

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6900262号
(P6900262)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9 / 0 8 7 (2 0 0 6 . 0 1)

G O 3 G 9 / 0 8 7 3 3 1

G O 3 G 9 / 0 9 7 (2 0 0 6 . 0 1)

G O 3 G 9 / 0 8 7 3 2 5

G O 3 G 9 / 0 9 7 3 6 5

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-136667 (P2017-136667)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年7月12日 (2017.7.12)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2019-20492 (P2019-20492A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成31年2月7日 (2019.2.7)	(74) 代理人	100120259
審査請求日	令和2年7月8日 (2020.7.8)		弁理士 桂田 健志
		(72) 発明者	片倉 俊彦
			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	野中 克之
			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	文田 英和
			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、
着色剤、
脂肪酸金属塩、及び
結晶性樹脂

を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル部位と非晶性ビニル部位とを有するブロックポリマーであり、

前記結晶性樹脂の酸価が 4.0 mg KOH / g 以下であり、

前記結晶性樹脂の水酸基価が 7.0 mg KOH / g 以下であり、

前記結晶性ポリエステル部位は、末端に炭素数7以上のアルキル基を有し、

前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、又はモンタン酸であり、

前記アルキル基の炭素数を C_1 とし、前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸のアルキル部分の炭素数を C_2 としたとき、 C_1 と C_2 が下記式 (2) で示される関係を満たすことを特徴とするトナー。

$0.75 \leq C_1 / C_2 \leq 1.30$ 式 (2)

【請求項 2】

前記結晶性樹脂の重量平均分子量 (M_w) が $15,000$ 以上 $45,000$ 以下である

請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナー粒子において、前記脂肪酸金属塩の含有量が、前記結晶性樹脂の質量に対して 0.2 質量%以上 20.0 質量%以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記脂肪酸金属塩が、Al、Ba、Ca、Mg、Zn、Fe、Ti、Co、及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、及びトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機において高速化や低消費電力化が求められており、低温定着性と耐熱保存性に優れたトナーの開発が求められている。この要求に対して、トナーに結晶性ポリエステルを使用し、結晶性ポリエステルのシャープメルト性を利用して低温定着性と耐熱保存性を両立する方法が提案されている。しかしながら、トナーに対して結晶性ポリエステルを使用すると、帯電性が悪化し、それに伴うカブリ悪化等の弊害が発生する

20

【0003】

これに対して、特許文献 1 及び 2 では、酸価、水酸基価が低い結晶性ポリエステルを使用したトナーが開示されている。

特許文献 1, 2 に開示されているトナーに関しては帯電性の悪化は抑制されるものの、高温高湿下の過酷環境における安定性には課題が残る。また、低温低湿環境下の定着において、静電オフセットの発生という課題を有していることが本発明者らの検討によりわかった。定着時に静電オフセットが発生すると、定着可能温度領域が狭くなってしまう。複合機やプリンターの普及が進み、様々な地域、環境で使用されるようになった今日、低温低湿環境から高温高湿環境のいずれにおいても安定性に優れたトナーが求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許 2931899 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 318471 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、広い定着可能温度領域と耐熱保存性を有し、低温低湿環境から高温高湿環境のいずれにおいても、カブリを抑制したトナーを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。

すなわち、

結着樹脂、

着色剤、

脂肪酸金属塩、及び

結晶性樹脂

を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル部位と非晶性ビニル部位とを有するブロックポ

50

リマーであり、

前記結晶性樹脂の酸価が 4.0 mg KOH/g 以下であり、

前記結晶性樹脂の水酸基価が 7.0 mg KOH/g 以下であり、

前記結晶性ポリエステル部位は、末端に炭素数7以上のアルキル基を有し、

前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、又はモンタン酸であり、

前記アルキル基の炭素数をC1とし、前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸のアルキル部分の炭素数をC2としたとき、C1とC2が下記式(2)で示される関係を満たすことを特徴とするトナーである。

$$0.75 \leq C1/C2 \leq 1.30 \quad \text{式(2)}$$

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、広い定着可能温度領域と耐熱保存性を有し、低温低湿環境から高温高湿環境のいずれにおいても、カブリを抑制したトナーを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明が適用できる電子写真装置の模式的断面図の一例である。

【図2】本発明の実施例におけるバックコントラストとカブリ濃度との関係を示した一例である。

【図3】本発明の比較例におけるバックコントラストとカブリ濃度との関係を示した一例である。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のトナーは、

結着樹脂、

着色剤、

脂肪酸金属塩、及び

結晶性樹脂

を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

30

前記結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル部位と非晶性ビニル部位とを有するブロックポリマーであり、

前記結晶性樹脂の酸価が 4.0 mg KOH/g 以下であり、

前記結晶性樹脂の水酸基価が 7.0 mg KOH/g 以下であり、

前記結晶性ポリエステル部位は、末端に炭素数7以上のアルキル基を有し、

前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、又はモンタン酸であり、

前記アルキル基の炭素数をC1とし、前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸のアルキル部分の炭素数をC2としたとき、C1とC2が下記式(2)で示される関係を満たすことを特徴とするトナーである。

40

$$0.75 \leq C1/C2 \leq 1.30 \quad \text{式(2)}$$

【0010】

それにより、広い定着可能温度領域と耐熱保存性を有し、低温低湿環境から高温高湿環境のいずれにおいても、カブリを抑制したトナーを得ることができる。

本発明のトナーは、末端に炭素数7以上のアルキル基を有する結晶性ポリエステル部位を有する結晶性樹脂を含有する。すなわち、結晶性ポリエステルの末端カルボキシ基や末端ヒドロキシ基が少なく、酸価、水酸基価が低い結晶性樹脂である。酸価、水酸基価が低い結晶性ポリエステルを使用することにより、過酷環境下に静置しなければ定着性とカブリが良化する一方で、過酷環境下に静置するとカブリが悪化しやすくなる。この要因としては、結晶性ポリエステルのカルボキシ基やヒドロキシ基が減ることで結着樹脂と親和性

50

が高くなったこと、又は、それら極性基同士の相互作用が低下したこと等により結着樹脂中で結晶性ポリエステルがブリードしやすくなったことが考えられる。

【 0 0 1 1 】

また、低温低湿環境下の定着において、静電オフセットが発生しやすくなる。静電オフセットとは、トナー又はトナー層が、紙上から定着器側に静電的な力で飛翔又は付着してしまう現象である。低温低湿下で酸価、水酸基価が低い結晶性ポリエステルを使用すると、おそらくは定着ニップにおいて、トナー又はトナー層がチャージアップしやすくなると考えられる。静電オフセットが起こると、定着時の低温オフセット又は高温オフセットを誘発し、定着可能温度領域が狭くなってしまう。

【 0 0 1 2 】

低温オフセットとは、用紙との界面付近にある定着画像下層のトナーが十分に溶かされないことで、定着器の部材表面に付着してしまう現象である。低温オフセットに関しては、結晶性ポリエステルの低温定着効果である程度カバーできるため、特に高温オフセットが課題になる。ここで高温オフセットとは、定着部材の温度が高い領域で、定着画像の一部が定着器の部材表面に付着し、更に、次周回で紙（記録材）の上に定着する現象であり、以後本明細書ではホットオフセットと記載する。

【 0 0 1 3 】

このとき、結晶性樹脂中の結晶性ポリエステル部位が、末端に炭素数 7 以上のアルキル基を有しており、かつ以下の関係式（ 1 ）を満たす脂肪酸金属塩が存在することによって、

トナーとして、高温高湿環境下でのカブリ悪化が抑制され、さらに広い定着可能温度領域が得られることを本発明者らは見出した。

$$0.25 \leq C1 / C2 \leq 3.90 \quad \text{式 (1)}$$

（式（ 1 ）中の C 1 は、前記アルキル基の炭素数を表し、C 2 は前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸の炭素数を表す。）

尚、複数の炭素数のアルキル基、あるいは複数の炭素数の脂肪酸が存在する場合には、最も存在割合が多いアルキル基、あるいは最も存在割合が多い脂肪酸の炭素数を C 1、C 2 とする。

【 0 0 1 4 】

本発明の効果が得られる理由は明確でないが、結晶性樹脂が有する結晶性ポリエステル部位の末端アルキル基と脂肪酸金属塩の脂肪酸部位との間で相互作用が働き、トナー中の結晶性樹脂の分散性が向上するためと考えている。

C 1 と C 2 とが以下の関係式（ 2 ）を満たすことで相互作用がさらに大きくなるため、より好ましい。

$$0.75 \leq C1 / C2 \leq 1.30 \quad \text{式 (2)}$$

【 0 0 1 5 】

本発明のトナーに含有される結晶性樹脂は、末端に炭素数 7 以上のアルキル基を有する結晶性ポリエステル部位を含むことが特徴である。

末端に炭素数 7 以上のアルキル基を有する結晶性ポリエステルを得る方法としては、炭素数 7 以上のアルキル鎖を有する 1 価のアルコール又は 1 価の酸を用いて、ポリマー末端のカルボキシ基又はヒドロキシ基を封止する方法が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

1 価のアルコールとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等が挙げられる。1 価の酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。これにより、耐熱保存性向上の効果が得られやすくなる。また、結晶性ポリエステルの酸価および水酸基価は、酸価は 4.0 mg KOH / g 以下、水酸基価は 7.0 mg KOH / g 以下が好ましい。これにより帯電性の悪化が抑制され、カブリの発生が抑えられる。

【 0 0 1 7 】

結晶性ポリエステルは、2 価以上の多価カルボン酸と多価アルコールとの反応により得

10

20

30

40

50

ることができる。融点や結晶化度の観点から、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主原料とした結晶性ポリエステルが好ましい。

多価アルコールとしては、以下のものが挙げられる。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、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタジエングリコール等。

【0018】

多価カルボン酸としては、以下のものが挙げられる。シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、n - ドデシルコハク酸、n - デドセニルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらの酸の無水物又は低級アルキルエステル等。

【0019】

また本発明のトナーに含有される結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル部位のみからなる、単純な結晶性ポリエステルであってもよいが、結晶性ポリエステル部位と非晶性ビニル部位とを有するブロックポリマーであることが好ましい。上記非晶性ビニル部位は、好ましくは、以下の群から選択される1又は2以上の重合性単量体から生成される。

該重合性単量体としては、例えば、以下のスチレン系重合性単量体、アクリル系重合性単量体類、メタクリル系重合性単量体類が挙げられるが、原料入手の容易性、ブロックポリマー製造の容易性の観点からスチレンが好ましい。

【0020】

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* - フェニルスチレンなどのスチレン系重合性単量体。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

非晶性ビニル部位で変性された変性結晶性ポリエステルの製造方法としては、以下の公知の製造方法などが適応できる。先に結晶性ポリエステル部位を合成した後に原子移動ラジカル重合などにより非晶性ビニル部位を伸長させる方法。先に反応性の官能基を導入した非晶性ビニル部位を合成した後に結晶性ポリエステル部位を伸長させる方法。先に結晶

10

20

30

40

50

性ポリエステル部位及び非晶性ビニル部位を別々に合成した後に両者を結合させる方法。

【 0 0 2 4 】

結晶性樹脂の重量平均分子量 (M w) は 1 5 , 0 0 0 以上 4 5 , 0 0 0 以下が好ましい。重量平均分子量が 1 5 , 0 0 0 より小さいと耐熱性が悪化してしまい、 4 5 , 0 0 0 より大きいと低温定着性が悪化する。

結晶性樹脂のトナー中の含有量は、結着樹脂に対して 1 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下であることが好ましい。 1 質量 % 以上であることで低温定着性が向上し、 3 0 質量 % 以下であることで実用上問題のない帯電性、耐熱保存性を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明で用いる脂肪酸金属塩は、特段の制限なく、従来公知の脂肪酸金属塩を用いることができる。具体的には、脂肪酸としては、以下の公知のものが使用できる。オクタン酸やノナン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの直鎖飽和脂肪酸。オレイン酸やリノール酸などの直鎖不飽和脂肪酸。 1 5 - メチルヘキサデカン酸などの分岐構造をもった脂肪酸。また、これら脂肪酸が 1 つの中心金属に対して 1 つ結合していても複数結合していても、同様の効果が得られる。

【 0 0 2 6 】

中心金属としては、典型元素においては価数が高く、イオン半径が小さいものがより安定性が高いため、 A l 、 B a 、 C a 、 M g 、 Z n が好ましい。また、 F e 、 T i 、 C o 、 Z r などの遷移元素は、 d 軌道において安定な不対電子をもつことができ、安定性が高いため、好ましい。

【 0 0 2 7 】

脂肪酸金属塩のトナー中の含有量は、結晶性樹脂の質量に対して 0 . 2 質量 % 以上 2 0 . 0 質量 % 以下であることが好ましい。 0 . 2 質量 % 以上であることで定着可能温度領域が広がり、 2 0 . 0 質量 % 以下であることで実用上問題のない帯電性を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

次いで、本発明のトナー粒子に含有される成分について記載する。トナー粒子には、一般的なトナーにおいて用いられているものを制限なく用いることができるが、上記した結晶性樹脂、脂肪酸金属塩に加えて、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、離型剤などを含有する。

【 0 0 2 9 】

結着樹脂としては、以下のものを用いることができる。ポリスチレン、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 - プロピレン共重合体、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 - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体などのスチレン - アクリル系共重合体、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 - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂。これらは単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。この中でも特にスチレン - アクリル酸ブチルに代表されるスチレンアクリル系共重合体が現像特性、定着性等の点で好ましい。

【 0 0 3 0 】

着色剤としては、特に限定されず、以下に示す公知のものを使用することができる。

黄色顔料としては、以下のものが挙げられる。黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフ

10

20

30

40

50

トールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NC G、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノ化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物。具体的には以下のものが挙げられる。C・I・ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、155、168、180。

【0031】

橙色顔料としては以下のものが挙げられる。パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ RK、インダスレンブリリアントオレンジ GK。

10

【0032】

赤色顔料としては、以下のものが挙げられる。ベンガラ、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド C、レーキッド D、ブリリアントカーミン 6 B、ブリラントカーミン 3 B、エオキシシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノ、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。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、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254。

20

【0033】

青色顔料としては、以下のものが挙げられる。アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー BG などの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等。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、66。

【0034】

紫色顔料としては、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

30

緑色顔料としては、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G が挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイト、前記黄色系着色剤、赤色系着色剤及び青色系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることができる。

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体 100 質量部に対して 3.0 ~ 15.0 質量部であることが好ましい。

40

【0035】

また、トナーには、荷電制御剤を含有させても良い。荷電制御剤としては、公知のものが使用できる。例えば、以下のものが挙げられる。サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等に代表される芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料又はアゾ顔料の金属塩又は金属錯体；ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。また、正帯電制御剤として以下の、四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；ニグロシン系化合物；イミダゾール化合物。

これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合性単量体 100 質量部に対して、0.01 ~ 10.00 質量部であることが好ましい。

50

【 0 0 3 6 】

本発明のトナーは、離型剤としてワックスを含有してもよい。ワックスの種類としては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュアトロブシユ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス及びその誘導体；高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス等。この中で特に、離型性に優れるという観点からパラフィンワックス、エステルワックス及び炭化水素ワックスが好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

本発明のトナーは、必要に応じて、トナー粒子に各種有機又は無機微粉体を外添しても良い。前記有機又は無機微粉体は、トナー粒子に添加したときの耐久性から、トナー粒子の重量平均粒径の $1/10$ 以下の粒径であることが好ましい。

有機又は無機微粉体としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【 0 0 3 8 】

(1) 流動性付与剤：シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック及びフッ化カーボン。

(2) 研磨剤：金属酸化物（例えばチタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロム）、窒化物（例えば窒化ケイ素）、炭化物（例えば炭化ケイ素）、金属塩（例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）。

20

(3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（例えばフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン）、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム）。

(4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（例えば酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ）、カーボンブラック。

【 0 0 3 9 】

有機又は無機微粉体は、トナーの流動性の改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子の表面を処理することでもできる。有機又は無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、以下のものが挙げられる。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、有機チタン化合物。これらの処理剤は単独で又は併用しても良い。

30

【 0 0 4 0 】

トナー粒子を作製する手段としては、特段の制限なく、従来公知の方法を用いることができる。特に、水系媒体中で造粒することによってトナーを製造する懸濁重合法や溶解懸濁法は、球形もしくは球に近い形状で、表面性が均一なトナーを得られるため、トナーの耐久性や帯電量分布に優れ、より優れたカブリラチチュード拡大の効果をえられる。

【 0 0 4 1 】

懸濁重合法における重合性単量体として、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。スチレン； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、 o - メチルスチレン、 m - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、 2, 4 - ジメチルスチレン、 p - n - ブチルスチレン、 p - t e r t - ブチルスチレン、 p - n - ヘキシルスチレン、 p - n - オクチル、 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 - フェニルスチレンなどのスチレン誘導体；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、 i s o - プロピルアクリレート、 n - ブチルアクリレート、 i s o - ブチルアクリレート、 t e r t - ブチルアクリレート、 n - アミルアクリレート、 n - ヘキシルアクリレート、 2 - エチルヘキシルアクリレート、 n - オクチルアクリレート、 n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、 2 - ベンゾイ

40

50

ルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系重合性単量体；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、*i*s*o*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*s*o*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン。

10

【0042】

また、重合に際して、用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジバレロニトリル)、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、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドなどの過酸化物系重合開始剤。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5～30.0質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

20

【0043】

また、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールするために、重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体の0.001～15.000質量%である。

【0044】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールするために、重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋性単量体としては、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、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#200ジアクリレート($\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCCCH}=\text{CH}_2$ $n=4$ 分子量308)、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート($\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCCCH}=\text{CH}_2$ $n=9$ 分子量508)、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート($\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCCCH}=\text{CH}_2$ $n=14$ 分子量708)などの各ジアクリレート、ジ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、ポリエステル型ジアクリレート(商品名：MANDA、日本化薬(株)製)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの。

30

40

【0045】

多官能の架橋性単量体としては以下のものが挙げられる。ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、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、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、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、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート。好ましい添加量としては、重合性単量体に対して0.001～15.000質量%である。

【0046】

50

前記懸濁重合の際に用いられる媒体が水系媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として以下のものを使用することができる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、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、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。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、デンプン。

【0047】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。このような界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

以下、本発明に係る各種測定方法を述べる。

【0048】

<分子量の測定方法>

樹脂の重量平均分子量(Mw)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、試料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 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー(株)製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が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GPC装置「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

カラム：LF-604の2連[昭和電工(株)製]

溶離液：THF

流速：0.6 mL/分

オープン温度：40

試料注入量：0.020 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(株)製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0049】

<結晶性ポリエステル酸価及び水酸基価の測定方法>

結晶性ポリエステルの酸価及び水酸基価は、JIS-K0070-1992に準じて、電位差滴定法により測定する。

【実施例】

【0050】

以下、具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0051】

<結晶性樹脂1の製造例>

攪拌機、温度計、窒素導入管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、キシレン100質量部を窒素置換しながら加熱し、液温140で還流させた。該溶液へスチレン100質量部、重合開始剤としてDimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate)8.00質量部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を3時間攪拌した。その後、160、1hPaにて、キシレン及び残存スチレ

10

20

30

40

50

ンを留去しビニルポリマーを得た。

【 0 0 5 2 】

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に下記の材料を加えて、窒素雰囲気下、150 で4時間反応させた。

上記で得られたビニルポリマー94.3質量部、有機溶媒としてキシレン80.0部、1,12-ドデカンジオール78.2質量部にエステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.500部。

【 0 0 5 3 】

その後、セバシン酸65.1質量部を加えて150 で3時間反応させ、ステアリン酸9.3質量部を加えて、180 で4時間反応させた。その後、更に180 、1hPa

10

で所望の酸価、水酸基価となるまで反応させて結晶性樹脂1を得た。物性を表1に示す。

【 0 0 5 4 】

< 結晶性樹脂2～13の製造例 >

結晶性樹脂1の製造例において、表1に記載の原材料に変更し、所望の酸価、水酸基価、分子量となるように反応時間を調整した以外は同様にして結晶性樹脂2～13を得た。物性を表1に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

表1

結晶性 樹脂 No.	処方				物性		
	重合 開始剤 添加量 (質量部)	ビニル ポリマー 添加量 (質量部)	モノマーの種類と添加量(質量部)		酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量 (Mw)
1	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	78.2 65.1 9.3	1.8	2.3	23300
2	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 カプリル酸	78.2 65.1 4.7	1.7	2.2	22500
3	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 パルミチン酸	78.6 65.5 8.4	1.7	2.3	23500
4	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 モンタン酸	78.6 65.5 13.5	1.6	2.4	23100
5	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	75.1 67.5 12.1	3.8	0.9	21500
6	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	74.2 68.3 12.2	4.2	0.9	21900
7	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	82.3 61.8 5.7	1.1	6.8	22200
8	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	83.1 61.4 5.6	1.0	7.2	22700
9	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	78.6 65.5 13.4	1.8	2.4	13200
10	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	78.6 65.5 12.5	1.7	2.4	16400
11	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	78.6 65.5 6.1	1.6	2.5	43100
12	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 ステアリン酸	78.6 65.5 5.6	1.7	2.4	47800
13	8.0	94.3	1, 12-ドデカンジオール セバシン酸 安息香酸	78.2 65.1 4.0	1.8	2.3	23300

【0056】

< ポリエステル系樹脂の製造例 >

- ・テレフタル酸： 11.0mol部
- ・ビスフェノールA - プロピレンオキシド2モル付加物(PO-BPA)： 10.9mol部

上記単量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、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オートクレーブに装着した。窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って210℃で反応を行い、ポリエステル系樹脂を得た。得られたポリエステル系樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が68℃、重量平均分子量(M_w)が7,400、数平均分子量(M_n)が3,020であった。

【 0 0 5 7 】

< 実施例 1 >

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた4つ口容器中に、イオン交換水700質量部と0.1モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液1,000質量部と1.0モル/リットルの HCl 水溶液24.0質量部とを添加した。そして、高速攪拌装置T.K.ホモミクサー（特殊機化工業（株））を用いて12,000rpmで攪拌しながら、温度60に保持した。ここに1.0モル/リットルの CaCl_2 水溶液85質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。その後、以下の原料を用いて、重合性単量体組成物を作製した。

【 0 0 5 8 】

- ・スチレン 75.0質量部
- ・n-ブチルアクリレート 25.0質量部
- ・ジビニルベンゼン 0.05質量部
- ・銅フタロシアニン顔料（C.I.ピグメントブルー15：3） 6.5質量部
- ・上記ポリエステル系樹脂 4.0質量部
- ・結晶性樹脂1 5.0質量部
- ・荷電制御剤 0.1質量部

（3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物）

- ・離型剤（ベヘン酸ベヘニル） 10.0質量部
- ・ステアリン酸アルミニウム 結晶性樹脂に対して2.0質量%

【 0 0 5 9 】

上記原料をアトライタ（日本コークス工業（株）製）で3時間分散させ、重合性単量体組成物を調製した。次に、この重合性単量体組成物を別の容器に移し、攪拌しながら温度60で20分間保持し、その後、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート16.0質量部（トルエン溶液50%）を添加し、攪拌しながら5分間保持した。次に、該重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置で攪拌しながら、10分間造粒した。

【 0 0 6 0 】

その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を72に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら5時間反応させた。

次に、容器内を温度90に昇温して8.0時間維持した。

その後、イオン交換水を300質量部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。容器内の温度が100の蒸留を5時間行って残存単量体およびトルエンを取り除き、重合体スラリーを得た。

温度30に冷却後の重合体スラリーを含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥の後、風力分級によって微粗粉をカットし、トナー粒子からなるトナー1を得た。トナー1の処方及び条件を表2に示し、物性を表3に示した。

【 0 0 6 1 】

< 実施例 2 ~ 2 7 >

表2に示した結晶性樹脂、脂肪酸金属塩の処方に従い、それ以外はトナー1と同様の製造方法でトナー2~27を得た。

また、得られたトナー2~27を用いて、実施例1と同様に評価を行った。

なお、実施例2、3、6、7、13および15は、参考例として記載するものである。

【 0 0 6 2 】

< 比較例 1 ~ 2 >

表2に示した結晶性樹脂、脂肪酸金属塩の処方に従い、それ以外はトナー1と同様の製造方法で比較トナー1~2を得た。

また、得られた比較トナー1~2を用いて、実施例1と同様に評価を行った。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	結晶性樹脂	脂肪酸金属塩		C1	C2	C1/C2
	種	種	結晶性樹脂 の質量に 対する 脂肪酸 金属塩の 含有量 (質量%)			
トナー1	結晶性樹脂1	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー2	結晶性樹脂2	モンタン酸アルミニウム	2.0	7	27	0.26
トナー3	結晶性樹脂3	ベヘン酸亜鉛	2.0	15	21	0.71
トナー4	結晶性樹脂1	ベヘン酸亜鉛	2.0	17	21	0.81
トナー5	結晶性樹脂4	ベヘン酸亜鉛	2.0	27	21	1.29
トナー6	結晶性樹脂3	ラウリン酸カルシウム	2.0	15	11	1.36
トナー7	結晶性樹脂4	カプリル酸アルミニウム	2.0	27	7	3.86
トナー8	結晶性樹脂1	ステアリン酸アルミニウム	0.1	17	17	1.00
トナー9	結晶性樹脂1	ステアリン酸アルミニウム	0.2	17	17	1.00
トナー10	結晶性樹脂1	ステアリン酸アルミニウム	18.0	17	17	1.00
トナー11	結晶性樹脂1	ステアリン酸アルミニウム	23.0	17	17	1.00
トナー12	結晶性樹脂5	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー13	結晶性樹脂6	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー14	結晶性樹脂7	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー15	結晶性樹脂8	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー16	結晶性樹脂9	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー17	結晶性樹脂10	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー18	結晶性樹脂11	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー19	結晶性樹脂12	ステアリン酸アルミニウム	2.0	17	17	1.00
トナー20	結晶性樹脂1	ステアリン酸バリウム	2.0	17	17	1.00
トナー21	結晶性樹脂1	ステアリン酸カルシウム	2.0	17	17	1.00
トナー22	結晶性樹脂1	ステアリン酸マグネシウム	2.0	17	17	1.00
トナー23	結晶性樹脂1	ステアリン酸亜鉛	2.0	17	17	1.00
トナー24	結晶性樹脂1	ステアリン酸鉄	2.0	17	17	1.00
トナー25	結晶性樹脂1	ステアリン酸チタン	2.0	17	17	1.00
トナー26	結晶性樹脂1	ステアリン酸コバルト	2.0	17	17	1.00
トナー27	結晶性樹脂1	ステアリン酸ジルコニウム	2.0	17	17	1.00
比較トナー1	結晶性樹脂1	-	-	17	-	-
比較トナー2	結晶性樹脂13	ステアリン酸アルミニウム	2.0	-	17	-

【0064】

得られたトナー粒子及び比較トナー粒子を用いて、以下の評価を行った。

[カブリラチチュードの評価]

10

20

30

40

50

図1に本発明のトナー使用することができる電子写真装置の模式的断面図の一例を示す。

4つの感光体1とその周囲の各装置は、4色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の各色をそれぞれ受け持つ。感光体1は矢印Aの方向（時計回り）に回転する。そして、帯電装置8によって帯電処理され、レーザー光7による露光によって静電荷像（潜像）が形成される。現像装置6の中のトナー4は、攪拌羽根11によって攪拌され、トナー供給ローラ3によって現像ローラ2に供給される。そして、現像ローラ2によって静電荷像が現像処理されて、トナー画像が形成される。

【0065】

転写搬送ベルト16は、駆動ローラ12とテンションローラ15と従動ローラ17に架張されており、駆動ローラ12の回転に伴って、画像転写面が矢印Bの方向に移動する。カラー画像が形成される場合、各感光体1において現像処理により形成されたトナー画像は、各感光体1と転写ローラ13とが転写搬送ベルト16を挟んで形成されたニップ部において、各感光体1から転写搬送ベルト16へ順次転写される。順次転写されて形成されたカラー画像は、従動ローラ17と吸着ローラ20とが転写搬送ベルト16を挟んで形成されたニップ部に搬送され、記録材（紙）18に転写され、定着装置21内で加熱、加圧により定着処理される。

【0066】

図1のような構成を有するタンデム方式のキヤノン（株）製レーザービームプリンタLB P 9 6 6 0 C iを改造し、シアンステーションだけでプリント可能とした。また、バックコントラストを任意に設定できるように改造した。さらに、プロセススピードを設定できるように改造し、200mm/秒に設定した。このLB P 9 6 6 0 C i用トナーカートリッジに、トナー1を150g充填し、評価を行った。

【0067】

バックコントラスト（静電荷像担持体の非画像部とトナー担持体との電位差）を40Vから400Vまで10V刻みで変化させ、それぞれにおいて全面白地画像（0%の印字比率の画像）をプリントした。そして、アンバーフィルターを装着した「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（（有）東京電色製）を用いて、未使用紙の反射率（%）と、全面白地画像の反射率（%）とを測定し、2つの反射率の差からカブリ濃度（%）を算出した。

【0068】

上記作業を、下記の各環境下において、初期及び20,000枚印刷後に実施した。

- ・低温低湿環境（LL環境；温度15、相対湿度10%）
- ・常温常湿環境（NN環境；温度23、相対湿度50%）
- ・高温高湿環境（HH環境；温度30、相対湿度80%）

図2、図3に測定例を示すが、カブリ濃度が2.0%以下となるバックコントラストの下限值（V）と上限値（V）との電位差をカブリラチチュード（カブリ寛容度）と定義した。カブリラチチュードが100V以上であると、カブリ制御設計の優位性があると判断する。結果を表3に示す。

【0069】

[過酷環境静置後カブリ]

過酷環境下（温度40 / 相対湿度95%）に168時間静置したトナーをLB P 9 6 6 0 C i用トナーカートリッジに150g充填した。

常温常湿環境下（温度23 / 相対湿度50%）において、横線で1%の印字率の画像を100枚プリントアウトして、100枚目の画像の非画像部の反射率（%）を「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（（有）東京電色製）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（普通紙）の反射率（%）から差し引いた数値（%）を下記の基準に基づいて評価した。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。本発明では、C以上が許容できるレベルである。

【 0 0 7 0 】

(評価基準)

A : 0 . 3 % 未 満

B : 0 . 3 % 以 上 0 . 8 % 未 満

C : 0 . 8 % 以 上 1 . 3 % 未 満

D : 1 . 3 % 以 上 2 . 0 % 未 満

E : 2 . 0 % 以 上

【 0 0 7 1 】

[定着可能温度マージン]

下記の (1) ホットオフセット終了温度と (2) 低温オフセット終了温度との差分を (10
3) 定着可能温度マージンとする。

【 0 0 7 2 】

(1) ホットオフセット終了温度 (耐ホットオフセット性)

キヤノン (株) 製レーザービームプリンタ L B P 9 6 0 0 C の定着ユニットを、定着温度が調整できるように改造した。この改造後の L B P 9 6 0 0 C を用いて、プロセススピード 3 0 0 m m / 秒で、定着温度を 2 1 0 から 5 刻みで変更した。

トナー 1 について、トナー載量 0.40 mg/cm^2 で、縦 5 cm × 横 5 cm の正方形のベタ画像を受像紙の通紙方向先端部から cm の位置の中央部に作像した。そして、定着器を通過した後の受像紙の通紙方向後端部に、ホットオフセット (定着画像の一部が定着器の部材表面に付着し、更に、次周回で受像紙上に定着する現象) が生じたかを確認した。ホットオフセットが生じていなかった場合、そのときの定着加熱部の表面の温度を測定し、測定された温度をホットオフセット終了温度とした。ホットオフセットが生じていた場合、前記のように定着温度 (設定値) を 5 下げて、上記のベタ画像の作像とホットオフセットの有無の確認を繰り返した。ホットオフセットが生じなくなったら、そのときの定着加熱部の表面の温度を測定し、ホットオフセット終了温度とした。

受像紙としては、A 4 カラーレーザーコピー用紙 (キヤノン (株) 製、坪量 80 g/m^2) を用いた。

評価は低温低湿 (温度 15 / 相対湿度 10%) 環境下で実施した。

【 0 0 7 3 】

(2) 低温オフセット終了温度 (低温定着性)

キヤノン (株) 製レーザービームプリンタ L B P 9 6 0 0 C の定着ユニットを、定着温度が調整できるように改造した。この改造後の L B P 9 6 0 0 C を用いて、プロセススピード 3 0 0 m m / 秒で、定着温度を 1 4 5 から 5 刻みで変更した。

トナー 1 について、トナー載量 0.40 mg/cm^2 のベタ画像を受像紙に作像し、オイルレスで加熱加圧して、受像紙に定着画像を形成した。ベタ画像のサイズ・形状、ベタ画像を作像した位置は、前記の「 (1) ホットオフセット終了温度 (耐ホットオフセット性) 」の記載内容と同様とした。

【 0 0 7 4 】

受像紙としては、business 4 2 0 0 (X e r o x 社製、坪量 105 g/m^2) を用いた。

キムワイプ (S - 2 0 0 、日本製紙クレシア (株) 製) を用い、 75 g/cm^2 の荷重をかけて定着画像を 1 0 回こすり、こすり前後の画像濃度の低下率が 5% 未満になる温度を低温オフセット終了温度とした。

画像濃度の測定には、カラー反射濃度計 X - R I T E 4 0 4 A (X - R i t e C o . 製) を用いて、画像濃度が 0 . 0 0 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、摺擦後の画像濃度の低下率を算出した。

評価は、低温低湿 (温度 15 / 相対湿度 10%) 環境下で実施した。

【 0 0 7 5 】

(3) 定着可能温度マージン

上記の (1) ホットオフセット終了温度と (2) 低温オフセット終了温度との差分を、 50

定着可能温度マージンとする。

(評価基準)

A : 50 以上

B : 40 以上 50 未満

C : 25 以上 40 未満

D : 15 以上 25 未満

E : 15 未満

本発明では、C 以上が許容できるレベルである。

【0076】

[耐熱保存性]

10

各トナー 5 g を 50 cc 樹脂製カップに取り、温度 55 / 相対湿度 10 % で 3 日間静置し、凝集塊の有無を調べて評価した。

(評価基準)

A : 凝集塊が発生せず

B : 軽微な凝集塊が発生し、軽く指で押すと感触なく崩れる

C : 軽微な凝集塊が発生し、軽く指で押すと感触あるが崩れる

D : 凝集塊が発生し、軽く指で押しても崩れない

E : 完全に凝集、強く指で押しても崩れない

本発明では、C 以上が許容できるレベルである。

【0077】

20

【表 3】

表3

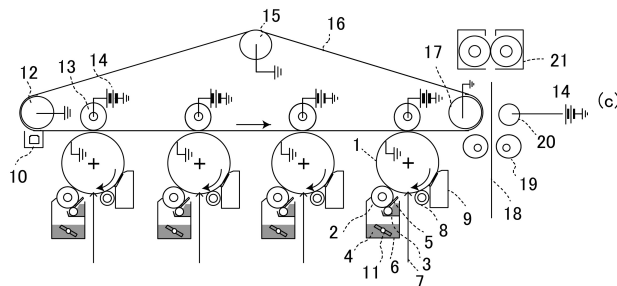
	LL環境		NN環境		HH環境		過酷後 カブリ	ホットオフセット 終了温度(℃)	低温オフセット 終了温度(℃)	定着可能温度 マージン(℃)	耐熱保 存性
	カブリラチチュード		カブリラチチュード		カブリラチチュード						
	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後					
実施例1	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 1)	210	150	A(60)	A
実施例2	300V	250V	300V	250V	300V	240V	C(1. 0)	185	155	C(30)	C
実施例3	320V以上	280V	320V以上	280V	320V以上	280V	B(O. 6)	195	155	B(40)	A
実施例4	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例5	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例6	320V以上	280V	320V以上	290V	320V以上	280V	B(O. 6)	195	155	B(40)	A
実施例7	300V	260V	300V	260V	300V	250V	C(1. 1)	185	155	C(30)	A
実施例8	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	300V	C(1. 1)	185	155	C(30)	A
実施例9	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	B(O. 7)	195	155	B(40)	A
実施例10	300V	180V	300V	180V	300V	180V	A(O. 2)	210	155	A(55)	A
実施例11	300V	130V	300V	130V	300V	120V	B(O. 4)	210	155	A(55)	A
実施例12	280V	180V	280V	180V	270V	170V	B(O. 5)	210	150	A(60)	A
実施例13	280V	140V	280V	140V	250V	130V	C(O. 8)	210	150	A(60)	A
実施例14	280V	180V	280V	180V	270V	170V	B(O. 5)	210	150	A(60)	A
実施例15	280V	130V	280V	140V	260V	130V	C(O. 8)	210	150	A(60)	A
実施例16	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	C(O. 8)	205	150	A(55)	C
実施例17	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	B(O. 6)	205	150	A(55)	B
実施例18	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	200	160	B(40)	A
実施例19	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	195	165	C(30)	A
実施例20	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例21	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例22	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例23	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例24	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例25	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例26	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
実施例27	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	A(O. 2)	210	150	A(60)	A
比較例1	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	320V以上	300V	D(1. 7)	175	160	D(15)	A
比較例2	250V	130V	250V	130V	240V	70V	E(2. 1)	195	165	C(30)	E

【符号の説明】

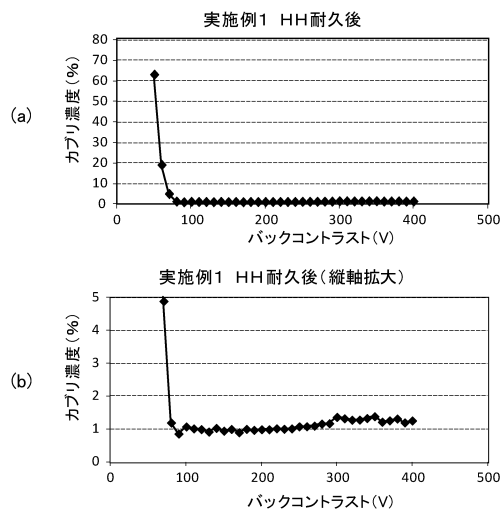
【 0 0 7 8 】

1 : 感光体、2 : 現像ローラ、3 : トナー供給ローラ、4 : トナー、5 : 規制ブレード、
6 : 現像装置、7 : レーザー光、8 : 帯電装置、9 : クリーニング装置、10 : クリー
ニング用帯電装置、11 : 攪拌羽根、12 : 駆動ローラ、13 : 転写ローラ、14 : バイア
ス電源、15 : テンションローラー、16 : 転写搬送ベルト、17 : 従動ローラ、18 :
紙、19 : 給紙ローラ、20 : 吸着ローラ、21 : 定着装置

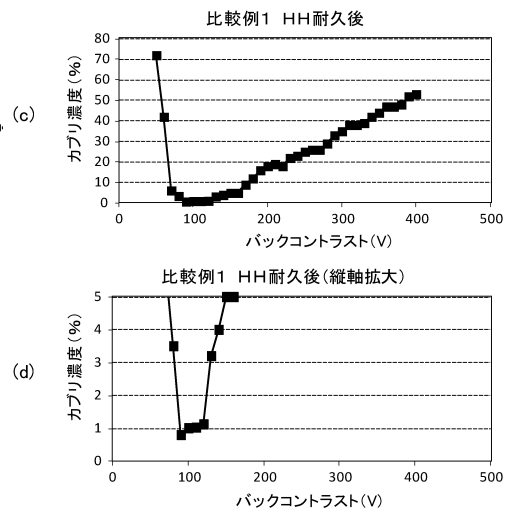
【 図 1 】



【圖 2】



【圖 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 田中 正健
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 山脇 健太郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2015-118310(JP,A)
特開2016-224114(JP,A)
国際公開第2011/061917(WO,A1)
特開2015-064549(JP,A)
特開2016-212399(JP,A)

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