

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-15230

(P2008-15230A)

(43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)

(51) Int. Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331	2H005
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365	
			G03G	9/08		
			G03G	9/08	311	
			G03G	9/08	384	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 39 頁)						

(21) 出願番号	特願2006-186390 (P2006-186390)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成18年7月6日(2006.7.6)		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	100064447
			弁理士 岡部 正夫
		(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100094112
			弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 白井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性に優れ、加圧ローラー汚染を生じないと共に、高温高湿環境下での長期の使用においてもカブリやトナー融着を発生せずに高濃度の画像を形成することができるトナーの提供。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナーにおいて、前記結晶性ポリエステルの酸価および水酸基価をそれぞれ特定の範囲の値に制御し、フローテスターにて測定したトナーの流出開始温度(Tfb)と結晶性ポリエステルの融点(Tm1)が特定の関係を満たすようにする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナーにおいて、前記結晶性ポリエステルの酸価が 4.0 mg KOH/g 以下であり、水酸基価が 5.0 mg KOH/g 以下であり、そしてフローテスターにて測定したトナーの流出開始温度 (T_{fb}) と結晶性ポリエステルの融点 (T_{m1}) が次式 (1) :

$$T_{m1} - T_{fb} \geq T_{m1} + 12 \quad \cdots (1)$$

の関係を満たすことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記結晶性ポリエステルの酸価が 2.5 mg KOH/g 以下である請求項 1 に記載のトナー。 10

【請求項 3】

前記フローテスターにて測定したトナーの流出開始温度 (T_{fb}) と前記結晶性ポリエステルの融点 (T_{m1}) が次式 (2) :

$$T_{m1} - T_{fb} \geq T_{m1} + 6 \quad \cdots (2)$$

の関係を満たす請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナーに含有される少なくとも一種の離型剤の融点 (T_{m2}) と前記結晶性ポリエステルの融点 (T_{m1}) が次式 (3) :

$$T_{m2} - T_{m1} \geq 10 \quad \cdots (3)$$

の関係を満たす請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。 20

【請求項 5】

前記トナーに含有される少なくとも一種の離型剤の融点 (T_{m2}) と前記結晶性ポリエステルの融点 (T_{m1}) が次式 (4) :

$$T_{m2} - T_{m1} \geq 10 \quad \cdots (4)$$

の関係を満たす請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記離型剤が、結着樹脂に対して 2 ~ 30 質量% 含有される請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記結晶性ポリエステルの数平均分子量が 2000 ~ 10000 である請求項 1 乃至 6 に記載のいずれか 1 項に記載のトナー。 30

【請求項 8】

前記結晶性ポリエステルの数平均分子量が 2000 ~ 6000 である事を特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 9】

前記結晶性ポリエステルが、示差走査熱量計 (DSC) による測定において得られる吸熱曲線において、60 ~ 95 の範囲に吸熱ピークのピークトップを有する請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 10】

前記結晶性ポリエステルが、結着樹脂に対して 3 ~ 30 質量% 含有される請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトナー。 40

【請求項 11】

前記トナーの樹脂成分の THF 不溶分が 5 ~ 65 % である請求項 1 乃至 10 に記載のトナー。

【請求項 12】

前記トナーの平均円形度が 0.960 以上である請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 13】

前記トナーのモード円形度が 0.980 以上である請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に 50

記載のトナー。

【請求項 14】

前記トナーがコア・シェル構造を有している請求項 1 乃至 13 に記載のトナー。

【請求項 15】

前記コア・シェル構造のシェルが非晶質高分子量体から形成されている事を特徴とする請求項 14 に記載のトナー。

【請求項 16】

前記シェルを形成する非晶質高分子量体がポリエステルである請求項 14 または 15 に記載のトナー。

【請求項 17】

前記トナーが水系媒体中にて製造されたトナーである請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体（以下、「感光体」ともいう）上に静電潜像を形成し、次いで該潜像をトナーにより現像して可視像とし、必要に応じて紙などの記録媒体にトナー像を転写した後、熱或いは圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。このような画像形成装置には複写機やプリンター等がある。

【0003】

これらプリンターや複写機においては、近年アナログからデジタルへの移行が進み、潜像の再現性に優れ高解像度であると同時に、高速化と使用する消費電力の低減が強く求められている。ここで、例えばプリンターについて着目すると、総消費電力に対する定着工程での消費電力の割合はかなり大きく、定着温度が高くなると消費電力も増えてしまう。また、定着温度が高温になると定着後のプリントアウトペーパーのカール等の問題も生じてしまい、定着温度の低温化の要望は大きい。

【0004】

また、プリンターや複写機においてはオンデマンド性の要望も強く、近年においては所謂サーフ定着器や電磁誘導型定着器が開発されている。しかしながら、これら定着器はオンデマンド性には非常に優れるものの、従来の熱ローラータイプの定着器に比べて圧力がかかり難く、より定着し難いのも事実である。

【0005】

更に、プリンターには様々なマテリアルへの対応も求められているため、幅広い温度領域で良好な定着性を有するトナーの要望は大きい。また、消費電力の削減の要求に加え、プリンター、複写機のより高速化に伴い、様々な環境でのトナーの耐久安定性の向上も求められている。

【0006】

低温定着に関しては従来から多くの検討がなされており、例えば、結晶性ポリエステルを含有する小粒径トナーが、定着性に優れ、解像度の高い画像を形成することができるトナーとして提案されている（特許文献 1 参照）。また、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを有するトナーにおいて、結晶性ポリエステルの分散ドメイン径を調整することで、優れた低温定着性を有すると共に保存性が良好で、高品位な画像が得られるトナーが提案されている（特許文献 2 参照）。

【0007】

さらには、軟化点とガラス転移温度を制御した樹脂、結晶性ポリエステルおよび高融点

10

20

30

40

50

ポリオレフィンを有するトナーが提案されており、熱ローラー定着においては良好な定着性を示している（特許文献3参照）。

【0008】

このように、結晶性ポリエステルを使用する事により定着性はある程度良化するものの未だ改善の余地はある。更に、結晶性ポリエステルは水分を吸着し易いため、高温高湿環境下での現像性は大きく低下してしまう、という問題点もある。

【0009】

これに対し、結晶性ポリエステルの水酸基価と酸価を特定の値以下にする事で帯電量の環境差を良好したトナーが開示されている（特許参考文献4参照）。しかし、このトナーは結晶性ポリエステルの酸価、水酸基価が低いために紙との親和性が不足し定着性が劣る。このため、特異なX線回折パターンを有する結晶性ポリエステルともう1種のポリエステルを有し、それぞれの軟化温度の関係を規定したトナーが提案されている（特許参考文献5参照）。また、複数の結着樹脂と水酸基価、酸価が低い結晶性ポリエステルを使用したトナーが提案されている（特許参考文献6参照）。しかしながら、このようなトナーを用いても高温高湿環境下での耐久安定性と低温定着性との両立は十分に達成されておらず、更なる改良の余地があった。

【0010】

さらに、上述の如きプリンター、複写機、FAX等については、小型化、高速化、高耐久の要求が強まっているが、この要求に応えるために解決されなければならない問題点がある。すなわち、一旦オフセットしたトナーが熱ロール定着方式での熱ロールと対向する加圧ローラーや、圧着加熱方式での耐熱フィルムと対向する加圧ローラーに、付着・蓄積していく「加圧ローラー汚れ」という現象がある。この現象が進み、蓄積量が多くなると、紙が加圧ローラーに巻き付き、ペーパージャムの原因になる。したがって、小型化のために、オフセットしたトナーを取り除くクリーニング部材を取り外す等の定着器の簡素化、及び、高耐久性という要求の実現のために、この加圧ローラー汚れの解決が求められている。

【0011】

【特許文献1】特開平4-184358号公報

【特許文献2】特開2002-287426公報

【特許文献3】特開昭62-276566号公報

【特許文献4】特許2931899号公報

【特許文献5】特開2003-167384公報

【特許文献6】特開2003-262978公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記従来技術の問題に鑑みなされたものであり、低温定着性に優れ、高温高湿環境下での使用においても濃度低下を起こさず、カブリやスジのない鮮明な画像を形成することができるトナーを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の酸価、水酸基価を有する結晶性ポリエステルを用い、結晶性ポリエステルの融点とフローテスターにより測定されるトナーの流出開始温度が特定の関係を満たす時に優れた低温定着性を有し、且つ、高温高湿環境下においても良好な現像性を有するトナーが得られることを見出し、本発明に至った。

【0014】

即ち、本発明は、少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナーにおいて、前記結晶性ポリエステルの酸価が 4.0 mg KOH/g 以下、水酸基価が 5.0 mg KOH/g 以下であり、

フローテスターにて測定したトナーの流出開始温度（ T_{fb} ）と結晶性ポリエステルの

10

20

30

40

50

融点 (T_{m1}) が次式 (1)

$$T_{m1} - T_{fb} = T_{m1} + 12 \quad \dots (1)$$

の関係を満たすことを特徴とするトナーである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、低温定着性に優れ、高温高湿環境下での使用においても濃度低下を起こさず、カブリやスジのない鮮明な画像を形成することができるトナーを提供する事ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナーにおいて、前記結晶性ポリエステルの酸価が 4.0 mg KOH/g 以下、水酸基価が 5.0 mg KOH/g 以下であり、

フローテスターにて測定したトナーの流出開始温度 (T_{fb}) と結晶性ポリエステルの融点 (T_{m1}) が次式 (1)

$$T_{m1} - T_{fb} = T_{m1} + 12 \quad \dots (1)$$

の関係を満たすことを特徴とするトナーである。

【0017】

本発明者らが鋭意検討した結果、酸価、水酸基価が特定の値を有する結晶性ポリエステルを用い、結晶性ポリエステルの融点とトナーの流出開始温度が特定の関係を満たす事により低温定着と高温高湿環境下での現像性の両立が可能となった。

【0018】

まず、結晶性ポリエステルの融点とトナーの流出開始温度が、 $T_{m1} - T_{fb} = T_{m1} + 12$ 、好ましくは $T_{m1} - T_{fb} = T_{m1} + 6$ 、の関係を満たすとき良好な低温定着性が得られることが判明した。

【0019】

後述の実施例、比較例から分かるように、結晶性ポリエステルを添加し、結晶性ポリエステルの存在状態を制御する事によりトナーの流出開始温度は低下する。

【0020】

これは、結晶性ポリエステルは融点付近の温度領域では結着樹脂とは相溶し難いため、定着器から受けた熱により結晶性ポリエステルが溶融し、トナーが「液芯構造」を取る事によるものと考えられる。この状態では定着器からの圧を受けたトナーはすばやく変形し、それに伴い離型剤の染み出し、転写媒体へのアンカーリングがおこり良好な低温定着が可能となる。

よって、本発明においてはトナーが $T_{m1} - T_{fb} = T_{m1} + 12$ の関係を満たすことが必要である。

【0021】

なお、参考文献 2、5 等には結着樹脂、あるいはトナーの軟化温度が規定されているが、「軟化温度」は樹脂、あるいはトナーの分子量、不溶分等により大きく左右され、定着性とは相関が無かった。

【0022】

T_{fb} が $T_{m1} + 12$ よりも高い温度の場合、結晶性ポリエステルの存在状態がトナーの変形を促進するには適した状態ではなく、トナーの流出開始温度が下がらない。よって、結晶性ポリエステルの添加効果が現れないので良好な低温定着性が得られにくい。また、 T_{fb} が T_{m1} よりも低い場合、結着樹脂が軟らかすぎてしまい、長期使用においてトナー担持体へのトナー融着等を生じることがあるため好ましくない。更に、このような場合は、結晶性ポリエステルがトナー製造時に結着樹脂に相溶してしまうことが多く、耐久性が劣るものとなりやすく好ましくない。又は、結晶性ポリエステルの融点が高すぎて添加効果が現れず、定着温度が下がらない為に好ましくない。

【0023】

10

20

30

40

50

また、結晶性ポリエステルの酸価を4.0mgKOH/g以下とし、水酸基価を5.0mgKOH/g以下とする事で結晶性ポリエステルと結着樹脂との相分離を助長し、より液芯構造になり易いためにトナーの変形がより促進され、低温定着性が更に良化する。

【0024】

一方、定着器から熱を受けた時に「液芯構造」を取ると言う事は、結晶性ポリエステルのトナー表面への結晶性ポリエステルの露出が少ない事も示唆する。

【0025】

さらに、一部露出した結晶性ポリエステルがあっても酸価と水酸基価が低い(=水分を吸着し易い水酸基やカルボキシル基がない)ため、高温高湿環境下においても帯電性が損なわれる事がなく、良好な現像性を維持できる。

10

【0026】

本発明における好適な製造方法である水系媒体中での製造方法でトナーを製造した場合、酸価、水酸基価が低い結晶性ポリエステルは親水性が低いためにトナー表面層近傍に存在しがたく、より現像性が向上し好ましい。

【0027】

このため、本発明においては結晶性ポリエステルの水酸基価は5.0mgKOH/g以下であり、酸価は4.0mgKOH/g以下、より好ましくは2.5mgKOH/g以下である事が重要である。

【0028】

また、トナーが変形し易く、結晶性ポリエステルの酸価、水酸基価が低いと加圧ローラー汚れも改善できる。

20

これは、結晶性ポリエステルの酸価、水酸基価が低い事で加圧ローラーへの離型性が向上している事と、トナーが変形し易い、即ち、圧を受けた後に離型剤、結晶性ポリエステルの染み出しが非常に良好になる事の相乗効果による。

【0029】

上述のように、酸価、水酸基価が低い結晶性ポリエステルを用い、結晶性ポリエステルの融点(T_{m1})とトナーの流出開始温度(T_{fb})の関係を $T_{m1} < T_{fb} < T_{m1} + 12$ とする事の相乗効果により加圧ローラー汚れのない、極めて良好な低温定着性を得ることが可能となり、高温高湿環境下においても現像性の低下やカブリ、スジ発生の無い、高濃度で高精彩な画像を得ることができる。

【0030】

30

なお、 T_{m1} は任意の結晶性ポリエステルを選択することにより調整することができるが、 T_{fb} は結晶性ポリエステルの融点、及びトナーの製造方法に大きく依存する(これについては後述する)。また、 T_{m1} はDSC(示差走査熱量計)測定における結晶性ポリエステルの吸熱ピークのピークトップ温度として定義する。DSCによる吸熱ピークのピークトップ温度の測定は、「ASTM D 3417-99」に準じて行う。

【0031】

本発明では、示差走査熱量計(DSC)測定より得られる吸熱曲線において、結晶性ポリエステルは60~95の範囲に吸熱ピークのピークトップ(T_{m2})を有することが好ましい。結晶性ポリエステルの融点が60未満であると、トナーの保存安定性が劣る傾向にある。一方、結晶性ポリエステルの融点が95よりも高いと良好な低温定着性が得られず好ましくない。また、本発明においてより好適なトナーの製造方法である懸濁重合法によりトナーを得る場合においては、結晶性ポリエステルの重合性単量体への溶解性が悪化し易く、磁性粉体や結晶性ポリエステル等のトナー構成材料の分散性が悪化するため、カブリの増加を生じる。

40

【0032】

本発明のトナーに用いる結晶性ポリエステルの数平均分子量は2,000~10,000であることが好ましく、より好ましくは2,000~6,000である。結晶性ポリエステルの数平均分子量が2,000未満の場合、トナー製造時に結着樹脂との相溶性を増し、トナー劣化やトナー融着を生じ易い。一方、結晶性ポリエステルの数平均分子量が10,000よりも大きいと良好な分散性が得られ難く、更には熱に対する応答性が低下(

50

溶融するまでに時間がかかる等)してしまい、低温定着性が悪化する。

【0033】

本発明のトナーは、結着樹脂に対して結晶性ポリエステルを3～30質量%含有することが好ましい。結晶性ポリエステルの含有量が3質量%未満では上述した本発明の効果が十分に得られ難い。また、結晶性ポリエステルの含有量が30質量%よりも多いと分散不良を生じやすく、耐久性の劣化等を招くので好ましくない。

【0034】

上記結晶性ポリエステルは2価以上の多価カルボン酸とジオールの反応により得ることができる。その中でも、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とするポリエステルが、結晶化度が高く好ましい。

10

【0035】

このような結晶性ポリエステルを得るためのアルコール単量体としては、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、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、1,4-ブタジエングリコール等が挙げられる。

【0036】

また、本発明においては上記の如きアルコール単量体を主成分として用いるが、上記成分の他に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、1,4-シクロヘキサジメタノール等の2価のアルコール、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-ペンタントリオール、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3価のアルコール等を用いても良い。

20

【0037】

上記結晶性ポリエステルを得るためのカルボン酸単量体としては、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、スベリン酸、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、イソフタル酸、テレフタル酸、n-ドデシルコハク酸、n-デドセニルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、これらの酸の無水物または低級アルキルエステル等が挙げられる。

30

【0038】

また、本発明においては上記の如きジカルボン酸を主成分として用いるが、上記の成分の他に3価以上の多価カルボン酸を用いても良い。

3価以上の多価カルボン酸成分としては、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、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、及び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が挙げられる。

40

【0039】

本発明のポリエステル樹脂は、通常のポリエステル合成法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分とジアルコール成分をエステル化反応、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てポリエステル樹脂を得る。

【0040】

エステル化またはエステル交換反応の時には必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウムなどの通常のエステル化触媒

50

またはエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、通常の重合触媒例えば、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、2硫化スズ、3酸化アンチモン、2酸化ゲルマニウムなどを公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

【0041】

また、本発明の必須要件である結晶性ポリエステルの酸価、水酸基価を調整するため、ポリマー末端の水酸基、あるいはカルボキシル基を封止する必要がある。

末端封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いる事が出来る。モノカルボン酸としては例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、
10 オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。

また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールが使用可能である。

【0042】

結晶性ポリエステルは、1種類のみを用いても、複数種を併用しても良い。更に、結晶性ポリエステルの他に非晶質のポリエステルをトナーに含有させても良い。

なお、本発明において結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計(DSC)測定により得られる吸熱曲線において、昇温時に吸熱ピークを有し、降温時に発熱ピークを有するポリエステルを指し、その測定は「ASTM D 3417-99」に準じて行う。

【0043】

本発明のトナーは1種又は2種以上の離型剤を有するが、少なくとも一種の離型剤の融点(T_{m2})と結晶性ポリエステルの融点(T_{m1})が $T_{m2} \geq T_{m1}+10$ の関係を満たす事が好ましく、 $T_{m2} \geq T_{m1}$ の関係を満たす事がより好ましい。

【0044】

結晶性ポリエステルは結着樹脂、離型剤とは相溶せず、また、一般的に結晶性の物質は溶融すると体積膨張する事が知られており、離型剤、結晶性ポリエステルも同様であった。このことから、トナーが含有する少なくとも1種の離型剤の融点(T_{m2})が結晶性ポリエステルの融点(T_{m1})+10以下、即ち、 $T_{m2} \geq T_{m1}+10$ であると、熱で溶融した離型剤を結晶性ポリエステルが押し出すようになり離型剤の染み出しを促進し、良好な離型性が得られるようになると考えられる。

【0045】

離型剤の添加効果とトナーの長期保存性とを両立させる観点から、その含有量は結着樹脂に対し2~30質量%であることが好ましい。離型剤の含有量が2質量%未満では上述したような離型剤の添加効果が十分に得られない。一方、30質量%を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、離型剤や磁性粉体、顔料等のトナー材料の分散性が悪くなり、カブリの増大につながる。

【0046】

本発明のトナーには公知の離型剤を使用できる。具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム等の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；フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表される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等天然ワックス及びその誘導体などである。ここで、誘導体は酸化物や、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。更には、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及びその化合物；酸アミドワックス、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；動物性ワックスなども使用できる。

これら本発明に用いる離型剤の種類は1種でもよく、複数種を併用しても良い。

【0047】

本発明のトナーは結晶性ポリエステル、1種又は2種以上の離型剤、及び、結着樹脂を含むが、本発明に用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどの

10

20

30

40

50

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・メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン・メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン・メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン・メタア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などの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、ポリアクリル酸樹脂を用いることができ、これらは単独で又は複数種を組み合わせる用いることができる。この中でも特にスチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性等の点で好ましい。

10

20

30

40

50

【0048】

本発明のトナーには、帯電特性向上のために必要に応じて荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、帯電スピードが速く、且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が特に好ましい。更に、トナーを後述するような重合法を用いて直接製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。荷電制御剤のうち、ネガ系荷電制御剤の具体的な化合物として、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸などの芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料又はアゾ顔料の金属塩又は金属錯体；スルホン酸又はカルボン酸基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等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該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、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0049】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と、懸濁重合によりトナーの製造を行う場合には、造粒前に重合性単量体組成物中に荷電制御剤を添加する方法が一般的であるが、水中で油液滴を形成し重合を行っている最中、又は重合後に荷電制御剤を溶解、懸濁させた重合性単量体を加えることによりシード重合を行い、トナー表面を均一に覆うことも可能である。また、荷電制御剤として有機金属化合物を用いる場合は、トナー粒子にこれら化合物を添加し、シェアをかけ混合・攪拌することにより導入することも可能である。

【0050】

これらの荷電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるものであり一義的に決定されるものではないが、トナー粒子に内部添加する場合、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲である。また、トナー粒子に外部添加する場合、トナー100質量部に対し好ましくは0.005～1.0質量部、より好ましくは0.01～0.3質量部である。

【0051】

本発明のトナーは目的の色味に合わせた着色剤を含有する。本発明のトナーに用いられる着色剤としては公知の有機顔料又は染料、カーボンプラック、磁性粉体等のいずれも用いることができる。

【0052】

シアン系着色剤として、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1，C.I.ピグメントブルー7，C.I.ピグメントブルー15，C.I.ピグメントブル

ー 15 : 1 , C . I . ピグメントブルー 15 : 2 , C . I . ピグメントブルー 15 : 3 , C . I . ピグメントブルー 15 : 4 , C . I . ピグメントブルー 60 , C . I . ピグメントブルー 62 , C . I . ピグメントブルー 66 等が挙げられる。

【 0053 】

マゼンタ系着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノ、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C . I . ピグメントレッド 2 , C . I . ピグメントレッド 3 , C . I . ピグメントレッド 5 , C . I . ピグメントレッド 6 , C . I . ピグメントレッド 7 , C . I . ピグメントバイオレット 19 , C . I . ピグメントレッド 23 , C . I . ピグメントレッド 48 : 2 , C . I . 10
ピグメントレッド 48 : 3 , C . I . ピグメントレッド 48 : 4 , C . I . ピグメントレッド 57 : 1 , C . I . ピグメントレッド 81 : 1 , C . I . ピグメントレッド 122 , C . I . ピグメントレッド 144 , C . I . ピグメントレッド 146 , C . I . ピグメントレッド 166 , C . I . ピグメントレッド 169 , C . I . ピグメントレッド 177 , C . I . ピグメントレッド 184 , C . I . ピグメントレッド 185 , C . I . ピグメントレッド 202 , C . I . ピグメントレッド 206 , C . I . ピグメントレッド 220 , C . I . ピグメントレッド 221 , C . I . ピルメントレッド 254 等が挙げられる。

【 0054 】

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノ化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用い 20
られる。具体的には、C . I . ピグメントイエロー 12 , C . I . ピグメントイエロー 13 , C . I . ピグメントイエロー 14 , C . I . ピグメントイエロー 15 , C . I . ピグメントイエロー 17 , C . I . ピグメントイエロー 62 , C . I . ピグメントイエロー 74 , C . I . ピグメントイエロー 83 , C . I . ピグメントイエロー 93 , C . I . ピグメントイエロー 94 , C . I . ピグメントイエロー 95 , C . I . ピグメントイエロー 97 , C . I . ピグメントイエロー 109 , C . I . ピグメントイエロー 110 , C . I . ピグメントイエロー 111 , C . I . ピグメントイエロー 120 , C . I . ピグメントイエロー 127 , C . I . ピグメントイエロー 128 , C . I . ピグメントイエロー 129 , C . I . ピグメントイエロー 147 , C . I . ピグメントイエロー 151 , C . I . ピグメントイエロー 154 , C . I . ピグメントイエロー 168 , C . I . ピグメントイエ 30
ロー 174 , C . I . ピグメントイエロー 175 , C . I . ピグメントイエロー 176 , C . I . ピグメントイエロー 180 , C . I . ピグメントイエロー 181 , C . I . ピグメントイエロー 191 , C . I . ピグメントイエロー 194 等が挙げられる。

【 0055 】

これらの着色剤は、単独で又は 2 種以上を混合し、更には固溶体の状態でも用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP 透明性、トナーへの分散性の点から適宜選択される。また、着色剤の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対し 1 ~ 20 質量部が好ましい。

【 0056 】

また、黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性粉体、上記イエロー / マゼンタ / シアン着色剤を用いて黒色に調色されたものが利用される。黒色着色剤としてカーボンブラックを用いた場合、その添加量は結着樹脂 100 質量部に対し 1 ~ 20 質量部用いることが好ましい。 40

【 0057 】

また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、着色剤として磁性粉体を用いることも可能である。黒色着色剤として磁性粉体を用いた場合、磁性粉体は結着樹脂 100 質量部に対して 20 ~ 150 質量部を用いることが好ましい。磁性粉体の添加量が 20 質量部未満であると定着性は良好になるもののトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、150 質量部を越えると、定着性が悪化すると共にトナー担持体の磁力による保持力が強まって現像性が低下してしまうことがあり、好ましくない。 50

【0058】

なお、トナー中の磁性粉体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置TGA7を用いて測定することができる。測定方法は以下の通りである：窒素雰囲気下において昇温速度25 /分で常温から900 までトナーを加熱する；100 から750 まで間の減量質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性粉体量とする。

【0059】

本発明において重合法を用いてトナーを製造する場合、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。そこで、着色剤は、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有するものが多いので使用の際に注意を要する。

10

【0060】

カーボンブラックについては、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【0061】

本発明のトナーに磁性粉体を用いる場合、磁性粉体は、四三酸化鉄や -酸化鉄などの磁性酸化鉄を主成分とするものであり、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含んでもよい。これら磁性粉体は、窒素吸着法によるBET比表面積が2~30 m² / gであることが好ましく、3~28 m² / gであることがより好ましい。また、モース硬度が5~7のものが好ましい。磁性粉体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、多面体、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが、画像濃度を高める上で好ましい。

20

【0062】

磁性粉体は、体積平均粒径が0.10~0.40 μmであることが好ましい。一般に磁性粉体の粒径は小さい方が着色力は上がるものの磁性粉体が凝集しやすくなり、トナー中の磁性粉体の均一分散性が劣るものとなり好ましくない。また、体積平均粒径が0.10 μm以下では磁性粉体自身が赤味を帯びた黒となるために、特にハーフトーン画像において赤味の目立つ画像となり、高品位な画像とは言えず好ましくない。一方、体積平均粒径が0.40 μm以上ではトナーの着色力が不足すると共に、本発明の好適なトナーの製造方法である懸濁重合法（後述）においては均一分散が難しくなり好ましくない。

【0063】

なお、磁性粉体の体積平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、エポキシ樹脂中へ観察すべきトナー粒子を十分に分散させた後、温度40 の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、ミクロトームにより薄片状のサンプルとして、透過型電子顕微鏡（TEM）において1万倍ないしは4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性粉体粒子径を測定する。そして、磁性粉体の投影面積に等しい円の相当径を基に、体積平均粒径の算出を行う。また、画像解析装置により粒径を測定することも可能である。

30

【0064】

本発明のトナーに用いられる磁性粉体は、例えば下記の方法で製造することができる。第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70 以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粉体の芯となる種晶をまず生成する。

40

【0065】

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを5~10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粉体を成長させる。この時、任意のpH及び反応温度、攪拌条件を選択することにより、磁性粉体の形状及び磁気特性をコントロールすることが可能である。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは5未満にしない方が好ましい。このようにして得られた磁性体

50

を定法によりろ過、洗浄、乾燥することにより磁性粉体を得ることができる。

【0066】

また、本発明において重合法にてトナーを製造する場合、磁性粉体表面を疎水化処理することが非常に好ましい。乾式にて表面処理をする場合、洗浄・ろ過・乾燥した磁性粉体にカップリング剤処理を行う。湿式にて表面処理を行う場合、酸化反応終了後、乾燥させたものを再分散させる、又は酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄粉体を乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させ、再分散液を十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、加水分解後温度を上げる、或いは、加水分解後に分散液のpHをアルカリ域に調整することでカップリング処理を行うこともできる。この中でも、均一な表面処理を行うという観点から、酸化反応終了後、ろ過、洗浄後に乾燥させずそのままスラリー化し、表面処理を行うことが好ましい。

10

【0067】

磁性粉体の表面処理を湿式で、すなわち水系媒体中において磁性粉体をカップリング剤で処理するには、まず水系媒体中で磁性粉体を一次粒径となるよう十分に分散させ、沈降、凝集しないように攪拌羽根等で攪拌する。次いで上記分散液に任意量のカップリング剤を投入し、カップリング剤を加水分解しながら表面処理するが、この時も攪拌を行いつつピンミル、ラインミルなどの装置を使いながら凝集しないように十分に分散させつつ表面処理を行うことがより好ましい。

【0068】

ここで、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調製剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールなどのノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1～5.0質量%添加することが好ましい。pH調製剤としては、塩酸等の無機酸が挙げられる。有機溶剤としてはアルコール類等が挙げられる。

20

【0069】

本発明における磁性粉体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式(I)で示されるものである。



30

[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリル基などの官能基を示し、nは1～3の整数を示す。但し、 $m + n = 4$ である。]

【0070】

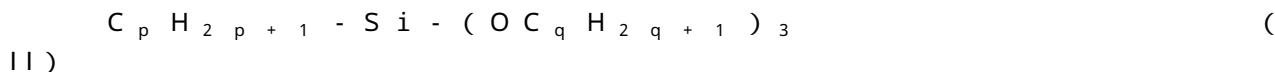
一般式(I)で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

40

【0071】

この中で、高い疎水性を磁性粉体に付与するという観点では、下記一般式(II)で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を用いることが好ましい。

50



[式中、p は 2 ～ 20 の整数を示し、q は 1 ～ 3 の整数を示す。]

【 0072 】

上記式における p が 2 より小さいと、磁性粉体に疎水性を十分に付与することが困難であり、また p が 20 より大きいと疎水性は十分になるが、磁性粉体同士の合一が多くなり好ましくない。更に、q が 3 より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなるため、式中の p が 2 ～ 20 の整数（より好ましくは、3 ～ 15 の整数）を示し、q が 1 ～ 3 の整数（より好ましくは、1 又は 2 の整数）を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用することが好ましい。

10

【 0073 】

上記シランカップリング剤を用いる場合、単独で処理する、或いは複数の種類を併用して処理することが可能である。複数の種類を併用する場合、それぞれのカップリング剤で個別に処理してもよいし、同時に処理してもよい。

【 0074 】

用いるカップリング剤の総処理量は磁性粉体 100 質量部に対して 0.9 ～ 3.0 質量部であることが好ましく、磁性粉体の表面積、カップリング剤の反応性等に応じて処理剤の量を調整することが重要である。

【 0075 】

本発明では、磁性粉体以外に他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色剤としては、上記した公知の染料及び顔料の他、磁性又は非磁性の無機化合物が挙げられる。具体的には、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子；又はこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金；ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いることが好ましい。

20

【 0076 】

本発明のトナーは、トナーの THF（テトラヒドロフラン）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量分布において、分子量 5,000 ～ 50,000 の範囲にメインピークのピークトップが存在することが好ましく、7,000 ～ 40,000 の範囲に上記ピークトップが存在することがより好ましい。ピークトップが 5,000 未満に存在すると、トナーの保存安定性に問題が生じたり、長期使用においてトナーの劣化が著しくなったりする。一方、ピークトップが 50,000 を超える範囲に存在する場合には、低温定着性が悪化する。

30

【 0077 】

本発明のトナーの樹脂成分は THF 不溶分を有していることが好ましく、その量はトナーの樹脂成分に対し 5 ～ 65 質量％である。THF 不溶分が 5 ％より少ないと低温定着性は良好なものの、高温オフセットを生じ易くなるので好ましくない。一方、THF 不溶分が 65 ％より多いと定着時に離型剤成分の染み出しが阻害されると共に、トナーも塑性変形し難く良好な低温定着性が得られ難い。

【 0078 】

なお、トナーの樹脂成分の THF 不溶分の測定は以下の様にして行う。トナー粒子又はトナー 1 g を精秤して円筒ろ紙に仕込み、THF 200 ml により 20 時間ソックスレー抽出する。その後円筒ろ紙を取り出し、40℃ で 20 時間真空乾燥した後残渣質量を測定し、下記式より THF 不溶分を算出する。なお、トナーの樹脂成分とは、トナーから磁性粉体、顔料、荷電制御剤、離型剤成分、外添剤等を除いた成分であり、THF 不溶分の測定時には、これらの含有物が THF に可溶か不溶かを考慮して、樹脂成分を基準とした THF 不溶分を算出する。

40

$$\text{THF 不溶分}(\%) = (W2 - W3) / (W1 - W3 - W4) \times 100$$

（上記式において、W1 はトナー質量、W2 は残渣質量、W3 はトナーの樹脂成分以外の THF に不溶な成分の質量、W4 はトナーの樹脂成分以外の THF に可溶な成分の質量を

50

、それぞれ示す。)

【0079】

トナーのTHF可溶分の分子量、及びトナーの樹脂成分のTHF不溶分の量は、粉砕法においてトナーを製造する場合、用いる結着樹脂と混練条件を適宜選択することにより、また、重合法でトナーを製造する場合においては、用いる重合開始剤や架橋剤の種類及び量等の組み合わせを適宜選択することにより、任意に変えることが可能である。また、連鎖移動剤等を使用しても調整可能である。

【0080】

本発明のトナーのガラス転移温度(T_g)は40～70であることが好ましい。ガラス転移温度が40未満では保存安定性が低下すると共に、長期使用においてトナー劣化を生じやすく、70よりも高いと定着性が悪化する。よって、定着性と保存安定性、そして現像性のバランスを考えるとトナーのガラス転移温度は40～70であることが好ましい。

10

【0081】

本発明のトナーは、高画質化を達成すべくより微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナーの重量平均粒径は3～12 μm であることが好ましく、より好ましくは4～9 μm である。重量平均粒径が3 μm 未満の場合、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となる。更に、小粒径になればなるほど離型剤、結晶性ポリエステル分散の均一性を得ることが難しく、カブリの増大等を招き易く好ましくない。一方、重量平均粒径が12 μm よりも大きいとカブリは良化する反面、上述の如き高画質化が困難となると共に、定着性が悪化し好ましくない。

20

【0082】

本発明のトナーは平均円形度が0.960以上であるとカブリが低減すると共に、低温定着性が良化するので好ましい。これは、トナーの平均円形度が0.960以上の場合、即ちトナーの形状が球形又はこれに近い場合、トナーは流動性に優れるので均一な摩擦帯電性が得られやすく、この為にカブリが低減するものと考えられる。

【0083】

また、球形のトナーは紙等のメディア上でも密に詰まって存在すると考えられる。定着工程においてトナーは紙へのアンカーリングの他に、他のトナー粒子との融着も重要な要素であり、密に詰まって存在する球形トナーであるとの点でも有利に働き、結晶性ポリエステルを用いることとの相乗効果により定着性が非常に良化するものと考えられる。また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.98以上であると上記作用がより一層顕著になり、より好ましい。

30

【0084】

本発明のトナーは保存安定性の向上、現像性の更なる向上のためにコア-シェル構造を有している事が好ましい。これは、シェル層を有する事によりトナーの表面性が均一になり、流動性が向上すると共に帯電性が均一になるためである。

また、高分子量体のシェルが均一に表層を覆うため、長期保存においていも離型剤の染み出し等が生じ難く保存安定性が向上する。

【0085】

このため、シェル層には非晶質の高分子量体を用いる事が好ましく、帯電の安定性と言う観点から酸価は5.0～20.0mgKOH/gである事が好ましい。シェル層に用いる高分子量体の酸価が20.0mgKOH/gより大きい場合、トナーの帯電性に悪影響を及ぼすと共に、高温高湿環境下での現像性が低下する。一方、シェル層に用いる高分子量体の酸価が5.0mgKOH/g未満だと結晶性ポリエステルと相溶しやすくなり、保存安定性が劣るものとなり好ましくない。

40

【0086】

シェルを形成させる具体的手法としては、コア粒子にシェル用の微粒子を埋め込んだり、また本発明のトナーの好適な製造方法である水系媒体中での製造方法においては、コア粒子にシェル用の超微粒子を付着させ、乾燥させる事によりシェル層を形成させる事が可

50

能である。また、溶解懸濁法、懸濁重合法においてはシェル用の高分子量体の酸価、親水性を利用し水との界面、即ち、トナー表面近傍にこれら高分子量体を偏在せしめ、シェルを形成する事が可能である。さらには、コア粒子表面にモノマーを浸潤させ、所謂シード重合法により重合する事によりシェルを形成する事ができる。

【 0 0 8 7 】

シェル層用の高分子量体としては例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどの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 - メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン - メタア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などの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、スチレン - ポリエステル共重合体、ポリ（メタ）アクリレート - ポリエステル共重合体、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂等があり、これらを単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。また、これらポリマー中にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等の官能基を導入しても良い。

10

20

【 0 0 8 8 】

これら樹脂の添加量としては、重合性単量体 100 質量部に対し総量で 1 ~ 30 質量部が好ましい。1 質量部未満では添加効果が小さく、30 質量部以上添加するとトナーの種々の物性設計が難しくなる。

【 0 0 8 9 】

これらの樹脂の中でも特にポリエステルが上記効果の発現大きく、好ましい。

本発明に使用されるポリエステル樹脂として、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、あるいはその両者を適宜選択することが可能である。

30

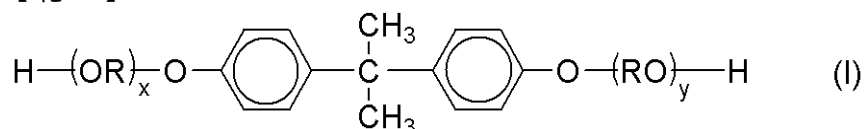
本発明に使用されるポリエステル樹脂は、アルコール成分と酸成分から構成される通常のものであり、両成分については以下に例示する。

【 0 0 9 0 】

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 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ブテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノール A、また式 (I) で表されるビスフェノール誘導体；

【 化 1 】

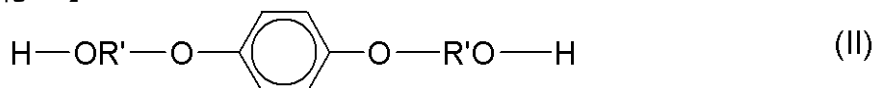
40



[式中、R はエチレンまたはプロピレン基であり、x, y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2 ~ 10 である。]、あるいは式 (I) の化合物の水添物、

また、式 (II) で示されるジオール；

【化 2】



[式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ または $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$]

、あるいは式 (I I) の化合物の水添物のジオールが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

2 価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸またはその無水物、またさらに炭素数 6 ~ 1 8 のアルキルまたはアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、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またはその無水物などが挙げられる。

10

【 0 0 9 2 】

さらに、アルコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルピタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコールが挙げられ、酸成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸が挙げられる。

20

【 0 0 9 3 】

上記ポリエステル樹脂の中では、帯電特性、環境安定性が優れておりその他の電子写真特性においてバランスのとれた前記のビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物が好ましく使用される。この化合物の場合には、定着性やトナーの耐久性の点においてアルキレンオキサイドの平均付加モル数は 2 ~ 1 0 が好ましい。

【 0 0 9 4 】

本発明におけるポリエステル樹脂は全成分中 4 5 ~ 5 5 モル % がアルコール成分であり、5 5 ~ 4 5 モル % が酸成分であることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

また、シェルを形成する高分子量体の数平均分子量は 2 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 が好ましい。数平均分子量が 2 5 0 0 以下では現像性、耐ブロッキング性、耐久性が悪化する傾向にあるので好ましくない。一方、数平均分子量が 1 0 0 0 0 を超えると現像性、耐久性は良化するものの低温定着性が低下するので好ましくない。なお、数平均分子量は前述の G P C により測定できる。

30

【 0 0 9 6 】

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナー粒子と、必要に応じてこのトナー粒子に添加される無機微粉体などの添加剤とからなるものである。本発明のトナーは、公知のいずれの方法によっても製造することが可能である。まず、粉碎法により製造する場合は、例えば、結着樹脂、着色剤、結晶性ポリエステル、離型剤、荷電制御剤等のトナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから、加熱ロール、ニードー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練してトナー材料を分散又は溶解させ、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

40

【 0 0 9 7 】

ただし、このような粉碎法にてトナーを製造する場合、混練条件等により T_{m1} と T_{fb} の関係が異なってくるので、本発明の必須要件である $T_{m1} > T_{fb}$, $T_{m1} + 12 [\quad]$ という条件を満たすように、製造条件等を選択しなければならない。具体的には

50

、高温で熔融混練すると結晶性ポリエステルが結着樹脂に相溶してしまい、 T_{fb} が T_{m1} を下回ることになる。一方、シアをかけずに低温で熔融混練した場合、結晶性ポリエステルの分散性が悪いものとなり、 T_{fb} が $T_{m1} + 12$ よりも高くなってしまう。よって、本発明の必須構成要件である $T_{m1} < T_{fb} < T_{m1} + 12$ [] の関係を満たすトナーを得るためには、結晶性ポリエステルの微粉碎した後に他のトナー材料と混合し、低温でシアをかけながら熔融混練することが好ましい。

【0098】

粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。また、本発明の好ましい円形度（0.960以上）を有するトナーを得るためには、更に熱をかけて粉碎したり、補助的に機械的衝撃を加える処理を行ったりすることが好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

10

【0099】

機械的衝撃力を加える方法としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【0100】

本発明のトナーは、上述のように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粒子は一般に不定形のものであり、本発明において好適な平均円形度が0.960以上という物性を得るためには、機械的・熱的或いは何らかの特殊な処理を行うことが必要となり、生産性が劣るものとなる。そこで、本発明のトナーは分散重合法、会合凝集法、溶解懸濁法、懸濁重合法等により、水系媒体中で製造することが好ましく、特に懸濁重合法は本発明の好適な物性を満たしやすく非常に好ましい。

20

【0101】

懸濁重合法とは、重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散させて重合性単量体組成物とした後、この重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以後「重合トナー」ともいう）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.960以上という本発明に好適な物性要件を満たすトナーが得られやすい。更にこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるために画質の向上が期待できる。

30

【0102】

懸濁重合法によるトナーの製造方法を以下に説明する。懸濁重合トナーは、一般にトナー組成物、すなわち結着樹脂を構成する重合性単量体中に、着色剤、結晶性ポリエステル、離型剤、荷電制御剤、架橋剤等のトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、分散機等によって均一に溶解又は分散させてなる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁して、重合させることにより製造できる。

40

【0103】

本発明に関わる重合トナーの製造において、重合性単量体組成物を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸

50

n - プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独で、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、或いは他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0104】

本発明のトナーの重合法による製造において使用される重合開始剤として、重合反応時における半減期が 0.5 ~ 30 時間であるものを、重合性単量体に対して 0.5 ~ 20 質量部の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量 5,000 ~ 50,000 の間に極大を有する重合体が得られ、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。

10

【0105】

具体的な重合開始剤例としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス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等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシビバレート等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

20

【0106】

本発明のトナーを重合法により製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単量体 100 質量部に対して 0.001 ~ 15 質量%である。

【0107】

ここで架橋剤としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物；が単独で、又は 2 種以上の混合物として用いられる。

30

【0108】

本発明のトナーを重合法で製造する方法では、一般に上述のトナー組成物等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体又は溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

40

【0109】

本発明のトナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機分散剤・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は、有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いため、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、燐酸三カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ

50

硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、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等の無機化合物が挙げられる。

【0110】

これらの無機分散剤は、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望ましい。また、上記分散安定剤は単独で用いても良いし、複数種を併用してもよい。更に、0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0111】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させて用いることができる。例えば、燐酸三カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸钠ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。

10

【0112】

界面活性剤としては、例えば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、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0113】

上記重合性単量体を重合する工程において、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定される。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべき離型剤が相分離により析出して内包化がより完全となる。また、重合性単量体の転化率が50～100%の時点で反応温度を結晶性ポリエステルの融点以上にまで上げることが好ましい。これは、懸濁重合法においてトナーを製造した場合、結晶性ポリエステルはトナー粒子内部でドメインを形成したり、微分散した状態で存在したりするものと考えられる。そこで、結晶性ポリエステルの融点以上に温度を上げると、トナー中に微分散している結晶性ポリエステルがきちんとしたドメインを形成する。これによりこれまで述べてきた効果がより好適に発揮され、本発明の必須要件である $T_{m1} < T_{fb} < T_{m1} + 12 [^\circ C]$ の関係を満たすことが可能となる。更に、重合性単量体重合時にきちんと結晶を形成しきれなかった結晶性ポリエステルも融点以上に昇温することにより結晶化度を上げることができ、長期使用においてもトナー劣化や融着を生じ難くなる。

20

30

【0114】

上記重合性単量体の重合終了後、得られた重合体粒子を公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥することによりトナー粒子が得られる。このトナー粒子に、後述するような無機微粉体を必要に応じて混合して該トナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。また、製造工程（無機微粉体の混合前）に分級工程を入れ、トナー粒子中に含まれる粗粉や微粉をカットすることも可能である。

【0115】

本発明においては、流動化剤として個数平均1次粒径が4～80nm、より好ましくは6～40nmの無機微粉体がトナー粒子に添加されることも好ましい形態である。無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水化处理する等によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等を実現することも本発明の好ましい形態である。

40

【0116】

無機微粉体の個数平均1次粒径が80nmよりも大きい場合、又は80nm以下の無機微粉体が添加されていない場合には良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、消費量の増大等の問題を生じ易い。一方、無機微粉体の個数平均1次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粉体の凝集性が強まり、1次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ

50

粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体が現像に関与したり、像担持体又はトナー担持体等を傷つけたりすることにより画像欠陥を生じ易くなり好ましくない。

【0117】

本発明において、無機微粉体の個数平均1次粒径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真を用い、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着する、又はトナー粒子表面から遊離して存在している無機微粉体の1次粒子を100個以上測定し、個数基準の平均1次粒径、即ち個数平均1次粒径を求めることで測定できる。

【0118】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどが使用できる。シリカ微粉体としては、例えば、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化物をケイ素ハロゲン化物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、乾式シリカにはそれらも包含される。

【0119】

個数平均1次粒径が4～80nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子に対して0.1～3.0質量%であることが好ましく、添加量が0.1質量%未満ではその効果が十分ではなく、3.0質量%以上では定着性が悪くなる。無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0120】

本発明において無機微粉体は疎水化処理された物であることが、トナーの環境安定性を向上させることができるため好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、帯電量が不均一になり易く、トナー飛散が起こり易くなる。無機微粉体の疎水化処理に用いる処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物等の処理剤を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0121】

上記処理剤の中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体をシラン化合物で疎水化処理すると同時に又は処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上で好ましい。このような無機微粉体の処理方法としては、例えば第一段反応として、シラン化合物でシリル化反応を行いシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成する方法を適用することができる。

【0122】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が $10 \sim 200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが、更には $3,000 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが好ましい。シリコンオイルの粘度が $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である場合には、処理された無機微粉体は安定性に欠け、熱及び機械的な応力による画質の劣化を生じさせる傾向がある。またシリコンオイルの粘度が $200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合は、無機微粉体を均一に処理することが困難になる傾向がある。

【0123】

使用されるシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリ

10

20

30

40

50

コーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【0124】

無機微粉体をシリコーンオイルで処理する方法としては、例えば、シラン化合物で処理された無機微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合する方法や、無機微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法が挙げられる。或いは、適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解又は分散させた後、無機微粉体を加えて混合し、溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧する方法がより好ましい。

【0125】

シリコーンオイルの処理量は、好ましくは無機微粉体100質量部に対し1～40質量部、より好ましくは3～35質量部、である。シリコーンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる傾向がある。

【0126】

本発明で用いられる無機微粉体は、トナーに良好な流動性を付与する為に、窒素吸着によるBET法で測定した比表面積が $20 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内のものが好ましく、 $25 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものがより好ましい。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出される。

【0127】

本発明においては、クリーニング性向上等の目的で、一次粒径が 30 nm を超える（好ましくは比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満）、より好ましくは一次粒径が 50 nm 以上（好ましくは比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子を、更にトナー粒子に添加することも好ましい形態のひとつである。そのような微粒子としては、例えば、球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0128】

本発明のトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばフッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤；または逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤の表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0129】

次に、本発明のトナーに係る各物性の測定方法に関して記載する。

（1）離型剤、結晶性ポリエステル（ T_m1 及び T_m2 ）、及びトナーのガラス転移温度（ T_g ）

離型剤及び結晶性ポリエステルの吸熱ピークのピークトップの測定はASTM D 3417-99に準じて行う。また、トナーのガラス転移温度（ T_g ）の測定は、ASTM D 3418-99に準じて行う。これらの測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7、TAインストルメント社製DSC 2920、TAインストルメント社製Q1000を用いることができる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし測定する。

【0130】

なお、結晶性ポリエステルは加熱すると結着樹脂と相溶しやすいため、本発明のトナーにおいてはモジュレーティッドモードを用い、以下の条件にて測定し、その1回目の昇温時のDSC曲線からトナーのガラス転移温度（ T_g ）と、離型剤、結晶性ポリエステルの融点を求める。

<測定条件>

・20 で1分間平衡を保つ

10

20

30

40

50

- ・ 1 . 5 / m i n のモジュレーションをかけ、 1 8 0 まで 2 / m i n で昇温
- ・ 1 8 0 で 5 分間平衡を保つ
- ・ 1 . 5 / m i n のモジュレーションをかけ、 2 0 まで 2 / m i n で降温

【 0 1 3 1 】

(2) トナーの流出開始温度

本発明では、トナーの流出開始温度 (T f b) はフローテスター C F T - 5 0 0 D 型 (島津製作所製) を用いて測定する。トナーは 6 0 メッシュパス品を約 1 . 5 g 秤量し、これを成形器を使用して、 1 0 M P a の加重で 1 分間加圧して測定サンプルを得る。このサンプルに 1 0 k g f の荷重をかけ、昇温速度 4 . 0 / m i n 、ダイ直径 1 . 0 m m 、ダイ長さ 1 . 0 m m として昇温法にてフローテスターのプランジャー降下量を測定し、流出開始温度 (T f b) を求める。

10

【 0 1 3 2 】

(3) トナーの平均粒径及び粒度分布

本発明のトナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンター T A - I I 型又はコールターマルチサイザー (コールター社製) 等を用いた種々の方法で測定可能である。本発明においてはコールターマルチサイザー (コールター社製) を用い、これに個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピュータ (N E C 製) を接続する。電解液としては 1 級塩化ナトリウムを用いて調製した 1 % N a C l 水溶液を用いる。このような電解液として、例えば I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。

20

【 0 1 3 3 】

測定手順は以下の通りである。上記電解液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0 . 1 ~ 5 m l を加え、更に測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして 1 0 0 μ m アパーチャーを用いて、 2 μ m 以上のトナー粒子の個数を測定して個数分布を算出する。それを基に重量平均粒径を求める。

【 0 1 3 4 】

(4) トナーの平均円形度及びモード円形度

トナーの平均円形度及びモード円形度は、フロー式粒子像測定装置「 F P I A - 2 1 0 0 型」 (シスメックス社製) を用いて測定を行い、下式を用いて算出する。

30

【 数 1 】

$$\text{円形度 (C i)} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。測定は、 5 1 2 × 5 1 2 の画像処理解像度 (0 . 3 μ m × 0 . 3 μ m の画素) で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

【 0 1 3 5 】

40

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1 . 0 0 0 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 C は、粒度分布の分割点 i での円形度 (中心値) を c i 、測定粒子数を m とすると、下記式から算出される。

【 数 2 】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

また、モード円形度は円形度頻度分布において、もっとも頻度が高い円形度の値である。

50

【0136】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」においては、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、得られた円形度によって粒子を円形度0.4～1.0を0.01毎に等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う。

【0137】

測定手順は以下の通りである。界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlにトナー約5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/μlとして、前記装置により測定を行い、3μm以上の円相当径の粒子群の平均円形度を求める。

10

【0138】

なお、本測定において3μm以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は以下の通りである。3μm未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群が含まれており、これら外部添加剤による影響を排除して、より正確にトナー粒子の円形度を求めるためである。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26～27℃になるように装置の設置環境を23±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

【0139】

更に本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、更に取り込んだ画像の処理解像度の向上(256×256→512×512)によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA-2100の方が有用である。

20

【0140】

(5) トナーのTHF可溶分の分子量測定

トナーの、GPCによるTHFに可溶な樹脂成分の分子量の測定は、以下の様にして行う。トナーをTHF中に室温で24時間静置して溶解した溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル溶液の調製に際しては、THFに可溶な成分の濃度が0.4～0.6質量%になるようにTHFの量を調整する。

30

装置 : 高速GPC HLC8120 GPC(東ソー社製)

カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連(昭和電工社製)

溶離液 : THF

流速 : 1.0ml/min

オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10ml

40

【0141】

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

【0142】

(6) 結晶性ポリエステル分子量

結晶性ポリエステル0.03gをo-ジクロロベンゼン10mlに分散して溶解後、135℃において24時間振投機で振とうを行い、0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用い、下記の条件にて分析を行う。

50

〔分析条件〕

分離カラム：Shodex (TSK GMHHR-H HT20) × 2

カラム温度：135

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン

移動相流速：1.0 ml/min.

試料濃度：約0.3%

注入量：300 μl

検出器：示差屈折率検出器 Shodex RI-71

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

【0143】

(7) 樹脂の酸価の測定方法

樹脂の酸価はJIS K1557-1970に準じて測定される。具体的な測定方法を以下に示す。試料の粉碎品約2gを精秤する(W(g))。200mlの三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液100mlを加え、5時間溶解する。指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加える。0.1規定のKOHもアルコール溶液を用いて上記溶液をビュレットを用いて滴定する。この時のKOH溶液の量をS(ml)とする。ブランクテストをし、この時のKOH溶液の量をB(ml)とする。 20

次式により酸価を計算する。

$$\text{酸価} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

(f: KOH溶液のファクター)

【0144】

(8) 樹脂の水酸基価の測定法

試料を100mlのナスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。その後100 ± 5 の浴中に浸して加熱する。1～2時間後フラスコを浴から取り出し放冷後、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で10分間以上加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。この液をガラス電極を用いてN/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行 30

【0145】

次に、本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図1に沿って具体的に説明する。図1において、100は感光ドラムであり、その周囲に一次帯電ローラー117、現像スリーブ102を有する現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー116、レジスタローラー124等が設けられている。感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって例えば-600Vに帯電される（印加電圧は例えば交流電圧1.85kVpp、直流電圧-620Vdc）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光体100に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像されてトナー画像となり、該トナー画像は転写材を介して感光体に当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像を載せた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、転写後の感光体上に残されたトナーはクリーナー116によりクリーニングされる。 40

なお、ここでは磁性一成分ジャンピング現像方式の画像形成装置を示したが、本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであってもよく、1成分現像方式又は2成分現像方式のいずれに用いられるトナーであってもよい。また、本発明のトナーはジャンピング現像方式又は接触現像方式のいずれの方式にも適用することができる。

【実施例】

【0146】

以下、本発明を製造例及び実施例により更に具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下に記載の「部」は特に断りのない限り「質量部」を示す。

【0147】

磁性粉体の製造例

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して、1.0～1.1当量の苛性ソーダ溶液、リン元素換算で0.4質量%のヘキサメタリン酸ソーダ、および珪素元素換算で1.0質量%の珪酸ソーダを加え、混合して水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。この水溶液のpHを、硫酸および苛性ソーダ溶液を用いて8に維持しながら、空気を吹き込み、85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

10

【0148】

次いで、このスラリー液に既存のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し0.9～1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のpHを、硫酸および苛性ソーダ溶液を用いて7.6に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。スラリー液を濾過、洗浄した後、含水スラリー液を生成した。この時、含水スラリーのサンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水スラリーを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、攪拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて十分に再分散させ、再分散液のpHを約4.8に調製し、十分攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄に対し1.5部（磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、加水分解を行った。その後、攪拌を十分行うと共にスラリーを循環させながらピンミルにて分散を行い、分散液のpHを8.9に調整して縮合反応を行い、カップリング処理を行った。生成した疎水性磁性粉体をドラムフィルターにてろ過し、十分に洗浄した後に120℃で1時間、100℃で60分乾燥し、得られた粒子を解砕処理して平均粒径が0.22μmの磁性粉体1を得た。

20

【0149】

結晶性ポリエステル1の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,10-デカンジカルボン酸230.3部（1.0モル部）と、ジエチレングリコール108.2部（1.02モル部）、テトラブチルチタネート0.50部を入れ、190℃で5時間エステル化反応を行った。その後、220℃に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで2時間重縮合反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸30.5質量部（0.25モル部）を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル1を得た。得られたポリエステル1の物性を表1に示す。

30

【0150】

結晶性ポリエステル2の製造例

結晶性ポリエステル1の製造において、テトラブチルチタネートの添加量を0.68部に変更し、重縮合反応の時間を1時間として反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸72.2部（0.59モル部）を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル2を得た。得られたポリエステル2の物性を表1に示す。

【0151】

結晶性ポリエステル3の製造例

結晶性ポリエステル1の製造において、テトラブチルチタネートの添加量を0.42部に変更し、重縮合反応の時間を3時間として反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸22.2部（0.18モル部）を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル3を得た。得られたポリエステル3の物性を表1に示す。

40

【0152】

結晶性ポリエステル4の製造例

結晶性ポリエステル1の製造において、テトラブチルチタネートの添加量を0.33部に変更し、重縮合反応の時間を4時間として反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸13.3部（0.11モル部）を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル4

50

を得た。得られたポリエステル4の物性を表1に示す。

【0153】

結晶性ポリエステル5の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にアジピン酸146.1部(1.0モル部)、ジエチレングリコール108.2部(1.02モル部)、及びテトラブチルチタネート0.50質量部を入れ、結晶性ポリエステル1の製造と同様に重縮合反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸30.5質量部(0.25モル部)を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル5を得た。得られたポリエステル5の物性を表1に示す。

【0154】

結晶性ポリエステル6の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にコハク酸118.1部(1.0モル部)、エチレングリコール63.3部(1.02モル部)、及びテトラブチルチタネート0.50部を入れ、結晶性ポリエステル1の製造と同様に重縮合反応を行った。一旦常温に戻した後、安息香酸30.5部(0.25モル部)を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル6を得た。得られたポリエステル6の物性を表1に示す。

10

【0155】

結晶性ポリエステル7の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,10-デカンジカルボン酸230.3部(1.0モル部)と、ジエチレングリコール108.2部(1.02モル部)、テトラブチルチタネート0.50部を入れ、190℃で5時間エステル化反応を行った。その後、反応系を220℃に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで2時間重縮合反応を行った。反応系を一旦常温に冷却した後、安息香酸30.5部(0.25モル部)、トリメリット酸2.7部(0.013モル部)を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル7を得た。得られたポリエステル7の物性を表1に示す。

20

【0156】

結晶性ポリエステル8の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,10-デカンジカルボン酸230.3部(1.0モル部)と、ジエチレングリコール108.2部(1.02モル部)、テトラブチルチタネート0.50部を入れ、190℃で5時間エステル化反応を行った。その後、反応系を220℃に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで2時間重縮合反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸30.5部(0.25モル部)、トリメリット酸4.4部(0.021モル部)を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル8を得た。得られたポリエステル8の物性を表1に示す。

30

【0157】

結晶性ポリエステル9の製造例

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置に1,10-デカンジカルボン酸230.3部(1.0モル部)と、ジエチレングリコール108.2部(1.02モル部)、テトラブチルチタネート0.50部を入れ、190℃で5時間エステル化反応を行った。その後、反応系を220℃に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150Paで2時間重縮合反応を行った。反応系を常温に冷却した後、安息香酸24.4質量部(0.20モル部)を添加し、さらに220℃で3時間反応させてポリエステル9を得た。得られたポリエステル9の物性を表1に示す。

40

【0158】

【表 1】

＜表 1：結晶性ポリエステル の物性一覧＞

	融点 (Tm)	数平均分子量	酸 価 (mgKOH/g)	水 酸 基 価 (mgKOH/g)
結晶性ポリエステル 1	83℃	4500	0.3	1.3
結晶性ポリエステル 2	82℃	1900	0.2	1.1
結晶性ポリエステル 3	83℃	6200	0.4	1.0
結晶性ポリエステル 4	84℃	10300	0.5	1.4
結晶性ポリエステル 5	57℃	4200	0.2	1.5
結晶性ポリエステル 6	96℃	3800	0.4	0.9
結晶性ポリエステル 7	82℃	4300	2.6	1.2
結晶性ポリエステル 8	81℃	4400	4.2	1.3
結晶性ポリエステル 9	81℃	4100	0.3	5.2

10

【 0 1 5 9 】

磁性トナー 1 の製造例

イオン交換水 720 部に 0.1 M - Na_3PO_4 水溶液 450 部を投入して 60 に加温した後、1.0 M - CaCl_2 水溶液 67.7 部を添加して、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

- ・ スチレン 78.0 部
- ・ n - ブチルアクリレート 22.0 部
- ・ ジビニルベンゼン 0.53 部
- ・ 結晶性ポリエステル 1 10.0 部
- ・ モノアゾ染料の鉄錯体 (T-77: 保土ヶ谷化学社製) 1.0 部
- ・ 磁性粉体 1 90.0 部
- ・ 飽和ポリエステル樹脂 10.0 部

20

(ビスフェノール A の E.O. (エチレンオキサイド) 付加物とテレフタル酸との縮合反応により得られる飽和ポリエステル樹脂: 数平均分子量 (M_n) = 5000; 酸価 = 12mgKOH/g; $T_g=68$)

【 0 1 6 0 】

上記処方をアトライター (三井三池化工機 (株)) を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を 60 に加温し、そこにパラフィンワックス (融点: 78) 10 部を添加・混合・溶解した後、重合開始剤 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 4.5 部を溶解した。

30

【 0 1 6 1 】

上記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、60、 N_2 雰囲気下において TK 式ホモミキサー (特殊機化工業 (株)) にて 12000 rpm で 10 分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 70 で 5 時間反応させた後、90 に昇温し、そのまま 2 時間攪拌した。反応終了後、懸濁液を 5 / 10min で 40 まで徐冷し、塩酸を加えて酸洗浄し、濾過・水洗した後に乾燥してトナー粒子 1 を得た。

40

【 0 1 6 2 】

一方、個数平均 1 次粒径が 12 nm のシリカをヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理して、処理後の BET 値が $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ微粉体を得た。この疎水性シリカ微粉体 1.0 部と上記トナー粒子 1 を 100 部とを、ヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合し、重量平均粒径が $7.5 \mu\text{m}$ の磁性トナー 1 を得た。磁性トナー 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

磁性トナー 2 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、パラフィンワックスの代わりにエステルワックス (ステアリルステアレート; 融点: 63) を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁

50

性トナー 2 を得た。磁性トナー 2 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

磁性トナー 3 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 2 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 3 を得た。磁性トナー 3 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 5 】

磁性トナー 4 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 3 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 4 を得た。磁性トナー 4 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 6 】

磁性トナー 5 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 4 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 5 を得た。磁性トナー 5 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 7 】

磁性トナー 6 の製造例

磁性トナー 2 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 5 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 6 を得た。磁性トナー 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 8 】

磁性トナー 7 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 6 を用い、造粒後 5 時間反応させた後に 98 に昇温したこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 7 を得た。磁性トナー 7 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 9 】

磁性トナー 8 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 7 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 8 を得た。磁性トナー 8 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 0 】

磁性トナー 9 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 8 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 9 を得た。磁性トナー 9 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 1 】

磁性トナー 10 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステル 1 の代わりに結晶性ポリエステル 9 を用いたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 10 を得た。磁性トナー 10 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 2 】

磁性トナー 11 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、90 にて 2 時間攪拌した後、懸濁液を 20 /min で急冷し、酸洗浄、濾過・水洗、乾燥したこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 11 を得た。磁性トナー 11 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 3 】

磁性トナー 12 の製造例

磁性トナー 1 の製造例において、結晶性ポリエステルの量を 10 質量部から 2 質量部に変えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー 12 を得た。磁性トナー 12 の物性を

10

20

30

40

50

表2に示す。

【0174】

磁性トナー13の製造例

磁性トナー1の製造例において、結晶性ポリエステル1の量を10質量部から31質量部に変えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー13を得た。磁性トナー13の物性を表2に示す。

【0175】

磁性トナー14の製造例

磁性トナー1の製造例において、パラフィンワックスの量を10質量部から1質量部に変えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー14を得た。磁性トナー14の物性を表2に示す。

10

【0176】

磁性トナー15の製造例

磁性トナー1の製造例において、パラフィンワックスの量を10質量部から31質量部に変えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー15を得た。磁性トナー15の物性を表2に示す。

【0177】

磁性トナー16の製造例

磁性トナー1の製造例において、パラフィンワックス（融点：78）をマイクロクリスタリンワックス（融点：85）に代えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー16を得た。磁性トナー16の物性を表2に示す。

20

【0178】

磁性トナー17の製造例

磁性トナー1の製造例において、パラフィンワックス（融点：78）をポリエチレンワックス（融点：95）に代えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー17を得た。磁性トナー17の物性を表2に示す。

【0179】

磁性トナー18の製造例

磁性トナー1の製造例において、ジビニルベンゼンの量を0.53部から0.10部に代えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー18を得た。磁性トナー18の物性を表2に示す。

30

【0180】

磁性トナー19の製造例

磁性トナー1の製造例において、ジビニルベンゼンの量を0.53部から1.20部に代えたこと以外は、上記製造例と同様にして磁性トナー19を得た。磁性トナー19の物性を表2に示す。

【0181】

磁性トナー20の製造例

磁性トナー1の製造例において、結晶性ポリエステル1を用いなかったこと以外は上記製造例と同様にして磁性トナー20を得た。磁性トナー20の物性を表2に示す。

40

【0182】

磁性トナー21の製造例

磁性トナー1の製造例において、パラフィンワックスを用いなかったこと以外は上記製造例と同様にして磁性トナー21を得た。磁性トナー21の物性を表2に示す。

【0183】

【表 2】

<表 2 トナー物性 1>

磁性トナー No.	粒径 (μ m)	平均円形度	モード円形度	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tfb (°C)	ゲル分 (%)
トナー1	7.5	0.972	0.99	83	78	84.2	35
トナー2	7.3	0.972	0.99	83	63	83.6	32
トナー3	7.2	0.973	0.99	82	78	83.5	34
トナー4	7.6	0.971	0.99	83	78	84.5	37
トナー5	7.8	0.970	0.99	84	78	84.8	33
トナー6	7.1	0.974	0.99	57	63	67.9	35
トナー7	7.8	0.970	0.99	96	78	96.2	34
トナー8	7.4	0.972	0.99	82	78	84.3	36
トナー9	7.5	0.973	0.99	81	78	83.9	38
トナー10	7.3	0.972	0.99	81	78	83.9	35
トナー11	7.5	0.972	0.99	83	78	79.2	34
トナー12	7.3	0.974	0.99	83	78	89.2	33
トナー13	7.8	0.965	0.98	83	78	83.6	32
トナー14	7.0	0.975	0.99	83	78	85.4	34
トナー15	7.7	0.966	0.98	83	78	83.9	38
トナー16	7.6	0.971	0.99	83	85	86.5	35
トナー17	7.8	0.968	0.99	83	95	87.0	33
トナー18	7.3	0.972	0.99	83	78	83.5	4
トナー19	7.4	0.972	0.99	83	78	86.9	67
トナー20	7.2	0.974	1.00	—	78	97.9	34
トナー21	6.1	0.973	0.99	83	—	97.8	36

10

20

【0184】

実施例 1

(画像形成装置)

画像形成装置として、LBP3000 (キヤノン製) 改造機を用いた。ここで、プロセススピードを 110mm / sec とし、現像バイアスとして - 430V の直流電圧 V_{dc} に 1.5kV pp、周波数 2200Hz の交番電界を重畳したものをを用いた。この条件において、磁性トナー 1 を使用し、常温常湿環境下 (23、60%RH)、及び高温高湿環境下 (32.5、80%RH) において 8 ポイントの A 文字を用い印字率を 4% とした画像にて間欠モードで 2500 枚の画出し耐久試験を行った。なお、記録媒体としては A4 の 75g / m² の紙を使用した。その結果、耐久試験初期および後で非画像部へのカブリはなく、画像濃度が 1.4 以上であり、飛び散りもなく高精彩な画像を得ることができた。

30

【0185】

また、FOX RIVER BOND 紙を用い画像濃度が 0.6 ~ 0.65 となるようにハーフトーン画像を形成し、定着器の温度を種々変えて画像を定着させた。その後、50g / cm² の加重をかけたシルボン紙で定着画像を 10 回摺擦し、摺擦後の定着画像の濃度低下率が 10% となる温度を定着開始温度とした。また、A4 の 75g / m² 紙に単位面積あたりのトナー質量が 0.6mg / cm² となるようにベタ画像を形成し、定着器の温度を種々変えて高温にてオフセットする温度を調べた。なお、高温オフセットしたか否かの判断は紙上の画像を目視観察することで行い、高温オフセットしない最高温度 (定着終了温度) を求めた。その結果、磁性トナー 1 の定着開始温度は 165 であり、定着終了温度は 230 であった。

40

【0186】

50

さらに、常温常湿環境下にて10mm×10mmの格子チャートを用い5000枚の連続耐久を行い、定着器の加圧ローラーの汚れを評価した。なお、転写媒体としては炭酸カルシウム含有量が30%の75g/m²の用紙を用いた。評価結果を表3に示す。

【0187】

本発明の実施例及び比較例で行った各評価の評価方法とその判断基準について以下に述べる。

【0188】

<画像濃度>

画像濃度はベタ画像部を形成し、このベタ画像の濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。

【0189】

<カブリ>

白画像を出力して、その反射率を東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。一方、白画像形成前の転写紙（標準紙）についても同様に反射率を測定した。フィルターとして、黒及びマゼンタトナーにはグリーンフィルターを、シアントナーにはアンバーフィルターを、イエロートナーにはブルーフィルターを用いた。白画像出力前後の反射率から、下記式を用いてカブリを算出した。

カブリ（反射率）（％）

$$= \text{標準紙の反射率（％）} - \text{白画像サンプルの反射率（％）}$$

なお、カブリの評価基準は以下の通りである。

A：非常に良好（1.5％未満）

B：良好（1.5％以上2.5％未満）

C：普通（2.5％以上4.0％未満）

D：悪い（4％以上）

【0190】

<トナー融着>

耐久試験後、トナー担持体上にトナー融着が生じているかどうか目視観察によって判断し、以下の基準にて評価した。

A：融着は発生していない。

B：わずかに融着は発生しているが、良好なレベル。

C：融着は発生しているが、画像には表れないレベルであり実用上問題なし。

D：融着は発生しており、画像上にもスジが生じているレベルで、実用上好ましくない。

【0191】

<加圧ローラー汚れ>

加圧ローラー汚れは以下の基準にて評価した。

A：加圧ローラー汚れは未発生

B：加圧ローラーは汚れているが、実用上問題無いレベル

C：加圧ローラー汚れが顕著に発生し、実用上好ましくないレベル

【0192】

実施例2～16

磁性トナー2～8、12～19を用いたこと以外は実施例1と同様に画出し耐久試験及び定着試験を行った。その結果、いずれのトナーも耐久試験初期および後で実用上問題ないレベル以上の画像が得られ、良好な定着性を示した。評価結果を表3、4に示す。

【0193】

比較例1～5

磁性トナー9～11、20、21を用いたこと以外は、実施例1と同様に画出し試験及び定着試験を行った。その結果、磁性トナー9、10の場合には、高温高湿環境下にて濃度低下を生じ、加圧ローラー汚れも顕著に発生した。磁性トナー11の場合には、低温定着性は良好なものの、高温高湿環境下での耐久中にトナー融着を生じてしまった。磁性トナー20、21

10

20

30

40

50

の場合には、耐久を通じ良好な画像が得られたが、低温定着性が悪かった。評価結果を表3、4に示す。

【0194】

【表3】

＜表3 常温常湿環境下での画出し試験結果及び定着試験の結果＞

	トナ ー	初期		耐久後		トナ ー融 着	加圧ロ ーラー 汚れ	定着開 始温度 (℃)	定着終 了温度 (℃)
		濃度	カブリ	濃度	カブリ				
実施例1	1	1.52	A	1.50	A	A	A	165	230
実施例2	2	1.48	A	1.46	A	A	A	160	225
実施例3	3	1.47	A	1.44	B	B	A	160	230
実施例4	4	1.52	A	1.50	A	A	A	170	230
実施例5	5	1.52	A	1.51	B	A	B	180	230
実施例6	6	1.45	A	1.42	B	B	B	175	215
実施例7	7	1.47	B	1.43	B	A	A	175	230
実施例8	8	1.50	A	1.46	A	A	A	170	230
実施例9	12	1.53	A	1.52	A	A	B	180	230
実施例10	13	1.45	B	1.38	B	B	A	160	225
実施例11	14	1.53	A	1.52	A	A	B	180	210
実施例12	15	1.42	B	1.37	B	B	A	160	235
実施例13	16	1.50	A	1.47	B	A	A	175	230
実施例14	17	1.47	B	1.42	B	B	B	185	240
実施例15	18	1.48	A	1.42	B	B	A	160	200
実施例16	19	1.53	A	1.52	A	A	B	175	250
比較例1	9	1.52	A	1.46	B	A	C	180	230
比較例2	10	1.52	A	1.47	B	A	C	180	230
比較例3	11	1.48	A	1.42	B	B	B	155	230
比較例4	20	1.50	A	1.48	A	A	C	195	230
比較例5	21	1.50	A	1.49	A	A	C	205	215

10

20

30

【0195】

【表 4】

＜表 4 高温高湿環境下での画出し試験結果＞

	トナー	初期		耐久後		トナー融着
		濃度	カブリ	濃度	カブリ	
実施例 1	1	1.53	A	1.50	A	A
実施例 2	2	1.49	A	1.44	A	A
実施例 3	3	1.48	A	1.39	B	B
実施例 4	4	1.52	A	1.48	A	A
実施例 5	5	1.53	A	1.47	A	B
実施例 6	6	1.45	A	1.38	B	C
実施例 7	7	1.48	A	1.44	B	B
実施例 8	8	1.42	A	1.31	A	B
実施例 9	12	1.54	A	1.52	A	A
実施例 10	13	1.44	A	1.34	B	C
実施例 11	14	1.54	A	1.51	A	A
実施例 12	15	1.42	B	1.34	B	C
実施例 13	16	1.49	A	1.44	B	B
実施例 14	17	1.46	B	1.38	B	C
実施例 15	18	1.50	A	1.39	B	C
実施例 16	19	1.55	A	1.54	A	A
比較例 1	9	1.36	B	1.14	B	C
比較例 2	10	1.39	B	1.15	B	C
比較例 3	11	1.42	B	1.36	C	D
比較例 4	20	1.51	A	1.48	A	A
比較例 5	21	1.53	A	1.51	A	A

10

20

【0196】

磁性トナー22の製造例

30

結晶性ポリエステル1を液体窒素で十分に冷却した後、スクラムジェットミル（徳寿工作所製）にて結晶性ポリエステルを粒径1 μ m以下に微粉碎した。

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体（質量比78/22） 79.0部

微粉碎した結晶性ポリエステル1 10.0部

パラフィンワックス 10.0部

モノアゾ染料の鉄錯体（T-77保土ヶ谷化学社製） 1.0部

磁性粉末1 90.0部

トナーの製造例1で用いた飽和ポリエステル 10.0部

【0197】

次いで、上記材料をブレンダーにて混合し、100℃に加熱した2軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎した後、微粉碎物を風力分級して磁性トナー粒子22を得た。その後、磁性トナー粒子22をハイブリタイザー（奈良機械社製）を用い、6000回転で3分間の処理を2回行って磁性トナー粒子22'を得た。この磁性トナー粒子22'を100部と磁性トナー1の製造例で使用したシリカ1.0質量部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合し、数平均粒径が7.4 μ mの磁性トナー22を調製した。磁性トナー22の物性を表5に示す。

40

【0198】

磁性トナー23の製造例

磁性トナー22の製造例において、結晶性ポリエステル1を液体窒素で冷却せずにスクラムジェットミル（徳寿工作所製）にて微粉碎したこと以外は、磁性トナー22の製造例と同

50

様にして磁性トナー23を得た。磁性トナー23の物性を表5に示す。

【0199】

磁性トナー24の製造例

磁性トナー22の製造例において、結晶性ポリエステル1を粉碎せずに用いたこと以外は、磁性トナー22の製造例と同様にして磁性トナー24を得た。磁性トナー24の物性を表5に示す。

【0200】

磁性トナー25の製造例

磁性トナー22の製造において、2軸エクストルーダーの温度を150に変更したこと以外は、磁性トナー22の製造例と同様にして磁性トナー25を得た。磁性トナー25の物性を表5に示す。 10

【0201】

<磁性トナー26の製造>

(樹脂微粒子分散液の調製)

スチレン	303部
n ブチルアクリレート	105部
ジビニルベンゼン	2部
ドデカンチオール	6部
四臭化炭素	4部

前記成分を混合・溶解して溶液を調製した。 20

また、非イオン性界面活性剤6部、及びアニオン性界面活性剤10部をフラスコ中でイオン交換水550部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化した。得られたエマルションに、10分間ゆっくり攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム5質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入した。次いで、系内を窒素で十分に置換した後、攪拌しながらオイルバスで70℃まで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続して、平均粒径160nmの樹脂微粒子を含有するアニオン性樹脂微粒子分散液を得た。

【0202】

(磁性体分散液の調製)

磁性粉体1	150部
非イオン性界面活性剤	10部
イオン交換水	400部

前記成分を混合・溶解し、ホモジナイザーにより10分間分散し、磁性体分散液を得た。 30

【0203】

(離型剤分散液の調製)

パラフィンワックス(融点ピーク温度 78℃)	50部
カチオン性界面活性剤	5.5部
イオン交換水	200部

前記成分に圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理を施し、中心径0.16μmの離型剤粒子を含有する離型剤分散液を得た。 40

【0204】

(結晶性ポリエステル分散液の調製)

結晶性ポリエステル1	50部
カチオン性界面活性剤	5.5部
イオン交換水	200部

前記成分に圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理を施し、中心径0.35μmの結晶性ポリエステル粒子を含有する結晶性ポリエステル分散液を得た。

【0205】

(トナーの製造)

樹脂微粒子分散液	200部
磁性体分散液	283部

離型剤分散液

64部

結晶性ポリエステル分散液

64部

ポリ塩化アルミニウム

1.23部

前記成分をホモジナイザーで十分に混合・分散した後、フラスコに入れ、加熱用オイルバス中で攪拌しながら凝集温度58℃まで加熱した。その後、58℃で60分間保持した後、さらに樹脂微粒子分散液1を30部追加して緩やかに攪拌した。

【0206】

その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で系内のpHを7.0に調整した後、フラスコを密閉し、攪拌を継続しながら90℃まで加熱した。その後、pHを4.0まで低下して5時間保持した。反応終了後、5℃/10minで室温まで徐冷し、濾過、イオン交換水による十分な洗浄を行った後、濾過、洗浄、乾燥を行い磁性粒子26を得た。得られた磁性粒子26を100質量部と、磁性トナー1の製造で使用したシリカ1.0部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合し、数平均粒径が7.3μmの磁性トナー26を得た。磁性トナー26の物性を表5に示す。

10

【0207】

<磁性トナー27の製造>

イオン交換水720部に0.1M- Na_3PO_4 水溶液450部を投入して60℃に加熱した後、1.0M- CaCl_2 水溶液67.7部を添加して、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【0208】

20

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体（質量比78/22）

79.0部

結晶性ポリエステル1

10.0部

パラフィンワックス

10.0部

モノアゾ染料の鉄錯体（T-77保土ヶ谷化学社製）

1.0部

磁性粉体1

90.0部

トナーの製造例1で用いた飽和ポリエステル

10.0部

メチルエチルケトン

80部

酢酸エチル

80部

上記成分の混合物を、アトライター（三井金属社製）を用いて3時間分散し、分散液を調整した。

30

【0209】

次いで、上記水系媒体中に上記分散液を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて12000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後、プロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の回転数を150rpmに維持し、内温を95℃に昇温して3時間保持してトナー粒子分散液を調整した。次いで、このトナー粒子分散液を5℃/10minで室温まで徐冷し、塩酸を加えて酸洗浄し、ろ過・水洗した後乾燥してトナー粒子27を得た。

このトナー粒子27の100質量部と磁性トナー1の製造で用いた疎水性シリカ微粉体の1.0質量部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合し、重量平均粒径が7.2μmの磁性トナー27を得た。磁性トナー27の物性を表5に示す。

40

【0210】

<磁性トナー28の製造>

磁性トナー27の製造において、 Na_3PO_4 水溶液の濃度を0.10Mから0.13Mに変更し、 CaCl_2 水溶液の濃度を1.0Mから1.3Mに変更し、トナーの製造例1で用いた飽和ポリエステルを使用しなかった事以外は磁性トナー27の製造と同様にして磁性トナー28を得た。磁性トナー28の物性を表5に示す。

【0211】

【表 5】

<表 5 トナー物性 2>

磁性トナー No.	粒径 (μm)	平均円形度	モード円形度	Tm1 ($^{\circ}\text{C}$)	Tm2 ($^{\circ}\text{C}$)	Tfb ($^{\circ}\text{C}$)	ゲル分 (%)
トナー22	7.4	0.949	0.95	83	78	84.2	22
トナー23	7.5	0.949	0.95	83	78	89.4	22
トナー24	7.8	0.949	0.95	83	78	95.2	24
トナー25	7.4	0.949	0.95	82	78	76.2	20
トナー26	7.3	0.958	0.97	83	78	85.3	29
トナー27	7.2	0.968	0.98	83	78	84.9	3
トナー28	7.0	0.967	0.98	83	78	84.7	3

10

【0212】

実施例17~21

磁性トナー22、23、26~28を用いたこと以外は実施例1と同様に画出し耐久試験及び定着試験を行った。その結果、いずれのトナーの場合においても、耐久試験初期および後で実用上問題ないレベル以上の画像が得られ、良好な定着性を示した。評価結果を表6、7に示す。

【0213】

比較例6、7

磁性トナー24、25を用いたこと以外は、実施例1と同様に画出し試験及び定着試験を行った。その結果、磁性トナー24、25の場合には、トナー融着、カブリが高いレベルで発生した。評価結果を表6、7に示す。

20

【0214】

【表 6】

<表 6 常温常湿環境下での画出し試験結果及び定着試験の結果>

	トナー	初期		耐久後		トナー 融着	加圧ローラー 汚れ	定着開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	定着終了温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		濃度	カブリ	濃度	カブリ				
実施例17	22	1.44	B	1.38	B	B	B	175	215
実施例18	23	1.41	B	1.34	C	B	B	185	215
実施例19	26	1.47	B	1.43	B	B	B	170	220
実施例20	27	1.48	A	1.41	B	B	B	165	200
実施例21	28	1.42	B	1.35	B	B	B	165	200
比較例6	24	1.40	C	1.32	D	C	C	185	220
比較例7	25	1.35	B	1.25	D	D	C	150	195

30

【0215】

【表 7】

＜表 7 高温高湿環境下での画出し試験結果及び定着試験の結果＞

	トナー	初期		耐久後		トナー融着
		濃度	カブリ	濃度	カブリ	
実施例 17	22	1.46	A	1.39	B	C
実施例 18	23	1.42	B	1.32	C	C
実施例 19	26	1.48	A	1.39	B	C
実施例 20	27	1.51	A	1.37	B	B
実施例 21	28	1.38	B	1.26	B	C
比較例 6	24	1.39	B	1.32	C	D
比較例 7	25	1.36	B	1.11	C	D

10

【図面の簡単な説明】

【 0 2 1 6 】

【図 1】本発明のトナーを好適に用いることができる画像形成装置の一例を示す模式的断面図。

【符号の説明】

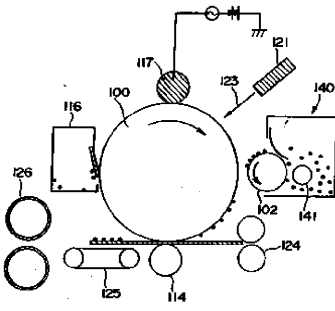
【 0 2 1 7 】

- 1 0 0 感光ドラム（像担持体、被帯電体）
- 1 0 2 現像スリーブ（磁性トナー担持体）
- 1 1 4 転写帯電ローラー（転写部材）
- 1 1 6 クリーナー
- 1 1 7 一次帯電ローラー（接触帯電部材）
- 1 2 1 レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）
- 1 2 4 レジスタローラー
- 1 2 5 搬送ベルト
- 1 2 6 定着器
- 1 4 0 現像器
- 1 4 1 攪拌部材

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(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 100120064
弁理士 松井 孝夫
(74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
(74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
(74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
(72)発明者 馬籠 道久
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 榊原 彰
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 道上 正
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 柳瀬 恵理子
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 松井 崇
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
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA12 AA13 AA15 AB03 CA08 CA14 EA03 EA06
EA07 EA10