

(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2007-25449

(P2007-25449A)

(43) 公開日 平成19年2月1日(2007.2.1)

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

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2005-209848 (P2005-209848)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成17年7月20日 (2005.7.20)	(74) 代理人	100101719 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、現像剤及び画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 トナーに適切な粘弾性、粒径及び粒径分布である樹脂粒子が分散した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、定着性の向上、高い画像品質を得られるばかりでなく、低エネルギーで単純な工程である静電荷像現像トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 水系媒体中で重縮合性単量体を重縮合して得られた重縮合性多量体を含む樹脂粒子が分散している樹脂粒子分散液であって、該樹脂粒子のメジアン径が0.05～2.0μmであり、角周波数1rad/sec、温度30℃における該樹脂粒子の貯蔵弾性率GL(30)が $1 \times 10^7$ Pa以上であり、該重縮合性多量体の融点が45～110

である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、静電荷像現像トナー、それらの製造方法、現像剤及び画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水系媒体中で重縮合性単量体を重縮合して得られた重縮合性多量体を含む樹脂粒子が分散している樹脂粒子分散液であって、

該樹脂粒子のメジアン径が  $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$  であり、

角周波数  $1 \text{ rad/sec}$ 、温度  $30$  における該樹脂粒子の貯蔵弾性率  $GL(30)$  が  $1 \times 10^7 \text{ Pa}$  以上であり、

該重縮合性多量体の融点が  $45 \sim 110$  であることを特徴とする

静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液。

## 【請求項 2】

少なくとも重縮合性単量体を含む油相が水系媒体中に乳化分散された乳化分散液を調製する工程、及び、

該重縮合性単量体を重縮合する工程

を含む請求項 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。

## 【請求項 3】

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 1 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。

## 【請求項 4】

請求項 3 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 5】

請求項 4 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 6】

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 4 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 5 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トナー用樹脂粒子分散液、それを用いたトナー、それらの製造方法、それらを用いた現像剤、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いて、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  $5 \mu\text{m}$  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

10

20

30

40

50

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粒子分散液を製造し、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。

#### 【0003】

一般にトナーにおいては、トナー粒子の粒子径および粒子径分布の制御は、高画質な画像を得るために不可欠である。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ため、一般的に収率が低くなりやすい。

#### 【0004】

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。

10

従来の乳化重合法は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤量の存在下で、数 $\mu$ m程度の粒子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ものである。従来の方法では、界面活性剤ミセル内で重合が開始され、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。

これに対し、ミニエマルジョン重合法では、単量体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法では、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。

20

#### 【0005】

このようなミニエマルジョン重合法を用いたトナーに関する発明としては、次のような発明を挙げることができる。例えば、特許文献1には、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像現像用トナーの製造方法が開示されている。特許文献2には、ミニエマルジョン重合を用いて製造した樹脂粒子を最外層以外に含む、多段重合による樹脂粒子を塩析/融着したトナーが開示されている。これらは、いずれもミニエマルジョン重合によるラジカル重合反応を伴うトナーの製造方法に関しての検討である。

30

#### 【0006】

また、非特許文献2においては、ドデカン二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載されている。しかし、同論文、およびその他の研究論文においても、ミニエマルジョン重合法により得られる重縮合樹脂粒子の物性や、特定の物性を有する重縮合性多量体を得るための技術について研究した例はない。当然のことながら、重縮合反応を含むミニエマルジョン重合法のトナー製造への応用を検討した例もない。

#### 【0007】

一方、画像形成に必要なエネルギーの省力化への要求が高まっていることに伴い、定着工程の省電力化を図るためには、トナーの定着温度をより低温化させる必要がある。トナー定着温度を低温化させることにより、省電力化に加え、電源入力時の定着部材表面の定着可能温度までの待ち時間、いわゆるウォームアップタイムの短時間化、定着部材の長寿命化が可能である。

40

#### 【0008】

トナーの定着温度を低温化させるためには、トナー粒子のガラス転移点を低下させる方法が一般的である。しかし、ガラス転移点をあまりに低くし過ぎると、粉体の凝集(ブロッキング)が起り易くなったり、定着画像上のトナーの保存性がなくなり(一般にドキュメントオフセットと呼ばれる)、トナーの保存性と両立が困難となる。低温定着化とトナー保存性の両立のためには、トナーのガラス転移点をより高温に保ったまま、高温領域でトナーの粘度が急速に低下するいわゆるシャープメルト性をもつことが必要である。

しかしながらトナーに使用される樹脂は、通常ガラス転移点、分子量等にある程度の幅

50

を持つため、シャープメルト性を得るためには、極端に樹脂の組成と分子量とを均一にする必要がある。このような樹脂を得るには、特殊な製法を用いたり、樹脂をクロマトグラフィー等で処理をすることにより樹脂の分子量を整える必要が生じてしまう。この場合、コストが高くならざるをえず、また均一性の高い樹脂の作製に際して不要な樹脂（廃棄物）が生じ、近年の環境保護の観点からも好ましくない。

従って、定着温度が低く、シャープメルト性を有し、高温領域までオフセットが発生しない電子写真用トナーが強く要求されている。

#### 【0009】

一般に、ブロッキング防止、画像保存性、低温定着性を両立させる手段として、結晶性樹脂を結着樹脂として用いる方法が古くから知られている（特許文献3等）。結晶性樹脂は、融点を有するため特定温度における粘度の低下が大きく、樹脂分子が熱的に活動を開始してから定着可能領域までの温度差を小さくすることができるため、優れた低温定着性を付与することができる。他方、非結晶性樹脂は、ガラス転移点で樹脂分子が熱的に活動を開始してから、緩やかに粘度が低下するため定着可能領域までの温度差が大きく、低温定着性を確保することができない。しかし、結晶性樹脂は、融点以上の高温においても粘度が低下し続ける傾向があるため、溶融したトナーが紙中に浸透することにより、オフセットの発生を防止する効果はあるが、溶融したトナーが紙中に染み込みすぎて、均一で高濃度の画像が得られないという問題が生じる。さらに結晶性樹脂は常温下での硬さが不十分であるため、現像機内でキャリアと混合された際のトナー粒子の変形、クリーニング時にクリーニングブレードから受ける剪断力によるトナー粒子の変形等により帯電の悪化やクリーニング不良、更には作製した画像の強度不足などを生ずることがある。

#### 【0010】

上記問題を解決する手段として、結晶性重合体を結着樹脂として非結晶性重合体と併用する技術が数多く提案されている。例えば、特許文献4では、結晶性物質と無定形高分子とを含有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させる提案されている。しかし、この発明は、結晶性ポリエステル樹脂を常法に従い作製したものであり、一般に150以上の高温下で重縮合を行なったポリエステル樹脂を化学製法トナーに使用する場合、一旦バルク重合した樹脂をトナー径まで分散乳化する為には多大なエネルギーを必要であり、有機溶剤の使用、及び、その回収に大掛かりな設備投資をする、また得られる樹脂粒子分散液の樹脂粒子径は広いものになるといった課題がある。さらに前記方法では結晶性物質を含むラテックスと無定形物質を含むラテックスを混合しトナーを凝集・合一させるには困難があった。これは結晶性ポリエステルラテックスも持つ表面電荷とビニル系ラテックスの表面電荷の差異によるものである。

#### 【0011】

同様に特許文献5においても、結着樹脂として結晶性ポリエステルと無定形高分子とを含み、表面が前記無定形高分子を主成分とする表面層で被覆された静電荷像現像用トナーにおいて、前記結晶性ポリエステルの含有量が30～80重量%の範囲内であり、前記静電荷像現像用トナーの最表面に含まれる前記結晶性ポリエステルの割合が15 atomic %以下であり、且つ、前記表面層の平均厚みが0.01μm以上0.5μm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。しかし、このトナーは、無定形高分子分散液と結晶性ポリエステル分散液を凝集工程で混合するものであり、凝集中に構成成分の偏在が起こりやすく、さらに結晶性ポリエステル分散液の製造法としては、上述のように高エネルギーを必要とし、また製造工程が長く複雑であるという難点がある。

#### 【0012】

また、結晶性重合体と非結晶性重合体を化学的に結合した重合体を用いる技術も多数発明されているが、例えば特許文献6が挙げられる。前記発明は、エポキシ基を有するビニル樹脂のエポキシ基と、ポリエステルユニット及びカルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基とが反応して形成された樹脂を含み、特定の粘弾性を有するトナーである。しかし、この製法により樹脂粒子を得るには従来同様の高温での反応課程が必要であり、トナーは溶融混練製法により製造されるものであるため、消費エネルギーが多く、また得られ

るトナーの形状が揃いにくく粒径分布も広いものである。さらに特許文献7においても、不飽和結合によるラジカル反応により導入される重合架橋構造を有する結晶性ポリエステルを含むトナーが開示されているが、懸濁重合により作製されるトナーは粒径分布が広いために高画質を得ることが難しく、さらに重縮合反応は従来法に基づき高エネルギーを必要とする。

【0013】

この様に、結晶性樹脂を用いたトナーにおいて、粘弾性、帯電性、トナー粒径、粒径分布の制御を確立したトナーを、更に低エネルギーで製造することは困難であった。また、結晶性樹脂と非結晶性樹脂の混合に関しては、さまざまな相反する諸特性を両立させることが要求され、粉体流動性、着色性等他のトナー特性を満足するトナーはいまだ提供されていないのが現状である。

10

【0014】

【特許文献1】特開2001-290308号公報

【特許文献2】特開2002-49180号公報

【特許文献3】特公平4-24702号公報

【特許文献4】特開2001-42564号公報

【特許文献5】特開2004-191927号公報

【特許文献6】特開2004-233983号公報

【特許文献7】特開2001-117268号公報

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

20

【非特許文献2】Matthineu Barrere, Katharina Landfester; Polymer., 第44巻, 2833頁 (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、トナーに適切な粘弾性、粒径及び粒径分布である樹脂粒子が分散した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、定着性の向上、高い画像品質を得られるばかりでなく、低エネルギーで単純な工程である静電荷像現像トナーの製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明が解決しようとする上記課題は、以下に示す<1>、<7>及び<11>~<14>により解決された。好ましい実施態様である<2>~<6>及び<8>~<10>とともに以下に示す。

<1> 水系媒体中で重縮合性単量体を重縮合した重縮合性多量体を含む樹脂粒子が、メジアン径0.05~2.0 $\mu$ mで分散している樹脂粒子分散液であって、該樹脂粒子の30における貯蔵弾性率GL(30)が $1 \times 10^7$  Pa以上であり、該重縮合性多量体の融点が45~110である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、

<2> 該樹脂粒子の貯蔵弾性率の $10^6$  Paから $10^4$  Paへの変化が、10以内の温度変化で起こる上記<1>に記載の静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液、

40

<3> 該樹脂粒子の貯蔵弾性率の $10^7$  Paから $10^3$  Paへの変化が、20以内の温度変化で起こる上記<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、

<4> 該樹脂粒子の貯蔵弾性率の常用対数を温度に対してプロットした時に、該樹脂粒子の融点を $T_m$ とし、 $T_m + 20$ における貯蔵弾性率を $G'(T_m + 20)$ 、 $T_m + 50$ における貯蔵弾性率を $G'(T_m + 50)$ とした場合、下記式(1)の条件を満たす上記<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、

$$| \log G'(T_m + 20) - \log G'(T_m + 50) | \leq 1.5 \quad (1)$$

<5> 該樹脂粒子を構成する全ての単量体に対して、不飽和結合を有するカルボン酸、その酸無水物、及び/又は、その低級エステルの構成比率が20.0~50.0重量%で

50

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、  
 < 6 > 該樹脂粒子を構成する全ての単量体に対して、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの構成比率が20.0 ~ 90.0重量%である上記< 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、  
 < 7 > 少なくとも重縮合性単量体を含む油相が水系媒体中に乳化分散された乳化分散液を調製する工程、及び、該重縮合性単量体を重縮合する工程を含む上記< 1 > ~ < 6 >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、  
 < 8 > 重縮合温度 $T_c$ が $(T_m - 20)$  <  $T_c$  <  $(T_m + 20)$ である上記< 1 > ~ < 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、  
 < 9 > 該重縮合性単量体の融点のうち最も高い温度を $T_h$ とすると、重縮合温度 $T_c$ が $45$  <  $T_c$  <  $T_h$ である上記< 7 >又は< 8 >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 > 重縮合工程後、樹脂粒子分散液を $-10$ 以上、かつ、 $T_c - 60$ 以下の温度に、2 /分以上で急速冷却する工程を含む上記< 7 > ~ < 9 >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、  
 < 11 > 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< 1 > ~ < 6 >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、又は、上記< 7 > ~ < 10 >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、  
 < 12 > 上記< 11 >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、  
 < 13 > 上記< 12 >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、  
 < 14 > 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< 12 >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< 13 >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。

10

20

30

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、トナーに適切な粘弾性、粒径及び粒径分布を有する静電荷像現像トナー用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、安定したトナー保存性と、使用する紙に依存せずに広い定着可能温度領域を有する静電荷像現像トナーを提供することができ、さらに、省エネルギーで一貫した工程で作製することが可能である静電荷像現像トナーの製造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】

## 【0018】

即ち、本発明は、水系媒体中で重縮合性単量体を重縮合したある特定の物性を有する重縮合性多量体を含む樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液に関するものである。この樹脂粒子分散液を使用して作製されるトナーは、定着性の向上、高い画像品質を得られるだけでなく、低エネルギーで単純な工程による製造が可能である。

以下、本発明の詳細を記載する。

## 【0019】

(静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液)

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。)は、水系媒体中で重縮合性単量体を重縮合した重縮合性多量体(以下、「重縮合樹脂」ともいう。)を含む樹脂粒子が、メジアン径 $0.5 \sim 2.0 \mu m$ で水系媒体に分散し

40

50

ている樹脂粒子分散液であって、該樹脂粒子の30における貯蔵弾性率 $G' (30)$ が $1 \times 10^7$  Pa以上であり、該重縮合性多量体の融点が45~110であることを特徴とする。本発明の樹脂粒子分散液は、後述する樹脂粒子分散液の製造方法により製造されることが好ましい。

#### 【0020】

本発明の樹脂粒子分散液中における樹脂粒子のメジアン径（中心径）は0.05~2.0  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.1~1.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1~1.0  $\mu\text{m}$ である。

このような分散は、例えば、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、乳化分散させることで得ることができる。樹脂粒子のメジアン径が小さすぎると、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って粒径の制御が困難になる。メジアン径が大きすぎると、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。

樹脂粒子のメジアン径は例えば、コールターカウンター（ベックマン・コールター社製、T A I I）等により測定することができる。

#### 【0021】

また、本発明の樹脂粒子の角周波数 $1 \text{ rad/sec}$ 、30における貯蔵弾性率 $G' (30)$ は $1 \times 10^7$  Pa以上であり、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11}$ が好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^{10}$ がより好ましい。この貯蔵弾性率 $G' (30)$ が $1 \times 10^7$  Pa未満の場合、例えば二成分現像方式を例に取れば、現像機内でキャリアと混合された時に、キャリアから受ける圧力や剪断力によりトナー粒子が変形し、安定な帯電現像特性を維持することができず、また、静電潜像担持体上のトナーがクリーニングされる際に、クリーニングブレードから受ける剪断力によって変形し、クリーニング不良が発生することがある。さらにトナーの保存性、特に高温高湿下での保管によりトナー同士の凝集（ブロッキング現象）が起こることがある。

#### 【0022】

また、本発明の樹脂粒子については、貯蔵弾性率の $10^6$  Paから $10^4$  Paへの変化が、15以内の温度変化で起こることが好ましく、10以内がより好ましい。上記温度変化が上記範囲内であると、いわゆるシャープメルト性が高いため、低温で定着でき、エネルギー消費の低減効果が十分得られ、また定着ラチチュードが十分に得られるため好ましい。

#### 【0023】

また本発明の樹脂粒子については、貯蔵弾性率の $10^7$  Paから $10^3$  Paへの変化が、25以内の温度変化で起こることが好ましく、20以内がより好ましい。この貯蔵弾性率変化は粘度変化に対応し、トナーの付着制御や強度を保持し得る粘度から定着に必要な粘度への変化が上記温度範囲内で実現できることを意味する。この粘度変化が上記範囲内の温度変化で十分な場合は、シャープメルト性と低温定着性が十分であり好ましい。

#### 【0024】

本発明の樹脂粒子において、該樹脂粒子の融点を $T_m$ とし、 $T_m + 20$ における貯蔵弾性率を $G' (T_m + 20)$ 、 $T_m + 50$ における貯蔵弾性率を $G' (T_m + 50)$ とした場合、下記式(1)の条件を満たす。

$$| \log G' (T_m + 20) - \log G' (T_m + 50) | \leq 1.5 \quad (1)$$

この指標は、融点以降の貯蔵弾性率の温度依存がゆるやかであることを示す。つまり、本発明の樹脂粒子分散液における樹脂粒子は、融点において急激な弾性率の低下を発現した後、所定の範囲で弾性率が安定することから、定着時に高温になっても、必要以上に粘度が低下せず、紙に対する染み込みやオフセットを防止し得ることがわかる。

上述の粘弾性（貯蔵弾性率）測定は、樹脂粒子を錠剤に成形し、例えば回転平板型レオ

10

20

30

40

50

メーター（RDA 2RHIOSシステム Ver. 4.3.2, レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー（株）製）等を用いて実施することができる。

【0025】

また、本発明に用いることのできる樹脂粒子の融点は、45～110 の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは50～100、最も好ましくは55～90 である。トナーは、融点を境にして急激に粘度が低下するために、融点以上の温度環境下で保存されるとブロッキングを起こしてしまう。そこで、トナーの融点は、トナーの保存時や画像とした後に曝される一般的な高温環境下の下限温度以上、すなわち45 以上であることが好ましい。また、融点が110 以下の場合には、低温定着性に優れるため好ましい

10

。この融点はJIS K-7121に基いて入力補償示差走査熱量測定で融解ピーク温度として求めることができる。なお、結晶性樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、最大のピークをもって融点とみなす。

【0026】

<重縮合性単量体>

本発明に用いることができる重縮合性単量体は、特に限定されず、後述する各種重合法に用いられるものであれば、いずれも使用することができる。以下に詳細を記述する。

【0027】

本発明に用いることができる重縮合性単量体としては、結晶性多量体を形成する物質であれば特に限定はなく、結晶性多量体及び非結晶性多量体のいずれを形成する単量体も使用することができるが、結晶性多量体を形成する単量体が好ましい。重縮合性単量体としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族の多価カルボン酸及びそれらのアルキルエステル、多価アルコール及びそれらのエステル化合物、並びに、多価アミンなどを用いたものが挙げられ、それらを直接エステル化反応、エステル交換反応などにより重合を行うことができる。

20

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、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、 $\gamma$ -メチルアジピン酸、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、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、リンゴ酸、クエン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、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、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸等を挙げることもできる。また、ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントetraカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレントetraカルボン酸等を挙げることもできる。

30

40

【0028】

本発明に用いることのできる重縮合性単量体としては、上記の多価カルボン酸のうち、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を用いることが好ましい。これらの多価カルボン酸は水に難溶あるいは不溶であるため、多価カルボン酸が水に分散した油滴中で重縮合反応が進行するので好ましい。

【0029】

本発明に用いることのできる重縮合性単量体としての多価アルコール（ポリオール）は

50

、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、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、ブタンジオール、ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール、シクロヘキサングリコール、シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、オクタングリコール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、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等を挙げることができる。また、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、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロー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。

10

本発明に用いることのできるポリオールとしては、上記のポリオールのうち、1, 6-ヘキサングリコール、1, 8-オクタングリコール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等のジオールを用いることが好ましい。2価のポリ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好ましく挙げることができる。

#### 【0030】

また1分子中にカルボン酸と水酸基を含有する物質を使用し、重縮合を実施することもできる。例えば、ヒドロキシオクタン酸、ヒドロキシノナン酸、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、ヒドロキシテトラデカン酸、ヒドロキシトリデカン酸、ヒドロキシヘキサデカン酸、ヒドロキシペンタデカン酸、ヒドロキシステアリン酸等を挙げることができるが、これに限定されることを意味しない。

20

#### 【0031】

これらの重縮合性単量体の組み合わせにより非結晶樹脂や結晶性樹脂を容易に得ることができるが、結晶性ポリエステルまたは結晶性ポリアミドであることが望ましい。更に好適には結晶性ポリエステルが適している。

これらの中でも特にトナーへの適性を考慮した結晶性ポリエステルは、ヘキサングリコールとアジピン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸(ドデカン二酸)から選ばれる酸との組み合わせ、オクタングリコールとアジピン酸、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、1, 10-デカンジカルボン酸(ドデカン二酸)が好ましく使用される。

30

#### 【0032】

またポリアミドを得るために使用されるポリアミンとしては、例えば、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-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、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-シクロヘキサビス(メチルアミン)等を挙げることができる。

これらもやはり組み合わせにより非結晶性樹脂や結晶性樹脂を容易に得ることができるが、結晶性樹脂が好ましい。

40

#### 【0033】

本発明に用いることのでき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、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などの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

50

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、ドデシル硫酸などの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、ナフテニルアルコール硫酸、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、ナフテン酸、ニオブ酸、およびこれらすべての塩化合物、例えば、次に記す希土類金属との塩化合物などが使用できるが、これに限定されない。これらは、必要に応じて複数を組み合わせても良い。これらのうち、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、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等を挙げることができる。

10

#### 【0034】

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、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、希土類金属触媒を挙げられる。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効である。これらの中でも、トリフラート構造を有するものが好ましく、前記トリフラートとしては、構造式では、 $X(O SO_2 C F_3)_3$  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。

20

前記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。

#### 【0035】

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。

30

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好ましい。

40

#### 【0036】

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

50

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好ましい。

#### 【0037】

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。希土類金属触媒としては、特にY、Sc、Yb、Smなどをその構成成分とする触媒の使用が好ましい。注意する点としては触媒が重合中の重縮合性単量体を含むエマルジョンまたは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重縮合触媒を選択することが好ましく、また、界面活性剤型触媒を選択することが好ましい。

このときの、触媒の添加量としては、重縮合性単量体に対して0.1~100,000ppm、好ましくは0.5~80,000、さらに好ましくは0.5~70,000ppmの割合で1種類または複数添加することができる。

重縮合触媒は、水相又は油相のいずれにも添加することができるが、水相に添加することが好ましい。特に、ミニエマルジョン重合法においては、水相に添加することが好ましい。

#### 【0038】

<ラジカル重合性単量体>

また、本発明には重縮合性単量体とともにラジカル重合性単量体を配合し、ミニエマルジョン中でラジカル重合することができる。この組み合わせは、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。ラジカル重合性単量体としては、以下に例示される物質を単独もしくは複数を併用して使用することができるが、本発明は以下の記述に限定されるものではない。

#### 【0039】

本発明におけるラジカル重合性単量体としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物等を好ましく用いることができ、ビニル系単量体、オレフィン系単量体などをより好ましく用いることができる。

ビニル系単量体として具体的には、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、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。尚、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。

10

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、ビニル芳香族類、およびカルボン酸エステル類である。

#### 【0040】

本発明に用いることのできるラジカル重合性単量体には、親水性基を含有するラジカル重合性単量体を含むことが好ましい。親水基としては、極性基が挙げられ、例えば、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基、ホルミル基等の酸性極性基；アミノ基等の塩基性極性基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基等の中性極性基等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。この中で、特にトナーに好ましく用いられるのは、酸性極性基である。この酸性基を有するラジカル重合性単量体が、樹脂粒子表面にある特定の範囲で存在することにより、樹脂粒子に凝集性を付与し、樹脂粒子のトナー化が可能となり、さらにトナーに十分な帯電性を与えることができるので好ましい。

20

好ましく用いられる酸性基としては、カルボキシル基、スルホン基である。この酸性基を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する、-エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有する、-エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。上記カルボキシル基を有する、-エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルを挙げることができる。上記スルホン基を有する、-エチレン性不飽和化合物としては、例えば、スルホン化エチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチルを挙げることができる。好ましくは、カルボキシル基を有する、-エチレン性不飽和化合物が使用される。これらのモノマーは、1種を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

30

#### 【0041】

併用するラジカル重合性単量体は、重縮合性単量体に対し、3~300重量%用いることが好ましく、5~200重量%がより好ましい。

#### 【0042】

本発明における樹脂粒子の製造では、重縮合性単量体、ラジカル重合性単量体に加え、樹脂粒子分散液、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。

40

#### 【0043】

さらに、本発明では、重縮合性単量体に対し0.1~40重量%の共界面活性剤を有することが好ましい。共界面活性剤は、所謂ミニエマルジョン重合において、オストワルト熟成(オストワルド成長)を減少させるために添加される。共界面活性剤としては、一般にミニエマルジョン法の共界面活性剤として公知のものを使用できる。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、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8~30のアルキルアルコール類、

50

ドデカンチオール、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 のアルカンチオール類、及び、その他、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類とこれらのポリマー、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が、これらに限定されない。

以上に例示した共界面活性剤のうち、好ましく使用されるものとしては、ヘキサデカン、セチルアルコール、ドデカンチオール、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、ポリエステル、ポリスチレンである。特に、揮発性有機物質の発生を回避する目的では、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、ポリエステル、ポリスチレンがさらに好ましい。

上記共界面活性剤に使用できる、重合体、重合体を含む組成物には、例えば、他の単量体との共重合体、ブロック共重合体、混合物等を含むことができる。また、複数の共界面活性剤を併用することもできる。

#### 【0044】

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  $\mu\text{m}$  以下または 5.0  $\mu\text{m}$  以上の粒子の比率（以下、「大小粒子全体比率」ともいう。）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。

#### 【0045】

また、本発明で製造される重縮合性多量体において、トナー用重縮合性多量体粒子として適当な重量平均分子量は 1,500 ~ 60,000、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及び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。

#### 【0046】

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  $T_g$  が 40 以上 100 以下であることが好ましい。 $T_g$  が上記範囲であると、高温域での結着樹脂自体の凝集力が低下せず、定着の際にホットオフセットが生じにくく、また、十分な溶融が得られるため、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 である。

#### 【0047】

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。

#### 【0048】

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)ジハイドロクロライド、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)バリレート、2,2-ビス(t-ブチルパ

10

20

30

40

50

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、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ハイドロクロライド)、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。

10

#### 【0049】

樹脂粒子がラジカル重合性多量体を含む場合、特にラジカル重合性多量体の重量平均分子量は、5,000~200,000であることが好ましく、8,000~100,000がより好ましい。

#### 【0050】

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。

20

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。

#### 【0051】

本発明の樹脂粒子分散液における静電荷像現像トナーに適切な粘弾性、融点、粒径を有する該樹脂粒子は、次に記す技術を複合的に組み合わせることにより製造してもよい。例えば、重縮合性単量体と他の重合性単量体との間への架橋構造の導入、ウレタン結合の導入、カルボジイミド基の導入、重縮合性多量体の分子量制御、アイオノマーの導入、グラフト結合の導入、重縮合性多量体と他の重合性多量体との組成比、樹脂粒子冷却方法等の複合的要因を組み合わせることにより好ましい。

30

上記の適切な方法のひとつとして、重縮合性単量体としてラジカル重合性多量体と架橋構造を形成し得る重縮合性単量体である不飽和結合を有する単量体を混合し、水系媒体中での重縮合およびラジカル重合反応により、重縮合性多量体とラジカル重合性多量体の間に架橋構造を導入する方法が挙げられる。この場合、不飽和結合を有する単量体(架橋剤)を全単量体に対し20~50重量%配合する方法が好ましい。20重量%以上の場合には、特に常温での粘弾性が低くならず、50重量%以下であると樹脂中の架橋点が多くなりすぎず、結晶性樹脂の特徴が十分発揮でき好ましい。なお、「全単量体」とは、該樹脂粒子を構成する全ての単量体(例えば、重縮合性単量体、ラジカル重合性単量体、不飽和結合を有する単量体)を表す。

40

このように形成される重縮合性多量体とラジカル重合性多量体とが架橋した樹脂粒子は、重縮合性多量体の低温定着性とともラジカル重合性多量体の優れた耐オフセット性、及び、常温での強度を有することができる。

#### 【0052】

不飽和結合を有する単量体(架橋剤)としては、例えば、不飽和結合を有するカルボン酸、その酸無水物及び低級エステルが好ましく挙げられ、不飽和ジカルボン酸、その酸無水物及び低級エステルをより好ましく挙げる事ができる。不飽和ジカルボン酸として具体的には、例えば、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルこはく酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸等が好ましく挙げられるが、

50

これらに限定されるものではない。その中でも特に、マレイン酸、フマル酸、及び、これらモノエステルが好ましい。なお、低級エステルとは、炭素数1から8の脂肪族アルコールのエステルをいう。また、モノエステルとは、例えばマレイン酸を炭素数1から8の脂肪族アルコールでモノエステル化されているものであり、具体例として例えばマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノペンチル、及び、マレイン酸モノヘキシルなどが挙げられる。

なお架橋方法、架橋剤、重縮合性多量体との架橋に供する多量体成分には制限はなく、適宜選択する。

#### 【0053】

また、本発明の樹脂粒子分散液が重縮合性多量体の分子量により所望の物性を達成するためは、本発明の樹脂粒子の数平均分子量 $M_n$ が2,000~20,000、重量平均分子量 $M_w$ が4,000~100,000であり、好ましくは $M_n$ が2,500~10,000、 $M_w$ が4,500~50,000、より好ましくは $M_n$ 3,000~10,000、 $M_w$ が5,000~40,000の場合である。このような分子量範囲の重縮合性多量体は、ウレタン結合の導入やカルボジイミド基の導入による分子量伸長、その他の鎖伸長剤、脱水剤等の使用による反応の促進によって達成することができる。

#### 【0054】

ウレタン結合の導入としては、ポリオールとイソシアネートとの付加反応、水酸基を有するポリエステルとポリイソシアネートとの反応物、あるいはポリエステルとポリイソシアネートとポリオールとの反応物などが挙げられる。水酸基を有するポリエステルとしては、ポリカルボン酸とポリオールの重縮合物の中でも、水酸基の当量数を過剰に用いたものなどを好ましく使用できる。ここでいうポリイソシアネートとは、複数のイソシアネート基を有する化合物を意味し、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートを、全単量体に対し、20.0~90.0重量%含むことが好ましい。20.0重量%以上であると、水系媒体中での鎖伸長効果が十分であるため、必要な粘弾性を得られ好ましく、90.0重量%以下であると油滴の親水性が高くなりすぎず、油滴の安定性を保つことが容易であり好ましい。特に好ましくは、20.0~50.0重量%の場合である。

上記ポリイソシアネートの例としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ポリイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ポリイソシアネート( , , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

また、本発明に用いる脱水剤としては、一般的に使用可能な脱水剤、吸水剤を水中での重縮合反応時に共存させることで、重合反応の促進を実現できる。

#### 【0055】

カルボジイミド基の導入に関しては、カルボジイミド基は、ポリエステル樹脂などにおけるカルボキシル基や水酸基などと反応することでカルバモイルアミド結合やイソウレア結合を形成し、しかも水存在下でも反応が進行するという特徴があり、ポリエステルなどの重縮合樹脂のグラフト化や架橋による高分子量化に効果が大きく、トナーとしての機械的強度を向上することができる。本発明に使用されるカルボジイミド化合物は、分子内にカルボジイミド基を有し、ポリエステル樹脂のカルボキシル基との反応により、カルバモイルアミド結合、またはポリエステル樹脂の水酸基との反応により、イソウレア結合をそれぞれ形成するものである。上記の原材料より得られるポリカルボジイミド樹脂としては、ポリ(tert-ブチルカルボジイミド)、ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミド、ポリ(2,4-トルイレンカルボジイミド)、ポリ(2,6-トルイレンカルボジイミド)、ポリ(o-トリジンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカル

10

20

30

40

50

ボジイミド)、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジフェニルエーテルカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレン-1,5-カルボジイミド)、ポリ(m-キシリレンカルボジイミド)、ポリ水添キシリレンカルボジイミド、ポリヘキサメチレンカルボジイミド、ポリトリメチルヘキサメチレンカルボジイミド、ポリイソホロンカルボジイミド等を挙げることができる。

一般的な市販品としては、日清紡績(株)製のカルボジライトEシリーズ(エマルジョン型)、Vシリーズ(水性タイプ)などが使用可能である。

#### 【0056】

アイオノマーの重縮合性多量体への導入としては、重縮合性多量体に含まれるカルボキシル基の一部、好ましくは20~80%を例えば、亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅(II)などを含有する金属塩で中和することで実現できる。このカルボキシル基との配位結合(イオン結合)によってイオン架橋構造が形成する際の、好適な多価金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属、亜鉛族金属の酢酸塩、酸化物等を挙げることができる。さらに、後述する本発明のトナーの製造方法において、トナー中にアイオノマー樹脂を導入する方法としては、凝集工程においてアイオノマー樹脂分散液を加えて凝集させることにより、トナー中にアイオノマーを含有させる方法が挙げられる。また、水系媒体中で重縮合して得られたポリエステル含有重合体の金属塩化は、例えば重合体を有機溶剤に溶解し、金属化合物を添加し、必要に応じて加熱しながら、攪拌混合することにより均一なアイオノマー樹脂を得ることができる。また、さらに、凝集工程において、

#### 【0057】

また、結晶性重縮合性多量体と非結晶性ラジカル重合性多量体の併用、結晶性重縮合性多量体と非結晶性重縮合性多量体の併用なども好ましく挙げることができる。

結晶性重縮合性多量体と非結晶性ラジカル重合性多量体を併用した場合の組成比としては、結晶性重縮合性多量体と非結晶性ラジカル重合性多量体が重量比で4:6~0.5:9.5であることが好ましい。より好ましくは4.5:5.5~1.0:9.0の組み合わせである。

結晶性重縮合性多量体と非結晶性重縮合性多量体の併用としては、重縮合性多量体どうしを混合して粒子化し分散液を製造する方法、いずれかを水系媒体中で重縮合する際にもう一方を共存させる方法等をあげることができる。混合比は単量体種類により適宜選択できる。

上述の方法は、単独では、多量体の三次元化、分子量増加、金属イオンの導入、結晶性の制御、結晶性と非結晶性多量体のバランスの効果を有するが、適切な技術を組み合わせることにより、低温定着、シャープメルト、耐オフセット性を有する樹脂を水系媒体中にて製造することができる。

#### 【0058】

本発明における樹脂粒子は、その酸価が1mg KOH/g以上50mg 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り、酸価が1mg KOH/g以上であると、十分な粒子径、および分布が達成でき、さらに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である。また酸価が50mg 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でき、またトナーの高湿度下での帯電性の環境依存も少なく画像信頼性に優れるので好ましい。

#### 【0059】

(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の製造方法は、少なくとも重縮合性単量体を含む油相が水系媒体中に乳化分散された乳化分散液を調製する工程(以下、「乳化分散工程」ともいう。)、及び、該重縮合性単量体を重縮合する工程(以下、「重縮合工程

」ともいう。)を含む。

以下、樹脂粒子分散液の製造方法について説明する。

#### 【0060】

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、少なくとも重縮合性単量体を含む油相が水系媒体中に乳化分散された乳化分散液を調製する工程を含む。

ここで、粒子エマルジョンをなすには、例えば、共界面活性剤を加えた単量体溶液（油相）と、界面活性剤の水溶液（水相）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。その際、水相に対する油相の仕込み量は、水相と油相との合計量に対して0.1～50重量%程度であることが好ましい。界面活性剤の使用量は、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（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、油相100重量部に対して、好ましくは0.1～40重量部であり、更に好ましくは0.1～20重量部である。

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法”は、単量体粒子（油滴）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るので好ましい。更に、“ミニエマルジョン重合法”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、重合体はそのまま重合体粒子内に存在し得る利点を有する。

#### 【0061】

また、例えば、J. S. Guo, M. S. El-Aasser, 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の粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、本発明における“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り、本発明において使用することができる。“マイクロエマルジョン重合”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生じる場合がある。

#### 【0062】

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、水系媒体中で重縮合性単量体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必要により少量の界面活性剤、共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し、更に必要であれば、界面活性剤、共界面活性剤等を溶解した油相を作成し、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である。

#### 【0063】

水系媒体中での重縮合反応は、水系媒体中で形成される油滴の安定性、粘度に依存し、また重縮合が油滴表面で起こるために油滴表面での重縮合反応と、反応物の油滴内部への引き込み、未反応物の油滴表面への染み出しのバランスの中で成立しているものである。このバランスを崩すと、油滴の安定性や重縮合の進行が抑制されることがある。

#### 【0064】

上述の該樹脂粒子分散液中に分散される樹脂粒子は、その融点を $T_m$ とするとき、重縮

10

20

30

40

50

合温度  $T_c$  が  $(T_m - 20) < T_c < (T_m + 20)$  の範囲で水系媒体中で重縮合されるのが好ましい。重縮合温度が  $(T_m - 20)$  よりも高い場合は、生成される多量体の粘度が高くなりすぎないために、水系媒体中に分散した油滴表面に生成される多量体の移動が容易に起こり、その結果として未反応の単量体が油滴表面に存在する確率が高く、重縮合が十分に進行し好ましい。一方、反応温度が  $(T_m + 20)$  よりも低い場合は、重縮合性多量体の粘度が低くなりすぎないために、油滴の安定性が良好で、十分な重縮合が進行していない重縮合性多量体の油滴内部への引き込みが起こりにくいいため好ましい。

#### 【0065】

本発明における重縮合工程では、重縮合樹脂を形成する重縮合性単量体の融点のうち最も高い温度を  $T_h$  とするとき、水系媒体中での重縮合温度  $T_c$  が  $45 < T_c < T_h$  で実施されることが適している。重縮合温度が  $45$  を超える温度であると、触媒の活性が良好であるために十分に重縮合が進行し、また  $T_h$  未満の温度である場合、重縮合性単量体がすべて溶融状態となることはなく、油滴の安定性が良好で、十分な重縮合が進行しないうちに多量体と単量体との位置交換が起こりにくいいため好ましい。

10

#### 【0066】

また、本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、重縮合工程後、樹脂粒子分散液を  $-10$  以上、かつ、 $T_c - 60$  以下の温度に急速冷却する工程（以下、「冷却工程」ともいう。）を含んでいてもよい。また、重縮合工程の後に後述する重合工程を行う場合は、重合工程の後に冷却工程を行うことが好ましい。

冷却方法としては、重縮合を含むミニエマルジョン重合反応後の樹脂粒子分散液を  $-10$  以上、かつ、 $T_c - 60$  以下の温度に急速に冷却する方法が好ましい。上述の重縮合温度にて製造された樹脂粒子分散液、またはその後にラジカル重合等の他の反応を経て製造された樹脂粒子分散液を、急冷することにより、樹脂粒子中の組成を均一に分散させ固定化でき、更に粒子同士の凝集を抑制することができる。この結果、品質および分散液安定性が良好な樹脂粒子分散液を得ることができる。冷却速度は特に限定されないが、 $2$  /分以上、好ましくは  $3 \sim 20$  /分で行うことが好ましい。冷却速度が上記範囲であると樹脂粒子径が大きくなり、分散液の安定性が良好であり好ましい。冷却方法としては、氷等の冷却媒体を使用する方法、冷風等を使用する方法、熱交換器等を用いることができる。

20

#### 【0067】

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、ラジカル重合性単量体を重合する工程（以下、「ラジカル重合工程」又は、単に「重合工程」ともいう。）を含んでいてもよい。

本発明における重合工程においては、上記重縮合工程と同様に、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。

また、ラジカル重合時に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制限はないが、チオール成分を有する化合物を用いることができる。具体的には、ヘキサチオール、ヘプタチオール、オクタチオール、ノナンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール等のアルカンチオール類が好ましい。連鎖移動剤を用いると、特に分子量分布が狭く、そのため高温時のトナーの保存性が良好になる点で好ましい。

30

40

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、一般の重合反応およびトナー製造に必要な成分を予め混合しておくことも可能である。

#### 【0068】

本発明においては、重合工程及び/又は重縮合工程において、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

50

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ず、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。

#### 【0069】

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させる場合、水系媒体中での重合工程又は重縮合工程において、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。

#### 【0070】

（静電荷像現像トナーの製造方法）

本発明の静電荷像現像トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）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」ともいう。）、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」ともいう。）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、本発明の樹脂粒子分散液であることを特徴とする。

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法において、少なくとも本発明の樹脂粒子分散液を含む分散液に、必要に応じ、着色剤粒子を含む粒子（着色剤が前記重縮合工程等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）や離型剤粒子、他の樹脂粒子、又は、それらの分散液等添加してもよい。本発明の静電荷像現像トナーの製造方法は、前記分散液中の該樹脂粒子及びその他の添加した粒子を凝集（会合）させる既知の凝集法を用いて凝集（会合）させることにより、トナー粒子径及び粒径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、本発明の樹脂粒子分散液を、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液等と混合し、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。

#### 【0071】

本発明の前記凝集工程においては、本発明の樹脂粒子分散液以外の樹脂粒子分散液と本発明の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の凝集粒子形成後、さらに本発明の樹脂粒子分散液または別の樹脂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、当然前記の一例と逆の順序で多層粒子を作製することも可能である。

#### 【0072】

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

10

20

30

40

50

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。その中でも特に、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価以上であることが好ましく、また、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。

#### 【0073】

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。

#### 【0074】

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。

#### 【0075】

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ュ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。

これらのワックス類は、水系媒体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。

#### 【0076】

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。

#### 【0077】

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、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、パーマネントオレンジGTR、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、パーマネントレッド、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48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント

10

20

30

40

50

・イエロー 12、C.I.ピグメント・イエロー 97、C.I.ピグメント・イエロー 17、C.I.ピグメント・ブルー 15：1、C.I.ピグメント・ブルー 15：3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。

【0078】

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、シリコーンなどの樹脂粒子を乾燥状態でせん断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。

【0079】

本発明に用いることができ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性界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤、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。

10

【0080】

本発明のトナーは累積体積平均粒子径  $D_{50}$  が  $3.0 \mu\text{m} \sim 20.0 \mu\text{m}$  で、体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  が  $1.4$  以下であることが好ましい。更に好ましくは、 $D_{50}$  が  $3.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 、 $GSD_v$  が  $1.3$  以下である。粒度分布を基にして分割された粒度範囲(チャンネル)に対する体積についてそれぞれ小径側から累積分布を描き、累積  $16\%$  となる

20

粒径を体積  $D_{16v}$ 、累積  $84\%$  となる粒径を体積  $D_{84v}$  と定義する。これらを用いて、体積平均粒子分布 ( $GSD_v$ ) は、下記式により算出される。

$$GSD_v = (D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$$

$GSD_v$  が  $1.4$  以下であると、粒子径が均一で定着性が良好であり、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起こりにくいいため好ましい。 $D_{50}$  が上記範囲であると、付着力が適度で、現像性が良好であり、また、画像の解像性に優れ好ましい。

累積体積平均粒子径 ( $D_{50}$ ) と体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  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。

【0081】

更に、本発明のトナーの形状係数  $SF1$  は画像形成性の点から  $100 \sim 140$  であることが好ましく、 $110 \sim 135$  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。

30

【0082】

【数1】

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

ここで、 $ML$ ：粒子の絶対最大長、 $A$ ：粒子の投影面積を表す。

40

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。

【0083】

得られたトナーには、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のトナーと同様に乾燥した後、外添剤として、シリカ、アルミナ、チタニア、メタチタン酸化合物、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、シリコーンなどの樹脂粒子を乾燥状態でせん断をかけながらトナー粒子表面に添加して使用することができる。

【0084】

また、水系媒体中にてトナー表面に付着させる場合、無機粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常

50

トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

#### 【0085】

(静電荷像現像剤)

本発明の静電荷像現像トナーは、静電荷像現像剤として使用することができる。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。

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。 10

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。 20

#### 【0086】

(画像形成方法)

また、本発明の静電荷像現像トナー及び静電荷像現像剤は、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。 30

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。 40

#### 【0087】

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。

電子写真感光体の場合、該電子写真感光体の表面を、コトロン帯電器、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(定着工程)、最終的なトナー像が形成される。

尚、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】

【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, 9 - ノナンジオール (モノマー融点 47 ) 11.3 重量部
- ・ 1, 10 - デカンジカルボン酸 (ドデカン二酸、モノマー融点 130 ) 3.4 重量部
- ・ フマル酸ジエチル (モノマー融点 2 ) 12.0 重量部 (全体の 25 重量%)
- ・ スチレン 21.0 重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66 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を作製した。

<水相1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

【0090】

<樹脂粒子分散液1の作製>

上記水溶液を調製し 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、油相と混合し、ウルトララックス (I K A 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 時間重合を行い、その分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は 2.5 となった。少量サンプルを採取し、ポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPC によるポリスチレンの重量平均分子量 48, 200

GPC によるポリエステルの数平均分子量 2, 250

ポリエステルの融点 59

メジアン径 0.4 μm

上記の様に得られた重合物はポリ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。

【0091】

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 注入し測定を行った。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包含さ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、

$$\text{重量平均分子量 } M_w = 28.8 \times 10^4$$

$$\text{数平均分子量 } M_n = 13.7 \times 10^4$$

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 (東ソー (株) 製) 等を用いた。

## 【0092】

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

樹脂粒子の粘弾性は、回転平板型レオメーター（RDA 2RHIOSシステム Ver. 4.3.2, レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー（株）製）を用いて測定した。測定は、測定対象となる各樹脂粒子をサンプルホルダーにセッティングし、昇温速度1 /min、周波数1rad/sec、歪み20%以下、測定補償値の範囲内の検出トルクで行った。なお、必要に応じて、サンプルホルダーを8mmと20mmとに使い分けた。

## 【0093】

10

（実施例2）

&lt;油相2の作製&gt;

- ・ 1,9-ノナンジオール（モノマー融点47） 6.0重量部
- ・ 1,10-デカンジカルボン酸（モノマー融点130） 6.0重量部
- ・ フマル酸ジエチル（モノマー融点2） 2.1重量部（全体の4重量%）
- ・ スチレン 35.0重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66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を作製した。

&lt;水相2の作製&gt;

20

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

## 【0094】

&lt;樹脂粒子分散液2の作製&gt;

上記水溶液を調製し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、油相と混合し、ウルトララックス（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、その分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は2.5となった。少量サンプルを採取し、ポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

30

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 48,200

GPCによるポリエステルの数平均分子量 2,100

ポリエステルの融点 61

メジアン径 0.3 μm

粘弾性は樹脂粒子分散液1と同様に測定した。

上記の様に得られた重合物はポリ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。

## 【0095】

40

（実施例3）

&lt;油相3-1の作製&gt;

- ・ 1,9-ノナンジオール（モノマー融点47） 12.0重量部
- ・ セバシン酸（モノマー融点134） 16.0重量部
- ・ スチレン 25.0重量部
- ・ ドデカンチオール 1.35重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 2.5重量部

上記を130で加熱溶解させ均一な油相を作製した。

&lt;油相3-2の作製&gt;

- ・ ヘキサメチレンジイソシアネート 30.0重量部（全モノマーの30%）

50

・スチレン 5.0 重量部

<水相3の作製>

・ドデシルベンゼンスルホン酸 2.50 重量部

・水 100 重量部

【0096】

<樹脂粒子分散液3の作製>

上記水溶液を調製し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、油相3-1と混合し、ウルトララックス(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。

10

油相3-2を室温で30分間攪拌した後、上記樹脂粒子分散液に油相3-2を滴下した。さらにその30分後、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。得られた樹脂粒子分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は2.5 となった。少量とりポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 38,600

GPCによるポリエステルの数平均分子量 4,550

ポリエステルの融点 58

メジアン径 0.36 μm

上記の様に得られた重合物はポリスチレンとウレタン変性ポリエステルの複合粒子であることが確認された。

20

【0097】

(実施例4)

<油相4-1の作製>

・1,12-ドデカンジオール(モノマー融点84 ) 6.8 重量部

・1,11-ウンデカンジカルボン酸(トリデカン二酸、モノマー融点112 ) 8.2 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

30

上記を130 で加熱溶解させ均一な油相を作製した。

<油相4-2の作製>

・カルボジライトV02L2(日清紡績(株)製) 10.0 重量部

・スチレン 5.0 重量部

<水相4の作製>

・ドデシル硫酸スカンジウム 7.2 重量部

・水 150 重量部

【0098】

<樹脂粒子分散液4の作製>

上記水溶液を調製し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、油相と混合し、ウルトララックス(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。その後油相4-2を滴下し、さらに70 で6時間重縮合を実施した。

40

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時間重合を行いその分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は2.5 となった。同様に少量とりポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 53,300

GPCによるポリエステルの数平均分子量 3,050

50

ポリエステル融点 71

メジアン径 0.4 μm

粘弾性は樹脂粒子分散液1と同様に測定した。

上記の様に得られた重合物はポリ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。

【0099】

(実施例5)

<油相5-1の作製>

- ・ 1,9-ノナンジオール(モノマー融点47) 10.0重量部
- ・ 1,10-デカンジカルボン酸(モノマー融点130) 10.0重量部
- ・ ピロメリット酸(モノマー融点284) 5重量部(全体の9重量%)
- ・ スチレン 20.0重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0重量部

10

上記を130で加熱溶解させ均一な油相を作製した。

<油相5-2の作製>

- ・ ヘキサメチレンジイソシアネート 5.0重量部(全モノマーの9重量%)
- ・ スチレン 5.0重量部

<水相5の作製>

- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・ 水 175重量部

20

【0100】

<樹脂粒子分散液5の作製>

上記水溶液を調製し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、油相と混合し、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。その後油相5-2を滴下し、さらに70で6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/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

30

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 86,100

GPCによるポリエステルの数平均分子量 1,950

ポリエステルの融点 59

メジアン径 0.42 μm

上記の様に得られた重合物はポリ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。

【0101】

(比較例1)

<油相6の作製>

- ・ 1,9-ノナンジオール(モノマー融点47) 10.0重量部
- ・ 1,10-デカンジカルボン酸(モノマー融点130) 14.4重量部
- ・ スチレン 25.0重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0重量部

40

上記を130で加熱溶解させ均一な油相を作製した。

<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

50

## 【0102】

## &lt;樹脂粒子分散液6の作製&gt;

上記水溶液を調製し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、油相を混合し、ウルトララックス（I K A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時間重合を行い、得られた樹脂粒子分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は2.5 となった。安定な樹脂粒子分散液を得た。少量とりポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 44,400

GPCによるポリエステルの数平均分子量 1,750

ポリエステルの融点 60

メジアン径 0.36 μm

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

10

## 【0103】

## (比較例2)

## &lt;油相7-1の作製&gt;

- ・1,9-ノナンジオール（モノマー融点47  ） 12.0重量部
- ・セバシン酸（モノマー融点134  ） 16.0重量部
- ・スチレン 25.0重量部
- ・ドデカンチオール 0.755重量部
- ・ステアリルメタクリレート 1.66重量部

20

上記を130  で加熱溶解させ均一な油相を作製した。

## &lt;油相7-2の作製&gt;

- ・ヘキサメチレンジイソシアネート 3.0重量部（全モノマーの5%）
- ・スチレン 5.0重量部

## &lt;水相7の作製&gt;

- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部
- ・水 100重量部

30

## &lt;樹脂粒子分散液7の作製&gt;

上記水溶液を調製し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、油相7-1と混合し、ウルトララックス（I K A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。

油相7-2を室温で30分間攪拌した後、上記樹脂粒子分散液に油相7-2を滴下した。さらにその30分後、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。得られた樹脂粒子分散液より少量サンプルをとりウレタン変性ポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

40

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 55,500

GPCによるポリエステルの数平均分子量 1,950

ポリエステルの融点 59

メジアン径 0.51 μm

上記の様に得られた重合物はポリスチレンとウレタン変性ポリエステルの複合粒子であることが確認された。

## 【0104】

## (比較例3)

## &lt;油相8の作製&gt;

50

- ・ 1, 9 - ノナンジオール (モノマー融点 47 ) 10.0 重量部
- ・ 1, 10 - デカンジカルボン酸 (モノマー融点 130 ) 10.0 重量部
- ・ スチレン 25.0 重量部
- ・ フマル酸ジエチル (モノマー融点 2 ) 2.1 重量部 (全体の 4 重量%)
- ・ 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を作製した。

< 水相 8 の作製 >

- ・ パラトルエンスルホン酸 2.50 重量部
- ・ セチルアルコール 1.45 重量部
- ・ 水 100 重量部

10

【0105】

< 樹脂粒子分散液 8 の作製 >

上記水溶液を調製し 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、油相と混合し、ウルトララックス (I K A 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、85 で 24 時間重縮合を実施した。その後、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 時間重合を行いその分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は 2.5 となった。同様に少量とりポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPC によるポリスチレンの重量平均分子量 147, 100

20

GPC によるポリエステルの数平均分子量 2, 500

ポリエステルの融点 62

メジアン径 0.51 μm

上記の様に得られた重合物はポリスチレンとウレタン変性ポリエステルの複合粒子であることが確認された。

【0106】

(比較例 4)

< 油相 9 の作製 >

- ・ 1, 9 - ノナンジオール (モノマー融点 47 ) 6.0 重量部
- ・ 1, 10 - デカンジカルボン酸 (モノマー融点 130 ) 6.0 重量部
- ・ フマル酸ジエチル (モノマー融点 2 ) 2.1 重量部 (全体の 20 重量%)
- ・ スチレン 35.0 重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66 重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0 重量部

30

上記を 130 で加熱溶解し均一な油相を作製した。

< 水相 9 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

【0107】

< 樹脂粒子分散液 9 の作製 >

40

上記水溶液を調製し 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、油相と混合し、ウルトララックス (I K A 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、40 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、その分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は 2.5 となった。少量サンプルを採取し、ポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPC によるポリスチレンの重量平均分子量 152, 200

GPC によるポリエステルの数平均分子量 1, 500

50

ポリエステル融点 51

メジアン径 3.2 μm

粘弾性は樹脂粒子分散液1と同様に測定した。

上記の様に得られた重合物はポリ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。

【0108】

(比較例5)

<油相10の作製>

- ・ 1,9-ノナンジオール(モノマー融点47) 6.0重量部
- ・ アジピン酸(モノマー融点152) 4.0重量部
- ・ フマル酸ジエチル(モノマー融点2) 2.1重量部(全体の20重量%)
- ・ スチレン 35.0重量部
- ・ ステアリルメタクリレート 1.66重量部
- ・ ドデカンチオール 1.0重量部

10

上記を130で加熱溶解し均一な油相を作製した。

<水相10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

【0109】

<樹脂粒子分散液10の作製>

20

上記水溶液を調製し100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、油相と混合し、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、40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、その分散液を氷水にて急速冷却したところ、分散液温度は2.5となった。少量サンプルを採取し、ポリエステル/ポリスチレン複合重合体の物性を測定した。

GPCによるポリスチレンの重量平均分子量 109,200

GPCによるポリエステルの数平均分子量 1,250

30

ポリエステルの融点 49

メジアン径 1.2 μm

粘弾性は樹脂粒子分散液1と同様に測定した。

上記の様に得られた重合物はポリ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。

【0110】

【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	比較例4	比較例5
メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	0.4	0.3	0.36	0.4	0.42	0.36	0.51	0.51	3.2	1.2
$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	59	61	58	71	59	60	59	62	51	49
$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	70	70	70	70	70	70	85	85	40	100
$T_h$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	130	130	134	112	284	130	134	130	130	152
数平均分子量 $M_n$ (ポリエステル)	2250	2100	4550	3050	1950	1750	1950	2500	1500	1250
GL(30) (Pa)	$4.1 \times 10^8$	$1.2 \times 10^8$	$3.3 \times 10^8$	$7.5 \times 10^7$	$9.3 \times 10^7$	$4.8 \times 10^6$	$7.5 \times 10^6$	$8.8 \times 10^6$	$2.5 \times 10^5$	$5.7 \times 10^6$
$\Delta T(1 \times 10^6 \rightarrow$ $1 \times 10^4)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	7.3	8.4	5.9	7.3	10.5	8.0	6.9	9.4	測定 できず	13.5
$\Delta T(1 \times 10^7 \rightarrow$ $1 \times 10^3)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	15.8	17.1	14.6	16.7	18.2	測定 できず	測定 できず	測定 できず	測定 できず	測定 できず
$\log G'(T_m+20) -$ $\log G'(T_m+50)$	0.68	1.02	0.71	0.89	1.11	2.30	1.80	1.25	1.75	2.0

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

## [ トナーの製造 ]

( 離型剤粒子分散液 ( W 1 ) 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 ( 株 ) 製、P o l y w a x 7 2 5、融点 1 0 3 )
- ・カチオン性界面活性剤 ( 花王 ( 株 ) 製、サニゾール B 5 0 ) 3 重量部
- ・イオン交換水 6 7 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 T 5 0 ) で 9 5 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、離型剤粒子分散液 ( W 1 ) を調製した。得られた分散液中の離型剤粒子の数平均粒子径  $D_{50n}$  は 3 1 0 n m 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 3 0 % に調整した。 10

## 【 0 1 1 2 】

( マゼンタ顔料分散液 ( M 1 ) の調製 )

- ・マゼンタ顔料 ( 大日精化工業 ( 株 ) 製、P R 1 2 2 ( キナクリドン ) ) 2 0 重量部
- ・アニオン系界面活性剤 ( 第一工業製薬 ( 株 ) 製、ネオゲン R ) 2 重量部
- ・イオン交換水 7 8 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 T 5 0 ) を用いて、3 0 0 0 r p m で 2 分間、顔料を水になじませ、さらに 5 , 0 0 0 回転で 1 0 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 ) スギノマシン製、H J P 3 0 0 0 6 ) を用いて、圧力 2 4 0 M P a で約 1 時間分散させて マゼンタ顔料分散液 ( M 1 ) を得た。分散液中の顔料の数平均粒子径  $D_{50n}$  は 1 0 6 n m 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 1 5 % に調整した。 20

## 【 0 1 1 3 】

( シアン顔料分散液 ( C 1 ) の調製 )

- ・シアン顔料 ( 大日精化工業 ( 株 ) 製、P B 1 5 : 3 ) 2 0 重量部
- ・アニオン系界面活性剤 ( 第一工業製薬 ( 株 ) 製、ネオゲン R ) 2 重量部
- ・イオン交換水 7 8 重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液 ( M 1 ) 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 1 2 1 n m 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 1 5 % に調整した。 30

## 【 0 1 1 4 】

( イエロー顔料分散液 ( Y 1 ) の調整 )

- ・イエロー顔料 ( クラリアントジャパン ( 株 ) 製、P Y 7 4 ) 2 0 重量部
- ・アニオン系界面活性剤 ( 第一工業製薬 ( 株 ) 製、ネオゲン R ) 2 重量部
- ・イオン交換水 7 8 重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液 ( M 1 ) 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 1 1 8 n m 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 1 5 % に調整した。

## 【 0 1 1 5 】

( ブラック顔料分散液 ( K 1 ) の調整 ) 40

- ・カーボンブラック ( キャボット社製、リーガル 3 3 0 ) 2 0 重量部
- ・アニオン系界面活性剤 ( 第一工業製薬 ( 株 ) 製、ネオゲン R ) 2 重量部
- ・イオン交換水 7 8 重量部

上記成分を、マゼンタ顔料分散液 ( M 1 ) 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 1 2 0 n m 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 1 5 % に調整した。

## 【 0 1 1 6 】

( 樹脂粒子分散液 A の調製 : 非結晶性ビニル系樹脂ラテックス )

- ・スチレン 4 6 0 重量部
- ・n - ブチルアクリレート 1 4 0 重量部 50

- ・ アクリル酸 1 2 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（ローディア社製、ダウファックス）1 2 重量部をイオン交換水 2 5 0 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（単量体乳化液 A）。

さらに、同じくアニオン性界面活性剤（ローディア社製、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 1 7 】

（実施例 6：樹脂粒子分散液 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 2 0 重量部
- ・ 樹脂粒子分散液 A 4 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 質量% 水溶液 1 5 重量部  
（浅田化学工業（株）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、前記フラスコに磁力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粒子分散液 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 まで降温し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 1 2 . 0 に調節し、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 重量部% 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 とし 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 1 8 】

前記ブラックトナーに、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<sub>2</sub>）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、ブラック外添トナーを作製した。

このようにして作製したトナーの累積体積平均粒径 D<sub>50</sub> 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

10

20

30

40

50

トナーの表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で、断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) 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 SF1 は 1.31 のポテト形状であることを確認した。

**【0119】**

(実施例 7 : シアントナー (トナー C1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K1) 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、形状係数は 1.30 でポテト形状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外添トナーを得た。

10

**【0120】**

(実施例 8 : イエロートナー (トナー Y1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K1) 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、形状係数は 1.31 でポテト形状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外添トナーを得た。

20

**【0121】**

(実施例 9 : マゼンタトナー (トナー M1) の作製)

上記ブラックトナーと、ブラック顔料分散液 (K1) 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、形状係数は 1.32 でポテト形状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外添トナーを得た。

**【0122】**

(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、樹脂粒子分散液を 2 に換えた以外は同じくし、シアントナー (C2) 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、形状係数は 1.30 でポテト形状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外添トナーを得た。

30

**【0123】**

(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、樹脂粒子分散液を 3 に換えた以外は同じくし、シアントナー (C3) 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、形状係数は 1.31 でポテト形状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外添トナーを得た。

40

**【0124】**

(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、樹脂粒子分散液を 4 に換えた以外は同じくし、シアントナー (C4) 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、形状係数は 1.29 でポテト形状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外添トナーを得た。

**【0125】**

50

(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、樹脂粒子分散液を 5 に換え、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 (C5) 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、形状係数は 130 でポテト形状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外添トナーを得た。

【0126】

(比較例 6 : 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、樹脂粒子分散液を 6 に換えた以外は同じくし、ブラックトナー (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、外観は良好であり、形状係数は 131 でポテト形状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ブラック外添トナーを得た。

10

【0127】

(比較例 7)

比較例 6 において、顔料分散液をシアン顔料分散液に換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、外観は良好であり、形状係数は 132 でポテト形状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外添トナーを得た。

20

【0128】

(比較例 8)

比較例 6 において、顔料分散液をイエロー顔料分散液に換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、外観は良好であり、形状係数は 132 でポテト形状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外添トナーを得た。

【0129】

(比較例 9)

比較例 6 において、顔料分散液をマゼンタ顔料分散液に換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、外観は良好であり、形状係数は 130 でポテト形状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外添トナーを得た。

30

【0130】

(比較例 10 : 樹脂粒子分散液 7 を使用したトナーの作製)

比較例 7 において樹脂粒子分散液を 7 に換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 128 でポテト形状であるが、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外添トナーを得た。

40

【0131】

(比較例 11 : 樹脂粒子分散液 8 を使用したトナーの作製)

比較例 7 において樹脂粒子分散液を 8 に換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、外観は良好であるが、形状係数は 130 でポテト形状であるが、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外添トナーを得た。

【0132】

(比較例 12 : 樹脂粒子分散液 9 を使用したトナーの作製)

50

比較例 7 において樹脂粒子分散液を 9 に換えた以外は同じくし、シアントナー (C 9) 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 1.25 でポテト形状であるが、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外添トナーを得た。

#### 【0133】

(比較例 13 : 樹脂粒子分散液 10 を使用したトナーの作製)

比較例 7 において樹脂粒子分散液を 10 に換えた以外は同じくし、シアントナー (C 10) 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 1.24 でポテト形状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外添トナーを得た。

10

#### 【0134】

(比較例 14 : 樹脂粒子分散液 A を使用したトナーの作製)

比較例 7 において樹脂粒子分散液を A に換えた、即ち全樹脂粒子分散液を A とした以外は同じくし、シアントナー (C - A) 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、外観は良好であり、形状係数は 1.31 でポテト形状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外添トナーを得た。

#### 【0135】

20

[ キャリアの作製 ]

体積平均粒子径  $40 \mu\text{m}$  の Cu - Zn フェライト粒子 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。

#### 【0136】

30

[ 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。これを以下に示す評価において現像剤として使用した。

#### 【0137】

上記のように得られたトナー、現像剤について、トナーの熱保存性と、定着画像の目視評価による最低定着温度、浸透現象に伴う画質劣化 (以下、「浸透ムラ」という) の発生温度を決定した。

#### 【0138】

40

< 最低定着温度と浸透ムラ発生温度の測定 >

最低定着温度は、トナーが十分に溶けていないことに伴う画像劣化 (以下、「濃度ムラ」という) の消失温度とした。浸透ムラ発生温度は、ベタ画像中に白く光る斑点が発生する温度とした。

これらの評価は富士ゼロックス社製 Docu Centre Color 500 CP 改造機を定着器のロール温度を可変できるように改造して、プロセススピードを  $180 \text{ mm/sec}$  で使用した。用紙は、最低定着温度の測定には富士ゼロックスオフィスサプライ社製 J コート紙を使用し、浸透ムラ発生温度の測定には ST 紙及び WR - 100 紙 (共に再生紙で富士ゼロックスオフィスサプライ社製) を使用した。

一般に、浸透ムラは、紙密度が低いほど、また、紙表面の平滑性が低いほど発生しやすくなることが知られている。従って、紙密度が低い薄紙や紙表面の平滑性が悪い古紙配合

50

のリサイクル紙（例えば、富士ゼロックスオフィスサプライ社製「ST紙」、「WR-100紙」、及び、「Green100紙」等）を使用した場合には、定着温度範囲が狭くなることもある。

【0139】

<トナーの熱保存性（耐熱ブロッキング性）の評価>

まず、トナー5gを40、50%RHのチャンバーに17時間放置した。その後、室温にもどした後、トナー2gを目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、仕込み量に対する重量比を算出し、この数値をトナーの耐熱ブロッキング指数とした。

トナーの熱保存性の評価基準は、

耐熱ブロッキング指数が3%以下のときを「○」、

3%を超え5%以下のときを「△」、

5%を超え10%以下のときを「×」、

10%を超えたときを「x」とした。

10

【0140】

【表2】

	トナー	樹脂分散液	累積体積平均粒子径 D <sub>50</sub> (μm)	体積平均粒子分布 GSDv	最低定着温度(°C)	浸透ムラ発生温度(°C)		トナー熱保存性
						S紙	WR紙	
実施例6	K1	1	5.8	1.22	110	175	165	◎
実施例7	C1	1	5.8	1.24	115	170	160	◎
実施例8	Y1	1	6.0	1.23	110	170	165	◎
実施例9	M1	1	5.9	1.23	110	175	165	◎
実施例10	C2	2	5.8	1.25	115	170	160	◎
実施例11	C3	3	5.7	1.22	105	160	155	◎
実施例12	C4	4	6.1	1.26	110	165	155	○
実施例13	C5	5	5.9	1.24	115	170	160	◎
比較例6	K6	6	5.9	1.23	120	150	140	×
比較例7	C6	6	5.8	1.25	120	155	135	×
比較例8	Y6	6	5.9	1.22	115	155	145	△
比較例9	M6	6	5.9	1.23	120	155	130	×
比較例10	C7	7	5.7	1.25	110	150	135	△
比較例11	C8	8	5.8	1.22	120	155	140	△
比較例12	C9	9	5.9	1.41	135	145	140	×
比較例13	C10	10	6.1	1.26	130	155	145	△
比較例14	C-A	A	5.8	1.22	145	170	165	◎

20

30

【0141】

以上の結果より、本発明の樹脂粒子分散液を使用して作製した静電荷像現像用トナーは、安定したトナー保存性と、使用する紙に依存せずに広い定着可能温度領域を有するものである。さらに該トナーの製造方法は、従来の重縮合性樹脂を用いたトナーの製造方法と比較し、省エネルギーで、一貫した工程で作製することが可能で、トナー保存性、トナーの粒度制御性にも優れたものである。

40

---

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 1 6 0 0 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 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AB03 EA03 EA05 EA10 FA02