

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7301560号
(P7301560)

(45)発行日 令和5年7月3日(2023.7.3)

(24)登録日 令和5年6月23日(2023.6.23)

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

請求項の数 4 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-42839(P2019-42839)	(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31年3月8日(2019.3.8)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-144329(P2020-144329 A)	(72)発明者	秋山 弘貴 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9月10日(2020.9.10)	(72)発明者	森部 修平 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3月4日(2022.3.4)	(72)発明者	友野 寛之 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	佐伯 達也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、
 該結着樹脂は、結晶性樹脂を含有し、
該結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂を含み、
 該トナーの示差走査熱量測定DSCにて得られる温度-吸熱量曲線において、該結晶性樹脂由来の吸熱ピークが存在し、
 該結晶性樹脂由来の吸熱ピークのピーク温度をTpとしたときの該トナーの粘弾性測定において、
 $G'(Tp - 5, 0.01Hz)$ における貯蔵弾性率を $G'(Tp - 5, 0.01Hz)$ とし、
 $G'(Tp - 5, 10Hz)$ における貯蔵弾性率を $G'(Tp - 5, 10Hz)$ とし、
 $G'(Tp - 30, 10Hz)$ における貯蔵弾性率を $G'(Tp - 30, 10Hz)$ としたときに、下式を満たし、

$$\frac{G'(Tp - 30, 10Hz)}{G'(Tp - 5, 0.01Hz)} \geq 1.30$$

$$\frac{G'(Tp - 5, 10Hz)}{G'(Tp - 5, 0.01Hz)} \geq 2.20$$
該トナーは、フィラーを含有し、
該フィラーは、セルロース構造を有し、
該フィラーの粘弾性測定において、温度Tp - 30、周波数10Hzにおける貯蔵弾性率をGF'(Tp - 30, 10Hz)とし、温度Tp - 5、周波数0.01Hzにおける貯蔵弾性率をGF'(Tp - 5, 0.01Hz)としたときに、下式を満たすことを特徴

10

20

とするトナー。

$0.70 \text{ GF}' (T_p - 30, 1.0 \text{ Hz}) / \text{GF}' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz}) \geq 1.30$

【請求項 2】

前記フィラーは、結晶性を有する、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記フィラーは、リグニン/セルロース複合体を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナーにおける前記結晶性樹脂由来の吸熱ピークの吸熱量が、 20 J/g 以上 200 J/g 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【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、磁気記録法などに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真装置に於いても省エネルギー化が大きな技術的課題として考えられ、定着装置にかかる熱量の削減が望まれている。また、高生産性を実現するために高速印刷の需要も増えている。これらの課題を達成するために、トナーにおいて、より低エネルギーで定着が可能な、いわゆる「低温定着性」のニーズが高まっている。

また、商業印刷までの適用も考えた高品位な画質が求められるようになってきている。

従来、低温定着性を達成するために、トナーの結着樹脂に融点で急激に軟化する「シャープメルト性」を有した結晶性樹脂を用いたものが開示されている。

例えば、特許文献 1 では結晶性樹脂として結晶性ポリエステルを用いたトナーを例示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2004 - 191927 号公報
特開 2013 - 200559 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

結晶性樹脂を使用したトナーは定着性が向上するものの、高速印刷時には結晶性樹脂の脆性から定着時の圧力により定着ムラが発生する。また、低温定着性のさらなる向上を目指し結晶性樹脂を大量に用いた系においては、結晶性樹脂の結晶状態の不均一さが無視できなくなる。それによりトナー粒子ごとに結晶性樹脂の融点がずれていたり、吸熱量が異なっていたりし、定着ムラが発生することがわかった。

一方、特許文献 2 では、フィラー効果による結晶性樹脂の脆性改善を目的に、結晶性樹脂の中に炭酸塩のフィラーを用いた例が開示されている。しかしながら、結晶状態の改善までには至らず、定着ムラを改善するには十分ではないことがわかった。

すなわち、結晶性樹脂を用いたトナーにおいて、低温定着性の良化と定着ムラの改善という課題を両立するには結晶性樹脂の強度を向上させかつ結晶状態を均一にする必要がある。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、結晶性樹脂を含有するトナーにおいて、低温定着性を向上させつつ、高速印刷時においても定着ムラを抑制し高品位な画像を得ることのできるトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

10

20

30

40

50

該結着樹脂は、結晶性樹脂を含有し、

該結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂を含み、

該トナーの示差走査熱量測定 D S C にて得られる温度 - 吸熱量曲線において、該結晶性樹脂由来の吸熱ピークが存在し、

該結晶性樹脂由来の吸熱ピークのピーク温度を T_p としたときの該トナーの粘弾性測定において、

温度 $T_p - 5$ 、周波数 0.01 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 5$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 10 \text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 30$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ としたときに、下式を満たし、

$$\frac{G'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})}{G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})} \geq 1.30$$

$$\frac{G'(T_p - 5, 10 \text{ Hz})}{G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})} \geq 2.20$$

該トナーは、フィラーを含有し、

該フィラーは、セルロース構造を有し、

該フィラーの粘弾性測定において、温度 $T_p - 30$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G_F'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 5$ 、周波数 0.01 Hz における貯蔵弾性率を $G_F'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ としたときに、下式を満たすことを特徴とするトナーに関する。

$$0.70 \leq \frac{G_F'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})}{G_F'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})} \leq 1.30$$

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、結晶性樹脂を用いたトナーにおいて、低温定着性を維持したまま定着ムラを改善したトナーを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明において、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。

本発明は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂は、結晶性樹脂を含有し、

該トナーの示差走査熱量測定 D S C にて得られる温度 - 吸熱量曲線において、該結晶性樹脂由来の吸熱ピークが存在し、

該結晶性樹脂由来の吸熱ピークのピーク温度を T_p としたときの該トナーの粘弾性測定において、

温度 $T_p - 5$ 、周波数 0.01 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 5$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 10 \text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 30$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ としたときに、下式を満たすことを特徴とするトナーである。

$$\frac{G'(T_p - 30, 10 \text{ Hz})}{G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})} \geq 1.40$$

$$\frac{G'(T_p - 5, 10 \text{ Hz})}{G'(T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})} \geq 2.20$$

【0008】

本発明のトナーを用いることにより、結晶性樹脂を含有するトナーにおいても低温定着性を向上したうえで高速印刷時の定着ムラを改善し、高品位な画像を得ることができる。

先述の通り、結晶性樹脂はそのシャープメルト性から温度への感度が高いだけでなく、その脆性から圧力への感度も高い。さらに融点直前ではこれらが相まって圧力への感度は更に向上する。そのため、紙などへ定着する際、表面の凹凸の影響により紙の凸部に存在するトナーには熱、圧力ともに大きくかかってしまうため、凸部に存在するトナーは過剰に溶融してしまう。そのため、トナーの粒状感が消失し平滑になってしまうため、該凸部が高グロス部となってしまう。

一方、凹部に存在するトナーは定着時の圧力を受けにくくトナー粒子が完全に溶融せず粒状感を維持する。その影響で該凹部は低グロス部となってしまう、定着ムラが発生する

10

20

30

40

50

。低速印刷時には定着器から十分な熱量を受けられるため、このような定着ムラはあまり見られないが、高速印刷時には完全に溶融するまでの熱量が十分に得られないため定着ムラが発生しやすい。

【0009】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、結晶性樹脂を用いたトナーにおいて、トナーの貯蔵弾性率をある一定範囲に制御することで上記課題を解決できることを見出した。以下に詳細を記述する。

貯蔵弾性率をある一定範囲に制御することで、融点直前での圧力依存性を低下させ過剰に溶融するトナーの発生を防ぎ、定着ムラを抑制することができる。

具体的には、トナーの示差走査熱量測定DSCにて得られる温度-吸熱量曲線において、結晶性樹脂由来の吸熱ピークを有し

10

結晶性樹脂由来の吸熱ピークのピーク温度を T_p としたときの該トナーの粘弾性測定において、

温度 $T_p - 5$ 、周波数 0.01 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ とし、温度 $T_p - 30$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 30, 10\text{ Hz})$ としたときに $G'(T_p - 30, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ 1.40 であることが重要である。

【0010】

$G'(T_p - 30, 10\text{ Hz})$ は熱量がかかっていない状態の貯蔵弾性率を表している。また、 10 Hz という周波数は高周波数であり、トナーの変形量が小さいときの振る舞いと対応が取れる。一方、 $G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ は融点直前の変形しやすい状況での低周波数の変位、すなわちトナーに大変形を加えた時の状況を表している。

20

これらの比率である $G'(T_p - 30, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ の値が小さいということは低温・小変形時と高温・大変形時の変形量の差が小さいことを意味している。これは融点直前までトナーの変形がみられず、熱・圧力のムラに対して影響を受けにくいことを表している。 $G'(T_p - 30, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ が 1.40 を超えてしまうと紙上で熱、圧力ムラの影響を受けやすくなり定着後の画像に定着ムラが発生してしまう。

該比は、より好ましくは 1.30 以下である。一方、下限は特に制限されないが、好ましくは 1.00 以上であり、より好ましくは 1.10 以上である。

30

T_p は、 50 以上 150 以下が好ましく、 55 以上 90 以下がより好ましい。

【0011】

また、温度 $T_p - 5$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G'(T_p - 5, 10\text{ Hz})$ としたときに、 $G'(T_p - 5, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ 2.20 であることが重要である。

本発明者らが検討を重ねた結果、 $G'(T_p - 5, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ はトナー粒子中の結晶性樹脂の量や結晶化度が高いほど値が小さくなることが分かった。一方で、該比は、非晶性樹脂の割合が増えるほど値が高くなることが分かった。特に、 $T_p - 5$ が、トナー粒子に含有される非晶性樹脂及び結晶性樹脂中の非晶性部分のガラス転移温度 T_g を上回っている場合はより値が大きくなる。

40

これは、ある程度過熱された状態である $T_p - 5$ において非晶性樹脂がガラス状態や加熱されて粘度が低下した状態であるため圧力依存性が大きくなったためであると考えられる。上記の理由から $G'(T_p - 5, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ は定着性と相関し、値が大きくなるほど定着性は低下する。

$G'(T_p - 5, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ は、好ましくは 2.00 以下であり、より好ましくは 1.90 以下である。一方、下限は特に制限されないが、好ましくは 1.00 以上であり、より好ましくは 1.30 以上である。

このとき $G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz})$ は $1.0 \times 10^7\text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8\text{ Pa}$ 以下が好ましい。この範囲であるとトナーの強度と低温定着性を両立させやすくなる。

【0012】

50

上記物性のうち $G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz}) = 1.40$ を得るために、トナー粒子はフィラーを含有することが好ましい。用いられるフィラーとしては、貯蔵弾性率が上記条件を満たしうるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、有機フィラーと無機フィラーなどがあげられる。有機フィラーとしては例えばセルロースフィラー、ポリ乳酸フィラー、リグニンフィラー、などがあげられる。無機フィラーとしてはシリカフィラーや磁性フィラーなどがあげられる。

また、 $G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ は、フィラーの種類などにより制御することもできる。

【0013】

加えて、フィラーの粘弾性測定において、温度 $T_p - 30$ 、周波数 10 Hz における貯蔵弾性率を $G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ 、温度 $T_p - 5$ 、周波数 0.01 Hz における貯蔵弾性率を $G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ としたときに

$0.70 \leq G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz}) \leq 1.30$ であることが好ましい。

より好ましくは、

$0.90 \leq G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz}) \leq 1.20$ である。

上記式を満たすことは、 $T_p - 30$ から $T_p - 5$ の範囲でフィラーの貯蔵弾性率の変化が少ないことを示している。結晶性樹脂以外にこのような材料を共存させることで結晶性樹脂の貯蔵弾性率の変化が少なくなる。すなわち、 $G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ が小さくなる。

$G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz}) / G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ の値は、フィラーの含有量を制御することにより制御することができる。

【0014】

また、フィラーは結晶性を有することが好ましい。フィラーが結晶性を有することで結晶性樹脂の結晶と相互作用し、結晶性樹脂の結晶化度が向上する。それによりトナー粒子ごとの結晶性樹脂の融点や吸熱量が均一化され定着ムラを抑制できる。

フィラーが結晶性を有するか否かは、X線回折測定により判断できる。

【0015】

トナー中のフィラーの含有量は、 0.5 質量%以上 50 質量%以下が好ましく、 0.5 質量%以上 30 質量%以下がより好ましい。該含有量が 0.5 質量%以上であると貯蔵弾性率の効果が十分に発揮され、 50 質量%以下であると低温定着性が良好になる。

結晶性樹脂の含有量に対するフィラーの含有量の質量比（フィラー / 結晶性樹脂）は、好ましくは $1/200 \sim 1/1$ であり、より好ましくは $1/100 \sim 1/3$ である。

【0016】

さらに、フィラーがセルロース構造を有することがより好ましい。フィラーが、セルロース粉末を含むことがより好ましく、セルロース粉末であることがさらに好ましい。セルロースはトナーに一般的に使用される結晶性樹脂と近い位置に回折ピークを有する。すなわちセルロースと結晶性樹脂は近しい結晶格子の間隔を有することから結晶性樹脂の結晶化度をより向上させることができる。それにより定着ムラを抑制できる。セルロース粉末は市販のものを用いることもでき、例えば、セルロースフィラー（Avicel PH-101（SIGMA-ALDRICH製））などが挙げられる。

【0017】

フィラーが、リグニン / セルロース複合体を含有することが好ましく、リグニン / セルロース複合体であることがより好ましい。リグニンをさらに含有することで熱伝導率が向上し、低温定着性が良化する。これは、各々を単体で含有するよりも複合体状態で含有する方が効果が大きい。リグニン / セルロース複合体は木材からパルプを得る中間体として得ることができる。植物資源を機械的処理及び / 又は化学的処理することで、該植物資源中の化学的な結合を切断してヘミセルロースを除去し、リグニン及びセルロースが化学結

10

20

30

40

50

合したリグニン/セルロース複合体が取り出せる。

リグニン/セルロース複合体は、FT-IR分析において $1240\text{ cm}^{-1} \sim 1220\text{ cm}^{-1}$ 付近にリグニン及びセルロースの結合を示すエーテル結合の吸収帯が確認されることが好ましい。

リグニン/セルロース複合体は例えば、特開2014-172955号公報に記載の方法で得ることができる。具体的には、竹などの木材を、好ましくは $170 \sim 250$ の過熱水蒸気を用いて加熱処理した後、目的の長軸径分布になるまで粉碎することで、リグニン/セルロース複合体を含む過熱水蒸気処理竹粉を得ることができる。例えば、バンブーテクノ社製の過熱水蒸気処理竹粉など市販のものを用いることもできる。

【0018】

フィラーはトナー中に内包されることが好ましい。そのためフィラーの長径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。市販のフィラーを用いる際に別途粉碎機や分級器を使用し粒度を調整することも可能である。フィラー径の下限は特に問わないが、例えばセルロースナノファイバーのようなナノスケールのもので使用してもよい。

トナーの重量平均粒径(D4)は、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $12.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

フィラーの平均長軸径は、 5 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0019】

上記物性のうち $G'(T_p - 5, 10\text{ Hz}) / G'(T_p - 5, 0.01\text{ Hz}) \geq 2.20$ を得るためには、トナーにおける結晶性樹脂由来の吸熱ピークの吸熱量が、 20 J/g 以上 200 J/g 以下であることが好ましく、 40 J/g 以上 200 J/g 以下であることがより好ましい。上記範囲であると良好な低温定着性を得ることができる。

【0020】

トナー粒子は、結着樹脂として結晶性樹脂を含有する。以下、結晶性樹脂について記載する。

本発明において、結晶性樹脂としては、結晶性を有し、貯蔵弾性率が上記条件を満たしうる樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。樹脂とは、例えば、ピーク分子量(Mp)が、 1000 以上のものが挙げられる。

結晶性樹脂は、示差走査熱量計(DSC)を用いた示差走査熱量測定において、融解吸熱ピーク(融点)を有する。

用いられる結晶性樹脂としては、例えば、結晶性ポリエステル樹脂、結晶性エステル化合物、結晶性ポリウレタン樹脂、結晶性ポリウレア樹脂、結晶性ポリアミド樹脂、結晶性ポリエーテル樹脂、結晶性ビニル樹脂、及びこれらの変性結晶性樹脂などが挙げられる。好ましくは、結晶性ポリエステル樹脂、ウレタン変性された結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂とビニル樹脂とのハイブリッド樹脂が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

2種以上併用した際は最も低温側に観測される吸熱ピークの融点を T_p とする。これらの中でも、融点及び機械的強度の観点から、結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂を含むことが好ましい。結晶性樹脂中の結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、 $20\text{ 質量}\% \sim 100\text{ 質量}\%$ が好ましい。

【0021】

結晶性ポリエステル樹脂は特に限定されるものではないが、ジオール成分とジカルボン酸成分を縮重合して得られるものが挙げられる。

上記ジオール成分としては、具体的には以下のものが挙げられる。

エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-イコサンジオ

10

20

30

40

50

ール、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、シクロヘキサンジオール、及びシクロヘキサンジメタノール、並びに、これらの誘導体。誘導体としては、上記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、上記ジオールをエステル化した誘導体が挙げられる。

これらのうち、エステル基濃度及び融点の観点から、炭素数4以上12以下の直鎖脂肪族ジオールが好ましい。また、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサメチロールメラミン、及びヘキサエチロールメラミンなどの3価以上のアルコールを用いてもよい。

【0022】

上記ジカルボン酸成分としては、具体的には以下のものを挙げられる。

シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、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、1,9 - ノナンジカルボン酸、1,10 - デカンジカルボン酸、1,11 - ウンデカンジカルボン酸、1,12 - ドデカンジカルボン酸、1,13 - トリデカンジカルボン酸、1,14 - テトラデカンジカルボン酸、1,16 - ヘキサデカンジカルボン酸、1,18 - オクタデカンジカルボン酸；1,1 - シクロペンテンジカルボン酸、1,4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1,3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1,3 - アダマンタンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p - フェニレン二酢酸、m - フェニレン二酢酸、p - フェニレンジプロピオニック酸、m - フェニレンジプロピオニック酸、ナフタレン - 1,4 - ジカルボン酸、ナフタレン - 1,5 - ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；並びに、これらの誘導体。誘導体としては、上記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、上記ジカルボン酸成分をメチルエステル化、エチルエステル化、又は酸クロライド化した誘導体が挙げられる。

また、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、及びピレントトラカルボン酸などの3価以上の多価カルボン酸を用いることも可能である。

【0023】

結晶性樹脂として結晶性エステル化合物を用いることもできる。多価カルボン酸と脂肪族モノアルコールとのエステル化合物や、多価アルコールと脂肪族モノカルボン酸とのエステル化合物が挙げられる。好ましくは、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールからなる群から選択される少なくとも一の多価アルコールと、炭素数10~22の直鎖脂肪族モノカルボン酸からなる群から選択される少なくとも一の脂肪族モノカルボン酸とのエステル化合物が挙げられる。ジペンタエリスリトールとパルミチン酸とのエステル化合物がより好ましい。

【0024】

低温定着性と耐熱性の観点から、結晶性樹脂の融点は50 以上150 以下が好ましい。50 以上であると耐熱性が良好であり、150 以下で低温定着性が良好になる。

また、結晶性樹脂の分子量はピーク分子量(Mp)で1000以上10000以下が好ましい。1000以上であると上記物性を達成しやすくなり、10000以下であるとトナーが製造しやすい。

結晶性樹脂のTp - 30、10Hzにおける貯蔵弾性率は 1.00×10^7 Pa以上 1.00×10^9 Pa以下が好ましい。 1.00×10^7 Pa以上であると定着ムラを抑制でき、 1.00×10^9 Pa以下であれば低温定着性が良好になる。

【0025】

トナー粒子には結晶性を有さない結着樹脂を含有させてもよい。

結着樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられるが、特に限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。好ましくは、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂及びこれらのハイブリッド樹脂である。

結着樹脂中の結晶性樹脂の含有量は、20質量%以上100質量%以下が好ましく、25質量%以上100質量%以下がより好ましく、35質量%以上100質量%以下がさら

10

20

30

40

50

に好ましい。

【 0 0 2 6 】

トナー粒子は、磁性体又は着色剤を含有してもよい。

磁性体としては以下のものを例示できる。

マグネタイト、ヘマタイト、フェライトのような酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ビスマス、カルシウム、マンガン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が挙げられる。

磁性体の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して、10 質量部以上 200 質量部以下が好ましく、20 質量部以上 150 質量部以下がより好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

着色剤は、例えば以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用可能である。

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、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が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が挙げられる。

20

シアン着色剤としては、銅フタロシアニ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等が挙げられる。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

着色剤の含有量は、結着樹脂 100 . 0 質量部に対して 3 . 0 質量部以上 15 . 0 質量部以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

トナー粒子は、結晶性樹脂とは別にさらにワックスを含有してもよい。

、ワックスには次のようなものがあげられる。

例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュャートロプシュワックスのような脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような脂肪族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体；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうのような植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうのような動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムのような鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスのような脂肪族エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

30

ワックスの含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して、3 . 0 質量部以上 15 . 0 質量部以下が好ましい。

【 0 0 2 9 】

トナーには、その帯電性を安定化させるために荷電制御剤を用いてもよい。荷電制御剤としては、有機金属錯体、キレート化合物が挙げられる。例えば、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

トナーの製造方法は、特に限定されず、例えば、粉碎法、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法、分散重合法等の公知の製造方法を用いることができる。

例えば、粉碎法は例えば以下の工程を有する。

i) トナー粒子を構成する結晶性樹脂などの結着樹脂並びに必要なに応じて着色剤、ワックス、及びその他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミルのような混合機により充

50

分に混合する工程、

i i) 得られた混合物を二軸混練押出機、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、必要に応じて添加した着色剤などの材料を分散又は溶解させる工程、

i i i) 冷却固化後、粉碎機により粉碎する工程、及び

i v) 必要に応じて分級を行う工程

によってトナー粒子を得ることができる。

またトナー粒子の形状及び表面性の制御のために、粉碎又は分級後に、連続的に機械的衝撃力を加える表面処理装置内を通過させる表面処理工程を設けてもよい。

この表面処理工程の処理時間を制御することによりトナー粒子の表面形状を制御し、トナーの付着力を制御することが可能である。

10

【0031】

トナー粒子はそのままトナーとして用いてもよい。必要に応じてトナー粒子に所望の外添剤をヘンシェルミキサーのような混合機により混合し、トナーを得てもよい。

混合機としては、以下のものが挙げられる。FMミキサー（日本コークス工業社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）。

混練機としては、以下のものが挙げられる。KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）。

20

【0032】

粉碎機としては、以下のものが挙げられる。カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）。

30

分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スピーディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；マイクロセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパーションセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）。

【0033】

表面改質装置としては、例えばファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、ハイブリダイザー（奈良機械社製）、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）、メカノミル（岡田精工社製）が挙げられる。

40

粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（榎野産業社製）；円形振動篩い。

【0034】

トナーは、外添剤を含有してもよい。

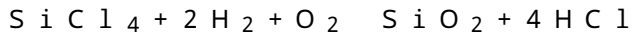
外添剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末のようなフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカのような微粉末シリカ

50

、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカ；酸化亜鉛、酸化スズのような酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムのような複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムのような炭酸塩化合物が挙げられる。

【0035】

好ましい外添剤はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。



この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の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粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。

【0036】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、以下のものを例示できる。AEROSIL 130、200、300、380、TT600、MOX 170、MOX 80、COK 84（以上、日本アエロジル社）Ca-O-Si LM-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5（以上、CABOT Co.社）Wacker HDK N 20、V15、N20E、T30、T40（以上、WACKER-CHEMIE GMBH社）D-C Fine Silica（ダウコーニングCo.社）、Fransol（Fransil社）などであり、本発明ではこれらも好適に用いることができる。

外添剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上3.0質量部以下程度であることが好ましい。

【0037】

<トナーの貯蔵弾性率の測定方法>

測定装置としては、DMA 8000（Perkin Elmer社製）を用いる。測定には圧縮固定具（品番：N533-0320）を用い、加熱炉は品番：N533-0267を使用して測定する。

まず、測定試料としては、25℃の環境下で、錠剤成型器（例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製）を用いて、トナー（約2.0g）を直径7.9mm、厚さ2.0±0.3mmの円板状に加圧成型（約10MPaで、約60秒間圧縮成型）した試料を用いる。ジオメトリディスクを幅狭に設定しクランプサポートをジオメトリディスクに取り付ける。曲げクランプ、圧縮インサートをドライブシャフトターミネーターに通し圧縮インサート上に試料をセットする。その上に固定具を静かに下げていきナットを締める。

測定は測定ウィザードを用いて以下の測定条件に設定する。

加熱炉：Standard Air Oven

測定タイプ：周波数スキャン

変形モード：圧縮

周波数スキャン条件：

開始：0.01 Hz

中止：10 Hz

ポイント / 10 : 3 (ログ)

変位：0.05 mm

開始温度：Tp - 30

終了温度：Tp - 5

昇温速度：5 / min

温度間隔：5

断面：円形

10

20

30

40

50

試験片の寸法：厚み×直径：ノギスによる試料の厚み測定値×7.9 mm

等温データ遅延時間：15秒

これにより、 $G' (T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ 、 $G' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ 、 $G' (T_p - 5, 10 \text{ Hz})$ を得ることができる。

【0038】

<フィルターの貯蔵弾性率の測定方法>

フィルターをトナーから分離し測定を行う。分離する方法としては例えば円筒濾紙（例えば、商品名No. 86R（サイズ28×100mm）、アドバンテック東洋社製）に入れてソックスレー抽出器にセットする。そして、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）200mlを用いて16時間抽出する。このとき、溶媒の抽出サイクルが約5分に一回になるような還流速度で抽出を行う。

抽出終了後、円筒ろ紙を取り出して風乾した後、40℃で8時間真空乾燥し、抽出残分を取り出す。この抽出残分を再度テトラヒドロフラン（THF）に浸し、遠心分離により結着樹脂由来のゲル分を沈降させる。トナーに含有されている外添剤や着色剤や磁性体なども同様にして沈降させることができる。その後、上澄み液を乾燥させフィルターを得ることができる。

分離したフィルターを用いて、上記トナーの貯蔵弾性率の測定法と同じ方法で貯蔵弾性率を測定する事ができる。

これにより $GF' (T_p - 30, 10 \text{ Hz})$ 、 $GF' (T_p - 5, 0.01 \text{ Hz})$ を得ることができる。

【0039】

<トナーにおける結晶性樹脂由来の吸熱ピークのピーク温度 T_p 、トナーの結晶性樹脂由来の吸熱ピークの吸熱量及び樹脂のガラス転移温度 T_g の測定方法>

T_p 、吸熱量及び T_g は、示差走査熱量分析装置「Q2000」（TA Instruments社製）を用いて測定する。

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、サンプル（トナー又は樹脂）約5mg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、昇温速度10/minで測定を行う。

（ T_p 及び吸熱量）

サンプルとしてトナーを用い、昇温過程でのアモルファス樹脂由来の緩和や T_g のピークを除いてもっとも低融点にみられたDSC曲線の吸熱ピーク温度を、 T_p とする。結晶性樹脂の融点も同様に測定できる。

また、吸熱量は該ピークに由来する吸熱量を積分して得る。

（樹脂の T_g ）

サンプルとして樹脂を用い、昇温過程で、温度40～100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度とする。

【0040】

<ピーク分子量の測定方法>

結晶性樹脂やトナーの分子量分布（ピーク分子量 M_p ）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、50℃で24時間かけて、試料をトルエンに溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2µm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、トルエン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、80

10

20

30

40

50

7の7連（昭和電工社製）

溶離液：トルエン

流速：1.0 ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 ml

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」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

10

【0041】

<フィルターの平均長軸径の測定>

フィルターの平均長軸径の測定は走査型電子顕微鏡「S-4800」（商品名；日立製作所製）を用いて行う。最大20万倍に拡大した視野において、ランダムに100個のフィルターをの長径を測定して個数平均径を求める。観察倍率は、フィルターの平均長軸径に応じて適宜変更する。

【0042】

<リグニン/セルロース複合体の確認方法>

リグニン/セルロース複合体の有無は、ATR法によるFT-IRスペクトルで確認する。ATR法によるFT-IRスペクトルは、Universal ATR Sampling Accessory（ユニバーサルATR測定アクセサリ）を装着したFrontier（フーリエ変換赤外分光分析装置，PerkinElmer社製）を用いて行う。ATR結晶としては、ダイヤモンドのATR結晶を用いて行う。その他の条件は以下の通りである。

20

サンプルは、フィルターであり、トナーから分離して得られたフィルターを用いることもできる。

Range

Start: 4000 cm⁻¹

End: 600 cm⁻¹

Scan number: 8

30

Resolution: 4.00 cm⁻¹

Advanced: CO₂/H₂O補正あり

本発明においては1240 cm⁻¹～1220 cm⁻¹に吸収帯を有していれば、トナー粒子がリグニン/セルロース複合体を有すると判断する。

【0043】

<X線回折測定方法>

フィルターの結晶性の有無はX線回折測定により判断できる。リガク社製/試料水平型強力X線回折装置（RINTTTRII）を用いて、フィルターをサンプルとして、次の条件で測定する。

[サンプルの準備]

40

X線回折測定用のサンプルは、専用のサンプルホルダーを用い、試料充填部の穴又は溝に試料を均一につめ、ガラス板等で抑え、サンプルホルダーの表面と試料面が同一面になるようにする。

[X線回折の測定条件]

管球：Cu

平行ビーム光学系

電圧：50 kV

電流：300 mA

開始角度：15°

終了角度：35°

50

ステップ幅：0.02°
 スキャンスピード：1.00°/min
 発散スリット：開放
 発散縦制限スリット：10mm
 散乱スリット：開放
 受光スリット：開放

【実施例】

【0044】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。以下の処方における「部」は、特に断りのない限り質量基準である。

10

【0045】

<結晶性樹脂(A-1)の製造例>

- ・1,12-ドデカンジオール 100.0mol部
- ・セバシン酸 100.0mol部

上記モノマー及びモノマー100部に対して0.2部のジブチル錫オキシドを窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10Lの四つ口フラスコに入れ、180で4時間反応させた。その後、10/1時間で210まで昇温、210で8時間保持した後、8.3kPaにて1時間反応させることにより、結晶性樹脂(A-1)を得た。

得られた結晶性樹脂(A-1)の融点は81.9、ピーク分子量(Mp)は11800であった。また、Tp-30、10Hzにおける貯蔵弾性率は 3.02×10^7 Paであった。

20

【0046】

<結晶性樹脂(A-2)の製造例>

- ・1,6-ヘキサジオール 100.0mol部
- ・1,12-デカンジカルボン酸 100.0mol部

上記モノマー及びモノマー100部に対して0.2部のジブチル錫オキシドを窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10Lの四つ口フラスコに入れ、180で4時間反応させた。その後、10/1時間で210まで昇温、210で8時間保持した後、8.3kPaにて1時間反応させることにより、結晶性樹脂(A-2)を得た。

得られた結晶性樹脂(A-2)の融点は66.5、Mpは14600であった。また、Tp-30、10Hzにおける貯蔵弾性率は 3.25×10^7 Paであった。

30

【0047】

<結晶性樹脂(A-3)の製造例>

攪拌機、温度計、及び、窒素導入管を備えた反応容器に結晶性樹脂(A-1)を100.0部、スチレン365.0部、臭化銅(I)4.8部、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン11部を添加した。添加後、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、未反応のスチレン及び触媒を除去した。

その後、50に設定した真空乾燥機で乾燥して結晶性樹脂(A-3)を得た。得られた結晶性樹脂(A-3)の融点は78.3、Mpは24500であった。また、Tp-30、10Hzにおける貯蔵弾性率は 3.81×10^7 Paであった。

40

【0048】

<結晶性樹脂(A-4)の製造例>

- ・1,6-ヘキサジオール 90.0mol部
- ・セバシン酸 100.0mol部

上記モノマー及びモノマー100部に対して0.2部のジブチル錫オキシドを窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10Lの四つ口フラスコに入れ、180で4時間反応させた。その後、10/1時間で210まで昇温、210で8時間保持した後、8.3kPaにて1時間反応させることにより、結晶性樹脂(A-0)を得た。

続いて、攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた反応容器中に、得られた結晶性樹脂A

50

- 0 を仕込んだ。イソシアネート成分として 10.0 mol 部のヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を入れ、結晶性樹脂 (A-0) 及び HDI の濃度が 50 質量%となるようにテトラヒドロフラン (THF) を添加した。50 まで加熱し、10 時間かけてウレタン化反応を実施した。溶媒の THF を留去して、結晶性樹脂 A-4 を得た。

得られた結晶性樹脂 (A-4) の融点は 63.2、Mp は 50000 であった。また、Tp - 30、10 Hz における貯蔵弾性率は 3.78×10^7 Pa であった。

【0049】

< 結晶性樹脂 (A-5) の製造例 >

滴下ロートを備えた反応容器に、トルエン 500 部を仕込み、別のガラス製ビーカーに、トルエン 350 部、ベヘニルアクリレート (ブレンマー VA (日油製)) 120 部、2-エチルヘキシルアクリレート 20 部、メタクリル酸 10 部、アゾビスイソブチロニトリル 7.5 部を仕込み、20 で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに仕込んだ。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下 80 で 2 時間かけて単量体溶液を滴下し、滴下終了から 2 時間、85 で熟成した後、トルエンを 130 で 3 時間減圧除去して、結晶性樹脂 (A-5) を得た。

得られた結晶性樹脂 (A-5) の融点は 58.9、Mp は 54000 であった。また、Tp - 30、10 Hz における貯蔵弾性率は 2.67×10^7 Pa であった。

【0050】

< フィラー (B-1) の製造例 >

過熱水蒸気処理竹粉 (バンブーテクノ製) を機械式粉碎機 (ターボ工業 (株) 製 T-250) で粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアング効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、フィラー (B-1) を作製した。得られたフィラー (B-1) は走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ平均長軸径が $1.4 \mu\text{m}$ であった。フィラー (B-1) は X 線回折を測定したところ結晶性を有していた。

【0051】

< フィラー (B-2) の製造例 >

セルロースフィラー (Avicel PH-101 (SIGMA-ALDRICH 製)) をフィラー (B-1) と同様の装置を用いて処理し、フィラー (B-2) を作製した。得られたフィラー (B-2) は走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ平均長軸径が $1.1 \mu\text{m}$ であった。フィラー (B-2) は X 線回折を測定したところ結晶性を有していた。

【0052】

< フィラー (B-3) の製造例 >

リグニン (リグニン脱アルカリ (東京化成工業製)) をフィラー (B-1) と同様の装置を用いて処理し、フィラー (B-3) を作製した。得られたフィラー (B-3) は走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ平均長軸径が $1.8 \mu\text{m}$ であった。フィラー (B-3) は X 線回折を測定したところ結晶性を有していた。

【0053】

< フィラー (B-4) の製造例 >

ステアリン酸処理炭酸カルシウム (FilmLink 100 (IGMENT 製)) を用いた。得られたフィラー (B-4) は走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ平均長軸径が $0.7 \mu\text{m}$ であった。フィラー (B-4) は X 線回折を測定したところ結晶性を有していなかった。

【0054】

< 結着樹脂 (C-1) の製造例 >

- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド (2.2 mol 付加物) : 100.0 mol 部
- ・テレフタル酸 : 65.0 mol 部
- ・無水トリメリット酸 : 25.0 mol 部
- ・アクリル酸 : 10.0 mol 部

上記ポリエステルモノマーの混合物 80 部を 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 160

10

20

30

40

50

で攪拌する。そこに、StAc部を構成するビニル系モノマー（スチレン90.0mol部と2-エチルヘキシルアクリレート：10.0mol部）20部と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド1部を滴下ロートから4時間かけて滴下し、160で5時間反応させた。

その後、230に昇温して、ポリエステルモノマー成分100部に対して0.2部のジブチル錫オキシドを添加し、6時間縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂（C-1）を得た。得られた結着樹脂（C-1）のTgは63.1であった。

【0055】

<結着樹脂（C-2）の製造例>

- ・ビスフェノールAエチレンオキサイド（2.2mol付加物）：37.0mol部
- ・ビスフェノールAプロピレンオキサイド（2.2mol付加物）：67.0mol部
- ・テレフタル酸：77.0mol部

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒（ジブチルスズオキシド）と共にオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を設置し、オートクレーブ内にN₂ガスを導入しながら230で重縮合反応を行った。反応終了後、オートクレーブからポリエステル樹脂を取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂（C-2）を得た。得られた結着樹脂（C-2）のTgは61.4であった。

【0056】

<結着樹脂（C-3）の製造例>

熱及び冷却可能な攪拌装置を有する容器に、イオン交換水を800部加え60まで加熱した。容器内部にメチルセルロース（SM04（信越化学社製））を200部入れ、15分間攪拌した。得られた水分散液を10まで冷却し、30分間攪拌し、透明なメチルセルロース水溶液を得た。

得られたメチルセルロース水溶液を再び37まで加熱し、セルラーゼ（AP3（天野製薬社製））を0.5部加え、15分攪拌した後、98まで加熱し60分間攪拌し、セルラーゼを失活させた。冷却し、容器から取り出した後、凍結乾燥させ、セルロース誘導体を得た。

- ・ビスフェノールAエチレンオキサイド（2.2mol付加物）：65.0mol部
- ・エチレングリコール：15.0mol部
- ・セルロース誘導体：20.0mol部
- ・テレフタル酸：86.0mol部

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒（ジブチルスズオキシド）と共にオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を設置し、オートクレーブ内にN₂ガスを導入しながら230で重縮合反応を行った。反応終了後、オートクレーブからポリエステル樹脂を取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂（C-3）を得た。得られた結着樹脂（C-3）のTgは62.5であった。

【0057】

<トナー1の製造例>

- ・結晶性樹脂（A-1） 100.0部
- ・フィラー（B-1） 30.0部
- ・磁性酸化鉄粒子（個数平均粒径 = 0.20 μm、Hc = 11.5 kA/m、s = 8.8 Am²/kg、r = 14 Am²/kg） 95.0部
- ・荷電制御剤（T-77：保土ヶ谷化学社製） 2.0部

上記材料をFMミキサ（日本コークス工業（株）製）で前混合した後、二軸混練押し出し機（池貝鉄工（株）製PCM-30型）によって、熔融混練した。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、機械式粉碎機（ターボ工業（株）製T-250）で粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアングダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径（D₄）8.0 μmの負帯電性のトナー粒子を得た。

トナー粒子100部に対し、疎水性シリカ微粒子〔BET比表面積150 m²/g、シ

10

20

30

40

50

リカ微粒子 100 部に対しヘキサメチルジシラザン (H M D S) 30 部及びジメチルシリコンオイル 10 部で疎水化処理したもの] 1 . 2 部を F M ミキサー (日本コークス工業 (株) 製 F M - 75 型) で外添混合し、目開き 150 μ m のメッシュで篩い、トナー 1 を得た。得られたトナー 1 の諸物性を表 2 に示す。

【 0058 】

< トナー 2 ~ 20 の製造例 >

使用する結晶性樹脂、フィラー、結着樹脂、磁性体、着色剤 (C . I . ピグメントブルー 15 : 3)、WAX (フィッシャートロプシュワックス F N P 0090 (日本精蠟社製)) の量を表 1 の様に変更した以外はトナー 1 と同様にして、トナー 2 ~ 20 を得た。得られたトナー 2 ~ 20 の物性を表 2 に示す。

結晶性樹脂 A に用いたジペンタエリスリトールとパルミチン酸のエステル化合物はピーク分子量 M p 1500 である。

【 0059 】

【 表 1 】

表 1

	結晶性樹脂 A		フィラー B		結着樹脂 C		磁性体	着色剤	WAX
	種類	部	No.	部	No.	部	部	部	部
トナー 1	A-1	100	B-1	30			95		
トナー 2	A-3	100	B-1	30			95		
トナー 3	A-4	100	B-1	30			95		
トナー 4	A-4	100	B-2	30			95		
トナー 5	A-5	100	B-1	30			95		
トナー 6	ジペンタエリスリトールとパルミチン酸のエステル化合物	100	B-1	30			95		
トナー 7	A-2	40	B-1	5	C-1	60		10	
トナー 8	A-2	30	B-1	5	C-1	70		10	
トナー 9	A-3	100	B-1	0.5				10	
トナー 10	A-3	100	B-1	100				10	
トナー 11	A-4	100	B-1	5				10	10
トナー 12	A-3	100	B-3	5				10	
トナー 13	A-3	40	B-3	5	C-1	60		10	
トナー 14	A-2	70			C-3	30		10	
トナー 15	A-4	70			C-3	30		10	
トナー 16	A-3	100					95		
トナー 17	A-4	100	B-4	30				10	
トナー 18	A-2	25	B-1	5	C-1	75		10	
トナー 19	A-2	30			C-1	40		10	
トナー 20	FNP0090	100	B-1	5				10	

【 0060 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	Mp	Tp (°C)	G'(Tp-30, 10Hz) (Pa)	G'(Tp-5, 10Hz) (Pa)	G'(Tp-5, 0.01Hz) (Pa)	A	B	GF'(Tp-30, 10Hz) (Pa)	GF'(Tp-5, 0.01Hz) (Pa)	F	吸熱量 (J/g)
トナー 1	11800	81.3	3.28E+07	3.73E+07	2.85E+07	1.15	1.31	3.01E+07	2.62E+07	1.15	67
トナー 2	24510	78.3	3.55E+07	4.09E+07	3.01E+07	1.18	1.36	2.99E+07	2.65E+07	1.13	41
トナー 3	50100	63.2	4.08E+07	4.72E+07	3.52E+07	1.16	1.34	2.87E+07	2.96E+07	0.97	48
トナー 4	50020	63.1	4.00E+07	4.70E+07	3.48E+07	1.15	1.35	2.86E+07	3.01E+07	0.95	48
トナー 5	54020	57.6	2.61E+07	3.67E+07	1.88E+07	1.39	1.95	2.83E+07	3.04E+07	0.93	24
トナー 6	1560	72.3	1.52E+07	2.18E+07	1.10E+07	1.38	1.98	2.82E+07	2.59E+07	1.09	61
トナー 7	14300	66.5	2.60E+07	4.17E+07	2.13E+07	1.22	1.96	2.88E+07	2.72E+07	1.06	20
トナー 8	14600	66.3	2.41E+07	4.38E+07	2.01E+07	1.20	2.18	2.90E+07	2.74E+07	1.06	15
トナー 9	24480	80.7	3.55E+07	4.10E+07	2.93E+07	1.21	1.40	2.92E+07	2.61E+07	1.12	63
トナー 10	24490	80.8	4.72E+07	4.96E+07	4.03E+07	1.17	1.23	2.91E+07	2.60E+07	1.12	32
トナー 11	50030	63.1	4.03E+07	4.50E+07	3.33E+07	1.21	1.35	2.96E+07	2.51E+07	1.18	71
トナー 12	24550	80.4	3.83E+07	3.92E+07	2.86E+07	1.34	1.37	2.95E+07	2.63E+07	1.12	61
トナー 13	24540	80.2	2.49E+07	3.93E+07	1.83E+07	1.36	2.15	2.92E+07	2.61E+07	1.12	22
トナー 14	50000	62.9	2.17E+07	3.37E+07	1.66E+07	1.31	2.03	2.58E+07	2.00E+07	1.29	44
トナー 15	14500	64.8	1.97E+07	2.95E+07	1.42E+07	1.39	2.08	2.46E+07	1.81E+07	1.36	52
トナー 16	24530	80.6	2.95E+07	2.85E+07	1.62E+07	1.82	1.76	-	-	-	66
トナー 17	49990	63.1	7.00E+07	6.76E+07	4.83E+07	1.45	1.40	4.34E+07	4.21E+07	1.03	80
トナー 18	14550	66.1	3.01E+07	6.08E+07	2.69E+07	1.12	2.26	2.82E+07	2.66E+07	1.06	13
トナー 19	14580	65.9	3.25E+07	6.13E+07	2.75E+07	1.18	2.23	-	-	-	14
トナー 20	820	89.5	8.67E+07	1.23E+08	2.09E+07	4.15	5.89	2.94E+07	2.60E+07	1.13	136

表中、 $3.28E+07$ といった表記は、 3.28×10^7 を表す。

また、Aは $G'(Tp-30, 10Hz) / G'(Tp-5, 0.01Hz)$ の値を、
Bは $G'(Tp-5, 10Hz) / G'(Tp-5, 0.01Hz)$ の値を、
Fは $GF'(Tp-30, 10Hz) / GF'(Tp-5, 0.01Hz)$ を表す。

また、トナー 14 及び 15 におけるフィラーの貯蔵弾性率の値は、樹脂 C-3 に由来する値である。

【0061】

<実施例 1>

トナー 1 を以下の様に評価した。評価結果を表 3 に示す。

<トナーの低温定着性の評価>

HP LaserJet Enterprise M609dn をプロセススピードを 410 mm/sec に改造して使用した。

トナーの低温定着性は擦り試験により評価を行った。上記評価機の定着器を外に取り出し、定着器の温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを 410 mm/sec となるように改造した外部定着器を用いた。

上記装置を用い、低温低湿環境下（温度 15°C 、湿度 $10\% \text{ RH}$ ）において、単位面積当たりのトナー載り量を、磁性体含有している場合は 0.50 mg/cm^2 に、磁性体含有していない場合は 0.35 mg/cm^2 に設定した未定着画像を、設定温度に温調した上記定着器に通した。なお、評価紙には「PBPAPER」（キヤノンマーケティングジャパン社製、坪量 66 g/m^2 、レター）を用いた。

得られた定着画像を 4.9 kPa (50 g/cm^2) の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、こすり試験前後での濃度低下率が 10% 以下となる温度を定着温度とした。画像濃度の測定には、反射濃度計であるマクベス濃度計（マクベス社製）を用いた。C 以上を良好と判断した。

A：定着温度が 120 未満

B：定着温度が 120 以上 130 未満

C：定着温度が 130 以上 140 未満

D：定着温度が 140 以上 150 未満

E：定着温度が 150 以上

【0062】

10

20

30

40

50

< トナーの定着ムラの評価 >

HP LaserJet Enterprise M609dnをプロセススピードを410mm/secに改造して使用した。

低温低湿環境下(温度15、湿度10%RH)において反射濃度0.9のパッチ画像を有する画像の印刷を連続で100枚行った。

そして、100枚目のパッチ画像におけるグロスの最大値と最小値の差を基準に定着ムラを評価した。グロス値は、ハンディ光沢計グロスチェッカー(商品名IG-310、堀場製作所製)を用いて測定した。なお、評価紙には「HAMMERMILL LASER PRINT」(坪量105g/m²、レター)を用いた。C以上を良好と判断した。

- A: グロス値の最大値と最小値の差が1.0未満
- B: グロス値の最大値と最小値の差が1.0以上1.5未満
- C: グロス値の最大値と最小値の差が1.5以上2.0未満
- D: グロス値の最大値と最小値の差が2.0以上2.5未満
- E: グロス値の最大値と最小値の差が2.5以上

【0063】

< 実施例2~15 >

トナー2~15を実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。尚、実施例5、6及び12~15は参考例として評価を行った。

< 比較例1~5 >

トナー16~20を実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

表3

		低温定着性	定着ムラ
実施例1	トナー1	A(105°C)	A(0.8)
実施例2	トナー2	A(104°C)	A(0.8)
実施例3	トナー3	A(101°C)	A(0.9)
実施例4	トナー4	A(114°C)	A(0.9)
実施例5	トナー5	B(126°C)	C(1.8)
実施例6	トナー6	B(121°C)	C(1.7)
実施例7	トナー7	B(125°C)	A(0.7)
実施例8	トナー8	C(131°C)	A(0.5)
実施例9	トナー9	A(102°C)	A(0.6)
実施例10	トナー10	B(120°C)	A(0.6)
実施例11	トナー11	A(101°C)	A(0.8)
実施例12	トナー12	A(113°C)	B(1.4)
実施例13	トナー13	B(129°C)	C(1.7)
実施例14	トナー14	B(126°C)	B(1.3)
実施例15	トナー15	C(130°C)	C(1.9)
比較例1	トナー16	A(114°C)	E(2.8)
比較例2	トナー17	A(112°C)	D(2.4)
比較例3	トナー18	D(149°C)	A(0.7)
比較例4	トナー19	D(144°C)	B(1.2)
比較例5	トナー20	E(152°C)	E(3.6)

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
(72)発明者 香川 浩輝
- 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 大森 淳彦
- 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 山 崎 克久
- 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 中山 千尋
- (56)参考文献 特開2013-082796(JP,A)
特開2014-074892(JP,A)
特開2019-020690(JP,A)
特開2018-189954(JP,A)
特開2015-166825(JP,A)
特開2014-197090(JP,A)
特開2014-149334(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 9/00-9/16