

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4863523号
(P4863523)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int. Cl.	F I
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 3 2 1
	G03G 9/08 3 2 5
	G03G 9/08 3 3 1

請求項の数 5 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2008-538749 (P2008-538749)	(73) 特許権者	000001007
(86) (22) 出願日	平成19年10月11日(2007.10.11)		キヤノン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/069830		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(87) 国際公開番号	W02008/044726	(74) 代理人	100085006
(87) 国際公開日	平成20年4月17日(2008.4.17)		弁理士 世良 和信
審査請求日	平成20年11月18日(2008.11.18)	(74) 代理人	100100549
(31) 優先権主張番号	特願2006-277384 (P2006-277384)		弁理士 川口 嘉之
(32) 優先日	平成18年10月11日(2006.10.11)	(74) 代理人	100106622
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 和久田 純一
		(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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、
該トナーを25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合が15.0質量%乃至60.0質量%であり、固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合が20.0質量%乃至40.0質量%であり、

該結着樹脂は少なくともポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットが化学的に結合したハイブリッド樹脂を含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 乃至 $2.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】

10

20

該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 1.0×10^{-2} dl/g乃至 6.0×10^{-2} dl/gであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のトナー。

【請求項5】

該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が 1.2×10^{-1} dl/g乃至 2.0×10^{-1} dl/gであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法に使用されるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、画像形成法としては、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。例えば、静電記録法は、一般に光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って、可視像とし、必要に応じて紙などの転写材料にトナーを転写させた後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。そして転写せず感光体上に残った上記トナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

20

【0003】

上述の最終工程であるトナー画像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は、定着ローラーによる圧着加熱方式である。この定着ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する加圧ローラー及び加熱ローラーの表面と転写材上のトナー像面を、加圧下で接触させながら転写材を通過せしめることによりトナー像の定着を行うものである。この方法は、定着ローラーの表面と被転写材上のトナー像とが加圧下で接触する為、トナー像を転写材上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことが出来る。しかしながら、上記方法では、定着ローラー表面とトナー像とが熔融状態且つ加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移していわゆるオフセット現象が生じ、定着シートを汚すことがある。定着ローラーの表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱ローラー定着方式では求められる。

30

【0004】

そこで、従来定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行なわれている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラーを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。

40

【0005】

また、シリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染したり、回収オイルの処理等の問題も発生する可能性が大きい。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いなくて、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止のための液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型性を有する物質を添加する方法が提案されている（例えば特許文献1及び2）。ところが、十分な効果

50

を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面汚染を発生させ、画像が劣化し事実上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量のワックスをトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを巻き取る部材（例えばウェブの如き部材）を用いた装置又はクリーニングバットを用いクリーニングする装置を併用することが行なわれている。しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着、オフセットなどに対するさらなる性能向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂、ワックス等のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0006】

10

また、近年、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯端末等によって取り込まれた画像データやポスター等のグラフィック画像をユーザーがデジタル複写機、デジタルLB Pなどの画像形成装置を用いて出力する機会が増加している。そのため、従来の光学フィルムカメラの現像や軽印刷と同様に画像を用紙全面に出力する必要性が高まっている。このような市場のニーズを受けて、画像形成装置に全面縁無し対応の画像形成機能を付加させる提案が成されている（特許文献3、4）。全面縁無し対応の画像形成の場合には、特に先端に余白が無い記録材が定着ニップ部に突入した際に、記録材上のトナー像が加熱部材から分離しない、所謂「巻きつきオフセット現象」が発生しやすい傾向がある。

【0007】

20

さらに、昨今の高速化に対する要望に対応しようとした場合、記録材の搬送速度が速くなるのはもちろんのこと、1枚ずつ搬送される記録材と記録材の間隔（紙間）が狭くなっていく傾向がある。また、定着後に排出される記録材は、かなり高温となっている。通常、定着後に記録材は、排紙ローラーから排紙トレイ、もしくは大量に積載可能なスタッカーなどに排出積載される。そのため、例えば短時間でスタッカー上に大量の高温の記録材が積載された場合は、一度定着したトナーが、再度蓄積した熱によって熔融し、記録材同士が張り付いてしまうという現象（以下、排紙接着と称す）が発生して、形成した画像品質を劣化させてしまうという問題もある。

【0008】

こういった課題に対し、スチレン系樹脂やポリエステル樹脂にワックス類をグラフトさせる手法（例えば特許文献5～7）やポリエステル樹脂とスチレン系樹脂の一部を反応した樹脂を用いる手法（例えば特許文献8、9）が開示されているが、これらすべての課題を満足できるトナーが未だないのが現状である。

30

【特許文献1】特開昭55-153944号公報

【特許文献2】特開平09-73187号公報

【特許文献3】特開2003-98915号公報

【特許文献4】特開2004-45457号公報

【特許文献5】特開平07-101318号公報

【特許文献6】特開2000-314983号公報

【特許文献7】特開2001-022115号公報

【特許文献8】特開平10-087839号公報

40

【特許文献9】特開2000-275908号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高速オイルレス定着システムにおいても、現像性・低温定着性に優れ、排紙接着を引き起こさず、さらに縁無し印刷においても巻きつきオフセット現象を防止できるトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは研究を重ねた結果、トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時の

50

THF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における固有粘度の割合を規定することにより、上記課題を解決することができた。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該トナーを25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が 5.0×10^{-2} dl/g以下の割合が15.0質量%乃至60.0質量%であり、固有粘度が 1.5×10^{-1} dl/g以上の割合が20.0質量%乃至40.0質量%であり、該結着樹脂は少なくともポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットが化学的に結合したハイブリッド樹脂を含有することを特徴とするトナー。

10

(2) 該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 5.0×10^{-3} dl/g乃至 1.0×10^{-1} dl/gである事を特徴とする(1)に記載のトナー。

(3) 該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が 1.0×10^{-1} dl/g乃至 2.0×10^{-1} dl/gである事を特徴とする(1)又は(2)に記載のトナー。

(4) 該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 1.0×10^{-2} dl/g乃至 6.0×10^{-2} dl/gであることを特徴とする(1)乃至(3)の何れかに記載のトナー。

20

(5) 該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が 1.2×10^{-1} dl/g乃至 2.0×10^{-1} dl/gであることを特徴とする(1)乃至(4)の何れかに記載のトナー。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、高速オイルレス定着システムにおいても、現像性・低温定着性に優れ、排紙接着を引き起こさず、さらに縁無し印刷においても巻きつきオフセット現象を防止できるトナーが提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】巻きつきオフセットの評価に使用する画像（印字比率：10%）を示す図。

【図2】実施例1のトナーNo. 1のGPC-RALLS-粘度計分析から得られるクロマトグラフを示す図である。

【図3】実施例1のトナーNo. 1の固有粘度と存在割合との関係を示す図である。

【図4】実施例1のトナーNo. 1の絶対分子量と固有粘度との関係を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明を詳細に説明する。

40

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該トナーを25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が 5.0×10^{-2} dl/g以下の割合が15.0質量%乃至60.0質量%であり、固有粘度が 1.5×10^{-1} dl/g以上の割合が20.0質量%乃至40.0質量%であることを特徴とする。尚、上記トナーを25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における固有粘度を以下単に固有粘度ともいう。

【0014】

従来、トナーの離型性を上げるためには、トナーにワックス類の添加やゲル成分を付与す

50

る等の手法がとられてきた。しかしながら、離型性は向上するものの、定着性や現像性に影響を及ぼす場合が多く、定着性・現像性・離型性すべてを満足するには至っていない。

【0015】

そこで、本発明者らは、鋭意検討の結果、トナーの有する粘度分布を規定する事で、定着性・現像性を満足しつつ、縁無し印刷においても必要な離型性を有し、また排紙接着を引き起こさないトナーを開発するに至った。本発明で規定する固有粘度は、トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分の粘度であるために、従来の粘弾性に関する粘度規定とは全く異なる指標である。従来の粘弾性に関する規定はゲル成分やワックス成分・着色剤などTHFに不溶な成分も含めた粘度であるが、本発明で用いた固有粘度はTHF溶媒に可溶な成分、主にトナー中に含まれる樹脂成分の固有粘度を示したものである。定着性に寄与する成分の大部分がトナー中の樹脂成分であるために、該樹脂成分の固有粘度を規定する事で、より直接的にトナーの離型性を表し得る。固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の成分は主に低温定着性に寄与する成分である。一方、固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の成分はトナーの離型性に関与する成分である。これら両成分を特定の割合でトナー中に存在させることが重要である。つまり、定着時には、まず溶融速度の速い固有粘度の低い成分が選択的に溶融してくる。その後、溶融速度の遅い固有粘度の高い成分が溶融し、トナー表面を該固有粘度の高い成分が覆うために、離型性が高くなるのである。このように、トナーの溶融速度に差を持たせる固有粘度構成にする事が本発明の効果を得る上で重要である。

【0016】

本発明のトナーは、固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合が15.0質量%乃至60.0質量%（好ましくは15.0質量%乃至50.0質量%、より好ましくは15.0質量%乃至30.0質量%、更に好ましくは15.0質量%乃至25.0質量%）である。また、本発明のトナーは、固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合が20.0質量%乃至40.0質量%（好ましくは22.0質量%乃至38.0質量%、より好ましくは22.0質量%乃至35.0質量%、更に好ましくは25.0質量%乃至35.0質量%）である。固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合が15.0質量%未満の場合、溶融速度の速い成分が求められる軽圧高速現像システムにおける定着性が劣り、上記割合が60.0質量%よりも大きい場合には、特に縁無し印刷を行った際の巻きつきオフセット性が悪化する。一方、固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合が20.0質量%未満の場合には、溶融トナー表面に高粘度成分が少なくなるために、排紙接着性が悪化し、上記割合が40.0質量%よりも大きい場合には、定着性に劣る。

【0017】

また、本発明のトナーは、該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $8.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 乃至 $6.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 、最も好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 乃至 $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ である。また、本発明のトナーは、該トナーを25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 乃至 $2.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.2 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 乃至 $2.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $1.4 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 乃至 $1.8 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 、最も好ましくは $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 乃至 $1.8 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ である。

これは同じ絶対分子量であっても、樹脂種・モノマー種によって固有粘度が異なってくるため、それを表す指標である。同じ絶対分子量 1.5×10^4 でも、より粘度の低いモノマー種・樹脂種を用いた場合、固有粘度も低くなる。絶対分子量 1.5×10^4 は本発明トナーのメインピーク分子量付近となるため、成分量としては一番多い成分である。この絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ よりも小さい時は、

トナー中のTHF可溶成分において固有粘度の低い成分が主成分となるため、耐オフセット性が低下することがある。一方、 1.5×10^{-4} の固有粘度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ よりも大きい場合には、トナー中のTHF可溶成分において固有粘度の高い成分が主成分となるため、定着性が低下することがある。また、トナー中のTHF可溶成分において固有粘度の高い成分が主成分となることから、荷電制御剤等他成分との混合性が劣り、帯電の不均一化によって、現像性が低下することがある。

【0018】

また、絶対分子量 1.0×10^5 はトナー中の高分子量成分を示す分子量領域となる。よって、この絶対分子量領域の固有粘度は離型性に影響を及ぼす。絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 未満の場合は、高分子量成分の固有粘度が小さ過ぎるため離型性が低下し、耐巻きつきオフセット性が低下することがある。絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が $2.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ よりも大きい場合には、高分子量成分の固有粘度が高くなり過ぎていて、トナー中において、低粘度成分との混合性が低下し、ウェブ無し定着システムにおいて、長期耐久を行った際に、定着ロール表面に低粘度成分が徐々に蓄積されるため、耐久後半で画像上に黒ポチが発生する等の画像欠陥が生じてくることがある。

10

【0019】

上記トナーを 25°C で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるメインピークのピークトップの分子量 M_p が8000乃至30000であることが好ましく、より好ましくは12000乃至26000、さらに好ましくは18000乃至24000である。上記メインピークのピークトップの分子量 M_p が8000より小さい時はトナー全体の粘度が低下し、耐巻きつきオフセット性能が低下することがあり、30000よりも大きい時は定着性能が低下することがある。

20

【0020】

上記トナーを 25°C で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の重量平均分子量 M_w は 3.00×10^5 乃至 2.00×10^6 であることが好ましく、より好ましくは 5.00×10^5 乃至 1.00×10^6 、さらに好ましくは 6.00×10^5 乃至 9.00×10^5 である。絶対分子量の重量平均分子量 M_w が、 3.00×10^5 より小さい時は耐巻きつきオフセット性能が低下することがあり、絶対分子量の重量平均分子量 M_w が、 2.00×10^6 よりも大きい時は定着性能が低下することがある。

30

【0021】

また、上記トナーを 25°C で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の分子量分布を表す M_w/M_n は定着性・耐巻きつきオフセット性両立の観点から20.0乃至60.0であることが好ましく、より好ましくは30.0乃至50.0、さらに好ましくは30.0乃至45.0である。

【0022】

また、上記トナーを 25°C で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における慣性二乗半径 R_g は5.0nm乃至30.0nmであることが好ましく、より好ましくは8.0nm乃至20.0nm、さらに好ましくは10.0nm乃至16.0nmである。上記慣性二乗半径 R_g が5.0nm未満の場合は、分子量が小さいか又は分岐度が高くなり過ぎていて、前者の場合は、離型性が低下することがあり、後者の場合は、トナーが硬くなり過ぎていて、定着性が低下することがある。一方、上記慣性二乗半径 R_g が30.0nmより大きい場合は、分子量が大き過ぎるか又は分岐度が小さ過ぎる。前者の場合は、定着性の低下に繋がり、後者の場合は、添加した長鎖アルキルモノマーが十分に結合できず、遊離モノマーとなることから、保存性が低下することがある。

40

【0023】

上記トナーは、ガラス転移温度(T_g)が 40.0°C 乃至 70.0°C であることが好ましく、より好ましくは 45.0°C 乃至 65.0°C 、さらに好ましくは 50.0°C 乃至 60.0°C 。

50

0℃である。T_gが40.0℃未満の場合、保存性が低下しやすく、70.0℃を超える場合は定着性が低下しやすい。

【0024】

上記トナーの軟化点(T_m)は90.0℃乃至140.0℃であることが好ましく、より好ましくは95.0℃乃至130.0℃、さらに好ましくは95.0℃乃至125.0℃である。これは定着性の観点から好ましい。

さらに、上記トナーのTHF不溶分量は0質量%乃至40.0質量%であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%乃至30.0質量%である。これは定着性の観点から好ましい。

【0025】

本発明に使用される結着樹脂は、少なくともポリエステルユニットを含有することが好ましいが、一般的に低温定着性に優れるポリエステルユニットと、現像性に優れ、且つワックスとの相溶性の高いビニル系共重合ユニットとを化学的に結合したハイブリッド樹脂を含むことがより好ましい。

【0026】

上記ポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットの混合比は質量比で50:50~90:10であることが好ましい。ポリエステルユニットが50質量%より少ない場合には求める低温定着性が得にくく、またポリエステルユニットが90質量%より多い場合には保存性が低下しやすくなるだけでなく、ワックスの分散状態を制御するのが困難となることがあるため好ましくない。

【0027】

結着樹脂として上記のような結着樹脂を単独で使用しても良いが、分子量の異なる2種以上の結着樹脂(高分子量樹脂(高分子量成分)と低分子量樹脂(低分子量成分))を混合して使用する事が好ましい。ここで、上記低分子量樹脂とは、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の重量平均分子量M_wが 5.00×10^3 乃至 3.00×10^5 のものを意味し、上記高分子量樹脂は絶対分子量の重量平均分子量M_wが 5.00×10^5 乃至 3.00×10^6 のものを意味する。

さらに、両者のうち分岐した高分子量樹脂の末端に長鎖アルキルモノマーを結合させる事が本発明の効果をj得る上でより好ましい形態である。特に分岐ポリエステル樹脂末端に炭素数10以上30以下(より好ましくは15以上25以下)の直鎖カルボン酸もしくは直鎖アルコールを結合させる事が特に好ましい形態である。具体的には直鎖カルボン酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、アルキジン酸などの飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸、直鎖アルコールとしては、オクタデシルアルコール、ベヘニルアルコールなどの飽和アルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどの不飽和アルコールである。このような直鎖アルキル鎖を分岐末端に添加する事でより離型性が向上するのである。そのため、これら長鎖アルキルモノマーは分岐した高分子量樹脂を作成後、縮重合の最終工程で添加することが好ましい。そうすることで、分子末端にこれら長鎖アルキルモノマーを結合でき、所望の効果が得られやすくなる。また、分岐した高分子量樹脂の末端に長鎖アルキルモノマーを結合させる事により低分子量樹脂よりも直鎖モノマーを多量に含有でき、本発明の効果である離型性を得やすい。

【0028】

高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン(THF)溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が 5.0×10^{-2} dl/g以下の割合は、0.1質量%乃至20.0質量%であることが好ましく、より好ましくは1.0質量%乃至10.0質量%、さらに好ましくは1.0質量%乃至5.0質量%である。また、高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン(THF)溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が 1.5×10^{-1} dl/g以上の割合は20.0質量%乃至70.0質量%であることが好ましく、より好ましくは30.0質量%乃至65.0質量%、さらに好ましくは30.0質量%乃至60.0質量%である。

10

20

30

40

50

固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合が0.1質量%未満の場合、低分子量樹脂との混合性が低下し、硬い遊離樹脂成分発生による画像欠陥が生じ易い。一方、20.0質量%より大きい場合には、離型性が低下することがある。また、固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合が20.0質量%未満の場合には、離型性が低下することがあり、70.0質量%よりも大きい場合には、定着性が低下することがある。

【0029】

また、高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $8.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $6.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 、最も好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ 乃至 $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ である。また、高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が 2.0×10^{-1} 乃至 $4.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ であることが好ましく、より好ましくは 2.0×10^{-1} 乃至 $3.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは 2.5×10^{-1} 乃至 $3.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ である。上記絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ dl/g}$ よりも小さい場合には保存性が低下することがあり、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ より大きい場合は低分子量樹脂との混合性が低下することがある。また絶対分子量 1.0×10^5 の固有粘度が $2.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 未満の場合には離型性が低下することがあり、 $4.0 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ よりも大きい場合は定着性が低下することがある。

【0030】

上記高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるメインピークのピークトップの分子量Mpは10000乃至30000（より好ましくは12000乃至28000、特に好ましくは15000乃至25000）である事が好ましい。上記メインピークのピークトップの分子量Mpが10000より低い時は耐オフセット性能が悪化し、30000よりも大きい時は定着性能が劣る。

【0031】

また、高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の重量平均分子量Mwは 5.00×10^5 乃至 3.00×10^6 であることが好ましく、より好ましくは 6.00×10^5 乃至 2.00×10^6 、さらに好ましくは 7.00×10^5 乃至 1.50×10^6 である。上記絶対分子量の重量平均分子量Mwが 5.00×10^5 より小さい時は耐オフセット性能が低下することがあり、 3.00×10^6 よりも大きい時は定着性能が低下することがある。

【0032】

また、上記高分子量樹脂を25℃で24時間THF溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の分子量分布を表すMw/Mnは定着性・耐巻きつきオフセット性両立の観点から20.0乃至60.0であることが好ましく、より好ましくは30.0乃至50.0、さらに好ましくは30.0乃至45.0である。

【0033】

また、高分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における慣性二乗半径Rgは10.0nm乃至20.0nmであることが好ましく、より好ましくは10.0nm乃至18.0nm、さらに好ましくは12.0nm乃至18.0nmである。上記慣性二乗半径Rgが10.0nm未満の場合は、分岐度が高くなり過ぎており、定着性が低下することがある。一方、20.0nmより大きい場合は、分岐度が小さくなり過ぎ、長鎖モノマーの結合量が減るために、離型性が低下することがある。

【0034】

上記高分子量樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が40.0℃乃至70.0℃であることが好ましく、より好ましくは45.0℃乃至65.0℃、さらに好ましくは50.0℃乃至60.0℃である T_g が40.0℃未満の場合、耐ブロッキング性が悪化しやすく、70.0℃を超える場合は定着性が低下しやすい。

【0035】

上記高分子量樹脂の軟化点（ T_m ）は100.0℃乃至150.0℃であることが好ましく、より好ましくは110.0℃乃至130.0℃である。

【0036】

低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合は10.0質量%乃至50.0質量%であることが好ましく、より好ましくは20.0質量%乃至40.0質量%である。また、低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるTHF可溶分の全量に対する固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合は10.0質量%未満であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%未満である。固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下の割合が10.0質量%未満の場合には、定着性が低下し、50.0質量%よりも大きい場合には、離型性が低下することがある。固有粘度が $1.5 \times 10^{-1} \text{ dl/g}$ 以上の割合が10.0質量%以上の場合、定着性が低下することがある。

【0037】

また、低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ 以下である。絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ dl/g}$ より大きい場合は定着性が低下することがある。

【0038】

低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析におけるメインピークのピークトップの分子量 M_p は5000乃至20000であることが好ましく、より好ましくは7000乃至15000である。上記メインピークのピークトップの分子量 M_p が5000より小さい時は保存性が低下することがあり、20000よりも大きい時は定着性能が低下することがある。

【0039】

また、低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量の重量平均分子量 M_w は 5.00×10^3 乃至 3.00×10^5 であることが好ましく、より好ましくは 7.00×10^3 乃至 1.00×10^5 である。上記絶対分子量の重量平均分子量 M_w が 5.00×10^3 より小さい時は耐オフセット性能が低下することがあり、 3.00×10^5 よりも大きい時は定着性能が低下することがある。

【0040】

また、低分子量樹脂を25℃で24時間テトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶解させた時のTHF可溶分のGPC-RALLS-粘度計分析における慣性二乗半径 R_g は3.0nm乃至10.0nmであることが好ましく、より好ましくは4.0nm乃至8.0nmである。上記慣性二乗半径 R_g が3.0nm未満の場合は、分岐度が高くなり過ぎており、定着性が低下することがある。一方、上記慣性二乗半径 R_g が10.0nmより大きい場合は、分岐度が小さくなり過ぎ、離型性が低下することがある。

【0041】

上記低分子量樹脂の軟化点（ T_m ）は、定着性と耐オフセット性のバランスを取る観点から80.0℃乃至105.0℃であることが好ましく、より好ましくは90.0℃乃至1

10

20

30

40

50

00. 0℃である。

【0042】

上記低分子量樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、定着性、保存性の観点から 45. 0℃乃至 60. 0℃であることが好ましく、より好ましくは 45. 0℃乃至 58. 0℃である。

【0043】

これら 2 種類の樹脂を混合して使用する場合、高分子量樹脂と低分子量樹脂の比率はオフセット性、ポリマー混合性の観点から、質量比 (高分子量樹脂：低分子量樹脂) で 90：10～20：80 が好ましい。

【0044】

以下に本発明で用いられる結着樹脂中のポリエステルユニットに用いられるモノマーについて説明する。ポリエステルユニットに用いられる原料モノマーとしては、2 価もしくは 3 価以上のアルコールと、2 価もしくは 3 価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとが用いられる。ここで、分岐ポリマーを作成する場合には、結着樹脂の分子内において部分架橋することが有効であり、3 価以上の多官能化合物を使用することにより、それが達せられる。従って、本発明では、原料モノマーとして、3 価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、及び／又は 3 価以上のアルコールを含むことが好ましい。

10

【0045】

2 価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物又はこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

20

【0046】

3 価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、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-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ (メチレンカルボキシ) メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。これらのうち、特に 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。

30

【0047】

本発明においては、これらの 2 価のカルボン酸等及び 3 価以上のカルボン酸等から、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0048】

2 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) プロパン等のビスフェノール 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-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、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

40

50

レングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。これらのうち、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールが用いられる。特にエチレングリコールは樹脂のシャープメルト性を高める上でも好ましい。

【0049】

3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-ヘキサントテロール、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等が挙げられる。これらのうち、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが用いられる。

10

【0050】

本発明においては、これらの2価のアルコール及び3価以上のアルコールから単独あるいは複数を併用して用いることができる。

【0051】

また、触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒、例えば、スズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウム等の金属；およびこれら金属含有化合物（ジブチルスズオキシド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモンなど）が挙げられる。

20

【0052】

上記結着樹脂に用いられるビニル系共重合ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては次のようなスチレン系モノマー及びアクリル酸系モノマーが挙げられる。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体が挙げられる。

30

【0053】

アクリル酸系モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸及びアクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

40

【0054】

さらに、ビニル系共重合ユニットのモノマーとしては、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

50

【0055】

ビニル系共重合ユニットには、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン系不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；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の如きビニルエーテル類；；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α ， β -不飽和酸の酸無水物；該 α ， β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

10

20

【0056】

また、上記ビニル系共重合ユニットは、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。架橋性モノマーには、例えば、芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、ポリエステル型ジアクリレート類、及び多官能の架橋剤等が挙げられる。

【0057】

上記芳香族ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる。

30

【0058】

上記アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1，3-ブチレングリコールジアクリレート、1，4-ブタンジオールジアクリレート、1，5-ペンタンジオールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。

【0059】

上記エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、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#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。

40

【0060】

上記芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名MANDA(

50

日本化薬)が挙げられる。

【0061】

上記多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントetraアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリレート；等が挙げられる。

【0062】

これらの架橋性モノマーは、モノマー成分の総量に対して、0.01質量%乃至10質量%で用いることが好ましく、より好ましくは0.03質量%乃至5質量%である。またこれらの架橋性モノマーのうち、定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）や、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0063】

上記ビニル系共重合ユニットは、重合開始剤を用いて製造された樹脂であっても良い。これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.05質量部乃至10質量部で用いるのが好ましい。

このような重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエイト、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエイト、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【0064】

上記結着樹脂としてより好ましく用いられるハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット及びビニル系共重合ユニットが直接又は間接的に化学的に結合した樹脂である。

そのため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物（以下「両反応性化合物」という）を用いて重合を行う。このような両反応性化合物としては、前記の縮重合系樹脂のモノマー及び付加重合系樹脂のモノマー中の、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸、及びフマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。これらのうち

、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル酸が好ましく用いられる。

両反応性化合物の使用量は、全原料モノマーに対して0.1質量%乃至20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2質量%乃至10質量%である。

【0065】

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、ポリエステルユニットの原料モノマーとビニル系共重合ユニットの原料モノマーを同時に、もしくは順次反応させることにより得ることができる。本発明においては、ビニル系共重合体モノマーや不飽和ポリエステル樹脂を付加重合反応させた後、ポリエステルユニットの原料モノマーを縮重合反応させる事が分子量コントロールのし易さという観点から好ましい。

【0066】

本発明のトナーは、高速現像システムにおいて低温定着性を向上させる目的で炭素数30以上80以下のワックスを含有する事がより好ましい形態である。さらに、該ワックスの炭素数 C_w と直鎖カルボン酸もしくは直鎖アルコールの炭素数 C_r との間において以下の式(1)を満たすワックスを結着樹脂製造時に添加することが好ましい形態である。

式(1) $1.1 \leq C_w / C_r \leq 8.0$

この比は直鎖モノマーとワックスとの分散状態を規定するものであり、この比を上記範囲にする事で、高速現像システムにおいて、優れた低温定着性を有しつつ、本発明の離型効果が得られやすくなる。この比が1.1未満の場合には直鎖モノマーとワックスとの分子鎖長が近くなり過ぎ、ワックスの直鎖モノマーへの相溶化が起こりやすくなる。その結果、直鎖モノマーの離型効果が十分得られず、排紙接着性が低下することがある。一方、8.0よりも大きくなると、ワックスの分子鎖長が長くなりすぎ、直鎖モノマーと絡み合う。その結果、ワックスの分散性が悪化し、帯電分布が不均一となり、現像性が低下することがある。

【0067】

上記ワックスは、示差走査型熱量計(DSC)測定による昇温時の吸熱ピーク温度で規定される融点が60.0℃乃至120.0℃、好ましくは60.0℃乃至100.0℃であることが好ましい。融点が60.0℃未満の場合はトナーの粘度が低下して離型効果が低下し、耐久による現像部材・クリーニング部材への汚染が発生し易い。一方、融点が120.0℃を超える場合は求める低温定着性が得られにくい。

【0068】

上記ワックスは結着樹脂100質量部に対して、1質量部乃至20質量部添加することが好ましい。1質量部未満の場合は望まれる離型効果が十分に得られず、20質量部を超える場合はトナー中での分散が低下することがあり、感光体へのトナー付着や、現像部材・クリーニング部材の表面汚染などが起こり、トナー画像が劣化するなどの問題を引き起こし易くなる。

【0069】

上記ワックスとしては例えば、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス及びパラフィン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；それら脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合物；カルナバワックス、サザールワックス及びモンタン酸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類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。

【0070】

本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合し、又は低圧下でチーグラ触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶

10

20

30

40

50

方式により分別したもの；が挙げられる。

【0071】

上記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、金属酸化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；エチレン等のアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なくて小さい直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。また、炭素数が80よりも多いワックスを併用する事もできるが、その場合は、トナー製造中の溶融混練時において添加する事が、本発明の効果をj得る上で好ましい。

10

【0072】

上記ワックスの具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）、HNp-1、HNp-3、HNp-9、HNp-10、HNp-11、HNp-12（日本精錬株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンドリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）等があげられる。

20

【0073】

本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであっても良いが、高速機における耐久安定性などの点から磁性トナーであることが好ましい。

本発明で用いられる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む磁性酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bf、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、及びこれらの混合物等が挙げられる。従来、四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）、三二酸化鉄（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄亜鉛（ ZnFe_2O_4 ）、酸化鉄イットリウム（ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄カドミウム（ $\text{Cd}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$ ）、酸化鉄ガドリニウム（ $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄銅（ CuFe_2O_4 ）、酸化鉄鉛（ $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄ニッケル（ NiFe_2O_4 ）、酸化鉄ネオジム（ NdFe_2O_3 ）、酸化鉄バリウム（ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄マグネシウム（ MgFe_2O_4 ）、酸化鉄マンガン（ MnFe_2O_4 ）、酸化鉄ランタン（ LaFeO_3 ）、鉄粉（Fe）、コバルト粉（Co）、ニッケル粉（Ni）等が知られている。特に好適な磁性材料は四三酸化鉄又は三二酸化鉄の微粉末である。また上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで選択使用することもできる。

30

【0074】

これらの磁性材料は796kA/m印加での磁気特性が抗磁力1.6kA/m乃至12.0kA/m、飽和磁化50Am²/kg乃至200Am²/kg（より好ましくは50Am²/kg乃至100Am²/kg）、残留磁化2Am²/kg乃至20Am²/kgのものが好ましい。磁性材料の磁気特性は、25℃、外部磁場796kA/mの条件下において振動型磁力計、例えばVSM P-1-10（東英工業社製）を用いて測定することができる。

40

【0075】

上記磁性材料は、結着樹脂100質量部に対して、10質量部乃至200質量部添加するのが好ましい。

【0076】

本発明に用いられる着色剤としては、カーボンブラックやその他従来より知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。

50

【0077】

染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0078】

顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

10

【0079】

本発明のトナーをフルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、次の様な着色剤が挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

20

上記マゼンタ顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料を併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパースバイオレット1などの油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28などの塩基性染料が挙げられる。

30

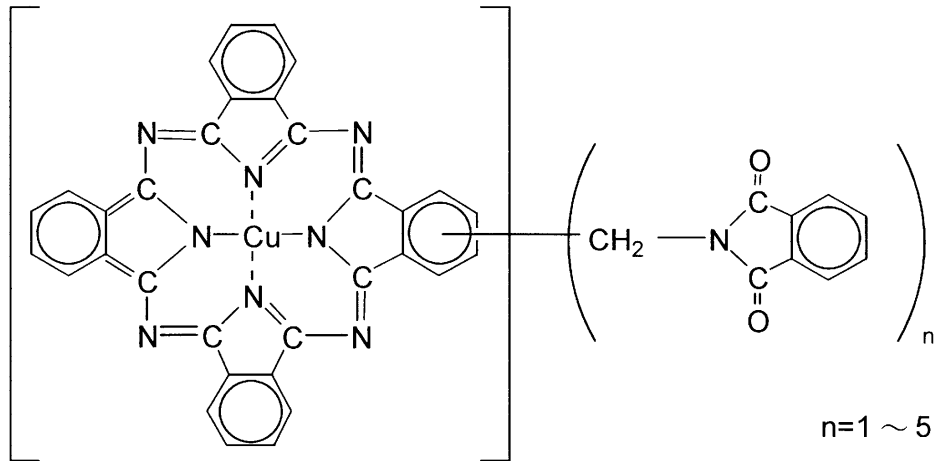
【0080】

シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は下記構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

【0081】

40

【化 1】



10

【0082】

イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 35, 73, 83、C. I. バットイエロー 1, 3, 20 などが挙げられる。

【0083】

上記着色剤は結着樹脂 100 質量部に対して、0.1 質量部乃至 60 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.5 質量部乃至 50 質量部である。

20

【0084】

本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために荷電制御剤を用いることができるが、25℃で 24 時間テトラヒドロフラン (THF) 溶媒に溶解させた時の THF 可溶分の GPC-RALLS-粘度計分析における絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 1.0×10^{-1} dl/g 乃至 3.0×10^{-1} dl/g である荷電制御樹脂を用いることが好ましい。これは、適度な粘度を有する荷電制御樹脂を用いる事で、トナー溶融混練時に、シェアがかりやすくなり、低粘度樹脂やワックス等各原材料の微分散性が向上し、その結果、高速現像システムにおいても、優れた現像性を有する事ができるためである。

上記絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 1.0×10^{-1} dl/g 未満の場合には、トナー溶融混練時に十分なシェアが掛からず、トナーにおける原材料の微分散性が低下しやすくなり、現像性が低下し易い。一方、上記絶対分子量 1.5×10^4 の固有粘度が 3.0×10^{-1} dl/g よりも大きい場合には、他原材料と十分混合しにくくなるため、遊離樹脂成分となり、画像ムラ等画像欠陥が生じやすくなる。

30

【0085】

また、上記荷電制御樹脂の、GPC を用いて測定された重量平均分子量は 2500 乃至 100000 であることが好ましく、より好ましくは 5000 乃至 50000、さらに好ましくは 20000 乃至 40000 である。上記重量平均分子量が 2500 未満であると高湿環境下において帯電量の低下を招きやすく、さらには耐オフセット性も低下することがある。また重量平均分子量が 100000 より大きくなると、樹脂との相溶性が低下しやすくなり、トナーの小粒径化により環境変動や経時により安定した帯電性が得にくくなる。

40

【0086】

また上記荷電制御樹脂のガラス転移温度が 40℃乃至 90℃であることが好ましく、より好ましくは 50℃乃至 80℃、さらに好ましくは 60℃乃至 80℃である。上記ガラス転移温度が 40℃未満となるとトナーの保存安定性が低下することがあり、90℃超になると低温定着性が低下することがある。

【0087】

上記荷電制御樹脂と共に、公知の荷電制御剤を併用することもできる。

本発明のトナーの帯電性は正負どちらでも構わないが、結着樹脂であるポリエステル樹脂自体は負帯電性が高いため、負帯電性トナーであることが好ましい。荷電制御剤は、その

50

種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般に、トナー中に結着樹脂100質量部当たり0.1質量部乃至10質量部含まれることが好ましく、0.1質量部乃至5質量部含まれることがより好ましい。このような荷電制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0088】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩；が挙げられる。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体；等が挙げられる。

10

【0089】

トナーを正帯電性に制御するものとしては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、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、リントングステン酸、リンモリブデン酸、リント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、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；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等のジオルガノスズボレート；等が挙げられる。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせ用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

20

【0090】

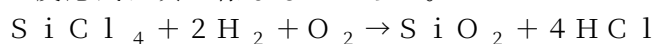
上記荷電制御剤の具体的な例としては、S p i l o n B l a c k T R H、T-77、T-95（保土谷化学社）、B O N T R O N（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）があげられ、正帯電用としては好ましいものとしては、例えばT P-302、T P-415（保土谷化学社）、B O N T R O N（登録商標）N-01、N-04、N-07、P-51（オリエント化学社）、コピーブルーP R（クラリアント社）が例示できる。

30

【0091】

本発明のトナーには、流動性向上剤として無機微粉末を使用しても良い。該流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものならば使用可能である。例えば、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

40



また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらもシリカとして包含する。そのシリカ微粉体の粒径は、平均の一次粒径として、0.001 μm乃至2 μmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは、0.002 μm乃至0.2 μmの範囲内である。

【0092】

50

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSiL 130、AEROSiL 200、AEROSiL 300、AEROSiL 380、AEROSiL TT600、AEROSiL MOX170、AEROSiL MOX80、AEROSiL COK84（日本アエロジル社）；Ca-O-SiL M-5、Ca-O-SiL MS-7、Ca-O-SiL MS-75、Ca-O-SiL HS-5、Ca-O-SiL EH-5（CABOT Co. 社）；Wacker HDK N20、Wacker HDK V15、Wacker HDK N20E、Wacker HDK T30、Wacker HDK T40（WACKER-CHEMIE GNBH社）；D-CFine Silica（ダウコーニングCo. 社）；Fransol（Francil社）

10

【0093】

さらには、上記ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体を用いることが好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって滴定された疎水化度が30乃至80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。そのような有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位のSiに水酸基を一つずつ有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

20

30

【0094】

上記無機微粉体は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度が30mm²/s乃至1000mm²/sのものが用いられ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

シリコーンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法；あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；を用いることが可能である。シリコーンオイル処理シリカは、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で200℃以上（より好ましくは250℃以上）に加熱し表面のコートを安定化させることがより好ましい。

40

窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル

50

ーγープロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルーγープロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMD S）が挙げられる。

本発明においては、シリカをあらかじめ、カップリング剤で処理した後にシリコンオイルで処理する方法、または、シリカをカップリング剤とシリコンオイルで同時に処理する方法によって処理されたものが好ましい。

【0095】

上記流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー粒子100質量部に対して流動性向上剤を0.01質量部乃至8質量部使用することが好ましく、より好ましくは0.1質量部乃至4質量部である。

10

【0096】

また、本発明のトナーには必要に応じて、上記荷電制御剤及び流動性向上剤以外の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、ワックス、滑剤、研磨剤などの働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。このようなものとしては、例えば、テフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。

あるいは、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。あるいはケーキング防止剤や、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、また、逆極性の微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

20

【0097】

トナーと混合される上記樹脂微粒子、無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、トナー100質量部に対して、0.1質量部乃至5質量部使用するのが好ましい。

【0098】

また、本発明のトナーは、画像濃度、解像度などの点から、重量平均粒径が3乃至9 μm であることが好ましい。

【0099】

本発明のトナーを作製方法は以下の通りである。結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

30

【0100】

例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシャー、マイクロン

40

50

クラッシュファイアー、スぺディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスページョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0101】

以下に、本発明に係る物性の測定方法を示す。

（1）GPC-RALLS-粘度計分析

（i）前処理

試料（トナーの場合0.1g、結着樹脂の場合0.05g）を、THF（テトラヒドロフラン）10mlとともに20ml試験管に入れる。これを25℃で24時間溶解させる。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2～0.5μm、例えばマイショリディスクH-25-2（東ソー社製）などが使用できる。なお、本実施例では、サンプル処理フィルターとして、ポアサイズ0.5μmのマイショリディスクH-25-5（東ソー社製）を使用した。）を通過させたものをGPCの試料とする。

（ii）分析条件

装置：HLC-8120GPC 東ソー（株）社製

DAWN EOS（Wyatt Technology社製）

高温差圧粘度検出器（Viscotek社製）

カラム：KF-807、806M、805、803（昭和電工社製）の4連カラムの組合せ

検出器1：多角度光散乱検出器 Wyatt DAWN EOS

検出器2：高温差圧粘度検出器

検出器3：ブライス型示差屈折計

温度：40℃

溶媒：THF

流速：1.0ml/min

注入量：400μl

本測定においては、絶対分子量に基づく分子量分布及び慣性二乗半径、固有粘度が、直接出力されるが、その測定理論は以下の通りである。

【0102】

[測定理論]

$M_{90} = R(\theta_{90}) / KC \cdots$ レイリー方程式

M_{90} ：90°における分子量

$R(\theta_{90})$ ：散乱角90°でのレイリー比

K ：光学定数（ $= 2\pi^2 n^2 / \lambda_0^4 N_A \cdot (dn/dc)^2$ ） C ：溶液濃度

$R_g = (1/6)^{1/2} ([\eta] M_{90} / \Phi)^{1/3} \cdots$ Flory Fox式 R_g ：慣性半径

η ：固有粘度

Φ ：形状要素

絶対分子量： $M = R(\theta_0) / KC$

$R(\theta_0) = R(\theta_{90}) / P(\theta_{90})$

$P(\theta_{90}) = 2/X^2 \cdot (e^{-X} - (1-X))$ ($X = 4\pi n / \lambda \cdot R_g$) λ ：波長

ここで、 (dn/dc) 値は、ハイブリット樹脂含有トナーでは0.089ml/g、ポリエステル樹脂のみ含有トナーでは0.078ml/g、直鎖ポリスチレンでは0.185ml/gとした。

【0103】

(2) 樹脂及びトナーの軟化点 (T_m) 測定方法

J I S K 7210に則り、高化式フローテスターにより測定されるものを指す。具体的には、高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて1 cm³の試料を昇温速度4℃/minで加熱しながら、プランジャーにより980 N/m²（10 kg/cm²）の荷重を与え、直径1 mm、長さ1 mmのノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

(3) 樹脂及びトナーのガラス転移温度 (T_g) 及びワックスの融点の測定

測定装置：示差走査型熱量計 (DSC)、MDSC-2920 (TA Instruments社製)

ASTM D3418-82に準じて測定する。

測定試料は2～10 mg、好ましくは3 mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用いて、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下測定を行う。2回目の昇温過程で得られる、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線をもって解析を行う。

ガラス転移温度 (T_g) については、得られたDSC曲線より中点法で解析を行った値を用いる。また、ワックスの融点については、得られたDSC曲線の吸熱メインピークの温度値を用いる。

【0104】

(4) トナー粒子の重量平均粒径の測定方法

本発明において、トナー粒子の重量平均粒径 (D₄) は、コールターカウンターのマルチサイザーII（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1% NaCl水溶液を調製する。該電解液として、例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用出来る。

測定方法としては、前記電解水溶液100～150 ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5 ml加え、更に測定試料を2～20 mg加える。上記測定試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、上記測定装置により、アパーチャーとして100 μmアパーチャーを用いて、粒径2.00乃至40.30 μmのトナー粒子の体積及び個数を下記のチャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。その算出結果から、トナー粒子の重量平均粒径 (D₄) を求める。

チャンネルとしては、2.00～2.52 μm；2.52～3.17 μm；3.17～4.00 μm；4.00～5.04 μm；5.04～6.35 μm；6.35～8.00 μm；8.00～10.08 μm；10.08～12.70 μm；12.70～16.00 μm；16.00～20.20 μm；20.20～25.40 μm；25.40～32.00 μm；32.00～40.30 μmの13チャンネルを用いる（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）。

(5) トナー中の樹脂成分のTHF不溶分の含有量 (THF不溶分量)

トナーを2 g秤量し、円筒ろ紙（例えばNo. 86 Rサイズ28×10 mm 東洋ろ紙社製）に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒としてTHF 200 mlを用いて、16時間抽出する。このとき、THFの抽出サイクルが約4～5分に1回になるような還流速度で抽出を行う。抽出終了後、円筒ろ紙を取り出し、秤量することによってトナーの不溶分を得る。

トナーが樹脂成分以外の磁性体又は顔料の如き、THF不溶分を含有している場合、円筒ろ紙に入れたトナーの質量をW₁ gとし、抽出されたTHF可溶樹脂成分の質量をW₂ gとし、トナーに含まれている樹脂成分以外のTHF不溶成分の質量をW₃ gとすると、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分の含有量は下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分 (質量\%)} = [W_1 - (W_3 + W_2)] / (W_1 - W_3) \times 100$$

【実施例】

10

20

30

40

50

【0105】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例にのみ限定されるものではない。尚、結着樹脂において、ポリエステルユニットの部分を P E S 部、及び、スチレンアクリルユニットの部分を S t A c 部ともいう。

【0106】

<結着樹脂 1 の製造例>

(P E S 部 [P-1] の処方)

- ・ビスフェノール A エチレンオキシド (2.2 mol 付加物) : 46.5 mol %
- ・テレフタル酸 : 32.5 mol %
- ・アジピン酸 : 6.5 mol %
- ・無水トリメリット酸 : 5.0 mol %
- ・フマル酸 : 1.5 mol %
- ・アクリル酸 : 4.0 mol %

10

【0107】

上記ポリエステルモノマーの混合物 80 質量部を 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 160℃で攪拌する。そこに、ビニル系共重合モノマー (S t A c 部 [S-1]、スチレン : 84.0 mol % と 2-エチルヘキシルアクリレート : 14.0 mol %) と重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 2.0 mol % を混合したもの 20 質量部を滴下ロートから 4 時間かけて滴下した。その後、160℃で 5 時間反応した後、230℃に昇温してジブチル錫オキシドをポリエステルモノマー成分の総量に対し 0.2 質量% 添加し、6 時間縮重合反応を行った。さらに 240℃に温度を上昇させ、エチレングリコール 2.0 mol % を添加し、さらに 2 時間縮重合反応を行った (縮重合 1)。その後、ステアリン酸 2.0 mol % 及びワックス A (融点 75℃、炭素数 40、Cw/Cr = 2.2、Mw : 750 のパラフィンワックス) を樹脂 100 質量部に対し 2.0 質量部を添加し、さらに 2 時間縮重合反応を行った (縮重合 2)。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 1 を得た。(表 1~3 参照)。

20

【0108】

上記のような製法にするのは、本発明の特徴である分岐末端に長鎖モノマーを結合させる上で最良の形態であるためである。まずビニル系共重合モノマーや不飽和ポリエステル樹脂を付加重合反応させるのは、高分子量の主鎖を得るためである。この主鎖の分子量をコントロールする事で所望の粘度が得られやすくなる。

30

次にポリエステルユニットの原料モノマーを 2 段階に分け、縮重合反応させる。第一ステップでは主鎖のポリマーに側鎖のモノマーを重合させ、分岐度の高い分岐ポリマーを作製する。第二ステップでは長鎖モノマーの縮重合反応を行う事で、分岐末端に長鎖モノマーを結合する。

この結着樹脂 1 の諸物性については表 4 に示した通りである。

【0109】

<結着樹脂 2~9 の製造例>

表 1~2 に記載のモノマーと表 3 記載の条件に変更する以外は結着樹脂 1 の製造例に従い、結着樹脂 2~9 を得た。これらの諸物性については表 4 に示した通りである。

40

<結着樹脂 10~11 の製造例>

表 1 に記載のポリエステルモノマーの混合物 (P-10 又は P-11) 80 質量部を 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 160℃で攪拌する。そこに、表 2 に記載のビニル系共重合モノマー (S-1 又は S-2) と表 3 に記載の重合開始剤であるベンゾイルパーオキシドを混合したもの 20 質量部を滴下ロートから 4 時間かけて滴下した。その後、160℃で 5 時間反応した後、230℃に昇温してジブチル錫オキシドをポリエステルモノマー成分の総量に対し 0.2 質量% 及び表 3 に記載のワックスを添加し、6 時間縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 10~11 を得た。

50

【0110】

<結着樹脂12～14の製造例>

ポリエステルモノマーの混合物（P-12、P-13又はP-14）及びジブチル錫オキシドをポリエステルモノマー100質量部に対し0.2質量部を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて230℃に昇温して縮重合反応を行った。さらに、そこに表3に記載のワックスを添加した。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎してポリエステル樹脂である結着樹脂12～14を得た。これらの諸物性については表4に示した通りである。

【0111】

<結着樹脂15～16の製造例>

4口フラスコ内にキシレンを投入し、120℃に昇温した。該フラスコ内を窒素で十分に置換した後、攪拌しながら表2に記載のモノマー（S-3又はS-4）と重合開始剤として表3に記載されたベンゾイルパーオキシドを混合したものを該フラスコに4時間かけて滴下した。さらに、そこに表3に記載のワックスを添加した。そして、減圧下で溶媒を蒸留除去することで、結着樹脂15～16を得た。これらの諸物性については表4に示した通りである。

【0112】

<実施例1>

（トナーNo. 1の調製）

- ・結着樹脂1 70質量部
- ・結着樹脂10 30質量部
- ・磁性酸化鉄粒子a
（平均粒径0.14μm、Hc（抗磁力）=11.5kA/m、σs（飽和磁化）=90Am²/kg、σr（残留磁化）=16Am²/kg） 90質量部

・荷電制御剤-1

（1.5×10⁻⁴の固有粘度：2.5×10⁻¹dl/g、Mw：27000、Tg：76℃、酸価：25mgKOH/g） 2質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。この時、混練された樹脂の温度が150℃になるように滞留時間をコントロールした。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を利用した多分割分級機（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）を用いて分級し、重量平均粒径6.8μmのトナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカ微粉体（BET法で測定した窒素吸着による比表面積が140m²/g）を1.0質量部とチタン酸ストロンチウム3.0質量部を外添混合し目開き150μmのメッシュで篩い、トナーNo. 1を得た。トナー内添処方及び物性値を表5、6に記す。また、GPC-RALLS-粘度計分析装置によって得られたトナーNo. 1の測定結果を図2～4に示す。

なお、荷電制御剤-1は、以下の製造方法によって合成されたものである。

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール200質量部、2-ブタノン150質量部及び2-プロパノール50質量部を添加し、モノマーとしてスチレン78質量部、アクリル酸n-ブチル15質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部を添加して攪拌しながら70℃まで加熱した。重合開始剤である2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を1時間かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更に2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して更に5時間攪拌して重合を終了した。重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎して荷電制御剤-1を得た。

【0113】

<トナーの評価>

上記トナー No. 1 を用い、以下に示す方法でその評価を実施した。

(1) 現像性の評価 (画像濃度及びカブリの測定)

現像性は、画像濃度及びカブリの測定結果により評価した。

市販の複写機 (IR-6010 キヤノン製) を 1.4 倍のプリントスピードに改造し、定着器から定着ウェブを取り除いた。この複写機を用い、23℃、5%RH (NL) の環境と 32℃、80%RH (HH) の両環境で印字比率 4% のテストチャート (キヤノン販売 (株) 社 オフィスプランナー SK 紙) を 3 万枚連続して画出した。画像濃度は、マクベス濃度計 (マクベス社製) で SPI フィルターを使用して、反射濃度測定を行い、1cm 角の画像を測定することで求めた。一方、カブリは、反射濃度計 (リフレクトメーターモデル TC-6DS 東京電色社製) を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪値を D_s 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を D_r とし、 $D_s - D_r$ をカブリ量として評価を行った。数値が少ないほどカブリ抑制が良い。これらの評価を 3 万枚時に行った。結果を表 7 に示す。3 万枚後の画像濃度が 1.35 以上、カブリが 1.5 以下であれば問題ないレベルである。

【0114】

(2) 画像の評価

上記現像性の評価で用いた装置及び方法に従い、32℃、80%RH (HH) の環境で印字比率 4% のテストチャート (キヤノン販売 (株) 社 オフィスプランナー SK 紙) を用いて、3 万枚の連続プリント試験を行った後、3 万枚目の画像を目視確認する事により、画像の評価を行った。結果を表 7 に示す。下記評価基準において B 以上であれば問題ないレベルである。

(評価基準)

- A: 黒ポチ等画像欠陥が全く無い
- B: 画像上に 4 点以下の黒ポチが発生する。
- C: 画像上に 5～10 点の黒ポチが発生する。
- D: 画像上に 11 点以上の黒ポチが発生する。

【0115】

(3) 定着性の評価

市販の複写機 (IR-6010 キヤノン製) から定着器を取り外し、常温常湿度環境下 (23℃/60%) において A4 紙 (キヤノン販売 (株) 社 オフィスプランナー SK 紙) に 2cm 角の画像 5 点出力させた。この際の未定着画像ののり量は 0.6 mg/cm^2 とした。一方、市販の Hewlett-Packard 社製レーザービームプリンター Laser Jet 4300n の定着器を外部へ取り出し、該プリンター外でも動作し、定着ローラー温度、プロセススピード、加圧力を任意に設定可能になるように改造した。この改造された定着器に上記未定着画像を通紙し、定着画像を得た。通紙時の条件としては、定着ローラーの表面温度を 140℃、プロセススピードを 1.1 倍、加圧力 12.0 kgf/cm^2 とした。この定着画像を、50 g/cm^2 の荷重をかけたシルボン紙 (Lenz Cleaning Paper “dasper (R)” : Ozu Paper Co. Ltd 製) により 5 回摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率 (%) で評価した。尚、画像濃度は上記 (1) で用いた方法で測定した。結果を表 7 に示す。下記評価基準において B 以下において問題が生じるレベルである。

(評価基準)

- A: 10% 未満
- B: 10% 以上、15% 未満
- C: 15% 以上、20% 未満
- D: 20% 以上

【0116】

(4) 巻きつきオフセットの評価

市販の複写機 (IR-6010 キヤノン製) から定着器を取り外し、トナーの載り量を 1.0 mg/cm^2 になるように調整し、薄紙として第 2 原図用紙に図 1 に示すような未

定着画像（印字比率：10%）を作成した。これを、高温・高湿環境（32℃、80%RH）にて、プロセススピードを50mm/sec、加圧力5.0MPa、温調240℃となるように設定した定着装置に通紙する事で評価した。結果を表7に示す。下記評価基準においてC以下において問題が生じるレベルである。

（評価基準）

A：巻きつきオフセットが発生しない。

B：巻きつきは発生しないが、通紙により紙がカールし、且つ定着ローラへのオフセットが発生する。

C：定着ローラへの巻きつきが発生

【0117】

10

（5）排紙接着抑制性

（1）で使用した複写機を用い、高温高湿環境（35℃、90%RH）下で、2cm角の画像の測定テストチャート（A4紙（キヤノン販売（株）社 オフィスプランナーSK紙）、のり量は0.6mg/cm²）100枚印刷した時の100枚目の5点の平均透過濃度をマクベス濃度計（マクベス社製）で測定した時の値をD1とした。次に、5000枚耐久後、積み重なった紙の中から100枚目をはがしとり、上記と同様に濃度測定した。この時の値をD2とする。D1-D2の値を計算し、その差に応じ、以下のようにランク分けを行った。結果を表7に示す。下記評価基準においてC以下において問題が生じるレベルである。

（評価基準）

20

A：剥がれ白抜け点無し

B：濃度低下0.1以上0.2未満

C：濃度低下0.2以上0.4未満

D：濃度低下0.4以上0.6未満

E：濃度低下0.6以上

【0118】

（6）保存性の評価

トナー10gを50ccのポリカップに計りとり、50gの重りを載せた状態で50℃湿度20%の恒温槽に7日間放置した後のブロッキング性を以下の評価基準を用いて目視評価を行った。結果を表7に示す。下記評価基準においてB以下において問題が生じるレベルである。

30

A： 全く固まっている様子がない

B： 塊があるが、カップを回すうちに小さくなってほぐれてくる

C： カップを回してほぐしても塊が残る

D： 大きな塊があり、カップを回してもほぐれない

【0119】

<実施例2～12>

（トナーNo. 2～12の調製）

表5に記載の処方では実施例1と同様にして、トナーNo. 2～12を作成し、実施例1と同様の方法でトナーの評価を実施した。得られたトナーの物性値を表6に、評価結果を表7に示す。

40

【0120】

<実施例13>

（トナーNo. 13の調製）

・結着樹脂1	20質量部
・結着樹脂10	80質量部
・荷電制御剤-2	2質量部
・カーボンブラック	5質量部

トナー粒子の処方を上記に変更した以外は実施例1と同様の方法でトナーNo. 13を作成し、実施例1と同様の方法でトナーの評価を実施した。得られたトナーの物性値を表6

50

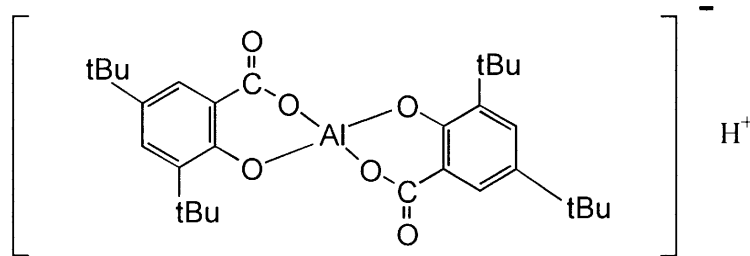
に、評価結果を表 7 に示す。

さらに、トナー No. 13 においてカーボンブラックの代わりにピグメントレッド 57 を用いたマゼンタトナー (M) と、トナー No. 13 においてカーボンブラックの代わりにピグメントイエロー 74 を用いたイエロートナー (Y) と、トナー No. 13 においてカーボンブラックの代わりにピグメントブルー 15 : 3 を用いたシアントナー (C) と、そしてトナー No. 13 (K) を用いて、YMC K フルカラー成分現像評価を行った。各カラートナーは、上記評価項目に関して良好な結果を得た。

【0121】

上記荷電制御剤 2 には、下記構造 (I) の化合物を使用した。

【化 2】



(I)

【0122】

<実施例 14>

(トナー No. 14 の調製)

- ・結着樹脂 1 70 質量部
- ・結着樹脂 10 30 質量部
- ・磁性酸化鉄粒子 a
(平均粒径 0.14 μm、Hc = 11.5 kA/m、σs = 90 Am²/kg、σr = 16 Am²/kg) 90 質量部
- ・荷電制御剤 1
(1.5 × 10⁻⁴ の固有粘度 : 2.5 × 10⁻¹ dl/g、Mw : 27000、Tg : 76 °C、酸価 : 25 mg KOH/g)

2 質量部

- ・荷電制御剤 2 0.5 質量部

トナー粒子の処方を上記に変更した以外は実施例 1 と同様の方法でトナー No. 14 を作成し、実施例 1 と同様の方法でトナーの評価を実施した。得られたトナーの物性値を表 6 に、評価結果を表 7 に示す。

【0123】

[比較例 1 ~ 6]

表 5 に記載したように処方を変更した以外は実施例 1 と同様の方法でトナー No. 15 ~ 20 を作成し、実施例 1 と同様の方法でトナーの評価を実施した。得られたトナーの物性値を表 6 に、評価結果を表 7 に示す。なお、表 5 において記載されている結着樹脂の製造に使用したワックス A の代わりに用いているワックス B は、融点 108 °C、炭素数 83、Mw : 1200 のフィッシャートロップシュワックスである。また、荷電制御剤 1 の代わりに用いている荷電制御剤 3 は、下記構造式 (II) で示される化合物である。

【0124】

荷電制御剤 3

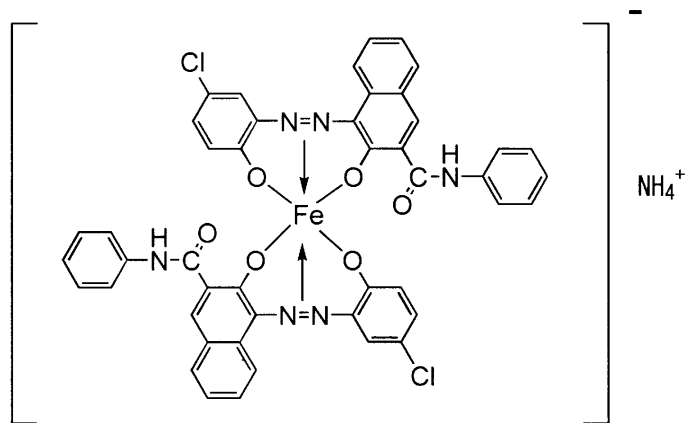
10

20

30

40

【化 3】



10

(I I)

【 0 1 2 5 】

【表 1】

表1.樹脂組成一覧(PES部)

	BPA-PO (mol%)	BPA-EO (mol%)	DSA (mol%)	TPA (mol%)	アジピン酸 (mol%)	TMA (mol%)	FA (mol%)	アクリル酸 (mol%)	IPA (mol%)	添加物の種類/ 比率 (mol%)
P-1	-	46.5	-	32.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-2	-	46.5	-	32.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-3	-	46.5	-	32.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-4	-	47.5	-	32.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-5	-	48.5	-	33.5	5.0	4.0	1.0	4.0	-	-
P-6	-	48.5	1.0	33.0	5.5	3.0	1.0	4.0	-	-
P-7	-	47.0	-	32.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-8	-	43.5	-	30.5	5.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-9	-	47.5	-	33.5	6.5	5.0	1.5	4.0	-	-
P-10	22.5	27.5	2.5	42.0	-	2.0	-	3.5	-	-
P-11	32.4	16.3	4.1	33.7	6.3	5.0	-	2.2	-	-
P-12	22.5	25.5	-	-	-	-	-	-	48.0	E/4.0
P-13	24.1	27.5	-	43.0	-	5.0	-	-	-	F/0.4
P-14	23.5	26.5	-	45.0	-	5.0	-	-	-	-

BPA-PO:ビスフェーラルAプロピレンオキシド付加物

A:ステアリン酸

BPA-EO:ビスフェーラルAエチレンオキシド付加物

B:アラキジン酸

DSA:ドデセニルコハク酸

C:パルミチン酸

TPA:テレフタル酸

D:オクタデシルアルコール

TMA:無水トリメリット酸

FA:フマル酸

IPA:イソフタル酸

E:インホロンジイソシアネート

F:酸変性ポリプロピレンワックス

【表 2】

表2.樹脂組成一覧(StAc部)

	St	2EHA	BA	DVB	添加物の種類/比率
S-1	84.0 mol%	14.0 mol%	-	-	-
S-2	89.0 mol%	7.0 mol%	-	-	-
S-3	87.8 mol%	-	10.0 mol%	-	F/0.2 mol%
S-4	73質量部	-	26.5質量部	0.004質量部	-

St:スチレン

2EHA:2-エチルヘキシルアクリレート

F:酸変性ポリプロピレンワックス

BA:ブチルアクリレート

DVB:ジブチルベンゼン

10

20

30

40

【表 3】

表3.結着樹脂の製造方法

表3. 粘着樹脂の組成 (%)								
	PES部/添加量	StAc部/添加量	ベンゾイルパーオキシサド の比率	縮重合1		縮重合2		ワックス/ 添加量
				添加物の種類/比率		添加物の種類/比率		
結着樹脂1	P-1/80	S-1/20	2.0mol%	EG/2.0mol%		ステアリン酸/2.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂2	P-2/80	S-1/20	2.0mol%	EG/2.0mol%		アラキジン酸/2.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂3	P-3/80	S-1/20	2.0mol%	EG/2.0mol%		パルミチン酸/2.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂4	P-4/80	S-1/20	2.0mol%	-		オクタデシルアルコール/3.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂5	P-5/80	S-1/20	2.0mol%	EG/2.0mol%		ステアリン酸/2.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂6	P-6/80	S-1/20	2.0mol%	EG/2.0mol%		ステアリン酸/2.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂7	P-7/80	S-1/20	2.0mol%	EG/1.5mol% パルミチン酸/2.0mol%		-		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂8	P-8/80	S-1/20	2.0mol%	EG/5.0mol%		ステアリン酸/5.0mol%		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂9	P-9/80	S-1/20	2.0mol%	EG/1.0mol%		ステアリン酸/1.0mol%		ワックスB/ 2.0質量部
結着樹脂10	P-10/80	S-2/20	4.0mol%	-		-		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂11	P-11/80	S-1/20	2.0mol%	-		-		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂12	P-12/100	-	-	-		-		ワックスA/ 2.0質量部
結着樹脂13	P-13/100	-	-	-		-		ワックスB/ 2.0質量部
結着樹脂14	P-14/100	-	-	-		-		ワックスB/ 2.0質量部
結着樹脂15	-	S-3/100	2.0mol%	-		-		ワックスB/ 2.0質量部
結着樹脂16	-	S-4/100	0.5質量部	-		-		ワックスA/ 2.0質量部、 ワックスB/ 2.0質量部

EG:エチレングリコール

【表 4】

表4.結着樹脂の物性一覧

GPC-RALLS-粘度計分析結果												軟化点 (°C)	T _g (°C)
	固有粘度 5.0×10 ⁻² dl/g 以下の割合 [質量%]	固有粘度 1.5×10 ⁻¹ dl/g 以上の割合 [質量%]	絶対分子量 1.5×10 ⁴ での 固有粘度 [dl/g]	絶対分子量 1.0×10 ⁵ での 固有粘度 [dl/g]	分子量分布			慣性二乗半径					
					Mp	Mw	Mw/Mn	R _g [nm]					
結着樹脂1	3.5	42.3	6.2×10 ⁻²	2.8×10 ⁻¹	20510	1.02×10 ⁶	39.0	15.2	121.3	51.3			
結着樹脂2	3.1	43.2	7.5×10 ⁻²	3.0×10 ⁻¹	23100	1.23×10 ⁶	38.0	15.4	122.7	52.1			
結着樹脂3	3.8	41.1	5.3×10 ⁻²	2.7×10 ⁻¹	19500	9.80×10 ⁵	35.0	15.0	120.1	51.1			
結着樹脂4	3.5	42.1	6.3×10 ⁻²	2.8×10 ⁻¹	20321	1.00×10 ⁶	38.0	15.0	121.3	51.3			
結着樹脂5	4.2	39.7	5.1×10 ⁻²	2.5×10 ⁻¹	19000	9.54×10 ⁵	34.0	16.2	119.2	51.0			
結着樹脂6	5.8	37.4	5.0×10 ⁻²	2.4×10 ⁻¹	18700	9.32×10 ⁵	34.0	16.6	118.7	50.8			
結着樹脂7	1.8	48.6	9.2×10 ⁻²	3.0×10 ⁻¹	25400	2.52×10 ⁶	43.0	14.6	126.4	53.2			
結着樹脂8	7.2	35.2	5.0×10 ⁻²	2.1×10 ⁻¹	18500	9.12×10 ⁵	33.0	17.2	117.5	50.9			
結着樹脂9	1.8	53.2	9.5×10 ⁻²	3.4×10 ⁻¹	26300	2.84×10 ⁶	44.0	13.2	125.3	53.6			
結着樹脂10	31.2	2.6	1.5×10 ⁻²	-	10820	12700	1.1	4.8	95.3	52.1			
結着樹脂11	0.0	88.4	1.0×10 ⁻¹	3.8×10 ⁻¹	28510	4.50×10 ⁶	38.0	18.3	135.8	54.3			
結着樹脂12	15.2	12.1	1.0×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹	22100	2.70×10 ⁶	37.0	17.4	125.1	52.1			
結着樹脂13	14.2	9.2	1.1×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	23000	3.20×10 ⁶	39.0	17.6	121.3	53.4			
結着樹脂14	8.6	9.5	1.2×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻¹	24100	4.10×10 ⁶	38.0	15.5	120.0	51.1			
結着樹脂15	0.0	71.4	2.0×10 ⁻¹	4.2×10 ⁻¹	28300	5.32×10 ⁶	41.0	23.5	135.2	57.5			
結着樹脂16	6.3	80.4	2.4×10 ⁻¹	8.8×10 ⁻¹	32500	9.85×10 ⁶	45.0	42.1	140.3	58.6			

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

【表 5】

表5.トナー処方

	トナーNo.	結着樹脂(1)	結着樹脂(2)	結着樹脂の 混合比率 (1)/(2)	荷電制御剤	ワックス	磁性酸化鉄粒子
実施例1	1	結着樹脂1	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例2	2	結着樹脂2	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例3	3	結着樹脂3	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例4	4	結着樹脂4	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例5	5	結着樹脂5	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例6	6	結着樹脂6	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例7	7	結着樹脂7	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例8	8	結着樹脂8	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例9	9	結着樹脂9	結着樹脂10	70/30	1	A	a
実施例10	10	結着樹脂1	結着樹脂10	90/10	1	A	a
実施例11	11	結着樹脂1	結着樹脂10	30/70	1	A	a
実施例12	12	結着樹脂9	結着樹脂10	70/30	3	B	a
実施例13	13	結着樹脂1	結着樹脂10	20/80	2	A	-
実施例14	14	結着樹脂1	結着樹脂10	70/30	1, 2	A	a
比較例1	15	結着樹脂11	結着樹脂10	70/30	1	A	a
比較例2	16	結着樹脂12	-	100/0	1	A	a
比較例3	17	結着樹脂13	-	100/0	1	B	a
比較例4	18	結着樹脂14	-	100/0	3	B	a
比較例5	19	結着樹脂15	-	100/0	3	B	a
比較例6	20	結着樹脂16	-	100/0	3	B	a

【0130】

10

20

30

40

【表 6】

表6.1 ナー物性	GPC-RALLS-粘度計分析結果										軟化点 [°C]	T _g [°C]	THF 不溶分量 [質量%]
	固有粘度 5.0×10 ⁻² dl/g 以下の割合 [質量%]	固有粘度 1.5×10 ⁻¹ dl/g 以上の割合 [質量%]	絶対分子量 1.5×10 ⁴ での 固有粘度 [dl/g]	絶対分子量 1.0×10 ⁵ での 固有粘度 [dl/g]	分子量分布			慣性二乗半径					
					Mp	Mw	Mw/Mn		Rg[nm]				
実施例1	20.9	27.9	2.5×10 ⁻²	1.6×10 ⁻¹	20510	8.12×10 ⁵	33.1	11.3	118.5	54.2	22.0		
実施例2	18.1	28.2	4.6×10 ⁻²	1.8×10 ⁻¹	23100	8.43×10 ⁵	34.1	15.2	120.5	54.7	25.0		
実施例3	23.2	25.2	2.0×10 ⁻²	1.5×10 ⁻¹	19500	7.90×10 ⁵	35.0	10.5	117.4	53.2	21.5		
実施例4	21.2	27.6	2.4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻¹	20310	8.06×10 ⁵	32.5	11.1	118.4	54.1	21.9		
実施例5	27.3	24.3	1.8×10 ⁻²	1.4×10 ⁻¹	19000	6.84×10 ⁵	34.0	16.2	116.8	52.8	19.2		
実施例6	36.7	22.4	1.2×10 ⁻²	1.2×10 ⁻¹	18700	6.21×10 ⁵	34.0	17.4	116.1	51.8	18.8		
実施例7	15.2	37.8	5.2×10 ⁻²	1.8×10 ⁻¹	25400	9.25×10 ⁵	43.0	11.3	124.1	53.8	26.1		
実施例8	38.4	21.8	1.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	18500	8.33×10 ⁵	33.0	17.2	114.2	51.2	17.6		
実施例9	15.6	39.1	6.1×10 ⁻²	1.9×10 ⁻¹	26300	1.02×10 ⁶	44.0	9.8	123.4	53.1	25.7		
実施例10	15.3	30.3	3.1×10 ⁻²	1.8×10 ⁻¹	21500	8.33×10 ⁵	34.0	14.2	120.0	54.6	24.7		
実施例11	48.9	21.3	1.1×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	17500	6.98×10 ⁵	31.2	10.8	111.2	52.4	17.4		
実施例12	15.0	40.0	6.2×10 ⁻²	1.9×10 ⁻¹	26300	1.02×10 ⁶	44.0	9.8	123.4	53.1	32.2		
実施例13	49.1	20.9	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	17400	6.51×10 ⁵	32.1	10.4	108.9	52.0	16.8		
実施例14	21.4	27.6	2.4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻¹	20000	7.92×10 ⁵	32.1	11.8	119.5	54.4	27.8		
比較例1	6.7	19.7	7.6×10 ⁻²	2.0×10 ⁻¹	29100	1.23×10 ⁶	43.2	20.5	128.3	54.2	36.1		
比較例2	16.2	14.2	9.8×10 ⁻²	1.6×10 ⁻¹	23200	2.80×10 ⁶	44.2	23.1	120.0	53.0	4.7		
比較例3	15.6	10.2	1.1×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	24100	3.50×10 ⁶	43.2	24.5	117.2	53.1	19.8		
比較例4	10.2	10.4	1.1×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹	24800	4.47×10 ⁶	48.6	21.5	114.2	51.1	18.1		
比較例5	0.7	75.6	1.9×10 ⁻¹	3.3×10 ⁻¹	28300	4.85×10 ⁶	47.5	35.2	132.5	58.8	1.8		
比較例6	5.8	81.5	2.6×10 ⁻¹	9.1×10 ⁻¹	32500	9.85×10 ⁶	49.2	48.3	140.2	60.1	41.2		

【表 7】

表7 評価結果

	ウェブ無し・オイルレスで耐久安定性				定着性	ふち無し印刷 巻きつきオフセット性	排紙接着抑制性	画像評価	保存性
	HH		NL						
	濃度	かぶり	濃度	かぶり					
実施例1	1.45	0.7	1.43	0.8	A	A	A	A	A
実施例2	1.45	0.9	1.42	1.2	A	A	A	A	A
実施例3	1.46	0.8	1.42	0.8	A	A	A	A	A
実施例4	1.46	0.7	1.43	0.8	A	A	A	A	A
実施例5	1.42	0.8	1.42	0.9	A	A	A	A	A
実施例6	1.41	0.4	1.41	1.3	A	A	A	A	A
実施例7	1.36	1.1	1.39	1.4	A	A	A	A	A
実施例8	1.41	0.8	1.40	0.9	A	B	B	A	A
実施例9	1.35	1.2	1.38	1.4	A	A	A	B	A
実施例10	1.46	0.8	1.42	1.0	A	A	A	B	A
実施例11	1.45	0.7	1.43	0.8	A	B	B	A	A
実施例12	1.43	1.5	1.40	1.8	A	A	A	B	A
実施例13	1.45	0.9	1.42	1.2	A	B	B	A	A
実施例14	1.52	0.5	1.51	0.5	A	A	A	A	A
比較例1	1.30	1.0	1.34	1.8	B	C	C	C	B
比較例2	1.28	1.3	1.32	2.0	B	C	D	B	B
比較例3	1.25	1.6	1.31	2.3	B	C	E	B	B
比較例4	1.22	1.5	1.27	2.4	B	C	E	B	B
比較例5	1.18	1.6	1.21	2.2	C	C	D	D	C
比較例6	1.12	2.2	1.15	2.6	D	C	D	D	D

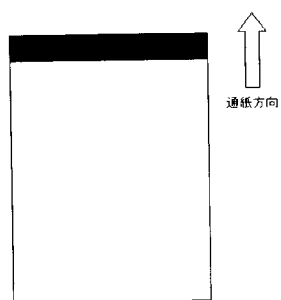
10

20

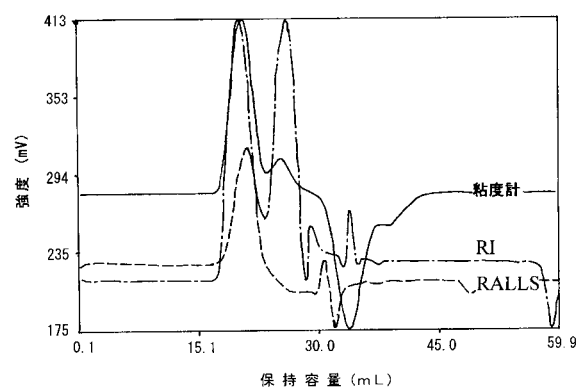
30

40

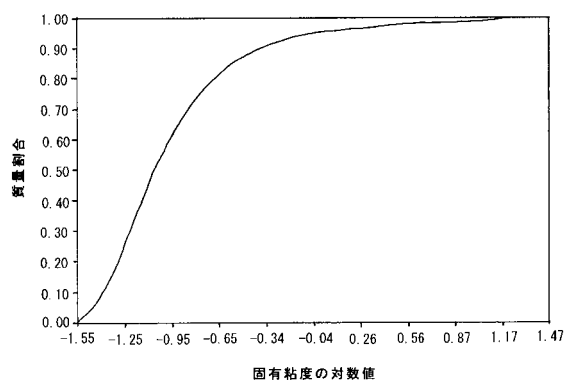
【図 1】



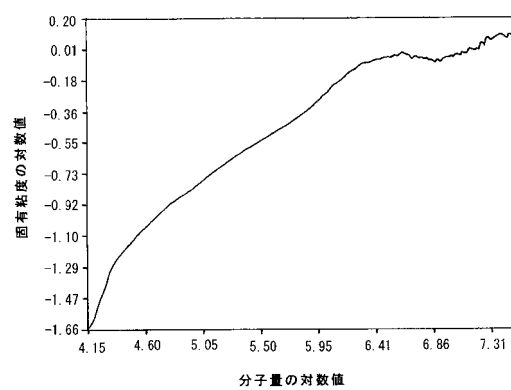
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 森部 修平
日本国東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山▲崎▼ 克久
日本国東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 吉羽 大輔
日本国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 平田 淳子
日本国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 藤本 雅己
日本国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
日本国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2001-356526 (JP, A)
特開2001-154418 (JP, A)
特開2005-134751 (JP, A)
特開2005-173063 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08

G03G 9/087