

(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 1

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 (2006.01)

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

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)における貯蔵弹性率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SP値をSP(C)とし、該非晶性樹脂AのSP値をSP(A)としたとき、SP(C)とSP(A)との差SP(C-A)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】

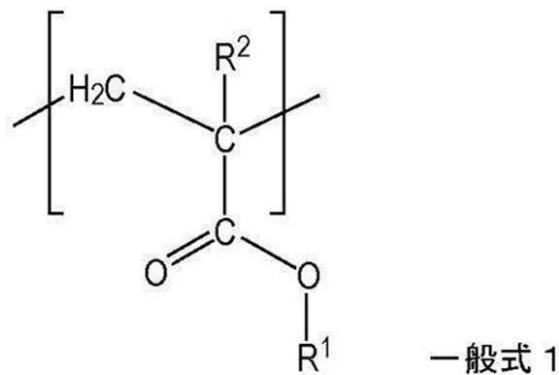
該結晶性樹脂Cが側鎖結晶性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のトナー。

【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、R¹は炭素数が16以上34以下のアルキル基であり、R²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10.0mgKOH/g以上40.0mgKOH/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

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

【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0mgKOH/g以上10.0mgKOH/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Tg(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Tm(C)と該非晶性樹脂Aのガラス転移温度Tg(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。

$$0 \quad Tm(C) - Tg(A) \quad 30$$

【請求項 11】

該結晶性樹脂Cの酸価AV(C)が、0.0mgKOH/g以上0.3mgKOH/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、こすりや引っ搔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、比較的に低温で速やかに溶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。

10

【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、トナー全体の溶融特性としては、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、非晶性樹脂が溶融する程度まで定着温度を上げると、結着樹脂全体の溶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。

20

【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溶融するため、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。

30

【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搔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】

40

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、こすりや引っ搔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

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、こすりや引っ搔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 1×10^4 Pa ~ 1×10^{10} 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、こすりや引っ搔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なければならず、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いても良く、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Tm(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Tm(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Mw(C)は5000以上100000以下であることが好ましい。Mw(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ント性が得られ、かつ耐熱保存性や耐久性に優れたトナーが得られる。Mw(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ント性が得られ、また、定着時における非晶性樹脂との混合が良好に進み、こすりや引っ搔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。Mw(C)は5000以上80000以下であることがより好ましい。尚、Mw(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。Mw(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Mw(A)は8000以上50000以下であることが好ましい。Mw(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ント性を十分に引き出すことができる。Mw(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、こすりや引っ搔きに強い画像を得ることが出来る。Mw(A)は10000以上40000以下であることがより好ましい。尚、Mw(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。Mw(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。S P (C A) 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。

【 0 0 2 7 】

尚、各樹脂の S P 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。S P 値は、F e d o r 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 (P o l y m e r e n g i n e e r i n g a n d s c i e n c e) 第 1 4 卷、 1 4 7 乃至 1 5 4 頁に詳しく記載されており、下記式により S P 値を算出することができる。

$$\text{式: S P 値} = (E v / v) = (e i / v i)$$

(式中、 E v : 蒸発エネルギー (c a l / m o l) 、 v : モル体積 (c m ³ / m o l) 、 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 3 0 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下含有することが好ましい。含有量が 3 0 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 7 0 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。

【 0 0 2 8 】

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。

【 0 0 2 9 】

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、 - 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。

【 0 0 3 0 】

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 5 0 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。

【 0 0 3 1 】

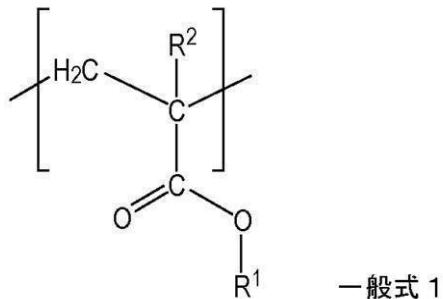
10

20

30

40

【化1】



10

【0032】

(ただし、R¹は炭素数が16以上34以下のアルキル基であり、R²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、R¹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帶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、ステアリルアクリレート、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、ステアリルメタクリレート、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Tmにおける貯蔵弾性率G'が 1×10^4 Pa～ 1×10^{10} 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10.0mgKOH/g以上40.0mgKOH/g以下であり、結晶性樹脂Cの酸価をAV(C)(mgKOH/g)としたときに、

$$5.0 \text{mgKOH/g} \quad AV(S) - AV(C)$$

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、本発明のトナーは帶電特性、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、主に帶電現象を担う、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帶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5.0mg 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0mg KOH/g以上10.0mg 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ことができる。

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て用いても良い。

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。

【0044】

本発明におけるポリエステル樹脂は、2 倍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。

【0045】

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

10

【0046】

該ポリエステル樹脂を得るためのカルボン酸单量体としては公知のカルボン酸单量体が使用できる。具体的には、例えば以下のものが使用できる。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 倍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。

20

【0047】

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。

【0048】

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、酢酸マンガン、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、通常の重合触媒例えば、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。

30

【0049】

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。

【0050】

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、ビ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。

40

【0051】

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、トナーとして充分な耐熱保存性と、優れた低温定着性を得ることが出来る。また、 T_m (C) と T_g (A) が、

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

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

50

C と非晶性樹脂 A とが溶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 30 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましい。円相当径の個数平均値が 30 nm 以上であることで、結晶性樹脂 C が非晶性樹脂 A の影響をうけにくく、トナーとして充分なシャープメン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 500 nm 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 が充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、アゾ金属錯体メチル化合物、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、タンクステン、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。

10

20

30

40

50

【0060】

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、フィッシャ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；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

【0061】

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。

【0062】

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、含金属ナフト工酸系化合物、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

【0063】

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に、長期にわたって画像弊害を起こしにくく、耐久性に優れたトナーを得ることができる。

【0064】

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。

【0065】

30

先ず、重合性单量体に、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单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、重合性单量体として、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单量体に溶解させて用いても良い。次いで、重合性单量体組成物を、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、重合性单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单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单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、懸濁液中の重合性单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。

40

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

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、充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。

10

【0069】

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) よりも低い場合には、重合終了後に昇温すればよい。

【0070】

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 S P (溶解度パラメータ) 値を S P (L) 、結晶性樹脂の S P 値を S P (C) 、非晶性樹脂の S P 値を S P (A) としたときに、

20

$$| S P (L) - S P (C) | > | S P (L) - S P (A) |$$

であることが好ましい。

【0071】

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、ほぼ完全に取り除くことができる。

30

【0072】

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が使用できる。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サイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキ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ソブチレート、t - ブチルパーオキシ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サイドなどのジアシルパーオキサイド；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 - ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；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 -ジメチルバレオニトリル)、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル、1,1' - アゾビ

40

50

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-ジメチルバレノニトリル、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、シリコー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いてもよい。

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50.0m1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100m1×6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15000rpm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100.0m1で洗浄して得られる成分に含ま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、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、ゲルパーキ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0.5μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、クロロホルムに可溶な成分の濃度が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: 1.0 ml/min

オーブン温度: 45.0

試料注入量: 0.10 ml

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(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。0.1モル/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) × f × 5.61] / W

<結晶性樹脂Cの融点Tm(C)、非晶性樹脂Aのガラス転移温度Tg(A)、結晶性樹脂の含有量>

結晶性樹脂Cの融点Tm(C)、非晶性樹脂Aのガラス転移温度Tg(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 / min、振幅温度幅±0.318 / min

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 8 7 】

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。

【 0 0 8 8 】

< 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「 A R E S 」 (T A I N S T R U M E N T S 社製) を用いる。

【 0 0 8 9 】

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

【 0 0 9 0 】

該試料をパラレルプレートに装着し、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。

【 0 0 9 1 】

測定は、以下の条件で行う。

(1) 直径 8.0 mm のパラレルプレートを用いる。

(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 static force (Initial Static Force) を 10.0 g 、自動テンションセンシティビティ (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。

【 0 0 9 2 】

< 結晶性樹脂 C の 1 H - N M R (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 : 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

50

パルス条件 : 5 . 0 μ s
 データポイント : 3 2 7 6 8
 周波数範囲 : 1 0 5 0 0 Hz
 積算回数 : 1 0 0 0 0 回
 測定温度 : 6 0

試料 : 測定資料 5 0 mg を直径 5 mm のサンプルチューブに入れ、溶媒として C D C 1₃ を添加し、これを 6 0 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。 10

【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	1 0 0 . 0 部
・アクリル酸ベヘニル	1 0 0 . 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)	1 0 . 0 部

前記容器内を毎分 2 0 0 回転で攪拌し、6 0 に加熱して 1 2 時間攪拌した。さらに、 20
 9 5 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 2 2 0 0 0 、酸価が 0 . 2 mg KOH / g 、融点が 6 5 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 1 0 0 . 0 部と、1 , 1 2 - ドデカンジオール 1 0 0 . 0 部、テトラブチルチタネート 0 . 2 部を入れ、1 6 0 で 5 時間反応を行った。その後、2 0 0 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。 40

【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 1 0 0 . 0 部と、1 , 9 - ノナンジオール 8 0 . 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】

10

20

30

40

50

<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。

【0100】

<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。

【0101】

得られた結晶性樹脂1乃至9の物性を表2に示す。

【0102】

【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

【0103】

<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0.4mgKOH/g、ガラス転移温度が60であった。

【0104】

<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。

【0105】

10

20

40

【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°C
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°C
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°C

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 プロピレンオキサイド(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

【0110】

<合成例16：シェル用樹脂S1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	20
・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	

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S1を得た。得られたシェル用樹脂S1は重量平均分子量が10000、酸価が12.0mgKOH/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S1の貯蔵弾性率を測定した。

【0111】

30

<合成例17：シェル用樹脂S2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	

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S2を得た。得られたシェル用樹脂S2は重量平均分子量が11000、酸価が4.2mgKOH/g、ガラス転移温度が70であった。

【0112】

40

<合成例18：シェル用樹脂微粒子分散液S3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	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	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	20.0部
・2%過酸化水素水溶液	40.0部
・2%アスコルビン酸水溶液	40.0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19.0mgKOH/g、ガラス転移温度が70度であった。

【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	84.0部
・スチレン	100.0部
・n-ブチルアクリレート	25.0部
・シェル用樹脂S1	10.0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
(HNP-51:日本精鑑製 融点74)	

・トルエン(SP値8.8)	100.0部
---------------	--------

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度に加温して分散媒系とした。

【0114】

上記重合性単量体組成物を60度に加熱し、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代え、150回転/分で攪拌しながら容器内の液温を70度を保持して10.0時間重合を行った。重合工程後、液温を95度まで昇温し、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度まで冷却し、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。

【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

10

20

30

40

50

は同様にしてコア粒子スラリーを得た。

【0118】

得られた各コア粒子スラリー 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、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、13、14、19、20 及び 26 を得た。

【0119】

< 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 100.0 部とトルエン 90.0 部、ジエチルアミノエタノール 2.0 部を仕込み、温度 80 に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、温度 80 のイオン交換水 300.0 部を緩やかに添加して転相乳化させた後、得られた分散体を蒸留装置に移し、留分温度が 100 に達するまで蒸留を行った。冷却後、得られた分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 20 % になるように調整した。これを、結晶性樹脂分散液とした。

【0120】

[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 100.0 部とトルエン 90.0 部、ジエチルアミノエタノール 2.0 部を仕込み、温度 80 に加熱して溶解した。次いで、攪拌下、温度 80 のイオン交換水 300.0 部を緩やかに添加して転相乳化させた後、得られた分散体を蒸留装置に移し、留分温度が 100 に達するまで蒸留を行った。冷却後、得られた分散体にイオン交換水を加え、分散液中の樹脂濃度が 20 % になるように調整した。これを、非晶性樹脂分散液とした。

【0121】

[着色剤分散液の作製]

- ・ピグメントブルー 15 : 3 (大日精化社製) 70.0 部
- ・アニオン界面活性剤 (商品名 : ネオゲン SC 、第一工業製薬社製) 3.0 部
- ・イオン交換水 400.0 部

前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー (IKA 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。

【0122】

[離型剤分散液の作製]

- ・パラフィンワックス (HNP - 51 : 日本精鑄製 融点 74) 100.0 部
- ・アニオン界面活性剤 (商品名 : パイオニン A - 45 - D 、竹本油脂社製) 2.0 部
- ・イオン交換水 500.0 部

前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー (IKA 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 120.0 部
- ・上記非晶性樹脂分散液 120.0 部
- ・上記着色剤分散液 50.0 部
- ・上記離型剤分散液 60.0 部
- ・カチオン性界面活性剤 (商品名 : サニゾール B50 、花王社製) 3.0 部
- ・イオン交換水 500.0 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 T50 、 IKA 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 50 まで攪拌しながら加熱し、 50 で 30 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 60.0 部と、アニオン性界面活性剤 (商品名 : ネオゲン SC 、第一工業製薬社製) 6.0 部を追加して 65 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	
(HNP-51:日本精鑄製 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	30

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0.1モル/リットル-リン酸ナトリウム(Na₃PO₄)水溶液390.0部を投入し、クレアミックス(エム・テクニック社製)を用いて攪拌しながら、70に加温した。その後、1.0モル/リットル-塩化カルシウム(CaCl₂)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(Ca₃(PO₄)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・テクニック社製)を用いて、60、窒素雰囲気下にて、10000rpm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－18を得た。

【0130】

【表6】

トナー スラリー	結晶性樹脂或いは結晶性樹脂を 生成するための单量体	非晶性樹脂或いは非晶性樹脂を 生成するための单量体	シェル樹脂	添加溶剤	重合開始剤	重合 温度
1	結晶性樹脂1 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
2	結晶性樹脂6 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
3	アクリル酸ベニル 125.0部	非晶性樹脂4 85.0部	-	トルエン 50.0部	t-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
4						
5	結晶性樹脂2 125.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
6	結晶性樹脂3 125.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
7	アクリル酸ベニル 125.0部	非晶性樹脂1 54.0部	-	トルエン 50.0部	t-ブチルバーオキシピラート 6.0部	60°C
8	結晶性樹脂1 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	80°C
9	アクリル酸ベニル 125.0部	非晶性樹脂2 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	80°C
10	結晶性樹脂4 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	60°C
11	結晶性樹脂4 84.0部	ステレン 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°C
12	結晶性樹脂7 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
13	アクリル酸ベニル 125.0部	非晶性樹脂5 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	60°C
14	アクリル酸ベニル 125.0部	非晶性樹脂6 84.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	60°C
15	結晶性樹脂1 84.0部	ステレン 100.0部 n-ブチルアクリレート 25.0部	-	トルエン 100.0部	t-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
16	結晶性樹脂5 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
17	結晶性樹脂1 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
18						
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°C
20	メタクリル酸トリエチルアミン 125.0部	非晶性樹脂1 54.0部	-	トルエン 50.0部	V65 6.0部	80°C
21	結晶性樹脂8 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
22	結晶性樹脂1 54.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
23	結晶性樹脂3 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 10.0部	80°C
24	結晶性樹脂7 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 10.0部	80°C
25						
26	アクリル酸ベニル 125.0部	-	樹脂S1 10.0部	トルエン 100.0部	t-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C
27						
28	結晶性樹脂9 84.0部	ステレン 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-ブチルバーオキシピラート 6.0部	70°C

【0131】

<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、pH1.5になるまで塩酸を加えて2時間攪拌を行った。さらに、イオン交換水で充分に洗浄した後、ろ過し、乾燥及び分級を行って、トナー粒子1を得た。

【0132】

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-1	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナ-2	結晶性樹脂	非晶性樹脂	50	有り
トナ-3	結晶性樹脂	非晶性樹脂	150	有り
トナ-4	結晶性樹脂	非晶性樹脂	180	有り
トナ-5	結晶性樹脂	非晶性樹脂	180	有り
トナ-6	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナ-7	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナ-8	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナ-9	結晶性樹脂	非晶性樹脂	350	有り
トナ-10	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナ-11	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナ-12	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナ-13	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナ-14	結晶性樹脂	非晶性樹脂	300	有り
トナ-15	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	無し
トナ-16	結晶性樹脂	非晶性樹脂	100	有り
トナ-17	結晶性樹脂	非晶性樹脂	80	有り
トナ-18	結晶性樹脂	非晶性樹脂	30	有り
トナ-19	結晶性樹脂	非晶性樹脂	200	有り
トナ-20	結晶性樹脂	非晶性樹脂	60	有り
トナ-21	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナ-22	結晶性樹脂	非晶性樹脂	40	有り
トナ-23	非晶性樹脂	結晶性樹脂	300	有り
トナ-24	非晶性樹脂	結晶性樹脂	900	有り
トナ-25	非晶性樹脂	結晶性樹脂	200	有り
トナ-26	結晶性樹脂	—	—	有り
トナ-27	結晶性樹脂	—	—	有り
トナ-28	結晶性樹脂	非晶性樹脂	30	有り

10

20

30

【0138】

<画像形成試験>

トナ-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 LaserJet 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う改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

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 85 以下
- B : 低温側定着開始点が 90 或いは 95
- C : 低温側定着開始点が 100 或いは 105
- D : 低温側定着開始点が 110 或いは 115
- E : 低温側定着開始点が 120 以上

・定着画像の強度

低温側定着開始点よりも 10 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/s 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。
10

- 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 10.0 % 未満である。
- C : 画像濃度低下率が 10.0 % 以上 15.0 % 未満である。
- D : 画像濃度低下率が 15.0 % 以上 20.0 % 未満である。
- E : 画像濃度低下率が 20.0 % 以上である。

【0142】

・定着画像の光沢度

低温側定着開始点よりも 10 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マーター PG-3D (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。
20

- A : 画像部の光沢度が 20 以上である。
- B : 画像部の光沢度が 15 以上 20 未満である。
- C : 画像部の光沢度が 10 以上 15 未満である。
- D : 画像部の光沢度が 5 以上 10 未満である。
- E : 画像部の光沢度が 5 未満である。

【0143】

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 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。下記評価基準に従って耐高温オフセット性を評価した。
30

- 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 50 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 40 、或いは、 45 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 30 、或いは、 35 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 20 、或いは、 25 高い。
40
- 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 15 高い温度以下。

【0144】

[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、エアー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リンター (64 g/m^2) を用い、印字率 2 % チャートを 2000 枚連続して画出した
50

。

【 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。 10

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

2000 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。 20

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 (40 、 95 % R H) に 3 日間放置した。その後、常温常湿環境下 (23 、 60 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つた。評価基準は上記の評価と同じとした。 30

【 0 1 4 8 】

【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°C)	A(2.9%)	B(18)	A(140°C)	A	A(0.5%)	A(0.8%)
実施例2	B(95°C)	A(2.1%)	A(20)	C(140°C)	B	C(2.1%)	C(2.4%)
実施例3	A(80°C)	A(4.2%)	B(16)	A(140°C)	A	A(0.3%)	A(0.7%)
実施例4	C(100°C)	A(1.5%)	C(14)	C(135°C)	C	B(1.2%)	B(1.9%)
実施例5	A(80°C)	A(4.9%)	A(22)	B(120°C)	B	B(1.2%)	B(1.6%)
実施例6	A(80°C)	B(5.8%)	A(21)	C(110°C)	C	B(1.1%)	C(2.3%)
実施例7	B(90°C)	C(10.2%)	C(12)	A(150°C)	A	A(0.2%)	A(0.4%)
実施例8	C(100°C)	B(9.2%)	B(19)	B(140°C)	C	B(1.0%)	B(1.7%)
実施例9	C(100°C)	B(8.9%)	B(18)	B(140°C)	C	B(1.6%)	B(1.9%)
実施例10	B(90°C)	C(11.2%)	C(13)	A(150°C)	A	A(0.4%)	A(0.5%)
実施例11	C(100°C)	C(14.5%)	C(12)	A(150°C)	A	A(0.4%)	A(0.6%)
実施例12	C(100°C)	A(1.8%)	A(21)	C(130°C)	C	C(2.7%)	C(2.7%)
実施例13	A(80°C)	C(12.0%)	B(15)	A(130°C)	B	A(0.2%)	A(0.4%)
実施例14	C(105°C)	C(14.5%)	C(14)	B(150°C)	B	A(0.2%)	A(0.6%)
実施例15	A(80°C)	B(5.8%)	C(14)	C(115°C)	C	C(2.2%)	C(2.9%)
実施例16	A(80°C)	A(4.1%)	B(17)	A(140°C)	C	C(2.4%)	C(2.8%)
実施例17	A(80°C)	A(2.5%)	B(17)	A(140°C)	B	C(2.1%)	C(2.9%)
実施例18	C(100°C)	A(1.2%)	C(14)	C(130°C)	C	C(2.1%)	C(2.9%)
実施例19	A(80°C)	B(5.9%)	B(18)	C(115°C)	C	B(1.2%)	C(2.9%)
実施例20	C(100°C)	A(2.0%)	A(20)	C(140°C)	B	B(1.1%)	C(2.7%)
実施例21	C(105°C)	A(4.5%)	B(16)	C(140°C)	B	C(2.2%)	C(2.3%)
実施例22	C(105°C)	A(1.2%)	C(12)	B(140°C)	A	A(0.5%)	A(0.6%)
比較例1	E(140°C)	B(5.8%)	D(7)	D(160°C)	E	A(0.3%)	A(0.9%)
比較例2	E(130°C)	A(4.2%)	D(9)	E(140°C)	D	A(0.3%)	D(3.9%)
比較例3	E(130°C)	B(5.9%)	C(12)	E(140°C)	E	A(0.2%)	E(4.1%)
比較例4	A(80°C)	E(20.2%)	D(8)	E(90°C)	E	C(2.7%)	C(2.9%)
比較例5	C(100°C)	D(18.9%)	E(4)	E(100°C)	E	C(2.4%)	D(3.7%)
比較例6	E(140°C)	A(4.6%)	B(15)	D(160°C)	B	C(2.2%)	C(2.4%)

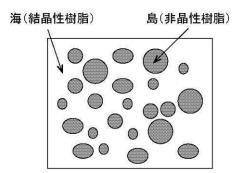
10

20

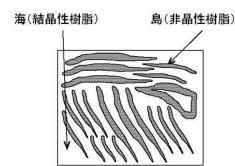
30

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)
G 03 G 9 / 00 - 9 / 113