

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6545037号
(P6545037)

(45) 発行日 令和1年7月17日 (2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日 (2019.6.28)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/093 (2006.01)

G 0 3 G 9/093

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2015-163398 (P2015-163398)
(22) 出願日 平成27年8月21日 (2015.8.21)
(65) 公開番号 特開2017-40842 (P2017-40842A)
(43) 公開日 平成29年2月23日 (2017.2.23)
審査請求日 平成30年8月16日 (2018.8.16)

(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 110002860
特許業務法人秀和特許事務所
(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 100131532
弁理士 坂井 浩一郎
(74) 代理人 100125357
弁理士 中村 剛
(74) 代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

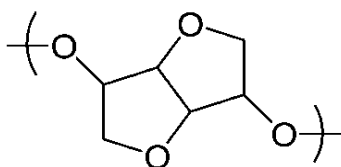
ビニル系重合体及び結晶性ポリエステル樹脂 B を含有する樹脂を含有するコアに、非晶性ポリエステル樹脂 A を含有するシェル層を形成したコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーであって、

該ビニル系重合体 100.0 質量部に対して、該非晶性ポリエステル樹脂 A の含有量が、1.0 質量部以上 40.0 質量部以下であり、

該ビニル系重合体 100.0 質量部に対して、該結晶性ポリエステル樹脂 B の含有量が、1.0 質量部以上 50.0 質量部以下であり、

該非晶性ポリエステル樹脂 A は、式 (1) で示されるイソソルビドユニットを、該非晶性ポリエステル樹脂 A を構成する全モノマーユニットを基準として、0.1 mol % 以上 30.0 mol % 以下含有し、

【化 1】



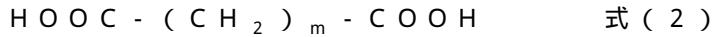
(1)

該結晶性ポリエステル樹脂 B は、下記式 (2) で示される脂肪族ジカルボン酸と、下記

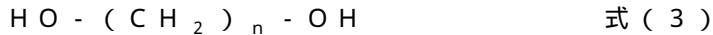
10

20

式(3)で示される脂肪族ジオールと、を含むモノマーから生成され



[式中、mは、4以上14以下の整数を示す]



[式中、nは、4以上16以下の整数を示す]

該非晶性ポリエステル樹脂Aに対する該結晶性ポリエステル樹脂Bの相溶化度が、60%以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記非晶性ポリエステル樹脂Aの酸価が0.5mg KOH/g以上25.0mg KOH/g以下である請求項1に記載のトナー。

10

【請求項3】

前記結晶性ポリエステル樹脂Bの酸価が5.0mg KOH/g以下である請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】

前記トナー粒子は、懸濁重合トナー粒子である、請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記トナー粒子は、前記非晶性ポリエステル樹脂A、前記結晶性ポリエステル樹脂B及び前記ビニル系重合体を形成する重合性単量体を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成し、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合することによって製造されたトナー粒子である、請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

20

【請求項6】

ビニル系重合体及び結晶性ポリエステル樹脂Bを含有する樹脂を含有するコアに、非晶性ポリエステル樹脂Aを含有するシェル層を形成したコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

該製造方法は、該非晶性ポリエステル樹脂A、該結晶性ポリエステル樹脂B及び該ビニル系重合体を形成する重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を調製する工程、

該重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程、及び

該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合する工程、を有し、

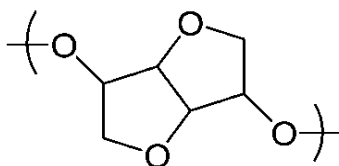
30

該ビニル系重合体100.0質量部に対して、該非晶性ポリエステル樹脂Aの含有量が、1.0質量部以上40.0質量部以下であり、

該ビニル系重合体100.0質量部に対して、該結晶性ポリエステル樹脂Bの含有量が、1.0質量部以上50.0質量部以下であり、

該非晶性ポリエステル樹脂Aは、式(1)で示されるイソソルビドユニットを、該非晶性ポリエステル樹脂Aを構成する全モノマーユニットを基準として、0.1mol%以上30.0mol%以下含有し、

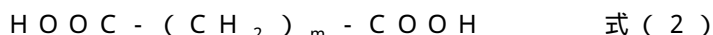
【化2】



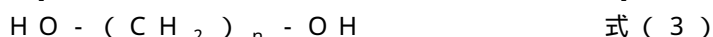
(1)

40

該結晶性ポリエステル樹脂Bは、下記式(2)で示される脂肪族ジカルボン酸と、下記式(3)で示される脂肪族ジオールと、を含むモノマーから生成され



[式中、mは、4以上14以下の整数を示す]



50

[式中、nは、4以上16以下の整数を示す]

該非晶性ポリエステル樹脂Aに対する該結晶性ポリエステル樹脂Bの相溶化度が、60%以下であることを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機やプリンターに代表される電子写真方式の画像形成に使用される静電荷像現像用トナー、及び該トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンター等において、高速印刷、プリント画像の高画質化、定着温度の低下による省エネルギー化の要求が高まっている。そのため、静電荷像現像用トナー（以下、トナーと略することがある）を小粒径化し、形状をコントロールするとともに、より低温で溶融することが重要となり、改善が試みられている。また、低温定着性と、耐熱保存性及び現像性とは、通常は二律背反の関係にあり、両立を図ることが望まれている。

これら課題に対して、トナーの小粒径化やより狭い粒度分布を得て高画質を達成すべく、懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法などの重合法により製造される重合トナーの研究開発が盛んに行われている。重合トナーは粉碎トナーに比べて小粒径化が容易であり、シャープな粒度分布が得られやすい。更にはトナー粒子のカプセル構造（コア/シェル構造）化も可能であることから、低温定着性や耐熱保存性、現像性を兼ね備えたトナーが得られるといった利点もある。

これら重合法によるトナー粒子としては、トナー粒子内部に低温定着性に有利なシャープメルト性を有する結晶性ポリエステル樹脂を添加し、トナーの外側を耐熱保存性、耐ストレス性などに優れた非晶性ポリエステル樹脂で覆い、所謂コア/シェル構造を有するトナーなどが提案されている。（特許文献1、特許文献2）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2002-182428号公報

【特許文献2】特開2005-234046号公報

【特許文献3】特開2005-308995号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

懸濁重合法によるトナーの場合、結晶性ポリエステル樹脂を添加すると、低温定着性の向上には有効であるものの、結晶性ポリエステル樹脂が、シェル層を形成する非晶性ポリエステル樹脂に一部相溶してしまう、あるいはトナー表面に露出してしまうことがある。結晶性ポリエステル樹脂がシェル層を形成する非晶性ポリエステル樹脂に相溶してしまうと、シェル部のガラス転移温度が低下するため、耐熱保存性、耐ストレス性などの現像性が不十分となりやすい。また、結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面に露出してしまうと、現像器の部材に付着してしまい、画像弊害が生じる場合がある。また、結晶性ポリエステル樹脂は、電気抵抗が低いため、トナーの帯電性が低下してしまう場合がある。

これらの課題に対して、熱処理工程を行なうことにより改善が見られることが報告されているが、非常に長い時間の処理が必要であり、また、十分に問題を解決することはできていない。（特許文献3）

以上の理由から、低温定着性と耐熱保存性、現像性とが十分に両立したトナーが切望されているのが実状である。

【0005】

本発明は、懸濁重合法で製造され、結晶性ポリエステル樹脂を添加するトナーにおいて、低温定着性と、耐熱保存性及び現像性と、を十分に両立したトナーを提供することを目

10

20

30

40

50

的とする。さらには、トナーの製造安定性に対する弊害を発現することなく、長期にわたり高精細かつ高画質を安定して得ることが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】

【0006】

上記目的は、以下の発明によって解決される。

ビニル系重合体及び結晶性ポリエステル樹脂Bを含有する樹脂を含有するコアに、非晶性ポリエステル樹脂Aを含有するシェル相を形成したコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーであって、

該ビニル系重合体100.0質量部に対して、該非晶性ポリエステル樹脂Aの含有量が、1.0質量部以上40.0質量部以下であり、

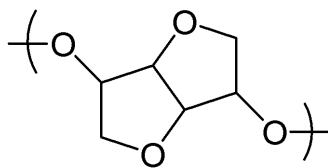
10

該ビニル系重合体100.0質量部に対して、該結晶性ポリエステル樹脂Bの含有量が、1.0質量部以上50.0質量部以下であり、

該非晶性ポリエステル樹脂Aは、式(1)で示されるイソソルビドユニットを、該非晶性ポリエステル樹脂Aを構成する全モノマーユニットを基準として、0.1mol%以上30.0mol%以下含有し、

【0007】

【化1】

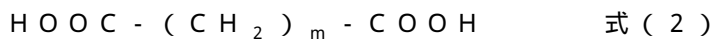


(1)

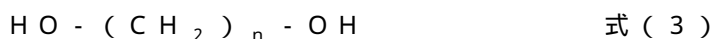
20

【0008】

該結晶性ポリエステル樹脂Bは、下記式(2)で示される脂肪族ジカルボン酸と、下記式(3)で示される脂肪族ジオールと、を含むモノマーから生成され、



[式中、mは、4以上14以下の整数を示す]



[式中、nは、4以上16以下の整数を示す]

該非晶性ポリエステル樹脂Aに対する該結晶性ポリエステル樹脂Bの相溶化度が、60%以下であることを特徴とするトナーに関する。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナーは、懸濁重合法で製造され、結晶性ポリエステル樹脂を添加するトナーにおいて、低温定着性と、耐熱保存性及び現像性と、を十分に両立したトナーを得ることができる。さらには、トナーの製造安定性に対する弊害を発現することなく、長期にわたり高精細かつ高画質を安定して得ることができるトナーを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、懸濁重合法で製造され、低温定着性を付与することを目的に結晶性ポリエステル樹脂を添加するトナーにおいて、通常は二律背反にある低温定着性と、耐熱保存性及び現像性と、の両立について鋭意検討した。

40

その結果、結晶性ポリエステル樹脂及びシェルを形成する非晶性ポリエステル樹脂において、以下詳細に説明する構造及び物性にすることで、前述の課題を解決するトナーが得られることを見出した。

【0011】

本発明のトナーは、ビニル系重合体(好ましくはビニル系共重合体)及び結晶性ポリエステル樹脂Bを含有する樹脂、並びに必要に応じて着色剤及びワックスを含有するコアに、非晶性ポリエステル樹脂Aを含有するシェル層を形成したコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーであって、

50

該トナー粒子は、該非晶性ポリエステル樹脂 A、該結晶性ポリエステル樹脂 B、該ビニル系重合体を形成する重合性単量体、並びに必要に応じて添加される着色剤及びワックスを含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成し、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合することによって製造される（懸濁重合法）。

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物に極性樹脂を添加し、トナー粒子を製造することで、主に樹脂、並びに必要に応じて添加される着色剤及びワックスから形成されるコアを、極性樹脂から形成されるシェル層で被覆したコアシェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

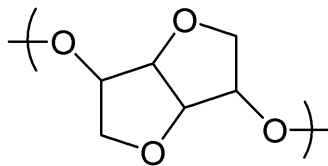
【 0 0 1 2 】

本発明では、シェル層を形成する極性樹脂として、以下詳述する非晶性ポリエステル樹脂 A を添加する。

本発明の非晶性ポリエステル樹脂 A は、式（ 1 ）で示されるイソソルビドユニットを、該非晶性ポリエステル樹脂 A を構成する全モノマーユニットを基準として、 $0.1 \text{ mol} \%$ 以上 $30.0 \text{ mol} \%$ 以下含有し、好ましくは、 $0.3 \text{ mol} \%$ 以上 $20.0 \text{ mol} \%$ 以下含有する。なお、「モノマーユニット」とは、ポリマー中のモノマー物質の反応した形態をいう。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



(1)

【 0 0 1 4 】

また、前記非晶性ポリエステル樹脂 A に対する前記結晶性ポリエステル樹脂 B の相溶化度が、 60% 以下、好ましくは 40% 以下である。該相溶化度の下限は、好ましくは 0% 以上である。なお、相溶化度の測定方法に関しては後述する。

該相溶化度は、非晶性ポリエステル樹脂 A のイソソルビドユニット量、酸価などにより制御することができる。

相溶化度が、上記範囲内であれば、結晶性ポリエステルが、シェル層を形成する非晶性ポリエステルに相溶又はトナー表面に露出することがなくなる。そのため、結晶性ポリエステル樹脂を多量添加し、低温定着性をより良くしたとしても、耐熱保存性、現像性が低下しにくくなる。

【 0 0 1 5 】

イソソルビドユニットは、分子内にエーテル基を有した環状構造であることから、非常に高い極性を有する。そのため、非晶性ポリエステル樹脂 A のイソソルビドユニットの含有量が $30.0 \text{ mol} \%$ より大きい場合、重合性単量体への溶解性が低下し、シェルの形成が不安定となり、耐熱保存性や耐ストレス性などが低下し、長期に使用した際にかぶりや画像濃度安定性などの現像性が低下する場合がある。

【 0 0 1 6 】

また、 $0.1 \text{ mol} \%$ より少ない場合、結晶性ポリエステル樹脂との極性差が小さくなり、シェル層を形成する非晶性ポリエステルに結晶性ポリエステルの一部が相溶してしまう、又はトナー表面に露出してしまうことがある。結晶性ポリエステルがシェル層を形成する非晶性ポリエステルに相溶してしまうと、シェル部のガラス転移温度が低下するため、耐熱保存性、現像性が不十分となりやすい。また、結晶性ポリエステルが露出してしまうと、現像器の部材に付着してしまい、画像弊害が生じる場合がある。また、一般に結晶性ポリエステルは、電気抵抗が低いため、トナーの帯電性が低下してしまう場合がある。

イソソルビドユニット量及び相溶化度が上記範囲内であれば、後述する結晶性ポリエステル B を多量添加し、低温定着性をより良くしたとしても、耐熱保存性、現像性が低下しにくくなる。

【0017】

本発明の前記非晶性ポリエステル樹脂Aの含有量は、コアを形成するビニル系重合体100.0質量部に対して、1.0質量部以上40.0質量部以下、好ましくは1.5質量部以上10.0質量部以下である。

上記範囲内であれば、低温定着性を付与することを目的に結晶性ポリエステル樹脂Bを添加したとしても、耐熱保存性、現像性が低下することなく、良好なトナーを得ることができる。

非晶性ポリエステル樹脂Aが1.0質量部より少ない場合、たとえ上述したイソソルビドモノマー含有量の範囲内、あるいは結晶性ポリエステル樹脂Bとの相溶化度が規定の範囲内であっても、シェル層が薄くなるため、結晶性ポリエステル樹脂Bが、トナー表面に露出し、耐熱保存性、現像性が低下する。

非晶性ポリエステル樹脂Aが40.0質量部より多い場合、重合性単量体へ溶解しにくくなり、シェルの形成が不安定となり、耐熱保存性や耐ストレス性などが低下し、長期に使用した際のかぶりの発生や、画像濃度安定性の低下など、現像性が低下する場合がある。

【0018】

本発明の非晶性ポリエステル樹脂Aは、アルコール成分としてイソソルビドを用いるが、それ以外のアルコール成分としては下記のものも併用することができる。

二価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのような脂肪族系のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAのようなビスフェノールA類が挙げられる。

三価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0019】

また、非晶性ポリエステル樹脂Aを形成するために用いられる酸成分としては下記ものが挙げられる。例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸のような芳香族多価カルボン酸；フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、及びドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸のような炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸などの脂肪族多価カルボン酸；それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~8)エステルが挙げられる。

それらの中でも特に、ビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルを酸成分として、これらを縮重合して得られる非晶性ポリエステル樹脂Aを好ましく用いることができる。

【0020】

非晶性ポリエステル樹脂Aの酸価は、0.5mg KOH/g以上25.0mg KOH/g

10

20

30

40

50

g 以下であることが好ましく、 0.5 mg KOH/g 以上 15.0 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

非晶性ポリエステル樹脂 A の酸価が 0.5 mg KOH/g 以上の場合、コアを形成するビニル系重合体との相溶性が良くなりすぎないため、シェル層の形成が良好となり、耐熱保存性、現像性が良好になる。

また、非晶性ポリエステル樹脂 A の酸価が、上記範囲であることで、トナー粒子を懸濁重合法で製造する際の粒度分布が良好になり、現像性が良好になる。

なお、非晶性ポリエステル樹脂 A の酸価は、重合時のモノマー組成比などによって制御可能である。

【0021】

10

非晶性ポリエステル樹脂 A の重量平均分子量 (M_w) は、5000 以上 30000 以下であることが好ましく、7000 以上 20000 以下であることがより好ましい。

上記範囲内であると、低温定着性と耐熱保存性、現像性の両立がより良くなる。

重量平均分子量 (M_w) が、5000 以上であると、シェル層の強度が高くなり、現像性が良好になる。

重量平均分子量 (M_w) が 30000 以下であると、低温定着性が良好になる。

【0022】

本発明において、ビニル系重合体、非晶性ポリエステル樹脂 A 及び結晶性ポリエステル B と共に、従来公知のポリエステル樹脂を併用してもよい。

本発明のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂 B を添加する。結晶性ポリエステル樹脂 B の添加は、低温定着性の観点から好ましい。

20

本実施形態において、『結晶性』とは、後述する示差走査熱量測定 (DSC) の測定において、明確な吸熱ピークを有する (融点 T_m (°C) を有する) ことを意味する。一方、明確な吸熱ピークが認められない樹脂は、非晶性であることを意味する。

本発明に用いる結晶性ポリエステル樹脂 B の融点 T_m (°C) は、55 以上 90 以下であることが好ましく、60 以上 85 以下であることがより好ましい。55 以上の場合、トナーの耐熱保存性が良好になる。一方、融点が 90 以下の場合、低温定着性が良好になる。

【0023】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂 B は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの重縮合により生成される。

30

T_m (°C) は、使用する脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの種類、重合度等によって調整することができる。

本発明に用いる結晶性ポリエステル樹脂 B は、下記式 (2) で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と、下記式 (3) で示される直鎖型脂肪族ジオールと、を含むモノマーから生成される。



[式中、 m は、4 以上 14 以下 (好ましくは 6 以上 12 以下) の整数を示す]



[式中、 n は、4 以上 16 以下 (好ましくは 6 以上 14 以下) の整数を示す]

40

【0024】

結晶性ポリエステル樹脂 B は、前記式 (2) で表す直鎖型脂肪族ジカルボン酸以外の脂肪族ジカルボン酸を有していてもよい。脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルタコン酸、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 -ドデセニルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、これらの酸の無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられる。

また、本発明においては、上記の成分の他に三価以上の多価カルボン酸を用いてもよい。

三価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、2, 5, 7-ナフタレント

50

リカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。

これらは1種単独、又は、2種以上併用してもよい。

【0025】

結晶性ポリエステル樹脂Bは、前記式(3)で表す直鎖型脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオールを有していてもよい。脂肪族ジオールとしては、具体的には、例えば、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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタジエングリコールその他が挙げられる。

10

また、本発明においては上記のようなアルコール単量体が主成分として用いられるが、上記成分の他に、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等の二価のアルコール、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価のアルコール等を用いてもよい。

三価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

20

これらは1種単独、又は、2種以上併用してもよい。

【0026】

結晶性ポリエステル樹脂Bの結晶性の点で、酸成分のうち、前記式(2)で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸の含有量が80mol%以上100mol%以下であることが好ましく、90mol%以上100mol%以下であることがより好ましく、100mol%であることがさらに好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂Bの結晶性の点で、アルコール成分のうち、前記式(3)で示される直鎖型脂肪族ジオールの含有量が80mol%以上100mol%以下であることが好ましく、90mol%以上100mol%以下であることがより好ましく、100mol%であることがさらに好ましい。

30

直鎖型であると、ポリエステル樹脂の結晶性に優れ、結晶融点が適度であるため、トナーの耐熱保存性及び低温定着性に優れる。また、前記式(2)中のm、前記式(3)中のnが4以上であると、融点(T_m)が適度であるため、耐熱保存性及び低温定着性に優れる。また、前記式(2)中のmが14以下、前記式(3)中のnが16以下であると、実用上の材料の入手が容易である。

なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製等の目的で、酢酸、安息香酸等の一価の酸や、シクロヘキサノールベンジルアルコール等の一価のアルコールも用いられる。

【0027】

結晶性ポリエステル樹脂Bは飽和ポリエステルであると一層望ましい。結晶性ポリエステル樹脂Bが不飽和部分を有する場合と比較して、過酸化剤系重合開始剤との反応で架橋反応が起こらないため、結晶性ポリエステル樹脂Bの溶解性の点で有利なためである。

40

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂Bは、通常のポリエステル合成法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分とジアルコール成分をエステル化反応、又はエステル交換反応せしめた後、減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることによって得ることができる。

エステル化又はエステル交換反応の時には、必要に応じて硫酸、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウム等の通常のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、通常の重合触媒、例えば、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシ

50

イド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

【 0 0 2 8 】

前記触媒としてはチタン触媒を用いると望ましく、キレート型チタン触媒であると更に望ましい。これはチタン触媒の反応性が適当であり、本発明において望ましい分子量分布のポリエステルが得られるためである。また、チタン触媒を用いて作製された結晶性ポリエステル樹脂の方が作製中にポリエステル内部に取り込まれたチタン又はチタン触媒がトナーの帯電性の点で優れるためである。

キレート型チタン触媒であるとそれらの効果が大きく、且つ前記触媒が反応中に加水分解されたものがポリエステル中に取り込まれることによって、前記過酸化物系重合開始剤からの水素引き抜き反応を適切に制御するため望ましい。さらに、トナーの耐久性も向上するためである。

【 0 0 2 9 】

また、ポリマー末端のカルボキシ基を封止することで結晶性ポリエステル樹脂の酸価を制御することもできる。末端封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いる事ができる。モノカルボン酸としては例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ビフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールなどが使用可能である。

【 0 0 3 0 】

また、結晶性ポリエステル樹脂 B は、結晶性ポリエステル樹脂部位に対して、他成分を 0 質量 % 以上 6 0 質量 % 以下（好ましくは 3 0 質量 % 以下）の割合で共重合（変性）した結晶性ポリエステル樹脂（ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂）でもよい。

本発明のトナーのコアを形成する樹脂の一つがビニル系重合体であるため、結晶性ポリエステル樹脂 B が他成分を重合した重合体部位を有する場合、該重合体部位が非晶性ビニル系重合体（非晶性ビニル部位）であることが好ましい。

重合体部位が非晶性ビニル系重合体であることにより、結晶性ポリエステル樹脂 B がビニル系重合体との相溶性が向上し、トナー中で結晶性ポリエステル樹脂 B を従来よりもさらに微分散させることが可能となる。それにより、優れた低温定着性と長期にわたり安定した現像性を得ることが可能となる。

さらには、定着工程において結晶性ポリエステル樹脂 B が溶融した際、同じビニル系重合体であるコアを形成する樹脂と瞬時に相溶することができ、ビニル系重合体を十分に可塑させることができる。そのため、低温定着性をさらに向上させることができる。

【 0 0 3 1 】

結晶性ポリエステル樹脂 B 中の非晶性ビニル部位の質量比が 6 0 質量 % 以下の場合、結晶性ポリエステル樹脂 B とビニル系重合体との相溶が過度に進行せず、トナーの耐熱保存性が低下する原因となることもない。また、結晶性ポリエステル樹脂 B の結晶化度が低下し過ぎず、定着工程における十分なシャープメルト性を発揮することができる。

また、本発明の結晶性ポリエステル樹脂 B において、ビニル系重合体との相溶性を高めるため、結晶性ポリエステル樹脂 B のエステル基濃度を調整するのも好ましい。すなわち、結晶性ポリエステル樹脂 B のエステル基濃度を大きくすることにより、ビニル系重合体との相溶性を高めることができ、非晶性ビニル部位の上記効果と同様の効果を得ることができる。

エステル基濃度を高めることにより、結晶性ポリエステル樹脂 B の T_m (C) が低くなる場合があるので、ガラス転移温度 (T_g) を考慮しながら、エステル基濃度を調整することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、結晶性ポリエステル樹脂 B は重量平均分子量 (M_w) が 6 0 0 0 以上 8 0 0 0 0

10

20

30

40

50

以下であることが好ましく、8000以上40000以下であることがさらに好ましい。
Mwが上記範囲であることで、トナーの製造工程においては結晶性ポリエステル樹脂Bの結晶化度を高く保持しつつ、定着工程においては速やかに結晶性ポリエステル樹脂Bによる可塑効果を得ることができる。そのため、優れた耐熱保存性と、低温条件や高速条件における優れた定着性を両立する事が可能となる。

結晶性ポリエステル樹脂Bの重量平均分子量(Mw)は、結晶性ポリエステル樹脂の種々の製造条件によって制御可能である。なお、結晶性ポリエステル樹脂Bの重量平均分子量(Mw)の測定方法に関しては後述する。

【0033】

また、結晶性ポリエステル樹脂Bが非晶性ビニル部位を有する場合、非晶性ビニル部位の重量平均分子量(Mw)は2000以上12000以下であることが好ましい。重量平均分子量(Mw)が2000以上12000以下であることで、非晶性ビニル部位が結晶性ポリエステル樹脂中にさらに均一に分散した状態となる。その結果、結晶性ポリエステル樹脂とビニル系重合体との相溶性がさらに向上し、低温定着性が良化する。非晶性ビニル部位の重量平均分子量(Mw)は、結晶性ポリエステル樹脂製造時の両反応性モノマーの添加量等ポリエステルの種々の製造条件によって制御可能である。なお、非晶性ビニル部位の重量平均分子量(Mw)の測定方法に関しては後述する。

【0034】

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂Bの酸価は、0.1mg KOH/g以上5.0mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2mg KOH/g以上4.2mg KOH/g以下であることがより好ましい。

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂Bの酸価が5.0mg KOH/g以下であることにより、ビニル系重合体中での結晶性ポリエステルの分布状態に偏りが出にくくなり、結晶性ポリエステルの適度な分散状態が得られる。そのため、ビニル系重合体に対する所望の可塑効果を得ることができ、優れた低温定着性能を満たす事ができる。また、結晶性ポリエステル樹脂Bの結晶化度を高めることができ、耐熱保存性が向上する。

また、酸価を下げることで、懸濁重合法によりトナー粒子を製造する際、トナー粒子同士の凝集が起こりにくくなる傾向にあり、帯電安定性及び耐ストレス性が向上するため望ましい。

結晶性ポリエステル樹脂Bの酸価は、結晶性ポリエステル樹脂Bを構成するアルコール成分と酸成分の比率や、単量体の種類、結晶性ポリエステル樹脂Bの末端基処理によって制御可能である。なお、結晶性ポリエステル樹脂Bの酸価の測定方法に関しては後述する。

【0035】

結晶性ポリエステル樹脂Bの含有量は、コアを形成するビニル系重合体100.0質量部に対して、1.0質量部以上50.0質量部以下であり、3.0質量部以上30.0質量部以下であることが好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂Bの含有量が1.0質量部以上では、低温定着性がより良好であり望ましい。また、結晶性ポリエステル樹脂は一般に電気抵抗が低いため、コアを形成する樹脂に対して50質量部より多く添加するとトナーの帯電の均一性が損なわれやすく、カブリの増加等を招くことがある。また、結晶性ポリエステル樹脂Bの含有量が50質量部以下の場合には、過剰な結晶性ポリエステルの存在による溶融粘度の低下が生じないためにオフセットが発生し難い。

【0036】

また、本発明のトナー粒子は、前記重合工程において、必要に応じて下記式(4)で表される温度T1()にて加熱保持されることが好ましい。

$$T1 = Tm(C) + 5 \quad \text{式(4)}$$

前記トナー粒子の前記重合工程において、結晶性ポリエステル樹脂Bの融点Tm(C)以上の温度で加熱保持されることによって、結晶性ポリエステル樹脂Bが十分に溶融し、

前記ビニル系重合体との相溶が進行する。その結果、結晶性ポリエステル樹脂 B のビニル系重合体中での微分散性が向上し、低温定着性が向上する。T 1 は、T m (C) より 1 0 以上高いことがさらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、前記トナー粒子は、前記重合工程を経た後、必要に応じて下記式 (5) で表される温度 T 2 () にて 6 0 分間以上加熱保持 (アニール処理) されることが好ましい。

$$T m (C) - 3 0 \leq T 2 \leq T m (C) - 5 \quad \text{式 (5)}$$

結晶性ポリエステル樹脂 B は、トナーの製造中に一部非晶化し、結晶化度が下がる傾向にある。非晶化した結晶性ポリエステル樹脂 B は前記コアを形成するビニル系重合体と相溶し、前記ビニル系重合体を軟化させる場合がある。前記トナー粒子の前記重合工程後に、上記式 (5) で表される温度 T 2 で 6 0 分間以上加熱保持されることによって、前記結晶性樹脂の結晶化度が向上する。つまり、結晶性ポリエステル樹脂 B が微分散された状態であっても充分結晶性が維持されており、トナーの耐熱保存性や耐久性を維持しつつ、優れた定着性を得ることができる。

【 0 0 3 8 】

また、トナー中の結晶性ポリエステル樹脂 B の分散状態は、結晶性ポリエステル樹脂 B の酸価、分子量のような物性や、前記結晶性樹脂の融点と重合温度の条件でも制御可能である。

前記ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂 B の製造方法としては非晶性ビニル部位を作成する際に加圧環境下で重合反応を進行させる方法が挙げられる。具体的にはポリエステルに含有される水酸基と非晶性ビニル部位に含有される (メタ) アクリル酸エステルとのエステル交換反応、ポリエステルに含有される水酸基と非晶性ビニル部位に含有されるカルボキシ基とのエステル化反応、ポリエステルに含有されるカルボキシ基と非晶性ビニル部位に含有される水酸基とのエステル化反応、水素引き抜き反応によりポリエステル中にラジカルを発生させ、ビニル系単量体を添加し、加圧環境下において、重合させるなどの方法が挙げられる。その際、加圧の程度としては 0 . 2 0 M P a 以上 0 . 4 5 M P a 以下が好ましい。

【 0 0 3 9 】

前記ハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂 B を製造する際に用いるビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

単官能性重合性単量体としては、スチレン； *p* - メチルスチレン、*o* - メチルスチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレンのようなスチレン誘導体；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、のようなアクリル系重合性単量体；前記アクリル系重合性単量体をメタクリレートに変えたメタクリル系重合性単量体が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2' - ビス (4 - (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル) プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートのようなアクリル系多官能性重合性単量体；前記アクリル系多官能性重合性単量体をメタクリレートに変えたメタクリル系多官能性重合性単量体；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

前記ビニル系重合性単量体としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基を有するものや、 (

メタ)アクリル酸エステル類が含有されるものが好ましい。これは、カルボキシ基といった強い極性を持った官能基が前記前記ハイブリッド樹脂の非晶性ビニル部位中に存在すると、非晶性ビニル部位が適当な極性を有することになり、水系媒体中でのトナー粒子製造時にトナー粒子を安定化させるため好ましい。

また、前記ハイブリッド樹脂の非晶性ビニル部位がアクリル酸との共重合体であるとアクリル酸の持つカルボキシ基による水素結合により、トナー表面が強固になり耐久性に優れるため好ましい。ただし、アクリル酸の前記ハイブリッド樹脂中の含有量が3.0質量%を越えると高温高湿環境下において吸湿性が高まりトナーの帯電性が低下する傾向にある。

【0042】

10

前記ハイブリッド樹脂を製造する際に上記した重合性単量体を重合するために用いられる重合開始剤としては、本発明の効果を阻害しない範囲であれば油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤を適宜用いることが可能である。例えば、油溶性開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、のようなアゾ化合物; t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジt-ブチルパーオキシイソフタレート、ジt-ブチルパーオキサイドのような過酸化物が挙げられる。

水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}、塩酸塩硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

20

特に、好ましくは、過酸化物であり、ポリエステル樹脂を水素引き抜き反応によりビニル変性させる場合は、10時間半減期温度が70℃以上170℃以下のものが好ましく、75℃以上130℃以下のものを用いると、適度な反応性を持つためより好ましい。

【0043】

次に、本発明のトナー及びトナーの製造方法について詳細に説明する。

30

本発明のトナーの重量平均粒径(D₄)は、4.0μm以上9.0μm以下であることが好ましく、より好ましくは5.0μm以上7.5μm以下である。

トナーの重量平均粒径が4.0μm以上あると、チャージアップを引き起こし難くなり、チャージアップによるカブリや飛散、画像濃度薄等の弊害を引き起こし難くなる。また、長期画像出力において帯電付与部材を汚染し難くなり安定した高画質画像を供し易くなる。さらには、感光体上に残る転写残トナーのクリーニングが容易となるばかりでなく、融着等も発生し難くなる。

9.0μm以下であると、微小文字等の細線再現性の悪化及び画像飛び散りの悪化を引き起こし難くなり、昨今望まれる高画質画像を供し得る。

【0044】

40

本発明のトナー粒子の製造方法は、前記トナー粒子は、非晶性ポリエステル樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂B、重合性単量体、必要に応じて着色剤、及びワックス、を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成し、前記重合性単量体組成物の前記粒子に含まれる該重合性単量体を重合することによって製造する懸濁重合法である。

本発明の懸濁重合法で製造されるトナーについて、詳述する。

本発明の懸濁重合法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。非晶性ポリエステル樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂B、重合性単量体、必要に応じて、着色剤、離型剤及び重合開始剤等を混合して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水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の粒子を造粒する。そして、水系媒体中にて重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合させてトナー粒

50

子を得る。

【 0 0 4 5 】

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が用いられる。本発明に係るビニル系重合体は、該重合性単量体に由来する。ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

単官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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 - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレン等のスチレン誘導体；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 - ベンゾイルオキシエチルアクリレート等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、t e r t - 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等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；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；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等のビニルエーテル；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等のビニルケトン。

【 0 0 4 6 】

多官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテルなど。

単官能性重合性単量体は、単独で若しくは2種以上組み合わせ、又は、多官能性重合性単量体と組み合わせ使用。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【 0 0 4 7 】

上記工程における重合性単量体組成物は、着色剤を第1の重合性単量体に分散させた分散液を、第2の重合性単量体と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、着色剤を第1の重合性単量体により十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の重

10

20

30

40

50

合性単量体と混合することにより、着色剤がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

【0048】

重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。油溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、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等の顔料分散剤; アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド系開始剤。

10

水溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素。

20

【0049】

また、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

上記重合開始剤の濃度は、重合性単量体100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下の範囲が好ましく、より好ましくは0.1質量部以上10質量部以下の範囲である。上記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0050】

さらに、本発明においては、トナー粒子の耐ストレス性を高めると共に、上記粒子構成分子の分子量を制御するために、ビニル系状重合体の合成時に架橋剤を用いることもできる。

30

架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物; エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル; ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物; 及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独又は混合物として用いられる。

これらの架橋剤は、トナーの定着性、耐オフセット性の点で、上記重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部の範囲、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いる。

40

【0051】

重合性単量体や架橋剤は、単独、又は理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75の範囲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以上の場合にはトナーの保存安定性や耐ストレス性の面から問題が生じにくく、75以下の場合はトナーのフルカラー画像形成の場合において透明性や低温定着性が低下しない。

【0052】

上記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リ

50

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、アルミナ等が挙げられる。

有機系の分散安定化剤としては、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、デンプン等が挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。例えば、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等が挙げられる。

10

【0053】

上記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性単量体100質量部に対して0.2～2.0質量部の範囲となるような割合で使用することが好ましい。このような範囲となる割合で使用することによって、重合性単量体組成物の水系媒体中の液滴安定性が向上するからである。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300～3000質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

本発明において、上記難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させてもよい。しかし、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤粒子を得るために、水中にて高速攪拌下に、上記難水溶性無機分散安定化剤を生成させて調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化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カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

20

【0054】

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物に極性樹脂を添加させ、トナー粒子を製造することで、主にコアを形成する樹脂及び必要に応じて添加された離型剤などを、非晶性ポリエステル樹脂Aなどの極性樹脂（シェル）で被覆したコア・シェル構造を有するトナーを得ることができる。

30

そのため、これら重合法によるトナーは、離型剤をトナー内に良好に内包化することにより、比較的多量の離型剤を含有しても、トナー表面への露出は少なく、連続プリントにおけるトナー劣化を抑制することができる。

【0055】

本発明のトナーには着色剤を用いてもよい。着色剤としては、以下に示すブラック、イエロー、マゼンタ及びシアン顔料及び必要に応じて染料を用いることができる。

ブラック着色剤としては、公知のブラック着色剤を用いることができる。例えば、ブラック着色剤としては、カーボンブラックが挙げられる。また、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を混合して、ブラックに調節したものが挙げられる。

40

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーネス法、ランプブラック法等の製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。

【0056】

本発明に用いるカーボンブラックの平均一次粒径は、特に制限はないが、平均一次粒径が14～80nmであることが好ましく、より好ましくは25～50nmである。平均一次粒径が14nm以上の場合には、トナーは赤味を呈さず、フルカラー画像形成用のブラックとして好ましい。カーボンブラックの平均一次粒径が80nm以下の場合には、良好に分散しかつ着色力が低くなり過ぎず好ましい。

なお、カーボンブラックの平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影し

50

て測定することができる。

上記カーボンブラックは単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。これらは粗製顔料であってもよく、本発明の顔料分散剤の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料組成物であってもよい。

【0057】

イエロー着色剤としては、公知のイエロー着色剤を用いることができる。

顔料系のイエロー着色剤としては、縮合多環系顔料、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用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191：1、191、192、193、199が挙げられる。

10

染料系のイエロー着色剤としては、C. I. solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C. I. disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

【0058】

マゼンタ着色剤としては、公知のマゼンタ着色剤を用いることができる。

マゼンタ着色剤としては、縮合多環系顔料、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノ、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C. I. Pigment Violet 19が挙げられる。

20

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Blue 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が挙げられる。

30

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。本発明において、着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHT透明性、トナー中への分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、コアを形成する樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

【0059】

本発明のトナーは、一種以上の離型剤を含有していることが好ましい。トナー中に含まれる離型剤は総量で、トナー粒子100質量部中に2.5質量部以上25.0質量部以下含有されることが好ましい。また、トナー中に含まれる離型剤の総量は、4.0質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、6.0質量部以上18.0質量部以下であることがさらに好ましい。

40

【0060】

離型剤としては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの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；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールな

50

どの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

10

【0061】

本発明のトナーは、トナーの帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。

負荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ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、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、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

20

【0062】

正荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。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 - 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；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；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ようなジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

30

これらを単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

中でも、樹脂系帯電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、その金属がアルミニウム又はジルコニウムのものがより好ましい。さらに好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

【0063】

樹脂系帯電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基、サリチル酸部位、安息香酸部位を有する重合体又は共重合体を用いることが好ましい。

40

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性単量体100.00質量部に対して0.01質量部～20.00質量部、より好ましくは0.05質量部～10.00質量部である。

【0064】

本発明のトナーは、前記非晶性ポリエステル樹脂Aの他に、シエル層を形成する極性樹脂を用いてもよい。極性樹脂として、以下に一例を挙げるがこれら以外のものでも構わない。

本発明で用いられる極性樹脂は例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。より好ましくは材料の多様性からポリエステル樹脂が望まれる。前記極性樹脂は、非晶性ポリ

50

エステル樹脂 A の前記詳述した効果を得るために、コアを形成する樹脂 100 質量部当たり 20.0 質量部以下、より好ましくは 10.0 質量部以下であることが好ましい。

【0065】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粒子を有することが好ましい。無機微粒子は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粒子はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在する。

本発明における無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が 4 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましい。

本発明で用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粒子又はその複合酸化物などが使用できる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミナ複合酸化物、シリカチタニア複合酸化物やチタン酸ストロンチウム微粒子等が挙げられる。これら無機微粒子は、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。

【0066】

さらに、本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末のような滑剤粉末、酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末などの研磨剤、ケーキング防止剤、又は、逆極性の有機及び／若しくは無機微粒子を現像性向上剤として少量用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0067】

本発明のトナーは、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

本発明のトナーはいかなるシステムにも用いる事ができ、例えば、高速システム用トナー、オイルレス定着用トナー、クリーナーレスシステム用トナー、長期使用によって劣化した現像器内のキャリアを順次回収し、フレッシュなキャリアを補給していく現像方式用トナー等、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

【0068】

以下、本発明において用いた測定方法について、説明する。

トナーの平均粒径及び粒度分布測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールター・カウンター TA-IIII 型又はコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能である。本発明においてはコールター・カウンター TA-IIII 型（コールター社製）を用い、個数分布及び重量分布を算出する。トナーの重量平均粒径 (D_4) 及び個数平均粒径 (D_1) は、以下のようにして算出する。

測定装置としては、100 μ m のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで行う。

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

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

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

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

【0069】

具体的な測定法は以下の通りである。

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

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

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

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。また、トナー粒子の造粒性を確認する際には、重合反応終了後のトナー粒子懸濁液を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

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

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/重量統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0070】

造粒工程における造粒性については、コールターカウンターで測定されたD50重量%/D50個数%により調べた。D50体積%/D50個数%とは、重量分布基準の50%粒径/個数分布基準の50%粒径である。

【0071】

非晶性ポリエステル樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂Bの重量平均分子量

結晶性ポリエステル樹脂0.03gをo-ジクロロベンゼン10mlに分散して溶解後、135において24時間振投機で振とうを行い、0.2 μm フィルターで濾過し、その濾液を試料として用い、下記の条件にて分析を行う。

[分析条件]

分離カラム: Shodex (TSK GMHHR-H HT20) \times 2

カラム温度: 135

移動相溶媒: o-ジクロロベンゼン

移動相流速: 1.0 ml/min.

試料濃度: 約0.3%

注入量: 300 μl

検出器: 示差屈折率検出器 Shodex RI-71

また、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（東ソー社製 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）により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0072】

結晶性ポリエステル樹脂 B 中の非晶性ビニル部の重量平均分子量

結晶性ポリエステル樹脂中の非晶性ビニル部の分子量の測定は、結晶性ポリエステル樹脂のポリエステル部位を過水分解させて測定を行う。具体的な方法は、結晶性ポリエステル樹脂 30 mg にジオキサン 5 ml、10 質量 % の水酸化カリウム水溶液 1 ml を加え、温度 70 で 6 時間振とうさせてポリエステル部位を加水分解させる。その後、溶液を乾燥させて、ビニル部の分子量の測定用の試料を作成した。

測定用試料 0.03 g を o - ジクロロベンゼン 10 ml に分散して溶解後、135 において 24 時間振投機で振とうを行い、0.2 μm フィルターで濾過し、その濾液を試料として用い、下記の条件にて分析を行う。

〔分析条件〕

分離カラム：Shodex (TSK GMHHR - H HT20) × 2

カラム温度：135

移動相溶媒：o - ジクロロベンゼン

移動相流速：1.0 ml/min.

試料濃度：約 0.3 %

注入量：300 μl

検出器：示差屈折率検出器 Shodex RI - 71

また、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（東ソー社製 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）により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0073】

結晶性ポリエステル樹脂 Tm (C) の融点

結晶性ポリエステル樹脂 B の融点は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて ASTM D3418 - 82 に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、結晶性ポリエステル樹脂 1 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲 20 から 140 の間で、下記の設定でモジュレーション測定を行う。

・昇温速度 1 /min

・振幅温度幅 ± 0.318 /min

この昇温過程で、温度 20 から 140 の範囲において比熱変化が得られる。結晶性ポリエステル樹脂 B の融点 Tm (C) は、比熱変化曲線における最大吸熱ピーク温度とする。

【0074】

非晶性ポリエステル樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 B の酸価

本発明における非ポリエステル樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 B の酸価は、以下の操作により求められる。

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。極性樹脂の酸価は JIS K 0070 - 1992 に準じて測定した。具体的には、以下の手順に従って測定した。

(1) 試薬の準備

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

特級水酸化カリウム 7 g を 5 m l の水に溶かし、エチルアルコール (9 5 v o l %) を加えて 1 L とした。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得た。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管した。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0 . 1 モル / l 塩酸 2 5 m l を三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求めた。前記 0 . 1 モル / l 塩酸は、J I S K 8 0 0 1 - 1 9 9 8 に準じて作成されたものを用いた。

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した非晶性ポリエステル樹脂 A 又は結晶性ポリエステル樹脂 B の試料 2 . 0 g を 2 0 0 m l の三角フラスコに精秤し、トルエン：エタノール (2 : 1) の混合溶液 1 0 0 m l を加え、5 時間かけて溶解した。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定した。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 3 0 秒間続いたときとした。

(B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン：エタノール (2 : 1) の混合溶液のみとする) 以外は、上記操作と同様の滴定を行った。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出した。

$$A = [(C - B) \times f \times 5 . 6 1] / S$$

ここで、A : 酸価 (m g K O H / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m l)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m l)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

【 0 0 7 5 】

非晶性ポリエステル樹脂 A に対する結晶性ポリエステル樹脂 B の相溶化度

(A) 測定サンプル作製

非晶性ポリエステル樹脂 A 1 8 0 m g と結晶性ポリエステル樹脂 B 2 0 m g を混合し、Japan Analytical Industry Co . l t d 社製 Cryogenic Sample Crusher (Model J F C - 3 0 0) を用いて、液体窒素を使用した凍結粉碎により、5 μ m から 5 0 μ m 程度まで粉碎して、サンプルを作製した。得られた粉体を試験管に入れ、2 0 0 ℃ に加熱したオイルバスにて十分に加熱し、ガラス棒にて十分攪拌混合した。十分に攪拌混合後、液体窒素に試験管を入れ、急冷した。

(B) 相溶化度の測定

非晶性ポリエステル樹脂 A に対する結晶性ポリエステル樹脂 B の相溶化度は、以下のようにして粉末 X 線回折装置により測定した。

粉末 X 線回折装置は、株式会社リガク製、試料水平型強力 X 線回折装置 「 R I N T . T T R 2 」 を用いて行った。

(A) の凍結粉碎後のサンプルと 2 0 0 ℃ に加熱し、液体窒素にて急冷したサンプルそれぞれを X 線回折にて以下のように測定を行った。

測定サンプルは、測定範囲内に回折ピークを持たない無反射試料板 (リガク製) に粉末のまま平らになるように軽く押さえながら乗せる。強く押さえってしまうと、結晶が配向して正しい面積比が算出されない恐れがある。平らになったら、試料板ごと装置へセットする。

《 測定条件 》

- ・管球 : C u
- ・平行ビーム光学系
- ・電圧 : 5 0 k V
- ・電流 : 3 0 0 m A
- ・開始角度 : 3 °
- ・終了角度 : 4 0 °

10

20

30

40

50

- ・サンプリング幅：0.02°
- ・スキャンスピード：10.00°/min
- ・発散スリット：開放
- ・発散縦スリット：10mm
- ・散乱スリット：開放
- ・受光スリット：開放

測定により得られた最も大きいピークを元に、相溶化度を、上記装置に付属する解析ソフトウェアの「JADE6」を使用し以下のように算出した。

(1) X線回折測定で得られた、結晶性ポリエステル樹脂Bの結晶由来の最も大きいピーク面積を求めた。(後述する結晶性ポリエステル樹脂1の場合、 $2 = 21.5$ 前後のピーク)

10

(2) 以下の計算式にて、相溶化度を算出する。

$$\text{相溶化度}(\%) = (B - A) / B \times 100$$

A：200 に加熱し、液体窒素にて急冷したサンプルのピーク面積

B：凍結粉碎後のサンプルのピーク面積

【実施例】

【0076】

以下、発明を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。実施例中及び比較例中の部及び%は特に断りがない場合、全て質量基準である。以下に樹脂及びトナーの製造方法について記載する。

20

【0077】

<非晶性ポリエステル樹脂1の製造例>

原材料モノマーを表1に示した仕込み量で混合した混合物100質量部と触媒としてジ(2-エチルヘキサン酸)錫0.52質量部を窒素導入管、脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した6リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 で6時間かけて反応させた。更に210 にて無水トリメリット酸を添加して、40kPaの減圧下にて反応を行い、重量平均分子量(Mw)が12000になるまで反応を続けた。得られたポリエステル樹脂を樹脂1とする。樹脂1の組成分析を行った結果を表1に示す。また、得られた樹脂1の酸価は表1のようになった。

【0078】

30

非晶性ポリエステル樹脂Aの組成分析は¹H-NMRにより行った。具体的な測定方法は下記の通りである。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

測定温度：30

試料50mgを内径5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム(CDCl₃)を添加し、これを40 の恒温槽内で溶解させて測定試料を調製する。当該測定試料を用いて上記条件にて測定した。

40

【0079】

<非晶性ポリエステル樹脂2～12の製造例>

酸成分とアルコール成分の仕込み量を表1のように変更することを除いて、非晶性ポリエステル樹脂1の製造例と同様にして非晶性ポリエステル樹脂2～12を製造した。非晶性ポリエステル樹脂2～12の物性を表1に示す。

【0080】

<非晶性ポリエステル樹脂13～18の製造例>

非晶性ポリエステル樹脂の製造例1において、反応時間を調整し、重量平均分子量(Mw)を変えた以外は同様に行い、非晶性ポリエステル樹脂13～18を製造した。非晶性

50

ポリエステル樹脂 13 ~ 18 の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

			樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8	樹脂9
仕込み量 (mol)	酸	TPA	2.967	3.117	3.117	3.117	3.119	3.119	3.119	2.912	2.906
		IPA	2.958	3.099	3.099	3.099	3.091	3.091	3.099	2.902	2.896
		TMA	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140
	アルコール	BPA(PO)	4.112	5.060	5.080	5.138	2.265	1.639	2.399	4.112	4.112
		EG	1.909	2.347	2.356	2.310	2.362	1.714	2.065	1.909	1.909
		イソソルビド	1.430	0.045	0.015	0.000	2.824	4.098	2.987	1.430	1.430
樹脂組成 ※ (mol比)	酸	TPA	43.0	43.0	43.0	43.0	45.2	45.2	45.2	42.2	42.1
		IPA	42.1	42.1	42.1	42.1	44.0	44.0	44.1	41.3	41.2
		TMA	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	アルコール (合計=100)	BPA(PO)	55.2	67.9	68.2	69.0	30.4	22.0	17.2	55.2	55.2
		EG	25.6	31.5	31.6	31.0	31.7	23.0	17.8	25.6	25.6
		イソソルビド	19.2	0.6	0.2	0.0	37.9	55.0	65.0	19.2	19.2
	イソソルビドユニットmol%		10.3	0.3	0.1	0.0	19.9	28.9	34.1	10.4	10.4
	樹脂の酸価		4.6	4.7	4.8	4.5	6.6	6.8	8.2	0.5	0.3
樹脂の分子量(Mw)		12100	11800	12500	12900	11600	10800	10100	13500	14000	
			樹脂10	樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14	樹脂15	樹脂16	樹脂17	樹脂18
仕込み量 (mol)	酸	TPA	3.188	3.333	3.353	2.967	2.967	2.967	2.967	2.967	2.967
		IPA	3.021	3.155	3.176	2.958	2.958	2.958	2.958	2.958	2.958
		TMA	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140
	アルコール	BPA(PO)	4.054	4.054	4.054	4.112	4.112	4.112	4.112	4.112	4.112
		EG	1.915	1.915	1.915	1.909	1.909	1.909	1.909	1.909	1.909
		イソソルビド	1.482	1.482	1.482	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430
樹脂組成 ※ (mol比)	酸	TPA	46.2	48.3	48.6	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0
		IPA	43.0	44.9	45.2	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1
		TMA	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	アルコール (合計=100)	BPA(PO)	54.4	54.4	54.4	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2
		EG	25.7	25.7	25.7	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
		イソソルビド	19.9	19.9	19.9	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
	イソソルビドユニットmol%		10.4	10.2	10.2	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
	樹脂の酸価		14.9	24.8	26.1	6.3	7.2	8.0	3.3	3.1	2.8
樹脂の分子量(Mw)		11000	10500	10000	6900	5000	4200	19800	29000	33000	

樹脂組成の表記はアルコール成分のトータルモル数を 100 とした時のモル比を示す。

TPA：テレフタル酸

IPA：イソフタル酸

TMA：無水トリメリット酸

BPA(PO)：ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 モル付加物

EG：エチレングリコール

【 0 0 8 2 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 1 の製造 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、アルコールモノマーとして 1, 6 - ヘキサンジオール 68.4 質量部、1, 12 - ドデカンジオール 117.1 質量部、及びカルボン酸モノマーとして 1, 12 - ドデカン二酸 230.3 質量部を投入した。そして、触媒としてジオクチル酸スズをモノマー総量 100 質量部に対して 1 質量部添加し、窒素雰囲気下で 140 に加熱して常圧下で水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで、200 まで 10 / 時間で昇温しつつ反応させ、200 に到達してから 2 時間反応させた後、反応槽内を 5 kPa 以下に減圧して 200 で 3 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 1 を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 2 の製造 >

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、セバシン酸 100.0 質量部及び、1, 9 - ノナンジオール 83 質量部を添加して攪拌しながら温度 130 まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド 0.7 質量部を加えた後、温度 160 に昇温し 5 時間かけて縮重合した。その後、温度 180 に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させてポリエステル(1)を得た。ポリエステル(1)の重量平均分子量(Mw)は 19000、融点(Tm)は 83

であった。

次いで、攪拌機、温度計、及び、窒素導入管を備えた反応容器にポリエステル(1) 100.0質量部、脱水クロロホルム440.0質量部を添加して完全に溶解させた。その後、トリエチルアミン5.0質量部を加え、氷冷させながら、2-プロモイソブチリルプロミド15.0質量部を徐々に加えた。その後、室温(25)で一昼夜攪拌した。

メタノール550.0質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させてポリエステル樹脂Aを得た。

次いで、攪拌機、温度計、及び、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られたポリエステル樹脂A 100.0質量部、スチレン365.0質量部、臭化銅(I) 4.8質量部、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン11質量部を添加した。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質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレン及び触媒を除去した。

10

その後、50に設定した真空乾燥機で乾燥してポリエステル部位とビニルポリマー部位を有する結晶性ポリエステル樹脂2を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂2の物性を表2に示す。

【0084】

<結晶性ポリエステル樹脂3~4の製造>

結晶性ポリエステル樹脂2の製造方法において、ポリエステル樹脂Aに対するスチレンの比率、臭化銅、ペンタメチルジエチレントリアミンの比率を変更した以外は同様に行い、結晶性ポリエステル樹脂3~4を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂3~4の物性を表2に示す。

20

【0085】

<結晶性ポリエステル樹脂5~7の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、反応時間を短くし、重量平均分子量を調整した以外は同様に行い、結晶性ポリエステル樹脂5~7を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂5~7の物性を表2に示す。

<結晶性ポリエステル樹脂8~10の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、反応時間を長くし、また触媒量を増やし、重量平均分子量を調整した以外は同様に行い、結晶性ポリエステル樹脂8~10を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂8~10の物性を表2に示す。

30

【0086】

<結晶性ポリエステル樹脂11の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、1,6-ヘキサンジオールを、1,4-ブタンジオール52.2質量部にした以外は同様に行い結晶性ポリエステル樹脂11を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂11の物性を表2に示す。

<結晶性ポリエステル樹脂12の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、1,12-ドデカンジオールを1,16-ヘキサデカンジオール149.6質量部にした以外は同様に行い結晶性ポリエステル樹脂12を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂12の物性を表2に示す。

40

【0087】

<結晶性ポリエステル樹脂13の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、1,6-ヘキサンジオールを無くし、1,12-ドデカンジオールを234.2質量部に、また1,12-ドデカンジオールをヘキサン二酸146.14質量部にした以外は同様に行い結晶性ポリエステル樹脂13を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂13の物性を表2に示す。

<結晶性ポリエステル樹脂14の製造>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造方法において、1,12-ドデカン二酸を1,16-ヘキサデカンジオール258.4にした以外は同様に行い結晶性ポリエステル樹脂14を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂14の物性を表2に示す。

50

【 0 0 8 8 】

【表 2】

表 2

	酸価 (mgKOH/g)	分子量	融点 (°C)	非晶性ビニル部位の含有量 (質量%)
結晶性ポリエステル樹脂1	2.6	12600	77	0
結晶性ポリエステル樹脂2	0.2	9100	65	55
結晶性ポリエステル樹脂3	0.2	9500	63	60
結晶性ポリエステル樹脂4	0.2	10200	62	65
結晶性ポリエステル樹脂5	4.2	8000	66	0
結晶性ポリエステル樹脂6	4.9	6100	55	0
結晶性ポリエステル樹脂7	8.3	5600	51	0
結晶性ポリエステル樹脂8	1.4	4000	87	0
結晶性ポリエステル樹脂9	1.4	80000	87	0
結晶性ポリエステル樹脂10	1.3	95000	88	0
結晶性ポリエステル樹脂11	2.3	19000	72	0
結晶性ポリエステル樹脂12	4.0	16800	86	0
結晶性ポリエステル樹脂13	3.2	18100	74	0
結晶性ポリエステル樹脂14	2.8	14300	82	0

結晶性ポリエステル樹脂 2 及び 3 の分子量は、非晶性ビニル部の重量平均分子量を除いた値である

【 0 0 8 9 】

(シアントナー 1 の製造例)

イオン交換水 3 3 2 質量部に $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 質量部投入し温度 6 0 に加温した後、攪拌機 (クレアミックス、エム・テクニク社製) を用いて毎秒 5 8 . 3 回転 (3 5 0 0 r p m) にて攪拌した。これに 1 . 0 モル / リットル - CaCl_2 水溶液 2 7 質量部を添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて 1 0 0 r / 分で均一に溶解混合して樹脂含有単量体を調製した。

- ・ スチレン 4 5 質量部
- ・ n - ブチルアクリレート 2 5 質量部
- ・ 結晶性ポリエステル樹脂 1 (1 0 質量部)
- ・ 非晶質ポリエステル樹脂 1 (4 質量部)

また、下記の材料をアトライターで分散し、微粒状着色剤含有単量体を得た。

- ・ スチレン 3 0 質量部
- ・ C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 (6 . 8 質量部)
- ・ 帯電制御剤ボントロン E - 8 8 (オリエント化学社製) 5 . 0 質量部

次に、該微粒状着色剤含有単量体と該樹脂含有単量体を均一に混合し、ワックス (H N P - 5 1 ; 日本精蠟社製) 9 . 0 質量部を添加して重合性単量体組成物を得た後、該重合性単量体組成物を 6 0 に加温した。次いで、該重合性単量体組成物を上記水系媒体中に投入して攪拌機 (クレアミックス、エム・テクニク社製) を用いて毎秒 5 8 . 3 回転 (3 5 0 0 r p m) にて 1 0 分間攪拌して重合性単量体組成物を造粒して該重合性単量体組成物の粒子を形成した。

そして、これに重合開始剤 t e r t - ブチルパーオキシピバレート 1 0 . 0 質量部を加えて 1 0 分間造粒を継続させた。

その後、プロペラ式攪拌装置に移して 1 0 0 r / 分で攪拌しつつ、7 0 で 5 時間反応させた後、8 5 まで昇温し、さらに 2 時間反応を行い、重合反応を行った。重合反応終了後、未反応の重合性単量体などを取り除くため、9 8 以上で 5 時間蒸留を行った。その後 5 5 に温度を下げ、5 時間アニール処理を行った。該粒子を含むスラリーを室温 (2 5) まで冷却し、該懸濁液に塩酸を加えて磷酸カルシウム塩を溶解し、濾過・水洗を行い、湿潤着色粒子を得た。そして、上記着色粒子を温度 4 0 にて 1 2 時間乾燥しトナ

ー粒子1を得た。

100質量部のトナー粒子1と、BET値が $300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、一次粒径が 8 nm の疎水性シリカ微粒子1.6質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合してシアントナー1を得た。

【0090】

【表3】

表3

シアントナー No.	非晶性ポリエ ステル樹脂No.	ビニル系共重合 体100部に対す る非晶性ポリエ ステルの含有量	結晶性ポリエ ステル樹脂 No.	ビニル系共重合 体100部に対す る結晶性ポリエ ステルの含有量	相溶化度
1	1	4.0質量部	1	10.0質量部	31%
2	2	4.0質量部	1	10.0質量部	37%
3	3	4.0質量部	1	10.0質量部	39%
4	4	4.0質量部	1	10.0質量部	100%
5	5	4.0質量部	1	10.0質量部	23%
6	6	4.0質量部	1	10.0質量部	21%
7	7	4.0質量部	1	10.0質量部	21%
8	1	1.5質量部	1	10.0質量部	31%
9	1	1.0質量部	1	10.0質量部	31%
10	1	0.0質量部	1	10.0質量部	31%
11	1	10.0質量部	1	10.0質量部	31%
12	1	40.0質量部	1	10.0質量部	31%
13	1	47.0質量部	1	10.0質量部	31%
14	1	4.0質量部	1	3.0質量部	31%
15	1	4.0質量部	1	1.0質量部	31%
16	1	4.0質量部	1	0.0質量部	31%
17	1	4.0質量部	1	30.0質量部	31%
18	1	4.0質量部	1	50.0質量部	31%
19	1	4.0質量部	1	60.0質量部	31%
20	1	4.0質量部	2	10.0質量部	40%
21	1	4.0質量部	3	10.0質量部	59%
22	1	4.0質量部	4	10.0質量部	64%
23	8	4.0質量部	1	10.0質量部	33%
24	9	4.0質量部	1	10.0質量部	35%
25	10	4.0質量部	1	10.0質量部	30%
26	11	4.0質量部	1	10.0質量部	28%
27	12	4.0質量部	1	10.0質量部	26%
28	1	4.0質量部	5	10.0質量部	33%
29	1	4.0質量部	6	10.0質量部	37%
30	1	4.0質量部	7	10.0質量部	39%
31	1	4.0質量部	8	10.0質量部	21%
32	1	4.0質量部	9	10.0質量部	19%
33	1	4.0質量部	10	10.0質量部	17%
34	13	4.0質量部	1	10.0質量部	33%
35	14	4.0質量部	1	10.0質量部	34%
36	15	4.0質量部	1	10.0質量部	38%
37	16	4.0質量部	1	10.0質量部	21%
38	17	4.0質量部	1	10.0質量部	19%
39	18	4.0質量部	1	10.0質量部	17%
40	1	4.0質量部	11	10.0質量部	35%
41	1	4.0質量部	12	10.0質量部	27%
42	1	4.0質量部	13	10.0質量部	33%
43	1	4.0質量部	14	10.0質量部	25%

表中、相溶化度は、非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の相溶化度である

【 0 0 9 1 】

(シアントナー 2 ～ 4 3 の製造例)

シアントナー 1 の製造例において、非晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂の種類、構成比率を表 3 のように変えた以外は同様に言い、シアントナー 2 ～ 4 3 を得た。

【 0 0 9 2 】

[実施例 1]

シアントナー 1 を用いて、下記ブロッキング試験 (保存性試験)、耐久性試験、定着試験を実施した。各評価の結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 3 】

ブロッキング試験

5 0 m l のポリカップにトナーを 1 0 g 入れた。これを温度 5 5 の恒温槽に 7 2 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。以下に判定基準を示す。

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 (固形化) 。

【 0 0 9 4 】

《 画像評価 》

キヤノン製プリンター L B P 5 3 0 0 を改造 (トナー規制部材として、厚み 1 0 μ m の S U S ブレードを用い、このトナー規制部材にブレードバイアスを現像バイアスに対して - 2 0 0 V のブレードバイアスを印加できるように改造したもの) し、各環境下にて画像評価を行った。評価は、トナーとして上記シアントナー 1 を 1 7 5 g 充填したものをシアンステーションに装着し、その他にはダミーカートリッジを装着し、画像評価を実施した。

画像評価は、3 2 . 5 / 8 0 % R H (高温高湿環境、以下 H H 環境と略すことがある) の環境で行った。印字率が 1 % の画像を 1 枚出力する動作を繰り返し、出力枚数が 2 0 0 枚に到達する毎に H H 環境で 1 週間放置し、その後 2 0 0 枚出力するのを繰り返し、最終的には 4 0 0 0 枚の画像出力を行い、以下の方法で評価した。評価結果を表 4 に示す。

(1) かぶりの評価

H H 環境にて、1 週間放置前後に、1 枚目に白地部分を有する画像を出力することを繰り返した。その後、すべての白地部分を有する画像について、「 R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S 」 (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、かぶり濃度 (%) (= D_r (%) - D_s (%)) を算出し、かぶりを評価した。かぶりは、評価毎において、最悪であったものについて、以下のランク付けを行なった。

フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。A , B 及び C は使用上問題とならないレベルであるが、D は使用上問題となるレベルである。

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

【 0 0 9 5 】

[画像濃度安定性]

画像濃度はカラー反射濃度計 (例えば X - R I T E 4 0 4 A m a n u f a c t u r e d b y X - R i t e C o .) で測定する。ベタ画像を H H 環境にて、放置前後に、1 枚ずつ出力し、各画像間の濃度の差を測定し、最も濃度差が大きいものを下記評価基準に基づいて示した。

A : 0 . 2 以下

B : 0.2 を超え 0.3 以下

C : 0.3 を超える

【0096】

(3) スジ

スジは評価トナーのベタ画像(トナー載り量 0.45 mg/cm^2)及び現像ローラーを目視で観察し、下記基準に従い評価した。

A : 現像ローラ上にも、ベタ画像上にも現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。実用上全く問題のないレベル。

B : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが1~5本あるものの、ベタ画像上に現像スジと見られる排紙方向の縦スジは見られない。実用上全く問題のないレベル。

C : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが数本あり、ベタ画像上にも1~5本の細かい現像スジが数本見られる。しかし、画像処理で消せるレベルで実用上問題のないレベル。

D : 現像ローラ上とベタ画像上に数本の太いスジが見られ、画像処理でも消せない。実用上問題のあるレベル。

E : 現像ローラ上とベタ画像上に多数本の現像スジが見られ、画像処理でも消せない。実用上著しく問題のあるレベル。

【0097】

< 定着試験 >

低温定着性

上記評価機を使用し、坪量 105 g/m^2 の business 4200 (Xerox 社製) を評価紙として用いて、130 から 220 までの温度域で設定温調を5 おきに变化させながら、各温度においてオリジナル画像を出力した。

オリジナル画像は、10mm 四方のベタパッチ画像(トナー載り量 0.90 mg/cm^2)を、紙面を9分割した時のそれぞれ中央に配置した画像を出力した。

続いて、各温度において出力した定着画像の耐摺擦試験を行うことで、下記基準に従い最低定着可能温度を判断した。

最低定着可能温度とは、各パッチにおいて、定着画像濃度と定着画像を 50 g/cm^2 の荷重をかけたシルボン紙で5回摺擦した後の画像濃度を測定し、求めた濃度低下率の平均値が5%以下を満たす定着状態と定義する。

尚、濃度の測定には「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いた。

A : 最低定着温度が160 以下で、安定した定着画像が得られる。

B : 最低定着温度が160 より高く165 以下で、安定した定着画像が得られる。

C : 最低定着温度が165 より高く170 以下で、安定した定着画像が得られる。

D : 最低定着温度が175 より高い、又は定着可能温度を有さない。

【0098】

(2) 耐ホットオフセット性

A4の複写機用普通紙(75 g/m^2)の先端中央部に単位面積あたりのトナー質量を 0.70 mg/cm^2 になるように調整した濃度測定用の $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ベタ画像を多数有する画像を出力し、定着器通過時の記録材の通紙方向後端部に、ホットオフセット現象(定着画像の一部が定着器の部材表面に付着し、更に、次周回で記録材上に定着する現象)が生じた時点の定着加熱部表面の温度を測定し、ホットオフセット現象発生温度とし、以下の評価基準に基づいて評価した。なお画像を出力する際には、評価機本体のギア及びソフトウェアを変更することにより、プロセススピードが 50 mm/sec となるようにした。また、評価するトナーは、放置する前のトナーを用いた。

A : 225 以上

B : 210 以上 225 未満

C : 195 以上 210 未満

D : 195 未満

【0099】

【表 4】

表 4

実施例 /比較例	トナー	トナー粒子		ブロッキ ング試験	画像評価				
		重量平均粒 子径(D4)	D50重量% /D50個数%		画像濃度 安定性	かぶり	スジ	低温定着性	耐ホットオフセ ット性
実施例1	シアントナー1	6.1 μm	1.25	A	A	A(0.1)	A	A(150°C)	A(230°C)
実施例2	シアントナー2	6.3 μm	1.27	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(230°C)
実施例3	シアントナー3	6.3 μm	1.28	B	B	B(0.5)	B	A(150°C)	A(230°C)
比較例1	シアントナー4	6.4 μm	1.30	D	D	D(1.3)	D	A(150°C)	A(230°C)
実施例4	シアントナー5	6.4 μm	1.25	A	A	A(0.2)	A	A(155°C)	A(230°C)
実施例5	シアントナー6	6.4 μm	1.26	B	B	B(0.4)	B	B(165°C)	A(230°C)
比較例2	シアントナー7	6.8 μm	1.35	D	D	D(1.4)	D	C(170°C)	A(230°C)
実施例6	シアントナー8	6.2 μm	1.26	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(225°C)
実施例7	シアントナー9	6.4 μm	1.27	B	B	B(0.6)	B	A(150°C)	B(220°C)
比較例3	シアントナー10	6.6 μm	1.33	D	D	C(1.2)	D	A(150°C)	B(210°C)
実施例8	シアントナー11	6.2 μm	1.26	A	A	A(0.2)	A	A(155°C)	A(230°C)
実施例9	シアントナー12	6.3 μm	1.28	B	B	B(0.5)	B	B(165°C)	A(230°C)
比較例4	シアントナー13	6.8 μm	1.38	C	D	D(1.4)	D	D(180°C)	A(230°C)
実施例10	シアントナー14	6.1 μm	1.24	A	A	A(0.2)	A	A(160°C)	A(230°C)
実施例11	シアントナー15	6.1 μm	1.24	A	A	A(0.2)	A	B(165°C)	A(230°C)
比較例5	シアントナー16	6.0 μm	1.22	A	A	A(0.2)	A	D(190°C)	A(230°C)
実施例12	シアントナー17	6.3 μm	1.26	B	A	A(0.2)	B	A(150°C)	B(215°C)
実施例13	シアントナー18	6.5 μm	1.28	B	B	B(0.7)	B	A(150°C)	C(205°C)
比較例6	シアントナー19	6.9 μm	1.38	D	D	D(1.6)	D	A(145°C)	D(180°C)
実施例14	シアントナー20	6.2 μm	1.26	B	B	B(0.3)	B	A(150°C)	A(225°C)
実施例15	シアントナー21	6.4 μm	1.27	B	B	B(0.4)	B	A(155°C)	A(225°C)
比較例7	シアントナー22	6.4 μm	1.28	D	D	D(1.3)	D	B(165°C)	A(230°C)
実施例16	シアントナー23	6.2 μm	1.26	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(225°C)
実施例17	シアントナー24	6.2 μm	1.26	B	B	B(0.3)	B	A(150°C)	A(225°C)
実施例18	シアントナー25	6.3 μm	1.28	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(225°C)
実施例19	シアントナー26	6.1 μm	1.26	A	A	B(0.4)	B	A(150°C)	A(225°C)
実施例20	シアントナー27	6.3 μm	1.28	B	B	B(0.7)	B	A(150°C)	A(225°C)
実施例21	シアントナー28	6.4 μm	1.29	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(225°C)
実施例22	シアントナー29	6.1 μm	1.25	B	A	B(0.3)	B	A(145°C)	B(215°C)
実施例23	シアントナー30	6.0 μm	1.25	B	B	B(0.7)	B	A(145°C)	B(210°C)
実施例24	シアントナー31	6.0 μm	1.25	A	A	A(0.2)	A	A(155°C)	A(230°C)
実施例25	シアントナー32	6.1 μm	1.26	A	A	A(0.2)	A	A(160°C)	A(230°C)
実施例26	シアントナー33	6.3 μm	1.27	A	A	A(0.2)	A	B(165°C)	A(230°C)
実施例27	シアントナー34	6.4 μm	1.28	A	A	A(0.2)	A	A(150°C)	A(230°C)
実施例28	シアントナー35	6.1 μm	1.25	B	A	B(0.3)	B	A(150°C)	A(225°C)
実施例29	シアントナー36	6.1 μm	1.26	B	B	B(0.6)	B	A(145°C)	A(225°C)
実施例30	シアントナー37	6.0 μm	1.25	A	A	A(0.2)	A	A(160°C)	A(230°C)
実施例31	シアントナー38	6.1 μm	1.26	A	A	A(0.2)	A	B(165°C)	A(230°C)
実施例32	シアントナー39	6.3 μm	1.27	A	B	B(0.5)	B	B(165°C)	A(230°C)
実施例33	シアントナー40	6.4 μm	1.27	A	A	A(0.2)	A	A(155°C)	B(210°C)
実施例34	シアントナー41	6.1 μm	1.26	A	A	A(0.2)	B	A(155°C)	A(230°C)
実施例35	シアントナー42	6.2 μm	1.27	A	A	A(0.2)	A	A(155°C)	B(210°C)
実施例36	シアントナー43	6.0 μm	1.27	A	A	A(0.2)	B	A(155°C)	A(230°C)

【0100】

〔実施例2～36、比較例1～7〕

シアントナー2～43を用いて、実施例1と同様に実施例2～36、比較例1～7のブロッキング試験（保存性試験）、耐久性試験、定着試験を実施した。各評価の結果を表4に示す。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100155871

弁理士 森廣 亮太

(72)発明者 池田 直隆

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 勝田 恭史

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 野地 慎太郎

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

(72)発明者 矢嶋 祐一

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2012-002833(JP,A)

特開2010-145550(JP,A)

特開2012-018391(JP,A)

特開2006-301618(JP,A)

特開2015-121607(JP,A)

特開2012-145600(JP,A)

国際公開第2013/187401(WO,A1)

特開2014-209246(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08-9/097