

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7327993号  
(P7327993)

(45)発行日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(24)登録日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 8
G 0 3 G	9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 3 1
G 0 3 G	9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 4
G 0 3 G	9/093(2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 2 5
		G 0 3 G	9/093	

請求項の数 11 (全34頁)

(21)出願番号	特願2019-90407(P2019-90407)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和1年5月13日(2019.5.13)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-187210(P2020-187210 A)	(72)発明者	久島 浩史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43)公開日	令和2年11月19日(2020.11.19)	(72)発明者	塩足 吉彬 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	令和4年4月27日(2022.4.27)	(72)発明者	野地 慎太郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72)発明者	福澤 舞

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーを製造する製造方法であって、

該トナーは、結着樹脂を有するトナー粒子を含有し、

該トナーの動的粘弾性測定において、

7.0 での貯蔵弾性率が、0.10MPa以上3.00MPa以下であり、

該トナーのナノインデンテーション測定において、

2.5、荷重150μNでの表面貯蔵弾性率が、2.80GPa以上4.50GPa以下であり、

該製造方法は、

該結着樹脂を生成する重合性単量体、及び極性樹脂Aを含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する造粒工程、及び

該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、

をこの順序で有し、

該重合工程において、該水系媒体に水溶性金属塩を添加する添加工程を有し、

得られた該樹脂粒子を含む該水系媒体を、pH7.5以上10.0以下の条件で保持する工程を有し、

該極性樹脂Aは酸基を有し、該極性樹脂Aの酸解離定数pKaが7.5以下であり、

該水溶性金属塩が2価以上の金属の塩であることを特徴とするトナーの製造方法。

## 【請求項 2】

前記トナー粒子のナノインデンテーション測定において、 $2.5$ 、荷重  $30 \mu\text{N}$  での表面貯蔵弾性率が、 $3.50 \text{ GPa}$  以上  $8.00 \text{ GPa}$  以下である請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 3】

前記トナー粒子のナノインデンテーション測定において、 $2.5$ 、荷重  $30 \mu\text{N}$  での表面損失弾性率が、 $0.25 \text{ GPa}$  以上  $1.20 \text{ GPa}$  以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 4】

前記トナー粒子の飛行時間型二次イオン質量分析  $\text{TOF-SIMS}$  で得られる  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$  及び  $\text{Fe}$  のピーク強度の合計を  $P(M)$  とし、前記トナー粒子の  $\text{TOF-SIMS}$  で得られる  $\text{C}$  のピーク強度を  $P(C)$  としたとき、下記式 (1) を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

$$2.0 \leq P(M) / P(C) \leq 30.0 \quad \dots (1)$$

## 【請求項 5】

前記トナー粒子は表面に極性樹脂 A を含有し、該極性樹脂 A は酸価を有し、該酸価が、 $2 \text{ mg KOH/g}$  以上  $30 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、該極性樹脂 A が、多価金属で架橋されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 6】

前記添加工程が、前記重合性単量体の重合転化率  $50\%$  以上  $100\%$  以下で行われる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 7】

前記添加工程が、前記重合性単量体の重合転化率  $75\%$  以上  $100\%$  以下で行われる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 8】

前記水溶性金属塩が、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  及び  $\text{Fe}$  からなる群から選択される少なくとも一の塩である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 9】

前記重合性単量体が、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーからなる群から選択される少なくとも一である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 10】

前記添加工程における前記水系媒体中の前記水溶性金属塩の濃度が、 $0.2 \text{ mmol/L}$  以上  $40.0 \text{ mmol/L}$  以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 11】

前記水系媒体に前記水溶性金属塩を添加するときの前記水系媒体の  $\text{pH}$  が、 $4.0 \sim 9.0$  である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、様々な分野で利用されており、さらなる高画質化、高速化に加え、複写機やプリンターの小型化、省エネルギー化、長寿命化が求められている。

中でも、複写機やプリンターは、ランニングコストを低減したいという要望が高まっている。そのため、省エネルギー性に優れ、かつカートリッジ 1 本で長期間印刷できる長寿

10

20

30

40

50

命化が求められている。特に、省エネルギー性のために、加熱定着時の電力低減を可能とする優れた低温定着性を有するトナーが求められる。

また、長寿命な現像システムにおいては、現像装置内での熱、又は現像ローラや現像ブレードなどの部材からの機械的ストレスが、トナーに長期間にわたって加えられる。熱やストレスを受けたトナーは変形し、トナーの割れやつぶれが発生する。割れたトナーやつぶれたトナーが他の部材へと付着することで、現像ブレードなどの部材からトナーへと適切な電荷を与えることができず、トナーが印刷画像上の非画像部に転写されてしまうカブリと呼ばれる画像弊害が発生する。

また、他の部材への付着物自体にトナーがさらに付着し、成長した場合、ハーフトーン部の印刷画像上に現像スジと呼ばれる排紙方向の縦スジが発生する。このような長寿命な現像システムにおいて、上述したカブリや現像スジといった画像弊害を長期間にわたって発生させない優れた現像耐久性のトナーが求められている。

10

#### 【0003】

低温定着性と現像耐久性の両立という観点では、トナーの粘弾性や熔融粘度が議論されている。トナーは、現像装置内で熱や機械的なストレスを受け、トナーの割れやつぶれが発生する。トナーの粘弾性や熔融粘度を高くする方が、外部からの熱やストレスに対して変形しにくくなるため、現像耐久性に対して有利である。

一方、定着工程では、トナーの粘弾性や熔融粘度を下げる方が、より低温でトナーを紙へと定着することができるため、低温定着性に対して有利である。このように低温定着性と現像耐久性は相反する性能であるが、この両者を満足させる手法について従来から種々検討が行われている。

20

特許文献1では、ナノインデンテーション法を用いて測定される変位量と表面硬度が特定の範囲に入るトナーが提案されている。

特許文献2では、特定の非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル、アルミニウム元素を含み、表層部がエチレン性不飽和二重結合をもつ非晶性ポリエステルを含むトナー粒子が提案されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0004】

【文献】特開2014-164274号公報

30

特開2015-64449号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

これらの技術により、低温定着性を維持しつつも、現像耐久性を向上できることは認められる。しかしながら、近年のさらなる省エネルギー性に対する要求と、長寿命化に対する要求を両立することが難しいことが分かってきた。省エネルギー性と長寿命化に対する要求を満たすためには、未だに改善の余地がある。

本発明は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供することにある。すなわち、本発明は、低温定着性を維持しつつ長寿命な現像システムにおいて、カブリや現像スジといった画像弊害を抑制できる、十分な現像性を有するトナーを提供することを目的とする。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

結着樹脂を有するトナー粒子を含有するトナーであって、

該トナーの動的粘弾性測定において、70 での貯蔵弾性率が、0.10MPa以上3.00MPa以下であり、

該トナーのナノインデンテーション測定において、

25、荷重150μNでの表面貯蔵弾性率が、2.80GPa以上4.50GPa以下であることを特徴とするトナー。

#### 【発明の効果】

50

## 【0007】

本発明は、低温定着性を維持しつつ長寿命な現像システムにおいて、カブリやスジといった画像弊害を抑制できる、十分な現像性を有するトナーを提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

数値範囲を表す「 $XX$ 以上 $YY$ 以下」や「 $XX \sim YY$ 」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のトナーはトナー表面の貯蔵弾性率が高いため、現像時に現像ローラや現像ブレードによるストレスが長期間に亘っても、トナーが変形しにくい。長寿命な現像システムにおいて、低温定着性を維持しつつも、トナーの現像性に対する高い要求を満たすことができる。

10

このような効果が得られる詳細な理由について、本発明者らは次のように考えている。

## 【0009】

トナーは定着工程において、定着ローラなどの部材から熱と圧力を加えられ、紙上に定着される。従来、トナーの動的粘弾性測定での貯蔵弾性率の値が、定着温度と相関があることが議論されている。これまで一般的には、 $100$ における貯蔵弾性率が多く用いられていたが、近年の省エネルギー性に対する要求から、定着温度は低下傾向にある。

そのため、本発明者らが検討したところ、 $100$ における貯蔵弾性率よりも、 $70$ における貯蔵弾性率の方が定着温度との相関が高いことが分かってきた。すなわち、トナーの動的粘弾性測定において、 $70$ での貯蔵弾性率が、 $0.10 \text{ MPa}$ 以上 $3.00 \text{ MPa}$ 以下であることが必要である。

20

$70$ における貯蔵弾性率が $3.00 \text{ MPa}$ 以下であることにより、低温定着性に優れたトナーとなる。一方で、 $70$ における貯蔵弾性率が $0.10 \text{ MPa}$ 以上であることによって、適度な貯蔵弾性率をもつことから、熱に対して変形しにくい現像耐久性に優れたトナーとなる。

さらに、 $70$ における貯蔵弾性率は、 $0.20 \text{ MPa}$ 以上 $2.50 \text{ MPa}$ 以下であることが好ましい。この範囲となることで、現像耐久性と低温定着性に対するより高い要求を両立することができる。 $70$ における貯蔵弾性率は、結着樹脂の種類、又は結着樹脂を構成するモノマーの種類若しくはその比率により制御できる。

30

## 【0010】

また、トナーのナノインデンテーション測定において、 $25$ 、荷重 $150 \mu\text{N}$ での表面貯蔵弾性率が、 $2.80 \text{ GPa}$ 以上 $4.50 \text{ GPa}$ 以下であることが必須である。該表面貯蔵弾性率はトナーの極めて表面に近い部分の貯蔵弾性率を表しており、本発明者らが検討したところ、現像耐久性と相関があることが分かってきた。

前述したように、トナーは現像時に現像ローラや現像ブレードなどの部材から繰り返しストレスを受けることで、トナーの割れやつぶれが発生する。前記表面貯蔵弾性率が $2.80 \text{ GPa}$ 以上であることによって、長寿命な現像システムにおいて繰り返しストレスを加えられても、トナーが変形しにくく、カブリや現像スジといった画像弊害を抑制することができる。

40

また、トナーには、必要に応じて、トナー粒子表面に外添剤と呼ばれる帯電補助、流動性向上を目的とした無機又は有機微粒子が外部添加されている。そのため、前記表面貯蔵弾性率が $4.50 \text{ GPa}$ 以下であることによって、外添剤が適度にトナー粒子表面に固着し、長期間にわたって外添剤が効果的に働くことから、現像耐久性に優れたトナーとなる。

さらに、前記表面貯蔵弾性率は $3.00 \text{ GPa}$ 以上 $4.50 \text{ GPa}$ 以下であることが好ましい。この範囲となることで、現像耐久性により優れたトナーとなる。荷重 $150 \mu\text{N}$ での表面貯蔵弾性率は、トナー粒子表面の樹脂の $T_g$ や酸価及び表面の金属イオン量により制御できる。

## 【0011】

また、トナー粒子のナノインデンテーション測定において、 $25$ 、荷重 $30 \mu\text{N}$ での

50

表面貯蔵弾性率が、 $3.50 \text{ GPa}$ 以上 $8.00 \text{ GPa}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $4.50 \text{ GPa}$ 以上 $6.50 \text{ GPa}$ 以下である。

荷重 $30 \mu\text{N}$ でのナノインデンテーション測定では、荷重 $150 \mu\text{N}$ での測定よりも、よりトナー粒子の表面に近い部分の粘弾性を測定する。そのため、荷重 $30 \mu\text{N}$ でのナノインデンテーション測定では、外添剤で被覆されていないトナー粒子で実施する。

トナー粒子の荷重 $30 \mu\text{N}$ での表面貯蔵弾性率が上記範囲となることで、トナー粒子の極表面のみ貯蔵弾性率が高く、高い現像性を有しつつも、定着阻害の少ない低温定着性の優れたトナーとなる。荷重 $30 \mu\text{N}$ での表面貯蔵弾性率は、トナー粒子表面の樹脂の $T_g$ や酸価及び表面の金属イオン量により制御できる。

#### 【0012】

また、トナー粒子のナノインデンテーション測定において、 $25$ 、荷重 $30 \mu\text{N}$ での表面損失弾性率が、 $0.25 \text{ GPa}$ 以上 $1.20 \text{ GPa}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.30 \text{ GPa}$ 以上 $1.00 \text{ GPa}$ 以下である。

該表面損失弾性率は、トナー粒子表面の粘弾性の粘性項を表している。トナー粒子の表面損失弾性率が低いと、トナーが弾性体に近づき、外部から受ける繰り返しのストレスに対して変形しにくくなる。一方で、表面損失弾性率が高いと、トナーが粘性体に近づき、過度な瞬間的な外力、いわゆる衝撃力を散逸し、割れにくくなる。

すなわち、表面損失弾性率が上記範囲となることで、適度に弾性、粘性をもつため、外力が加えられてもつぶれにくく、過度な衝撃力を散逸し割れにくいトナーとなる。そのため、高い現像耐久性をもつトナーとなる。荷重 $30 \mu\text{N}$ での表面損失弾性率は、トナー粒子表面の樹脂の $T_g$ や酸価及び表面の金属イオン量により制御できる。

#### 【0013】

また、トナー粒子の飛行時間型二次イオン質量分析 $\text{TOF-SIMS}$ で得られる $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 及び $\text{Fe}$ のピーク強度の合計を $P(M)$ とし、トナー粒子の $\text{TOF-SIMS}$ で得られる $\text{C}$ のピーク強度を $P(C)$ としたとき、下記式(1)を満たすことが好ましい。

$$2.0 \leq P(M) / P(C) \leq 30.0 \quad \dots (1)$$

より好ましくは、

$$2.5 \leq P(M) / P(C) \leq 25.0$$

である。

#### 【0014】

上記を満たすトナー粒子は、多価金属( $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 及び/又は $\text{Fe}$ )により、その極表面がイオン架橋されていると考えられる。 $P(M) / P(C)$ が $2.0$ 以上であることによって、トナー粒子表面が十分に架橋され、外部からのストレスに対して、変形しにくく、つぶれを抑制できる。

また、 $P(M) / P(C)$ が $30.0$ 以下であることによって、適度な架橋により、一定の粘性を有するため、衝撃力を散逸し、割れにくいトナーとなる。

$P(M) / P(C)$ は、多価金属イオンの添加量により制御できる。

#### 【0015】

また、トナー粒子は表面に極性樹脂Aを含有し、極性樹脂Aは酸価 $A_v$ を有し、該酸価 $A_v$ が、 $2 \text{ mg KOH/g}$ 以上 $30 \text{ mg KOH/g}$ 以下であることが好ましい。また、極性樹脂Aは多価金属で架橋されていることが好ましい。酸価は、より好ましくは、 $5 \text{ mg KOH/g}$ 以上 $25 \text{ mg KOH/g}$ 以下である。

水系媒体中でトナー粒子を造粒する製法においては、水との親和性の高い極性樹脂が水との界面に配置され、極性基が最表面に配向しているものと考えられる。この極性基が配向している状態で2価以上の水溶性金属塩を添加すると、水系媒体中で水溶性金属塩が溶解し、2価以上の金属イオンとなる。この2価以上の金属イオンが極性基に配位し、極性樹脂が架橋され、硬いトナー粒子表面が形成されるものと考えている。

極性樹脂Aの酸価が $2 \text{ mg KOH/g}$ 以上であることによって、トナー粒子表面での架橋量が多くなり、外部からのストレスに対して、変形しにくく、つぶれを抑制できる。該酸価が $30 \text{ mg KOH/g}$ 以下であることによって、適度な架橋により、一定の粘性を有

10

20

30

40

50

するため、衝撃力を散逸し、割れにくいトナーとなる。

極性樹脂 A の含有量（添加量）は、結着樹脂又は結着樹脂を生成する重合性単量体 100 質量部に対し、1 質量部～20 質量部が好ましく、2 質量部～10 質量部がより好ましい。

【0016】

また、多価金属が Al, Ca, Mg 及び Fe からなる群から選択される少なくとも一であることが好ましい。これら金属のうち、1 種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。これら金属は、2 価以上の金属であり、トナー粒子表面で極性樹脂 A とより強く架橋する。そのため、割れやつぶれに強いトナーが得られる。より好ましくは、3 価の金属である Al 及び Fe からなる群から選択される少なくとも一であり、さらに好ましくは、Al である。

10

3 価の金属塩であることで、極性樹脂 A と架橋点が増えるため、より割れやつぶれに強いトナーとなる。さらに Al は Fe よりもイオン半径が小さく、樹脂の極性基をより強く引き寄せるため、より強い架橋となり、割れやつぶれの発生しにくいトナーとなる。

【0017】

また、極性樹脂 A が、ポリエステル樹脂を含むことが好ましく、ポリエステル樹脂であることがより好ましい。ポリエステル樹脂は紙との密着性が高いため、トナーが溶融した際、紙に密着し、はがれにくくなる。そのため、他の樹脂に比べ、低温定着性が良化する。

【0018】

トナー粒子の製造方法は特に制限されない、結着樹脂を含有するトナー粒子を含む水系媒体に、水溶性金属塩を添加する添加工程及び水系媒体の pH を 7.5 以上 10.0 以下の条件下で保持する工程を有することが好ましい。

20

トナーの製造方法は、

結着樹脂を生成する重合性単量体、及び極性樹脂 A を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する造粒工程、及び

該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、

をこの順序で有し、

該重合工程において、該水系媒体に水溶性金属塩を添加する添加工程を有し、

得られた該樹脂粒子を含む該水系媒体を、pH 7.5 以上 10.0 以下の条件で保持する工程を有し、

30

該極性樹脂 A は酸基を有し、該極性樹脂 A の酸解離定数 pKa が 7.5 以下であり、

該水溶性金属塩が 2 価以上の金属の塩であることがより好ましい。

【0019】

前述のとおり、水系媒体中でトナー粒子を造粒する製法においては、水との親和性の高い極性樹脂が水との界面に配置し、極性基が最表面に配向しているものと考えられる。この極性基が配向している状態で 2 価以上の金属塩を添加すると、極性樹脂が架橋され、硬いトナー粒子表面が形成される。

pH が低い状態で、2 価以上の金属イオンによる架橋が起こると、極性基が十分に解離していない状態で表層の極性基に 2 価以上の金属イオンが接着していることがわかった。これが、トナーの耐久性が低い原因の一つとなる。

40

【0020】

そこで、樹脂粒子を生成する重合工程において、2 価以上の金属の塩を添加し、さらに、得られた樹脂粒子を含む水系媒体の pH を 7.5 以上 10.0 以下の条件下で保持する工程（保持工程）を採用する。これらの工程によって、樹脂粒子表面の極性基が解離し、イオン化した極性基に 2 価以上の金属イオンが配位する。その結果、トナー粒子表面が十分に架橋され、現像耐久性に優れたトナーを製造することができる。保持工程の pH は、好ましくは 8.0 以上 9.0 以下である。

また、保持工程の温度は、好ましくは 70 ～ 95 であり、より好ましくは 75 ～ 90 である。時間は、好ましくは 5 分～120 分程度であり、より好ましくは 10 分～

50

90分程度である。

【0021】

また、極性樹脂Aが酸基を有し、極性樹脂の酸解離定数 $pK_a$ が、7.5以下であることが好ましい。 $pK_a$ が7.5以下であることによって、2価以上の金属イオンによって強固に架橋される。 $pK_a$ は好ましくは、5.0以上7.0以下である。

上記範囲であると、水系媒体の $pH$ を7.5以上10.0以下の条件下で保持する工程によって、極性樹脂の酸基が解離しやすくなり、2価以上の金属イオンが配位しやすくなる。その結果、トナー粒子表面が強固に架橋され、現像耐久性に優れたトナーを製造できる。

【0022】

水溶性金属塩は2価以上の金属の塩であることが好ましい。2価以上の金属の塩は極性樹脂Aとより強く架橋し、硬いトナー粒子表面が得られる。そのため耐久性により強く、現像時の画像弊害を抑制できる良好なトナーを製造できる。

さらに、水溶性金属塩が3価の金属塩であることがより好ましい。水溶性金属塩が3価であると、より極性樹脂と架橋しやすくなるため、より耐久性に強く、現像時の画像弊害をより抑制できる。

Al, Ca, Mg及びFeからなる群から選択される少なくとも一の塩であることが好ましい。より好ましくは、Al及びFeからなる群から選択される少なくとも一の塩であり、さらに好ましくは、Alの塩である。

塩の種類は特に制限されないが、好ましくは塩化物塩、水酸化物塩、リン酸塩などを用いることができ、塩化物塩であることがより好ましい。

【0023】

また、添加工程は、重合性単量体の重合転化率50%以上100%以下で行われることが好ましい。重合性単量体の重合が進むと、重合体の収縮が起こる。重合転化率が50%以上の状態であると、金属イオンによる架橋が起こる際、硬い表層が重合による収縮に追従しやすくなり、表層と重合体間の密着性が良好になる。そのため、極性樹脂と金属イオンが十分に架橋され、現像耐久性に強いトナーを製造できる。

【0024】

さらに、添加工程は、重合性単量体の重合転化率75%以上100%以下で行われることがより好ましい。これにより、表層と重合体の密着性がより向上し、極性樹脂と金属イオンがより十分に架橋され、より耐久性に強いトナーを製造できる。

【0025】

また、添加工程が、水系媒体の $pH$ を7.5以上10.0以下の条件下で保持する工程（保持工程）以前に行われることが好ましい。添加工程の後に、保持工程を行うことで、極性樹脂Aの酸基が十分に解離する。これにより、金属イオンと酸基の架橋がより促進され、現像耐久性に強いトナーを製造できる。

なお、水系媒体に水溶性金属塩を添加するときの水系媒体の $pH$ （添加工程の直前の水系媒体の $pH$ ）は特に制限されない。好ましくは4.0～9.0程度であり、より好ましくは4.5～8.7程度である。

【0026】

さらに、重合性単量体がスチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーからなる群から選択される少なくとも一であることがより好ましい。このようなモノマーを用いることによって、トナー粒子の組成が均一となる。この効果として、外部からのストレスに対してトナー粒子内部を起点とした割れが発生しにくく、現像耐久性に優れる。

より好ましくは、重合性単量体が、（メタ）アクリル酸エステルモノマーからなる群から選択される少なくとも一及びスチレンである。スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーについては後述する。

【0027】

また、添加工程における水系媒体中の水溶性金属塩の濃度が0.2mmol/L以上40.0mmol/L以下であることが好ましい。より好ましくは、0.5mmol/L以

10

20

30

40

50

上 20.0 mmol/L 以下である。

水溶性金属塩の濃度が 0.2 mmol/L 以上であることによって極性樹脂と十分に架橋され、耐久性が高く、現像時の画像弊害を抑制できる良好なトナーを製造できる。また 40.0 mmol/L 以下であることによって極性樹脂と金属イオンが適度に架橋され、割れにくいトナーを製造できる。

【0028】

次に、トナー粒子の製造方法について、手順及び用いる事ができる材料を例示して具体的に説明するが、以下に限定される訳ではない。

トナー粒子の製造方法は、特に制限されない。懸濁重合法を用いた製造方法について以下に説明する。

【0029】

<トナー粒子の製造方法>

懸濁重合法を用いた製造方法は、好ましくは以下の製造工程を有するが、以下の方法には制限されない。

- ・難水溶性無機微粒子を含有する分散液を調製する調製工程。
- ・分散液に、結着樹脂を生成する重合性単量体、及び極性樹脂 A、並びに必要に応じて着色剤、及び離型剤などの添加剤を含有する重合性単量体組成物を加えて、重合性単量体組成物の粒子を分散液中で形成する造粒工程。
- ・重合性単量体組成物の粒子に含有される重合性単量体を重合させてトナー粒子を生成する重合工程（懸濁重合工程）。
- ・重合工程において、又は重合工程後に水系媒体に水溶性金属塩を添加する添加工程。
- ・添加工程の後に、水系媒体の pH を 7.5 以上 10.0 以下にする保持工程（アルカリ処理工程）。

さらに、例えば、造粒工程の前に、下記組成物調製工程を有することができる。

- ・結着樹脂を生成する重合性単量体、及び極性樹脂 A、並びに必要に応じて着色剤、及び離型剤などの添加剤を混合して重合性単量体組成物を調製する組成物調製工程。

【0030】

また、重合工程より得られたトナー粒子（トナー粒子を含む重合反応液）に対し、以下の蒸留工程と、洗浄、濾過及び乾燥工程とを行うことができる。さらに、これらの工程より得られたトナー粒子に対して、以下の外添工程を行うこともできる。

- ・得られたトナー粒子を含む重合反応液に対して、蒸留操作を行う蒸留工程。
- ・得られたトナー粒子（またはトナー粒子を含む分散液）に対して、洗浄、濾過及び乾燥を行う、洗浄、濾過及び乾燥工程。
- ・得られたトナー粒子に外添剤（例えば、無機微粉体）を添加する外添工程。

すなわち、トナー粒子の製造方法は、好ましくは、分散液調製工程と、組成物調製工程と、造粒工程と、重合工程（重合時の昇温工程も含む）と、添加工程と、蒸留工程と、保持工程と、洗浄、濾過及び乾燥工程と、外添工程とを（好ましくはこの順に）含むことができる。

【0031】

次に、各工程を詳しく説明する。

[分散液調製工程]

まず、分散剤として難水溶性無機微粒子を含む分散液を調製する。

（分散液）

難水溶性無機微粒子を含む分散液は、難水溶性無機微粒子と、水とを含む分散液（水分散液）であることができる。また、この分散液は、この他に、難水溶性無機微粒子を生成する際に生じる対イオンや、pH調整用に添加する酸（例えば、塩酸及び硫酸）やアルカリ（例えば、塩酸、硫酸及び水酸化ナトリウム及び、炭酸ナトリウム）等を含むことができる。なお、分散液は難水溶性無機微粒子と水とからなることもできる。

【0032】

- ・水

10

20

30

40

50

分散液の調製に用いる水（分散媒）は、例えば、イオン交換水を用いることができる。なお、分散液は、重合性単量体 100 質量部に対して、100 質量部以上の水を用いて調製することが好ましい。水の使用量が 100 質量部以上であれば、油水反転を起こすことなく油滴（重合性単量体組成物粒子）を容易に形成できる。

### 【0033】

#### ・難水溶性無機微粒子

難水溶性無機微粒子は、造粒工程において、分散液中に存在する重合性単量体組成物の分散安定化剤としての役割を果たす。ここで難水溶性の微粒子とは、特定の pH 領域（例えば 4.0 以上 10.0 以下）で水 100 g に対する溶質が溶解できる質量（g）を表す溶解度（測定温度：60）が 10 以下であり、平均体積粒径が 1.0 μm 以下のものをいう。

10

なお、懸濁重合の分散安定化剤としては、無機系と有機系の分散安定化剤が公知であるが、無機系の分散安定化剤が好まし。なお、有機系の分散安定化剤（例えば、界面活性剤）を、難水溶性無機微粒子と併用してもよい。

難水溶性無機微粒子としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等の無機系の分散安定化剤（難水溶性無機分散安定化剤）が挙げられる。

この中でも、粒子径の制御の簡便さから、難水溶性無機微粒子としては、リン酸カルシウムを用いることが好ましい。これらの難水溶性無機微粒子は 1 種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

20

### 【0034】

#### ・分散液の調製方法

難水溶性無機微粒子が分散された分散液を調製する場合には、難水溶性無機微粒子として、市販の分散安定化剤をそのまま用いて、水中に分散させてもよい。しかし、細かい均一な粒度を有する難水溶性無機微粒子（分散安定化剤粒子）を得るために、水中にて高速攪拌下で、上記難水溶性無機微粒子を生成させて調製することが好ましい。

例えば、リン酸カルシウムを難水溶性無機微粒子として使用する場合、以下のように調製することができる。すなわち、高速攪拌下かつ 60 以下の低温領域で、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸カルシウムの微粒子を水中に形成することで難水溶性無機微粒子を得ることができる。

30

### 【0035】

#### [造粒工程]

難水溶性無機微粒子を含む分散液中に、重合性単量体、及び極性樹脂 A、並びに必要なに応じて着色剤、及び離型剤などの添加剤を含む重合性単量体組成物を分散させて、重合性単量体組成物の粒子を造粒する。すなわち、造粒工程により、分散安定化剤として働く難水溶性無機微粒子と、重合性単量体組成物粒子とを含む分散液（分散液）を得ることができる。

なお、分散液中に添加された重合性単量体組成物全てが、重合性単量体組成物粒子を構成しなくてもよく、添加された重合性単量体組成物の一部（例えば、重合開始剤）が、分散媒中に含まれていてもよい。

40

### 【0036】

このため、重合性単量体や重合性単量体組成物を基準とした、難水溶性無機微粒子や重合性単量体組成物の各成分の相対使用量は、仕込みの重合性単量体量や重合性単量体組成物量に基づくものである。

なおまた上述したように、予め、重合性単量体、及び極性樹脂 A、並びに必要なに応じて着色剤、及び離型剤などの添加剤を混合して重合性単量体組成物を調製して（組成物調製工程）、その調製した重合性単量体組成物を分散液に分散させ、重合性単量体組成物の粒子を作製してもよい。

50

重合性単量体組成物の粒子を造粒する際には、TK式ホモミキサー（商品名、特殊機化工業製）等の攪拌装置を用いることができる。

【0037】

（重合性単量体組成物）

重合性単量体組成物は、重合性単量体に加え、極性樹脂A、重合開始剤、荷電制御剤、連鎖移動剤、重合禁止剤及び架橋剤等の添加剤を含むことができる。重合性単量体組成物は、重合性単量体と添加剤とを混合することにより得ることができる。

【0038】

・重合性単量体

重合性単量体は、作製するトナー粒子に応じて適宜設定することができるが、例えば、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることができる。

10

ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

単官能性重合性単量体としては、例えば、以下のものを挙げるることができる。

スチレン系モノマー、例えば、スチレン並びに -メチルスチレン、 -メチルスチレン、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、及びp-フェニルスチレン等のスチレン誘導体；

20

（メタ）アクリル酸エステルモノマー、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性単量体、並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性単量体；

30

メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン。

【0039】

多官能性重合性単量体としては、例えば、以下のものを挙げるることができる。

40

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アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、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メタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコ

50

ールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等。

なお、重合性単量体は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。

重合性単量体の使用量は、定着の観点から、全重合性単量体組成物のうち50質量%以上を占めることが好ましい。

#### 【0040】

##### ・極性樹脂

極性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、スチレンアクリル樹脂などを用いることができる。極性樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

極性樹脂は、ポリエステル樹脂を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂は、非晶性であることが好ましい。非晶性であれば、耐熱保存性を付与することができる。なお、非晶性であるか否かはDSC測定装置で融点をもつか否かにより特定することができる。

#### 【0041】

ポリエステル樹脂は、多価アルコールと多価カルボン酸との重縮合物であることが好ましい。

多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、プテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

多価カルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸又はその無水物：コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸又は、その無水物が挙げられる。

#### 【0042】

##### ・重合開始剤

重合性単量体の重合の際に、油性開始剤及び水性開始剤のいずれか一方又は両方の重合開始剤を用いることができる。

油性開始剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル等のニトリル系開始剤；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等のパーオキサイド系開始剤。

#### 【0043】

水性開始剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2' - アゾビス(N, N' - ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2' - アゾビス(2 - アミノジプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素。

上記重合開始剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、重合効率と安全性の

10

20

30

40

50

観点から、0.1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.1質量部以上15質量部以下である。上記重合性開始剤は、10時間半減温度を参考に、1種類を単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。

#### 【0044】

##### ・架橋剤

トナー粒子の耐ストレス性を高めると共に、トナー粒子の構成分子の分子量を制御するために、重合性単量体の重合時に架橋剤を用いることもできる。

架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらの架橋剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

これらの架橋剤は、トナーの定着性、耐オフセット性の観点から、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上10質量部以下の範囲、より好ましくは0.10質量部以上5質量部以下の範囲で用いる。

#### 【0045】

##### ・着色剤

着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHT透明性、トナー中への分散性等の観点から考慮して、トナー分野で公知の着色剤から適宜選択して用いることができる。具体的には、例えば、後述するブラック、イエロー、マゼンタ及びシアン顔料、ならびに、必要に応じて染料等の着色剤を用いることができる。

また、着色剤は、1種を単独で用いてもよいし、また、複数種を混合して用いてもよい。さらに、着色剤は、固溶体の状態で用いることもできる。

着色剤の含有量（添加量）は、結着樹脂又は結着樹脂を生成する重合性単量体100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。着色剤を1質量部以上添加することで着色力を容易に付与することができ、20質量部以下添加することで粒度分布をよりシャープにすることができる。なお、トナー粒子中に顔料等の着色剤を分散させるために、着色剤を溶剤に分散させた状態で用いることができ、重合性単量体（例えばスチレン）をこの溶剤として用いることもできる。

#### 【0046】

##### ブラック着色剤

ブラック着色剤としては、トナーの分野で、公知のブラック着色剤を用いることができる。ブラック着色剤としては、具体的には、カーボンブラックが挙げられ、さらに、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を混合させて、ブラックに調節したものを挙げることができる。

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーンズ法、ランプブラック法等の製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。カーボンブラックは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を混合して用いてもよい。カーボンブラックは粗製顔料であってもよく、顔料分散剤の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料組成物であってもよい。

#### 【0047】

カーボンブラックの一次粒子の平均粒径は、特に制限はないが、14nm以上80nm以下であることが好ましく、より好ましくは25nm以上50nm以下である。平均粒径が14nm以上の場合には、トナーは赤味を呈さず、フルカラー画像形成用のブラックとして好ましい。カーボンブラックの平均粒径が80nm以下の場合には、良好に分散し易く、かつ、着色力が低くなり過ぎず適度な着色力を付与し易く好ましい。

なお、カーボンブラックの平均粒径の測定には、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した拡大写真を用いる。拡大写真上で、一次粒子として観察されるカーボンブラック粒子につい

10

20

30

40

50

て、最も長い軸（長軸）と最も短い軸（短軸）とを測定し、長軸と短軸の平均値を算出し、これを測定した粒子の粒径とする。粒径の測定を百個のカーボンブラック粒子について行い、それらを平均したものを平均粒径とする。なお、走査型電子顕微鏡の倍率は、カーボンブラックの一次粒子を確認できる程度の倍率とすればよい。

#### 【0048】

##### イエロー着色剤

イエロー着色剤としては、トナーの分野で、公知のイエロー着色剤を用いることができる。

顔料系のイエロー着色剤としては、例えば、縮合多環系顔料、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、アリルアミド化合物に代表される化合物を用いることができる。具体的には、C.I. Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191：1、191、192、193、199が挙げられる。

染料系のイエロー着色剤としては、例えば、C.I. solvent Yellow 3、56、79、82、93、112、162、163、C.I. disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

#### 【0049】

##### マゼンタ着色剤

マゼンタ着色剤としては、トナーの分野で、公知のマゼンタ着色剤を用いることができる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合多環系顔料、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、ペリレン化合物を用いることができる。具体的には、C.I. Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I. Pigment Violet 19が挙げられる。

#### 【0050】

##### シアン着色剤

シアン着色剤としては、トナーの分野で、公知のシアン着色剤を用いることができる。シアン着色剤としては、例えば、フタロシアン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物を用いることができる。具体的には、C.I. Pigment Blue 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が挙げられる。

#### 【0051】

##### ・離型剤

トナー粒子は離型剤を含んでいてもよい。離型剤としては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルノウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの

10

20

30

40

50

脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

10

離型剤の含有量（添加量）は、離型性能と造粒安定性の観点から、総量で、結着樹脂又は結着樹脂を生成する重合性単量体 100 質量部に対して、2.5 質量部以上 25.0 質量部以下が好ましい。離型剤が 2.5 質量部以上であることによって定着時の離型が容易となる、25.0 質量部以下であることによって粒度分布が乱されることなく均一な表層を形成し易い。

#### 【0052】

##### ・荷電制御剤

トナー粒子の帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。

帯電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる帯電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法にて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない帯電制御剤が特に好ましい。

20

具体的な化合物としては、負帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。

正帯電制御剤としては、例えば、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

30

#### 【0053】

荷電制御剤は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

樹脂系帯電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウム又はジルコニウムのものが好ましい。特に好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

樹脂系帯電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基、サリチル酸部位、安息香酸部位を有する重合体又は共重合体を用いることが好ましい。

荷電制御剤の含有量（配合量）は、結着樹脂又は結着樹脂を生成する重合性単量体 100.00 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上 20.00 質量部以下、より好ましくは 0.05 質量部以上 10.00 質量部以下である。

40

#### 【0054】

##### ・連鎖移動剤、重合禁止剤

重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、及び、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

連鎖移動剤としては、（例えば、*m*-メチルスチレンダイマー、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素などを用いることができる。

また、重合禁止剤としては、例えば、*p*-ペンゾキノン、クロルアニリル、アンスラキノン、フェナンスキノン、ジクロロベンゾキノン等のキノン化合物、フェノール、第 3 級

50

ブチルカテコール、ハイドロキノン、カテコール、ハイドロキシモノメチルエーテル等のハイドロキシ有機化合物、ジニトロベンゼン、ジニトロトルエン、ジニトロフェノール等のニトロ化合物、ニトロソベンゼン、ニトロソナフトール等のニトロソ化合物、メチルアニリン、p-フェニレンジアミン、N, N'-テトラエチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン等のアミノ化合物、テトラアルキルウラムジスルフィド、ジチオベンゾイルジスルフィド等の有機イオウ化合物などを用いることができる。

【0055】

〔重合工程〕

難水溶性無機微粒子と、重合性単量体組成物粒子とを含む分散液中にて、重合性単量体組成物粒子中の重合性単量体を重合（懸濁重合）させて、トナー粒子を生成する。割れ欠け抑制を目的としてこの重合過程後半において水溶性金属塩を添加することが好ましい。添加タイミングは、蒸留工程時や蒸留工程終了後でもよい。

10

【0056】

〔蒸留工程〕

未反応の重合性単量体や副生成物等の揮発性不純物を除去するために、重合終了後に、重合工程より得られるトナー粒子を含む重合反応液に対して、蒸留操作を行い、一部分散液を留去してもよい。蒸留工程は、常圧（101325 Pa）又は減圧下（0.5 kPa以上0.95 MPa以下）で行うことができる。

【0057】

〔保持工程（アルカリ処理工程）〕

水溶性金属塩の添加後トナー粒子の表面の架橋を目的として、pHを7.5以上10.0以下にする保持工程を行うことが好ましい。このアルカリ処理工程は重合後半で行ってもよいし、蒸留時や蒸留終了後に行ってもよい。

20

【0058】

〔洗浄、濾過及び乾燥工程〕

重合体粒子表面に付着した分散安定化剤を除去する目的で、蒸留工程等から得られたトナー粒子等の重合体粒子を含む分散液を、酸又はアルカリで処理をすることもできる。その際、一般的な固液分離法によりトナー粒子等の重合体粒子は液相へと分離されるが、酸又はアルカリ及びそれに溶解した分散安定化剤成分を完全に除去するため、再度水を添加して重合体粒子を洗浄する。この洗浄工程を何度か繰り返し、十分な洗浄が行われた後に、再び固液分離してトナー粒子を得る。得られたトナー粒子は必要であれば公知の乾燥手段により乾燥することができる。

30

【0059】

〔外添工程〕

トナー粒子はそのままトナーとして用いてもよい。トナーへの各種特性付与を目的として、トナー粒子の表面に、外添剤を付着させてもよい。トナーは、トナー粒子及び外添剤を含むことが好ましい。

外添剤はトナー粒子に添加した時の耐久性の観点から、外添剤を付与する前のトナー粒子の平均粒径の1/10以下の粒径であることが好ましい。外添剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

40

酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物；窒化ケイ素等の窒化物；炭化物炭化ケイ素等の炭化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機金属塩；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；カーボンブラック、シリカ。これらの中でもシリカが好ましい。

【0060】

外添剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.05質量部以上5質量部以下がより好ましい。外添剤は1種類を単独で用いてもよいし、また複数種類を併用してもよい。なお、これらの外添剤は、帯電安定性の観点から、表面を疎水化処理したものを好ましい。

50

疎水化処理剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチレンジシラザン等のシランカップリング剤を挙げることができる。

#### 【0061】

・トナー粒子

トナー粒子（トナー）は、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

トナー粒子（トナー）は、いかなるシステムにも用いることができる。例えば、高速システム用トナー、オイルレス定着用トナー、クリーナーレスシステム用トナー、長期使用によって劣化した現像器内のキャリアを順次回収し、フレッシュなキャリアを補給していく現像方式用トナー等、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

10

#### 【0062】

以下の本発明において用いた測定方法について、説明する。

<トナーの動的粘弾性測定>

測定装置としては、回転平板型レオメーター「ARES」（TA INSTRUMENTS社製）を用いる。

測定試料としては、25℃の環境下で、錠剤成型器を用いて、トナー（0.1g）を直径7.9mm、厚さ $2.0 \pm 0.3$ mmの円板状に加圧成型した試料を用いる。加圧成型の条件は、15MPa、60秒で実施した。

20

該試料を平行プレートに装着し、室温（25℃）から120℃に15分間で昇温して、試料の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。この際、初期のノーマルフォースが0になるようにサンプルをセットする。また、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整（Auto Tension Adjustment ON）にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。

#### 【0063】

測定は、以下の条件で行う。

(1) 直径7.9mmの平行プレートを用いる。

(2) 周波数（Frequency）は1.0Hzとする。

30

(3) 印加歪初期値（Strain）を0.1%に設定する。

(4) 30~200℃の間を、昇温速度（Ramp Rate）2.0℃/minで測定を行う。なお、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード（Auto Strain）で測定を行う。

(5) 最大歪（Max Applied Strain）を20.0%に設定する。

(6) 最大トルク（Max Allowed Torque）200.0g・cmとし、最低トルク（Min Allowed Torque）0.2g・cmと設定する。

(7) 歪み調整（Strain Adjustment）を20.0% of Current Strainと設定する。測定においては、自動テンション調整モード（Auto Tension）を採用する。

40

(8) 自動テンションディレクション（Auto Tension Direction）をコンプレッション（Compression）と設定する。

(9) 初期スタティックフォース（Initial Static Force）を10.0g、自動テンションセンシティブリティ（Auto Tension Sensitivity）を40.0gと設定する。

(10) 自動テンション（Auto Tension）の作動条件は、サンプルモジュラス（Sample Modulus）が $1.0 \times 10^3$ （Pa）以上である。

上記測定により、70℃での貯蔵弾性率を求める。

#### 【0064】

<トナー（トナー粒子）の表面粘弾性測定>

50

ナノインデンテーション法によるトナー又はトナー粒子の表面貯蔵弾性率の測定は、測定装置としては、T I - 9 5 0 S y s t e m トライポインデント(ハイジトロン社製)を用いる。

測定試料としては、25℃の環境下で、ジョンソン社製綿棒の先端にトナー又はトナー粒子(以下、単にトナーと記載する)を付着させ、1 cm x 1 cm のシリコンウエハ上にトナーを0.1 mg 散布した試料を用いる。

試料を試料台に装着し、室温(25℃)において、パーコピッチ型のダイヤモンド圧子(T I - 0 0 3 9 : 角度 1 4 2 . 3 ° ) (ハイジトロン社製)を用いて、ナノインデンテーション条件で測定を開始する。

この際、測定開始前に、測定サンプルの焦点合わせの設定を行い、フォーカスの統一された条件下で測定を行うことが重要である。

10

測定サンプルの焦点合わせは、ソフト上で顕微鏡を用いて行う。このとき、対物レンズを5倍から20倍、50倍と順次焦点合わせを行う。これ以降は、50倍の対物レンズで調整を行う。

#### 【0065】

次に、専用のA1板を用いて測定空間と荷重力の校正を行う。さらに圧子の先端と顕微鏡カメラのフォーカス位置間の位置構成を行い、圧子のZ軸合わせを行う。

その後、トナーを付着させたシリコンウエハ上に圧子先端を移動させ、測定対象となるトナーに顕微鏡の焦点を合わせる。

これらの校正を実施後、測定は以下の条件で行う。

20

圧子の荷重条件は30  $\mu$ Nとし、0  $\mu$ Nより0.5  $\mu$ N/sで30  $\mu$ Nまで荷重を与える。その後、周波数(Frequency)と時間は3.0 Hzで3秒、30 Hzで5秒、150 Hzで15秒、301.5 Hzで40秒の順に振動を与え、ナノ粘弾性の測定を行う。この際、周波数の変更に伴い各周波数間に1秒の安定時間を与える。その際のデータプロット数は、100 pts/secで200点とし、それらの平均値を算出する。

測定を開始し、横軸を周波数(Hz)、縦軸を貯蔵弾性率(GPa)及び損失弾性率(GPa)として算出する。

上記測定をトナー30粒について実施し、平均値を採用する。

なお、測定は1粒子ごとに必ず圧子のクリーニング(圧子のXY軸合わせ)を行う。

荷重条件150  $\mu$ Nの場合、0  $\mu$ Nより0.5  $\mu$ N/sで150  $\mu$ Nまで荷重を与えた以外は、荷重条件30  $\mu$ Nの場合と同様に測定する。

30

#### 【0066】

(トナーからのトナー粒子の単離)

トナー粒子を試料として用いる場合、以下の方法でトナーから外添剤を除いて得たトナー粒子を使用することもできる。

トナーから外添剤を除く具体的な方法としては、例えば以下の方法があげられる。

(1) 外添剤が外添されているトナー5 gをサンプル瓶に入れ、メタノールを200 mL加える。必要であれば、数滴の界面活性剤を添加する。界面活性剤としては、「コンタミンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)を用いることができる。

40

(2) 超音波洗浄機で5分間試料を分散させて外添剤を分離させる。

(3) 吸引ろ過(10  $\mu$ mメンブランフィルター)してトナー粒子と外添剤を分離する。

(4) 上記(2)、(3)を計3回行う。

上記操作により、トナーから外添剤を除いたトナー粒子を得ることができる。

#### 【0067】

<トナー粒子の表面金属量測定>

トナー粒子表面の金属元素の測定は、TOF-SIMS(アルバック・ファイ社製、TRIFT-IV)を使用する。分析条件は以下の通りである。

サンプル調整：トナー粒子をインジウムシートに付着させる。

サンプル前処理：なし

50

一次イオン：Au<sup>+</sup>

加速電圧：30 kV

電荷中和モード：On

測定モード：Positive

ラスター：100 μm

Mgのピーク強度P(Mg)の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト(Win Cadense)に従い、質量数23.70～24.20の合計カウントピーク数をピーク強度P(Mg)とする。

Alのピーク強度P(Al)の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト(Win Cadense)に従い、質量数26.50～27.00の合計カウントピーク数をピーク強度P(Al)とする。

Caのピーク強度P(Ca)の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト(Win Cadense)に従い、質量数39.50～40.00の合計カウントピーク数をピーク強度P(Ca)とする。

Feのピーク強度P(Fe)の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト(Win Cadense)に従い、質量数55.75～55.95の合計カウントピーク数をピーク強度P(Fe)とする。

Mg, Al, Ca, Feのピーク強度の合計P(M)：

$P(M) = P(Mg) + P(Al) + P(Ca) + P(Fe)$

C(炭素元素)のピーク強度P(C)の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト(Win Cadense)に従い、質量数11.75～12.25の合計カウントピーク数をピーク強度P(C)とする。

P(M)/P(C)の算出：上記の通り算出したP(M)、P(C)を用い、P(M)/P(C)を算出する。

#### 【0068】

<極性樹脂の酸価, pKaの測定>

極性樹脂の酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数を意味する。極性樹脂の酸価は、JIS K 0070 - 1992に準じて測定することができるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

まず、0.1モル/L水酸化カリウムエチルアルコール溶液(キシダ化学社製)を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置(京都電子工業株式会社製、電位差滴定測定装置AT-510(商品名))を用いて求めることができる。

具体的には、0.100モル/L塩酸100mLを250mLトールビーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記0.100モル/L塩酸は、JIS K 8001 - 1998に準じて作製されたものを用いる。

下記に酸価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置AT-510(商品名、京都電子工業株式会社製)

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型(京都電子工業株式会社製)

滴定装置用制御ソフトウェア：AT-WIN

滴定解析ソフト：Tview

#### 【0069】

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは下記のように行う。

滴定パラメーター

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：20 mL

滴定前の待ち時間：30秒

滴定方向：自動

10

20

30

40

50

## 制御パラメーター

終点判断電位：30 d E

終点判断電位値：50 d E / d m L

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

データ採取電位：4 m V

データ採取滴定量：0.1 m L

【0070】

本試験；

測定サンプル（極性樹脂）0.100 gを250 mLのトルビーカーに精秤し、トルエン/エタノール（3：1）の混合溶液150 mLを加え、1時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

空試験；

試料を用いない（すなわちトルエン/エタノール（3：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

得られた結果を下記式に代入して、極性樹脂の酸価（A v）を算出する。

$$A v = [ ( C - B ) \times f \times 5 . 6 1 ] / S$$

（式中、A v：酸価（mg KOH / g）、B：空試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量（m L）、C：本試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量（m L）、f：水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター、S：試料（極性樹脂）の質量（g）である。）。

p K aは中和点までに必要とした0.1モル/L水酸化カリウムエチルアルコール溶液量の半分量でのp Hと同じ値であるため、滴定曲線から半分量でのp Hを読み取る。

【0071】

<極性樹脂のガラス転移温度（T g）の測定>

極性樹脂のT gは、示差走査熱量計（D S C測定装置）を用いて測定する。

示差走査熱量計は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（商品名、T A I n s t r u m e n t s社製）を用い、A S T M D 3 4 1 8 - 8 2に準じて以下のように測定する。測定サンプル（極性樹脂）は、3 mgを精密に秤量する。それをアルミニウム製のパン中に入れ、対照用に空のアルミパンを用いる。20 から180 の間で、昇温速度10 / m i nで測定を行う。なお、ガラス転移温度は中点法で求める。

【0072】

<重合性単量体の重合転化率の測定>

トナー中の重合性単量体の重合転化率の測定は、ガスクロマトグラフィー（G C）により、以下のようにして測定する。

100 mLのアセトンに2.55 mgのDMF（ジメチルホルムアミド）を加えて内部標準品入り溶媒を作る。次に重合スラリー0.2 gを精秤し上記溶媒で10 mLの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、濾液4 μ Lをガスクロマトグラフィーで分析する。

あらかじめ検量線を作製し、重合性ビニル系単量体と内部標準品DMFの質量比/面積比を求めておく。得られたクロマトグラムから未反応の重合性単量体量を計算し、重合転化率を求める。

【0073】

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

G C：島津製作所社 G C - 1 4 A

カラム：J & W S c i e n t i f i c社 D B - W A X（249 μ m × 0.25 μ m × 30 m）

キャリアーガス：N<sub>2</sub>オープン：（1）70 で2分ホールド、（2）5 / 分で220

10

20

30

40

50

まで昇温

注入口：200

スプリット比：1：20

検出器：200 (FID)

【実施例】

【0074】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0075】

<極性樹脂の製造>

(ポリエステル樹脂1の製造例)

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、表1に示す使用量のモノマーを入れた後、触媒としてジブチル錫オキサイドをモノマー総量100部に対して1.5部添加した。次いで、窒素雰囲気下にて常圧で180℃まで素早く昇温した後、180℃から210℃まで10分/時間の速度で加熱しながら水を留去して重縮合を行った。

210℃に到達してから反応槽内を5kPa以下まで減圧し、210℃、5kPa以下の条件下にて重縮合を行い、ポリエステル樹脂1を得た。その際、得られるポリエステル樹脂A1の軟化点が表2の値(126℃)となるように重合時間を調整した。ポリエステル樹脂1の物性を表2に示す。

【0076】

ポリエステル樹脂1の組成分析は<sup>1</sup>H-NMRにより行った。具体的な測定方法は下記の通りである。

測定装置：FT-NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

測定温度：30℃

試料50mgを内径5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム(CDC1<sub>3</sub>)を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて測定試料を調製する。当該測定試料を用いて上記条件にて測定した。

【0077】

<ポリエステル樹脂2～4の製造>

酸成分とアルコール成分の仕込み量を表1のように変更した以外はポリエステル樹脂1の製造と同様の操作を行い、ポリエステル樹脂2～4を製造した。なお、適宜反応時間を調整して各ポリエステル樹脂の酸価などの物性を調整した。

【0078】

【表1】

表1

ポリエステル樹脂	モノマー組成:仕込み(モル比)					樹脂物性		
	酸			アルコール		T <sub>g</sub>	酸価 mgKOH/g	pKa
	TPA	IPA	TMA	BPA-PO	BPA-EO			
ポリエステル樹脂1	40.00	3.00	5.00	43.00	9.00	77.50	6	5.3
ポリエステル樹脂2	40.00	3.50	7.50	41.00	8.00	77.00	15	5.3
ポリエステル樹脂3	40.00	2.00	2.50	56.50	0.00	75.50	2	5.3
ポリエステル樹脂4	41.00	0.00	1.50	59.00	0.00	76.50	1	5.3

10

20

30

40

50

T<sub>g</sub>の単位は である。また、表中の略称は以下の通り。

T P A : テレフタル酸

I P A : イソフタル酸

T M A : トリメリット酸

B P A - P O : ビスフェノールAのプロピレンオキシド2 m o l 付加物

B P A - E O : ビスフェノールAのエチレンオキシド2 m o l 付加物

【0079】

(極性基含有スチレン系樹脂1の製造例)

加圧及び減圧可能なフラスコ内にキシレン(沸点144 ) 300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させた。

この還流下で、

- ・スチレン 88.50部
- ・メタクリル酸メチル 2.50部
- ・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル 5.00部
- ・メタクリル酸 4.00部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキシド 2.00部

の混合液を添加した後、重合温度を175、反応時の圧力を0.100MPaにて重合を5時間行った。その後、減圧下にて脱溶剤工程を3時間行い、キシレンを除去して、粉碎することで極性基含有スチレン系樹脂1を得た。

【0080】

(極性基含有スチレン系樹脂2の製造例)

極性基含有スチレン系樹脂の製造例1において、モノマー組成比を表2のように変更することにより極性基含有スチレン系樹脂2を得た。

【0081】

【表2】

表2

	組成比				T <sub>g</sub>	酸価 mgKOH/g	pKa
	St	MMA	HEMA	MAA			
極性基含有スチレン系樹脂1	88.5	2.5	5.0	4.0	90.0	30	5.5
極性基含有スチレン系樹脂2	86.0	3.5	6.5	4.0	92.0	32	5.5
極性基含有スチレン系樹脂3	明細書中に記載				68.9	18	-0.6
極性基含有スチレン系樹脂4	明細書中に記載				105.0	25	7.3

表中の略称は以下の通り。

S t : スチレン

M M A : メタクリル酸メチル

2 H E M A : メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

M A A : メタクリル酸

【0082】

(極性基含有スチレン系樹脂3の製造例)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にキシレン200部を仕込み、窒素気流下で還流した。単量体として、

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.0部

スチレン 72.0部

2-エチルヘキシルアクリレート 18.0部

を混合し、上記反応容器に攪拌しながら滴下し10時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下40で乾燥し極性基含有スチレン系樹脂3を得た。

【0083】

(極性基含有スチレン系樹脂4の製造例)

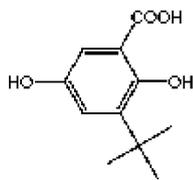
・工程1 重合性単量体Mの中間体合成

2,5-ジヒドロキシ安息香酸100gと80%硫酸1441gとを50に加熱混合した。この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加えて50で30分間攪拌した。その後、この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加え30分間攪拌する操作を3回行った。

反応液を室温まで冷却し、氷水1kgにゆっくり注いだ。析出物を濾過、水洗し、その後、ヘキサン洗浄した。この析出物をメタノール200mLに溶解させ、水3.6Lに再沈殿させた。濾過後、80にて乾燥することで下記構造式(2)に示すサリチル酸中間体74.9gを得た。

【0084】

【化1】



(2)

【0085】

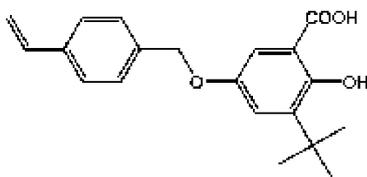
・工程2 重合性単量体Mの合成

得られたサリチル酸中間体25.0gをメタノール150mLに溶解させ、炭酸カリウム36.9gを加えて65に加熱した。この反応液に4-(クロロメチル)スチレン18.7gとメタノール100mLの混合液を滴下し、65にて3時間反応させた。反応液を冷却後、濾過し、濾液を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物をpH=2の水1.5Lに分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。

その後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下、酢酸エチルを留去して析出物を得た。析出物をヘキサン洗浄後、トルエンと酢酸エチルにて再結晶することで精製し、下記構造式(3)に示す重合性単量体Mを20.1g得た。

【0086】

【化2】



(3)

【0087】

・工程3 極性基含有スチレン系樹脂4の合成

構造式(3)に示す重合性単量体M: 9.2g、スチレン: 60.8gをDMF42.0mLに溶解させ、窒素バブリングをしながら1時間攪拌した後、110まで加熱した。この反応液に、開始剤としてtert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート(日本油脂株式会社製、商品名パーブチルI)1.8gとトルエン45mLの混合液を滴下した。更に100にて5時間反応した。その後、冷却しメタノール1Lに滴下し、析出物を得た。

得られた析出物をTHF120mLに溶解後、メタノール1.80Lに滴下し、白色析出物を析出させ、濾過し、減圧下100にて乾燥させることで、極性基含有スチレン系樹脂4を得た。

【0088】

<トナー1の製造>

(分散液の調製)

10

20

30

40

50

造粒タンクに、イオン交換水 100.0 部、リン酸ナトリウム 2.0 部、及び 10 質量 % 塩酸 0.9 部を添加し、リン酸ナトリウム水溶液を作製し、50 に加温した。この造粒タンクに、イオン交換水 8.2 部に塩化カルシウム 6 水和物 1.2 部を溶解し作製した塩化カルシウム水溶液を添加し、TK 式ホモキサー（商品名、特殊機化工業製）を用いて周速 25 m/s にて 30 分攪拌した。これにより、難水溶性無機微粒子として、リン酸カルシウム（の微粒子）を含有する分散液（水分散液）を得た（分散液調製工程）。

## 【0089】

（顔料分散組成物の調製）

重合性単量体（スチレン） 39.0 部

着色剤（C.I.ピグメントブルー 15：3） 7.0 部

上記材料を、アトライター（日本コークス社製）に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアピースを用いて 200 rpm にて 25 で 180 分間攪拌を行い、顔料分散組成物を調製した。

## 【0090】

（着色剤含有組成物の調製）

下記材料を同一容器内に投入し、TK 式ホモキサー（商品名、特殊機化工業製）を用いて、周速 20 m/s にて混合及び分散した。

・上記顔料分散組成物 46.0 部

・重合性単量体：スチレン 31.0 部

・重合性単量体：n-ブチルアクリレート 30.0 部

・極性樹脂：ポリエステル樹脂 1 2.0 部

更に、60 に加温した後、離型剤：ベヘン酸ベヘニル 10.0 部を投入し、30 分間分散及び混合を行い、着色剤含有組成物を調製した。

## 【0091】

（重合性単量体組成物粒子の作製）

リン酸カルシウム微粒子を含有する分散液中に、上記着色剤含有組成物を投入し、温度 60、窒素雰囲気下において、TK 式ホモキサー（商品名、特殊機化工業製）にて周速 30 m/s で攪拌した。これに、重合開始剤 t-ブチルパーオキシピバレート（日本油脂社製、商品名「パーブチル PV」、分子量：174.2、10 時間半減期温度：58）9.0 部を添加し、重合性単量体組成物粒子を含む分散液を調製した（造粒工程）。

## 【0092】

（トナー粒子 1 の作製）

上記重合性単量体組成物粒子の分散液を別のタンクに移し、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 70 に昇温し、1 時間反応させた。このときの重合性単量体の転化率は 45.0 % であった。さらに 4 時間反応させ、80 に昇温して 4 時間反応させた（昇温工程）。この時、重合スラリーの pH は 5.0 だった。その後、80 にて塩化アルミニウムを 2.0 mmol/L の濃度になるよう投入した（添加工程）。このとき重合性単量体の転化率は 100.0 % だった。さらに 2 時間同条件で反応させた。これにより、トナー粒子 1 を含む重合反応液（重合スラリー）を得た（重合工程）。

重合工程終了後、重合スラリーに 120 の水蒸気（スチーム）を 5 kg/hr の流量で供給を開始した。水蒸気供給開始後、98 に達した時点から蒸留開始とし、8 時間蒸留を行った（蒸留工程）。

蒸留工程終了後、該重合スラリーの pH が 8.5 になるよう 7.0 質量 % の炭酸ナトリウム水溶液を加え、80 で 30 分保持した（保持工程（アルカリ処理工程））。

## 【0093】

冷却後、塩酸を加え pH を 1.4 にし、2 時間攪拌し、トナー粒子表面の難水溶性無機微粒子を溶解した。トナー粒子の分散液を濾別し、水洗後、温度 40 にて 48 時間乾燥しトナー粒子 1 を得た（洗浄 / 濾過 / 乾燥工程）。

無機微粉体を表面に有するトナー 1 を以下のように作製した。（外添工程）

上記トナー粒子 1：100.0 部に対して、無機微粉体 1.5 部を、ヘンシェルミキサ

10

20

30

40

50

ー（三井三池化工機株式会社製）を用いて、 $3000\text{rpm}(\text{min}^{-1})$ で15分間混合して無機微粉体を表面に有するトナー1を得た。

無機微粉体としては、流動性向上剤であるジメチルシリコンオイル（20質量%）で処理され、無機微粉体を付与する前のトナー粒子1と同極性（負極性）に摩擦帯電する疎水性シリカ微粒子（1次粒子の個数平均粒径：10nm、BET比表面積： $170\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いた。

ここで、トナー粒子1の製造に用いた極性樹脂、水溶性金属塩投入に関する諸条件を表3に示す。

【0094】

<トナー2の製造>

表3に示すように変更すること以外はトナー1と同様の製造方法でトナー粒子2を得た。

また、トナー1の外添工程において使用した疎水性シリカ微粒子（1次粒子の個数平均粒径：10nm、BET比表面積： $170\text{m}^2/\text{g}$ ）1.5部を、疎水性シリカ微粒子1.0部とチタン酸ストロンチウム微粒子（チタン酸ストロンチウム微粒子に対して4.5質量%のイソブチルトリメトキシシランと4.5質量%のトリフロロプロピルトリメトキシシランにより疎水化処理を行った1次粒子の個数平均粒径：35nm、BET比表面積： $60\text{m}^2/\text{g}$ ）0.5部との併用に変更すること以外はトナー1の外添工程と同様にしてトナー2を得た。

【0095】

<トナー3～21の製造>

表3に示すように変更すること以外はトナー1と同様の製造方法でトナー粒子3～21を得た。また、トナー1の外添工程と同様にしてトナー3～21を得た。

なお、水溶性金属塩添加工程前のスラリーのpHは、10質量%炭酸ナトリウム水溶液を添加することで制御した。

【0096】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	極性樹脂	水溶性金属塩	水溶性金属塩濃度 mmol/L	水溶性金属塩投入時の転化率 (%)	水溶性金属塩添加工程前のスラリーのpH	アルカリ処理工程のpH
トナー粒子1	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子2	ポリエステル樹脂2	塩化アルミニウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子3	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	0.2	100	5.0	8.5
トナー粒子4	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	40.0	100	5.0	8.5
トナー粒子5	ポリエステル樹脂3	塩化アルミニウム	1.0	100	5.0	8.5
トナー粒子6	極性基含有スチレン系樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子7	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	0.1	100	5.0	8.5
トナー粒子8	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	45.0	100	5.0	8.5
トナー粒子9	ポリエステル樹脂4	塩化アルミニウム	1.0	100	5.0	8.5
トナー粒子10	極性基含有スチレン系樹脂2	塩化アルミニウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子11	ポリエステル樹脂1	塩化鉄(Ⅲ)	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子12	ポリエステル樹脂1	塩化マグネシウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子13	ポリエステル樹脂1	塩化カルシウム	2.0	100	5.0	8.5
トナー粒子14	極性基含有スチレン系樹脂3	塩化アルミニウム	2.0	100	4.0	7.5
トナー粒子15	極性基含有スチレン系樹脂4	塩化アルミニウム	2.0	100	6.0	10.0
トナー粒子16	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	100	8.5	8.5
トナー粒子17	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	75	5.0	8.5
トナー粒子18	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	60	5.0	8.5
トナー粒子19	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	50	5.0	8.5
トナー粒子20	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	30	5.0	8.5
トナー粒子21	ポリエステル樹脂1	塩化アルミニウム	2.0	0	5.0	8.5

10

20

## 【0097】

&lt;トナー22の製造&gt;

(ポリエステル樹脂5の製造)

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にプロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)20部、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(3モル付加物)80部、テレフタル酸80部、イソフタル酸20部及びテトラブトキシチタン0.50部を入れ、190でエステル化反応を行った。その後、無水トリメリット酸(TMA)1部を加え、220に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂5を得た。ポリエステル樹脂5の酸価は12mg KOH/g、Tgは57であった。

## 【0098】

(結着樹脂粒子分散液1の調製)

- ・ポリエステル樹脂5 200.0部
- ・イオン交換水 500.0部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下95まで加熱溶解し、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて7800rpmで十分攪拌しながら、0.1mol/L炭酸水素ナトリウムを加えpHを7.0よりも大きくした。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3質量部とイオン交換水297質量部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散することで結着樹脂粒子分散液1を得た。

この結着樹脂粒子分散液1の粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれる結着樹脂粒子の個数平均粒径は、0.25μmであり、また1μmを超える粗大粒子は観察されなかった。

30

40

50

## 【 0 0 9 9 】

(ワックス粒子分散液の調製)

- ・イオン交換水 500.0部
- ・ワックス(ベヘン酸ベヘニル、融点：72.1) 250.0部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下95℃まで加熱溶解し、ホモジナイザー(IKA社製：ウルトラタラックスT50)を用いて7800rpmで十分攪拌しながら、0.1mol/L炭酸水素ナトリウムを加えpHを7.0よりも大きくする。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部とイオン交換水245部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散を行った。

このワックス粒子分散液に含まれるワックス粒子の粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれるワックス粒子の個数平均粒径は、0.35μmであり、また1μmを超える粗大粒子は観察されなかった。

10

## 【 0 1 0 0 】

(着色剤粒子分散液の調製)

- ・C.I.ピグメントブルー15:3 100.0部
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.0部
- ・イオン交換水 400.0部

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液に含まれる着色剤粒子の粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の個数平均粒径は、0.2μmであり、また1μmを超える粗大粒子は観察されなかった。

20

## 【 0 1 0 1 】

(トナー粒子22の作製)

- ・結着樹脂粒子分散液1 500.0部
- ・着色剤粒子分散液 50.0部
- ・ワックス粒子分散液 50.0部
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.0部

反応器(容積1リットルフラスコ、バツフル付きアンカー翼)に結着樹脂粒子分散液1、ワックス粒子分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合した。一方、500mLビーカーに着色剤粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得た。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸マグネシウム水溶液を固形分として1.0部、滴下し凝集粒子を形成させた。

30

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50℃にて1時間、さらに55℃にて1時間保持した。55℃にて塩化アルミニウムを2.0mmol/Lの濃度になるよう投入した。

その後昇温し、80℃にてpHが8.5になるよう7.0質量%の炭酸ナトリウム水溶液を加え、80℃で30分保持した。その後、63℃まで降温したのち3時間保持させ、融合粒子を形成させた。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分0.5℃の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。

冷却後、反応生成物を10L容量の加圧濾過器にて、0.4MPaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4MPaの圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計3回洗浄した。このトナーケーキを、0.15部の非イオン性界面活性剤を溶解させたメタノール/水の50:50混合溶媒1000部に分散して、表面処理したトナー粒子分散物を得た。

40

このトナー粒子分散物を加圧濾過器に注ぎ、さらにイオン交換水を5L加えた。その後0.4MPaの圧力下で固液分離をしたのち、45℃で流動層乾燥を行い、トナー粒子1を得た。

(外添工程)

上記トナー粒子22を用いた以外はトナー粒子1の外添工程と同様にしてトナー22を得た。

## 【 0 1 0 2 】

50

## &lt;トナー 23 の製造&gt;

## (結着樹脂粒子分散液 2 の調製)

スチレン 78.0 部、アクリル酸ブチル 20.7 部、カルボキシ基付与モノマーとしてアクリル酸 1.3 部、n-ラウリルメルカプタン 3.2 部を混合し溶解させた。この溶液にネオゲン R K (第一工業製薬社製) 1.5 部のイオン交換水 150 部の水溶液を添加して、分散させた。

さらに 10 分間ゆっくりと攪拌しながら、過硫酸カリウム 0.3 部のイオン交換水 10 部の水溶液を添加した。窒素置換をした後、70 で 6 時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が 12.5 質量%、体積基準のメジアン径が 0.2 μm の結着樹脂粒子分散液 2 を得た。

## 【0103】

## (トナー粒子 23 の作製)

- |                     |       |
|---------------------|-------|
| ・結着樹脂粒子分散液 2        | 500 部 |
| ・着色剤粒子分散液           | 50 部  |
| ・ワックス粒子分散液          | 50 部  |
| ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 5 部   |

反応器 (容積 1 リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼) に結着樹脂粒子分散液 2、ワックス粒子分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合した。一方、500 mL ビーカーに着色剤粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得た。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸マグネシウム水溶液を固形分として 1.0 部、滴下し凝集粒子を形成させた。

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50 にて 1 時間、さらに 55 にて 1 時間保持した。55 にて塩化アルミニウムを 2.0 mmol/L の濃度になるよう投入した。

その後昇温し、80 にて pH が 8.5 になるよう 7.0 質量% の炭酸ナトリウム水溶液を加え、80 で 30 分保持した。その後、63 まで降温したのち 3 時間保持させ、融合粒子を形成させた。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分 0.5 の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。

冷却後、反応生成物を 10 L 容量の加圧濾過器にて、0.4 MPa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4 MPa の圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計 3 回洗浄した。このトナーケーキを、0.15 部の非イオン性界面活性剤を溶解させたメタノール/水の 50:50 混合溶媒 1000 部に分散して、表面処理したトナー粒子分散物を得た。

このトナー粒子分散物を加圧濾過器に注ぎ、さらにイオン交換水を 5 L 加えた。その後 0.4 MPa の圧力下で固液分離をしたのち、45 で流動層乾燥を行い、トナー粒子 23 を得た。

## (外添工程)

上記トナー粒子 23 を用いた以外はトナー粒子 1 の外添工程と同様にしてトナー 23 を得た。

## 【0104】

## &lt;トナー 24 の製造&gt;

## (トナー粒子 24 の作製)

- |                            |       |
|----------------------------|-------|
| ・ポリエステル樹脂 5                | 100 部 |
| ・ワックス (ベヘン酸ベヘニル、融点: 72.1 ) | 10 部  |
| ・C.I. ピグメントブルー 15:3        | 6 部   |
| ・酢酸エチル                     | 200 部 |

上記成分をボールミルにて 10 時間混合分散させ、得られた分散液を、リン酸三カルシウム 3.5 質量% を含むイオン交換水 2000 部に投入し、高速攪拌装置 TK-ホモミキサーにて回転数を 15000 回転/分で 10 分間造粒を行った。その後、スリーワンモーターにて 150 回転/分で攪拌しながらウォーターバス中において 75 に 4 時間保持し、脱溶剤を行った。

10

20

30

40

50

その後、塩化アルミニウムを  $2.0 \text{ mmol/L}$  の濃度になるよう投入し、 $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。 $80^\circ\text{C}$  にて pH が  $8.5$  になるよう  $7.0$  質量% の炭酸ナトリウム水溶液を加え、 $80^\circ\text{C}$  で  $30$  分保持した。その後、スラリーを冷却し、冷却されたスラリーに塩酸を加え pH を  $1.4$  にし、 $1$  時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの  $10$  倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子  $24$  を得た。

(外添工程)

上記トナー粒子  $24$  を用いた以外はトナー粒子  $1$  の外添工程と同様にしてトナー  $24$  を得た。

【0105】

<トナー  $25$  の製造>

トナー  $1$  の製造の着色剤含有組成物の調製において

- ・顔料分散組成物 46.0 部
- ・重合性単量体：スチレン 39.0 部
- ・重合性単量体：n-ブチルアクリレート 22.0 部
- ・極性樹脂：ポリエステル樹脂  $1$  2.0 部

に変更し、重合工程において塩化アルミニウムを投入しなかった。また、蒸留工程終了後のアルカリ処理工程も実施せず冷却した。上記工程以外はトナー  $1$  と同様に作製し、トナー  $25$  を得た。

【0106】

<トナー  $26$  の製造>

トナー  $1$  の製造の重合工程において塩化アルミニウムを投入しなかった。また、蒸留工程終了後のアルカリ処理工程も実施せず冷却した。上記工程以外はトナー  $1$  と同様に作製し、トナー  $26$  を得た。

【0107】

<トナー  $27$  の製造>

トナー  $1$  の製造の着色剤含有組成物の調製において

- ・顔料分散組成物 46.0 部
- ・重合性単量体：スチレン 31.0 部
- ・重合性単量体：n-ブチルアクリレート 30.0 部
- ・極性樹脂：ポリエステル樹脂  $1$  2.0 部
- ・ジステアリン酸アルミニウム 1.0 部

に変更し、重合工程において塩化アルミニウムを投入しなかった。また、蒸留工程終了後のアルカリ処理工程も実施せず冷却した。上記工程以外はトナー  $1$  と同様に作製し、トナー  $27$  を得た。

【0108】

<トナー  $28$  の製造>

トナー  $22$  の製造のトナー粒子  $22$  の作製において、凝集粒子を形成後、 $50^\circ\text{C}$  にて  $1$  時間、さらに  $55^\circ\text{C}$  にて  $1$  時間保持した後、塩化アルミニウムを投入しなかった。上記工程以外はトナー  $22$  と同様に作成し、トナー  $28$  を得た。

【0109】

<トナー  $29$  の製造>

(ポリエステル樹脂  $6$  の製造)

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にプロピレンオキシド変性ビスフェノール A (  $2$  モル付加物 )  $20$  部、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A (  $3$  モル付加物 )  $80$  部、テレフタル酸  $20$  部、フマル酸  $80$  部及びテトラブトキシチタン  $0.5$  部を入れ、 $190^\circ\text{C}$  でエステル化反応を行った。

その後、無水トリメリット酸 ( TMA )  $1$  部を加え、 $220^\circ\text{C}$  に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、 $150 \text{ Pa}$  で重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂  $6$  を得た。ポリエステル樹脂  $6$  の酸価は  $11 \text{ mg KOH/g}$ 、Tg は  $62^\circ\text{C}$  であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 0 】

( 結着樹脂粒子分散液 3 の調整 )

- ・ ポリエステル樹脂 6 2 0 0 . 0 部
- ・ イオン交換水 5 0 0 . 0 部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下 9 5 まで加熱溶解し、ホモジナイザー ( I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0 ) を用いて 7 8 0 0 r p m で十分攪拌しながら、0 . 1 m o l / L 炭酸水素ナトリウムを加え p H を 7 . 0 よりも大きくした。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 . 5 部とイオン交換水 2 9 7 部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散することで結着樹脂粒子分散液 3 を得た。

この結着樹脂粒子分散液 3 の粒度分布を、粒度測定装置 ( 堀場製作所製、L A - 9 2 0 ) を用いて測定したところ、結着樹脂粒子の個数平均粒径は、0 . 1 9 μ m であり、また 1 μ m を超える粗大粒子は観察されなかった。

10

## 【 0 1 1 1 】

( トナー粒子 2 9 の作製 )

- ・ 結着樹脂粒子分散液 1 1 5 0 . 0 部
- ・ 結着樹脂粒子分散液 3 1 5 0 . 0 部
- ・ 着色剤粒子分散液 5 0 . 0 部
- ・ ワックス粒子分散液 5 0 . 0 部
- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸ナト 5 . 0 部

反応器 ( 容積 1 リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼 ) に結着樹脂粒子分散液 1 、結着樹脂粒子分散液 3 、ワックス粒子分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合した。一方、5 0 0 m L ビーカーに着色剤粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得た。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸マグネシウム水溶液を固形分として 1 . 0 部、滴下し凝集粒子を形成させた。粒径が 5 . 0 μ m になったところで、結着樹脂粒子分散液 1 : 1 0 0 部と結着樹脂粒子分散液 3 : 1 0 0 部の混合物を投入し 6 0 分保持した。

20

その後、8 5 まで昇温し、ヒドロキシイミノジコハク酸ナトリウムを 3 部加えた後、p H 9 . 0 になるように水酸化ナトリウム水溶液を添加した。その後、過硫酸カリウム ( K P S ) 1 5 部をイオン交換水 1 5 0 部に溶解させた溶液を添加し、8 5 で 3 0 分保持した。所定時間終了後、毎分 0 . 5 の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。

30

冷却後、反応生成物を 1 0 L 容量の加圧濾過器にて、0 . 4 M P a の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0 . 4 M P a の圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計 3 回洗浄した。このトナーケーキを、0 . 1 5 部の非イオン性界面活性剤を溶解させたメタノール / 水の 5 0 : 5 0 混合溶媒 1 0 0 0 部に分散して、表面処理したトナー粒子分散物を得た。

このトナー粒子分散物を加圧濾過器に注ぎ、さらにイオン交換水を 5 L 加えた。その後 0 . 4 M P a の圧力下で固液分離をしたのち、4 5 で流動層乾燥を行い、トナー粒子 2 9 を得た。

( 外添工程 )

上記トナー粒子 2 9 を用いた以外はトナー粒子 1 の外添工程と同様にしてトナー 2 9 を得た。

40

## 【 0 1 1 2 】

&lt; トナー 3 0 の製造 &gt;

( ポリエステル樹脂 7 の製造 )

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にプロピレンオキシド変性ビスフェノール A ( 2 モル付加物 ) 2 0 部、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A ( 3 モル付加物 ) 7 0 部、エチレングリコール 2 0 部、テレフタル酸 8 0 部、イソフタル酸 2 0 部及びテトラブトキシチタン 0 . 5 0 部を入れ、1 9 0 でエステル化反応を行った。

その後、無水トリメリット酸 ( T M A ) 1 部を加え、2 2 0 に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、1 5 0 P a で重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂 7 を得た。ポリエステ

50

ル樹脂 7 の酸価は  $11 \text{ mg KOH/g}$ 、 $T_g$  は  $39$  であった。

【0113】

(結着樹脂粒子分散液 4 の調整)

- ・ポリエステル樹脂 7 200.0 部
- ・イオン交換水 500.0 部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下  $95$  まで加熱溶解し、ホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックス T50) を用いて  $7800 \text{ rpm}$  で十分攪拌しながら、 $0.1 \text{ mol/L}$  炭酸水素ナトリウムを加え  $\text{pH}$  を  $7.0$  よりも大きくした。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  $3.5$  部とイオン交換水  $297$  部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散することで結着樹脂粒子分散液 4 を得た。

10

この結着樹脂粒子分散液 4 の粒度分布を、粒度測定装置 (堀場製作所製、LA-920) を用いて測定したところ、結着樹脂粒子の個数平均粒径は、 $0.17 \mu\text{m}$  であり、また  $1 \mu\text{m}$  を超える粗大粒子は観察されなかった。

【0114】

(トナー粒子 30 の作製)

トナー粒子 29 の作製において、結着樹脂粒子分散液 3 を結着樹脂分散液 4 に変更した以外は同様にしてトナー粒子 30 を得た。

(外添工程)

上記トナー粒子 30 を用いた以外はトナー粒子 1 の外添工程と同様にしてトナー 30 を得た。

20

【0115】

<トナー 31 の製造>

(結着樹脂粒子分散液 5 の調製)

スチレン  $73.0$  部、アクリル酸メチル  $15.7$  部、カルボキシ基付与モノマーとしてメタクリル酸  $3.1$  部、 $n$ -ラウリルメルカプタン  $1.5$  部を混合し溶解させた。この溶液にネオゲン RK (第一工業製薬社製)  $1.5$  部のイオン交換水  $150$  部の水溶液を添加して、分散させた。さらに  $10$  分間ゆっくりと攪拌しながら、過硫酸カリウム  $0.15$  部のイオン交換水  $10$  部の水溶液を添加した。窒素置換をした後、 $70$  で  $6$  時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が  $12.5$  質量%、体積基準のメジアン径が  $0.15 \mu\text{m}$  の結着樹脂粒子分散液 5 を得た。

30

【0116】

(トナー粒子 31 の作製)

- ・結着樹脂粒子分散液 5 475.0 部
- ・着色剤粒子分散液 50.0 部
- ・ワックス粒子分散液 50.0 部
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.0 部

反応器 (容積  $1$  リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼) に結着樹脂粒子分散液 5、ワックス粒子分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合した。一方、 $500 \text{ mL}$  ビーカーに着色剤粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得た。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸マグネシウム水溶液を固形分として  $1.0$  部、滴下し凝集粒子を形成させた。粒径が  $5.0 \mu\text{m}$  になったところで、結着樹脂粒子分散液 5 を、 $25$  部を投入し  $60$  分保持した。

40

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、 $50$  にて  $1$  時間、さらに  $55$  にて  $1$  時間保持した。その後、 $63$  まで降温したのち  $3$  時間保持させ、融合粒子を形成させた。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分  $0.5$  の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。

冷却後、反応生成物を  $10 \text{ L}$  容量の加圧濾過器にて、 $0.4 \text{ MPa}$  の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、 $0.4 \text{ MPa}$  の圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計  $3$  回洗浄した。このトナー

50

ケーキを、0.15部の非イオン性界面活性剤を溶解させたメタノール/水の50:50混合溶媒1000部に分散して、表面処理したトナー粒子分散物を得た。

このトナー粒子分散物を加圧濾過器に注ぎ、さらにイオン交換水を5L加えた。その後0.4MPaの圧力下で固液分離をしたのち、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子31を得た。

(外添工程)

上記トナー粒子31を用いた以外はトナー粒子1の外添工程と同様にしてトナー31を得た。

【0117】

<画像評価>

評価に際しては、評価機としてLBP712Ci(キヤノン社製)の改造機を使用した。本体のプロセススピードを270mm/secに改造した。そして、この条件で画像形成が可能となるように必要な調整を行った。また、ブラックカートリッジからトナーを除去し、代わりにトナー1を200g充填した。

【0118】

<高温高湿環境下での耐久カブリ評価>

カブリは、高温高湿環境下(30/80%RH)で評価した。評価紙として、XEROX4200用紙(XEROX社製75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

高温高湿環境下において、印字率1%となるE文字画像を4秒ごとに2枚出力する間欠耐久印字を2000枚実施した。

その後、ベタ白画像を出力して、白地部反射濃度最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Dr-Dsをカブリ値とした。

白地部反射濃度の測定は、反射濃度計(リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製)を用い、フィルターには、アンバーライトフィルターを用いた。

数値が小さいほどカブリレベルが良いことを示す。評価基準は以下の通りである。

(評価基準)

A: 0.5%未満

B: 0.5%以上1.5%未満

C: 1.5%以上3.0%未満

D: 3.0%以上

【0119】

<現像スジの評価>

現像スジは、トナーのつぶれや割れにより発生する0.5mm程度の縦スジであり、全面ハーフトーン画像を出力した際に観察されやすい画像不良である。

現像スジの評価は、低温低湿環境下(15/10%RH)で評価した。

評価紙として、XEROX4200用紙(XEROX社製75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

低温低湿環境下において、印字率1%となるE文字画像を4秒ごとに2枚出力する間欠耐久印字を2000枚実施した。その後、全面ハーフトーン画像を出力し、スジの有無を観察した。結果を表4に示す。

(評価基準)

A: 未発生

B: 現像スジが1カ所以上3カ所以下発生

C: 現像スジが4カ所以上6カ所以下発生

D: 現像スジが7カ所以上発生、あるいは、幅0.5mm以上の現像スジが発生

【0120】

<低温定着性>

定着ユニットを外したカラーレーザープリンターLBP712Ci(キヤノン社製)を用意し、ブラックカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。記録媒体としては、カラーレーザーコピー用紙(キヤノン製、80g/m<sup>2</sup>)を使用した。次いで、充填したトナーを用いて、トナー載り量0.20mg/cm<sup>2</sup>となるよ

10

20

30

40

50

うに縦 2.0 cm、横 15.0 cm の未定着画像を、通紙方向に対し上端部から 1.0 cm の部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

まず、常温常湿環境下 (23、60% RH)、プロセススピードを 270 mm/s、定着線圧 27.4 kgf に設定し、初期温度を 110 として設定温度を 5 ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。

低温定着性の評価基準は以下の通りである。低温側定着開始点とは、画像の表面を 4.9 kPa (50 g/cm<sup>2</sup>) の荷重をかけたシルボン紙 (ダスパー K-3) で 0.2 m/秒の速度で 5 回摺擦したときに、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が 10.0% 以下になる最低温度のことである。定着がしっかり行われない場合には、上記画像濃度の低下率は増える傾向にある。なお、画像濃度の測定は、分光濃度計 500 シリーズ X-Rite 社) を用いた。

(評価基準)

- A: 低温側定着開始点が 120 以下
- B: 低温側定着開始点が 125 又は 130
- C: 低温側定着開始点が 135 又は 140
- D: 低温側定着開始点が 145 以上

【0121】

〔実施例 1 ~ 24〕

実施例 1 ~ 24 では、トナー 1 ~ 24 をそれぞれ用いて上記画像評価、トナーの貯蔵粘弾性率測定、表面粘弾性測定、表面金属量測定を行った。その結果を表 4 に示す。

【0122】

〔比較例 1 ~ 6〕

比較例 1 ~ 6 では、トナー 25 ~ 30 をそれぞれ用いて上記画像評価、トナーの貯蔵粘弾性率測定、表面粘弾性測定、表面金属量測定を行った。その結果を表 4 に示す。

【0123】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

	トナー No.	評価結果			トナー物性		トナー粒子物性		
		低温定着性	カブリ	現像スジ	貯蔵弾性 率 MPa	荷重150 $\mu$ N 表面 貯蔵弾性率 GPa	荷重30 $\mu$ N 表面 貯蔵弾性率 GPa	荷重30 $\mu$ N 表面 損失弾性率 GPa	P(M) /P(C)
実施例1	1	A 115°C	A 0.4%	A	1.05	3.49	5.65	0.62	5.4
実施例2	2	A 120°C	A 0.4%	A	1.91	3.57	5.81	0.45	12.9
実施例3	3	A 110°C	B 1.2%	A	0.83	3.02	4.52	0.99	2.5
実施例4	4	A 120°C	A 0.2%	A	2.20	3.85	6.48	0.48	29.3
実施例5	5	A 110°C	B 1.4%	B	0.66	2.95	4.59	1.11	2.1
実施例6	6	C 135°C	A 0.3%	B	2.83	4.34	7.83	0.29	24.5
実施例7	7	A 110°C	C 1.7%	B	0.72	2.82	4.41	1.05	1.6
実施例8	8	B 130°C	A 0.2%	A	2.34	3.92	6.60	0.42	33.5
実施例9	9	A 110°C	C 2.2%	C	0.41	2.83	4.28	1.23	1.3
実施例10	10	C 140°C	A 0.2%	C	2.97	4.47	7.95	0.26	25.0
実施例11	11	A 115°C	B 1.3%	A	0.95	3.08	4.71	0.59	6.1
実施例12	12	A 115°C	C 1.8%	B	0.81	2.89	4.33	0.33	6.6
実施例13	13	A 115°C	C 1.9%	B	0.83	2.95	4.24	0.38	5.8
実施例14	14	B 125°C	A 0.3%	B	2.50	3.87	7.01	0.34	10.2
実施例15	15	C 140°C	A 0.1%	A	2.63	4.32	7.53	0.35	24.3
実施例16	16	A 115°C	A 0.3%	A	1.02	3.43	5.71	0.6	5.6
実施例17	17	A 115°C	A 0.4%	A	1.07	3.33	5.60	0.65	5.0
実施例18	18	A 115°C	B 0.8%	A	1.17	3.12	5.33	0.45	3.9
実施例19	19	A 120°C	B 1.2%	A	1.14	3.15	5.29	0.46	4.1
実施例20	20	A 120°C	C 1.6%	C	1.25	2.99	4.83	0.25	2.3
実施例21	21	A 120°C	C 2.3%	C	1.26	2.95	4.70	0.23	2.4
実施例22	22	A 105°C	C 2.8%	C	0.21	2.81	4.01	0.22	39.8
実施例23	23	A 110°C	C 2.2%	C	0.53	2.93	4.22	0.2	30.3
実施例24	24	A 110°C	C 2.1%	C	0.55	3.10	4.39	0.56	6.1
比較例1	25	D 145°C	A 0.1%	A	3.25	3.51	5.65	0.35	0.2
比較例2	26	A 110°C	D 7.0%	C	1.02	2.43	3.58	1.10	0.2
比較例3	27	A 115°C	D 3.1%	D	1.06	2.45	3.53	0.20	36.1
比較例4	28	A 105°C	D 9.2%	D	0.09	2.08	3.12	0.21	0.0
比較例5	29	D 145°C	A 0.1%	B	3.15	4.63	7.00	0.19	0.0
比較例6	30	C 135°C	C 2.9%	D	2.85	2.63	3.79	0.22	0.0
比較例7	31	B 125°C	D 6.8%	D	2.58	2.55	3.68	0.98	0.0

表中、「貯蔵弾性率MPa」は、トナーの動的粘弾性測定における70での貯蔵弾性率である。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2018-010125(JP,A)

特開2017-167473(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G03G 9/08 - 9/097