

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6555232号
(P6555232)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	3 3 1
G03G	9/093	(2006.01)	G03G	9/093	
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/087	3 2 5
			G03G	9/08	3 8 1

請求項の数 8 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2016-227835 (P2016-227835)	(73) 特許権者	000006150
(22) 出願日	平成28年11月24日(2016.11.24)		京セラドキュメントソリューションズ株式会社
(65) 公開番号	特開2018-84678 (P2018-84678A)		大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(43) 公開日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(74) 代理人	100168583
審査請求日	平成30年8月29日(2018.8.29)		弁理士 前井 宏之
		(72) 発明者	西寺 晴弘
			大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
			京セラドキュメントソリューションズ株式会社内
		審査官	樋口 祐介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーコアと、前記トナーコアの表面を覆うシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む静電潜像現像用トナーであって、

前記トナーコアは、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含有し、
前記トナーコアは、前記非結晶性ポリエステル樹脂として、非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有し、

前記トナーの示差走査熱量分析において、前記結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量は、0.0 mJ/mg 以上 1.0 mJ/mg 以下であり、

前記シェル層は、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有し、

前記トナーのガラス転移点は10 以上 40 以下であり、

前記トナーの温度 60 の損失正接は 1.00 以上 4.00 以下であり、

前記トナーの温度 100 の損失正接は 1.00 以上 4.00 以下であり、

前記トナーの温度 160 の損失正接は 0.01 以上 0.50 以下であり、

前記トナーの温度 200 の損失正接は 0.01 以上 0.50 以下である、静電潜像現像用トナー。

【請求項2】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、1種以上の炭素数 1 以上 8 以下の , -アルカンジオールと、1種以上の炭素数 6 以上 14 以下の , -アルカンジカルボン酸と、1種以上のスチレン系モノマーと、1種以上のアクリル酸系モノマーとを含む単量体の重合物で

ある、請求項 1 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】

前記非結晶性架橋ポリエステル樹脂は、1 種以上のビスフェノールと 1 種以上の芳香族ジカルボン酸と 1 種以上の 3 価カルボン酸とを含む単量体の重合体であり、

前記非結晶性非架橋ポリエステル樹脂は、1 種以上のビスフェノールと、1 種以上の炭素数 4 以上 10 以下の、 α -アルカンジカルボン酸とを含む単量体の重合体である、請求項 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】

前記非結晶性架橋ポリエステル樹脂は、1 種以上のビスフェノールと 1 種以上の芳香族ジカルボン酸と 1 種以上の 3 価カルボン酸とを含む単量体の重合体であり、

前記非結晶性非架橋ポリエステル樹脂は、2 種以上のビスフェノールと、1 種以上の芳香族ジカルボン酸と、1 種以上の炭素数 4 以上 10 以下の、 α -アルカンジカルボン酸とを含む単量体の重合体である、請求項 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 5】

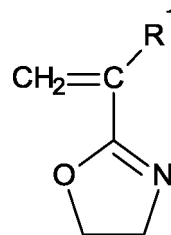
前記トナーコア中の前記結晶性ポリエステル樹脂の量は、前記トナーコア中の前記非結晶性ポリエステル樹脂 100 質量部に対して、10 質量部以上 25 質量部以下であり、

前記トナーコア中の前記非結晶性非架橋ポリエステル樹脂の量は、前記トナーコア中の前記非結晶性架橋ポリエステル樹脂の量の 0.3 倍以上 3.0 倍以下である、請求項 3 又は 4 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 6】

前記オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む前記樹脂は、少なくとも下記式 (1) で表される化合物を含む 2 種以上のビニル化合物の共重合体である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【化 1】



(1)

式 (1) 中、R¹は、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

【請求項 7】

ガスクロマトグラフィー質量分析法により測定される、前記トナー 1 g に含まれる未開環のオキサゾリン基の量は、30 $\mu\text{mol/g}$ 以上 770 $\mu\text{mol/g}$ 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 8】

前記トナーコアは、粉碎コアであり、

前記トナーコアは、オキサゾリン基を含まない、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電潜像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

特許文献1に記載のトナーでは、損失正接(=損失弾性率/貯蔵弾性率)が、65~80の間になくとも1つの変曲又は極大となる温度を有し、且つ、75~90の間になくとも1つの極大となる温度を有し、温度における損失正接の値が1.2~2.0であり、温度における損失正接の値が1.0~2.5であり、温度及び温度が< を満たす。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-174262号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載のトナーは、低温(60)では粘性体にならない。このため、特許文献1に開示される技術によって、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐熱保存性の全てに優れるトナーを得ることは難しいと考えられる。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐熱保存性の全てに優れる静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

本発明に係る静電潜像現像用トナーは、トナーコアと、前記トナーコアの表面を覆うシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む。前記トナーコアは、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含有する。前記トナーコアは、前記非結晶性ポリエステル樹脂として、非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有する。前記トナーの示差走査熱量分析において、前記結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量は、0.0mJ/mg以上1.0mJ/mg以下である。前記シェル層は、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有する。前記トナーのガラス転移点は10以上40以下である。前記トナーの温度60の損失正接は1.00以上4.00以下である。前記トナーの温度100の損失正接は1.00以上4.00以下である。前記トナーの温度160の損失正接は0.01以上0.50以下である。前記トナーの温度200の損失正接は0.01以上0.50以下である。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐熱保存性の全てに優れる静電潜像現像用トナーを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】損失正接の測定例を示すグラフである。

【図2】示差走査熱量分析スペクトルの測定例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0009】

本発明の実施形態について説明する。なお、粉体(より具体的には、トナー母粒子、外添剤、又はトナー等)に関する評価結果(形状又は物性などを示す値)は、何ら規定していなければ、粉体から平均的な粒子を相当数選び取って、それら平均的な粒子の各々について測定した値の個数平均である。

【0010】

粉体の個数平均粒子径は、何ら規定していなければ、顕微鏡を用いて測定された1次粒子の円相当径(ヘイウッド径:粒子の投影面積と同じ面積を有する円の直径)の個数平均値である。また、粉体の体積中位径(D_{50})の測定値は、何ら規定していなければ、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(株式会社堀場製作所製「LA-750」)を用いて

50

測定した値である。また、質量平均分子量（ M_w ）の測定値は、何ら規定していなければ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した値である。

【0011】

ガラス転移点（ T_g ）は、何ら規定していなければ、示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）を用いて「JIS（日本工業規格）K7121-2012」に従って測定した値である。示差走査熱量計で測定された吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）において、ガラス転移に起因する変曲点（ベースラインの外挿線と立ち下がりラインの外挿線の交点）の温度（オンセット温度）が、 T_g （ガラス転移点）に相当する。また、軟化点（ T_m ）は、何ら規定していなければ、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「CFT-500D」）を用いて測定した値である。高化式フローテスターで測定されたS字カーブ（横軸：温度、縦軸：ストローク）において、「（ベースラインストローク値+最大ストローク値）/2」となる温度が、 T_m （軟化点）に相当する。また、融点（ M_p ）の測定値は、何ら規定していなければ、示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）を用いて測定される吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）中の最大吸熱ピークの温度である。

10

【0012】

以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。

20

【0013】

本実施形態に係るトナーは、例えば正帯電性トナーとして、静電潜像の現像に好適に用いることができる。本実施形態のトナーは、複数のトナー粒子（それぞれ後述する構成を有する粒子）を含む粉体である。トナーは、1成分現像剤として使用してもよい。また、混合装置（例えば、ボールミル）を用いてトナーとキャリアとを混合して2成分現像剤を調製してもよい。高画質の画像を形成するためには、キャリアとしてフェライトキャリア（フェライト粒子の粉体）を使用することが好ましい。また、長期にわたって高画質の画像を形成するためには、キャリアコアと、キャリアコアを被覆する樹脂層とを備える磁性キャリア粒子を使用することが好ましい。キャリア粒子に磁性を付与するためには、磁性材料（例えば、フェライトのような強磁性物質）でキャリアコアを形成してもよいし、磁性粒子を分散させた樹脂でキャリアコアを形成してもよい。また、キャリアコアを被覆する樹脂層中に磁性粒子を分散させてもよい。高画質の画像を形成するためには、2成分現像剤におけるトナーの量は、キャリア100質量部に対して、5質量部以上15質量部以下であることが好ましい。なお、2成分現像剤に含まれる正帯電性トナーは、キャリアとの摩擦により正に帯電する。

30

【0014】

本実施形態に係るトナーは、例えば電子写真装置（画像形成装置）において画像の形成に用いることができる。以下、電子写真装置による画像形成方法の一例について説明する。

【0015】

まず、電子写真装置の像形成部（帯電装置及び露光装置）が、画像データに基づいて感光体（例えば、感光体ドラムの表層部）に静電潜像を形成する。続けて、電子写真装置の現像装置（詳しくは、トナーを含む現像剤がセットされた現像装置）が、トナーを感光体に供給して、感光体に形成された静電潜像を現像する。トナーは、感光体に供給される前に、現像装置内のキャリア又はブレードとの摩擦により帯電する。例えば、正帯電性トナーは正に帯電する。現像工程では、感光体の近傍に配置された現像スリーブ（例えば、現像装置内の現像ローラーの表層部）上のトナー（詳しくは、帯電したトナー）が感光体に供給され、供給されたトナーが感光体の静電潜像に付着することで、感光体上にトナー像が形成される。消費されたトナーは、補給用トナーを収容するトナーコンテナから現像装置へ補給される。

40

50

【0016】

続く転写工程では、電子写真装置の転写装置が、感光体上のトナー像を中間転写体（例えば、転写ベルト）に転写した後、さらに中間転写体上のトナー像を記録媒体（例えば、紙）に転写する。その後、電子写真装置の定着装置（定着方式：加熱ローラー及び加圧ローラーによるニップ定着）がトナーを加熱及び加圧して、記録媒体にトナーを定着させる。その結果、記録媒体に画像が形成される。例えば、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの4色のトナー像を重ね合わせることで、フルカラー画像を形成することができる。転写工程の後、感光体上に残ったトナーは、クリーニング部材（例えば、クリーニングプレート）により除去される。なお、転写方式は、感光体上のトナー像を、中間転写体を介さず、記録媒体に直接転写する直接転写方式であってもよい。また、定着方式は、ベルト定着方式であってもよい。

10

【0017】

本実施形態に係るトナーは、複数のトナー粒子を含む。トナー粒子は、外添剤を備えていてもよい。トナー粒子が外添剤を備える場合には、トナー粒子はトナー母粒子と外添剤とを備える。外添剤はトナー母粒子の表面に付着する。トナー母粒子は、結着樹脂を含有する。トナー母粒子は、必要に応じて、結着樹脂以外に、内添剤（例えば、離型剤、着色剤、電荷制御剤、及び磁性粉の少なくとも1つ）を含有していてもよい。なお、必要がなければ外添剤を割愛してもよい。外添剤を割愛する場合には、トナー母粒子がトナー粒子に相当する。

【0018】

本実施形態に係るトナーでは、トナー母粒子が、トナーコアと、トナーコアの表面を覆うシェル層とを備える。シェル層は、実質的に樹脂から構成される。例えば、低温で溶融するトナーコアを、耐熱性に優れたシェル層で覆うことで、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図ることが可能になる。シェル層を構成する樹脂中に添加剤が分散していてもよい。以下、シェル層を形成するための材料を、シェル材料と記載する場合がある。

20

【0019】

本実施形態に係るトナーは、次に示す構成（以下、基本構成と記載する）を有する静電潜像現像用トナーである。

【0020】

（トナーの基本構成）

静電潜像現像用トナーが、トナーコアと、トナーコアの表面を覆うシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む。トナーコアは、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含有する。トナーコアは、非結晶性ポリエステル樹脂として、非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有する。トナーの示差走査熱量分析において、トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量（以下、吸熱量 H_{PES} と記載する場合がある）は、 0.0 mJ/mg 以上 1.0 mJ/mg 以下である。シェル層は、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有する。トナーのガラス転移点は 10 以上 40 以下である。トナーの温度 60 の損失正接（以下、損失正接 $\tan \delta_{60}$ と記載する場合がある）は 1.00 以上 4.00 以下である。トナーの温度 100 の損失正接（以下、損失正接 $\tan \delta_{100}$ と記載する場合がある）は 1.00 以上 4.00 以下である。トナーの温度 160 の損失正接（以下、損失正接 $\tan \delta_{160}$ と記載する場合がある）は 0.01 以上 0.50 以下である。トナーの温度 200 の損失正接（以下、損失正接 $\tan \delta_{200}$ と記載する場合がある）は 0.01 以上 0.50 以下である。トナーの吸熱量 H_{PES} 、ガラス転移点、損失正接 $\tan \delta_{60}$ 、 $\tan \delta_{100}$ 、 $\tan \delta_{160}$ 、及び $\tan \delta_{200}$ の各々の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はその代替方法である。

30

40

【0021】

図1は、上記基本構成を有するトナーの一例について測定された、損失正接（ $\tan \delta$ ）と温度との関係を示すグラフ（縦軸：損失正接、横軸：温度）である。

【0022】

50

図1中の線L1で示されるように、このトナーでは、損失正接 $\tan \delta_{60}$ が1.00以上4.00以下(詳しくは、約1.37)であり、損失正接 $\tan \delta_{100}$ が1.00以上4.00以下(詳しくは、約1.58)であり、損失正接 $\tan \delta_{160}$ が0.01以上0.50以下(詳しくは、約0.48)であり、損失正接 $\tan \delta_{200}$ が0.01以上0.50以下(詳しくは、約0.22)である。

【0023】

図2は、上記基本構成を有するトナーの一例について、示差走査熱量計を用いて昇温速度10 /分で測定されたDSCデータを示すグラフである。図2中の線L2は、吸熱曲線(縦軸:熱流(DSC信号)、横軸:温度)を示している。図2中の線L3は、線L2で示される吸熱曲線(示差走査熱量分析スペクトル)の微分曲線(DDSC)を示している。縦軸には、線L2(吸熱曲線)に対応する目盛を付している。線L3(DDSC)に対応する目盛は割愛している。

10

【0024】

図2に示すように、線L2からトナーのガラス転移点(Tg)を読み取ることができる。詳しくは、トナーのガラス転移に起因する変曲点(線L2のベースラインの外挿線と線L2の立ち上がりラインの外挿線の交点)の温度が、トナーのガラス転移点(Tg)に相当する。図2中の線L2から読み取られるトナーのガラス転移点(Tg)は、37.8である。

【0025】

また、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位に由来する吸熱ピーク(詳しくは、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位が融解することによって生じる吸熱ピーク)を、線L2(示差走査熱量分析スペクトル)中に確認することはできない。よって、このトナーの吸熱量 H_{PES} (トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量)は、0.0 mJ/mgである。線L2(示差走査熱量分析スペクトル)中に上記吸熱ピークが存在する場合には、その吸熱ピークの面積から吸熱量 H_{PES} を求めることができる。なお、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化に必要な時間に対して十分早い昇温速度(詳しくは、10 /分)で示差走査熱量分析スペクトルを測定することにより、昇温中に結晶性ポリエステル樹脂は結晶化しなくなる。また、上記吸熱ピークは、結晶性ポリエステル樹脂の融点(Mp)付近で観測される。

20

【0026】

低温定着領域(詳しくは、60 ~ 100 の温度領域)では粘性体であり、かつ、高温定着領域(詳しくは、160 ~ 200 の温度領域)では弾性体であるトナーは、低温定着性と耐ホットオフセット性との両方に優れることを、本願発明者が見出した。損失正接が大きい樹脂ほど強い粘性を示し、損失正接が小さい樹脂ほど強い弾性を示す傾向がある。上記基本構成を有するトナーでは、損失正接 $\tan \delta_{60}$ 及び $\tan \delta_{100}$ がそれぞれ1.00以上4.00以下であり、低温定着領域(詳しくは、60 ~ 100 の温度領域)においてトナーが強い粘性を有する。このため、低温でも記録媒体にトナーを確実に定着させることが可能になる。また、上記基本構成を有するトナーでは、損失正接 $\tan \delta_{160}$ 及び $\tan \delta_{200}$ がそれぞれ0.01以上0.50以下であり、高温定着領域(詳しくは、160 ~ 200 の温度領域)においてトナーが強い弾性を有する。このため、定着ローラーに対して十分なトナーの離型性が確保され、ホットオフセット(高温定着時に定着ローラーにトナーが融着する現象)が生じにくくなる。上記基本構成を有するトナーは、低温定着領域と高温定着領域とのいずれにおいても優れた定着性を有するため、幅広い温度範囲で適切に記録媒体に定着させることができる。

30

40

【0027】

上記基本構成では、トナーの損失正接 $\tan \delta_{60}$ 及び $\tan \delta_{100}$ がそれぞれ4.00以下である。このため、上記基本構成を有するトナーは、優れた耐熱保存性を有する。定着処理の前(保管時又は搬送時)においてトナーの粘性が強過ぎると、トナーが凝集し易くなり、トナーの耐熱保存性が悪くなる。

【0028】

50

トナーを加熱してトナーの温度を徐々に上昇させた場合には、トナーの温度の上昇に伴いトナーの粘性が徐々に強くなり、トナーの温度がトナーのガラス転移点付近にさしかると、急激にトナーの粘性が強くなる（温度上昇に伴うトナーの粘性の変化が大きくなる）傾向があることを、本願発明者が実験により確認している。低温定着領域（詳しくは、60 ~ 100 の温度領域）において、トナーが粘性体であるためには、トナーのガラス転移点が低いことが好ましい。上記基本構成では、トナーのガラス転移点が10 以上40 以下である。トナーのガラス転移点が十分低いことで、低温定着領域においてトナーが強い粘性を有し易くなる。

【0029】

上記基本構成では、トナーのガラス転移点が10 以上である。このため、上記基本構成を有するトナーは、優れた耐熱保存性を有する。トナーのガラス転移点が低過ぎると、定着処理の前（保管時又は搬送時）においてトナーが凝集し易くなり、トナーの耐熱保存性が悪くなる。十分なトナーの耐熱保存性を確保するためには、トナーのガラス転移点が25 以上であることがより好ましい。

【0030】

トナーコア中で、結晶化していない結晶性ポリエステル樹脂を、非結晶性ポリエステル樹脂と相溶させることで、結晶性ポリエステル樹脂が可塑剤として機能し、トナーのガラス転移点（ T_g ）が下がることを、本願発明者は見出した。他方、結晶性ポリエステル樹脂は、結晶化すると硬くなり、非結晶性ポリエステル樹脂と相溶しにくくなる傾向がある。結晶化している結晶性ポリエステル樹脂を非結晶性ポリエステル樹脂と混ぜてトナーコアを作製した場合には、トナーのガラス転移点（ T_g ）が下がらない傾向がある。

【0031】

上記基本構成において、トナーの吸熱量 H_{PES} が小さいほど、非結晶の状態トナーコア中に存在する結晶性ポリエステル樹脂が多い傾向がある。上記基本構成を有するトナーでは、吸熱量 H_{PES} （トナーの示差走査熱量分析において、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量）が0.0 mJ/mg 以上1.0 mJ/mg 以下である。このため、トナーのガラス転移点が十分低い温度（詳しくは、10 以上40 以下）になり易い。

【0032】

上記基本構成において、吸熱量 H_{PES} は、示差走査熱量分析スペクトルにおける吸熱ピークの面積から求めることができる。なお、非結晶性ポリエステル樹脂は結晶化しない。このため、トナーコアが非結晶性ポリエステル樹脂しか含有しない場合には、トナーの示差走査熱量分析スペクトルに、ポリエステル樹脂の結晶部位の融解による吸熱ピークが現れず、トナーの吸熱量 H_{PES} は0.0 mJ/mg になる。

【0033】

前述のように、十分低いガラス転移点（ T_g ）を有するトナーは、低温定着領域において強い粘性を有し易い。しかし、高温定着領域においても強い粘性を維持するトナーは、耐ホットオフセット性に劣る傾向がある。上記基本構成を有するトナーでは、トナーコアが、非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有する。トナーコア中に非架橋ポリエステル樹脂だけでなく架橋ポリエステル樹脂が存在することで、加熱により粘性体になったトナーが、さらなる加熱により弾性体（加熱前の状態）に戻り易くなる。そのため、高温定着領域（詳しくは、160 ~ 200 の温度領域）においてトナーが強い弾性を有し易くなる。なお、トナーコアが、非結晶性ポリエステル樹脂として、非結晶性架橋ポリエステル樹脂のみを含有する場合には、十分なトナーの低温定着性を確保することが困難になる（後述するトナーTB-8参照）。

【0034】

トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、トナーコアの表面がシェル層で覆われていることが好ましい。しかし、架橋樹脂を含有するトナーコアは、硬くなり易い。こうしたトナーコアの表面にシェル層を形成すると、トナーコアとシェル層との結合が弱くなり易い。結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性

10

20

30

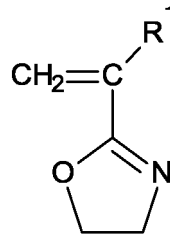
40

50

非架橋ポリエステル樹脂とを含有するトナーコアの表面に適切にシェル層を形成するためには、シェル層が、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有することが好ましく、少なくとも下記式(1)で表される化合物を含む2種以上のビニル化合物の共重合体を含有することが特に好ましい。

【0035】

【化1】



(1)

10

【0036】

式(1)中、R¹は、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基(直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい)を表す。R¹としては、水素原子又はメチル基が特に好ましい。例えば、2-ビニル-2-オキサゾリンでは、式(1)中のR¹が水素原子を表す。

20

【0037】

ビニル化合物の重合体において、ビニル化合物に由来する繰返し単位は、炭素二重結合「C=C」により付加重合(「C=C」「-C-C-」)していると考えられる。ビニル化合物は、ビニル基(CH₂=CH-)、又はビニル基中の水素が置換された基を有する化合物である。ビニル化合物の例としては、上記式(1)で表される化合物のほか、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、又はスチレンが挙げられる。

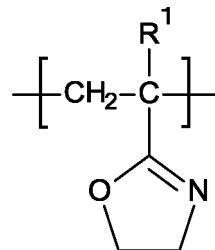
【0038】

上記式(1)で表される化合物は、付加重合により下記式(1-1)で表される繰返し単位(以下、繰返し単位(1-1)と記載する)を形成する。式(1-1)中のR¹は、式(1)中のR¹と同じ基を表す。繰返し単位(1-1)は、オキサゾリン基(架橋性官能基)を有するビニル化合物に由来する繰返し単位である。オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を形成するための材料としては、例えばオキサゾリン基含有高分子水溶液(株式会社日本触媒製「エポクロス(登録商標)WSシリーズ」)を使用できる。「エポクロスWS-300」は、2-ビニル-2-オキサゾリンとメタクリル酸メチルとの共重合体を含む。「エポクロスWS-700」は、2-ビニル-2-オキサゾリンとメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとの共重合体を含む。

30

【0039】

【化2】



(1-1)

40

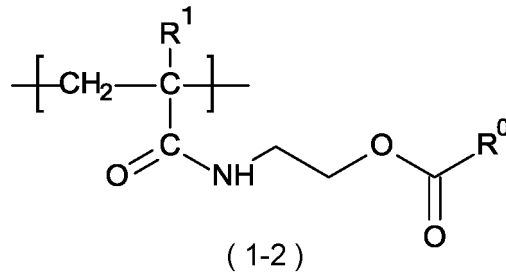
【0040】

50

繰返し単位(1-1)は、未開環のオキサゾリン基を有する。未開環のオキサゾリン基は、環状構造を有し、強い正帯電性を示す。未開環のオキサゾリン基は、カルボキシル基、芳香族性スルファニル基、及び芳香族性ヒドロキシル基と反応し易い。例えば、シェル層中の繰返し単位(1-1)がトナーコア中のポリエステル樹脂(式(1-2)中では、 R^0 と表す)のカルボキシル基と反応すると、下記式(1-2)に示すようにオキサゾリン基が開環し、トナーコアとシェル層との間にアミドエステル結合が形成される。こうした結合が形成されることで、トナーコアとシェル層との結合が強固になり、トナー母粒子からのシェル層の脱離が抑制されることになる。

【0041】

【化3】



10

20

【0042】

シェル層に含有される、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂としては、式(1)で表される1種以上の化合物と1種以上のアクリル酸系モノマーとの重合体が特に好ましい。

【0043】

長期にわたってトナーの優れた正帯電性を維持するためには、ガスクロマトグラフィー質量分析法により測定される、トナー1gに含まれる未開環のオキサゾリン基の量(以下、未開環オキサゾリン基含有量と記載する場合がある)が $30 \mu\text{mol/g}$ 以上 $770 \mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましい。トナーの未開環オキサゾリン基含有量が少な過ぎたり多過ぎたりすると、連続印刷に使用された場合に、トナーの正帯電性が弱くなり過ぎたり強くなり過ぎたりする傾向がある。未開環オキサゾリン基含有量は、シェル層に含まれるオキサゾリン基の開環割合と、シェル層の厚さとに基づいて、制御できる。オキサゾリン基の開環割合は、例えば開環剤の添加量に基づいて制御できる。

30

【0044】

トナーコアはオキサゾリン基を含まないことが好ましい。トナーコアの表面(シェル層中)のみにオキサゾリン基を存在させて、トナーコアの内部にオキサゾリン基を存在させないことで、定着性、帯電性、及び耐熱保存性に優れたトナーを得やすくなる。

【0045】

トナーが前述の基本構成を有するためには、トナーコアが粉砕コア(いわゆる粉砕トナー)であることが好ましい。粉砕コアは、粉砕法(乾式法の一つ)により作製されたトナーコアである。粉砕法は、複数種の材料(樹脂等)を熔融混練して混練物を得る工程と、得られた混練物を粉砕する工程とを経て、粉体(例えば、トナーコア)を得る方法である。なお、粉砕コアと重合コア(いわゆるケミカルトナー)とは、一般に区別されており、粒子形状及び粒子表面の状態などから簡単に判別できる。粉砕コアは粉砕法(乾式法)で作製され、重合コアは湿式法で作製される。こうした製法の違いから、一般に粉砕コアは重合コアよりも環境性に優れる。

40

【0046】

耐熱保存性、低温定着性、及び正帯電性に優れたトナーを得るためには、シェル層の厚さが1nm以上20nm以下であることが好ましい。シェル層の厚さは、市販の画像解析ソフトウェア(例えば、三谷商事株式会社製「WinROOF」)を用いてトナー粒子の

50

断面のTEM（透過型電子顕微鏡）撮影像を解析することによって計測できる。なお、1つのトナー粒子においてシェル層の厚さが均一でない場合には、均等に離間した4箇所（詳しくは、トナー粒子の断面の略中心で直交する2本の直線を引き、それら2本の直線がシェル層と交差する4箇所）の各々でシェル層の厚さを測定し、得られた4つの測定値の算術平均を、そのトナー粒子の評価値（シェル層の厚さ）とする。トナーコアとシェル層との境界は、例えば、トナーコア及びシェル層のうち、シェル層のみを選択的に染色することで、確認できる。TEM撮影像においてトナーコアとシェル層との境界が不明瞭である場合には、TEMと電子エネルギー損失分光法（EELS）とを組み合わせ、TEM撮影像中で、シェル層に含まれる特徴的な元素のマッピングを行うことで、トナーコアとシェル層との境界を明確にすることができる。

10

【0047】

トナーコアの表面全域がシェル層によって完全に被覆されていてもよいし、シェル層によってトナーコアの表面全域が完全には被覆されておらず、トナーコアの表面に、シェル層で覆われた領域（以下、被覆領域と記載する）と、シェル層で覆われていない領域（以下、露出領域と記載する）とが存在していてもよい。ただし、耐熱保存性、低温定着性、及び正帯電性に優れるトナーを得るためには、シェル層が、トナーコアの表面全域のうち、95%以上100%以下の面積を覆っていることが好ましい。すなわち、シェル被覆率が95%以上100%以下であることが好ましい。シェル被覆率は、式「シェル被覆率（単位：%）＝100×シェル被覆面積/トナーコアの表面積」で表される。シェル被覆率が100%であることは、トナーコアの表面全域がシェル層で覆われていることを意味する。シェル被覆率は、例えば、電界放射型走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JSM-7600F」）で撮影したトナー粒子（予め染色されたトナー粒子）の画像を解析することで測定できる。トナーコアの表面における被覆領域とそれ以外の領域（非被覆領域）とは、例えば輝度値の違いにより区別できる。

20

【0048】

画像形成に適したトナーを得るためには、トナーコアの体積中位径（ D_{50} ）が4 μm 以上9 μm 以下であることが好ましい。

【0049】

次に、トナーコア（結着樹脂及び内添剤）、シェル層、及び外添剤について、順に説明する。トナーの用途に応じて必要のない成分を割愛してもよい。

30

【0050】

〔トナーコア〕

（結着樹脂）

トナーコアでは、一般的に、成分の大部分（例えば、85質量%以上）を結着樹脂が占める。このため、結着樹脂の性質がトナーコア全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。結着樹脂として複数種の樹脂を組み合わせることで、結着樹脂の性質（より具体的には、水酸基価、酸価、Tg、又はTm等）を調整することができる。結着樹脂がエステル基、ヒドロキシ基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナーコアはアニオン性になる傾向が強くなり、結着樹脂がアミノ基を有する場合には、トナーコアはカチオン性になる傾向が強くなる。

40

【0051】

前述の基本構成を有するトナーでは、トナーコアが、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有する。

【0052】

非結晶性架橋ポリエステル樹脂は、架橋した非結晶性ポリエステル樹脂である。非結晶性ポリエステル樹脂を架橋させるための架橋剤としては、3価以上のアルコール又は3価以上のカルボン酸が好ましく、3価カルボン酸が特に好ましい。

【0053】

トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、トナーコアが、融点60以上90以下の結晶性ポリエステル樹脂を含有することが好ましく、融点65以上8

50

0 以下の結晶性ポリエステル樹脂を含有することが特に好ましい。

【0054】

トナーコアが適度なシャープメルト性を有するためには、トナーコア中に、結晶性指数0.90以上1.15以下の結晶性ポリエステル樹脂を含有させることが好ましい。樹脂の結晶性指数は、樹脂の融点(Mp)に対する樹脂の軟化点(Tm)の比率(=Tm/Mp)に相当する。非結晶性樹脂については、明確なMpを測定できないことが多い。結晶性ポリエステル樹脂の結晶性指数は、結晶性ポリエステル樹脂を合成するための材料(例えば、アルコール及び/又はカルボン酸)の種類又は使用量(配合比)を変更することで、調整できる。トナーコアは、結晶性ポリエステル樹脂を1種類だけ含有してもよいし、2種以上の結晶性ポリエステル樹脂を含有してもよい。

10

【0055】

ポリエステル樹脂は、1種以上の多価アルコール(より具体的には、以下に示すような、脂肪族ジオール、ビスフェノール、又は3価以上のアルコール等)と1種以上の多価カルボン酸(より具体的には、以下に示すような2価カルボン酸又は3価以上のカルボン酸等)とを縮重合させることで得られる。また、ポリエステル樹脂は、他のモノマー(多価アルコール及び多価カルボン酸のいずれでもないモノマー:より具体的には、以下に示すようなスチレン系モノマー又はアクリル酸系モノマー等)に由来する繰返し単位を含んでいてもよい。

【0056】

脂肪族ジオールの好適な例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオール、 α -アルカンジオール(より具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、又は1,12-ドデカンジオール等)、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

20

【0057】

ビスフェノールの好適な例としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、又はビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

30

【0058】

3価以上のアルコールの好適な例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントテロール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、又は1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0059】

2価カルボン酸の好適な例としては、芳香族ジカルボン酸(より具体的には、フタル酸、テレフタル酸、又はイソフタル酸等)、 α -アルカンジカルボン酸(より具体的には、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、又は1,10-デカンジカルボン酸等)、アルキルコハク酸(より具体的には、n-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、又はイソドデシルコハク酸等)、アルケニルコハク酸(より具体的には、n-ブテニルコハク酸、イソブテニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸等)、不飽和ジカルボン酸(より具体的には、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、又はグルタコン酸等)、又はシクロアルカンジカルボン酸(より具体的には、シクロヘキサンジカルボン酸等)が挙げられる。

40

【0060】

50

3 価以上のカルボン酸の好適な例としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、又はエンポール三量体酸が挙げられる。

【0061】

スチレン系モノマーの好適な例としては、スチレン、アルキルスチレン（より具体的には、 α - メチルスチレン、p - エチルスチレン、又は 4 - tert - ブチルスチレン等）、ヒドロキシスチレン（より具体的には、p - ヒドロキシスチレン、又は m - ヒドロキシスチレン等）、又はハロゲン化スチレン（より具体的には、 α - クロロスチレン、o - クロロスチレン、m - クロロスチレン、又は p - クロロスチレン等）が挙げられる。

10

【0062】

アクリル酸系モノマーの好適な例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、又は（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好適な例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n - プロピル、（メタ）アクリル酸 iso - プロピル、（メタ）アクリル酸 n - ブチル、（メタ）アクリル酸 iso - ブチル、又は（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシルが挙げられる。（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの好適な例としては、（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、又は（メタ）アクリル酸 4 - ヒドロキシブチルが挙げられる。

20

【0063】

トナーコアに含有される結晶性ポリエステル樹脂の好適な例としては、1 種以上の炭素数 1 以上 8 以下の α, ω - アルカンジオール（より具体的には、炭素数 2 のエチレングリコール等）と、1 種以上の炭素数 6 以上 14 以下の α, ω - アルカンジカルボン酸（より具体的には、炭素数 10 のセバシン酸等）と、1 種以上のスチレン系モノマー（より具体的には、スチレン等）と、1 種以上のアクリル酸系モノマー（より具体的には、メタクリル酸ブチル等）とを含む単量体（樹脂原料）の重合体（以下、好適な結晶性ポリエステル樹脂と記載する場合がある）が挙げられる。なお、 α, ω - アルカンジカルボン酸の炭素数は、カルボキシル基の炭素も含めた炭素数である。

30

【0064】

トナーの好適な例では、トナーコアが、上記好適な結晶性ポリエステル樹脂と一緒に、次に示す非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有する。詳しくは、トナーの好適な例では、非結晶性架橋ポリエステル樹脂が、1 種以上のビスフェノール（より具体的には、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物等）と 1 種以上の芳香族ジカルボン酸（より具体的には、テレフタル酸等）と 1 種以上の 3 価カルボン酸（より具体的には、トリメリット酸等）とを含む単量体（樹脂原料）の重合体であり、非結晶性非架橋ポリエステル樹脂が、1 種以上のビスフェノール（より具体的には、ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物等）と、1 種以上の炭素数 4 以上 10 以下の α, ω - アルカンジカルボン酸（より具体的には、炭素数 6 のアジピン酸等）とを含む単量体（樹脂原料）の重合体である。

40

【0065】

上記トナーの好適な例において、非結晶性非架橋ポリエステル樹脂は、2 種以上のビスフェノール（例えば、2 種類のビスフェノール：ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物及びビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物）と、1 種以上の芳香族ジカルボン酸（より具体的には、テレフタル酸等）と、1 種以上の炭素数 4 以上 10 以下の α, ω - アルカンジカルボン酸（より具体的には、炭素数 6 のアジピン酸等）とを含む単量体（

50

樹脂原料)の重合物であることが特に好ましい。

【0066】

上記トナーの好適な例では、トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂の量が、トナーコア中の非結晶性ポリエステル樹脂100質量部に対して、10質量部以上25質量部以下であり、トナーコア中の非結晶性非架橋ポリエステル樹脂の量が、トナーコア中の非結晶性架橋ポリエステル樹脂の量の0.3倍以上3.0倍以下であることが好ましい。なお、非結晶性架橋ポリエステル樹脂において、3価カルボン酸は架橋剤として機能する。

【0067】

(着色剤)

トナーコアは、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、トナーの色に合わせて公知の顔料又は染料を用いることができる。画像形成に適したトナーを得るためには、着色剤の量が、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

10

【0068】

トナーコアは、黒色着色剤を含有してもよい。黒色着色剤の例としては、カーボンブラックが挙げられる。また、黒色着色剤は、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色された着色剤であってもよい。

【0069】

トナーコアは、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤のようなカラー着色剤を含んでいてもよい。

20

【0070】

イエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及びアリアルアミド化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。イエロー着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー(3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191、又は194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、又はC.I.バットイエローを好適に使用できる。

【0071】

マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、及びペリレン化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。マゼンタ着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントレッド(2、3、5、6、7、19、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、又は254)を好適に使用できる。

30

【0072】

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、及び塩基染料レーキ化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。シアン着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントブルー(1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、又は66)、フタロシアニンブルー、C.I.バットブルー、又はC.I.アシッドブルーを好適に使用できる。

40

【0073】

(離型剤)

トナーコアは、離型剤を含有してもよい。離型剤は、例えば、トナーの定着性又は耐オフセット性を向上させる目的で使用される。トナーの定着性又は耐オフセット性を向上させるためには、離型剤の量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0074】

50

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、又はフィッシュアトロブシワックスのような脂肪族炭化水素ワックス；酸化ポリエチレンワックス又はそのブロック共重合体のような脂肪族炭化水素ワックスの酸化物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックスのような植物性ワックス；みつろう、ラノリン、又は鯨ろうのような動物性ワックス；オゾケライト、セレシン、又はペトロラタムのような鉱物ワックス；モンタン酸エステルワックス又はカスターワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような、脂肪酸エステルの一部又は全部が脱酸化したワックスを好適に使用できる。1種類の離型剤を単独で使用してもよいし、複数種の離型剤を併用してもよい。

10

【0075】

(電荷制御剤)

トナーコアは、電荷制御剤を含有してもよい。電荷制御剤は、例えば、トナーの帯電安定性又は帯電立ち上がり特性を向上させる目的で使用される。トナーの帯電立ち上がり特性は、短時間で所定の帯電レベルにトナーを帯電可能か否かの指標になる。

【0076】

トナーコアに負帯電性の電荷制御剤(より具体的には、有機金属錯体又はキレート化合物等)を含有させることで、トナーコアのアニオン性を強めることができる。また、トナーコアに正帯電性の電荷制御剤(より具体的には、ピリジン、ニグロシン、又は4級アンモニウム塩等)を含有させることで、トナーコアのカチオン性を強めることができる。ただし、トナーにおいて十分な帯電性が確保される場合には、トナーコアに電荷制御剤を含有させる必要はない。

20

【0077】

(磁性粉)

トナーコアは、磁性粉を含有してもよい。磁性粉の材料としては、例えば、強磁性金属(より具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、又はこれら金属の1種以上を含む合金等)、強磁性金属酸化物(より具体的には、フェライト、マグネタイト、又は二酸化クロム等)、又は強磁性化処理が施された材料(より具体的には、熱処理により強磁性が付与された炭素材料等)を好適に使用できる。1種類の磁性粉を単独で使用してもよいし、複数種の磁性粉を併用してもよい。

30

【0078】

[シェル層]

前述の基本構成を有するトナーでは、シェル層が、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有する。シェル層は、前述の式(1)で表される化合物を含む2種以上のビニル化合物の共重合体を含有することが好ましい。また、式(1)で表される化合物を含む2種以上のビニル化合物の共重合体は、式(1)で表される化合物以外のビニル化合物(以下、他のビニル化合物と記載する)に由来する繰返し単位を含むことが好ましい。

【0079】

他のビニル化合物としては、アルキル基に置換基を有してもよいアクリル酸アルキルエステルと、アルキル基に置換基を有してもよいメタクリル酸アルキルエステルと、スチレン系モノマーとからなる群より選択される1種以上のビニル化合物が好ましい。

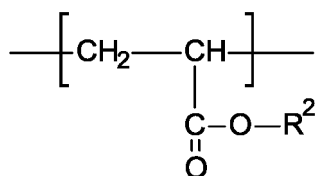
40

【0080】

例えば、他のビニル化合物が、アルキル基に置換基を有してもよいアクリル酸アルキルエステルである場合、そのアクリル酸アルキルエステルは、付加重合により、例えば下記式(2)で表される繰返し単位になって共重合体を構成する。

【0081】

【化4】



(2)

【0082】

10

式(2)中、 R^2 は、置換基を有してもよいアルキル基(直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい)を表す。アルキル基としては、炭素数1以上8以下のアルキル基が好ましい。 R^2 が置換基を有するアルキル基を表す場合、アルキル基の置換基としては、ヒドロキシル基が好ましい。 R^2 としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、又はヒドロキシブチル基が好ましい。

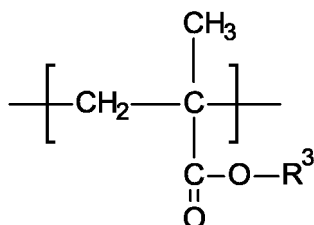
【0083】

例えば、他のビニル化合物が、アルキル基に置換基を有してもよいメタクリル酸アルキルエステルである場合、そのメタクリル酸アルキルエステルは、付加重合により、例えば下記式(3)で表される繰返し単位になって共重合体を構成する。

20

【0084】

【化5】



(3)

30

【0085】

式(3)中、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基(直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい)を表す。アルキル基としては、炭素数1以上8以下のアルキル基が好ましい。 R^3 が置換基を有するアルキル基を表す場合、アルキル基の置換基としては、ヒドロキシル基が好ましい。 R^3 としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、又はヒドロキシブチル基が好ましい。

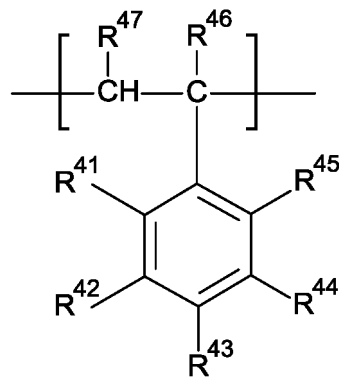
【0086】

例えば、他のビニル化合物がスチレン系モノマーである場合、スチレン系モノマーは、付加重合により、例えば下記式(4)で表される繰返し単位になって共重合体を構成する。

40

【0087】

【化6】



(4)

10

【0088】

式(4)中、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、各々独立して、水素原子、又は任意の置換基を表す。 $R^{41} \sim R^{45}$ としては、各々独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基が好ましく、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、又はヒドロキシル基が特に好ましい。 R^{46} 及び R^{47} としては、各々独立して、水素原子又はメチル基が好ましい。

20

【0089】

〔外添剤〕

トナー母粒子の表面に外添剤(詳しくは、複数の外添剤粒子を含む粉体)を付着させてもよい。外添剤は、内添剤とは異なり、トナー母粒子の内部には存在せず、トナー母粒子の表面(トナー粒子の表層部)のみに選択的に存在する。例えば、トナー母粒子(粉体)と外添剤(粉体)とを一緒に攪拌することで、トナー母粒子の表面に外添剤粒子を付着させることができる。トナー母粒子と外添剤粒子とは、互いに化学反応せず、化学的ではなく物理的に結合する。トナー母粒子と外添剤粒子との結合の強さは、攪拌条件(より具体的には、攪拌時間、及び攪拌の回転速度等)、外添剤粒子の粒子径、外添剤粒子の形状、及び外添剤粒子の表面状態などによって調整できる。

30

【0090】

外添剤粒子としては、無機粒子が好ましく、シリカ粒子、又は金属酸化物(より具体的には、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、又はチタン酸バリウム等)の粒子が特に好ましい。ただし、外添剤粒子として、脂肪酸金属塩(より具体的には、ステアリン酸亜鉛等)のような有機酸化合物の粒子、又は樹脂粒子を使用してもよい。また、外添剤粒子として、複数種の材料の複合体である複合粒子を使用してもよい。外添剤粒子は、表面処理されていてもよい。1種類の外添剤粒子を単独で使用してもよいし、複数種の外添剤粒子を併用してもよい。

【0091】

トナー粒子からの外添剤粒子の脱離を抑制しながら外添剤の機能を十分に発揮させるためには、外添剤の量(複数種の外添剤粒子を使用する場合には、それら外添剤粒子の合計量)が、トナー母粒子100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

40

【0092】

トナーの流動性を向上させるためには、外添剤粒子として、個数平均1次粒子径5nm以上30nm以下の無機粒子(粉体)を使用することが好ましい。外添剤をトナー粒子間でスペーサーとして機能させてトナーの耐熱保存性を向上させるためには、外添剤粒子として、個数平均1次粒子径50nm以上200nm以下の樹脂粒子(粉体)を使用することが好ましい。

50

【 0 0 9 3 】

〔 トナーの製造方法 〕

以下、前述の基本構成を有するトナーを製造する方法の一例について説明する。まず、トナーコアを準備する。続けて、液に、トナーコアと、シェル材料（例えば、オキサゾリン基含有水溶性高分子水溶液）とを入れる。続けて、液中でシェル材料を反応させて、トナーコアの表面に、実質的に樹脂から構成されるシェル層を形成する。トナーの未開環オキサゾリン基含有量を所望の値に調整するためには、塩基性物質（より具体的には、アンモニア、又は水酸化ナトリウム等）及び/又は開環剤（より具体的には、酢酸等）を含む液中でトナーコアの表面にシェル層を形成することが好ましい。塩基性物質及び開環剤の各々の量を変えることで、トナー中に含まれる未開環のオキサゾリン基の量を調整できる。液中における塩基性物質の量が多いほど未開環のオキサゾリン基の量が増える傾向がある。塩基性物質がカルボン酸を中和（トラップ）することで、オキサゾリン基の開環反応（カルボニル基への求核付加反応）が抑制されると考えられる。他方、開環剤はオキサゾリン基の開環反応を促進するため、液中における開環剤の量が多いほど未開環のオキサゾリン基の量が減る傾向がある。

10

【 0 0 9 4 】

均質なシェル層を形成するためには、シェル材料を含む液を攪拌するなどして、シェル材料を液に溶解又は分散させることが好ましい。また、シェル層形成時におけるトナーコア成分（特に、結着樹脂及び離型剤）の溶解又は溶出を抑制するためには、水性媒体中でシェル層を形成することが好ましい。水性媒体は、水を主成分とする媒体（より具体的には、純水、又は水と極性媒体との混合液等）である。水性媒体は溶媒として機能してもよい。水性媒体中に溶質が溶けていてもよい。水性媒体は分散媒として機能してもよい。水性媒体中に分散質が分散していてもよい。水性媒体中の極性媒体としては、例えば、アルコール（より具体的には、メタノール又はエタノール等）を使用できる。水性媒体の沸点は約 100 である。

20

【 0 0 9 5 】

以下、より具体的な例に基づいて、トナーの製造方法についてさらに説明する。

【 0 0 9 6 】

（ トナーコアの準備 ）

好適なトナーコアを容易に得るためには、凝集法又は粉碎法によりトナーコアを製造することが好ましく、粉碎法によりトナーコアを製造することがより好ましい。

30

【 0 0 9 7 】

以下、粉碎法の一例について説明する。まず、結着樹脂と、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉の少なくとも1つ）とを混合する。続けて、得られた混合物を溶融混練する。続けて、得られた溶融混練物を粉碎し、得られた粉碎物を分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。

【 0 0 9 8 】

以下、凝集法の一例について説明する。まず、結着樹脂、離型剤、及び着色剤の各々の微粒子を水性媒体中で凝集させて、結着樹脂、離型剤、及び着色剤を含む凝集粒子を得る。続けて、得られた凝集粒子を加熱して、凝集粒子に含まれる成分を合一化させる。その結果、トナーコアの分散液が得られる。その後、トナーコアの分散液から、不要な物質（界面活性剤等）を除去することで、トナーコアが得られる。

40

【 0 0 9 9 】

（ シェル層の形成 ）

続けて、水性媒体（例えば、イオン交換水）に、トナーコアと、シェル材料（例えば、オキサゾリン基含有高分子水溶液）とを添加する。

【 0 1 0 0 】

シェル材料（例えば、水性媒体中で溶解したオキサゾリン基含有高分子）は、液中でトナーコアの表面に付着する。トナーコアの表面に均一にシェル材料を付着させるためには、シェル材料を含む液中にトナーコアを高度に分散させることが好ましい。液中にトナー

50

コアを高度に分散させるために、液中に界面活性剤を含ませてもよいし、強力な攪拌装置（例えば、プライミクス株式会社製「ハイビスディスパーミックス」）を用いて液を攪拌してもよい。

【0101】

続けて、水性媒体に、塩基性物質（例えば、アンモニア水溶液）をさらに添加する。塩基性物質の添加量を制御することで、トナー中に含まれる未開環のオキサゾリン基の量を調整できる。

【0102】

続けて、上記シェル材料等を含む液を攪拌しながら液の温度を所定の速度（例えば、0.1 /分以上3 /分以下から選ばれる速度）で所定の保持温度（例えば、50 以上 85 以下から選ばれる温度）まで上昇させる。この昇温中に、開環剤及びノ又はシェル材料（例えば、オキサゾリン基含有水溶性高分子水溶液）を添加してもよい。また、昇温完了後（上記保持温度に到達した後）に、開環剤及びノ又はシェル材料（例えば、オキサゾリン基含有水溶性高分子水溶液）を添加してもよい。

10

【0103】

昇温完了後、液を攪拌しながら液の温度を上記保持温度に所定の時間（例えば、30分間以上4時間以下から選ばれる時間）保つ。液の温度を高温に保っている間（又は、昇温中に）、トナーコアとシェル材料との間で反応（シェル層の固定化）が進行すると考えられる。例えば、シェル材料のオキサゾリン基が、トナーコアを構成する結着樹脂の表面に存在する官能基と反応することで開環するとともに、シェル層中に架橋構造を形成すると考えられる。シェル材料がトナーコアと化学的に結合することで、シェル層が形成される。液中でトナーコアの表面にシェル層が形成されることで、トナー母粒子の分散液が得られる。

20

【0104】

上記シェル層の形成後、例えば水酸化ナトリウムを用いてトナー母粒子の分散液を中和する。続けて、トナー母粒子の分散液を、例えば常温（約25）まで冷却する。続けて、例えばブフナー漏斗を用いて、トナー母粒子の分散液をろ過する。これにより、トナー母粒子が液から分離（固液分離）され、ウェットケーキ状のトナー母粒子が得られる。

【0105】

続けて、トナー母粒子を洗浄する。続けて、洗浄されたトナー母粒子を乾燥する。その後、必要に応じて、混合機（例えば、日本コークス工業株式会社製のFMミキサー）を用いてトナー母粒子と外添剤とを混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させてもよい。なお、乾燥工程でスプレードライヤーを用いる場合には、外添剤（例えば、シリカ粒子）の分散液をトナー母粒子に噴霧することで、乾燥工程と外添工程とを同時に行うことができる。こうして、トナー粒子を多数含むトナーが製造される。

30

【0106】

なお、上記トナーの製造方法の内容及び順序はそれぞれ、要求されるトナーの構成又は特性等に応じて任意に変更することができる。例えば、シェル材料を、一度に液に添加してもよいし、複数回に分けて液に添加してもよい。また、液中で材料（例えば、シェル材料）を反応させる場合、液に材料を添加した後、所定の時間、液中で材料を反応させてもよいし、長時間かけて液に材料を添加して、液に材料を添加しながら液中で材料を反応させてもよい。また、外添工程の後で、トナーを篩別してもよい。また、必要のない工程は割愛してもよい。例えば、市販品をそのまま材料として用いることができる場合には、市販品を用いることで、その材料を調製する工程を割愛できる。また、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させない（外添工程を割愛する）場合には、トナー母粒子がトナー粒子に相当する。樹脂を合成するための材料としては、必要に応じて、モノマーに代えてプレポリマーを使用してもよい。また、所定の化合物を得るために、原料として、その化合物の塩、エステル、水和物、又は無水物を使用してもよい。効率的にトナーを製造するためには、多数のトナー粒子を同時に形成することが好ましい。同時に製造されたトナー粒子は、互いに略同一の構成を有すると考えられる。

40

50

【実施例】

【0107】

本発明の実施例について説明する。表1に、実施例又は比較例に係るトナーTA-1～TA-9及びTB-1～TB-8（それぞれ静電潜像現像用トナー）を示す。

【0108】

【表1】

トナー	APES		CPES		シェル層	NH ₃ (aq)
	種類	量 [質量部]	種類	量 [質量部]		量 [mL]
TA-1	APES-1	35	CPES-1	12	有り	4
	APES-2	35				
TA-2	APES-1	20	CPES-1	12	有り	4
	APES-2	50				
TA-3	APES-1	20	CPES-1	12	有り	6
	APES-2	50				
TA-4	APES-1	50	CPES-1	12	有り	4
	APES-2	20				
TA-5	APES-1	50	CPES-1	12	有り	2
	APES-2	20				
TA-6	APES-1	35	CPES-2	12	有り	10
	APES-2	35				
TA-7	APES-1	35	CPES-3	12	有り	10
	APES-2	35				
TA-8	APES-2	25	CPES-1	12	有り	無し
	APES-3	45				
TA-9	APES-2	10	CPES-1	12	有り	無し
	APES-3	60				
TB-1	APES-1	35	CPES-4	12	有り	4
	APES-2	35				
TB-2	APES-1	38	CPES-4	6	有り	4
	APES-2	38				
TB-3	APES-1	35	CPES-5	12	有り	4
	APES-2	35				
TB-4	APES-1	38	CPES-5	6	有り	4
	APES-2	38				
TB-5	APES-2	10	CPES-5	12	有り	4
	APES-3	60				
TB-6	APES-1	41	無し	—	有り	4
	APES-2	41				
TB-7	APES-1	20	CPES-1	12	無し	—
	APES-2	50				
TB-8	APES-4	70	CPES-1	12	無し	—

【0109】

以下、トナーTA-1～TA-9及びTB-1～TB-8の製造方法、評価方法、及び

10

20

30

40

50

評価結果について、順に説明する。なお、誤差が生じる評価においては、誤差が十分小さくなる相当数の測定値を得て、得られた測定値の算術平均を評価値とした。

【0110】

[材料の準備]

(非結晶性ポリエステル樹脂APES-1の合成)

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置(ステンレススチール製の攪拌羽根)、及び流下式コンデンサー(熱交換器)を備えた容量10Lの4つ口フラスコ内に、ビスフェノールA・EO(エチレンオキサイド)2モル付加物100gと、ビスフェノールA・PO(プロピレンオキサイド)2モル付加物100gと、テレフタル酸50gと、アジピン酸30gと、2-エチルヘキサン酸錫(II)54gとを入れた。続けて、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気(不活性雰囲気)にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら温度235℃まで昇温させて、窒素雰囲気かつ温度235℃の条件で、フラスコ内容物を攪拌しながら、樹脂原料(ビスフェノールA・EO2モル付加物、ビスフェノールA・PO2モル付加物、テレフタル酸、及びアジピン酸)が全て溶解するまでフラスコ内容物を反応(縮重合反応)させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気(絶対圧力:8kPa)かつ温度235℃の条件で、反応生成物(非架橋ポリエステル樹脂)のT_g及びT_mがそれぞれ所定の温度(T_g:30℃、T_m:90℃)になるまで、フラスコ内容物を反応させた。その結果、ガラス転移点(T_g)30℃、軟化点(T_m)90℃の非結晶性ポリエステル樹脂APES-1が得られた。

10

20

【0111】

(非結晶性ポリエステル樹脂APES-2の合成)

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置(ステンレススチール製の攪拌羽根)、及び流下式コンデンサー(熱交換器)を備えた容量10Lの4つ口フラスコ内に、ビスフェノールA・EO(エチレンオキサイド)2モル付加物200gと、テレフタル酸90gと、2-エチルヘキサン酸錫(II)54gとを入れた。続けて、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気(不活性雰囲気)にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら温度235℃まで昇温させて、窒素雰囲気かつ温度235℃の条件で、フラスコ内容物を攪拌しながら、樹脂原料(ビスフェノールA・EO2モル付加物、及びテレフタル酸)が全て溶解するまでフラスコ内容物を反応(縮重合反応)させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気(絶対圧力:8kPa)かつ温度235℃の条件で、フラスコ内容物をさらに1.5時間(90分間)反応(詳しくは、重合反応)させた。

30

【0112】

続けて、フラスコ内の温度を210℃まで下げた後、フラスコ内に架橋剤(無水トリメリット酸)380g(2モル)を加えて、減圧雰囲気(絶対圧力:8kPa)かつ温度210℃の条件で、反応生成物(架橋ポリエステル樹脂)T_g及びT_mがそれぞれ所定の温度(T_g:60℃、T_m:140℃)になるまで、フラスコ内容物を反応させた。その結果、ガラス転移点(T_g)60℃、軟化点(T_m)140℃の非結晶性ポリエステル樹脂APES-2が得られた。

40

【0113】

(非結晶性ポリエステル樹脂APES-3の合成)

非結晶性ポリエステル樹脂APES-3の合成方法は、前述の樹脂原料(ビスフェノールA・EO2モル付加物100g、ビスフェノールA・PO2モル付加物100g、テレフタル酸50g、及びアジピン酸30g)に代えて、ビスフェノールA・PO(プロピレンオキサイド)2モル付加物200gとアジピン酸70gとを、樹脂原料として使用した以外は、非結晶性ポリエステル樹脂APES-1の合成方法と同じであった。得られた非結晶性ポリエステル樹脂APES-3に関しては、ガラス転移点(T_g)20℃、軟化点(T_m)90℃であった。

【0114】

50

(非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 4 の合成)

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置(ステンレススチール製の攪拌羽根)、及び流下式コンデンサー(熱交換器)を備えた容量10Lの4つ口フラスコ内に、ビスフェノールA・PO(プロピレンオキサイド)2モル付加物200gと、アジピン酸70gと、2-エチルヘキサン酸錫(II)54gとを入れた。続けて、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気(不活性雰囲気)にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら温度235℃まで昇温させて、窒素雰囲気かつ温度235℃の条件で、フラスコ内容物を攪拌しながら、樹脂原料(ビスフェノールA・PO2モル付加物、及びアジピン酸)が全て溶解するまでフラスコ内容物を反応(縮重合反応)させた。続けて、フラスコ内に架橋剤(トリメリット酸)20gを加えて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気(絶対圧力:8kPa)かつ温度235℃の条件で、反応生成物(架橋ポリエステル樹脂)のT_g及びT_mがそれぞれ所定の温度(T_g:30℃、T_m:90℃)になるまで、フラスコ内容物を反応させた。その結果、ガラス転移点(T_g)30℃、軟化点(T_m)90℃の非結晶性ポリエステル樹脂A P E S - 4が得られた。

10

【0115】

(結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 の合成)

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置(ステンレススチール製の攪拌羽根)、及び流下式コンデンサー(熱交換器)を備えた容量1Lの4つ口フラスコ内に、エチレングリコール69gと、セバシン酸214gと、2-エチルヘキサン酸錫(II)54gとを入れた。続けて、そのフラスコをマントルヒーターの上に置き、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気(不活性雰囲気)にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら2時間かけて温度235℃まで昇温させた。昇温完了後、窒素雰囲気かつ温度235℃の条件で、反応率が95質量%以上になるまで、フラスコ内容物を攪拌しながら反応(縮重合反応)させた。反応率は、式「反応率=100×実際の反応生成水量/理論生成水量」に従って計算した。

20

【0116】

続けて、フラスコ内容物を160℃まで冷却し、スチレン156gとメタクリル酸n-ブチル195gとジ-tert-ブチルペルオキシド0.5gとの混合液を1時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、フラスコ内容物の温度を160℃に保って、フラスコ内容物をさらに30分間攪拌した(熟成工程)。続けて、フラスコ内を昇温及び減圧し、減圧雰囲気(絶対圧力:8kPa)かつ温度200℃の条件で、フラスコ内容物を1時間反応させた後、180℃まで冷却した。続けて、フラスコ内を常圧に戻し、フラスコ内にラジカル重合禁止剤(4-tert-ブチルカテコール)を加え、2時間かけてフラスコ内容物を温度210℃まで昇温させて、温度210℃で1時間反応させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気(圧力40kPa)かつ温度210℃の条件で、フラスコ内容物を2時間反応させた。その結果、融点(M_p)68℃の結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 1が得られた。

30

【0117】

(結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 2 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 2の合成方法は、エチレングリコール69gの代わりに1,4-ブタンジオール100gを使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 1の合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 2に関しては、融点(M_p)が74℃であった。

40

【0118】

(結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 3 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 3の合成方法は、エチレングリコール69gの代わりに1,6-ヘキサンジオール131gを使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 1の合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂C P E S - 3に関しては、融点(M_p)が78℃であった。

【0119】

50

(結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 4 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 4 の合成方法は、エチレングリコール 69 g の代わりに 1, 12 - ドデカンジオール 224 g を使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 の合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 4 に関しては、融点 (M p) が 86 であった。

【 0 1 2 0 】

(結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 5 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 5 の合成方法は、スチレン 156 g とメタクリル酸 n - ブチル 195 g とジ - t e r t - ブチルペルオキシド 0.5 g との混合液を使用しなかった (前述の滴下及び熟成工程を行わなかった) 以外は、結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 の合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 5 に関しては、融点 (M p) が 68 であった。

【 0 1 2 1 】

結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 ~ C P E S - 5 の各々の結晶性指数は 0.90 以上 1.15 以下であった。

【 0 1 2 2 】

[トナーの製造方法]

(トナーコアの作製)

F M ミキサー (日本コークス工業株式会社製「 F M - 2 0 B 」) を用いて、表 1 中の「 A P E S 」に示される種類及び量の非結晶性ポリエステル樹脂 (各トナーに定められた、非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 1 ~ A P E S - 4 のいずれか) と、表 1 中の「 C P E S 」に示される種類及び量の結晶性ポリエステル樹脂 (各トナーに定められた、結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 ~ C P E S - 5 のいずれか) と、離型剤 (エステルワックス : 日油株式会社製「 ニッサンエレクトール (登録商標) W E P - 8 」) 9 質量部と、着色剤 (カーボンブラック : 三菱化学株式会社製「 M A - 1 0 0 」) 9 質量部とを混合した。

【 0 1 2 3 】

例えば、トナー T A - 1 の製造では、35 質量部の非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 1 と、35 質量部の非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 2 と、12 質量部の結晶性ポリエステル樹脂 C P E S - 1 と、9 質量部の離型剤 (ニッサンエレクトール W E P - 8) と、9 質量部の着色剤 (M A - 1 0 0) とを混合した。また、トナー T B - 6 の製造では、結晶性ポリエステル樹脂を使用せず、41 質量部の非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 1 と、41 質量部の非結晶性ポリエステル樹脂 A P E S - 2 と、9 質量部の離型剤 (ニッサンエレクトール W E P - 8) と、9 質量部の着色剤 (M A - 1 0 0) とを混合した。

【 0 1 2 4 】

続けて、得られた混合物を、2 軸押出機 (株式会社池貝製「 P C M - 3 0 」) を用いて、材料供給速度 100 g / 分、軸回転速度 150 r p m、シリンダー温度 100 の条件で熔融混練した。その後、得られた混練物を冷却した。続けて、冷却された混練物を、粉碎機 (ホソカワミクロン株式会社製「 ロートプレックス (登録商標) 」) を用いて、設定粒子径 2 m m の条件で粗粉碎した。続けて、得られた粗粉碎物を、粉碎機 (フロイント・ターボ株式会社製「 ターボミル R S 型 」) を用いて微粉碎した。続けて、得られた微粉碎物を、分級機 (コアングダ効果を利用した分級機 : 日鉄鉱業株式会社製「 エルボージェット E J - L A B O 型 」) を用いて分級した。その結果、体積中位径 (D_{50}) 6.7 μ m のトナーコアが得られた。

【 0 1 2 5 】

上記トナーコアの作製の後、シェル層の形成を行った。ただし、トナー T B - 7 及び T B - 8 ではそれぞれ、下記シェル層形成工程、洗浄工程、及び乾燥工程を行わず、上記トナーコアをそのままトナー母粒子として用いた。

【 0 1 2 6 】

(シェル層形成工程)

温度計及び攪拌羽根を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコをウォーターバスにセットし、フラスコ内にイオン交換水 100 mL を入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を 30 に保った。続けて、オキサゾリン基含有高分子水溶液（株式会社日本触媒製「エポクロス WS - 300」、固形分濃度：10 質量%）10 g をフラスコ内に加えた後、フラスコ内内容物を十分攪拌した。続けて、フラスコ内に、前述の手順で作製したトナーコア 100 g を添加し、回転速度 200 rpm でフラスコ内内容物を 1 時間攪拌した。その後、フラスコ内にイオン交換水 100 mL を添加した。

【0127】

続けて、濃度 1 質量%アンモニア水溶液を、表 1 中の「NH₃(aq)」に示される量だけフラスコ内に添加した。例えば、トナー TA - 1 の製造では、アンモニア水溶液 4 mL をフラスコ内に添加した。また、トナー TA - 3 の製造では、アンモニア水溶液 6 mL をフラスコ内に添加した。また、トナー TA - 8 及び TA - 9 の各々の製造では、アンモニア水溶液をフラスコ内に添加しなかった。

10

【0128】

続けて、回転速度 150 rpm でフラスコ内内容物を攪拌しながら、フラスコ内の温度を 0.5 / 分の速度で 60 まで昇温させた。続けて、回転速度 100 rpm でフラスコ内内容物を攪拌しながら、その温度（60）に 1 時間保った。

【0129】

続けて、フラスコ内に濃度 1 質量%アンモニア水溶液を加えて、フラスコ内内容物の pH を 7 に調整した。続けて、フラスコ内内容物をその温度が常温（約 25）になるまで冷却して、トナー母粒子を含む分散液を得た。

20

【0130】

（洗浄工程）

上記のようにして得られたトナー母粒子の分散液を、ブフナー漏斗を用いてろ過（固液分離）して、ウェットケーキ状のトナー母粒子を得た。その後、得られたウェットケーキ状のトナー母粒子をイオン交換水に再分散させた。さらに、分散とろ過とを 5 回繰り返して、トナー母粒子を洗浄した。

【0131】

（乾燥工程）

続けて、連続式表面改質装置（フロイント産業株式会社製「コートマイザー（登録商標）」）を用いて、熱風温度 45 かつブローアーク風量 2 m³/分の条件で、トナー母粒子を乾燥させた。その結果、トナー母粒子の粉体を得られた。

30

【0132】

（外添工程）

続けて、得られたトナー母粒子を外添処理した。詳しくは、トナー母粒子 100 質量部と、正帯電性シリカ粒子（日本アエロジル株式会社製「AEROSIL（登録商標）REA90」、内容：表面処理により正帯電性が付与された乾式シリカ粒子、個数平均 1 次粒子径：20 nm）1 質量部とを、容量 10 L の FM ミキサー（日本コークス工業株式会社製）を用いて 5 分間混合することにより、トナー母粒子の表面に外添剤（シリカ粒子）を付着させた。続けて、得られた粉体を、200 メッシュ（目開き 75 μm）の篩を用いて篩別した。その結果、多数のトナー粒子を含むトナー（表 1 に示されるトナー TA - 1 ~ TA - 9 及び TB - 1 ~ TB - 8）を得られた。

40

【0133】

上記のようにして得られたトナー TA - 1 ~ TA - 9 及び TB - 1 ~ TB - 8 に関して、トナーの吸熱量 H_{PES}（トナーの示差走査熱量分析において、トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量）と、トナーの T_g（ガラス転移点）と、トナーの損失正接 tan δ₆₀（トナーの温度 60 の損失正接）と、トナーの損失正接 tan δ₁₀₀（トナーの温度 100 の損失正接）と、トナーの損失正接 tan δ₁₆₀（トナーの温度 160 の損失正接）と、トナーの損失正接 tan δ₂₀₀（トナーの温度 200 の損失正接）と、トナーの未開環オキサゾリン基含有量（トナー 1 g に含まれ

50

る未開環のオキサゾリン基の量)との各々の測定結果は、表2に示すとおりであった。

【0134】

【表2】

トナー	ΔH_{PES} [mJ/mg]	T _g [°C]	損失正接tan δ				未開環オキサゾリン基 量 [μ mol/g]
			60°C	100°C	160°C	200°C	
TA-1	0.1	29	2.10	2.00	0.43	0.24	532
TA-2	0.2	36	1.50	1.70	0.45	0.21	563
TA-3	0.2	37	1.20	1.00	0.47	0.36	311
TA-4	0.1	23	2.70	2.10	0.42	0.23	578
TA-5	0.1	22	2.90	2.50	0.39	0.12	655
TA-6	0.4	31	1.90	2.90	0.49	0.46	45
TA-7	0.8	35	1.50	3.10	0.48	0.44	86
TA-8	0.2	19	3.20	3.80	0.31	0.03	758
TA-9	0.3	12	3.80	3.70	0.37	0.08	762
TB-1	5.2	35	0.79	1.23	0.43	0.25	541
TB-2	1.8	42	0.55	0.99	0.39	0.23	527
TB-3	7.5	51	0.29	0.89	0.48	0.27	543
TB-4	3.4	50	0.33	0.76	0.41	0.22	536
TB-5	7.4	28	1.60	2.60	0.47	0.28	511
TB-6	0.0	50	0.21	0.33	0.41	0.25	566
TB-7	0.2	37	1.40	1.10	2.60	4.80	0
TB-8	0.1	27	0.80	0.90	0.42	0.39	0

10

20

30

【0135】

例えば、トナーTA-1に関しては、トナーの吸熱量 H_{PES} が 0.1 mJ/mg であり、トナーのT_gが29であり、トナーの損失正接tan δ_{60} が2.10であり、トナーの損失正接tan δ_{100} が2.00であり、トナーの損失正接tan δ_{160} が0.43であり、トナーの損失正接tan δ_{200} が0.24であり、トナーの未開環オキサゾリン基含有量が532 $\mu\text{mol/g}$ であった。これらの測定方法は、次に示すとおりであった。

【0136】

< ガラス転移点及び吸熱量 H_{PES} の測定方法 >

容量50 mLのスクリュ管瓶に試料(トナー)0.1 mgとヘキサン50 mLとを入れた。続けて、そのスクリュ管瓶を、超音波洗浄機(株式会社エスエヌディ製「US-18KS」、槽容量:18 L、高周波出力:360 W、発振方式:BLT(ボルト締めランジュバン型振動子)による自励発振、発振周波数:38 kHz)にセットした。続けて、その超音波洗浄機を用いて、超音波処理を3分間行って、トナーの分散液を得た。その後、得られたトナーの分散液を、プフナー漏斗を用いてろ過(固液分離)した。続けて、得られたトナーを再び、ヘキサン50 mLと共に、容量50 mLのスクリュ管瓶に入れて、上記3分間の超音波処理を行った。上記のような、ヘキサンへのトナーの添加、超音波処理、及び固液分離を、計3回繰り返して、トナー粒子中の離型剤を十分に除去した。

40

【0137】

測定装置として、示差走査熱量計(セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」)を用いた。試料(トナー)10 mgをアルミ皿(アルミニウム製の容器)に入れて、

50

そのアルミ皿を測定装置にセットした。測定装置を用いて、温度範囲5 ~ 200、昇温速度10 /分の条件で、トナーの吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）を測定した。続けて、得られた吸熱曲線から、トナーのT_g（ガラス転移点）及び吸熱量 H_{PES}を読み取った。例えば、吸熱曲線において、ガラス転移に起因する変曲点（ベースラインの外挿線と立ち下がりラインの外挿線との交点）の温度が、トナーのT_g（ガラス転移点）に相当する。また、トナー粒子中の結晶部位（詳しくは、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位）の融解に伴う吸熱量 H_{PES}は、吸熱ピークの面積から求めた。

【0138】

< 損失正接 $\tan \delta_{60}$ 、 $\tan \delta_{100}$ 、 $\tan \delta_{160}$ 、及び $\tan \delta_{200}$ の測定方法 >

試料（トナー）0.1gをペレット成形機にセットし、トナーに圧力4MPaを加えて、直径10mm、厚さ1.5mmの円柱状のペレットを得た。続けて、得られたペレットを測定装置にセットした。測定装置としては、レオメーター（アントンパール社製「Physica MCR-301」）を用いた。測定装置のシャフト（詳しくは、モーターで駆動されるシャフト）の先端には、測定治具（平行プレート）を取り付けた。ペレットは、測定装置のプレート（詳しくは、ヒーターで加熱されるヒート台）上に載せた。プレート上のペレットを110まで加熱して、ペレット（トナーの塊）を一度溶融させた。トナー全体が溶融したところで、溶融したトナーに上から測定治具（平行プレート）を密着させて、平行な2枚のプレート（上：測定治具、下：ヒート台）の間にトナーを挟んだ。そして、トナーを40まで冷却した。続けて、その測定装置を用いて、測定温度範囲40 ~ 200、昇温速度2 /分、振動周波数1Hz、ひずみ1%の条件で、試料（トナー）の動的粘弾性を測定した。詳しくは、試料（トナー）の動的粘弾性として、損失正接 $\tan \delta_{60}$ （トナーの温度60の損失正接）と、 $\tan \delta_{100}$ （トナーの温度100の損失正接）と、 $\tan \delta_{160}$ （トナーの温度160の損失正接）と、 $\tan \delta_{200}$ （トナーの温度200の損失正接）とを、それぞれ測定した。

【0139】

< 未開環オキサゾリン基含有量の測定方法 >

未開環オキサゾリン基含有量（トナー1gに含まれる未開環のオキサゾリン基の量）は、ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS法）により測定した。GC/MS法では、測定装置として、ガスクロマトグラフ質量分析計（株式会社島津製作所製「GCMS-QP2010 Ultra」）及びマルチショット・パイロライザー（フロンティア・ラボ株式会社製「FRONTIER LAB Multi-functional Pyrolyzer（登録商標）PY-3030D」）を用いた。カラムとしては、GCカラム（アジレント・テクノロジー社製「Agilent（登録商標）J&W ウルトライナートキャピラリGCカラム DB-5ms」、相：シロキサンポリマーにアリレンを入れてポリマーの主鎖を強化したアリレン相、内径：0.25mm、膜厚：0.25 μ m、長さ：30m）を用いた。

【0140】

（ガスクロマトグラフ）

- ・キャリアガス：ヘリウム（He）ガス
- ・キャリア流量：1mL /分
- ・気化室温度：210
- ・熱分解温度：加熱炉「600」、インターフェイス部「320」
- ・昇温条件：40で3分間保持した後、40から速度10 /分で320まで昇温し、320で15分間保持した。

【0141】

（質量分析）

- ・イオン化法：EI（Electron Impact）法
- ・イオン源温度：200
- ・インターフェイス部の温度：320

10

20

30

40

50

・検出モード：スキャン（測定範囲：45 m/z ~ 500 m/z）

【0142】

上記条件で測定されたマススペクトルを解析することにより未開環オキサゾリン基に由来するピークを特定し、測定されたクロマトグラムのピーク面積に基づいて、測定対象（トナー）に含まれる未開環オキサゾリン基の量（トナー1gに含まれる未開環のオキサゾリン基の量）を求めた。定量には、検量線を用いた。

【0143】

[評価方法]

各試料（トナーTA-1~TA-9及びTB-1~TB-8）の評価方法は、以下のとおりである。

【0144】

（耐熱保存性）

試料（トナー）2gを容量20mLのポリエチレン製容器に入れて、その容器を、58に設定された恒温器内に3時間静置した。その後、恒温器から取り出したトナーを20で3時間冷却して、評価用トナーを得た。

【0145】

続けて、得られた評価用トナーを質量既知の100メッシュ（目開き150μm）の篩に載せた。そして、評価用トナーを含む篩の質量を測定し、篩上のトナーの質量（篩別前のトナーの質量）を求めた。続けて、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）に上記篩をセットし、パウダーテスターのマニュアルに従い、レオスタッド目盛り5の条件で30秒間、篩を振動させ、評価用トナーを篩別した。そして、篩別後に、トナーを含む篩の質量を測定することで、篩上に残留したトナーの質量（篩別後のトナーの質量）を求めた。篩別前のトナーの質量と篩別後のトナーの質量とから、次の式に基づいて凝集率（単位：質量%）を求めた。

凝集率 = $100 \times \text{篩別後のトナーの質量} / \text{篩別前のトナーの質量}$

【0146】

凝集率が10質量%未満であれば（良い）と評価し、凝集率が10質量%以上であれば×（良くない）と評価した。

【0147】

（低温定着性、耐ホットオフセット性）

現像剤用キャリア（FS-C5250DN用キャリア）100質量部と、試料（トナー）5質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合して、2成分現像剤を調製した。

【0148】

上述のようにして調製した2成分現像剤を用いて画像を形成して、最低定着温度及び最高定着温度を評価した。評価機としては、Roller-Roller方式の加熱加圧型の定着装置を有するプリンター（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「FS-C5250DN」を改造して定着温度を変更可能にした評価機）を用いた。上述のようにして調製した2成分現像剤を評価機の現像装置に投入し、試料（補給用トナー）を評価機のトナーコンテナに投入した。

【0149】

温度23℃かつ湿度55%RHの環境下、上記評価機を用いて、紙（富士ゼロックス株式会社製「C290」：A4サイズ、90g/m²の普通紙）の後端から10mmまでの部分に、線速200mm/秒、トナー載り量1.0mg/cm²の条件で、大きさ25mm×25mmのソリッド画像（詳しくは、未定着のトナー像）を形成した。続けて、画像が形成された紙を評価機の定着装置に通した。

【0150】

最低定着温度の評価では、定着温度の測定範囲が90℃以上150℃以下であった。定着装置の定着温度を90℃から2℃ずつ上昇させて、ソリッド画像（トナー像）を紙に定着できる最低温度（最低定着温度）を測定した。トナーを定着させることができたか否かは、以下に示すような折擦り試験で確認した。詳しくは、定着装置に通した評価用紙を、

10

20

30

40

50

画像を形成した面が内側となるように折り曲げ、布帛で被覆した1kgの分銅を用いて、折り目上の画像を5往復摩擦した。続けて、紙を広げ、紙の折り曲げ部（ソリッド画像が形成された部分）を観察した。そして、折り曲げ部のトナーの剥がれの長さ（剥がれ長）を測定した。剥がれ長が1mm以下となる定着温度のうちの最低温度を、最低定着温度とした。最低定着温度が110未満であれば（良い）と評価し、最低定着温度が110以上であれば×（良くない）と評価した。

【0151】

最高定着温度の評価では、定着温度の測定範囲が150以上250以下であった。定着装置の定着温度を150から2ずつ上昇させて、オフセットが発生しない最高温度（最高定着温度）を測定した。定着装置に通した紙について、目視によりオフセットが発生した（定着ローラーにトナーが付着した）か否かを確認した。最高定着温度が170以上であれば（良い）と評価し、最高定着温度が170未満であれば×（良くない）と評価した。

10

【0152】

〔評価結果〕

トナーTA-1～TA-9及びTB-1～TB-8の各々の評価結果を、表3に示す。表3は、低温定着性（最低定着温度）、耐ホットオフセット性（最高定着温度）、及び耐熱保存性（凝集率）の各々の測定値を示している。

【0153】

【表3】

20

	トナー	低温定着性 [°C]	耐ホットオフセット性 [°C]	耐熱保存性 [質量%]
実施例1	TA-1	100	200	3
実施例2	TA-2	106	220	1
実施例3	TA-3	104	180	7
実施例4	TA-4	96	180	9
実施例5	TA-5	100	230	2
実施例6	TA-6	100	190	2
実施例7	TA-7	100	180	1
実施例8	TA-8	104	220	7
実施例9	TA-9	106	220	9
比較例1	TB-1	112(×)	200	1
比較例2	TB-2	120(×)	210	3
比較例3	TB-3	112(×)	200	2
比較例4	TB-4	118(×)	200	1
比較例5	TB-5	112(×)	200	4
比較例6	TB-6	130(×)	190	1
比較例7	TB-7	102	160(×)	88(×)
比較例8	TB-8	116(×)	200	76(×)

30

40

【0154】

トナーTA-1～TA-9（実施例1～9に係るトナー）はそれぞれ、前述の基本構成を有していた。トナーTA-1～TA-9はそれぞれ、トナーコアと、トナーコアの表面

50

を覆うシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含んでいた。トナーコアは、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含有していた。トナーコアは、非結晶性ポリエステル樹脂として、非結晶性架橋ポリエステル樹脂と非結晶性非架橋ポリエステル樹脂とを含有していた(表1参照)。非結晶性ポリエステル樹脂A P E S - 1及びA P E S - 3はそれぞれ、非結晶性非架橋ポリエステル樹脂であった。非結晶性ポリエステル樹脂A P E S - 2及びA P E S - 4はそれぞれ、非結晶性架橋ポリエステル樹脂であった。トナーの示差走査熱量分析において、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化した部位の融解に伴う吸熱量は、 0.0 mJ/mg 以上 1.0 mJ/mg 以下であった(表2参照)。シェル層は、オキサゾリン基を有する繰返し単位を含む樹脂を含有していた(前述の「シェル層形成工程」参照)。トナーのガラス転移点は 10 以上 40 以下であった(表2参照)。トナーの温度 60 の損失正接は 1.00 以上 4.00 以下であった(表2参照)。トナーの温度 100 の損失正接は 1.00 以上 4.00 以下であった(表2参照)。トナーの温度 160 の損失正接は 0.01 以上 0.50 以下であった(表2参照)。トナーの温度 200 の損失正接は 0.01 以上 0.50 以下であった(表2参照)。

10

【0155】

なお、トナーTA-2では、トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂(C P E S - 1)の量が、トナーコア中の非結晶性ポリエステル樹脂(A P E S - 1及びA P E S - 2)100質量部に対して、17質量部(= $12 \times 100 / 70$)であり、トナーコア中の非結晶性非架橋ポリエステル樹脂(A P E S - 1)の量が、トナーコア中の非結晶性架橋ポリエステル樹脂(A P E S - 2)の量の0.4倍(= $20 / 50$)であった(表1参照)。T E M(透過型電子顕微鏡)を用いてトナー粒子の断面を確認したところ、トナーTA-1~TA-9のいずれにおいても、シェル層の厚さは 1 nm 以上 20 nm 以下であった。S E M撮影像の画像解析により確認したところ、トナーTA-1~TA-9のいずれにおいても、シェル被覆率が95%以上100%以下であった。

20

【0156】

表3に示されるように、トナーTA-1~TA-9(実施例1~9に係るトナー)はそれぞれ、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐熱保存性の全てに優れていた。

【0157】

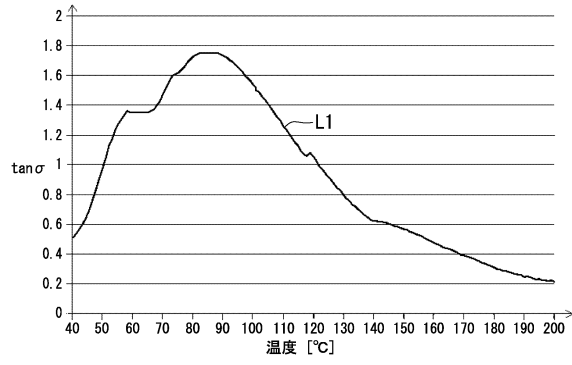
トナーTB-5の低温定着性が悪くなった理由は、トナーTB-5の吸熱量 H_{PES} が大き過ぎたこと(表2参照)に起因すると推察される。詳しくは、定着装置の加熱ローラーからトナーに供給された熱が、トナーコア中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化した部位を融解させるために消費されることで、トナーを軟化させるための熱量が目減りしたと考えられる。

30

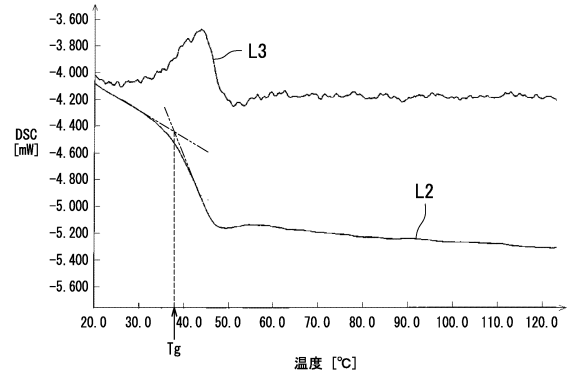
【産業上の利用可能性】**【0158】**

本発明に係る静電潜像現像用トナーは、例えば複写機、プリンター、又は複合機において画像を形成するために用いることができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-165017(JP,A)
特開2015-118151(JP,A)
特開2014-199420(JP,A)
特開2009-192699(JP,A)
特開2013-019972(JP,A)
特開平11-282198(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/00-9/113