

(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

G 0 3 G	9/093(2006.01)	F I	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 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成31年2月25日(2019.2.25)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-24362(P2020-24362A)	(72)発明者	嶋野 努 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
(43)公開日	令和2年2月13日(2020.2.13)	(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
審査請求日	令和4年2月9日(2022.2.9)	(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
(31)優先権主張番号	特願2018-146131(P2018-146131)	(72)発明者	田川 麗央
(32)優先日	平成30年8月2日(2018.8.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

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、

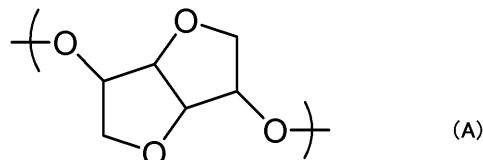
該結着樹脂が、非晶性樹脂Aを含有し、

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、



10

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。――

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

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融する、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。熱によって溶融したワックスが結着樹脂と相溶することで、トナーの溶融時の粘度が下がり、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る場合には、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。

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单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。

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】

【0005】

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、

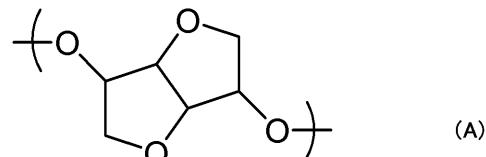
該結着樹脂が、非晶性樹脂 Aを含有し、

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、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 1 Hz 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 Hz) とし、

周波数 20 Hz 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 Hz) とし、

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 (tan δ) の、60 以上 90 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。

10

20

30

40

50

式(1)	$T(20\text{Hz}) - T(1\text{Hz})$	7.0
式(2)	$0.80 \tan(P)$	1.90
式(3)	60	$T(1\text{Hz})$
式(4)	60	$T(20\text{Hz})$

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】

【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。

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。

【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。

【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(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。

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

【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。

10

20

30

40

50

具体的には、定着工程でトナーが加圧される時間は 50 ms 程度であると想定されるため、周波数に換算すると 20 Hz になる。式(1)を満たすということは、周波数 1 Hz での弾性率と、周波数 20 Hz 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(20 Hz) - T(1 Hz) の値が小さく、T(1 Hz) の値を上げて耐熱保存性を向上させた場合にも、T(20 Hz) の値が上がりにくいため、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(20 Hz) - T(1 Hz) 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(20 Hz) - T(1 Hz) 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(20 Hz) - T(1 Hz) の値をより小さくできる。

T(20 Hz) - T(1 Hz) 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 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) 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。

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

【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。

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

さらに、 $\tan (P)$ は下記式(2'')を満たすことが好ましい。

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

【0016】

周波数 20 Hz 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 Tg、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。

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

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

$T(1\text{Hz})$ 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。

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

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

【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 $\tan(\text{P})$ 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 $\tan(\text{P})$ 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、 $\tan(\text{P})$ 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。

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、トナー粒子の溶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。

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。

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、亜酸、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、c i s - 4 - シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、c i s - 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。

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。

【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-ブ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、ジブ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のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのブロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物；キシリ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

10

20

30

40

50

、イソソルビド、スピログリコール、水素添加ビスフェノ - 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) シクロヘキサンノール、4 - (ヒドロキシメチル) シクロヘキサンノール、4 , 4 ' - ピシクロヘキサンノール、1 , 3 - アダマンタンジオール等の脂環式のジオ - 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 - 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 - シクロヘキサンテトラカルボン酸、1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - シクロヘキサンヘキサカルボン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、メチルシクロヘキセ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。

10

【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 - C H₂ - C H₂ - 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 - C H₂ - C H₂ - 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。

20

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】

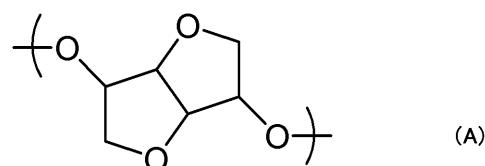
また、ポリエステル樹脂がイソソルビドに由来する構造（すなわち、下記式 (A) で表される構造）を有することも好ましい。イソソルビドに由来する構造は、分子構造中に酸素を有するため極性が高く、ワックスとの相溶性が低いポリエステル樹脂が得られる。さらに、イソソルビドは環状構造を有するため、ワックスが脂肪族のエステルワックスである場合、よりワックスと相溶性の低いポリエステル樹脂が得られる。結果として、さらに良好な分離性と、優れた低温定着性が得られる。

30

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】



40

【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

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(20Hz) - T(1Hz)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；シリコー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。

スチレン、-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て用いることができる。

【0033】

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族カルボン酸のエステル、又は、1価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；セバシン酸ジベヘニル、ヘキサン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族カルボン酸のエステル、又は、2価のカルボン酸と脂肪族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族カルボン酸のエステル、又は、3価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；ペントエリスリトールテトラステアレート、ペント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族カルボン酸のエステル、又は、4価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；ジペントエリスリトールヘキサステアレート、ジペント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族カルボン酸のエステル、又は、6価のカルボン酸と脂肪族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族カルボン酸のエステル、又は、多価カルボン酸と脂肪族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；フィッシュショートロブッ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；高級脂肪族アルコール；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。

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。

【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以下の脂肪族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(20Hz) - T(1Hz)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以下の脂肪族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。

10

20

30

40

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；アントラキノン化合物；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。

30

【0037】

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 12000 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 8000 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事が可能であり、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 $T(1\text{Hz})$ 、 $T(20\text{Hz})$ 、 $\tan(\text{P})$ 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。

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 のパラレルプレートに装着し、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。

(1) 直径 8.0 mm のパラレルプレートを用いた。
 (2) 周波数(Frequency) : 1 Hz 又は 20 Hz
 (3) 印加歪初期値(Stain)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。
 (7) 歪み調整(Stain 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 static 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) : $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上とする。

上記条件で、周波数 1 Hz で測定した際の、損失弾性率 G'' が $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ 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 $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ 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') ($\tan(\text{P})$) の、60 以上 90 以下の範囲における最大値を $\tan(\text{P})$ 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

10

20

30

40

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 mg 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 $\pm 0.6 / 60$ 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 (Tg) とする。

【0043】

<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「Q1000」(TA Instruments 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。

10

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 mg 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 DSC 曲線における吸熱ピークの吸熱量 H1 (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 mg 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 DSC 曲線における吸熱ピークの吸熱量 H2 (J/g) をトナーの吸熱量とする。

20

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。

$$\text{トナー中のワックスの含有量(質量\%)} = H2 / H1 \times 100$$

【0044】

<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。

30

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 No. 1)上にトナーを一層となるように散布し、オスミウム・プラズマコーティング (filmgen 社、OPC80T) を用いて、保護膜としてトナーに Os 膜 (5 nm) 及びナフタレン膜 (20 nm) を施す。

次に、PTFE 製のチューブ (1.5 mm x 3 mm x 3 mm) に光硬化性樹脂 D800 (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 D800 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。

40

超音波ウルトラミクロトーム (Leica 社、UC7) により、切削速度 0.6 mm/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 (D4) が 8.0 μm の場合は 4.0 μm) 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 nm 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 (filmgen 社、VSC4R1H) を用いて、四酸化ルテニウム (RuO₄) ガス 500 Pa 霧囲気で 15 分間染色し、透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子製 JEM2800) を用い、加速電圧 200 kV の条件でトナーの TEM 画像を作製する。

50

TEMのプローブサイズは1 nm、画像サイズ 1024×1024 pixel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 $0.2 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(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： 0.6 ml/min

オーブン温度：40

試料注入量： 0.020 ml

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、 $100 \mu\text{m}$ のアパー・チャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標商品名、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 $10.0 \mu\text{m}$ 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを $1600 \mu\text{A}$ に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後の

10

20

30

40

50

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、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2μmから60μm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。

10

(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 Tetra 150」(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。

20

(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】

30

【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】

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1.00mol、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2mol付加物0.65mol、エチレングリコール0.35mol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。

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8.2mgKOH/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】

30

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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol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-PO2mol付加物 1.00 mol

10

20

【0053】

なお、表中のBPA-PO2mol付加物は、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2mol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

	Tg (°C)	Mw	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（0.3mol/L）：0.1部

上記成分を1000ml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（固体分濃度：30質量%）を得た。分散液中の樹脂粒子の体積平均粒径は110nm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（固体分濃度：30質量%）を得た。分散液中の樹脂粒子の体積平均粒径は190nm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攪拌しながら、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攪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、固体分量は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

20

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攪拌しながら、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攪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、固体分量は30質量%、Tgは54℃、重量平均分子量Mwは30000であった。

30

【0059】

<結晶性ポリエステルの製造例>

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、セバシン酸1.0mol、1,6-ヘキサンジオール1.0molを添加して攪拌しながら温度130℃まで加熱した。エステル化触媒としてチタン（IV）イソプロポキシドを、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	15 . 0 部
・炭化水素ワックス H N P - 9 (日本精蠅製、融点 74)	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 60 に保温し、T . K . 水モミクサー (特殊機化工業株式会社製) を用いて、500 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散し、重合性单量体組成物を調製した。

一方、高速攪拌装置クリアミックス (エム・テクニック社製) を備えた容器中に 0 . 1 0 mol / L - Na₃PO₄ 水溶液 850 . 0 部及び 10 % 塩酸 8 . 0 部を添加し、回転数を 15000 rpm に調整し、70 に加温した。ここに、1 . 0 mol / L - CaC₁₂ 水溶液 68 . 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。

水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入後、重合開始剤である t - ブチルパーオキシペバレート 7 . 0 部を添加し、15000 回転 / 分の回転数を維持しつつ 10 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 70 で 5 時間反応させた後、液温 85 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 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、ジメチルシリコーンオイル (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 1 を得た。

【0061】

<トナー 2 ~ 7、10 ~ 15、18 ~ 23、25、26 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て、トナー 2 ~ 7、10 ~ 15、18 ~ 23、25、26 を得た。

ただし、トナー 7 及び 25 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 (ボントロン E - 88 : オリエント化学社製) を 1 . 0 部添加した。

【0062】

10

20

30

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、ジメチルシリコーンオイル（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：10nm、BET比表面積：170m²/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、3000rpmで15分間混合してトナー8を得た。

10

20

30

40

50

【0064】

<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100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。

【0065】

<トナー17の製造例>

トナー23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17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100部に対して、スチレンアクリル系樹脂の固形分10.0部とした。

10

【0066】

<トナー24の製造例>

トナー23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20部に溶解した2,2'-アゾビス(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「VA-086」)0.15部を添加した。その後、さらに3時間、90℃に加熱して重合させた。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。

20

その後、トナー粒子100.0部に対して、外添剤として、ジメチルシリコーンオイル(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:10nm、BET比表面積:170m²/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、3000rpmで15分間混合してトナー24を得た。

【0067】

<ワックス分散液の調製>

ワックス1:180部

30

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:410部

以上を110℃に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)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0.20μm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30.0%のワックス分散液を調製した。

【0068】

<着色剤分散液の調製>

C.I.Pigment Blue 15:3(大日精化社製):250部

アニオン界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC):33部(有効成分60%、着色剤に対して8%)

40

イオン交換水:280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、充分に脱泡させた。脱泡後に残りのイオン交換水:470部を加え、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックスT50)を用いて、5000回転で10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、HJP30006)を用いて、圧力240MPaで分散した。得られた分散液を24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20%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135nmであった。

50

【0069】

<トナー16の製造例>

イオン交換水：315部

スチレンアクリル系樹脂微粒子分散液2：333部（固形分30質量%）

着色剤分散液：29部（固形分20%）

ワックス分散液：50部（固形分30%）

アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）：ネオゲンRK、20%）：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30、攪拌回転数150rpmにて、30分間保持した。その後0.3mol/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。

ホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラックスT50）で分散しながら、ポリ塩化アルミニウム（王子製紙（株）製：30%粉末品）1.0部をイオン交換水10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、50まで昇温し、コールターマルチサイザーアイ（アパー・チャーチー径：50μm、コールター社製）にて粒径を測定し、体積平均粒径を5.6μmとした。その後ポリエステル樹脂6微粒子分散液40部（固形分30%）を追添加し、30分攪拌した。

続いて、10%のNTA（ニトリロ三酢酸）金属塩水溶液（キレスト70：キレスト株式会社製）を30部加えた後、1mol/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90まで昇温し、90で3時間保持した後、30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20μS/cm以下となるまで洗浄を行った後、40のオーブン中で5時間真空乾燥して、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、ジメチルシリコーンオイル（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：10nm、 BET比表面積：170m²/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、3000rpmで15分間混合してトナー16を得た。

得られたトナー1～26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13は参考例として評価を行った。

【0070】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

		弹性率物性				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	Tg ℃	Tg ℃	Mw	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	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 2	トナー 2	67.5	72.0	4.5	1.43	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	8.2
実施例 3	トナー 3	67.8	74.8	7.0	1.41	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	6.0
実施例 4	トナー 4	67.1	70.0	2.9	1.70	15	ポリエスチル	75	52	80000	7.2	10.5
実施例 5	トナー 5	61.3	63.6	2.3	1.43	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 6	トナー 6	74.8	79.2	4.4	1.43	30	ポリエスチル	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	ポリエスチル	75	52	80000	6.8	10.1
実施例 9	トナー 9	67.3	70.0	2.7	0.90	200	ポリエスチル	75	52	80000	7.2	9.9
実施例 10	トナー 10	67.3	69.8	2.5	1.68	30	ポリエスチル	62	52	80000	6.5	10.5
実施例 11	トナー 11	67.3	70.1	2.8	1.85	30	ポリエスチル	58	52	80000	6.5	10.5
実施例 12	トナー 12	67.3	70.0	2.7	1.20	30	ポリエスチル	85	52	80000	6.5	10.5
実施例 13	トナー 13	67.3	70.0	2.7	1.10	30	ポリエスチル	92	52	80000	6.5	10.5
実施例 14	トナー 14	60.1	64.3	4.2	1.43	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 15	トナー 15	73.0	79.8	6.8	1.43	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.5
実施例 16	トナー 16	66.6	70.0	3.4	1.25	100	ポリエスチル	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	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	5.0
比較例 2	トナー 19	71.5	82.3	10.8	1.30	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.5
比較例 3	トナー 20	65.0	77.6	12.6	1.35	30	ポリエスチル	75	49	80000	7.5	9.5
比較例 4	トナー 21	57.8	62.0	4.2	1.43	30	ポリエスチル	75	52	80000	6.5	10.0
比較例 5	トナー 22	74.8	79.2	4.4	1.95	30	ポリエスチル	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	P M M A	105	53	70000	8.2	10.2
比較例 8	トナー 25	70.1	74.1	4.0	0.70	30	ポリエスチル	75	54	200000	6.5	10.5
実施例 18	トナー 26	67.3	70.0	2.7	1.90	30	ポリエスチル	82	52	80000	6.9	10.5

【0071】

表中、P M M A は、ポリメチルメタクリレートを示す。

得られたトナー 1 ~ 2 6 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 (H P C o l o r L a s e r J e t 3 5 2 5 d n 、 H P 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 ; 6 4 g / m²) 上に、充填したトナーを用いて、縦 2 . 0 c m 横 1 5 . 0 c m の未定着のトナー画像 (トナー載り量 : 0 . 9 m g / c m²) を、通紙方向に対し上端部から 1 . 0 c m 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 (2 3 、 6 0 % R H) 、プロセススピードを 3 0 0 m m / s に設定し、初期温度を 1 5 0 として、 2 3 0 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。

10

20

30

40

50

- 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を評価することで行う。

10

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 5.0 g が入った樹脂製カップ (100 mL) 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 75 μ m 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. 00 mm (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。

30

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

【 0075 】

40

50

【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

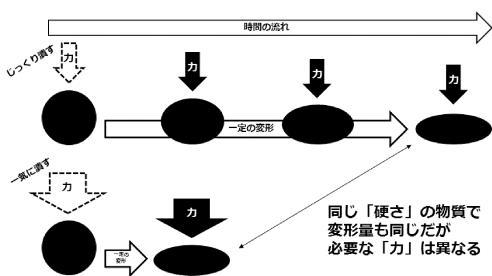
30

40

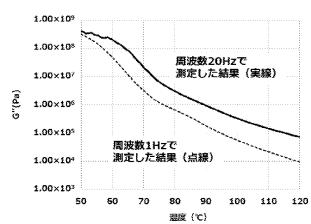
50

【図面】

【図 1】

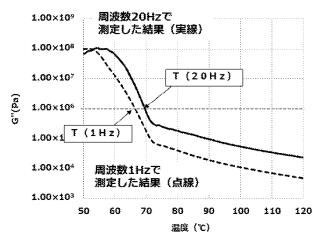


【図 2】

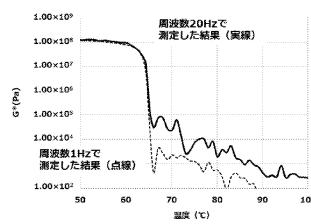


10

【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)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 097