

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4506592号
(P4506592)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl. F 1
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 381

請求項の数 13 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2005-209845 (P2005-209845)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成17年7月20日 (2005.7.20)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2007-25448 (P2007-25448A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成19年2月1日 (2007.2.1)	(74) 代理人	100101719
審査請求日	平成20年4月23日 (2008.4.23)		弁理士 野口 恭弘
		(72) 発明者	佐々木 有希
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	平岡 智
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	目羅 史明
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液、静電荷像現像トナー、それらの製造方法、静電荷像現像剤、及び、画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S P 値が 1 0 . 5 より大きい重縮合性単量体を少なくとも 1 種含む油相を得る工程、油相を水系媒体中に乳化分散する工程、及び、
 乳化分散物を重縮合し樹脂粒子分散液を得る工程
 を含む静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法であって、
 油相及び / 又は水系媒体に共界面活性剤として炭素数 8 ~ 3 0 のアルキルアルコール類を含むことを特徴とする
 静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項2】

前記 S P 値が 1 0 . 5 より大きい重縮合性単量体の少なくとも 1 種が、S P 値が 1 0 . 5 より大きく、かつ下記式に示す H L B が 5 . 5 以上の重縮合性単量体であるか、又は、前記油相が、下記式に示す H L B が 5 . 5 以上の重縮合性単量体を少なくとも 1 種更に含む請求項 1 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

$$H L B = 2 0 M w / M$$

(式中、M は重縮合性単量体の分子量を表し、M w は重縮合性単量体の親水性部分の分子量を表す。)

【請求項3】

前記樹脂粒子分散液中における樹脂粒子のメジアン径が 0 . 0 5 ~ 2 μ m であり、かつ前記樹脂粒子分散液中における樹脂粒子の算術標準偏差が 0 . 5 0 以下である請求項 1 又

は 2 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項 4】

前記油相が、ラジカル重合性単量体を少なくとも 1 種含み、かつ、
前記乳化分散物を重縮合し樹脂粒子分散液を得る工程が、乳化分散物を重縮合及び重合し樹脂粒子分散液を得る工程である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項 5】

前記乳化分散物を重縮合及び重合し樹脂粒子分散液を得る工程が、乳化分散物を重縮合する工程、及び、前記重縮合の後、乳化分散物を重合し樹脂粒子分散液を得る工程である請求項 4 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

10

【請求項 6】

前記油相及び / 又は前記水系媒体に重縮合触媒を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項 7】

前記重縮合触媒が、界面活性効果を有する強酸である請求項 6 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項 8】

前記界面活性効果を有する強酸が、アルキル基若しくはアラルキル基を有するスルホン酸、アルキル基若しくはアラルキル基を有する硫酸エステル、又は、これらの塩化合物である請求項 7 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液。

【請求項 10】

少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程、及び、

該凝集粒子を加熱して融合させる工程

を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、

前記樹脂粒子分散液が請求項 9 に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液であることを特徴とする

30

静電荷像現像トナーの製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の静電荷像現像トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤。

【請求項 13】

潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、

前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、

前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、

前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程と

を含む画像形成方法であって、

前記トナーとして請求項 11 に記載の静電荷像現像トナー、又は、前記現像剤として請求項 12 に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする

40

画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発色性、OHP 透過性などの諸特性に優れ、電子写真法または静電記録法等による画像形成の際に好適に用いられる静電荷像現像用トナーとトナー原材料、その製造

50

方法、現像剤、及び、画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、デジタル化技術の急速な普及により、一般家庭、オフィス、パブリッシング領域のユーザーにおけるプリント、コピーなどのアウトプットにおける高画質化要求が高まっており、その高画質化要求に答えるため、特に電子写真に用いるトナーにおいては、その粒子径を小粒子径化し解像度の向上が試みられており、現在では5 μm の領域まで小粒子径化が図られている。この場合、トナーの小粒子径化において従来トナーの製造に使用されてきた混練粉碎法では、製造エネルギー、コストの観点で対応が難しく、現在は水系媒体中での懸濁重合法や、溶解懸濁法、乳化重合凝集法などいわゆる化学製法により樹脂分散液を製造し、それを造粒してトナーを製造する技術に移行しつつある。

10

このような静電荷現像用トナーの化学的製造方法に用いる樹脂分散液は、水系媒体中で樹脂粒子を安定的に分散分布する必要がある。なぜなら、樹脂分散液中での粒子の沈降、浮遊、また粒子形の経時的な変化は、後のトナー製造工程に影響を与え、その結果トナーの品質劣化、またそれに起因する画質等へ悪影響を与えることになるからである。

一般的に、静電荷像形成用トナーにおいては、トナー粒子の粒子径およびその粒子径分布の制御をすることは広く実施されている技術である。特に粒子径分布が広くなりやすい混練粉碎法や懸濁重合法により製造したトナーは、分級によって所望の粒径のトナー粒子を得る工程を経るのが一般的である。この結果、粒径な均一なトナーからは、均一で高画質な画像を得ることができる。

20

【0003】

上述したように、現在汎用されている水系媒体中での樹脂の重合方法としては、懸濁重合法や、溶解懸濁法、乳化重合凝集法が挙げられる。乳化重合の中で、特に、臨界ミセル濃度(CMC)未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、非特許文献1等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られている。これは、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤量の存在下での、数 μ 程度の粒径の単量体粒子の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体粒子からの単量体の拡散による供給を受けて重合体粒子が成長し形成されるのに対して、ミニエマルジョン重合では、単量体微粒子内で単量体が重合することから、物質の移動(拡散等)を伴わないという点で、形状、特性において均一な重合体微粒子を形成することができるという利点がある。つまり、ミニエマルジョン重合では、単量体分散液の液滴の大きさを調節することによってポリマー粒子の直径を調節することができる。

30

【0004】

このミニエマルジョン重合においては、疎水性添加剤を重合すべき単量体中に混入した場合、オストワルド熟成を減少させることは公知である。オストワルド熟成(オストワルド成長とも言う。)とは、多分散系においてより小さい粒子が徐々に溶解してゆき、且つそれがさらに大きい粒子へと成長する過程であると理解される。この疎水性添加剤は、共界面活性剤、安定化助剤、ヒドロフォーブとも称され(非特許文献2及び3など)、ミニエマルジョン重合を実施するうえで非常に重要な構成要素のひとつとなっており、数多くの物質が検討されてきている。更に、このミニエマルジョン重合を用いたトナー、およびその製造方法に関しては、既にいくつかの発明がなされている。

40

【0005】

特許文献1によれば、単量体と着色剤をミニエマルジョン重合して得た着色剤含有重合体微粒子を凝集させる静電荷現像用トナーの製造方法が発明されているが、その重合の際に使用する共界面活性剤は公知のものを使用できるとし、使用する単量体と共界面活性剤の組み合わせにはいたっていない。

特許文献2においては、ミニエマルジョン重合を用いて製造した樹脂微粒子を最外層以外に含む、多段重合による樹脂微粒子を塩析/融着したトナーが発明されているが、同発明のミニエマルジョン重合においては、共界面活性剤の使用が言及されていない。

50

さらに特許文献3においても、安定化剤と称される共界面活性剤としては、n-アルカン類、ハロゲン化n-アルカン類、脂肪族アルコール類および脂肪族アルコール類のエステルから選択されるとされ、特許文献4では、フリーラジカル乳化重合の際に使用する補助安定剤（共界面活性剤）の水中への溶解度が規定されている。しかし、いずれの先行発明においても水中での重縮合は検討されていない。

【0006】

また、非特許文献4においては、ドデカンジ酸とドデカンジオール等からポリエステルを水中で重縮合した結果が記されている。しかし、同論文、およびその他の研究論文においても、共界面活性剤としてのアルキルアルコール類の物性とミニエマルジョン重縮合工程、同工程により製造する分散液の性状、さらに同分散液を使用して製造するトナーの物性について研究した例はない。当然のことながら、重縮合に用いられる単量体の物性と共界面活性剤の組み合わせを、その機構から解明した例もない。

10

このように、ミニエマルジョン重合において必要不可欠な共界面活性剤に関しては、多数の物質が検討され、共界面活性剤として使用できることが報告されてきたものの、ある特定の物性を有する単量体の重縮合工程に適切な共界面活性剤を示唆する検討はなされていない。更にミニエマルジョン重合によりトナーを製造する場合に適切な共界面活性剤の選択に関する議論はされていない。

【0007】

【特許文献1】特開2001-290308号公報

【特許文献2】特開2002-49180号公報

20

【特許文献3】特開2004-514181号公報

【特許文献4】特開平10-60013号公報

【非特許文献1】P. L. Tang, E. D. Sudol, C. A. Silebi, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.43, p.1059 (1991)

【非特許文献2】Chorng-Shyan Chern and Chi-Han Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.92, p.1961 (2004)

【非特許文献3】Katharina Landfester, Nina Bechthold, Franca Tiarks, and Markus Antonietti, *Macromol. Symp.*, vol.150, p.171 (2000)

【非特許文献4】Matthineu Barrere and Katharina Landfester, *Polymer.*, vol.44, p.2833 (2003)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、水系媒体中に樹脂粒子が安定して乳化分散され、粒度分布の狭い静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液を提供することであり、また、これを利用して、定温定着と均一な粒径、狭い粒径分布を両立する静電荷像現像トナーを製造し得る静電荷像現像トナーの製造方法、それにより得られる静電荷像現像トナー、そのトナーを用いた静電荷像現像剤、及び、画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者らは、以上の状況を鑑み、鋭意検討の結果、以下の<1>、<6>~<10>の構成により、静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液を低エネルギー、低コスト、低環境負荷で製造するのはもちろんのこと、樹脂粒子分散液の安定性および分散樹脂粒子の均一化を実現し、さらにトナーおよび該トナー、現像剤等により形成される画像に対して、その定着性や画像形成性を改良しうることを見出した。好ましい実施態様である<2>~<5>とともに以下に示す。

<1> SP値が10.5より大きい重縮合性単量体を少なくとも1種含む油相を得る工程、油相を水系媒体中に乳化分散する工程、及び、乳化分散物を重縮合し樹脂粒子分散液を得る工程を含む静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法であって、油相及び／

50

又は水系媒体に共界面活性剤として炭素数 8 ~ 30 のアルキルアルコール類を含むことを特徴とする静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法、

< 2 > 前記油相が、HLB が 5 . 5 以上の重縮合性単量体を少なくとも 1 種含む上記 < 1 > に記載の静電荷像現像トナー用樹脂分散液の製造方法、

< 3 > 該樹脂粒子分散液中における樹脂粒子のメジアン径が 0 . 0 5 ~ 2 μ m であり、該樹脂粒子分散液中における樹脂粒子の算術標準偏差が 0 . 5 0 以下である上記 < 1 > 又は < 2 > に記載の静電荷像現像トナー用分散液の製造方法、

< 4 > 該樹脂分散液中における共界面活性剤の含有量が、用いた重合性単量体に対し 0 . 1 ~ 4 0 重量%である上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法、

< 5 > 該樹脂粒子分散液中の樹脂が結晶性樹脂であり、その結晶融点が 5 0 以上 1 2 0 未満である上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法、

< 6 > 上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液、

< 7 > 少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程、及び、該凝集粒子を加熱して融合させる工程を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が上記 < 6 > に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液であることを特徴とする静電荷像現像トナーの製造方法、

< 8 > 上記 < 7 > に記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー、

< 9 > 上記 < 8 > に記載の静電荷像現像トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤、

< 1 0 > 潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーとして上記 < 8 > に記載の静電荷像現像トナー、又は、前記現像剤として上記 < 9 > に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、安定に保持でき、かつ、分散している樹脂粒子が狭い粒度分布を有する樹脂粒子分散液を提供することができる。

また、本発明によれば、該樹脂分散液を使用して、安定した定温定着性と高い画像品質を有する静電荷像現像トナー、それを用いた現像剤、及び、画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、水系媒体中である特定の物性を有する単量体を含む油相を乳化重合することにより作製される樹脂粒子分散液において、ある限定された構造を有する共界面活性剤を使用した場合に、樹脂粒子分散液の安定性の向上や分散粒子の均一化をもたらす、さらに該分散液を静電荷像現像トナー製造に使用することで、定温定着と均一な粒径、狭い粒径分布を両立するトナーの製造が可能であることを見出した。以下、本発明の詳細を記載する。

【0012】

(静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法)

本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液(以下、単に樹脂粒子分散液ともいう。)の製造方法は、SP値が10.5より大きい重縮合性単量体を少なくとも1種含む油相を得る工程、油相を水系媒体中に乳化分散する工程、及び、乳化分散物を重縮合し樹脂粒子分散液を得る工程を含む静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法であって、油相及び/又は水系媒体に共界面活性剤として炭素数8~30のアルキルアルコール類を含むことを特徴とする。

【0013】

本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法では、水系媒体中で重縮合性単量体を含む乳化分散物を重縮合する工程を含む。本発明の場合、予め単量体を機械的なせん断力、超音波などを用いて共界面活性剤及び必要により界面活性剤などを溶解した水系媒体中に分散した後、加熱し、重縮合を行う。また、単量体を他の媒体に溶解せしめ、更に必要であれば、共界面活性剤、界面活性剤等を溶解した油相を作製し、上記水系媒体中に分散した後、加熱し、重縮合を行う。この場合の重合方法としては、水系媒体中での粒子の重合方法として懸濁重合法、ミニエマルジョン法、マイクロエマルジョン法、多段膨潤法やシード重合を含む乳化重合法、ウレタン等の樹脂を用いた伸長反応法など通常の水系媒体中での不均一系重合形態を利用することが可能である。これらの重合方法の中で、均一な粒子径を得、粒子径分布が揃いやすいという点から、マイクロエマルジョン法、ミニエマルジョン重合法が好ましく用いられ、最も好適にはミニエマルジョン重合法が適切である。

10

【0014】

本発明に用いることができる重縮合性単量体は、SP値が10.5より大きい単量体を少なくとも1種類含む。用いる重縮合性単量体は、その少なくとも1種が上記物性を有していれば、特に限定はなく、脂肪族、脂環族、芳香族の多価カルボン酸、それらのアルキルエステルと多価アルコール、それらのエステル化合物、多価アミン、ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

【0015】

SP値とは、溶解度パラメーターと称される物質の凝集エネルギーの大きさを表す数値で、Fedorsによって提案された方法[Polym. Eng. Sci., vol 14, p 147 (1974)]に従い、原子または原子団の蒸発エネルギーおよびモル体積をそれぞれ e_i 、 v_i とすると、溶解度パラメーターは次式によって算出される。

$$= \left(\frac{e_i}{v_i} \right)^{1/2}$$

【0016】

本発明で用いられるSP値が10.5より大きい重縮合性単量体は、SP値が該当する単量体であり、上述した各種重合法に用いられるものであれば制限されない。本発明における共界面活性剤との組み合わせによる効果が好ましく発揮される単量体としては、少なくとも2種類の重縮合性単量体のSP値が10.5より大きい場合、または少なくとも1種類の重縮合性単量体のSP値が11.0より大きい場合である。最も効果的に発現される単量体としては、少なくとも1種類の重縮合性単量体のSP値が10.5より大きくさらに少なくとも1種類の重縮合性単量体のSP値が11.0より大きい場合、または少なくとも1種類の重縮合性単量体のSP値が11.5より大きい場合である。また、SP値は18.0以下が好ましく、16.0以下であることが好ましい。

30

【0017】

本発明に用いることができる重縮合性単量体としては、特に限定はなく、脂肪族、脂環族、芳香族の多価カルボン酸、それらのアルキルエステルと多価アルコール、それらのエステル化合物、多価アミン、ヒドロキシカルボン酸、又は、それらの混合物などを用いることができ、それらを直接エステル化反応、エステル交換反応、アミド化反応などにより重合を行うことができる。また作製される重縮合性樹脂の結晶化度に関しても特に限定されない。

40

【0018】

本発明に用いることのできる重縮合性単量体としてのポリオールは、1分子中に水酸基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジオールは1分子中に水酸基を2個含有する化合物であり、SP値が10.5より大きいジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、シクロペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカ

50

ンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等も挙げることができる。

S P値が10.5より大きいジオール以外のポリオールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサヒドロキシメチルメラミン、ヘキサヒドロキシエチルメラミン、テトラヒドロキシメチルベンゾグアナミン、テトラヒドロキシエチルベンゾグアナミン等を挙げることができるが、これに限定されない。

【0019】

多価カルボン酸は、1分子中にカルボキシル基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジカルボン酸は1分子中にカルボキシル基を2個含有する化合物であり、S P値が10.5より大きいジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、 α -メチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*p*-カルボキシフェニル酢酸、*p*-フェニレンジグリオール酸、*p*-フェニレンジグリオール酸、*o*-フェニレンジグリオール酸、ジフェニル-*p*, *p*'-ジカルボン酸などを挙げることができるがこれに限定されるものではない。2価以外の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸等を例示することができる。

10

【0020】

その他のS P値が10.5より大きい重縮合性単量体としては、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシウンデカン酸、*m*-フェニレンジグリオール酸、*p*-フェニレンジグリオール酸、*o*-フェニレンジグリオール酸、ジフェニル-*p*, *p*'-ジカルボン酸などを挙げることができる。

20

【0021】

また、上記のS P値を有する重縮合性単量体と重縮合を行う単量体に制限はなく、S P値が10.5より大きい単量体同士での重縮合を行うこともできるし、S P値が10.5以下である単量体と重縮合を行ってもよい。

【0022】

S P値が10.5以下である後者の単量体の例としては、ポリオールにはヘキサデカンジオール、オクタデカンジオールなどを挙げることができるが、水酸基個数や単量体種については、S P値が10.5以下であれば限定されることはない。

多価カルボン酸としては、アゼライン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラクロルフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、テレフタル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、その他としてヒドロキシドデカン酸、ヒドロキシヘキサデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸を挙げることができるが、これにカルボン酸価数、単量体種は限定されることはない。

30

また、ポリアミドを得るために使用される多価アミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,4-ブテンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジメタチルアミン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法によれば、上記のポリオールのうち、ドデカンジオール、デカンジオール、ノナンジオール、オクタジオール、ヘキサジオール、ブタンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等のジオール、上記カルボン酸のうち、アゼライン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フマル酸を含むポリエステル製造の場合に、その効果を大きく発揮することができる。

40

【0024】

特に効果を発現する単量体の組み合わせとしては、ブタンジオールと、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸から選ばれる酸との組み合わせ、ヘキサジオールとアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸から選ばれる酸との組み合わせ、オクタン

50

ジオールとアジピン酸、セバシン酸から選ばれる酸との組み合わせ、ノナンジオールとアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸から選ばれる組み合わせにおいてである。これらにトリメリット酸、ピロメリット酸、フマル酸を加えた組み合わせも好適である。

これらの中でも特にトナーへの適性を考慮すると、ヘキサンジオールとアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸から選ばれる酸との組み合わせ、オクタンジオールとアジピン酸、セバシン酸から選ばれる酸との組み合わせ、ノナンジオールとアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸が好ましく使用される。

【0025】

また、本発明の重縮合性単量体中にHLBが5.5以上である単量体を含む場合、本発明を効果を十分に発揮することができる。ここでHLBとは、親水性脂肪親和性平衡と定義されるす指標(W. C. Griffin; J. Society Cosmetics Chemists, 1, 311 (1949))で、実験的に決定されるが、種々の式を使用して計算することもできる。

例えば本発明においては、

$$HLB = 20Mw / M$$

(式中、Mは分子量を表し、Mwは親水性部分の分子量を表す。)を用いて算出する。

本発明に用いることのできる重縮合性単量体としては、HLBが5.5以上であることが好ましく、5.5~18.0がより好ましく、5.5~17.0がさらに好ましい。HLB値が5.5以上である単量体は、親水性が大きく従来の共界面活性剤では水相中で油滴を安定的に作製し、保持することが困難であった。しかし、本発明に従い特定の共界面活性剤とともに水系媒体中で重縮合する場合、油滴を安定的に作製し、保持することができる。HLB値が5.5以上である単量体を使用してトナー用樹脂分散液を作製した場合、その分散液から製造されるトナーは適度な柔軟性と帯電を付与することができる。

【0026】

HLBが5.5以上である重縮合性単量体としては、ジオールとしては、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、シクロペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール等を挙げることができる。2価以外のポリオールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサヒドロキシメチルメラミン、ヘキサヒドロキシエチルメラミン、テトラヒドロキシメチルベンゾグアナミンを挙げることができる。

ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、 α -メチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*p*-カルボキシフェニル酢酸、*p*-フェニレン二酢酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、ジグリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、テトラクロルフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、テレフタル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等を挙げることができる。

2価以外の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸を例示できる。

【0027】

その他のHLBが5.5以上である重縮合性単量体としては、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシウンデカン酸、ヒドロキシドデカン酸、*m*-フェニレンジグリコール酸、*p*-フェニレンジグリコール酸、*o*-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル-*p*, *p'*-ジカルボン酸を挙げることができる。

【0028】

上記のHLB値を有する重縮合性単量体と重縮合を行う単量体に制限はなく、HLB値が5.5以上の単量体同士での重縮合を行うこともできるし、HLB値が5.5以下である単量体と重縮合を行ってもよい。

【0029】

本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法によれば、上記の重縮合性単

10

20

30

40

50

量体から選ばれる組み合わせのうち、多価アルコールにブタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオールのいずれか1種以上を含み、更に多価カルボン酸にアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フマル酸のいずれか1種以上を含む組み合わせが、トナーとしての性能を発揮し、本発明の効果を奈何なく発揮することができる。

【0030】

本発明において、静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の分散媒は、水系媒体である。

本発明に用いることのできる水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水や、エタノール、メタノール等のアルコール類などが挙げられる。これらの中でも、エタノールや水であることが好ましく、蒸留水及びイオン交換水等の水が特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、水系媒体には、水混和性の有機溶媒を含んでいてもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、アセトンや酢酸等が挙げられる。

【0031】

また、本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液の製造方法は、乳化分散時に炭素数8～30のアルキルアルコール類を共界面活性剤として含む。

共界面活性剤は、乳化重合において、オストワルド熟成を減少させるために添加される。

共界面活性剤が、水系媒体中に分散した液滴中に配合され、液滴を安定化させるものであるためには、共界面活性剤には一般に疎水性であることが要求される。しかし、本発明に示すような、比較的大きな凝集性を有する重縮合性単量体を水系媒体中で重縮合させる場合は、疎水性を有するだけでなく、その共界面活性剤が親水性官能基を有することが必要である。これは、共界面活性剤の強い疎水性を有する主鎖に親水性官能基を有することにより、その化合物の疎水性によりオストワルド熟成を抑制し、粒子表面に配向する親水性基により粒子同士の凝集を抑制することができるためと考えられる。親水性官能基は特に限定されず、一般的な官能基を有することができる。

【0032】

本発明における共界面活性剤としては、炭素数が8～30のアルキルアルコール類が好適である。炭素数が7以下であると、疎水性が十分でなくなる。一方、炭素数が30以上であると疎水性が強くなりすぎ、粒子安定化へ寄与する化合物としての親疎水バランスが崩れる。さらに、粘度の上昇、融点上昇などにより、分散状態の悪化や、本発明の分散液を用いて作製した静電荷像現像トナー粒子の内部状態の不均一化や、低温定着性の悪化、融点やガラス転移温度に影響を与えオフセット現象やトナーの流動性の悪化などを誘発するおそれがある。

特に水系媒体中での重縮合においては、水相に作製される油滴表面で重縮合性単量体と触媒が相互作用するため、重縮合性単量体と粒子表面の共界面活性剤親水性基のバランスを欠くと、粒子の不安定化以外にも、重縮合が十分に進まない等の反応性へ悪影響を及ぼすことがある。

【0033】

本発明に用いることのできる炭素数が8～30のアルキルアルコール類としては、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デカノール、ウンデカノール、ラウリルアルコール、トリデカノール、ミリスチルアルコール、ペンタデカノール、セチルアルコール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール(ドコサノール)、トリコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール、これらの環状化合物、上記主鎖を有する分岐化合物等が挙げられる。また、ヒドロキシル基以外の官能基を有していてもよい。上記共界面活性剤のうち、特に好ましく用いられるのは、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ドコサノールであり、特に好ましいのは、セチルアルコール、ステアリルアルコールである。

【0034】

上記共界面活性剤は、すでに知られている他の種類の共界面活性剤と併用して使用することができる。その共界面活性剤としては、例えば、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8～30のアルカン類、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート等の炭素数8～30のアルキルアクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8～30のアルキルチオール類、及び、その他ポリスチレン、ポリエステル等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0035】

また、共界面活性剤の含有量は本発明に含まれる重合性単量体に対し0.1～40重量%であることが好ましく、0.1～30重量%がより好ましく、0.1～20重量%がさらに好ましい。共界面活性剤の含有量が0.1重量%以上であると、分散液への共界面活性剤配合効果が十分発揮でき、分散液中の安定性が保持でき、分散滴径が時間の経過に伴い変化せず、樹脂粒子径が大きくなり、その粒子径分布が広くなり好ましい。またさらに、重合が十分に進行し、所望の分子量の樹脂が、樹脂分子量分布が広くなり好ましい。また、含有量が40重量%以下であると、分散液中の粘度の制御が容易であり、目的とする単量体の重縮合やその他の重合を阻害しないため好ましい。更には、該粒子分散液を使用して製造したトナーにおいて、その定着性や帯電性が良好で好ましい。

【0036】

本発明における重縮合触媒としては、界面活性剤型触媒と金属触媒、加水分解酵素型触媒等を挙げることができる。

界面活性剤型触媒としては、界面活性効果を有する強酸を例示でき、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルジスルホン酸、アルキルフェノールスルホン酸、アルキルナフタリンスルホン酸、アルキルテトラリンスルホン酸、アルキルアリルスルホン酸、石油スルホン酸、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸、高級アルコールエーテルスルホン酸、アルキルジフェニルスルホン酸、長鎖アルキル硫酸エステル、高級アルコール硫酸エステル、高級アルコールエーテル硫酸エステル、高級脂肪酸アミドアルキロール硫酸エステル、高級脂肪酸アミドアルキル化硫酸エステル、硫酸化脂肪、スルホ琥珀酸エステル、各種脂肪酸、スルホン化高級脂肪酸、高級アルキルリン酸エステル、樹脂酸、樹脂酸アルコール硫酸、及びこれらすべての塩化合物などが挙げられ、必要に応じて複数を組み合わせてもよい。これらの中でも、アルキル基若しくはアラルキル基を有するスルホン酸、アルキル基若しくはアラルキル基を有する硫酸エステル、又は、これらの塩化合物であることが好ましく、前記アルキル基又はアラルキル基の炭素数が7～20であることがより好ましい。具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸、しょうのうスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、モノブチルフェニルフェノール硫酸、ジブチルフェニルフェノール硫酸、ドデシル硫酸、ナフテニールアルコール硫酸、ナフテン酸等が挙げられる。

なお、界面活性効果を有する強酸とは、疎水基と親水基とからなる化学構造を有し、少なくとも親水基の一部がプロトンからなる強酸の構造を有し、乳化機能と触媒機能とを併せ持つ触媒である。

【0037】

金属触媒としては以下のものを挙げることができるが、これに限定されるものではない。例えば、ズ化化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、希土類金属触媒等を挙げられる。希土類含有触媒としては具体的には、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素としてランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)などの元素を含むものが有効であり、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、又はトリフラート構造を有するものなどが有

10

20

30

40

50

効である。前記トリフラートとしては、構造式では、 $X(O\ SO_2\ CF_3)_3$ が挙げられる。Xは、希土類元素であり、これらの中でも、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、イッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)などであることが好ましい。

ランタノイドトリフラートについては、例えば、有機合成化学協会誌、第53巻第5号、p44-54に詳述されている。

これらの金属は、複数組み合わせることもできるし、リン化合物等、または上述した界面活性型酸触媒と組み合わせることもできる。

【0038】

加水分解酵素型触媒としてはエステル合成反応を触媒するものであれば特に制限はない。本発明に用いることのできる加水分解酵素としては、例えば、カルボキシエステラーゼ、リパーゼ、ホスホリパーゼ、アセチルエステラーゼ、ペクチンエステラーゼ、コレステロールエステラーゼ、タンナーゼ、モノアシルグリセロールリパーゼ、ラクトナーゼ、リポプロテインリパーゼ等のEC(酵素番号)3.1群(丸尾・田宮監修「酵素ハンドブック」朝倉書店(1982)等参照)に分類されるエステラーゼ、グルコシダーゼ、ガラクトシダーゼ、グルクロニダーゼ、キシロシダーゼ等のグリコシル化合物に作用するEC3.2群に分類される加水分解酵素、エポキシドヒドラーゼ等のEC3.3群に分類される加水分解酵素、アミノペプチダーゼ、キモトリプシン、トリプシン、プラスミン、ズブチリシン等のペプチド結合に作用するEC3.4群に分類される加水分解酵素、フロレチンヒドラーゼ等のEC3.7群に分類される加水分解酵素等を挙げることができる。

上記のエステラーゼのうち、グリセロールエステルを加水分解し脂肪酸を遊離する酵素を特にリパーゼと呼ぶが、リパーゼは有機溶媒中での安定性が高く、収率良くエステル合成反応を触媒し、さらに安価に入手できることなどの利点がある。したがって、本発明のポリエステルの製造方法においても、収率やコストの面からリパーゼを用いることが望ましい。

【0039】

リパーゼには種々の起源のものを使用できるが、好ましいものとして、シュードモナス(Pseudomonas)属、アルカリゲネス(Alcaligenes)属、アクロモバクター(Achromobacter)属、カンジダ(Candida)属、アスペルギルス(Aspergillus)属、リゾプス(Rhizopus)属、ムコール(Mucor)属等の微生物から得られるリパーゼ、植物種子から得られるリパーゼ、動物組織から得られるリパーゼ、さらに、パンクレアチン、ステアプシン等を挙げることができる。このうち、シュードモナス属、カンジダ属、アスペルギルス属の微生物由来のリパーゼを用いることが望ましい。

【0040】

上記触媒において、より低温度での重縮合を達成するためには、界面活性剤型触媒、希土類元素触媒、酵素触媒が有効である。希土類金属触媒においては特にY、Sc、Yb、Smなどの元素をその構成成分とする触媒の使用が望ましい。この場合、注意する点としては触媒が重合中の乳化分散物又は樹脂粒子と水系媒体中に分配される事を念頭に、より疎水性または分子量の大きな前記触媒化合物が好ましい。同様に、界面活性剤型触媒も好適に使用することができる。特に好ましく使用される界面活性剤型触媒としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンシルホン酸等を挙げることができる。

また、触媒の添加量としては、重縮合性単量体に対して0.1~10,000ppmの割合で1種類又は複数添加することができる。

【0041】

本発明においては、樹脂粒子分散液中の樹脂粒子のメジアン径は0.05~2.0 μ mであることが好ましく、0.1~1.5 μ mがより好ましく、0.1~1.0 μ mがさらに好ましい。このような分散は、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置(例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」)、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。粒子径が小さすぎると粒子化の際の凝集性が悪化し、遊離の樹脂粒子の発生が生じやすく、また系の粘度も上昇しやすくなり粒径の制御が困難になる。大きすぎると、粒子化の際、粗粉の発生が生じやすくなり粒度分布

が悪化するとともにワックスなどの離型剤が遊離しやすくなるために、定着時の剥離性やオフセットの発生温度が低下したりする。

【0042】

本発明の樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の算術標準偏差は0.60以下であることが好ましい。この算術標準偏差が0.60以下であると、樹脂粒子の径の分布が広くならず、トナー製造の際に、離型剤が樹脂中に適切かつ均一に含有され、定着性及び凝集性、粗粉の影響によるトナー粒径、粒径分布、形状制御性、粉体流動性などが良好であり好ましい。また、本発明の樹脂粒子分散液を使用して作製されるトナーにおいて、かぶりや画像の悪化、転写効率の低下が起こらず好ましい。算術標準偏差は、より好ましくは0.50以下、さらに好ましくは0.40以下、最も好ましくは0.30以下であることが適切である。なお、算術平均標準偏差は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用いて算出することができる。

10

【0043】

また、樹脂粒子分散液中においては、超微粉や超粗粉の発生がないことも重要であり、メジアン径0.01 μm以下又は5.0 μm以上の粒子の比率は10%以下であることが望ましく、より好ましくは5%以下であることがさらに望ましい。

なお、樹脂粒子のメジアン径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用いて測定することができる。

【0044】

本発明の樹脂粒子分散液中の重縮合樹脂粒子が結晶性の樹脂である場合、結晶融点 T_m が、定着温度域および定着性の観点から50以上120未満である物質が好ましく使用される。さらに好ましくは55～110である。 T_m が上記範囲であると得られるトナーの耐ブロッキング性が良好であり、トナーの低温における熔融流動性が低下せず、定着性が良好であり好ましい。

20

【0045】

ここで、結晶性樹脂の融点の測定には、示差走査熱量計（DSC）を用い、室温から150まで毎分10の昇温速度で測定を行った時のJIS K-7121に示す入力補償示差走査熱量測定用の融解ピーク温度として求めることができる。なお、結晶性の樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明においては、最大のピークをもって融点とみなす。

30

【0046】

一方、重縮合樹脂粒子が非結晶性の樹脂である場合、ガラス転移点 T_g は30以上75未満であることが好ましく、より好ましくは45～65の範囲である。 T_g が上記範囲であると、得られるトナーの耐ブロッキング性が良好であり、トナーの低温における熔融流動性が低下せず、定着性が良好であり好ましい。

非結晶性樹脂のガラス転移点は、ASTM D3418-82に規定された方法（DSC法）で測定した値をいう。

【0047】

また、本発明の樹脂粒子分散液中の樹脂粒子において、トナー用樹脂として適当な重量平均分子量は1,500～60,000であることが好ましく、より好ましくは3,000～40,000の範囲である。重量平均分子量が上記範囲であると、トナー結着樹脂としての凝集力が低下しにくく、ホットオフセット性が良好であり、また、最低定着温度が上昇せず好ましい。

40

【0048】

本発明にはラジカル重合性単量体を含むことが、トナー樹脂製造上、およびトナー樹脂特性維持の観点から好ましい。本発明に使用することができるラジカル重合体は次のとおりであるが、これに限定されるものではない。

【0049】

<ラジカル重合単量体>

本発明におけるラジカル重合性単量体としては、ビニル系単量体、オレフィン系単量体

50

などを好ましく用いることができる。

ビニル系単量体としては、具体的には、例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(なお、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、*N*-ビニルピリジン、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-エチロールアクリルアミド、*N*-プロパノールアクリルアミド、*N*-メチロールマレインアミド酸、*N*-メチロールマレインアミド酸エステル、*N*-メチロールマレイミド、*N*-エチロールマレイミド等の*N*-置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。なお、これらの中で、*N*-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成された重合体に架橋反応を生起させることもできる。

【0050】

オレフィン系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。ジオレフィン系単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

また、上記ラジカル重合性単量体の中で好適に使用される樹脂としては、ビニル芳香族系、およびカルボン酸エステル類である。

【0051】

上述したラジカル重合性単量体を用いて製造する樹脂において、トナー用樹脂としては、定着性、画像形成性の観点から、ガラス転移温度が40以上100以下であることが好ましい。T_gが40以上であると、高温領域での結着樹脂自体の凝集力が低下しにくいため、定着の際にホットオフセットが生じにくく好ましい。また、T_gが100以下であると、十分な溶融が得られ、最低定着温度が上昇せず好ましい。ガラス転移温度は、さらに好ましくは50~80、最も好適には50~70が望ましい。

【0052】

これらラジカル重合性単量体は、その重合方法として、ラジカル重合開始剤を用いる方法、熱による自己重合法、紫外線照射を用いる方法等、既知の重合方法を採用することができる。この場合、ラジカル開始剤を用いる方法として、ラジカル重合開始剤は、油溶性、水溶性のものがあるが、どちらの開始剤も使用することができる。

【0053】

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)-ジヒドロクロライド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパーピバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)パリレート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-t-ブチルパーオキシ-メチルサクシネート、ジ-t-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジンジヒドロクロライド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、4, 4'-アゾビス(4-シアノワレリクアシド)等が挙げられる。

【0054】

本発明の樹脂粒子分散液中の樹脂粒子は、その酸価が1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であることが好ましい。この第一の理由は、高画質トナーとして実用に供するためには、水系媒体中でのトナーの粒子径、分布の制御が必要不可欠であるが、酸価が1 mg KOH / g 以上であると、十分な粒子径、および分布が達成、また、トナーの帯電性においても、十分な帯電性を得ることができるため好ましい。また酸価が50 mg KOH / g 以下であると、重縮合の際トナーとして画質強度を得るための十分な分子量を得ることが出来、またトナーの高湿度下での帯電性の環境依存も小さく、画像信頼性に優れ好ましい。

【0055】

本発明の工程では、重縮合性単量体、ラジカル重合性単量体に加え、分散液、トナー、および画像等の、使用目的に必要な特性を損なわない範囲で、水系媒体中で重合可能なその他の重合性単量体を加えることもできる。例えば、重付加性単量体、開環重合性単量体等である。

【0056】

<重付加性単量体>

重付加性単量体としては、ジイソシアネート類とジイソシアネート反応性である多活性水素化合物とに代表される単量体を用いることができる。

ジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、芳香族ジイソシアネート類、脂環式炭化水素ジイソシアネート類、ピフェ

10

20

30

40

50

ニルジイソシアネート類、ジあるいはトリフェニルアルカン（アルカンの炭素数 5 以下）ジイソシアネート類等が例示される。

脂肪族ジイソシアネート類としては、エタンジイソシアネート、プロパンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、 α -メチルブタンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、 α , β -ジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、ヘブタンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサンジイソシアネート、オクタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、3-プトキシヘキサンジイソシアネート、1,4-ブチレングリコール-ジプロピルエーテル- α , β -ジイソシアネート、ウンデカンジイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。

10

環状基を有する脂肪族ジイソシアネートとしては、 α , β -1,3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 α , β -1,2-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 α , β -1,2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 α , β -1,4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 α , β -1,4-ジエチルベンゼンジイソシアネート、 α , β -1,4-ジメチルナフタリンジイソシアネート、 α , β -1,5-ジメチルナフタリンジイソシアネート、3,5-ジメチルシクロヘキサン-1-メチルイソシアネート-2-プロピルイソシアネート、 α , β -n-プロピル-ピフェニルジイソシアネート等が挙げられる。

20

【0057】

芳香族ジイソシアネート類としては、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,5-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3,5-ジイソシアネート、1,3-ジメチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1,3-ジメチルベンゼン-4,6-ジイソシアネート、1,4-ジメチルベンゼン-2,5-ジイソシアネート、1-エチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート等が挙げられる。また、ナフタリンジイソシアネート類としてはナフタリン-1,4-ジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、ナフタリン-2,6-ジイソシアネート、ナフタリン-2,7-ジイソシアネート、1,1'-ジナフチル-2,2'-ジイソシアネート等が挙げられる。ピフェニルジイソシアネート類としてはピフェニル-2,4'-ジイソシアネート、ピフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシピフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2-ニトロピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

30

ジあるいはトリフェニルアルカンジイソシアネート類としては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,5,2',5'-テトラメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシフェニル-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジエトキシフェニルメタン-3,3'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチル-5,5'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3,3'-ジイソシアネート、 α , β -ジフェニルエタン-2,4-ジイソシアネート、3-ニトロトリフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4-ニトロトリフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等、またはその誘導体が挙げられる。

40

【0058】

また、上記の芳香族環含有ジイソシアネートにあって、芳香族環が水添処理された脂環

50

式炭化水素ジイソシアネート類も好ましく例示され、芳香族環含有ジイソシアネートに比して耐光性に優れるトナーを与えるため好ましい。

また、本発明における重付加反応では、重付加性反応基を有するポリマーを反応に用いてもよい。詳細には、該ポリマーには、イソシアネート基や、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等が包含される。好ましい反応基はイソシアネート基である。

【0059】

また、多活性水素化合物としては、好ましくは既述したジオール類、またはジアミン類等が例示される。ジオール類としては、例えばビスフェノール類のアルキレノキサイド付加物が好ましく挙げられ、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を単独で、もしくは両者を混合して使用できる。さら

10

には、エチレンオキサイド基あるいはプロピレンオキサイド基の繰り返し単位数が異なる化合物を2種以上混合して用いてもよい。

また、多活性水素化合物として、ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル類と共に酸性基を有する多活性水素化合物を併用すると、特に、低温定着性、高温での耐オフセット性、定着強度を向上することができる。ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテルと併用される酸性基を有する多活性水素化合物としては、例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール吉草酸、2,4-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸、3,6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸、2,5-ジアミノベンゼンスルホン酸、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、3,4-ジアミノブタンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルホン酸等が例示される。上記の化合物はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であってもよく、好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩である。

20

また、上述した多活性水素化合物によるトナーとしての性状を損なわない範囲で、他の多活性水素化合物、例えば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、ポリ(カプロラクトンポリオール)、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート等を添加してもよい。

【0060】

また、ジアミン類としては、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等が例示される。

30

アミン類としては、多価ポリアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、およびこれらのアミノ基をブロックしたものなどが挙げられる。既に記載した以外のアミン類ジアミン類としては、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどに代表される芳香族ジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどに代表される脂環式ジアミン等挙げることができる。アミノアルコールとしては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタンとしては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸としては、アミノプロピオン酸、アミノカブロン酸などが挙げられる。また、これらのアミノ基をブロックしたものとしては、前記アミン類と、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類のうち好ましいものは、ジアミン類およびジアミン類と少量の3価以上のポリアミンの混合物である。

40

【0061】

重付加反応に際して、触媒は必ずしも必要ではないが、例えばジブチルスズジクロライド、ジメチルスズジクロライド、オクチル酸スズ、トリフェニルアンモニウムジクロライド、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズビス(メルカプト酸エステル)等を添加してもよい。その場合の

50

添加量としては、10～1,000ppmが好ましい。

さらに、必要により伸長停止剤を用いることもできる。伸長停止剤としては、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等のモノアミン、およびケチミン化合物等のそれらをブロックしたものを挙げることができる。

【0062】

<開環重合性単量体>

開環重合性単量体としては、ラク톤を好ましく例示することができる。ラク톤とは、環内にエステル基をもつ環状化合物であり、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが例示される。もっとも好適には、 ϵ -カプロラクトンを使用できる。これらの、開環重合性単量体は、重合工程を経ることで結晶性の高い脂肪族ポリエステル樹脂となる。

ラク톤の開環重合には、開環重合触媒として、例えば、金属酸化物、有機金属化合物などを用いることができる。開始剤として、グリコールを用いると、末端にヒドロキシル基を有するポリエステルが得られる。例えば、 ϵ -カプロラク톤の開環重合体は、通常、 ϵ -カプロラクトンとエチレングリコール、ジエチレングリコール等のジオールを触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

本重合工程の触媒としては、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機ハロゲン化スズ化合物等が好ましい。その場合の添加量としては、0.1～5,000ppmが好ましく用いられる。

また、開環重合体の分子量は、数平均分子量が10,000～200,000のものである。この開環重合体の融点は、40～150であることが好ましく、50～100であることがより好ましい。

【0063】

本発明においては、単量体を重合する工程（重縮合を含む）として、上記単量体と予め作製しておいたプレポリマーとの重合反応とを含むこともできる。プレポリマーは、上記単量体に溶融または均一混合できるポリマーであれば限定されない。

さらには、上述した単量体の単独重合体、上述した単量体を含む単量体を2種以上組み合わせた共重合体、又はそれらの混合物、グラフト重合体等を含むことができる。

【0064】

本発明において、重縮合性単量体とラジカル重合性単量体を重合せしめる場合、水中での重合工程において、ラジカル重合性単量体を予め重縮合単量体と混合し、最終的に重縮合およびラジカル重合を経てそれらポリマーのハイブリッド粒子とする事も可能である。さらに上述したように重縮合工程においても、予め塊状重合法や溶液重合法などにより低分子量の重合体を形成させそれらを水系媒体中に乳化または分散し、さらに重縮合反応を行い最終分子量に到達させる事も可能であり、この場合にもラジカル重合性単量体を、低分子量ポリエステルと、または低分子量ポリエステルおよび重縮合性単量体と混合した後乳化分散させることができる。本発明における水系媒体での重縮合においては、重合ポリマーの酸価が最終分子量やまたは重合速度に影響を与えるため、水への溶解度の低いラジカル重合性のビニルモノマーなどを重縮合中に共存させる手法、さらには予めポリエステル単量体を乳化分散に支障がない程度の低分子量体（または中分子量体）を調整し、酸価をより低い状態に調整した上で、水系媒体中で最終的な高分子量体を得る方法、またはこれら両法の併用、即ちラジカル重合性モノマーとポリエステルの予備重合法を併用する手法を用いることが製造上好ましい。

【0065】

同様に、本発明の重合工程においては、複数の重合を同時、または逐次実施させることができる。例えば、重合を行うモノマー成分として、ラジカル重合性の単量体を重縮合単量体と共に混合し、ラジカル重合と重縮合反応と同時に実施、または、重縮合の後にラジカル重合を行う、または、その反対でラジカル重合の後に重縮合を実施することができる。このとき、重縮合触媒を単量体成分中に混合しておくことが可能であり、更にラジカル重合触媒に関しては、モノマー混合物または水系媒体中にラジカル開始剤を、重縮合前ま

たは重縮合中、重縮合を行った後に添加することが可能である。

【0066】

また、本発明の水系媒体中での重合に際し、重縮合前の単量体成分と着色剤やワックスなどの定着助剤、その他帯電助剤、脱水剤、吸水剤、鎖延長剤などの成分を予め混合しておくことも可能である。

【0067】

本発明における乳化分散工程では、例えば、共界面活性剤を加えた単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルー、ディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させることが好ましい。その際、水に対する単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1～50重量%程度とし、界面活性剤の使用量は、形成される乳化分散物（エマルジョン）の存在下において、ミニエマルジョン重合と定義される臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、また、共界面活性剤の使用量は、単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～40重量部、更に好ましくは0.1～20重量部とする。

なお、前述のように、臨界ミセル濃度（CMC）未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合である“ミニエマルジョン重合”は、単量体微粒子内で単量体が重合することから均一な重合体粒子が形成され、又、更に、“ミニエマルジョン重合”では、ポリエステル/ビニル複合重合体を用いる場合、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、ポリエステルはそのまま重合体微粒子内に存在し得る利点を有する。

また、例えば、J. S. Guo, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 第27巻, 691頁(1989)等に記載されている、粒子径5～50nmの微粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、“ミニエマルジョン重合”と同様の分散構造及び重合機構を有するものであるが、“マイクロエマルジョン重合”では、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0068】

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法は、少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程（以下、凝集工程とも言う。）、及び、該凝集粒子を加熱して融合させる工程（以下、融合工程とも言う。）を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が本発明の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液であることを特徴とする。

【0069】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、前記単量体エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより樹脂重合体粒子となし、次いで、形成された重合体粒子を、少なくとも着色剤粒子を含む粒子（着色剤が前記重合工程において樹脂中に予め添加されている場合は、それ自体が着色粒子）を凝集（会合）させる既知の凝集法により凝集（会合）させることによりトナー粒子径及び分布を調整することが可能である。好適には、乳化重合凝集法におけるトナー粒子の調整が用いられる。詳細には、本発明により調整した樹脂粒子を、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液と混合し、さらに凝集剤を添加しヘテロ凝集を生じさせることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後、樹脂微粒子のガラス転移点以上または融点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・合一し、洗浄、乾燥することにより得られる。この製法は加熱温度条件を選択することでトナー形状を不定形から球形まで制御できる。

【0070】

本発明の前記凝集工程においては、本発明以外の方法で作製された樹脂粒子分散液（例えば、通常の乳化重合法）と本発明により作製された樹脂粒子分散液を混合し、凝集以降の工程を実施することも可能である。その際、本発明の樹脂粒子分散液を予め凝集し第一

10

20

30

40

50

の凝集粒子形成後、さらに本発明の微粒子分散液または別の樹脂微粒子分散液を添加し第一の粒子表面に第2のシェル層を形成する等、粒子を多層化する事も可能である。また、当然前期例と逆の順序で多層粒子を作製することも可能である。

【0071】

凝集剤としては、界面活性剤のほか、無機塩、2価以上の金属塩を好適に用いることができる。特に、金属塩を用いる場合、凝集性制御およびトナー帯電性などの特性において好ましい。凝集に用いる金属塩化合物としては、一般の無機金属化合物又はその重合体を樹脂微粒子分散液中に溶解して得られるが、無機金属塩を構成する金属元素は周期律表（長周期律表）における2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B族に属する2価以上の電荷を有するものであり、樹脂微粒子の凝集系においてイオンの形で溶解するものであればよい。好ましい無機金属塩を具体的に挙げると、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などである。中でも特に、アルミニウム塩及びその重合体が好適である。一般的に、よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が1価より2価、2価より3価以上で、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合体の方がより適している。

10

【0072】

そして、凝集工程を経た後、融合工程（融合・合一工程）において、樹脂粒子のガラス転移点以上又は融点以上の温度に加熱して、凝集粒子を融合・合一し、必要に応じて洗浄、乾燥することにより、トナーを得ることができる。

20

【0073】

また、融合工程を終了した後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナー粒子を得るが、洗浄工程は帯電性を考慮すると、イオン交換水で十分に置換洗浄することが望ましい。また、固液分離工程には特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好適である。さらに、乾燥工程も特に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0074】

本発明においては、必要に応じて、本発明の結果に影響を与えない範囲で公知の添加剤を、1種または複数を組み合わせて配合することができる。例えば、難燃剤、難燃助剤、光沢剤、防水剤、撥水剤、無機充填剤（表面改質剤）、離型剤、酸化防止剤、可塑剤、界面活性剤、分散剤、滑剤、充填剤、体質顔料、結着剤、帯電制御剤等である。これらの添加物は、塗布剤を製造するいずれにおいても配合することができる。

30

【0075】

内添剤の例としては、帯電制御剤として4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができるが、製造時の安定性と廃水汚染減少の点から水に溶解しにくい材料が好適である。

【0076】

離型剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類やエステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物が使用できる。

40

これらのワックス類は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機により微粒子化し、1ミクロン以下の粒子の分散液を作製することができる。

50

【 0 0 7 7 】

難燃剤、難燃助剤としては、すでに汎用されている臭素系難燃剤や、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ポリリン酸アンモニウムを例示できるがこれに限定されるものではない。

【 0 0 7 8 】

着色成分としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料があげられる。クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマメントオレンジ G T R、ピラロゾンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマメントレッド、デュボンオイルレッド、リソールレッド、ローダミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート、C . I . ピグメント・レッド 4 8 : 1、C . I . ピグメント・レッド 1 2 2、C . I . ピグメント・レッド 5 7 : 1、C . I . ピグメント・イエロー 1 2、C . I . ピグメント・イエロー 9 7、C . I . ピグメント・イエロー 1 7、C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 1、C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3 などの種々の顔料などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上を併せて使用することができる。

【 0 0 7 9 】

また通常のトナーと同様に乾燥後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせんだんをかけて表面へ添加して流動性助剤やクリーニング助剤として用いることもできる。

【 0 0 8 0 】

本発明の工程に用いる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4 級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的であり、分散のため手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【 0 0 8 1 】

前記トナー剤は、適宜選択したそれ自体公知のキャリアと組み合わせられて使用される。また、一成分系現像剤として、現像スリーブ又は帯電部材と摩擦帯電して、帯電トナーを形成して、静電潜像に応じて現像する方法も適用できる。

【 0 0 8 2 】

本トナーは平均体積粒子径が 3 . 0 ~ 2 0 . 0 μ m で、平均体積粒子分布 G S D v が 1 . 4 以下であることが好ましい。更に好ましくは、平均体積粒子径が 3 . 0 ~ 9 . 0 μ m 、G S D v が 1 . 3 以下が望ましい。粒子分布は、累積分布の D₁₆、D₈₄を用いて以下のような平均体積粒子分布 G S D 又は数 G S D を簡易的に用いることができる。

$$\text{体積 G S D v} = (\text{体積 D}_{84} / \text{体積 D}_{16})^{0.5}$$

G S D v が 1 . 4 以下であると、粒子径が均一で、定着性に優れ、定着不良に起因する装置故障が起こらないため好ましい。またトナーの飛散による機内汚染や現像剤の劣化なども生じにくく好ましい。D₅₀が 3 . 0 μ m 以上であると、付着力が適度であるため、現像性に優れ好ましい。また、9 . 0 μ m を以下であると、画像の解像性に優れ好ましい。

平均体積粒子径 (D₅₀) と平均体積粒子分布 G S D はレーザー回折式粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。

【 0 0 8 3 】

更に、本発明によるトナーの形状係数 $SF1$ は画像形成性の点から 100 ~ 140 であることが好ましく、110 ~ 135 がより好ましく用いられる。このとき $SF1$ は以下のように計算される。

【 0 0 8 4 】

【化1】

$$SF1 = \frac{(ML)^2}{A} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

ここで ML は粒子の絶対最大長を表し、 A は粒子の投影面積を表す。

これらは、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡画像をルーゼックス画像解析装置によって取り込み、解析することによって数値化される。

【 0 0 8 5 】

以上説明した本発明の静電荷像現像トナーの製造方法により得られるトナーは、静電荷像現像剤として使用される。この現像剤は、この静電荷像現像トナーを含有することの外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。静電荷像現像トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。

キャリアとしては、特に限定されないが、通常、鉄粉、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル等の磁性体粒子；磁性体粒子を芯材としてその表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂などの樹脂やステアリン酸等のワックスで被覆し、樹脂被覆層を形成させてなる樹脂被覆キャリア；結着樹脂中に磁性体粒子を分散させてなる磁性体分散型キャリア等が挙げられる。中でも、樹脂被覆キャリアは、トナーの帯電性やキャリア全体の抵抗を樹脂被覆層の構成により制御可能となるため特に好ましい。

二成分系の静電荷像現像剤における本発明のトナーとキャリアとの混合割合は、通常、キャリア100重量部に対して、トナー2 ~ 10重量部である。また、現像剤の調製方法は、特に限定されないが、例えば、Vブレンダー等で混合する方法等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

また、静電荷像現像剤（静電荷像現像トナー）は、通常の静電荷像現像方式（電子写真方式）の画像形成方法に使用することができる。

本発明の画像形成方法は、潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーとして本発明の静電荷像現像用トナー、または、前記現像剤として本発明の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする。

上記の各工程は、いずれも画像形成方法において公知の工程が利用でき、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。また、本発明の画像形成方法は、上記した工程以外の工程を含むものであってもよく、例えば、静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像剤を除去するクリーニング工程等が好ましく挙げられる。本発明の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷像現像トナーを現像剤層に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

【 0 0 8 7 】

前記潜像保持体としては、例えば、電子写真感光体および誘電記録体等が使用できる。

10

20

30

40

50

電子写真感光体の場合、該電子写真感光体の表面を、コロトロン帯電器、接触帯電器等により一様に帯電した後、露光し、静電潜像を形成する（潜像形成工程）。次いで、表面に現像剤層を形成させた現像ロールと接触若しくは近接させて、静電潜像にトナーの粒子を付着させ、電子写真感光体上にトナー像を形成する（現像工程）。形成されたトナー像は、コロトロン帯電器等を利用して紙等の被転写体表面に転写される（転写工程）。さらに、被転写体表面に転写されたトナー像は、定着機により熱定着され、最終的なトナー像が形成される。

なお、前記定着機による熱定着の際には、オフセット等を防止するため、通常、前記定着機における定着部材に離型剤が供給される。

【実施例】

10

【0088】

以下、本発明を実施例で詳しく説明するが、本発明を何ら限定するものではない。

【0089】

(実施例1)

<油相1の作製>

- ・ 1, 6 - ヘキサンジオール (SP 値 12.49、HLB 値 5.76) 4.6 重量部
- ・ セバシン酸 (SP 値 10.57、HLB 値 8.91) 9.5 重量部
- ・ スチレン 35.0 重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0 重量部

上記を 130 で加熱溶解し均一な油相 1 を作製した。

20

<水相1の作製>

- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66 重量部
- ・ セチルアルコール (炭素数 16) 1.5 重量部
- ・ 水 200 重量部

<樹脂粒子分散液1の作製>

上記水溶液を調整し 70 恒温槽中で 1 時間攪拌した。上記水相を 1 リットルの容器に入れ、ウルトラタラックス (IKA 社製) 8, 000 rpm で 3 分攪拌した後、攪拌機を備えた 500 ml のリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70 で 24 時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に 1.1 重量部の過硫酸アンモニウムを 10 重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに 6 時間重合を行った所、安定な樹脂粒子分散液を得た。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

30

GPC によるスチレンの重量平均分子量: 45, 000

GPC によるポリエステルの重量平均分子量: 4, 100

ポリエステルの融点: 56

メジアン径: 0.4 μm

算術平均偏差値: 0.28

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0090】

40

上記分子量の測定には、ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィ (GPC) によって以下に記す条件で重量平均分子量 M_w および数平均分子量 M_n を測定した。温度 40 において、溶媒 (テトラヒドロフラン) を毎分 1.2 ml の流速で流し、濃度 0.2 g / 20 ml のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として 3 mg 注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に含まれる測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行った NBS 706 ポリスチレン標準試料が、

重量平均分子量 $M_w = 28.8 \times 10^4$

50

数平均分子量 $M_n = 13.7 \times 10^4$
 となることにより確認することができる。

また、GPCのカラムとしては、前記条件を満足するTSK-GEL、GMH（東洋曹達社製）等を用いた。

ポリエステル融点の測定には、示差走査熱量計（島津製作所、DSC50）を用いた【0091】

（実施例2）

<油相2の作製>

- ・ 1,6-ヘキサジオール（SP値12.49、HLB値5.76） 5.3重量部
- ・ 1,12-ドデカンジカルボン酸（SP値10.0、HLB値7.83） 10.4重量部
- ・ スチレン 35.0重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0重量部

上記を130℃で加熱溶解させ均一な油相2を作製した。

<水相2の作製>

- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・ ドコサノール（炭素数22） 1.9重量部
- ・ 水 200重量部

<樹脂粒子分散液2の作製>

上記水溶液を調整し75℃恒温槽中で1時間撹拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタラックス（IKA社製）8,000rpmで3分撹拌した後、撹拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70℃で24時間重縮合を実施した。 20

この樹脂粒子分散液に1.1重量部の過硫酸アンモニウムを10重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行った所、安定な樹脂粒子分散液を得た。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：38,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：3,900

ポリエステルの融点：54

メジアン径：0.38μm

算術平均偏差値：0.20

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。 30

【0092】

（実施例3）

<油相3の作製>

- ・ 1,9-ノナンジオール（SP値11.41、HLB値4.25） 10.0重量部
- ・ 1,12-ドデカンジカルボン酸（SP値10.0、HLB値7.83） 10.0重量部
- ・ フマル酸（SP値11.6、HLB値15.5） 2.33重量部
- ・ スチレン 25.0重量部
- ・ ドデカンチオール 0.75重量部

上記を140℃で加熱溶解させ均一な油相3を作製した。

<水相3の作製>

- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・ セチルアルコール 1.5重量部
- ・ 水 200重量部

<樹脂粒子分散液3の作製>

上記水溶液を調整し85℃恒温槽中で1時間撹拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタラックス（IKA社製）8,000rpmで3分撹拌した後、撹拌機を 50

備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、85℃で24時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に0.8重量部の過硫酸アンモニウムを10.0重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行った所、安定な樹脂粒子分散液を得た。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：56,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：3,850

ポリエステルの融点：59

メジアン径：0.36μm

算術平均偏差値：0.22

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0093】

(実施例4)

<油相4の作製>

- ・1,9-ノナンジオール(SP値11.41、HLB値4.25) 15.0重量部
- ・セバシン酸(SP値10.57、HLB値8.91) 19.0重量部
- ・スチレン 40.0重量部
- ・ドデカンチオール 1.35重量部

上記を130℃で加熱溶解させ均一な油相4を作製した。

<水相4の作製>

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・ステアリルアルコール(炭素数18) 0.3重量部
- ・水 175重量部

<樹脂粒子分散液4の作製>

上記水溶液を調整し75℃恒温槽中で1時間攪拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタラックス(IKA社製)8,000rpmで3分攪拌した後、攪拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70℃で24時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に0.8重量部の過硫酸アンモニウムを10.0重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行った所、安定な樹脂粒子分散液を得た。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：58,600

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：4,350

ポリエステルの融点：59

メジアン径：0.39μm

算術平均偏差値：0.55

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0094】

(実施例5)

<油相5の作製>

- ・ジグリコール酸(SP値12.03、HLB値17.0) 13.4重量部
- ・1,6-ヘキサンジアミン(SP値9.2、HLB値5.5) 11.6重量部
- ・スチレン 25重量部
- ・ラウリルアルコール(炭素数14) 1.12重量部
- ・ドデカンチオール 0.75重量部

上記を130℃で加熱溶解させ均一な油相5を作製した。

<水相5の作製>

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部

- ・過硫酸カリウム 0.8重量部
- ・水 200重量部

<樹脂粒子分散液5の作製>

上記水溶液を調整し75℃恒温槽中で1時間攪拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタックス（IKA社製）8,000rpmで3分攪拌した後、攪拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70℃で24時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に0.8重量部の過硫酸アンモニウムを10.0重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行った所、安定な樹脂粒子分散液を得た。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：53,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：3,300

ポリアミドの融点：76

メジアン径：0.45μm

算術平均偏差値：0.48

上記の様に得られた重合物はポリアミド/スチレンの複合粒子であることが確認された。

【0095】

(比較例1)

<油相6の作製>

- ・1,6-ヘキサジオール（SP値12.49、HLB値5.76） 4.6重量部
- ・セバシン酸（SP値10.57、HLB値8.91） 9.5重量部
- ・スチレン 35.0重量部
- ・ドデカンチオール 1.0重量部
- ・ヘキサデカン 1.5重量部

上記を130℃で加熱溶解し均一な油相6を作製した。

<水相6の作製>

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・水 200重量部

<樹脂粒子分散液6の作製>

上記水溶液を調整し70℃恒温槽中で1時間攪拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタックス（IKA社製）8,000rpmで3分攪拌した後、攪拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70℃で24時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に1.1重量部の過硫酸アンモニウムを10重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行い、樹脂粒子分散液を得た。樹脂粒子分散液は上層の分離が認められた。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：68,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：2,100

ポリエステルの融点：56

メジアン径：0.92μm

算術平均偏差値：8.77

【0096】

(比較例2)

<油相7の作製>

- ・1,6-ヘキサジオール（SP値12.49、HLB値5.76） 5.3重量部
- ・1,12-ドデカンジカルボン酸（SP値10.0、HLB値7.83） 10.4重量部
- ・スチレン 35.0重量部

- ・ドデカンチオール 1.0 重量部
 - ・ステアリルメタクリレート 1.66 重量部
- 上記を130 で加熱溶解させ均一な油相7を作製した。

<水相7の作製>

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66 重量部
- ・水 200 重量部

<樹脂粒子分散液7の作製>

上記水溶液を調整し85 恒温槽中で1時間攪拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタックス(IKA社製)8,000rpmで3分攪拌した後、攪拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、85 で24時間重縮合を実施した。

10

この樹脂粒子分散液に0.8重量部の過硫酸アンモニウムを10.0重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行い樹脂粒子分散液を得た。樹脂粒子分散液は上層に油上の浮遊物が発生した。同様に少量とりポリエステル/スチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるスチレンの重量平均分子量：51,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：2,350

ポリエステルの融点：58

メジアン径：1.46 μm

算術平均偏差値：6.61

20

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0097】

(比較例3)

<油相8の作製>

- ・1,9-ノナンジオール(SP値11.41、HLB値4.25) 15.0 重量部
- ・セバシン酸(SP値10.57、HLB値8.91) 19.0 重量部
- ・スチレン 35.0 重量部
- ・ドデカンチオール 1.0 重量部

上記を130 で加熱溶解し均一な油相8を作製した。

30

<水相8の作製>

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66 重量部
- ・ブタノール(炭素数4) 1.0 重量部
- ・水 200 重量部

<樹脂粒子分散液8の作製>

上記水溶液を調整し70 恒温槽中で1時間攪拌した。上記水相を1リットルの容器に入れ、ウルトラタックス(IKA社製)8,000rpmで3分攪拌した後、攪拌機を備えた500mlのリアクターに上記乳化物を投入し窒素雰囲気下、70 で24時間重縮合を実施した。

この樹脂粒子分散液に1.1重量部の過硫酸アンモニウムを10重量部のイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下でさらに6時間重合を行い、樹脂粒子分散液を得た。リアクターと攪拌機には、樹脂状の付着物が認められた。

40

GPCによるスチレンの重量平均分子量：82,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量：2,420

ポリエステルの融点：52

メジアン径：0.66 μm

算術平均偏差値：1.61

上記の様に得られた重合物はスチレンとポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0098】

50

また、樹脂粒子分散液の安定性を、樹脂粒子分散液 100g を 300ml ステンレスビーカーに秤取し、ビーカー中で IKA ウルトララックス T50 で 1 分間せん断ホモジナイズ後、77ミクロンナイロンメッシュで樹脂粒子分散液をろ過し、凝集発生の有無を観察する方法により調べた。

樹脂粒子分散液の安定性の評価基準は、

- 「 \circ 」をまったく凝集発生なしとし、
- 「 \odot 」をわずかに凝集発生するが問題なしとし、
- 「 \otimes 」を若干の凝集発生とし、
- 「 \times 」を多量の凝集発生とした。

これら実施例 1 ~ 5、及び、比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 に示す。

10

【0099】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
SP値が 10.5より大きい 重縮合性単量体	HD,SA	HD	フマル酸, ND	ND,SA	DGA	HD,SA	HD	ND,SA
HLBが 5.5以上の 重縮合性単量体	HD,SA	HD,DDA	フマル酸, DDA	SA	DGA,HDA	HD	HD,DDA	SA
共界面活性剤	CA	C22	CA	C18	C14	HD	SMA	C4
樹脂粒子分散液 の安定性	\odot	\odot	\odot	\odot	\circ	\times	\times	\times
メジアン径 (μm)	0.4	0.38	0.36	0.39	0.45	0.92	1.46	0.66
標準偏差	0.28	0.20	0.22	0.55	0.48	8.77	6.61	1.61
ポリエステル 又はポリアミドの 重量平均分子量	4,100	3,900	3,850	4,350	3,300	2,100	2,350	2,420

20

30

【0100】

なお、上記表 1 中の略記は以下の化合物を表す。

HD : 1, 6 - ヘキサンジオール

SA : セバシン酸

DDA : 1, 12 - ドデカンジカルボン酸

ND : 1, 9 - ノナンジオール

DGA : ジグリコール酸

HDA : 1, 6 - ヘキサンジアミン

CA : セチルアルコール

C22 : ドコサノール

C18 : ステアリルアルコール

C14 : ラウリルアルコール

SMA : ステアリルメタクリレート

C4 : ブタノール

40

【0101】

[トナーの製造]

(離型剤粒子分散液(W1)の調製)

・ポリエチレンワックス 30重量部

(東洋ペトロライト社製、Polywax 725、融点 103)

・カチオン性界面活性剤(花王社製、サニゾール B50) 3重量部

50

・イオン交換水 67重量部

上記成分をホモジナイザー（I K A社製、ウルトララックスT50）で95 に加熱しながら十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー（ゴーリン社製、ゴーリンホモジナイザー）で分散処理し、離型剤微粒子分散液（W1）を調整した。得られた分散液中の離型剤微粒子の個数平均粒子径 D_{50n} は310nmであった。その後イオン交換水を加えて、分散液の固形分濃度を30%に調整した。

【0102】

（マゼンタ顔料分散液（M1）の調製）

・マゼンタ顔料（大日精化工業社製、PR122（キナクリドン）） 20重量部

・アニオン系界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR） 2重量部

・イオン交換水 78重量部

上記成分をホモジナイザー（L K A社製、ウルトララックスT50）を用いて、3000rpmで2分間、顔料を水になじませ、さらに5,000回転で10分間分散後、通常の攪拌器で1昼夜攪拌させて脱泡した後、高圧衝撃式分散機アルティマイザー（（株）スギノマシン社製、HJP30006）を用いて、圧力240MPaで約1時間分散させてマゼンタ顔料分散液（MN1）を得た。分散液中の顔料の数平均粒子径 D_{50n} は106nmであった。その後イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度を15%に調整した。

【0103】

（シアン顔料分散液（C1）の調製）

・シアン顔料（大日精化工業社製、PB15:3） 20重量部

・アニオン系界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR） 2重量部

・イオン交換水 78重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液（M1）と同様にして調製し、シアン顔料分散液を得た。分散液中の顔料の数平均粒子径 D_{50n} は121nmであった。その後イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度を15%に調整した。

【0104】

（イエロー顔料分散液（Y1）の調製）

・イエロー顔料（クラリアントジャパン社製、PY74） 20重量部

・アニオン系界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR） 2重量部

・イオン交換水 78重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液（MN1）と同様にして調製し、イエロー顔料分散液を得た。分散液中の顔料の数平均粒子径 D_{50n} は118nmであった。その後イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度を15%に調整した。

【0105】

（ブラック顔料分散液（K1）の調製）

・カーボンブラック（キャボット社製、リーガル330） 20重量部

・アニオン系界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR） 2重量部

・イオン交換水 78重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液（MN1）と同様にして調製し、ブラック顔料分散液を得た。分散液中の顔料の数平均粒子径 D_{50n} は120nmであった。その後イオン交換水を加えて分散液の固形分濃度を15%に調整した。

【0106】

（樹脂粒子分散液Aの調製：非結晶性ビニル系樹脂粒子分散液）

・スチレン 460重量部

・n-ブチルアクリレート 140重量部

・アクリル酸 12重量部

・ドデカンチオール 9重量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

他方、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）12重量部をイオン交換水250重量部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化する。（単量

10

20

30

40

50

体乳化液 A)

さらに、同じくアニオン性界面活性剤 (ダウケミカル社製、ダウファックス) 1 重量部を 5 5 5 重量部のイオン交換水に溶解し、重合用フラスコに仕込んだ。

重合用フラスコを密栓し、還流管を設置し、窒素を注入しながら、ゆっくりと攪拌しながら、7 5 まで重合用フラスコをウォーターバスで加熱し、保持した。

過硫酸アンモニウム 9 重量部をイオン交換水 4 3 重量部に溶解し、重合用フラスコ中に定量ポンプを介して、2 0 分かけて滴下した後、単量体乳化液 A をやはり定量ポンプを介して 2 0 0 分かけて滴下した。

その後、ゆっくりと攪拌を続けながら重合用フラスコを 7 5 に、3 時間保持して重合を終了した。

これにより樹脂粒子のメジアン径が 2 3 0 n m、ガラス転移点が 5 3 . 5 、重量平均分子量が 3 6 , 0 0 0、固形分量が 4 2 % のアニオン性樹脂粒子分散液 A を得た。

【 0 1 0 7 】

(実施例 6)

(樹脂分散液 1 を使用したトナーの作製)

(ブラックトナー (トナー K 1) の作製)

- ・樹脂粒子分散液 (1) 1 0 0 重量部
 - ・樹脂粒子分散液 A 6 0 重量部
 - ・離型剤粒子分散液 (W 1) 3 3 重量部
 - ・ブラック顔料分散液 (K 1) 6 0 重量部
 - ・ポリ塩化アルミニウム 1 0 重量 % 水溶液 1 5 重量部
- (浅田化学社製、P A C 1 0 0 W)
- ・1 % 硝酸水溶液 3 重量部

上記成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中で、ホモジナイザー (L K A 社製、ウルトララックス T 5 0) を用いて 5 0 0 0 r p m で 3 分間分散した後、前記フラスコに磁気シールを有した攪拌装置、温度計と pH 計を具備した蓋をしてから、加熱用マントルヒーターをセットし、フラスコ中の分散液全体が攪拌される最低の回転数に適宜調節して攪拌しながら 5 7 まで 1 / 1 m i n で加熱し、5 7 で 3 0 分間保持し、凝集粒子の粒径をコールターカウンター (日科機社製、T A I I) で確認した。昇温停止後ただちに樹脂微粒子分散液 (L 1) を 5 0 重量部追加し、3 0 分間保持したのち、系内の pH が 6 . 5 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を加えてから、1 / 1 m i n で 9 7 まで加熱した。昇温後、硝酸水溶液を加えて系内の pH を 5 . 0 にして、1 0 時間保持して凝集粒子を加熱融合した。この後系内を 5 0 まで降温、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 1 2 . 0 に調節して 1 0 分間保持した。その後フラスコから取り出し、イオン交換水を用いて充分にろ過、通水洗浄した後、さらに固形分量が 1 0 重量 % となるようにイオン交換水中に分散し、硝酸を加えて pH 3 . 0 で 1 0 分間攪拌した後、再びイオン交換水を用いて充分にろ過、通水洗浄して得られたスラリーを凍結乾燥してブラックトナー (トナー K 1) を得た。

【 0 1 0 8 】

前記ブラック着色粒子に、外添剤として、ヘキサメチルジシラザン (以下、「H M D S」と略す場合がある) で表面疎水化処理した一次粒子平均粒径 4 0 n m のシリカ (S i O ₂) 粒子と、メタチタン酸とイソブチルトリメトキシシランの反応生成物である一次粒子平均粒径 2 0 n m のメタチタン酸化合物微粒子とを、それぞれ 1 重量 % ずつ添加し、ヘンシェルミキサーで混合し、ブラックトナーを作製した。

このようにして作製したトナーの累積体積平均粒径 D_{50} と体積平均粒度分布指標 $G S D_v$ をレーザー回折式粒度分布測定装置 (堀場製作所製、L A - 7 0 0) で測定した。このトナーの表面を走査電子顕微鏡 (S E M) で、断面を透過型電子顕微鏡 (T E M) で観察したところ、樹脂、顔料及びその他添加剤が狙い通り融合されており、穴や凹凸などは見られず、顔料の分散状態も良好であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めたトナー粒子の形状係数 $S F 1$ は 1 2 5 ~ 1 3 5 のポテト形状域であることを確認した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

(実施例 7 : シアントナー (トナー C 1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K 1) をシアン顔料分散液に変えた以外は同様の方法でシアントナーを得、累積体積平均粒径 D_{50} と体積平均粒度分布指標 $GSDv$ を測定した。また、実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【 0 1 1 0 】

(実施例 8 : イエロートナー (トナー Y 1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K 1) をイエロー顔料分散液に変えた以外は同様の方法でイエロートナーを得、累積体積平均粒径 D_{50} と体積平均粒度分布指標 $GSDv$ を測定した。また、実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しイエロートナーを得た。

【 0 1 1 1 】

(実施例 9 : マゼンタトナー (トナー M 1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K 1) をマゼンタ顔料分散液に変えた以外は同様の方法でマゼンタトナーを得、累積体積平均粒径 D_{50} と体積平均粒度分布指標 $GSDv$ を測定した。また、実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しマゼンタトナーを得た。

【 0 1 1 2 】

(実施例 10 : 樹脂粒子分散液 (2) を使用したトナーの作製)

実施例 7 において、樹脂粒子分散液 (1) を樹脂粒子分散液 (2) に変えた以外は同じくし、シアントナー (C 2) を得た。実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【 0 1 1 3 】

(実施例 11 : 樹脂粒子分散液 (3) を使用したトナーの作製)

実施例 7 において、樹脂粒子分散液 (1) を樹脂粒子分散液 (3) に変えた以外は同じくし、シアントナー (C 3) を得た。実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【 0 1 1 4 】

(実施例 12 : 樹脂粒子分散液 (4) を使用したトナーの作製)

実施例 7 において、樹脂粒子分散液 (1) を樹脂粒子分散液 (4) に変えた以外は同じくし、シアントナー (C 4) を得た。実施例 6 と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例 6 と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【 0 1 1 5 】

(実施例 13 : 樹脂粒子分散液 (5) を使用したトナーの作製)

実施例 7 において、樹脂粒子分散液 (1) を樹脂粒子分散液 (5) に変え、樹脂粒子分散液の配合量を以下のように変更した以外は同じくし、シアントナー (C 5) を得た。

・樹脂粒子分散液 (5) 10 重量部

10

20

30

40

50

・樹脂粒子分散液 A 150重量部

実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態や添加剤の分散状態、外観は良好であり、形状係数もポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【0116】

(比較例4：樹脂粒子分散液(6)を使用したトナーの作製)

実施例6において、樹脂粒子分散液(1)を樹脂粒子分散液(6)に変えた以外は同じくし、クロトナー(K6)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であるが、ばらつきが大きいことを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しクロトナーを得た。

10

【0117】

(比較例5)

比較例4において、顔料分散液をシアン顔料分散液に変えた以外は同じくし、シアントナー(C6)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であるが、ばらつきが大きいことを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【0118】

(比較例6)

比較例4において、顔料分散液をイエロー顔料分散液に変えた以外は同じくし、イエロートナー(Y6)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であるが、ばらつきが大きいことを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しイエロートナーを得た。

20

【0119】

(比較例7)

比較例4において、顔料分散液をマゼンタ顔料分散液に変えた以外は同じくし、マゼンタトナー(M6)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であるが、ばらつきが大きいことを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しマゼンタトナーを得た。

30

【0120】

(比較例8：樹脂粒子分散液(7)を使用したトナーの作製)

比較例5において樹脂粒子分散液(6)を樹脂粒子分散液(7)に変えた以外は同じくし、シアントナー(C7)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であるが、ばらつきが大きいことを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

【0121】

(比較例9：樹脂粒子分散液(8)を使用したトナーの作製)

比較例5において樹脂粒子分散液(6)を樹脂粒子分散液(8)に変えた以外は同じくし、シアントナー(C8)を得た。実施例6と同様の方法でこのトナーの表面、断面観察を実施したところ、トナーの融合状態がや添加剤の分散状態は不均一であり、形状係数はポテト形状域であることを確認した。本トナーに実施例6と同様に外添剤を外添しシアントナーを得た。

40

【0122】

<キャリアの作製>

体積平均粒子径40 μ mのCu-Znフェライト微粒子100重量部に -アミノプロピルトリエトキシシラン0.1重量部を含有するメタノール溶液を添加し、ニーダーで被

50

覆した後、メタノールを留去し、さらに120℃で2時間加熱して上記シラン化合物を完全に硬化させた。この粒子に、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体(共重合比40:60)をトルエンに溶解させたものを添加し、真空減圧型ニーダーを使用してパーフルオロオクチルエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体のコーティング量が0.5重量%となるように樹脂被覆型キャリアを製造した。

【0123】

<現像剤の作製>

上述のように作製したトナーそれぞれ4重量部を、得られた樹脂被覆型キャリア100重量部に混合して、静電荷像現像剤を作製した。これを以下に示すように現像剤として使用した。

10

【0124】

さらに得られた現像剤の最低定着温度のばらつき、および画像形成を行い、背景かぶりと転写効率の評価を行った。これらの評価は富士ゼロックス社製Docu Centre Color 500CP改造機を用いて実施した。

【0125】

〔最低定着温度ばらつき〕

最低定着温度は、トナー粒子が連続フィルム層を形成する加熱ローラの最低温度とし、コールドオフセット現象が生じない最低温度とし、10回測定した最低定着温度の最高値と最低値の差を最低定着温度ばらつきとした。

20

上記複写機にて未定着画像を作成した後、表層がテフロン(登録商標)で形成された直径30mmの熱ローラと、表層がシリコンゴムで形成された圧着ローラとよりなる定着器により、64g/m²の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度70mm/秒、線圧0.8kg/cm、ニップ幅4.9mmで定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を80~240℃の範囲内で5℃ずつ段階的に高くして各温度において繰り返し、形成された定着画像に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐摺擦性を示す定着画像に係り最低の設定温度をもって最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

【0126】

〔背景かぶり評価〕

30

現像剤を温度22℃及び湿度55%の環境下で、最終転写材として富士ゼロックス製Jコート紙を用いて面積率10%の画像を10万枚出力した。10万枚出力後のベタ画像の非画像部におけるトナーの飛散程度を目視で観察した。その具体的評価基準は以下の通りであり、このうち○を許容範囲とした。

○：肉眼でかぶりが観察されない、

○：肉眼でかぶりがやや観察される、

×：かぶりが著しい。

【0127】

〔転写効率〕

28℃、85%RHにおいて、感光体上から用紙にトナーを転写したときの、感光体上に残るトナー量と、用紙上のトナー量とを用いて、下記式で算出したものを転写効率の評価とした。

40

転写効率(%) = 用紙上のトナー量 / (用紙上のトナー量 + 感光体上に残るトナー量) × 100

【0128】

【表 2】

	トナー	樹脂粒子分散液	D ₅₀	GSD _v	最低定着温度ばらつき(°C)	背景かぶり	転写効率 (%)
実施例6	K1	1	5.7	1.21	5.0	○	99.4
実施例7	C1	1	6.0	1.21	6.5	○	99.2
実施例8	Y1	1	5.8	1.20	6.0	○	99.5
実施例9	M1	1	5.6	1.19	5.0	○	99.3
実施例10	C2	2	5.8	1.22	5.5	○	99.0
実施例11	C3	3	5.7	1.18	6.0	○	99.4
実施例12	C4	4	5.9	1.25	7.5	△	98.5
実施例13	C5	5	6.0	1.29	7.0	○	99.0
比較例4	K6	6	5.9	1.38	12.0	×	67.1
比較例5	C6	6	5.5	1.48	14.5	×	58.5
比較例6	Y6	6	5.5	1.42	12.5	×	60.3
比較例7	M6	6	6.0	1.38	13.0	×	65.6
比較例8	C7	7	5.8	1.36	14.0	×	61.0
比較例9	C8	8	6.0	1.36	12.0	×	71.6

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 松岡 弘高
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 松村 保雄
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開2002-146156(JP,A)
特開2004-285219(JP,A)
特開2004-226670(JP,A)
特開2005-107089(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08