

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6503797号
(P6503797)

(45) 発行日 平成31年4月24日 (2019. 4. 24)

(24) 登録日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 G 9/093 (2006. 01)
 G O 3 G 9/097 (2006. 01)
 G O 3 G 9/087 (2006. 01)
 G O 3 G 9/08 (2006. 01)

G O 3 G 9/093
 G O 3 G 9/097 3 6 5
 G O 3 G 9/087
 G O 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2015-47581 (P2015-47581)
 (22) 出願日 平成27年3月10日 (2015. 3. 10)
 (65) 公開番号 特開2015-194734 (P2015-194734A)
 (43) 公開日 平成27年11月5日 (2015. 11. 5)
 審査請求日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-60709 (P2014-60709)
 (32) 優先日 平成26年3月24日 (2014. 3. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (72) 発明者 柳堀 昭彦
 新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
 会社内
 (72) 発明者 中川 智子
 新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
 会社内

審査官 樋口 祐介

最終頁に続く

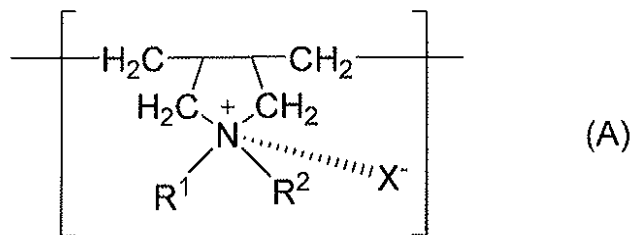
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用負帯電トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するコア粒子の表面に、コア粒子と逆極性を有する中間層が存在し、該中間層の表面に中間層と逆極性を有し、少なくとも結着樹脂を含有するシェル粒子が付着しシェル層が形成された静電荷像現像用負帯電トナーであって、該中間層が水溶性カチオン樹脂を含有し、該水溶性カチオン樹脂が下記繰返し構造 (A) を含有することを特徴とする静電荷像現像用負帯電トナー。

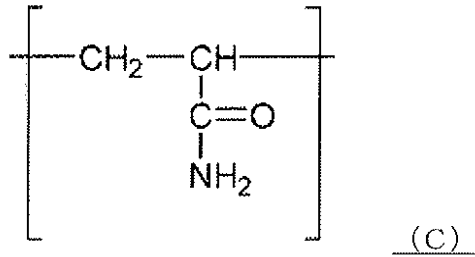
【化1】



[上記の繰返し構造 (A) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、あるいは炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、 X^- は、ハロゲンイオンまたはベンゼンスルホン酸イオン若しくはアルキルベンゼンスルホン酸イオンである。]

【請求項 2】

前記水溶性カチオン樹脂が、更に、下記繰り返し構造 (C) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用負帯電トナー。



10

【請求項 3】

コア粒子のガラス転移点を $T_g 1$ 、シェル粒子のガラス転移点を $T_g 2$ とした場合、

$$\begin{array}{rcl} 25 & T_g 1 & 55 \\ 55 & T_g 2 & \\ T_g 2 - T_g 1 & & 10 \end{array}$$

であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

【請求項 4】

シェル粒子がスルホン酸またはスルホン酸塩を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静電荷像現像用負帯電トナー。

20

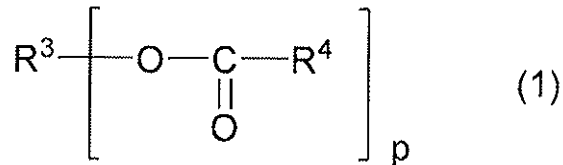
【請求項 5】

エステル系ワックスを含有す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静電荷像現像用負帯電トナー。

【請求項 6】

前記エステル系ワックスが下記構造式 (1) で表されることを特徴とする請求項 5 に記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

【化 2】



30

[式 (1) 中、 R^3 は 2 ～ 8 価のネオペンチルポリオール残基、 R^4 は炭素数 13 ～ 25 の直鎖アルキル基、 p は 2 ～ 8 の整数である。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高画質および低温定着性と耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用負帯電トナーに関する。

40

【背景技術】

【0002】

静電荷像現像用負帯電トナーは、プリンターや複写機、ファクシミリなどにおいて、静電荷像を可視化する画像形成に用いられる。電子写真方式による画像の形成を例にとると、先ず感光体ドラム上に静電潜像を形成し、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙等に転写し、熱等により定着することによって画像形成が行われる。

静電荷像現像用負帯電トナーとしては、通常、結着樹脂および着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で熔融混練し、次いで粉碎、分級する、いわゆる熔融混練粉碎法により得られたトナー粒子に、流動性等の各種性能を

50

付与することを目的として、例えばシリカ等の固体微粒子を外添剤として表面に付着させた形態のものが用いられている。

【0003】

近年、複写機やプリンター等の画像形成において高精細画質化が要求され、トナー粒子の粒径や粒度分布を制御しやすい懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法などの重合法が提案されている。

更には、近年における複写機やプリンター等の普及に伴い、画像品質への要求に加え、特に高速印刷および低エネルギー定着性に優れたトナーが望まれるようになり、トナーの低温定着性の改善が試みられている。低温定着を達成するために、結着樹脂のガラス転移点を下げる方法、結晶性樹脂を併用する方法が多く用いられているが、低温定着性と耐ブロッキング性や耐高温オフセット性は、通常は二律背反の関係にあり、両立を図ることが望まれている。

10

【0004】

これらの課題に対して、低温定着性に優れた低粘弾性樹脂からなるコアの表面に硬いシェル層を形成したコアシェル構造によって、トナーの低温定着性を維持しながら耐ブロッキング性を維持する方法が行われている。

コアシェル構造形成に際し、シェル粒子を付着させた後高温で加熱する方法で行うと、コア粒子とシェル粒子の融着が進行すると同時にシェル粒子の埋没が発生し、結果として非被覆部が生じ耐ブロッキング性が不十分になることが知られている。また、シェル成分が多すぎるとトナーの低温定着性の妨げになり、逆にシェル成分が少なすぎると非被覆部が生じコア成分がトナー表面に露呈し、期待する耐ブロッキング性能が得られなくなることが知られている。

20

【0005】

特許文献1では、球状のトナー核表面に対して被覆率10%~80%で一体化された粒状の凸部を形成することで、低温定着性と耐熱保管性の両立を試みている。特許文献2では、コアは主として結晶性樹脂を含み、シェルはコアに対して15質量%以上120質量%以下であり、シェルは段差0.3μm以上の半球状の突起を有することで、低温定着性とクリーニング性の両立を試みている。

いずれの特許文献も、シェル粒子は埋没せずトナー表面に突起状に存在しているが、シェルの有無と耐ブロッキング性の向上度合いについては述べられていない。

30

【0006】

特許文献3では、トナー内核粒子の表面に無機微粒子または有機微粒子からなる中間層を形成し、その表面に外殻層を形成することで、定着性と耐熱性の両立を試みている。中間層にベンゾグアナミン樹脂やリン酸三カルシウムを用いる実施例が示されているが、軟化性のない成分を中間層に含むため、低温定着性を得るのには不利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2008-233430号公報

【特許文献2】特開2005-274964号公報

【特許文献3】特開2003-91093号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、低温定着性と耐ブロッキング性を両立でき、画質に優れた静電荷像現像用負帯電トナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

低温定着性と耐ブロッキング性を両立するために最も効果的な形態とは、シェル粒子が、低温定着性を有するコア粒子の表面に、高い被覆率で、薄く被覆されており、しかもコ

50

ア粒子表面に留まりやすい形態である。

【 0 0 1 0 】

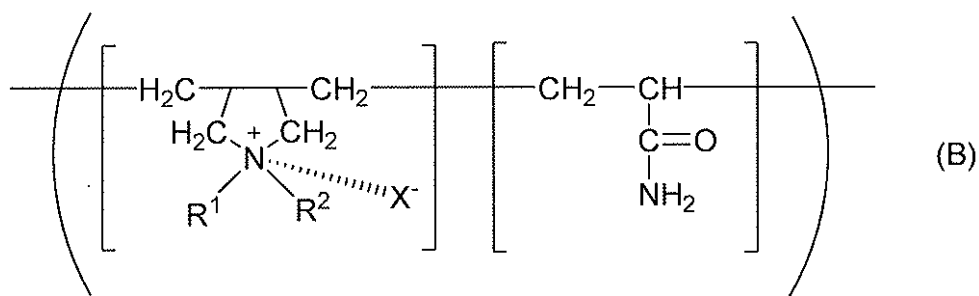
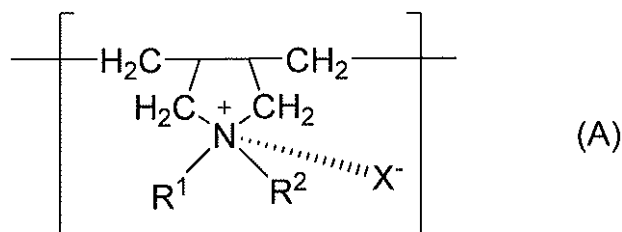
本発明は、この知見に基づくものであり、本発明の要旨は以下の通りである。

< 1 > 結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するコア粒子の表面に、水系媒体中でコア粒子と逆極性を有する中間層を形成し、次いで中間層の表面に中間層と逆極性を有し、少なくとも結着樹脂を含有するシェル粒子を付着させてシェル層を形成してなる静電荷像現像用負帯電トナーであって、該中間層が下記繰り返し構造 (A) 又は (B) で表される水溶性カチオン樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用負帯電トナー。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】

10



20

【 0 0 1 2 】

[上記の繰り返し構造 (A) 及び (B) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、 X^- は、ハロゲンイオンまたはベンゼンスルホン酸イオン若しくはアルキルベンゼンスルホン酸イオンである。]

30

< 2 > コア粒子のガラス転移点を $\text{Tg}1$ 、シェル粒子のガラス転移点を $\text{Tg}2$ とした場合、

$$25 \quad \text{Tg}1 \quad 55$$

$$55 \quad \text{Tg}2$$

$$\text{Tg}2 - \text{Tg}1 \quad 10$$

であることを特徴とする < 1 > に記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

< 3 > シェル粒子がスルホン酸またはスルホン酸塩を含有することを特徴とする < 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

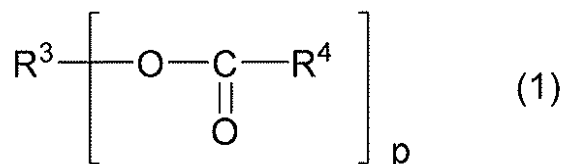
< 4 > エステル系ワックスを含有することを特徴とする < 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

40

< 5 > 前記エステル系ワックスが下記構造式 (1) で表されることを特徴とする < 4 > に記載の静電荷像現像用負帯電トナー。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



50

【 0 0 1 4 】

[式 (1) 中、 R^3 は 2 ~ 8 価のネオペンチルポリオール残基、 R^4 は炭素数 13 ~ 25 の直鎖アルキル基、 p は 2 ~ 8 の整数である。]

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、低温定着性と耐ブロッキング性を両立する静電荷像現像用負帯電トナーを提供することができる。

この効果は、低温定着性を持つコア粒子の表面に水系媒体中で 4 級アンモニウム塩を含有する水溶性カチオン樹脂からなる中間層を設けた後、耐ブロッキング性の高いシェル粒子を高い被覆率で均一に付着させることによって得られるものである。この新規なコアシェル構造によって、より効果的な低温定着性を実現する。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明においては、中間層およびシェル粒子を有する前の状態のものをコア粒子と称し、コア粒子の上に中間層を有する粒子を中間層形成粒子と称し、中間層形成粒子の上にシェル粒子を有するコアシェル構造のものをトナー母粒子と称し、トナー母粒子の表面に外添剤を有するものをトナーと称する。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤を含有し、その他必要に応じて、ワックス、帯電制御剤などを含有していても良い。

本発明では、コア粒子に中間層を形成する際及び中間層形成粒子にシェル粒子層を設ける際に、コア粒子と中間層を形成する材料とが逆極性であること及び中間層形成粒子の表面とシェル粒子とが逆極性であることを利用して、静電的に付着又は固着させて形成することで、耐ブロッキング性の高いシェル粒子を高い被覆率で均一に付着させることを可能とする。

20

【 0 0 1 7 】

< コア粒子 >

コア粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤およびワックスを含有し、その他必要に応じて帯電制御剤などを含有していても良い。

また、コア粒子は公知の方法によってコア - シェル構造とすることがより好ましい。

コア粒子をコア - シェル構造にすることにより、低温定着性と耐ブロッキング性のバランスが更に向上する。

30

【 0 0 1 8 】

結着樹脂としては、一般にトナーを製造する際に結着樹脂として用いられるものであればよく、特に限定されないが、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。

結着樹脂を製造するために用いる単量体成分としては、一般的にトナーの結着樹脂を製造する際に用いられている単量体を適宜用いることができる。

【 0 0 1 9 】

例えば、酸性基を有する重合性単量体(以下、単に酸性単量体と称することがある)、塩基性基を有する重合性単量体(以下、単に塩基性単量体と称することがある)、酸性基も塩基性基も有さない重合性単量体(以下、その他の単量体と称することがある)のいずれの重合性単量体も使用することができる。

40

但し、コア粒子の電位が、負極性となる様に設計することが重要である。その為、塩基性単量体の使用は樹脂全体に対して 15 wt % 以下、好ましくは 10 wt % 以下であることが必要である。

【 0 0 2 0 】

ポリスチレン系樹脂およびポリ(メタ)アクリル酸系樹脂を使用する場合、以下の単量体が例として挙げられる。

酸性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等

50

のカルボキシル基を有する重合性単量体、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有する重合性単量体、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有する重合性単量体等が挙げられる。

【0021】

塩基性単量体としては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環含有重合性単量体、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

これら酸性単量体および塩基性単量体は、懸濁重合法、乳化重合凝集法、熔融懸濁法等でコア粒子を製造する場合にはコア粒子の水中での安定化に寄与する。単独で用いても複数種類を混合して用いてもよく、また、対イオンを伴って塩として存在していてもよい。

10

【0022】

その他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p - t - ブチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - n - ノニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2 - エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N - プロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジブ

20

【0023】

結着樹脂を架橋樹脂とする場合、上述の重合性単量体と共に多官能性単量体を用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオ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、ジエチレ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、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、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、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。

30

【0024】

中でも二官能性重合性単量体が好ましく、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレートが特に好ましい。これら多官能性重合性単量体は、単独で用いても複数種類を混合して用いてもよい。

また、反応性基をペンダントグループに有する重合性単量体、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることも可能である。

【0025】

必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤の具体的な例としては、t - ドデシルメルカプタン、ドデカンチオール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0 ~ 5重量%用いられる。

40

【0026】

必要に応じて公知の重合開始剤を1種又は2種以上組み合わせて使用する事ができる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、および、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4' - アゾビスシアノ吉草酸、t - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、および、これら水溶性重合開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤、過酸化ベンゾイル、2, 2' - アゾビス - イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重

50

合開始剤はモノマー添加前、添加と同時、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0027】

必要に応じて公知の懸濁安定剤を使用することができる。懸濁安定剤の具体的な例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは、一種或いは二種以上を組み合わせ用いてもよく、重合性単量体100質量部に対して1質量部以上、10質量部以下の量で用いてもよい。

【0028】

重合開始剤および懸濁安定剤は、何れも、重合性単量体添加前、添加と同時、添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

10

その他、反応系には、pH調整剤、重合度調節剤、消泡剤等を適宜添加することができる。

【0029】

結着樹脂を乳化重合で重合する場合、乳化剤としては公知のものが使用できるが、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤の中から選ばれる一種又は二種以上の乳化剤を併用して用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

20

【0030】

乳化剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して0.1質量部以上、10質量部以下で用いられることが好ましい。また、これらの乳化剤に、例えば、部分或いは完全ケン化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体類等の一種或いは二種以上を保護コロイドとして併用することができる。

30

【0031】

結着樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと記載する）における数平均分子量が、好ましくは2000以上、より好ましくは2500以上、さらに好ましくは3000以上であり、好ましくは5万以下、より好ましくは4万以下、さらに好ましくは3.5万以下であることが望ましい。また、同様にして求めた重量平均分子量が、好ましくは2万以上、より好ましくは3万以上、さらに好ましくは4万以上であり、好ましくは70万以下、より好ましくは60万以下、さらに好ましくは50万以下であることが望ましい。結着樹脂の数平均分子量および重量平均分子量が前記範囲にある場合、トナーの耐久性、保存性、定着性が良好となるため望ましい。

40

【0032】

結着樹脂のガラス転移温度（T_g）は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、好ましくは25以上であり、より好ましくは35以上であり、好ましくは65以下であり、より好ましくは60以下であり、更に好ましくは55以下である。

コア粒子のT_gは、好ましくは25以上であり、より好ましくは30以上であり、更に好ましくは35以上である。また、好ましくは55以下であり、より好ましくは50以下であり、更に好ましくは45以下である。コア粒子は、結着樹脂以外に少な

50

くとも着色剤とワックスを含有するが、結着樹脂とワックスは一部相溶して結着樹脂の Tg よりもコア粒子の Tg が低くなる場合がある。使用するワックスに従い、結着樹脂の Tg を調整してコア粒子の Tg が上記範囲になる様にする必要がある。

オフセット防止剤としてワックスを使用することができる。低温定着性と耐ブロッキング性、耐高温オフセット性は二律背反の関係にあり、それらの両立を達成するためには、トナーをコアシェル構造とするのと同時に、オフセット防止剤としてワックスを使用することが好ましい。

【0033】

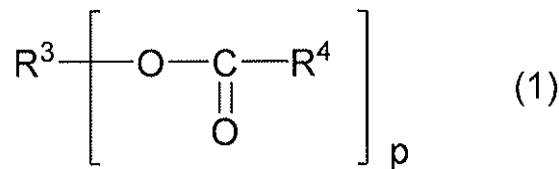
本発明のトナーに用いられるワックスは、公知のワックスを任意に使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、パラフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコーン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、およびそのエステル体または部分エステル体、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、等が例示され、好ましくは、パラフィン系ワックスまたはフィッシュアトロブシュワックスなどの炭化水素系、エステル系ワックス、シリコーン系ワックスが挙げられる。

【0034】

特に好ましくはエステル系ワックスが挙げられる。更に好ましくは下記一般式(1)で表されるネオペンチルポリオールエステルである。

【0035】

【化3】



【0036】

式(1)中、R³は2～8価のネオペンチルポリオール残基、R⁴は炭素数13～25の直鎖アルキル基、pは2～8の整数である。

【0037】

本発明において、ワックスは単独で用いても混合して用いても良い。また、定着性を改善するため、融点は120以下が好ましく、110以下がより好ましく、100以下が更に好ましく、40以上が好ましく、50以上がさらに好ましい。融点が高すぎると、定着温度低減の効果が乏しくなる場合があり、融点が低すぎると、耐ブロッキング性、保存性に問題が生じる場合がある。

【0038】

本発明においてワックスの量は、トナー100質量部中に1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上である。また、40質量部以下であることが好ましく、より好ましくは35質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。トナー中のワックス含有量が少なすぎると、高温オフセット性等の性能が十分でない場合があり、多すぎると、耐ブロッキング性が十分でなかったり、ワックスがトナーから漏出することにより装置を汚染したりする場合がある。

【0039】

重合法におけるワックスの配合方法としては、予め水中に体積平均粒径0.01μm以上、2.0μm以下にワックスを分散させておくことが好ましい。1.0μm以下であることがより好ましく、0.5μm以下であることが更に好ましい。

【0040】

着色剤としては公知の着色剤を任意に用いることができる。着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、トナー 100 質量部に対して 3 質量部以上、20 質量部以下となるように用いることが好ましい。

【0041】

10

本発明のコア粒子はいずれの方法で製造してもよく、特に限定されない。粉碎法の場合は、各成分を混練・粉碎・分級した後、必要に応じ乳化剤を用いて水系媒体中に分散した分散液を用いればよい。懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法など重合法の場合は、コア粒子製造時のスラリー液をそのまま利用することができる。

【0042】

懸濁重合法にて製造する場合は、上述の結着樹脂の単量体中に着色剤、ワックス、重合開始剤、そして必要に応じて極性樹脂、帯電制御剤や架橋剤などの添加剤を加え、均一に溶解又は分散させた単量体組成物を調製する。この単量体組成物を、分散安定剤等を含む水系媒体中に分散させる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行い、重合を行うことによりコア粒子を得ることができる。次いで、後述するように、コア粒子の表面に中間層を形成する工程、中間層の表面にシェル粒子を被覆させる工程を経て、コアシェル構造を有するトナー母粒子を得ることができる。

20

【0043】

乳化重合凝集法にて製造する場合は、着色剤分散液、ワックス分散液等を用意した上、乳化重合により得られた結着樹脂単量体の重合体一次粒子あるいはワックス存在下で乳化重合により得られたワックス内包結着樹脂単量体の重合体一次粒子を着色剤分散液、ワックス分散液等と混合して加熱等を行うことにより凝集する工程を経た後、さらに熟成工程を経る方法と、着色剤存在下で乳化重合により得られた結着樹脂単量体の重合体一次粒子と、ワックス分散液等と混合して加熱等を行うことにより凝集する工程を経た後、さらに熟成工程を経る方法と、着色剤とワックス存在下で乳化重合により得られた結着樹脂単量体の重合体一次粒子と、ワックス分散液等と混合して、加熱等を行うことにより凝集する工程を経た後、さらに熟成工程を経る方法とが挙げられる。これら方法によりコア粒子を得ることができる。次いで、後述するように、コア粒子の表面に中間層を形成する工程、中間層の表面にシェル粒子を被覆させる工程を経て、コアシェル構造を有するトナー母粒子を得ることができる。上記の乳化重合凝集法の製造方法の中でも、着色剤存在下で結着樹脂単量体を重合すると、着色剤中の金属がラジカル重合に影響し、樹脂の分子量やレオロジー制御が困難となり、所望の重合体一次粒子が得られないおそれがあるため、着色剤を乳化重合時には添加せず、凝集工程で着色剤分散液を添加する方法が好ましい。

30

40

【0044】

重合体一次粒子の体積平均粒径は、通常 0.02 μm 以上、好ましくは 0.05 μm 以上、更に好ましくは 0.1 μm 以上であり、通常 3 μm 以下、好ましくは 2 μm 以下、更に好ましくは 1 μm 以下である。粒径が前記範囲よりも小さいときは、凝集工程において凝集速度の制御が困難となる場合があり、前記範囲よりも大きいときは、凝集して得られるコア粒子の粒径が大きくなり易く、目的とする粒径のトナーを得ることが困難となる場合がある。

【0045】

トナー中に好適な分散粒径でワックスを分散させるためには、乳化重合時にワックスをシードとして添加する、いわゆるシード重合とすることが好ましい。シードとして添加す

50

ることにより、ワックスがトナー中に微細かつ均一に分散するため、トナーの帯電性や耐熱性の悪化を抑制することができる。

また、ワックスをステアリルアクリレートなどの長鎖重合性単量体と予め水系分散媒体中で分散し得られるワックス・長鎖重合性単量体分散液を調製し、ワックス・長鎖重合性単量体の存在下において重合性単量体を重合することもできる。

【0046】

着色剤は、乳化剤の存在下で水中に分散した状態で用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、 $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ である。

【0047】

乳化重合凝集法における凝集工程は、前記の、重合体一次粒子、着色剤粒子、必要に応じて帯電制御剤、ワックスなどの配合成分は、同時にあるいは逐次に混合するが、予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じ帯電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製しておき、これらを混合して混合分散液を得ることが、組成の均一性および粒径の均一性の観点で好ましい。

【0048】

乳化重合凝集法において、凝集は通常、攪拌装置を備えた槽内で行われるが、加熱する方法、電解質を加える方法と、これらを組み合わせる方法とがある。重合体一次粒子を攪拌下に凝集して目的とする大きさの粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と攪拌による剪断力とのバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか、或いは電解質を加えることによって凝集力を大きくすることができる。

【0049】

電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、酸、アルカリ、塩のいずれでも、有機系、無機系のいずれでも良いが、具体的には、酸として、塩酸、硝酸、硫酸、クエン酸等、アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等、塩として、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が好ましい。

【0050】

電解質の添加量は、電解質の種類、目的とする粒径等によって異なるが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、 0.02 質量部以上が好ましく、 0.05 質量部以上が更に好ましい。また、 25 質量部以下が好ましく、更には 15 質量部以下、特に 10 質量部以下が好ましい。添加量が少なすぎると、凝集の進行が遅くなり凝集後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残ったり、得られた粒子凝集体の平均粒径が目的の粒径に達しないなどの問題を生じたりする場合があります。多すぎると、急速な凝集になりやすく粒径の制御が困難となり、得られた凝集粒子中に粗粉や不定形のものが含まれるなどの問題を生じる場合がある。電解質を加えて凝集を行う場合の凝集温度は、 20 以上、更に好ましくは 30 以上であり、 80 以下、更に好ましくは 70 以下である。

【0051】

凝集に要する時間は装置形状や処理スケールにより最適化されるが、トナーの粒径が目的とする粒径に到達するためには、前記した所定の温度で通常、少なくとも 30 分以上保持することが望ましい。所定の温度へ到達するまでの昇温は、一定速度で昇温しても良いし、段階的に昇温することもできる。

【0052】

凝集工程で得られた粒子凝集体の安定性を増すために、凝集工程の後の熟成工程において凝集粒子内の融着を行うことが好ましい。熟成工程の温度は、好ましくは重合体一次粒子の T_g 以上、より好ましくは T_g より 5 高い温度以上であり、また、好ましくは T_g より 80 高い温度以下、より好ましくは T_g より 60 高い温度以下である。また、熟成工程に要する時間は、目的とするトナーの形状により異なるが、重合体一次粒子の T_g

10

20

30

40

50

以上に到達した後、通常 0.1 ~ 10 時間、好ましくは 0.5 ~ 5 時間保持することが望ましい。

【0053】

凝集工程以降、好ましくは熟成工程以前又は熟成工程中の段階で、界面活性剤を添加するか、pH を調整するか、両者を併用することが好ましい。ここで用いられる界面活性剤としては、重合体一次粒子を製造する際に用いることのできる乳化剤から一種以上を選択して用いることができるが、特に重合体一次粒子を製造した際に用いた乳化剤と同じものを用いることが好ましい。界面活性剤を添加する場合の添加量は限定されないが、混合分散液の固形成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.3 質量部以上、また、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。凝集工程以降、熟成工程の完了前の間に界面活性剤を添加するか、pH を調整することにより、凝集工程で凝集した粒子凝集体同士の凝集等を抑制することができ、熟成工程後の粗大粒子生成を抑制できる場合がある。

10

【0054】

熟成工程前の粒子凝集体は、重合体一次粒子の静電的あるいは物理的凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する重合体一次粒子は互いに融着している。この熟成工程の温度や時間等を制御することにより、重合体一次粒子が凝集した形状の葡萄型、融着が進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができる。

【0055】

20

コア粒子の分散液は、コア粒子同士の凝集体が発生しない範囲で、コア粒子分散液中に存在する分散剤・乳化剤等を洗浄によって除去することが好ましい。例えば、重合法で得られたコア粒子の場合は、コア粒子製造時のスラリー液を脱水・洗浄することで水中に含まれる乳化剤および可溶性不純物を除去した後、水に再分散する方法を用いることができる。

【0056】

< 中間層 >

本発明のトナーは、コア粒子表面に中間層が形成されている。この中間層は最表面のシェル粒子を均一に被覆するための土台となるものであり、中間層とシェル粒子の帯電性を逆に設計することで、シェル粒子が中間層表面のあらゆる部分に付着して薄く密なシェル層を形成し、その結果低温定着性を損なわずに良好な耐ブロッキング性を得ることができる。

30

本発明においては、中間層の形態は特に限定されないが、中間層を以下に説明する 4 級アンモニウム塩を含有する水溶性カチオン樹脂からなる樹脂被覆層とする。水溶性カチオン樹脂からなる樹脂被覆層（以下、水溶性樹脂被覆層と称することがある）とは、コア粒子表面の凹凸に由来する凹凸は有するものの、実質的に平滑な表面を有する膜の層を意味する。この水溶性樹脂被覆層は、本発明の効果を著しく損なわない限り、複数の水溶性カチオン樹脂を含んでいてもよい。ここで、水溶性とは、25 における水への溶解度が 1 g/100 ml 以上であることを指す。

【0057】

40

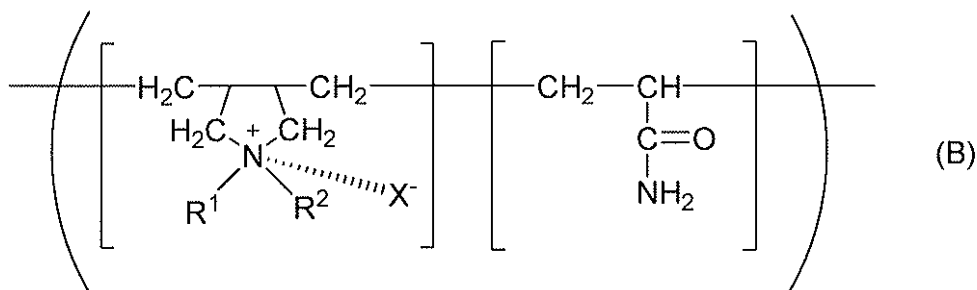
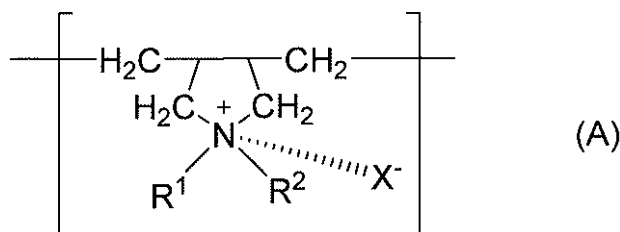
4 級アンモニウム塩を含有する水溶性カチオン樹脂は、アミノ基を含有する重合体をアンモニウム塩化することによって得ることができる。また、アンモニウム塩を含有するモノビニル単量体を重合することによっても得ることができる。ただし、水溶性カチオン樹脂の製造方法は、これらの方法に限定されない。

【0058】

本発明のトナーの中間層には、下記の繰り返し構造（A）又は（B）を有する水溶性カチオン樹脂を含有することを必須とする。

【0059】

【化 4】



10

【 0 0 6 0 】

上記の繰り返し構造 (A) 及び (B) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、 X^- は、ハロゲンイオンまたはベンゼンスルホン酸イオン若しくはアルキルベンゼンスルホン酸イオンである。]

20

【 0 0 6 1 】

上記の繰り返し構造 (A) 及び (B) に示す 4 級アンモニウム塩において、 X^- は、塩化物イオンまたはトルエンスルホン酸イオンであることが好ましく、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に C_1H_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 などのアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

アミノ基をアンモニウム塩化するために用いられる 4 級化剤としては、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化メチル、および臭化エチル等のハロゲン化アルキル、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、およびパラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

30

【 0 0 6 3 】

中間層に用いられる水溶性カチオン樹脂の分子量は特に限定されないが、GPC における重量平均分子量が 3000 以上であり、100 万以下であることが望ましい。重量平均分子量が 3000 以下であると、コア粒子表面への吸着力が弱くなる可能性があり、100 万を超えると、ポリマー鎖が長くなるため、複数のコア粒子に橋掛け状に吸着する可能性がある。

【 0 0 6 4 】

中間層の含有率は、本発明の効果を損なわない限り特に限定はないが、通常、コア粒子 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.03 質量部以上、また、好ましくは 3 質量部以下である。0.01 質量部よりも少ないと目的とする中間層が均一層として得られ難くなり、また 3 質量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

40

< コア粒子の上に中間層を形成する方法 >

【 0 0 6 5 】

コア粒子表面に中間層を形成する際には、中間層成分として上述した水溶性カチオン樹脂を水溶液に調製して使用することが、操作性の観点から好ましい。コア粒子分散液に 4 級アンモニウム塩を含有する水溶性カチオン樹脂水溶液を添加し、混合することで、中間層を形成することができる。

【 0 0 6 6 】

50

中間層形成時のコア粒子と水溶性カチオン樹脂水溶液の混合温度は特に限定しないが、コア粒子のTgより10以上低い温度で混合すると、コア粒子の凝集体の発生を防ぎ、コア粒子と樹脂水溶液を均一混合することができることから、好ましい。

中間層に水溶性カチオン樹脂を水溶液に調整して使用すると、比較的短時間でコア粒子に吸着する。これは、水溶性高分子の吸着サイト数が多いことと、水中で比較的自由な形態をとれる為であると考えられる。

【0067】

中間層形成後、水系媒体中に残留しているコア粒子表面に付着しない過剰の水溶性樹脂を、洗浄によって除去することができる。具体的な方法は、コア粒子の洗浄と同様の方法を用いることができる。

10

または、コア粒子と水溶性樹脂の比率を厳密に調整して、コア粒子表面に付着しない過剰の樹脂が水系媒体中に残留しないようにすることもできる。この場合は洗浄を省略することができる。

【0068】

中間層が形成されたことの確認方法としては、中間層形成前後の分散液の電位の符号が逆になること、あるいは、中間層形成前後の分散液を洗浄・乾燥した粉体の帯電量の符号が逆になることで確認できる。

【0069】

<シェル粒子>

中間層表面に被覆させるシェル粒子としては、樹脂微粒子が好ましい。また、本発明においては、静電的な付着又は固着によりシェル粒子層を中間層形成粒子上に設けるため、シェル粒子は、pH2~4における電位が負となるように設計される必要がある。具体的には、後述するように、シェル粒子に負帯電性の樹脂を用いる。

20

【0070】

シェル粒子が樹脂微粒子の場合は、樹脂成分は特に指定しないが、例えばスチレン系、アクリル系、エステル系など一般的に結着樹脂として用いられる樹脂、或いはそれらの共重合系、ブレンド系でも良い。

また、シェル粒子には公知の方法で着色剤、ワックス、帯電制御剤、帯電制御樹脂等を含有させることが出来る。

【0071】

30

樹脂シェル粒子の重量平均分子量は、好ましくは10,000~1,000,000、より好ましくは10,000~500,000、特に好ましくは10,000~300,000である。樹脂シェル粒子の重量平均分子量が低すぎると、トナーの耐ブロッキング性が悪くなったり、カートリッジ内での耐久性が悪くなる場合があり、一方、高すぎると低温定着性が悪化する場合がある。

樹脂シェル粒子のTgは、好ましくは55以上であり、より好ましくは60以上であり、好ましくは100以下であり、より好ましくは80以下であり、更に好ましくは75以下である。また、コア粒子のTgより高いことが好ましく、(コア粒子のTg+10)以上がより好ましく、(コア粒子のTg+15)以上が更に好ましく、(コア粒子のTg+50)以下が好ましく、(コア粒子のTg+40)以下がより好ましい。樹脂シェル粒子のTgが低すぎると、トナーの耐ブロッキング性が悪くなる場合があり、一方、高すぎると低温定着性が低下する場合がある。

40

【0072】

シェル粒子の含有率は、本発明の効果を損なわない限り特に限定はないが、通常、コア粒子100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、また、好ましくは8質量部以下である。0.5質量部より少ないと目的とするシェル層が均一層として得られ難く保存安定性が悪化し、また8質量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

【0073】

シェル粒子に負帯電性の樹脂を用いると、薄く均一なシェル層が形成しやすいため好ま

50

しい。負帯電性樹脂は特に指定しないが、カルボキシ基；スルホン酸基；スルホンアミド基を有する単量体と、結着樹脂に一般的に用いられる単量体とを共重合させた樹脂が好ましい。これらの単量体は、シェル粒子に負帯電性を付与すると同時に、高い負極性の電位を示し、シェル粒子の乳化安定性も付与するので、シェル層形成時にシェル粒子同士の凝集が生じにくくなる。これらの中でも、スルホン酸またはスルホン酸塩を有する樹脂が好ましい。

【0074】

帯電性を与える官能基を有する単量体単位の量は、樹脂中、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～12重量%、特に好ましくは2～10重量%である。該単量体の量が少なすぎると、シェル層を形成した後のトナーの帯電性が不十分になる場合があり、多すぎると、高温高湿下におけるトナーの帯電量の低下が大きくなり、かぶりが発生する場合がある。

10

【0075】

樹脂シェル粒子は、樹脂を水系媒体中で分散あるいは乳化して作成してもよく、乳化重合、懸濁重合など重合法によって作成してもよい。粒子径制御および微粒子化のしやすさの観点から、重合法が望ましく、微粒子の粒径、粒度分布制御の観点から、乳化重合法が更に好ましい。

乳化重合法より樹脂シェル粒子を作成する場合は、前述の乳化重合凝集法で使った結着樹脂単量体の重合体一次粒子と同じ乳化重合法で作成することができる。

【0076】

20

シェル粒子の体積平均粒径は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、20nm以上が好ましく、40nm以上が更に好ましい。また、500nm以下、さらに150nm以下が好ましい。

【0077】

シェル粒子は、種々の市販品を用いることもできる。例えば、藤倉化成社製FCA-1001-NS（：商品名、スチレン/アクリル樹脂）等を公知の方法で水中に乳化分散した樹脂粒子が挙げられる。

【0078】

<中間層の上にシェル粒子を被覆する方法（カプセル工程）>

以降、中間層の上にシェル粒子を被覆する工程をカプセル工程と称することがある。

30

コアシェル構造を有するトナーの製造法は、コア粒子形成工程の後半にシェル粒子を混合することによりコアシェル構造を形成する方法と、完成したコア粒子の表面にシェル粒子を被覆する方法がある。

【0079】

従来からの態様である前者の場合は、製造過程でシェル粒子がコア粒子に埋まり込むため、コア粒子成分がトナー母粒子表面に露出する。コア粒子を完全に被覆しようとする多量のシェル粒子を被覆する必要があり、結果として低温定着性が損なわれる。

【0080】

一方、本発明を実現する態様である後者の場合は、完成したコア粒子の表面に中間層とシェル粒子を被覆するので、製造過程でシェル粒子のコア粒子への埋まり込みが起こらず、少ないシェル粒子でコア粒子を完全に被覆することができる。また、中間層とシェル粒子の帯電性が逆であり、双方の樹脂の濡れ性が高くないことも、シェル粒子の埋まり込みを起こりにくくする効果がある。

40

【0081】

また、中間層とシェル粒子の帯電性は逆なので中間層表面にはシェル粒子が付着しやすいが、シェル粒子同士は帯電性が同じなのでシェル粒子層が形成した後はさらにその上のシェル粒子の付着は起こりにくくなる。そのため、薄く均一なシェル層が容易に形成できる。

以上より、シェル層が薄くても耐ブロッキング性を保つことが可能となり、結果として低温定着性に優れたトナーとなる。

50

【 0 0 8 2 】

中間層の上にシェル粒子を被覆する工程（カプセル工程）は、中間層形成粒子分散液にシェル粒子を添加し混合することにより行われる。

本発明に用いる水溶性カチオン樹脂は4級アンモニウム塩を含有する為、酸性条件下、特にpH4.0以下で正帯電となり、中間層形成粒子も同様のpH条件下で正帯電化する。この為、シェル粒子はこの条件下で電位が負帯電ことが必須であり、また、カプセル化工程はpH4.0以下の酸性条件下、好ましくはpH2~4で行う必要がある。

【 0 0 8 3 】

中間層形成粒子とシェル粒子との混合温度は特に限定しないが、コア粒子、中間層、シェル粒子のTgの中で最も低いTgより10以上低い温度が、粒子の凝集体の発生を防ぎながら均一混合することができることから好ましい。

10

【 0 0 8 4 】

シェル層が形成されたことの確認方法としては、シェル層形成前後の分散液の電位を測定すると符号が逆転すること、あるいは、シェル層形成前後の分散液を洗浄・乾燥した後帯電量を測定すると符号が逆転することで確認できる。

【 0 0 8 5 】

< トナー母粒子の洗浄乾燥 >

シェル粒子で被覆されたトナー母粒子は、水系溶媒から分離され洗浄、乾燥され、必要に応じて外添処理などが施されて静電荷像現像用負帯電トナーに供される。

洗浄に用いる液体としては水が用いられるが、酸またはアルカリの水溶液で洗浄することもできる。また、温水や熱水で洗浄することもでき、これらの方法を併用することもできる。このような洗浄工程を経ることによって、懸濁安定剤や乳化剤、未反応モノマー等を低減、除去することができる。洗浄工程は、例えば濾過、デカンテーション等することによってトナー母粒子を濃厚スラリー或いはウェットケーキ状とし、これに新たに洗浄するための液体を加えてトナー母粒子を分散する操作を繰り返すことが好ましい。洗浄後のトナー母粒子は、ウェットケーキ状で回収することが、引き続き行われる乾燥工程における取り扱いの面で好ましい。

20

【 0 0 8 6 】

乾燥工程では、振動型流動乾燥法や循環型流動乾燥法など流動乾燥法、気流乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法、スプレードライ法、フラッシュジェット法などが用いられる。乾燥工程における温度、風量、減圧度等の操作条件は、トナー母粒子のTg、使用する装置の形状、機構、大きさ等をもとに、適宜最適化される。

30

【 0 0 8 7 】

本発明のトナーの体積平均粒径は、3μm以上が好ましく、さらに5μm以上がより好ましい。また、15μm以下が好ましく、さらに10μm以下がより好ましい。また、形状は、フロー式粒子像分析装置FPIA-3000を用いて測定した平均円形度が、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.92以上、更に好ましくは0.94以上であり、好ましくは0.99以下である。平均円形度が小さすぎると、トナー母粒子への外添剤の付着不良による帯電悪化から画像濃度の低下を引き起こす場合があり、大きすぎると、形状に起因するクリーニング不良となる場合がある。

40

【 0 0 8 8 】

< 外添剤 >

本発明においては、トナーの流動性向上や帯電制御性向上のために、必要に応じ外添剤を添加することができる。外添剤としては、各種無機または有機微粒子の中から適宜選択して使用することができる。また、2種類以上の外添剤を併用してもよい。

無機微粒子としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化セリウム、シ

50

リカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、リン酸カルシウム等のリン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト、各種カーボンブラックや導電性カーボンブラック、マグネタイト、フェライト等を用いることができる。有機微粒子としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂等の微粒子を用いることができる。また、フッ素原子を含有する微粒子を用いて帯電安定性を向上させることができる。

【0089】

これら外添剤の中では、特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、各種カーボンブラックや導電性カーボンブラック等が好適に使用される。また、外添剤は、前記の無機または有機微粒子の表面を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、ジメチルシリコーンオイル、変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイル処理剤、シリコーンワニス、フッ素系シランカップリング剤、フッ素系シリコーンオイル、アミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤等の処理剤によって疎水化などの表面処理が施されているものを使用することもできる。該処理剤は二種以上を併用することもできる。

外添剤の含有量は、トナー母粒子100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.8質量部以上であり、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下である。

【0090】

本発明のトナーにおいては、帯電制御の観点から、外添剤として導電性微粒子を使用してもよい。導電性微粒子の抵抗は、上限が、通常、 $400 \cdot \text{cm}$ 以下であり、好ましくは $200 \cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは $100 \cdot \text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $60 \cdot \text{cm}$ 以下である。一方、下限は、通常、 $0.1 \cdot \text{cm}$ 以上であり、好ましくは $1 \cdot \text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $5 \cdot \text{cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $15 \cdot \text{cm}$ である。導電性微粒子としては、例えば、導電性酸化チタン、シリカ、マグネタイト、等の金属酸化物またはそれらに導電性物質をドーブしたもの、ポリアセチレンやポリフェニルアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の共役2重結合を有するポリマーに金属等の導電性物質をドーブした有機微粒子、カーボンブラックやグラファイトに代表される炭素等が挙げられるが、トナーの流動性を損なわず導電性を付与できるという観点から、導電性酸化チタンまたはその導電性物質をドーブしたものがより好ましい。導電性微粒子の含有量は、トナー母粒子100質量部に対して、下限は、通常、0.0質量部以上であり、0.1質量部以上であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましい。一方、導電性微粒子の含有量の上限は、通常、3質量部以下であり、好ましくは、2質量部以下であり、より好ましくは1質量部以下である。

【0091】

<外添剤の外添方法>

外添剤の添加方法としては、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いる方法や、圧縮剪断応力を加えることのできる装置による方法等が挙げられる。

外添トナーはトナー母粒子に全ての外添剤を同時添加して外添する一段外添法より作成できるが、外添剤毎に外添する分段外添法より作成することもできる。

外添中の温度上昇を防止するため、容器に冷却装置を設置するか、分段外添することが好ましい。

【0092】

<その他>

本発明の静電荷像現像用負帯電トナーは、トナーをキャリアとともに用いる二成分系現像剤、又は、キャリアを使用しない磁性もしくは非磁性一成分系現像剤のいずれの形態で

10

20

30

40

50

用いてもよい。二成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものと磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【実施例】

【0093】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「質量部」

10

を意味する。また、実写試験は以下の方法により行った。

各粒子径および 電位、円形度、電気伝導度、熱特性等は次のように測定した。

【0094】

< 中位径測定 (D50) >

1 ミクロン未満の中位径 (D50) を有す粒子の中位径 (D50) は、日機装株式会社製型式MicrotracNanotrac150 (以下ナノトラックと略す) および同社解析ソフトMicrotrac Particle Analyzer Ver10.1.2-019EEを用い、電気伝導度が $0.5 \mu S/cm$ のイオン交換水を溶媒とし、溶媒屈折率: 1.333、測定時間: 120 秒、測定回数: 5 回の測定条件で取り扱い説明書に記載された方法で測定し、その平均値を求めた。その他の設定条件は、粒子屈折率: 1.59、透過性: 透過、形状: 真球形、密度: 1.04 とした。

20

【0095】

< 体積中位粒径測定 (Dv50) >

1 ミクロン以上の体積中位粒径 (Dv50) を有す粒子の体積中位粒径 (Dv50) は、ベックマン・コールター社製マルチサイザーIII (アパーチャー径 $100 \mu m$: 以下、マルチサイザーと略す) を用い、同社アイソトンIIを分散媒として、分散質濃度 0.03 % になるように分散させて測定した。

【0096】

< 平均円形度測定 >

平均円形度は、分散質を分散媒 (セルシース: シスメックス社製) に $5720 \sim 7140$ 個/ μl となるように分散させ、フロー式粒子分析装置 (FPIA3000: シスメックス社製) を用いて、HPF 分析量 $0.35 \mu l$ 、HPF 検出量 $2000 \sim 2500$ 個の条件下で HPF モードにより測定した。

30

【0097】

< 電気伝導度測定 >

電気伝導度の測定は、導電率計 (アズワン株式会社製のCyberScanCON100) を用いて行なった。

【0098】

< 重量平均分子量 (Mw) >

重合体一次粒子分散液、シェル粒子分散液の THF 可溶成分を、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

40

装置: 東ソー社製 GPC 装置 HLC-8320、カラム: TOSOH TSK gel Super HM-H (2 本)、溶媒: THF、試料濃度: 0.1 重量%、検量線: 標準ポリスチレン

中間層水溶液を、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

装置: 東ソー社製 GPC 装置 HLC-8010、カラム: 東ソー社製 TSK gel GMPWx1、溶媒: 0.5 M 酢酸 + 0.2 M 硝酸ナトリウム水溶液、試料濃度: 0.2 重量%、検量線: ポリエチレングリコール

【0099】

< ガラス転移温度 (Tg) 測定 >

50

セイコ - 電子工業株式会社製の示差熱分析装置 (D S C 2 0 0) を用いて、昇温速度 1 0 / 分の条件で測定した。T g は、D S C 曲線のベースラインの延長線と吸熱カーブで最大傾斜を示す接線との交点から求めた。

【 0 1 0 0 】

< ワックス分散液 A 1 の調製 >

パラフィン系ワックス (融点 8 2) 2 7 . 2 部、ステアリルアクリレート 2 . 8 部、2 0 % D B S 水溶液 1 . 9 部、脱塩水 6 8 . 1 部を 9 0 に加熱して、ホモミキサー (特殊機化工業社製 マーク I I f モデル) を用い 1 0 分間攪拌した。次いで、9 0 加熱下で、高圧乳化機を用いて 2 0 M P a の加圧条件で循環乳化を開始し、ナノトラックで粒子径を測定し中位径 (D 5 0) が 2 5 0 n m 以下になるまで分散してワックス分散液 A 1 を作製した。最終粒径 (D 5 0) は、2 4 4 n m であった。

10

【 0 1 0 1 】

< ワックス分散液 A 2 の調製 >

エステルワックス ニッサンエレクトール W E P - 1 0 (日油 (株) 製) 2 9 . 8 部、デカグリセリンデカベヘネート (酸価 3 . 2 m g K O H / g 、水酸基価 2 7 m g K O H / g) 0 . 2 4 部、2 0 % D B S 水溶液 2 . 7 5 部、脱塩水 6 7 . 2 5 部を 9 0 に加熱して 2 0 分間攪拌した。次いで、1 0 0 加熱下で、高圧乳化機を用いて 3 0 M P a の加圧条件で循環乳化を開始し、ナノトラックで粒子径を測定し、中位径 (D 5 0) が 2 4 5 n m 以下になるまで分散してワックス分散液 A 2 を作成した。最終粒径 (D 5 0) は 2 3 2 n m であった。

20

【 0 1 0 2 】

< ワックス分散液 A 3 の調製 >

エステルワックスをニッサンエレクトール W E P - 5 (日油 (株) 製) に変更する以外はワックス分散液 A 2 と同様にしてワックス分散液 A 3 を作成した。最終粒径 (D 5 0) は 2 3 5 n m であった。

【 0 1 0 3 】

< 重合体一次粒子分散液 B 1 の調製 >

攪拌装置 (3 枚翼) 、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液 A 1 3 6 . 3 部、脱塩水 2 6 0 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 9 0 に昇温した。

30

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を 3 0 0 分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液 1 を重合開始 3 0 分後から 2 7 0 分かけて添加した。その後開始剤水溶液 2 を 1 2 0 分かけて添加した。その後、攪拌下で内温 9 0 のまま 6 0 分保持した。

【 0 1 0 4 】

[モノマー類]

スチレン	6 7 . 8 部
アクリル酸ブチル	3 2 . 2 部
アクリル酸	1 . 5 部
トリクロロブロモメタン	1 . 0 部
ヘキサンジオールジアクリレート	0 . 7 部

40

[乳化剤水溶液]

2 0 % D B S 水溶液	1 . 0 部
脱塩水	6 7 . 5 部

[開始剤水溶液 1]

8 % 過酸化水素水溶液	1 5 . 5 部
8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 5 . 5 部

[開始剤水溶液 2]

8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 4 . 2 部
--------------------------	-----------

50

【 0 1 0 5 】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液 B 1 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 3 3 0 n m だった。重量平均分子量 (M w) は 2 1 0 0 0 0 だった。T g は 3 8 だった。

【 0 1 0 6 】

< 重合体一次粒子分散液 B 2 の調製 >

攪拌装置 (3 枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液 A 2 4 2 . 9 部、脱塩水 2 6 1 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 9 0 に昇温した。

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を 3 0 0 分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液 1 を重合開始 3 0 分後から 2 7 0 分かけて添加した。その後開始剤水溶液 2 を 1 2 0 分かけて添加した。その後、攪拌下で内温 9 0 のまま 6 0 分保持した。

【 0 1 0 7 】

[モノマー類]

スチレン	6 9 . 1 部
アクリル酸ブチル	3 0 . 9 部
アクリル酸	1 . 5 部
トリクロロプロモメタン	1 . 0 部
ヘキサンジオールジアクリレート	0 . 5 部

[乳化剤水溶液]

2 0 % D B S 水溶液	1 . 0 部
脱塩水	6 7 . 0 部

[開始剤水溶液 1]

8 % 過酸化水素水溶液	1 5 . 5 部
8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 5 . 5 部

[開始剤水溶液 2]

8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 4 . 2 部
--------------------------	-----------

【 0 1 0 8 】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液 B 2 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 2 4 4 n m だった。重量平均分子量 (M w) は 3 3 0 0 0 0 だった。T g は 3 6 だった。

【 0 1 0 9 】

< 重合体一次粒子分散液 B 3 の調製 >

スチレン 6 9 . 1 部、アクリル酸ブチル 3 0 . 9 部、ヘキサンジオールジアクリレート 0 . 5 部の代わりにスチレン 6 5 . 5 部、アクリル酸ブチル 3 4 . 5 部、ヘキサンジオールジアクリレート 0 . 7 部を用い、ワックス分散液 A 2 の代わりにワックス分散液 A 3 を用いた以外は重合体一次粒子分散液 B 2 と同様にして重合体一次粒子分散液 B 3 を得た。

ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 2 8 5 n m だった。重量平均分子量 (M w) は 3 8 0 0 0 0 だった。T g は 3 7 だった。

【 0 1 1 0 】

< 重合体一次粒子分散液 B 4 の調製 >

攪拌装置 (3 枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に 2 0 % D B S 水溶液 2 . 0 部、脱塩水 3 5 5 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 9 0 に昇温した。9 0 に到達したところで、下記の先投入用の開始剤水溶液を添加した。

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤溶液の混合物を 3 0 0 分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液 1 を重合開始 3 0 分後から 2 7 0 分かけて添加した。その後開始剤水溶

10

20

30

40

50

液 2 を 1 2 0 分かけて添加した。その後、攪拌下で内温 9 0 のまま 6 0 分保持した。

【 0 1 1 1 】

[モノマー類]

スチレン	7 6 . 3 部
アクリル酸ブチル	2 3 . 7 部
アクリル酸	1 . 5 部
トリクロロプロモメタン	1 . 0 部
ヘキサジオールジアクリレート	0 . 7 部

[乳化剤水溶液]

2 0 % D B S 水溶液	1 . 0 部
脱塩水	4 2 . 1 部

10

[先投入用開始剤水溶液]

8 % 過酸化水素水溶液	3 . 2 部
8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	3 . 2 部

[開始剤水溶液 1]

8 % 過酸化水素水溶液	1 5 . 5 部
8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 5 . 5 部

[開始剤水溶液 2]

8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 4 . 2 部
--------------------------	-----------

【 0 1 1 2 】

20

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液 B 4 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 2 1 0 n m だった。重量平均分子量 (M w) は 2 3 0 0 0 0 だった。T g は 6 2 だった。

【 0 1 1 3 】

< 重合体一次粒子分散液 B 5 の調製 >

攪拌装置 (3 枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液 A 1 3 6 . 0 部、脱塩水 2 5 5 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 9 0 に昇温した。

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を 3 0 0 分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液 1 を重合開始 3 0 分後から 2 7 0 分かけて添加した。その後開始剤水溶液 2 を 1 2 0 分かけて添加した。その後、攪拌下で内温 9 0 のまま 6 0 分保持した。

30

【 0 1 1 4 】

[モノマー類]

スチレン	7 6 . 8 部
アクリル酸ブチル	2 3 . 2 部
アクリル酸	1 . 5 部
トリクロロプロモメタン	0 . 7 部
ヘキサジオールジアクリレート	0 . 7 部

[乳化剤水溶液]

2 0 % D B S 水溶液	0 . 8 部
脱塩水	6 6 . 9 部

40

[開始剤水溶液 1]

8 % 過酸化水素水溶液	1 5 . 5 部
8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 5 . 5 部

[開始剤水溶液 2]

8 % L - (+) アスコルビン酸水溶液	1 4 . 2 部
--------------------------	-----------

【 0 1 1 5 】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液 B 5 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 2 7 5 n m だった。重量平均分子量 (M w) は 8 9 , 5

50

00だった。Tgはワックスの吸熱ピークと重なり測定不能であった。

【0116】

<重合体一次粒子分散液B6の調製>

攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に20%DBS水溶液2.0部、脱塩水355部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90に昇温した。90に到達したところで、下記の先投入用の開始剤水溶液を添加した。

その後、上記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記のモノマー類等・乳化剤水溶液の混合物を300分かけて添加した。この混合物を滴下開始した時間を

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤溶液の混合物を300分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液1を重合開始0分後から300分かけて添加し、更に攪拌を続けたまま内温90のまま60分保持した。

【0117】

[モノマー類]

スチレン 100.0部

アクリル酸 0.5部

トリクロロプロモメタン 0.5部

[乳化剤水溶液]

20%DBS水溶液 1.0部

脱塩水 42.1部

[先投入用開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液 3.2部

8%L-(+)アスコルビン酸水溶液 3.2部

[開始剤水溶液1]

8%過酸化水素水溶液 18.9部

8%L-(+)アスコルビン酸水溶液 18.9部

【0118】

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液B6を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径(D50)は156nmだった。重量平均分子量(Mw)は66,600だった。Tgは93だった。

【0119】

<コア粒子分散液C1の調製>

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器に重合体一次粒子分散液B1 100部(固形分)を仕込み、更に着色剤分散液EP-700(大日精化(株)製)4.4部(固形分)を10分かけて添加して均一に混合した後、0.5%硫酸アルミニウム水溶液0.31部(固形分)を15分かけて添加した。更に150分かけて内温42まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径(Dv50)を測定したところ、6.7μmであった。その後、20%DBS水溶液4.1部(固形分)を添加してから、50分かけて96まで昇温し、50分保持し、その後30まで冷却した。

得られた分散液を抜き出し、5種C(東洋濾紙株式会社製 No.5C)の濾紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過した。濾紙上に残ったケーキを攪拌機(プロペラ翼)を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が1μS/cmのイオン交換水を加え攪拌する事により均一に分散させ、その後30分間攪拌した。この工程をろ液の電気伝導度が10μS/cmになるまで繰り返した後、濾紙上に残ったケーキに電気伝導度が1μS/cmのイオン交換水を分散液濃度20%になるように加え攪拌する事によりコア粒子分散液C1を得た。

マルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(Dv50)は6.8μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.970であった。

また、コア粒子の T g は 40 であつた。

【0120】

< コア粒子分散液 C 2 の調製 >

コア粒子分散液 C 1 の調整と同様にして、重合体一次粒子分散液 B 2 85 部（固形分）を仕込み、更に着色剤分散液 E P - 700（大日精化（株）製）4.4 部（固形分）を 10 分かけて添加して均一に混合した後、0.5% 硫酸アルミニウム水溶液 0.31 部（固形分）を 15 分かけて添加した。更に 120 分かけて内温 40 まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径（Dv50）を測定したところ、6.5 μm であつた。その後、重合体一次粒子分散液 B 3 15 部（固形分）を添加し、コア - シェル構造とした。この時の体積中位粒径（Dv50）は、6.7 μm であつた。更に、20% DBS 水溶液 4.1 部（固形分）を添加してから、50 分かけて 96 まで昇温し、50 分保持し、その後 30 まで冷却した。以降、コア粒子分散液 C 1 と同様にしてコア粒子分散液 C 2 を得た。

10

マルチサイザー III を用いて測定した体積中位粒径（Dv50）は 6.7 μm であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.971 であつた。

また、コア粒子の T g は 39 であつた。

【0121】

< コア粒子分散液 C 3 の調製 >

重合体一次粒子分散液 B 2 85 部を重合体一次粒子 B 2 80 部、重合体一次粒子 B 3 15 部を重合体一次粒子 B 1 20 部に変更する以外はコア粒子分散液 C 2 の調整と同様にしてコア粒子分散液 C 3 を得た。

20

マルチサイザー III を用いて測定した体積中位粒径（Dv50）は 6.8 μm であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.969 であつた。

また、コア粒子の T g は 39 であつた。

【0122】

< コア粒子分散液 C 4 の調製 >

重合体一次粒子 B 1 を重合体一次粒子 B 4 に変更し、99 まで昇温して 150 分保持する以外はコア粒子分散液 C 1 の調整と同様にしてコア粒子分散液 C 4 を得た。

マルチサイザー III を用いて測定した体積中位粒径（Dv50）は 6.8 μm であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.968 であつた。

30

また、コア粒子の T g は 62 であつた。

【0123】

< 中間層水溶液 D 1 の調製 >

攪拌装置（3 枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に脱塩水 480 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 70 に昇温した。

その後、開始剤水溶液 1 を添加し、更にその 5 分後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類と開始剤水溶液 2 を 60 分かけて添加した。その後開始剤水溶液 3 を 60 分かけて添加し、添加開始と同時に 90 まで昇温した。開始剤水溶液 3 を添加後、攪拌下で内温 90 のまま 90 分保持した。

40

【0124】

[モノマー類]

ブレンマー Q A（日油製、（2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド、50% 水溶液） 10.0 部

[開始剤水溶液 1]

8.0% 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオンアミジン）ニ塩酸塩水溶液 3.0 部

[開始剤水溶液 2]

8.0% 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオンアミジン）ニ塩酸塩水溶液 3.0 部

[開始剤水溶液 3]

50

8 . 0 % 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ニ塩酸塩水溶液
3 . 0 部

【 0 1 2 5 】

重合反応終了後冷却し、中間層水溶液 D 1 を得た。重量平均分子量 (M w) は 7 6 0 0 であった。

また、コア粒子の T g は 3 9 であった。

【 0 1 2 6 】

< シェル粒子分散液 E 1 の調製 >

攪拌装置 (3 枚翼) 、加熱冷却装置、濃縮装置、および各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に 2 0 % D B S 水溶液 2 . 0 部、脱塩水 3 2 3 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 8 0 に昇温した。

その後、攪拌を続けたまま開始剤水溶液を添加し、更にその 5 分後、下記のモノマー類 1 ・乳化剤溶液の混合乳化液とモノマー類 2 を 2 1 0 分かけて添加した。その後攪拌下で内温 8 0 のまま 9 0 分保持した。

【 0 1 2 7 】

[モノマー類 1]

スチレン 8 3 . 5 部

アクリル酸ブチル 1 6 . 5 部

[乳化剤水溶液]

2 0 % D B S 水溶液 1 . 0 部

脱塩水 7 1 . 4 部

[モノマー類 2]

2 0 % パラステレンスルホン酸ナトリウム水溶液 1 2 . 5 部

[開始剤水溶液]

4 . 0 % 過硫酸カリウム水溶液 6 . 4 部

【 0 1 2 8 】

重合反応終了後冷却し、乳白色のシェル粒子分散液 E 1 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 6 3 n m であった。重量平均分子量 (M w) は 2 4 2 , 0 0 0 であった。T g は 7 3 だった。

【 0 1 2 9 】

< シェル粒子分散液 E 2 の調製 >

スチレン 8 3 . 5 部、アクリル酸ブチル 1 6 . 5 部の代わりにスチレン 7 9 . 0 部、アクリル酸ブチル 2 1 . 0 部を用いる以外はシェル粒子分散液 E 1 と同様にしてシェル粒子分散液 E 2 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 9 8 n m であった。重量平均分子量 (M w) は 2 4 7 , 0 0 0 であった。T g は 6 3 だった。

【 0 1 3 0 】

< シェル粒子分散液 E 3 の調製 >

スチレン 8 3 . 5 部、アクリル酸ブチル 1 6 . 5 部の代わりにスチレン 6 1 . 0 部、アクリル酸ブチル 3 9 . 0 部を用いる以外はシェル粒子分散液 E 1 と同様にしてシェル粒子分散液 E 2 を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) は 6 0 n m であった。重量平均分子量 (M w) は 2 3 2 , 0 0 0 であった。T g は 4 5 だった。

[実施例 1]

【 0 1 3 1 】

< トナー母粒子 F 1 の製造 >

攪拌装置、加熱冷却装置を備えた反応器にコア粒子分散液 C 1 1 0 0 部 (固形分) を仕込み、室温で攪拌しながら中間層水溶液として P A S - J - 8 1

(ニットーボーメディカル製、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体 2 5 % 水溶液、重量平均分子量 (M w) 8 7 0 , 0 0 0) 0 . 0 7 部 (固形分) を添加し、室温で 3 0 分攪拌した。その後、1 N - N a O H 水溶液 7 . 5 g / 1 L 分散液体積の添加量で添加した後、シェル粒子分散液 E 1 3 部 (固形分) を滴下し、室温で攪

10

20

30

40

50

拌した。その後、1 N - H C l 水溶液 1 0 g / 1 L 分散液体積の添加量で滴下した後、分散を内温 4 5 まで昇温し、6 0 分保持した後、2 0 まで冷却した。マルチサイザー I I I を用いて測定した体積中位粒径 (D v 5 0) は 7 . 1 であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0 . 9 6 7 であった。

【 0 1 3 2 】

得られた分散液を抜き出し、5 種 C の濾紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過をした。濾紙上に残ったケーキを攪拌機 (プロペラ翼) を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が 1 μ S / c m のイオン交換水を加え 5 0 r p m で攪拌する事により均一に分散させ、その後 3 0 分間攪拌した。

【 0 1 3 3 】

この工程を濾液の電気伝導度が 2 μ S / c m になるまで繰り返した後、得られたケーキを 4 0 に設定された送風乾燥機内で 4 8 時間乾燥する事により、トナー母粒子 F 1 を得た。

【 0 1 3 4 】

< 現像用トナー G 1 の製造 >

アズワン株式会社製サンプルミル L S M K 内に、トナー母粒子 F 1 1 0 0 部を投入し、続いて体積平均一次粒径 0 . 0 3 μ m のシリカ微粒子 0 . 5 部を添加し計 2 分間攪拌、混合した。その後、体積平均一次粒径 0 . 0 1 μ m のシリカ微粒子 1 . 0 部を添加し計 2 分間攪拌、混合し、篩別する事により現像用トナー G 1 を得た。

[実施例 2]

【 0 1 3 5 】

< トナー母粒子 F 2 の製造 >

中間層水溶液として P A S - J - 8 1 0 . 0 7 部の代わりに P A S - H - 1 0 L (ニットーボーメディカル製、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体 2 8 % 水溶液、重量平均分子量 (M w) 1 2 0 , 0 0 0) 0 . 0 5 部 (固形分) を用いた以外は F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 2 を得た。洗浄前にマルチサイザー I I I を用いて測定した体積中位粒径 (D v 5 0) は 7 . 0 μ m であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0 . 9 7 0 であった。

【 0 1 3 6 】

< 現像用トナー G 2 の製造 >

F 1 の代わりに F 2 を用いた以外は G 1 と同様の方法で現像用トナー G 2 を得た。

[実施例 3]

【 0 1 3 7 】

< トナー母粒子 F 3 の製造 >

シェル粒子分散液 E 1 の代わりにシェル粒子分散液 E 2 を用いた以外は F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 3 を得た。洗浄前にマルチサイザー I I I を用いて測定した体積中位粒径 (D v 5 0) は 7 . 1 μ m であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0 . 9 7 0 であった。

【 0 1 3 8 】

< 現像用トナー G 3 の製造 >

F 1 の代わりに F 3 を用いた以外は現像用トナー G 1 と同様の方法で現像用トナー G 3 を得た。

[実施例 4]

【 0 1 3 9 】

< トナー母粒子 F 4 の製造 >

シェル粒子分散液 E 1 の代わりにスチレン・アクリル酸 2 - エチルヘキシル・2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体分散液 (2 - アクリルアミド - 2 メチルプロパンスルホン酸 2 . 7 重量 % 含有、重量平均分子量 (M w) : 1 4 , 2 0 0 、 T g : 7 0 、ナノトラックを用いて測定した中位径 (D 5 0) : 2 4 n m 、固形分濃度 : 2 0 重量 %) 3 . 5 部 (固形分) を用いる以外は F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 4 を

10

20

30

40

50

得た。洗浄前にマルチサイザーⅢを用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $7.2 \mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.968 であった。

【0140】

< 現像用トナー G4 の製造 >

F1 の代わりに F4 を用いた以外は G1 と同様の方法で現像用トナー G4 を得た。

[実施例 5]

【0141】

< トナー母粒子 F5 の製造 >

コア粒子分散液 C1 の代わりにコア粒子分散液 C2 を用いる以外はトナー母粒子 F4 と同様の方法でトナー母粒子 F5 を得た。洗浄前にマルチサイザーⅢを用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $7.1 \mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.970 であった。

10

【0142】

< 現像用トナー G5 の製造 >

F1 の代わりに F5 を用いた以外は G1 と同様の方法で現像用トナー G5 を得た。

[実施例 6]

【0143】

< トナー母粒子 F6 の製造 >

コア粒子分散液 C1 の代わりにコア粒子分散液 C3 を用いる以外はトナー母粒子 F4 と同様の方法でトナー母粒子 F5 を得た。洗浄前にマルチサイザーⅢを用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $6.9 \mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.967 であった。

20

【0144】

< 現像用トナー G6 の製造 >

F1 の代わりに F6 を用いた以外は G1 と同様の方法で現像用トナー G6 を得た。

【0145】

[比較例 1]

< トナー母粒子 F7 の製造 >

中間層水溶液 PAS-J-81 0.07 部の代わりにブレンマー QA 0.15 部 (固形分) を用いた以外は F1 と同様の方法でトナー母粒子 F7 を得た。洗浄前にマルチサイザーⅢを用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $11.0 \mu\text{m}$ であった。

30

【0146】

< 現像用トナー G7 の製造 >

F1 の代わりに F7 を用いた以外は G1 と同様の方法で現像用トナー G7 を得た。

【0147】

[比較例 2]

< トナー母粒子 F8 の製造 >

中間層水溶液 D1 0.15 部の代わりに AERODISP W440 (日本アエロジル製、アルミナ 40% 水分散液) 3.0 部 (固形分) を用いた以外は F2 と同様の方法でトナー母粒子 F8 を得た。洗浄前の F9 をマルチサイザーⅢを用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $6.9 \mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.951 であった。

40

【0148】

< 現像用トナー G8 の製造 >

F1 の代わりに F8 を用いた以外は現像用トナー G1 と同様の方法で現像用トナー G8 を得た。

【0149】

[比較例 3]

< トナー母粒子 F9 の製造 >

中間層水溶液 PAS-J-81 0.07 部の代わりに中間層水溶液 D1 0.15 部

50

を用いる以外はF 1と同様にしてトナー母粒子F 9を得た。

洗浄前のF 9をマルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(D_{v50})は7.4 μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.971であった。

【0150】

<現像用トナーG 9の製造>

F 1の代わりにF 9を用いた以外はG 1と同様の方法で現像用トナーG 9を得た。

【0151】

[比較例4]

<トナー母粒子F 10の製造>

シェル粒子分散液E 1の代わりにシェル粒子分散液E 3を用いる以外はF 1と同様の方法でトナー母粒子F 10を得た。洗浄前のF 10をマルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(D_{v50})は7.4 μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.966であった。

10

【0152】

<現像用トナーG 10の製造>

F 1の代わりにF 10を用いた以外はG 1と同様の方法で現像用トナーG 10を得た。

【0153】

[比較例5]

<トナー母粒子F 11の製造>

コア粒子分散液C 1の代わりにコア粒子分散液C 4を用いる以外はF 4と同様の方法でトナー母粒子F 11を得た。洗浄前のF 11をマルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(D_{v50})は7.3 μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.967であった。

20

【0154】

<現像用トナーG 11の製造>

F 1の代わりにF 11を用いた以外はG 1と同様の方法で現像用トナーG 11を得た。

【0155】

[比較例6]

<トナー母粒子F 12の製造>

中間層水溶液を用いない以外はF 4と同様の方法でトナー母粒子F 12を得た。F 12は洗浄濾液が白濁しておりシェル粒子が付着していないことが想定された。

30

【0156】

<現像用トナーG 12の製造>

F 1の代わりにF 12を用いた以外はG 1と同様の方法で現像用トナーG 12を得た。

【0157】

[比較例7]

<トナー母粒子F 13の製造>

シェル粒子分散液E 3を用いる以外はF 11と同様の方法でトナー母粒子F 13を得た。洗浄前のF 13をマルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(D_{v50})は7.4 μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.966であった。

40

【0158】

<現像用トナーG 13の製造>

F 1の代わりにF 13を用いた以外はG 1と同様の方法で現像用トナーG 13を得た。

【0159】

[比較例8]

<トナー母粒子F 14の製造>

<コア粒子分散液C 5の調製>

コア粒子分散液C 1の調整と同様にして、重合体一次粒子分散液B 5 90部(固形分)を仕込み均一に混合した後、5%硫酸鉄水溶液、FeSO₄として0.12部を1分かけて添加してから、着色剤分散液EP-700(大日精化(株)製)4.9部(固形分)

50

を10分かけて添加し、均一に混合した。その後、0.5%硫酸アルミニウム水溶液0.1部(固形分)を30分かけて添加した。更に120分かけて内温54℃まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径(D_{v50})を測定したところ、6.6 μm であった。その後、重合体一次粒子分散液B60部(固形分)を添加し、コア-シェル構造とした。この時の体積中位粒径(D_{v50})は、6.9 μm であった。更に、20%DBS水溶液6部(固形分)を添加してから、120分かけて97℃まで昇温し、150分保持し、その後30℃まで冷却した。洗浄前のマルチサイザーIIIを用いて測定した体積中位粒径(D_{v50})は6.9 μm であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.968であった。

また、 T_g はワックスの吸熱ピークと重なり測定不能であった。

10

【0160】

得られた分散液を抜き出し、5種Cの濾紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過をした。濾紙に残ったケーキを攪拌機(プロペラ翼)を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を加え50rpmで攪拌する事により均一に分散させ、その後30分間攪拌した。

【0161】

この工程を濾液の電気伝導度が $2\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した後、得られたケーキを40℃に設定された送風乾燥機内で48時間乾燥する事により、トナー母粒子F14を得た。

【0162】

20

実施例および比較例で得られた現像用トナーを用いて、以下の方法で評価した。結果は表-1に示す。

【0163】

<耐ブロッキング性>

現像用トナー10gを内径3cm、高さ6cmの円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、温度50℃、湿度55%の環境下に48時間放置した後、トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

○(良好): 100g未満の荷重で崩れる。

(実用可): 300g未満の荷重で崩れる。

×(使用不可): 凝集しており、300g以上の荷重をかけないと崩れない。

30

【0164】

<定着温度幅試験>

定着機はローラー直径34mm、ニップ幅7mm、定着速度195mm/secであり、上ローラーにヒーターを有し、ローラー表面がPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)で構成されており、シリコンオイルは塗布されていない。負帯電トナー用プリンター改造機を用いて、トナー付着量約0.5mg/cm²の未定着のトナー像を担持した記録紙((株)沖データ社製エクセレントホワイト)を用意し、加熱ローラーの表面温度を120℃から210℃まで5℃刻みで変化させ、定着ニップ部に搬送し、195mm/secの速度で排出されたときの定着状態を観察した。定着時に加熱ローラーにトナーのオフセットあるいは用紙巻き付きが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度範囲 T として、以下のように判定した。

40

【0165】

○ 50 T
 40 $T < 50$
× $T < 40$

【0166】

<低温定着性の測定方法と定義>

また、上記測定方法において、ローラー温度を140℃に設定して実写テストを実施し、得られた定着画像を一定の荷重をかけて擦り、擦り前後の濃度低下を目視で比較し、以

50

下の基準で「低温定着性」の判定をした。

(良好) : 濃度低下なし

(実用可) : 僅かに濃度低下がみられる

(不十分) : 濃度低下が目立つ

× (使用不可) : ほとんど剥がれる

【0167】

<帯電性評価>

キャリアとして関東電化工業(株)製FM-U65を使用し、キャリアとの重量比1:24の混合物10gを容量30mlのガラス製サンプル瓶に入れ、三田村理研工業製ミキサーミルにて600rpmの振動数にて1分間振動した後、そのうち0.1gを用いて東芝ケミカル(株)製ブローオフ帯電量測定装置を用い、吸引ブローオフ法にて帯電量(Q/M)を測定した。

ブロー条件: $0.05 \text{ kg/cm}^3 \times 3 \text{ 秒}$

吸引圧力: $350 \sim 400 \text{ mmHg}$

スクリーン: 400メッシュ

(良好) : $-10 \mu\text{C/g}$ $Q/M < -30 \mu\text{C/g}$

(実用可) : $-5 \mu\text{C/g}$ $Q/M < -10 \mu\text{C/g}$

× (使用不可) : $-5 \mu\text{C/g}$ よりも小さい、或いは正帯電

【0168】

【表1】

表-1

	コア粒子 のT _g (T _{g1})	シェル粒子 のT _g (T _{g2})	T _{g2} -T _{g1}	耐ブロッ キング性	定着温度幅	低温定着性	帯電量
実施例1	40℃	73℃	33℃	○	○	◎	△
実施例2	40℃	73℃	33℃	○	○	◎	△
実施例3	40℃	63℃	23℃	○	○	◎	△
実施例4	40℃	70℃	33℃	○	○	◎	○
実施例5	39℃	70℃	31℃	○	○	◎	○
実施例6	39℃	70℃	31℃	○	○	◎	○
比較例1	40℃	73℃	33℃	×	—	—	×
比較例2	40℃	73℃	33℃	○	×	×	×
比較例3	40℃	63℃	23℃	×	○	○	×
比較例4	40℃	45℃	5℃	×	○	◎	△
比較例5	62℃	70℃	8℃	○	×	×	○
比較例6	40℃	70℃	30℃	×	○	◎	△
比較例7	62℃	45℃	-17℃	×	○	△	△
比較例8	測定不能	なし	—	○	○	×	△

【0169】

比較例1は、トナー母粒子表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、シェル粒子の付着はわずかしが観察されなかった。これは中間層成分としてモノマーを用いたため、コアの表面に中間層が形成されず、そのためシェル粒子も付着しなかったと考えられる。シェルが形成されていないため、耐ブロッキング性は不十分であった。また、帯電量がプラス帯電となった為、定着試験の為の画像出しが出来なかった。

比較例2は、耐ブロッキング性は良好であるが定着性は不十分であった。この理由は、

中間層を微粒子で形成したことで中間層が厚くなり、トナー全体に占める中間層とシェル層の合計の比率が高くなったので、その結果低温定着性が損なわれた、と考えられる。中間層の比率をさらに高めると、より一層低温定着性が得られ難くなると推測される。シェル層も同様に、比率を高めると低温定着性が得られ難くなると推測できる。

比較例 6 は、トナー母粒子表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、シェル粒子は殆ど付着していなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-091093(JP,A)
特開2011-017807(JP,A)
特開2005-099233(JP,A)
特開2005-091811(JP,A)
特開昭59-170852(JP,A)
特開昭63-080838(JP,A)
特開平02-061651(JP,A)
特開平06-110252(JP,A)

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