

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5558952号  
(P5558952)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 331

請求項の数 6 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2010-165312 (P2010-165312)  
 (22) 出願日 平成22年7月22日 (2010.7.22)  
 (65) 公開番号 特開2012-27212 (P2012-27212A)  
 (43) 公開日 平成24年2月9日 (2012.2.9)  
 審査請求日 平成25年7月22日 (2013.7.22)

(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 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 関川 彩子  
 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 篤  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するトナー粒子を含有するトナーであって、  
 該結着樹脂が、ポリエステルユニットを主成分とする樹脂(a)を含有し、  
 該トナーの流出開始温度( $T_{f_b}$ )が、50以上75以下であり、  
 該流出開始温度( $T_{f_b}$ )と1/2法における溶融温度( $T_{1/2}$ )との差( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )[ ]が、下式(1)：  

$$15 \leq T_{1/2} - T_{f_b} \leq 40 \quad (1)$$
  
 を満足し、

該トナーのCuK特性X線回折パターンにおいて、2(：プラグ角)が21.0°以上22.0°以下である範囲に最大回折ピーク(P1)が存在し、24.0°以上24.5°以下である範囲に回折ピーク(P2)が存在し、23.5°以上24.0°未満の範囲に回折ピーク(P3)が存在し、

該トナーのCuK X線回折パターンにおける、2(：プラグ角)が15.0°以上25.0°以下である範囲の領域に関し、バックグラウンドを除いた全体の積分強度Iaと、該トナーに含有される結晶性物質に由来するピーク部分の積分強度Ibとが、下式(2)：

$$0.40 \leq I_b / I_a \leq 0.70 \quad (2)$$

を満足し、

該回折ピーク(P2)を与える回折角度 $2\theta_2$ と該回折ピーク(P3)を与える回折

10

20

角度  $2_{P_3}$  との差 ( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) [°] が、下式 (3) に満足することを特徴とするトナー。

## 【請求項 2】

前記積分強度  $I_a$  と前記回折ピーク ( $P_2$ ) の積分強度  $I_c$  とが、下式 (4) を満足する請求項 1 に記載のトナー。

## 【請求項 3】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定される前記トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 3,000 以上 10,000 以下であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 15,000 以上 50,000 以下である請求項 1 または 2 に記載のトナー。 10

## 【請求項 4】

前記樹脂 (a) が、結晶構造をとりうる部位を有するブロックポリマーである請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載のトナー。

## 【請求項 5】

前記樹脂 (a) が、結晶構造をとりうる部位を 50 質量 % 以上有する樹脂である請求項 4 に記載のトナー。 20

## 【請求項 6】

前記ブロックポリマーが、結晶構造をとりうる部位と結晶構造をとりえない部位とがウレタン結合で結合してなるブロックポリマーである請求項 4 または 5 に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式の記録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。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子写真装置に於いても省エネルギー化が大きな技術的課題として考えられ、定着装置にかかる熱量の大幅な削減が望まれている。したがって、トナーにおいて、より低エネルギーで定着が可能な、いわゆる「低温定着性」のニーズが高まっている。 30

## 【0003】

従来、より低温での定着を可能とするためには、結着樹脂をよりシャープメルトにする手法が効果的な方法の一つとして知られている。この点においてポリエチレン樹脂は優れた特性を示す。なかでも、結晶性ポリエチレンは、結晶の融点 ( $T_p$ ) 以下ではトナーの硬さが保持され、融点付近で急激に溶融する性質を有しており、シャープメルト性は非常に優れている。しかし低温定着化のために結晶性ポリエチレンの融点 ( $T_p$ ) を下げすぎると、耐熱保存性が低下しやすい。また単に結晶性ポリエチレンを大量に導入しても、その効果はシャープメルト性に偏り、高温オフセットが発生しやすくなるため、その含有量に限りがある（特許文献 1、2）。 40

## 【0004】

さらなる低温定着性と定着温度領域の確保とを両立させる手段として、結晶性ポリエチレンと非晶性ポリエチレンを用いる技術が存在する。結晶性ポリエチレンと非晶性ポリエチレンとの親和性を高めているが、結晶性ポリエチレンを大量に使いこなすには至っていない（特許文献 3）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2006-251564 号公報 50

【特許文献2】特開2004-191927号公報

【特許文献3】特開2006-138919号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記のような問題を鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、低温定着性に優れたトナーでありながら、耐高温オフセット性に優れた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】

【0007】

本発明は、結着樹脂、着色剤およびワックスを含有するトナー粒子を含有するトナーであって、

該結着樹脂が、ポリエステルユニットを主成分とする樹脂(a)を含有し、

該トナーの流出開始温度(T<sub>f\_b</sub>)が、50以上75以下であり、

該流出開始温度(T<sub>f\_b</sub>)と1/2法における溶融温度(T<sub>1/2</sub>)との差(T<sub>1/2</sub>-T<sub>f\_b</sub>) [ ] が、下式(1)：

$$15 \leq T_{1/2} - T_{f_b} \leq 40 \quad (1)$$

を満足し、

該トナーのCuK X線回折パターンにおいて、2θ(：プラッグ角)が21.0°以上22.0°以下である範囲に最大回折ピーク(P1)が存在し、24.0°以上24.5°以下である範囲に回折ピーク(P2)が存在し、23.5°以上24.0°未満の範囲に回折ピーク(P3)が存在し、

該トナーのCuK X線回折パターンにおける、2θ(：プラッグ角)が15.0°以上25.0°以下である範囲の領域に関し、バックグラウンドを除いた全体の積分強度Iaと、該トナーに含有される結晶性物質に由来するピーク部分の積分強度Ibとが、下式(2)：

$$0.40 \leq I_b / I_a \leq 0.70 \quad (2)$$

を満足し、

該回折ピーク(P2)を与える回折角度2θ<sub>P2</sub>と該回折ピーク(P3)を与える回折角度2θ<sub>P3</sub>との差(2θ<sub>P2</sub>-2θ<sub>P3</sub>)[°]が、下式(3)：

$$0.65 \leq 2\theta_{P2} - 2\theta_{P3} \leq 0.75 \quad (3)$$

を満足する

ことを特徴とするトナーである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、低温定着性と耐熱保存性に優れたトナーを得ることができ。また、耐高温オフセット性の改良を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明のトナーの、製造装置の一例を示す概略図である。

【図2】定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより得られたトナーの流動曲線の模式図である。

【図3】X線回折パターンからの積分強度の算出方法を模式的に示す図である。

【図4】トナーのX線回折パターンの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明のトナーについて、好ましい実施の形態を挙げて説明する。

【0011】

本発明のトナーは、結着樹脂としてポリエステルユニットを主成分とする樹脂(a)を少なくとも含有する。ここで「主成分」とは、上記樹脂(a)の総量に対し50質量%以

上をポリエステルユニットが占めることを意味する。

【0012】

本発明において、上記樹脂(a)は結晶構造を有する樹脂であり、詳しくは後述するが、結晶構造は結晶性ポリエステルにより構成されるものであることが好ましい。なお、結晶性を有する樹脂とは、高分子の分子鎖が規則的に配列した構造を有する樹脂であり、このような樹脂は、示差走査熱量測定において明瞭な吸熱ピークを示す。

【0013】

本発明によれば、軟化点、ガラス転移温度、分子量分布といったシャープメルト性にかかる溶融特性を制御しやすく、その結果、定着温度を下げることが可能になる。

【0014】

本発明のトナーは、流出開始温度( $T_{f_b}$ )が50以上75以下である。

10

【0015】

$T_{f_b}$ が50未満の場合、耐熱保存性が満足できない。一方、75を超える場合、耐熱保存性は満足できるが、十分な低温定着性が得られなくなる。

【0016】

したがって、 $T_{f_b}$ が上記範囲であるとき、低温定着性と耐熱保存性の両立が可能になる。より好ましい $T_{f_b}$ の範囲は、55以上70以下である。

【0017】

そして、該流出開始温度( $T_{f_b}$ )と1/2法における溶融温度( $T_{1/2}$ )との差( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )[]が、下式(1)を満足する。

$$15 \leq (T_{1/2} - T_{f_b}) \leq 40 \quad (1)$$

( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )が15未満の場合、低温定着性を確保するために $T_{f_b}$ を低く設定すると、高温オフセットが発生しやすくなり、定着温度領域が狭くなる。一方、( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )が40を超える場合、高温オフセットは発生しにくくなるが、低温領域で溶融しにくいため、低温側でオフセットが発生しやすくなる。

【0018】

したがって、( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )が上記範囲であるとき、耐熱保存性、低温定着性および耐高温オフセット性をすべて満足するトナーの実現が可能になる。より好ましい( $T_{1/2} - T_{f_b}$ )の範囲は、20以上40以下である。

【0019】

また、1/2法における溶融温度 $T_{1/2}$ は、80以上110以下が好ましい。 $T_{1/2}$ が上記の範囲内である場合、高温オフセット性と低温定着性との両立をより良好に達成することができる。

30

【0020】

上記溶融特性を満足させるため、本発明のトナーに使用する樹脂(a)は、結晶構造をとりうる部位と結晶構造をとりえない部位とが化学的に結合してなるコポリマーであることが好ましい。化学的に結合したコポリマーの例としては、ブロックポリマー、グラフトポリマー、スターポリマーが挙げられる。この中でも、本発明においては、上記樹脂(a)がブロックポリマーで構成されることが特に好ましい。

【0021】

ここで、ブロックポリマーとは、一分子内でポリマー同士が結合にて結ばれたポリマーである。上記結晶構造をとりうる部位とは、それ自体が多数集合すると規則的に配列し、結晶性を発現する部位であり、結晶性ポリマー鎖を意味する。ここでは、結晶性ポリエステル鎖である。また、上記結晶構造をとりえない部位とは、それ自体が集合しても規則的に配列せず、ランダムな構造をとる部位であり、非晶性ポリマー鎖を意味する。

40

【0022】

上記ブロックポリマーは、結晶性ポリエステルを「A」、非晶性ポリマーを「B」としたとき、A B型ジブロックポリマー、A B A型トリブロックポリマー、B A B型トリブロックポリマー、A B A B ··· 型マルチブロックポリマーのいずれの形態であってもよい。

50

## 【0023】

本発明において、 $T_{f,b}$ の値は樹脂(a)中の結晶性ポリエステル成分の軟化温度を調整することにより制御することができる。具体的には、結晶性ポリエステル成分の作製に使用するモノマーの種類、組み合わせを適宜選択することで制御可能である。

## 【0024】

一方、 $T_{1/2}$ の値は、樹脂(a)中の非晶性成分の粘弾性を調整することにより制御することができる。具体的には、樹脂の種類、ガラス転移温度 $T_g$ 、分子量を適宜選択することで制御可能である。そして、( $T_{1/2} - T_{f,b}$ )の値は、ブロックポリマー中の結晶性ポリエステル成分と非晶性成分との割合を調整することにより制御することができる。

10

## 【0025】

また、上記ブロックポリマーの結晶構造をとりうる部位と結晶構造をとりえない部位との結合形態としては、エステル結合、ウレア結合、ウレタン結合が挙げられる。なかでも、非晶性成分の粘弾性の制御、とりわけ高温における粘性を上げるために、ウレタン結合で結合したブロックポリマーを用いることが特に有効である。

## 【0026】

このようなブロックポリマーを用いることによって、上述の効果が得られる理由として、熱的特性の異なる部位が一分子内に含有されていることによる効果が挙げられる。すなわち、結晶性ポリエステル成分が軟化した時点でも、溶解度パラメータの異なる非晶性成分が高い粘度を維持していると考えられる。

20

## 【0027】

したがって、たとえばトナー保管時において、低温で軟化しやすい部位が融けたとしても、樹脂(a)がトナーから染み出しにくいため、耐熱保存性が良好になると考えられる。一方、定着時には、高温オフセットの原因となる溶融粘度の低い部位が、定着部材へ移行することなく紙に留まることができるため、高温オフセットを抑制しやすいと考えられる。

## 【0028】

上記結晶性ポリエステルやワックス、着色剤は結晶構造を有する材料であり、トナー中におけるこれら材料の有無や存在状態を定性的に知る方法のひとつにX線回折法がある。

## 【0029】

本発明のトナーのCuK $\alpha$ 特性X線回折パターンにおいて、 $2\theta$ ( $\theta$ : ブラッグ角)が $21.0^\circ$ 以上 $22.0^\circ$ 以下である範囲に現れる最大回折ピーク(P1)は、ブロックポリマー中の結晶性ポリエステル成分とワックスに由来するものである。結晶性ポリエステル成分由来の回折ピークは、上記(P1)に加え、 $2\theta$ ( $\theta$ : ブラッグ角)が $24.0^\circ$ 以上 $24.5^\circ$ 以下である範囲に回折ピーク(P2)として現れる。また、ワックス由来の回折ピークは、 $2\theta$ ( $\theta$ : ブラッグ角)が $23.5^\circ$ 以上 $24.0^\circ$ 未満の範囲に回折ピーク(P3)として現れる。なお、本発明のトナーにおけるX線回折パターンの一例を図4に示す。

30

## 【0030】

本発明のトナーは、該X線回折パターンにおいて、 $2\theta$ ( $\theta$ : ブラッグ角)が $15.0^\circ$ 以上 $25.0^\circ$ 以下である範囲の領域に關し、バックグラウンドを除いた全体の積分強度Iaと、結晶性物質に由来するピーク部分の積分強度Ibが、下式(2)を満足する。

$$0.40 \leq I_b / I_a \leq 0.70 \quad (2)$$

40

ここで、積分強度Iaは、得られたX線回折パターンの上記範囲における、バックグラウンドの影響を除いた全面積を示すもので、トナー中の全成分を表している。また、積分強度Ibは、上記範囲内に現れる非晶質成分の影響を除いたピーク部分の総面積を示すもので、トナー中の結晶構造を有する成分を表している。すなわち、Ib/Iaの値が大きい程、トナー中の結晶性物質の含有量が多いことになる。なお、積分強度の詳細な算出方法については、後述するX線回折パターンの測定方法に記載する。

## 【0031】

50

I b / I a の値が 0.40 未満の場合、十分な低温定着性が得られない。これは、トナー中の各結晶性物質が小さな結晶子として存在し、それぞれが良好な分散状態を示す反面、結晶性ポリエステル由来のシャープメルト性が十分に発揮されないためと考えられる。一方、I b / I a の値が 0.70 を超える場合、このトナーを用いて得られる画像は彩度が低下し、色空間が狭くなることがある。これは、トナー中の結晶性物質が多すぎて各成分が大きな結晶子を形成し、ワックスや顔料の分散性が低下するためと考えられる。

#### 【0032】

また、本発明におけるトナーは、該回折ピーク (P2) を与える回折角度  $2_{P_2}$  と該回折ピーク (P3) を与える回折角度  $2_{P_3}$  との差 ( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) [°] が、下式 (3) を満足する。

$$0.65 \quad (2_{P_2} - 2_{P_3}) \quad 0.75 \quad (3)$$

トナー中の結晶性物質は、トナー製造過程において融点以上の熱履歴を与えたま、他の材料とともに有機溶剤に溶解したりすることによって、その結晶構造が乱れることがある。本発明者らの検討によれば、トナー中の結晶性物質の中でも、特に結晶性ポリエステル成分は結晶構造が乱れやすく、結晶格子の面間隔が広がって回折ピーク (P2) のピーク位置  $2_{P_2}$  が低角側へシフトしやすい。一方、ワックス由来の回折ピーク (P3) のピーク位置  $2_{P_3}$  は、トナーの製造条件によらずピーク位置が変化することはほとんどなかった。

#### 【0033】

上記 ( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) の値が 0.65 ° 未満の場合、結晶性ポリエステル成分の結晶面間隔が広くなり、結晶構造としての優位性が保たれなくなる状態を示している。つまり、このようなトナーは、シャープメルト性に劣り、低温定着性が満足できない。結晶性ポリエステル成分の結晶性が十分に高く、結晶面間隔が密な状態にあるときには、回折ピーク (P2) は最も高角側に位置し、このときの ( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) の値は、およそ 0.75 ° となる。つまり、( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) の値が 0.75 ° を超えることは、事実上ないと考えられる。

#### 【0034】

本発明において、( $2_{P_2} - 2_{P_3}$ ) の値は、トナー作製時に結晶性ポリエステル成分の結晶性を制御する方法により達成することができる。具体的には、トナー粒子製造後に前記結晶性ポリエステル成分の融点よりも低い温度で熱処理を施して結晶化度を高める方法である。本発明では、以後、この熱処理をアニール処理と称する。アニール処理に関しては後述する。

#### 【0035】

さらに、本発明におけるトナーは、前記積分強度 Ia と前記回折ピーク (P2) の積分強度 Ic が、下式 (4) を満足することが好ましい。

$$0.05 \quad Ic / Ia \quad 0.10 \quad (4)$$

上述した通り、回折ピーク (P2) は結晶性ポリエステル成分に由来するものであり、Ic / Ia の値が上記の範囲内である時、結晶性ポリエステル成分の割合が好適であり、良好な定着性が得られることに加え、ワックスや顔料の分散性に関する良好となる。

#### 【0036】

本発明のトナーは、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定されるトナーの THF 可溶分の数平均分子量 (Mn) が 8,000 以上 30,000 以下であり、重量平均分子量 (Mw) が 15,000 以上 60,000 以下であることが好ましい。この範囲であることで、トナーに適度な粘弾性を付与することが可能である。Mn が 8,000、Mw が 15,000 よりも小さいと、トナーが軟らかくなりすぎ、耐熱保存性が低下しやすい。さらに、定着画像からトナーが剥離しやすくなる。Mn が 30,000、Mw が 60,000 よりも大きいと、トナーが硬くなりすぎ、定着性を低下させやすくなるので好ましくない。Mn のより好ましい範囲は、10,000 以上 20,000 以下、Mw のより好ましい範囲は、20,000 以上 50,000 以下である。さらに、Mw / Mn は 6 以下であることが好ましい。Mw / Mn が 6 よりも大きくなると、トナー

10

20

30

40

50

中の結晶性ポリエステルの結晶性が低下するため、シャープメルト性が発揮されない。Mw/Mnのより好ましい範囲は、3以下である。

#### 【0037】

以下、上記ブロックポリマーにおける、結晶構造をとりうる部位について述べる。

#### 【0038】

結晶構造をとりうる部位を形成する好適な成分は、結晶性ポリエステルである。結晶性ポリエステルは、炭素数4以上20以下の脂肪族ジオールおよび多価カルボン酸を少なくとも原料として用いるのが好ましい。

#### 【0039】

さらに、前記脂肪族ジオールは直鎖型であるのが好ましい。直鎖型であることで、トナーの結晶性を上げやすく、本発明のトナーとなりやすい。 10

#### 【0040】

本発明にて使用可能な脂肪族ジオールとしては、例えば以下を挙げることができるが、これに限定されるものではない。場合によっては混合して用いることも可能である。1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール。これらのうち、融点の観点から、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールがより好ましい。 20

#### 【0041】

また、二重結合を持つ脂肪族ジオールを用いることもできる。前記二重結合を持つ脂肪族ジオールとしては、例えば以下を挙げることができる。2-ブテン-1,4-ジオール、3-ヘキセン-1,6-ジオール、4-オクテン-1,8-ジオール。

#### 【0042】

次に、結晶性ポリエステルユニットの調製に用いられる酸成分について述べる。結晶性ポリエステルの調製に用いられる酸成分は、多価カルボン酸が好ましい。多価カルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸が好ましく、中でも脂肪族ジカルボン酸が好ましく、結晶性の観点から、特に直鎖型のジカルボン酸が好ましい。

#### 【0043】

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げができるが、これに限定されるものではない。場合によっては混合して用いることも可能である。亜酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリレン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸。あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物。これらのうち、セバシン酸、アジピン酸、1,10-デカンジカルボン酸あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物が好ましい。

#### 【0044】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げができる。テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸。これらのうちテレフタル酸が、入手容易性、低融点のポリマーを形成しやすいという点で好ましい。

#### 【0045】

二重結合を有するジカルボン酸を用いることもできる。二重結合を有するジカルボン酸は、その二重結合を利用して樹脂全体を架橋させ得る点で、定着時の高温オフセットを防ぐために好適に用いることができる。このようなジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物も挙げられる

10

20

30

40

50

。これらの中でも、コストの点で、フマル酸、マレイン酸が好ましい。

#### 【0046】

前記結晶性ポリエステルユニットの製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば直接重縮合、エステル交換法を、モノマーの種類によって使い分けて製造する。

#### 【0047】

前記結晶性ポリエステルユニットの製造は、重合温度180以上230以下の間で行うのが好ましく、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させるのが好ましい。モノマーが、反応温度下で溶解または相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させるのがよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーとそのモノマーと重縮合予定の酸またはアルコールとを縮合させておいてから主成分とともに重縮合させるのが好ましい。10

#### 【0048】

前記結晶性ポリエステルの製造時に使用可能な触媒としては、例えば以下を挙げることができる。チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブロキシドのチタン触媒。ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシドのスズ触媒。

#### 【0049】

前記結晶性ポリエステルユニットはアルコール末端であるのが前記ブロックポリマーを調製する上で好ましい。そのため、前記結晶性ポリエステルの調製では酸成分とアルコール成分のモル比（アルコール成分 / カルボン酸成分）は1.02以上1.20以下が好ましい。20

#### 【0050】

次に、前記ブロックポリマーにおける結晶構造をとりえない部位（以降、非結晶性樹脂ユニットとする）について述べる。

#### 【0051】

前記非晶性樹脂としては、非晶性であれば特に限定しない。トナー用非晶性接着樹脂がそのまま使用可能である。ただし、前記非晶性物質のTgは、50以上130以下であるのが好ましい。より好ましくは、70以上130以下である。この範囲であることで、定着領域における弾性が維持されやすい。30

#### 【0052】

前記非晶性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリスチレンやスチレンブタジエン系樹脂が挙げられるが、その限りではない。また、これら樹脂は、ウレタン、ウレア、エポキシの変性を行っても良い。なかでも、弹性維持の観点から、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好適に使用される。

#### 【0053】

前記非晶性樹脂としてのポリエステル樹脂に用いるモノマーとしては、例えば、高分子データハンドブック：基礎編（高分子学会編：培風館）に記載されているようなモノマー成分である、従来公知の2価または3価以上のカルボン酸と、2価または3価以上のアルコールが挙げられる。これらのモノマー成分の具体例としては、例えば以下を挙げることができる。2価のカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、ドデセニルコハク酸の二塩基酸、およびこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸の脂肪族不飽和ジカルボン酸。3価以上のカルボン酸としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、およびこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。40

#### 【0054】

2価のアルコールとしては、例えば以下を挙げることができる。ビスフェノールA、水50

素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、1，4-シクロヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール。3価以上のアルコールとしては、例えば以下を挙げることができる。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。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調整の目的で、酢酸、安息香酸の1価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールの1価のアルコールも使用することができる。

## 【0055】

前記ポリエステル樹脂は、前記のモノマー成分の中から任意の組み合わせで、例えば、重縮合（化学同人）、高分子実験学（重縮合と重付加：共立出版）やポリエステル樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社編）に記載の従来公知の方法を用いて合成することができる。例えば、エステル交換法や直接重縮合法を単独で、または、組み合わせて用いることができる。

## 【0056】

前記非晶性樹脂としてのポリウレタン樹脂について述べる。前記ポリウレタン樹脂はジオールとジイソシアネート基を含有する物質との反応物であり、ジオール、ジイソシアネートの調整により、各種機能性をもつ樹脂を得ることができる。

## 【0057】

前記ジイソシネート成分としては以下のものが挙げられる。

## 【0058】

炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6以上20以下の芳香族ジイソシアネート、炭素数2以上18以下の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4以上15以下の脂環式ジイソシアネート、炭素数8以上15以下の芳香族炭化水素ジイソシアネート、およびこれらのジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ピューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物。以下、変性ジイソシアネートともいう）、並びにこれらの2種以上の混合物。

## 【0059】

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート。

## 【0060】

前記脂環式ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート。

前記芳香族炭化水素ジイソシアネートとしては、例えば以下のものが挙げられる。m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、-, -, -, -テトラメチルキシリレンジイソシアネート。

## 【0061】

これらのうちで好ましいものは6以上15以下の芳香族ジイソシアネート、炭素数4以上12以下の脂肪族ジイソシアネート、および炭素数4以上15以下の脂環式ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはHDIおよびIPDI、XDIである。

## 【0062】

また前記ポリウレタン樹脂は、前記したジイソシアネート成分に加えて、3官能以上のイソシアネート化合物を用いることもできる。

また、前記ウレタン樹脂に用いることのできるジオール成分としては、以下のものが挙げられる。アルキレングリコール（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）；アルキレンエーテルグリコール（ポリエチレンギリ

10

20

30

40

50

コール、ポリプロピレングリコール) ; 脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサンジメタノール) ; ビスフェノール類(ビスフェノールA) ; 前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド)付加物；前記アルキレンエーテルグリコールのアルキル部分は直鎖状であっても、分岐していてもよい。本発明においては分岐構造のアルキレングリコールも好ましく用いることができる。

#### 【0063】

本発明において、ブロックポリマーを調製する方法としては、結晶部を形成するユニットと非晶部を形成するユニットとを別々に調製し、両者を結合する方法(二段階法)、結晶部を形成するユニットおよび非晶部を形成するユニットの原料を同時に仕込み、一度で調製する方法(一段階法)を用いることができる。

10

#### 【0064】

本発明におけるブロックポリマーは、それぞれの末端官能基の反応性を考慮して種々の方法より選択してブロックポリマーとすることができる。

#### 【0065】

結晶部および非晶部がともにポリエステル樹脂であるブロックポリマーの場合、各ユニットを別々に調製した後、結合剤を用いて結合することにより調製できる。特に、片方のポリエステルの酸価が高く、もう一方のポリエステルの水酸基価が高い場合は、結合剤を使う必要はなく、そのまま加熱減圧しつつ縮合反応を進めることができる。このとき、反応温度は200付近で行うのが好ましい。

#### 【0066】

結合剤を使用する場合は、以下の結合剤が挙げられる。多価カルボン酸、多価アルコール、多価イソシアネート、多官能エポキシ、多価酸無水物。これらの結合剤を用いて、脱水反応や付加反応によって合成することができる。

20

#### 【0067】

また、結晶部がポリエステル樹脂で、非晶部がポリウレタン樹脂であるブロックポリマーの場合は、各ユニットを別々に調製した後、結晶性ポリエステルのアルコール末端とポリウレタンのイソシアネート末端とをウレタン化反応させることにより調製できる。また、アルコール末端を持つ結晶性ポリエステルおよびポリウレタンを構成するジオール、ジイソシアネートを混合し、加熱することでも合成が可能である。この場合、前記ジオールおよびジイソシアネートの濃度が高い反応初期は、これらが選択的に反応してポリウレタンを形成し、ある程度分子量が大きくなった後に、ポリウレタンのイソシアネート末端と結晶性ポリエステルのアルコール末端とのウレタン化が起こる。

30

#### 【0068】

上記ブロックポリマーの効果を有效地に発現させるためには、可能な限り結晶性ポリエステルホモポリマーや非晶性ポリマーのホモポリマーがトナー中に存在しないほうが好ましい。すなわち、ブロック化率が高いことが好ましい。

#### 【0069】

上記樹脂(a)は結晶構造をとりうる部位を上記樹脂(a)に対し50質量%以上含有することが好ましい。上記樹脂(a)がブロックポリマーの場合、ブロックポリマー中における結晶構造をとりうる部位を上記樹脂(a)に対し50質量%以上含有することが好ましい。上記範囲であることで、結晶性にともなうシャープメルト性が有效地に発現されやすくなる。

40

#### 【0070】

上記樹脂(a)は、結晶構造をとりうる部位が上記樹脂(a)に対し50質量%よりも少なくなると、結晶性にともなうシャープメルト性が有效地に発現されにくくなるとともに、非晶性部位のTgの影響を受けやすくなる。さらに、上記樹脂(a)がブロックポリマーの場合、トナー中の結晶性のドメインが微小になりすぎ、さらにシャープメルト性が発現されにくくなるので好ましくない。

また、前記非晶性樹脂の割合は10質量%以上50質量%未満であることがより好ましい。10質量%よりも小さいと、非晶性樹脂の割合が小さすぎ、シャープメルト後の弾性

50

の維持が難しくなり、高温オフセットが発生する恐れがある。50質量%以上であると、トナーのシャープメント性が失われやすくなるので好ましくない。より好ましくは、15質量%以上40質量%未満である。

#### 【0071】

上記の非晶性樹脂を含有させることを考慮すると、上記樹脂(a)に対する結晶構造をとりうる部位のより好ましい範囲は、60質量%以上85質量%以下である。

#### 【0072】

本発明における結着樹脂としては、上記樹脂(a)に加えて、トナー用の結着樹脂として知られているその他の公知の樹脂を含有させても良い。その場合、含有量としては特に限定されないが、前記X線回折パターンにおける全体の積分強度比Iaとピーク部分の積分強度比Ibとの比、Ib/Iaが本発明の範囲を満たすことが求められる。10

#### 【0073】

本発明に用いられるワックスとしては、例えば、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、低分子量オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；および脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したもの；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。20

#### 【0074】

本発明において特に好ましく用いられるワックスは、溶解懸濁法においては、ワックス分散液の作製のしやすさ、作製したトナー中への取り込まれやすさ、定着時におけるトナーからの染み出し性、離型性から、脂肪族炭化水素系ワックスおよびエステルワックスが好ましい。

#### 【0075】

本発明においてエステルワックスとは、1分子中にエステル結合を少なくとも1つ有しているればよく、天然エステルワックス、合成エステルワックスのいずれを用いてもよい。

#### 【0076】

合成エステルワックスとしては、例えば、長鎖直鎖飽和脂肪酸と長鎖直鎖飽和アルコールから合成されるモノエステルワックスが挙げられる。長鎖直鎖飽和脂肪酸は一般式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOHで表され、n=5以上28以下のものが好ましく用いられる。また長鎖直鎖飽和アルコールはC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OHで表され、n=5以上28以下のものが好ましく用いられる。30

#### 【0077】

また、天然エステルワックスとしては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックスおよびその誘導体が挙げられる。

#### 【0078】

上記のうち、より好ましいワックスとしては、長鎖直鎖飽和脂肪酸と長鎖直鎖飽和脂肪族アルコールとによる合成エステルワックスもしくは、上記エステルを主成分とする天然ワックスである。40

#### 【0079】

さらに、本発明においては上記した直鎖構造に加えてエステルがモノエステルであることがより好ましい。

#### 【0080】

本発明においては、炭化水素系ワックスを使用することも好ましい形態の一つである。

#### 【0081】

本発明において、トナー中におけるワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し、好ましくは2質量部以上20質量部以下、より好ましくは2質量部以上15質量部以下50

である。上記の範囲内であれば、トナーの離型性と耐熱保存性の両立をより良好に達成することができる。さらに、低温で定着を行った場合における転写紙の巻きつきの発生を良好に抑制でき、カブリや融着の発生を抑制できる。

#### 【0082】

本発明においてワックスは、示差走査熱量測定(DSC)において、60以上120以下に最大吸熱ピークのピーク温度を有することが好ましい。ピーク温度が上記の範囲内であれば、耐熱保存性、低温定着性、耐オフセット性をよりバランスよく改善することができる。

#### 【0083】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必要とする。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、有機染料、無機顔料、黒色顔料としてのカーボンブラック、磁性紺体が挙げられ、従来トナーに用いられている着色剤を用いることができる。  
10

#### 【0084】

イエロー着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、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、メチル化合物、アリルアミド化合物。具体的には、C.I.ピグメントイエロー-12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

#### 【0085】

マゼンタ着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、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。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が好適に用いられる。  
20

#### 【0086】

シアン着色剤としては、以下のものが挙げられる。銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が好適に用いられる。  
30

#### 【0087】

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。

#### 【0088】

磁性粉体以外の着色剤は、好ましくは結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下添加して用いられる。また、黒色着色剤として磁性紺体を用いる場合、その添加量は結着樹脂100質量部に対し、40質量部以上150質量部以下であることが好ましい。

#### 【0089】

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。また、トナー粒子製造時に添加してもよい。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。  
40

#### 【0090】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帶電スピードが速く、かつ、一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。

#### 【0091】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。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  
50

トン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸およびダイカルボン酸系の金属化合物が挙げられる。トナーを正荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン、四級アンモニウム塩、高級脂肪酸の金属塩、ジオルガノスズボレート類、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

#### 【0092】

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。

#### 【0093】

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質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

10

#### 【0094】

本発明のトナーは、非加熱にて製造されたトナーであることが好ましい。非加熱にて製造されたトナーとは、トナー製造時に、結晶性ポリエステルの融点よりも高い温度を一度も経ることがないことを表し、結晶性ポリエステルのトナー材料の製造時における加熱は考慮しない。結晶性ポリエステルは、融点以上の加熱を行うと、結晶性を崩すことが考えられる。非加熱にてトナー製造を行うことで、結晶性ポリエステルの結晶性を崩すことなく製造可能なため、結晶性を維持しやすくなり、本発明のトナーを実現可能となりやすい。非加熱でのトナー製法としては、例えば、溶解懸濁法が挙げられる。

#### 【0095】

溶解懸濁法は、樹脂成分を有機溶媒に溶解し、この樹脂溶液を水系媒体中に分散して油滴を形成した後、有機溶媒を除去することによってトナー粒子を得る方法である。

20

#### 【0096】

本発明の結晶性ポリエステル成分を含有するトナーの製造においては、分散媒体として高圧状態の二酸化炭素を用いることもできる。すなわち、上記樹脂溶解液を高圧状態の二酸化炭素中に分散させて造粒を行い、造粒後の粒子に含まれる有機溶媒を二酸化炭素の相に抽出して除去した後、圧力を開放することによって二酸化炭素を分離し、トナー粒子として得る方法である。本発明において好適に用いられる高圧状態の二酸化炭素とは、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素である。

#### 【0097】

ここで、液体の二酸化炭素とは、二酸化炭素の相図上における三重点（温度 = -57°C、圧力 = 0.5 MPa）と臨界点（温度 = 31°C、圧力 = 7.4 MPa）を通る気液境界線、臨界温度の等温線、および固液境界線に囲まれた部分の温度、圧力条件にある二酸化炭素を表す。また、超臨界状態の二酸化炭素とは、上記二酸化炭素の臨界点以上の温度、圧力条件にある二酸化炭素を表す。

30

#### 【0098】

本発明において、分散媒体中には他の成分として有機溶媒が含まれていてよい。この場合、二酸化炭素と有機溶媒とが均一相を形成することが好ましい。

#### 【0099】

この方法によれば、高圧下で造粒が行われるため、結晶性ポリエステル成分の結晶性を維持しやすいばかりでなく、より高めることも可能である点で特に好適である。

40

#### 【0100】

以下に、本発明のトナー粒子を得る上で好適な、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を分散媒体として用いるトナー粒子の製造法を例示して説明する。

#### 【0101】

まず、樹脂（a）を溶解することのできる有機溶媒中に、樹脂（a）、着色剤、ワックスおよび必要に応じて他の添加物を加え、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機によって均一に溶解または分散させる。

#### 【0102】

次に、こうして得られた溶解あるいは分散液（以下、単に樹脂（a）溶解液という）を、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中に分散させて油滴を形成する。

50

## 【0103】

このとき、分散媒体としての液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中には、分散剤を分散させておく必要がある。分散剤としては、無機微粒子分散剤、有機微粒子分散剤、それらの混合物のいずれでもよく、目的に応じて単独で用いても2種以上を併用してもよい。

## 【0104】

上記無機微粒子分散剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、酸化カルシウムの無機粒子が挙げられる。

## 【0105】

上記有機微粒子分散剤としては、例えば、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エステル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート、セルロースおよびこれらの混合物が挙げられる。10

## 【0106】

非晶性樹脂からなる有機樹脂微粒子を分散剤として使用すると、二酸化炭素が前記樹脂中に溶解して樹脂を可塑化させ、ガラス転移温度を低下させるため、造粒の際に粒子同士が凝集を起こしやすくなる。したがって、有機樹脂微粒子としては結晶性を有する樹脂を使用することが好ましく、非晶性樹脂を用いる場合は、架橋構造を導入することが好ましい。また非晶性樹脂粒子を結晶性樹脂で被覆した微粒子であってもよい。

## 【0107】

上記分散剤は、そのまま用いてもよいが、造粒時における上記油滴表面への吸着性を向上させるため、各種処理によって表面改質したもの用いてもよい。具体的には、シラン系、チタネート系、アルミネート系のカップリング剤による表面処理や、各種界面活性剤による表面処理、ポリマーによるコーティング処理が挙げられる。20

## 【0108】

油滴の表面に吸着した分散剤は、トナー粒子形成後もそのまま残留するため、分散剤として樹脂微粒子を用いた場合には、樹脂微粒子で表面が被覆されたトナー粒子を形成することができる。

## 【0109】

上記樹脂微粒子の粒径は、個数平均粒子径で30 nm以上300 nm以下であることが好ましい。より好ましくは、50 nm以上100 nm以下である。樹脂微粒子の粒径が小さ過ぎる場合、造粒時の油滴の安定性が低下する傾向にある。大き過ぎる場合は、油滴の粒径を所望の大きさに制御することが困難になる。30

## 【0110】

また、上記樹脂微粒子の配合量は、油滴の形成に使用する上記樹脂(a)溶解液中の固形分量に対して3.0質量部以上15.0質量部以下であることが好ましく、油滴の安定性や所望する粒径に合わせて適宜調整することができる。

## 【0111】

本発明において、上記分散剤を液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中に分散させる方法は、如何なる方法を用いてもよい。具体例としては、上記分散剤と液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を容器内に仕込み、攪拌や超音波照射により直接分散させる方法が挙げられる。また、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を仕込んだ容器に、上記分散剤を有機溶媒に分散させた分散液を、高圧ポンプを用いて導入する方法が挙げられる。40

## 【0112】

また、本発明において、上記樹脂(a)溶解液を液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中に分散させる方法は、如何なる方法を用いてもよい。具体例としては、上記分散剤を分散させた状態の液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を入れた容器に、上記樹脂(a)溶解液を、高圧ポンプを用いて導入する方法が挙げられる。また、上記樹脂(a)溶解液を仕込んだ容器に、上記分散剤を分散させた状態の液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を導入してもよい。

## 【0113】

1020304050

本発明において、上記液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素による分散媒体は、単一相であることが重要である。上記樹脂( a )溶解液を液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中に分散させて造粒を行う場合、油滴中の有機溶媒の一部は分散体中に移行する。このとき、二酸化炭素の相と有機溶媒の相が分離した状態で存在することは、油滴の安定性が損なわれる原因となり好ましくない。したがって、上記分散媒体の温度や圧力、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素に対する上記樹脂( a )溶解液の量は、二酸化炭素と有機溶媒とが均一相を形成し得る範囲内に調整することが好ましい。

#### 【 0 1 1 4 】

また、上記分散媒体の温度および圧力については、造粒性(油滴形成のしやすさ)や上記樹脂( a )溶解液中の構成成分の上記分散媒体への溶解性にも注意が必要である。例えば、上記樹脂( a )溶解液中の樹脂( a )やワックスは、温度条件や圧力条件によっては、上記分散媒体に溶解することがある。通常、低温、低圧になるほど上記成分の分散媒体への溶解性は抑制されるが、形成した油滴が凝集・合一を起こしやすくなり、造粒性は低下する。一方、高温、高圧になるほど造粒性は向上するものの、上記成分が上記分散媒体に溶解しやすくなる傾向を示す。

#### 【 0 1 1 5 】

さらに、上記分散媒体の温度については、結晶性ポリエステル成分の結晶性が損なわれないよう、結晶性ポリエステル成分の融点よりも低い温度でなければならない。

#### 【 0 1 1 6 】

したがって、本発明のトナー粒子の製造において、上記分散媒体の温度は 20 以上、結晶性ポリエステル成分の融点未満の温度範囲であることが好ましい。

#### 【 0 1 1 7 】

また、上記分散媒体を形成する容器内の圧力は、3 MPa 以上 20 MPa 以下であることが好ましく、5 MPa 以上 15 MPa 以下であることがより好ましい。なお、本発明における圧力とは、分散媒体中に二酸化炭素以外の成分が含まれる場合には、その全圧を示す。

#### 【 0 1 1 8 】

また、本発明における分散媒体中に占める二酸化炭素の割合は、70 質量 % 以上であることが好ましく、80 質量 % 以上であることがより好ましく、90 質量 % 以上であることがさらに好ましい。

#### 【 0 1 1 9 】

こうして造粒が完了した後、油滴中に残留している有機溶媒を、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素による分散媒体を介して除去する。具体的には、油滴が分散された上記分散媒体にさらに液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を混合して、残留する有機溶媒を二酸化炭素の相に抽出し、この有機溶媒を含む二酸化炭素を、さらに液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素で置換することによって行う。

#### 【 0 1 2 0 】

上記分散媒体と上記液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素の混合は、上記分散媒体に、これよりも高圧の液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を加えてもよく、また、上記分散媒体を、これよりも低圧の液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素中に加えてもよい。

#### 【 0 1 2 1 】

そして、有機溶媒を含む二酸化炭素をさらに液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素で置換する方法としては、容器内の圧力を一定に保ちつつ、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を流通させる方法が挙げられる。このとき、形成されるトナー粒子は、フィルターで補足しながら行う。

#### 【 0 1 2 2 】

上記液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素による置換が十分でなく、分散媒体中に有機溶媒が残留した状態であると、得られたトナー粒子を回収するために容器を減圧する際、上記分散媒体中に溶解した有機溶媒が凝縮してトナー粒子が再溶解したり、トナー粒子同士が合一したりするといった不具合が生じる場合がある。したがって、上記液体あるいは

10

20

30

40

50

超臨界状態の二酸化炭素による置換は、有機溶媒が完全に除去されるまで行う必要がある。流通させる液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素の量は、上記分散媒体の体積に対して1倍以上100倍以下が好ましく、さらに好ましくは1倍以上50倍以下、最も好ましくは1倍以上30倍以下である。

#### 【0123】

容器を減圧し、トナー粒子が分散した液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素を含む分散体からトナー粒子を取り出す際は、一気に常温、常圧まで減圧してもよいが、独立に圧力制御された容器を多段に設けることによって段階的に減圧してもよい。減圧速度は、トナー粒子が発泡しない範囲で設定することが好ましい。

#### 【0124】

10

なお、本発明において使用する有機溶媒や、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素は、リサイクルすることが可能である。

#### 【0125】

更に本発明のトナーは、結晶性ポリエステルの融点よりも低い温度にて加熱処理（アニール処理）する工程を経ることが好ましい。アニール処理は、トナー粒子の形成工程後であればどの段階で行ってもよく、例えば、スラリー状態にある粒子に対して処理を行ってもよく、外添工程の前に処理を行ってもよく、さらには外添工程の後に処理を行ってもよい。

#### 【0126】

20

一般に、結晶性材料は、アニール処理を施すことで結晶性が高まることが知られている。その原理は以下のように考えられている。アニール処理中は、結晶性ポリエステルの高分子鎖の分子運動性がある程度高くなるために、分子鎖が安定な構造、すなわち規則的な結晶構造へと再配向することで、再結晶化が起こるというものである。融点以上の温度では、分子鎖は結晶構造をとる以上のエネルギーを持つてしまうため、再結晶化は起こらない。

#### 【0127】

アニール工程を経て得られたトナーは、長期に渡る保存においても含有される結晶性ポリエステルの結晶構造に変化が生じることはなく、優れた低温定着性と耐熱保存性を安定して持続することが可能となる。

#### 【0128】

30

したがって、本発明におけるアニール処理は、トナー中の結晶性ポリエステル成分の分子運動を可能な限り活発化させるため、結晶性ポリエステル成分の融点に対し、限られた温度範囲内で行うことが重要である。この場合、アニール処理温度は、予め得られたトナー粒子のDSC測定を行い、結晶性ポリエステル成分に由来する吸熱ピークのピーク温度を求めた後、このピーク温度に応じて決めれば良い。具体的には、昇温速度10.0 / mの条件でDSC測定したときに求められるピーク温度から15差し引いた温度以上、5差し引いた温度以下で熱処理を行うことが好ましい。より好ましくは、上記ピーク温度から10差し引いた温度以上、5差し引いた温度以下の温度範囲である。

#### 【0129】

また、アニール処理時間は、トナー中の結晶性ポリエステル成分の割合や種類、結晶状態によって適宜調整可能であるが、通常は1時間以上50時間以下の範囲で行うことが好ましい。アニール時間が1時間に満たない場合は、再結晶化の効果は得られない。一方、50時間を超えるアニール処理を行っても、それ以上の効果は期待できない。より好ましくは、5時間以上24時間以下の範囲である。

#### 【0130】

40

本発明のトナー粒子には流動性向上剤として、無機微粉体を添加することが好ましい。

#### 【0131】

本発明のトナー粒子に添加する無機微粉体としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体が挙げられる。該無機微粉体の中でもシリカ微粉体および酸化チタン微粉体が好ましい。

50

## 【0132】

シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカまたはヒュームドシリカ、および水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粉体としては、表面およびシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他の如き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製造された、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体であっても良い。

## 【0133】

無機微粉体は、トナーの流動性改良およびトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子に外添されることが好ましい。無機微粉体を疎水化処理することによって、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を達成することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることがより好ましい。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低下し、現像性や転写性の低下が生じやすくなる。

10

## 【0134】

無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、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挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

20

## 【0135】

その中でも、シリコー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処理すると同時に処理した後に、シリコーンオイルにより処理したシリコーンオイル処理された疎水化処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。

## 【0136】

上記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質量部以上4.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.2質量部以上3.5質量部以下である。

## 【0137】

30

本発明におけるトナーは、重量平均粒径(D4)は、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 $5.0 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下である。このような重量平均粒径(D4)のトナーを用いることは、ハンドリング性を良好にしつつ、ドットの再現性を十分に満足する上で好ましい。

さらに、本発明のトナーの重量平均粒径(D4)と個数平均粒径(D1)の比D4/D1は1.25以下であることが好ましい。より好ましくは1.20以下である。

## 【0138】

本発明のトナーの各種物性の測定法について、以下に説明する。

## 【0139】

<トナーの流出開始温度( $T_{f,b}$ )および溶融温度( $T_{1,2}$ )の測定方法>

40

トナーの溶融特性の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、シリンドラに充填した測定試料を昇温させて溶融させながら、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加え、シリンドラ底部のダイから溶融された測定試料を押し出す。このとき、ピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。流動曲線の模式図を図2に示す。

## 【0140】

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を溶融温度( $T_{1,2}$ )とする。なお、1/2法における溶融温度( $T_{1,2}$ )とは、次のようにして算出されたものである。

50

まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量  $S_{max}$  と、流出が開始した時点 ( $T_{fb}$ ) におけるピストンの降下量  $S_{min}$  との差の  $1/2$  を求める (これを X とする。 $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ )。そして、流動曲線においてピストンの降下量が X と  $S_{min}$  の和となるときの流動曲線の温度が、 $1/2$  法における溶融温度である。

#### 【0141】

測定試料は、約 1.0 g のトナーを、25 の環境下で、錠剤成型圧縮機 (例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製) を用いて約 10 MPa で、約 60 秒間圧縮成型し、直径約 8 mm の円柱状としたものを用いる。

#### 【0142】

CFT-500D の測定条件は、以下の通りである。

10

試験モード：昇温法

開始温度：50

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0 / min

ピストン断面積：1.000 cm<sup>2</sup>

試験荷重 (ピストン荷重)：10.0 kgf (0.9807 MPa)

予熱時間：300 秒

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

20

#### 【0143】

<トナーの X 線回折パターンの測定方法>

X 線回折測定は、リガク社製 / 試料水平型強力 X 線回折装置 (RINT TTRII) を用いて、以下の条件で行う。

#### 【0144】

[サンプルの準備]

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

#### 【0145】

30

[X 線回折の測定条件]

管球：Cu

平行ビーム光学系

電圧：50 kV

電流：300 mA

開始角度：15°

終了角度：35°

ステップ幅：0.02°

スキャンスピード：1.00° / min

発散スリット：開放

40

発散縦制限スリット：10 mm

散乱スリット：開放

受光スリット：開放

#### 【0146】

[回折ピークの積分強度]

得られた X 線回折パターンにおける各種ピークの積分強度は、リガク製解析ソフト「Jade6」を用い、ピーク面積を計算することによって求めた。図 3 に、X 線回折パターンの一例を用いて算出方法を模式的に示す。

#### 【0147】

具体的には、プラグ角を 2 とするとき、2 が 15.0° 以上 25.0° 以下の範囲

50

でピーク分離を行い、

- (1) 分離したX線回折曲線の曲線下の全面積を算出する。
- (2) 回折曲線上の最低角および最高角の点を直線で結び、直線下の面積を求めてバックグラウンドとする。
- (3) バックグラウンドを差し引いた回折曲線から非晶性成分を分離するため、非晶性成分による回折パターン（ハローパターン）を低角側に指定する。
- (4) 回折曲線をそれぞれ分離するため、非晶性成分と同様にして、各結晶性回折ピークをそれぞれ指定する。
- (5) (3) および(4)で指定した非晶性成分および各結晶性成分の回折曲線について、フィッティングを行い、曲線下の面積をそれぞれ算出する。

全体の積分強度 (Ia) = 所定の範囲内の全面積 - バックグラウンドの面積

ピーク部分の積分強度 (Ib) = Ia - 非晶性成分の面積

回折ピーク (P2) の積分強度 (Ic) = 結晶性成分 (Ib) 中の (P2) 部の面積

#### 【0148】

<トナーの重量平均粒径 (D4) および数平均粒径 (D1) の測定方法>

トナーの重量平均粒径 (D4) および数平均粒径 (D1) は、100 μm のア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-Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定および測定データ解析をするための付属の専用ソフト「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）を用いて、実効測定チャンネル数 2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

#### 【0149】

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。

#### 【0150】

なお、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。

#### 【0151】

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 μm」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定した。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した。また、カレントを 1600 μA に、ゲインを 2 に、電解液を ISOTON II に設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れた。

#### 【0152】

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、BIN 間隔を対数粒径に、粒径 BIN を 256 粒径 BIN に、粒径範囲を 2 μm から 60 μm までに設定した。

#### 【0153】

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 / 秒にて行った。そして、解析ソフトの「アーチャーのフラッシュ」機能により、ア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、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 pH 7 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 3 質量倍に希釈した希釈液を約 0.3ml 加えた。

(3) 発振周波数 50 kHz 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 S

10

20

30

40

50

ystem Tetra 150」(日科機バイオス社製)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2m1添加した。

(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た。そして、ビーカー内の電解水溶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した。

(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、分散させた。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続した。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した。

(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%となるように調整した。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行った。 10

(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)および数平均粒径(D1)を算出した。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、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」が数平均粒径(D1)である。

#### 【0154】

<結晶性ポリエステル、ブロックポリマー、トナーの融点の測定方法>

本発明における結晶性ポリエステル、トナーの融点は、DSC Q1000(TAI 20  
nstruments社製)を使用して以下の条件にて測定を行った。

昇温速度: 10 / min

測定開始温度: 20

測定終了温度: 180

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。

#### 【0155】

具体的には、試料約5mgを精秤し、銀製のパンの中に入れ、一回測定を行う。リファレンスとしては銀製の空パンを用いた。そのときの最大吸熱ピークのピーク温度を融点(Tp)とした。 30

#### 【0156】

なお、ブロックポリマーの吸熱ピーク温度を測定する場合には、試料をブロックポリマーに変えて同様に行う。

#### 【0157】

<樹脂の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)の測定方法>

樹脂の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)は、樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分を、THFを溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により測定した。測定条件は以下の通りである。

#### 【0158】

##### (1) 測定試料の作製

樹脂(試料)とTHFとを約0.5~5mg/m1(例えば約5mg/m1)の濃度で混合し、室温にて数時間(例えば5~6時間)放置した後、充分に振とうし、THFと試料を試料の合一体がなくなるまで良く混ぜた。さらに、室温にて12時間以上(例えば24時間)静置した。この時、試料とTHFの混合開始時点から、静置終了の時点までの時間が24時間以上となる様にした。 40

#### 【0159】

その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5μm、マイショリディスクH-25-2[東ソー社製]、エキクロディスク25CR[ゲルマンサイエンスジャパン社製]が好ましく利用できる)を通過させたものをGPCの試料とした。

#### 【0160】

## (2) 試料の測定

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度に於けるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度を $0.5 \sim 5 \text{ mg/m}^3$ に調整した樹脂のTHF試料溶液を $50 \sim 200 \mu\text{l}$ 注入して測定した。

## 【0161】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

## 【0162】

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の、分子量が $6.0 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4.0 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2.0 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを用いた。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いた。

## 【0163】

なお、カラムとしては、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定する為に、市販のポリスチレンゲルカラムを下記のように複数組み合わせて用いた。本発明における、GPCの測定条件は以下の通りである。

## 【0164】

## [GPC測定条件]

装置：LC-GPC 150C(ウォーターズ社製) 20

カラム：KF801, 802, 803, 804, 805, 806, 807(ショウデックス製)の7連

カラム温度：40

移動相：THF(テトラヒドロフラン)

## 【0165】

## &lt;樹脂微粒子の粒子径の測定方法&gt;

樹脂微粒子の粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置HRA(X-100)(日本機器社製)を用い、 $0.001 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のレンジ設定で測定を行い、個数平均粒子径( $\mu\text{m}$ またはnm)として測定した。なお、希釈溶媒としては水を選択した。

## 【0166】

## &lt;ワックスの融点の測定方法&gt;

ワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)「Q1000」(TA Instruments社製)を用い、ASTM D3418-82に準じて測定した。

## 【0167】

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た。

## 【0168】

具体的には、試料約2mgを精秤、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、測定温度範囲 $30 \sim 180$ の間で、昇温速度 $10 / \text{min}$ で測定を行った。なお、測定においては、一度 $180$ まで昇温させ、続いて $30$ まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを示す温度をワックスの融点とした。上記最大吸熱ピークとは、ピークが複数存在する場合には、最も吸熱量の大きいピークをいう。

## 【0169】

## &lt;結晶構造をとりうる部位の割合の測定方法&gt;

樹脂(a)中の結晶構造をとりうる部位の割合の測定は、 $^1\text{H-NMR}$ により以下の条件にて行う。

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： $5.0 \mu\text{s}$

10

20

30

40

50

周波数範囲 : 1 0 5 0 0 H z

積算回数 : 6 4 回

測定温度 : 3 0

試料 : 測定プロックポリマー 5 0 m g を内径 5 m m のサンプルチューブに入れ、溶媒として重クロロホルム ( C D C l <sub>3</sub> ) を添加し、これを 4 0 の恒温槽内で溶解させて調製する。

#### 【 0 1 7 0 】

得られた 1 H - N M R チャートより、結晶構造をとりうる部位の構成要素に帰属されるピークの中から、他の構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値 S <sub>1</sub> を算出する。同様に、非晶性部位の構成要素に帰属されるピークの中から、他の構成要素に帰属されるピークとは独立したピークを選択し、このピークの積分値 S <sub>2</sub> を算出する。

10

#### 【 0 1 7 1 】

結晶構造をとりうる部位の割合は、上記積分値 S <sub>1</sub> および積分値 S <sub>2</sub> を用いて、以下のようにして求める。なお、式中の n <sub>1</sub> および n <sub>2</sub> は、それぞれの部位について着眼したピークが帰属される構成要素における水素の数である。

結晶構造をとりうる部位の割合 (%) =

$$\{ ( S_1 / n_1 ) / ( ( S_1 / n_1 ) + ( S_2 / n_2 ) ) \} \times 100$$

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 7 2 】

20

以下、実施例を持って本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 1 7 3 】

##### < 結晶性ポリエステル 1 の合成 >

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込んだ。

・セバシン酸	1 3 6 . 8 質量部
・1 , 4 - ブタンジオール	6 3 . 2 質量部
・酸化ジブチルスズ	0 . 1 質量部

減圧操作により系内を窒素置換した後、1 8 0 にて 6 時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて 2 3 0 まで徐々に昇温、さらに 2 時間保持した。粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させることで、結晶性ポリエステル 1 を合成した。結晶性ポリエステル 1 の物性を表 1 に示す。

30

#### 【 0 1 7 4 】

##### < 結晶性ポリエステル 2 の合成 >

結晶性ポリエステル 1 の合成において、以下の処方に変更した以外は結晶性ポリエステル 1 と同様にして結晶性ポリエステル 2 を得た。結晶性ポリエステル 2 の物性を表 1 に示す。

・セバシン酸	1 0 7 . 0 質量部
・アジピン酸	2 7 . 0 質量部
・1 , 4 - ブタンジオール	6 6 . 0 質量部
・酸化ジブチルスズ	0 . 1 質量部

40

#### 【 0 1 7 5 】

##### < 結晶性ポリエステル 3 の合成 >

結晶性ポリエステル 1 の合成において、以下の処方に変更した以外は結晶性ポリエステル 1 と同様にして結晶性ポリエステル 3 を得た。結晶性ポリエステル 3 の物性を表 1 に示す。

・テトラデカン二酸	1 3 5 . 0 質量部
・1 , 6 - ヘキサンジオール	6 5 . 0 質量部
・酸化ジブチルスズ	0 . 1 質量部

#### 【 0 1 7 6 】

50

## &lt;結晶性ポリエステル4の合成&gt;

結晶性ポリエステル1の合成において、以下の処方に変更した以外は結晶性ポリエステル1と同様にして結晶性ポリエステル4を得た。結晶性ポリエステル4の物性を表1に示す。

・セバシン酸	76.0	質量部
・アジピン酸	55.0	質量部
・1,4-ブタンジオール	69.0	質量部
・酸化ジブチルスズ	0.1	質量部

## 【0177】

## &lt;結晶性ポリエステル5の合成&gt;

結晶性ポリエステル1の合成において、以下の処方に変更した以外は結晶性ポリエステル1と同様にして結晶性ポリエステル5を得た。結晶性ポリエステル5の物性を表1に示す。

・オクタデカン二酸	152.6	質量部
・1,10-デカンジオール	47.4	質量部
・酸化ジブチルスズ	0.1	質量部

## 【0178】

## &lt;結晶性ポリエステル6の合成&gt;

結晶性ポリエステル1の合成において、以下の処方に変更した以外は結晶性ポリエステル1と同様にして結晶性ポリエステル6を得た。結晶性ポリエステル6の物性を表1に示す。

・セバシン酸	125.0	質量部
・1,6-ヘキサンジオール	75.0	質量部
・酸化ジブチルスズ	0.1	質量部

## 【0179】

【表1】

	T <sub>p</sub> (°C)	Mn	Mw	OH/COOH (モル比)
結晶性ポリエステル1	66	4900	11300	2.3
結晶性ポリエステル2	58	5100	11200	2.2
結晶性ポリエステル3	74	4900	10800	2.2
結晶性ポリエステル4	50	5000	10500	2.1
結晶性ポリエステル5	83	4900	10800	2.2
結晶性ポリエステル6	67	5000	11000	2.2

## 【0180】

## &lt;結晶性ポリエステル樹脂分散液1の調製&gt;

・結晶性ポリエステル6	115.0	質量部
・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬)	5.0	質量部
・イオン交換水	180.0	質量部

以上の各成分を混合し100に加熱して、IKA社製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリングモジナイザーで分散処理を1時間行い、個数平均粒径が180nm、固体分量が40.0質量%の結晶性ポリエステル樹脂分散液1を得た。

10

20

30

40

50

## 【0181】

## &lt;非晶性樹脂1の合成&gt;

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込んだ。

・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	30.0質量部	
・ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	33.0質量部	
・テレフタル酸	21.0質量部	
・無水トリメリット酸	1.0質量部	
・フマル酸	3.0質量部	10
・ドデセニルコハク酸	12.0質量部	
・酸化ジブチル錫	0.1質量部	

減圧操作により系内を窒素置換した後、215にて5時間攪拌を行った。その後、攪拌を続けながら減圧下にて230まで徐々に昇温、さらに2時間保持した。粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させることで、非晶性ポリエステルである非晶性樹脂1を得た。非晶性樹脂1のMnが7,200、Mwが43,000であった。

## 【0182】

## &lt;非晶性樹脂2の調製&gt;

非晶性樹脂1の合成において、原料の仕込みを以下のように変えた以外はすべて同様にして、非晶性樹脂2を合成した。

・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	30.0質量部	
・ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	34.0質量部	
・テレフタル酸	30.0質量部	
・フマル酸	6.0質量部	
・酸化ジブチルスズ	0.1質量部	

得られた非晶性樹脂2は、Mnが2,200、Mwが9,800、ガラス転移温度が60であった。

## 【0183】

## &lt;非晶性樹脂分散液1調製&gt;

・非晶性樹脂1	115.0質量部	
・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬)	5.0質量部	
・イオン交換水	180.0質量部	

以上の各成分を混合し100に加熱して、IKA社製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリングモジナイザーで分散処理を1時間行い、個数平均粒径が210nm、固形分量が40.0質量%の非晶性樹脂分散液1を得た。

## 【0184】

## &lt;ブロックポリマー1の合成&gt;

・結晶性ポリエステル1	210.0質量部	40
・キシレンジイソシアネート(XDI)	56.0質量部	
・シクロヘキサンジメタノール(CHDM)	34.0質量部	
・テトラヒドロフラン(THF)	300.0質量部	

攪拌装置および温度計を備えた反応容器中に、窒素置換をしながら上記を仕込んだ。50まで加熱し、15時間かけてウレタン化反応を施した。その後、ターシャリープチルアルコール3.0質量部を添加し、イソシアネート末端を修飾した。溶媒であるTHFを留去、ブロックポリマー1を得た。得られたブロックポリマー1の物性を表3に示す。

## 【0185】

## &lt;ブロックポリマー2～21の合成&gt;

ブロックポリマー1の合成において、使用する結晶性ポリエステル、ジイソシアネート

50

、添加成分、修飾材の種類、部数および反応温度、反応時間を表2に示すものに変更した以外はブロックポリマー1と同様にして、ブロックポリマー2～21を合成した。得られたブロックポリマーの物性を表3に示す。

## 【0186】

&lt;ブロックポリマー22の合成&gt;

- ・結晶性ポリエステル1 195.0 質量部
- ・非晶性樹脂2 105.0 質量部
- ・酸化ジブチルスズ 0.1 質量部

攪拌装置および温度計を備えた反応容器中に、窒素置換をしながら上記を仕込んだ。200まで加熱し、5時間かけてエステル化反応を施し、ブロックポリマー22を得た。

得られたブロックポリマー22の物性を表3に示す

## 【0187】

【表2】

	結晶構造をとる部位		添加成分		ジイソシアネート		修飾剤		反応条件	
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)
ブロックポリマー1	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	34.0	XDI	56.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー2	結晶性ポリエステル2	234.0	CHDM	23.0	XDI	43.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー3	結晶性ポリエステル2	186.0	CHDM	45.0	XDI	69.0	t-ブチルアルコール	3	50	10
ブロックポリマー4	結晶性ポリエステル2	210.0	CHDM	34.0	XDI	56.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー5	結晶性ポリエステル3	225.0	CHDM	27.0	XDI	48.0	t-ブチルアルコール	3	50	20
ブロックポリマー6	結晶性ポリエステル3	195.0	CHDM	41.0	XDI	64.0	t-ブチルアルコール	3	50	10
ブロックポリマー7	結晶性ポリエステル3	210.0	CHDM	34.0	XDI	56.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー8	結晶性ポリエステル1	156.0	CHDM	58.0	XDI	86.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー9	結晶性ポリエステル1	234.0	CHDM	23.0	XDI	43.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー10	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	33.0	XDI	57.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー11	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	34.5	XDI	55.5	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー12	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	32.0	XDI	58.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー13	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	35.0	XDI	55.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー14	結晶性ポリエステル1	144.0	CHDM	63.0	XDI	93.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー15	結晶性ポリエステル4	210.0	CHDM	34.0	XDI	56.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー16	結晶性ポリエステル5	234.0	CHDM	23.0	XDI	43.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー17	結晶性ポリエステル1	210.0	PG	22.5	XDI	67.5	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー18	結晶性ポリエステル1	210.0	CHDM	35.0	HDI/IPDI	40/15	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー19	結晶性ポリエステル1	258.0	CHDM	12.0	XDI	30.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー20	結晶性ポリエステル1	120.0	CHDM	74.0	XDI	106.0	t-ブチルアルコール	3	50	15
ブロックポリマー21	結晶性ポリエステル1	135.0	CHDM	68.0	XDI	97.0	t-ブチルアルコール	3	50	15

CHDM:シクロヘキサンジメタノール、PG:プロピレンジコール、XDI:キシリレンジイソシアネート、HDI:ヘキサンジイソシアネート、IPDI:イソホロジイソシアネート

## 【0188】

10

20

30

40

【表3】

ブロックポリマー	結晶性ポリエステル 含有量 (質量%)	T <sub>p</sub> (°C)	Mn	Mw	Mw/Mn
ブロックポリマー1	70	58	15900	33700	2.1
ブロックポリマー2	78	50	13100	27400	2.1
ブロックポリマー3	62	50	16600	33500	2.0
ブロックポリマー4	70	50	14400	31000	2.2
ブロックポリマー5	75	66	13700	28500	2.1
ブロックポリマー6	65	66	18900	38200	2.0
ブロックポリマー7	70	66	15900	31000	1.9
ブロックポリマー8	52	58	13100	29200	2.2
ブロックポリマー9	78	58	14100	30900	2.2
ブロックポリマー10	70	58	9600	19800	2.1
ブロックポリマー11	70	58	28100	58100	2.1
ブロックポリマー12	70	58	6900	14900	2.2
ブロックポリマー13	70	58	39800	73700	1.9
ブロックポリマー14	48	58	10800	23000	2.1
ブロックポリマー15	70	42	15300	34500	2.3
ブロックポリマー16	78	75	14100	33100	2.3
ブロックポリマー17	70	58	14900	30500	2.0
ブロックポリマー18	70	58	15200	31400	2.1
ブロックポリマー19	86	58	12700	28400	2.2
ブロックポリマー20	40	58	11800	23800	2.0
ブロックポリマー21	45	58	18500	41600	2.2
ブロックポリマー22	65	58	19800	75200	3.8

## 【0189】

&lt;ブロックポリマー樹脂溶液1～22の調製&gt;

攪拌装置のついたビーカーに、アセトンを100.0質量部、ブロックポリマー1を100.0質量部投入し、温度40にて完全に溶解するまで攪拌を続け、ブロックポリマー樹脂溶液1を調製した。同様にして、ブロックポリマー樹脂溶液2～22を調製した。

## 【0190】

&lt;ワックス分散液1の調製&gt;

・カルナウバワックス(融点81) 16.0質量部

・ニトリル基含有スチレンアクリル樹脂(スチレン/n-ブチルアクリレート/アクリロニトリル=60.0/30.0/10.0(質量比)、ピーク分子量8500)  
8.0質量部

・アセトン 76.0質量部

上記を攪拌羽根突きのガラスピーカー(IWAKIガラス製)に投入し、系内を70に加熱することでカルナウバワックスをアセトンに溶解させた。

## 【0191】

ついで、系内を50rpmで緩やかに攪拌しながら徐々に冷却し、3時間かけて25にまで冷却させ乳白色の液体を得た。

## 【0192】

この溶液を1mmのガラスピーブ20.0質量部とともに耐熱性の容器に投入し、ペイ

10

20

30

40

50

ントシェーカー（東洋精機製）にて3時間の分散を行い、ワックス分散液1を得た。

【0193】

上記ワックス分散液1中のワックス粒子径をマイクロトラック粒度分布測定装置HRA(X-100)（日機装社製）にて測定したところ、個数平均粒子径で170nmであった。

【0194】

<ワックス分散液2の調製>

・パラフィンワックスHNP10(融点:75、日本精蠅社製)	45.0 質量部	
・カチオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬)	5.0 質量部	
・イオン交換水	200.0 質量部	10

以上を混合し95に加熱して、IKA社製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリングモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径が200nm、固形分量が25.0質量%のワックス分散液2を得た。

【0195】

<着色剤分散液1の調製>

・C.I. Pigment Blue 15:3	100.0 質量部
・アセトン	150.0 質量部
・ガラスピーブ(1mm)	200.0 質量部

上記材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカーにて5時間分散を行い、ナイロンメッシュでガラスピーブを取り除き、着色剤分散液1を得た。

【0196】

<着色剤分散液2の調製>

・C.I. Pigment Blue 15:3	45.0 質量部
・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬)	5.0 質量部
・イオン交換水	200.0 質量部

上記材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカーにて5時間分散を行い、ナイロンメッシュにてガラスピーブを取り除き、着色剤分散液2を得た。

【0197】

<樹脂微粒子分散液1の調製>

滴下ろうとを備え、加熱乾燥した二口フラスコに、ノルマルヘキサン870.0質量部を仕込んだ。別のビーカーに、ノルマルヘキサン42.0質量部、ベヘニルアクリレート52.0質量部、アゾビスマトキシジメチルバレロニトリル0.3質量部を仕込み、20にて攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ろうとに導入した。反応容器を窒素置換した後、密閉下、40にて1時間かけて単量体溶液を滴下した。滴下終了から3時間攪拌を続け、アゾビスマトキシジメチルバレロニトリル0.3質量部およびノルマルヘキサン42.0質量部の混合物を再度滴下し、40にて3時間攪拌を行った。その後、室温まで冷却し、個数平均粒径200nm、固形分量20.0質量%の樹脂微粒子分散液1を得た。

【0198】

<キャリアの製造>

個数平均粒径0.25μmのマグネタイト粉と、個数平均粒径0.60μmのヘマタイト粉に対して、夫々4.0質量%のシラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内で、100以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

・フェノール	10.0 質量部
・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40.0質量%、メタノール10.0質量%、水50.0質量%)	6.0 質量部
・親油化処理したマグネタイト	63.0 質量部
・親油化処理したヘマタイト	21.0 質量部

上記材料と、28%アンモニア水5.0質量部、水10.0質量部をフラスコに入れ、

30

40

50

攪拌、混合しながら 30 分間で 85 ℃まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて硬化させた。その後、30 ℃まで冷却し、さらに水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下(5 mmHg 以下)、60 ℃で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

#### 【0199】

コート樹脂として、メチルメタクリレートとパーカルオロアルキル基を有するメチルメタクリレートの共重合体(共重合比 8:1、重量平均分子量 45,000)を用いた。該コート樹脂 100.0 質量部に、粒径 290 nm のメラミン粒子を 10.0 質量部、比抵抗  $1 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> で粒径 30 nm のカーボン粒子を 6.0 質量部加え、超音波分散機で 30 分間分散させた。さらに、コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5 質量部となるようにメチルエチルケトンおよびトルエンの混合溶媒コート溶液を作製した(溶液濃度 10.0 質量%)。

#### 【0200】

このコート溶液を、剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 ℃で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 ℃で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却、解碎した後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径 33 μm、真比重 3.53 g/cm<sup>3</sup>、見かけ比重 1.84 g/cm<sup>3</sup>、磁化の強さ 42 Am<sup>2</sup>/kg のキャリアを得た。

#### 【0201】

< 実施例 1 >

(トナー(処理前)粒子 1 の製造)

図 1 の実験装置において、まず、バルブ V1、V2、および圧力調整バルブ V3 を閉じ、トナー粒子を捕捉するためのフィルターと攪拌機構とを備えた耐圧の造粒タンク T1 に樹脂微粒子分散液 1 を仕込み、内部温度を 30 ℃に調整した。次に、バルブ V1 を開き、ポンベ B1 からポンプ P1 を用いて二酸化炭素(純度 99.99%)を耐圧容器 T1 に導入し、内部圧力が 5 MPa に到達したところでバルブ V1 を閉じた。

#### 【0202】

一方、樹脂溶解液タンク T2 にプロックポリマー樹脂溶液 1、ワックス分散液 1、着色剤分散液 1、アセトンを仕込み、内部温度を 30 ℃に調整した。

#### 【0203】

次に、バルブ V2 を開き、造粒タンク T1 の内部を 2000 rpm で攪拌しながら、ポンプ P2 を用いて樹脂溶解液タンク T2 の内容物を造粒タンク T1 内に導入し、すべて導入を終えたところでバルブ V2 を閉じた。

#### 【0204】

導入後の、造粒タンク T1 の内部圧力は 8 MPa となった。

#### 【0205】

なお、各種材料の仕込み量(質量比)は、次の通りである。

・プロックポリマー樹脂溶液 1	164.0 質量部
・ワックス分散液 1	54.2 質量部
・着色剤分散液 1	12.5 質量部
・アセトン	40.0 質量部
・樹脂微粒子分散液 1	32.5 質量部
・二酸化炭素	370.0 質量部

導入した二酸化炭素の質量は、二酸化炭素の温度(30 ℃)、および圧力(8 MPa)から、二酸化炭素の密度を文献(Journal of Physical and Chemical Reference data, vol. 25, p. 1509~1596)に記載の状態式より算出し、これに造粒タンク T1 の体積を乗じることにより算出した。

#### 【0206】

樹脂溶解液タンク T2 の内容物の造粒タンク T1 への導入を終えた後、さらに、200

10

20

30

40

50

0 rpmで3分間攪拌して造粒を行った。

**【0207】**

次に、バルブV1を開き、ポンベB1からポンプP1を用いて二酸化炭素を造粒タンクT1内に導入した。この際、圧力調整バルブV3を10MPaに設定し、造粒タンクT1の内部圧力を10MPaに保持しながら、さらに二酸化炭素を流通させた。この操作により、造粒後の液滴中から抽出された有機溶媒（主にアセトン）を含む二酸化炭素を、溶剤回収タンクT3に排出し、有機溶媒と二酸化炭素を分離した。

**【0208】**

造粒タンクT1内への二酸化炭素の導入は、最初に造粒タンクT1に導入した二酸化炭素質量の5倍量に到達した時点で停止した。この時点で、有機溶媒を含む二酸化炭素を、有機溶媒を含まない二酸化炭素で置換する操作は完了した。10

**【0209】**

さらに、圧力調整バルブV3を少しづつ開き、造粒タンクT1の内部圧力を大気圧まで減圧することで、フィルターに捕捉されているトナー粒子（処理前）1を回収した。得られたトナー粒子（処理前）1のDSC測定を行い、最大吸熱ピークのピーク温度を求めたところ、58であった。

**【0210】**

（トナー粒子（処理前）1のアニール処理）

アニール処理は、恒温乾燥器（佐竹化学製41-S5）を用いて行った。恒温乾燥器の内部温度を51に調整した。20

**【0211】**

上記トナー粒子（処理前）1を、ステンレス製バットに均等になるように広げて入れ、これを前記恒温乾燥器に入れて12時間静置した後、取り出した。こうして、アニール処理されたトナー粒子（処理後）1を得た。

**【0212】**

（トナーの調製）

次に、上記トナー粒子（処理後）1の100.0質量部に対し、先ずアナターゼ型酸化チタン微粉末（BET比表面積80m<sup>2</sup>/g、個数平均粒径（D1）15nm、イソブチルトリメトキシラン12質量%処理）0.9質量部をヘンシェルミキサーにより外添し、さらにオイル処理シリカ微粒子（BET比表面積95m<sup>2</sup>/g、シリコーンオイル15.0質量%処理）1.2質量部、上記無機微粒子（ゾルゲルシリカ微粒子：BET比表面積24m<sup>2</sup>/g、個数平均粒径（D1）：110nm）1.5質量部をヘンシェルミキサーFM-10B（三井三池化工機（株）製）にて混合し、トナー1を得た。トナー1の特性を表4および5に、以下に示す評価の結果を表6に示す。30

**【0213】**

得られたトナーの評価方法について説明する。

**【0214】**

<耐熱保存性>

約10gのトナーを100mlのポリカップに入れ、50に調整された恒温槽にて3日放置した後、目視で評価した。また、53に調整された恒温槽を用いても同様の評価を行った。40

（評価基準）

A：凝集物は見られない。

B：凝集物は見られるがポリカップを振ると容易に崩れる。

C：凝集物は見られるが指で容易にほぐれる。

D：凝集物が多く見られ、指でほぐせない凝集物もある。

E：凝集物をつかむことができ、指でほぐすことは難しい。

**【0215】**

<低温定着性の評価>

上記トナー1を8.0質量部と上記キャリア92.0質量部を混合してなる二成分現像50

剤1を調製した。

【0216】

評価には上記二成分現像剤、カラー複写機CLC5000(キヤノン社製)を用いた。紙上のトナー載り量を $1.2\text{ mg/cm}^2$ になるように上記複写機の現像コントラストを調整し、単色モードで、先端余白5mm、幅100mm、長さ280mmの、「べた」の未定着画像を常温常湿度環境下(23 / 60%RH)で作成した。紙は、普通A4用紙('CS-814'キヤノン社製:  $81.4\text{ g/m}^2$ )を用いた。

【0217】

次に、LBP5900(キヤノン社製)の定着器を手動で定着温度設定が可能となるよう改進し、定着器の回転速度を $245\text{ mm/s}$ に、圧力を $98\text{ kPa}$ に変更した。該改進定着器を用い、常温常湿度環境下(23 / 60%)で、80から180の範囲で10ずつ定着温度を上昇させながら、上記「べた」の未定着画像の各温度における定着画像を得た。

【0218】

得られた定着画像の画像領域に、柔軟な薄紙(例えば、商品名「ダスパー」、小津産業社製)を被せ、該薄紙の上から $4.9\text{ kPa}$ の荷重をかけつつ5往復、該画像領域を摺擦した。摺擦前と摺擦後の画像濃度をそれぞれ測定して、下記式により画像濃度の低下率D(%)を算出した。このD(%)が10%未満のときの温度を定着開始温度とし、以下のような評価基準で低温定着性を評価した。

【0219】

なお、画像濃度はカラー反射濃度計(Color reflection densitometer X-Rite 404A: 製造元X-Rite社製)で測定した。

(式):

$$D(\%) = \{ (\text{摺擦前の画像濃度} - \text{摺擦後の画像濃度}) / \text{摺擦前の画像濃度} \} \times 100$$

なお、定着開始温度が120以下であれば、良好な低温定着性を有すると判断した。

【0220】

<定着可能温度領域の評価>

上記低温定着性の評価に用いたのと同様に「べた」画像の定着画像を得る。その際、定着器通過時の紙の通紙方向後端部に、高温オフセット現象(定着画像の一部が定着器の部材表面に付着し、さらに、次周回で紙上に定着する現象)の発生の有無を確認する。発生が確認された時点での定着温度を高温オフセット現象発生温度とし、下式より定着可能温度領域を算出した。

定着可能温度領域 = (高温オフセット現象発生温度 - 定着開始温度)である。

【0221】

<色相の測定>

前記改進機を用いて、紙上(カラーレーザーコピア用紙TKCLA4、キヤノン製)に7段階( $0.05\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.10\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.15\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.20\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.25\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.30\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.35\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.50\text{ mg/cm}^2$ )で載り量を変化させて定着画像を形成し、各定着画像について、Gretag Macbeth社製 Spectroscanを用い(測定条件:D65、視野角2度)、CIE a\*、b\*を測定した。8段階の載り量に対する色度をプロットし、各点をなめらかに結ぶ曲線を引きc\*とL\*の関係を求めた。

【0222】

この関係より、 $L^* = 88$ でのc\*の値を求めた。なお、 $c^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で求められる。c\*の値は、大きいほうが好ましい。

【0223】

<凝集度の測定>

5gのトナーを100mlのポリカップに入れ、23、60%RH環境下において24時間放置した後の凝集度を以下のように測定した。

10

20

30

40

50

## 【0224】

また、別途、5 g のトナーを100 ml のポリカップに入れ、40、95 % 環境下で30日放置した後、23、60 % RH 環境下において24時間放置した後の凝集度も同様に測定した。

## 【0225】

測定装置としては、「パウダーテスター」(ホソカワミクロン社製)の振動台側面部分に、デジタル表示式振動計「デジバイブル MODE L 1332A」(昭和測器社製)を接続したものを用いた。そして、パウダーテスターの振動台上に下から、目開き25 μm (635 メッシュ) の篩、目開き38 μm (390 メッシュ) の篩、目開き75 μm (200 メッシュ) の篩の順に重ねてセットした。測定は、23、60 % RH 環境下で、以下のようにして行った。なお、凝集度は、値が小さい方が好ましい。

(1) デジタル表示式振動計の変位の値を0.60 mm (peak-to-peak) になるように振動台の振動幅を予め調整した。

(2) トナー5 g を精秤し、最上段の目開き75 μm (200 メッシュ) の篩上に静かにのせた。

(3) 篩を15秒間振動させた後、各篩上に残ったトナーの質量を測定して、下式にもとづき凝集度を算出した。

$$\text{凝集度} (\%) = \{ (\text{目開き } 150 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 (\text{g}) \} \times 100 + \{ (\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 (\text{g}) \} \times 100 \times 0.6 + \{ (\text{目開き } 38 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 (\text{g}) \} \times 100 \times 0.2$$

## 【0226】

## &lt;実施例2～4&gt;

実施例1において、トナー粒子(処理前)1の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液1をブロックポリマー樹脂溶液2～4に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子(処理前)2～4を得た。得られたトナー粒子(処理前)2～4は、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、いずれも50であった。

## 【0227】

トナー粒子(処理前)2～4について、アニール温度を43に変更した以外は、実施例1と同様にしてアニール処理を行い、トナー2～4を得た。

## 【0228】

トナー2～4の物性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

## 【0229】

## &lt;実施例5～7&gt;

実施例1において、トナー粒子(処理前)1の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液1をブロックポリマー樹脂溶液5～7に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子(処理前)5～7を得た。得られたトナー粒子(処理前)5～7は、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、いずれも66であった。

## 【0230】

トナー粒子(処理前)5～7について、アニール温度を59に変更した以外は、実施例1と同様にしてアニール処理を行い、トナー5～7を得た。トナー5～7の物性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

## 【0231】

## &lt;実施例8および9&gt;

実施例1において、トナー粒子(処理前)1の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液1をブロックポリマー樹脂溶液8および9に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子(処理前)8および9を得た。得られたトナー粒子(処理前)8および9は、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、いずれも58であった。

## 【0232】

トナー粒子(処理前)8および9について、実施例1と同様のアニール処理を行ってト

10

20

30

40

50

ナー 8 および 9 を得た。トナー 8 および 9 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0233】**

< 実施例 10 >

実施例 1 において、トナー粒子（処理前）1 のアニール工程におけるアニール時間を 2 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様に行ってトナー 10 を得た。トナー 10 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0234】**

< 実施例 11 >

実施例 1 において、トナー粒子（処理前）1 のアニール工程におけるアニール温度を 4 10 8 に変更した以外は、実施例 1 と同様に行ってトナー 11 を得た。

**【0235】**

トナー 11 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0236】**

< 実施例 12 ~ 16 >

実施例 1 において、トナー粒子（処理前）1 の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液 1 をブロックポリマー樹脂溶液 10 ~ 14 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子（処理前）12 ~ 16 を得た。得られたトナー粒子（処理前）12 ~ 16 は、DSC 測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、いずれも 58 20 であった。

**【0237】**

トナー粒子（処理前）12 ~ 16 について、実施例 1 と同様のアニール処理を行ってトナー 12 ~ 16 を得た。トナー 12 ~ 16 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0238】**

< 比較例 1 >

実施例 1 において、トナー粒子（処理前）1 へのアニール処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様に行ってトナー 17 を得た。トナー 17 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0239】**

< 比較例 2 >

実施例 1 において、トナー粒子（処理前）1 の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液 1 をブロックポリマー樹脂溶液 22 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子（処理前）18 を得た。得られたトナー粒子（処理前）18 は、DSC 測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、58 30 であった。

**【0240】**

トナー粒子（処理前）18 について、実施例 1 と同様のアニール処理を行って、トナー 18 を得た。トナー 18 の特性を表 4 および 5 に、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 6 に示す。

**【0241】**

< 比較例 3 >

(トナー粒子 19 の製造)

・結晶性ポリエステル樹脂分散液 1	150 . 0 質量部
・非晶性樹脂分散液 1	64 . 0 質量部
・着色剤分散液 2	28 . 0 質量部
・ワックス分散液 2	46 . 0 質量部
・ポリ塩化アルミニウム	0 . 41 質量部

以上の各成分を丸型ステンレス製フラスコ中に入れ、ウルトラタラックス T50 で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム 0 . 36 質量部を加え、ウルトラタラックス T50 で分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 50

47まで加熱し、この温度で60分間保持した後、ここに樹脂微粒子分散液32.0質量部を緩やかに追加した。その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で系内のpHを5.4にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96まで加熱し、5時間保持した。

#### 【0242】

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッヂ式吸引濾過により固液分離を施した。これをさらに40のイオン交換水3Lに再分散し、300rpmで15分間攪拌・洗浄した。これをさらに5回繰り返し、濾液のpHが7.0になったところで、ヌッヂ式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を12時間継続し、トナー粒子19を得た。

10

#### 【0243】

##### (トナーの調製)

上記トナー粒子19を用い、実施例1と同様にしてトナー19を得た。トナー19の特性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

#### 【0244】

##### <比較例4>

比較例3の製造工程における、分散液の配合量を以下のように変更する以外は、比較例3と同様にしてトナー20を得た。トナー20の特性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

・結晶性ポリエステル樹脂分散液1	42.5質量部
・非晶性樹脂分散液1	170.0質量部
・着色剤分散液2	28.0質量部
・ワックス分散液2	46.0質量部
・ポリ塩化アルミニウム	0.41質量部

20

#### 【0245】

##### <参考例1および2>

実施例1において、トナー粒子(処理前)1の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液1をブロックポリマー樹脂溶液1.5および1.6に変更した以外は、実施例1と同様にして処理前粒子2.1および2.2を得た。得られたトナー粒子(処理前)2.1および2.2は、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、それぞれ42、75であった。

30

#### 【0246】

トナー粒子(処理前)2.1および2.2について、実施例1と同様のアニール処理を行ってトナー2.1および2.2を得た。トナー2.1および2.2の特性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

#### 【0247】

##### <参考例3～7>

実施例1において、トナー粒子(処理前)1の製造工程におけるブロックポリマー樹脂溶液1をブロックポリマー樹脂溶液1.7～2.1に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子(処理前)2.3～2.7を得た。得られたトナー粒子(処理前)2.3～2.7は、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度が、いずれも58であった。

40

#### 【0248】

トナー粒子(処理前)2.3～2.7について、実施例1と同様のアニール処理を行ってトナー2.3～2.7を得た。トナー2.3～2.7の特性を表4および5に、実施例1と同様の評価を行った結果を表6に示す。

#### 【0249】

【表4】

		個数平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	THF可溶分		DSC	フローテスター		
			Mn	Mw		T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>fB</sub> (°C)	T <sub>1/2</sub> (°C)
実施例1	トナ-1	6.2	15,800	33,500	61	63	88	25
実施例2	トナ-2	5.8	13,000	27,200	53	53	86	33
実施例3	トナ-3	5.9	16,400	33,200	53	57	95	38
実施例4	トナ-4	5.7	14,300	30,900	53	55	90	35
実施例5	トナ-5	6.5	13,400	28,200	69	70	86	16
実施例6	トナ-6	6.6	18,700	38,000	69	74	95	21
実施例7	トナ-7	6.4	15,700	30,800	69	72	91	19
実施例8	トナ-8	6.1	12,900	28,800	61	65	97	32
実施例9	トナ-9	6.2	14,000	30,600	60	60	86	26
実施例10	トナ-10	6.3	15,600	33,500	60	62	88	26
実施例11	トナ-11	5.8	15,500	33,200	60	62	88	26
実施例12	トナ-12	5.6	9,400	19,700	61	63	86	23
実施例13	トナ-13	6.0	27,800	57,900	61	64	90	26
実施例14	トナ-14	6.3	6,700	14,700	61	63	84	21
実施例15	トナ-15	6.0	39,300	73,200	61	64	92	28
実施例16	トナ-16	5.9	10,600	22,900	61	64	91	27
比較例1	トナ-17	6.2	15,700	33,500	60	61	90	29
比較例2	トナ-18	6.3	19,500	75,000	60	63	76	13
比較例3	トナ-19	6.5	9,800	46,800	57	60	84	24
比較例4	トナ-20	6.6	8,200	46,900	54	68	91	23
参考例1	トナ-21	5.9	15,200	34,300	45	48	84	36
参考例2	トナ-22	6.1	14,000	33,000	78	80	95	15
参考例3	トナ-23	6.3	14,700	30,200	61	63	109	46
参考例4	トナ-24	6.0	15,100	31,300	61	63	74	11
参考例5	トナ-25	5.9	12,600	28,200	61	62	81	19
参考例6	トナ-26	6.0	11,600	23,500	61	68	110	42
参考例7	トナ-27	6.2	18,400	41,300	61	67	100	33

【0250】

10

20

30

【表5】

		XRD							
		Ia	Ib	Ic	Ib/Ia	Ic/Ia	2θ <sub>P2</sub> (°)	2θ <sub>P3</sub> (°)	2θ <sub>P2-2θ<sub>P3</sub></sub> (°)
実施例1	トナー1	2255239	1211757	175841	0.53	0.08	24.46	23.75	0.71
実施例2	トナー2	2365482	1487442	186424	0.59	0.08	24.49	23.76	0.73
実施例3	トナー3	2143065	1010564	154852	0.47	0.07	24.47	23.76	0.69
実施例4	トナー4	2250148	1201457	161142	0.53	0.08	24.47	23.76	0.71
実施例5	トナー5	2291045	1345689	180124	0.60	0.07	24.42	23.74	0.68
実施例6	トナー6	2284357	1105478	151024	0.48	0.06	24.44	23.74	0.69
実施例7	トナー7	2288745	1224680	168744	0.54	0.07	24.44	23.74	0.69
実施例8	トナー8	2103687	946821	110547	0.45	0.05	24.45	23.75	0.72
実施例9	トナー9	2354759	1554698	202014	0.66	0.09	24.49	23.76	0.70
実施例10	トナー10	2204578	1000354	120550	0.45	0.05	24.43	23.76	0.67
実施例11	トナー11	2187564	956852	118740	0.44	0.05	24.41	23.75	0.66
実施例12	トナー12	2200145	1165487	164742	0.53	0.08	24.45	23.75	0.71
実施例13	トナー13	2256841	1198256	182451	0.53	0.08	24.47	23.76	0.70
実施例14	トナー14	2136547	1108564	133254	0.52	0.08	24.45	23.75	0.71
実施例15	トナー15	2285463	1258324	194113	0.53	0.08	24.48	23.77	0.70
実施例16	トナー16	2015486	856211	84256	0.42	0.04	24.41	23.75	0.66
比較例1	トナー17	2030541	765562	88452	0.38	0.04	24.39	23.75	0.64
比較例2	トナー18	2254871	1128545	124456	0.50	0.06	24.42	23.75	0.67
比較例3	トナー19	2305428	882054	134010	0.38	0.06	24.41	23.75	0.66
比較例4	トナー20	887492	174530	-	0.20	-	-	23.75	-
参考例1	トナー21	2245145	1200471	184456	0.53	0.08	24.44	23.76	0.71
参考例2	トナー22	2355687	1498555	201124	0.48	0.07	24.45	23.74	0.68
参考例3	トナー23	2215487	1134574	162366	0.53	0.08	24.44	23.75	0.68
参考例4	トナー24	2289441	1220474	184421	0.51	0.07	24.43	23.75	0.67
参考例5	トナー25	2545236	1842558	244568	0.72	0.10	24.49	23.74	0.75
参考例6	トナー26	1815264	604685	77854	0.33	0.04	24.38	23.75	0.63
参考例7	トナー27	1896542	789552	80441	0.42	0.04	24.39	23.75	0.64

【0251】

【表6】

		耐熱保存性		定着開始 温度 (°C)	高温オフセット 開始温度 (°C)	定着可能 温度領域 (°C)	色相	凝集度(%)	
		50°C	53°C					23°C60% 環境下	40°C95% 環境下
実施例1	トナー1	A	A	100	180	80	77.5	6	6
実施例2	トナー2	B	C	95	170	75	78.0	7	28
実施例3	トナー3	B	B	100	180	80	77.5	5	24
実施例4	トナー4	B	C	95	175	80	77.5	6	26
実施例5	トナー5	A	A	105	170	65	77.5	5	6
実施例6	トナー6	A	A	115	175	60	77.5	5	5
実施例7	トナー7	A	A	110	180	70	77.5	5	6
実施例8	トナー8	A	A	105	180	75	77.0	6	6
実施例9	トナー9	A	A	100	170	70	78.0	7	7
実施例10	トナー10	A	B	100	180	80	76.5	11	22
実施例11	トナー11	A	B	100	180	80	75.5	12	24
実施例12	トナー12	A	B	100	180	80	75.5	10	12
実施例13	トナー13	A	A	105	170	65	77.5	5	5
実施例14	トナー14	A	B	95	165	70	75.5	14	22
実施例15	トナー15	A	A	115	160	45	77.5	5	5
実施例16	トナー16	A	A	115	175	60	75.5	8	9
比較例1	トナー17	B	C	100	180	80	77.0	9	32
比較例2	トナー18	A	A	105	130	25	75.0	8	9
比較例3	トナー19	A	B	100	120	20	74.5	6	7
比較例4	トナー20	A	A	115	165	50	76.0	8	36
参考例1	トナー21	D	E	90	145	55	77.5	26	38
参考例2	トナー22	A	A	125	180	55	78.0	5	5
参考例3	トナー23	A	A	120	170	50	77.5	6	8
参考例4	トナー24	A	B	100	125	25	77.5	6	9
参考例5	トナー25	A	A	95	130	35	77.5	6	6
参考例6	トナー26	A	A	125	175	50	74.5	6	11
参考例7	トナー27	A	A	115	180	65	75.0	6	8

## 【符号の説明】

## 【0252】

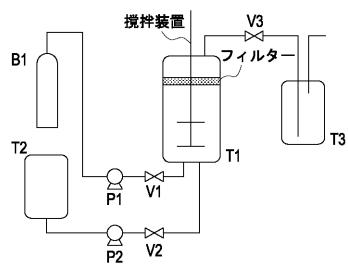
- T 1 造粒タンク
- T 2 樹脂溶解液タンク
- T 3 溶剤回収タンク
- B 1 二酸化炭素ボンベ
- P 1、P 2 ポンプ
- V 1、V 2 バルブ
- V 3 圧力調整バルブ

10

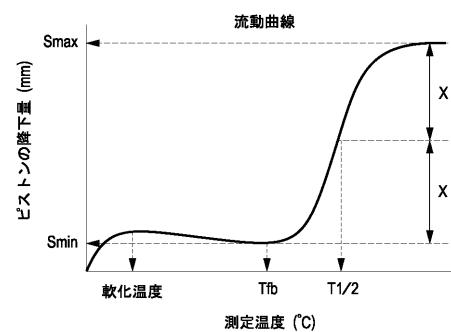
20

30

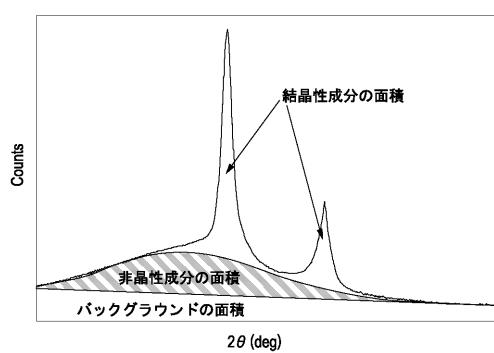
【図1】



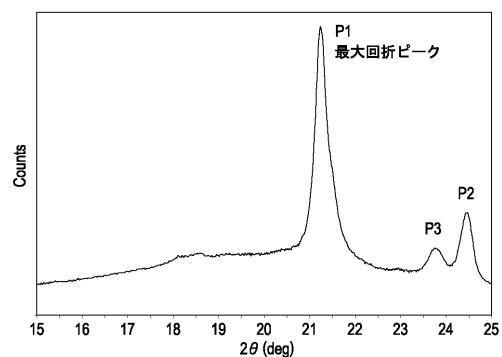
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 柏 孝明

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 青木 健二

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 粕谷 貴重

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 高松 大

(56)参考文献 特開2010-077426(JP,A)

特開2010-070756(JP,A)

特開2005-266012(JP,A)

特開2004-264498(JP,A)

特開平10-333357(JP,A)

特開2006-195260(JP,A)

特開2006-039498(JP,A)

特開2004-046095(JP,A)

特開2010-060651(JP,A)

特開2008-052192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087