

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-237651

(P2011-237651A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 381	2H005
	G03G 9/08 325	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-109832 (P2010-109832)	(71) 出願人	303000372
(22) 出願日	平成22年5月12日 (2010.5.12)		コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(74) 代理人	100078754
			弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	中島 一比古
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
		(72) 発明者	金野 寛之
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基本的に耐ブロッキング性が得られながら低温定着性が得られ、また、優れた耐高温オフセット性および折り目定着性が得られ、さらに、工業的な量産に適する生産性および製造安定性を有する静電荷像現像用トナーの製造方法の提供。

【解決手段】 製造方法は、T_gが33～58である第1の樹脂、T_gが-70～+30であるスチレン-ジエン系共重合体よりなる第2の樹脂および着色剤を含有するトナー粒子からなるトナーを製造する方法であって、第1の樹脂からなるD₅₀が75～300nmの第1樹脂微粒子が分散された水系分散液と、第2の樹脂からなるD₅₀が75～250nmの第2樹脂微粒子が分散された水系分散液と、着色剤の微粒子が分散された水系分散液とを混合した後、第1樹脂微粒子、第2樹脂微粒子および着色剤の微粒子を凝集させることによりトナー粒子を形成する工程を経ることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガラス転移点（ T_g ）が $33 \sim 58$ である第 1 の樹脂、ガラス転移点（ T_g ）が $-70 \sim +30$ であるスチレン - ジエン系共重合体よりなる第 2 の樹脂および着色剤を含有するトナー粒子からなる静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、

水系媒体中に、前記第 1 の樹脂からなる体積基準のメディアン径が $75 \sim 300 \text{ nm}$ である第 1 樹脂微粒子が分散されてなる分散液（A）と、

水系媒体中に、前記第 2 の樹脂からなる体積基準のメディアン径が $75 \sim 250 \text{ nm}$ である第 2 樹脂微粒子が分散されてなる分散液（B）と、

水系媒体中に、着色剤の微粒子が分散されてなる分散液（C）と
を混合した後、前記第 1 樹脂微粒子、前記第 2 樹脂微粒子および前記着色剤の微粒子を凝集させることによりトナー粒子を形成する工程を経ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【請求項 2】

前記第 2 の樹脂の含有量が、前記第 1 の樹脂および前記第 2 の樹脂の合計の $2 \sim 15$ 質量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】

前記分散液（B）における第 2 樹脂微粒子を構成する第 2 の樹脂が、カルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【請求項 4】

前記第 2 の樹脂を構成するスチレン - ジエン系共重合体が、スチレン - ブタジエン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真方式の画像形成に用いられる静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）の製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

近年、地球温暖化防止の観点から、種々の分野で省エネルギー化が検討されており、画像形成装置などの情報機器においても、待機時の省電力化など低エネルギーで使えるよう取り組みが進められてきており、一方では、最もエネルギーを消費する定着工程において定着温度を低くする検討がなされている。

【0003】

一般的に、トナー粒子を低温定着に対応するよう設計すると耐ブロッキング性（耐熱保管性）に劣るものとなるが、低温定着性と耐ブロッキング性を両立させるために、例えば特許文献 1 には、電子写真方式の画像形成に用いるトナーについて、低温定着性と耐ブロッキング性を両立させる技術として、混練により結着樹脂にゴム状物質を分散し、その後混練物を粉碎して得られる粉碎トナーが開示されている。

40

【0004】

しかしながら、ゴム状物質が分散された混練物は、当該ゴム状物質が粉碎時に与えられる衝撃力を吸収するために著しく粉碎性が劣るものであるために、生産性が低く、量産は現実的でなかった。

【0005】

また、例えば特許文献 2 には、低温定着性と、耐熱保管性および耐ブロッキング性とを両立させる技術として、メイン樹脂であるスチレン - アクリル系樹脂にスチレン - ジエン

50

系ブロック共重合体が添加された結着樹脂を含有する懸濁重合トナーが開示されている。

このようなトナーによれば、トナー粒子内にスチレン・ジエン系ブロック共重合体が造粒工程においてワックスを内包する作用が応用されることにより、定着温度を上昇させることなく耐ブロッキング性を向上させることができることとされている。

【0006】

しかしながら、懸濁重合トナーの製造工程において、スチレン・ジエン系ブロック共重合体を含有した重合性単量体液が、反応装置内でミキサーにより機械的に分断されて液滴を形成し、しかも乳化重合に比較して重合反応に長時間を要するため、スチレン・ジエン系ブロック共重合体由来の反応残渣、すなわちトナー粒子化せずに、反応装置内壁に付着堆積し剥離した異物がトナーに混入する、という問題があった。反応残渣が混入されたトナー粒子からなるトナーを用いると、得られる画像に転写抜けによる白点状の画像欠陥が発生してしまう。

通常、このような反応残渣は、トナー粒子化後に気流分級機による粗粉分級工程を追加することによって除去することができるが、余分な工程が追加されることによって生産性が大幅に低下し、工業的な量産に適さない、という問題があり、また、バッチによる生産時間のバラツキが大きくなることや、重合に係る反応装置から次工程に係る反応装置にトナー粒子の分散液を移送する際に、その間に設置された濾し器に反応残渣が詰まり、生産ラインの一時停止が頻繁に生じることなどから、高い製造安定性が得られない、という問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平8-305079号公報

【特許文献2】特開平7-181740号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上のような事情を考慮してなされたものであって、その目的は、基本的に耐ブロッキング性が得られながら低温定着性が得られ、また、優れた耐高温オフセット性および折り目定着性が得られ、さらに、工業的な量産に適する生産性および製造安定性を有する静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、ガラス転移点(T_g)が $33 \sim 58$ である第1の樹脂、ガラス転移点(T_g)が $-70 \sim +30$ であるスチレン・ジエン系共重合体よりなる第2の樹脂および着色剤を含有するトナー粒子からなる静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、

水系媒体中に、前記第1の樹脂からなる体積基準のメディアン径が $75 \sim 300 \text{ nm}$ である第1樹脂微粒子が分散されてなる分散液(A)と、

水系媒体中に、前記第2の樹脂からなる体積基準のメディアン径が $75 \sim 250 \text{ nm}$ である第2樹脂微粒子が分散されてなる分散液(B)と、

水系媒体中に、着色剤の微粒子が分散されてなる分散液(C)とを混合した後、前記第1樹脂微粒子、前記第2樹脂微粒子および前記着色剤の微粒子を凝集させることによりトナー粒子を形成する工程を経ることを特徴とする。

【0010】

本発明の静電荷像現像用トナーに製造方法においては、前記第2の樹脂の含有量が、前記第1の樹脂および前記第2の樹脂の合計の $2 \sim 15$ 質量%であることが好ましい。

【0011】

また、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記分散液(B)における第2樹脂微粒子を構成する第2の樹脂が、カルボキシ変性スチレン・ジエン系共重合体

であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記第 2 の樹脂を構成するスチレン - ジエン系共重合体が、スチレン - ブタジエン共重合体であることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、基本的に、特定のスチレン - ジエン系共重合体を含むことによって耐ブロッキング性が得られながら低温定着性が得られ、さらに、当該スチレン - ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮されて、優れた耐高温オフセット性および折り目定着性が得られるトナーを製造することができる。

10

【 0 0 1 4 】

得られるトナーにおいて特定のスチレン - ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮される理由としては、以下のように推測される。

すなわち、本発明に係る製造方法によれば、第 1 樹脂および特定のスチレン - ジエン系共重合体による第 2 樹脂のガラス転移点 (T_g) がそれぞれ特定の範囲に設定されると共に、前記第 1 樹脂による第 1 樹脂微粒子と、前記第 2 樹脂による第 2 樹脂微粒子の体積基準のメディアン径がそれぞれ特定の範囲に設定された状態でこれらが凝集されることにより、当該スチレン - ジエン系共重合体が第 1 の樹脂中に特定の大きさのドメインを形成した状態のトナーが得られるものと推察される。そして、ゴム成分であるスチレン - ジエン系共重合体のドメインが特定の大きさで微分散されることによってマトリクスである第 1 の樹脂との接触面積が大きなものとなり、その結果、特定のスチレン - ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮されるものと考えられる。

20

【 0 0 1 5 】

そして、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、特定のスチレン - ジエン系共重合体による第 2 の樹脂からなる第 2 樹脂微粒子の電荷の作用により、分散安定性が高い状態で凝集が行われるために、第 1 の樹脂の内部に第 2 樹脂微粒子が取り込まれながら所期の径までトナー粒子が成長するため、反応残渣の発生を製造安定性に影響しないまで、すなわち、第 1 の樹脂および第 2 の樹脂の代わりに、第 1 の樹脂のみでトナー粒子を生産する場合と同等までに抑制することができる。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明について具体的に説明する。

【 0 0 1 7 】

〔 トナーの製造方法 〕

本発明のトナーの製造方法は、主体的に結着樹脂を構成する、ガラス転移点 (T_g) が 33 ~ 58 である第 1 の樹脂 (以下、「メイン樹脂」ともいう。) と、ガラス転移点 (T_g) が - 70 ~ + 30 である特定のスチレン - ジエン系共重合体よりなる第 2 の樹脂 (以下、「サブ樹脂」ともいう。) および着色剤を含むトナー粒子からなるトナーを製造する方法であって、乳化重合会合法を利用する方法である。

40

このサブ樹脂は、結着樹脂の一部を構成するものであって、メイン樹脂の定着性の改質剤としても作用するものである。

【 0 0 1 8 】

本発明のトナーの製造方法は、具体的には、水系媒体中にメイン樹脂からなる体積基準のメディアン径が 75 ~ 300 nm であるメイン樹脂微粒子が分散されてなる分散液 (A) と、水系媒体中にサブ樹脂からなる体積基準のメディアン径が 75 ~ 250 nm であるサブ樹脂微粒子が分散されてなる分散液 (B) と、水系媒体中に着色剤微粒子が分散されてなる分散液 (C) とを混合した後、メイン樹脂微粒子、サブ樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集させることによりトナー粒子を形成する工程を経るものである。

【 0 0 1 9 】

50

この乳化重合会合法は、メイン樹脂微粒子、サブ樹脂微粒子および着色剤微粒子を、pH調整による微粒子表面の反発力と電解質体よりなる凝集剤の添加による凝集力とのバランスを取りながら緩慢に凝集させ、平均粒径および粒度分布を制御しながら会合を行うと同時に、加熱攪拌することで微粒子間の融着を行って形状制御を行うことにより、トナー粒子を製造する方法である。

【0020】

本発明のトナーの製造方法の一例を具体的に示すと、

(1) 水系媒体中に、メイン樹脂からなる体積基準のメディアン径が75～300nmであるメイン樹脂微粒子が分散されてなる分散液(A)を調製するメイン樹脂微粒子分散液調製工程。

(2) 水系媒体中に、サブ樹脂からなる体積基準のメディアン径が75～250nmであるサブ樹脂微粒子が分散されてなる分散液(B)を調製するサブ樹脂微粒子分散液調製工程。

(3) 水系媒体中に、着色剤微粒子が分散されてなる分散液(C)を調製する着色剤微粒子分散液調製工程。

(4) 分散液(A)～(C)を混合する分散液混合工程。

(5) メイン樹脂微粒子、サブ樹脂微粒子および着色剤微粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させてトナー粒子を形成する塩析、凝集、融着工程。

(6) トナー粒子の分散系(水系媒体)からトナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過、洗浄工程。

(7) 洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程。

から構成され、必要に応じて、

(8) 乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程。

を加えることができる。

【0021】

本発明において、「水系媒体」とは、水50～100質量%と、水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランを例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0022】

<工程(1):メイン樹脂微粒子分散液調製工程>

分散液(A)におけるメイン樹脂微粒子は、乳化重合法によって製造されることが好ましい。

乳化重合法においては、メイン樹脂を形成すべき重合性単量体を水系媒体中に分散させて乳化粒子(油滴)を形成した後、重合開始剤を投入して重合性単量体を重合させることにより、メイン樹脂微粒子が形成される。

【0023】

〔メイン樹脂〕

メイン樹脂は、ガラス転移点(T_g)が33～58である樹脂であって、具体的には、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂であることが好ましい。

スチレン-アクリル系樹脂としては、少なくともスチレン系モノマーおよびアクリル酸系モノマーを含む重合性単量体によるランダム共重合体が好ましい。

【0024】

メイン樹脂のガラス転移点(T_g)が上記の範囲にあることによって、微粒子の凝集時においてサブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子とのバランスに長けた粒径成長を行うことができる。一方、メイン樹脂のガラス転移点(T_g)が過小である場合は、得られるトナーが、十分な耐ブロッキング性を有さず、保管時にトナー同士の凝集が発生しやすいものとなり、また、メイン樹脂のガラス転移点(T_g)が過大である場合は、得られるトナーが十分な低温定着性を有するものとならない。

【0025】

メイン樹脂のガラス転移点 (T_g) は、示差走査カロリメーター「DSC8500」(パーキンエルマー社製)を用いて測定することができる。

具体的には、乾燥したメイン樹脂微粒子 4.5 mg を小数点以下 2 桁まで精秤し、アルミニウム製パンに封入してサンプルホルダーにセットする。リファレンスは、空のアルミニウム製パンを使用し、測定温度 0 ~ 200、昇温速度 10 / 分、降温速度 10 / 分にて、Heat - Cool - Heat の温度制御を行い、その 2nd. Heat におけるデータを基に解析を行う。ガラス転移点は、第 1 の吸熱ピークの立ち上がり前のベースラインの延長線と、第 1 の吸熱ピークの立ち上がり部分からピーク頂点までの間で最大傾斜を示す接線との交点の値とする。

【0026】

メイン樹脂を形成すべき重合性単量体としては、スチレン - アクリル系樹脂を形成するためのスチレン系モノマーとして、例えばスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、 α - メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレンなどのスチレンあるいはスチレンスチレン誘導体が挙げられる。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

また、スチレン - アクリル系樹脂を形成するためのアクリル酸系モノマーとして、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル誘導体などが挙げられる。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

メイン樹脂としてスチレン - ブチルアクリレート共重合体を用いる場合、スチレンとブチルアクリレートとの好ましい共重合比は、耐熱保管性の観点から、質量基準で 65 : 35 ~ 85 : 15 とされる。

メイン樹脂としてスチレン - ブチルアクリレート共重合体を用いる場合は、当該スチレン - ブチルアクリレート共重合体が (メタ) アクリル酸も共重合された 3 元共重合体とされることが特に好ましい。この場合、サブ樹脂との凝集速度を揃えサブ樹脂微粒子の遊離を抑制する観点から、当該 (メタ) アクリル酸の共重合比率が 2.0 ~ 8.0 質量% とされることが好ましい。

【0027】

また、ポリエステル樹脂を形成するための多価カルボン酸として、2 価以上のカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、n - ドデシルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、n - オクテニルコハク酸などのジカルボン酸類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、あるいは酸塩化物などの 3 価以上のカルボン酸類などを挙げることができる。これらは、1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

また、ポリエステル樹脂を形成するための多価アルコールとして、2 価以上のアルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - ブチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 7 - ヘプタングリコール、1, 8 - オクタングリコール

10

20

30

40

50

、 1, 9 - ノナンジオール、 1, 10 - デカンジオール、ピナコール、シクロペンタン - 1, 2 - ジオール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジオール、シクロヘキサン - 1, 2 - ジオール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール Z、水素添加ビスフェノール A などのジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの 3 価以上の多価脂肪族アルコール類；上記 3 価以上の多価脂肪族アルコール類のアルキレンオキシサイド付加物などを挙げることができる。これらは、1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0028】

〔重合開始剤〕

メイン樹脂微粒子分散液調製工程において使用される重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤であれば適宜のものを使用することができる。重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど）が好ましく用いられる。その他、アゾ系化合物（4, 4' - アゾビス 4 - シアノ吉草酸およびその塩、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）塩など）、パーオキシド化合物などを用いてもよい。

【0029】

〔連鎖移動剤〕

メイン樹脂微粒子分散液調製工程においては、メイン樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されるものではなく、例えば 2 - クロロエタノール、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタンなどのメルカプタンおよびスチレンダイマーなどを挙げることができる。

20

【0030】

メイン樹脂微粒子は、ガラス転移点（ T_g ）が 33 ~ 58 であれば組成の異なる樹脂よりなる 2 層以上の構成とすることもでき、この場合、常法に従った乳化重合処理（第 1 段重合）により調製した樹脂微粒子の分散液に、重合開始剤と重合性単量体とを添加し、この系を重合処理（第 2 段重合）する方法を採用することができる。

【0031】

メイン樹脂微粒子分散液調製工程において得られる分散液（A）におけるメイン樹脂微粒子の平均粒子径は、体積基準のメディアン径で 75 ~ 300 nm の範囲にある。

30

メイン樹脂微粒子の体積基準のメディアン径は、「マイクロトラック UPA - 150」（日機装社製）を用いて測定されるものである。

具体的には、まず、50 ml のメスシリンダーに測定用メイン樹脂微粒子を数滴滴下し、これに純水 25 ml を添加し、超音波洗浄機「US - 1」（as one 社製）を用いて、3 分間分散処理することにより測定用試料を作製する。次に、測定用試料 3 mL を「マイクロトラック UPA - 150」（日機装社製）のセル内に投入し、Sample・Loading の値が 0.1 ~ 100 の範囲内にあることを確認した後、下記測定条件および溶媒条件に従って測定を行う。

40

- 測定条件 -

- ・Transparency（透明度）：Yes
- ・Refractive Index（屈折率）：1.59
- ・Particle Density（粒子密度）：1.05 g/cm³
- ・Spherical Particles（球形粒子）：Yes

- 溶媒条件 -

- ・Refractive Index（屈折率）：1.33
- ・Viscosity（粘度）：

High（temp） 0.797 × 10⁻³ Pa・s

Low（temp） 1.002 × 10⁻³ Pa・s

50

【 0 0 3 2 】

メイン樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が上記の範囲にあることにより、微粒子の凝集時においてサブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子とのバランスに長けた粒径成長を行うことができると共に、反応残渣の発生を抑制することができる。一方、メイン樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が過小である場合は、微粒子の凝集に過度の時間を要することとなる。また、メイン樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が過大である場合は、サブ樹脂微粒子によるドメインを十分な分散性で形成することができず、その結果、サブ樹脂による弾性が有効に発揮されないトナーが製造され、また、反応残渣の発生が増大される。

【 0 0 3 3 】

< 工程 (2) : サブ樹脂微粒子分散液調製工程 >

10

分散液 (B) におけるサブ樹脂微粒子は、乳化重合法によって製造されることが好ましい。

乳化重合法においては、サブ樹脂を形成すべき重合性単量体を水系媒体中に分散させて乳化粒子 (油滴) を形成した後、重合開始剤を投入して重合性単量体を重合させることにより、サブ樹脂微粒子が形成される。

【 0 0 3 4 】

〔サブ樹脂〕

本発明に係るサブ樹脂は、ゴム成分であってトナー粒子中においてメイン樹脂の接着剤として作用する。具体的には、定着後のメイン樹脂間の接着剤として作用し、その結果、定着画像の変形に対し、高い追随性が発揮されて定着画像が高い強度を有し、その結果、優れた折り目定着性を有するものとなる。

20

【 0 0 3 5 】

本発明に係るサブ樹脂は、特定のガラス転移点 (T_g) を有するスチレン - ジエン系共重合体である。

このスチレン - ジエン系共重合体を得るためのスチレン系モノマーとしては、スチレンおよび置換基を有するスチレンが挙げられ、ジエン系モノマーとしては、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

スチレン系モノマーの共重合比率が 10 ~ 50 質量 % であることが好ましく、特に好ましくは、30 ~ 50 質量 % である。

このサブ樹脂微粒子を構成するスチレン - ジエン系共重合体は、特に、スチレン - ブタジエン共重合体であることが好ましい。スチレン - イソプレン共重合体よりもスチレン - ブタジエン共重合体为好ましい理由は、イソプレンに係るメチル基を有さない分だけ分子間距離が小さいために、定着画像の強度向上により寄与し、その結果、より優れた折り目定着性が得られるためと推察される。

30

【 0 0 3 6 】

また、このサブ樹脂微粒子を構成するスチレン - ジエン系共重合体は、スチレン系モノマーおよびジエン系モノマーから得られる共重合体であれば、その共重合の形態は限定されないが、特に、マレイン酸などの不飽和多価カルボン酸で架橋されたスチレン - ブタジエンのランダム共重合体であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

40

このサブ樹脂微粒子を構成するスチレン - ジエン系共重合体は、カルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体であることが好ましい。

カルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体、すなわちカルボキシ変性されたスチレン - ジエン系共重合体とは、スチレン - ジエン系共重合体を形成すべき重合性単量体に、酸モノマーが用いられて解離性基であるカルボキシル基が導入されたものである。カルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体を用いることによって、凝集系においてサブ樹脂微粒子を安定に分散させることができる。

なお、前述のマレイン酸などの不飽和多価カルボン酸で架橋されたスチレン - ブタジエンのランダム共重合体も、カルボキシ変性されたスチレン - ジエン系共重合体とされ、好ましく用いられる。

50

このサブ樹脂を構成するスチレン - ジエン系共重合体としては、特に、メイン樹脂と同等のカルボキシ変性度を有するものであることが好ましい。このようなカルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体を用いることによって、微粒子の凝集時においてサブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子と凝集スピードなどの挙動が同等となるために、サブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子とのバランスに長けた粒径成長を行うことができるため、反応残渣の発生を抑制できる。

【0038】

カルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体を得るための酸モノマーとしては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸などの不飽和 1 価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、テトラヒドロフタル酸、アコニット酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物などの不飽和多価カルボン酸などが挙げられる。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

酸モノマーの共重合比率は、例えば 1 . 0 ~ 2 . 0 質量%であることが好ましい。

【0039】

本発明に係るサブ樹脂のガラス転移点 (T g) は、 - 7 0 ~ + 3 0 、好ましくは - 3 0 ~ + 2 0 である。

サブ樹脂のガラス転移点 (T g) が - 7 0 未満である場合は、微粒子の凝集時の昇温過程において、温度 7 0 ~ 8 0 程度でサブ樹脂微粒子のみの凝集が開始されてしまい、サブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子とのバランスに長けた粒径成長が行われず、また、サブ樹脂のガラス転移点 (T g) が + 3 0 を超える場合は、得られるトナーが十分な低温定着性を有するものとならないおそれがある。

サブ樹脂のガラス転移点 (T g) は、測定試料をサブ樹脂として、上述のメイン樹脂のガラス転移点 (T g) の測定と同様の方法によって測定されるものである。

【0040】

サブ樹脂は、トルエン不溶分の含有割合が 7 0 ~ 9 0 質量%であることが好ましい。

このような高いトルエン不溶分 (ゲル分) を有することにより、得られるトナー粒子中にサブ樹脂による適当な大きさのドメインが形成され、サブ樹脂による弾性と低いガラス転移点がトナー粒子に反映されやすくなるものと推察される。

サブ樹脂のトルエン不溶分は、所定量 (約 0 . 0 3 g) の試料を所定量 (約 1 0 0 m L) のトルエンに 2 0 で 2 0 時間浸漬し、その後、1 2 0 メッシュの金網で濾過し、得られる残存固形分の試料に対する質量%によって算出されるものである。

【0041】

サブ樹脂微粒子分散液調製工程において使用される重合開始剤としては、メイン樹脂微粒子分散液調製工程において使用することができるものと同様のものを挙げることができる。

また、サブ樹脂微粒子分散液調製工程において連鎖移動剤を用いる場合に、連鎖移動剤としては、メイン樹脂微粒子分散液調製工程において使用することができるものと同様のものを挙げることができる。

【0042】

サブ樹脂微粒子分散液調製工程において得られる分散液 (B) におけるサブ樹脂微粒子の平均粒子径は、体積基準のメディアン径で 7 5 ~ 2 5 0 n m の範囲にある。

サブ樹脂微粒子の体積基準のメディアン径は、測定試料としてサブ樹脂微粒子を用いて上述のように測定されるものである。

【0043】

サブ樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が上記の範囲にあることにより、微粒子の凝集時においてサブ樹脂微粒子とメイン樹脂微粒子とのバランスに長けた粒径成長を行うことができる。なお、サブ樹脂微粒子 1 個 ~ 複数個によって、ドメインが形成されるものと考えられる。

10

20

30

40

50

一方、サブ樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が過小である場合は、サブ樹脂微粒子によるドメインを十分な大きさのものにすることができず、その結果、サブ樹脂による弾性が有効に発揮されないトナーが製造されるおそれがあり、また、サブ樹脂微粒子の体積基準のメディアン径が過大である場合は、サブ樹脂微粒子によるドメインが過度の大きさのものとなり、その結果、十分な耐ブロッキング性が得られないトナーが製造されるおそれがある。

【0044】

本発明に係るトナーにおいて、サブ樹脂の含有量は、メイン樹脂およびサブ樹脂の合計の2～15質量%であることが好ましく、より好ましくは2～10質量%、さらに好ましくは2～5質量%、特に好ましくは3質量%である。

サブ樹脂の含有量が上記の極少量の範囲にあることにより、低温定着性が得られながら耐ブロッキング性が十分に得られる。一方、サブ樹脂の含有量が過多である場合は、耐ブロッキング性が十分に得られず、また、製造時における反応残渣の発生が増大される。また、サブ樹脂の含有量が過少である場合は、十分な低温定着性が得られず、また、十分な折り目定着性が得られず、さらに、高温オフセット現象が発生するおそれがある。

【0045】

<工程(3)着色剤微粒子分散液調製工程>

着色剤微粒子分散液調製工程において得られる着色剤微粒子の平均粒子径は、体積基準のメディアン径で例えば10～300nmの範囲にあることが好ましい。なお、体積基準のメディアン径は、測定試料として着色剤微粒子を用いて上述のように測定されるものである。

【0046】

[着色剤]

本発明に係るトナーに含有される着色剤としては、一般に知られている染料および顔料を用いることができる。

黒色のトナーを得るための着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、染料、非磁性酸化鉄を含む無機顔料などの公知の種々のものを任意に使用することができる。

カラーのトナーを得るための着色剤としては、染料、有機顔料などの公知のものを任意に使用することができる。

各色のトナーを得るための着色剤は、各色について、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

着色剤の含有割合は、トナー中に1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは2～8質量%である。着色剤の含有量がトナー中に1質量%未満である場合は、得られるトナーが着色力の不足したものとなるおそれがあり、一方、着色剤の含有量がトナー中の10質量%を超える場合は、着色剤の遊離やキャリアなどへの付着が発生し、帯電性に影響を与える場合がある。

【0048】

本発明に係るトナー粒子中には、メイン樹脂、サブ樹脂および着色剤の他に、必要に応じて離型剤や荷電制御剤などの内添剤が含有されていてもよく、このような内添剤は、例えば工程(4)の前に内添剤のみよりなる内添剤微粒子の分散液を調製し、工程(4)において分散液(A)～(C)と共に当該内添剤微粒子の分散液を混合し、工程(5)においてメイン樹脂微粒子、サブ樹脂微粒子、着色剤微粒子と共に内添剤微粒子を凝集させることにより、トナー粒子中に導入することができる。

また例えば、工程(1)においてメイン樹脂微粒子をメイン樹脂と内添剤とを分子レベルで混在させたものとしてこれを用いることによりトナー粒子中に導入することもできる。メイン樹脂と内添剤とが分子レベルで混在されたメイン樹脂微粒子は、当該メイン樹脂を形成すべき重合性単量体に予め内添剤を溶解させておき、内添剤を含有した重合性単量体を重合させることにより、作製することができる。

【0049】

〔離型剤〕

離型剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュトロブシュワックス、ライスワックス、キャンドリラワックスなどを挙げることができる。

トナー粒子中における離型剤の含有割合としては、結着樹脂 100 質量部に対して通常 0.5 ~ 25 質量部とされ、好ましくは 3 ~ 15 質量部とされる。

【0050】

〔荷電制御剤〕

荷電制御剤としては、公知の種々の化合物を用いることができる。

10

トナー粒子中における荷電制御剤の含有割合としては、メイン樹脂とサブ樹脂の合計 100 質量部に対して通常 0.1 ~ 10 質量部とされ、好ましくは 0.5 ~ 5 質量部とされる。

【0051】

< 工程 (4) : 分散液混合工程 >

この分散液混合工程においては、メイン樹脂微粒子の分散液 (A) を例えば pH 7.5 ~ 11 の弱アルカリ性に調整した状態において、当該メイン樹脂微粒子の分散液 (A) に対してサブ樹脂微粒子の分散液 (B) を加えることが好ましい。特に、サブ樹脂微粒子がカルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体からなるものである場合は、このようにすることが好ましい。

20

サブ樹脂微粒子の分散液 (B) を弱アルカリ性に調整した凝集系に対して添加することにより、中性 ~ 弱アルカリ性においてサブ樹脂微粒子を構成するカルボキシ変性スチレン - ジエン系共重合体におけるカルボキシル基が電離状態となり、当該サブ樹脂微粒子の分散の安定性が高い状態とされるために、所期の分散性でサブ樹脂微粒子によるドメインを形成することができる。なお、サブ樹脂微粒子の分散液 (B) を例えば酸性の系に添加すると、凝集剤を添加しない状態および / または昇温していない状態において、サブ樹脂微粒子の凝集が開始されてしまう。また、サブ樹脂微粒子の分散液 (B) を例えば強アルカリ性の系に添加すると、カルボキシル基が加水分解してしまう。

【0052】

また、この分散液混合工程においては、サブ樹脂微粒子の分散液 (B) の添加時の凝集系の温度が 5 ~ 30 に維持されることが好ましい。

30

凝集系がこのような温度に維持されることにより、サブ樹脂微粒子が反応装置に接触しても付着が発生しにくく、また、サブ樹脂微粒子の電荷により分散安定性が高い状態とされ、反応残渣の発生を抑制することができるものと推察される。

【0053】

この分散液混合工程においては、凝集系における各微粒子を安定に分散させるために、界面活性剤を追加してもよい。

界面活性剤は、メイン樹脂微粒子およびサブ樹脂微粒子の両方に容易に界面活性剤分子を作用させることができることから、メイン樹脂微粒子およびサブ樹脂微粒子の添加後の凝集系に追加することが好ましい。

40

【0054】

この分散液混合工程において界面活性剤を使用する場合の界面活性剤としては、特に限定されずに公知の種々のものを用いることができるが、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩；オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなどの脂肪酸塩などのイオン性界面活性剤を好適なものとして例示することができる。

また、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサシ

50

ドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレノキサイドとのエステル、ソルビタンエステルなどのノニオン性界面活性剤も使用することができる。

以上の界面活性剤は、所望に応じて、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0055】

<工程(5)：塩析、凝集、融着工程>

この塩析、凝集、融着工程においては、凝集剤を添加すると共に昇温することにより、凝集が開始される。

【0056】

〔凝集剤〕

この塩析、凝集、融着工程において使用する凝集剤としては、例えばアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。凝集剤を構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどが挙げられ、凝集剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン（塩を構成する陰イオン）としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオンなどが挙げられる。

【0057】

<工程(6)：濾過、洗浄工程～工程(8)：外添剤添加工程>

これらの工程は、一般的に行われる公知の乳化重合凝集法における濾過、洗浄工程、乾燥工程、外添剤添加工程に従って行うことができる。

【0058】

〔トナー粒子の粒径〕

このトナー粒子の粒径は、例えば体積基準のメディアン径で3～9 μmであることが好ましく、更に好ましくは3～8 μmとされる。この粒径は、使用する凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

体積基準のメディアン径が上記の範囲にあることにより、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドットなどの画質が向上する。

【0059】

トナー粒子の体積基準のメディアン径は「コールターマルチサイザー3」（ベックマン・コールター社製）に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピューターシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出されるものである。具体的には、トナー0.02 gを、界面活性剤溶液20 mL（トナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で10倍希釈した界面活性剤溶液）に添加して馴染ませた後、超音波分散を1分間行い、トナー分散液を調製し、このトナー分散液を、サンプルスタンド内の「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が8%になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を25000個、アパーチャ径を50 μmにし、測定範囲である1～30 μmの範囲を256分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から50%の粒子径が体積基準のメディアン径とされる。

【0060】

〔トナー粒子の平均円形度〕

本発明に係るトナーは、このトナーを構成する個々のトナー粒子について、転写効率の向上の観点から、下記式(T)で示される平均円形度が0.930～1.000であることが好ましく、より好ましくは0.950～0.995である。

式(T)：平均円形度＝円相当径から求めた円の周囲長／粒子投影像の周囲長

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

以上のようなトナーは、ガラス転移点が 90 ~ 130 であることが好ましく、より好ましくは 100 ~ 120 である。

さらに、軟化点温度は 80 ~ 110 であることが好ましく、より好ましくは 90 ~ 105 である。

【 0 0 6 2 】

トナーのガラス転移点 (T g) は、測定試料をトナーとして上記と同様の方法によって測定されるものである。

また、トナーの軟化点温度は、以下のように測定されるものである。

まず、20、50 % R H の環境下において、トナー 1 . 1 g をシャーレに入れ平らにならし、12 時間以上放置した後、成型器「 S S P - 1 0 A 」(島津製作所製) によって 3 8 2 0 k g / c m ² の力で 3 0 秒間加圧し、直径 1 c m の円柱型の成型サンプルを作成し、次いで、この成型サンプルを、24、50 % R H の環境下において、フローテスター「 C F T - 5 0 0 D 」(島津製作所製) により、荷重 1 9 6 N (2 0 k g f) 、開始温度 6 0、予熱時間 3 0 0 秒間、昇温速度 6 / 分の条件で、円柱型ダイの穴 (1 m m 径 × 1 m m) より、直径 1 c m のピストンを用いて予熱終了時から押し出し、昇温法の溶融温度測定方法でオフセット値 5 m m の設定で測定したオフセット法温度 T _{offset} が、トナーの軟化点温度とされる。

10

【 0 0 6 3 】

トナーのガラス転移点が過度に低い場合は、十分な耐ブロッキング性を有さず、保管時にトナー同士の凝集が発生しやすくなり、一方、ガラス転移点が過度に高い場合は、溶融しにくく定着性が低いものとなると共に、十分な混色性が得られずに形成されるフルカラー画像において十分な色再現性が得られない。さらに、トナーの軟化点温度が過度に低い場合は、定着工程において高温オフセット現象が生じやすくなり、一方、軟化点温度が過度に高い場合は、十分な定着強度が得られない。

20

【 0 0 6 4 】

〔 外添剤 〕

上記のトナー粒子は、そのままトナーとして用いることができるが、流動性、帯電性、クリーニング性を改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる流動化剤、クリーニング助剤などの外添剤を添加した状態で使用してもよい。

30

流動化剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、フェライト、ベンガラ、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、マグネタイト、ステアリン酸マグネシウムなどよりなる無機微粒子などが挙げられる。

これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイルなどによって、トナー粒子の表面への分散性向上、環境安定性向上のために、表面処理が行われていることが好ましい。

クリーニング助剤としては、例えば、ポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子などが挙げられる。

40

外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

これらの外添剤の添加量は、その合計の添加量がトナー中に好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 質量 % とされる。

【 0 0 6 5 】

〔 現像剤 〕

本発明に係るトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤として使用することもできるが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。本発明に係るトナーを二成分現像剤として使用する場合において、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、特にフェライト粒子が好ましい。また、キ

50

キャリアとしては、磁性粒子の表面を樹脂などの被覆剤で被覆したコートキャリアや、バインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリアなど用いてもよい。

キャリアの体積基準のメディアン径としては15～100 μm であることが好ましく、更に好ましくは20～80 μm とされる。キャリアの体積基準のメディアン径は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0066】

好ましいキャリアとしては、磁性粒子の表面が樹脂により被覆されている樹脂被覆キャリア、樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアを挙げることができる。樹脂被覆キャリアを構成する樹脂としては、特に限定はないが、例えばオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂、フッ素含有重合体系樹脂などが挙げられる。また、樹脂分散型キャリアを構成する樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えばスチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂などを使用することができる。

【0067】

〔画像形成方法〕

以上のトナーは、一般的な電子写真方式の画像形成方法に用いることができる。

【0068】

このようなトナーの製造方法によれば、基本的に、特定のスチレン-ジエン系共重合体を含有することによって耐ブロッキング性が得られながら低温定着性が得られ、さらに、当該スチレン-ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮されて、優れた耐高温オフセット性および折り目定着性が得られるトナーを製造することができる。

【0069】

得られるトナーにおいて特定のスチレン-ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮される理由としては、以下のように推測される。

すなわち、本発明に係る製造方法によれば、メイン樹脂およびサブ樹脂のガラス転移点（ T_g ）がそれぞれ特定の範囲に設定されると共に、メイン樹脂によるメイン樹脂微粒子と、サブ樹脂によるサブ樹脂微粒子の体積基準のメディアン径がそれぞれ特定の範囲に設定された状態でこれらが凝集されることにより、スチレン-ジエン系共重合体がメイン樹脂中に特定の大きさのドメインを形成した状態のトナー粒子が得られるものと推察される。そして、ゴム成分であるスチレン-ジエン系共重合体のドメインが特定の大きさを微分散されることによってマトリクスであるメイン樹脂との接触面積が大きなものとなり、その結果、特定のスチレン-ジエン系共重合体による弾性が有効に発揮されるものと考えられる。

【0070】

そして、このようなトナーの製造方法によれば、特定のスチレン-ジエン系共重合体による第2の樹脂からなる第2樹脂微粒子の電荷の作用により、分散安定性が高い状態で凝集が行われるために、第1の樹脂の内部に第2樹脂微粒子が取り込まれながら所期の径までトナー粒子が成長するため、反応残渣の発生を製造安定性に影響しないまで、すなわち、第1の樹脂および第2の樹脂の代わりに、第1の樹脂のみでトナー粒子を生産する場合と同等までに抑制することができる。

【0071】

以上、本発明の実施形態について具体的に説明したが、本発明の実施形態は上記の例に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

【実施例】

【0072】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

〔メイン樹脂微粒子の分散液の調製例A〕

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 8 質量部およびイオン交換水 3 0 0 0 質量部を添加し、窒素気流下 2 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌しながら内温を 8 0 に昇温した。昇温後、過硫酸カリウム 1 0 質量部をイオン交換水 2 0 0 質量部に溶解させてなる重合開始剤溶液を添加し、液温を 8 0 に調整した。

次いで、

スチレン	4 8 0 質量部
n - ブチルアクリレート	2 5 0 質量部
メタクリル酸	6 8 質量部
n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオネート	1 6 質量部

10

よりなる重合性単量体混合液を反応容器に 1 時間かけて滴下後、8 0 にて 2 時間加熱、攪拌して重合を行い、樹脂微粒子 (1 H) の分散液を調製した。

【 0 0 7 4 】

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた反応容器に、ポリオキシエチレン (2) ドデシルエーテル硫酸ナトリウム 7 質量部をイオン交換水 8 0 0 質量部に溶解させた溶液を添加した。反応容器を 9 8 に加熱後、上記の樹脂微粒子 (1 H) の分散液 2 6 0 質量部と、

スチレン	2 4 5 質量部
n - ブチルアクリレート	1 2 0 質量部
n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオネート	1 . 5 質量部
ポリエチレンワックス (融点 8 1)	1 9 0 質量部

20

よりなる重合性単量体混合液をそのまま添加し、循環経路を有する機械式分散機「 C L E A M I X 」 (エム・テック (株) 製) を用いて 1 時間混合分散させて乳化粒子 (油滴) を含有する分散液を調製した。

次いで、この分散液に、過硫酸カリウム 6 質量部をイオン交換水 2 0 0 質量部に溶解させてなる重合開始剤溶液を添加し、8 2 の温度下で 1 時間加熱攪拌して重合を行い、樹脂微粒子 (1 H M) の分散液を調製した。

【 0 0 7 5 】

さらに、過硫酸カリウム 1 1 質量部をイオン交換水 4 0 0 質量部に溶解させてなる重合開始剤溶液を添加し、8 2 の温度下で

30

スチレン	4 3 5 質量部
n - ブチルアクリレート	1 3 0 質量部
メタクリル酸	3 3 質量部
n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオネート	8 質量部

よりなる重合性単量体溶液を、1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたって加熱攪拌することにより重合を行った後、2 8 まで冷却することにより、メイン樹脂微粒子 [A] の分散液を得た。

得られたメイン樹脂微粒子 [A] の分散液について、メイン樹脂微粒子 [A] のガラス転移点 (T g)、メイン樹脂微粒子 [A] の体積基準のメディアン径を、以下の方法によって測定したところ、ガラス転移点 (T g) が 3 7 であり、体積基準のメディアン径が 1 3 2 n m であった。

40

【 0 0 7 6 】

(1) ガラス転移点 (T g)

メイン樹脂微粒子 [A] の分散液を凍結乾燥させたものを測定試料 (メイン樹脂微粒子) として、上述のように測定した。

【 0 0 7 7 】

(2) 体積基準のメディアン径 (D ₅₀)

メイン樹脂微粒子 [A] の分散液を測定試料として、上述のように測定した。

【 0 0 7 8 】

[サブ樹脂微粒子の分散液の調製例 B 1]

50

耐圧容器に、重合性単量体としてブタジエン 80 質量部、スチレン 18 質量部、アクリル酸 2 質量部を仕込み、さらにイオン交換水 150 質量部、1,1-ジフェニルエチレン 0.3 質量部、t-ドデシルメルカプタン 1 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 質量部、過硫酸カリウム 1 質量部を仕込んだ後、窒素雰囲気中において温度 70 で 2 時間重合を行い、その後、重合を完結させるため、さらに 3 時間反応を継続して重合を終了させることにより、サブ樹脂微粒子〔B 1〕が分散されたラテックス〔L x B 1〕を調製した。

得られたラテックス〔L x B 1〕について、サブ樹脂微粒子〔B 1〕のガラス転移点 (T_g)、サブ樹脂微粒子〔B 1〕の体積基準のメディアン径 (D₅₀)、サブ樹脂微粒子〔B 1〕のトルエン不溶分を、以下の方法によって測定した。結果を表 1 に示す。

10

【0079】

(1) ガラス転移点 (T_g)

測定試料をサブ樹脂微粒子〔B 1〕の分散液を凍結乾燥させたものに変更すると共に、測定温度を 0 ~ 200 から -120 ~ 100 に変更したことの他は同様にして測定した。

【0080】

(2) 体積基準のメディアン径 (D₅₀)

メイン樹脂微粒子〔A〕の分散液を測定試料として、上述のように測定した。

【0081】

(3) トルエン不溶分

ラテックス〔L x B 1〕の pH を 7.5 に調整した後、この共重合体ラテックスを攪拌下のイソプロパノール中に添加して凝固させ、この凝固物を洗浄、乾燥した後、所定量 (約 0.03 g) の試料を所定量 (約 100 mL) のトルエンに 20 時間浸漬し、その後、120 メッシュの金網で濾過し、得られる残存固形分の試料に対する質量 % を算出した。

20

【0082】

〔サブ樹脂微粒子の分散液の調製例 B 2 ~ B 10〕

サブ樹脂微粒子の分散液の調製例 1 において、下記表 1 の処方に従って、添加する重合性単量体の種類および / または添加量、および / またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの添加量を変更したことの他は同様にして、それぞれ、サブ樹脂微粒子〔B 2〕 ~ 〔B 10〕が分散されたラテックス〔L x B 2〕 ~ 〔L x B 10〕を調製した。

30

得られたラテックス〔L x B 2〕 ~ 〔L x B 10〕について、それぞれ、ガラス転移点 (T_g)、サブ樹脂微粒子〔B 2〕 ~ 〔B 10〕の体積基準のメディアン径、サブ樹脂微粒子〔B 2〕 ~ 〔B 10〕のトルエン不溶分を、上記の方法によって測定した。結果を表 1 に示す。

なお、サブ樹脂微粒子〔B 1〕 ~ 〔B 6〕が本発明に係るものであり、サブ樹脂微粒子〔B 7〕 ~ 〔B 10〕は比較用のものである。

【0083】

【表 1】

サ [※] 樹脂 微粒子 分散液 No.	T _g	D ₅₀	トルエン 不溶分 (%)	加味 [※] キ 変性の 有無	成分				ドデシル ヘンゼン スルホン酸
					フタ ジエン	スチレン	アクリル酸	イタコン酸	
					(質量部)				
B 1	-60℃	120nm	63	あり	80	18	2	0	0.2
B 2	0℃	120nm	53	あり	40	50	0	1.5	0.2
B 3	20℃	120nm	78	あり	35	65	0	1.5	0.2
B 4	0℃	100nm	85	あり	40	50	0	1.5	0.2
B 5	0℃	230nm	58	あり	40	50	0	1.5	0.1
B 6	0℃	120nm	46	無し	40	50	0	0	0.2
B 7	-80℃	120nm	40	あり	95	5	1	0	0.2
B 8	40℃	120nm	95	あり	27	70	1	2	0.2
B 9	0℃	60nm	34	あり	40	50	0	1.5	0.4
B 10	0℃	300nm	90	あり	40	50	0	1.5	0.05

【 0 0 8 4 】

〔着色剤微粒子分散液の調製例〕

ドデシル硫酸ナトリウム 9 0 質量部をイオン交換水 1 6 0 0 質量部に添加した溶液を撹拌しながら、カーボンブラック「リーガル 3 3 0 R」（キャボット社製）4 2 0 質量部を徐々に添加し、次いで、撹拌装置「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤微粒子分散液〔 1 〕を調製した。

この着色剤微粒子分散液〔 1 〕における着色剤微粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS - 8 0 0」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、1 1 0 nmであった。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 1 >

〔トナーの製造例 1〕

撹拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた反応容器に、メイン樹脂微粒子〔 A 〕の分散液 2 7 8 質量部（固形分換算）およびイオン交換水 1 4 0 0 質量部を入れ、5 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 1 0 に調整した後、サブ樹脂微粒子〔 B 1 〕が分散されたラテックス〔 L x B 1 〕1 2 質量部（固形分換算）を添加し、次いで、ポリオキシエチレン（ 2 ）ドデシルエーテル硫酸ナトリウム 3 質量部をイオン交換水 1 2 0 質量部に添加した水溶液 1 2 3 質量部を入れ、さらに、着色剤微粒子分散液〔 1 〕1 2 0 質量部を添加し、再度 5 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 1 0 に調整した後、液温を 3 0 に調整した。

次に、凝集剤として塩化マグネシウム 3 5 質量部をイオン交換水 3 5 質量部に溶解させた 3 0 の水溶液を、撹拌状態にある反応系中に 1 0 分間かけて添加した。そして、添加後 3 分経過してから昇温を開始し、反応系を 6 0 分間かけて 9 0 まで昇温し、凝集を進行させた。凝集により形成される凝集粒子の大きさを「マルチサイザー 3」（ベックマン・コールター社製）によって測定しながら、体積基準のメディアン径（D₅₀）が 6 . 5 μ m になった時点で、2 0 % 塩化ナトリウム水溶液 7 5 0 質量部を添加して粒子成長を停止させた後、液温を 9 8 にして撹拌を継続し、フロー式粒子像分析装置「FPIA - 2 1 0 0」（シスメックス社製）によって凝集粒子の平均円形度を観察しながら、凝集した微粒子の融着を進行させ、平均円形度が 0 . 9 6 5 になった後、液温を 3 0 まで冷却し、会合液〔 1 〕を得た。

この会合液〔 1 〕を遠心脱水機を用いて固液分離した。次いでトナー粒子からなる固形

物をフラッシュジェットドライヤーにより水分量 0.2%まで乾燥させることにより、トナー母体〔1〕を得た。

このトナー母体〔1〕100質量部に、一次平均粒子径が12nmであるヒュームドシリカ0.8質量部を、ヘンシェルミキサーにて混合する外添剤処理を行うことにより、トナー〔1〕を得た。混合条件は、水冷により20～30の範囲に維持しながら、攪拌翼の周速が24m/秒にて攪拌力で20分間とした。

【0086】

〔トナーの製造例2～10〕

トナーの製造例1において、メイン樹脂微粒子の添加量、並びにサブ樹脂微粒子の種類および添加量を表2に従って変更したことの他は同様にして、会合液〔2〕～〔10〕によるトナー〔2〕～〔10〕を得た。

なお、トナー〔1〕～〔6〕が本発明に係るものであり、トナー〔7〕～〔10〕が比較用のものである。

【0087】

〔評価1：反応残渣の割合についての評価〕

会合液〔1〕～〔10〕について、それぞれを目開き150μmの篩に通し、通し終わった篩を軽く水洗いした後、室温で12時間放置して乾燥させ、篩に付着した反応残渣の量を下記式(1)に従って計量し、下記式(2)に従って残反応残渣の割合を算出した。結果を表2に示す。

式(1)：反応残渣の量(g) = (乾燥後の篩の質量) - (事前に計っておいた乾燥時の篩の質量)

式(2)：反応残渣の割合(%) = { 反応残渣の量(g) / 会合液における固形分の質量(g) } × 100

なお、反応残渣の割合が1%未満である場合に、量産可能な生産性および製造安定性が得られると判断される。

【0088】

〔評価2：トナーの製造安定性の評価〕

それぞれのトナーの製造例1～11に従って、同処方では会合液の作製を10回ずつ行い、凝集剤(塩化マグネシウム)を添加した時点から平均円形度が0.965になった時点までの所要時間を分単位で測定し、所要時間の標準偏差を算出した。結果を表2に示す。

なお、標準偏差が30以下である場合に、高い製造安定性が得られると判断される。

【0089】

〔評価3：画像欠陥の発生の有無の評価〕

トナー〔1〕～〔10〕について、市販の複写機「bizhub 751」(コニカミノルタビジネステクノロジーズ社製)にトナーを搭載し、A3サイズの画像支持体を用いてベタ黒画像を形成したテスト画像を得、このテスト画像における転写抜け、具体的には0.1mm以上の白点状画像欠陥の数を計数し、下記の評価基準に従って評価した。結果を表2に示す。

なお、ランク3以上である場合に実用上問題がないと判断される。

- 評価基準 -

ランク5：画像欠陥がまったくない

ランク4：画像欠陥がA3全域で1～2個

ランク3：画像欠陥がA3全域で3～5個

ランク2：画像欠陥がA3全域で6～20個

ランク1：画像欠陥がA3全域で21個以上

【0090】

10

20

30

40

【表 2】

	トナ No.	結着樹脂				評価結果		
		メイン樹脂		サブ樹脂		反応 残渣 の割合 (%)	製造 安定性 (標準偏差)	画像欠陥 の発生
		種類	添加部数	種類	添加部数			
実施例 1	1	A	278質量部	B 1	12質量部	0.23	22.1	ランク 5
実施例 2	2	A	278質量部	B 2	12質量部	0.45	19.5	ランク 5
実施例 3	3	A	278質量部	B 3	12質量部	0.54	19.1	ランク 4
実施例 4	4	A	278質量部	B 4	12質量部	0.22	10.5	ランク 3
実施例 5	5	A	278質量部	B 5	12質量部	0.15	21	ランク 4
実施例 6	6	A	278質量部	B 6	12質量部	0.67	30	ランク 3
比較例 1	7	A	278質量部	B 7	12質量部	2.34	72	ランク 2
比較例 2	8	A	278質量部	B 8	12質量部	2.55	53	ランク 1
比較例 3	9	A	278質量部	B 9	12質量部	3.23	75	ランク 2
比較例 4	10	A	278質量部	B 10	12質量部	1.55	88	ランク 2

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 日下 奈津子

東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

(72)発明者 野宮 誠

東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB03 CA05 CA18 EA03 EA05 EA07