができる。

【 0 0 6 4 】

懸濁重合法によるトナーの製造は以下のように行われる。

【 0 0 6 5 】

先ず、重合性単量体に、着色剤及びその他必要な成分（例えば、離型剤、架橋剤、荷電制御剤、連鎖移動剤、可塑剤、顔料分散剤、離型剤分散剤）を、溶解或いは分散させて重合性単量体組成物を調製する。この際には、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機を用いることができる。本発明のトナーを製造するためには、重合性単量体として、重合により結晶性樹脂を形成するもの及び重合により非晶性樹脂を形成するものを用いればよい。また、結晶性樹脂と非晶性樹脂の一方或いはその一部については、予め重合した樹脂を重合性単量体に溶解させて用いても良い。次いで、重合性単量体組成物を、予め用意しておいた分散安定剤を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機もしくは超音波分散機の如き高速分散機を用いて懸濁させて造粒を行う。重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に他の添加剤とともに混合してもよく、水系媒体中に懸濁させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。また、造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で重合開始剤を加えることも出来る。その後、懸濁液を加熱し、懸濁液中の重合性単量体組成物の液滴粒子が粒子状態を維持し、且つ粒子の浮遊や沈降が生じることがないよう、攪拌しながら重合反応を行うことでトナー粒子が形成される。その後、懸濁液を冷却し、必要に応じて洗浄を行い、種々の方法によって乾燥、分級を行うことでトナー粒子を得ることが出来る。

30

40

【 0 0 6 6 】

本発明で規定する結晶性樹脂を主成分とする海部と非晶性樹脂を主成分とする島部とで構成される海島構造を有するトナーを形成する方法としては、液滴粒子内で、結晶性樹脂

50

が溶融している状態で非晶性樹脂を析出させる方法が挙げられる。この方法では、析出後の非晶性樹脂が移動しやすい状態にあるため、結晶性樹脂の海の中に非晶性樹脂の島が形成されると考えている。

【 0 0 6 7 】

懸濁重合法において、結晶性樹脂が溶融している状態で非晶性樹脂を析出させるための具体的な方法を示すが、以下に限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

まず、重合反応が終了した時点で、結晶性樹脂と非晶性樹脂が相溶した状態にする。その後、相溶した状態からトナーを冷却すると、結晶性樹脂と非晶性樹脂の相溶性が低下するため、どちらかの樹脂が析出することになる。この時、十分に冷却速度が遅い場合には、結晶性樹脂が溶融している状態で非晶性樹脂を析出させることが出来る。

【 0 0 6 9 】

このとき、重合反応終了時の懸濁粒子の温度については、結晶性樹脂の融点 $T_m (C)$ 以上であり、非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g (A)$ 以上であることが好ましい。重合温度が $T_m (C)$ または $T_g (A)$ よりも低い場合では、重合終了後に昇温すればよい。

【 0 0 7 0 】

また、溶媒を添加して結晶性樹脂と非晶性樹脂を相溶させることもできる。溶媒を添加した場合には、溶媒の脱溶剤処理が必要になる。この脱溶剤処理において、溶媒に対して溶解性の低い樹脂から析出すると考えられるため、本発明においては結晶性樹脂に対して溶解性の高い溶媒を選択することが好ましい。具体的には溶媒の SP (溶解度パラメータ) 値を $SP (L)$ 、結晶性樹脂の SP 値を $SP (C)$ 、非晶性樹脂の SP 値を $SP (A)$ としたときに、

$| SP (L) - SP (C) | \quad | SP (L) - SP (A) |$
であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

また、水系媒体中に添加する分散安定剤としては、公知の界面活性剤や有機分散剤、無機分散剤を使用することができる。これらの中でも無機分散剤は、超微粉が生成しにくく、重合温度を変化させても安定性が崩れにくく、洗浄も容易であるため、好適である。無機分散剤としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛の如きリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物。これらの無機分散剤は、重合終了後に酸あるいはアルカリを加えて溶解することにより、ほぼ完全に除去することができる。

【 0 0 7 2 】

重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものを使用できる。使用できる過酸化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキシサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキシサイド、ハイドロパーオキシサイド、ジアシルパーオキシサイドが挙げられる。無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。具体的には、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ヘキシルパーオキシアセテート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ヘキシルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルモノカーボネートなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキシサイドなどのジアシルパーオキシサイド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1, 1'-ジ- t -ヘキシルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケタール；ジ- t -ブチルパーオキシサイドなどのジアルキルパーオキシサイド；その他として t -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビ

ス（シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル）、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオネート）等が例示される。なお、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上同時に用いることもできる。

【0073】

本発明のトナーには、流動性向上剤が外部添加されていることが画質向上のために好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコンオイルまたはそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。さらに、本発明のトナーは、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤をトナー粒子に混合されて

10

【0074】

本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤としても良く、磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用しても良い。

【0075】

以下に、本発明で規定する各物性値の測定方法を記載する。

【0076】

<トナー中の結晶性樹脂Cと非晶性樹脂Aの分離>

トナー中の結晶性樹脂Cと非晶性樹脂Aの物性を測定するために、トナーから結晶性樹脂C及び非晶性樹脂Aを分離する必要がある場合には、以下のようにして分離を行う。

20

【0077】

結晶性樹脂C及び非晶性樹脂Aのトナーからの分離においては、メチルエチルケトンを利用し、メチルエチルケトンに可溶な樹脂成分を非晶性樹脂Aとみなし、メチルエチルケトンに不溶な樹脂成分を結晶性樹脂Cとみなす。また、シェルを有するトナーの場合は、シェルを設けない樹脂粒子を作製し、その樹脂粒子におけるメチルエチルケトン可溶分を非晶性樹脂とした。メチルエチルケトンを用いた抽出方法については、特に限定はされないが、例えば以下の手法を用いることができる。

【0078】

25 環境下、トナー1.0gをメチルエチルケトン50.0mlに24時間分散及び溶解する。その後、冷却高速遠心分離機H-9R（使用ローター型番IN、容量100ml×6本 コクサン社製）を用いて、25 環境下にて、上記溶解液に対して1500rpmで60分間遠心分離操作を行い、上澄み液と沈降物とに分離する。その後、沈降物を取り出し、さらにメチルエチルケトン100.0mlで洗浄して得られる成分に含有される樹脂成分が結晶性樹脂Cとなる。また、上澄み液をエバポレーターに入れ、5000Paまで減圧し、メチルエチルケトンを蒸発させたものが非晶性樹脂Aとなる。

30

【0079】

<トナーの海島構造及びシェルの観察方法、海島構造における島部分の円相当径の個数平均値の測定方法>

トナー粒子中の結晶性樹脂の観察方法としては、まず、光硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、紫外線を照射して該エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物を、ダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用いて切断し、薄片状のサンプルを作製する。該サンプルに四酸化ルテニウムを用い染色を施した後、透過電子顕微鏡（TEM）（HITACHI社製 H7500）を用い、加速電圧120kVの条件でトナー粒子の断面を観察・写真撮影する。四酸化ルテニウムを用いると非晶部が強く染色されるため、非晶性樹脂Aを主成分とする島部、及び、シェル部分が強く染色され、結晶性樹脂Cを主成分とする海部の染色が弱くなる。これによって、海島構造及びシェルが観察可能となる。尚、観察倍率は20000倍とした。

40

【0080】

また、上記写真撮影により得られた画像は、インターフェースを介して600dpiで読み取り、画像解析装置WinROOF Version 5.6（マイクロソフト社製 -

50

三谷商事)に導入した。トナー断面に観察された非晶性樹脂Aの島部分が明瞭に見えるように、適宜コントラストと明るさの調整を行った後、2値化処理及び穴埋め、雑音除去を行い、島部分の面積を測定した。測定された面積に基づき、測定された面積と同じ面積を有する円の直径である円相当径を算出した。計測データ数が100カウントになるまで計測を行い、それらの個数平均を求めることで島部分の円相当径とした。

【0081】

<結晶性樹脂C、非晶性樹脂Aの重量平均分子量の測定方法>

結晶性樹脂C及び非晶性樹脂Aの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

【0082】

まず、室温で24時間かけて、結晶性樹脂Cまたは非晶性樹脂Aをクロロホルムに溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が $0.5\mu\text{m}$ 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を得る。尚、サンプル溶液は、クロロホルムに可溶性成分の濃度が0.5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: HLC8220 GPC(検出器: RI、UV)(東ソー社製)

カラム: TSKgel G4000HXL、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL(東ソー社製)

溶離液: クロロホルム

流速: 1.0ml/min

オープン温度: 45.0

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(例えば、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)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0083】

<結晶性樹脂C、非晶性樹脂A、シェルを構成する樹脂Sの酸価>

各樹脂の酸価はJIS K1557-1970に準じて測定される。具体的な測定方法を以下に示す。試料の粉碎品2gを精秤する($W(\text{g})$)。200mlの三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液100mlを加え、5時間溶解する。指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加える。0.1mol/LのKOHアルコール溶液を用いて上記溶液をビュレットを用いて滴定する。この時のKOH溶液の量をS(ml)とする。ブランクテストをし、この時のKOH溶液の量をB(ml)とする。

【0084】

次式により酸価を計算する。尚、式中の“f”は、KOH溶液のファクターである。

酸価(mg KOH/g) = $[(S - B) \times f \times 5.61] / W$

<結晶性樹脂Cの融点 $T_m(\text{C})$ 、非晶性樹脂Aのガラス転移温度 $T_g(\text{A})$ 、結晶性樹脂の含有量>

結晶性樹脂Cの融点 $T_m(\text{C})$ 、非晶性樹脂Aのガラス転移温度 $T_g(\text{A})$ 、結晶性樹脂の含有量は示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0085】

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。

【0086】

具体的には、以下のようにして測定する。測定サンプル2mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れる。リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用いる。測定範囲0 から120 の間で、昇温速度 $1 / \text{min}$ 、振幅温度幅 $\pm 0.318 / \text{min}$

の設定でモジュレーション測定を行う。この昇温過程で、温度 0 から 120 の範囲において比熱変化が得られる。結晶性樹脂 C の吸熱曲線におけるピーク値を融点 T_m (C) () とする。非晶性樹脂 A のガラス転移温度 T_g (A) () は、可逆比熱変化曲線の比熱変化が出る前と出た後の、ベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とする。

【0087】

また、本発明における結晶性樹脂の含有量 C_w (質量%) は、上記の条件で測定した吸熱曲線から算出される吸熱量に基づき、下記式から求めることができる。

$$C_w (\text{質量}\%) = 100 \times Q_2 / Q_1$$

Q_1 : 結晶性樹脂単体 1 g 当たりの吸熱量 (J/g)

Q_2 : トナー粒子 1 g 当たりの結晶性樹脂に由来する吸熱ピークの吸熱量 (J/g)

10

また、結晶性樹脂と離型剤の吸熱ピークが重なってしまう場合には、離型剤がトナー粒子中で 100% 結晶化しているものとして、離型剤の吸熱量を差し引いて上記計算から求めることができる。

【0088】

< シェルを構成する樹脂の貯蔵弾性率 >

測定装置としては、回転平板型レオメーター「ARES」(TA INSTRUMENTS 社製)を用いる。

【0089】

測定試料としては、25 の環境下で、錠剤成型器を用いて、シェルを構成する樹脂を直径 8.0 mm、厚さ 2.0 ± 0.3 mm の円板状に加圧成型した試料を用いる。

20

【0090】

該試料を平行プレートに装着し、室温 (25) から 120 に 5 分間で昇温して、試料の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度である 30 まで冷却し、測定を開始する。

【0091】

測定は、以下の条件で行う。

(1) 直径 8.0 mm の平行プレートを用いる。

(2) 周波数 (Frequency) は 1.0 Hz とする。

(3) 印加歪初期値 (Strain) を 0.1% に設定する。

(4) 30 ~ 150 の間を、昇温速度 (Ramp Rate) 2.0 /min で測定を行う。尚、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード (Auto Strain) で測定を行う。

30

(5) 最大歪 (Max Applied Strain) を 20.0% に設定する。

(6) 最大トルク (Max Allowed Torque) 200.0 g·cm とし、最低トルク (Min Allowed Torque) 2.0 g·cm と設定する。

(7) 歪み調整 (Strain Adjustment) を 20.0% of Current Strain と設定する。測定においては、自動テンション調整モード (Auto Tension) を採用する。

(8) 自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) と設定する。

40

(9) 初期スタティックフォース (Initial Static Force) を 10.0 g、自動テンションセンシティブティ (Auto Tension Sensitivity) を 40.0 g と設定する。

(10) 自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモデュラス (Sample Modulus) が 1.0×10^5 (Pa) 以上である。

【0092】

< 結晶性樹脂 C の ^1H -NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定 >

次の条件で測定した。

測定装置 : FT NMR 装置 JNM EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400 MHz

50

パルス条件：5.0 μ s

データポイント：32768

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：10000回

測定温度：60

試料：測定資料50mgを直径5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として CDCl_3 を添加し、これを60の恒温槽内で溶解させて調製する。

【実施例】

【0093】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限
されるものではない。実施例中で使用する部は全て質量部を示す。

【0094】

<合成例1：結晶性樹脂1の製造>

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、下記材料を入れた。

- ・トルエン 100.0部
- ・アクリル酸ベヘニル 100.0部
- ・2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65、和光純薬社製) 10.0部

前記容器内を毎分200回転で攪拌し、60に加熱して12時間攪拌した。さらに、
95に加熱して8時間攪拌し、溶媒を除去して結晶性樹脂1を得た。得られた結晶性樹脂1は重量平均分子量が22000、酸価が0.2mg KOH/g、融点が65であった。

【0095】

<合成例2乃至5：結晶性樹脂2乃至5の製造>

合成例1において、処方を表1に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして反応を行い、結晶性樹脂2乃至5を得た。

【0096】

【表1】

	モノマー組成	溶媒	重合開始剤	重合温度
結晶性樹脂1	アクリル酸ベヘニル 100.0部	トルエン 100.0部	V65 10.0部	60°C
結晶性樹脂2	アクリル酸ベヘニル 100.0部	トルエン 150.0部	V65 10.0部	75°C
結晶性樹脂3	アクリル酸ベヘニル 100.0部	トルエン 200.0部	V65 10.0部	75°C
結晶性樹脂4	アクリル酸ベヘニル 100.0部	トルエン 100.0部	V65 5.0部	75°C
結晶性樹脂5	アクリル酸ベヘニル 100.0部 アクリル酸 3.0部	トルエン 100.0部	V65 5.0部	75°C

【0097】

<合成例6：結晶性樹脂6の製造>

攪拌機、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にセバシン酸100.0部と、1,12-ドデカンジオール100.0部、テトラブチルチタネート0.2部を入れ、160で5時間反応を行った。その後、200に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、減圧下にて5時間反応を行い、結晶性樹脂6を得た。

【0098】

<合成例7：結晶性樹脂7の製造>

合成例6において、処方を、セバシン酸100.0部と、1,9-ノナンジオール80.0部、テトラブチルチタネート0.2部に変更した以外は合成例7と同様にして反応を行い、結晶性樹脂7を得た。

【0099】

< 合成例 8 : 結晶性樹脂 8 の製造 >

合成例 6 において、処方を、ドデカンジカルボン酸 90.0 部と、ジエチレングリコール 50.0 部、テトラブチルチタネート 0.2 部に変更した以外は合成例 6 と同様にして反応を行い、結晶性樹脂 8 を得た。

【 0 1 0 0 】

< 合成例 9 : 結晶性樹脂 9 の製造 >

合成例 6 において、処方を、ドデカンジカルボン酸 80.0 部と、ジエチレングリコール 60.0 部、テトラブチルチタネート 0.2 部に変更した以外は合成例 6 と同様にして反応を行い、結晶性樹脂 9 を得た。

【 0 1 0 1 】

得られた結晶性樹脂 1 乃至 9 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

【表 2】

	Mw(C)	SP(C)	AV(C) (mgKOH/g)	Tm(C) (°C)
結晶性樹脂1	22000	8.9	0.2	65
結晶性樹脂2	6600	8.9	0.0	61
結晶性樹脂3	4500	8.9	0.1	58
結晶性樹脂4	13000	8.9	0.0	65
結晶性樹脂5	13200	9.0	17.7	66
結晶性樹脂6	11000	9.5	2.5	81
結晶性樹脂7	7000	9.7	6.2	70
結晶性樹脂8	10000	9.9	5.0	105
結晶性樹脂9	10000	9.9	3.8	110

【 0 1 0 3 】

< 合成例 10 : 非晶性樹脂 1 の製造 >

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、下記材料を入れた。

・スチレン	100.0 部
・n - ブチルアクリレート	25.0 部
・トルエン	50.0 部
・t - ブチルパーオキシピバレート	10.0 部

前記容器内を毎分 200 回転で攪拌し、70 に加熱して 10 時間攪拌した。さらに、95 に加熱して 8 時間攪拌し、溶媒を除去させて非晶性樹脂 1 を得た。得られた非晶性樹脂 1 は重量平均分子量が 10000、酸価が 0.4 mg KOH / g、ガラス転移温度が 60 であった。

【 0 1 0 4 】

< 合成例 11 及び 12 : 非晶性樹脂 2 及び 3 の製造 >

合成例 10 において、単量体の仕込み量と重合温度を表 3 に示すように変更した以外は、合成例 10 と同様にして反応を行い、非晶性樹脂 2 及び 3 を得た。

【 0 1 0 5 】

【表 3】

	モノマー組成	溶媒	重合開始剤	重合温度
非晶性樹脂1	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	トルエン 50.0部	10.0部	70℃
非晶性樹脂2	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 20.0部	トルエン 100.0部	10.0部	85℃
非晶性樹脂3	スチレン 50.0部 n-ブチルアクリレート 20.0部 メタクリル酸メチル 100.0部 メタクリル酸 8.0部	トルエン 100.0部	10.0部	85℃

10

【0106】

< 合成例 13：非晶性樹脂 4 の製造 >

冷却管、攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、下記原料を入れ、常圧下、200で10時間反応させた後、170 に冷却し、1時間かけて1mmHgに減圧した。さらに5時間反応させて非晶性樹脂 4 を得た。

- ・ビスフェノール A プロピレンオキシド (BPA-PO) 2モル付加物 40.0部
- ・エチレングリコール 15.0部
- ・テレフタル酸 25.0部
- ・イソフタル酸 10.0部
- ・テトラブチルチタネート 0.1部

20

< 合成例 14 及び 15：非晶性樹脂 5 及び 6 の製造 >

合成例 13 において、単量体の仕込み量と常圧下の反応時間を表 4 に示すように変更した以外は、合成例 13 と同様にして反応を行い、非晶性樹脂 5 及び 6 を得た。

【0107】

【表 4】

	アルコールモノマー(質量部)		酸モノマー(質量部)		常圧下の 反応時間 (時間)
	BPA-PO 2モル付加物	エチレングリコール	テレフタル酸	イソフタル酸	
非晶性樹脂4	40.0	15.0	25.0	10.0	10.0
非晶性樹脂5	45.0	10.0	20.0	20.0	15.0
非晶性樹脂6	40.0	20.0	40.0	22.0	10.0

30

【0108】

得られた非晶性樹脂 1 乃至 6 の物性を表 5 に示す。

【0109】

【表 5】

	樹脂種	Mw(A)	SP(A)	AV(A) (mgKOH/g)	Tg(A) (°C)
非晶性樹脂1	スチレンアクリル	10000	9.8	0.4	60
非晶性樹脂2	スチレンアクリル	7600	9.8	0.2	60
非晶性樹脂3	スチレンアクリル	5800	10.1	29.0	55
非晶性樹脂4	ポリエステル	11000	10.3	1.2	59
非晶性樹脂5	ポリエステル	18000	10.2	1.5	68
非晶性樹脂6	ポリエステル	9600	10.5	10.8	63

10

【0110】

< 合成例 16 : シェル用樹脂 S 1 の製造 >

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、下記材料を入れた。

・スチレン	80.0部
・n-ブチルアクリレート	20.0部
・メタクリル酸メチル	3.0部
・メタクリル酸	1.5部
・トルエン	100.0部
・t-ブチルパーオキシピバレート	10.0部

20

前記容器内を毎分200回転で攪拌し、80 に加熱して10時間攪拌した。さらに、95 に加熱して8時間攪拌し、溶媒を除去してシェル用樹脂 S 1 を得た。得られたシェル用樹脂 S 1 は重量平均分子量が10000、酸価が12.0 mg KOH / g、ガラス転移温度が70 であった。また、前述の方法に従って、得られたシェル用樹脂 S 1 の貯蔵弾性率を測定した。

【0111】

< 合成例 17 : シェル用樹脂 S 2 の製造 >

還流冷却管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、下記材料を入れた。

・スチレン	80.0部
・n-ブチルアクリレート	20.0部
・メタクリル酸メチル	3.0部
・メタクリル酸	0.7部
・トルエン	100.0部
・t-ブチルパーオキシピバレート	10.0部

40

前記容器内を毎分200回転で攪拌し、80 に加熱して10時間攪拌した。さらに、95 に加熱して8時間攪拌し、溶媒を除去してシェル用樹脂 S 2 を得た。得られたシェル用樹脂 S 2 は重量平均分子量が11000、酸価が4.2 mg KOH / g、ガラス転移温度が70 であった。

【0112】

< 合成例 18 : シェル用樹脂微粒子分散液 S 3 の製造 >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、イオン交換水350.0部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部を仕込んだ。窒素雰囲気下、温度90 に昇温して、2%過酸化水素水溶液8部、および2%アスコルビン酸水溶液8部を添加した。次いで、下記の単量体混合物と乳化剤水溶液および重合開始剤水溶液を、攪拌しながら5時間かけて滴下した。

50

・ スチレン	8 0 . 0 部
・ n - ブチルアクリレート	2 0 . 0 部
・ メタクリル酸メチル	3 . 0 部
・ メタクリル酸	3 . 2 部
・ ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0 . 3 部
・ ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0 . 1 部
・ イオン交換水	2 0 . 0 部
・ 2 % 過酸化水素水溶液	4 0 . 0 部
・ 2 % アスコルビン酸水溶液	4 0 . 0 部

滴下後、上記温度を保持しながら、さらに2時間重合反応を行い、冷却してイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が20%になるように調整し、シェル用樹脂微粒子分散液S3を得た。また、該分散液の一部を乾燥し、得られた樹脂の物性を測定したところ、重量平均分子量が21000、酸価が19.0mg KOH/g、ガラス転移温度が70 であった。

10

【0113】

<トナースラリーの作製例1>

下記材料をアトライター（三井三池化工機製）で分散し、重合性単量体組成物を得た。

・ 結晶性樹脂1	8 4 . 0 部
・ スチレン	1 0 0 . 0 部
・ n - ブチルアクリレート	2 5 . 0 部
・ シェル用樹脂S1	1 0 . 0 部
・ ピグメントブルー15：3（大日精化社製）	6 . 0 部
・ サリチル酸アルミニウム化合物	1 . 0 部
（ボントロンE - 88：オリエント化学工業社製）	
・ 離型剤 パラフィンワックス	9 . 0 部
（HN P - 51：日本精製 融点74）	
・ トルエン（SP値8.8）	1 0 0 . 0 部

20

また、高速攪拌装置TK - ホモミキサー（特殊機化工業製）を備えた容器に、イオン交換水800部とリン酸三カルシウム15.5部を添加し、回転数を15000回転/分に調整し、70 に加温して分散媒系とした。

30

【0114】

上記重合性単量体組成物を60 に加熱し、結晶性樹脂1の溶解を確認したのちに、重合開始剤であるt - ブチルパーオキシピバレート6.0部を添加し、これを上記分散媒系に投入した。前記高速攪拌装置にて12000回転/分を維持しつつ20分間の造粒工程を行った。その後、高速攪拌装置からプロペラ攪拌羽根に攪拌機を換え、150回転/分で攪拌しながら容器内の液温を70 を保持して10.0時間重合を行った。重合工程後、液温を95 まで昇温し、未反応の重合性単量体及びトルエンの留去を行った。

【0115】

重合終了後、得られた重合体粒子の分散液を攪拌しながら平均0.6 /分の速度で20 まで冷却し、イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が20質量%になるように調整し、トナースラリー1を得た。

40

【0116】

<トナースラリーの作成例2、5、6、8、10乃至12、15乃至17、21乃至24、28>

トナースラリーの作成例1において、処方、重合温度を表6に示すように変更した以外は、同様にしてトナースラリー2、5、6、8、10乃至12、15乃至17、21乃至24、28を得た。

【0117】

<トナースラリーの作成例3、7、9、13、14、19、20及び26>

トナースラリーの作成例1において、処方、重合温度を表6に示すように変更する以外

50

は同様にしてコア粒子スラリーを得た。

【 0 1 1 8 】

得られた各コア粒子スラリー 5 0 0 . 0 部 (固形分 1 0 0 . 0 部) に、合成例 1 8 で得られたシェル用樹脂微粒子分散液 S 3 を 2 5 . 0 部 (固形分 5 . 0 部) 、攪拌しながら緩やかに添加した。次いで、加熱用オイルバスの温度を上げて 7 0 を保持し、2 時間攪拌を続け、コア粒子スラリーに含有される粒子の表面へのシェル樹脂付着処理を行い、トナースラリー 3 、 7 、 9 、 1 3 、 1 4 、 1 9 、 2 0 及び 2 6 を得た。

【 0 1 1 9 】

< トナースラリーの作成例 4 >

[結晶性樹脂分散液の作製]

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、結晶性樹脂 6 を 1 0 0 . 0 部とトルエン 9 0 . 0 部、ジエチルアミノエタノール 2 . 0 部を仕込み、温度 8 0 に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、温度 8 0 のイオン交換水 3 0 0 . 0 部を緩やかに添加して転相乳化させた後、得られた水分散体を蒸留装置に移し、留分温度が 1 0 0 に達するまで蒸留を行った。冷却後、得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 2 0 % になるように調整した。これを、結晶性樹脂分散液とした。

【 0 1 2 0 】

[非晶性樹脂分散液の作製]

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、非晶性樹脂 4 を 1 0 0 . 0 部とトルエン 9 0 . 0 部、ジエチルアミノエタノール 2 . 0 部を仕込み、温度 8 0 に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、温度 8 0 のイオン交換水 3 0 0 . 0 部を緩やかに添加して転相乳化させた後、得られた水分散体を蒸留装置に移し、留分温度が 1 0 0 に達するまで蒸留を行った。冷却後、得られた水分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 2 0 % になるように調整した。これを、非晶性樹脂分散液とした。

【 0 1 2 1 】

[着色剤分散液の作製]

・ピグメントブルー 1 5 : 3 (大日精化社製) 7 0 . 0 部
 ・アニオン界面活性剤 (商品名 : ネオゲン S C 、第一工業製薬社製) 3 . 0 部
 ・イオン交換水 4 0 0 . 0 部
 前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー (I K A 社製、ウルトラタラックス) を用いて分散させ、着色剤分散液を得た。

【 0 1 2 2 】

[離型剤分散液の作製]

・パラフィンワックス (H N P - 5 1 : 日本精錬製 融点 7 4) 1 0 0 . 0 部
 ・アニオン界面活性剤 (商品名 : パイオニン A - 4 5 - D 、竹本油脂社製) 2 . 0 部
 ・イオン交換水 5 0 0 . 0 部
 前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー (I K A 社製、ウルトラタラックス) を用いて分散させた後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、離型剤微粒子 (パラフィンワックス) を分散させてなる離型剤分散液を得た。

・上記結晶性樹脂分散液 1 2 0 . 0 部
 ・上記非晶性樹脂分散液 1 2 0 . 0 部
 ・上記着色剤分散液 5 0 . 0 部
 ・上記離型剤分散液 6 0 . 0 部
 ・カチオン性界面活性剤 (商品名 : サニゾール B 5 0 、花王社製) 3 . 0 部
 ・イオン交換水 5 0 0 . 0 部

前記成分を丸底ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (商品名 : ウルトラタラックス T 5 0 、 I K A 社製) を用いて混合分散し、混合液を調製した後、加熱用オイルバスで 5 0 まで攪拌しながら加熱し、5 0 で 3 0 分保持して凝集粒子を形成した。次に、該凝集粒子が分散した分散液に結晶性樹脂分散液 6 0 . 0 部と、アニオン性界面活性剤 (商品名 : ネオゲン S C 、第一工業製薬社製) 6 . 0 部を追加して 6 5 まで加熱した。さら

10

20

30

40

50

に水酸化ナトリウムを適宜添加することにより、系内のpHを7.0に調整し、3時間そのまま保持して凝集粒子を融合させた。その後、25℃まで冷却し、イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度が20質量%になるように調整し、トナースラリーを得た。

【0123】

得られたトナースラリー500.0部(固形分100.0部)に、合成例18で得られたシェル用樹脂微粒子分散液S3を25.0部(固形分5.0部)、攪拌しながら緩やかに添加した。次いで、加熱用オイルバスの温度を上げて70℃を保持し、2時間攪拌を続け、トナースラリーに含有される粒子の表面へのシェル樹脂付着処理を行い、トナースラリー4を得た。

【0124】

<トナースラリーの作成例25>

トナースラリーの作成例4において、結晶性樹脂6のかわりに結晶性樹脂5を用い、非晶性樹脂4のかわりに非晶性樹脂3を用いるように変更した。更に、結晶性樹脂分散液の仕込み量を120.0部から150.0部に変更し、非晶性樹脂分散液の仕込み量を120.0部から150.0部に変更し、凝集工程後に添加する結晶性樹脂分散液を用いないように変更した。それ以外は、同様にしてトナースラリー25を得た。

【0125】

<トナースラリーの作成例27>

トナースラリーの作成例4において、結晶性樹脂7のかわりに結晶性樹脂5を用いるように変更した。更に、結晶性樹脂分散液の仕込み量を120.0部から300.0部に変更し、非晶性樹脂分散液を用いないように変更し、凝集工程後に添加する結晶性樹脂分散液も用いないように変更した。それ以外は、同様にしてトナースラリー27を得た。

【0126】

<トナースラリーの作成例18>

- ・離型剤 パラフィンワックス 10.0部
- (HN P - 51 : 日本精製製 融点74℃)
- ・ピグメントブルー15 : 3 (大日精化社製) 5.0部
- ・結晶性樹脂6 40.0部
- ・非晶性樹脂4 40.0部
- ・トルエン (SP値8.8) 150.0部

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

【0127】

別の容器内に、イオン交換水1152.0部に0.1mol/リットル-リン酸ナトリウム(Na_3PO_4)水溶液390.0部を投入し、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて攪拌しながら、70℃に加温した。その後、1.0mol/リットル-塩化カルシウム(CaCl_2)水溶液58.0部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)からなる分散安定剤を製造し、水系媒体を調製した。

【0128】

その後、上記油相を上記水相中に投入し、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて、60℃、窒素雰囲気下にて、1000rpmで10分間攪拌して造粒を行った。さらに、得られた懸濁液を、パドル攪拌翼で150回転/分の回転速度で攪拌しつつ、80℃かつ400mbarに減圧した状態で5時間かけて脱溶媒を行った。その後、該懸濁液を25℃まで冷却し、イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度が20質量%になるように調整し、トナースラリーを得た。

【0129】

得られたトナースラリー500.0部(固形分100.0部)に、合成例18で得られたシェル用樹脂微粒子分散液S3を25.0部(固形分5.0部)、攪拌しながら緩やかに添加した。次いで、加熱用オイルバスの温度を上げて70℃を保持し、2時間攪拌を続け、トナースラリーに含有される粒子の表面へのシェル樹脂付着処理を行い、トナースラ

10

20

30

40

50

リー 18 を得た。

【 0 1 3 0 】

【 表 6 】

トナー スラリー	結晶性樹脂或いは結晶性樹脂を 生成するための単量体	非晶性樹脂或いは非晶性樹脂を 生成するための単量体	シエル樹脂	添加溶剤	重合開始剤	重合 温度
1	結晶性樹脂1 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
2	結晶性樹脂6 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部 メタクリル酸メチル 20.0部 アクリル酸 5.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
3	アクリル酸ベヘニル 125.0部	非晶性樹脂4 85.0部	-	トルエン 50.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
4	乳化凝集法					
5	結晶性樹脂2 125.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	なし	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
6	結晶性樹脂3 125.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	なし	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
7	アクリル酸ベヘニル 125.0部	非晶性樹脂1 54.0部	-	トルエン 50.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	60℃
8	結晶性樹脂1 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	80℃
9	アクリル酸ベヘニル 125.0部	非晶性樹脂2 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	80℃
10	結晶性樹脂4 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	なし	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	60℃
11	結晶性樹脂4 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	なし	V65 6.0部	60℃
12	結晶性樹脂7 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
13	アクリル酸ベヘニル 125.0部	非晶性樹脂5 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	60℃
14	アクリル酸ベヘニル 125.0部	非晶性樹脂6 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	60℃
15	結晶性樹脂1 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	-	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
16	結晶性樹脂5 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
17	結晶性樹脂1 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S2 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
18	溶解懸濁法					
19	アクリル酸ステアリル 125.0部	非晶性樹脂1 54.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	80℃
20	メタクリル酸テトラトリアコンチル 125.0部	非晶性樹脂1 54.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	80℃
21	結晶性樹脂8 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部 メタクリル酸メチル 20.0部 アクリル酸 5.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
22	結晶性樹脂1 54.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
23	結晶性樹脂3 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	酢酸エチル 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 10.0部	80℃
24	結晶性樹脂7 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	樹脂S1 10.0部	酢酸エチル 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 10.0部	80℃
25	乳化凝集法					
26	アクリル酸ベヘニル 125.0部	-	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃
27	乳化凝集法					
28	結晶性樹脂9 84.0部	スチレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部 メタクリル酸メチル 20.0部 アクリル酸 5.0部	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルパーオキシビバレート 6.0部	70℃

【 0 1 3 1 】

< 実施例 1 ~ 22、比較例 1 ~ 6 >

トナースラリー 1 を 25 まで冷却し、pH 1.5 になるまで塩酸を加えて 2 時間攪拌を行った。さらに、イオン交換水で十分に洗浄した後、ろ過し、乾燥及び分級を行って、トナー粒子 1 を得た。

【 0 1 3 2 】

次いで、上記トナー粒子 1 を、100.0 部を量り取り、一次粒子の個数平均粒径が 4

10

20

30

40

50

0 nmのシリカ微粒子を1.0部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機製）を用いて混合し、トナー1を得た。

【0133】

また、同様にして、トナースラリー2～22を用いて、実施例用のトナー1～22を得、トナースラリー23～28を用いて、比較例用のトナー23～28を得た。

【0134】

各トナーの一部を抜き取り、前述の方法を用いてトナーの結晶性樹脂、非晶性樹脂及びシェル用樹脂の物性測定を行った。結果を表7に示す。

【0135】

【表7】

トナー	結晶性樹脂				非晶性樹脂				シェル		
	Mw(C)	SP(C)	AV(C) (mgKOH/g)	Tm(C) (°C)	Mw(A)	SP(A)	AV(A) (mgKOH/g)	Tg(A) (°C)	形成方法	AV(S) (mgKOH/g)	Tm(°C)における 貯蔵弾性率G' (Pa)
1	22000	8.9	0.2	65	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.3×10^8
2	11000	9.5	2.5	81	20000	9.9	19.0	70	in situ	12.0	2.2×10^7
3	90000	8.9	0.0	65	11000	10.3	1.2	59	in situ	12.0	3.3×10^8
4	11000	9.5	2.5	81	11000	10.3	1.2	59	表面付着	19.0	2.2×10^7
5	6600	8.9	0.0	61	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.5×10^8
6	4500	8.9	0.1	58	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.5×10^8
7	120000	8.9	0.2	65	10000	9.8	0.4	60	表面付着	19.0	3.4×10^8
8	22000	8.9	0.2	65	8000	9.8	0.0	62	in situ	12.0	3.3×10^8
9	50000	8.9	0.1	65	7600	9.8	0.2	60	表面付着	19.0	3.4×10^8
10	13000	8.9	0.0	65	47000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.3×10^8
11	13000	8.9	0.0	65	52000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.3×10^8
12	11000	9.5	2.5	81	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	2.0×10^7
13	30000	8.9	0.3	65	18000	10.2	1.5	68	表面付着	19.0	3.4×10^8
14	40000	8.9	0.3	65	9600	10.5	10.8	63	表面付着	19.0	3.4×10^8
15	22000	8.9	0.2	65	19000	9.8	0.0	65	—	—	—
16	13200	9.0	22.3	66	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.3×10^8
17	22000	8.9	0.2	65	20000	9.8	0.0	65	in situ	4.2	3.2×10^8
18	11000	9.5	2.5	81	11000	10.3	1.2	59	表面付着	19.0	2.2×10^7
19	50000	9.2	0.1	52	10000	9.8	0.4	60	表面付着	19.0	3.5×10^8
20	30000	8.8	0.2	80	10000	9.8	0.4	60	表面付着	19.0	2.3×10^7
21	11000	9.9	5.0	105	20000	9.9	19.0	70	in situ	12.0	8.4×10^4
22	22000	8.9	0.2	65	20000	9.8	0.0	65	in situ	12.0	3.3×10^8
23	4500	8.9	0.1	58	7000	9.8	0.0	60	in situ	12.0	3.5×10^8
24	7000	9.7	6.2	70	7000	9.8	0.0	60	in situ	12.0	1.5×10^8
25	5000	8.9	0.2	60	5800	10.1	29.0	55	表面付着	19.0	3.4×10^8
26	50000	8.9	0.1	65	—	—	—	—	in situ	12.0	3.3×10^8
27	11000	9.5	2.5	81	—	—	—	—	表面付着	19.0	2.2×10^7
28	11000	9.5	3.8	110	20000	9.9	19.0	70	in situ	12.0	5.0×10^3

【0136】

トナー1乃至28について、前述の方法に従って相分離構造の観察を行った。また、結晶性樹脂を懸濁重合で製造したトナー3、7、9、13、14、19、20及び26については、前述の¹H-NMRスペクトルの測定から結晶性樹脂の組成分析を行い、使用した単量体が重合した結晶性樹脂が含有されることを確認した。結果を表8に示す。

【0137】

10

20

30

40

【表 8】

	海部	島部	島部の円相当径の平均(nm)	シェルの有無
トナー1	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナー2	結晶性樹脂	非晶性樹脂	50	有り
トナー3	結晶性樹脂	非晶性樹脂	150	有り
トナー4	結晶性樹脂	非晶性樹脂	180	有り
トナー5	結晶性樹脂	非晶性樹脂	180	有り
トナー6	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナー7	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナー8	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナー9	結晶性樹脂	非晶性樹脂	350	有り
トナー10	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナー11	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナー12	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナー13	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナー14	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナー15	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	無し
トナー16	結晶性樹脂	非晶性樹脂	100	有り
トナー17	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナー18	結晶性樹脂	非晶性樹脂	30	有り
トナー19	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナー20	結晶性樹脂	非晶性樹脂	60	有り
トナー21	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナー22	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナー23	非晶性樹脂	結晶性樹脂	300	有り
トナー24	非晶性樹脂	結晶性樹脂	900	有り
トナー25	非晶性樹脂	結晶性樹脂	200	有り
トナー26	結晶性樹脂	—	—	有り
トナー27	結晶性樹脂	—	—	有り
トナー28	結晶性樹脂	非晶性樹脂	30	有り

10

20

【0138】

30

< 画像形成試験 >

トナー1乃至28を用いて、以下に記載の評価試験を行った。評価結果を表9に示す。

【0139】

〔定着性〕

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター（HP Color Laser Jet 3525dn、HP社製）を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。次いで、受像紙（キヤノン製オフィスプランナー64g/m²）上に、充填したトナーを用いて、縦2.0cm横15.0cmの未定着のトナー画像（0.6mg/cm²）を、通紙方向に対し上端部から1.0cmの部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるよ

40

【0140】

・低温定着性

常温常湿環境下（23℃、60%RH）、プロセススピードを160mm/s、定着線圧10.0kgfに設定し、初期温度を80℃として設定温度を5℃ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。

【0141】

低温定着性の評価基準は以下の通りである。低温側定着開始点とは、低温オフセット現象（トナーの一部が定着器に付着してしまう現象）が観察されない下限温度のことである。

50

- A : 低温側定着開始点が 8 5 以下
 B : 低温側定着開始点が 9 0 或いは 9 5
 C : 低温側定着開始点が 1 0 0 或いは 1 0 5
 D : 低温側定着開始点が 1 1 0 或いは 1 1 5
 E : 低温側定着開始点が 1 2 0 以上

・定着画像の強度

低温側定着開始点よりも 1 0 高い設定温度で定着画像 (0.6 mg/cm^2) を作成した。得られた定着画像の中央部分を、画像が表に来るようにして縦方向に折り曲げ、 4.9 kPa (50 g/cm^2) の荷重で折り目を付け、該折り目と垂直方向に同様に折り目を付けた。次いで、折り目の交点を 4.9 kPa (50 g/cm^2) の荷重をかけたシルボン紙 (ダスパー K - 3) で 0.2 m/秒 の速度で 5 回摺擦し、摺擦による濃度低下率を測定した。その結果から、画像の強度について以下の基準に従って評価を行った。

- A : 画像濃度低下率が 5 . 0 % 未満である。
 B : 画像濃度低下率が 5 . 0 % 以上 1 0 . 0 % 未満である。
 C : 画像濃度低下率が 1 0 . 0 % 以上 1 5 . 0 % 未満である。
 D : 画像濃度低下率が 1 5 . 0 % 以上 2 0 . 0 % 未満である。
 E : 画像濃度低下率が 2 0 . 0 % 以上である。

【 0 1 4 2 】

・定着画像の光沢度

低温側定着開始点よりも 1 0 高い設定温度で定着した画像について、ハンディ光沢度計グロスメーター P G - 3 D (日本電色工業製) を用いて、光の入射角 75° の条件で画像の光沢度を測定し、以下の基準で評価した。

- A : 画像部の光沢度が 2 0 以上である。
 B : 画像部の光沢度が 1 5 以上 2 0 未満である。
 C : 画像部の光沢度が 1 0 以上 1 5 未満である。
 D : 画像部の光沢度が 5 以上 1 0 未満である。
 E : 画像部の光沢度が 5 未満である。

【 0 1 4 3 】

常温常湿環境下、定着ユニットの設定を、プロセススピードを 160 mm/s 、定着線圧 28.0 kgf に変更し、初期温度を 8 0 として設定温度を 5 ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。下記評価基準に従って耐高温オフセット性を評価した。

- A : 高温オフセットが発生しない上限温度が、低温側定着開始点の温度より 5 0 以上高い。
 B : 高温オフセットが発生しない上限温度が、低温側定着開始点の温度より 4 0 、或いは、4 5 高い。
 C : 高温オフセットが発生しない上限温度が、低温側定着開始点の温度より 3 0 、或いは、3 5 高い。
 D : 高温オフセットが発生しない上限温度が、低温側定着開始点の温度より 2 0 、或いは、2 5 高い。
 E : 高温オフセットが発生しない上限温度が、低温側定着開始点より 1 5 高い温度以下。

【 0 1 4 4 】

[耐久性]

市販のカラーレーザープリンター (HP Color LaserJet 3525dn、HP社製) を、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するように改造して評価を行った。このカラーレーザープリンターに搭載されていたシアンカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、代わりに評価するトナー (300 g) を充填した。常温常湿環境下、受像紙として、キヤノン製オフィスプランナー (64 g/m^2) を用い、印字率 2 % チャートで 2 0 0 0 枚連続して画出した

。

【 0 1 4 5 】

・ 現像ローラ上の融着、画像上のスジの観察

画出し後、ハーフトーン画像を出力し、現像ローラ及びハーフトーン画像を目視にて観察し、トナーの割れや潰れに起因する融着及び画像スジの有無を確認した。

A：現像ローラ上にも、ハーフトーン部の画像上にも現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。

B：現像ローラの両端に周方向の細いスジが 1 ～ 5 本あるものの、ハーフトーン部の画像上に現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。

C：現像ローラの両端に周方向の細いスジが 1 ～ 5 本あり、ハーフトーン部の画像上にも細かい現像スジが数本見られる。

D：現像ローラの両端に周方向の細いスジが 6 本以上あり、ハーフトーン部の画像上にも、細かい現像スジが見られる。

E：現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に多数本の顕著な現像スジが見られる。

【 0 1 4 6 】

・ かぶり

2 0 0 0 枚の画出しの後に、同環境にて、白画像を出力して、その反射率を T C - 6 D S（東京電色製）を用いて測定した。別途、未使用の紙の反射率を測定し、未使用の紙の反射率から白画像の反射率を引いてかぶり濃度とした。尚、かぶり濃度が低い程、トナーが優れた帯電性を有することを意味する。

A：帯電性が特に優れている（かぶり濃度 1 . 0 % 未満）。

B：帯電性が優れている（かぶり濃度が 1 . 0 % 以上 2 . 0 % 未満）。

C：帯電性が良好である（かぶり濃度が 2 . 0 以上 3 . 0 % 未満）。

D：帯電性がやや劣る（かぶり濃度が 3 . 0 以上 4 . 0 % 未満）。

E：帯電性が劣る（かぶり濃度が 4 . 0 % 以上）。

【 0 1 4 7 】

上記評価の後、該カートリッジを高温高湿環境下（4 0 、 9 5 % R H）に 3 日間放置した。その後、常温常湿環境下（2 3 、 6 0 R H）に一日放置した後に白画像を出力して、上記かぶり濃度の測定を行うことで、高温高湿環境放置後の帯電特性の評価を行った。評価基準は上記の評価と同じとした。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

【表 9】

	低温 定着性	画像の強度	画像の 光沢度	耐高温 オフセット性	耐久性		
					現像ローラ 及び画像の観察	2000枚後 かぶり	高温高湿放置後の かぶり
実施例1	A(80℃)	A(2.9%)	B(18)	A(140℃)	A	A(0.5%)	A(0.8%)
実施例2	B(95℃)	A(2.1%)	A(20)	C(140℃)	B	C(2.1%)	C(2.4%)
実施例3	A(80℃)	A(4.2%)	B(16)	A(140℃)	A	A(0.3%)	A(0.7%)
実施例4	C(100℃)	A(1.5%)	C(14)	C(135℃)	C	B(1.2%)	B(1.9%)
実施例5	A(80℃)	A(4.9%)	A(22)	B(120℃)	B	B(1.2%)	B(1.6%)
実施例6	A(80℃)	B(5.8%)	A(21)	C(110℃)	C	B(1.1%)	C(2.3%)
実施例7	B(90℃)	C(10.2%)	C(12)	A(150℃)	A	A(0.2%)	A(0.4%)
実施例8	C(100℃)	B(9.2%)	B(19)	B(140℃)	C	B(1.0%)	B(1.7%)
実施例9	C(100℃)	B(8.9%)	B(18)	B(140℃)	C	B(1.6%)	B(1.9%)
実施例10	B(90℃)	C(11.2%)	C(13)	A(150℃)	A	A(0.4%)	A(0.5%)
実施例11	C(100℃)	C(14.5%)	C(12)	A(150℃)	A	A(0.4%)	A(0.6%)
実施例12	C(100℃)	A(1.8%)	A(21)	C(130℃)	C	C(2.7%)	C(2.7%)
実施例13	A(80℃)	C(12.0%)	B(15)	A(130℃)	B	A(0.2%)	A(0.4%)
実施例14	C(105℃)	C(14.5%)	C(14)	B(150℃)	B	A(0.2%)	A(0.6%)
実施例15	A(80℃)	B(5.8%)	C(14)	C(115℃)	C	C(2.2%)	C(2.9%)
実施例16	A(80℃)	A(4.1%)	B(17)	A(140℃)	C	C(2.4%)	C(2.8%)
実施例17	A(80℃)	A(2.5%)	B(17)	A(140℃)	B	C(2.1%)	C(2.9%)
実施例18	C(100℃)	A(1.2%)	C(14)	C(130℃)	C	C(2.1%)	C(2.9%)
実施例19	A(80℃)	B(5.9%)	B(18)	C(115℃)	C	B(1.2%)	C(2.9%)
実施例20	C(100℃)	A(2.0%)	A(20)	C(140℃)	B	B(1.1%)	C(2.7%)
実施例21	C(105℃)	A(4.5%)	B(16)	C(140℃)	B	C(2.2%)	C(2.3%)
実施例22	C(105℃)	A(1.2%)	C(12)	B(140℃)	A	A(0.5%)	A(0.6%)
比較例1	E(140℃)	B(5.8%)	D(7)	D(160℃)	E	A(0.3%)	A(0.9%)
比較例2	E(130℃)	A(4.2%)	D(9)	E(140℃)	D	A(0.3%)	D(3.9%)
比較例3	E(130℃)	B(5.9%)	C(12)	E(140℃)	E	A(0.2%)	E(4.1%)
比較例4	A(80℃)	E(20.2%)	D(8)	E(90℃)	E	C(2.7%)	C(2.9%)
比較例5	C(100℃)	D(18.9%)	E(4)	E(100℃)	E	C(2.4%)	D(3.7%)
比較例6	E(140℃)	A(4.6%)	B(15)	D(160℃)	B	C(2.2%)	C(2.4%)

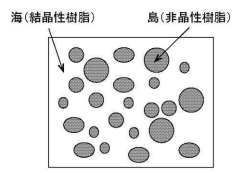
10

20

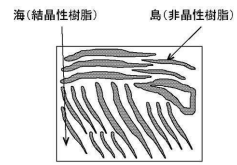
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 板橋 仁
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2012-155121(JP,A)
特開2002-278138(JP,A)
特開2010-077419(JP,A)
特開2012-098719(JP,A)
特開2008-089913(JP,A)
特開2008-129282(JP,A)
特開平05-072813(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0063965(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G9/00-9/113