

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7233957号

(P7233957)

(45)発行日 令和5年3月7日(2023.3.7)

(24)登録日 令和5年2月27日(2023.2.27)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G 9/093(2006.01)

G 0 3 G 9/093

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/097(2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/097 3 6 5

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号	特願2019-31467(P2019-31467)	(73)特許権者	000001007
(22)出願日	平成31年2月25日(2019.2.25)		キヤノン株式会社
(65)公開番号	特開2020-24362(P2020-24362A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43)公開日	令和2年2月13日(2020.2.13)	(74)代理人	110002860
審査請求日	令和4年2月9日(2022.2.9)		弁理士法人秀和特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2018-146131(P2018-146131)	(72)発明者	嶋野 努
(32)優先日	平成30年8月2日(2018.8.2)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		キヤノン株式会社内
		(72)発明者	下田 卓
			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	中川 義広
			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	田川 麗央

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】

結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

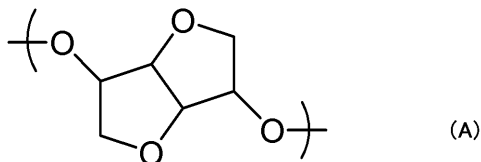
該結着樹脂が、非晶性樹脂Aを含有し、

該トナー粒子が、表面に被覆層を有し、

該被覆層が、非晶性樹脂Bを含有し、

該非晶性樹脂Bのガラス転移温度が、60以上90以下であり、

該非晶性樹脂Bが、下記式(A)で表される構造を有するポリエステル樹脂を含み、



該トナーの動的粘弾性測定において、

周波数1Hzで測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{Pa}$ となるときの温度をT(1Hz)とし、周波数20Hzで測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{Pa}$ となるときの温度をT(20Hz)とし、周波数20Hzで測定したときの、損失弾性率 G'' の貯蔵弾性率 G' に対する比(ta 20

n) の、60 以上90 以下の範囲における最大値を $\tan (P)$ としたときに、
 下記式 (1) ~ (4) を満たす、

$$\text{式 (1)} \quad T(20 \text{ Hz}) - T(1 \text{ Hz}) \quad 7.0$$

$$\text{式 (2)} \quad 0.80 \quad \tan (P) \quad 1.90$$

$$\text{式 (3)} \quad 60 \quad T(1 \text{ Hz}) \quad 80$$

$$\text{式 (4)} \quad 60 \quad T(20 \text{ Hz}) \quad 80$$

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記被覆層の厚さが、10 nm 以上200 nm 以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記非晶性樹脂 A が、スチレンアクリル系重合体部位を有する樹脂であり、

前記結着樹脂中の該スチレンアクリル系重合体部位を有する樹脂の含有量が、50 質量 % 以上である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記ワックスが、炭素数 2 以上 6 以下のジオールと炭素数 14 以上 22 以下の脂肪族モノカルボン酸とのエステル化合物を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記トナー中の前記ワックスの含有量が、5.0 質量 % 以上 20.0 質量 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記ワックスが、エチレングリコールジステアレート、エチレングリコールジパルミテート、及びエチレングリコールジベヘネートからなる群より選択されるエステル化合物を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット式記録法のような方法によって形成される静電潜像を現像してトナー画像を形成するために用いるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機のさらなる省電力化が求められている。これに対応するためには、より低い温度で速やかに溶解する、すなわち低温定着性に優れたトナーが好ましい。低温定着性に優れたトナーを得るために、ワックスをトナーに用いる検討がなされている。

ワックスは、結着樹脂を可塑させる目的で添加される。熱によって溶解したワックスが結着樹脂と相溶することで、トナーの溶解時の粘度が下がり、優れた低温定着性が得られる。このような背景から、特許文献 1 ~ 5 では、エステルワックスを用いたトナーが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2017 - 040772 号公報

特開 2017 - 044952 号公報

特許第 6020458 号公報

特開 2012 - 63574 号公報

特開 2006 - 267516 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

一方で、トナーの溶融時の粘度を下げた場合には、定着時に、定着部材にトナーが付着しやすくなる傾向にある（分離性の低下）。その結果、紙が定着部材に巻き付く不具合が生じやすくなる。また、トナーの分離性が低下すると、画像の一部が定着部材に付着し、ポツ抜け部分が生じやすくなる。そのため、低温定着性も低下する場合がある。

さらに、トナーは低温定着性に優れると同時に、耐熱保存性も両立することが求められている。しかしながら、結着樹脂を可塑させる目的で添加されるワックスは、結着樹脂との相溶性が高く、かつ融点が低くなる傾向にある。そのため、高温環境下で保存した場合に、トナー中に含有された一部のワックスが溶融したり、トナー粒子表面に染み出したりして、保存性が低下する場合がある。

よって、ワックスを用いたトナーにおいて、さらなる低温定着性と分離性、耐熱保存性との両立が求められている。

10

特許文献 1 及び 2 に記載されたトナーでは、エステルワックスを用いることで低温定着性を向上させているが、エステルワックスと結着樹脂との相溶性を十分に高くするという観点では十分でない。また、現像性の改良に用いている被覆層の影響によって、エステルワックスによる低温定着性を十分に発揮できていない場合があり、改善の余地があることがわかった。

特許文献 3 に記載されたトナーでは、相溶性の高いエステルワックスを用いているが、トナーの溶融粘度を適切に制御して分離性を良好にするという観点では十分でない。具体的には、耐ホットオフセット性との両立のために架橋性の重合性単量体を添加しているが、その影響により、低温定着性が阻害される場合がある。また、保存性の改良として用いている被覆層の設計に関しては、被覆層とエステルワックスの相溶性については考慮されておらず、分離性に関して改善の余地があることがわかった。

20

また、特許文献 4 及び 5 に記載されたトナーでは、相溶性の高いエステルワックスを用いているが、エステルワックスの融点を高く保ち耐熱保存性を良好にするという観点では十分でない。

本発明は、上記のような問題点を解決したトナーを提供するものである。

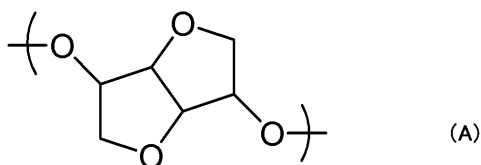
すなわち本発明は、低温定着性、分離性、及び耐熱保存性を両立したトナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

30

本発明は、結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、
 該結着樹脂が、非晶性樹脂 A を含有し、
 該トナー粒子が、表面に被覆層を有し、
 該被覆層が、非晶性樹脂 B を含有し、
 該非晶性樹脂 B のガラス転移温度が、6 0 以上 9 0 以下であり、
 該非晶性樹脂 B が、下記式 (A) で表される構造を有するポリエステル樹脂を含み、



40

該トナーの動的粘弾性測定において、

周波数 1 H z で測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ となるときの温度を $T(1 \text{ H z})$ とし、

周波数 2 0 H z で測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ となるときの温度を $T(20 \text{ H z})$ とし、

周波数 2 0 H z で測定したときの、損失弾性率 G'' の貯蔵弾性率 G' に対する比 ($\tan \delta$) の、6 0 以上 9 0 以下の範囲における最大値を $\tan \delta(P)$ としたときに、
下記式 (1) ~ (4) を満たす、

50

$$\begin{aligned} \text{式(1)} & \quad T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz}) \quad 7.0 \\ \text{式(2)} & \quad 0.80 \quad \tan(P) \quad 1.90 \\ \text{式(3)} & \quad 60 \quad T(1\text{Hz}) \quad 80 \\ \text{式(4)} & \quad 60 \quad T(20\text{Hz}) \quad 80 \end{aligned}$$

ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、低温定着性、分離性、及び耐熱保存性を両立したトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0007】

【図1】変形速度と、変形に必要な力の大きさについて説明した模式図

【図2】従来技術のトナーの弾性率を1Hzと20Hzの周波数で測定した図

【図3】本発明のトナーの弾性率を1Hzと20Hzの周波数で測定した図

【図4】ワックス単体の弾性率を1Hzと20Hzの周波数で測定した図

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明において、数値範囲を表す「 以上××以下」や「 ~××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

トナーの変形しやすさは、弾性率で表現することができる。弾性率はトナー等の材料を、一定量変形させるのに必要な力を数値化したものである。例えば、保存温度における弾性率が高いほど変形しにくく、保存性に優れると言える。また、トナーの溶融時の弾性率が低いほど、定着時のトナーの溶融粘度が低いため、定着性に優れると言える。

20

さらに、弾性率の測定パラメーターの一つに、変形速度がある。これは、弾性率を測定する際にトナーを変形させる速度のことであり、動的粘弾性測定装置を用いる際には周波数として設定される。例えば、トナーを一定量、速く変形させるには、大きな力が必要である。しかしながら、同じ変形量であっても、変形速度が遅くてもよければ、小さな力で変形可能である（図1）。

実際に、トナーの動的粘弾性測定において、周波数を変えて測定を行った例を図2に示す。周波数が低い条件で測定した場合に比べて、周波数が高い条件で測定した場合には、同じ測定温度であったとしても、より高い弾性率となっていることがわかる。

30

【0009】

実際にトナーを使用する場合に、上記した変形速度を適用すると、長期の保存や高温での保存等、トナーを保存する場合には、トナーにはじっくりと力がかかる。そのため、トナーの耐熱保存性は周波数の低い条件で測定した弾性率との相関が高いと考えた。一方で、定着工程においては、圧力が瞬間的にトナーにかかる。そのため、トナーの低温定着性は、周波数の高い条件で測定した弾性率との相関が高いと考えた。

以上の考えを基に検討を重ねた結果、周波数の低い条件で測定した弾性率の値が高く、かつ周波数の高い条件で測定した弾性率の値を低くすることで、耐熱保存性と低温定着性の両立が可能であることを見出した。

40

【0010】

すなわち、トナーの動的粘弾性測定において、周波数1Hzで測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ となるときの温度を $T(1\text{Hz})$ とし、周波数20Hzで測定し、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ となるときの温度を $T(20\text{Hz})$ としたときに、下記式(1)を満たすことが必要である。

$$\text{式(1)} \quad T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz}) \quad 7.0$$

【0011】

ここで、周波数1Hzでの測定値は、周波数の低い条件での弾性率であり、耐熱保存性に対応する値であると考えている。また、周波数20Hzでの測定値は、周波数の高い条件での弾性率であり、定着性に対応する値であると考えている。

50

具体的には、定着工程でトナーが加圧される時間は50ms程度であると想定されるため、周波数に換算すると20Hzになる。式(1)を満たすということは、周波数1Hzでの弾性率と、周波数20Hzでの弾性率の差が十分に小さいことを意味しており、耐熱保存性と低温定着性を高い水準で両立可能であることを意味している。

また、 $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ という値は、トナーが定着可能な弾性率想定した数値である。

本発明のトナーの弾性率の測定結果の一例を図3に示す。T(20Hz) - T(1Hz)の値が小さく、T(1Hz)の値を上げて耐熱保存性を向上させた場合にも、T(20Hz)の値が上がりにくいいため、優れた低温定着性を得ることができる。

【0012】

通常、トナーに用いられるような非晶性樹脂は、弾性率の周波数依存性が大きい。これは、分子の絡まりが加熱によって徐々にほぐれることで軟化するためであり、周波数を高くすると、分子の絡まりの相互作用がより強くなるため、弾性率が高くなる(図2に示した例)。

一方で、ワックスのような結晶性材料は、弾性率の周波数依存性が小さい。結晶性材料の場合、融点以上の温度に加熱することで結晶が崩れ、融解する。このとき、分子の絡まりとは関係なく融解するため、周波数を変えたとしても、弾性率が低下する温度は変わらない(図4)。そのため、ワックスの融解に伴う粘度低下をトナーに持たせることで、周波数依存性が小さいという特性が得られる。

【0013】

よって、T(20Hz) - T(1Hz)の値は、ワックスによる可塑効果を用いて制御することが好ましい。結着樹脂に対するワックスの相溶性が高いほど、可塑効果が高く、トナーの弾性率をより大きく低下させることができるため、T(20Hz) - T(1Hz)の値をより小さくできる。また、ワックスの分子量が小さいほど、トナーの弾性率を下げる効果が高く、T(20Hz) - T(1Hz)の値をより小さくできる。

T(20Hz) - T(1Hz)は、4.5以下であることが好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは-1.0以上であり、より好ましくは0以上である。

【0014】

上記特性を満たしただけでは、トナーと定着部材との付着力が高くなってしまいうため、分離性が低下し、紙が定着部材に巻き付く不具合が生じやすくなる。そのため、周波数20Hzで測定したときの、損失弾性率 G'' の貯蔵弾性率 G' に対する比(G''/G')(\tan)の、60以上90以下の範囲における最大値を $\tan(P)$ としたときに、下記式(2)を満たす必要がある。

$$\text{式(2)} \quad 0.80 \leq \tan(P) \leq 1.90$$

【0015】

$\tan(P)$ の値が小さいほど、損失弾性率に対する貯蔵弾性率の値が高いため、トナーが変形から元に戻ろうとする力が大きくなる。その結果、トナーが定着部材から剥がれようとする力が大きくなるため、分離性が向上する。そのため、 $\tan(P)$ の値は1.90以下である。一方で、 $\tan(P)$ が0.80よりも小さい場合には、トナーの変形が十分に起こらないため、低温定着性が低下する。

$\tan(P)$ は下記式(2')を満たすことが好ましい。

$$\text{式(2')} \quad 1.00 \leq \tan(P) \leq 1.90$$

さらに、 $\tan(P)$ は下記式(2'')を満たすことが好ましい。

$$\text{式(2'')} \quad 1.00 \leq \tan(P) \leq 1.70$$

【0016】

周波数20Hzで測定したときの \tan を用いる意味としては、巻き付きや分離が定着時の現象であるためである。さらに、定着時にはトナーが60以上90以下程度まで加熱されると考えられることから、上記した $\tan(P)$ を用いた。

$\tan(P)$ の値は、トナーの分子量、ガラス転移温度 T_g 、架橋度合い、カプセル化(被覆層)等によって制御することができる。低温定着性や耐熱保存性との両立の観点

10

20

30

40

50

から、被覆層の制御によって達成することが好ましい。

【0017】

また、本発明のトナーは下記式(3)、(4)を満たす。

$$\text{式(3)} \quad 60 \leq T(1\text{Hz}) \leq 80$$

$$\text{式(4)} \quad 60 \leq T(20\text{Hz}) \leq 80$$

$T(1\text{Hz})$ 及び $T(20\text{Hz})$ が 60 よりも低い場合には、耐熱保存性が低下する。また、 $T(1\text{Hz})$ 及び $T(20\text{Hz})$ が 80 よりも高い場合には、優れた低温定着性が得られない。下記式(3')、(4')を満たすことが好ましい。

$$\text{式(3')} \quad 60 \leq T(1\text{Hz}) \leq 70$$

$$\text{式(4')} \quad 60 \leq T(20\text{Hz}) \leq 75$$

【0018】

$T(1\text{Hz})$ 及び $T(20\text{Hz})$ の値を制御する手法としては、トナーの分子量、 T_g 、ワックスの添加量、ワックスの融点等によって制御することができる。ワックスの融点によって制御することが簡便であり好ましい。

以上説明したように、式(1)~(4)を満たすことで、優れた低温定着性と耐熱保存性を両立しつつ、溶融時の粘度を下げたトナーに発生しがちである分離性の低下についても高いレベルで両立可能である。

なお、 $T(1\text{Hz})$ 、 $T(20\text{Hz})$ 及び $\tan \delta(P)$ の測定方法については後述する。

【0019】

トナー粒子は、表面に被覆層を有することが好ましい。被覆層を有することで、より高い $\tan \delta(P)$ の値であったとしても、優れた分離性が得られる。結果として低温定着性と分離性を両立しやすくなる。

該被覆層によって分離性を向上させようとした場合、該被覆層を構成する材料と該ワックスの相溶性が低いことが好ましい。相溶性が低いことで、定着時に該被覆層が該ワックスに可塑されることなく、優れた分離性を得ることができる。一方で、このような設計をすると、定着時に被覆層が硬い状態で存在し、結着樹脂を覆った状態になるため、低温定着性が低下する場合がある。

【0020】

しかしながら本発明においては、トナー粒子に相溶性の高いワックスを用いることで $T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$ を小さくしたトナー粒子に、ワックスとの相溶性が低い被覆層を用いることで、低温定着性と分離性を両立できる。その理由については下記のように推測している。

トナー粒子の $T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$ が小さいということは、定着時に圧力が瞬間的にトナーにかかった場合でも、トナーの弾性率が十分に低下することを意味している。その結果、定着時にトナーが変形することで生じる、トナー粒子表面の被覆層のわずかな亀裂(隙間)からでも、結着樹脂が素早く染み出すことができるため、ワックスとの相溶性が低い被覆層を形成しても低温定着性が良好になると考えられる。

【0021】

さらに、ワックスと被覆層との相溶性が低いほど低温定着性と分離性がより良好となる傾向にある。このことから、ワックスと被覆層との相溶性が低いほど、ワックスと相溶性の高い結着樹脂との相互作用は少なく、結着樹脂が速やかに染み出すと考えている。

以上のように、 $T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$ を小さくしたトナー粒子に、ワックスとの相溶性が低い被覆層を用いることで、低温定着性と分離性とをより両立させやすくなる。

【0022】

また、被覆層の厚さが 10nm 以上 200nm 以下であることが好ましい。該範囲にあることで、 $\tan \delta(P)$ の値を所望の範囲に制御することが容易となる。被覆層の厚さが 10nm 以上であることで、より優れた分離性を得ることができ、200nm 以下であることで優れた低温定着性を得ることができる。被覆層の厚さは 15nm 以上 100nm 以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

被覆層の厚さは、被覆層に用いる材料の量によって制御することが簡便であり好ましい。
被覆層の有無、及び厚さの測定手法については後述する。

【0023】

被覆層は非晶性樹脂Bを含有し、非晶性樹脂Bのガラス転移温度 T_g が60 以上90 以下であることが好ましく、60 以上85 以下であることがより好ましい。

60 以上であることで、トナーの保存温度や定着温度においても高い弾性率が得られるため、より優れた耐熱保存性と分離性が得られる。90 以下であることで、トナー粒子の熔融温度と同じ温度領域で被覆層が軟化するため、トナーの定着温度における弾性率を下げることができ、より優れた低温定着性が得られる。

非晶性樹脂Bのガラス転移温度は、非晶性樹脂Bを構成する単量体の組成によって制御することができる。

10

非晶性樹脂Bのガラス転移温度の測定方法については後述する。

【0024】

非晶性樹脂Bに用いることのできる樹脂としては特に限定されることはなく、従来トナーに用いられる樹脂を使用することができる。例えば、ポリエステル樹脂；スチレンアクリル系樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；シリコーン樹脂などが挙げられる。

非晶性樹脂Bは、ポリエステル樹脂を含むことが好ましく、ポリエステル樹脂であることがより好ましい。ポリエステル樹脂は極性が高いため、ワックスとの相溶性が低い傾向にある。そのため、該被覆層がワックスによって可塑されにくくなり、 $\tan(P)$ の制御や、トナーの保存時におけるワックスの染み出しを抑制することができる。結果としてより優れた分離性と耐熱保存性が得られる。

20

非晶性樹脂Bの重量平均分子量は、5000～30000であることが好ましい。

【0025】

ポリエステル樹脂は、公知のポリエステル樹脂を用いることができる。

ポリエステル樹脂は、例えば、二塩基酸やその誘導体（カルボン酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物）と二価のアルコールに加え、必要に応じて三価以上の多塩基酸及びその誘導体（カルボン酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物）、一塩基酸、三価以上のアルコール、一価のアルコールなどを脱水縮合して得ることができる。

二塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン-1,10-ジカルボン酸等の脂肪族二塩基酸；フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族の二塩基酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、cis-1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸等の脂環式の二塩基酸等が挙げられる。

30

二塩基酸は、好ましくは芳香族の二塩基酸を含む。また、二塩基酸の誘導体としては、上記脂肪族二塩基酸、芳香族二塩基酸および脂環式二塩基酸のカルボン酸ハロゲン化物、エステル化物および酸無水物等が挙げられる。

40

【0026】

一方、二価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類；ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物等のビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物；キシレンジグリコール等のアラルキレングリコール類；1,4-シクロヘキサンジメタノール

50

、イソソルビド、スピログリコール、水素添加ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、4-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサノール、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、4,4'-ビスシクロヘキサノール、1,3-アダマンタンジオール等の脂環式のジオール類等が挙げられる。

二価のアルコールは、好ましくはビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を含む。

【0027】

三価以上の多塩基酸やその無水物としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサヘキサカルボン酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0028】

これらの材料の中でも、ポリエステル樹脂が、エチレングリコール、シュウ酸及びシュウ酸誘導体からなる群から選択される少なくとも一に由来する構造（すなわち、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ で表される構造及び $-C(=O)-C(=O)-$ で表される構造の少なくともいずれか）を有することが好ましい。ポリエステル樹脂が、エチレングリコールに由来する構造（すなわち、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ で表される構造）を有することがより好ましい。

このような構造を有する場合、ポリエステル樹脂中のエステル基の数が増えるため、極性の高いポリエステル樹脂となる。そのため、ワックスとの相溶性が下がり、該tan(P)を好ましい範囲に設計できる。結果として良好な分離性と、優れた低温定着性が得られる。

エチレングリコール、シュウ酸及びシュウ酸誘導体からなる群から選択される少なくとも一に由来する構造のポリエステル樹脂中の合計の含有量は、該ポリエステル樹脂の全モノマーユニットを基準としたモル%として、2.0モル%以上15.0モル%以下であることが好ましい。

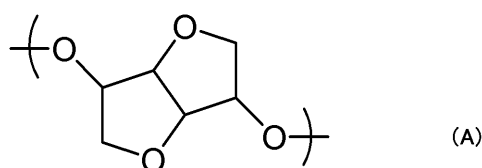
【0029】

また、ポリエステル樹脂がイソソルビドに由来する構造（すなわち、下記式(A)で表される構造）を有することも好ましい。イソソルビドに由来する構造は、分子構造中に酸素を有するため極性が高く、ワックスとの相溶性が低いポリエステル樹脂が得られる。さらに、イソソルビドは環状構造を有するため、ワックスが脂肪族のエステルワックスである場合、よりワックスと相溶性の低いポリエステル樹脂が得られる。結果として、さらに良好な分離性と、優れた低温定着性が得られる。

イソソルビドに由来する構造のポリエステル樹脂中の含有量は、該ポリエステル樹脂の全モノマーユニットを基準としたモル%として、2.5モル%以上30.0モル%以下であることが好ましい。

【0030】

【化1】



【0031】

結着樹脂は非晶性樹脂Aを含有する。非晶性樹脂Aは、スチレンアクリル系重合体部位を有する樹脂（より好ましくはスチレンアクリル系重合体、さらに好ましくはスチレンアクリル系共重合体）であり、結着樹脂中のスチレンアクリル系重合体部位を有する樹脂の含有量が、50質量%以上であることが好ましい。より好ましくは80質量%以上である

10

20

30

40

50

。上限は特に制限されないが、好ましくは 100 質量% 以下である。

これは、結着樹脂がスチレンアクリル系樹脂を主成分とすることが好ましいことを意味する。スチレンアクリル系樹脂は、極性が高くないためワックスとの相溶性が高く、ワックスの可塑効果を有効活用しやすい。そのため、上記した $T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$ の値の制御が容易であり、低温定着性と耐熱保存性との両立が可能である。

【0032】

結着樹脂には、非晶性樹脂 A に加え、従来トナーに用いられる樹脂を併用してもよい。

例えば、ポリエステル樹脂；スチレンアクリル系樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；シリコン樹脂などが挙げられる。

スチレンアクリル系重合体部位を形成し得る重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。

10

スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンのようなスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルのような不飽和カルボン酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸のような不飽和カルボン酸；マレイン酸のような不飽和ジカルボン酸；マレイン酸無水物のような不飽和ジカルボン酸無水物；アクリロニトリルのようなニトリル系ビニル単量体；塩化ビニルのような含ハロゲン系ビニル単量体；ニトロスチレンのようなニトロ系ビニル単量体など。これらは単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

【0033】

20

ワックスは、特に限定されるものではなく、下記のようなトナーに用いられる公知のワックスを用いることができる。

ベヘン酸ベヘニル、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸パルミチルのような 1 価のアルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、1 価のカルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；セバシン酸ジベヘニル、ヘキサジオールジベヘネートのような 2 価のアルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、2 価のカルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；グリセリントリベヘネートのような 3 価のアルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、3 価のカルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテートのような 4 価のアルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、4 価のカルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテートのような 6 価のアルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、6 価のカルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；ポリグリセリンベヘネートのような多価アルコールと脂肪酸カルボン酸のエステル、又は、多価カルボン酸と脂肪酸アルコールのエステル；カルナバワックス、ライスワックスのような天然エステルワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムのような石油系ワックス及びその誘導体；フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスのようなポリオレフィンワックス及びその誘導体；高級脂肪酸アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸のような脂肪酸；酸アミドワックス。

30

これらのワックスを単独で用いてもよいし、複数の種類を用いてもよい。

40

【0034】

この中でも、ワックスが、炭素数 2 以上 6 以下のジオールと炭素数 14 以上 22 以下の脂肪酸モノカルボン酸とのエステル化合物を含有することが好ましい。該エステル化合物は、スチレンアクリル系樹脂に対して特に相溶性が高く、かつ分子量が小さいため、優れた可塑効果を得ることができる。そのため $T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$ の値を小さくすることができ、より優れた低温定着性と耐熱保存性との両立が可能である。

また、直線性の高い化学構造であるため、融点と結晶性が高く、より優れた耐熱保存性が得られる。さらに、炭素数 2 のジオールと炭素数 14 以上 22 以下の脂肪酸モノカルボン酸とのエステル化合物を含有することがより好ましい。

ワックスの融点は、60 ~ 90 であることが好ましい。

50

トナー中のワックスの含有量は、5.0質量%以上20.0質量%以下であることが好ましい。上記範囲にあることで、低温定着性と耐熱保存性とが両立しやすくなる。より好ましくは、8.0質量%以上15.0質量%以下である。トナー中のワックスの含有量の測定方法は後述する。

【0035】

トナー粒子は、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、ブラック用着色剤、イエロー用着色剤、マゼンタ用着色剤、及びシアン用着色剤が挙げられる。

ブラック用着色剤としては、カーボンブラックなどが挙げられる。

イエロー用着色剤としては、モノアゾ化合物；ジスアゾ化合物；縮合アゾ化合物；イソインドリノン化合物；イソインドリン化合物；ベンズイミダゾロン化合物；アンスラキノ
ン化合物；アゾ金属錯体；メチン化合物；アリルアミド化合物などに代表されるイエロー
顔料が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー74, 93, 95, 109
, 111, 128, 155, 174, 180, 185などが挙げられる。

10

【0036】

マゼンタ用着色剤としては、モノアゾ化合物；縮合アゾ化合物；ジケトピロロピロール
化合物；アントラキノ化合物；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；ペリレン化合物などに代表
されるマゼンタ顔料が挙げられる。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, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220,
221, 238, 254, 269、C.I.ピグメントバイオレッド19などが挙げられ
る。

20

シアン用着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ
ン化合物；塩基染料レーキ化合物などに代表されるシアン顔料が挙げられる。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が挙げられる。

また、顔料とともに、着色剤として従来知られている種々の染料を用いることもできる。

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、1.0質量部以上20.0質量部
以下であることが好ましい。

【0037】

30

トナー粒子は、必要に応じて荷電制御剤、荷電制御樹脂、顔料分散剤などの、公知の材
料を含有してもよい。さらにトナー粒子は、必要により表面に有機ケイ素化合物や、熱硬
化性樹脂などの、公知の材料を有していてもよい。

【0038】

また、トナー粒子はそのままトナーとして用いてもよく、必要により外添剤などを混合
し表面に付着させることで、トナーとしてもよい。

外添剤としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子からなる群から選ば
れる無機微粒子又はその複合酸化物などが挙げられる。複合酸化物としては、例えば、シ
リカアルミニウム微粒子やチタン酸ストロンチウム微粒子などが挙げられる。

外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.01質量部以上8.0質量
部以下であることが好ましく、0.1質量部以上4.0質量部以下であることがより好ま
しい。

40

【0039】

トナー重量平均粒子径(D₄)は4.0μm以上9.0μm以下であることが好ましい
。上記範囲にあることで、被覆層の厚みの機能を有効に発現できるため、より優れた分離
性を得ることができる。重量平均粒子径(D₄)は4.0μm以上8.0μm以下である
ことがより好ましい。トナーの重量平均粒子径(D₄)は、トナーの添加剤や製造条件に
よって制御することができる。なお、トナーの重量平均粒子径(D₄)の測定方法につい
ては後述する。

【0040】

50

トナーの重量平均分子量 M_w は 20000 以上 120000 以下であることが好ましい。上記範囲にあることで優れた低温定着性と分離性の両立が可能である。重量平均分子量 M_w は 30000 以上 80000 以下であることがより好ましい。なお、トナーの重量平均分子量 M_w の測定方法については後述する。

トナーは、粉碎法、懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法など公知の方法で製造することが可能であり、製造方法は特に限定されるものではない。

【0041】

以下、各物性の測定方法に関して記載する。

<トナーの $T(1\text{Hz})$ 、 $T(20\text{Hz})$ 、 $\tan(P)$ の測定方法>

測定装置としては、回転平板型レオメーター「ARES」(TA INSTRUMENTS 社製)を用いる。 10

測定試料としては、トナーを 0.1 g 秤量し、室温 (25) の環境下で、錠剤成型器を用いて、直径 8.0 mm、厚さ 1.5 ± 0.3 mm の円板状に加圧成型した試料を用いる。

該試料を直径 8.0 mm の平行プレートに装着し、室温 (25) から 120 に 5 分間で昇温して 3 分間保持し、10 分間かけて 50 まで試料を冷却する。その後、30 分間保持してから測定を開始する。この際、初期のノーマルフォースが 0 になるようにサンプルをセットする。また、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整 (Auto Tension Adjustment ON) にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。測定は、以下の条件で行った。 20

(1) 直径 8.0 mm の平行プレートを用いた。

(2) 周波数 (Frequency) : 1 Hz 又は 20 Hz

(3) 印加歪初期値 (Strain) を 0.2 % に設定した。

(4) 50 以上 120 以下の温度範囲において、昇温速度 (Ramp Rate) 2.0 [/分] で測定を行う。なお、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード (Auto Strain) で測定を行う。

(5) 最大歪 (Max Applied Strain) を 20.0 % に設定する。

(6) 最大トルク (Max Allowed Torque) を 200.0 [g · cm] に設定し、最低トルク (Min Allowed Torque) を 0.2 [g · cm] に設定する。 30

(7) 歪み調整 (Strain Adjustment) を 20.0 % of Current Strain に設定する。測定においては、自動テンション調整モード (Auto Tension) を採用する。

(8) 自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) に設定する。

(9) 初期スタティックフォース (Initial Static Force) を 10 g に設定し、自動テンションセンシティビティ (Auto Tension Sensitivity) を 10.0 g に設定する。

(10) 自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモデュラス (Sample Modulus) : 1.00×10^6 Pa 以上とする。 40

上記条件で、周波数 1 Hz で測定した際の、損失弾性率 G'' が 1.00×10^6 (Pa) となるときの温度を $T(1\text{Hz})$ とし、周波数 20 Hz で測定した際の、損失弾性率 G'' が 1.00×10^6 (Pa) となるときの温度を $T(20\text{Hz})$ とする。

また、周波数 20 Hz で測定したときの、損失弾性率 G'' の貯蔵弾性率 G' に対する比 (G''/G') ($\tan(P)$) の、60 以上 90 以下の範囲における最大値を $\tan(P)$ とする。

【0042】

<トナー及び非晶性樹脂 B のガラス転移温度 (T_g) の測定方法>

トナー及び非晶性樹脂 B のガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて測定する。装置検出部の温度補正 50

はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、サンプル 1 m g を精秤し、これを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る。モジュレーション測定モードを用い、昇温速度 1 / 分、温度変調条件 ± 0.6 / 60 秒で 0 から 100 の範囲で測定を行う。昇温過程において比熱変化が得られるので、比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点をガラス転移温度 (T g) とする。

【 0 0 4 3 】

< トナー中のワックスの含有量の測定方法 >

トナー中のワックスの含有量は、示差走査熱量分析装置「 Q 1 0 0 0 」 (T A I n s t r u m e n t s 社製) を用いて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、まずワックス単体の吸熱量を測定する。

トナーに用いたワックスを (複数用いた場合は、トナーに用いた比率で混合したワックス) 1 m g 精秤し、これを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る。昇温速度 10 / 分で 0 から 150 に昇温し、150 にて 5 分間維持する。その後、冷却速度 10 / 分で 150 から 0 まで冷却を行う。続いて、0 で 5 分間維持したのちに、昇温速度 10 / 分で 0 から 150 まで昇温する。このときの D S C 曲線における吸熱ピークの吸熱量 H 1 (J / g) をワックス単体の吸熱量とする。

続いて、トナーの吸熱量を測定する。トナーを 1 m g 精秤し、これを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る。昇温速度 10 / 分で 0 から 150 に昇温し、このときの D S C 曲線における吸熱ピークの吸熱量 H 2 (J / g) をトナーの吸熱量とする。

上記の方法で測定したワックス単体の吸熱量とトナーの吸熱量から、下記式に従ってトナー中のワックスの含有量を測定した。

$$\text{トナー中のワックスの含有量 (質量 \%)} = H 2 / H 1 \times 1 0 0$$

【 0 0 4 4 】

< 被覆層の有無、被覆層の厚さの測定方法 >

被覆層の有無、被覆層の厚さの測定方法は、透過型電子顕微鏡で観察されるトナーの断面画像から測定する。透過型電子顕微鏡で観察されるトナーの断面は以下のようにして作製する。

以下、ルテニウム染色されたトナーの断面の作製手順を説明する。

まず、カバーガラス (松波硝子社、角カバーガラス ; 正方形 N o . 1) 上にトナーを一層となるように散布し、オスミウム・プラズマコーター (f i l g e n 社、O P C 8 0 T) を用いて、保護膜としてトナーに O s 膜 (5 n m) 及びナフタレン膜 (2 0 n m) を施す。

次に、P T F E 製のチューブ (1 . 5 m m × 3 m m × 3 m m) に光硬化性樹脂 D 8 0 0 (日本電子社) を充填し、チューブの上にカバーガラスをトナーが光硬化性樹脂 D 8 0 0 に接するような向きで静かに置く。この状態で光を照射して樹脂を硬化させた後、カバーガラスとチューブを取り除くことで、最表面にトナーが包埋された円柱型の樹脂を形成する。

超音波ウルトラミクロトーム (L e i c a 社、U C 7) により、切削速度 0 . 6 m m / s で、円柱型の樹脂の最表面からトナーの半径 (例えば、重量平均粒径 (D 4) が 8 . 0 μ m の場合は 4 . 0 μ m) の長さだけ切削して、トナー中心部の断面を出す。

次に、膜厚 100 n m となるように切削し、トナーの断面の薄片サンプルを作製する。このような手法で切削することで、トナー中心部の断面を得ることができる。

得られた薄片サンプルを、真空電子染色装置 (f i l g e n 社、V S C 4 R 1 H) を用いて、四酸化ルテニウム (R u O 4) ガス 5 0 0 P a 雰囲気で 1 5 分間染色し、透過電子顕微鏡 (T E M) (日本電子製 J E M 2 8 0 0) を用い、加速電圧 2 0 0 k V の条件でトナーの T E M 画像を作製する。

TEMのプローブサイズは1nm、画像サイズ1024×1024pixelにて画像を取得した。

該結着樹脂と該被覆層は、該トナーのTEM画像において異なるコントラストとして観察される。明暗の差は材料によって異なるが、本発明では該結着樹脂とはコントラストの異なる部分として観察される部分を、該被覆層とした。トナー粒子の輪郭線の長さのうち、80%以上に被覆層が存在する場合に、トナー粒子が被覆層を有すると判断する。

以下に示す該被覆層の厚さの計測については、市販の画像解析ソフトウェア、WinROOF（三谷商事株式会社製）を用いて行う。

無作為に選んだ10個のトナーのTEM画像において、各トナーについて、4点ずつ被覆層の厚みを計測する。具体的には、トナー断面の略中心で直行する2本の直線を引き、2本の直線上の、被覆層と交差する4点における、被覆層の厚みを計測する。被覆層の厚みは、トナーの断面の輪郭から、該結着樹脂と該被覆層の界面までの距離とする。全ての計測値の平均値を、トナーの被覆層の厚みとした。

【0045】

<重量平均分子量(Mw)の測定方法>

樹脂やトナーなどの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

まず、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

カラム：LF-604の2連[昭和電工(株)製]

溶離液：THF

流速：0.6ml/min

オープン温度：40

試料注入量：0.020ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0046】

<トナーの粒度分布の測定方法>

トナーの粒度分布は、以下のようにして算出する。

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

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解させて濃度が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。

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う。

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10.0μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後の

「アパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

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

【0047】

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

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

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを2mL添加する。(4) 前述(2)のビーカーを前述超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調製する。

(5) 前述(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、トナーを、トナーが10mgになるよう少量ずつ電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

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

(7) 測定データを装置付属の専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒子径(D4)及び個数平均粒子径(D1)を算出する。

【実施例】

【0048】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、実施例において部は、特に断りのない限り質量基準である。

実施例及び比較例に用いたワックスの名称及び物性を表1に示す。

【0049】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	組成	融点 T _m (°C)	分子量 (計算値)
ワックス1	エチレングリコール ジステアレート	75.8	595
ワックス2	エチレングリコール ジパルミテート	69.4	539
ワックス3	エチレングリコール ジベヘネート	82.8	707
ワックス4	ヘキサンジオール ジステアレート	63.4	651
ワックス5	ヘキサンジオール ジベヘネート	74.3	763
ワックス6	セバシン酸 ジベヘニル	73.4	819
ワックス7	ステアリン酸 ステアリル	61.8	537

10

20

【0050】

< ポリエステル樹脂 1 の製造例 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、単量体としてテレフタル酸 1.00 mol、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 mol 付加物 0.65 mol、エチレングリコール 0.35 mol を添加して、攪拌しながら温度 130 まで加熱した。その後、エステル化触媒としてジ(2-エチルヘキサン酸)錫を、上記単量体 100.00 部に対して 0.52 部を加え、温度 200 に昇温し所望の分子量になるまで縮重合した。

さらに、無水トリメリット酸を上記単量体 100.00 部に対して 3.00 部を加え、ポリエステル樹脂 1 を得た。

30

得られたポリエステル樹脂 1 の重量平均分子量 (M_w) は 20000、ガラス転移温度 (T_g) は 75、酸価は 8.2 mg KOH / g であった。

【0051】

< ポリエステル樹脂 2 ~ 8 の製造例 >

表 2 に記載の通り、酸成分及びアルコール成分の種類と mol 比を変更した以外は、ポリエステル樹脂 1 の製造例と同様にして、ポリエステル樹脂 2 ~ 8 を得た。

また、各ポリエステル樹脂の製造例において、所望の分子量になるよう、反応温度と時間を調整した。

【0052】

40

50

【表 2】

表 2

	組成	
	酸成分	アルコール成分
ポリエステル樹脂 1	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.35 mol
ポリエステル樹脂 2	テレフタル酸 0.90 mol アジピン酸 0.10 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.35 mol
ポリエステル樹脂 3	テレフタル酸 0.87 mol アジピン酸 0.13 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.35 mol
ポリエステル樹脂 4	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.15 mol イソソルビド 0.20 mol
ポリエステル樹脂 5	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.05 mol イソソルビド 0.30 mol
ポリエステル樹脂 6	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.60 mol エチレングリコール 0.30 mol
ポリエステル樹脂 7	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 0.65 mol エチレングリコール 0.30 mol
ポリエステル樹脂 8	テレフタル酸 1.00 mol	BPA-PO2 mol 付加物 1.00 mol

10

【0053】

なお、表中の BPA PO2 mol 付加物は、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 mol 付加物を示す。

得られたポリエステル樹脂 1 ~ 8 の物性について表 3 にまとめて示す。

【0054】

【表 3】

表 3

	T _g (°C)	M _w	酸価 (mg KOH/g)
ポリエステル樹脂 1	75	20000	8.2
ポリエステル樹脂 2	62	20000	8.0
ポリエステル樹脂 3	58	20000	9.2
ポリエステル樹脂 4	85	20000	8.5
ポリエステル樹脂 5	92	20000	8.0
ポリエステル樹脂 6	75	18000	24.2
ポリエステル樹脂 7	75	19000	14.5
ポリエステル樹脂 8	82	18000	7.8

30

【0055】

< ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液の製造例 >

ポリエステル樹脂 6 : 144 部

イソプロピルアクリルアミド (興人社製) : 16 部

酢酸エチル : 233 部

水酸化ナトリウム水溶液 (0.3 mol/L) : 0.1 部

上記成分を 1000 ml のセパラブルフラスコに入れ、70 で加熱し、攪拌して樹脂混合液を調製した。この樹脂混合液をさらに攪拌しながら、徐々にイオン交換水 373 部を加え、転相乳化させ、脱溶剤することによりポリエステル樹脂 6 微粒子分散液 (固形分濃度 : 30 質量%) を得た。分散液中の樹脂粒子の体積平均粒径は 110 nm であった。

【0056】

40

50

< ポリエステル樹脂 7 微粒子分散液の製造例 >

ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液の製造例において、ポリエステル樹脂 6 をポリエステル樹脂 7 に変更した以外は、ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液の製造例と同様にして、ポリエステル樹脂 7 微粒子分散液（固形分濃度：30 質量％）を得た。分散液中の樹脂粒子の体積平均粒径は 190 nm であった。

【0057】

< スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液 1 の製造例 >

スチレン：375部

ドデカンチオール：3.0部

上記成分を混合溶解したものに、アニオン性界面活性剤ダウファックス（ダウ・ケミカル社製）8.0部をイオン交換水800部に溶解した溶液を加えてフラスコ中で分散、乳化し、10分間ゆっくりと混合撹拌しながら、さらに、過硫酸アンモニウム6.0部を溶解したイオン交換水50部を投入した。次に、フラスコ内の窒素置換を行った後、フラスコ内の溶液を撹拌しながらオイルバスで70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液1を得た。スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液1中の粒子の体積平均粒径は90nm、固形分量は30質量％、Tgは100℃、重量平均分子量Mwは30000であった。

10

【0058】

< スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液 2 の製造例 >

スチレン：225部

n - ブチルアクリレート：75部

1,6 - ヘキサンジオールジアクリレート：0.5部

ドデカンチオール：3.0部

上記成分を混合溶解したものに、アニオン性界面活性剤ダウファックス（ダウ・ケミカル社製）8.0部をイオン交換水800部に溶解した溶液を加えてフラスコ中で分散、乳化し、10分間ゆっくりと混合撹拌しながら、さらに、過硫酸アンモニウム4.0部を溶解したイオン交換水50部を投入した。次に、フラスコ内の窒素置換を行った後、フラスコ内の溶液を撹拌しながらオイルバスで65℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液2を得た。スチレンアクリル樹脂微粒子分散液2中の粒子の体積平均粒径は80nm、固形分量は30質量％、Tgは54℃、重量平均分子量Mwは30000であった。

20

30

【0059】

< 結晶性ポリエステルの製造例 >

撹拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸1.0mol、1,6 - ヘキサンジオール1.0molを添加して撹拌しながら温度130℃まで加熱した。エステル化触媒としてチタン（IV）イソプロポキシドを、上記単量体100.0部に対して0.7部加えた後、温度180℃に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させ、結晶性ポリエステルを得た。結晶性ポリエステルの重量平均分子量（Mw）は15000、融点（Tm）は68.1℃であった。

以下にトナーの製造例を示す。トナー1～17を実施例として、トナー18～24を比較例として製造した。

40

【0060】

< トナー 1 の製造例 >

・スチレン

60.0部

・着色剤

6.0部

（C.I.Pigment Blue 15：3、大日精化社製）

上記材料をアトライタ（三井三池化工機株式会社製）に投入し、さらに直径1.7mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、顔料分散液を得た。

・スチレン

15.0部

・n - ブチルアクリレート

25.0部

50

- ・ ポリエステル樹脂 1 8 . 0 部
- ・ ワックス 1 1 5 . 0 部
- ・ 炭化水素ワックス H N P - 9 (日本精蠟製、融点 7 4) 3 . 0 部
- ・ ジビニルベンゼン 0 . 5 部

上記材料を混合し、顔料分散液に加えた。得られた混合物を 6 0 に保温し、T . K . ホモミクサー (特殊機化工業株式会社製) を用いて、5 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散し、重合性単量体組成物を調製した。

一方、高速攪拌装置クレアミックス (エム・テック社製) を備えた容器中に 0 . 1 0 m o l / L - N a ₃ P O ₄ 水溶液 8 5 0 . 0 部及び 1 0 % 塩酸 8 . 0 部を添加し、回転数を 1 5 0 0 0 r p m に調整し、7 0 に加温した。ここに、1 . 0 m o l / L - C a C l ₂ 水溶液 6 8 . 0 部を添加し、リン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を調製した。

10

水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入後、重合開始剤である t - ブチルパーオキシピバレート 7 . 0 部を添加し、1 5 0 0 0 回転 / 分の回転数を維持しつつ 1 0 分間造粒した。その後、高速攪拌機からプロペラ攪拌翼に攪拌機を変え、還流しながら 7 0 で 5 時間反応させた後、液温 8 5 とし、さらに 2 時間反応させた。

重合反応終了後、得られたスラリーを冷却し、さらに、スラリーに塩酸を加え p H を 1 . 4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの 3 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級してトナー粒子を得た。

その後、トナー粒子 1 0 0 . 0 部に対して、外添剤として、ジメチルシリコンオイル (2 0 質量 %) で疎水化处理されたシリカ微粒子 (1 次粒子の個数平均粒径 : 1 0 n m 、B E T 比表面積 : 1 7 0 m ² / g) 2 . 0 部を加えて三井ヘンシェルミキサ (三井三池化工機株式会社製) を用い、3 0 0 0 r p m で 1 5 分間混合してトナー 1 を得た。

20

【 0 0 6 1 】

< トナー 2 ~ 7 、1 0 ~ 1 5 、1 8 ~ 2 3 、2 5 、2 6 の製造例 >

表 4 に示すように、ワックス又は結晶性ポリエステルの種類と添加量、ポリエステル樹脂の種類と量、ジビニルベンゼンの量を変更すること以外はトナー 1 の製造例と同様にし、トナー 2 ~ 7 、1 0 ~ 1 5 、1 8 ~ 2 3 、2 5 、2 6 を得た。

ただし、トナー 7 及び 2 5 の製造においては、ポリエステル樹脂 1 を添加せずに、サリチル酸アルミニウム化合物 (ポントロン E - 8 8 : オリエント化学社製) を 1 . 0 部添加した。

30

【 0 0 6 2 】

40

50

【表 4】

表 4

	ワックス		ポリエステル樹脂		ジビニルベンゼン
	種類	部数	種類	部数	部数
トナー 1	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 2	ワックス 1	12.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 3	ワックス 1	9.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 4	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 1	5.0	0.5
トナー 5	ワックス 2	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 6	ワックス 3	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 7	ワックス 1	15.0	-	-	1.0
トナー 8	製造例は本文中に記載				
トナー 9	製造例は本文中に記載				
トナー 10	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 2	8.0	0.5
トナー 11	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 3	8.0	0.5
トナー 12	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 4	8.0	0.5
トナー 13	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 5	8.0	0.5
トナー 14	ワックス 4	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 15	ワックス 5	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 16	製造例は本文中に記載				
トナー 17	製造例は本文中に記載				
トナー 18	ワックス 1	7.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 19	ワックス 6	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 20	結晶性ポリエステル	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 21	ワックス 7	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0.5
トナー 22	ワックス 3	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	0
トナー 23	ワックス 1	15.0	-	-	0.5
トナー 24	製造例は本文中に記載				
トナー 25	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 1	8.0	2.0
トナー 26	ワックス 1	15.0	ポリエステル樹脂 8	8.0	0.5

【0063】

< トナー 8 の製造例 >

トナー 1 の製造例と同様にして、トナー粒子のスラリーを製造した。

上記トナー粒子のスラリーに、攪拌下、ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液（トナー粒子固形分 100 部に対して、ポリエステル樹脂 6 固形分 5.0 部）を添加し、30 分間攪拌を続けた後、温度 55 に昇温した。

次いで、上記スラリーの pH が毎分 0.1 下がるように 0.2 モル / リットルの塩酸水溶液を滴下し、上記スラリーの pH を 1.5 とした。上記温度を保持しながら、さらに 2 時間攪拌を続けた後、攪拌下、1 モル / リットルの水酸化ナトリウム水溶液を 10.0 質量部 / 分の滴下速度で、上記スラリーの pH が 7.2 になるまで滴下した。

このスラリーを 70 に加熱し、さらに 2 時間攪拌した。上記スラリーを 20 まで冷却した後、スラリーに塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの 3 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級してトナー粒子を得た。

その後、トナー粒子 100.0 部に対して、外添剤として、ジメチルシリコンオイル（20 質量 %）で疎水化処理されたシリカ微粒子（1 次粒子の個数平均粒径：10 nm、BET 比表面積：170 m² / g）2.0 部を加えて三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）を用い、3000 rpm で 15 分間混合してトナー 8 を得た。

【 0 0 6 4 】

< トナー 9 の製造例 >

ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液を、ポリエステル樹脂 7 微粒子分散液に変更し、ポリエステル樹脂 7 微粒子分散液の添加量を、トナー粒子固形分 1 0 0 部に対して、ポリエステル樹脂 7 固形分 8 . 0 部に変更する以外は、トナー 8 の製造例と同様にしてトナー 9 を得た。

【 0 0 6 5 】

< トナー 1 7 の製造例 >

トナー 2 3 の製造例で得られたトナー粒子のスラリーに対し、トナー 8 の製造例と同様にして樹脂微粒子の添加・付着及び外添を行い、トナー 1 7 を得た。ただし、ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液を、スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液 1 に変更し、スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液 1 の添加量を、トナー粒子固形分 1 0 0 部に対して、スチレンアクリル系樹脂の固形分 1 0 . 0 部とした。

【 0 0 6 6 】

< トナー 2 4 の製造例 >

トナー 2 3 の製造例と同様にして、トナー粒子のスラリーを製造した。

得られたトナー スラリーに、メチルメタクリレート 1 . 5 部、及びイオン交換水 2 0 部に溶解した 2 , 2 ' アゾピス (2 -メチル -N - (2 -ヒドロキシエチル) プロピオンアミド) (和光純薬社製、商品名「 V A 0 8 6 」) 0 . 1 5 部を添加した。その後、さらに 3 時間、 9 0 ° に加熱して重合させた。上記スラリーを 2 0 °C まで冷却した後、スラリーに塩酸を加え pH を 1 . 4 にし、 1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの 3 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級してトナー粒子を得た。

その後、トナー粒子 1 0 0 . 0 部に対して、外添剤として、ジメチルシリコンオイル (2 0 質量 %) で疎水化処理されたシリカ微粒子 (1 次粒子の個数平均粒径 : 1 0 n m 、 B E T 比表面積 : 1 7 0 m ² / g) 2 . 0 部を加えて三井ヘンシェルミキサ (三井三池化工機株式会社製) を用い、 3 0 0 0 r p m で 1 5 分間混合してトナー 2 4 を得た。

【 0 0 6 7 】

< ワックス分散液の調製 >

ワックス 1 : 1 8 0 部

アニオン界面活性剤 (ネオゲン R 、第一工業製薬 (株) 製) : 4 . 5 部

イオン交換水 : 4 1 0 部

以上を 1 1 0 °C に加熱して、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散した後、マントンゴーリン高圧ホモジナイザー (ゴーリン社) で分散処理し、体積平均粒径が 0 . 2 0 μ m のワックス粒子を分散させ、イオン交換水で濃度を調整し、ワックス粒子の固形分濃度が 3 0 . 0 % のワックス分散液を調製した。

【 0 0 6 8 】

< 着色剤分散液の調製 >

C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 (大日精化社製) : 2 5 0 部

アニオン界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲン S C) : 3 3 部 (有効成分 6 0 % 、着色剤に対して 8 %)

イオン交換水 : 2 8 0 部

以上をステンレス容器に加え、攪拌機を用いて濡れていない顔料がなくなるまで攪拌するとともに、十分に脱泡させた。脱泡後に残りのイオン交換水 : 4 7 0 部を加え、ホモジナイザー (I K A 社製、ウルトラタラックス T 5 0) を用いて、 5 0 0 0 回転で 1 0 分間分散した後、攪拌器で 1 昼夜攪拌させて脱泡した。

続けて、分散液を高圧衝撃式分散機アルティマイザー ((株) スギノマシン社製、 H J P 3 0 0 0 6) を用いて、圧力 2 4 0 M P a で分散した。得られた分散液を 2 4 時間放置して沈殿物を除去し、イオン交換水を加えて、固形分濃度を 2 0 % に調製した。この着色剤分散液中の粒子の体積平均粒径は 1 3 5 n m であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

< トナー 1 6 の製造例 >

イオン交換水： 3 1 5 部

スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液 2： 3 3 3 部（固形分 3 0 質量 %）

着色剤分散液： 2 9 部（固形分 2 0 %）

ワックス分散液： 5 0 部（固形分 3 0 %）

アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）：ネオゲン R K、2 0 %）： 3 . 8 部

上記成分を、温度計、pH 計、攪拌機を具備した 3 リットルの反応容器に入れ、外部からマントルヒーターで温度制御しながら、温度 3 0 、攪拌回転数 1 5 0 r p m にて、3 0 分間保持した。その後 0 . 3 m o l / L 硝酸水溶液を添加し、凝集工程での pH を 3 . 0 に調整した。

10

ホモジナイザー（I K A ジャパン社製：ウルトララックス T 5 0 ）で分散しながら、ポリ塩化アルミニウム（王子製紙（株）製：3 0 % 粉末品）1 . 0 部をイオン交換水 1 0 部に溶解させたポリ塩化アルミニウム水溶液を添加した。その後、攪拌しながら、5 0 まで昇温し、コールターマルチサイザー I I （アパーチャー径：5 0 μ m、コールター社製）にて粒径を測定し、体積平均粒径を 5 . 6 μ m とした。その後ポリエステル樹脂 6 微粒子分散液 4 0 部（固形分 3 0 %）を追添加し、3 0 分攪拌した。

続いて、1 0 % の N T A （ニトリロ三酢酸）金属塩水溶液（キレスト 7 0：キレスト株式会社製）を 3 0 部加えた後、1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 9 . 0 にした。その後 9 0 まで昇温し、9 0 で 3 時間保持した後、3 0 まで冷却した。これを更にイオン交換水にて再分散し、ろ過することを繰り返して、ろ液の電気伝導度が 2 0 μ S / c m 以下となるまで洗浄を行った後、4 0 のオープン中で 5 時間真空乾燥して、トナー粒子を得た。

20

その後、トナー粒子 1 0 0 . 0 部に対して、外添剤として、ジメチルシリコーンオイル（2 0 質量 %）で疎水化処理されたシリカ微粒子（1 次粒子の個数平均粒径：1 0 n m、B E T 比表面積：1 7 0 m² / g）2 . 0 部を加えて三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）を用い、3 0 0 0 r p m で 1 5 分間混合してトナー 1 6 を得た。

得られたトナー 1 ~ 2 6 について前述の方法を用いて、各物性を測定した。結果をまとめて表 5 に示す。尚、実施例 7 及び 1 3 は参考例として評価を行った。

【 0 0 7 0 】

30

40

50

【表 5】

表 5

		弾性率物性				被覆層物性			トナー物性			
		T(1Hz) ℃	T(20Hz) ℃	T(20Hz) -T(1Hz) ℃	tanδ(P)	厚さ nm	材料	T _g ℃	T _g ℃	M _w	D 4 μm	ワックス 含有量 質量%
実施例 1	トナー 1	67.3	70.0	2.7	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 2	トナー 2	67.5	72.0	4.5	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	8.2
実施例 3	トナー 3	67.8	74.8	7.0	1.41	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	6.0
実施例 4	トナー 4	67.1	70.0	2.9	1.70	15	ポリエステル	75	52	80000	7.2	10.5
実施例 5	トナー 5	61.3	63.6	2.3	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 6	トナー 6	74.8	79.2	4.4	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 7	トナー 7	67.3	72.3	5.0	0.80	-	-	-	54	120000	8.2	10.5
実施例 8	トナー 8	67.3	70.0	2.7	1.10	100	ポリエステル	75	52	80000	6.8	10.1
実施例 9	トナー 9	67.3	70.0	2.7	0.90	200	ポリエステル	75	52	80000	7.2	9.9
実施例 10	トナー 10	67.3	69.8	2.5	1.68	30	ポリエステル	62	52	80000	6.5	10.5
実施例 11	トナー 11	67.3	70.1	2.8	1.85	30	ポリエステル	58	52	80000	6.5	10.5
実施例 12	トナー 12	67.3	70.0	2.7	1.20	30	ポリエステル	85	52	80000	6.5	10.5
実施例 13	トナー 13	67.3	70.0	2.7	1.10	30	ポリエステル	92	52	80000	6.5	10.5
実施例 14	トナー 14	60.1	64.3	4.2	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 15	トナー 15	73.0	79.8	6.8	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 16	トナー 16	66.6	70.0	3.4	1.25	100	ポリエステル	75	54	30000	5.8	9.5
実施例 17	トナー 17	67.3	70.0	2.7	1.82	100	ポリスチレン	100	52	80000	8.6	9.1
比較例 1	トナー 18	67.7	75.9	8.2	1.45	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	5.0
比較例 2	トナー 19	71.5	82.3	10.8	1.30	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.5
比較例 3	トナー 20	65.0	77.6	12.6	1.35	30	ポリエステル	75	49	80000	7.5	9.5
比較例 4	トナー 21	57.8	62.0	4.2	1.43	30	ポリエステル	75	52	80000	6.5	10.0
比較例 5	トナー 22	74.8	79.2	4.4	1.95	30	ポリエステル	75	52	30000	6.5	10.5
比較例 6	トナー 23	67.1	70.0	2.9	2.10	-	-	-	53	70000	8.2	10.5
比較例 7	トナー 24	67.1	70.0	2.9	2.00	20	PMMA	105	53	70000	8.2	10.2
比較例 8	トナー 25	70.1	74.1	4.0	0.70	30	ポリエステル	75	54	200000	6.5	10.5
実施例 18	トナー 26	67.3	70.0	2.7	1.90	30	ポリエステル	82	52	80000	6.9	10.5

【0071】

表中、PMMAは、ポリメチルメタクリレートを示す。

得られたトナー 1 ~ 26 について以下の方法に従って性能評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0072】

[低温定着性]

低温定着性の評価は、定着画像に視認可能な画像不良が発生しなくなる最低定着温度を評価することによって行う。

低温定着性の評価は、定着画像に視認可能な画像不良が発生しなくなる最低定着温度を評価することによって行う。

なお、低温定着時に発生する視認可能な画像不良としては、トナーが溶融しないことによって発生するコールドオフセットが主に挙げられる。

評価は以下のように行った。

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター（HP Color Laser Jet 3525dn、HP 社製）を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。

次いで、受像紙（キヤノン製オフィスプランナー；64 g / m²）上に、充填したトナーを用いて、縦 2.0 cm 横 15.0 cm の未定着のトナー画像（トナー載り量：0.9 mg / cm²）を、通紙方向に対し上端部から 1.0 cm の部分に形成した。

次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

まず、常温常湿環境下（23℃、60%RH）、プロセススピードを300 mm / s に設定し、初期温度を150℃として、230℃まで設定温度を5℃ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。得られた定着画像について、コールドオフセットが発生しない定着温度を最低定着温度として、以下の基準に従って低温定着性の評価を行った。D 以上を本発明の効果が得られていると判断した。

- A：最低定着温度が150
- B：最低定着温度が155
- C：最低定着温度が160
- D：最低定着温度が165
- E：最低定着温度が170
- F：最低定着温度が175 以上

【0073】

[定着部材との分離性]

定着部材との分離性は、定着時に、紙が定着部材に巻き付かずに通紙可能な定着温度範囲を評価することで行う。

上記定着試験において、以下の基準に従って定着部材との分離性の評価を行った。

評価基準は以下の通りである。D以上を本発明の効果が得られていると判断した。

- A：最低定着温度プラス45 でも定着部材への巻き付きは発生しない
- B：最低定着温度プラス45 で定着部材への巻き付きが発生するが、プラス40 又は35 で定着部材への巻き付きは発生しない
- C：最低定着温度プラス35 で定着部材への巻き付きが発生するが、プラス30 又は25 で定着部材への巻き付きは発生しない
- D：最低定着温度プラス25 で定着部材への巻き付きが発生するが、プラス20 又は15 で定着部材への巻き付きは発生しない
- E：最低定着温度プラス15 で定着部材への巻き付きが発生するが、プラス10 又は5 で定着部材への巻き付きは発生しない
- F：定着部材への巻き付きが発生しない温度が、最低定着温度のみか、定着部材への巻き付きが発生しない温度がない

【0074】

[耐熱保存性の評価]

評価トナーサンプル5.0gが入った樹脂製カップ(100mL)を、高温環境下(温度50 / 相対湿度50%)において、3日間静置した。その後、常温常湿環境下(温度23 / 相対湿度50%)に移し、1時間静置した。測定装置は、「パウダーテスターPT-X」(ホソカワミクロン(株)製)を使用し、目開き75μmの篩を用いて、常温常湿環境(温度23 / 相対湿度50%)下でトナー残量の測定を行った。篩の振幅を1.00mm(peak-to-peak)になるように調整し、篩上に評価用のトナーをのせ、40秒間振動を加えた。その後、篩上に残ったトナーの凝集物の量から耐熱保存性を評価し、下記の評価基準にて耐熱保存性を評価した。

- A：メッシュ上のトナー残量が0.10g以下である。
- B：メッシュ上のトナー残量が0.10gを超え、0.20g以下である。
- C：メッシュ上のトナー残量が0.20gを超え、0.30g以下である。
- D：メッシュ上のトナー残量が0.30gを超え、0.40g以下である。
- E：メッシュ上のトナー残量が0.40gを超え、0.50g以下である。
- F：メッシュ上のトナー残量が0.50gを超えている。

【0075】

10

20

30

40

【表 6】

表 6

		低温定着性		定着部材との分離性		耐熱保存性	
		ランク	最低定着温度 (℃)	ランク	巻き付かずに定着可能な 最高温度 (℃)	ランク	メッシュ上のトナー 残量 (g)
実施例 1	トナー 1	A	150	A	230	A	0.08
実施例 2	トナー 2	B	155	A	230	A	0.06
実施例 3	トナー 3	C	160	A	230	A	0.05
実施例 4	トナー 4	A	150	B	190	A	0.05
実施例 5	トナー 5	A	150	A	200	B	0.17
実施例 6	トナー 6	B	155	A	230	A	0.05
実施例 7	トナー 7	D	165	B	200	C	0.25
実施例 8	トナー 8	B	155	A	230	A	0.05
実施例 9	トナー 9	C	160	A	230	A	0.09
実施例 10	トナー 10	A	150	B	190	A	0.08
実施例 11	トナー 11	A	150	D	170	B	0.19
実施例 12	トナー 12	B	155	A	230	A	0.04
実施例 13	トナー 13	D	165	A	230	A	0.05
実施例 14	トナー 14	B	155	A	200	C	0.28
実施例 15	トナー 15	C	160	A	210	A	0.09
実施例 16	トナー 16	B	155	A	200	B	0.19
実施例 17	トナー 17	C	160	C	185	A	0.09
比較例 1	トナー 18	E	170	A	230	A	0.08
比較例 2	トナー 19	F	180	A	230	A	0.05
比較例 3	トナー 20	F	180	A	230	C	0.21
比較例 4	トナー 21	B	155	A	200	E	0.45
比較例 5	トナー 22	全温度ホットオフセット発生により評価不可 (F)				A	0.09
比較例 6	トナー 23	A	150	F	150	C	0.28
比較例 7	トナー 24	E	170	E	180	B	0.18
比較例 8	トナー 25	E	170	A	230	A	0.09
実施例 18	トナー 26	C	160	C	185	A	0.07

10

20

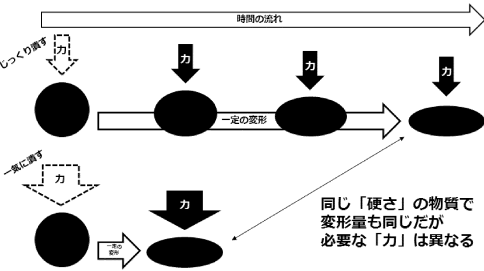
30

40

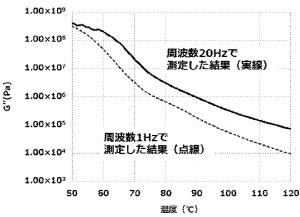
50

【図面】

【図 1】

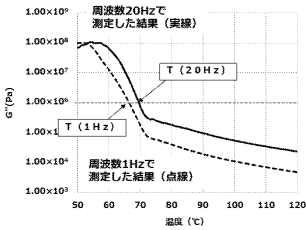


【図 2】

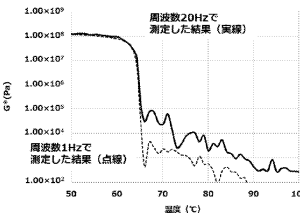


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2011-039110(JP,A)
特開2017-044952(JP,A)
特開2017-040842(JP,A)
特開2013-018391(JP,A)
特開2010-039195(JP,A)
国際公開第2013/047296(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 9/08 - 9/097