

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5106380号
(P5106380)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012.10.12)

(51) Int.Cl.	F I
G 0 3 G 9/087 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 4
	G 0 3 G 9/08 3 2 5
	G 0 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2008-502655 (P2008-502655)	(73) 特許権者	000001007
(86) (22) 出願日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		キヤノン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/326336		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(87) 国際公開番号	W02007/099693	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成19年9月7日 (2007.9.7)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成21年12月18日 (2009.12.18)	(74) 代理人	100096943
(31) 優先権主張番号	特願2006-58186 (P2006-58186)		弁理士 白井 伸一
(32) 優先日	平成18年3月3日 (2006.3.3)	(74) 代理人	100101498
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100107401
			弁理士 高橋 誠一郎
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性単量体、着色剤及び二重結合を有する付加反応性樹脂を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合して、トナー粒子を製造するトナーの製造方法であって、

該二重結合を有する付加反応性樹脂は、数平均分子量が500以上3000以下であり、

得られるトナーが、

i) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、該結着樹脂の主成分はビニル系樹脂であり、

ii) 該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 不溶分の含有量が、該トナーの結着樹脂に対して0.0質量%以上16.0質量%未満であり、

iii) 該トナーのTHF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) - 示差屈折率検出器 (RI) の測定において分子量5000~8万の領域Dr1にメインピークを有し、

iv) 該トナーのTHF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) - 多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) の測定において前記ゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) - 示差屈折率検出器 (RI) 測定における分子量1万~12万の領域Dm1にメインピークを有し、分子量30万~700万の領域Dm2に少なくとも1つのピークを有し、

10

20

v) 該領域 D m 1 におけるピークの最大高さを H m 1 とし、該領域 D m 2 におけるピークの最大高さを H m 2 とした時、該 H m 1 と該 H m 2 とが下記の (3) 式

$$0.050 \quad (H m 2) / (H m 1) < 0.500 \quad (3)$$

を満たし、

v i) 該トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 多角度レーザー光散乱検出器 (M A L L S) の測定において前記ゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 示差屈折率検出器 (R I) 測定における分子量 7 0 0 万 ~ 2 0 0 0 万の領域 D m 3 にピークを有さない、
ことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】

前記トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 示差屈折計検出器 (R I) の測定において分子量 8 0 万 ~ 4 0 0 万の領域 D r 2 におけるピークの最大高さ (H r 2) と分子量 4 0 0 万以上の領域 D r 3 におけるピークの最大高さ (H r 3) がメインピークの高さ (H r 1) に対して、下記の (1) 及び (2) 式、

$$0.00 \quad (H r 2) / (H r 1) \quad 0.30 \quad \cdots (1)$$

$$0.00 \quad (H r 3) / (H r 1) \quad 0.05 \quad \cdots (2)$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】

前記トナーの示差走査熱量分析 (D S C) によって測定される吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークが 4 0 ~ 1 3 0 の範囲にあり、該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q がトナー 1 g 当たり 1 0 ~ 3 5 J であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 4】

前記トナーは、平均円形度が 0.970 以上 1.000 以下であり、モード円形度が 0.98 以上 1.00 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記トナー中の T H F 可溶分の G P C により測定される分子量分布において、分子量 3 0 0 ~ 2 0 0 0 の領域の積分値 (S 1) と、分子量 2 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 の領域の積分値 (S 2) と、分子量 1 5 0 0 0 ~ 1 0 0 万の領域の積分値 (S 3) との比が、S 1 : S 2 : S 3 = (0.01 ~ 0.95) : 1.00 : (1.00 ~ 8.00) であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

前記トナーがポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 7】

前記ポリエステル樹脂がスチレン変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 8】

前記付加反応性樹脂がスチレン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像するためのトナーまたはトナージェット方式のトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

記録体上の電氣的あるいは磁氣的潜像を顕像化するために、トナーを用いて該潜像を可視化する画像形成方法がある。その代表的なものとしては電子写真法が挙げられる。この

10

20

30

40

50

電子写真法においては、種々の手段で感光体上に電氣的に潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー画像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材に該トナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、あるいは溶剤蒸気の如き定着方法を用いて該トナー画像を転写材に定着させることにより、画像を得るといったものである。

【 0 0 0 3 】

熱ローラー定着法やフィルム定着法は、熱ローラー或いは定着フィルムを被定着シート上のトナー画像を接触させながら通過せしめることにより定着を行うものである。これらの定着方法は熱ローラーや定着フィルムの表面と被定着シート上のトナーとが接触するため、トナーを被定着シート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でき、電子写真装置として非常に良好である。しかしながら、上記定着方法では、熱ローラーや定着フィルム表面とトナーとが溶融状態で接触するために、トナーの一部が熱ローラーや定着フィルム表面に付着し、熱ローラーや定着フィルム表面に付着したトナーが次の被定着シートに再転移するオフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。

10

【 0 0 0 4 】

最近の小型化、軽量化、省エネルギー、及び高信頼性といった要求を考慮すると、定着性、耐オフセット性及び高耐久性といったトナー性能のさらなる向上がなければ対応しきれない。

【 0 0 0 5 】

特開 2 0 0 3 - 2 8 0 2 7 0 号公報には、結着樹脂成分がポリエステル樹脂であり、T H F 不溶分を 5 ~ 3 0 質量 % 含有し、且つ T H F 可溶分の G P C - M A L L S 分析における光散乱検出器により得られる溶出容量と光散乱強度の関係を規定したトナーが開示されている。

20

【 0 0 0 6 】

しかしながら、現在では、トナーの低温定着性、高グロス化、定着可能温度領域の広さ及び長期にわたる現像耐久性の更なる向上が求められている。

【 発明の開示 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、上記課題を解決したトナーの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

より詳しくは、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、定着温度範囲が広く、定着時に高いグロスの定着画像が得られ、耐久性に優れ高画質なトナー画像を形成し得るトナーの製造方法を提供することにある。

30

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記の構成とすることで上記課題を解決し得ることを見いだした。具体的には、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、定着温度範囲が広く、定着時に高いグロスの定着画像が得られ、耐久性に優れ高画質なトナー画像を形成し得るトナーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、重合性単量体、着色剤及び二重結合を有する付加反応性樹脂を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合して、トナー粒子を製造するトナーの製造方法であって、

40

該二重結合を有する付加反応性樹脂は、数平均分子量が 5 0 0 以上 3 0 0 0 以下であり、
得られるトナーが、

i) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、該結着樹脂の主成分はビニル系樹脂であり、

i i) 該トナーのテトラヒドロフラン (T H F) 不溶分の含有量が、該トナーの結着樹脂に対して 0 . 0 質量 % 以上 1 6 . 0 質量 % 未満であり、

i i i) 該トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C

50

)- 示差屈折率検出器 (R I) の測定において分子量 5 0 0 0 ~ 8 万の領域 D r 1 にメインピークを有し、

i v) 該トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 多角度レーザー光散乱検出器 (M A L L S) の測定において前記ゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 示差屈折率検出器 (R I) 測定における分子量 1 万 ~ 1 2 万の領域 D m 1 にメインピークを有し、分子量 3 0 万 ~ 7 0 0 万の領域 D m 2 に少なくとも 1 つのピークを有し、

v) 該領域 D m 1 におけるピークの最大高さを H m 1 とし、該領域 D m 2 におけるピークの最大高さを H m 2 とした時、該 H m 1 と該 H m 2 とが下記の (3) 式

0 . 0 5 0 (H m 2) / (H m 1) < 0 . 5 0 0

(3)

10

を満たし、

v i) 該トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 多角度レーザー光散乱検出器 (M A L L S) の測定において前記ゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 示差屈折率検出器 (R I) 測定における分子量 7 0 0 万 ~ 2 0 0 0 万の領域 D m 3 にピークを有さない、

ことを特徴とするトナーの製造方法である。

【 0 0 1 1 】

本発明により、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、定着温度範囲が広く、定着時に高いグロスの定着画像が得られ、耐久性に優れ、高画質なトナー画像を形成し得るトナーを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、本発明のトナーの T H F 可溶分の G P C - R I により測定された分子量分布のチャートを示す図である。

【図 2】図 2 は、図 1 のチャートにおいて、ピークの高さを $h r 1 [mV] = 1 . 0 0$ として換算したときの分子量分布のチャートを示す図である。

【図 3】図 3 は、図 2 のチャートにおいて、3 つの分子量領域の積分値 S 1、S 2、S 3 を示す。

【図 4】図 4 は、本発明のトナーの T H F 可溶分の G P C - M A L L S により測定された分子量分布のチャートを示す図である。

30

【図 5】図 5 は、図 4 のチャートにおいて、ピークの高さを $h m 1 [mV] = 1 . 0 0$ として換算したときの分子量分布のチャートを示す図である。

【図 6】図 6 は、トナーの D S C によって測定される吸熱チャートの一例を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

低分子量領域の成分を多く含有させることで低温定着性が向上し、また高分子量領域の成分を多く含有させることで耐高温オフセット性が向上することが知られている。従来の技術は低分子量領域の成分と高分子量領域の成分の割合を制御することで低温定着性と耐高温オフセット性の両立を図ろうとしてきた。

40

【 0 0 1 5 】

特に高分子量領域においては、分子量の高い成分を少量含ませることが、耐高温オフセット性や現像における耐久性が高まるので好ましいが、分子量が高くなる程、また高分子量領域の成分の量が多くなる程、低温定着性を悪化させている。

【 0 0 1 6 】

その結果、トナー中で高分子量領域の成分の偏析や分離が起こり易く、現像性や耐高温オフセット性を悪化させる原因となる。さらには、均一に混合されずに偏析、分離してしまった高分子量領域の成分には、ワックスや着色剤などのトナー材料が入り込み難く、現

50

像を悪化させる。

【 0 0 1 7 】

上述のとおり、本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子を有するトナーであって、該結着樹脂の主成分はビニル系樹脂であり、該トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）不溶分の含有量が、該トナーの結着樹脂に対して０．０質量％以上１６．０質量％未満であり、該トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム（ＧＰＣ）-示差屈折率検出器（ＲＩ）の測定において分子量５０００～８万の領域Ｄｒ１にメインピークを有し、ＧＰＣ-多角度レーザー光散乱検出器（ＭＡＬＬＳ）の測定において前記ＧＰＣ-ＲＩ測定における分子量１万～１２万の領域Ｄｍ１にメインピークを有し、分子量３０万～７００万の領域Ｄｍ２に少なくとも１つのピークを有することに特徴を有する。なお、以下、テトラヒドロフランをＴＨＦ、ゲルパーミエーションクロマトグラム-示差屈折率検出器をＧＰＣ-ＲＩ、ゲルパーミエーションクロマトグラム-多角度レーザー光散乱検出器をＧＰＣ-ＭＡＬＬＳとそれぞれ称することがある。

10

【 0 0 1 8 】

< ＧＰＣ-ＲＩによる分子量分布の測定 >

本発明における好ましいトナーのＴＨＦ可溶分について測定した分子量分布のチャートの一例を図１～図５に示す。

【 0 0 1 9 】

トナーのＴＨＦ可溶分のＧＰＣ-ＲＩにより測定された分子量分布のチャートにおいて、メインピークにおける分子量を M_{r1} とし、そのときのピークの高さを h_{r1} [mV] としたときの分子量分布を図１に示した。図１の分子量分布のチャートにおいて、横軸に分子量 M の常用対数を取り、縦軸にピークの高さ（mV）をとる。分子量５０００～８万の領域を D_{r1} とする。分子量８０万～４００万の領域 D_{r2} におけるピークの最大高さを h_{r2} [mV] とし、また分子量４００万以上の領域 D_{r3} におけるピークの最大高さを h_{r3} [mV] とする。

20

【 0 0 2 0 】

図１に示したトナーのＴＨＦ可溶分のＧＰＣ-ＲＩにより測定された分子量分布のチャートにおいて、ピークの高さを h_{r1} [mV] = １．００として換算したときの分子量分布のチャートを図２に示した。したがって、図２においてはピークの高さは％で表される。

30

【 0 0 2 1 】

図２において、メインピーク（メインピークにおける分子量を M_{r1} とする）の高さを H_{r1} で示した。領域 D_{r2} （ D_{r2} におけるピークの最大高さに対応する分子量を M_{r2} とする）におけるピークの最大高さを H_{r2} 、領域 D_{r3} （ D_{r3} におけるピークの最大高さに対応する分子量を M_{r3} とする）におけるピークの最大高さを H_{r3} とする。図２に示されるように、本発明のトナーは、ＧＰＣ-ＲＩ測定における分子量５０００～８万の領域 D_{r1} にメインピークを有する。

【 0 0 2 2 】

また、図３は図２と同じ分子量分布のチャートを示しており、分子量が３００～２０００の領域の積分値を S_1 、分子量が２０００～１５０００の領域の積分値を S_2 、分子量が１５０００～１００万の領域の積分値を S_3 で示した。

40

【 0 0 2 3 】

< ＧＰＣ-ＭＡＬＬＳによる分子量分布の測定 >

トナーのＴＨＦ可溶分のＧＰＣ-ＭＡＬＬＳにより測定された分子量分布のチャートにおいて、横軸の保持時間をＧＰＣ-ＲＩによる測定において得られた標準ポリスチレン検量線から求めた分子量の常用対数とし、メインピークにおける分子量を M_{m1} とし、そのときのピークの高さを h_{m1} [mV] にしたときの分子量分布を図４に示した。図４において、 M_r は分子量を表す。ここで、分子量１万～１２万の領域を D_{m1} とする。分子量３０万～７００万の領域 D_{m2} （ D_{m2} におけるピークの最大高さに対応する分子量を M

50

m 2 とする)におけるピークの最大高さを $h m 2$ 、分子量 7 0 0 万 ~ 2 千万の領域 $D m 3$ ($D m 3$ におけるピークの最大高さに対応する分子量を $M m 3$ とする)におけるピークの最大高さを $h m 3$ (不図示)とする。

【 0 0 2 4 】

図 4 に示したトナーの T H F 可溶分の G P C - M A L L S により測定された分子量分布のチャートにおいて、ピークの高さを $h m 1 [m V] = 1 . 0 0$ として換算したときの分子量分布のチャートを図 5 に示した。したがって、図 5 においてはピークの高さは % で表される。

【 0 0 2 5 】

図 5 において、メインピーク (メインピークにおける分子量を $M m 1$ とする)の高さを $H m 1$ 、領域 $D m 2$ ($D m 2$ におけるピークの最大高さに対応する分子量を $M m 2$ とする)におけるピークの最大高さを $H m 2$ で示した。また、領域 $D m 3$ ($D m 3$ の最大高さにおける分子量を $M m 3$ とする)におけるピークの最大高さを $H m 3$ (不図示)とする。図 4 または図 5 に示されるように、本発明のトナーは、前記 G P C - R I 測定における分子量 1 万 ~ 1 2 万の領域 $D m 1$ にメインピークを有し、また、分子量 3 0 万 ~ 7 0 0 万の領域 $D m 2$ に少なくとも 1 つのピークを有する。

【 0 0 2 6 】

トナーの T H F 可溶分の G P C - R I で測定される分子量分布のチャートにおいて、 $D r 1$ の領域にある成分と G P C - M A L L S で測定される分子量分布のチャートにおいて、前記 G P C - R I 測定における $D m 1$ の領域にある成分を含有したトナーは、低温定着性に効果があり、また熔融粘度が小さく高いグロス画像が得られる。

【 0 0 2 7 】

さらに、G P C - M A L L S で測定される分子量分布のチャートにおいて、前記 G P C - R I 測定における $D m 2$ の領域にある成分は、トナー中に存在するワックスや前記 G P C - R I 測定における分子量 3 0 万未満の重合体又は共重合体に比べ温度変化による粘度変化が少ない。そのため、G P C - M A L L S で測定される分子量分布のチャートにおいて、前記 G P C - R I 測定における $D m 2$ の領域にある成分を含むトナーは、広い定着可能温度領域を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明では、トナーの T H F 可溶分の G P C - R I で測定される分子量分布のチャートにおいて $D r 1$ の領域と、G P C - M A L L S で測定される分子量分布のチャートにおいて、前記 G P C - R I 測定における $D m 1$ の領域にメインピークを有すること、及び T H F 不溶分の含有量を 1 6 . 0 質量 % 未満に規定したことにより、特定の分子量からなる成分をバランス良く配合させることができる。特に、 $D r 1$ の領域にある成分をバランスよく含有しているため、粘度低下が速く紙への接着効果に優れ、ワックスを速く浸みださせるため離型効果に優れ、その結果低温定着性に優れた効果を発揮する。また、G P C - M A L L S で測定される分子量分布のチャートにおいて、 $D m 2$ の領域にある成分をバランスよく含有しているため、ワックスや分子量 3 0 万未満の重合体又は共重合体の軟化や浸みだしに対し、より効果を高めるよう作用する。それにより、低温定着性、耐久性、定着可能温度域拡大に優れた効果を発揮する。

【 0 0 2 9 】

また、本発明のトナーは、トナーの T H F 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラム (G P C) - 示差屈折計検出器 (R I) の測定において分子量 8 0 万 ~ 4 0 0 万の領域 $D r 2$ におけるピークの最大高さ ($H r 2$)と分子量 4 0 0 万以上の領域 $D r 3$ におけるピークの最大高さ ($H r 3$)がメインピークの高さ ($H r 1$)に対して、下記の (1) 及び (2) 式を満たすものであることが好ましい。

$$0 . 0 0 \quad (H r 2) / (H r 1) \quad 0 . 3 0 \quad \cdots (1)$$

$$0 . 0 0 \quad (H r 3) / (H r 1) \quad 0 . 0 5 \quad \cdots (2)$$

【 0 0 3 0 】

トナーの T H F 可溶分の G P C - R I で測定される分子量分布のチャートにおいて、H

10

20

30

40

50

r_2 が Hr_1 に対して0.30以下であり、 Hr_3 が Hr_1 に対して0.05以下の場合
は、低温定着性、耐久性に優れた効果を発揮する。また、 Hr_2 が Hr_1 に対して0.3
0より大きく、 Hr_3 が Hr_1 に対して0.05より大きい場合は、低温定着性が悪くな
りやすく、好ましくない。特に、 Hr_2 が Hr_1 に対して0.30より大きいときは、グ
ロスの向上に有効である低分子量成分の量が少なく、温度変化による粘度変化が少ないた
め、グロスが低下してしまうことがある。さらに、 Hr_3 が Hr_1 に対して0.05より
大きいときは、温度変化による粘度変化が少なく、グロスが低下することがある。

【0031】

また、本発明のトナーは、前記GPC-多角度レーザー光散乱検出器(MALLS)の
測定において、前記GPC-RI測定における分子量30万~700万の領域 Dm_2 にお
けるピークの最大高さ(Hm_2)と分子量700万~2千万の領域 Dm_3 におけるピーク
の最大高さ(Hm_3)が領域 Dm_1 におけるメインピークの高さ(Hm_1)に対して、次
の(3)及び(4)式を満たすものであることが好ましい。

$$0.050 \leq (Hm_2) / (Hm_1) < 0.500 \quad \dots (3)$$

$$0.000 \leq (Hm_3) / (Hm_1) < 0.500 \quad \dots (4)$$

【0032】

トナーのTHF可溶分のGPC-MALLSにおいて測定される分子量分布のチャート
において、 Hm_2 が Hm_1 に対して0.050以上0.500未満であり、 Hm_3 が Hm_1
に対して0.500未満の場合は、低温定着性、耐久性に優れた効果を発揮する。 Hm_2
が Hm_1 に対して0.050より小さい場合には耐高温オフセット性、耐久性が低下す
ることがあり、0.500以上の場合には低温定着性が低下することがある。また、 Hm_3
が Hm_1 に対して0.500以上の場合には、低温定着性が悪くなりやすく、好ましくな
い。

【0033】

また、本発明においては、トナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分
布において、分子量が300~2000の領域の積分値(S_1)と、分子量2000~1
5000の領域の積分値(S_2)と、分子量15000~100万の領域の積分値(S_3
)との比が $S_1:S_2:S_3 = (0.01 \sim 0.95):1.00:(1.00 \sim 8.00)$
であることが好ましい。 $S_1:S_2:S_3 = (0.01 \sim 0.95):1.00:(1.00 \sim 8.00)$
であることにより、トナーに含有される成分がバランスよく含有し
ているため、低温定着性、耐オフセット性及び定着画像の高グロス化の更なる向上を達成
することができる。

【0034】

S_2 を1.00としたときに S_1 が0.01未満であるか、 S_3 が8.00を超える場
合は、低温定着性が悪くなることがあり、逆に S_1 が0.95を超えるか、 S_3 が1.0
0未満である場合は耐オフセット性が悪化することがある。

【0035】

また、本発明のトナーは示差走査熱量分析(DSC)によって測定される吸熱チャート
において、吸熱メインピークが、40~130の範囲にあり、該吸熱メインピークのピ
ーク面積で表される熱量積分値 Q がトナー1g当たり10~35Jであることが好ましい
。

【0036】

上記したように、吸熱メインピークを有し、GPC-RIとGPC-MALLSにおけ
る測定において、特定の分子量領域にそれぞれメインピークを有するトナーを構成す
ることが好ましい。これにより、低温定着性、耐高温オフセットと耐久性が高性能なトナーを
得ることができる。本発明で規定する構成のうち、吸熱メインピークが40~130の
範囲にあり、該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q がトナー1g当
たり10~35Jとすることにより、低温定着時においても良好な離型性を示すことができ
る。更にワックスをトナーに加える場合には、結着樹脂のポリマー鎖間の分子間力を適度
に緩和し、定着時の吸熱によるトナーの軟化とトナーの放熱による樹脂の硬化が適当な状

10

20

30

40

50

態を形成することができる。該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q は、ワックスの種類やその含有量等を適宜選択することにより、調整することができる。なお、該吸熱メインピークは、 $50 \sim 110$ の範囲にあることがより好ましく、特に好ましくは $60 \sim 90$ である。また、該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q は、トナー 1 g 当たり $15 \sim 35\text{ J}$ であることがより好ましい。

【0037】

尚、該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q がトナー 1 g 当たり 10 J 未満であると、定着性が悪化し、定着画像のグロスは低くなりやすく、また、定着部材等の削れや傷に対する抑制しにくくなる。一方、該吸熱メインピークのピーク面積で表される熱量積分値 Q がトナー 1 g 当たり 35 J を越えると、ワックスの可塑効果が大きくなりすぎ、耐オフセット性が悪化することがある。

10

【0038】

本発明のトナーを製造するための製造方法としては、懸濁重合法、界面重合法及び分散重合法の如き、媒体中で直接トナーを製造する方法（以下、重合法とも称する）であることが好ましい。この重合法で得られるトナー（以下、重合トナーとも称する）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っていて帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。特に本発明のトナーを製造するための製造方法として、上記重合法の中でも、懸濁重合法であることが好ましい。

【0039】

懸濁重合法に関して以下に説明する。

20

【0040】

本発明において懸濁重合法は、少なくとも重合性単量体、着色剤及び二重結合を有する付加反応性樹脂を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して、該重合性単量体組成物の液滴を製造する造粒工程、該液滴中の該重合性単量体を重合する重合工程を少なくとも経ることによりトナー粒子を製造する重合法である。後述するように、ワックス、極性樹脂、及び低分子量樹脂を所望により重合性単量体組成物に添加することができる。また、GPCにより求められる該低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量（ M_w ）が、 $2000 \sim 6000$ であることが、低温定着性及び耐ブロッキング性といった点で好ましい。

【0041】

本発明のトナーにおいては、高温時におけるトナーの粘度変化の改良を目的として樹脂成分に反応性官能基を有していても良い。例えば二重結合、イソシアナート基などが挙げられる。

30

【0042】

本発明のトナーの製造においては、トナー粒子の形状や材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良を目的として、重合性単量体組成物中に極性樹脂を添加して重合することができる。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、及びニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、及びグラフト共重合体の如き共重合体、ポリエステル及びポリアミドの如き重縮合体、あるいは、ポリエーテル及びポリイミンの如き付加重合体の形で使用が可能である。

40

【0043】

上記以外に重合性単量体組成物中に添加することができる低分子量樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル

50

共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン - ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

10

【 0 0 4 4 】

低分子量樹脂の中でも、低分子量樹脂のガラス転移点が 40 ~ 100 であることが好ましい。ガラス転移点が 40 未満であると、トナー粒子全体の強度が低下して多数耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招きやすい。さらに、高温多湿環境下においてトナー粒子同士が凝集し、保存安定性が低下しやすくなる。一方、ガラス転移点が 100 を超えると、定着不良という問題が生じ易くなる。

【 0 0 4 5 】

低温定着性、高グロス画像が得られるといった点から、該低分子量樹脂のガラス転移点は 40 ~ 70 であることが好ましく、より好ましくは 40 ~ 65 である。

【 0 0 4 6 】

該低分子量樹脂の添加量は、トナー粒子中の結着樹脂 100 質量部中に、0.1 ~ 7.5 質量部であることが好ましい。トナー粒子中の結着樹脂 100 質量部中に 0.1 質量部未満では、低分子量樹脂の添加による効果が小さい。

20

【 0 0 4 7 】

本発明のトナーは、二重結合を有する付加反応性樹脂を含有することが好ましい。したがって、本発明のトナーを製造するに際して、二重結合を有する付加反応性樹脂を用いることが好ましい。二重結合を有する付加反応性樹脂としては、スチレン系樹脂が好ましい。例えば 180 以上の高温下で重合し製造されたスチレン樹脂では、重クロロホルム溶媒を用いた ^1H -NMR の測定において、4.6 ~ 4.9 ppm と 5.0 ~ 5.2 ppm に二重結合に由来するピークが観察される。即ち、上記のようにして得られた付加反応性樹脂は二重結合を有しており、これらの二重結合がトナー粒子の製造時に架橋する。こうして、トナー粒子中に少量の架橋構造が導入されることによって、高温時におけるトナーの粘度変化率をより効果的に小さくすることができる。さらに付加反応性樹脂の重量平均分子量が 2000 ~ 6000 の場合には、従来用いられてきた低分子の架橋剤、例えばジビニルベンゼンに比べて、分子量が高くて反応性が穏やかなため、微架橋をすることによって、低粘度でありながら温度に依存する粘度変化率の小さい熱特性を有するトナーが得られる。

30

【 0 0 4 8 】

上記二重結合を有する付加反応性樹脂の数平均分子量は 500 以上 3000 未満であるのが好ましい。付加反応性樹脂の数平均分子量が 500 より小さい場合には、分子量の小さい成分が多く存在し、その浸みだしにより保存安定性が悪くなることがある。また、数平均分子量が 3000 より大きい場合には、低温定着性が低下することがある。

40

【 0 0 4 9 】

上記以外に重合性単量体組成物中に添加することができる付加反応性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共

50

重合体、スチレン - メタクリ酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン - ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソブレン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独または混合して使用できる。

【 0 0 5 0 】

10

該付加反応性樹脂のガラス転移点は 40 ~ 100 であることが好ましい。ガラス転移点が 40 未満であると、トナー粒子全体の強度が低下して多数耐久試験時に転写性や現像特性の低下が起こりやすい。さらに、高温多湿環境下においてトナー粒子同士が凝集し、保存安定性が低下するという問題も生じる。一方、ガラス転移点が 100 を超えると、定着不良という問題が生じ易くなる。

【 0 0 5 1 】

低温定着性、高グロス画像が得られるといった点から、該付加反応性樹脂のガラス転移点は 40 ~ 70 であることが好ましく、より好ましくは 40 ~ 65 である。

【 0 0 5 2 】

該付加反応性樹脂の添加量は、トナー粒子中の結着樹脂 100 質量部に対して、0.1 ~ 75 質量部であることが好ましい。トナー粒子中の結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部未満では、付加反応性樹脂の添加による効果が小さい。

20

【 0 0 5 3 】

本発明のトナーは、少なくともコア部とシェル部を有するトナー粒子と無機微粉体を含有するトナーであることが好ましい。該トナー粒子は、コア部を覆うようにシェル部が存在している。このような構造をとることによりコア部のトナー表面への析出による各環境下における帯電不良やブロッキングを防ぐことができる。また、さらにシェル部の表面上にはシェル部とはコントラストの違う表層部が存在するものがより好ましい。この表層部が存在することにより環境安定性、耐久性、耐ブロッキング性をより良化させることができる。

30

【 0 0 5 4 】

前記表層部を構成する材料は、分子鎖極性構造を有していることが好ましい。本発明において、分子鎖極性構造とは分子内の原子に δ^+ または δ^- の電子密度状態を多数有している分子構造をいう。

【 0 0 5 5 】

樹脂の分子は、複数の種類の原子から構成されており、その構成原子は固有の電気陰性度を有しており、原子によってその値は大きく異なっている。この電気陰性度の差により分子内では電子が局在化する。このときの局在化は、構成される原子の種類、数、結合様式によって状態が変化し、分子鎖の極性が変化する。

【 0 0 5 6 】

40

上記分子鎖極性構造として好ましいものは、例えば縮重合や付加重合により形成された結合構造である。具体的には、エステル結合 (- C O O -)、エーテル結合 (- O -)、アミド結合 (- C O N H -)、イミン結合 (- N H -)、ウレタン結合 (- N H C O O -)、ウレア結合 (- N H C O N H -) が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

例えば、エーテル鎖 (- C H ₂ - O - C H ₂ -) などでは炭素原子上の電子が少し欠乏 (δ^+) していて、酸素原子上の電子は少し過剰 (δ^-) であり、さらに酸素原子を頂点とした結合角が生じている状態にある。このように分極した分子鎖が多数あれば、分子すなわち樹脂の極性が大きくなり、分極した分子鎖が少なれば小さくなる。また、一般的に炭化水素からなる分子は極性が低い。

50

【 0 0 5 8 】

上記表層部が分子鎖極性構造を有することによって帯電安定性が向上する。また水系または親水系媒体のような極性溶媒中でトナー粒子が生成される場合、分子鎖極性構造を有する表層部がトナー表面近傍により均一に形成されるため、トナーの高温高湿下、低温低湿下での帯電安定性や高速プリント時の耐久性が向上する。

【 0 0 5 9 】

本発明のトナーは、ポリエステル樹脂を含有するのが好ましい。ポリエステル樹脂としては、スチレン変性ポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

【 0 0 6 0 】

本発明において特に好適に用いられる表層部としてはポリエステル樹脂又はその誘導体が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

本発明のトナー粒子を生成するために使用することが出来る重合性単量体として好ましいものに、ビニル系重合性単量体を挙げることができる。例えばスチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $t e r t$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチル、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 $i s o$ -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 $i s o$ -ブチルアクリレート、 $t e r t$ -ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 $i s o$ -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 $i s o$ -ブチルメタクリレート、 $t e r t$ -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

20

30

【 0 0 6 2 】

本発明のトナーのシェル部は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体や添加した樹脂によって構成される。これらのビニル系重合性単量体の中でも、内部又は中心部を主に形成しているワックスを効率的に覆うという点から、スチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体が好ましい。

40

【 0 0 6 3 】

本発明のトナーのコア部を構成する材料としてはワックスが好ましい。本発明に係わるトナーに使用可能なワックス成分としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプ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、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミド

50

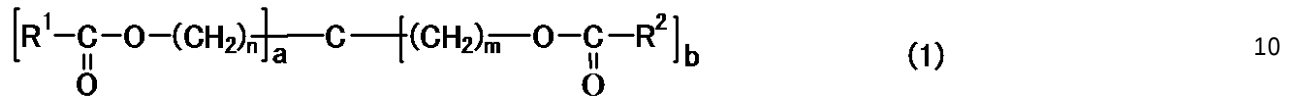
ワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコン樹脂も使用できる。

【 0 0 6 4 】

特にエステルワックスでは、下記式 (1) ~ (6) で示す炭素数が 1 0 以上の長鎖エステル部分を 1 個以上有する化合物が、オーバーヘッドプロジェクター用のトランスペアレncyフィルム (O H P フィルム) の透明性等を阻害せず好ましい。

【 0 0 6 5 】

【 化 1 】



(式中、 a 及び b は 0 ~ 4 の整数を示し、 a + b は 4 であり、 R ¹ 及び R ² は炭素数が 1 ~ 4 0 の有機基を示し、 n 及び m は 0 ~ 1 5 の整数を示し、 n と m が同時に 0 になることはない。)

【 0 0 6 6 】

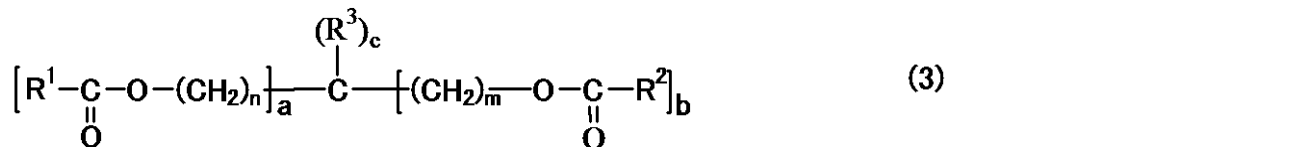
【 化 2 】



(式中、 a 及び b は 1 ~ 3 の整数を示し、 a + b は 4 であり、 R ¹ は炭素数が 1 ~ 4 0 の有機基を示し n 及び m は 0 ~ 1 5 の整数を示し、 n と m が同時に 0 になることはない。)

【 0 0 6 7 】

【 化 3 】



(式中、 a 及び b は 0 ~ 3 の整数を示し、 a + b は 2 または 3 であり、 R ¹ 及び R ² は炭素数が 1 ~ 4 0 の有機基を示し、且つ R ¹ と R ² との炭素数差が 1 0 以上である基を示し、 R ³ は炭素数が 1 以上の有機基を示し、 c は 2 または 1 であり、 a + b + c = 4 であり、 n 及び m は 0 ~ 1 5 の整数を示し、 n と m が同時に 0 になることはない。)

【 0 0 6 8 】



(式中、 R ¹ 及び R ² は炭素数が 1 ~ 4 0 の炭化水素基を示し、且つ R ¹ 及び R ² は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【 0 0 6 9 】

【 化 5 】



(式中、 R ¹ 及び R ² は炭素数が 1 ~ 4 0 の炭化水素基を示し、 n は 2 ~ 2 0 の整数であり、且つ R ¹ 及び R ² は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【 0 0 7 0 】

【 化 6 】



(式中、 R ¹ 及び R ² は炭素数が 1 ~ 4 0 の炭化水素基を示し、 n は 2 ~ 2 0 の整数であり、且つ R ¹ 及び R ² は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

ワックスの分子量としては、重量平均分子量 (M w) が 3 0 0 ~ 1 5 0 0 のものが好ま

しく、より好ましくは400～1250である。300未満になるとワックスのトナー粒子表面への露出が生じ易く、1500を超えると低温定着性が低下することがある。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5以下になると、ワックスのDSC吸熱曲線のピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナーの特性が得られる。

【0071】

上記エステルワックスの具体例としては、下記の式で表される化合物が挙げられる。

【化7】

- 1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

10

【0072】

近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。具体的には、ワックスをトナー粒子中に2～30質量%添加することが好ましい。2質量%未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す場合がある。30質量%より多い場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子の合一が起き易く、粒度分布の広いものが生成し易い。

20

【0073】

本発明のトナーは、平均円形度が0.970以上1.000以下であり、モード円形度が0.98以上1.00以下であることが好ましい。なお、該平均円形度及びモード円形度は、2μm以上の粒径のトナーをフロー式粒子像測定装置で計測して、得られた個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムから求めた。

【0074】

ここで、本発明における「円形度」とは、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置FPIA-2100を用いて測定を行い、下式より得られた値を円形度と定義する。

30

【化8】

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

L_0 : 粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長

L : 粒子像の周囲長

(L_0 ; 粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長、 L ; 粒子の投影像の周囲長)

【0075】

本発明における円形度はトナーの凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合、円形度が1.00を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

40

【0076】

平均円形度が0.970以上1.000以下のトナーは転写性に非常に優れる点で好ましい。これは、トナーと感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写率が高く、転写残トナーが非常に低減するため、帯電部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なく、トナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

【0077】

50

これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。

【0078】

本発明に係わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この粉碎法で得られるトナーは一般に不定形のものであり、平均円形度0.970以上1.000以下とするためには機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行うことが必要となることが多い。

【0079】

また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.98以上1.00以下であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着力の低下がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなり好ましい。

10

【0080】

ここで、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.40以上0.41未満、0.41以上0.42未満、... 0.99以上1.00未満及び1.00の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の円形度をいう。

【0081】

本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

20

【0082】

これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが好ましい。例えば、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が挙げられる。負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸共重合体、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

【0083】

これらの荷電制御剤の添加量は、結着樹脂又は重合性単量体に対して0.1~10質量%であることが好ましい。

30

【0084】

トナー粒子を重合法で製造する際に用いる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5~20質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

40

【0085】

トナー粒子の結着樹脂の主成分はビニル系樹脂であることが好ましい。ビニル系樹脂は前述したビニル系重合性単量体の重合により生成されることが好ましい。

【0086】

トナー粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の好ましい添加量としては、重合性単量体に対して0.001~15質量%である。

【0087】

トナー粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、架橋剤を添加してもよい。例えば、架橋性モノマーとしては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-

50

アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、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 # 200、# 400、# 600 の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート (MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたものが挙げられる。

【0088】

10

多官能の架橋性モノマーとしては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テトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2 - ビス (4 - メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。架橋剤の好ましい添加量としては、重合性単量体に対して 0.001 ~ 15 質量%である。

【0089】

水系分散媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナの如き無機化合物の微粉体を添加してもよい。

20

【0090】

本発明では各種特性付与を目的として上記以外にも下記に示す各種添加剤を含有させることができる。該添加剤は、トナー粒子に添加した時の耐久性から、トナー粒子の重量平均粒径の 1/10 以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これらの特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

1) 流動性付与剤: 金属酸化物 (例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン)、カーボンブラック及びフッ化カーボン。それぞれ、疎水化処理を行ったものがより好ましい。

30

2) 研磨剤: 金属酸化物 (例えばチタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロム)、窒化物 (例えば窒化ケイ素)、炭化物 (例えば炭化ケイ素)、金属塩 (例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム)。

3) 滑剤: フッ素系樹脂粉末 (例えばフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン)、脂肪酸金属塩 (例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム)。

4) 荷電制御性粒子: 金属酸化物 (例えば酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ)、カーボンブラック。

【0091】

これら添加剤は、トナー粒子 100 質量部に対し、好ましくは 0.1 ~ 10.0 質量部が用いられ、より好ましくは 0.1 ~ 5 質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

40

【0092】

また、本発明のトナーは、好ましくは 2.0 ~ 12.0 μm の重量平均粒径 D_4 を有し、より好ましくは 4.0 ~ 9.0 μm の重量平均粒径を有し、さらに好ましくは 5.0 ~ 8.0 μm の重量平均粒径を有する。

【0093】

本発明のトナーのガラス転移点 (T_g) は 40 ~ 100 であることが好ましく、より好ましくは 40 ~ 80 であり、さらに好ましくは 45 ~ 70 である。ガラス転移点が 40 未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。ガラス転移点が 100

50

を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透明性が低下しやすくなる。

【0094】

本発明のトナーのTHF不溶分の含有量は、トナーの結着樹脂に対して0.0質量%以上16.0質量%未満であることが好ましく、より好ましくは0.0質量%以上10.0質量%未満、さらに好ましくは0.0質量%以上5.0質量%未満である。THF不溶分の含有量が16.0質量%以上の場合には、低温定着性が低下しやすくなる。

【0095】

トナーのTHF不溶分とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を示す。トナーのTHF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0096】

トナー1.0gを秤量し（W1（g））、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No.86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて20時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、40℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W2（g））。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の質量を（W3（g））とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) \times 100$$

トナーのTHF不溶分は、結着樹脂の重合度、架橋度によって調整することが可能である。

【0097】

本発明におけるトナー中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量（Mw）は、15000～80000である。このようなトナーは、環境安定性と耐久安定性が良好に発現される。さらに、トナー中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量が20000～50000であることが好ましい。トナー中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量が15000未満であると、耐ブロッキング性や耐久性が悪くなりやすく、80000を超える場合には、低温定着性、高グロス画像が得られにくくなる。

【0098】

また、本発明におけるトナー中のテトラヒドロフラン（THF）の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnは、5～100が好ましい。Mw/Mnが5未満では定着可能温度領域が狭くなることがあり、100以上では低温定着性が悪くなることがある。

【0099】

本発明では、重合法を用いてトナーを製造するときに用いられる分散安定剤として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸、及びその塩、ポリメタアクリル酸、及びその塩、澱粉の如き有機化合物を使用しても良い。これらの分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20質量部を使用することが好ましい。

【0100】

分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが細かい粒子を得る為に、水系分散媒体中にて該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸カルシウムの場合、高攪拌下においてリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合するとよい。

【0101】

分散安定剤の微細な分散の為に、重合体単量体100質量部に対して0.001～0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進す

10

20

30

40

50

る為のものである。具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、及びオレイン酸カルシウムが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

本発明で用いられる着色剤としては、公知のものを使用することが出来る。

【 0 1 0 3 】

例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイトが挙げられる。

【 0 1 0 4 】

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NC G、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が用いられる。具体的には、C . I . ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、155、168、180 等が好適に用いられる。

【 0 1 0 5 】

橙色顔料としては、パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ RK、インダスレンブリリアントオレンジ GK が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

赤色顔料としては、ベンガラ、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド C、レーキッド D、ブリリアントカーミン 6 B、ブリラントカーミン 3 B、エオキシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。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、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 が特に好ましい。

【 0 1 0 7 】

青色顔料としては、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、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー BG などの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。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 等が特に好ましい。

【 0 1 0 8 】

紫色顔料としては、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

緑色顔料としては、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 が挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【 0 1 1 1 】

本発明においては、重合法を用いてトナー粒子を製造する為に、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着

10

20

30

40

50

色剤の表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【 0 1 1 2 】

染料を処理する好ましい方法として、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合し、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【 0 1 1 3 】

本発明のトナーは、非磁性トナー及び磁性トナーのいずれにも用いることができる。本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合にはその中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属の粉末、若しくはマグネタイト、フェライトの如き磁性酸化鉄の粉末がある。

10

【 0 1 1 4 】

重合法を用いて磁性トナー粒子を得る場合に、磁性体の持つ重合阻害性や分散媒体移行性等に注意を払う必要があり、必要により表面改質（例えば、重合阻害のない物質による表面処理）を施しておいた方が好ましい。

【 0 1 1 5 】

トナー粒子の製造工程中、重合反応後半に昇温してもよく、更にトナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、反応後半又は重合反応終了後に一部分散媒体を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。

20

【 0 1 1 6 】

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物 1 0 0 質量部に対して水 3 0 0 ~ 3 , 0 0 0 質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【 0 1 1 7 】

本発明のトナーの定着において定着可能温度領域とは低温オフセット終了温度と高温オフセット開始温度との間の温度領域のことである。

【 0 1 1 8 】

本発明のトナーに関する物性の測定方法及び評価方法について以下説明する。

30

【 0 1 1 9 】

< 分子量の測定 >

本発明の G P C - R I 及び G P C - M A L L S による分子量は次の条件で測定される。

トナー用樹脂 0 . 0 4 g を T H F 2 0 m l に分散し溶解後、24 時間静置した後、0 . 2 μ m フィルター（たとえば、マイシヨリディスク H - 2 5 - 2（東ソー社製）、エキクロディスク 2 5 C R ゲルマン（サイエンスジャパン社製）などが好ましく利用できる）で濾過し、その濾液を試料として用いる。

[分析条件]

分離カラム：S h o d e x K F - 8 0 7、K F - 8 0 5、K F - 8 0 3、K F - G（商品名、昭和電工社製）

40

カラム温度：4 0

移動相溶媒：T H F

移動相流速：1 . 0 m l / m i n .

試料濃度：約 0 . 2 %

注入量：4 0 0 μ l

検出器 1：多角度光散乱検出器 W y a t t D A W N E O S（9 0 ° 検出器を使用）（商品名、昭光通商社製）

検出器 2：示差屈折率検出器 S h o d e x R I - 7 1（商品名、昭和電工社製）

[測定理論]

$$L S = (d n / d c) \times C \times M a b s \times K L S$$

50

L S : 検出器の測定電圧値 (V)

$d n / d c$: 試料 1 g あたりの屈折率の増分 ($m l / g$)、

本発明ではポリスチレンの文献値から $0.185 m l / g$ とした。

C : 溶液の濃度 ($g / m l$)

M a b s : 絶対分子量

K L S : 測定電圧と散乱強度 (還元レイリー比) の係数 (装置定数)

M A L L S では、カラムの分子篩いにより分子サイズで分離され、絶対分子量 (M a b s) と濃度 (C) が刻々変化するため別途濃度検出器を M A L L S と組み合わせて測定する必要がある。その検出器の測定電圧を濃度 C に換算し絶対分子量 (M a b s) を求める。本発明では、濃度検出器として示差屈折率検出器 (R I) を使用し、R I 検出器の信号強度 (R I) を濃度 (C) に換算し用いる。

$$R I = (d n / d c) \times C \times K R I$$

K R I : 測定電圧と屈折率の係数 (R I 定数 : ポリスチレン標準にて校正)

分子サイズ [慣性半径 ($R w$)] は D e b y e P l o t により算出した。

本発明においては示差屈折率検出器 (R I) によって測定された分子量を $M r$ とする。G P C - 多角度レーザー光散乱検出器 (M A L L S) の測定結果から計算で求められた絶対分子量を M a b s とする。

一般に、G P C のクロマトグラムの測定では、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め、低分子量側は分子量約 400 まで測定する。

【 0 1 2 0 】

< D S C による吸熱メインピーク及び熱量積分値の測定 >

本発明において、示差走査熱量計 (D S C) として M - D S C (商品名、T A - インストルメンツ社製) を用いた。測定するトナー 6 m g を精秤する。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、測定温度範囲 20 ~ 200 の間で、昇温速度 1 / 分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅 ± 0.5 、周波数 1 / m i n で測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線から最大ガラス転移点 $T g$ () を計算する。 $T g$ は、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値を $T g$ () として求めたものである。D S C によって測定される昇温時の吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークのピーク面積で表される吸熱量 (J) をトナー 1 g 当たりの熱量に換算した熱量積分値 (J / g) を測定した。トナーの D S C による測定によって得られたリバーシングヒートフロー曲線の一例を図 6 に示した。熱量積分値 (J / g) は、上記の測定から得られたリバーシングヒートフロー曲線を用いて求める。計算には解析ソフトユニバーサルアナリシス Ver. 2.5H (T A インストルメンツ社製) を用い、IntegralPeakLinear の機能を用いて、35 と 135 での測定点を結ぶ直線と吸熱曲線とで囲まれた領域から熱量積分値 (J / g) を求める。

【 0 1 2 1 】

< トナーの重量平均粒径 ($D 4$) の測定 >

電解質溶液 100 ~ 150 m l に界面活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸塩) を 0.1 ~ 5 m l 添加し、これに測定試料を 2 ~ 20 m g 添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で 1 ~ 3 分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザーにより 100 μm のアパーチャーを用いて体積を基準として 2 ~ 40 μm の粒度分布を測定し、トナーの重量平均粒径 ($D 4$) を算出するものとする。

【 実施例 】

【 0 1 2 2 】

以下に、本発明につき実施例をもって説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。なお、実施例及び比較例中で使用する部はすべて質量部を示す。

【 0 1 2 3 】

[樹脂の合成例]

スチレン系樹脂 (1) の製造例

滴下ロート、リービッヒ冷却管及び攪拌機を備えた耐圧反応機にキシレン 35 質量部を

10

20

30

40

50

入れて200 まで昇温した。このときの圧力は0.3 MPaであった。これにスチレンモノマー100質量部及びn-ブチルアクリレート0.1部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド3.5部の混合物を滴下ロートに仕込み、200 のキシレンに2時間かけて加圧下(0.3 MPa)で滴下した。滴下後、更に200 で2時間反応を行い、溶液重合を完了して、キシレンを除去した。得られたスチレン系樹脂の重量平均分子量は3160で、Tgは55 であった。これをスチレン系樹脂(1)とする。

【0124】

スチレン系樹脂(2)の製造例

滴下ロート、リービッヒ冷却管、窒素封入管(窒素流量100 ml/min)及び攪拌機を備えた反応機にキシレン600質量部を入れて135 まで昇温した。これにスチレンモノマー100質量部、n-ブチルアクリレート0.1部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド17部の混合物を滴下ロートに仕込み135 のキシレンに2時間かけて常圧で滴下した。更にキシレン還流下(137 ~ 145)で2時間反応を行い、溶液重合を完了して、キシレンを除去した。得られたスチレン系樹脂の重量平均分子量は3200で、Tgは56 であった。これをスチレン系樹脂(2)とする

【0125】

スチレン系樹脂(3)、(4)の製造例

表4に示す単量体組成物及び重合開始剤の組成比、及び、反応条件以外はスチレン系樹脂(1)の製造方法と同様の方法で溶液重合を行い、スチレン系樹脂(3)、(4)を得た。

【0126】

スチレン系樹脂(5)の製造例

キシレン20質量部、スチレン80質量部、n-ブチルアクリレート20質量部及び重合開始剤であるジ-tert-ブチルパーオキサイド2質量部の混合物を、リービッヒ冷却管及び攪拌機を備えた反応機に仕込み温度100 にて24時間で重合を行った。その後、キシレンを除去してスチレン系樹脂(5)を得た。得られたスチレン系樹脂の重量平均分子量は42万で、Tgは62 であった。これをスチレン系樹脂(5)とする。

【0127】

スチレン系樹脂(6)の製造例

表4に示す単量体組成物及び重合開始剤の組成比、及び、反応条件以外はスチレン系樹脂(5)の製造方法と同様の方法で溶液重合を行い、スチレン系樹脂(6)を得た。

【0128】

表4に、上記で得られたスチレン系樹脂(1)~(6)の物性を合わせて示す。

【0129】

<実施例1>

四つ口容器中にイオン交換水720質量部と0.1モル/リットルのNa₃PO₄水溶液935質量部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて11,000rpmで攪拌しながら、60 に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液75質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

スチレンモノマー	64質量部
n-ブチルアクリレート	16質量部
銅フタロシアニン(ピグメントブルー15:3)	6.5質量部
スチレン系樹脂(1)	20質量部

(Mw=3200、Mw/Mn=1.19)

ポリエステル系樹脂(1)	5質量部
--------------	------

負荷電性制御剤(3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)

0.4質量部

ワックス〔フィシャ-トロップシュワックス、融点:78.2 〕

10質量部

10

20

30

40

50

上記単量体混合物 1 をアトライターを用いて 3 時間分散させた単量体混合物 1 に重合開始剤である 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパ - オキシ 2 - エチルヘキサノエ - ト 8 . 0 質量部 (トルエン溶液 5 0 %) を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、攪拌機の回転数を 1 0 , 0 0 0 r p m に維持しつつ 5 分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を 7 0 に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら 6 時間反応させた。原材料及び重合条件を表 1 a、表 1 b 及びスチレン系樹脂 (二重結合を有する付加反応性樹脂) の物性を表 4、ポリエステル系樹脂 (1) の物性を表 5 に示した。

次いで、容器内を温度 8 0 に昇温して 4 時間維持し、その後毎分 1 の冷却速度で徐々に 3 0 まで冷却し、スラリー 1 を得た。スラリー 1 を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめた。更に、ろ別、洗浄、乾燥して重量平均粒径が 5 . 8 μ m の重合体粒子 (トナー粒子 1) を得た。

【 0 1 3 0 】

得られたトナー粒子 1 (1 0 0 質量部) に対して、B E T 法による比表面積が 2 0 0 m^2 / g である疎水性シリカ 2 . 0 質量部と B E T 法による比表面積が 1 0 0 m^2 / g である酸化チタン 0 . 1 質量部を外添してトナー (1 - 1) を得た。その他トナー (1 - 1) の物性について測定し、その結果を表 1 a、表 1 b に示した。

【 0 1 3 1 】

トナー (1 - 1) の T H F 可溶分の G P C により測定された分子量分布 (R I 及び M A L L S) のチャートの測定結果を表 6 a、表 6 b に示した。

【 0 1 3 2 】

< 定着試験 >

フルカラーレーザービームプリンター (L B P - 2 5 1 0、キヤノン製) の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器によってプロセススピ - ド 1 5 0 $m / s e c$ で定着温度を 1 1 0 ~ 2 5 0 の範囲を 5 間隔で未定着トナー画像 (0 . 5 $m g / c m^2$) を受像紙 (7 5 g / m^2) にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

【 0 1 3 3 】

< 低温定着性及び耐高温オフセット性の評価 >

1 c m 角の定着画像に対して、ワイプ (商品名キムワイプ S - 2 0 0、株式会社クレシア製) を 3 枚重ねて 7 5 $g / c m^2$ の荷重をかけた状態で 1 0 回こすり、こすり前後の定着画像の濃度低下率が 5 % 未満になる温度をトナーの定着温度とし、最も低い定着温度を低温定着性の評価基準とし、最も高い定着温度を耐高温オフセット性の評価基準とした。

【 0 1 3 4 】

< 画像濃度測定 >

画像濃度については、マクベス濃度計 (R D - 9 1 4 ; マクベス社製) を用いて、S P I 補助フィルターを用い、低温低湿 (L / L) (1 5 / 1 5 % R H)、常温常湿 (N / N) (2 5 / 6 0 % R H) 及び高温高湿 (H / H) (3 2 / 7 8 % R H) の環境下で出力した画像の定着画像部の画像濃度を測定した。

【 0 1 3 5 】

< 耐久画像濃度測定 >

- 非磁性トナーの場合 -

フルカラーレーザービームプリンター (L B P - 2 5 1 0、キヤノン製) の改造機を使用し、低温低湿 (1 5 / 1 5 % R H)、常温常湿 (2 5 / 6 0 % R H)、高温高湿 (3 2 / 7 8 % R H) の環境下においてトナー 2 0 0 g をプロセスカ - トリッジにセットし、2 % の印字比率の画像を 6 0 0 0 枚まで記録紙 (7 5 $m g / c m^2$) を用いてプリントアウトして、初期と 1 2 0 0 0 枚出力時のベタ画像濃度の評価を、次の評価基準で行った。

A : 1 . 4 5 以上

B : 1 . 4 4 ~ 1 . 4 0

C : 1.39 ~ 1.35
 D : 1.34 ~ 1.30
 E : 1.29 ~ 1.25
 F : 1.24 以下

【0136】

- 磁性トナーの場合 -

フルカラーレーザービームプリンター（LBP-2160、キヤノン製）の改造機（プロセススピードを150mm/sec）を使用し、低温低湿（15 / 15%RH）、常温常湿（25 / 60%RH）、高温高湿（32 / 78%RH）の環境下においてトナー500gをプロセスカトリッジにセットし、2%の印字比率の画像を12000枚まで記録紙（75mg/cm²）を用いてプリントアウトして、初期と12000枚出力時のベタ画像濃度の評価を行った。

10

初期と12000枚出力時におけるベタ画像濃度用未定着画像の画出しはLBP-2160改造機を使用し、未定着画像の定着は実施例1と同様にLBP-2510（キヤノン製）の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造したLBP-2510の改造定着器で行った。評価基準は次のとおりとした。

A : 1.45 以上
 B : 1.44 ~ 1.40
 C : 1.39 ~ 1.35
 D : 1.34 ~ 1.30
 E : 1.29 ~ 1.25
 F : 1.24 以下

20

【0137】

< 現像スジ評価 >

現像スジは12000枚印字後に得られたハーフトーン画像（トナー載り量0.30mg/cm²）から、下記基準に従い評価した。

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

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

30

C：現像ローラの両端に周方向の細いスジが数本あり、ハーフトーン部の画像上にも細かい現像スジが数本見られる。しかし、画像処理で消せるレベルでの実用上問題のないレベル。

D：現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に多数本の現像スジが見られ、画像処理でも消せない。

【0138】

< カブリ >

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、下記の基準で画像カブリを評価した。

40

A：1.5%未満
 B：1.5%以上、2.5%未満
 C：2.5%以上、4.0%未満
 D：4%以上

【0139】

< ¹H-NMR（核磁気共鳴）スペクトルの測定 >

次の条件で測定した。

測定装置：FT-NMR装置 JNM-EX400（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

50

データポイント：3 2 7 6 8

周波数範囲：1 0 5 0 0 H z

積算回数：1 0 0 0 0 回

測定温度：6 0

試料：測定試料5 0 m gを直径5 m mのサンプルチューブに入れ、溶媒としてC D C l₃を添加し、これを6 0 の恒温槽内で溶解させて調製する。

¹H - N M R 測定による2重結合に由来するメチン基(- C H = C H -)のプロトンの存在比率の決定：

¹H - N M R スペクトルにおける4 . 6 p p m ~ 4 . 9 p p mのメチン基の水素(各¹H相当)のシグナルと5 . 0 p p m ~ 5 . 2 p p mのメチン基の水素(各¹H相当)のシグナルとの強度比、 $S_{4.6 \sim 4.9} / S_{5.0 \sim 5.2}$ を求める。

A：ピークあり

B：ピークなし

スチレン系樹脂の評価結果を表4に示した。

【0 1 4 0】

<ブロッキング試験>

1 0 gのトナーを1 0 0 m l ガラス瓶にいれ、4 5 と5 0 で1 0日間放置した後にガラス瓶を回転(1回転/秒)させトナーのほぐれ具合を目視で判定した。

A...変化なし

B...凝集体があるが、すぐにほぐれる

C...ほぐれにくい

D...流動性なし

E...明白なケーキング

【0 1 4 1】

<グロス評価>

定着画像領域にある画像をハンディ光沢計グロスチェッカ(商品名I G - 3 1 0、堀場製作所製)を用いてグロス値を測定した。

トナー(1 - 1)2 0 0 gをプロセスカ - トリッジに充填し、低温低湿(1 5 / 1 5 % R H)、常温常湿(2 5 / 6 0 % R H)、高温高湿(3 2 / 7 8 % R H)の環境下にて2 %の印字比率の画像を1 2 0 0 0枚までプリントアウトして、初期と1 2 0 0 0枚出力時のベタ画像濃度の評価を行った。その結果を表7に示した。次に定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0 1 4 2】

<実施例3>

実施例1のポリエステル系樹脂(1)5質量部を0質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子3を得た。原材料及び重合条件を表1 a、表1 bに示す。

トナー粒子3(1 0 0質量部)に対して、B E T法による比表面積が2 0 0 m² / gである疎水性シリカ0 . 8質量部とB E T法による比表面積が1 0 0 m² / gである酸化チタン0 . 1質量部を外添してトナー(3 - 1)を得た。このトナー(3 - 1)の物性を表1 a、表1 bに示す。

得られたトナー(3 - 1)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6 a、表6 bに示す。

実施例1と同様にトナー(3 - 1)をレーザービームプリンタ(キヤノン製：L B P - 2 5 1 0)改造機のプロセスカ - トリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0 1 4 3】

<実施例4>

実施例1のポリエステル系樹脂(1)5質量部をポリエステル系樹脂(2)5質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子4を得た。原材料及び重合条件を表1 a、表1 bに示す。

得られたトナー粒子4(100質量部)に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ2.0質量部とBET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ である酸化チタン0.1質量部を外添してトナー(4-1)を得た。トナー(4-1)の物性を表1a、表1bに示す。

得られたトナー(4-1)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6a、表6bに示す。

実施例1と同様にトナー(4-1)をレーザービームプリンタ(キヤノン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0144】

<実施例5>

実施例1のフィッシャートロップシュ10質量部をフィッシャートロップシュ20質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子5を得た。原材料及び重合条件を表1a、表1bに示す。

トナー粒子5(100質量部)に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.8質量部とBET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ である酸化チタン0.1質量部を外添してトナー(5-1)を得た。トナー(5-1)の物性を表1a、表1bに示す。

得られたトナー(5-1)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6a、表6bに示す。

実施例1と同様にトナー(5-1)をレーザービームプリンタ(キヤノン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0145】

<実施例6>

実施例1で得られたスラリー1(100質量部)に対して、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆した、粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ のフェライトキャリア(500質量部)に加え、攪拌羽根を用いて均一に攪拌しながら60で1時間攪拌した。30に冷却後、希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめた。更に、ろ別、洗浄、乾燥してトナー粒子6を得た。原材料及び重合条件を表1a、表1bに示す。

トナー粒子6(100質量部)に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.8質量部とBET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ である酸化チタン0.1質量部を外添してトナー(6-1)を得た。トナー(6-1)の物性を表1a、表1bに示す。

得られたトナー(6-1)の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6a、表6bに示す。

実施例1と同様にトナー(6-1)をレーザービームプリンタ(キヤノン製:LBP-2510)改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0146】

<実施例9>

<疎水性磁性酸化鉄の製造>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0~1.05当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。該水溶液をpH8に維持しながら、空気を吹き込み、85~90で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。次に、このスラリー液にはじめのアルカリ量(苛性ソーダのナトリウム成分)に対して0.9~1.15当量の硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH=8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期にpHを約6に調整し、酸化反応を終了した。生成した酸化鉄粒子を洗浄、濾過して取り出し、乾燥を行わずに別の水中に再分散させた。この再分散液のpHを調整して、十分攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシ

10

20

30

40

50

ランカップリング剤を磁性酸化鉄 100 質量部に対し 2.5 質量部添加し、十分に攪拌を行った。生成した疎水性酸化鉄粒子を洗浄、濾過、乾燥して、次に凝集している粒子を解砕して、平均粒径が $0.17 \mu\text{m}$ の疎水性磁性酸化鉄 1 を得た。

【0147】

四つ口容器中にイオン交換水 710 質量部と 0.1 モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液 850 質量部を添加し、高速攪拌装置 TK - ホモキサーを用いて 12,000 rpm で攪拌しながら、60 に保持した。ここに 1.0 モル/リットル - CaCl_2 水溶液 68 質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

スチレンモノマー	62 質量部	10
n - ブチルアクリレート	18 質量部	
ジビニルベンゼン	0.05 質量部	
上記疎水性磁性酸化鉄 1	95 質量部	
スチレン系樹脂 (1)	20 質量部	
ポリエステル系樹脂 (1)	5 質量部	
負荷電性制御剤 (3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	0.4 質量部	

ワックス〔フィッシャートロップシュワックス、融点：78.2〕
10 質量部

上記単量体混合物 2 をアトライターを用いて 3 時間分散させた単量体混合物 2 に重合開始剤である、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 8 質量部 (トルエン溶液 50%) を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、攪拌機の回転数を 10,000 rpm に維持しつつ 5 分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を 80 に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら 8 時間反応させた。原材料及び重合条件を表 1 a、表 1 b 及びスチレン系樹脂 (二重結合を有する付加反応性樹脂) の物性を表 4 に示した。

【0148】

次いで、容器内を毎分 1 の冷却速度で徐々に 30 まで冷却し、スラリー 2 を得た。スラリー 2 を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめた。更に、ろ別、洗浄、乾燥して重量平均粒径が $5.7 \mu\text{m}$ の重合体粒子 (トナー粒子 9) を得た。

【0149】

得られたトナー粒子 9 (100 質量部) に対して、BET 法による比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ 1.0 質量部を外添してトナー (9 - 1) を得た。その他トナー (9 - 1) のトナー物性について測定し、表 1 a、表 1 b に示した。

【0150】

トナー (9 - 1) の THF 可溶分の GPC により測定された分子量分布のチャートの測定結果を表 6 a、表 6 b に示した。

【0151】

画像形成装置として、LBP - 2160 (キヤノン製) の定着装置を取り外し、プロセススピードを 150 mm/sec にした LBP - 2160 改造機を使用し、常温常湿下で 12000 枚の画出し試験をおこなった。未定着画像の画出しは LBP - 2160 改造機を使用し、定着は実施例 1 と同様に LBP - 2510 (キヤノン製) の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した LBP - 2510 の改造定着器で行った。

【0152】

トナー (9 - 1) 700 g をプロセスカートリッジに充填し、低温低湿 (L/L) (15 / 15% RH)、常温常湿 (N/N) (25 / 60% RH) 及び高温高湿 (H/H) (32 / 78% RH) の環境下にて 2% の印字比率の画像を 12000 枚までプリントアウトして、初期と 12000 枚出力時ベタ画像濃度の評価を行った。その結果を表 7 に示した。次に定着評価を行い、その結果も表 7 に示した。

【0153】

< 比較例 1 >

実施例 1 のモノマー（スチレン及び n - ブチルアクリレート）にジビニルベンゼンを 0 . 25 質量部加え、スチレン系樹脂（ 1 ）をスチレン系樹脂（ 2 ）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー粒子 1 1 を得た。

得られたトナー粒子 1 1（ 100 質量部）に対して、BET 法による比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である疎水性シリカ 2 . 0 質量部と BET 法による比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である酸化チタン 0 . 1 質量部を外添してトナー（ 1 1 - 1 ）を得た。トナー（ 1 1 - 1 ）の物性を表 1 a、表 1 b に示す。

得られたトナー（ 1 1 - 1 ）の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。該測定結果を表 1 a、表 1 b に示す。

実施例 1 と同様にトナー（ 1 1 - 1 ）をレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP - 2510）改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価を行った。次に実施例 1 と同様の定着評価を行い、その結果も表 7 に示した。

【 0 1 5 4 】

< 比較例 3 >

実施例 1 のモノマー（スチレン及び n - ブチルアクリレート）にジビニルベンゼン 0 . 25 質量部を加え、スチレン系樹脂（ 1 ） 20 質量部を 0 質量部、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 8 . 0 質量部（トルエン溶液 50 %）を 5 . 0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー粒子 1 3 を得た。

トナー粒子（ 100 質量部）に対して、BET 法による比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である疎水性シリカ 0 . 8 質量部と BET 法による比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である酸化チタン 0 . 1 質量部を外添してトナー（ 1 3 - 1 ）を得た。トナー（ 1 3 - 1 ）の物性を表 1 a、表 1 b に示す。

得られたトナー（ 1 3 - 1 ）の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。該測定結果を表 6 a、表 6 b に示す。

実施例 1 と同様にトナー（ 1 3 - 1 ）をレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP - 2510）改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価を行った。次に実施例 1 と同様の定着評価を行い、その結果も表 7 に示した。

【 0 1 5 5 】

< 比較例 4 >

実施例 1 のモノマー（スチレンモノマー及び n - ブチルアクリレート）にジビニルベンゼン 1 . 00 質量部を加え、スチレン系樹脂（ 1 ）をスチレン系樹脂（ 2 ）、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 8 . 0 質量部（トルエン溶液 50 %）を 10 . 0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー粒子 1 4 を得た。

トナー粒子（ 100 質量部）に対して、BET 法による比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である疎水性シリカ 0 . 8 質量部と BET 法による比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である酸化チタン 0 . 1 質量部を外添してトナー（ 1 4 - 1 ）を得た。トナー（ 1 4 - 1 ）の物性を表 1 a、表 1 b に示す。

得られたトナー（ 1 4 - 1 ）の分子量分布に関する測定を実施例 1 と同じようにして行った。該測定結果を表 6 a、表 6 b に示す。

実施例 1 と同様にトナー（ 1 4 - 1 ）をレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP - 2510）改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例 1 と同様の画像評価を行った。次に実施例 1 と同様の定着評価を行い、その結果も表 7 に示した。

【 0 1 5 6 】

< 比較例 5 >

スチレン系樹脂（ 2 ）	60 質量部
スチレン系樹脂（ 5 ）	40 質量部
ポリエステル系樹脂（ 1 ）	5 質量部
銅フタロシアニン（ピグメントブルー 15 : 3）	6 . 5 質量部

負荷電性制御剤（ 3 , 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物）

0 . 4 質量部

ワックス〔フィッシャートロブシュワックス、融点：78〕

10 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、130 で二軸混練押出機によって熔融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎して、更に風力分級機を用いて分級することによって、重量平均粒径6 . 7 μ mのトナー粒子15を得た。

得られたトナー粒子15（100質量部）に対して、BET法による比表面積が200 m^2 / g である疎水性シリカ2 . 0質量部とBET法による比表面積が100 m^2 / g である酸化チタン0 . 1質量部を外添してトナー（15 - 1）を得た。トナー（15 - 1）の物性を表1 a、表1 bに示す。

10

得られたトナー（15 - 1）の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6 a、表6 bに示す。

実施例1と同様にトナー（15 - 1）をレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP - 2510）改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0157】

<比較例7>

実施例1のモノマー（スチレンモノマー及びn - ブチルアクリレート）にジビニルベンゼン0 . 20質量部を加え、スチレン系樹脂（1）20質量部を0質量部、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート8 . 0質量部（トルエン溶液50%）を7 . 0質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子17を得た。

20

得られたトナー粒子17（100質量部）に対して、BET法による比表面積が200 m^2 / g である疎水性シリカ2 . 0質量部とBET法による比表面積が100 m^2 / g である酸化チタン0 . 1質量部を外添してトナー（17 - 1）を得た。トナー（17 - 1）の物性を表1 a、表1 bに示す。

得られたトナー（17 - 1）の分子量分布に関する測定を実施例1と同じようにして行った。該測定結果を表6 a、表6 bに示す。

30

実施例1と同様にトナー（17 - 1）をレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP - 2510）改造機のプロセスカートリッジにセットし、実施例1と同様の画像評価を行った。次に実施例1と同様の定着評価を行い、その結果も表7に示した。

【0158】

【表 1 a】

表 1a

トナー粒子		実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例9	
		トナー粒子 1	トナー粒子 3	トナー粒子 4	トナー粒子 5	トナー粒子 6	トナー粒子 9	
モノマー	スチレン	質量部	64.0	64.0	64.0	64.0	62.0	
	n-ブチルアクリレート	質量部	16.0	16.0	16.0	16.0	18.0	
	ジビニルベンゼン	質量部	-	-	-	-	0.06	
樹脂	スチレン系樹脂	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
		質量部	20	20	20	20	20	
		重量平均分子量(Mw)	3160	3160	3160	3160	3160	
		ガラス転移点(°C)	55	55	55	55	55	
		種類	St/BA	St/BA	St/BA	St/BA	St/BA	
ポリエステル系樹脂	種類	(1)	(2)	(2)	(1)	(1)		
	質量部	5	5	5	5	5		
	重量平均分子量(Mw)	10500	11000	11000	10500	10500		
	種類	フィジジャー トロップシュ	フィジジャー トロップシュ	フィジジャー トロップシュ	フィジジャー トロップシュ	フィジジャー トロップシュ		
	質量部	10	10	10	20	10		
ワックス	ワックス	質量部	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2	
		融点(°C)	209.2	209.2	209.2	209.2	209.2	
		吸熱量(J/g)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
		質量部	-	-	-	-	-	
		質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
着色剤	銅フタロシアニン 酸化鉄 負荷電性制御剤	質量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
		温度	70	70	70	70	70	
		保持時間(時間)	6	6	6	6	6	
		温度	80	80	80	80	80	
		保持時間(時間)	4	4	4	4	4	
重合条件	トナー	トナー(1-1)	トナー(3-1)	トナー(4-1)	トナー(5-1)	トナー(6-1)	トナー(9-1)	
		THF不溶分(%)	0.8	0.7	0.8	0.8	1.5	15.4
		平均円形度	0.986	0.981	0.989	0.984	0.961	0.980
		モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98	1.00
		重量平均分子量(Mw)	34000	33000	34000	46000	35000	33000
トナー物性	トナー物性	重量平均粒径(μm)	5.8	5.8	5.8	5.8	6.1	5.7
		吸熱メインピーク温度(°C)	70.3	70.4	70.4	70.3	70.4	69.8
		熱重量損失値(J/g)	19.1	19.8	19.4	36.4	19.7	12.4
		ガラス転移点(°C)	61.2	59.8	61.4	60.2	59.9	58.4
		ガラス転移点(°C)	61.2	59.8	61.4	60.2	59.9	58.4

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

【表 1 b】

表 1 b

トナー粒子		比較例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例7
		トナー粒子 11	トナー粒子 13	トナー粒子 14	トナー粒子 15	トナー粒子 17
モノマー	スチレン	質量部 84.0	84.0	84.0	-	83
	n-ブチルアクリレート	質量部 18.0	18.0	18.0	-	17
	ジビニルベンゼン	質量部 0.25	0.25	1.00	-	0.20
	種類	(2)	(2)	(2)	(2)	(5)
樹脂	質量部	20	20	20	80	40
	重量平均分子量 (Mw)	3200	3200	3200	3200	42万
	ガラス転移点 (°C)	56	56	56	56	62
	種類	St/BA	St/BA	St/BA	St/BA	St/BA
ポリエステル系樹脂	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	質量部	5	5	5	5	5
	重量平均分子量 (Mw)	10500	10500	10500	10500	10500
	種類	フィジヤートロップシユ	フィジヤートロップシユ	フィジヤートロップシユ	フィジヤートロップシユ	フィジヤートロップシユ
ワックス	質量部	10	10	10	10	10
	融点 (°C)	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2
	吸熱量 (J/g)	209.2	209.2	209.2	209.2	209.2
	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
着色剤	銅フタロシアニン	-	-	-	-	-
	酸化鉄	-	-	-	-	-
	負荷電性制御剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート	8.0	5.0	10.0	-	7.0
重合条件	温度	70	70	70	-	70
	保持時間 (時間)	6	6	6	-	6
	温度	80	80	80	-	80
	保持時間 (時間)	4	4	4	-	4
トナー物性	トナー	トナー-(11-1)	トナー-(13-1)	トナー-(14-1)	トナー-(15-1)	トナー-(17-1)
	THF不溶分(%)	22.1	20.1	34.4	5.8	18.2
	平均円形度	0.981	0.983	0.982	0.952	0.981
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	0.96	1.00
	重量平均分子量 (Mw)	48000	68500	57000	70000	48000
	重量平均粒径 (μm)	5.7	5.8	5.8	6.7	5.8
	吸熱メインピーク温度 (°C)	70.4	70.4	70.4	70.3	70.3
	熱重損失率 (J/g)	19.7	21.5	19.6	19.7	19.7
	ガラス転移点 (°C)	60.8	61.2	61.5	60.5	61.2
	ガラス転移点 (°C)	60.8	61.2	61.5	60.5	61.2

【 0 1 6 0 】

10

20

30

【表 4】

表 4

スチレン系樹脂No.			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
組成比	スチレン	質量部	100	100	100	100	80	80
	n-ブチルアクリレート	質量部	0.1	0.1	0.1	—	20	20
	ジ-tert-ブチルパーオキサイド	質量部	3.5	17	3.5	3	2	1
	ジビニルベンゼン	質量部	—	—	—	—	—	0.1
	キシレン	質量部	35	600	35	30	20	10
反応条件	反応温度 °C		200	135	215	205	100	90
	圧力	MPa	0.3	0.1	0.31	0.31	0.1	0.1
重量平均分子量(Mw)			3160	3200	3250	7600	42万	83万
重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)			1.17	1.24	1.15	2.21	3.20	7.45
ガラス転移点(°C)			55	56	55	60	62	64
1H-NMR	4.6~4.9ppm		A	B	A	A	B	B
	5.0~5.2ppm		A	B	A	A	B	B
	S _{4.6~4.9} /S _{5.0~5.2}		1.03	—	1.1	1.03	—	—

【 0 1 6 1 】

【表 5】

表 5

ポリエステル系樹脂No.				(1)	(2)
組成比	ポリエステル系 モノマー	ビスフェノールA(プロピレンオキシド変性) 2モル付加体	モル	10.0	9.8
		ビスフェノールA(エチレンオキシド変性) 2モル付加体	モル	0	0
		テレフタル酸	モル	11.0	10.1
		マレイン酸	モル	0	0
	スチレン系 モノマー	スチレン	モル	0	15.3
		アクリル酸	モル	0	1.6
		ジ-tert-ブチルパーオキシド	モル	0	2.0
重量平均分子量(Mw)				10500	11000
重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)				3.20	3.24
ガラス転移点(°C)				70	68

【 0 1 6 2 】

【表 6 a】

表 6 a

	実施例1 トナー粒子 1	実施例3 トナー粒子 3	実施例4 トナー粒子 4	実施例5 トナー粒子 5	実施例6 トナー粒子 6	実施例9 トナー粒子 9
分子 量	メインピークの分子量	Mr1	29800	31100	30200	27600
	80万～400万(最大高さの分子量)	Mr2	800000	800000	800000	800000
	400万以上(最大高さの分子量)	Mr3	-	-	-	-
	メインピークの分子量	Mm1	96200	104000	99800	115000
	30万～700万(ピークの分子量)	Mm2	3201000	370000	3607000	2940000
	700万～2000万(最大高さの分子量)	Mm3	-	-	-	-
高 さ	2000万以上(最大高さの分子量)	Mm4	-	-	-	-
	メインピークの高さ	Hr1	1.000	1.000	1.000	1.000
	8万～80万(最大高さ)		-	-	-	-
	80万～400万(最大高さ)	Hr2	0.003	0.004	0.003	0.130
	400万以上(最大高さ)	Hr3	-	-	-	-
	メインピークの高さ	Hm1	1.000	1.000	1.000	1.000
	30万～700万(最大高さ)	Hm2	0.083	0.079	0.300	0.350
	700万～2000万(最大高さ)	Hm3	-	-	-	-
	2000万以上(最大高さ)	Hm4	-	-	-	-
	Hm2/Hm1		0.083	0.079	0.300	0.350
	Hm3/Hm1		0.000	0.000	0.000	0.000
	S1		0.046	0.046	0.041	0.043
面 積	S2		0.278	0.270	0.269	0.260
	S3		0.676	0.684	0.690	0.697
	S1/S2		0.165	0.170	0.152	0.165
	S3/S2		2.432	2.533	2.565	2.681

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

【表 6 b】

表 6b

		比較例1					比較例3					比較例4					比較例5					比較例7				
		トナー粒子 11					トナー粒子 13					トナー粒子 14					トナー粒子 16					トナー粒子 17				
分子重	メインピークの分子重	Mr1	41000	62000	38000	4100	62000	38000	4100	42000	62000	38000	4100	42000	62000	38000	4100	42000	62000	38000	4100	42000	62000	38000	4100	42000
	80万~400万(最大高さの分子重)	Mr2	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000	800000
	400万以上(最大高さの分子重)	Mr3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	メインピークの分子重	Mm1	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000	78000	102000	75000
	30万~700万(ピークの分子重)	Mm2	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000	3240000	4380000	6200000
	700万~2000万(最大高さの分子重)	Mm3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2000万以上(最大高さの分子重)	Mm4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
高さ	メインピークの高さ	Hr1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	8万~80万(最大高さ)	Hr2	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	80万~400万(最大高さ)	Hr3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400万以上(最大高さ)	Hm1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	メインピークの高さ	Hm2	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164
	30万~700万(最大高さ)	Hm3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	700万~2000万(最大高さ)	Hm4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
面積	2000万以上(最大高さ)	Hm2/Hm1	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164	0.152	0.158	0.164
	Hm3/Hm1		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	S1		0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	0.043	0.048
	S2		0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221	0.232	0.210	0.221
	S3		0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731	0.722	0.747	0.731
	S1/S2		0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217	0.198	0.205	0.217
	S3/S2		3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308	3.112	3.557	3.308

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

【表 7】

表 7

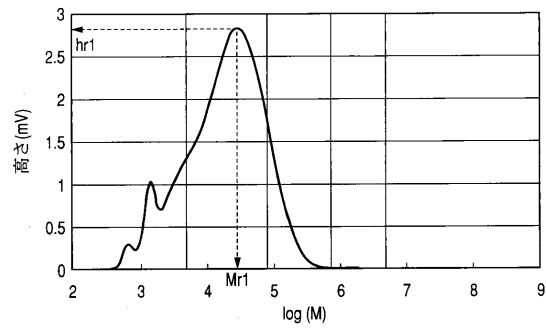
		L/L				N/N				H/H				耐ブロッキング性		定着性		
		12000枚				12000枚				12000枚								
		初期		濃度		初期		濃度		初期		濃度		45℃			50℃	
		濃度	濃度	カブリ	現像スジ	濃度	濃度	カブリ	現像スジ	濃度	濃度	カブリ	現像スジ	濃度	濃度		カブリ	現像スジ
実施例1	トナー(1-1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	115-235	
実施例3	トナー(3-1)	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A	115-230	
実施例4	トナー(4-1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	115-230	
実施例5	トナー(5-1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	115-230	
実施例6	トナー(6-1)	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	115-230	
実施例9	トナー(9-1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	115-230	
比較例1	トナー(11-1)	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	A	A	A	A	120-225	
比較例3	トナー(13-1)	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	140-230	
比較例4	トナー(14-1)	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	140-235	
比較例5	トナー(15-1)	C	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C	D	C	B	C	120-225	
比較例7	トナー(17-1)	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	135-235	

【 0 1 6 5 】

この出願は 2 0 0 6 年 3 月 3 日に出願された日本国特許出願番号第 2 0 0 6 - 0 5 8 1 8 6 からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

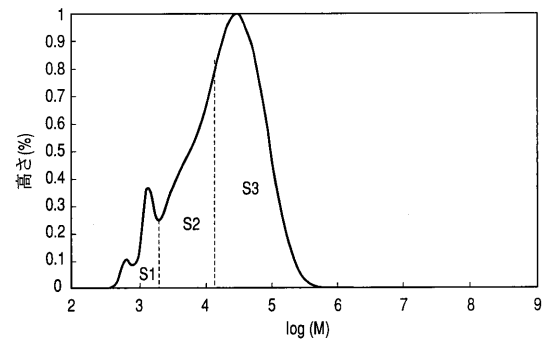
【図 1】

FIG. 1



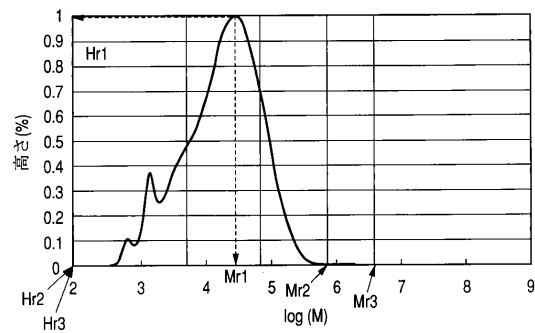
【図 3】

FIG. 3



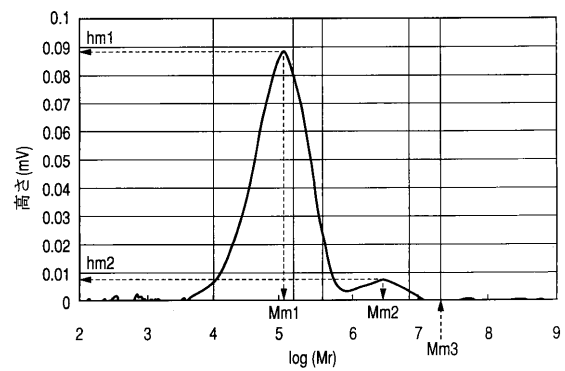
【図 2】

FIG. 2



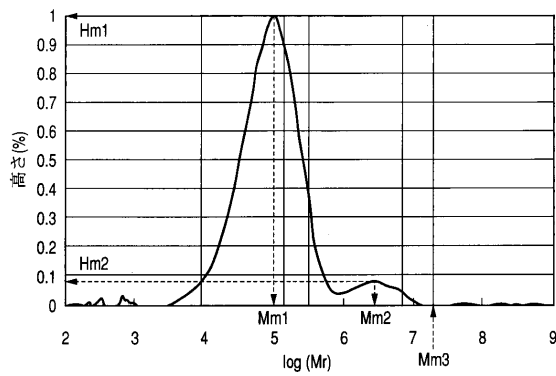
【図 4】

FIG. 4



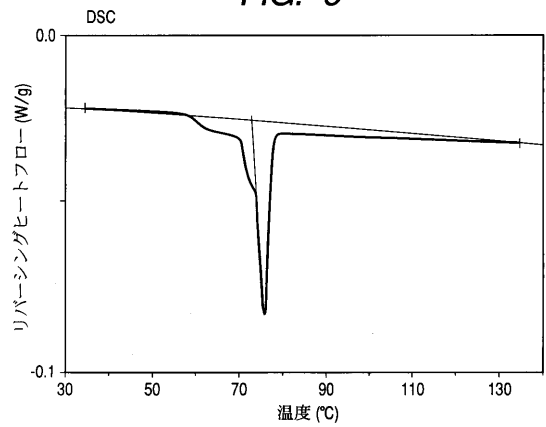
【図 5】

FIG. 5



【図 6】

FIG. 6



フロントページの続き

- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100160967
弁理士 ▲濱▼口 岳久
- (74)代理人 100174230
弁理士 田中 尚文
- (72)発明者 阿部 浩次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 谷内 信也
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 半田 智史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 吉崎 和己
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 登坂 恵美
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 橋本 康弘
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 阿部 展久
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 御厨 裕司
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 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平09-006050(JP,A)
特開平06-273975(JP,A)
特開平08-044110(JP,A)
特開平07-230188(JP,A)
特開平07-092737(JP,A)
特開2004-184721(JP,A)
特開2004-004737(JP,A)
特開2004-117912(JP,A)
特開2003-098875(JP,A)
特開2005-266789(JP,A)
特開平10-090939(JP,A)
米国特許第05422218(US,A)
特開2002-202626(JP,A)
特開2005-037901(JP,A)
特開2005-215271(JP,A)
特開2005-062818(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087