

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5366597号
(P5366597)

(45) 発行日 平成25年12月11日 (2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013.9.20)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	321
			G03G	9/08	365
			G03G	9/08	381

請求項の数 7 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2009-57655 (P2009-57655)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成21年3月11日 (2009.3.11)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2010-210997 (P2010-210997A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成22年9月24日 (2010.9.24)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成24年3月2日 (2012.3.2)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

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】

少なくとも結着樹脂及びワックスを含有するトナーにおいて、

前記結着樹脂は、少なくとも、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分と酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステルユニットを有する樹脂 A、脂肪族ジオールを主成分としたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を主成分とした酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステル樹脂 B 及び脂肪族共役ジエン系樹脂 C を含有し、

結着樹脂中の前記樹脂 A の含有率 a (質量%) が 50 質量% 以上 98 質量% 以下であり、

結着樹脂中の前記樹脂 B の含有率を b (質量%)、前記樹脂 C の含有率を c (質量%) とするとき、 b/a 及び c/b が以下の関係になることを特徴とするトナー。

$$0.02 \leq b/a < 1.00$$

$$0.05 \leq c/b \leq 0.30$$

【請求項 2】

前記樹脂 B の縮重合に用いられるアルコール成分中に脂肪族ジオールが 60 モル% 以上の割合で含有されることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記樹脂 B は、示差走査熱量分析装置 (DSC) で測定される昇温時の吸熱曲線において、温度 30 以上 200 以下の範囲に存在する最大吸熱ピークのピーク温度が 80

以上 150 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記樹脂 C は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される THF 可溶分の分子量分布において、重量平均分子量 (Mw) は 150,000 以上、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) は 1.0 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記樹脂 A は、酸価が 1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記トナーは、熱風により表面処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】

少なくとも結着樹脂及びワックスを混合する混合工程、前記混合工程で得られた混合物を熔融混練する熔融混練工程、を有するトナーの製造方法において、

前記結着樹脂は、少なくとも、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分と酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステルユニットを有する樹脂 A、脂肪族ジオールを主成分としたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を主成分とした酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステル樹脂 B 及び脂肪族共役ジエン系樹脂 C を含有し、

前記混合工程は、前記結着樹脂のうち樹脂 B と樹脂 C を予め熔融混練する予備熔融混練工程を有し、

結着樹脂中の前記樹脂 A の含有率 a (質量%) が 50 質量% 以上 98 質量% 以下であり、

結着樹脂中の前記樹脂 B の含有率を b (質量%)、前記樹脂 C の含有率を c (質量%) とするとき、 b/a 及び c/b が以下の関係となる、トナーの製造方法。

$$0.02 \leq b/a < 1.00$$

$$0.05 \leq c/b \leq 0.30$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナー及びトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及するに従い、省エネルギー対応への要求が更に高まっている。具体的な省エネルギー対応策としては、定着工程での消費電力を低下させるために、より低い定着温度で定着をさせる技術の検討がされている。

【0003】

これらを達成するためには、トナーとしては、よりシャープメルト性を有する樹脂を用いることが好ましく、近年、シャープメルト性樹脂として、ポリエステル樹脂が用いられている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、炭素数 2 ~ 6 のジオールを 80 モル% 以上含有したアルコール成分とフマル酸を 80 モル% 以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる結晶性ポリエステルを含有したトナーが提案されている。上記トナーは低温定着性を改良することに対してはある程度効果はあるが、耐高温オフセット性や耐ブロッキング性が悪化する等の問題があり、まだ低温定着性と耐ブロッキング性を両立するには十分ではない。

【0005】

また、特許文献 2 には、ポリエステル樹脂とスチレン-ブタジエン樹脂を含有するトナーが提案されている。上記トナーは、環境安定性に優れるが、低温定着性と耐オフセット性を両立させるにはまだ至っていない。

【0006】

また、上記いずれのトナーも、高温高湿環境下で低印字比率で使用した際、トナーの帯電低下が発生し、画像として濃度変動が大きくなったり、白地部にカブリが発生することがある。このようなトナーは、例えば、POD印刷市場のような高速な印刷において、耐久安定性を十分に満足しているとは言えず、更なる改良が要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献 1】特開 2001-222138 号公報

【特許文献 2】特開 2000-019780 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上記の課題を解決したトナーを提供することにある。具体的には、低温定着性、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性の両立、及び高温高湿下において、低印字比率で使用した際の画像の濃度変動を抑制できる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】

20

【0009】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明のトナーを用いることにより、低温定着性、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性の両立、及び高温高湿下において、低印字比率で使用した際の画像の濃度変動を抑制できることが可能であることを見出した。すなわち本発明は以下のとおりである。

少なくとも結着樹脂及びワックスを含有するトナーにおいて、

前記結着樹脂は、少なくとも、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分と酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステルユニットを有する樹脂 A、脂肪族ジオールを主成分としたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を主成分とした酸成分とを縮重合することにより得られるポリエステル樹脂 B 及び脂肪族共役ジエン系樹脂 C を含有し、

30

結着樹脂中の前記樹脂 A の含有率 a (質量%) が 50 質量% 以上 98 質量% 以下であり、

結着樹脂中の前記樹脂 B の含有率を b (質量%)、前記樹脂 C の含有率を c (質量%) とするとき、 b/a 及び c/b が以下の関係になることを特徴とするトナーに関する。

$0.02 \leq b/a < 1.00$

$0.05 \leq c/b \leq 0.30$

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナーを用いることにより、低温定着性、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性が両立できる。また、高温高湿下において、低印字比率で使用した際の画像の濃度変動を抑制できるトナーを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】本発明の表面処理装置の概略的断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

本発明は、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有するトナーにおいて、

前記結着樹脂は、少なくとも、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分からなる

50

ポリエステルユニットを有する樹脂 A、脂肪族ジオールを主成分としたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を主成分とした酸成分を縮重合することにより得られるポリエステル樹脂 B 及び脂肪族共役ジエン系樹脂 C を含有し、

結着樹脂中の前記樹脂 A の含有率 a (質量%) が 50 質量% 以上 98 質量% 以下であり、

結着樹脂中の前記樹脂 B の含有率を b (質量%)、前記樹脂 C の含有率を c (質量%) とするとき、 b/a 及び c/b が以下の関係になることを特徴とする。

$$0.02 \leq b/a < 1.00$$

$$0.05 \leq c/b \leq 0.30$$

【0013】

本発明においては、ポリエステルユニットを有する樹脂 A、特定のアルコール成分と酸性分を縮重合することにより得られる樹脂 B、脂肪族共役ジエン系樹脂 C を上記範囲で含有することにより、低温定着性、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性の両立するトナーを得ることが出来、高温高湿下において、低印字比率画像で耐久した際の画像の濃度変動を抑制できる。

【0014】

本発明において主成分とは、含有する成分のうち最も多く含まれる成分をいうものとする。

【0015】

上記樹脂 A は、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分からなるポリエステルユニットを有する樹脂であり、ポリエステルユニットとは、ポリエステルに由来する部分を意味する。ポリエステルユニットを構成する成分としては、具体的には、2 価以上のアルコールモノマー成分と 2 価以上のカルボン酸、2 価以上のカルボン酸無水物及び 2 価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分が挙げられ、アルコール成分のうち芳香族ジオール成分が主成分である。好ましく用いられる樹脂としては、ポリエステルユニットを有しているポリエステル樹脂、ポリエステルユニットとスチレン系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂である。このような樹脂を用いることにより、トナーの低温定着性を良化させることができる。

【0016】

本発明のトナーにおいては、結着樹脂中の樹脂 A の含有率 a (質量%) を 50 質量% 以上 98 質量% 以下とすることで低温定着性が向上する。結着樹脂中の樹脂 A の含有率 a (質量%) は、好ましくは 55 質量% 以上 95 質量% 以下であり、更に好ましくは 60 質量% 以上 90 質量% 以下である。結着樹脂中における樹脂 A の含有率 a (質量%) が 98 質量% を超える場合には、低温定着性の改良効果が発現せず、50 質量% 未満の場合には、後述する樹脂 B を添加した際、耐オフセット性と耐ブロッキング性が悪化する。

【0017】

上記樹脂 B は、脂肪族ジオールを主成分としたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を主成分とした酸成分を縮重合することにより得られるポリエステル樹脂である。このようなモノマーを用いたポリエステル樹脂は結晶性が高いため、トナーの低温定着性が向上する。

【0018】

本発明のトナーにおいては、上記樹脂 A との配合量が重要となり、結着樹脂中の樹脂 B の含有率を b (質量%) とすると、 $0.02 \leq b/a < 1.00$ である場合に低温定着性が向上する。好ましくは $0.03 \leq b/a \leq 0.70$ であり、更に好ましくは $0.05 \leq b/a \leq 0.50$ である。 b/a が 0.02 未満の場合には、樹脂 B の有する低温定着性の改良効果が発現せず、 b/a が 1.00 以上の場合、樹脂 A に対し樹脂 B の含有量が過剰となり、耐オフセット性と耐ブロッキング性が悪化する。

【0019】

上記樹脂 C は、脂肪族共役ジエン化合物をモノマーユニットとする共重合体である。本発明のトナーにおいては、上記樹脂 B との配合量が重要となり、樹脂 C の含有率を c (質

10

20

30

40

50

量%)とすると、 c/b を制御することにより、樹脂A中での樹脂Bの存在状態をコントロールすることができることがわかった。そのため、 $0.05 \leq c/b \leq 0.30$ である場合に、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性が向上したトナーを得ることが出来る。さらに、高温高湿下において、低印字比率画像で耐久した際の画像の濃度変動を抑制できる。好ましくは $0.10 \leq c/b \leq 0.30$ であり、更に好ましくは $0.15 \leq c/b \leq 0.30$ である。 c/b が 0.05 未満の場合は、樹脂Aへ樹脂Bが相溶しやすくなるため、耐オフセット性と耐ブロッキング性が悪化し、さらに、高温高湿下において、低印字比率画像で耐久した際のトナーの帯電量低下が発生する。その結果画像の濃度変動が大きくなる。また、 c/b が 0.30 を超える場合は、樹脂Cの存在上が相対的に増加するため、低温定着性が悪化する。

10

【0020】

本発明のトナーがこのような優れた効果を発現する理由は明確ではないが、発明者らは以下のように考えている。本発明では、樹脂A、樹脂B及び樹脂Cを上記範囲で含有させることにより、樹脂A中への樹脂Bの存在状態をコントロールすることができると考えている。これは、樹脂Cが、樹脂Aより樹脂Bに分散しやすいため、これらの樹脂が共存した時、樹脂Aに、樹脂Bと樹脂Cの分散樹脂が分散している状態になっていると考えている。その結果、樹脂Bの有する過剰な可塑効果を抑制し、トナーの耐ブロッキング性の悪化を抑制できる。また、樹脂Bは樹脂自身の体積抵抗が低いため、トナー粒子表面に単独で存在する場合、高温高湿下において、トナーの帯電量を低下する。そのため、本発明では、トナー粒子表面において、樹脂Bが単独で存在せず、樹脂Bと樹脂Cが混合した状態

20

【0021】

本発明において、樹脂Bと樹脂Cをトナーに含有させる手段としては、樹脂Bと樹脂Cを、樹脂Aや他の原材料と共に混合機等で混合してもよい。更に、樹脂Bと樹脂Cを予め混合している方が好ましく、例えば、樹脂Bと樹脂Cを事前に熔融混練し、得られた混合物を樹脂Aや他の原材料と更に混合してもよい。

【0022】

このように、低温定着性、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性の両立、高温高湿下において、低印字比率画像で耐久した際の画像の濃度変動を抑制させるためには、樹脂A、樹脂B、樹脂Cを上記本発明の範囲に調整することが必要である。

30

【0023】

本発明のトナーに含有される樹脂Aが有するポリエステルユニットを形成する成分として、例えば、2価アルコールモノマー成分としては、芳香族ジオールとして、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物が挙げられ、その他ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、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、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

40

【0024】

3価以上のアルコールモノマー成分としては、例えばソルビット、1,2,3,6-ヘ

50

キサンテトロール、1,4-ソルビタン、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、グリセリン、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、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。本発明においては、樹脂Aを構成するアルコール成分の主成分が上記芳香族ジオールである。

【0025】

2価のカルボン酸モノマー成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。中でも、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸が好ましい。

10

【0026】

3価以上のカルボン酸モノマー成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸等が挙げられる。中でもトリメリット酸が好ましい。

【0027】

また、その他のモノマーとしては、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類等が挙げられる。

20

【0028】

上記ハイブリッド樹脂とは、スチレン系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと、(メタ)アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したスチレン系重合体ユニットとが、エステル交換反応によって形成されるものである。また、少なくとも縮重合系のモノマーと付加重合系のモノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物）を用いて縮重合したポリエステルユニットに、スチレン系重合モノマーを付加重合させたものでもよい。

30

【0029】

ハイブリッド樹脂中のスチレン系重合体ユニットに用いられるモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0030】

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、α-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-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きモノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如きポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、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の如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アク

40

50

リル酸 *n* - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；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の如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如き N - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体。

【0031】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α , β - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α , β - 不飽和酸無水物、前記 α , β - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0032】

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0033】

本発明のトナーに含有される樹脂 A 中におけるポリエステルユニット成分の割合は 50 質量%以上が好ましく、特に好ましくは 70 質量%以上である。樹脂 A に含まれるポリエステルユニット成分の割合が 50 質量%以上の場合、低温定着性を良化させることができるため好ましい。

【0034】

また、本発明のトナーに含有される樹脂 A の酸価は、1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であることを好ましい。好ましくは、2 mg KOH / g 以上 40 mg KOH / g 以下であり、更に好ましくは、5 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 以下である。樹脂 A の酸価が 1 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下の場合、上記樹脂 B と上記該樹脂 C の混合性を制御するために好ましく、高温高湿下での低印字比率画像で耐久した際のトナーの帯電量低下を抑制できることがあるため好ましい。なお、上記酸価は、樹脂に用いるモノマーの種類や配合量を調整することにより、上記の範囲とすることができる。具体的には、樹脂製造時のアルコールモノマー成分比 / 酸成分比、分子量を調整することにより酸価は制御できる。また、エステル縮重合後、末端アルコールを多価酸モノマー（例えば、トリメリット酸）で反応させることに制御できる。

【0035】

また、本発明のトナーに含有される樹脂 A の THF 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、ピーク分子量 (Mp) が 2,000 以上 50,000 以下、数平均分子量 (Mn) が 1,500 以上 30,000 以下、重量平均分子量 (Mw) が 2,000 以上 1,000,000 以下であることが低温定着性、耐高温オフセット性という点で好ましい。

【0036】

本発明のトナーに含有される樹脂Bのアルコール成分として用いられる脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、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、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオールが挙げられ、アルコール成分中の主成分が上記ジオールである。またアルコール成分中に上記脂肪族ジオールが、60モル%以上の割合で含有することが樹脂Bの結晶性を高めるために好ましい。樹脂Bを構成する脂肪族ジオール以外のアルコール成分としては、特段限定されるものではない。

10

【0037】

本発明のトナーに含有される樹脂Bに用いられる脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0038】

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物が挙げられる。全酸モノマー中に、上記脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸は、60モル%以上の割合で含有することが該樹脂Bの結晶性を高めるために好ましい。更に好ましくは、70モル%以上であり、特に好ましくは、90モル%以上である。

20

【0039】

本発明のトナーに含有される樹脂Bは、示差走査熱量分析装置(DSC)で測定される樹脂Bの昇温時の吸熱曲線において、温度30 以上200 以下の範囲に存在する最大吸熱ピークのピーク温度が80 以上150 以下であることが好ましい。更に好ましくは、80 以上140 以下であり、特に好ましくは、80 以上130 以下である。最大吸熱ピークのピーク温度が80 以上150 以下である場合に、本発明のトナーに適用する場合に、低温定着性を良化させるため好ましい。なお、上記最大吸熱ピークのピーク温度は、樹脂に用いるモノマーの種類や配合量、重合条件を調整することにより、上記の範囲とすることができる。

30

【0040】

また、本発明のトナーに含有される樹脂Bは、THF可溶分GPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量(Mn)が1,500以上20,000以下、重量平均分子量(Mw)が5,000以上1,000,000以下であることが耐久性の観点で好ましい。

【0041】

本発明のトナーに含有される樹脂Cは脂肪族共役ジエン系樹脂である。脂肪族共役ジエン化合物としては、1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 1, 4, 4 - テトラフェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、2 - エチル - 1, 3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、4 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、2, 4 - ヘキサジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ヘキサジエン、2, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ヘプタジエン、2, 4 - ヘプタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ヘプタジエン、1, 3 - オクタジエン、2, 4 - オクタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - オクタジエン、3, 4 - ジエチル - 1, 3 - オクタジエン、1, 3 - ノナジエン、2, 4 - ノナジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ノナジエン及びこれらの誘導体が挙げられ、ビニルモノマーと一種または二種以上の組み合わせで共重合させることにより、脂肪族共役ジエン共重合体を

40

50

得ることができる。中でも、ビニルモノマーとしてはスチレン化合物、アクリロニトリル、脂肪族共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンの組み合わせで共重合させることが好ましい。

【0042】

上記ビニルモノマー/脂肪族共役ジエン化合物は、質量比で65/35~98/2の割合で共重合させることが耐ブロッキング性の観点で好ましい。

【0043】

本発明のトナーに含有される樹脂Cは、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、好ましくは重量平均分子量(Mw)は150,000以上であり、更に好ましくは、200,000以上である。重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は10.0以上が好ましく、更に好ましくは20.0以上である。重量平均分子量(Mw)が150,000以上、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は10.0以上である場合、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性が向上し、高温高湿下における低印字比率画像で耐久した際の画像の濃度変動を抑制できるため好ましい。なお、上記Mn及びMwは、重合開始剤の種類や配合量、乳化剤の種類や配合量、重合条件等を調整することにより、上記の範囲とすることができる。

10

【0044】

本発明のトナーに含有される樹脂Cの合成法としては、公知の溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法が挙げられるが、中でも、溶液重合法、乳化重合法で共重合させることが好ましい。

20

【0045】

溶液重合法においては、重合溶媒としては、イソオクタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シス-2-ブテン等の公知の溶媒が使用でき、重合触媒としては、Ti系、Ni系、Li系、Co系が主に使用される。

【0046】

乳化重合法においては、水、モノマー、乳化剤、電解質、重合開始剤、還元剤、キレート化剤、賦活剤、連鎖移動剤等の添加剤を用い、乳化状態において、0以上100以下の温度範囲で重合反応が行われ、共重合体を含んだラテックスを得ることができる。

【0047】

乳化剤としては、脂肪酸石鹸、ロジン酸石鹸などの石鹸類が使用できる。具体的には、脂肪酸石鹸は、炭素数12個以上18個以下の長鎖状脂肪酸カルボン酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など及びこれらの混合脂肪族カルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩が主成分である。また、ロジン酸石鹸はガムロジン、ウッドロジン、またはトール油ロジンなどの天然ロジンを不均化または水添したもののナトリウム塩またはカリウム塩が主成分である。これらの天然ロジンは、アビエチン酸、レボピマル酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸及びネオアビエチン酸が主成分である。また、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム及び高級アルコールモノ硫酸エステルナトリウム塩などが用いられる。乳化剤の添加量は、モノマー100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下で使用されることが好ましい。

30

40

【0048】

電解質としては、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸四カリウム、リン酸三ナトリウムとリン酸三カリウム、リン酸水素二カリウムとリン酸水素二ナトリウム、炭酸カリウムと炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウムと炭酸水素ナトリウム及び亜硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムが用いられる。電解質の添加量は、反応条件下におけるpH調整に応じて、適時変化させることができる。

【0049】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)及び4,4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド及びメチルエチルケトンパーオキシドな

50

どの有機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、*tert*-ブチルイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド及びシクロヘキシルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシドと還元剤との組み合わせからなるレドックス系の開始剤がある。還元剤としては、蟻酸、クエン酸、メタケイ酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジニトロ四酢酸またはこれらのナトリウム塩またはカリウム塩と鉄、銅またはクロムなどの重金属とのキレート剤、硫酸第一鉄またはピロリン酸第一鉄などが挙げられる。

【0050】

賦活剤としては、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム及び還元糖類（デキストロース、フラクトース等）が用いられる。

10

【0051】

連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジテンペン、 α -メチルスチレンダイマー、（2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50質量%以上のものが好ましい）、2,5-ジヒドロフラン、3,6-ジヒドロ-2H-ピン、フタラン、1,2-ブタジエン、1,4-ヘキサジエンなどが用いられる。

20

【0052】

重合開始剤、賦活剤、連鎖移動剤のこれらの添加量は、モノマー100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以上で使用されることが好ましい。この範囲が、得られる共重合体の分子量を調整することができ好ましい。

【0053】

重合停止剤としては、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、ヒドロキシジメチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジエチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、ヒドロキノン誘導体及びカテコール誘導体などが挙げられる。重合停止剤の添加量としては、モノマー100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下で使用される。

30

【0054】

重合反応後得られたラテックスを予め、アルカリ処理をし、凝固剤を用い凝固させ、分離、水洗、脱水、乾燥させることにより共重合体を得ることができる。

【0055】

40

凝固剤としては、酸/金属塩が使用できる。酸としては、硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸、蟻酸などの有機酸が挙げられ、その他、高分子凝集剤なども併用できる。金属塩としては、これらの酸の金属塩が使用できる。上記金属塩としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。高分子凝集剤としては、ポリアミン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、第4級アンモニウム塩、イミダゾリン誘導体、キトサン等が用いられる。

【0056】

用いられる添加量は、ラテックス（固形分15～30%）100質量部に対して、酸は0.1質量部以上20質量部以下、アルカリ金属塩は1質量部以上30質量部以下、高分

50

子凝集剤は 0.01 質量部以上 5 質量部以下で使用される。

【0057】

得られた共重合体は、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、劣化防止剤、軟化剤等を添加し、加硫させることにより、分子間での架橋反応させ、共重合体を強靱にし、伸張性、緩和性を保持させることができる。

【0058】

加硫剤としては、粉末イオウ、イオウ華、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウが、共重合体 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 20 質量部以下の範囲で使用される。また、下記の加硫促進剤、加硫促進助剤との併用により、加硫を行う。

10

【0059】

加硫促進剤としては、ジエチルジチオカルバミド亜鉛、4,4'-ジチオジモルホリン、N,N'-ジメチル-S-t-e-r-t-ブチルスルフェニルジチオカルバメート、テトラメチルチウラムジスルフィド、2,2'-ジベンゾチアジルジスルフィド、ブチルアルデヒドアニリンメルカプトベンゾチアゾール、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が用いられる。加硫促進助剤としては、亜鉛華、酸化マグネシウム、ステアリン酸等が用いられる。加硫促進剤と加硫促進助剤は、併用される場合が多く、加硫促進剤用の添加量は、共重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 20 質量部以下で使用される。

20

【0060】

劣化防止剤としては、モノフェノール、ビスフェノール、ポリフェノール、ハイドロキノン誘導体、亜リン酸塩またはエステル、リン酸エステルブレンド、チオエステル、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、その他のジアリールアミン誘導体、p-フェニレンジアミン、キノリン、ブレンドしたアミンである。該劣化防止剤は、共重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 5 質量部以下で使用される。

【0061】

軟化剤としては、アスファルト、飽和・不飽和炭化水素などの芳香族抽出油、窒素ベースを含んだ石油軟化剤、コールタール、クマロン-インデン樹脂、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート等が用いられる。該軟化剤は、共重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 20 質量部以下で使用される。

30

【0062】

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、上記樹脂 A、B、C 以外に下記の重合体を添加することも可能である。

【0063】

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

40

【0064】

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、例えば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、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリン

50

ワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニルエステルワックス、モンタン酸エステルワックスの如き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如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

【 0 0 6 5 】

さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如きアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；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の如き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の如き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の如き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の如き脂肪族金属塩（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の如き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の如き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によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

【 0 0 6 6 】

本発明では、ワックスは、結着樹脂 1 0 0 質量部あたり 0 . 5 質量部以上 2 0 質量部以下で使用されることが好ましい。また、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては 4 5 以上 1 4 0 以下であることが好ましい。トナーの保存性とホットオフセット性を両立できるため好ましい。

【 0 0 6 7 】

トナーに含有できる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【 0 0 6 8 】

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48 : 2、48 : 3、48 : 4、49、50、51、52、53、54、55、57 : 1、58、60、63、64、68、81 : 1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269；C . I . ピグメントバイオレット 19；C . I . バットレッド 1、2、10、13、15、23、29、35。

【 0 0 6 9 】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C . I . ソルベントレッド 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C . I . ディスパーズレッド 9；C . I . ソルベントバイオレット 8、13、14、21、27；C . I . ディスパーバイオレット 1 の如き油溶染料、C . I .

ベーシックレッド 1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C．I．ベーシックバイオレット 1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28 の如き塩基性染料。

【0070】

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントブルー 2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C．I．バットブルー 6；C．I．アシッドブルー 45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料。

シアン用着色染料としては、C．I．ソルベントブルー 70 がある。

10

【0071】

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C．I．バットイエロー 1、3、20。

イエロー用着色染料としては、C．I．ソルベントイエロー 162 がある。

【0072】

着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 30 質量部以下で使用されることが好ましい。

20

【0073】

トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

【0074】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩或いはスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩或いはカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記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、イミダゾール化合物が挙げられる。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は結着樹脂 100 質量部に対し 0.2 質量部以上 10 質量部以下が好ましい。

30

【0075】

トナーには、流動性向上や耐久性安定化のため、外添剤が添加されていることが好ましい。外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0076】

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体が好ましく、耐久性安定化のためには、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体であることが好ましい。流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粒子を併用してもよい。

40

【0077】

外添剤は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 5.0 質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混合機を用いることができる。

【0078】

本発明においては、ドット再現性をより向上させるために、磁性キャリアと混合して、

50

二成分系現像剤として用いることが、また長期にわたり安定した画像が得られるという点で好ましい。

【 0 0 7 9 】

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）等、一般に公知のものを使用できる。

【 0 0 8 0 】

本発明のトナーを磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【 0 0 8 1 】

トナー粒子を製造する方法としては、例えば、結着樹脂及びワックスを溶融混練し、混練物を冷却後、粉碎及び分級する粉碎法；結着樹脂とワックスとを溶剤中に溶解または分散させた溶液を水系媒体中に導入し懸濁造粒させ、該溶剤を除去することによってトナー粒子を得る懸濁造粒法；モノマーにワックス等を均一に溶解または分散したモノマー組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に分散し、重合反応を行わせトナー粒子を作成する懸濁重合法；モノマーでは可溶であるが、重合体を形成すると不溶となるモノマーと水系有機溶媒を用いて直接トナー粒子を生成するモノマーには可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合法；水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成する乳化重合法；少なくとも重合体微粒子及びワックスを凝集して微粒子凝集体を形成する工程と該微粒子凝集体中の微粒子間の融着を起こさせる熟成工程を経て得られる乳化凝集法；などがある。

【 0 0 8 2 】

本発明のトナーの製造方法は、少なくとも結着樹脂及びワックスを混合する混合工程、前記混合工程で得られた混合物を溶融混練する溶融混練工程、を有するトナーの製造方法において、前記混合工程は、前記結着樹脂のうち樹脂Bと樹脂Cを予め溶融混練する予備溶融混練工程を有するものが好ましく挙げられる。すなわち、先に述べたように、樹脂Bと樹脂Cを事前に溶融混練し、得られた混合物を樹脂Aや他の原材料と更に混合する方法が好ましい。

これは、樹脂Bと樹脂Cを事前に溶融混練することにより、樹脂Cを樹脂B中により分散させることができることから、樹脂Bの樹脂Aへの相溶をより抑えることができるため好ましい。

【 0 0 8 3 】

以下、粉碎法でのトナー製造手順について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、例えば、結着樹脂及びワックス、必要に応じて着色剤、荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（三井鉱山社製）などが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。その溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンバリュミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデックス（三井鉱山社製）などが挙げられる。更に、溶融混練

することによって得られる樹脂組成物は、２本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

【００８５】

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

【００８６】

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）、ＴＳＰセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

【００８７】

また、必要に応じて、粉碎後に、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メテオレインボー ＭＲ Ｔｙｐｅ（日本ニューマチック社製）を用いて、球形化処理の如きトナー粒子の表面処理を行うこともできる。

【００８８】

本発明に用いられるトナー粒子は、上記粉碎品を得た後、例えば、図１で表される表面処理装置を用いて熱風により表面処理を行い、続いて分級をすることにより得ることが好ましい。若しくは、予め分級したものを、図１で表される表面装置を用いて熱風により表面処理を行っても良い。このように、いずれの方法でも得ることが可能であるがトナー粒子は、熱風により表面処理を行うことにより得られた粒子であることがより好ましい。

【００８９】

上記熱風による表面処理は、トナーを高圧エア供給ノズルからの噴射により噴出させ、該噴出させたトナーを、熱風中にさらすことでトナーの表面を処理し、該熱風の温度が、１００以上４５０以下の範囲であることが特に好ましい。

【００９０】

ここで、本発明のトナーの製造に用いられる表面処理装置の概略を、図１を用いて説明する。図１は本発明による表面処理装置の一例を示した断面図であり、トナー供給口１００から供給されたトナー１１４は、高圧エア供給ノズル１１５から噴射されるインジェクションエアにより加速され、その下方にある気流噴射部材１０２へ向かう。気流噴射部材１０２からは拡散エアが噴射され、この拡散エアによりトナーが外側方向へ拡散する。この時、インジェクションエアの流量と拡散エアの流量とを調節することにより、トナーの拡散状態をコントロールすることができる。

【００９１】

更に、トナーの融着防止を目的として、トナー供給口１００の外周、表面処理装置外周及び移送配管１１６外周には冷却ジャケット１０６が設けられている。尚、該冷却ジャケットには冷却水（好ましくはエチレングリコール等の不凍液）を通水することが好ましい。

また、拡散エアにより拡散したトナーは、熱風供給口１０１から供給された熱風により、トナーの表面が処理される。この時、熱風供給口内温度Ｃ（ ）は１００以上、４５０以下であることが好ましい。更に好ましくは、１００以上、４００以下である。

温度が１００未満の場合にはトナー粒子表面の表面面粗さにばらつきが生じる場合がある。また、４５０を超える場合には溶融状態が進みすぎる事でトナー同士の合いが進み、トナーの粗大化や融着が生じる場合がある。

【００９２】

熱風により表面が処理されたトナーは、装置上部外周に設けた冷風供給口１０３から供給される冷風により冷却される。この時、装置内の温度分布の制御、トナーの表面状態を

10

20

30

40

50

コントロールする目的で、装置の本体側面に設けた第二の冷風供給口 104 から冷風を導入しても良い。第二の冷風供給口 104 の出口はスリット形状、ルーバー形状、多孔板形状、メッシュ形状等を用いる事ができ、導入方向は中心方向へ水平、装置壁面に沿う方向が、目的に応じて選択可能である。

【0093】

この時、上記冷風供給口内及び第二の冷風供給口内の温度 E () は - 50 以上、10 以下であることが好ましい。更に好ましくは、- 40 以上、8 以下である。また、上記冷風は除湿された冷風であることが好ましい。具体的には、絶対水分量が 5 g/m^3 以下であることが好ましい。更に好ましくは、 3 g/m^3 以下である。

これらの冷風温度が - 50 未満の場合には装置内の温度が下がりすぎてしまい、本来の目的である熱による処理が十分に為されず、トナーの球形化ができない場合がある。また、10 を超える場合には、装置内における熱風ゾーンの制御が不十分になり、粒子同士の合一が進み、粉体粒子の粗大化が生じる場合がある。

その後、冷却されたトナーは、ブローで吸引され、移送配管 116 を通じて、サイクロン等で回収される。

【0094】

また、必要に応じて、例えば奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムを用いて更に表面改質及び球形化処理を行ってもよい。このような場合では必要に応じて風力式篩のハイボルター（新東京機械社製）等の篩分機を用いても良い。

【0095】

上記トナー及び原材料の各種物性の測定法について以下に説明する。

<樹脂の酸価の測定>

酸価は試料 1 g 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 数である。結着樹脂の酸価は J I S K 0070 - 1992 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

【0096】

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン 1.0 g をエチルアルコール (95 vol %) 90 ml に溶かし、イオン交換水を加えて 100 ml とし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム 7 g を 5 ml の水に溶かし、エチルアルコール (95 vol %) を加えて 1 l とする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1 モル / l 塩酸 25 ml を三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記 0.1 モル / l 塩酸は、J I S K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した結着樹脂の試料 2.0 g を 200 ml の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (4 : 1) の混合溶液 100 ml を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない（すなわちトルエン / エタノール (4 : 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。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、f : 水酸化カリウム溶液のフ

10

20

30

40

50

ァクター、S：試料（g）である。

【0097】

<樹脂の分子量の測定>

樹脂のTHF可溶分の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、トナーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が $0.2\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速： 1.0ml/min

オープン温度： 40.0

試料注入量： 0.10ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0098】

<樹脂及びワックスの最大吸熱ピークの測定>

樹脂及びワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、トナー約 10mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 $30\sim 200$ の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。尚、測定においては、一度 200 まで昇温させ、続いて 30 まで降温し、その後再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度 $30\sim 200$ の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のトナーのDSC測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

【0099】

<外添剤のBET比表面積の測定>

外添剤のBET比表面積の測定は、JIS Z8830（2001年）に準じて行なう。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar3000（島津製作所社製）」を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar3000 Version 4.00」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値を本発明におけるBET比表面積とする。

【0100】

尚、BET比表面積は以下のようにして算出する。

まず、外添剤に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力 P （Pa）と外添剤の窒素吸着量 V_a （ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ）を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力 P （Pa）を窒素の飽和蒸気圧 P_o （Pa）で除した値である相対圧 P_r を横軸とし、窒素吸着量 V_a （ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ）を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、外添剤の表面に単分子

10

20

30

40

50

層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量 V_m (モル・g⁻¹) を、下記の B E T 式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C)$$

(ここで、C は B E T パラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。)

B E T 式は、X 軸を P_r 、Y 軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる(この直線を B E T プロットという)。

直線の傾き = $(C - 1) / (V_m \times C)$

直線の切片 = $1 / (V_m \times C)$

P_r の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きと切片の値が算出できる。これらの値を用いて上記の傾きと切片の連立方程式を解くと、 V_m と C が算出できる。

さらに、上記で算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積 (0.162 nm^2) から、下記の式に基づいて、外添剤の B E T 比表面積 S (m^2 / g) を算出する。

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

(ここで、N はアボガドロ数 (モル⁻¹) である。)

【0101】

本装置を用いた測定は、装置に付属の「T r i S t a r 3 0 0 0 取扱説明書 V 4 . 0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

十分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径 3 / 8 インチ、容積約 5 m l) の風袋を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に約 0 . 1 g の外添剤を入れる。

外添剤を入れた前記試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置 バキュープレップ 0 6 1 (島津製作所社製)」にセットし、2 3 にて真空脱気を約 1 0 時間継続する。尚、真空脱気の際には、外添剤が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約 0 . 4 P a (約 3 ミリトル) となる。真空脱気終了後、窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋との差から外添剤の正確な質量を算出する。尚、この際に、試料セル内の外添剤が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

次に、外添剤が入った前記の試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、前記装置の分析ポートに試料セルをセットする。尚、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行なう。フリースペースは、2 3 においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 P_o (P a) は、装置に内蔵された P_o チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入してトナーに窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 P (P a) を随時計測することにより前記した吸着等温線が得られるので、この吸着等温線を B E T プロットに変換する。尚、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0 . 0 5、0 . 1 0、0 . 1 5、0 . 2 0、0 . 2 5、0 . 3 0 の合計 6 ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、前記したように外添剤の B E T 比表面積を算出する。

【 0 1 0 2 】

< トナーの重量平均粒径 (D 4) の測定方法 >

トナーの重量平均粒径 (D 4) は、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

10

【 0 1 0 3 】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行った。

前記専用ソフトの「標準測定方法 (S O M) を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm 以上60 μm 以下に設定する。

20

【 0 1 0 4 】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノン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)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

30

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

40

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径 (D 4) を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径 (D 4) である。

【 0 1 0 5 】

< トナーの平均円形度の測定方法 >

50

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約20mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノン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）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォークリーア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とする。

【0106】

ここで、解析粒子径範囲を指定することによりその範囲の平均円形度を求めることができる。

例えば、円相当径0.500μm以上、1.985μm未満の平均円形度を求める場合には、解析粒子径範囲を円相当径0.500μm以上、1.985μm未満に限定する。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を円相当径円相当径0.500μm以上、1.985μm未満または1.985μm以上、39.69μm未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

【実施例】

【0107】

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

【0108】

<樹脂製造例A-1>

ビニル系重合体ユニットの材料として、スチレン7.6質量部、2-エチルヘキシルアクリレート1.5質量部、フマル酸0.6質量部、α-メチルスチレンの2量体0.3質量部、ジクミルパーオキサイド0.02質量部を滴下ロートに入れた。ポリエステルユニットの材料として、ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン44.2質量部、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン20.6質量部、テレフタル酸10.0質量部、無水トリメリット酸7.3質量部、フマル酸7.9質量部及びチタンテトラブトキシド0.2質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に升温し、145の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより上記ビニル系重合体ユニットの単量体及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで得られた生成物を200に升温し、4

時間反応せしめて樹脂 A - 1 を得た。この樹脂 A - 1 の酸価は、 10 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) が $400,000$ 、数平均分子量 (Mn) が $4,000$ 、ピーク分子量 (Mp) $8,000$ であった。

【0109】

<樹脂製造例 A - 2>

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 71.0 質量部、テレフタル酸 28.0 質量部、無水トリメリット酸 1.0 質量部及びチタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、 200 の温度で攪拌しつつ、4 時間反応せしめて結着樹脂 A - 2 - 1 を得た。この樹脂 A - 2 - 1 の酸価は、 15 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $80,000$ 、数平均分子量 (Mn) $3,500$ 、ピーク分子量 (Mp) $5,700$ であった。

10

また、ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 70.0 質量部、テレフタル酸 20.0 質量部、イソフタル酸 3.0 質量部、無水トリメリット酸 7.0 質量部及びチタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、 220 の温度で攪拌しつつ、6 時間反応せしめて結着樹脂 A - 2 - 2 を得た。この樹脂 A - 2 - 2 の酸価は、 5 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $120,000$ 、数平均分子量 (Mn) $4,000$ 、ピーク分子量 (Mp) $10,000$ であった。

20

上記結着樹脂 A - 2 - 1、50 質量部、結着樹脂 A - 2 - 2、50 質量部をヘンシェルミキサー (三井三池化工機社製) で予備混合し、熔融混練機 PCM30 (池貝鉄工所社製) にて回転数 3.3 s^{-1} 、混練樹脂温度 150 の条件で熔融ブレンドを行い結着樹脂 A - 2 を得た。この樹脂 A - 2 の酸価は、 10 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $110,000$ 、数平均分子量 (Mn) $3,800$ 、ピーク分子量 (Mp) $9,000$ であった。

【0110】

<樹脂製造例 A - 3>

樹脂製造例 A - 2 において、樹脂 A - 2 - 1 の酸価が 35 mg KOH/g になるように無水トリメリット酸の添加量を調整し添加する以外同様にして、樹脂 A - 3 を得た。この樹脂 A - 3 の酸価は、 20 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $110,000$ 、数平均分子量 (Mn) $3,800$ 、ピーク分子量 (Mp) $9,000$ であった。

30

【0111】

<樹脂製造例 A - 4>

樹脂製造例 A - 2 において、樹脂 A - 2 - 1 の酸価が 60 mg KOH/g 、樹脂 A - 2 - 2 の酸価が 30 mg KOH/g になるように無水トリメリット酸の添加量を調整し添加する以外同様にして、樹脂 A - 4 を得た。この樹脂 A - 4 の酸価は、 45 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $110,000$ 、数平均分子量 (Mn) $3,800$ 、ピーク分子量 (Mp) $9,000$ であった。

40

【0112】

<樹脂製造例 A - 5>

樹脂製造例 A - 2 において、樹脂 A - 2 - 1 の酸価が 70 mg KOH/g 、樹脂 A - 2 - 2 の酸価が 40 mg KOH/g になるように無水トリメリット酸の添加量を調整し添加する以外同様にして、樹脂 A - 5 を得た。この樹脂 A - 5 の酸価は、 55 mg KOH/g であり、GPC による分子量は、重量平均分子量 (Mw) $110,000$ 、数平均分子量 (Mn) $3,800$ 、ピーク分子量 (Mp) $9,000$ であった。

【0113】

50

樹脂製造例 A - 1 ~ A - 5 で得られた樹脂 A - 1 ~ A - 5 の物性を表 1 - A に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 1 - A】

表1-A

	酸価(mgKOH/g)	Mp	Mw	Mn
樹脂A-1	10	8,000	400,000	4,000
樹脂A-2	10	9,000	110,000	3,800
樹脂A-3	20	9,000	110,000	3,800
樹脂A-4	45	9,000	110,000	3,800
樹脂A-5	55	9,000	110,000	3,800

【 0 1 1 5 】

10

< 樹脂製造例 B - 1 >

1、4 - ブタンジオール 50 質量部、テレフタル酸 25 質量部、アジピン酸 25 質量部、チタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、1 時間反応せしめて樹脂 B - 1 を得た。樹脂 B - 1 の D S C における最大吸熱ピークは 102.5 で、GPC による分子量は、数平均分子量 (Mn) 4,200、重量平均分子量 (Mw) 70,000 であった。

【 0 1 1 6 】

20

< 樹脂製造例 B - 2 >

1、4 - ブタンジオール 50 質量部、テレフタル酸 35 質量部、アジピン酸 15 質量部、チタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、1 時間反応せしめて樹脂 B - 2 を得た。樹脂 B - 2 の D S C における最大吸熱ピークは 128.1 で、GPC による分子量は、数平均分子量 (Mn) 4,400、重量平均分子量 (Mw) 80,000 であった。

【 0 1 1 7 】

< 樹脂製造例 B - 3 >

30

ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 7.5 質量部、1、4 - ブタンジオール 42.5 質量部、テレフタル酸 40 質量部、アジピン酸 10 質量部、チタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、1 時間反応せしめて樹脂 B - 3 を得た。樹脂 B - 3 の D S C における最大吸熱ピークは 135.2 で、GPC による分子量は、数平均分子量 (Mn) 4,500、重量平均分子量 (Mw) 77,000 であった。

【 0 1 1 8 】

< 樹脂製造例 B - 4 >

40

ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 12.5 質量部、1、4 - ブタンジオール 37.5 質量部、テレフタル酸 50 質量部、チタンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、1 時間反応せしめて樹脂 B - 4 を得た。樹脂 B - 4 の D S C における最大吸熱ピークは 148.2 で、GPC による分子量は、数平均分子量 (Mn) 4,500、重量平均分子量 (Mw) 77,000 であった。

【 0 1 1 9 】

< 樹脂製造例 B - 5 >

50

ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 1

7.5質量部、1,4-ブタンジオール32.5質量部、テレフタル酸50質量部、チタニテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、1時間反応せしめて樹脂B-5を得た。樹脂B-5のDSCにおける最大吸熱ピークは156.9で、GPCによる分子量は、数平均分子量(Mn)4,500、重量平均分子量(Mw)77,000であった。

【0120】

<樹脂製造例B-6>

ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン22.5質量部、1,4-ブタンジオール27.5質量部、テレフタル酸50質量部、チタニテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、1時間反応せしめて樹脂B-6を得た。樹脂B-6のDSCにおける最大吸熱ピークは161.2で、GPCによる分子量は、数平均分子量(Mn)4,500、重量平均分子量(Mw)77,000であった。

【0121】

樹脂製造例B-1～B-6で得られた樹脂B-1～B-6の物性を表1-Bに示す。

【0122】

【表1-B】

表1-B

	脂肪酸ジールの割合(%)	吸熱ピーク(°C)	Mw	Mn
樹脂B-1	100	102.5	70,000	4,200
樹脂B-2	100	128.1	80,000	4,400
樹脂B-3	85	135.2	77,000	4,500
樹脂B-4	75	148.2	77,000	4,500
樹脂B-5	65	156.9	77,000	4,500
樹脂B-6	55	161.2	77,000	4,500

【0123】

<樹脂製造例C-1>

- ・スチレン 8.5質量部
- ・1,3-ブタジエン 1.5質量部
- ・ロジン酸カリウム 2質量部
- ・脂肪酸カリウム 2質量部
- ・ピロリン酸四カリウム 0.3質量部
- ・パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.1質量部
- ・エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.03質量部
- ・硫酸第一鉄 0.01質量部
- ・ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.1質量部
- ・tert-ドデシルメルカプタン 0.25質量部

上記各成分を、水200質量部に添加し、反応温度5で重合反応を開始した。重合率60%で、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.2質量部を添加し、重合を停止させた。その後、残存するモノマーを加熱することにより除去し、ラテックスを得た。得られたラテックスをアルカリ処理し、ラテックス100質量部に対して、1%硫酸アルミ水溶液400質量部添加し、凝固した重合体を、分離、水洗、脱水、乾燥させることにより共重合体(a)を得た。得られた共重合体(a)100質量部に対して、下記に示す組成で添加剤を添加し、加圧プレス法で、160、20分加熱することにより、樹脂C-1を得た。

- ・共重合体(a) 100質量部
- ・酸化亜鉛 3質量部

- ・ステアリン酸 2 質量部
 - ・硫黄 1 . 5 質量部
 - ・N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド 1 . 2 質量部
- 得られた樹脂 C - 1 の数平均分子量 (M_n) = 8 9 0 0 、重量平均分子量 (M_w) = 2 4 0 , 0 0 0 、 $M_w / M_n = 2 7 . 0$ であった。

【 0 1 2 4 】

< 樹脂製造例 C - 2 >

製造例 C - 1 において、tert - ドデシルメルカプタンを 0 . 1 質量部、硫黄を 1 . 0 質量部、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドを 0 . 8 質量部に変更する以外は同様にして、下記物性の樹脂 C - 2 を得た。樹脂 C - 2 は、 $M_n = 1 2 , 0 0 0$ 、 $M_w = 1 8 0 , 0 0 0$ 、 $M_w / M_n = 1 5 . 0$ であった。

10

【 0 1 2 5 】

< 樹脂製造例 C - 3 >

製造例 C - 1 において、tert - ドデシルメルカプタンを 0 . 2 質量部、硫黄を 0 . 5 質量部、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドを 0 . 4 質量部に変更する以外は同様にして、下記物性の樹脂 C - 3 を得た。樹脂 C - 3 は、 $M_n = 1 0 , 0 0 0$ 、 $M_w = 5 0 , 0 0 0$ 、 $M_w / M_n = 5 . 0$ であった。

【 0 1 2 6 】

樹脂製造例 C - 1 ~ C - 3 で得られた樹脂 C - 1 ~ C - 3 の物性を表 1 - C に示す。

【 0 1 2 7 】

20

【表 1 - C】

表1-C

	Mw	Mn	Mw/Mn
樹脂C-1	240,000	8,900	27.0
樹脂C-2	180,000	12,000	15.0
樹脂C-3	50,000	10,000	5.0

【 0 1 2 8 】

(トナー製造例 1)

- ・樹脂 B - 1 8 . 0 質量部
- ・樹脂 C - 1 2 . 0 質量部

30

上記処方をヘンシェルミキサー (FM - 7 5 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合した後、二軸混練機 (PCM - 3 0 型、池貝鉄工 (株) 製) にて回転数 $3 . 3 \text{ s}^{-1}$ 、混練樹脂温度 1 2 0 の条件で予め熔融混練した (予備熔融混練工程) 。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗碎物 1 を得た。

- ・樹脂 A - 1 9 0 質量部
- ・上記粗碎物 1 1 0 質量部
- ・フィッシャートロプシュワックス (最大吸熱ピークのピーク温度 1 0 5)

5 質量部

- ・ 3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 5 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 8 質量部

40

上記処方をヘンシェルミキサー (FM - 7 5 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合した後、二軸混練機 (PCM - 3 0 型、池貝鉄工 (株) 製) にて回転数 $3 . 3 \text{ s}^{-1}$ 、混練樹脂温度 1 5 0 の条件で混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。得られた粗碎物を、機械式粉碎機 (T - 2 5 0 、ターボ工業 (株) 製) にて微粉碎した。さらに回転型分級機 (2 0 0 T S P 、ホソカワミクロン社製) を用い分級を行い、トナー粒子 1 を得た。得られたトナー粒子 1 は、重量平均粒径 (D_4) が $5 . 8 \mu\text{m}$ であった。

【 0 1 2 9 】

このトナー粒子に対し図 1 で示す表面処理装置によって表面処理が行われた。運転条件

50

はフィード量 = 5 kg/hr とし、また、熱風温度 $C = 250$ 、熱風流量 = $6 \text{ m}^3/\text{min}$ 、冷風温度 $E = 5$ 、冷風流量 = $4 \text{ m}^3/\text{min}$ 、冷風絶対水分量 = 3 g/m^3 、ブロー風量 = $20 \text{ m}^3/\text{min}$ 、インジェクションエア流量 = $1 \text{ m}^3/\text{min}$ とした。得られた処理トナー粒子 1 は、平均円形度が 0.965 、重量平均粒径 (D_4) が $6.2 \mu\text{m}$ であった。

【0130】

得られた処理トナー粒子 1 100 質量部に、イソブチルトリメトキシシラン 15 質量% で表面処理した BET 比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン微粒子 1.0 質量部、及びヘキサメチルジシラザン 20 質量% で表面処理した BET 比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子 0.8 質量部、ヘキサメチルジシラザン 4 質量% で表面処理した BET 比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子 1.0 質量部を添加し、ヘンシェルミキサー (FMM-75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合して、トナー 1 を得た。トナー 1 の構成を表 2 に示す。

【0131】

< 実施例 1 >

シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子 (個数平均粒径 $35 \mu\text{m}$) とトナー 1 を、トナー濃度が 6 質量% になるように混合し、二成分系現像剤 1 を得た。

得られた二成分現像剤 1 を次に示す各評価試験を行った。

【0132】

< 定着性 (低温定着性、耐高温オフセット性) の評価 >

キヤノン製フルカラー複写機 *image Press C1* を、定着温度を自由に設定できるように改造して定着温度領域の試験を行った。画像は単色モードで常温常湿度環境下 ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ / $50 \sim 60 \%$) において、紙上のトナー載り量が 1.2 mg/cm^2 になるように調整し、未定着画像を作成した。評価紙は、カラーレーザーコピーペーパー (A4、 81.4 g/m^2) キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用い、画像面積比率 25% で画像を形成した。その後、常温常湿度環境下 ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ / $50 \sim 60 \%$) において定着温度を 100 から順に 5 ずつ上げ、オフセットや巻きつきが生じない温度幅を定着可能領域とした。評価結果を表 3 に示す。

【0133】

< 耐ブロッキング性 >

上記各トナーを、 50 に温調された恒温槽中に 24 時間静置し、ブロッキングの程度を評価した。

(評価基準)

A : 凝集体が全く発生せず、流動性が非常によい	非常に優れている
B : 流動性が若干悪化するが、凝集体は発生していない	良好である
C : 若干凝集体は発生しているが、力を加えると容易に解れる	本発明では問題ないレベルである
D : 力を加えても容易に解れない凝集体が発生する	本発明では許容できない

評価結果を表 3 に示す。

【0134】

< 現像性評価 >

画像形成装置として、キヤノン製フルカラー複写機 *image Press C1* 改造機を用い、上記二成分現像剤 1 を、シアン位置の現像器に上記現像剤を入れ、評価を行った。

常温常湿環境下 ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 50% RH)、常温低湿環境下 ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 5% RH)、高温高湿環境下 ($32.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 80% RH)、で耐久画出し評価 (A4 横、1% 印字比率、5 万枚) を行った。評価紙は、カラーレーザーコピーペーパー (A4、 81.4 g/m^2) キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。上記評価環境において、FFH 画像 (ベタ部) のトナーの紙上への載り量が 0.4 mg/cm^2 となるように調整し

た。FFH画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hを1階調目（白地部）、FFHを256階調目（ベタ部）とする。

【0135】

耐久初期（1枚目）と5万枚通紙後の画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

（耐久初期（1枚目）および5万枚後の画像濃度およびカブリ）

画像のトナーの載り量を 0.4 mg/cm^2 となるように現像電圧を初期調整した。X-Riteカラー反射濃度計（500シリーズ：X-Rite社製）を使用し、画像濃度、カブリを測定した。耐久初期（1枚目）および5万枚後の画像濃度の差を以下の基準で評価とした。

（評価基準）

A：0.05未満	非常に優れている
B：0.05以上0.10未満	良好である
C：0.10以上0.20未満	本発明では問題ないレベルである
D：0.20以上	本発明では許容できない

【0136】

（耐久初期（1枚目）および5万枚後のカブリ）

画出し前の普通紙の平均反射率 D_r （%）をリフレクトメータ（東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」）によって測定した。

耐久初期、5万枚後に、普通紙上にベタ白画像（Vback：150V）を画出しした。画出しされたベタ白画像の反射率 D_s （%）を測定した。得られた D_r 及び D_s （耐久初期（1枚目）および5万枚後）より、下記式を用いてカブリ（%）を算出した。得られたカブリを下記の評価基準に従って評価した。

$$\text{カブリ（\%）} = D_r（\%） - D_s（\%）$$

（評価基準）

A：0.5%未満	非常に優れている
B：0.5%以上、1.0%未満	良好である
C：1.0%以上、2.0%未満	本発明では問題ないレベルである
D：2.0%以上	本発明では許容できない

【0137】

上記評価結果を表4-1（常温常湿環境下（23、50%RH））、表4-2（常温低湿環境下（23、5%RH））、表4-3（高温高湿環境下（32.5、80%RH））に示す。

【0138】

<実施例2乃至7、及び比較例1乃至8>

実施例1において、樹脂A、B、Cのそれぞれの種類及び含有率を下記表2に示す割合のトナーに変更し、それ以外は同様にして評価を行った。表3、表4-1、表4-2、表4-3に評価結果を示す。

【0139】

<実施例8>

実施例1において、予備溶融混練工程を実施しないで、

・樹脂A - 4	52.0質量部
・樹脂B - 3	44.0質量部
・樹脂C - 2	4.0質量部
・フィッシャートロプシュワックス（最大吸熱ピークのピーク温度105）	5質量部
・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	0.5質量部
・C.I.ピグメントブルー15：3	8質量部

上記処方をヘンシェルミキサー（FM-75型、三井三池化工機（株）製）で混合した後、二軸混練機（PCM-30型、池貝鉄工（株）製）にて回転数 3.3 s^{-1} 、混練樹脂温度150の条件で混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以

10

20

30

40

50

下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機（Ｔ－２５０、ターボ工業（株）製）にて微粉碎した。さらに回転型分級機（２００ＴＳＰ、ホソカワミクロン社製）を用い分級を行い、トナー粒子８を得た。得られたトナー粒子８は、重量平均粒径（ D_4 ）が $5.8\mu\text{m}$ であった。

得られたトナー粒子８ １００質量部に、イソブチルトリメトキシシラン１５質量％で表面処理したＢＥＴ比表面積 $60\text{m}^2/\text{g}$ の酸化チタン微粒子１．２質量部、及びヘキサメチルジシラザン２０質量％で表面処理したＢＥＴ比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子１．０質量部、ヘキサメチルジシラザン４質量％で表面処理したＢＥＴ比表面積 $25\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子１．４質量部を添加し、ヘンシェルミキサー（ＦＭ－７５型、三井三池化工機（株）製）で混合して、トナー８を得た。

10

得られたトナー８を実施例１と同様の評価を行った。表３、表４－１、表４－２、表４－３に評価結果を示す。

【０１４０】

<実施例９乃至１２>

実施例８において、樹脂Ａ、Ｂ、Ｃのそれぞれの種類及び含有率を下記表２に示す割合のトナーに変更し、それ以外は同様にして評価を行った。表３、表４－１、表４－２、表４－３に評価結果を示す。

【０１４１】

【表２】

表２

20

トナーNo.	樹脂A	含有率	樹脂B	含有率	樹脂C	含有率	b/a	c/b
1	A-1	90.0	B-1	8.0	C-1	2.0	0.09	0.25
2	A-1	80.0	B-1	16.0	C-1	4.0	0.20	0.25
3	A-2	70.0	B-2	24.0	C-1	6.0	0.34	0.25
4	A-2	62.0	B-2	30.0	C-1	8.0	0.48	0.27
5	A-2	97.0	B-2	2.5	C-1	0.5	0.03	0.20
6	A-3	52.0	B-2	38.0	C-1	10.0	0.73	0.26
7	A-4	52.0	B-3	44.0	C-2	4.0	0.85	0.09
8	A-4	52.0	B-3	44.0	C-2	4.0	0.85	0.09
9	A-5	52.0	B-4	44.0	C-2	4.0	0.85	0.09
10	A-5	52.0	B-4	44.0	C-3	4.0	0.85	0.09
11	A-5	52.0	B-5	44.0	C-3	4.0	0.85	0.09
12	A-5	52.0	B-6	44.0	C-3	4.0	0.85	0.09
13	A-1	92.0	B-1	8.0	C-1	0.0	0.09	0.00
14	A-1	95.0	B-1	0.5	C-1	4.5	0.01	9.00
15	A-1	99.0	B-1	0.8	C-1	0.2	0.01	0.25
16	A-1	48.0	B-1	42.0	C-1	10.0	0.88	0.24
17	A-1	52.0	B-1	30.0	C-1	18.0	0.58	0.60
18	A-1	45.0	B-1	48.0	C-1	7.0	1.07	0.15
19	A-1	69.0	B-1	30.0	C-1	1.0	0.43	0.03
20	A-1	95.0	B-1	0.0	C-1	5.0	0.00	-

30

【０１４２】

【表 3】

表3				
	トナーNo.	低温定着性(°C)	耐オフセット性(°C)	耐ブロッキング性
実施例1	1	140	210	A
実施例2	2	135	200	A
実施例3	3	135	190	A
実施例4	4	135	180	B
実施例5	5	150	200	A
実施例6	6	135	180	B
実施例7	7	135	180	C
実施例8	8	135	180	C
実施例9	9	135	180	C
実施例10	10	135	180	C
実施例11	11	135	180	C
実施例12	12	135	175	C
比較例1	13	130	160	D
比較例2	14	175	200	B
比較例3	15	165	190	B
比較例4	16	120	175	D
比較例5	17	160	170	D
比較例6	18	130	170	D
比較例7	19	130	175	D
比較例8	20	185	200	B

10

20

【 0 1 4 3 】

【表 4 - 1】

表4-1 常温常湿環境下(23°C、50%RH)

	画像濃度 (1枚目)	画像濃度 (5万枚目)	濃度差 (Δ)	評価基準	カブリ (1枚目)	カブリ (5万枚目)
実施例1	1.60	1.59	0.01	A	A(0.2%)	A(0.3%)
実施例2	1.60	1.59	0.01	A	A(0.2%)	A(0.3%)
実施例3	1.62	1.60	0.02	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例4	1.63	1.61	0.02	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例5	1.60	1.57	0.03	A	A(0.2%)	A(0.3%)
実施例6	1.63	1.60	0.03	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例7	1.62	1.59	0.03	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例8	1.63	1.58	0.05	B	B(0.5%)	B(0.5%)
実施例9	1.63	1.57	0.06	B	B(0.6%)	B(0.6%)
実施例10	1.65	1.58	0.07	B	B(0.7%)	B(0.7%)
実施例11	1.65	1.58	0.07	B	B(0.7%)	B(0.8%)
実施例12	1.63	1.55	0.08	B	B(0.7%)	B(0.9%)
比較例1	1.60	1.45	0.15	C	C(1.3%)	C(1.5%)
比較例2	1.58	1.50	0.08	B	A(0.4%)	B(0.7%)
比較例3	1.59	1.50	0.09	B	A(0.4%)	B(0.8%)
比較例4	1.61	1.45	0.16	C	C(1.2%)	C(1.7%)
比較例5	1.61	1.43	0.18	C	C(1.5%)	C(1.8%)
比較例6	1.59	1.30	0.29	D	D(2.1%)	D(2.5%)
比較例7	1.58	1.45	0.13	C	C(1.6%)	C(1.7%)
比較例8	1.55	1.50	0.05	B	A(0.4%)	B(0.8%)

30

40

【 0 1 4 4 】

【表 4 - 2】

表4-2 常温低湿環境下(23℃、5%RH)

	画像濃度 (1枚目)	画像濃度 (5万枚目)	濃度差 (Δ)	評価基準	カブリ (1枚目)	カブリ (5万枚目)
実施例1	1.61	1.59	0.02	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例2	1.61	1.59	0.02	A	A(0.3%)	A(0.4%)
実施例3	1.62	1.59	0.03	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例4	1.63	1.60	0.03	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例5	1.60	1.57	0.03	A	A(0.2%)	A(0.3%)
実施例6	1.63	1.59	0.04	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例7	1.65	1.61	0.04	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例8	1.65	1.59	0.06	B	B(0.5%)	B(0.5%)
実施例9	1.66	1.58	0.08	B	B(0.6%)	B(0.6%)
実施例10	1.66	1.58	0.08	B	B(0.7%)	B(0.7%)
実施例11	1.68	1.59	0.09	B	B(0.7%)	B(0.8%)
実施例12	1.65	1.56	0.09	B	B(0.7%)	B(0.9%)
比較例1	1.60	1.45	0.15	C	C(1.5%)	C(1.8%)
比較例2	1.57	1.50	0.07	B	B(0.7%)	C(1.1%)
比較例3	1.55	1.49	0.06	B	B(0.8%)	C(1.2%)
比較例4	1.65	1.43	0.22	D	C(1.5%)	D(3.8%)
比較例5	1.66	1.40	0.26	D	C(1.8%)	D(4.5%)
比較例6	1.65	1.25	0.40	D	D(2.2%)	D(2.6%)
比較例7	1.64	1.30	0.34	D	C(1.7%)	C(1.8%)
比較例8	1.60	1.50	0.10	B	B(0.7%)	B(0.9%)

【 0 1 4 5 】

【表 4 - 3】

表4-3 高温高湿環境下(32.5℃、80%RH)

	画像濃度 (1枚目)	画像濃度 (5万枚目)	濃度差 (Δ)	評価基準	カブリ (1枚目)	カブリ (5万枚目)
実施例1	1.60	1.57	0.03	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例2	1.61	1.58	0.03	A	A(0.4%)	A(0.4%)
実施例3	1.63	1.59	0.04	A	B(0.5%)	B(0.6%)
実施例4	1.64	1.60	0.04	A	B(0.6%)	B(0.7%)
実施例5	1.58	1.54	0.04	A	A(0.4%)	B(0.8%)
実施例6	1.65	1.60	0.05	B	B(0.7%)	B(0.8%)
実施例7	1.66	1.60	0.06	B	B(0.7%)	B(0.9%)
実施例8	1.66	1.58	0.08	B	C(1.2%)	C(1.3%)
実施例9	1.67	1.58	0.09	B	C(1.2%)	C(1.3%)
実施例10	1.68	1.55	0.13	C	C(1.2%)	C(1.4%)
実施例11	1.65	1.51	0.14	C	C(1.3%)	C(1.6%)
実施例12	1.64	1.49	0.15	C	C(1.4%)	C(1.9%)
比較例1	1.60	1.39	0.21	D	D(2.1%)	D(2.5%)
比較例2	1.55	1.38	0.17	C	C(1.2%)	C(1.7%)
比較例3	1.58	1.40	0.18	C	C(1.3%)	C(1.8%)
比較例4	1.70	1.46	0.24	D	D(4.3%)	D(5.1%)
比較例5	1.65	1.39	0.26	D	D(4.5%)	D(5.6%)
比較例6	1.55	1.19	0.36	D	D(5.8%)	D(6.1%)
比較例7	1.54	1.16	0.38	D	D(4.8%)	C(5.2%)
比較例8	1.49	1.4	0.09	B	C(1.2%)	C(1.5%)

【符号の説明】

【 0 1 4 6 】

1 0 0 : トナー供給口

1 0 1 : 熱風供給口

1 0 2 : 気流噴射部材

1 0 3 : 冷風供給口

1 0 4 : 第二の冷風供給口

10

20

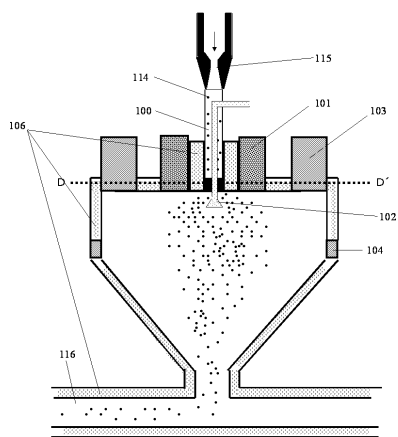
30

40

50

106 : 冷却ジャケット
114 : トナー
115 : 高圧エア供給ノズル
116 : 移送配管

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤川 博之
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 中村 邦彦
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 小松 望
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 石上 恒
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 板倉 隆行
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2004-206081(JP,A)
特開2000-019780(JP,A)
特開2006-189808(JP,A)
特開平03-080260(JP,A)
特開2000-242040(JP,A)
特開2009-003361(JP,A)
特開2008-170866(JP,A)
特開2004-226668(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08