

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6700779号
(P6700779)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月8日 (2020.5.8)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/097 (2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 6 5

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

C 0 8 L 67/00 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

C 0 8 L 51/06 (2006.01)

C 0 8 L 67/00

請求項の数 7 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-253946 (P2015-253946)
 (22) 出願日 平成27年12月25日 (2015.12.25)
 (65) 公開番号 特開2017-116810 (P2017-116810A)
 (43) 公開日 平成29年6月29日 (2017.6.29)
 審査請求日 平成30年12月25日 (2018.12.25)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (72) 発明者 勝間田 和起子
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 釜江 健太郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

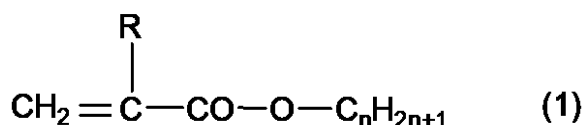
【請求項 1】

結着樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、ワックス、及びスチレンアクリル系樹脂組成物を含有するトナー粒子であって、

該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂を含有し、

該スチレンアクリル系樹脂組成物は、脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂を含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物は、下記式(1)で表わされる化合物に由来するユニットを含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物の含有量が、該トナー粒子100質量部に対して1.0質量部以上10質量部以下であることを特徴とするトナー。

【化 1】

[1 2 n 1 8、R は H または C H₃]

【請求項 2】

該スチレンアクリル系樹脂の溶解度パラメータ (S P 値) が 1 0 . 3 以上 1 0 . 7 以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該結晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）が 7 0 0 0 以上 1 3 0 0 0 以下の範囲である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

該トナーは、該結着樹脂、該結晶性ポリエステル樹脂、該ワックス、及び該脂肪族系炭化水素樹脂をグラフト変性させたスチレンアクリル系樹脂組成物を含有する混合物を溶融混練する工程で得られたトナー粒子を有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

該脂肪族系炭化水素樹脂は、ポリエチレン及び／またはポリプロピレンである請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

10

【請求項 6】

該結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数 6 以上 1 2 以下の脂肪族ジオールと、炭素数 6 以上 1 2 以下の脂肪族ジカルボン酸を縮重合して得られた結晶性ポリエステル樹脂であり、
該結晶性ポリエステル樹脂の含有量が、該非晶性ポリエステル樹脂 1 0 0 質量部に対し 1 . 0 質量部以上 1 5 質量部以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

該トナー粒子は、熱風による表面処理が施されている請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及し、印刷市場への適用も始まっている。印刷市場では、幅広いメディア（紙種）に対応しながら、高速、高画質、高い生産性が要求されるようになってきている。例えば、厚紙から薄紙へ紙種が変更されても、紙種に合わせてプロセススピード変更や定着器加熱設定温度を変えずに印刷を続ける、メディア等速性が求められている。メディア等速の観点から、トナーには、低温から高温まで幅広い定着温度範囲で適正に定着を完了することが求められている。

30

幅広い定着可能温度でトナーを定着させるために、トナー中にワックスを含有させトナーに離型性を持たせる方法がある。この場合、トナー中のワックスの分散状態は、トナーの性質に重大な影響を及ぼすため、微細かつ均一であることが望まれる。

そこで特許文献 1 のように、トナー中のワックスの分散状態を制御するために、トナー中にワックス分散剤を含有させる技術が提案されている。また、特許文献 2 のように、高粘度樹脂と低粘度樹脂、分散剤からなるトナーバインダーを用いることによってワックスの分散性を向上させ、画像劣化を抑制するという提案がなされている。

しかし、トナー中のワックスの分散状態を制御しても、トナーを高温高湿下に放置すると、ワックスがトナー表面に溶け出し、トナーの流動性が悪化するために、帯電性に劣る場合がある。

40

さらに、特許文献 3 のように、幅広い定着可能温度で定着するために、シャープメルト性を有する結晶性樹脂をトナーへ添加し、低温定着性能を向上させたトナーが種々提案されている。また、特許文献 4 のように、定着補助成分としての結晶性樹脂とワックス分散剤を併用することによって、帯電性を維持しつつ低温定着性、流動性を良好に保つという提案がなされている。

しかし、更なる高速化と省エネルギー化のために、近年求められるレベルの低温定着性を満たすには至っていない。また、結晶性樹脂を含有するトナーでは、樹脂強度の低下から、表面の外添剤の遊離や埋め込みが起きやすくなるため、高温高湿下での帯電性の悪化

50

が発生しやすい場合がある。さらに、トナー形状を制御したものではないことから、転写効率が不足することがある。

これに対し、特許文献5では、転写効率を高めるために、トナーを熱風処理することによって形状を制御し、トナーの付着力を下げる提案がなされている。

熱風処理されたトナーは、トナーの形状が制御される一方で、付着性の高いワックスがトナー表面近傍に溶出してくることが知られている。このため、トナー表面近傍に溶出したワックスによる影響でトナーの流動性が悪化し、帯電性が悪化する場合がある。

以上のように、トナー中のワックスの分散状態を制御し、帯電性と定着性、耐ブロッキング性を満足させるためには、依然として検討の余地がある。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-13548号公報

【特許文献2】特開2007-264349号公報

【特許文献3】特開2011-123352号公報

【特許文献4】特開2011-59604号公報

【特許文献5】特開2013-15830号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

本発明の目的は、上記の課題を解決したトナーを提供することにある。具体的には、トナー中のワックスの分散状態を制御し、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性を満足しつつ、トナー表面に疎水性の高いワックス分散剤を露出させることで高温高湿下において十分な帯電性を発揮できるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

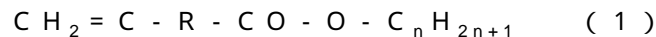
【0005】

本発明は、結着樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、ワックス、及びスチレンアクリル系樹脂組成物を含有するトナー粒子であって、

該結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂を含有し、

該スチレンアクリル系樹脂組成物は、脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂を含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物は、下記式(1)で表わされる化合物に由来するユニットを含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物の含有量が、該トナー粒子100質量部に対して1.0質量部以上10質量部以下であることを特徴とするトナーに関する。

30



[12 n 18、RはHまたはCH₃]

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、トナー中のワックスの分散状態を制御し、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性を満足しつつ、高温高湿下において十分な帯電性を発揮できるトナーを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明に用いられる熱球形化処理装置の図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に本発明において好ましいトナーの構成を詳述する。

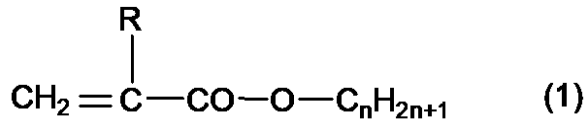
【0009】

本発明のトナーは、結着樹脂としての非晶性ポリエステル樹脂、軟化剤としての結晶性

50

ポリエステル樹脂、ワックス、及びワックス分散剤としてのスチレンアクリル系樹脂組成物を含有するトナー粒子であって、該スチレンアクリル系樹脂組成物は、脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂を含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物は、下記式（１）で表わされる化合物に由来するユニットを含有し、該脂肪族系炭化水素樹脂でグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂組成物の含有量が、該トナー粒子１００質量部に対して１．０質量部以上１０質量部以下であることを特徴とする。

【化２】



[１０ n ２０、RはHまたはCH₃]

【００１０】

本発明のワックス分散剤において、スチレンアクリル系樹脂がトナー中のポリエステル結着樹脂と親和性を持ち、グラフト変性させた脂肪族系炭化水素化合物がトナー中のワックスと親和性を持つ。このため、トナー中でワックスとワックス分散剤のドメインが形成され、ワックスを微分散させることができる。これにより低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性を満足させることが可能となる。

【００１１】

さらに本発明では、ワックス分散剤が式（１）で表わされる化合物に由来するユニットを有することで、従来のワックス分散剤と同様にトナー中のワックスを微分散させると同時に、トナーが高温高湿下に放置されても帯電性が維持されることが分かった。

【００１２】

本発明者らが検討した結果、以下のようなメカニズムが推定される。

【００１３】

トナーを高温高湿下に放置すると、トナー表面にワックスが移行する。本発明ではトナーが上記ワックス分散剤を含有しているため、トナー表面にワックスが移行する際に、ワックス分散剤もワックスと一緒にトナー表面に移行しているものと推測される。本発明では、従来のワックス分散剤と比較して、ワックス分散剤が嵩高い式（１）で表わされる化合物に由来するユニットを含有している。そのため、ワックス分散剤がトナー表面に移行しても、ワックスの溶出が抑制され、高温高湿下に放置されても帯電性が悪化しないものと考えられる。また、式（１）で表わされる長鎖モノマーを含む化合物は疎水性を持つので、トナー表面に移行すると、トナーの疎水性が向上し、高温高湿下に放置されても帯電性が悪化しないものと考えられる。

【００１４】

以上のような結果より、トナーが高温高湿下に放置されても帯電性を悪化させないためには、最適なワックス分散剤及びトナーがあることが分かり、本発明に至った。

【００１５】

本発明において、式（１）で表わされる化合物のnは１０ n ２０である。nが上記範囲であると、ワックス分散剤の疎水性が向上し、帯電性や耐ブロッキング性が向上すると同時に、ワックスの分散性も向上し、耐ホットオフセット性も向上する。

【００１６】

nが１０未満であると、ワックス分散剤の嵩高さが不十分であり、疎水性が不十分であるため、高温高湿下においてトナーの流動性が悪化し、耐ブロッキング性や帯電性が悪化する場合がある。nが２０超であると、低温定着性を阻害する場合がある。

【００１７】

本発明において、トナー粒子に含有されるワックス分散剤の含有量は、トナー粒子１００質量部に対して１．０質量部以上１０質量部以下である。本発明のワックス分散剤の含有量が上記範囲であると、ワックスの分散性が向上し、耐ブロッキング性、耐ホットオフ

10

20

30

40

50

セットが向上すると同時に、低温定着性も阻害されない。

【0018】

ワックス分散剤の含有量が1.0質量部未満だと、トナー中でのワックスの分散が不十分になりやすくなる。このため、定着時の離型性が悪くなり、高温オフセットが発生しやすくなり、好ましくない場合がある。ワックス分散剤の含有量が10質量部を超えると、低温定着性を阻害する場合がある。

【0019】

本発明のトナーは、溶融混練して得られた混練物を冷却し、得られた冷却物を粉砕して得られたトナー粒子を熱風処理する工程を経て製造されることが好ましい。本発明のトナーが風処理工程を経て製造されることで、従来のワックス分散剤を使用したときと比較して、帯電性、耐ブロッキング性が向上する。

10

【0020】

通常、熱風処理されたトナーは、付着性の高いワックスがトナー表面近傍に溶出してくるため、トナーの耐ブロッキング性が低下する場合や、流動性の低下に起因する帯電不良が起こる場合がある。しかし、本発明のワックス分散剤を用いたトナーを熱風処理すると、ワックスと同時に疎水性のワックス分散剤がトナー表面に移行するために、高温高湿下でもトナーの流動性が悪化せず、帯電性が悪化しない。また、本発明のワックス分散剤は嵩高い長鎖モノマーを含む式(1)で表わされる化合物を含有しているため、従来のワックス分散剤を使用したときと比較して、熱風処理時のワックスの染み出しが抑制される。このため、トナーの耐ブロッキング性の低下が抑制される。

20

【0021】

本発明において、ワックス分散剤としての、スチレンアクリル系樹脂組成物の溶解度パラメータ(SP値)は、10.3以上10.7以下であることが望ましい。なお、本発明で用いるSP値はFedors法[Poly. Eng. Sci., 14(2)147(1974)]により算出された値を用いる。

【0022】

SP値が上記範囲であると、ワックスの疎水性が向上し、帯電性や耐ブロッキング性が向上すると同時に、ワックスの分散性も向上し、耐ホットオフセット性も向上する。

【0023】

SP値が10.3未満であると、結着樹脂とワックス分散剤の親和性が低くなることにより、トナー粒子中でワックスがドメイン化し、十分に分散されない恐れがある。その結果、耐ブロッキング性や耐ホットオフセット性が悪化する場合がある。SP値が10.7超であると、トナー表面に偏在するワックス分散剤の疎水性が十分でないために、高温高湿下においてトナーの流動性が悪化し、耐ブロッキング性や帯電性が悪化する場合がある。

30

【0024】

本発明のトナーは、結着樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤としての該樹脂組成物を含有する混合物を溶融混練する工程を経て製造されることが好ましい。

【0025】

本発明のトナーの製造方法が溶融混練工程を経て製造されることで、ワックスの分散性が向上する。これは、溶融混練法で製造されたトナーは、混練時の熱とシエアによって、トナーの原材料(特に結着樹脂とワックス分散剤とワックス)がしっかりと混合され、トナーとなったときにトナー中のワックスの分散性が向上しているためであると推測される。その結果、トナー中のワックスが微分散し、耐ホットオフセット性が向上する。また、高温高湿放置によるワックスのトナー表面への溶出も少なくなり、トナーの耐ブロッキング性が向上する。

40

【0026】

本発明のワックス分散剤において、スチレンアクリル系樹脂組成物がグラフトした脂肪族系炭化水素樹脂は、ポリエチレン及びまたはポリプロピレンであることが好ましい。

50

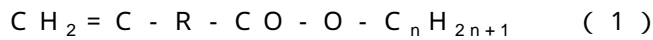
【 0 0 2 7 】

以下に本発明において好ましいワックス分散剤及びトナーの構成を詳述する。

【 0 0 2 8 】

<ワックス分散剤>

本発明のトナーに用いられるワックス分散剤は、炭化水素化合物をグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂を含有し、該スチレンアクリル系樹脂が下記式(1)で表わされる化合物に由来するユニットを含有している。



【 0 0 2 9 】

本発明のワックス分散剤に用いられる炭化水素化合物は、特別限定されることはないが、トナー中でのワックスとの親和性の観点から、ポリエチレンまたは及びポリプロピレンであることが好ましい。

10

【 0 0 3 0 】

本発明のワックス分散剤に用いられる炭化水素化合物をグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂は、式(1)で表わされる化合物に由来するユニットを含有していれば、特に限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

本発明のワックス分散剤に用いられる炭化水素化合物をグラフト変性させているスチレンアクリル系樹脂は、ビニル系モノマー(a)の単独重合体でもよいが、モノマー(b)との共重合体であることがより好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

ビニル系モノマー(a)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデカニルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ドデカニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート等のモノマーおよびこれらの併用が挙げられる。これらの中でもステアリルメタクリレートが特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

モノマー(b)としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどのスチレン系モノマー；酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；ビニルメチルエーテルの如きビニルエーテル系モノマー；塩化ビニルの如きハロゲン元素含有ビニル系モノマー；ブタジエン、イソプレン等のジエン系モノマーおよびこれらの併用が挙げられる。

30

【 0 0 3 4 】

本発明のワックス分散剤を用いてトナーを製造する場合、トナー用結着樹脂は特別限定されることはないが、本発明のワックス分散剤が十分に効果を発揮するのは、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いた場合である。

40

【 0 0 3 5 】

本発明において結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いた場合、ポリエステル樹脂と炭化水素系ワックスとの相溶性は、元来より乏しい。そのため、ワックスをそのままの状態に添加してトナー化した際には、トナー中にワックスが偏析して存在し、遊離ワックス等も発生することから、結果的に帯電不良等の不具合が発生し、好ましくない場合がある。

【 0 0 3 6 】

<結晶性ポリエステル樹脂>

本発明のトナーは軟化剤として結晶性ポリエステル樹脂を含有する。本発明における結晶性ポリエステル樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)において吸熱ピークが観測される樹脂である。

50

【0037】

本発明のトナーにおいて、トナー粒子に含まれる結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数2以上22以下の脂肪族ジオールと、炭素数2以上22以下の脂肪族ジカルボン酸とを主成分として含む単量体組成物を重縮合反応させることにより得られる。

【0038】

その中でも、本発明者等が鋭意検討した結果、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオールと、炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸が、低温定着性と保存性の観点から好ましい。結晶性ポリエステル樹脂を添加したトナーの低温定着性が良化する理由は、結着樹脂と結晶性ポリエステル樹脂が相溶し、結着樹脂の分子鎖の間隔を広げ、分子間力を弱めることで、ガラス転移温度(T_g)を大幅に低下し、結着樹脂の熔融粘度を低い状態にすることによって、低温定着性は良化していく傾向にある。そして、結着樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を高めるためには、結晶性ポリエステル樹脂を構成するモノマーの脂肪族ジオール及び/または脂肪族ジカルボン酸の炭素数を短くし、エステル基濃度を高め、極性を高めていくことになる。一方で、T_gが大幅に低下したトナーにおいても、高温高湿環境下での使用や輸送などにおける保存性を確保する必要がある。そのためには、そのような環境下にトナーがさらされた場合には、相溶していたトナー中の結晶性ポリエステル樹脂を再結晶化させ、トナーのT_gを結着樹脂のT_g付近まで戻す必要がある。ここで、結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が高く、結着樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の相溶性があまりにも高いと、結晶性ポリエステル樹脂を再結晶化させることが難しくなり、トナーの保存性が悪化することになる。以上のことから、低温定着性と保存性を両立できる結晶性ポリエステル樹脂のモノマー構成として、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオールと、炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましいことを見出した。

【0039】

炭素数2以上22以下(より好ましくは炭素数6以上12以下)の脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、鎖状(より好ましくは直鎖状)の脂肪族ジオールであることが好ましく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブタジエングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコールが挙げられる。これらの中でも、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、及び1,6-ヘキサジオールの如き直鎖脂肪族、
-ジオールが好ましく例示される。

【0040】

上記アルコール成分のうち、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が、炭素数2以上22以下の脂肪族ジオールから選ばれるアルコールである。

【0041】

本発明において、上記脂肪族ジオール以外の多価アルコール単量体を用いることもできる。該多価アルコール単量体のうち2価アルコール単量体としては、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等の芳香族アルコール；1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、該多価アルコール単量体のうち3価以上の多価アルコール単量体としては、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペントントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の脂肪族アルコール等が挙げられる。

【0042】

一方、炭素数 2 以上 22 以下（より好ましくは炭素数 6 以上 12 以下）の脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、鎖状（より好ましくは直鎖状）の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。具体例としてはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステルを加水分解したものなども含まれる。

【0043】

本発明において、上記カルボン酸成分のうち、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上が、炭素数 2 以上 22 以下の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸である。

10

【0044】

本発明において、上記炭素数 2 以上 22 以下の脂肪族ジカルボン酸以外の多価カルボン酸を用いることもできる。その他の多価カルボン酸単量体のうち、2 価のカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；n - ドデシルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸の脂肪族カルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステルなども含まれる。また、その他のカルボン酸単量体のうち、3 価以上の多価カルボン酸としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステル等の誘導体等も含まれる。

20

【0045】

また、本発明で用いることのできる結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）は、7000 以上 13000 以下が好ましい。

【0046】

前記重量平均分子量が、7000 未満であると、耐熱保存性や耐ホットオフセット性の悪化が見られることがあり、13000 を超えると、低温定着性の悪化が見られることがある。さらに、低温定着性と、耐熱保存性と耐ホットオフセット性の両立の観点から 7000 以上 13000 以下がより好ましい。

30

【0047】

本発明では、結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂としての非晶性ポリエステル樹脂 100 質量部あたり 1.0 質量部以上 15 質量部以下で使用されることが好ましい。

【0048】

前記含有量が 1.0 質量部未満であると、低温定着性の悪化が見られることがあり、15 質量部を超えると、高温高湿環境下における帯電安定性や耐熱保存性の悪化が見られることがある。

【0049】

また、本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数 11 以上 21 以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数 10 以上 20 以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた一種以上の脂肪族化合物に由来する部位を含有することが好ましい。

40

【0050】

分子量の小さい結晶性ポリエステル樹脂を合成する過程で、前記脂肪族化合物を添加すると、結晶性ポリエステル樹脂を構成する分子鎖の末端に反応し、エンドキャップのような役割をするため、分子鎖が長くなりすぎにくい。そのため、必要とする分子量の結晶性ポリエステル樹脂を合成するにあたり、未反応の遊離モノマーのほとんどが反応するため、未反応モノマー由来の低分子量成分が減少し、分子量分布がシャープな構造を実現できる。

50

【 0 0 5 1 】

該脂肪族化合物において、脂肪族モノカルボン酸の炭素数が11未満、もしくは脂肪族モノアルコールの炭素数が10未満であると、保存性が悪化することがある。また、脂肪族モノカルボン酸の炭素数が22以上、もしくは脂肪族モノアルコールの炭素数が21以上であると、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂の相溶性が低下するため、低温定着性が悪化することがある。

【 0 0 5 2 】

さらに、炭素数が上記の範囲であると、分子鎖の末端に縮合させることも容易であり、遊離モノマーとして存在することはなくなるため、保存性の観点から好ましい。

【 0 0 5 3 】

炭素数11以上21以下の脂肪族モノカルボン酸としては、カプリン酸（デカン酸）、ウンデシル酸、ラウリン酸（ドデカン酸）、トリデシル酸、ミリスチル酸（テトラデカン酸）、ペンタデシル酸、パルミチン酸（ヘキサデカン酸）、マルガリン酸（ヘプタデカン酸）、ステアリン酸（オクタデカン酸）、ノナデシル酸、アラキジン酸（イコサン酸）が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

炭素数10以上20以下の脂肪族モノアルコールとしては、カプリルアルコール（デカノール）、ウンデカノール、ラウリルアルコール（ドデカノール）、トリデカノール、ミリスチルアルコール（テトラデカノール）、ペンタデカノール、パルミチルアルコール（ヘキサデカノール）、マルガリルアルコール（ヘプタデカノール）、ステアリルアルコール（オクタデカノール）、ノナデカノール、アラキジルアルコール（イコサノール）が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

本発明における結晶性ポリエステル樹脂は、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。例えば、前記したカルボン酸単量体とアルコール単量体とをエステル化反応、またはエステル交換反応せしめた後、減圧下または窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることで結晶性ポリエステル樹脂を得ることができる。その後、さらに、上記の脂肪族化合物を加え、エステル化反応を行うことで、所望の結晶性ポリエステル樹脂を得られることができる。

【 0 0 5 6 】

上記エステル化またはエステル交換反応は、必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキシド、酢酸マンガン、酢酸マグネシウムなどの通常のエステル化触媒またはエステル交換触媒を用いて行うことができる。

【 0 0 5 7 】

また、上記重縮合反応は、通常の重合触媒、例えばチタンブトキサイド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなど公知の触媒を使用して行うことができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、適宜に決めればよい。

【 0 0 5 8 】

エステル化もしくはエステル交換反応または重縮合反応において、得られる結晶性ポリエステルの強度を上げるために全単量体を一括仕込みするか、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。

【 0 0 5 9 】

< 結着樹脂 >

本発明のトナーに用いられる結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂を主成分とすることが必要である。非晶性ポリエステル樹脂のポリエステルユニットに用いられるモノマーとしては、多価アルコール（2価もしくは3価以上のアルコール）と、多価カルボン酸（2価もしくは3価以上のカルボン酸）、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとが用いられる。ここで、分岐ポリマーを作成する場合には、結着樹脂の分子内において部分架

10

20

30

40

50

橋することが有効であり、そのためには、3価以上の多官能化合物を使用することが好ましい。従って、ポリエステルユニットの原料モノマーとして、3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、及び/又は3価以上のアルコールを含むことが好ましい。

【0060】

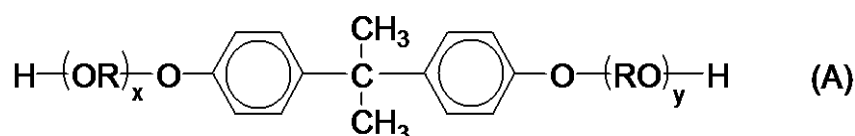
非晶性ポリエステル樹脂のポリエステルユニットに用いられる多価アルコールモノマーとしては、以下の多価アルコールモノマーを使用することができる。

【0061】

2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また式(A)で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0062】

【化1】

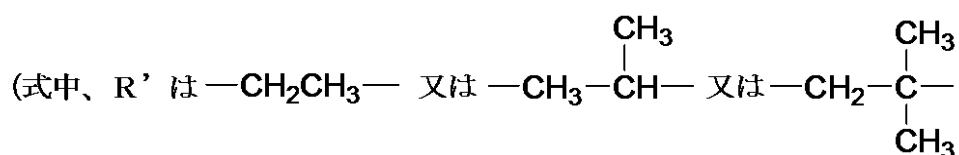
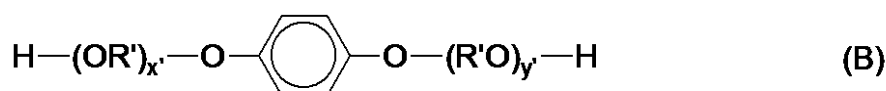


(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0以上10以下である。)

式(B)で示されるジオール類；

【0063】

【化2】



x', y' は0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0以上10以下である。)

が挙げられる。

【0064】

3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。これらのうち、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが用いられる。これらの2価のアルコール及び3価以上のアルコールは、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0065】

非晶性ポリエステル樹脂のポリエステルユニットに用いられる多価カルボン酸モノマーとしては、以下の多価カルボン酸モノマーを使用することができる。

【0066】

2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタ

コン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、アジピン酸、*n*-ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0067】

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

【0068】

本発明のトナーに用いられる結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂を主成分とするならば他の樹脂成分を含有するハイブリッド樹脂であっても良い。例えば、非晶性ポリエステル樹脂とビニル系樹脂とのハイブリッド樹脂が挙げられる。ハイブリッド樹脂のような、ビニル系樹脂やビニル系共重合ユニットと非晶性ポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、ビニル系樹脂やビニル系共重合ユニット及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応を行う方法が好ましい。

【0069】

例えば、非晶性ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0070】

また、本発明では結着樹脂として、非晶性ポリエステル樹脂を主成分とするならば、上記のビニル系樹脂以外にも、従来より、結着樹脂として知られている種々の樹脂化合物を併用することができる。このような樹脂化合物としては、例えばフェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

【0071】

また、本発明の結着樹脂のピーク分子量は8000以上13000以下であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。また、本発明の結着樹脂の酸価は15 mg KOH / g 以上30 mg KOH / g 以下であることが、高温高湿環境下における帯電安定性の観点から好ましい。さらに、本発明の結着樹脂の水酸基価は2 mg KOH / g 以上20 mg KOH / g 以下であることが、低温定着性と保存性の観点から好ましい。

【0072】

また、本発明の結着樹脂は、低分子量の結着樹脂Cと高分子量の結着樹脂Bを混ぜ合わせて使用しても良い。高分子量の結着樹脂Bと低分子量の結着樹脂Cの含有比率(B / C)は質量基準で10 / 90以上60 / 40以下であることが、低温定着性と耐ホットオフ

10

20

30

40

50

セット性の観点から好ましい。

【0073】

高分子量の結着樹脂Bのピーク分子量は10000以上20000以下であることが、耐ホットオフセット性の観点から好ましい。また、高分子量の結着樹脂の酸価は15mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電安定性の観点から好ましい。

【0074】

低分子量の結着樹脂Cの数平均分子量は1500以上3500以下であることが、低温定着性の観点から好ましい。また、低分子量の結着樹脂の酸価は10mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電安定性の観点から好ましい。

【0075】

<ワックス>

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如きアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

【0076】

これらのワックスの中でも、低温定着性、耐ホットオフセット性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス、もしくはカルナバワックスの如き脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。本発明においては、耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましい。

【0077】

本発明では、ワックスは、結着樹脂100質量部あたり1質量部以上20質量部以下で使用されることが好ましく、3質量部以上10質量部以下であると、保存性と耐ホットオフセット性を両立する観点からより好ましい。

【0078】

また、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時の吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては、45℃以上140℃以下であると好ましい。60℃以上100℃以下であると、トナーの保存性と耐ホットオフセット性を両立でき

10

20

30

40

50

るため、より好ましい。

【0079】

<着色剤>

トナーに含有できる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

【0080】

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0081】

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

【0082】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパースレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料。

【0083】

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

【0084】

シアントナー用染料としては、C.I.ソルベントブルー70がある。

【0085】

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。

【0086】

イエロートナー用染料としては、C.I.ソルベントイエロー162がある。

【0087】

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下で使用されることが好ましい。

【0088】

<荷電制御剤>

トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

10

20

30

40

50

【0089】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩或いはスルホン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩或いはカルボン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し0.2質量部以上10質量部以下が好ましい。

10

【0090】

<無機微粒子(主に外添剤)>

本発明のトナーには、必要に応じて無機微粒子を含有させることもできる。無機微粒子は、トナー粒子に内添しても良いし外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0091】

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体が好ましく、耐久性安定化のためには、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体であることが好ましい。流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粉体を併用してもよい。

20

【0092】

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して0.1質量部以上10.0質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混合機を用いることができる。

【0093】

<現像剤>

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることが、また長期にわたり安定した画像が得られるという点で好ましい。

30

【0094】

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア(いわゆる樹脂キャリア)等、一般に公知のものを使用できる。

【0095】

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。

40

【0096】

<製造方法>

本発明のトナーの製造方法は特に限定されることはないが、本発明のワックス分散剤の効果を十分に発揮できるのは、ワックスの分散性の観点から、溶融混練製法が好ましい。

【0097】

本発明におけるトナーの製造手順について説明する。

【0098】

まず、原料混合工程では、トナー原料として、結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂、炭化水素系ワックス及びワックス分散剤等を所定量秤量して配合し、混合す

50

る。混合装置の一例としては、ヘンシェルミキサー（日本コークス社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）等がある。

【0099】

更に、混合したトナー原料を溶融混練工程にて、溶融混練して、樹脂類を溶融し、その中の着色剤等を分散させる。混練装置の一例としては、TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）等が挙げられるが、連続生産できる等の優位性から、バッチ式練り機よりも、1軸または2軸押出機といった連続式の練り機が好ましい。

10

【0100】

更に、トナー原料を溶融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0101】

上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）等で微粉碎され、トナー微粒子を得る。

【0102】

得られたトナー微粒子は、分級工程にて、所望の粒径を有するトナー用粉体粒子に分級される。分級機としては、ターボブレックス、ファカルティ、TSP、TTSP（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）等がある。

20

【0103】

本発明においては、図1に示すような熱風処理による表面改質装置を用いて、トナー粒子に熱風による表面処理を施すことが好ましい。

【0104】

原料定量供給手段1により定量供給されたトナー粒子は、圧縮気体調整手段2により調整された圧縮気体によって、原料供給手段の鉛直線上に設置された導入管3に導かれる。導入管を通過したトナー粒子は、原料供給手段の中央部に設けられた円錐状の突起状部材4により均一に分散され、放射状に広がる8方向の供給管5に導かれ熱風処理が行われる処理室6に導かれる。

30

【0105】

このとき、処理室に供給されたトナー粒子は、処理室内に設けられたトナー粒子の流れを規制するための規制手段9によって、その流れが規制される。このため処理室に供給されたトナー粒子は、処理室内を旋回しながら風処理された後、冷却される。

【0106】

供給されたトナー粒子を熱風処理するための熱風は、熱風供給手段7から供給され、熱風を旋回させるための旋回部材13により、処理室内に熱風を螺旋状に旋回させて導入される。その構成としては、熱風を旋回させるための旋回部材13が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の旋回を制御することができる。処理室内に供給される熱風は、熱風供給手段7の出口部における温度が100乃至300であることが好ましい。熱風供給手段の出口部における温度が上記の範囲内であれば、トナー粒子を加熱しすぎることによるトナー粒子の融着や合一を防止しつつ、トナー粒子を均一に球形化処理することが可能となる。

40

【0107】

更に熱風処理された熱風処理トナー粒子は冷風供給手段8から供給される冷風によって冷却され、冷風供給手段8から供給される温度は-20乃至30であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱風処理トナー粒子を効率的に冷却することができ、トナー粒子の均一な球形化処理を阻害することなく、熱風処理トナー粒子の融着や合一を防止することができる。また、該冷風は除湿された冷風であることが好ましい。具

50

体的には、冷風の絶対水分量が $5 \text{ g} / \text{m}^3$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは $3 \text{ g} / \text{m}^3$ 以下である。冷風の絶対水分量が $5 \text{ g} / \text{m}^3$ を超える場合には、冷風の親水性が上がるため、その結果、ワックスの溶出速度が遅くなる場合がある。

【0108】

次に、冷却された熱風処理トナー粒子は、処理室の下端にある回収手段10によって回収される。なお、回収手段の先にはブロワー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

【0109】

また、粉体粒子供給口14は、供給されたトナー粒子の旋回方向と熱風の旋回方向が同方向になるように設けられており、表面処理装置の回収手段10は、旋回された粉体粒子の旋回方向を維持するように、処理室の外周部に設けられている。さらに、冷風供給手段8から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体供給口から供給されるトナーの旋回方向、冷風供給手段から供給された冷風の旋回方向、熱風供給手段から供給された熱風の旋回方向がすべて同方向であることにより、処理室内で乱流が起こらず、装置内の旋回流が強化され、トナーに強力な遠心力がかかり、トナーの分散性が更に向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃ったトナーを得ることができる。

【0110】

また、本発明の製造方法においては、得られたトナー用粉体粒子に必要な応じて無機微粒子等を添加しても構わない。トナー用粉体粒子に無機微粒子等を添加する方法としては、トナー用粉体粒子と公知の各種外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサー、メカノハイブリッド（日本コークス社製）、スーパーミキサー、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）等の粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合する。

【0111】

更に、必要に応じて、粗粒等を篩い分けるために、例えば、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ハイポルター（東洋ハイテック社製）等の篩分機を用いても良い。

【0112】

以下に、トナー及び原材料の各種物性の測定法について説明する。

【0113】

<樹脂のガラス転移温度（ T_g ）の測定>

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q2000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0114】

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。

【0115】

具体的には、樹脂約5mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲30乃至200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。一度180まで昇温させ10分間保持し、続いて30まで降温し、その後再度昇温を行う。この2度目の昇温過程で、温度30乃至100の範囲において比熱変化が得られる。このときの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、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）とする。さらに、温度60乃至90の範囲における温度吸熱量曲線の最大吸熱ピークの面積から求められる熱量を吸熱量とする。

【0116】

<ワックス、結晶性樹脂のDSC吸熱量（ H ）の測定>

本発明におけるワックス、結晶性樹脂の最大吸熱ピークのピーク温度（ T_p ）は、DSC Q1000（TA Instruments社製）を使用して以下の条件にて測定を行う。

昇温速度：10 / min

測定開始温度：20

測定終了温度：180

【0117】

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。

【0118】

具体的には、試料約5mgを精秤し、銀製のパンの中に入れ、一回測定を行う。リファレンスとしては銀製の空パンを用いる。

【0119】

トナーを試料とする場合において、最大吸熱ピーク（結着樹脂由来の最大吸熱ピーク）がワックス及び結晶性樹脂以外の樹脂の吸熱ピークと重なっていない場合には、得られた最大吸熱ピークの吸熱量をそのままワックス及び結晶性樹脂に由来する最大吸熱ピークの吸熱量として扱う。一方、トナーを試料とする場合において、ワックス及び結着樹脂以外の樹脂の吸熱ピークが結着樹脂の最大吸熱ピークと重なっている場合は、ワックス及び結着樹脂以外の樹脂に由来する吸熱量を、得られた最大吸熱ピークの吸熱量から差し引く必要がある。

【0120】

なお、最大吸熱ピークとは、ピークが複数あった場合に、吸熱量が最大となるピークのことを意味する。また、最大吸熱ピークの吸熱量（H）はピークの面積から装置付属の解析ソフトを用いて計算により求める。

【0121】

<GPCによる重量平均分子量の測定>

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては例えば、東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。又、検出器はRI（屈折率）検出器を用いる。尚、カラムとしては市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0122】

また、試料は以下のようにして作製する。

【0123】

試料をTHF中に入れ、25 で数時間放置した後、十分振とうし、THFとよく混ぜ（試料の合一体が無くなるまで）、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2μm以上0.5μm以下、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）など使用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5mg/ml以上5.0mg/ml以下となるように調製する。

【0124】

<トナー粒子の重量平均粒径（D4）の測定方法>

トナー粒子の重量平均粒径（D4）は、100μmのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ

10

20

30

40

50

解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【0125】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0126】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【0127】

前記専用ソフトの「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 μ 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 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0128】

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、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μ m以上60 μ m以下に設定する。

【0129】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」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平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる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約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイোস社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。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整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、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記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。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前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【実施例】

【0130】

以上、本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例に基づいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、本発明は何らこれに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0131】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例>

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン 300 質量部、ポリエチレン 10 質量部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン 68 質量部、ステアリルメタクリレート 2 質量部、アクリロニトリル 30 質量部およびキシレン 250 質量部の混合溶液を 180 で 3 時間滴下し重合し、さらにこの温度で 30 分間保持した。次いで脱溶剤を行い、ワックス分散剤としてのスチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 を得た。

【0132】

得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。本発明で用いる S P 値は F e d o r s 法により算出された値を用いる。

10

【0133】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 2 及び A 3 の製造例>

スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例において、脂肪族系炭化水素樹脂が表 1 となるように適宜条件を変更した以外は、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例と同様の操作を行い、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 2 及び A 3 を得た。得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。

【0134】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 4 の製造例>

スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例において、脂肪族系炭化水素樹脂及び S P 値が表 1 となるように適宜条件とモノマー比率を変更した以外は、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例と同様の操作を行い、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 4 を得た。得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。

20

【0135】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 5 及び A 6 の製造例>

スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例において、脂肪族系炭化水素樹脂及び式 (1) の化合物が表 1 となるように適宜条件を変更した以外は、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例と同様の操作を行い、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 5 及び A 6 を得た。得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。

【0136】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 7 の製造例>

スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例において、脂肪族系炭化水素樹脂、式 (1) の化合物、及び S P 値が表 1 となるように適宜条件とモノマー比率を変更した以外は、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例と同様の操作を行い、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 7 を得た。得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。

30

【0137】

<スチレンアクリル系樹脂組成物 A 8 乃至 A 10 の製造例>

スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例において、脂肪族系炭化水素樹脂、式 (1) の化合物及びその他の化合物が表 1 となるように適宜条件とモノマー比率を変更した以外は、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 1 の製造例と同様の操作を行い、スチレンアクリル系樹脂組成物 A 8 乃至 A 10 を得た。得られたワックス分散剤の組成、S P 値を表 1 に示す。

40

【0138】

【表 1】

スチレンアクリル系樹脂組成物A	化合物組成						sp値	
	脂肪族系 炭化水素樹脂	スチレンアクリル系樹脂						
		種類	式(1)の化合物			その他の化合物		
			種類	R	n			
スチレンアクリル系樹脂組成物A1	ポリエチレン	スチアリルメタクリレート	CH ₃	18	スチレン	アクリロニトリル	10.5	
スチレンアクリル系樹脂組成物A2	ポリプロピレン	スチアリルメタクリレート	CH ₃	18	スチレン	アクリロニトリル	10.5	
スチレンアクリル系樹脂組成物A3	ヘキサフィンワックス	スチアリルメタクリレート	CH ₃	18	スチレン	アクリロニトリル	10.5	
スチレンアクリル系樹脂組成物A4	ヘキサフィンワックス	スチアリルメタクリレート	CH ₃	18	スチレン	アクリロニトリル	10.8	
スチレンアクリル系樹脂組成物A5	ヘキサフィンワックス	スチアリルアクリレート	H	18	スチレン	アクリロニトリル	10.8	
スチレンアクリル系樹脂組成物A6	ヘキサフィンワックス	ラウリルメタクリレート	CH ₃	12	スチレン	アクリロニトリル	10.9	
スチレンアクリル系樹脂組成物A7	ヘキサフィンワックス	ラウリルメタクリレート	CH ₃	12	スチレン	アクリロニトリル	10.2	
スチレンアクリル系樹脂組成物A8	ヘキサフィンワックス	ラウリルメタクリレート	CH ₃	12	スチレン	—	9.7	
スチレンアクリル系樹脂組成物A9	ヘキサフィンワックス	ブチルメタクリレート	CH ₃	4	スチレン	—	9.9	
スチレンアクリル系樹脂組成物A10	ヘキサフィンワックス	ヘキサデシルメタクリレート	CH ₃	22	スチレン	—	9.6	

10

【0139】

< 結晶性ポリエステル樹脂 B 1 の製造例 >

・ 1, 6 - ヘキサンジオール :

34.5 質量部 (0.29 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 100.0 mol %) 20

・ ドデカン二酸 :

65.5 質量部 (0.28 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 100.0 mol %) 20

・ 2 - エチルヘキサノ酸錫 : 0.5 質量部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量した。フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、140 の温度で攪拌しつつ、3 時間反応させた。

【0140】

次に、上記材料を加え、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、温度 200 に維持したまま、4 時間反応させた。

【0141】

30

さらに、反応槽内の圧力を序々に開放して常圧へ戻した後、ラウリン酸を原料モノマー 100 質量部に対し 10.0 質量部加え、常圧下にて 200 で 2 時間反応させた。

【0142】

その後、再び反応槽内を 5 kPa 以下へ減圧して 200 で 3 時間反応させることにより、結晶性ポリエステル樹脂 B 1 を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂 B 1 の重量平均分子量 (Mw) を表 1 に示す。

【0143】

< 結晶性ポリエステル樹脂 B 2 乃至 B 8 の製造例 >

結晶性ポリエステル樹脂 B 1 の製造例において、ジカルボン酸、ジオール、結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 (Mw) が表 2 となるように、適宜条件を変更した以外は、結晶性ポリエステル樹脂 B 1 の製造例と同様の操作を行い、結晶性ポリエステル樹脂 B 2 乃至結晶性ポリエステル樹脂 B 8 を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂 B の重量平均分子量 (Mw) を表 2 に示す。

40

【0144】

【表 2】

結晶性ポリエステル樹脂B	CPESを構成するモノマー		分子量
	ジカルボン酸	ジオール	分子量(Mw)
結晶性ポリエステル樹脂B1	ドデカン二酸 (C12)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	11700
結晶性ポリエステル樹脂B2	セパシン酸 (C10)	1,10-ドデカンジオール (C10)	12400
結晶性ポリエステル樹脂B3	セパシン酸 (C10)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	12800
結晶性ポリエステル樹脂B4	フマル酸 (C4)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	12100
結晶性ポリエステル樹脂B5	フマル酸 (C4)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	8400
結晶性ポリエステル樹脂B6	フマル酸 (C4)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	14100
結晶性ポリエステル樹脂B7	フマル酸 (C4)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	6800
結晶性ポリエステル樹脂B8	フマル酸 (C4)	1,6-ヘキサンジオール (C6)	17300

10

【0145】

<高分子量の結着樹脂Cの製造例>

20

・ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン：72.3質量部(0.20モル；多価アルコール総モル数に対して100.0mol%)

・テレフタル酸：

18.3質量部(0.11モル；多価カルボン酸総モル数に対して65.0mol%)

・フマル酸：

2.9質量部(0.03モル；多価カルボン酸総モル数に対して15.0mol%)

・2-エチルヘキサン酸錫(エステル化触媒)：0.5質量部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で

30

【0146】

さらに、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、1時間維持した後、180まで冷却し、大気圧に戻した(第1反応工程)。

【0147】

・無水トリメリット酸：

6.5質量部(0.03モル；多価カルボン酸総モル数に対して20.0mol%)

・tert-ブチルカテコール(重合禁止剤)：0.1質量部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、温度160に維持したまま、15時間反応させ、ASTM D36-86に従って測定した軟化点が所望温度に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め(第2反応工程)、結着樹脂Cを得た。得られた結着樹脂Cの軟化点は141、ガラス転移温度は63であった。

40

【0148】

<低分子量の結着樹脂Dの製造例>

・ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン：72.0質量部(0.20モル；多価アルコール総モル数に対して100.0mol%)

・テレフタル酸：

28.0質量部(0.17モル；多価カルボン酸総モル数に対して100.0mol%)

・2-エチルヘキサン酸錫(エステル化触媒)：0.5質量部

50

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、4時間反応させた。

【0149】

さらに、反応槽内の圧力を8.3 kPaに下げ、1時間維持した後、180 まで冷却し、大気圧に戻した(第1反応工程)。

【0150】

・無水トリメリット酸：

3質量部(0.01モル；多価カルボン酸総モル数に対して4.0mol%)

・tert-ブチルカテコール(重合禁止剤)：0.1質量部

10

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3 kPaに下げ、温度180 に維持したまま、1時間反応させ、ASTM D36-86に従って測定した軟化点が所望温度に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め(第2反応工程)、結着樹脂Dを得た。得られた結着樹脂Dの軟化点は94 、ガラス転移温度は57 であった。

【0151】

<トナー1の製造例：熱風処理工程を含む溶融混練製法>

・結着樹脂C 35質量部

・結着樹脂D 65質量部

・結晶性ポリエステル樹脂B1 7.5質量部

・フィッシュアトロプシュワックス(炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度90) 5質量部

・スチレンアクリル系樹脂組成物A1 5質量部

・C.I.ピグメントブルー15：3 7質量部

・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物(ボントロンE88 オリエント化学工業社製) 0.3質量部

上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井鉱山(株)製)を用いて、回転数 20 s^{-1} 、回転時間5minで混合した後、温度130 に設定した二軸混練機(PCM-30型、株式会社池貝製)にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎机(T-250、ターボ工業(株)製)にて微粉碎した。さらにファルティF-300(ホソカワミクロン社製)を用い、分級を行い、トナー粒子1を得た。運転条件は、分級ローター回転数を 130 s^{-1} 、分散ローター回転数を 120 s^{-1} とした。

30

【0152】

得られたトナー粒子1を用い、図1で示す表面処理装置によって熱風処理を行い、トナーの熱風処理粒子を得た。運転条件はフィード量 $=5\text{ kg/hr}$ とし、また、熱風温度 $C=150$ 、熱風流量 $=6\text{ m}^3/\text{min}$ 、冷風温度 $E=-5$ 、冷風流量 $=4\text{ m}^3/\text{min}$ 、ブLOWER風量 $=20\text{ m}^3/\text{min}$ 、インジェクションエア流量 $=1\text{ m}^3/\text{min}$ とした。

【0153】

得られたトナーの熱風処理粒子100質量部に、疎水性シリカ(BET： $200\text{ m}^2/\text{g}$)1.0質量部、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子(BET： $80\text{ m}^2/\text{g}$)を1.0質量部、ヘンシェルミキサー(FM-75型、三井鉱山(株)製)で回転数 30 s^{-1} 、回転時間10minで混合して、トナー1を得た。

40

【0154】

得られたトナー1を55 / 41%RHに48時間放置し、DSC測定を行ったところ、結晶性樹脂に由来する吸熱ピークとワックスに由来する吸熱ピークがそれぞれ観察された。

【0155】

<トナー2乃至トナー12、トナー14乃至トナー26及びトナー28の製造例>

トナー1の製造例において、スチレンアクリル系樹脂組成物Aの種類と含有量、結晶性

50

ポリエステル樹脂 B の種類と含有量を表 3 に示したように変更したほかは同様の操作を行い、トナー 2 乃至トナー 12、トナー 14 乃至トナー 26 及び、トナー 28 を得た。

【0156】

得られたトナー 2 乃至トナー 12、トナー 14 乃至トナー 26 及び、トナー 28 を 55 / 41 % RH に 48 時間放置し、DSC 測定を行ったところ、結晶性樹脂に由来する吸熱ピークとワックスに由来する吸熱ピークがそれぞれ観察された。

【0157】

<トナー 13 の製造例：乳化凝集製法>

(非晶性ポリエステル樹脂分散液)

非晶性ポリエステル樹脂を、イオン交換水 80 %、非晶性ポリエステル樹脂の濃度が 20 % の組成比で、アンモニアにより pH を 8.5 に調整し、加熱 150 の条件でキャピトロンを運転し、非晶性ポリエステル樹脂分散液 (固形分：20 %) を得た。

【0158】

(結晶性ポリエステル分散液)

結晶性ポリエステル樹脂 B1 を 80 質量部、イオン交換水 720 質量部を各々ステンレスビーカーに入れ、99 に加熱した。結晶性ポリエステル樹脂 C1 が溶融した時点で、ホモジナイザーを用いて撹拌した。次いで、アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株)、ネオゲン RK、固形分：20 %) 2.0 質量部を滴下しながら、乳化分散を行い、結晶性ポリエステル樹脂 B1 分散液 (固形分：10 %) を得た。

【0159】

(着色剤分散液)

- | | |
|---------------------------|----------|
| ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 | 1000 質量部 |
| ・ アニオン界面活性剤 | 150 質量部 |
| ・ イオン交換水 | 9000 質量部 |

以上を混合し、溶解した後、高圧衝撃式分散機を用いて分散した。得られた着色剤分散液における着色剤粒子の体積平均粒径 D50 は 0.16 μ m、着色剤濃度は 23 % であった。

【0160】

(ワックス分散液)

- | | |
|--|---------|
| ・ フィッシャートロプシュワックス (炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 90) | 45 質量部 |
| ・ スチレンアクリル系樹脂組成物 A1 | 45 質量部 |
| ・ アニオン性界面活性剤 | 5 質量部 |
| ・ イオン交換水 | 150 質量部 |

以上を 95 に加熱して、ホモジナイザーを用いて分散した後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径が 210 nm である離型剤を分散させてなる離型剤分散液 (ワックス濃度：20 %) を調製した。

- | | |
|------------------|---------|
| ・ 非晶性ポリエステル樹脂分散液 | 500 質量部 |
|------------------|---------|

- | | |
|----------------------|--------|
| ・ 結晶性ポリエステル樹脂 B1 分散液 | 75 質量部 |
|----------------------|--------|

以上を丸型ステンレス製フラスコ中においてホモジナイザーで混合・分散した。これにポリ塩化アルミニウム 0.15 部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。その後、

- | | |
|----------|----------|
| ・ 着色剤分散液 | 30.5 質量部 |
| ・ 離型剤分散液 | 25 質量部 |

以上を追加し、さらにポリ塩化アルミニウム 0.05 質量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。

【0161】

撹拌機、マントルヒーターを設置し、スラリーが十分に撹拌するように撹拌機の回転数を調整しながら、60 まで昇温し、60 で 15 分保持した後、0.05 / 分で昇温

10

20

30

40

50

しながら10分ごとに、コールターマルチサイザーII（アパーチャー径：50 μ m、ベックマン・コールター社製）にて粒径を測定し、体積平均粒径が5.0 μ mとなったところで、非晶性ポリエステル樹脂分散液75質量部（追加樹脂）を3分間かけて投入した。投入後30分間保持した後、5%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、5ごとにpHを9.0に調整しながら、昇温速度1/分で96まで昇温し、96で保持した。30分ごとに光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡（FE-SEM）にて粒子形状及び表面性を観察したところ、5時間目で球形化したので、1/分で20まで降温して粒子を固化させた。

【0162】

その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにより、トナー粒子13を得た。

10

【0163】

100質量部のトナー粒子13に対して、疎水性シリカ（BET：200 m^2/g ）1.0質量部、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子（BET：80 m^2/g ）を1.0質量部、ヘンシェルミキサー（FM-75型、三井鉱山（株）製）で回転数30 s^{-1} 、回転時間10minで混合して、トナー13を得た。

【0164】

得られたトナー13を55/41%RHに48時間放置し、DSC測定を行ったところ、結晶性樹脂に由来する吸熱ピークとワックスに由来する吸熱ピークがそれぞれ観察された。

20

【0165】

<トナー27の製造例：溶融混練製法>

トナー1の製造例で、スチレンアクリル系樹脂組成物Aの種類、結晶性ポリエステル樹脂Bの種類と含有量を表2に示したように変更し、トナー粒子1を熱風処理しなかった場合は、トナー1と同様の製造方法でトナー27を得た。得られたトナー27を55/41%RHに48時間放置し、DSC測定を行ったところ、結晶性樹脂に由来する吸熱ピークとワックスに由来する吸熱ピークがそれぞれ観察された。

【0166】

<トナー29及びトナー30の製造例>

トナー1の製造例において、結晶性ポリエステル樹脂を用いず、スチレンアクリル系樹脂組成物Aの種類と含有量を表2に示したように変更したほかは同様の操作を行い、トナー29及びトナー30を得た。得られたトナー29及びトナー30を55/41%RHに48時間放置し、DSC測定を行ったところ、ワックスに由来する吸熱ピークが観察された。

30

【0167】

【表 3】

トナ	スチレンアクリル系樹脂組成物A	添加部数	結晶性 α' ポリエステル樹脂B	添加部数	製法	熱による 表面処理工程
トナ-1	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	7.5	熔融混練	有
トナ-2	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	3.0	熔融混練	有
トナ-3	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	10.0	熔融混練	有
トナ-4	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	1.0	熔融混練	有
トナ-5	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	15.0	熔融混練	有
トナ-6	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	16.0	熔融混練	有
トナ-7	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B1	0.50	熔融混練	有
トナ-8	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B2	0.50	熔融混練	有
トナ-9	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B3	0.50	熔融混練	有
トナ-10	スチレンアクリル系樹脂組成物A1	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B4	0.50	熔融混練	有
トナ-11	スチレンアクリル系樹脂組成物A2	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B4	0.50	熔融混練	有
トナ-12	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B4	0.50	熔融混練	有
トナ-13	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B4	0.50	乳化凝集	無
トナ-14	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B5	0.50	熔融混練	有
トナ-15	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B6	0.50	熔融混練	有
トナ-16	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B7	0.50	熔融混練	有
トナ-17	スチレンアクリル系樹脂組成物A3	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-18	スチレンアクリル系樹脂組成物A4	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-19	スチレンアクリル系樹脂組成物A5	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-20	スチレンアクリル系樹脂組成物A6	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-21	スチレンアクリル系樹脂組成物A7	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-22	スチレンアクリル系樹脂組成物A8	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-23	スチレンアクリル系樹脂組成物A8	8.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-24	スチレンアクリル系樹脂組成物A8	2.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-25	スチレンアクリル系樹脂組成物A9	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-26	スチレンアクリル系樹脂組成物A10	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-27	スチレンアクリル系樹脂組成物A10	5.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	無
トナ-28	スチレンアクリル系樹脂組成物A10	12.0	結晶性 α' ポリエステル樹脂B8	0.50	熔融混練	有
トナ-29	スチレンアクリル系樹脂組成物A10	5.0	—	0	熔融混練	有
トナ-30	—	0	—	0	熔融混練	有

【0168】

< 磁性コア粒子1の製造例 >

・工程1（秤量・混合工程）：

 Fe_2O_3 62.7質量部 MnCO_3 29.5質量部 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.8質量部 SrCO_3 1.0質量部

上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径1/8インチのステンレスビーズを用いた乾式振動ミルで5時間粉碎・混合した。

【0169】

・工程2（仮焼成工程）：

得られた粉碎物をローラーコンパクターにて、約1mm角のペレットにした。このペレットを目開き3mmの振動篩にて粗粉を除去し、次いで目開き0.5mmの振動篩にて微粉を除去した後、バーナー式焼成炉を用いて、窒素雰囲気下（酸素濃度0.01体積％）で、温度1000℃で4時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。得られた仮焼フェライトの組成は、下記の通りである。

 $(\text{MnO})_a(\text{MgO})_b(\text{SrO})_c(\text{Fe}_2\text{O}_3)_d$

（上記式において、 $a = 0.257$ 、 $b = 0.117$ 、 $c = 0.007$ 、 $d = 0.393$ ）

【0170】

・工程 3（粉碎工程）：

クラッシャーで 0.3 mm 程度に粉碎した後に、直径 1 / 8 インチのジルコニアビーズを用い、仮焼フェライト 100 質量部に対し、水を 30 質量部加え、湿式ボールミルで 1 時間粉碎した。そのスラリーを、直径 1 / 16 インチのアルミナビーズを用いた湿式ボールミルで 4 時間粉碎し、フェライトスラリー（仮焼フェライトの微粉碎品）を得た。

【0171】

・工程 4（造粒工程）：

フェライトスラリーに、仮焼フェライト 100 質量部に対して分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム 1.0 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコール 2.0 質量部を添加し、スプレードライヤー（製造元：大川原化工機）で、球状粒子に造粒した。得られた粒子を粒度調整した後、ロータリーキルンを用いて、650 で 2 時間加熱し、分散剤やバインダーの有機成分を除去した。

【0172】

・工程 5（焼成工程）：

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下（酸素濃度 1.00 体積％）で、室温から温度 1300 まで 2 時間で昇温し、その後、温度 1150 で 4 時間焼成した。その後、4 時間をかけて、温度 60 まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度 40 以下で取り出した。

【0173】

・工程 6（選別工程）：

凝集した粒子を解砕した後に、磁力選鉱により低磁力品をカットし、目開き 250 μm の篩で篩分して粗大粒子を除去し、体積分布基準の 50％粒径（D50）37.0 μm の磁性コア粒子 1 を得た。

【0174】

<被覆樹脂 1 の調製>

シクロヘキシルメタクリレートモノマー	26.8 質量％
メチルメタクリレートモノマー	0.2 質量％
メチルメタクリレートマクロモノマー （片末端にメタクリロイル基を有する重量平均分子量 5000 のマクロモノマー）	8.4 質量％
トルエン	31.3 質量％
メチルエチルケトン	31.3 質量％
アゾビスイソブチロニトリル	2.0 質量％

上記材料のうち、シクロヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、メチルメタクリレートマクロモノマー、トルエン、メチルエチルケトン、アゾビスイソブチロニトリルを、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに添加し、窒素ガスを導入して十分に窒素雰囲気にした後、80 まで加温し、アゾビスイソブチロニトリルを添加して 5 時間還流し重合させた。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂 1 を得た。得られた被覆樹脂 1 を 30 質量部、トルエン 40 質量部、メチルエチルケトン 30 質量部に溶解させて、重合体溶液 1（固形分 30 質量％）を得た。

【0175】

<被覆樹脂溶液 1 の調製>

重合体溶液 1（樹脂固形分濃度 30％）	33.3 質量％
トルエン	66.4 質量％
カーボンブラック（Regal 330；キャボット社製） （一次粒径 25 nm、窒素吸着比表面積 94 m ² /g、DBP 吸油量 75 ml/100 g）	0.3 質量％

を、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで 1 時間分散をおこなった。得られた分散液を、5.0 μm のメンブランフィルターで濾過をおこない、被覆樹脂溶液 1 を得た。

【 0 1 7 6 】

< 磁性キャリア 1 の製造例 >

(樹脂被覆工程) :

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに被覆樹脂溶液 1 を充填コア粒子 1 の 1 0 0 質量部に対して樹脂成分として 2 . 5 質量部になるように投入した。投入後、回転速度 3 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、溶媒が一定以上 (8 0 質量 %) 揮発した後、減圧混合しながら 8 0 まで昇温し、2 時間かけてトルエンを留去した後冷却した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 7 0 μ m の篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の 5 0 % 粒径 (D 5 0) 3 8 . 2 μ m の磁性キャリア 1 を得た。

【 0 1 7 7 】

< 二成分系現像剤 1 の製造例 >

磁性キャリア 1 を 9 2 . 0 質量部に対し、トナー 1 を 8 . 0 質量部加え、V 型混合機 (V - 2 0 、セイシン企業製) により混合し、二成分系現像剤 1 を得た。

【 0 1 7 8 】

< 二成分系現像剤 2 乃至 3 0 の製造例 >

二成分系現像剤 1 の製造例において、トナーを表 4 のように変更する以外は同様の操作を行い、二成分系現像剤 2 乃至 3 0 を得た。

【 0 1 7 9 】

【 表 4 】

実施例	トナー	磁性キャリア	二成分系現像剤
実施例 1	トナー 1	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 1
実施例 2	トナー 2	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 2
実施例 3	トナー 3	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 3
実施例 4	トナー 4	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 4
実施例 5	トナー 5	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 5
実施例 6	トナー 6	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 6
実施例 7	トナー 7	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 7
実施例 8	トナー 8	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 8
実施例 9	トナー 9	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 9
実施例 10	トナー 10	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 10
実施例 11	トナー 11	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 11
実施例 12	トナー 12	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 12
実施例 13	トナー 13	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 13
実施例 14	トナー 14	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 14
実施例 15	トナー 15	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 15
実施例 16	トナー 16	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 16
実施例 17	トナー 17	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 17
実施例 18	トナー 18	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 18
実施例 19	トナー 19	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 19
実施例 20	トナー 20	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 20
実施例 21	トナー 21	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 21
実施例 22	トナー 22	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 22
実施例 23	トナー 23	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 23
実施例 24	トナー 24	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 24
比較例 1	トナー 25	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 25
比較例 2	トナー 26	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 26
比較例 3	トナー 27	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 27
比較例 4	トナー 28	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 28
比較例 5	トナー 29	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 29
比較例 6	トナー 30	磁性キャリア 1	二成分系現像剤 30

【 0 1 8 0 】

[実施例 1]

得られた二成分系現像剤 1 を用い、評価を行った。

【 0 1 8 1 】

画像形成装置として、キヤノン製デジタル商業印刷用プリンター *i m a g e R U N N E R A D V A N C E C 9 0 7 5 P R O* 改造機を用い、シアン位置の現像器に二成分系現像剤 1 を入れ、静電潜像担持体または紙上のトナーの載り量が所望になるよう現像剤担持体の直流電圧 V_{DC} 、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D 、レーザーパワーを調整し、後述の評価を行った。改造点としては、定着温度、プロセススピードを自由に設定できるように変更した。

【 0 1 8 2 】

以下の評価方法に基づいて評価し、その結果を表 5 に示す。

10

【 0 1 8 3 】

< 評価 1 > 帯電性、放置後 Q / M (mC / kg) 維持率

高温高湿環境下 (32.5 、 $80\%RH$) で静電潜像担持体の載り量が $0.35 mg / cm^2$ となるように調整し、金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集した。その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量 Q 、及び捕集されたトナー質量 M を測定し、単位質量当たりの電荷量 Q / M (mC / kg) を計算し、静電潜像担持体上 Q / M (mC / kg) とした。

【 0 1 8 4 】

上記の評価を行った後に、現像器を機外に取り外し、 32.5 、 $80\%RH$ の環境下に 72 時間放置し、再度現像器を機内に装着し、初期評価と同じ直流電圧 V_{DC} で静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量 Q / M を測定した。

20

【 0 1 8 5 】

上記の初期の静電潜像担持体上 Q / M を 100% とし、 72 時間放置後の感光体上 Q / M の維持率を算出して以下の基準で判断した。

【 0 1 8 6 】

(評価基準)

A : 静電潜像担持体上 Q / M 維持率が 80% 以上 : 非常に良好である。

B : 静電潜像担持体上 Q / M 維持率が 70% 以上 80% 未満 : 良好である。

C : 静電潜像担持体上 Q / M 維持率が 60% 以上 70% 未満 : 本発明において許容レベルである。

30

D : 静電潜像担持体上 Q / M 維持率が 60% 未満 : 本発明において不可レベルである。

【 0 1 8 7 】

< 評価 2 > 低温定着性

紙 : *CS - 680* ($68.0 g / m^2$)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

トナーの載り量 : $1.20 mg / cm^2$

評価画像 : 上記 A 4 用紙の中心に $10 cm^2$ の画像を配置

定着試験環境 : 低温低湿環境 : 温度 15 / 湿度 $10\%RH$ (以下「*L / L*」)

上記未定着画像を作製した後、プロセススピードを $450 mm / sec$ 、定着温度を 130 に設定し低温定着性を評価した。画像濃度低下率の値を低温定着性の評価指標とした。画像濃度低下率は、*X - Rite* カラー反射濃度計 (500 シリーズ : *X - Rite* 社製) を用い、まず、中心部の画像濃度を測定する。次に、画像濃度を測定した部分に対し、 $4.9 kPa$ ($50 g / cm^2$) の荷重をかけて、シルボン紙により定着画像を摺擦 (5 往復) し、画像濃度を再度測定する。そして、摺擦前後での画像濃度の低下率 ($\%$) を測定した。

40

【 0 1 8 8 】

(評価基準)

A : 濃度低下率 2.0% 未満 (非常に優れている)

B : 濃度低下率 2.0% 以上 5.0% 未満 (良好である)

C : 濃度低下率 5.0% 以上 10.0% 未満 (本発明では問題ないレベルである)

50

D：濃度低下率10.0%以上

(本発明では許容できない)

【0189】

<評価3>耐ブロッキング性(保存性)

100ccのポリカップにトナー5gを入れ、温度及び湿度可変型の恒温槽(55、41%)に48時間放置し、放置後にトナーの凝集性を評価した。凝集性は、ホソカワミクロン社製パウダーテストPT-Xにて0.5mmの振幅にて10秒間、目開き20μmのメッシュで篩った際に、残ったトナーの残存率を評価指標とした。

【0190】

(評価基準)

A：残存率2.0%未満(非常に優れている)

10

B：残存率2.0%以上10.0%未満(良好である)

C：残存率10.0%以上15.0%未満(本発明では問題ないレベルである)

D：残存率15.0%以上(本発明では許容できない)

【0191】

<評価4>耐ホットオフセット性

紙：CS-680(68.0g/m²)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

トナーの載り量：0.08mg/cm²

評価画像：上記A4用紙の両末端に10cm²の画像を配置

定着試験環境：常温低湿環境：温度23 / 湿度5%RH(以下「N/L」)

20

【0192】

上記未定着画像を作製した後、プロセススピードを450mm/secに設定し、定着温度を150 から順に5 ずつ上げ、耐ホットオフセット性を評価した。手順としては、まず、定着ベルトの中心位置に無地のはがきを10枚通紙した後に、上記未定着画像を通紙した。カブリの値をホットオフセットの評価指標とした。カブリは、リフレクトメータ(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)によって画出し前の評価紙の平均反射率Dr(%)と定着試験後の白地部の反射率Ds(%)を測定し、下記式を用いて算出した。得られたカブリを下記の評価基準に従って評価した。

$$\text{カブリ}(\%) = D_r(\%) - D_s(\%)$$

30

【0193】

(評価基準)

A：0.2%未満(非常に優れている)

B：0.2%以上0.5%未満(良好である)

C：0.5%以上1.0%未満

(本発明では問題ないレベルである)

D：1.0%以上(本発明では許容できない)

【0194】

[実施例2乃至24]

表4に示した通りの二成分系現像剤2乃至24を用いたほかは、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

40

【0195】

[比較例1乃至6]

表4に示した通りの二成分系現像剤25乃至30を用いたほかは、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0196】

【表 5】

実施例No	帯電安定性				低温定着性		保存性		耐ホットオフセット性	
	評価1				評価2		評価3		評価4	
	評価	初期Q/M	放置後Q/M	Q/M維持率	評価	濃度低下率	評価	メッシュ残存率	評価	カブリ濃度
		[mC/kg]	[mC/kg]	[%]		[%]		[%]		[%]
実施例1	A	36.7	30.2	82	A	1.8	A	1.7	A	0.1
実施例2	A	37.9	31.8	84	B	2.9	A	1.4	A	0
実施例3	A	37.0	29.9	81	A	1.6	B	2.2	A	0.2
実施例4	A	36.4	31.2	86	B	3.9	A	1.0	A	0
実施例5	B	33.6	26.5	79	A	1.1	B	3.8	B	0.3
実施例6	B	31.9	24.6	77	A	1.1	B	4.9	B	0.4
実施例7	A	36.4	31.8	87	B	4.4	A	0.8	B	0.3
実施例8	A	38.0	33.2	87	B	4.8	A	0.7	B	0.4
実施例9	A	37.1	30.8	83	B	3.0	B	4.5	A	0.2
実施例10	B	34.5	26.8	78	B	2.5	B	8.4	B	0.4
実施例11	B	29.7	21.7	73	B	3.4	B	2.9	B	0.3
実施例12	B	30.4	22.7	75	B	3.5	B	4.0	B	0.4
実施例13	B	32.2	24.0	75	B	5.0	B	4.7	B	0.4
実施例14	B	28.7	20.9	73	B	3.1	C	10.2	C	0.6
実施例15	B	29.4	22.4	76	C	8.0	B	6.4	B	0.4
実施例16	B	27.5	19.6	71	B	2.9	C	12.4	C	0.7
実施例17	B	30.4	22.0	72	C	8.4	B	6.0	B	0.3
実施例18	C	26.8	18.2	68	C	8.2	C	10.5	B	0.4
実施例19	C	29.0	18.2	63	C	7.8	C	14.1	C	0.5
実施例20	C	27.0	17.6	65	C	8.9	C	14.8	C	0.5
実施例21	C	27.8	18.0	65	C	8.7	C	14.2	C	0.8
実施例22	C	26.9	18.2	68	C	9.4	C	14.4	C	0.9
実施例23	C	25.8	16.8	65	C	6.8	B	9.7	C	0.6
実施例24	C	24.7	15	61	C	7.1	C	14.4	C	0.9
比較例1	D	27.4	16.2	59	C	7.9	D	18.1	C	0.7
比較例2	D	26.7	15.4	58	D	11.9	D	15.2	C	0.9
比較例3	D	24.3	12.8	53	D	13.8	D	21.6	D	1.1
比較例4	D	26.0	15.2	58	D	14.0	D	16.7	D	1.2
比較例5	A	36.1	33.9	94	D	17.4	B	2.1	C	0.9
比較例6	A	35.7	31.8	89	D	19.4	B	8.7	D	2.9

【0197】

実施例1で用いたトナー1では、帯電安定性、低温定着性、保存性、耐ホットオフセット性ともに良好であった。

【0198】

比較例1で用いたトナー25は、ワックス分散剤中のスチレンアクリル系樹脂の組成において、式(1)の化合物が $n=4$ のブチルメタクリレートであり、ステアシルメタクリレートを含有していないトナーである。ワックス分散剤のSP値が低く、結着樹脂との混ざりが悪化したため、ワックスの分散性が悪化し、ワックスがドメイン化するため、高温高湿下での帯電安定性や保存性が悪化したと考えられる。

【0199】

比較例2で用いたトナー26は、ワックス分散剤中のスチレンアクリル系樹脂の組成において、式(1)の化合物が $n=22$ のベヘニルメタクリレートであり、ステアシルメタクリレートを含有していないトナーである。ワックス分散剤のSP値が低く、結着樹脂との混ざりが悪化したため、ワックスがドメイン化し、高温高湿下での帯電安定性や保存性が悪化したと考えられる。また式(1)の化合物として長鎖のベヘニルメタクリレートを含有しており、低温定着性も悪化したと考えられる。

【0200】

10

20

30

40

50

比較例 3 で用いたトナー 27 は、式 (1) の化合物が比較例 2 のトナー 26 と同じベヘニルメタクリレートであり、さらにトナー粒子の製造過程で熱風処理を行わなかったトナーである。熱風処理を行わないことにより、ワックス及びワックス分散剤のトナー表面への移行が少なくなるため、疎水性が十分でなく、保存性が悪化したと推察される。

【0201】

比較例 4 で用いたトナー 28 は、式 (1) の化合物が比較例 2 のトナー 26 と同じベヘニルメタクリレートであり、さらにワックス分散剤を 12.0 質量部含有したトナーである。ワックス分散剤の量がワックスに対して多すぎるために、低温定着性が悪化し、ワックスの離型効果が十分発揮できず、耐ホットオフセット性が悪化したと推察される。

【0202】

比較例 5 で用いたトナー 29 は、式 (1) の化合物が比較例 2 のトナー 26 と同じベヘニルメタクリレートであり、さらに結晶性ポリエステル樹脂を含有しないトナーである。そのため保存性や帯電安定性は良化したが、低温定着性が著しく悪化したと推察される。

【0203】

比較例 6 で用いたトナー 30 は、結晶性ポリエステル樹脂とワックス分散剤を含有しないトナーである。そのためワックスの分散性が著しく悪化し、帯電安定性、低温定着性、保存性、耐ホットオフセット性ともに、本発明では許容できないレベルの結果が得られたと推察される。

【0204】

以上の結果で示されるように、本発明によれば、トナー中のワックスの分散状態を制御し、低温定着性、耐ホットオフセット性、保存性を満足しつつ、帯電性が厳しい状況下においても、十分な帯電性を発揮できるトナーを得る事ができる。

【符号の説明】

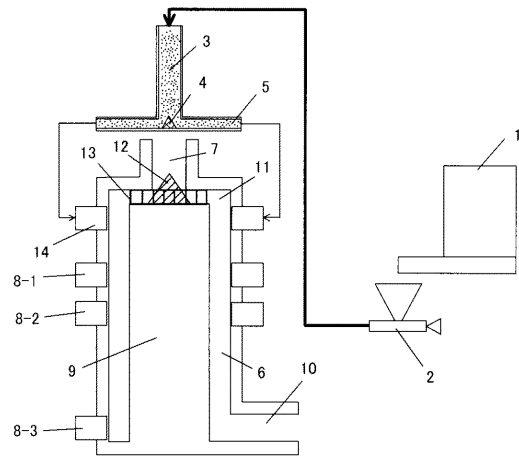
【0205】

1. 原料定量供給手段、2. 圧縮気体流量調整手段、3. 導入管、4. 突起状部材、5. 供給管、6. 処理室、7. 熱風供給手段、8. 冷風供給手段、9. 規制手段、10. 回収手段、11. 熱風供給手段出口、12. 分配部材、13. 旋回部材、14. 粉体粒子供給口

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 91/06	(2006.01)	C 0 8 L 51/06
C 0 8 G 63/16	(2006.01)	C 0 8 L 91/06
C 0 8 F 255/02	(2006.01)	C 0 8 G 63/16
		C 0 8 F 255/02

(72)発明者 岩崎 陽介
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 大津 剛
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 松尾 龍一郎
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 三浦 正治
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 満生 健太
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 溝尾 祐一
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2012-053196(JP,A)
特開平11-095482(JP,A)
特開平08-076495(JP,A)
特開2015-169885(JP,A)
特開2009-237007(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7