

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5241089号

(P5241089)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 6 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2006-259267 (P2006-259267)
 (22) 出願日 平成18年9月25日 (2006. 9. 25)
 (65) 公開番号 特開2008-33210 (P2008-33210A)
 (43) 公開日 平成20年2月14日 (2008. 2. 14)
 審査請求日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-60682 (P2006-60682)
 (32) 優先日 平成18年3月7日 (2006. 3. 7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (72) 発明者 登坂 恵美
 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 阿部 浩次
 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】 非磁性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーにおいて、

前記トナー粒子は、

(i) 水系媒体中に、ビニル系重合性単量体、低分子量ポリマー、前記着色剤及び前記ワックス成分を含む重合性単量体組成物を分散させ、

(i i) 分散された重合性単量体組成物を造粒し、

(i i i) 造粒された粒子に含有される前記ビニル系重合性単量体を重合することによって得られたものであり、

前記ワックス成分は、示差走査熱量測定 (D S C) 装置で測定される昇温時の D S C 曲線において、温度 6 0 ~ 1 2 0 ° C の範囲に最大吸熱ピークをもち、

前記低分子量ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって測定された重量平均分子量 (M w) が 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン-アクリル酸エステル共重合体、または低分子量スチレン-メタクリル酸エステル共重合体であり、

前記トナーの 1 1 0 ° C における貯蔵弾性率 (G ' ₁₁₀) が $9.80 \times 10^4 \sim 1.80 \times 10^5$ d N / m²、

1 5 0 ° C における貯蔵弾性率 (G ' ₁₅₀) が $4.50 \times 10^3 \sim 1.90 \times 10^4$ d N / m² であり、

温度を横軸とし、貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\log G'$ を縦軸とした温度－貯蔵弾性率曲線を温度で微分した微分曲線において、

60～130℃の温度領域で微分曲線の最小値となる温度を T_0 として、温度 $T_0 + a$ (℃) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + a) + 1$ (℃) [但し、 a は0～9の整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を A

、
温度 $T_0 + b$ (℃) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + b) + 10$ (℃) [但し、 b は0以上の整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も小さくなったときの直線を B、

温度 $T_0 + c$ (℃) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + c) + 10$ (℃) [但し、 c は上記直線 B を与えるときの b よりも大きい整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を C としたとき、

T_0 から直線 A と B の交点までの温度幅 ΔT_A が、 $\underline{10^\circ\text{C}} \leq \Delta T_A \leq \underline{16^\circ\text{C}}$ 、直線 B と直線 C の交点の温度 T_{BC} が、 $\underline{105^\circ\text{C}} \leq T_{BC} \leq \underline{118^\circ\text{C}}$ であることを特徴とする非磁性トナー。

【請求項 2】

前記非磁性トナーの損失弾性率 (G'') の貯蔵弾性率 (G') に対する比 (G''/G') で表わされる損失正接 ($\tan \delta$) が、68～85℃の範囲、及び110～135℃の範囲にそれぞれ極大値 ($P_0 \cdot P_1$) を有し、

110～135℃の範囲に存在する損失正接の極大値 $\tan \delta_{p1}$ と、170℃の損失正接 $\tan \delta_{170}$ の差が0.60以上であることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項 3】

前記非磁性トナーの80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) の100℃における貯蔵弾性率 (G'_{100}) に対する比 (G'_{80}/G'_{100}) が10～30であり、

前記非磁性トナーの100℃における貯蔵弾性率 (G'_{100}) の120℃における貯蔵弾性率 (G'_{120}) に対する比 (G'_{100}/G'_{120}) が5～20であり、

前記非磁性トナーの120℃における貯蔵弾性率 (G'_{120}) の150℃における貯蔵弾性率 (G'_{150}) に対する比 (G'_{120}/G'_{150}) が3～10であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非磁性トナー。

【請求項 4】

前記低分子量ポリマーは、ガラス転移温度が52～58℃であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項 5】

前記トナー粒子は、水系媒体中で製造されたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項 6】

前記トナー粒子は、重合性単量体、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合することによって得ることができるものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【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、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーにより現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの記録材（転写材）にトナーを転写させた後、熱・圧力により記録材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。転写されず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】

電子写真法において、静電荷像を現像する工程は、帯電させたトナー粒子を静電荷像との静電相互作用を利用して静電荷像上に画像形成を行うものである。トナーを用いて静電荷像を現像する現像方法には下記のような方法がある。磁性体を樹脂中に分散してなる磁性トナーを用いる磁性一成分系現像方法、非磁性トナーを弾性ブレード等の帯電付与部材により帯電させて現像させる非磁性一成分系現像方法、非磁性トナーを磁性キャリアと混合した二成分系現像方法などである。

10

【0004】

現在、小径レーザービームなどを用い、感光体へ露光を行う技術が発達して静電潜像が細密化してきている。静電潜像に対して忠実に現像を行い、より高画質出力を得るため、前述のいずれの現像方式においても、トナー粒子及びキャリア粒子ともに小径化が進んでいる。特に、トナーの平均粒子径を小さくして画質を改善することがしばしば行われている。

【0005】

20

トナーの平均粒子径を小さくすることは、画質特性のうち、特に粒状性や文字再現性をより良くするための有効な手段であるが、特定の画質項目、特に耐久印刷時のカブリ、感光体融着、トナー飛散等において改善すべき課題を有している。

【0006】

この原因としては、以下の2点によりトナーの帯電量が低下するためであると考えられる。長期にわたるトナーの使用によって、トナー粒子に添加された外添剤の劣化が起こる事及び、スリーブやキャリア等の帯電付与部材や、スリーブ上のトナーのコート性を所定量に保つための規制部材がトナーや外添剤により汚染される、即ちスペントが起こる事である。この現象はトナーを小径化することによって発生しやすくなる。詳述すると、摩擦帯電は一成分系現像剤ではトナーとスリーブ間の、二成分系現像剤ではトナーとキャリアの間の接触・衝突などの物理的外力によりなされるため、どうしてもトナーと帯電付与部材（スリーブ・キャリア）や規制部材の全てにダメージを与えてしまう。例えば、トナーにおいては、その表面に添加されている外添剤がトナー中に埋め込まれたり、トナー成分が脱落したりする。帯電付与部材や規制部材においては、外添剤を含むトナー成分により汚染されたり、帯電を適正に安定化させるために帯電付与部材上にコートされたコート成分が摩耗したり、破壊されたりする。更には、感光体や感光体の帯電部材が、トナーから遊離した外添剤により汚染されてしまう。これらのダメージは、プリント回数が増えるにしたがって、現像剤の初期特性が維持できなくなり、カブリや機内汚れ、画像濃度の変動を引き起こす原因となる。

30

【0007】

40

ところで、離型剤をトナー粒子に含有させることは、多数開示されている（例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。

離型剤は、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性向上や、低温定着時の定着性向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、現像装置内の昇温によってトナーの現像性が低下したりする。また長期間トナーを放置した際に離型剤がトナー粒子表面に滲み出すことにより、現像性が低下したりする。

【0008】

また、離型剤含有トナーの弾性率を規定することで、オイルレス定着を可能とする提案がなされている（特許文献4、特許文献5参照）。これらの公報には、確かに150℃、170℃という定着設定温度近傍での粘弾性を規定することにより、OHPの透明性と耐

50

高温オフセット性を両立させる旨の発明が記載されている。

更に、60～80℃、130～190℃という2つの温度領域の粘弾性を規定することにより、低温定着性と耐オフセット性の両立が達成できることが開示されている（特許文献6、特許文献7、特許文献8参照）。

更に、トナーの粘弾性特性について、貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）の比である損失正接（ $\tan \delta$ ）の極大値、及び極小値を規定することにより、更なる定着性の向上、及び、現像性との両立が達成できることが開示されている（例えば、特許文献9、特許文献10参照、特許文献11参照）。

【0009】

しかしながら、良好な定着性を維持しながら、連続通紙による現像装置内昇温時における長期的に安定した現像性を供する点に対し、未だ課題を有している。

【特許文献1】特開平3-50559号公報

【特許文献2】特開平2-79860号公報

【特許文献3】特開平1-109359号公報

【特許文献4】特開平6-59502号公報

【特許文献5】特開平8-54750号公報

【特許文献6】特開平9-34163号公報

【特許文献7】特開2002-13196号公報

【特許文献8】特開2004-333968号公報

【特許文献9】特開2004-151638号公報

【特許文献10】特開2004-157342号公報

【特許文献11】特開2004-264484号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、定着性、及び、現像性の優れたトナーを提供することにある。

詳しくは、本発明の目的は、高速時においても良好な低温定着性及び高光沢性を維持しながら、多数枚の連続プリントを行っても、帯電付与部材・規制部材、感光体の帯電部材の汚染が生じにくく、画像濃度が安定し、カブりのない耐久安定性に優れた画像が得られるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための本発明は以下の通りである。

<1>結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーにおいて、

前記トナー粒子は、

(i) 水系媒体中に、ビニル系重合性単量体、低分子量ポリマー、前記着色剤及び前記ワックス成分を含む重合性単量体組成物を分散させ、

(ii) 分散された重合性単量体組成物を造粒し、

(iii) 造粒された粒子に含有される前記ビニル系重合性単量体を重合することによって得られたものであり、

前記ワックス成分は、示差走査熱量測定（DSC）装置で測定される昇温時のDSC曲線において、温度60～120℃の範囲に最大吸熱ピークをもち、

前記低分子量ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された重量平均分子量（ M_w ）が2000～5000の、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン-アクリル酸エステル共重合体、または低分子量スチレン-メタクリル酸エステル共重合体であり、

前記トナーの110℃における貯蔵弾性率（ G'_{110} ）が $9.80 \times 10^4 \sim 1.80 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$

150℃における貯蔵弾性率（ G'_{150} ）が $4.50 \times 10^3 \sim 1.90 \times 10^4 \text{ d}$

N/m^2 であり、

温度を横軸とし、貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\text{Log } G'$ を縦軸とした温度－貯蔵弾性率曲線を温度で微分した微分曲線において、

$60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度領域で微分曲線の最小値となる温度を T_0 として、

温度 $T_0 + a$ ($^\circ\text{C}$) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + a) + 1$ ($^\circ\text{C}$) [但し、 a は $0 \sim 9$ の整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を A、

温度 $T_0 + b$ ($^\circ\text{C}$) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + b) + 10$ ($^\circ\text{C}$) [但し、 b は 0 以上の整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も小さくなったときの直線を B、

温度 $T_0 + c$ ($^\circ\text{C}$) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + c) + 10$ ($^\circ\text{C}$) [但し、 c は上記直線 B を与えるときの b よりも大きい整数] における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を C としたとき、

T_0 から直線 A と B の交点までの温度幅 ΔT_A が、 $1^\circ\text{C} \leq \Delta T_A \leq 20^\circ\text{C}$ 、

直線 B と直線 C の交点の温度 T_{BC} が、 $100^\circ\text{C} \leq T_{BC} \leq 120^\circ\text{C}$

であることを特徴とする非磁性トナー。

<2>前記非磁性トナーの損失弾性率 (G'') の貯蔵弾性率 (G') に対する比 (G''/G') で表わされる損失正接 ($\tan \delta$) が、 $68 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲、及び $110 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲にそれぞれ極大値 ($P0 \cdot P1$) を有し、

$110 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲に存在する損失正接の極大値 $\tan \delta_{P1}$ と、 170°C の損失正接 $\tan \delta_{170}$ の差が 0.60 以上であることを特徴とする<1>に記載の非磁性トナー。

<3>前記非磁性トナーの 80°C における貯蔵弾性率 (G'_{80}) の 100°C における貯蔵弾性率 (G'_{100}) に対する比 (G'_{80}/G'_{100}) が $10 \sim 30$ であり、

前記非磁性トナーの 100°C における貯蔵弾性率 (G'_{100}) の 120°C における貯蔵弾性率 (G'_{120}) に対する比 (G'_{100}/G'_{120}) が $5 \sim 20$ であり、

前記非磁性トナーの 120°C における貯蔵弾性率 (G'_{120}) の 150°C における貯蔵弾性率 (G'_{150}) に対する比 (G'_{120}/G'_{150}) が $3 \sim 10$ であることを特徴とする<1>又は<2>に記載の非磁性トナー。

<4>前記低分子量ポリマーは、ガラス転移温度が $52 \sim 58^\circ\text{C}$ であることを特徴とする<1>～<3>のいずれか一つに記載の非磁性トナー。

<5>前記トナー粒子は、水系媒体中で製造されたものであることを特徴とする<1>～<4>のいずれか一つに記載の非磁性トナー。

<6>前記トナー粒子は、重合性単量体、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合することによって得ることができるものであることを特徴とする<1>～<5>のいずれか一つに記載の非磁性トナー。

【発明の効果】

【0012】

ワックス成分を含有し、特定のレオロジー特性を有するトナーを用いることにより、低温定着性や高光沢性に優れ、且つ、多数枚の連続プリントを行っても、現像性の低下が抑制されており、帯電付与部材・規制部材、感光体の帯電部材の汚染が生じにくく、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性に優れた画像が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーにおいて、前記トナーの 110°C における貯蔵弾性率 (G'_{110}) が $2.00 \times 10^4 \sim 2.00 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 、 150°C における貯蔵弾性率 (G'_{150}) が $3.00 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ であり、温度を横軸とし、貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\text{Log } G'$ を縦軸とした温度－貯蔵弾性

10

20

30

40

50

率曲線を温度で微分した微分曲線において、 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度領域で微分曲線の最小値となる温度を T_0 として、温度 $T_0 + a$ ($^\circ\text{C}$)における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + a) + 1$ ($^\circ\text{C}$)〔但し、 a は $0 \sim 9$ の整数〕における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線をA、温度 $T_0 + b$ ($^\circ\text{C}$)における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + b) + 10$ ($^\circ\text{C}$)〔但し、 b は 0 以上の整数〕における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も小さくなったときの直線をB、温度 $T_0 + c$ ($^\circ\text{C}$)における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + c) + 10$ ($^\circ\text{C}$)〔但し、 c は上記直線Bを与えるときの b よりも大きい整数〕における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線をCとしたとき、 T_0 から直線AとBの交点までの温度幅 ΔT_A が、 $1^\circ\text{C} \leq \Delta T_A \leq 20^\circ\text{C}$ 、直線Bと直線Cの交点の温度 T_{BC} が、 $100^\circ\text{C} \leq T_{BC} \leq 120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする。

10

【0014】

本発明のトナーは、ワックス成分を含有し、トナーの 110°C における貯蔵弾性率(G'_{110})が $2.00 \times 10^4 \sim 2.00 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 、 150°C における貯蔵弾性率(G'_{150})が $3.00 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ であることにより、良好な低温定着性及び、離型性を示すトナーとなる。更に、貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\text{Log } G'$ を温度で微分した微分曲線が本発明のような特徴を持つことにより、連続通紙による現像装置内の昇温時にも現像性の低下を抑制することができる。

【0015】

G'_{110} が $2.00 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 未満、あるいは、 G'_{150} が $3.00 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 未満の場合、現像装置内の昇温の影響により、帯電付与部材・規制部材にトナー融着が起こりやすくなる。一方、 G'_{110} が $2.00 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ を超える場合、あるいは、 G'_{150} が $2.00 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ を超える場合は、トナーから遊離した外添剤により、帯電付与部材・規制部材、及び感光体の帯電部材が汚染されやすくなる。

20

【0016】

通常、連続通紙により現像装置内が昇温すると、トナーは、帯電付与部材や、スリーブ上のトナーのコート量を所定量に保つための規制部材との接触・衝突などの物理的外力により、ダメージを受けてしまうことが多い。

本発明のトナーは、図1で示すように、トナーの貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\text{Log } G'$ を温度で微分した微分曲線が $60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度領域で微分曲線の最小値となる温度 T_0 を有し、その温度 T_0 から高温側において前述した如き直線A、B、Cを引くことができる。

30

更に、本発明のトナーは、直線Bと直線Cが $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に交点(T_{BC})を有する。即ち、この温度領域に交点(T_{BC})を有するという事は、トナーの貯蔵弾性率が急激に一方的に低下するのではなく、貯蔵弾性率の急激な低下を抑制しながら貯蔵弾性率が低下(若干上昇する場合もある)していることを表している。そのため、 $T_0 + \Delta T_A \sim T_{BC}$ の温度域において、適度な貯蔵弾性率 G' が維持されている領域を有することになる。この温度域は、連続の画像形成を行った場合に、トナー担持体や感光体、及びそれらの周辺部材の表面温度が達することが考えられる温度域であり、トナーはこの温度域において、現像に供されることになる。このような温度域において、トナーが物理的外力を受けるとダメージを負いやすいが、本発明のトナーは、この温度域において貯蔵弾性率 G' が適度に高い為、物理的外力によるダメージを受けにくく、トナー成分の脱落等の発生が抑制される。また、外添剤のトナー表面への埋め込みや遊離も発生し難くなる。そのため、トナー担持体や感光体、及びそれらの周辺部材(帯電部材、トナー規制部材等)への汚染防止に効果的なトナー構成になると推察される。更には、トナー、及び各部材の初期特性が維持できるため、本発明のトナーはカブリや画像濃度の変動を引き起こすことなく、耐久安定性に優れた画像が得られる。

40

【0017】

本発明のトナーは、 $1^\circ\text{C} \leq \Delta T_A \leq 20^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C} \leq T_{BC} \leq 120^\circ\text{C}$ である。 ΔT

50

$T_A > 20^\circ\text{C}$ の場合は、トナーから外添剤が遊離しやすくなり遊離外添剤により帯電付与部材・規制部材、及び感光体の帯電部材が汚染される。 $T_{BC} < 100^\circ\text{C}$ の場合は、外添剤がトナー表面に埋め込まれ易くなり、 $T_{BC} > 120^\circ\text{C}$ の場合はトナーから外添剤が遊離しやすくなることに加え、低温定着性の悪化も引き起こしてしまう。

【0018】

本発明に用いられる貯蔵弾性率、 ΔT_A および T_{BC} などについて説明する。

【0019】

本発明におけるトナーの貯蔵弾性率 G' 、及び損失弾性率 G'' は通常の動的粘弾性測定により求められ、損失正接 ($\tan \delta$) は損失弾性率 (G'') の貯蔵弾性率 (G') に対する比をとることで求められる。例えば、本願においては、以下の方法により求められた

10

測定装置としては、回転平板型レオメーター（商品名：ARES、TA INSTRUMENTS 社製）を用いる。測定試料は、トナーを直径 7.9mm 、厚さ $2.0 \pm 0.3\text{mm}$ の円板状の試料に 25°C で錠剤成型器で加圧成型したものを用いる。測定装置の平行プレートに試料を装着し、15分間で室温 (25°C) から 120°C まで昇温して、円板の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。

【0020】

測定は、以下の条件で行う。

- 1、直径 7.9mm の平行プレートを用いる。
- 2、周波数 (Frequency) は 1.0Hz とする。
- 3、印加歪初期値 (Strain) を 0.1% に設定する。
- 4、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の間を、昇温速度 (Ramp Rate) $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。
- 5、最大歪 (Max Applied Strain) を 20.0% に設定する。
- 6、最大トルク (Max Allowed Torque) $200.0\text{g}\cdot\text{cm}$ とし、最低トルク (Min Allowed Torque) $0.2\text{g}\cdot\text{cm}$ と設定する。
- 7、歪み調整 (Strain Adjustment) を 20.0% of Current Strain と設定する。
- 8、自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) と設定する。
- 9、初期スタティックフォース (Initial Static Force) を 10.0g 、自動テンションセンシティビティ (Auto Tension Sensitivity) を 40.0g と設定する。
- 10、自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモジュラス (Sample Modulus) が $1.0 \times 10^3 (\text{Pa})$ 以上である。
- 11、測定データの取り込みは30秒間隔で行う。

20

30

【0021】

上記の貯蔵弾性率 G' の測定結果を、温度を横軸とし、貯蔵弾性率 G' の常用対数 $\log G'$ を縦軸として、温度－貯蔵弾性率プロットをする。プロットした後、各点を滑らかに結ぶことにより、温度－貯蔵弾性率曲線を得る。次に、得られた温度－貯蔵弾性率曲線の傾きを求めて、常用対数 $\log G'$ を温度で微分した微分曲線をグラフ化する（例えば、図1参照）。詳細には、温度－貯蔵弾性率曲線の傾きは、ある温度 $t (^\circ\text{C})$ と $t+1 (^\circ\text{C})$ [t は整数とする。] との間における温度－貯蔵弾性率曲線の変位として求められ、例えば、温度 $t (^\circ\text{C})$ と $t+1 (^\circ\text{C})$ 間の傾きであれば、温度 $t+0.5 (^\circ\text{C})$ における微分値として用いられる。そして、該微分値を全温度領域において算出した後、温度を横軸とし、微分値を縦軸として、プロットし、滑らかに結ぶことにより微分曲線は得られる。得られた微分曲線において、 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度領域で、微分曲線の最小値となる温度を T_0 とする。次に、温度 $T_0 + a (^\circ\text{C})$ における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + a) + 1 (^\circ\text{C})$ における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を A とする（但し、 a は $0 \sim 9$ の整数）。更に、温度 $T_0 + b (^\circ\text{C})$ における微分曲

40

50

線上の点と温度 $(T_0 + b) + 10$ (°C) における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も小さくなったときの直線を B とする (但し、 b は 0 以上の整数)。温度 $T_0 + c$ (°C) における微分曲線上の点と温度 $(T_0 + c) + 10$ (°C) における微分曲線上の点とを結ぶ直線を引き、傾きが最も大きくなったときの直線を C とする (但し、 c は前記直線 B を与えるときの b よりも大きい整数)。

【0022】

尚、温度－貯蔵弾性率プロットを滑らかに結ぶことが困難である場合には、測定値について 3 点若しくは 5 点を合わせたスムージング処理を行い、滑らかに結びやすくしても良い。3 点を合わせたスムージングとは、ある測定点とその前後の 1 点ずつをあわせた 3 点の平均値を用いて、スムージング処理を行うということである。

【0023】

本発明のトナーは、上記特徴に加え、非磁性トナーの損失弾性率 (G'') の貯蔵弾性率 (G') に対する比 (G''/G') で表わされる損失正接 ($\tan \delta$) が、 $68 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲、及び、 $110 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲にそれぞれ極大値 ($P0 \cdot P1$) を有することが好ましい。

本発明のトナーにおいて、 $68 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で損失正接 ($\tan \delta$) が極大となる温度 (T_{P0}) は、トナーの樹脂成分がガラス状態から熱変性可能な状態へと転移する温度に相当し、トナーの定着性に密接に関係する。 68°C 未満の範囲にのみ極大値を有する場合は耐ホットオフセット性・保存性が満足できず、 85°C を超える範囲にのみ極大値を有する場合は低温定着性を達成できない可能性がある。本発明のトナーにおいては、損失正接 ($\tan \delta$) が $68 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で極大値を有するので、耐ホットオフセット性と低温定着性を両立し、良好な定着性を示すものとなる。

更に、本発明のトナーは、損失正接 ($\tan \delta$) が $68 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲に極大値を有した上で、更に $110 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲でも極大値 (この際の温度を T_{P1} とする) を有することが好ましい。 $110 \sim 135^\circ\text{C}$ 付近で物理的外力を受けた場合、適度に変形しやすく、且つ、弾性があることにより劣化しにくいからである。現像装置内の昇温が顕著に発生する場合、特に、接触現像系における高速連続通紙時では、トナーは、各部材との接触・衝突などの物理的外力と発熱により、ダメージを受けてしまうことが多いが、上記理由により、本発明のトナーは変形しやすさと劣化のしにくさを相有する為、トナー融着を抑制し、且つ、遊離外添剤による帯電付与部材・規制部材、及び感光体の帯電部材の汚染が抑制できる。

【0024】

更に、本発明のトナーは、 $110 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲に存在する損失正接の極大値 $\tan \delta_{P1}$ と、 170°C の損失正接 $\tan \delta_{170}$ の差が 0.60 以上であることが好ましい。トナー融着や遊離外添剤による各部材の汚染を抑制しつつ、 170°C 付近 (定着温度付近) においては、耐オフセット性を維持しながら高光沢性を有する画像を提供できるからである。 0.60 未満の場合は、耐オフセット性が満足できなくなる。

【0025】

本発明のトナーは、トナーの 80°C における貯蔵弾性率 (G'_{80}) の 100°C における貯蔵弾性率 (G'_{100}) に対する比 (G'_{80}/G'_{100}) が $10 \sim 30$ であることが好ましい。 G'_{80}/G'_{100} が 10 より小さいと、現像装置内の圧力や摺擦力に耐えられずトナー融着が起こる可能性がある。 G'_{80}/G'_{100} が 30 より大きいと、現像装置内の圧力や摺擦力によりトナー融着に加え外添剤の遊離が起こりやすくなり、帯電付与部材・規制部材が汚染されやすくなる。

【0026】

本発明のトナーは、トナーの 100°C における貯蔵弾性率 (G'_{100}) の 120°C における貯蔵弾性率 (G'_{120}) に対する比 (G'_{100}/G'_{120}) が $5 \sim 20$ であることが好ましい。 G'_{100}/G'_{120} が 5 より小さいと、低温定着性の悪化を引き起こす原因になりやすい。 G'_{100}/G'_{120} が 20 より大きいと、トナー融着により現像装置内が著しく汚染されやすい。

【0027】

本発明のトナーは、トナーの120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})の150℃における貯蔵弾性率(G'_{150})に対する比(G'_{120}/G'_{150})が3~10であることが好ましい。 G'_{120}/G'_{150} が3より小さいと、低温定着性の悪化を引き起こす原因になりやすい。 G'_{120}/G'_{150} が10より大きいと、耐久時の耐オフセット性が低下する可能性がある。

【0028】

即ち、本発明のトナーは、 $G'_{80}/G'_{100}=10\sim30$ 、 $G'_{100}/G'_{120}=5\sim20$ 、 $G'_{120}/G'_{150}=3\sim10$ という物性に制御することが好ましい。このように、トナーの物性を制御することで、低温定着性を維持しながら、連続通紙による現像装置内の昇温時にも現像性の低下を抑制することに加え、耐久時の耐オフセット性にも優れるトナーとなる。

【0029】

上記に規定される貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')、及び ΔT_A 、 T_{BC} は、樹脂成分の処方と重合時の重合開始剤量、反応温度などを制御することによって適宜調整される。

【0030】

本発明のトナーは結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーである。

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法等、水系媒体中で造粒する製造法によって得ることが好ましい。一般的な粉碎法により製造されるトナーの場合、ワックス成分を大量にトナー粒子に添加することは、非常に技術的難易度が高い。水系媒体中でトナー粒子を造粒する製造法は、ワックス成分を大量にトナー粒子に添加しても、トナー表面にワックス成分を存在させず、トナー粒子中に内包化することができる。これら製造法の中でも懸濁重合法はワックス成分のトナー粒子中への内包化による長期現像安定性、及び、溶剤を使用しないといった製造コスト面から最も好ましい製造方法の一つである。

【0031】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で最も好適な懸濁重合法を例示して、該トナー粒子の製造方法を説明する。重合性単量体、着色剤、ワックス成分、及び必要に応じた他の添加物などを、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って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、該重合性単量体組成物を分散剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行うことによってトナー粒子は製造される。重合開始剤は、上記のように、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良いし、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良い。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ることもできる。

【0032】

本発明に用いられるワックス成分は、炭化水素系ワックスが好ましく、且つ、その好ましい含有量は結着樹脂100質量部に対して4~15質量部、より好ましくは5~12質量部である。ワックス成分含有量が4質量部より小さいと、定着時の離型性効果が十分に発揮できず、定着体の温度が低温になった場合に、転写紙の巻きつきが起りやすくなる。逆に15質量部より大きいと、ワックス成分による帯電付与部材や感光体への汚染が顕著となりカブリや融着といった弊害を生じやすい。

【0033】

上記ワックス成分は、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時のDSC曲線において、最大吸熱ピークが温度60~120℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは62~110℃、更に好ましくは65~90℃である。最大吸熱ピーク温度が60℃未満の場合は、トナーの保存性及びカブリ等の現像性を悪化させてしまう。逆に最大吸熱ピーク温度が120℃を超える場合は、トナーに与える可塑効果が少なく低温定着

10

20

30

40

50

性が劣るものとなる。

【0034】

上記ワックス成分は、重量平均分子量（Mw）が300～4,000、より好ましくは500～2,000であることが好ましい。Mwが300未満の場合、ワックスとしての効果が十分に働かず、定着部材へのトナー固着や傷が発生しやすくなる。Mwが4,000を超える場合、OHP透過性が悪化しやすくなる。

【0035】

本発明に用いられる炭化水素系ワックスとしては、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、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、フィッシュートロプシュ法によるフィッシュートロプシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体等が挙げられる。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、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらワックス成分は単独で又は2種以上を併せて用いられる。

【0036】

これらの中でも、フィッシュートロプシュ法による炭化水素系ワックスを使用した場合に、特に、接触現象における現象性を長期にわたり良好に維持した上で、高温オフセット性を良好に保ち得る。なお、これらの炭化水素系ワックスには、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。

【0037】

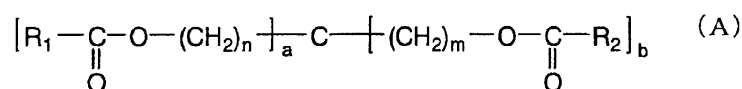
本発明に用いられるワックス成分としては、炭化水素系ワックスを含むことが好ましいが、その他のワックス成分として、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物などの誘導体が挙げられ、必要に応じて2種以上のワックス成分を併用しても良い。

上記各ワックス成分の中でも、下記一般式（A）～（C）で示されるエステルワックスがより好ましい。

【0038】

【化1】

エステル化合物A

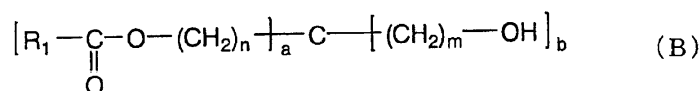


（式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。）

【0039】

【化2】

エステル化合物B



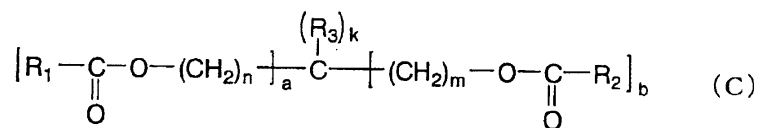
（式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁は炭素数が1～40の

有機基を示し、 n 及び m は0～40の整数を示し、 n と m が同時に0になることはない。
)

【0040】

【化3】

エステル化合物C



10

(式中、 a 及び b は0～3の整数を示し、 $a+b$ は1～3の整数であり、 k は1～3の整数であり、 $a+b+k$ は4であり、 R_1 及び R_2 は炭素数が1～40の有機基であり、 R_3 は炭素数が1以上の有機基を示し、 n 及び m は0～40の整数を示し、 n と m が同時に0になることはない。)

【0041】

本発明に用いられる結着樹脂の例として、一般的に用いられているスチレンーアクリル共重合体、スチレンーメタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体等が含まれる。上記重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

20

【0042】

結着樹脂に用いられる重合性単量体の具体的例にはスチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく含まれる。

30

【0043】

これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I - p 139～192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40～75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75℃を超える場合は、OHP画像の透明性が低下する。

40

【0044】

また本発明のトナーを製造する場合においては、本発明のレオロジー特性を導くために、低分子量ポリマーを添加することが好ましい。低分子量ポリマーは、粉碎法でトナーを製造する場合には、他の樹脂成分等と熔融混練する際に添加することができ、また懸濁重合法によってトナーを製造する場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(M_w)が2,000～5,000の範囲で、且つ、 M_w/M_n が4.5未満、好ましくは3.0未満のものが好ましい。また、該低分子量ポリマ

50

ーは、ガラス転移温度が52～58℃のものが好ましい。尚、上記低分子量ポリマーは、結着樹脂として機能するものである。

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレンーアクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、などが挙げられる。

【0045】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂等の極性樹脂を併用することができる。

例えば、懸濁重合法等により直接トナーを製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在するように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。この時、着色剤と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー中の着色剤の存在状態を望ましい形態にすることが可能である。

10

【0046】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1～25質量部であり、より好ましくは2～15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、好ましくない。

20

【0047】

本発明に用いられる極性樹脂としては、具体的には、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、3,000～10,000のピーク分子量を有するポリエステル樹脂がトナー粒子の流動性、負摩擦帯電特性、透明性を良好にすることができるので好ましい。

【0048】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナー粒子の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

【0049】

本発明に用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、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、#400、#600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(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたものが挙げられる。

30

40

【0050】

多官能の架橋剤としては、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及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。これらの架橋剤の添加量は、前記重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。

【0051】

前記重合開始剤の例としては、具体的には、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル

50

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の如き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、ジイソプロピルペ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、tert-ブチルパーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤が含まれる。

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性単量体100質量部に対して3~20質量部である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

10

【0052】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料または染料が挙げられる。

【0053】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、C. I. ピグメントブルー7、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15:4、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー62、C. I. ピグメントブルー66等が挙げられる。

20

【0054】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントレッド23、C. I. ピグメントレッド48:2、C. I. ピグメントレッド48:3、C. I. ピグメントレッド48:4、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド81:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド146、C. I. ピグメントレッド150、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド169、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド184、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド221、C. I. ピグメントレッド254等が挙げられる。

30

【0055】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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、アシルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー62、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー95、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー109、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー111、C. I. ピグメントイエロー120、C. I. ピグメントイエロー127、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー129、C. I. ピグメントイエロー147、C. I. ピグメントイエロー151、C. I. ピグメントイエロー154、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー174、C. I.

40

50

．ピグメントイエロー１７５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１９１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１９４等が挙げられる。

【００５６】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系／マゼンタ系／シアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【００５７】

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。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、ＯＨＰ透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

該着色剤は、好ましくは結着樹脂１００質量部に対し１～２０質量部添加して用いられる。

【００５８】

本発明においては重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面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る方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【００５９】

前記水系分散媒体調製時に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。

具体的には、無機系の分散剤の例としては、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、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えば、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、デンプンが含まれる。

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。この様な界面活性剤の例としては、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、オレイン酸カルシウムが含まれる。

【００６０】

上記水系分散媒体調製時に使用する分散剤としては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いることが好ましい。

また、本発明においては、難水溶性無機分散剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散剤の使用量は重合性ビニル系単量体１００質量部に対して、０．２～２．０質量部であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物１００質量部に対して３００～３，０００質量部の水を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

【００６１】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合には、市販の分散剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、水等の液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて水系分散媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散剤を得る

10

20

30

40

50

ことができる。

【0062】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0063】

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

10

【0064】

荷電制御剤の例として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、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、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物が含まれる。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、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、樹脂系帯電制御剤等も含まれる。

また、荷電制御剤の例として、トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；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-ヒドロキシー-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等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りん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、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；樹脂系荷電制御剤等が挙げられる。

20

30

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【0065】

荷電制御剤の好ましい配合量は、結着樹脂100質量部に対して0.01~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

40

【0066】

本発明のトナー粒子には流動化剤として無機微粉体が添加されている。

本発明のトナー粒子に添加する無機微粉体の例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物などの微粉体が含まれる。該無機微粉体の中でも酸化チタンが好ましい。

【0067】

上記無機微粉体のシリカの例としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式シリカ又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が含まれる。無機微粉体としては、表面及びシリ

50

カ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等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、それらも包含する。

【0068】

無機微粉体の好ましい数平均一次粒子径は4～80nmで、好ましい添加量はトナー全体に対し0.1～4.0質量%である。

【0069】

無機微粉体の数平均一次粒子径が80nmよりも大きい場合、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易くなり、低湿下での摩擦帯電性の不均一化につながる。このため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題は避けられない。

無機微粉体の数平均一次粒子径が4nmよりも小さい場合には、無機微粒子同士の凝集性が強まり、無機微粉体は一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易くなる。この様な無機微粉体はこの凝集体の現像、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけること、などによる画像欠陥を生じ易くなる。

トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには、無機微粉体の数平均一次粒子径は6～35nmであることがより好ましい。

【0070】

無機微粉体の数平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザ(XMA)等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素がマッピングされたトナーの写真とを対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉体の一次粒子を100個以上測定し、数平均一次粒子径を求めることで測定できる。

【0071】

数平均一次粒子径が4～80nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.1～4.0質量部であることが好ましく、添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、4.0質量部を超えると定着性が悪くなる。

無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0072】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー母粒子の帯電均一化のために添加される。無機微粉体を疎水化处理するなどの処理によって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上等の機能を付与することができるので、疎水化处理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が著しく低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0073】

無機微粉体の疎水化处理の処理剤の例としては、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、有機チタン化合物が含まれる。これらの如き処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化处理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したシリコンオイル処理された疎水化处理無機微粉体が高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0074】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量Mwが15,000～90,

10

20

30

40

50

000、より好ましくは20、000～60、000であることが好ましい。Mwが90、000を超える場合、各種材料、特に着色剤の分散性の低下を招き、結果として、着色力の低下やOHP透過性の悪化を引き起こしやすくなる。

【0075】

本発明のトナーは、トナー中の樹脂成分中のテトラヒドロフラン（THF）不溶分が、5.0質量%以下であることが好ましい。5.0質量%を超える場合は、プリント画像の光沢度の低下を引き起こしやすい。

【0076】

本発明のトナーは、重量平均粒径（D4）が4.0～9.0μmであることが好ましく、4.9～7.9μmであることが更に好ましい。重量平均粒径（D4）が4.0μm未満の場合は、カブリや転写性が悪化してしまう。重量平均粒径（D4）が9.0μmを超える場合は、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくくなる。

【0077】

以下、本発明に係る貯蔵弾性率G'以外の各種測定方法について説明する。

【0078】

（1）ワックス成分のDSC吸熱曲線における最大吸熱ピーク温度の測定

本発明におけるワックス成分の示差走査熱量計によるDSC測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7やTAインスツルメンツジャパン社製のDSC-2920が利用できる。本発明においては、ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、TAインスツルメンツジャパン社製DSC-2920を用いて測定を行い、得られた昇温時のDSC曲線からワックス成分の最大吸熱ピーク温度を得る。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、20℃から振幅±1.5℃、周期1/minのモジュレーションをかけながら昇温速度2℃/minで180℃まで昇温する。

また、本発明において、上記DSCの測定方法を用いて単位質量あたりのベースラインからピークトップまでの高さΔH（測定されたピークの高さを測定試料の質量で割った値（mW/mg））を吸熱ピーク強度とする。

【0079】

（2）ワックス成分の分子量測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により次の条件で測定する。

装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）

カラム：GMH-MT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定する。試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出する。

【0080】

（3）トナー、及び低分子量ポリマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分の分子量分布測定（トナーの重量平均分子量測定）

トナーのTHF可溶成分の具体的なゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定方法は以下の通りである。ソックスレー抽出器を用いて、予めトナーをテトラヒドロフラン（THF）溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでTHFを留去させる。これを適量のTHFに溶解し、得られた溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したものを測定サンプルとする。東ソー社製HLC-8120GPCを用い、昭和電工製Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807を連結したカラム構成で、標準ポリスチレン樹脂（具体的には、東ソー社製TSK標準ポリスチレンを用いた）の検量線を用いて、上記サンプルの分子量分布を測定する。得られた分子量分布から重量平均分子量（Mw）を算出する。

【0081】

(4) トナー、及びのテトラヒドロフラン (THF) 不溶分の測定

トナー1.0gを秤量し (W_1 g)、円筒濾紙 (例えば東洋濾紙製No. 86R) に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF 200mlを用いて20時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、40℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する (W_2 g)。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を (W_3 g) とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0082】

【数1】

$$\text{THF不溶分 (\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

10

【0083】

(5) トナーの重量平均粒径 (D4) の測定

コールターマルチサイザー (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及びPC9801パーソナルコンピューター (NEC製) を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、ISOTON R-II (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。前記電解水溶液を100~150ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーにより100μmアパーチャーを用いて、2.0μm以上のトナー粒子の体積、個数を測定して重量平均粒径 (D4) を求める。

20

【実施例】

【0084】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0085】

〈トナーの製造例1〉

スチレン単量体100質量部に対して、C. I. Pigment Blue 15:3を16.5質量部、3,5-ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 [ボントロンE88 (オリエント化学工業社製)] を3.0質量部用意した。これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径1.25mmのジルコニアビーズ (140質量部) を用いて200rpmにて25℃で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液1を調製した。

30

【0086】

一方、イオン交換水710質量部に0.1mol/リットル- Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し60℃に加温した後、1.0mol/リットル- CaCl_2 水溶液67.7質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

40

【0087】

- | | |
|--------------------------------------|-------|
| ・マスターバッチ分散液1 | 40質量部 |
| ・スチレン単量体 | 28質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート単量体 | 18質量部 |
| ・低分子量ポリスチレン | 20質量部 |
| (Mw=3,000、Mn=1,050、Tg=55℃) | |
| ・炭化水素系ワックス | 9質量部 |
| (フィッシュアトロブシュワックス、最大吸熱ピーク=80℃、Mw=750) | |
| ・ポリエステル樹脂 | 5質量部 |

50

(ビスフェノールA-プロピレンオキサイド2モル付加物：テレフタル酸＝1：1の重縮合物、 $T_g = 65^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 10,000$ 、 $M_n = 6,000$)

・ジビニルベンゼン

0.01質量部

上記処方をも65℃に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5,000rpmにて均一に溶解・分散した。これに、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液10質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0088】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10,000rpmで10分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ67℃に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40℃/hで80℃に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去した。冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。濾過・水洗を行った後、40℃にて12時間乾燥し、シアン色のトナー粒子（A）を得た。

10

【0089】

このトナー粒子100質量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体1.0質量部（数平均一次粒子径：7nm）、ルチル型酸化チタン微粉体0.15質量部（数平均一次粒子径：30nm）をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で5分間乾式混合して、本発明のトナー（A）を得た。

20

【0090】

〈トナーの製造例2〉

低分子量ポリスチレン（ $M_w = 2,800$ 、 $M_n = 1,000$ 、 $T_g = 53^\circ\text{C}$ ）の添加量を10質量部に、スチレン単量体を38質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（B）を得た。

【0091】

〈トナーの製造例3〉

ジビニルベンゼンの添加量を0.05質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（C）を得た。

30

【0092】

〈トナーの製造例4〉

スチレン単量体の添加量を23質量部に、n-ブチルアクリレート単量体の添加量を23質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（D）を得た。

【0093】

〈トナーの製造例5〉

ジビニルベンゼンの添加量を0.05質量部に変更し、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液の添加量を7.0質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（E）を得た。

40

【0094】

〈トナーの製造例6〉

重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液を12質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（F）を得た。

【0095】

〈トナーの製造例7〉

ジビニルベンゼンの添加量を0.05質量部に変更し、造粒後パドル攪拌翼で攪拌する温度を65℃に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（G）

50

を得た。

【0096】

〈トナーの製造例8〉

炭化水素系ワックスを添加せずに、エステルワックス（ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク＝75℃、Mw＝700）を9質量部添加することに変更する以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（H）を得た。

【0097】

〈トナーの製造例9〉

炭化水素系ワックスの添加量を3質量部に変更する以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（I）を得た。

10

【0098】

〈トナーの製造例10〉

炭化水素系ワックスの添加量を16質量部に変更する以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（J）を得た。

【0099】

〈トナーの製造例11、12、13、14〉

炭化水素系ワックスの種類を表3に示すように物性の異なる炭化水素系ワックスに変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（K）、（L）、（M）、（N）を得た。

20

【0100】

〈トナーの製造例15〉

ジビニルベンゼンを0.05質量部に、1，1，3，3－テトラメチルブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエートの70％トルエン溶液を8質量部に、造粒後パドル攪拌翼で攪拌する温度を65℃に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（O）を得た。

【0101】

〈トナーの製造例16〉

ジビニルベンゼンの添加量を0.1質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（P）を得た。

【0102】

〈トナーの製造例17〉

イオン交換水を613質量部に、0.1mol／リットル－Na₃PO₄水溶液を534質量部に、1.0mol／リットル－CaCl₂水溶液を80.4質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（Q）を得た。

30

【0103】

〈トナーの製造例18〉

イオン交換水を804質量部に、0.1mol／リットル－Na₃PO₄水溶液を369質量部に、1.0mol／リットル－CaCl₂水溶液を55.0質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（R）を得た。

【0104】

〈トナーの製造例19〉

低分子量ポリスチレンを低分子量ポリマー（スチレン－n－ブチルアクリレート共重合樹脂：共重合比96：4、Mw＝3，100、Mn＝1，100、Tg＝48℃）に変更する以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（S）を得た。

40

【0105】

〈トナーの製造例20〉

炭化水素系ワックスの添加量を5質量部に変更し、エステルワックス（ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク＝75℃、Mw＝700）を4質量部追加することに変更する以外は、〈トナーの製造例1〉と同様にして、トナー（T）を得た。

【0106】

50

〈トナーの製造例 2 1〉

低分子量ポリスチレンを低分子量ポリマー（スチレンー n ーブチルアクリレート共重合樹脂：共重合比 9 6 : 4、 $M_w = 3,100$ 、 $M_n = 1,100$ 、 $T_g = 48^\circ\text{C}$ ）に変更し、該低分子量ポリマーの添加量を 5 質量部に、スチレン単量体を 4 3 質量部に変更すること以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、トナー（U）を得た。

【0107】

〈トナーの製造例 2 2〉

低分子量ポリスチレンを低分子量ポリマー（スチレンー n ーブチルアクリレート共重合樹脂：共重合比 9 6 : 4、 $M_w = 3,100$ 、 $M_n = 1,100$ 、 $T_g = 48^\circ\text{C}$ ）に変更し、該低分子量ポリマーの添加量を 3 質量部に、スチレン単量体を 4 6 質量部に、炭化水素系ワックスの添加量を 5 質量部に変更し、エステルワックス（ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク = 75°C 、 $M_w = 700$ ）を 4 質量部追加することに変更する以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、トナー（V）を得た。

【0108】

〈比較用トナーの製造例 1〉

スチレン単量体の添加量を 4 8 質量部に変えること、低分子量ポリスチレンを添加しないことに変更する以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、比較用トナー（a）を得た。

【0109】

〈比較用トナーの製造例 2〉

炭化水素系ワックスを添加しないことに変更する以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、比較用トナー（b）を得た。

【0110】

〈比較用トナーの製造例 3〉

ジビニルベンゼンを添加しないこと、炭化水素系ワックスを添加せずにエステルワックス（ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク = 75°C 、 $M_w = 700$ ）を 1 0 質量部添加すること、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液を 1 5 質量部に変更すること、造粒後パドル攪拌翼で攪拌する温度を 70°C に変更すること以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、比較用トナー（c）を得た。

【0111】

〈比較用トナーの製造例 4〉

ジビニルベンゼンの添加量を 0. 5 質量部に変更すること、炭化水素系ワックスを添加せずにポリプロピレンワックス（最大吸熱ピーク = 129°C 、 $M_w = 17,000$ ）を 1 0 質量部添加すること、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液を 6 質量部に変更すること、造粒温度を 60°C に、造粒後パドル攪拌翼で攪拌する温度を 60°C に変更すること以外は、〈トナーの製造例 1〉と同様にして、比較用トナー（d）を得た。

【0112】

〈比較用トナーの製造例 5〉

下記材料を予め混合し、該混合物を二軸エクストルuderで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を分級してトナー粒子（e）を得た。

- ・ 結着樹脂 1 0 0 質量部
 [スチレンー n ーブチルアクリレート共重合樹脂（ $M_w = 30,000$ 、 $T_g = 62^\circ\text{C}$ ）]
- ・ C. I. P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 5 質量部
- ・ 3, 5-ジエターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 3 質量部
 [オリエント化学工業社製：ボントロン E 8 8]
- ・ エステルワックス 1 0 質量部

10

20

30

40

50

(ベヘン酸ベヘニル、最大吸熱ピーク＝75℃、 $M_w = 700$)

上記トナー粒子(e)を得た以降は、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー(e)を得た。

【0113】

上記トナーの製造例及び比較用トナーの製造例の主な処方内容、及びトナーの物性について、表1～4にまとめた。

【0114】

【表1】

	トナーNo.	トナーのレオロジー特性				
		G'_{110} [dN/m ²]	G'_{150} [dN/m ²]	ΔT_A [°C]	T_o [°C]	直線B,Cの交点
トナーの製造例(1)	A	1.57×10^5	7.30×10^3	12	76	110°C
トナーの製造例(2)	B	1.62×10^5	1.02×10^4	13	75	109°C
トナーの製造例(3)	C	1.31×10^5	1.90×10^4	11	77	108°C
トナーの製造例(4)	D	1.75×10^5	9.90×10^3	15	78	113°C
トナーの製造例(5)	E	1.20×10^5	1.80×10^4	14	71	107°C
トナーの製造例(6)	F	1.27×10^5	4.72×10^3	13	78	112°C
トナーの製造例(7)	G	9.99×10^4	9.04×10^3	12	76	111°C
トナーの製造例(8)	H	1.12×10^5	9.87×10^3	11	75	105°C
トナーの製造例(9)	I	1.60×10^5	7.79×10^3	15	77	109°C
トナーの製造例(10)	J	1.42×10^5	6.94×10^3	13	76	110°C
トナーの製造例(11)	K	1.59×10^5	9.18×10^3	10	76	111°C
トナーの製造例(12)	L	1.72×10^5	9.13×10^3	12	76	110°C
トナーの製造例(13)	M	9.80×10^4	6.70×10^3	13	76	115°C
トナーの製造例(14)	N	1.10×10^5	9.87×10^3	12	76	112°C
トナーの製造例(15)	O	1.80×10^5	1.10×10^4	11	70	111°C
トナーの製造例(16)	P	1.61×10^5	7.32×10^3	16	77	110°C
トナーの製造例(17)	Q	1.78×10^5	9.36×10^3	15	76	107°C
トナーの製造例(18)	R	1.41×10^5	6.38×10^3	12	76	106°C
トナーの製造例(19)	S	1.02×10^5	6.46×10^3	11	79	109°C
トナーの製造例(20)	T	1.04×10^5	9.80×10^3	11	76	110°C
トナーの製造例(21)	U	9.80×10^4	4.50×10^3	16	77	118°C
トナーの製造例(22)	V	1.20×10^5	5.10×10^3	15	80	116°C
比較用トナーの製造例(1)	a	1.69×10^5	8.90×10^3	19	76	133°C
比較用トナーの製造例(2)	b	1.72×10^5	1.09×10^4	-	75	-
比較用トナーの製造例(3)	c	2.10×10^5	2.97×10^3	-	80	-
比較用トナーの製造例(4)	d	6.60×10^4	2.36×10^4	13	69	-
比較用トナーの製造例(5)	e	2.98×10^5	2.96×10^4	-	68	-

【0115】

【表 2】

	トナー No.	トナーのレオロジー特性								
		P0		P1		$\tan \delta_{170}$	$\tan \delta_{P1}$ $-\tan \delta_{170}$	G'_{80} $/G'_{100}$	G'_{100} $/G'_{120}$	G'_{120} $/G'_{150}$
		T_{P0}	$\tan \delta_{P0}$	T_{P1}	$\tan \delta_{P1}$					
トナーの製造例(1)	A	80°C	2.13	124°C	2.03	1.00	1.03	22	12	7
トナーの製造例(2)	B	81°C	2.26	129°C	2.31	1.53	0.78	25	15	11
トナーの製造例(3)	C	81°C	2.29	126°C	1.80	1.07	0.73	21	11	2
トナーの製造例(4)	D	77°C	1.62	117°C	1.73	0.83	0.90	22	21	4
トナーの製造例(5)	E	82°C	2.26	129°C	2.31	1.53	0.78	28	4	4
トナーの製造例(6)	F	79°C	2.41	125°C	3.10	1.52	1.58	31	10	7
トナーの製造例(7)	G	82°C	2.21	126°C	2.31	1.52	0.79	9	6	4
トナーの製造例(8)	H	79°C	2.44	127°C	2.46	1.04	1.42	18	9	8
トナーの製造例(9)	I	81°C	2.22	123°C	2.39	1.23	1.16	17	10	8
トナーの製造例(10)	J	77°C	2.09	121°C	2.78	1.27	1.51	20	11	7
トナーの製造例(11)	K	76°C	2.26	125°C	2.26	1.26	1.00	21	12	6
トナーの製造例(12)	L	81°C	2.36	127°C	2.69	1.37	1.32	17	9	8
トナーの製造例(13)	M	76°C	2.26	125°C	2.26	1.26	1.00	23	9	8
トナーの製造例(14)	N	79°C	2.44	127°C	2.46	1.04	1.42	20	11	7
トナーの製造例(15)	O	82°C	2.26	129°C	2.31	1.53	0.78	12	6	4
トナーの製造例(16)	P	80°C	1.62	117°C	1.73	0.83	0.90	20	7	4
トナーの製造例(17)	Q	81°C	2.29	126°C	1.80	1.07	0.73	18	9	6
トナーの製造例(18)	R	79°C	2.09	124°C	1.99	1.07	0.92	21	10	6
トナーの製造例(19)	S	77°C	1.62	117°C	1.73	0.83	0.90	11	6	6
トナーの製造例(20)	T	78°C	2.07	121°C	2.36	1.23	1.13	12	7	4
トナーの製造例(21)	U	80°C	2.31	134°C	2.01	1.66	0.35	25	12	9
トナーの製造例(22)	V	79°C	2.40	140°C	3.75	3.20	0.55	26	10	8
比較用トナーの製造例(1)	a	81°C	2.48	134°C	2.09	1.66	0.43	27	12	10
比較用トナーの製造例(2)	b	82°C	2.22	125°C	2.10	1.56	0.54	12	6	5
比較用トナーの製造例(3)	c	66°C	2.41	119°C	1.99	1.36	0.63	10	11	7
比較用トナーの製造例(4)	d	86°C	2.47	139°C	2.30	1.60	0.70	15	9	2
比較用トナーの製造例(5)	e	84°C	2.10	134°C	2.31	2.02	0.29	13	11	11

【0116】

【表 3】

	トナーNo.	ワックス			
		種	含有量 (質量部)	最大 吸熱ピーク	Mw
トナーの製造例(1)	A	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(2)	B	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(3)	C	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(4)	D	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(5)	E	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(6)	F	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(7)	G	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(8)	H	エステルワックス	9	75℃	700
トナーの製造例(9)	I	フィッシュヤートロブシュワックス	3	80℃	750
トナーの製造例(10)	J	フィッシュヤートロブシュワックス	16	80℃	750
トナーの製造例(11)	K	フィッシュヤートロブシュワックス	9	58℃	310
トナーの製造例(12)	L	ホリフロビレンワックス	9	115℃	3900
トナーの製造例(13)	M	フィッシュヤートロブシュワックス	9	70℃	280
トナーの製造例(14)	N	フィッシュヤートロブシュワックス	9	98℃	4200
トナーの製造例(15)	O	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(16)	P	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(17)	Q	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(18)	R	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(19)	S	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(20)	T	フィッシュヤートロブシュワックス エステルワックス	5 4	80℃ 75℃	750 700
トナーの製造例(21)	U	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
トナーの製造例(22)	V	フィッシュヤートロブシュワックス エステルワックス	5 4	80℃ 75℃	750 700
比較用トナーの製造例(1)	a	フィッシュヤートロブシュワックス	9	80℃	750
比較用トナーの製造例(2)	b	—	—	—	—
比較用トナーの製造例(3)	c	エステルワックス	10	75℃	700
比較用トナーの製造例(4)	d	ホリフロビレンワックス	10	129℃	17,000
比較用トナーの製造例(5)	e	エステルワックス	10	75℃	700

【表 4】

	トナーNo.	低分子量 ポリマーの Mw	トナー-THF可 溶分のMw	トナー-THF 不溶分	重量平均 径D4(μ m)
トナーの製造例(1)	A	3,000	37,000	2.5質量%	6.8
トナーの製造例(2)	B	2,800	41,000	4.1質量%	6.9
トナーの製造例(3)	C	3,000	45,000	4.5質量%	6.6
トナーの製造例(4)	D	3,000	22,000	1.7質量%	6.7
トナーの製造例(5)	E	3,000	53,000	4.8質量%	6.7
トナーの製造例(6)	F	3,000	28,000	3.1質量%	6.8
トナーの製造例(7)	G	3,000	63,000	4.9質量%	6.8
トナーの製造例(8)	H	3,000	22,000	1.7質量%	6.7
トナーの製造例(9)	I	3,000	31,000	3.7質量%	6.9
トナーの製造例(10)	J	3,000	33,000	3.9質量%	7.1
トナーの製造例(11)	K	3,000	23,000	2.5質量%	6.8
トナーの製造例(12)	L	3,000	37,000	4.3質量%	7.2
トナーの製造例(13)	M	3,000	29,000	3.1質量%	6.9
トナーの製造例(14)	N	3,000	55,000	4.3質量%	7.0
トナーの製造例(15)	O	3,000	91,000	4.8質量%	6.9
トナーの製造例(16)	P	3,000	82,000	6.0質量%	6.9
トナーの製造例(17)	Q	3,000	35,000	2.8質量%	3.9
トナーの製造例(18)	R	3,000	40,000	2.4質量%	9.2
トナーの製造例(19)	S	3,100	19,800	2.9質量%	5.8
トナーの製造例(20)	T	3,000	32,000	3.3質量%	6.8
トナーの製造例(21)	U	3,100	30,000	2.9質量%	6.7
トナーの製造例(22)	V	3,100	29,000	2.5質量%	6.8
比較用トナーの製造例(1)	a	-	23,000	2.5質量%	7.1
比較用トナーの製造例(2)	b	3,000	39,000	3.9質量%	5.5
比較用トナーの製造例(3)	c	3,000	20,000	1.1質量%	5.8
比較用トナーの製造例(4)	d	3,000	56,000	25質量%	7.3
比較用トナーの製造例(5)	e	-	110,000	23質量%	6.9

【0118】

＜実施例1＞

トナー（A）について、後述する（1）～（12）の各評価を実施した。

結果を表5～7に示す。耐久試験を行い、耐久終了時の状態を評価したところ、画像濃度は低下することなく初期と同等であり、画像カブリが発生することもなかった。尚、帯電付与部材・規制部材の汚染は全く見られず、耐久評価終了時まで画像欠陥が発生することなくきれいな画像が得られた。

【0119】

実施例2～22、及び比較例1～5についても、使用するトナーをトナー（B）～（V）、及び比較用トナー（a）～（e）に代える以外は、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を、上記実施例1の結果と併せて、表5～7に示す。

【0120】

以下に、具体的な評価方法を示す。

評価機としてLBP-2510（キヤノン社製）を使用し、各環境下にて画像評価を行

10

20

30

40

50

った。評価は、カートリッジに表1及び表2に記載の各トナーを190g充填しシアステーションに装着し、その他のステーションにはダミーカートリッジを装着して評価を実施した。

【0121】

(1) 低温定着性

低温低湿(L/L; 15℃, 10%RH)環境下にてXx64g/m²紙を用いて、評価を行った。A4紙中に5cm角のベタ画像を9点出力させた。この際の未定着画像のトナーのり量は0.6mg/cm²とした。その画像を4.9kPaの荷重をかけたシルボン紙で5回往復こすり、濃度低下率が20%以上となる温度を定着下限温度として評価した。A:定着下限温度が、145℃未満

10

B:定着下限温度が、145℃以上、155℃未満

C:定着下限温度が、155℃以上、165℃未満

D:定着下限温度が、165℃以上、175℃未満

E:定着下限温度が、175℃以上

【0122】

(2) 耐久後の耐オフセット性

常温常湿(N/N; 23.5℃, 60%RH)環境下にてXx75g/m²紙を用いて、2%の印字比率の画像を5,000枚までプリントアウトした後、Xx64g/m²紙を用いて、A4横置きで先端から5cmの全域が画像濃度0.5のハーフトーン、それ以外がベタ白という画像を両面複写した。この際の白地部に現れるオフセットのレベルを目視確認した。

20

A:オフセットが全く発生しない

B:A4縦置きで通紙した部分以外の端部に、うっすらとオフセットが発生した。

C:A4縦置きで通紙した部分以外の端部に、若干オフセットが発生した。

D:長手方向全域に、オフセットが発生した。

E:長手方向全域に1面目からオフセットが発生した。

【0123】

(3) 画像光沢度

常温常湿(N/N; 23.5℃, 60%RH)環境下にて、Xx75g/m²紙を用いてトナーのり量が0.5mg/cm²であるベタ画像を作成し、「PG-3D」(日本電色工業株式会社製)を用いて、測定光学部角度75°における画像光沢度を測定した。

30

A:25以上

B:20以上、25未満

C:18以上、20未満

D:15以上、18未満

E:15未満

【0124】

(4) OHP透明性

常温常湿(N/N; 23.5℃, 60%RH)環境下にて、OHPシート「CG3700」(3M社製)上の画像をOHP「9550」(3M社製)にて透過画像とし、白色壁面に投影した画像を、下記の様に5段階で目視評価した。

40

A:透明性が著しく高く良好である。

B:透明性が良好である。

C:若干くすみがある。

D:かなりくすんでいる。

E:顕著なくすみが発生。

【0125】

(5) 着色力

常温常湿(N/N; 23.5℃, 60%RH)環境下にて、0.1mg/cm²から1.0mg/cm²の範囲でXx75g/m²紙を用いてトナーのり量の異なる数種類のベタ

50

画像を作成し、それらの画像濃度を「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）を用いて測定し、転写紙上のトナー量と画像濃度の関係を求めた後、特に転写紙上のトナーのり量が 0.5 mg/cm^2 の場合に対応する画像濃度をもって相対的に着色力を評価した。

A：1.40 以上

B：1.30 以上、1.40 未満

C：1.20 以上、1.30 未満

D：1.10 以上、1.20 未満

E：1.10 未満

【0126】

10

(6) 画濃濃度

高温高湿（H/H；30℃，80%RH）環境下、及び低温低湿（L/L；15℃，10%RH）環境下にて、 $X \times 75 \text{ g/m}^2$ 紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了時にベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

A：1.40 以上

B：1.30 以上、1.40 未満

C：1.20 以上、1.30 未満

D：1.10 以上、1.20 未満

E：1.10 未満

【0127】

20

(7) 画像カブリ

高温高湿（H/H；30℃，80%RH）環境下、及び低温低湿（L/L；15℃，10%RH）環境下にて、 $X \times 75 \text{ g/m}^2$ 紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了時に白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度（反射率 D_s （%））と転写紙の白色度（平均反射率 D_r （%））の差から、カブリ濃度（%）（= D_r （%）- D_s （%））を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。

A：0.5% 未満

B：0.5% 以上、1.0% 未満

C：1.0% 以上、1.5% 未満

D：1.5% 以上、5.0% 未満

E：5.0% 以上

【0128】

30

(8) 飛び散り

高温高湿（H/H；30℃，80%RH）環境下での耐久試験後において、画質評価（5ポイントの文字、ライン画像、ベタ画像の総合評価）を目視及びルーペで行った。評価基準は下記に順ずる。

40

A：飛び散りもなく、ライン画像及び文字画像は鮮明であり、ベタ画像も均一で良好。

B：ルーペ確認にて若干飛び散りが認識されるが、目視確認ではまったく問題なくベタ画像も均一で良好。

C：目視にてライン画像及び文字画像に若干飛び散った部分が確認されるが、実使用上問題となるレベルではない。

D：目視にてライン画像及び文字画像に飛び散った部分が多い。

E：目視にてライン画像及び文字画像に顕著な飛び散りが生じている。

【0129】

50

(9) 感光体の帯電部材 (= 帯電ローラー) 汚染

低温低湿 (L/L; 15℃, 10% RH) 環境下にて、X x 75 g/m²紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了後に感光体の帯電部材 (= 帯電ローラー) の観察を行った。

- A: 全く汚染していない。
- B: わずかに汚染しているが画像欠陥は全く発生していない。
- C: 汚染しており画像欠陥もわずかに発生している。
- D: 汚染が目立ち、画像欠陥も目立つ。
- E: 汚染がひどく、顕著な画像欠陥が生じている。

【0130】

10

(10) 規制部材 (= 現像ブレード) 汚染

高温高湿 (H/H; 30℃, 80% RH) 環境下にて、X x 75 g/m²紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了後に規制部材の観察を行った。

- A: 全く汚染していない。
- B: わずかに汚染しているが画像欠陥は全く発生していない。
- C: 汚染しており画像欠陥もわずかに発生している。
- D: 汚染が目立ち、画像欠陥も目立つ。
- E: 汚染がひどく、顕著な画像欠陥も発生している。

【0131】

20

(11) 定着ローラー巻きつき性

高温高湿 (H/H; 30℃, 80% RH) 環境下にて、耐久試験における初期に定着巻きつき確認を行った。EN100 (64 g/m²紙) 完全調湿紙に、転写紙先端から1mmの位置から、トナーのり量1.1 mg/cm²のベタ画像を載せ、未定着画像を得た。これを、IRC3200の定着機を用いて定着させた。この時、定着温度を175℃から5℃ずつ低下させて定着させたとき、転写紙が定着ローラーに巻きつく温度を定着ローラー巻きつき温度とした。

- A: 155℃以下
- B: 155℃超160℃以下
- C: 160℃超165℃以下
- D: 165℃超170℃以下
- E: 175℃超

30

【0132】

(12) ブロッキング試験 (保存性試験)

50ccのポリカップにトナーを10g入れた。これを53℃の恒温槽に72時間放置した時のトナーの状態を下記のごとく目視判断した。

- A: まったくブロッキングしておらず、初期とほぼ同様の状態。
- B: 若干、凝集気味であるが、ポリカップの回転で崩れる状態であり、特に問題とならない。
- C: 凝集気味であるが、手で崩してほぐれる状態。
- D: 凝集が激しい。
- E: 固形化している。

40

【0133】

【表 5】

	トナーNo.	低温定着性	耐オフセット性	画像光沢度	OHP透明性	着色力
実施例1	A	A	A	A	A	A
実施例2	B	A	B	A	A	A
実施例3	C	C	A	B	A	A
実施例4	D	A	A	A	A	A
実施例5	E	C	A	B	A	A
実施例6	F	A	B	A	A	A
実施例7	G	B	A	A	A	A
実施例8	H	A	B	A	A	A
実施例9	I	B	B	B	B	A
実施例10	J	B	B	B	B	B
実施例11	K	A	C	A	A	A
実施例12	L	C	B	B	B	B
実施例13	M	B	C	B	B	B
実施例14	N	B	B	B	C	B
実施例15	O	B	B	C	C	C
実施例16	P	B	B	C	C	B
実施例17	Q	A	B	B	B	A
実施例18	R	A	A	A	A	A
実施例19	S	A	A	A	A	A
実施例20	T	A	A	A	A	A
実施例21	U	A	C	A	A	A
実施例22	V	A	C	A	A	A
比較例1	a	B	D	B	B	B
比較例2	b	E	E	E	E	D
比較例3	c	A	C	A	A	B
比較例4	d	E	D	E	D	B
比較例5	e	E	E	E	E	E

10

20

30

【 0 1 3 4 】

【表 6】

	トナーNo.	画像濃度		画像カブリ	
		H/H	L/L	H/H	L/L
実施例1	A	A	A	A	A
実施例2	B	A	A	A	A
実施例3	C	A	A	A	A
実施例4	D	A	A	A	B
実施例5	E	A	A	B	A
実施例6	F	A	A	A	B
実施例7	G	A	A	B	B
実施例8	H	A	A	A	A
実施例9	I	A	A	A	A
実施例10	J	A	B	B	C
実施例11	K	B	A	C	B
実施例12	L	A	A	B	B
実施例13	M	B	B	B	B
実施例14	N	A	B	A	B
実施例15	O	B	A	B	B
実施例16	P	A	A	B	B
実施例17	Q	B	B	C	C
実施例18	R	A	A	B	B
実施例19	S	A	A	B	A
実施例20	T	A	A	A	B
実施例21	U	A	B	A	B
実施例22	V	A	B	A	B
比較例1	a	B	B	B	B
比較例2	b	D	D	C	C
比較例3	c	E	D	E	D
比較例4	d	E	E	E	E
比較例5	e	E	E	E	E

10

20

30

【 0 1 3 5 】

【表 7】

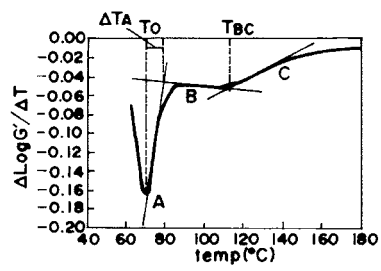
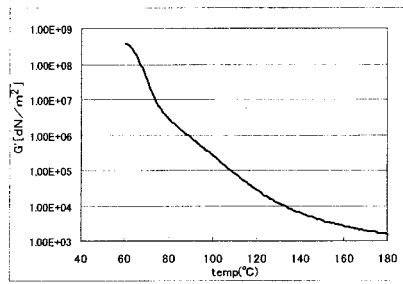
	トナーNo.	飛び散り	帯電ローラー 汚染	現像ブレード 汚染	巻きつき性	ブロッキング
実施例1	A	A	A	A	A	A
実施例2	B	A	A	B	A	A
実施例3	C	A	A	A	A	A
実施例4	D	A	B	B	A	B
実施例5	E	A	A	B	A	A
実施例6	F	A	B	B	A	A
実施例7	G	A	B	B	A	B
実施例8	H	A	B	B	A	B
実施例9	I	A	B	A	C	A
実施例10	J	B	B	C	A	B
実施例11	K	B	B	C	A	C
実施例12	L	B	B	B	B	B
実施例13	M	B	B	C	A	B
実施例14	N	B	B	A	A	B
実施例15	O	A	B	B	A	B
実施例16	P	B	B	A	A	B
実施例17	Q	B	C	B	A	B
実施例18	R	C	A	A	A	A
実施例19	S	A	B	C	A	B
実施例20	T	A	B	B	A	A
実施例21	U	A	B	B	B	B
実施例22	V	A	C	B	B	B
比較例1	a	A	B	B	A	B
比較例2	b	B	C	C	E	A
比較例3	c	B	C	E	A	D
比較例4	d	B	E	E	E	A
比較例5	e	C	E	E	E	C

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図1】本発明のトナーの貯蔵弾性率と温度の関係図、および貯蔵弾性率の常用対数を温度で微分した微分曲線図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 御厨 裕司
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 半田 智史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 谷内 信也
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
- (72)発明者 吉▲崎▼ 和己
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 橋本 康弘
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 特開平11-282198 (JP, A)
特開2000-221783 (JP, A)
特開2000-003067 (JP, A)
特開平10-333359 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08