

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6708440号
(P6708440)

(45) 発行日 令和2年6月10日(2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月25日(2020.5.25)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/087	325
			G03G	9/097	375

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-38345 (P2016-38345)	(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	平成28年2月29日(2016.2.29)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2017-156472 (P2017-156472A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成29年9月7日(2017.9.7)	(72) 発明者	磯野 直也 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	平成31年2月22日(2019.2.22)	(72) 発明者	中川 義広 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂及び結晶性樹脂を有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、
前記製造方法が、下記(i)または(ii)の二酸化炭素暴露処理工程を含み、
(i) 結着樹脂及び結晶性樹脂を有する二酸化炭素暴露処理前のトナー粒子に、温度10以上60以下かつ圧力1.0MPa以上3.5MPa以下の二酸化炭素を5分以上180分以下暴露してトナーを得る工程；
(ii) 結着樹脂及び結晶性樹脂を有するトナー粒子並びに外添剤を有する二酸化炭素暴露処理前のトナーに、温度10以上60以下かつ圧力1.0MPa以上3.5MPa以下の二酸化炭素を5分以上180分以下暴露してトナーを得る工程；
前記結着樹脂の酸価が、15.0mg KOH/g以下であり、
前記結着樹脂のSP値と前記結晶性樹脂のSP値の差の絶対値(SP値)が、0.03以上0.20以下であり、
前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)におけるガラス転移温度(Tg1、Tg2)が、下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とするトナーの製造方法。

$$Tg1 \geq 50 \dots (1)$$

$$0.60 \leq Tg2 / Tg1 \leq 0.85 \dots (2)$$

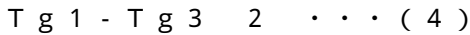
(式(1)及び(2)中、

Tg1はトナーのDSC測定における1回目の昇温時のガラス転移温度を示す。

Tg2はトナーのDSC測定における2回目の昇温時のガラス転移温度を示す。)

【請求項 2】

前記 (i) における前記二酸化炭素暴露処理前のトナー粒子、または前記 (i i) における前記トナー粒子が、下記式 (4) を満たす請求項 1 に記載のトナーの製造方法。



(式 (3) 中、Tg3 は、前記 (i) における前記二酸化炭素暴露処理前のトナー粒子、または前記 (i i) における前記トナー粒子の示差走査熱量測定 (DSC) における 1 回目の昇温時のガラス転移温度を示す。)

【請求項 3】

前記結着樹脂の重量平均分子量 (Mw) が、10000 以上 50000 以下である請求項 1 または 2 に記載のトナーの製造方法。

10

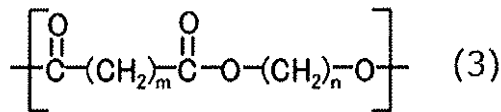
【請求項 4】

前記結晶性樹脂の含有量が、前記結着樹脂 100 質量部に対し 2.0 質量部以上 25.0 質量部以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記結晶性樹脂が、下記式 (3) で示されるユニットを有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【化 1】



20

(式 (3) 中、m 及び n は、それぞれ独立に、4 以上 16 以下の整数を示す。)

【請求項 6】

前記 (i) における前記二酸化炭素暴露処理前のトナー粒子、または前記 (i i) における前記トナー粒子を、下記 (a) 及び (b) の工程：

(a) 重合性単量体および前記結晶性樹脂を有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して、前記重合性単量体組成物の液滴を形成する造粒工程

(b) 前記液滴中の重合性単量体を重合する重合工程
により得る請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などの画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するためのトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複合機、プリンターなどの画像形成装置の省エネルギー化が求められることに伴い、トナーの低温定着性を向上させることが求められている。トナーの低温定着性を良くするための方法としては、結晶性樹脂を用いて定着時にトナーの軟化点をより低く設定することで、低温定着性を良好させる方法がある。これは、結晶性樹脂によるシャープメルト性を利用し、トナーの軟化温度をより低く設定するものである。

40

【0003】

しかしながら、結晶性樹脂は、必ずしも全樹脂が完全な規則性を持った結晶構造を形成しているものではない。結晶性樹脂をトナー材料として使用した場合、非晶性の結着樹脂との相溶が生じて結晶性の低下が起こり易くなる。結着樹脂に相溶した結晶性樹脂は、常温の状態においても結着樹脂の軟化点を下げるため、耐熱保存性の低下が起こり易くなる。また、結着樹脂との相溶により生じた低結晶性の成分は、長期間放置すると徐々に結晶化度が高まりトナー特性の経時変化を起こす要因となることがある。

【0004】

50

こうした問題を解決するため、トナーに含有する結晶性樹脂の結晶化度を高める技術が知られている。

【0005】

特許文献1には、トナーを製造する際に、45 から65 の温度で保管する工程を含むトナーの製造方法が開示されている。

【0006】

特許文献2では、超臨界あるいは亜臨界状態の二酸化炭素で結晶性樹脂を含有するトナーを暴露する製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開2006-065015号公報

【特許文献2】特開2010-168530号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献1に記載の工程により、相溶していた結晶性樹脂の一部の結晶化が促進されるようになったが、結晶化には長い時間を要するため、その効果は必ずしも十分ではないことがわかった。

【0009】

20

一方で、特許文献2に記載の方法では、短時間でトナー中に含有する結晶性樹脂の結晶化が進み耐熱保存性に優れるトナーが得られることがわかった。しかしながら、超臨界あるいは亜臨界状態の二酸化炭素で処理を行うにあたり、結着樹脂が超臨界あるいは亜臨界状態の二酸化炭素に非相溶であることが必要となる。上記条件を満たす結着樹脂としては、例えば酸価を高くした結着樹脂を用いて、超臨界あるいは亜臨界状態の二酸化炭素への溶解度を低くする方法が挙げられる。

【0010】

しかしながら、酸価の高い樹脂を結着樹脂として使用した場合、酸価を高める要因となる極性官能基に起因した環境変動が大きくなり、良好な帯電特性が得られず画像弊害が生じやすくなるといった新たな課題があることがわかった。そのため、低温定着性及び耐熱保存性に優れ、また、いずれの使用環境においても安定したトナー画像を形成することが可能なトナーが求められている。

30

【0011】

本発明の目的は、低温定着性及び耐熱保存性に優れ、かつ帯電性に優れるトナーを製造することができるトナーの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、結着樹脂及び結晶性樹脂を有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

前記製造方法が、下記(i)または(ii)の二酸化炭素暴露処理工程を含み、

40

(i) 結着樹脂及び結晶性樹脂を有する二酸化炭素暴露処理前のトナー粒子に、温度10以上60以下かつ圧力1.0MPa以上3.5MPa以下の二酸化炭素を5分以上180分以下暴露してトナーを得る工程；

(ii) 結着樹脂及び結晶性樹脂を有するトナー粒子並びに外添剤を有する二酸化炭素暴露処理前のトナーに、温度10以上60以下かつ圧力1.0MPa以上3.5MPa以下の二酸化炭素を5分以上180分以下暴露してトナーを得る工程；

前記結着樹脂の酸価が、15.0mg KOH/g以下であり、

前記結着樹脂のSP値と前記結晶性樹脂のSP値の差の絶対値(SP値)が、0.03以上0.20以下であり、

前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)におけるガラス転移温度(Tg1、Tg2)

50

が、下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0013】

$$Tg1 \quad 50 \quad \dots (1)$$

$$0.60 \quad Tg2 / Tg1 \quad 0.85 \dots (2)$$

(式(1)及び(2)中、

Tg1はトナーのDSC測定における1回目の昇温時のガラス転移温度を示す。

Tg2はトナーのDSC測定における2回目の昇温時のガラス転移温度を示す。)

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、低温定着性及び耐熱保存性に優れ、かつ帯電性に優れるトナーを製造 10
することができるトナーの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】加圧保持装置の一例を示す概略図

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の実施様態を具体的に説明する。

【0017】

本発明のトナーの製造方法(以下単に、本発明の製造方法ともいう)は、結着樹脂及び 20
結晶性樹脂を有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、下記(i)または(i
i)の暴露処理工程を含む。

(i)結着樹脂及び結晶性樹脂を有する処理前のトナー粒子に二酸化炭素を暴露してトナ
ー粒子を得る工程。

(ii)結着樹脂及び結晶性樹脂を有するトナー粒子並びに外添剤を有する処理前のトナ
ーを二酸化炭素に暴露してトナーを得る工程。

【0018】

本発明において、上記暴露処理工程の二酸化炭素の温度は、10 以上60 以下であ
り、二酸化炭素の圧力は、1.0MPa以上3.5MPa以下である。

【0019】

また、結着樹脂の酸価が、15.0mg KOH/g以下であり、トナーの示差走査熱量 30
測定(DSC)におけるガラス転移温度(Tg1、Tg2)が下記式(1)及び(2)を
満たすことを特徴とする。

【0020】

$$Tg1 \quad 50 \quad \dots (1)$$

$$0.60 \quad Tg2 / Tg1 \quad 0.85 \dots (2)$$

(式(1)及び(2)中、Tg1はトナーのDSC測定における1回目の昇温時のガラス
転移温度を示す。Tg2はトナーのDSC測定における2回目の昇温時のガラス転移温度
を示す。)

【0021】

上記の処理前のトナー粒子または処理前のトナーを特定条件の二酸化炭素で暴露処理す 40
ることによって低温定着性及び耐熱保存性に優れ、かつ帯電性に優れるトナーを安定して製造す
ることが可能になることを見出した。

【0022】

具体的には、処理前のトナー粒子または処理前のトナーを、温度が10 以上60 以
下、圧力が1.0MPa以上3.5MPa以下の二酸化炭素で暴露する(以後、暴露処理
ともよぶ)ことにより上記課題が解決される。具体的には、上記の二酸化炭素による暴露
処理により、結晶性樹脂の結晶化が高められたことによると考えられる。なお、この結晶
性樹脂の結晶化が高める効果をアニール効果とも言う。

【0023】

上記二酸化炭素による暴露処理において、二酸化炭素は、暴露する温度、圧力により溶 50

解性が変化する。そのため、二酸化炭素の温度が10より低い場合や、圧力が1.0 MPaより低い場合は、二酸化炭素の溶解性が低すぎて、結着樹脂の膨潤が起こり難く、結晶性樹脂の結晶化が進み難くなる。逆に、二酸化炭素の温度が60より高い場合や、圧力が3.5 MPaより高い場合、二酸化炭素の溶解性が高くなりすぎてトナー粒子が溶融・合一してしまい粗粒が発生してしまう。

【0024】

本発明において、結着樹脂の酸価は15.0 mg KOH / g以下である。結着樹脂の酸価が、15.0 mg KOH / g以下であれば、極性官能基に起因する帯電不良が起こり難くなり、低温低湿環境や高温高湿環境といった環境においても安定した帯電性が得られ良好な画像が得られる。また、結着樹脂の酸価が15.0 mg KOH / gより大きい場合、本発明の暴露処理では、二酸化炭素に対する結着樹脂の溶解度が低いため、二酸化炭素が十分に結着樹脂へと浸透せずに結晶化を進める効果が得られない。

10

【0025】

温度が10以上60以下、圧力が1.0 MPa以上3.5 MPa以下の二酸化炭素で、上記特定の酸価を有する結着樹脂を含むトナーに暴露することで結着樹脂に相溶した低結晶成分の結晶化を短時間で進めることが可能となる。これにより、耐熱保存性に優れ、かつ帯電性に優れたトナーが得られると考えられる。

【0026】

さらに、トナーの示差走査熱量測定(DSC)における1回目の昇温時のガラス転移温度をTg1、2回目の昇温時のガラス転移温度をTg2としたとき、Tg1およびTg2が下記式(1)及び(2)を満たすことが必要である。

20

【0027】

$$Tg1 \geq 50 \quad \dots (1)$$

$$0.60 \leq Tg2 / Tg1 \leq 0.85 \quad \dots (2)$$

【0028】

上記式(1)および(2)を満たすことで定着前の耐熱保存性と定着時の可塑による低温定着性の両立が可能となる。Tg1が50未満であると、定着前の耐熱保存性が劣りやすい。また、Tg2 / Tg1が0.85より大きい場合、十分な定着性を得ようとした場合、ブロッキング性が低下し、定着性とブロッキング性の両立が困難となる。Tg2 / Tg1が0.60未満は、結晶性樹脂の結着樹脂への相溶性が高すぎるため、本発明のトナーの製造方法を用いても結晶性樹脂の結晶化度をあげることが難しく達成困難な領域である。

30

【0029】

本発明において、二酸化炭素を暴露する時間は、5分以上180分以下であることが好ましい。5分以上であれば、十分に結晶性樹脂の結晶化を進めることができる。結晶性樹脂の結晶化を進める観点では、5分以上であれば、上限の時間は特に制限ないが、生産性の観点から180分以下とすることが好ましい。より好ましくは120分以下、さらに好ましくは60分以下である。

【0030】

また、本発明のトナーの製造方法は、下記式(4)を満たすことが好ましい。

40

【0031】

$$Tg1 - Tg3 \geq 2 \quad \dots (4)$$

(式(4)中、Tg3は、前記(i)における前記処理前のトナー粒子、または前記(ii)におけるトナー粒子の示差走査熱量測定(DSC)における1回目の昇温時のガラス転移温度を示す。)

【0032】

Tg1 - Tg3が2以上である場合、結着樹脂中に相溶した結晶性樹脂が十分に相分離していることを示しており、耐熱性がさらに向上する。

【0033】

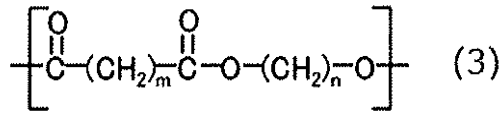
結晶性樹脂は公知の材料を用いることが可能であり、結晶性ポリエステル、結晶性ピニ

50

ル、結晶性ウレタンなどが挙げられる。これらの中で、好ましくは結晶性ポリエステルであり、より好ましくは、下記式(3)で示されるユニットを有する結晶性ポリエステルであることが好ましい。

【0034】

【化1】



【0035】

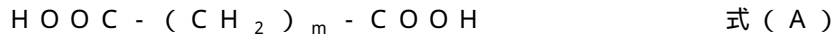
(式(3)中、m、nは、それぞれ独立に、4以上16以下(好ましくは6以上12以下)の整数を示す。)

【0036】

上記式(3)で示されるユニットを有する結晶性ポリエステルであれば本発明の効果を得られやすくなる。結晶性ポリエステルはブロック変性、グラフト変性などの変性ポリマーであってもよい。変性ポリマーとしては、ポリスチレンで変性した結晶性ポリエステルが特に好ましい。

【0037】

上記式(3)で示される結晶性ポリエステルは、例えば、下記式(A)で示されるジカルボン酸、そのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物と、下記式(B)で示されるジオールとの縮合物である。



(式(A)中、mは、4以上16以下(好ましくは6以上12以下)の整数を示す)



(式(B)中、nは、4以上16以下(好ましくは6以上12以下)の整数を示す)

【0038】

ジカルボン酸は、ポリエステル部位に同じ部分骨格を生成するものであれば、カルボキシル基が(好ましくは炭素数1~4の)アルキルエステル化した化合物または酸無水物化した化合物等を用いてもよい。

【0039】

上記式(A)で示されるジカルボン酸としては、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸などが好ましい。

【0040】

上記式(B)で示されるジオールとしては、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどが好ましい。

【0041】

結晶性樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、2.0質量部以上25.0質量部以下の範囲が好ましく、3.0質量部以上20.0質量部以下の範囲であることがより好ましい。2.0質量部(より好ましくは3.0質量部)以上であれば溶融時の可塑効果により、低温定着性がより向上する。25.0質量部(より好ましくは20.0質量部)以下であれば、帯電性が低下しにくく、よりカブリが発生し難くなる。また、耐ストレス性も低下しにくいいため耐久性も優れる。また、二酸化炭素への溶解性も維持されるため、結晶性樹脂の結晶化が進むことによる耐熱性向上が得られやすくなる。

【0042】

結着樹脂は、酸価が15.0mg KOH/g以下であれば、いずれの種類の樹脂を用いることが可能である。好ましくはポリエステル系樹脂あるいはスチレンアクリル系樹脂である。

【0043】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げるカルボン酸成分単量体とアルコール成分単

10

20

30

40

50

量体とを縮合重合した樹脂を用いることができる。カルボン酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸、および、トリメリット酸が挙げられる。

【0044】

アルコール成分単量体としては、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-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのアルキレングリコール類およびポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、および、ペンタエリスリトールが挙げられる。

10

【0045】

スチレンアクリル系樹脂としては、下記に挙げる重合性単量体をラジカル重合した樹脂を用いることができる。

【0046】

前記重合性単量体としては、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、および、*p*-フェニルスチレンのようなスチレン誘導體類；

20

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、および、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単量体類；

30

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、および、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体類が挙げられる。

【0047】

多官能性重合性単量体としては、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

40

50

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、および、ジビニルエーテルが挙げられる。

【0048】

重合性単量体は二種以上組み合わせて使用することが、トナーの現像特性および耐久性の観点から好ましい。

【0049】

結着樹脂の重量平均分子量(Mw)は、10000以上50000以下であることが好ましい。この範囲であると、現像性と定着性のバランスがよりよくなる。

【0050】

結着樹脂と結晶性樹脂のSP値(ソルビリティパラメータ)の差の絶対値(SP値)が、0.03以上0.20以下であることが好ましい。この範囲にあると、トナーにおける結着樹脂と結晶性樹脂の相分離、熔融時における結着樹脂と結晶性樹脂の相溶のコントロールがとりやすくなり低温定着と耐熱性の両立が図りやすくなる。また、結晶性樹脂のSP値は、9.50以上9.85以下であることが好ましく、結着樹脂のSP値は、9.50以上9.85以下であることが好ましい。

10

【0051】

本発明に係るトナーを製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法および懸濁造粒法のような水系媒体中でトナー用組成物を造粒するトナーの製造方法によって得ることが好ましい。

【0052】

以下、本発明に用いられるトナーの製造方法の中で最も好適な懸濁重合法を用いて、トナーの製造方法を説明する。

20

【0053】

結着樹脂を生成し得る重合性単量体、結晶性樹脂、および、必要に応じて、着色剤、ワックスなどその他の添加物を、分散機で均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の液滴を形成し、この液滴中の重合成単量体を重合してトナー粒子(二酸化炭素の暴露処理前のトナー粒子)を製造する。分散機としては、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機などが挙げられる。

30

【0054】

重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加するときと同時に加えてもよいし、水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えてもよい。

【0055】

懸濁重合法のような水系媒体を用いる重合法の場合には、上記混合液に極性樹脂を添加することが好ましい。極性樹脂を添加することにより、結晶性樹脂やワックスの内包化の促進を図ることができる。

【0056】

水系媒体に懸濁した着色剤分散液中に極性樹脂が存在する場合、水に対する親和性の違いから、極性樹脂が水系媒体と着色剤分散液との界面付近に移行しやすいため、トナー粒子の表面に極性樹脂が偏在することになる。その結果、トナー粒子はコア-シェル構造を有する。

40

【0057】

また、シェルを構成する極性樹脂に、熔融温度の高いものを選択すれば、低温定着を目的として結着樹脂をより低温で熔融するような設計とした場合でも、トナーの保存中におけるブロッキングの発生を抑制することができる。

【0058】

極性樹脂としては、ポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂が好ましい。極性樹脂としてポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂を用い

50

ることで、当該樹脂がトナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、当該樹脂自身のもつ潤滑性が期待できる。

【0059】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げるカルボン酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合した樹脂を用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸、および、トリメリット酸が挙げられる。

【0060】

アルコール成分単量体としては、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-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのアルキレングリコール類およびポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、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、グリセリン、トリメチロールプロパン、および、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【0061】

カルボキシル基含有スチレン系樹脂としては、スチレン系のアクリル酸共重合体、スチレン系のメタクリル酸共重合体、スチレン系のマレイン酸共重合体などが好ましい。特に、スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸系共重合体が帯電量を制御しやすく好ましい。また、カルボキシル基含有スチレン系樹脂は、1級または2級の水酸基を有するモノマーに由来するユニットを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン- -メチルスチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。1級または2級の水酸基を有するモノマーに由来するユニットを含有した樹脂は極性が大きく、長期放置安定性がより良好となる。

【0062】

極性樹脂の含有量は、結着樹脂(スチレンアクリル樹脂(またはスチレンアクリル樹脂を生成する重合性単量体)および結晶性樹脂)100.0質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下が好ましい。より好ましくは、2.0質量部以上10.0質量部以下である。

【0063】

本発明にはワックスとして、公知のワックスを用いてもよい。具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムの石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの天然ワックスおよびそれらの誘導体が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸またはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

【0064】

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックスまたは石油系ワックスを使用した場合に、現像性や転写性の改善効果がさらに高くなる。なお、これらのワックス成分には、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。また、これらのワックス成分は、結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上30.0質量部以下使用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

本発明に用いられるワックスの融点は30 以上120 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは60 以上100 以下の範囲であることが好ましい。上記のような融点を有するワックスを用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、ワックスによる離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保される。

【 0 0 6 6 】

本発明には着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、および、無機顔料を用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

シアン系着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物、および、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C・I・ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、および、66。

10

【 0 0 6 8 】

マゼンタ系着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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、および、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C・I・ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、および、254、C・I・ピグメントバイオレット19。

20

【 0 0 6 9 】

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、および、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C・I・ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185、191、および、194。

【 0 0 7 0 】

ブラック着色剤としては、カーボンブラック、および、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、および、シアン系着色剤を用いて黒色に調色されたものが挙げられる。

30

【 0 0 7 1 】

これらの着色剤は、単独または混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、および、トナー粒子中の分散性の点から選択される。

【 0 0 7 2 】

該着色剤は、結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下用いることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性を考慮し、重合阻害のない物質による疎水化処理を施した着色剤を用いることが好ましい。染料を疎水化処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめて着色重合体を得る方法が挙げられ、この得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する方法がある。

40

【 0 0 7 4 】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の疎水化処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（ポリオルガノシロキサン）で処理を行ってもよい。

【 0 0 7 5 】

また、必要に応じて荷電制御剤を用いてもよい。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に摩擦帯電スピードが速く、かつ、一定の摩擦帯電量を安定して維持できる荷

50

電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を懸濁重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0076】

荷電制御剤としてはトナーを負荷電性に制御するものと正荷電性に制御するものがある。トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸およびダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸およびその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのようなフェノール誘導體類、尿素誘導體、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、および、荷電制御樹脂が挙げられる。

10

【0077】

一方、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような4級アンモニウム塩、および、これらの類似体であるホスホニウム塩のようなオニウム塩およびこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、および、フェロシアン化物）；高級脂肪酸の金属塩；荷電制御樹脂。

20

【0078】

これら荷電制御剤は、単独でまたは2種類以上組み合わせて添加してもよい。

【0079】

これら荷電制御剤の中でも、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もしくはジルコニウムであるものが好ましい。

【0080】

荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.01質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10.0質量部以下である。

【0081】

また、荷電制御樹脂は、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体を用いることが好ましい。スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体としては、特にスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーまたはスルホン酸基含有メタクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上含有することが好ましい。より好ましくは5質量%以上含有することである。荷電制御樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が35以上90以下、ピーク分子量(Mp)が10,000以上30,000以下、重量平均分子量(Mn)が25,000以上50,000以下であるものが好ましい。これを用いた場合、トナーに求められる熱特性に影響を及ぼすことなく、好ましい摩擦帯電特性を付与することができる。さらに、荷電制御樹脂がスルホン酸基を含有しているため、着色剤の分散液中の荷電制御樹脂自身の分散性、および、着色剤の分散性が向上し、着色力、透明性、および、摩擦帯電特性をより向上させることができる。

30

40

【0082】

重合性単量体を重合させるために、重合開始剤を用いてもよい。本発明に用いることができる重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤が挙げられる。有機過酸化物系開始剤としては、以下のものが挙げられる。ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ- -クミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチル

50

ケトンパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、および、tert-ブチル-パーオキシビバレートなどである。

【0083】

アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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、および、アゾビスメチルブチロニトリルなどが挙げられる。

【0084】

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩、および、アンモニウム塩)の無機過酸化物、および、4価のセリウム塩の酸化性金属塩が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩(2価の鉄塩、1価の銅塩、および、3価のクロム塩)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン、および、エチルアミンのような炭素数1~6程度のアミン)、ヒドロキシルアミンのようなアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムヒドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、および、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1~6)、アスコルビン酸またはその塩、および低級アルデヒド(炭素数1~6)が挙げられる。

【0085】

重合開始剤は、10時間半減期温度を参考に選択し、単独または二種以上を混合して利用される。重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、重合性単量体100質量部に対して0.5質量部以上20.0質量部以下添加することが好ましい。

【0086】

また、重合度を制御するため公知の連鎖移動剤、および、重合禁止剤をさらに添加し用いることも可能である。

【0087】

重合性単量体を重合させる場合に各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、4,4'-ジビニルビフェニル、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、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、および、トリメチロールプロパントリメタクリレートのような多官能性化合物が挙げられる。

【0088】

水系媒体を調製するとき使用する分散安定剤としては、公知の無機化合物の分散安定剤、および、有機化合物の分散安定剤を用いることができる。無機化合物の分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、および、アルミナが挙げられる。一方、有機化合物の分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびその塩、および、デンプンが挙げられる。これら分散安定剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して0.2質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

【0089】

これら分散安定剤の中で、無機化合物の分散安定剤を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、より細かい粒径の分散安定剤を得るために、水系媒体中で無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高攪拌下において、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することで得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

トナー粒子（二酸化炭素による暴露処理前または暴露処理後のトナー粒子）には、トナーへの各種特性を付与するために外添剤を外添してもよい。トナーの流動性を向上させるための外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および、それらの複酸化物微粒子のような無機微粒子が挙げられる。無機微粒子の中でもシリカ微粒子および酸化チタン微粒子が好ましい。例えば、トナー粒子に、無機微粒子を外添混合してトナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。無機微粒子の外添方法は公知の方法を採用すればよい。例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））を用いて混合処理を行う方法が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

シリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカまたはヒュームドシリカ、および、水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粒子としては、表面およびシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他のような金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粒子であってもよい。

【 0 0 9 2 】

無機微粒子は、その表面を処理剤によって疎水化処理することによって、トナーの摩擦帯電量の調整、環境安定性の向上、および、高温高湿下での流動性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粒子を用いることが好ましい。トナーに外添された無機微粒子が吸湿すると、トナーの摩擦帯電量、および、流動性が低下し、現像性や転写性の低下が生じやすくなる。

【 0 0 9 3 】

無機微粒子を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、および、有機チタン化合物が挙げられる。その中でも、シリコンオイルが好ましい。これらの処理剤は単独で用いてもまたは併用してもよい。

【 0 0 9 4 】

無機微粒子の総添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して 1.0 質量部以上 5.0 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 1.0 質量部以上 2.5 質量部以下である。外添剤は、トナー粒子に添加したときの耐久性の点から、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。

【 0 0 9 5 】

二酸化炭素による暴露処理工程は、無機微粒子を外添する前のトナー粒子、または無機微粒子を外添した後のトナーのどちらで行っても良い。具体的には、(i) の暴露処理工程の場合は、処理前のトナー粒子に二酸化炭素を暴露してトナー粒子を得て、そのトナー粒子に外添剤を添加してトナーを得る。一方、(ii) の暴露処理工程の場合は、トナー粒子に外添剤を外添して処理前のトナーを得て、その処理前のトナーに二酸化炭素を暴露してトナーを得る。二酸化炭素による暴露処理に使用する加圧保持装置は所定の圧力、温度に調節できるものであれば、特に限定しないが、図 1 示す加圧保持装置の一例に基づいて説明する。

【 0 0 9 6 】

図 1 には、加圧保持タンク T a 1 には、媒体が圧力調節バルブ V 2 を通り外部に排出する際に、二酸化炭素の暴露処理後のトナーが二酸化炭素と共にタンク T a 1 の外部に流出しないようにフィルターを備えている。さらに混合のために攪拌する攪拌装置を有している。

【 0 0 9 7 】

二酸化炭素の暴露処理は、まず処理前トナー粒子または処理前トナーを T 1 () に温

10

20

30

40

50

度調節されたタンク T a 1 に投入し、攪拌を行う。次にバルブ V 1 を開き、二酸化炭素が保存されている容器 B 1 から圧縮ポンプ P 1 を用いて圧縮した状態の二酸化炭素を T a 1 に導入し、T a 1 内を所定の圧力まで昇圧する。所定の圧力に達したところで、ポンプを止め、バルブ V 1 を閉じ圧力保持を行う。所定の保持時間が経ったところで、バルブ V 2 を開き、二酸化炭素を T a 1 の外部に排出し、タンク T a 1 の圧力を大気圧まで減圧する。これらの工程を経ることによって二酸化炭素の暴露処理されたトナー粒子またはトナーを得る。

【 0 0 9 8 】

以下、本発明に係る各種物性の測定方法について説明する。

【 0 0 9 9 】

< S P 値の計算方法 >

本発明における S P 値は、F e d o r s の式 (3) を用いて求めた。ここでの e_i 、および、 v_i の値は著「コーティングの基礎科学」54～57頁、1986年(槇書店)の表3～9による原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積(25)」を参照にした。

$$i = [E v / V]^{1 / 2} = [e_i / v_i]^{1 / 2} \quad \text{式 (3)}$$

$E v$: 蒸発エネルギー

V : モル体積

e_i : i 成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

v_i : i 成分の原子または原子団のモル体積

例えば、ヘキサジオールは、原子団 (- O H) × 2 + (- C H ₂) × 6 から構成され、計算 S P 値は下記式で求められる。

$$i = [e_i / v_i]^{1 / 2} = [\{ (5 2 2 0) \times 2 + (1 1 8 0) \times 6 \} / \{ (1 3) \times 2 + (1 6 . 1) \times 6 \}]^{1 / 2}$$

S P 値 (i) は 1 1 . 9 5 となる。

【 0 1 0 0 】

< 結着樹脂の分子量の測定方法 >

結着樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により、以下のようにして測定する。

【 0 1 0 1 】

まず、室温で、結着樹脂をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0 . 2 μ 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。なお、サンプル溶液は、T H F に可溶性成分の濃度が 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 : 高速 G P C 装置「H L C - 8 2 2 0 G P C」[東ソー(株)製]

カラム : L F - 6 0 4 の 2 連

溶離液 : T H F

流速 : 0 . 6 m l / m i n

オープン温度 : 4 0

試料注入量 : 0 . 0 2 0 m l

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「T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0、F - 4 5 0、F - 2 8 8、F - 1 2 8、F - 8 0、F - 4 0、F - 2 0、F - 1 0、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5 0 0 0、A - 2 5 0 0、A - 1 0 0 0、A - 5 0 0」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【 0 1 0 2 】

< 結着樹脂の酸価測定 >

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 m g 数である。結着樹脂の酸価は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に準じて測定されるが、具体的には、

10

20

30

40

50

以下の手順に従って測定する。

【0103】

(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。

【0104】

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 mol/l 塩酸 25 ml を三角フラスコに取り、フェノールフタレイン溶液を数滴加え、水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した水酸化カリウム溶液の量から求める。前記 0.1 mol/l 塩酸は、JIS K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

10

【0105】

(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 (2:1) の混合溶液 100 ml を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴加え、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 30 秒間続いたときとする。

20

【0106】

(B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン/エタノール (2:1) 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。

【0107】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

【0108】

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

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ァクター、S : 試料 (g) である。

30

【0109】

< トナーのガラス転移温度の測定 >

トナーのガラス転移温度 (T_g) 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。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。

【0110】

具体的には、トナー 5 mg を精秤し、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る。これを、測定範囲 20 から 140 の間で、昇温速度 1 / min、振幅温度幅 ± 0.318 / min の設定でモジュレーション測定を行う。この昇温過程で、温度 20 から 140 の範囲において比熱変化が得られる。

40

【0111】

結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、可逆比熱変化曲線の比熱変化が出る前と出た後の、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線とガラス転移の階段状変化部分の曲線が交わる点の温度とする。

【0112】

なお、1 回目の昇温時のガラス転移温度を T_{g1} とし、昇温後 10 / min の降温速度で冷却した後、2 回目の昇温時のガラス転移温度を T_{g2}、二酸化炭素による暴露処理

50

前のトナーの1回目の昇温時のガラス転移温度をT_{g3}とした。

【0113】

< 結着樹脂および結晶性樹脂の構造の特定 >

結着樹脂および結晶性樹脂の構造は核磁気共鳴分光分析 (¹H-NMR) [400 MHz、CDCl₃、室温(25)] を用いて特定した。測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400 MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：64回

10

【0114】

< トナーからの結着樹脂中の結晶性樹脂の含有量の測定 >

結晶性樹脂の含有量は、結着樹脂および結晶性樹脂各々の核磁気共鳴分光分析 (¹H-NMR) スペクトルを基にトナーの核磁気共鳴分光分析 (¹H-NMR) スペクトルの積分値から算出した。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400 MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：64回

20

【実施例】

【0115】

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25及び27は参考例である。また、実施例および比較例の部数および%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。まず、実施例で用いる結晶性樹脂について述べる。

【0116】

< 結晶性樹脂1の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0部、および、1,10-デカンジオール93.5部を添加して攪拌しながら温度130 まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.7部を加えた後、温度160 に昇温し5時間かけて縮重合する。その後、温度180 に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させてポリエステル(1)を得た。

30

【0117】

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器にポリエステル(1)100.0部、脱水クロロホルム440.0部を添加して完全に溶解させた。その後、トリエチルアミン5.0部を加え、氷冷させながら、2-ブロモイソブチリルプロミド15.0部を徐々に加えた。その後、室温(25)で一昼夜攪拌した。メタノール550.0部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させてポリエステル(2)を得た。

40

【0118】

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られたポリエステル(2)100.0部、スチレン300.0部、臭化銅(I)3.5部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン8.5部を添加して攪拌しながら、温度110 で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール250.0部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去した。その後、50 に設定した真空乾燥機で乾燥してスチレンブロック変性ポリエステルである結晶性樹脂1を得た。得られた結晶性樹脂1の物性を表1に示す。

【0119】

50

< 結晶性樹脂 2 の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸 100.0 部、および、1,9-ノナンジオール 93.5 部を添加して攪拌しながら温度 130 まで加熱した。チタン(IV)イソプロポキシド 0.7 部を加えた後、温度 160 に昇温し 5 時間かけて縮重合する。その後 210 に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、結晶性樹脂 2 を得た。得られた結晶性樹脂 2 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 0 】

< 結晶性樹脂 3、5～8 の製造 >

表 1 に示すような原料および製造条件に変更すること以外は結晶性樹脂 1 の製造方法と同様にして結晶性樹脂 3、5～8 を得た。得られた結晶性樹脂 3、5～8 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 1 】

< 結晶性樹脂 4 の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸 100.0 部、および、1,9-ノナンジオール 93.5 部を添加して攪拌しながら温度 130 まで加熱した。チタン(IV)イソプロポキシド 0.7 部を加えた後、温度 160 に昇温し 5 時間かけて縮重合する。アクリル酸 15.0 部、スチレン 140.0 部を 1 時間かけて滴下した。160 に保持したまま 1 時間攪拌を続けた後、8.3 kPa にて 1 時間スチレン樹脂成分の単量体の除去を行った。その後 210 に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、結晶性樹脂 4 を得た。得られた結晶性樹脂 4 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表 1

	ポリエステル部位		ビニルポリマー部位		結晶性樹脂全体	
	酸モノマー	アルコールモノマー	ビニルモノマー	Mw	St変性	Mw
結晶性樹脂1	セバシン酸	1,10-デカンジオール	スチレン	5000	ブロック	20000
結晶性樹脂2	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	-	-	なし	25000
結晶性樹脂3	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	スチレン	5000	ブロック	18000
結晶性樹脂4	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	スチレン	12000	グラフト	22200
結晶性樹脂5	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	5000	ブロック	20000
結晶性樹脂6	ドデカン二酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	5000	ブロック	20000
結晶性樹脂7	テレフタル酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	5000	ブロック	18000
結晶性樹脂8	ペンタデカノラクトン		スチレン	9000	ブロック	25000

【 0 1 2 3 】

< トナー 1 の製造 >

温度 60 に加温したイオン交換水 1300.0 部に、リン酸三カルシウム 9.0 部を添加し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて、攪拌速度 15,000 rpm にて攪拌し、水系媒体を調製した。

【 0 1 2 4 】

また、下記の結着樹脂材料をプロペラ式攪拌装置にて攪拌速度 100 rpm で攪拌しながら、混合して混合液を調製した。

・スチレン

75.0 部

50

- ・ n - ブチルアクリレート 25.0部
- ・ 結晶性樹脂 1 5.0部

次に上記溶液に、

- ・ シアン着色剤 (C . I . ピグメントブルー 15 : 3) 6.5部
- ・ 負荷電制御剤 (ボントロン E - 88 、 オリエント化学社製) 0.5部
- ・ 炭化水素ワックス (T m = 78) 9.0部
- ・ 極性樹脂 5.0部

(スチレン - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体、酸価 10 mg KOH / g、T g = 80、M w = 15,000)

を加え、その後、混合液を温度 65 に加温した後に T . K . ホモミクサー (特殊機化工業株式会社製) にて、攪拌速度 10,000 rpm にて攪拌し、溶解、分散し、重合性単量体組成物を調整した。

【 0 1 2 5 】

続いて、上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、重合開始剤として

・ パーブチル PV (10 時間半減期温度 54.6 (日本油脂製)) 8.0部を加え、温度 70 にて T . K . ホモミクサーを用いて、攪拌速度 15,000 rpm で 20 分間攪拌し、造粒した。

【 0 1 2 6 】

プロペラ式攪拌装置に移して攪拌速度 200 rpm で攪拌しつつ、温度 85 で 5 時間、重合性単量体組成物中の重合性単量体であるスチレンおよび n - ブチルアクリレートを重合反応させ、トナー粒子を含むスラリーを製造した。重合反応終了後、該スラリーを冷却した。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を得た。トナー粒子中には、スチレン - アクリル樹脂が 65.0部、ブロックポリマーが 35.0部、シアン着色剤が 6.5部、ワックスが 9.0部、負荷電性制御剤が 0.5部、負荷電性制御樹脂 1 が 0.7部、極性樹脂が 5.0部含まれていた。

【 0 1 2 7 】

上記トナー粒子 100.0部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20 質量 % のジメチルシリコンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子 (1 次粒子径 : 7 nm、BET 比表面積 : 130 m² / g) 1.5 質量部を三井ヘンシェルミキサ (三井三池化工機株式会社製) で 15 分間混合して、二酸化炭素による暴露処理前のトナーを得た。なお、三井ヘンシェルミキサの攪拌速度は 3000 rpm とした。得られた処理前のトナーを図 1 に示すような装置に投入し、温度 25、圧力 2.5 MPa の二酸化炭素で 60 分間保持し二酸化炭素による暴露処理を施した。その後、圧力調整バルブを開き大気圧まで減圧することでトナー 1 を得た。得られたトナー 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

< トナー 2 ~ 28 および トナー 30 ~ 35 の製造 >

表 2 及び 3 に示すように原材料および添加部数を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 2 ~ 28 および トナー 30 ~ 35 を得た。

【 0 1 2 9 】

< トナー 29 の製造 >

- ・ スチレン - アクリル樹脂 100.0部
- (スチレン : n - ブチルアクリレート = 75 : 25 (質量比) の共重合物) (M w = 15,000)
- ・ 結晶性樹脂 2 5.0部
- ・ メチルエチルケトン 100.0部
- ・ 酢酸エチル 100.0部
- ・ 炭化水素ワックス (T m = 78) 9.0部
- ・ シアン着色剤 (C . I . ピグメントブルー 15 : 3) 6.5部

・負荷電性制御樹脂 1

1.0部

上記材料を、アトライター（三井金属社製）を用いて3時間分散し、着色剤分散液を得た。

【0130】

一方、温度60に加熱したイオン交換水3000.0部にリン酸カルシウム27.0部を添加し、TK式ホモキサー（特殊機化工業製）を用いて、攪拌速度10,000rpmにて攪拌し、水系媒体を調製した。上記水系媒体へ上記着色剤分散液を投入し、温度65、N₂雰囲気下において、T.K.ホモキサーにて攪拌速度12,000rpmで15分間攪拌し、着色剤粒子を造粒した。その後、T.K.ホモキサーから通常のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の攪拌速度を150rpmに維持し、内温を温度95

10

【0131】

得られたトナー粒子の分散液に塩酸を加え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。上記分散液を加圧ろ過器にて、ろ過・洗浄をしてトナー凝集物を得た。その後、トナー凝集物を破碎、乾燥してトナー粒子を得た。トナー粒子には、スチレン-アクリル樹脂が65.0部、ブロックポリマーが35.0部、シアン着色剤が6.5部、ワックスが9.0部、負荷電性制御樹脂1が1.0部含まれていた。得られたトナー粒子100.0部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して20質量%のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1次粒子径：7nm、BET比表面積：130m²/g）1.5部を三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）で、攪拌速度3000rpmで15分間混合して処理前のトナーを得た。得られた処理前のトナーを図2に示すような装置に投入し、温度15、圧力2.5MPaの二酸化炭素で180分間保持し暴露処理を施した。その後圧力調整バルブを開き大気圧まで減圧することでトナー29を得た。得られたトナー29の物性を表3に示す。

20

【0132】

【表 2】

表 2

トナー	結晶性樹脂		結着樹脂				CO2暴露条件			トナー物性			
	樹脂No.	質量部	組成	質量部	酸価 (mgKOH/g)	Mw	温度 (°C)	圧力 (MPa)	時間 (分)	Tg1	Tg2/ Tg1	Tg3	ΔSP
1	1	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	60	55.0	0.75	50.0	0.12
2	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
3	3	20.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.65	45.0	0.09
4	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	10	2.5	180	53.0	0.81	50.0	0.18
5	3	20.0	St/n-BA	75/25	0	30000	55	3.0	60	55.0	0.65	45.0	0.09
6	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	10	1.0	180	52.0	0.81	49.0	0.18
7	3	20.0	St/n-BA	75/25	0	30000	55	3.5	60	55.0	0.65	45.0	0.09
8	2	5.0	St/n-BA/MMA/M AA	70/25.5 /2.5/2.0	12	30000	10	2.5	180	53.0	0.81	50.0	0.19
9	2	5.0	St/n-BA/MMA/M AA	70/25/2 .5/2.5	15	30000	10	2.5	180	53.0	0.81	50.0	0.19
10	1	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	5	53.0	0.77	50.0	0.12
11	1	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	3	52.0	0.79	50.0	0.12
12	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	15000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
13	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	10000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
14	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	9000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
15	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	45000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
16	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	50000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18

St : スチレン、n-BA : アクリル酸ブチル、MMA : メタクリル酸メチル、MAA :
メタクリル酸、EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

【 0 1 3 3 】

St : スチレン、n-BA : アクリル酸ブチル、MMA : メタクリル酸メチル、MAA :
メタクリル酸、EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

トナー	樹脂 No.	質量部	組成	質量部	酸価 (mgKOH/g)	Mw	温度 (°C)	圧力 (MPa)	時間 (分)	Tg1	Tg2/Tg1	Tg3	ΔSP
17	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	55000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
18	4	3.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.75	50.0	0.14
19	4	2.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.77	52.0	0.14
20	4	1.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.80	53.0	0.14
21	4	20.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.65	45.0	0.14
22	4	25.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.64	45.0	0.14
23	4	30.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.65	45.0	0.14
24	4	5.0	St/n-BA/EHA	74/10/16	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.75	50.0	0.03
25	4	5.0	St/n-BA/EHA	75/12/13	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.75	50.0	0.01
26	5	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	30	55.0	0.75	50.0	0.19
27	6	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	30	55.0	0.75	50.0	0.21
28	7	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	3.0	60	55.0	0.65	50.0	0.09
29	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	15	2.5	180	54.0	0.80	50.0	0.18
30	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	5	1.0	180	50.0	0.86	50.0	0.18
31	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	10	0.5	180	50.0	0.86	50.0	0.18
32	2	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	4.0	5	-	-	-	0.18
33	2	5.0	St/n-BA/MMA/M AA	68.2/26/2.5/3.3	20	30000	10	2.5	180	53.0	0.81	50.0	0.19
34	8	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	25	2.5	60	55.0	0.87	55.0	0.42
35	1	5.0	St/n-BA	75/25	0	30000	50	大気圧 (空気)	2week	55.0	0.75	50.0	0.12

10

20

30

【0135】

< 画像評価 >

画像評価は、HP社製のカラーレーザープリンタ (Color Laser Jet 3525dn) を一部改造して評価を行った。改造は一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するようにした。また、定着器を任意の温度に変更できるように改造した。このカラーレーザープリンタに搭載されていたブラックトナー用のプロセスカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した。その後、プロセスカートリッジに各トナー (300g) を導入し、トナーを詰め替えたプロセスカートリッジをカラーレーザープリンタに装着し、以下の画像評価を行った。具体的な画像評価項目は下記の通りである。

40

【0136】

〔低温定着性〕

50

転写材にベタ画像（トナーの載り量： 0.9 mg/cm^2 ）を、定着温度を変えてプリントし、下記の基準で評価した。なお、定着温度は定着ローラー表面を非接触の温度計を用いて測定した値である。転写材は、LETTERサイズの普通紙（XEROX 4200、XEROX社製、 75 g/m^2 ）を用いた。

【0137】

（評価基準）

- A：100 でオフセットせず
- B：100 でオフセット発生
- C：110 でオフセット発生
- D：120 でオフセット発生

10

【0138】

〔過帯電画像不良（規制不良）〕

低温常湿環境下（温度10 / 湿度10%RH）において、横線で1%の印字率の画像を35000枚プリントアウト試験した。試験終了後、LETTERサイズのXEROX 4200用紙（XEROX社製、 75 g/m^2 ）にハーフトーン（トナーの載り量： 0.6 mg/cm^2 ）の画像をプリントアウトした。このプリントアウトした画像上に現れた斑点状スジ及びトナーの規制不良に伴う現象ブレード上の塊状のトナーの有無の評価をした。

【0139】

（評価基準）

- A：未発生
- B：斑点状のスジはないが、2、3個所の小さなトナー塊がある
- C：端部に斑点状スジが若干ある、もしくは4、5個所の小さなトナー塊がある
- D：全面に斑点状のスジある、もしくは5個所以上小さなトナー塊または明らかなトナー塊がある。

20

【0140】

〔帯電リーク画像弊害（カブリ）〕

高温高湿環境下（温度33 / 湿度85%RH）において、横線で1%の印字率の画像を35000枚プリントアウト試験した。試験終了後、48時間放置してからさらにプリントアウトした画像の非画像部の反射率（%）を「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）で測定した。得られた反射率を、同様にして測定した未使用のプリントアウト用紙（標準紙）の反射率（%）から差し引いた数値（%）を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。評価は、グロス紙モードで、普通紙（HP Brochure Paper 200g, Glossy、HP社製、 200 g/m^2 ）を用いて行った。

30

【0141】

（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

40

【0142】

〔ブロッキング〕

各トナー5gを50ccの樹脂製カップに取り、温度60 / 湿度10%RHで3日間放置し、凝集塊の有無を調べ、下記の基準で評価した。

【0143】

（評価基準）

- A：凝集塊発生せず
- B：軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる
- C：凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない

50

D：完全に凝集

【0144】

＜トナー中の粗粒の計測＞

トナー中の粗粒は以下のようにして計測した。トナー粒子0.5gを掃除機で吸引することにより、直径10mmの金属メッシュ(400メッシュ)に通す。このときメッシュ上に残ったトナー粒子を粗粒とし、これをテーピングし、紙に貼り付けたものをキーエンス製マイクロ스코ープにて拡大し、粗粒を数える。

【0145】

粗粒の個数(j)を計測し、下記の基準で判断した。

(評価基準)

A：0 $j < 50$

B：50 $j < 100$

C：100 $j < 150$

D：150 j

【0146】

〔実施例1～29〕

実施例1～29では、トナーとして、トナー1～29をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表4に示す。

【0147】

〔比較例1～5〕

比較例1～5では、トナーとしてトナー30～34をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表4に示す。なお、比較例3のトナー32は、トナー粒子が溶融・合一してしまい粗粒が発生したので、低温定着性、過帯電画像不良(規制不良)、カブリ及びブロッキングの評価は行なわなかった。

【0148】

〔参考例〕

参考例として、トナー35を用いて上記評価を行った。その評価結果を表4に示す。

【0149】

10

20

【表 4】

表 4

		粗粒	低温定着	ブロッキング	規制不良	カブリ
実施例1	トナー1	A(12)	A	A	A	A(0.3)
実施例2	トナー2	A(8)	A	A	A	A(0.4)
実施例3	トナー3	A(25)	A	A	A	A(0.3)
実施例4	トナー4	A(4)	A	B	A	A(0.2)
実施例5	トナー5	B(45)	A	A	A	A(0.3)
実施例6	トナー6	A(4)	A	C	B	B(0.8)
実施例7	トナー7	C(120)	A	A	A	A(0.2)
実施例8	トナー8	A(8)	A	B	A	A(0.4)
実施例9	トナー9	A(5)	A	B	B	B(0.7)
実施例10	トナー10	A(12)	A	A	A	A(0.2)
実施例11	トナー11	A(13)	A	B	A	A(0.3)
実施例12	トナー12	A(16)	A	A	A	A(0.3)
実施例13	トナー13	A(21)	A	A	B	A(0.3)
実施例14	トナー14	A(32)	A	A	B	B(0.9)
実施例15	トナー15	A(18)	A	A	A	A(0.4)
実施例16	トナー16	A(15)	A	B	A	A(0.2)
実施例17	トナー17	A(10)	B(102)	B	A	A(0.3)
実施例18	トナー18	A(12)	A	A	A	A(0.3)
実施例19	トナー19	A(10)	B(105)	A	A	A(0.2)
実施例20	トナー20	B(72)	C(115)	A	A	A(0.4)
実施例21	トナー21	A(10)	A	A	A	A(0.3)
実施例22	トナー22	A(8)	A	A	B	B(1.2)
実施例23	トナー23	A(5)	A	B	C	C(2.5)
実施例24	トナー24	A(11)	A	A	A	A(0.3)
実施例25	トナー25	A(13)	A	B	A	A(0.2)
実施例26	トナー26	A(11)	A	A	A	A(0.3)
実施例27	トナー27	A(17)	B(102)	A	A	A(0.4)
実施例28	トナー28	A(14)	B(103)	B	A	A(0.4)
実施例29	トナー29	B(91)	A	A	B	A(0.3)
比較例1	トナー30	A(16)	A	D	C	C(1.8)
比較例2	トナー31	A(17)	A	D	C	C(1.7)
比較例3	トナー32	D(融着)	-	-	-	-
比較例4	トナー33	A(15)	A	D	C	C(1.9)
比較例5	トナー34	A(12)	D(123)	A	A	A(0.4)
参考例	トナー35	A(5)	A	A	A	A(0.3)

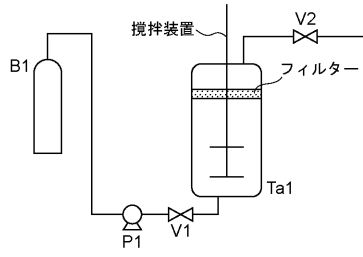
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 高田 晴美
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 田川 麗央
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2015-004972(JP,A)
特開2010-168529(JP,A)
特開2010-132851(JP,A)
特開2006-065015(JP,A)
特開2010-168530(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0349232(US,A1)
米国特許出願公開第2011/0060110(US,A1)
国際公開第2005/071493(WO,A1)
米国特許出願公開第2011/0020741(US,A1)
中国特許出願公開第104181785(CN,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08 - 9/097