

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6090067号
(P6090067)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int. Cl.		F I			
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	311
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	325
			G03G	9/08	331

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-176505 (P2013-176505)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成25年8月28日(2013.8.28)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
(65) 公開番号	特開2015-45719 (P2015-45719A)	(72) 発明者	大西 隼也 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
(43) 公開日	平成27年3月12日(2015.3.12)	(72) 発明者	松島 香織 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
審査請求日	平成28年4月19日(2016.4.19)	(72) 発明者	白井 亜弥 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア粒子表面にシェル層が被覆されてなるコア-シェル構造を有するトナー粒子よりなる静電荷像現像用トナーにおいて、

前記コア粒子はビニル樹脂を含有し、

前記シェル層は、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂を含有し、当該非晶性ポリエステル樹脂によるマトリクス相中に、当該結晶性ポリエステル樹脂がドメイン相として分散されてなるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記ドメイン相の平均径が0.15~1μmであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項3】

前記結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が0.1~7.5mmol/gであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

前記非晶性ポリエステル樹脂が、ビニル変性されたものであることを特徴とする請求項1~請求項3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】

前記トナー粒子における前記結晶性ポリエステル樹脂の含有割合が5~30質量%であることを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式の画像形成に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式の画像形成に用いられる静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）の分野においては、市場からの様々な要求に応じたトナーの開発が行われている。

例えば、高画質化に対応したトナーとしては、個々のトナー粒子の現像挙動が揃うことにより、微小ドットの再現性が著しく向上することから、粒径分布がシャープであるトナーが求められている。

10

【0003】

しかしながら、従来の粉砕法による製造方法では、粒径分布がシャープであるトナーを得ることは容易ではなかった。これに対し、トナー粒子の形状や粒径分布を任意に制御することができる製造方法として乳化重合凝集法が提案されている。この製造方法は、結着樹脂の微粒子の乳化分散液に着色剤の微粒子の分散液や必要に応じて他のトナー構成成分の分散液を混合し、攪拌しながら、凝集剤の添加やpHの制御を行うことにより、これらの微粒子を凝集させ、さらに加熱することによって融着させてトナー粒子を得る方法である。

20

【0004】

省エネルギー化の観点からは、少ないエネルギーで定着することのできるトナーの開発が進められている。

低い温度で定着可能なトナーを得るためには、熔融温度や熔融粘度が低い結着樹脂を用いることが必要である。

しかしながら、熔融温度や熔融粘度を下げるために、ガラス転移点や分子量が小さい結着樹脂を用いると、トナーの耐熱保管性が低下するという新たな問題が生じる。

【0005】

トナーの低温定着性と耐熱保管性との両立を図るため、コア-シェル構造のトナーを採用する技術が提案されている（例えば特許文献1参照）。すなわち、低温定着性能を発揮する樹脂よりなるコア粒子の表面に、軟化点が高く耐熱性に優れた樹脂よりなるシェル層を形成することによって、低温定着性と耐熱保管性との両立を図ることができる。特に、乳化重合凝集法による製造方法では、このような形状制御を容易に行うことができるという利点がある。

30

【0006】

しかしながら、近年、プロダクションプリント分野において、複写機やプリンターの高速化および紙種の多様化が進むに従って、上記のようなコア-シェル構造のトナーであっても、低温定着性と耐熱保管性との両立を十分に図ることが難しくなっている。

【0007】

このような問題を解決するため、シェル層の樹脂材料としてポリエステル樹脂を用いたトナーが提案されている（例えば特許文献2参照）。このポリエステル樹脂は、ビニル樹脂と比べて高いガラス転移点を維持したまま低軟化点を有する設計を容易に行うことができるという利点があり、シェル層にポリエステル樹脂を用いることで、優れた低温定着性および耐熱保管性を得ることができる。

40

しかしながら、複写機やプリンターのさらなる高速化および特にエンボス紙などの凹凸の大きい紙種に対する定着性が十分に得られていないのが現状である。

【0008】

特許文献3～特許文献5には、熱に対する応答性が高い結晶性ポリエステル樹脂を含有するトナーが提案されている。

しかしながら、特許文献3に記載のトナーでは、非晶性ポリエステル樹脂をシェル層に

50

用いているため、十分な熱応答性が得られず、優れた低温定着性が得られないという問題がある。また、特許文献4および特許文献5に記載のトナーでは、結晶性ポリエステル樹脂をシェル層に用いており、十分な熱応答性が得られ、優れた低温定着性が得られるものの、結晶性ポリエステル樹脂がシェル層中の他の樹脂と相溶してしまい、十分な耐熱保管性が得られないという問題がある。さらに、特許文献5に記載のトナーでは、トナー中の結晶性ポリエステル樹脂の含有比率が高く、トナーの吸湿性が高いものとなり、トナーの帯電状態が環境雰囲気によって影響を受けるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-221933号公報

【特許文献2】特開2012-230371号公報

【特許文献3】特開2012-255957号公報

【特許文献4】特開2011-149986号公報

【特許文献5】特開2012-128404号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、以上のような事情を考慮してなされたものであって、その目的は、優れた低温定着性が得られながらも、十分な耐熱保管性が得られ、また、帯電状態の環境安定性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の静電荷像現像用トナーは、コア粒子表面にシェル層が被覆されてなるコア-シェル構造を有するトナー粒子よりなる静電荷像現像用トナーにおいて、

前記コア粒子はビニル樹脂を含有し、

前記シェル層は、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂を含有し、当該非晶性ポリエステル樹脂によるマトリクス相中に、当該結晶性ポリエステル樹脂がドメイン相として分散されてなるものであることを特徴とする。

【0012】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、前記ドメイン相の平均径が0.15~1μmであることが好ましい。

【0013】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、前記結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が0.1~7.5mmol/gであることが好ましい。

【0014】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、前記非晶性ポリエステル樹脂が、ビニル変性されたものであることが好ましい。

【0015】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、前記トナー粒子における前記結晶性ポリエステル樹脂の含有割合が5~30質量%であることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の静電荷像現像用トナーによれば、トナー粒子が、ビニル樹脂によるコア粒子表面に、非晶性ポリエステル樹脂によるマトリクス相中に、結晶性ポリエステル樹脂によるドメイン相が分散されてなるシェル層が被覆されてなるものであることにより、優れた低温定着性が得られながらも、十分な耐熱保管性が得られ、また、帯電状態の環境安定性が得られる。特に、複写機やプリンターの高速化およびエンボス紙などの凹凸の大きい紙種に対しても、高い定着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本発明に係るトナー粒子の構成における一例を示す説明用断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

〔 トナー 〕

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂を含有するトナー粒子よりなり、当該トナー粒子は、所望に応じて、着色剤、磁性粉、離型剤、荷電制御剤などの内添剤を含有するものとする事ができる。また、当該トナー粒子に対して、流動化剤やクリーニング助剤などの外添剤を添加するものとする事もできる。

10

【 0 0 2 0 】

本発明のトナーに係るトナー粒子は、コア粒子表面にシェル層が被覆されてなるコア - シェル構造を有し、当該シェル層が、マトリクス相中にドメイン相が分散されてなるドメイン - マトリクス構造を有する。

【 0 0 2 1 】

具体的には、図 1 に示すように、トナー粒子 1 0 は、ビニル樹脂を含有するコア粒子 1 1 表面にシェル層 1 2 が被覆されてなり、当該シェル層 1 2 は、非晶性ポリエステル樹脂によるマトリクス相 1 2 a 中に、結晶性ポリエステル樹脂によるドメイン相 1 2 b が分散されている構造のものである。

20

このトナー粒子 1 0 は、シェル層 1 2 がコア粒子 1 1 表面を完全に被覆したものに限定されず、例えば、シェル層 1 2 がコア粒子 1 1 表面を完全に被覆せず、コア粒子 1 1 表面の一部が露出しているものであってもよい。

【 0 0 2 2 】

ここで、ドメイン - マトリクス構造とは、連続したマトリクス相中に、閉じた界面（相と相との境界）を有するドメイン相が存在している構造のものをいう。

【 0 0 2 3 】

以上のような構造は、酸化ルテニウム（ V I I I ）または酸化オスミウム（ V I I I ）にて染色したトナー粒子断面を透過型電子顕微鏡（ T E M ）により、定法により測定して観察することができる。また、ウルトラマイクロームで切片を切り出す場合においては、切片の厚さは 1 0 0 n m に設定する。

30

【 0 0 2 4 】

トナー粒子 1 0 において、結晶性ポリエステル樹脂によるドメイン相 1 2 b の平均径は、 1 5 0 ~ 1 0 0 0 n m であることが好ましく、より好ましくは、 1 5 0 ~ 5 0 0 n m である。

ドメイン相の平均径は、透過型電子顕微鏡（ T E M ）の観察画像により測定される値である。具体的には、 T E M の観察画像において、各ドメイン相の径を、水平フェレ径と垂直フェレ径との平均値とし、ドメイン相の径が 1 0 0 n m 以上のものにつき測定を行い、これらの個数平均値を、ドメイン相の平均径として算出する。

【 0 0 2 5 】

40

本発明のトナーにおいては、熱応答性の高い結晶性ポリエステル樹脂がシェル層に含有されていることにより、優れた低温定着性が得られ、特に、複写機やプリンターの高速化およびエンボス紙などの凹凸の大きい紙種に対しても、高い定着性が得られる。また、結晶性ポリエステル樹脂がマトリクス相中にドメイン相の状態、すなわち、結晶性ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中に非相溶の状態に含有されていることにより、十分な耐熱保管性を確保することができる。さらに、コア粒子がビニル樹脂により構成されていることにより、当該ビニル樹脂がポリエステル樹脂に比べ極性が低いものであることから、トナー全体として吸湿性が低減し、帯電状態の環境安定性が得られる。

【 0 0 2 6 】

〔 結着樹脂 〕

50

本発明に係るトナー粒子を構成する結着樹脂は、コア粒子に含有されるビニル樹脂、並びに、シェル層に含有される非晶性結ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂により構成され、他の樹脂が含有されていてもよい。

【0027】

(ビニル樹脂)

コア粒子を構成するビニル樹脂は、ビニル基を有する単量体(以下、「ビニル単量体」ともいう。)を用いて形成される非晶性樹脂である。

ビニル樹脂としては、具体的には、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合体樹脂などが挙げられる。

【0028】

ビニル単量体としては、下記のものなどを用いることができる。ビニル単量体としては、1種単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

(1) スチレン系単量体

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、i-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンおよびこれらの誘導体など。

(2) (メタ)アクリル酸エステル系単量体

(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-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの誘導体など。

(3) ビニルエステル類

プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなど。

(4) ビニルエーテル類

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど。

(5) ビニルケトン類

ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトンなど。

(6) N-ビニル化合物類

N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなど。

(7) その他

ビニルナフタレン、ビニルピリジンなどのビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体など。

【0029】

また、ビニル単量体としては、例えばカルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などのイオン性解離基を有する単量体を用いることが好ましい。具体的には、以下のものがある。

カルボキシ基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなどが挙げられる。また、スルホン酸基を有する単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。さらに、リン酸基を有する単量体としてはアシドホスホオキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

なお、本発明においては、ビニル単量体として、イオン性解離基を有する単量体を用いる場合、全ビニル単量体におけるイオン性解離基を有する単量体の割合は、2~15質量%であることが好ましい。イオン性解離基を有する単量体の割合が過多である場合は、トナー粒子の表面への水分の吸着量が増えることによって、トナーブリスターの発生や帯電

10

20

30

40

50

量環境差の拡大が生じるおそれがある。

【0030】

さらに、ビニル単量体として、多官能性ビニル類を使用し、ビニル樹脂を、架橋構造を有するものとすることもできる。多官能性ビニル類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

【0031】

ビニル樹脂のガラス転移点 (T_g) は、 $30 \sim 70$ であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 60$ である。

ビニル樹脂のガラス転移点が上記範囲であることにより、十分な低温定着性および耐熱保管性が確実に両立して得られる。

ビニル樹脂のガラス転移点が過小である場合には、トナーの耐熱性 (熱的強度) が低下し、これにより十分な耐熱保管性が得られないおそれがある。一方、ビニル樹脂のガラス転移点が過大である場合には、十分な低温定着性が得られないおそれがある。

【0032】

ビニル樹脂のガラス転移点 (T_g) は、「ダイヤモンド D S C」(パーキンエルマー社製) を用いて測定される値である。

測定手順としては、測定試料 (ビニル樹脂) 3.0 mg をアルミニウム製パンに封入し、ホルダーにセットする。リファレンスは空のアルミニウム製パンを使用した。測定条件としては、測定温度 $0 \sim 200$ 、昇温速度 10 /分、降温速度 10 /分で、Heat-cool-Heat の温度制御で行い、その 2nd-Heat におけるデータをもとに解析を行い、第 1 の吸熱ピークの立ち上がり前のベースラインの延長線と、第 1 のピークの立ち上がり部分からピーク頂点までの間で最大傾斜を示す接線を引き、その交点をガラス転移点とする。

【0033】

ビニル樹脂の軟化点 (T_{sp}) は、 $90 \sim 130$ であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 120$ である。

【0034】

本発明において、ビニル樹脂の軟化点 (T_{sp}) は、以下のようにして測定される値である。

まず、 20 ± 1 、 $50\% \pm 5\% \text{ RH}$ の環境下において、測定試料 (ビニル樹脂) 1.1 g をシャーレに入れ平らにならし、12 時間以上放置した後、成型器「SSP-10A」(島津製作所製) によって 3820 kg/cm^2 の力で 30 秒間加圧し、直径 1 cm の円柱型の成型サンプルを作成し、次いで、この成型サンプルを、 24 ± 5 、 $50\% \pm 20\% \text{ RH}$ の環境下において、フローテスター「CFT-500D」(島津製作所製) により、荷重 196 N (20 kgf)、開始温度 60 、予熱時間 300 秒間、昇温速度 6 /分の条件で、円柱型ダイの穴 (1 mm 径 \times 1 mm) より、直径 1 cm のピストンを用いて予熱終了時から押し出し、昇温法の溶融温度測定方法でオフセット値 5 mm の設定で測定したオフセット法温度 T_{offset} が軟化点とされる。

【0035】

ビニル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定される分子量は、重量平均分子量 (M_w) で $10,000 \sim 80,000$ であり、より好ましくは $20,000 \sim 60,000$ である。

ビニル樹脂の重量平均分子量が上記範囲であることにより、十分な低温定着性および耐ホットオフセット性が確実に両立して得られる。

ビニル樹脂の重量平均分子量が過大である場合においては、十分な低温定着性が得られないおそれがある。一方、ビニル樹脂の重量平均分子量が過小である場合においては、耐ホットオフセット性が得られないおそれがある。

10

20

30

40

50

【0036】

ビニル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量は、以下のようにして測定される値である。

具体的には、装置「HLC-8120GPC」（東ソー社製）およびカラム「TSK guard column+TSK gel SuperHZ-M3連」（東ソー社製）を用い、カラム温度を40℃に保持しながら、キャリア溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を流速0.2ml/minで流し、測定試料（ビニル樹脂）を室温において超音波分散機を用いて5分間処理を行う溶解条件で濃度1mg/mlになるようにテトラヒドロフランに溶解させ、次いで、ポアサイズ0.2μmのメンブランフィルターで処理して試料溶液を得、この試料溶液10μLを上記のキャリア溶媒と共に装置内に注入し、屈折率検出器（RI検出器）を用いて検出し、測定試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出される。検量線測定用のポリスチレンとしては10点用いた。

10

【0037】

ビニル樹脂の含有割合は、トナー粒子中20～90質量%であることが好ましい。

ビニル樹脂の含有割合が上記範囲であることにより、優れた低温定着性と帯電状態の環境安定性が確実に得られる。

【0038】

（非晶性ポリエステル樹脂）

シェル層を構成する非晶性ポリエステル樹脂は、2価以上のカルボン酸（多価カルボン酸）と、2価以上のアルコール（多価アルコール）との重縮合反応によって得られる公知のポリエステル樹脂のうち、示差走査熱量測定（DSC）において、明確な吸熱ピークを示さない樹脂をいう。明確な吸熱ピークとは、具体的には、示差走査熱量測定（DSC）において、昇温速度10℃/minで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15℃以内であるピークのことを意味する。

20

【0039】

多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼリン酸、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、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレンテトラカルボン酸などの2価以上のカルボン酸などを挙げることができる。

30

【0040】

多価アルコールとしては、例えば、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、1,10-ドデカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオールなどの脂肪族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類、およびこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物などのビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；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などの3価以上のポリオールなどを挙げることができる。

40

【0041】

50

シェル層に含有される非晶性ポリエステル樹脂は、その一部または全部が、コア粒子のビニル樹脂との親和性が高く、均一な膜厚のシェル層を形成することができることから、ビニル変性されたものであることが好ましい。

【0042】

ビニル変性された非晶性ポリエステル樹脂（以下、「ビニル変性ポリエステル樹脂」ともいう。）とは、非晶性ポリエステル重合セグメントとビニル重合セグメントとが化学的に結合された複合樹脂をいう。

【0043】

ビニル重合セグメントは、ビニル単量体により形成され、このビニル単量体としては、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、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*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、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、*γ*-ヒドロキシアクリル酸エチル、*γ*-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体が挙げられ、これらの他、コア粒子のビニル樹脂を形成するためのビニル単量体として例示したものをを用いることができる。また、上記のビニル単量体は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0044】

ビニル変性ポリエステル樹脂におけるビニル重合セグメントの含有割合は5～30質量%であることが好ましく、より好ましくは15～25質量%である。

ビニル重合セグメントの含有割合は、具体的には、ビニル変性ポリエステル樹脂を合成するために用いられる樹脂材料の全質量、すなわち、非晶性ポリエステル重合セグメントとなる多価カルボン酸および多価アルコールと、ビニル重合セグメントとなるビニル単量体と、これらを結合させるための両反応性モノマーとを合計した全質量に対する、ビニル単量体の質量の割合である。

ビニル重合セグメントの含有割合が上記範囲であることにより、コア粒子とシェル層との十分な接着性が得られ、耐熱保管性がさらに向上する。

【0045】

以上のようなビニル変性ポリエステル樹脂を合成する方法としては、既存の一般的なスキームを使用することができる。代表的な方法としては、以下の3つが挙げられる。

(1) ビニル重合セグメントを形成するためのビニル単量体の付加重合反応を行った後、非晶性ポリエステル重合セグメントを形成するための多価カルボン酸および多価アルコールの縮重合反応を行い、必要に応じて架橋剤となる3価以上のビニル単量体を反応系に添加し、縮重合反応をさらに進行させる方法。

(2) 非晶性ポリエステル重合セグメントを形成するための多価カルボン酸および多価アルコールの縮重合反応を行った後、ビニル重合セグメントを形成するためのビニル単量体の付加重合反応を行い、その後、必要に応じて架橋剤となる3価以上のビニル単量体を反応系に添加し、縮重合反応に適した温度条件下で、縮重合反応をさらに進行させる方法。

(3) 付加重合反応に適した温度条件下で、ビニル重合セグメントを形成するためのビニル単量体の付加重合反応、および、非晶性ポリエステル重合セグメントを形成するための多価カルボン酸および多価アルコールの縮重合反応を平行して行い、付加重合反応が終了した後、必要に応じて架橋剤となる3価以上のビニル単量体を反応系に添加し、縮重合反応に適した温度条件下で縮重合反応をさらに進行させる方法。

【0046】

10

20

30

40

50

ビニル変性ポリエステル樹脂は、非晶性ポリエステル重合セグメントとビニル重合セグメントとが両反応性モノマーを介して結合されていることから、具体的な製造方法としては、例えば、両反応性モノマーを多価カルボン酸・多価アルコールおよび/またはビニル単量体と共に、用いて、ビニル単量体を付加重合させる工程の前、中および後の少なくともいずれかの時点で、多価カルボン酸・多価アルコールを存在させて縮重合反応を行う。

【0047】

両反応性モノマーは、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基および第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基および/またはカルボキシ基、より好ましくはカルボキシ基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物、すなわち、ビニル系カルボン酸であることが好ましい。両反応性モノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、さらにこれらのヒドロキシアルキル(炭素数1~3)エステルであってもよいが、反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸が好ましい。

また、両反応性モノマーとして、多価のビニル系カルボン酸よりも、一価のビニル系カルボン酸を用いることが、耐久性の観点から好ましい。これは、一価のビニル系カルボン酸が、ビニル単量体と反応性が高いため、ハイブリッド化し易いためと考えられる。一方、フマル酸などのジカルボン酸を両反応性モノマーとして用いた場合、耐久性がやや劣る。これは、ジカルボン酸がビニル単量体と反応性が低く、均一にハイブリッド化しにくいため、ドメイン構造をとるためと考えられる。

【0048】

両反応性モノマーの使用量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、ビニル単量体の総量100質量部に対して、1~10質量部が好ましく、4~8質量部がより好ましく、多価カルボン酸および多価アルコールの総量100質量部に対して、0.3~8質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。

【0049】

付加重合反応は、例えば、ラジカル重合開始剤、架橋剤などの存在下、有機溶媒中または無溶媒下で、常法により行うことができるが、温度条件は110~200が好ましく、140~180がより好ましい。ラジカル重合開始剤としては、ジアルキルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボン酸などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0050】

縮重合反応は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、180~250の温度条件で行うことができるが、エステル化触媒、重合禁止剤などの存在下で行うことが好ましい。エステル化触媒としては、ジブチル錫オキシド、チタン化合物、オクチル酸スズ等のSn-C結合を有していない錫(II)化合物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは両者を組み合わせ用いることができる。

【0051】

非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点(Tg)は、40~80であることが好ましく、より好ましくは50~70である。

【0052】

非晶性ポリエステル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量は、重量平均分子量(Mw)で10,000~100,000、数平均分子量(Mn)で2,000~5,000であることが好ましい。

【0053】

非晶性ポリエステル樹脂の軟化点(Tsp)は、90~130であることが好ましく、より好ましくは100~120である。

【0054】

非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量および軟化点は、測定試料として非晶性ポリエステル

10

20

30

40

50

樹脂を用いたことの他は上記と同様にして測定される値である。

【0055】

非晶性ポリエステル樹脂は、トナー粒子中5～75質量%の割合で含有されていることが好ましい。

非晶性ポリエステル樹脂の含有割合が上記範囲であることにより、低温定着性と耐熱保管性との両立が可能となり、かつ帯電状態の環境安定性が得られる。

【0056】

(結晶性ポリエステル樹脂)

シェル層を構成する結晶性ポリエステル樹脂は、2価以上のカルボン酸(多価カルボン酸)と、2価以上のアルコール(多価アルコール)との重縮合反応によって得られる公知のポリエステル樹脂のうち、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱変化ではなく、明確な吸熱ピークを有する樹脂をいう。明確な吸熱ピークとは、具体的には、示差走査熱量測定(DSC)において、昇温速度10/minで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15以内であるピークのことを意味する。

10

【0057】

多価カルボン酸とは、1分子中にカルボキシ基を2個以上含有する化合物である。

具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸；およびこれらカルボン酸化合物の無水物、あるいは炭素数1～3のアルキルエステルなどが挙げられる。

20

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

多価アルコールとは、1分子中に水酸基を2個以上含有する化合物である。

具体的には、例えば、1,2-プロパンジオール、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-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールなどの脂肪族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどの3価以上の多価アルコールなどが挙げられる。

30

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0059】

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度は、0.1～7.5mmol/gであることが好ましく、より好ましくは3.0～7.5mmol/gである。

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が上記範囲であることにより、非晶性ポリエステル樹脂と相溶性の低いものとなる。従って、非晶性ポリエステル樹脂によるマトリクス相中に、結晶性ポリエステル樹脂がドメイン相として分散されたものとなり、熱定着前において、結晶性ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステル樹脂に対し可塑化を進行させることがないので、耐熱保管性を確保することができる。

40

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が過大である場合においては、非晶性ポリエステル樹脂と相溶性の高いものとなり、結晶性ポリエステル樹脂によるドメイン相が形成されず、十分な耐熱保管性を確保することができないおそれがある。一方、結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が過小である場合においては、非晶性ポリエステル樹脂と完全に非相溶のものとなり、熱定着時においても、結晶性ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステル樹脂に対して可塑化を進行させることなく、低温定着性が悪化する。

【0060】

ここで、エステル基濃度は、結晶性ポリエステル樹脂中のエステル基(エステル結合)の割合であり、水に対する親和性の程度を示し、値が大きい程、水に対する親和性が高いことを示すものである。

本発明において、エステル基濃度は下記式(1)により算出される値である。

50

式(1)：エステル基濃度 = [結晶性ポリエステル樹脂を形成する多価カルボン酸および多価アルコールに含まれるエステル基となりうる部分のモル数の平均 / ((多価カルボン酸および多価アルコールの分子量の合計) - (脱水重縮合して分離した水の分子量 × エステル基のモル数))] × 1000

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度は、モノマー種によって制御することができる。

【0061】

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度の算出例を以下に示す。

下記式(a)で表わされる多価カルボン酸と下記式(b)で表わされる多価アルコールとにより得られる結晶性ポリエステル樹脂は下記式(c)で表わされる。

式(a)：HOOC - R¹ - COOH

式(b)：HO - R² - OH

式(c)：- (-OCO - R¹ - COO - R² -)_n -

『結晶性ポリエステル樹脂を形成する多価カルボン酸および多価アルコールに含まれるエステル基となりうる部分のモル数の平均』とは、結晶性ポリエステル樹脂を形成する多価カルボン酸のカルボキシ基のモル数および多価アルコールのヒドロキシル基のモル数の平均であり、具体的には、式(a)の多価カルボン酸のカルボキシ基のモル数「2」と、式(b)の多価アルコールのヒドロキシル基のモル数「2」との平均「2」である。

また、式(a)の多価カルボン酸の分子量をm₁、式(b)の多価アルコールの分子量をm₂、式(c)の結晶性ポリエステル樹脂の分子量をm₃とすると、『(多価カルボン酸および多価アルコールの分子量の合計) - (脱水重縮合して分離した水の分子量 × エステル基のモル数)』は、(m₁ + m₂) - (18 × エステル基のモル数の平均「2」)となり、従って、式(c)の結晶性ポリエステル樹脂の分子量「m₃」となる。

以上より、式(c)で表わされる結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度は、「2 / m₃」となる。

また、多価カルボン酸を2種以上、または多価アルコールを2種以上併用する場合には、それぞれの多価カルボン酸のカルボキシ基と分子量の平均および多価アルコールのヒドロキシル基と分子量の平均からなる。

【0062】

結晶性ポリエステル樹脂の融点(T_m)は、40 ~ 95 であることが好ましく、より好ましくは55 ~ 80 である。

結晶性ポリエステル樹脂の融点が上記範囲であることにより、十分な低温定着性が得られる。

結晶性ポリエステル樹脂の融点が過度に低い場合においては、得られるトナーが熱的強度の低いものとなって、十分な耐熱保管性および耐ホットオフセット性が得られないおそれがある。また、結晶性ポリエステル樹脂の融点が過度に高い場合においては、十分な低温定着性が得られないおそれがある。

なお、結晶性ポリエステル樹脂の融点は、樹脂組成によって制御することができる。

【0063】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、以下のようにして測定される値である。

結晶性ポリエステルの融点は、吸熱ピークのピークトップの温度を示し、「ダイヤモンドDSC」(パーキンエルマー社製)を用いて示差走査熱量分析によってDSC測定される。

具体的には、測定試料(結晶性ポリエステル樹脂)1.0mgを、アルミニウム製パン(KITNO. B0143013)に封入し、これを「ダイヤモンドDSC」のサンプルホルダーにセットし、測定温度0 ~ 200 で、昇温速度10 /分、降温速度10 /分の測定条件で、加熱 - 冷却 - 加熱の温度制御を行い、その2度目の加熱におけるデータをもとに解析される。

【0064】

結晶性ポリエステル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によ

10

20

30

40

50

て測定される分子量は、数平均分子量 (Mn) で 1,500 ~ 25,000 であることが好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定される分子量は、測定試料として結晶性ポリエステル樹脂を用いたこと以外は上記と同様にして測定される値である。

【0065】

結晶性ポリエステル樹脂の含有割合は、トナー粒子中 5 ~ 30 質量%であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 20 質量%である。

結晶性ポリエステル樹脂の含有割合が上記範囲であることにより、低温定着性が確実に得られる。

10

結晶性ポリエステル樹脂の含有割合が過小である場合においては、十分な低温定着効果が得られないおそれがある。一方、結晶性ポリエステル樹脂の含有割合が過大である場合においては、耐ホットオフセット性が悪化するおそれがある。

【0066】

シェル層において、非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の質量比は、15 : 80 ~ 80 : 15 であることが好ましい。

【0067】

シェル層の層厚は、0.5 ~ 3.0 μm であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 μm である。

本発明において、シェル層の層厚は、透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定される値である。

20

また、シェル層を構成する樹脂の含有割合は、コア粒子を構成する樹脂に対して 5 ~ 70 質量%であることが好ましい。

【0068】

〔着色剤〕

本発明のトナーにおいて、トナー粒子が着色剤を含有するものとして構成される場合においては、着色剤は、コア粒子およびシェル層のいずれに含有されていてもよい。

着色剤としては、公知の種々の顔料や染料を用いることができる。

カーボンブラックとしては、例えばチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどが挙げられ、黒色酸化鉄としては、例えばマグネタイト、ヘマトイト、三酸化チタン鉄などが挙げられる。

30

染料としては、例えば C.I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C.I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C.I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 などが挙げられる。

顔料としては、例えば C.I. ピグメントレッド 5、同 48 : 1、同 48 : 3、同 53 : 1、同 57 : 1、同 81 : 4、同 122、同 139、同 144、同 149、同 150、同 166、同 177、同 178、同 222、同 238、同 269、C.I. ピグメントオレンジ 31、同 43、C.I. ピグメントイエロー 14、同 17、同 74、同 93、同 94、同 138、同 155、同 156、同 158、同 180、同 185、C.I. ピグメントグリーン 7、C.I. ピグメントブルー 15 : 3、同 60 などが挙げられる。

40

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

【0069】

着色剤の含有割合は、トナー粒子中に 1 ~ 10 質量%とされることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 8 質量%である。着色剤の含有量が過少である場合は、得られるトナーに所望の着色力が得られないおそれがあり、一方、着色剤の含有量が過多である場合は、着色剤の遊離やキャリアなどへの付着が発生し、帯電性に影響を与える場合がある。

【0070】

〔離型剤〕

50

本発明のトナーにおいて、トナー粒子が離型剤を含有するものとして構成される場合においては、離型剤は、コア粒子およびシェル層のいずれに含有されていてもよい。

離型剤としては、公知の種々のワックスを用いることができる。

ワックスとしては、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、または酸化型のポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系ワックス、およびベヘン酸ベヘネートなどのエステル系ワックスを好適に用いることができる。

具体的には、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの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などの分枝鎖状炭化水素ワックス；パラフィンワックス、サゾールワックスなどの長鎖炭化水素系ワックス；ジステアリルケトンなどのジアルキルケトン系ワックス；カルナバワックス、モンタンワックス、ベヘン酸ベヘネート、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレート、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなどのエステル系ワックス；エチレンジアミンベヘニルアミド、トリメリット酸トリステアリルアミドなどのアミド系ワックスなどが挙げられる。

これらのうちでも、低温定着時の離型性の観点から、融点の低いもの、具体的には、融点が40～90のものを用いることが好ましい。

【0071】

離型剤の含有割合は、トナー粒子中に1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは3～15質量%である。トナー粒子における離型剤の含有割合が上記の範囲にあることにより、分離性および定着性が確実に両立して得られる。

【0072】

〔荷電制御剤〕

本発明のトナーにおいて、トナー粒子が荷電制御剤を含有するものとして構成される場合においては、荷電制御剤は、コア粒子およびシェル層のいずれに含有されていてもよい。

荷電制御剤として、公知の種々の化合物を用いることができる。

荷電制御剤の含有割合は、トナー粒子中に0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0073】

〔外添剤〕

本発明のトナーにおいては、トナー粒子は、そのままトナーとして用いることができるが、流動性、帯電性、クリーニング性などを改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる流動化剤、クリーニング助剤などの外添剤を添加してもよい。

外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

これらの外添剤の添加割合は、その合計の添加量がトナー粒子100質量部に対して好ましくは0.05～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部とされる。

【0074】

〔トナーのガラス転移点〕

本発明のトナーは、ガラス転移点(T_g)が30～70であることが好ましく、より好ましくは40～60である。

本発明のトナーのガラス転移点が上記の範囲にあることにより、十分な低温定着性および耐熱保管性が確実に両立して得られる。トナーのガラス転移点が過小である場合には、トナーの耐熱性(熱的強度)が低下し、これにより十分な耐熱保管性および耐ホットオフセット性が得られないおそれがある。また、トナーのガラス転移点が過大である場合には、十分な低温定着性が得られないおそれがある。

【0075】

トナーのガラス転移点は、測定試料としてトナーを用いたことの他は上記と同様にして測定される値である。

【0076】

10

20

30

40

50

〔トナーの粒径〕

本発明のトナーにおいては、平均粒径が、例えば体積基準のメジアン径で3～8 μmであることが好ましく、より好ましくは5～8 μmである。この平均粒径は、製造時において使用する凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、結着樹脂の組成などによって制御することができる。

体積基準のメジアン径が上記の範囲にあることにより、1200 dpiレベルの非常に微小なドット画像を忠実に再現することなどができる。

【0077】

トナーの体積基準のメジアン径は「マルチサイザー3」（ベックマン・コールター社製）に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピューターシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出される値である。

具体的には、測定試料（トナー）0.02gを、界面活性剤溶液20mL（トナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で10倍希釈した界面活性剤溶液）に添加して馴染ませた後、超音波分散を1分間行い、トナー分散液を調製し、このトナー分散液を、サンプルスタンド内の「ISOTONII」（ベックマン・コールター社製）の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が8%になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を25000個、アパーチャー径を100 μmにし、測定範囲である2～60 μmの範囲を256分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から50%の粒子径が体積基準のメジアン径とされる。

【0078】

〔トナーの平均円形度〕

本発明のトナーにおいては、このトナーを構成する個々のトナー粒子について、帯電特性の安定性、低温定着性の観点から、平均円形度が0.930～1.000であることが好ましく、0.950～0.995であることがより好ましい。

平均円形度が上記の範囲であることにより、個々のトナー粒子が破碎しにくくなって摩擦帯電付与部材の汚染が抑制されてトナーの帯電性が安定し、また、形成される画像において画質が高いものとなる。

【0079】

トナーの平均円形度は、「FPIA-2100」（Sysmex社製）を用いて測定した値である。

具体的には、測定試料（トナー）を界面活性剤入り水溶液にてなじませ、超音波分散処理を1分間行って分散させた後、「FPIA-2100」（Sysmex社製）によって、測定条件HPF（高倍率撮像）モードにて、HPF検出数3,000～10,000個の適正濃度で撮影を行い、個々のトナー粒子について下記式（y）に従って円形度を算出し、各トナー粒子の円形度を加算し、全トナー粒子数で除することにより算出した値である。HPF検出数が上記の範囲であれば、再現性が得られる。

式（y）：円形度 = （粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長） / （粒子投影像の周囲長）

【0080】

〔現像剤〕

本発明のトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤として使用することもできるが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。トナーを二成分現像剤として使用する場合において、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、特にフェライト粒子が好ましい。また、キャリアとしては、磁性粒子の表面を樹脂などの被覆剤で被覆したコートキャリアや、バインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリアなど用いてもよい。

キャリアの体積基準のメジアン径としては20～100 μmであることが好ましく、さらに好ましくは25～80 μmとされる。キャリアの体積基準のメジアン径は、代表的に

は湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0081】

本発明においては、結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度を確認するためには、トナー粒子中に含まれる結晶性ポリエステル樹脂を抽出する必要がある。トナー粒子中からの結晶性ポリエステル樹脂の抽出は、具体的には、以下のようにして抽出することができる。

まず、トナーをメチルエチルケトン(MEK)に常温(20以上25以下)で溶解させる。ここで、トナー粒子中の非晶性樹脂は、常温ではMEK中に溶解することとなる。従って、MEK可溶中には非晶性樹脂が含まれることとなるため、溶解後、遠心分離により分離した上澄み液から非晶性樹脂が得られる。一方、遠心分離後の固形分を65で60分間加熱してテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、これを60においてガラスろ過器でろ過することにより、ろ液から結晶性ポリエステル樹脂が得られる。なお、当該操作でろ過中に温度が下がると結晶性ポリエステル樹脂が析出してしまうため、保温した状態で操作する。

【0082】

結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度は、加水分解を行い、P-GC/MSにて測定を行い、酸、アルコールそれぞれのモノマー種を特定し、エステル基濃度を算出することにより確認することができる。

【0083】

〔トナーの製造方法〕

本発明のトナーの製造方法としては、特に限定されないが、水系媒体中で作製される湿式の製造方法、例えば乳化重合凝集法など好ましい。

乳化重合凝集法による本発明のトナーの製造方法は、水系媒体中に結着樹脂の微粒子(以下、「結着樹脂微粒子」ともいう。)が分散されてなる水系分散液と、着色剤の微粒子(以下、「着色剤微粒子」ともいう。)が分散されてなる水系分散液とを混合し、結着樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集・熱融着させることによりトナー粒子を形成しトナーを作製する方法である。

【0084】

本発明のトナーの製造方法の一例を具体的に示すと、

- (a) 水系媒体中にビニル樹脂による微粒子(以下、「コア用樹脂微粒子」ともいう。)が分散されてなる水系分散液を調製する工程、
- (b) 水系媒体中に着色剤微粒子が分散されてなる水系分散液を調製する工程、
- (c) 水系媒体中に、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂による微粒子(以下、「シェル用樹脂微粒子」ともいう。)が分散されてなる水系分散液を調製する工程、
- (d) 水系媒体中において、コア用樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集、融着させてコア粒子を形成する工程、
- (e) 水系媒体中において、コア粒子表面にシェル用樹脂微粒子を凝集、融着させてシェル層を形成し、トナー粒子を形成する工程、
- (f) 熱エネルギーにより熟成させてトナー粒子形状を制御する工程、
- (g) トナー粒子の分散液を冷却する工程、
- (h) 水系媒体からトナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する工程、
- (i) 洗浄されたトナー粒子を乾燥する工程、

などの工程からなり、必要に応じて、

- (j) 乾燥されたトナー粒子に外添剤を添加する工程

を加えることができる。

【0085】

ここに、「水系分散液」とは、水系媒体中に、分散体(微粒子)が分散されてなるもの

10

20

30

40

50

であり、水系媒体とは、主成分（50質量%以上）が水からなるものをいう。水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0086】

（a）コア用樹脂微粒子の水系分散液の調製工程

この工程においては、ビニル樹脂によるコア用樹脂微粒子の水系分散液が調製される。

コア用樹脂微粒子の水系分散液は、ビニル樹脂を得るためのビニル単量体を使用してミニエマルジョン重合法によって調製することができる。すなわち、例えば界面活性剤を含有した水系媒体中にビニル単量体を添加し、機械的エネルギーを加えて液滴を形成させ、次いで、水溶性のラジカル重合開始剤からのラジカルにより当該液滴中において重合反応を進行させる。なお、前記液滴中に油性の重合開始剤が含有されていてもよい。これにより、ビニル樹脂によるコア用樹脂微粒子の水系分散液を調製することができる。

ビニル樹脂によるコア用樹脂微粒子は、組成の異なるビニル樹脂よりなる2層以上の多層構造を有するものであってもよく、このような構成のコア用樹脂微粒子は、例えば2層構造を有するものは、常法に従った乳化重合処理（第1段重合）によって樹脂微粒子の分散液を調整し、この分散液に重合開始剤とビニル単量体とを添加し、この系を重合処理（第2段重合）する手法によって得ることができる。

【0087】

〔界面活性剤〕

この工程において使用される界面活性剤としては、従来公知の種々のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン界面活性剤などを用いることができる。

【0088】

〔重合開始剤〕

この工程において使用される重合開始剤は、従来公知の種々のものを用いることができる。重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど）が好ましく用いられる。その他、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩など）、パーオキシド化合物、アゾビスイソブチロニトリルなどを用いてもよい。

【0089】

〔連鎖移動剤〕

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

【0090】

本発明に係るトナー粒子中には、必要に応じて例えば離型剤や荷電制御剤などの他の内添剤が含有されていてもよく、このような内添剤は、例えば、この工程において、予め、ビニル樹脂を形成するためのビニル単量体の溶液に溶解または分散させておくことによってトナー粒子中に導入することができる。

また、このような内添剤は、別途内添剤のみよりなる内添剤微粒子の分散液を調製し、コア粒子形成工程またはシェル層形成工程において内添剤微粒子を凝集させることにより、トナー粒子中に導入することもできるが、この工程において予め導入しておく方法を採用することが好ましい。

【0091】

コア用樹脂微粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で20~500nmの範囲にあることが好ましい。

コア用樹脂微粒子の体積基準のメジアン径は、「マイクロトラックUPA-150」（

10

20

30

40

50

日機装社製)を用いて測定される値である。

【0092】

(b) 着色剤微粒子の水系分散液の調製工程

この工程は、トナー粒子として着色剤を含有するものを所望する場合に必要な応じて行う工程であって、着色剤を水系媒体中に微粒子状に分散させて着色剤微粒子の水系分散液を調製する工程である。

【0093】

着色剤微粒子の水系分散液は、界面活性剤を臨界ミセル濃度(CMC)以上に添加した水系媒体中に着色剤を分散させることにより得られる。

着色剤の分散は、機械的エネルギーを利用して行うことができ、使用する分散機としては、特に限定されないが、好ましくは超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザーなどの加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミルなどの媒体型分散機が挙げられる。

【0094】

着色剤微粒子は、分散した状態で体積基準のメジアン径が10~300nmとされることが好ましく、さらに好ましくは100~200nm、特に好ましくは100~150nmである。

着色剤微粒子の体積基準のメジアン径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される値である。

【0095】

(c) シェル用樹脂微粒子の水系分散液の調製工程

この工程においては、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂によるシェル用樹脂微粒子の水系分散液が調製される。このシェル用樹脂微粒子は、非晶性ポリエステル樹脂中に結晶性ポリエステルの微粒子が含有または分散された状態のものである。

シェル用樹脂微粒子の水系分散液は、まず、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂をそれぞれ合成し、これらの樹脂を有機溶媒中に溶解または分散させて油相液を調製し、油相液を、転相乳化などによって水系媒体中に分散させて、所望の粒径に制御された状態の油滴を形成させた後、有機溶媒を除去する方法により調製することができる。

【0096】

水系媒体の使用量は、油相液100質量部に対して、50~2,000質量部であることが好ましく、100~1,000質量部であることがより好ましい。

水系媒体中には、油滴の分散安定性を向上させる目的で、界面活性剤などが添加されていてもよい。界面活性剤としては、上記の工程に挙げたものと同様のものを挙げるができる。

【0097】

油相液の調製に使用される有機溶媒としては、油滴の形成後の除去処理が容易である観点から、沸点が低く、かつ、水への溶解性が低いものが好ましく、具体的には、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0098】

油相液の乳化分散は、機械的エネルギーを利用して行うことができ、乳化分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機などが挙げられ、具体的には例えばTK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)などを挙げるができる。

【0099】

油滴の分散径は60~1000nmとされることが好ましく、さらに好ましくは80~500nmである。

10

20

30

40

50

油滴の分散径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-750」(株式会社堀場製作所製)を用いて測定した体積基準のメジアン径である。この油滴の分散径は、乳化分散時の機械的エネルギーの大きさにより制御することができる。

【0100】

シェル用樹脂微粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で20~500nmの範囲にあることが好ましい。

シェル用樹脂微粒子の体積基準のメジアン径は、「マイクロトラックUPA-150」(日機装社製)を用いて測定される値である。

【0101】

(d) コア粒子の形成工程

この工程においては、コア用樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集させて、さらに加熱によって融着させてコア粒子を形成する。

具体的には、水系媒体中に上記の微粒子が分散されてなる水系分散液中に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を添加し、加熱することによって凝集、融着させる。

【0102】

融着温度は、例えば60~95 であることが好ましい。

【0103】

〔凝集剤〕

この工程において使用される凝集剤としては、特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などの金属塩から選択されるものが好適に使用される。金属塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどの一価の金属塩；カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅などの二価の金属塩；鉄、アルミニウムなどの三価の金属塩などが挙げられる。具体的な金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなどを挙げることができ、これらの中で、より少量で凝集を進めることができることから、二価の金属塩を用いることが特に好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0104】

コア粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で3~8μmの範囲にあることが好ましい。

コア粒子の体積基準のメジアン径は、「コールターマルチサイザー3」(コールター・ベックマン社製)を用いて測定される値である。

【0105】

(e) シェル層の形成工程

この工程においては、コア粒子にシェル用樹脂微粒子を凝集させて、さらに加熱によって融着させて、シェル層を形成し、トナー粒子を形成する。

具体的には、コア粒子の水系分散液中に上記の微粒子が分散されてなる水系分散液を添加し、臨界凝集濃度以上の凝集剤を添加し、加熱することによって凝集、融着させる。凝集剤としては、上記のものを用いることができる。

【0106】

融着温度は、例えば60~95 であることが好ましい。

【0107】

(f) 熟成工程

この工程は、必要に応じて行われるものであって、当該熟成工程においては、シェル層形成工程によって得られたトナー粒子を熱エネルギーにより所望の形状になるまで熟成させる。

熟成処理は、具体的には、トナー粒子が分散された系を加熱攪拌することにより、トナー粒子の形状を所望の円形度になるまで、加熱温度、攪拌速度、加熱時間などにより調整することにより、行われる。

【0108】

(g) 冷却工程

この工程は、トナー粒子の分散液を冷却処理する工程である。冷却処理の条件としては、1～20 /minの冷却速度で冷却することが好ましい。冷却処理の具体的な方法としては特に限定されるものではなく、反応容器の外部より冷媒を導入して冷却する方法や、冷水を直接反応系に投入して冷却する方法などを例示することができる。

【0109】

(h) 濾過・洗浄工程

この工程は、冷却されたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を固液分離し、固液分離によって得られたトナーケーキ（ウェット状態にあるトナー粒子をケーキ状に凝集させた集合体）から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除去して洗浄する工程である。

固液分離には、特に限定されずに、遠心分離法、ヌッチェなどを使用して行う減圧濾過法、フィルタープレスなどを使用して行う濾過法などを用いることができる。また、洗浄においては、濾液の電気伝導度が10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗浄することが好ましい。

【0110】

(i) 乾燥工程

この工程は、洗浄処理されたトナーケーキを乾燥する工程であり、一般的に行われる公知のトナー粒子の製造方法における乾燥工程に従って行うことができる。

具体的には、トナーケーキの乾燥に使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

乾燥されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。なお、乾燥されたトナー粒子同士が弱い粒子間引力で凝集している場合には、その凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサーなどの機械式の解砕装置を使用することができる。

【0111】

(j) 外添剤の添加工程

この工程は、トナー粒子に対して外添剤を添加する場合に必要な応じて行う工程である。

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

外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

これらの外添剤の添加量は、その合計の添加量がトナー粒子100質量部に対して好ましくは0.05～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部とされる。

外添剤の混合装置としては、ヘンシェルミキサー、コーヒーミルなどの機械式の混合装置を使用することができる。

【0112】

本発明のトナーにおいては、熱応答性の高い結晶性ポリエステル樹脂がシェル層に含有されていることにより、優れた低温定着性が得られ、特に、複写機やプリンターの高速化およびエンボス紙などの凹凸の大きい紙種に対しても、高い定着性が得られる。また、結晶性ポリエステル樹脂がマトリクス相中にドメイン相の状態、すなわち、結晶性ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中に非相溶の状態で含有されていることにより、十分な耐熱保管性を確保することができる。さらに、コア粒子がビニル樹脂により構成されていることにより、当該ビニル樹脂がポリエステル樹脂に比べ極性が低いものであることから、トナー全体として吸湿性が低減し、帯電状態の環境安定性が得られる。

【0113】

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

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

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

コア用樹脂微粒子、着色剤微粒子およびシェル用樹脂微粒子の体積基準のメジアン径の測定、並びにコア用樹脂、非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂の分子量の測定は、それぞれ上述の通りに行った。

また、コア用樹脂、非晶性ポリエステル樹脂およびトナーのガラス転移点 (T g) の測定、結晶性ポリエステル樹脂の融点の測定は、それぞれ上述の通りに行った。

さらに、ドメイン相の平均径の測定は、それぞれ上述の通りに行った。

さらにまた、結晶性ポリエステル樹脂のカルボキシ基濃度またはエステル基濃度は、それぞれ上述の通りに算出した。

10

【 0 1 1 5 】

〔トナーの製造例 1〕

(1) コア用樹脂微粒子の水系分散液の調製

(1 - 1) 第 1 段重合

攪拌装置、温度センサー、温度制御装置、冷却管および窒素導入装置を取り付けた反応容器に予めアニオン性界面活性剤「ラウリル硫酸ナトリウム」2.0質量部をイオン交換水2900質量部に溶解させたアニオン性界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80に昇温させた。このアニオン性界面活性剤溶液に重合開始剤「過硫酸カリウム (K P S) 」9.0質量部を添加し、内温を78とさせた後、スチレン540質量部、n-ブチルアクリレート154質量部、メタクリル酸77質量部およびn-オクチルメルカプタン17質量部からなる単量体溶液〔1〕を3時間かけて滴下した。滴下終了後、78において1時間にわたって加熱、攪拌することによって重合(第1段重合)を行うことにより、樹脂微粒子〔a1〕の分散液を調製した。

20

【 0 1 1 6 】

(1 - 2) 第 2 段重合

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン94質量部、n-ブチルアクリレート27質量部、メタクリル酸6質量部およびn-オクチルメルカプタン1.7質量部からなる溶液に、離型剤「パラフィンワックス(融点:73)」51質量部を添加し、85に加熱して溶解させて単量体溶液〔2〕を調製した。

30

一方、アニオン性界面活性剤「ラウリル硫酸ナトリウム」2質量部をイオン交換水1100質量部に溶解させた界面活性剤溶液を90に加熱し、この界面活性剤溶液に上記の樹脂微粒子〔a1〕の分散液を、樹脂微粒子〔a1〕の固形分換算で28質量部添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」(エム・テック社製)により、前記単量体溶液〔2〕を4時間混合、分散させ、分散径350nmの乳化粒子を含有する分散液を調製し、この分散液に重合開始剤「KPS」2.5質量部をイオン交換水110質量部に溶解させた開始剤水溶液を添加し、この系を90において2時間にわたって加熱・攪拌することによって重合(第2段重合)を行うことにより、樹脂微粒子〔a11〕の分散液を調製した。

40

【 0 1 1 7 】

(1 - 3) 第 3 段重合

上記の樹脂微粒子〔a11〕の分散液に、重合開始剤「KPS」2.5質量部をイオン交換水110質量部に溶解させた開始剤水溶液を添加し、80の温度条件下において、スチレン230質量部、n-ブチルアクリレート78質量部、メタクリル酸16質量部、およびn-オクチルメルカプタン4.2質量部からなる単量体溶液〔3〕を1時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間にわたって加熱、攪拌することによって重合(第3段重合)を行った。その後、28まで冷却し、ビニル樹脂によるコア用樹脂微粒子の水系分散液〔M1〕を調製した。このコア用樹脂微粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で、250nm、ガラス転移点(Tg)は45、軟化点(Tsp)は100、重量平均分子量(Mw)は33,000であった。

50

【 0 1 1 8 】

(2) 着色剤微粒子の水系分散液の調製

ドデシル硫酸ナトリウム 90 質量部をイオン交換水 1600 質量部に攪拌溶解し、この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「モーガル L」(キャボット社製) 420 質量部を徐々に添加し、次いで、攪拌装置「クレアミックス」(エム・テクニク社製)を用いて分散処理することにより、着色剤微粒子の水系分散液〔C〕を調製した。この着色剤微粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で 117 nm であった。

【 0 1 1 9 】

(3) シェル用樹脂微粒子の水系分散液の調製

(3 - 1) 非晶性ポリエステル樹脂〔A1〕の合成

窒素導入管、脱水管、攪拌器および熱電対を装備した容量 10 リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 500 質量部、テレフタル酸 114 質量部、フマル酸 79 質量部、トリメリット酸 22 質量部およびエステル化触媒(オクチル酸スズ) 2 質量部を入れ、230 で 8 時間縮重合反応させ、さらに、8 kPa で 1 時間反応させることにより、非晶性ポリエステル樹脂〔A1〕を得た。この非晶性ポリエステル樹脂〔A1〕のガラス転移点(Tg)は 60、軟化点(Tsp)は 105、重量平均分子量(Mw)は 45,000 であった。

【 0 1 2 0 】

(3 - 2) 結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕の合成

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入装置を取り付けた 5 L の反応容器に、多価カルボン酸「セバシン酸」300 質量部および多価アルコール「1,6-ヘキサジオール」170 質量部を仕込み、この系を攪拌しながら 1 時間かけて内温を 190 にまで昇温させ、均一に攪拌された状態であることを確認した後、触媒として Ti(OBu)₄ を、多価カルボン酸の仕込み量に対して 0.003 質量%の量で投入した。その後、生成する水を留去しながら、6 時間かけて内温を 190 から 240 まで昇温させ、さらに温度 240 の条件で 6 時間かけて脱水縮重合反応を継続して重合を行うことにより、結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕を得た。この結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕の融点(Tm)は 66.8、数平均分子量(Mn)6,300 であった。

【 0 1 2 1 】

(3 - 3) シェル用樹脂微粒子の水系分散液の調製

非晶性ポリエステル樹脂〔A1〕20 質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕10 質量部を溶融させて溶融状態のまま、乳化分散機「キャピトロン CD1010」(株式会社ユーロテック製)に対して毎分 100 質量部の移送速度で移送した。また、この溶融状態の非晶性ポリエステル樹脂〔A1〕および結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕の移送と同時に、当該乳化分散機に対して、水性溶媒タンクにおいて試薬アンモニア水 70 質量部をイオン交換水で希釈した、濃度 0.37 質量%の希アンモニア水を、熱交換機で 100 に加熱しながら毎分 0.1 リットルの移送速度で移送した。そして、この乳化分散機を、回転子の回転速度 60 Hz、圧力 5 kg/cm² の条件で運転することにより、体積基準のメジアン径が 200 nm、固形分量が 30 質量部のシェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S1〕を調製した。

【 0 1 2 2 】

(4) トナー粒子の形成

攪拌装置、温度センサーおよび冷却管を取り付けた反応容器に、コア用樹脂微粒子の水系分散液〔M1〕を固形分換算で 252 質量部、イオン交換水 2000 質量部を投入し、5 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 10 に調整した。その後、着色剤微粒子の水系分散液〔C〕を固形分換算で 40 質量部投入し、次いで、塩化マグネシウム 60 質量部をイオン交換水 60 質量部に溶解した水溶液を、攪拌下、30 において 10 分間かけて添加した。その後、3 分間放置した後に昇温を開始し、この系を 60 分間かけて 80 まで昇温し、80 を保持したまま粒子成長反応を継続した。この状態で「コールターマルチサイザー 3」(コールター・ベックマン社製)にてコア粒子の粒径を

10

20

30

40

50

測定し、体積基準のメジアン径 (D_{50}) が $6.0 \mu\text{m}$ になった時点で、シェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S1〕を固形分換算で108質量部を30分間かけて投入し、反応液の上澄みが透明になった時点で、塩化ナトリウム190質量部をイオン交換水760質量部に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。さらに、昇温を行い、90の状態加熱攪拌することにより、粒子の融着を進行させ、トナーの平均円形度の測定装置「FPIA-2100」(Sysmex社製)を用いて(HPF検出数を4000個)平均円形度が0.945になった時点で30に冷却し、トナー粒子〔1〕の水系分散液を得た。

このトナー粒子〔1〕の水系分散液を遠心分離機で固液分離し、トナー粒子のウェットケーキを形成し、これを遠心分離機により濾液の電気伝導度が $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで35のイオン交換水で洗浄し、その後「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業社製)に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥した。

乾燥させたトナー粒子〔1〕に、疎水性シリカ(数平均一次粒子径 = 12nm)1質量%および疎水性チタニア(数平均一次粒子径 = 20nm)0.3質量%を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、トナー〔1〕を作製した。

【0123】

以上のようにして得られたトナー〔1〕について、酸化ルテニウム(VIII)により染色したトナー粒子を切断し、トナー粒子断面を電界放射型透過電子顕微鏡「FE-TEM(型番JEM-2010F)」(JEOL社製)で観察した。

TEM画像において、コア-シェル構造が確認され、シェル層には、ドメイン-マトリクス構造が確認された。また、ドメイン相の平均径は、 248nm であった。

【0124】

〔トナーの製造例2~13〕

トナーの製造例1において、各水系分散液の種類および添加量を表1に従って変更したことの他は同様にして、トナー〔2〕~〔13〕を得た。

【0125】

表1において、コア用樹脂微粒子の水系分散液〔M2〕~〔M3〕は、下記調製例によって得られたものである。

また、表1において、シェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S2〕~〔S10〕は、トナーの製造例1における(3-3)シェル用樹脂微粒子の水系分散液の調製において、使用する非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂の種類および添加量を表2に従って変更して得られたものである。なお、シェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S11〕は、下記調製例によって得られたものである

また、表2において、非晶性ポリエステル樹脂〔A2〕は、トナーの製造例1における(3-1)非晶性ポリエステル樹脂の合成において、単量体の種類を表3に従って変更して得られたものである。また、非晶性ポリエステル樹脂〔A3〕は、ビニル変性された非晶性ポリエステル樹脂であり、下記作製例によって得られたものである。

さらに、表2において、結晶性ポリエステル樹脂〔C2〕~〔C3〕は、トナーの製造例1における(3-2)結晶性ポリエステル樹脂の合成において、単量体の種類を表4に従って変更して得られたものである。

【0126】

〔コア用樹脂微粒子の水系分散液〔M2〕の調製〕

トナーの製造例1の(1)コア用樹脂微粒子の水系分散液の調製において、第2段重合時に、離型剤とともに結晶性ポリエステル樹脂〔C1〕を76質量部を添加することの他は同様にして、コア用樹脂微粒子の水系分散液〔M2〕を得た。このコア用樹脂微粒子の平均粒径は、体積基準のメジアン径で、 275nm 、ガラス転移点(T_g)は 42 、軟化点(T_{sp})は 92 、重量平均分子量(M_w)は $31,500$ であった。

【0127】

〔コア用樹脂微粒子の水系分散液〔M3〕の調製〕

窒素導入管、脱水管、攪拌器および熱電対を装備した容量10リットルの四つ口フラス

10

20

30

40

50

コに、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物500質量部、テレフタル酸120質量部、フマル酸84質量部、トリメリット酸6質量部およびエステル化触媒(オクチル酸スズ)2質量部を入れ、230℃で8時間縮重合反応させ、さらに、8kPaで1時間反応させることにより、コア用非晶性ポリエステル樹脂を得た。このコア用非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点(T_g)は54℃、軟化点(T_{sp})は103℃、重量平均分子量(M_w)は32,000であった。

得られたコア用非晶性ポリエステル樹脂100質量部および、離型剤「パラフィンワックス(融点:73℃)」11質量部を、「ランデルミル形式:RM」(徳寿工作所社製)で粉碎し、予め作製した0.26質量%濃度のラウリル硫酸ナトリウム溶液638質量部と混合し、撈拌しながら超音波ホモジナイザー「US-150T」(日本精機製作所製)を用いてV-LEVEL、300μAで30分間超音波分散し、体積基準のメジアン径(D₅₀)が250nmであるコア用樹脂微粒子の水系分散液〔M3〕を得た。

10

【0128】

〔シェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S11〕の調製〕

撈拌装置、温度センサー、温度制御装置、冷却管および窒素導入装置を取り付けた反応容器に予めアニオン性界面活性剤「ラウリル硫酸ナトリウム」2.0質量部をイオン交換水2900質量部に溶解させたアニオン性界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの撈拌速度で撈拌しながら、内温を80℃に昇温させた。このアニオン性界面活性剤溶液に重合開始剤「過硫酸カリウム(KPS)」9.0質量部を添加し、内温を78℃とさせた後、スチレン540質量部、n-ブチルアクリレート177質量部、メタクリル酸120質量部およびn-オクチルメルカプタン23質量部からなる単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、78℃において1時間にわたって加熱、撈拌することによってシェル用樹脂微粒子の水系分散液〔S11〕を得た。このシェル用樹脂微粒子のガラス転移点(T_g)は54℃、軟化点(T_{sp})は115℃、重量平均分子量(M_w)は18,000であった。

20

【0129】

〔ビニル変性された非晶性ポリエステル樹脂〔A3〕の合成〕

下記の両反応性モノマー、ビニル重合セグメントを形成するためのビニル単量体およびラジカル重合開始剤を滴下ポートに入れた。

アクリル酸	9質量部	30
スチレン	125質量部	
ブチルアクリレート	45質量部	
重合開始剤(ジ-t-ブチルパーオキサイド)	16質量部	

また、下記のポリエステル重合セグメントを形成するためのモノマーを、窒素導入管、脱水管、撈拌器および熱電対を装備した10リットル容量の四つ口フラスコに入れた。

ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物	500質量部	
テレフタル酸	114質量部	
フマル酸	79質量部	
トリメリット酸	22質量部	
エステル化触媒(オクチル酸スズ)	1.5質量部	40

付加重合反応温度である170℃まで昇温し、撈拌下で先の滴下ポートよりビニル単量体を90分間で滴下した後、60分間熟成を行った。

その後、エステル化触媒としてオクチル酸スズ40gを加え、235℃まで昇温し、常圧下(101.3kPa)にて5時間、さらに減圧下(8kPa)にて1時間反応させた。

次に、200℃まで冷却したのち減圧下(20kPa)にて所望の軟化点に達するまで反応を行い、非晶性ポリエステル樹脂〔A3〕を得た。

この非晶性ポリエステル樹脂〔A3〕のガラス転移点(T_g)は58℃、軟化点(T_{sp})は105℃、重量平均分子量(M_w)は53,000であった。

【0130】

【表 1】

トナーNo.	コア粒子		シェル層			結晶性ポリエステル樹脂の含有割合(質量%)
	水系分散液No.	添加量(質量部)	水系分散液No.	添加量(質量部)	ドメイン相平均径(nm)	
トナー(1)	[M1]	252	[S1]	108	248	10
トナー(2)	[M1]	252	[S2]	108	392	10
トナー(3)	[M1]	252	[S3]	108	180	10
トナー(4)	[M1]	252	[S4]	108	223	10
トナー(5)	[M1]	252	[S5]	108	220	10
トナー(6)	[M1]	252	[S7]	108	240	5
トナー(7)	[M1]	252	[S8]	108	323	20
トナー(8)	[M1]	216	[S9]	144	351	30
トナー(9)	[M1]	216	[S10]	144	347	35
トナー(10)	[M1]	252	[S6]	108	-	0
トナー(11)	[M2]	208	[S6]	72	-	10
トナー(12)	[M1]	252	[S11]	108	ドメイン相確認できず	10
トナー(13)	[M3]	252	[S1]	108	230	10

10

【 0 1 3 1 】

【表 2】

シェル用樹脂微粒子の水系分散液No.	非晶性ポリエステル樹脂		結晶性ポリエステル樹脂	
	種類	添加量(質量部)	種類	添加量(質量部)
水系分散液(S1)	[A1]	20	[C1]	10
水系分散液(S2)	[A1]	20	[C2]	10
水系分散液(S3)	[A1]	20	[C3]	10
水系分散液(S4)	[A2]	20	[C1]	10
水系分散液(S5)	[A3]	20	[C1]	10
水系分散液(S6)	[A1]	30	-	-
水系分散液(S7)	[A1]	25	[C1]	5
水系分散液(S8)	[A1]	10	[C1]	20
水系分散液(S9)	[A1]	8	[C1]	23
水系分散液(S10)	[A1]	4	[C1]	26

20

【 0 1 3 2 】

【表 3】

非晶性ポリエステル樹脂No.	樹脂組成(質量部)						ビニル重合セグメントの含有割合(質量%)	T _g (°C)	T _{sp} (°C)	Mw	
	ポリエステル重合セグメント				両反応性モノマー	ビニル重合セグメント					
	多価カルボン酸		多価アルコール								
	テレフタル酸	フマル酸	トリメット酸	ビスフェノールA プロピレンオキシド	アクリル酸	スチレン	ブチルアクリレート				
非晶性ポリエステル樹脂[A1]	114	79	22	500	-	-	-	-	60	105	45000
非晶性ポリエステル樹脂[A2]	170	40	22	500	-	-	-	-	58	105	48500
非晶性ポリエステル樹脂[A3]	114	79	22	500	9	125	45	19	58	105	53000

【 0 1 3 3 】

【表 4】

結晶性ポリエステル樹脂No.	樹脂組成						エステル基濃度(mmol/g)	T _m (°C)
	多価カルボン酸			多価アルコール				
	種類	分子量	添加量(質量部)	種類	分子量	添加量(質量部)		
結晶性ポリエステル樹脂[C1]	セバシン酸	202.25	300	1,6-ヘキサジオール	118.17	170	7.03	66.8
結晶性ポリエステル樹脂[C2]	ドデカン二酸	230.3	342	1,12-ドデカンジオール	202.33	291	5.04	84.9
結晶性ポリエステル樹脂[C3]	セバシン酸	202.25	300	エチレンジグリコール	62.07	89	8.76	75.0

【 0 1 3 4 】

〔現像剤の製造例 1 ~ 13〕

トナー〔1〕~〔13〕の各々に対して、シリコン樹脂を被覆した体積基準のメジアン径が60 μmのフェライトキャリアを、トナー濃度が6質量%となるように添加し、V型混合機によって混合することにより、現像剤〔1〕~〔13〕を製造した。

40

【 0 1 3 5 】

〔実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 4〕

(1) 低温定着性の評価

複写機「bizhub PRO C6550」(コニカミノルタ社製)において、定着装置を、加熱ローラの表面温度(定着温度)を120~200の範囲で変更することができるように改造したものを、現像剤〔1〕~〔13〕をそれぞれ搭載した。常温常湿(温度20、湿度50%RH)の環境下において、A4サイズの上質紙およびエンボス紙上に、トナー付着量8mg/cm²のベタ画像を定着させる定着実験を、設定される定着温度を120から5刻みで増加させるように変更しながら200まで繰り返し行った。

50

目視で低温オフセットによる画像汚れが観察されない定着実験のうち、最低の定着温度に係る定着実験の当該定着温度を、最低定着温度として評価した。結果を表5に示す。なお、下限定着温度が140以下であるものを合格と判断する。

【0136】

(2) 耐熱保管性の評価

上記のトナー〔1〕～〔13〕について、それぞれ、トナー0.5gを内径21mmの10mLガラス瓶に取り、蓋を閉めてタップデンスー「KYT-2000」（セイシン企業社製）で室温にて600回振とうした後、蓋を取った状態で温度55、湿度35%RHの環境下に2時間放置した。次いで、トナーを48メッシュ（日開き350μm）の篩上に、トナーの凝集物を解砕しないよう注意しながら載せて、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）にセットし、押さえバー、ノブナットで固定し、送り幅1mmの振動強度に調整し、10秒間振動を加えた後、篩上の残存した残存トナー量を測定し、下記式（2）によりトナー凝集率を算出し、これにより評価した。結果を表5に示す。

式（2）：トナー凝集率（質量%）＝{残存トナー量（g）/0.5（g）}×100

なお、トナー凝集率が15質量%未満である場合が優良、15質量%以上20質量%以下である場合が良好として判断され、20質量%を超える場合は、実用上使用不可であり、不合格と判断される。

【0137】

(3) 帯電状態の環境安定性の評価

複写機「bizhub PRO C6550」（コニカミノルタ社製）に現像剤〔1〕～〔13〕をそれぞれ搭載した。低温低湿環境（10、15%RH）および高温高湿環境（30、85%RH）において印字率20%の画像を1000枚の連続印刷をそれぞれ行った後、各々10枚のベタ画像部と白地部をマクベス反射濃度計「RD-918」を用いて測定し、高温高湿環境時（HH）と低温低湿環境時（LL）のベタ画像部濃度差と白地部の平均濃度差を測定した。

高温高湿環境時と低温低湿環境時のベタ画像部の平均濃度の差が0.10未満でかつ、高温高湿環境時と低温低湿環境いずれも白地部濃度が0.01未満のものを合格とした。

【0138】

【表5】

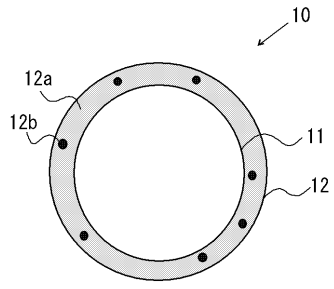
	トナーNo	低温定着性		耐熱保管性 (質量%)	環境安定性		
		最低定着温度(°C)			画像濃度差	カブリ	
		上質紙	エンボス紙			HH	LL
実施例1	トナー〔1〕	120	130	9	0.02	0.005	0.002
実施例2	トナー〔2〕	120	135	8	0.03	0.005	0.002
実施例3	トナー〔3〕	120	130	12	0.03	0.006	0.003
実施例4	トナー〔4〕	120	130	9	0.03	0.005	0.003
実施例5	トナー〔5〕	120	130	5	0.02	0.005	0.002
実施例6	トナー〔6〕	125	135	5	0.02	0.005	0.003
実施例7	トナー〔7〕	120	130	10	0.03	0.005	0.003
実施例8	トナー〔8〕	115	125	15	0.04	0.006	0.003
実施例9	トナー〔9〕	115	125	20	0.06	0.007	0.004
比較例1	トナー〔10〕	140	155	5	0.03	0.005	0.003
比較例2	トナー〔11〕	135	150	9	0.03	0.005	0.002
比較例3	トナー〔12〕	125	135	35	0.07	0.008	0.003
比較例4	トナー〔13〕	120	130	8	0.15	0.023	0.005

【符号の説明】

【0139】

- 10 トナー粒子
- 11 コア粒子
- 12 シェル層
- 12a マトリクス相
- 12b ドメイン相

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 川村 貴生
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
- (72)発明者 雨宮 泰樹
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2010-271606(JP,A)
特開2011-070152(JP,A)
特開2005-091436(JP,A)
特開2011-149986(JP,A)
特開2011-197369(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16