

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6794161号
(P6794161)

(45) 発行日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(24) 登録日 令和2年11月13日(2020.11.13)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/087 3 3 1

G03G 9/097 (2006.01)

G03G 9/097 3 2 5

G03G 9/097 3 6 5

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号

特願2016-142858 (P2016-142858)

(22) 出願日

平成28年7月20日 (2016.7.20)

(65) 公開番号

特開2018-13600 (P2018-13600A)

(43) 公開日

平成30年1月25日 (2018.1.25)

審査請求日

令和1年7月9日 (2019.7.9)

(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 100120259

弁理士 桂田 健志

(72) 発明者 渡辺 裕樹

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 高橋 徹

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 小川 吉寛

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】

結着樹脂及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

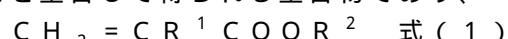
該結着樹脂は、結着樹脂Aと結着樹脂Bとを含有しており、

該結着樹脂Aは、

ビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂であり、

該ビニル系ポリマーユニットと該ポリエステルユニットとの質量比率(ビニル系ポリマーユニット/ポリエステルユニット)が10/90~50/50であり、

該ビニル系ポリマーユニットは少なくともスチレンと式(1)で表される化合物とを重合して得られる重合物であり、

(R¹:H又はメチル基、R²:炭素数1~2以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す)

該ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式(1)で表される化合物の割合が20モル%以上90モル%以下であり、

該結着樹脂Bは、

少なくとも多価アルコールと多価カルボン酸と脂肪族化合物とを縮重合して得られるポリエステル樹脂であり、

該脂肪族化合物は、炭素数2~5以上10~2以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素

10

20

数 2 5 以上 1 0 2 以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた少なくとも一種の脂肪族化合物であって、該ポリエステル樹脂の末端には該脂肪族化合物が縮合しており、
該多価アルコールは脂肪族多価アルコールを含有し、該多価アルコールの総モル数に対し、該脂肪族多価アルコールの割合が 1 モル% 以上 4 0 モル% 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該式 (1) で表される化合物の R^2 の炭素数と、
該結着樹脂 B の末端に縮合している該脂肪族化合物の炭素数と
の比が 1 : 4 ~ 1 : 1 2 である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該脂肪族多価アルコールが、エチレングリコールである請求項 1 または 2 に記載のトナーニ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法及びトナージェットに使用されるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年では複写機及びプリンターのような画像形成装置が広く普及するに従い、画像形成装置に要求される性能としては、より高速化、省エネルギー化に加えて、さらなる高画質化が求められている。

20

画像形成装置の高速化、省エネルギー化を達成するための手段の一つとして、トナーの低温定着性の改良が種々検討されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、低温定着性、耐久安定性、ワックス分散性を改良するために、結着樹脂 A と結着樹脂 B のポリエステルユニットの末端に融点が異なる脂肪族化合物が縮合し、軟化点が異なる結着樹脂 A と結着樹脂 B を混合したトナーが提案されている。

また、特許文献 2 には、保存性、定着性、耐久安定性に優れたトナーとして、アクリル成分リッチなソフトセグメントを有するビニル系共重合体ユニットを含有するトナーが提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2015 - 28622 号公報

【特許文献 2】特許第 4307367 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、セキュリティ画像などのより繊細な画像の普及に伴い、細線再現性や微小ドット再現性のさらなる改良が必要不可欠である。

40

しかしながら、特許文献 1 および 2 に開示されているトナーは、高温高湿環境において、細線再現性や微小ドット再現性のさらなる改良という観点では改善の余地がある。

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明によれば、結着樹脂及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

50

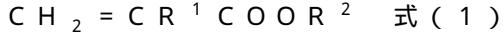
該結着樹脂は、結着樹脂Aと結着樹脂Bとを含有しており、

該結着樹脂Aは、

ビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂であり、

該ビニル系ポリマーユニットと該ポリエステルユニットとの質量比率（ビニル系ポリマーユニット/ポリエステルユニット）が10/90～50/50であり、

該ビニル系ポリマーユニットは少なくともスチレンと式（1）で表される化合物とを重合して得られる重合物であり、



(R¹ : H又はメチル基、R² : 炭素数12以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す) 10

該ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式（1）で表される化合物の割合が20モル%以上90モル%以下であり、

該結着樹脂Bは、

少なくとも多価アルコールと多価カルボン酸と脂肪族化合物とを縮重合して得られるポリエステル樹脂であり、

該脂肪族化合物は、炭素数25以上102以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数25以上102以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた少なくとも一種の脂肪族化合物であって、該ポリエステル樹脂の末端には該脂肪族化合物が縮合しており、

該多価アルコールは脂肪族多価アルコールを含有し、該多価アルコールの総モル数に対し、該脂肪族多価アルコールの割合が1モル%以上40モル%以下であるトナーが提供される。 20

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明者らは、末端に脂肪族化合物が縮合したポリエステル樹脂を用いたトナーは、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能は良好であるため、これらの性能を生かしつつ、細線再現性及び微小ドット再現性を改良するために鋭意検討を行った。 30

【0009】

その結果、下記のトナーが、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーとなることを見出した。

具体的には、本発明のトナーは、結着樹脂及び離型剤（以下、ワックスと称することもある）を含有するトナー粒子を有するトナーであって、該結着樹脂は、結着樹脂Aと結着樹脂Bとを含有する。

【0010】

該結着樹脂Aは、ビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂であり、 40

該ビニル系ポリマーユニットと該ポリエステルユニットとの質量比率（ビニル系ポリマーユニット/ポリエステルユニット）が10/90～50/50であり、

該ビニル系ポリマーユニットは少なくともスチレンと式（1）で表される化合物を重合して得られる重合物であり、



(R¹ : H又はメチル基、R² : 炭素数12以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す)

該ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式（1）で表される化合物が20モル%以上90モル%以下含有される。 50

【0011】

結着樹脂Bは、炭素数25以上102以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数25以上102以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた少なくとも一種の脂肪族化合物が末端に縮合したポリエステル樹脂である。

【0012】

本発明のトナーが、従来のトナーが有しない優れた効果を有する理由は明確ではないが、以下のように推察している。

細線再現性及び微小ドット再現性を向上させるためには、感光体上に形成された細線や微小ドットの静電潜像に対して必要十分な量のトナーを現像する必要がある。そのためには、トナーの帶電量分布を制御することが重要である。

10

【0013】

しかしながら、特に高温高湿環境下においては、トナーの帶電量分布を制御しても細線再現性及び微小ドット再現性のさらなる改良が困難であった。

そこで、本発明者らは、高温高湿環境下では、トナーの帶電量が低くなるため、トナーの凝集力の一つである非静電付着力が細線再現性及び微小ドット再現性に与える影響が大きくなると考えた。

【0014】

非静電付着力を均一に制御することで、トナーの凝集力が均一になり、トナーの流動性が向上するため、現像スリーブ上にトナーが均一にコートされる。現像スリーブ上にトナーが均一にコートされることで、トナーの現像性が良好になり、細線再現性及び微小ドット再現性が向上すると考えた。

20

本発明者らは、非静電付着力を制御するためには、トナー粒子を構成する材料がトナー粒子中に均一に存在することが重要であると考えた。トナー粒子を構成する材料がトナー粒子中に均一に存在することで、トナー粒子の表面や内部に特定の材料が局在する事がなくなるため、トナーの非静電付着力を均一に制御できる。特に、結着樹脂のような高分子材料を二種類以上組み合わせる場合においては、結着樹脂同士の分散性、あるいは相溶性を高めることができ、トナーの非静電付着力を制御するために重要である。

【0015】

即ち、本発明では、結着樹脂Aと結着樹脂Bとを組み合わせて用いることで、結着樹脂同士の相溶性が向上し、トナーの非静電付着力の均一性が向上し、従来のトナーが有しない優れた細線再現性及び微小ドット再現性を達成できたと考えられる。

30

本発明において、結着樹脂Aと結着樹脂Bとの相溶性が向上した理由は以下のとおりと考えられる。

【0016】

本発明者らは、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットのアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの構造と、結着樹脂Bの末端に縮合している脂肪族化合物の構造に着目した。これら2つは構造が似ている。そのため、これら2つのアルキル基の長さを同じにすれば、結着樹脂同士の親和性を高めることができ、相溶性を向上させることができると考えた。

【0017】

40

しかし、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットのアクリル酸エルテル及び/又はメタクリル酸エステル部のアルキル基(式(1)のR²)の炭素数が12より大きいと、トナーの保存性が損なわれることがわかった。また、結着樹脂Bの末端に縮合している脂肪族化合物の炭素数を25未満とすると、トナーの低温定着性及びワックス分散性が損なわれる事がわかった。結着樹脂Bの末端に縮合している脂肪族化合物の炭素数が102より大きいと、トナーの保存性が損なわれることがわかった。

【0018】

そこで本発明者らは、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットのアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル部の含有量に着目した。その結果、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式(1)で表

50

される化合物の割合を20モル%以上90モル%以下にすることで、結着樹脂Aと結着樹脂Bとの相溶性が良化することがわかった。ここで、ビニル系ポリマーユニットとは、ビニル系モノマーとポリエステル系モノマーのいずれとも反応しうる化合物（以下「両反応性化合物」という）を含む。

【0019】

本発明における結着樹脂Aと結着樹脂Bとを組み合わせて用いることで、低温定着性、保存性及びワックス分散性が良好であり、さらに、細線再現性及び微小ドット再現性が従来よりも良好なトナーを得ることができた。

【0020】

本発明で用いられる該結着樹脂Aは、ビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂であることが特徴である。ハイブリッド樹脂であることにより、ワックス分散性が良好になり、ワックスの効果を十分に発揮させることができるために、低温低湿環境下においてカブリが発生しにくくなる。

10

【0021】

また、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとの質量比率（ビニル系ポリマーユニット／ポリエステルユニット）は10／90～50／50であることが好ましく、20／80～40／60であることがより好ましい。ビニル系ポリマーユニットの割合を上記範囲にすることで、結着樹脂Aと結着樹脂Bとの樹脂同士の親和性が高まるという効果により、結着樹脂Bと十分な相溶性を得ることができる。これにより、トナーの非静電付着力が均一化するため、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーを提供することができる。

20

【0022】

結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットは、少なくともスチレンと式（1）で表される化合物を重合して得られる重合物であり、

ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式（1）で表される化合物の割合が20モル%以上90モル%以下であることが好ましい。ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーの総モル数に対し、式（1）で表される化合物の割合は、30モル%以上80モル%以下であることがより好ましく、40モル%以上60モル%以下であることがさらに好ましい。結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットにおいて、ビニル系モノマーの総モル数に対し、式（1）で表される化合物の割合を上記範囲にすることで、結着樹脂Bと十分な相溶性を得ることができる。これにより、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーを提供することができる。

30

【0023】

結着樹脂Bは、炭素数25以上102以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数25以上102以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた少なくとも一種の脂肪族化合物が末端に縮合したポリエステル樹脂であることが特徴である。

末端に縮合した脂肪族化合物の炭素数が25以上102以下であることにより、末端に縮合した脂肪族化合物の分子運動と結着樹脂及びワックスとの親和性のバランスが良好となり、結着樹脂Aと結着樹脂Bとの相溶性が良好となる。その結果、トナーの低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性が良好なトナーを提供することができる。

40

【0024】

“結着樹脂の末端に脂肪族化合物が縮合している”とは、例えば、末端にカルボキシ基を有する樹脂のカルボキシ基と、脂肪族化合物が有するヒドロキシ基とが縮合した状態のことである。また、末端にヒドロキシ基を有する樹脂のヒドロキシ基と、脂肪族化合物が有するカルボキシ基とが縮合した状態でもよい。ここで、「末端」は、結着樹脂Bが枝分かれ構造を取る場合は、その枝分かれした末端も含む。

【0025】

50

上記脂肪族化合物は、官能基が1価であることが重要である。1価であることにより、脂肪族化合物は結着樹脂の末端に縮合することになる。末端は他の成分と特に大きく影響する部分である。結着樹脂Bの末端に、結着樹脂Aのビニル系ポリマーユニットのアクリル酸及び/又はメタクリル酸エステルの構造に類似している脂肪族化合物が縮合することで、分子の動きやすさが向上し、結着樹脂Aと結着樹脂Bの相溶性が向上する。

【0026】

本発明において、式(1)で表されるモノマーのR²の炭素数と、結着樹脂Bの末端に縮合している脂肪族化合物の炭素数との比が1:4~1:12であることが好ましく、さらに好ましくは1:4~1:10である。式(1)で表されるモノマーのR²の炭素数と、結着樹脂Bの末端に縮合している脂肪族化合物の炭素数の比を上記範囲にすることで結着樹脂Aと結着樹脂Bの相溶性がより良化する。その結果、低温定着性、保存性及びワックス分散性の性能を損なうことなく、細線再現性及び微小ドット再現性がより良好なトナーを提供することができる。10

【0027】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂Aと結着樹脂Bの混合比率は、質量比(結着樹脂A:結着樹脂B)で10/90~90/10であることが好ましく、より好ましくは20/80~80/20であり、さらに好ましくは40/60~80/20である。結着樹脂Aと結着樹脂Bの質量比がこの範囲にあると、低温定着性、保存性及びワックス分散性がさらに良好になり、さらに結着樹脂Aと結着樹脂Bとの相溶性が向上し、細線再現性及び微小ドット再現性が良好になる。20

【0028】

また、本発明において、結着樹脂は、結着樹脂A及び結着樹脂B以外に本発明の効果を損なわない程度に、その他の樹脂を含有することができる。その他の樹脂としては、トナー用の結着樹脂であれば特に限定されることはなく使用が可能であり、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、及びフェノール樹脂等が挙げられる。

上記結着樹脂Aを構成する成分について記述する。なお、以下の成分は種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0029】

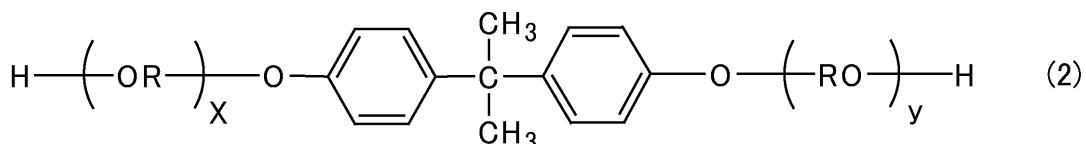
結着樹脂Aのポリエステルユニット及び結着樹脂Bを構成する2価の酸成分としては、以下のジカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；炭素数1~50のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物又はその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル。30

【0030】

一方、結着樹脂Aのポリエステルユニット及び結着樹脂Bを構成する2価のアルコール成分としては、以下のものが挙げられる。エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、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-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)、水素化ビスフェノールA、式(2)で表されるビスフェノール及びその誘導体：および式(3)で示されるジオール類。40

【0031】

【化1】

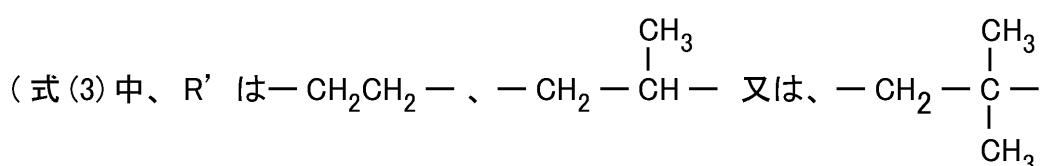
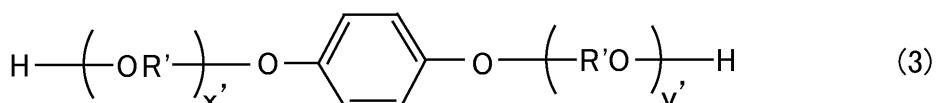


【0032】

(式(2)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0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)

【0033】

【化2】



であり、x'、y'はそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x'+y'の平均値は0~10である。)

【0034】

本発明で使用される、結着樹脂Aのポリエステルユニット及び結着樹脂Bの構成成分は、上述の2価のカルボン酸化合物および2価のアルコール化合物以外に、3価以上のカルボン酸化合物、3価以上のアルコール化合物を構成成分として含有してもよい。

3価以上のカルボン酸化合物としては、特に制限されないが、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。また、3価以上のアルコール化合物としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。

【0035】

本発明における結着樹脂Bは、2価及び3価以上のアルコール成分の総モル数に対し、脂肪族多価アルコールを1モル%以上40モル%以下含有することが好ましく、5モル%以上35モル%以下含有することがより好ましい。脂肪族多価アルコールを上記範囲内で含有することでワックス分散性、低温定着性、保存性が良好となる。

また、上記脂肪族多価アルコールは、エチレングリコールであることがより好ましい。エチレングリコールは、分子量が小さいために、結着樹脂の分子の動きやすさが向上し、結着樹脂Aと結着樹脂Bの相溶性が向上する。

【0036】

本発明において、結着樹脂Aのポリエステルユニット及び結着樹脂Bの製造方法については、特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、前述の多価カルボン酸化合物および多価アルコール化合物を混合し、エステル化反応またはエステル交換反応、および縮合反応を経て重合し、ポリエステルユニットを製造する。

結着樹脂Bの製造方法についても、特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、多価カルボン酸化合物および多価アルコール化合物と、脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族モノアルコールとを同時に混合し、エステル化反応またはエステル交換反応、および縮合反応を経て重合し、結着樹脂Bを製造する。

また、重合温度は、特に制限されないが、180以上290以下の範囲が好ましい。ポリエステルユニットの重合に際しては、例えば、チタン系触媒、スズ系触媒、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。特に、本発明における結着樹脂は、チタン系触媒を使用して重合されたポリエステルユニットを含

10

20

30

40

50

有することがより好ましい。

【0037】

チタン系触媒の具体例としては、以下のものが挙げられる。チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2$]、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート [$Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2$]、チタンジペンチレートビストリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2$]、チタンジエチレートビストリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2$]、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2$]、チタンジステアレートビストリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2$]、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミネート [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_1(C_3H_7O)_3$]、チタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミネート) [$Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)_1$] 等。これらの中ではチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート及びチタンジペンチレートビストリエタノールアミネートが好ましい。
10

【0038】

この他のチタン系触媒の具体例としては、テトラ-n-ブチルチタネート [$Ti(C_4H_9O)_4$]、テトラプロピルチタネート [$Ti(C_3H_7O)_4$]、テトラステアリルチタネート [$Ti(C_{18}H_{37}O)_4$]、テトラミリスチルチタネート [$Ti(C_{14}H_{29}O)_4$]、テトラオクチルチタネート [$Ti(C_8H_{17}O)_4$]、ジオクチルジヒドロキシオクチルチタネート [$Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2$]、ジミリスチルジオクチルチタネート [$Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2$] 等で挙げられ、これらの中ではテトラステアリルチタネート、テトラミリスチルチタネート、テトラオクチルチタネート及びジオクチルジヒドロキシオクチルチタネートが好ましい。これらは、例えばハロゲン化チタンを対応するアルコールと反応させることにより得ることができる。
20

【0039】

また、チタン系触媒は、芳香族カルボン酸チタン化合物を含むことが、より好ましい。芳香族カルボン酸チタン化合物は、芳香族カルボン酸とチタンアルコキシドとが反応することにより得られるものであることが好ましい。また、芳香族カルボン酸としては、2価以上の芳香族カルボン酸(即ち、2つ以上のカルボキシ基を有する芳香族カルボン酸)及び/又は芳香族オキシカルボン酸であることが好ましい。
30

【0040】

上記の2価以上の芳香族カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類又はその無水物、トリメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸類又はその無水物、エステル化物等が挙げられる。また、上記芳香族オキシカルボン酸としては、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシカルボン酸、没食子酸、マンデル酸、トロパ酸等が挙げられる。これらの中でも、芳香族カルボン酸としては2価以上のカルボン酸を用いることがより好ましく、特にイソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフタレンジカルボン酸を用いることが好ましい。
40

【0041】

スチレン以外のビニル系ポリマーユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなスチレン系モノマー及びアクリル酸系モノマーが挙げられる。

スチレン系モノマーとしては、以下のものが挙げられる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-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシリスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシリスチレン、p-n-ドデシリスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン
50

、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンなどのスチレン誘導体。

【0042】

アクリル酸系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、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-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-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸及びアクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、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などの-メチレン脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体。

上記アクリル酸モノマーは、アクリル酸、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルが結着樹脂Aと結着樹脂Bの相溶性を向上させる点で好ましく、アクリル酸-2-エチルヘキシルがより好ましい。

【0043】

さらに、ビニル系ポリマーユニットのモノマーとしては、以下のものが挙げられる。2-ヒドロキシリルエチルアクリレート、2-ヒドロキシリルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシリルプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンなどのヒドロキシ基を有するモノマー。

【0044】

ビニル系ポリマーユニットには、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、以下のものが挙げられる。エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンなどの不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸などの不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物などの不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルなどの不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸などの-, -不飽和酸の酸無水物；該-, -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシ基を有するモノマー。

【0045】

また、上記ビニル系ポリマーユニットは、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。架橋性モノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、芳香族基及びエー

10

20

30

40

50

テル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、ポリエステル型ジアクリレート類、及び多官能の架橋剤。

上記芳香族ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる

【0046】

上記アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、以下のものが挙げられる。エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの。

10

【0047】

上記エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、以下のものが挙げられる。ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの。

【0048】

上記芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名MANDA(日本化薬(株))が挙げられる。

20

【0049】

上記多官能の架橋剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。ペンタエリスリトルトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート。

30

【0050】

上記ビニル系ポリマーユニットは、重合開始剤を用いて製造された樹脂であっても良い。これらの重合開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.05質量部以上、10質量部以下で用いることが好ましい。

このような重合開始剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、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(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルベンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサンノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキ

40

50

シルパー-オキシジカーボネート、ジ-n-プロビルパー-オキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパー-オキシカーボネート、ジメトキシソプロピルパー-オキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パー-オキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパー-オキサイド、t-ブチルパー-オキシアセテート、t-ブチルパー-オキシソブチレート、t-ブチルパー-オキシネオデカノエイト、t-ブチルパー-オキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパー-オキシラウレート、t-ブチルパー-オキシベンゾエイト、t-ブチルパー-オキシソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパー-オキシソフタレート、t-ブチルパー-オキシアリルカーボネート、t-アミルパー-オキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパー-オキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパー-オキシアゼレート。

10

【0051】

上述のように、結着樹脂Aは、ビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂である。

そのため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物（以下「両反応性化合物」という）を用いて重合を行うことが好ましい。このような両反応性化合物としては、前記の縮重合系樹脂のモノマー及び付加重合系樹脂のモノマー中の、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸、及びフマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。これらのうち、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル酸が好ましく用いられる。

本発明において、両反応性化合物は、ビニル系ポリマーユニットの重合に用いられるビニル系モノマーとして用いる。

20

【0052】

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、ビニル系ポリマーユニットの原料モノマーとポリエステルユニットの原料モノマーを同時に、もしくは順次反応させることにより得ることができる。例えば、ビニル系ポリマーユニットの原料モノマーを付加重合反応させた後、ポリエステルユニットの原料モノマーを縮重合反応させた場合は、分子量コントロールが容易となる。

【0053】

本発明において、結着樹脂Bは、炭素数25以上102以下の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数25以上102以下の脂肪族モノアルコールからなる群より選ばれた少なくとも一種の脂肪族化合物が末端に縮合しているポリエステル樹脂であることが重要である。

30

本発明の結着樹脂Bに用いられる脂肪族化合物は、特定の炭素数を有する脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族モノアルコールであれば、その他は特に制限はされない。例えば、1級、2級、3級のいずれでも用いることができる。

【0054】

具体的には、脂肪族モノカルボン酸としては、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、テトラコンタン酸、ペニタコンタン酸などが挙げられる。

また、脂肪族モノアルコールとしては、セリルアルコール、メリシルアルコール、テトラコンタノールなどが挙げられる。

【0055】

また、本発明の結着樹脂Bに用いられる脂肪族化合物は、本発明で規定する炭素数を有する脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族モノアルコールであれば使用することができる。脂肪族炭化水素系ワックスからヒドロキシ基又はカルボキシ基を有するワックスを生成する変性工程を経て生成された変性ワックスも使用することができる。かかる変性ワックスは、例えば、酸変性された脂肪族炭化水素系ワックス、アルコール変性された脂肪族炭化水素系ワックスを含む。

40

【0056】

これら変性ワックスは、1価の酸変性ワックス又はアルコール変性ワックスが、40質量%以上含まれていれば、未変性又は多価の成分が含まれる混合物であっても本発明の効果を損なうことはない。

上記酸変性された脂肪族炭化水素系ワックス、及び、アルコール変性された脂肪族炭化

50

水素系ワックスの具体例として、以下のものが挙げられる。

【0057】

本発明における酸変性された脂肪族炭化水素系ワックスとしては、ポリエチレン又はポリプロピレンをアクリル酸などの1価の不飽和カルボン酸により変性されているものが好ましい。なお、酸変性ワックスの融点は、分子量により制御できる。

本発明におけるアルコール変性された脂肪族炭化水素系ワックスの内、1級のアルコール変性脂肪族炭化水素系ワックスを得るための手法としては、例えば、以下のものが挙げられる。エチレンを、チーグラー触媒を用いて重合し、重合終了後、酸化して触媒金属とポリエチレンとのアルコキシドを生成した後、加水分解する手法。

【0058】

また、2級のアルコール変性脂肪族炭化水素系ワックスを製造する工程として、例えば、脂肪族炭化水素系ワックスを、好ましくはホウ酸および無水ホウ酸の存在下で、分子状酸素含有ガスで液相酸化することにより得られる。得られた炭化水素系ワックスは、さらにプレス発汗法による精製、溶剤を使用した精製、水添処理、硫酸での洗浄後に活性白土による処理をおこなってもよい。触媒としてはホウ酸と無水ホウ酸の混合物を使用することができる。ホウ酸と無水ホウ酸との混合比（ホウ酸／無水ホウ酸）はモル比で1～2、好ましくは1.2～1.7の範囲が好ましい。

【0059】

使用されるホウ酸と無水ホウ酸の添加量は、その混合物をホウ酸量に換算して、原料の脂肪族炭化水素1モルに対して0.001～10モル、特に0.1～1モルが好ましい。

ホウ酸／ホウ酸無水物以外に、メタホウ酸及びピロホウ酸も使用可能である。また、アルコールとエステルを形成するものとしてホウ素の酸素酸、リンの酸素酸、及びイオウの酸素酸が挙げられる。具体的には、ホウ酸、硝酸、リン酸又は硫酸が挙げられる。

【0060】

反応系に吹き込む分子状酸素含有ガスとしては酸素、空気、またはそれらを不活性ガスで希釈した広範囲のものが使用可能である。ガスは酸素濃度が1～30体積%であることが好ましく、より好ましくは3～20体積%である。

液相酸化反応は通常溶媒を使用せず、原料の脂肪族炭化水素の溶融状態下で行なわれる。反応温度は120～280、好ましくは150～250である。反応時間は1～15時間が好ましい。

【0061】

ホウ酸と無水ホウ酸は予め混合して、反応系に添加することが好ましい。またホウ酸と無水ホウ酸の混合触媒の添加温度は100～180が好ましく、より好ましくは110～160である。

反応終了後に反応混合物に水を加え、生成した脂肪族炭化水素系ワックスのホウ酸エステルを加水分解・精製することで、所望の官能基を有するアルコール変性された脂肪族炭化水素系ワックスが得られる。

【0062】

上述の脂肪族化合物の中でも、脂肪族モノアルコールが好ましく、アルコール変性された脂肪族炭化水素系ワックスがより好ましい。

結着樹脂Bの末端に縮合する脂肪族化合物は、1級のアルコール変性脂肪族炭化水素系ワックスがより好ましい。1級のアルコール変性脂肪族炭化水素系ワックスのとしては、例えばポリエチレンの片末端をヒドロキシ基で変性したワックスが結着樹脂Aと結着樹脂Bの相溶性を向上させるため好ましい。

脂肪族化合物を結着樹脂Bの末端に縮合する方法は、特に限定されない。結着樹脂Bを製造する際、結着樹脂Bが有するポリエステルユニットを構成するモノマーに脂肪族化合物を同時に添加し、縮重合を行うことが好ましい。

【0063】

上記脂肪族化合物の添加量は、ポリエステルを構成するモノマーの合計質量100質量部に対して、1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、3質量部以上7質量部

10

20

30

40

50

以下であることがより好ましい。脂肪族化合物の添加量を上記範囲内にすることで、カブリが良好となる。本発明において、ポリエステルを構成するモノマーの合計質量100質量部の中に上記脂肪族化合物は含まない。

【0064】

本発明において、トナーに離型性を与えるために、離型剤(ワックス)を含有する。
本発明に用いられるワックスの一例としては、次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、オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化型ワックス；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；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などの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；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などの飽和脂肪酸ビスマミド類；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などの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などの芳香族系ビスマミド類；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などの脂肪族金属塩(一般的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などのビニル系共重合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などの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など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などが挙げられる。

【0065】

本発明において、トナー中の分散のしやすさ、離型性の高さ及び本発明の特徴である、結着樹脂Bの末端に縮合した脂肪族化合物に由来するユニットとの親和性の観点から、炭化水素系ワックスが特に好ましい。

例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒で重合した低分子量の炭化水素；石炭又は天然ガスから合成されるフィッシャートロブッシュワックス；高分子量のオレフィンポリマーを熱分解して得られるオレフィンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。この中でも、トナー中の分散のしやすさ、離型性の高さ及び結着樹脂Bの末端に縮合した脂肪族化合物に由来するユニットとの親和性の観点から、フィッシャートロブッシュワックスが好ましい。

【0066】

ワックスを添加するタイミングは、トナー製造時に添加してもよいし、結着樹脂の製造時に添加してもよい。また、これらワックスは、一種類を単独で使用してもよいし二種類以上を併用して使用してもよい。ワックスは、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下添加することが好ましく、1質量部以上10質量部以下がより好ましい。1質量部以上20質量部以下添加することでワックスの離型効果が効果的に得られ、カブリも良好となる。

該ワックスの融点は、本発明の結着樹脂への分散性をより向上させるために、60以上150以下であることが好ましく、70以上140以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0067】

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良い。

本発明のトナーを非磁性トナーとして用いる場合には、必要に応じて、着色剤としてカーボンブラックやその他、従来知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。着色剤の添加量は結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上60質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5質量部以上50質量部以下である。

【0068】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合には、磁性酸化鉄粒子を用いることができる。具体的には、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの磁性酸化鉄粒子、及び他の金属酸化物粒子を含む磁性酸化鉄粒子等が挙げられる。磁性酸化鉄粒子としては従来、以下のものが知られている。四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄(- Fe_2O_3)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミウム($\text{Cd}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$)、酸化鉄ガドリニウム($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル(NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFeO_3)、鉄粉(Fe)等。特に好適な磁性酸化鉄粒子は四三酸化鉄又は三二酸化鉄の微粉末である。また上述した磁性酸化鉄粒子を単独であるいは2種以上の組合せで選択使用することもできる。

本発明のトナーに使用される磁性酸化鉄粒子の形状は、トナー中の分散性がより良好な八面体がより好ましい。

磁性酸化鉄粒子の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、30質量部以上100質量部以下が好ましい。

【0069】

本発明のトナーには、その帯電特性を安定化させるために電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、その種類や他のトナー粒子構成材料の物性によっても異なるが、一般的に、トナー中に結着樹脂100質量部当たり0.1質量部以上10質量部以下含まれることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0070】

電荷制御剤としてトナーを負帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属錯体(モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体)；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体が挙げられる。この中でも特に、安定な帯電特性が得られる芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩が好ましい。

【0071】

また、電荷制御樹脂も好ましく用いることができる。電荷制御樹脂としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基もしくはスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体を用いることができる。スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体としては、特にスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマー又はスルホン酸基含有メタクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上含有する重合体が好ましい。より好ましくは5質量%以上含有する重合体である。

電荷制御樹脂は、上述の電荷制御剤と併用することが好ましい。

【0072】

一方、電荷制御剤としてトナーを正帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボ

10

20

30

40

50

レート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体；ホスホニウム塩などのオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の電荷制御剤が好ましい。

【0073】

本発明のトナーは、キャリアと混合して2成分現像剤として使用してもよい。キャリアとしては、通常のフェライト、マグネタイト等のキャリアや樹脂コートキャリアを使用することができる。また、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアコアも用いることができる。10

【0074】

樹脂コートキャリアは、キャリアコア粒子とキャリアコア粒子表面を被覆（コート）する樹脂である被覆材からなる。被覆材に用いられる樹脂としては、以下のものが挙げられる。スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体等のスチレン-アクリル系樹脂；アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有樹脂；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリビニルブチラール；アミノアクリレート樹脂。その他には、アイオモノマー樹脂やポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、20単独あるいは複数を併用して用いることができる。

【0075】

本発明のトナーにおいて、トナー表面への流動性付与能が高い、一次粒子の個数平均粒径がより小さい流動性向上剤を使用することが好ましい。該流動性向上剤としては、トナーに外添することにより、添加前に比べて添加後の流動性が増加し得るものならば使用可能である。例えば、以下のものが挙げられる。フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末などのフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末などのシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルなどの処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末。流動性向上剤は、窒素吸着によるBET法で測定した比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。30上記流動性向上剤の添加量は、トナー100質量部に対して、0.01質量部以上8質量部以下が好ましく、より好ましくは0.1質量部以上4質量部以下である。

【0076】

本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

例えば、研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられる。これらの外添剤はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて十分混合し本発明のトナーを得ることができる。40

本発明のトナーの製造方法の一例として粉碎法を以下に記載するが、本発明のトナーの製造方法はこれに限定される訳ではない。

【0077】

例えば、結着樹脂A、結着樹脂B及び離型剤、並びに必要に応じて、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー又は、ボールミルなどの混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーなどの熱混練機を用いて溶融混練する。そして、冷却固化後に粉碎及び分級を行い、トナーを得る。さらに、必要に応じて、該トナーにシリカ微粒子等をヘンシェルミキサーなどの混合機により十分混合し、流動性向上剤が添加されたトナーとすることもできる。50

【0078】

混合機としては、以下のものが挙げられる。ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）；スーパーミキサー（（株）カワタ製）；リボコーン（（株）大川原製作所製）；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（株）製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工（株）製）；レーディゲミキサー（（株）マツボ一製）。

【0079】

混練機としては、以下のものが挙げられる。KRCニーダー（（株）栗本鉄工所製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械（株）製）；TEX二軸混練機（（株）日本製鋼所製）；PCM混練機（（株）池貝製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（（株）井上製作所製）；ニーデックス（日本コークス工業（株）製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（（株）森山製作所製）；バンバリーミキサー（（株）神戸製鋼所製）。

10

【0080】

粉碎機としては、以下のものが挙げられる。カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン（株）製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業（株）製）；クロスジェットミル（（株）栗本鉄工所製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング（株）製）；SKジェット・オーミル（（株）セイシン企業製）；クリプトロン（川崎重工業（株）製）；ターボミル（フロイント・ターボ（株）製）；スーパーローター（日清エンジニアリング（株）製）。

20

【0081】

分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロンクラッシャイナー、スペディッククラシファイナー（（株）セイシン企業製）；ターボクラッシャイナー（日清エンジニアリング（株）製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ、TTSPセパレータ（ホソカワミクロン（株）製）；エルボージェット（日鉄鉱業（株）製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業（株）製）；YMマイクロカット（ユーラステクノ（株）製）。

【0082】

粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業（株）製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（（株）徳寿工作所製）；バイブラソニックシステム（（株）ダルトン製）；ソニクリーン（新東工業（株）製）；ターボスクリーナー（フロイント・ターボ（株）製）；ミクロシフター（横野産業（株）製）；円形振動篩い。

30

次に、本発明に係る各物性の測定方法について記載する

【0083】

本発明におけるトナーの体積平均粒径（D4）は4～10 μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは5～9 μmの範囲であり、さらに好ましくは6～9 μmの範囲である。粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールター・カウンターのマルチサイザーを用いて行った。

【0084】

40

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

【0085】

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（株）製）が使用できる。

50

なお、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った。

【0086】

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10·0μm」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2μmから60μmまでに設定する。 10

具体的な測定法は以下の通りである。

【0087】

(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、専用ソフトの「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を入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、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（株）製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3mL加える。 20

【0088】

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」（日科機バイオス（株）製）を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約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。 30

【0089】

(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。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(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ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。なお、前記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。前記専用ソフトでグラフ／個数%と設定したときの、「分析／個数統計値（算術平均）」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。 40

【実施例】

【0090】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれらに制約されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0091】

<結着樹脂A-1の製造例>

(ポリエステルユニットの处方)

10

20

30

40

50

- ・ビスフェノールAプロピレンオキサイド(2.2mol付加物) : 100.0モル部
- ・テレフタル酸 : 63.0モル部
- ・無水トリメリット酸 : 37.0モル部

【0092】

上記ポリエステルユニットを構成するモノマーの混合物70質量部を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて160で攪拌した。

そこに、下記の材料を滴下ロートから4時間かけて滴下し、160で5時間反応させた。

- ・ビニル系ポリマーユニットを構成するビニル系モノマー(スチレン35.0モル部と2
- エチルヘキシルアクリレート:60.0モル部と両反応性化合物としてアクリル酸5.
- 0モル部) 30質量部
- ・重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 1質量部

【0093】

その後、210に昇温して、ポリエステルユニットを構成するモノマー成分の総量に対して0.2質量部のチタンテトラブトキシドを添加し、重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂A-1を得た。

【0094】

<結着樹脂A-2～A-17の製造例>

ビニル系モノマー及びビニル系ポリマーユニットとポリエステルユニットの比を表1に示す様に変更する以外は、結着樹脂A-1の製造例に従い、結着樹脂A-2～A-17を得た。

表中、StAcはビニル系ポリマーユニットと、PESはポリエステルユニットと記載する。

【0095】

10

20

【表1】

表1

結着樹脂 NO	ビニル系モノマー*1			StAc/PES 比*2	式(1)で表わ されるモノ マーのR ² の 炭素数
	St	アクリル 成分	両反応性 化合物(ア クリル酸)		
A-1	35	(1)60	5	30/70	8
A-2	35	(1)60	5	20/80	8
A-3	35	(1)60	5	40/60	8
A-4	35	(1)60	5	10/90	8
A-5	35	(1)60	5	50/50	8
A-6	55	(1)40	5	50/50	8
A-7	25	(1)70	5	50/50	8
A-8	65	(1)30	5	50/50	8
A-9	15	(1)80	5	50/50	8
A-10	5	(1)90	5	50/50	8
A-11	75	(1)20	5	50/50	8
A-12	75	(2)20	5	50/50	4
A-13	3	(2)95	2	50/50	4
A-14	80	(2)15	5	50/50	4
A-15	75	(2)20	5	60/40	4
A-16	75	(2)20	5	5/95	4
A-17	80	(2)15	5	5/95	4

St:スチレン

アクリル成分:(1)2-EHA:2-エチルヘキシルアクリレート、(2)BA:ブチルアクリレート

*1 ビニル系モノマー全体の質量を100とした時のモル比

*2 樹脂モノマー全体の質量を100とした時の質量比

【0096】

<結着樹脂B-1の製造例>

- ・ビスフェノールAエチレンオキサイド(2.2mol付加物): 33.0モル部
- ・ビスフェノールAプロピレンオキサイド(2.2mol付加物): 40.0モル部
- ・エチレングリコール: 27.0モル部
- ・テレフタル酸: 100.0モル部

【0097】

上記ポリエステルユニットを構成するモノマー100質量部及び1級のアルコール変性ワックス(ポリエチレンの片末端をヒドロキシ基で変性した平均炭素数50のワックス)5質量部をチタンテトラブトキシド500ppmと共に5リットルオートクレーブに混合した。そこに、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内にN₂ガスを導入しながら230℃で縮重合反応を行った。反応終了後に容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂B-1を得た。

結着樹脂A-1に使用した式(1)で表されるモノマーのR²の炭素数と結着樹脂B-1に使用した脂肪族化合物の炭素数の比は1:6であった。

【0098】

<結着樹脂B-2～B-15の製造例>

脂肪族化合物の炭素数、含有量、及び種類、並びにアルコール成分として、ビスフェノールAエチレンオキサイド(2.2mol付加物)、ビスフェノールAプロピレンオキサイド(2.2mol付加物)、エチレングリコールを表2に示す様に変更した。

表中、ビスフェノールAエチレンオキサイド(2.2mol付加物)は、BPA-EO

10

20

40

50

と、ビスフェノールAプロピレンオキサイド(2.2mol付加物)は、BPA-POと、エチレングリコールは、EGと記載する。

これら以外は、接着樹脂B-1の製造例に従い、接着樹脂B-2~B-15を得た。

なお、1級のアルコール変性ワックスは、表2に示した炭素数を有したポリエチレンの片末端をヒドロキシ基で変性したワックスを用い、酸変性ワックスは、表2に示した炭素数を有したポリエチレンワックスをアクリル酸で変性したワックスを用いた。

【0099】

【表2】

表2

接着樹脂No.	脂肪族化合物			アルコール成分		
	炭素数	含有量 (質量部)	種類	BPA-EO (モル部)	BPA-PO (モル部)	EG
B-1	50	5	アルコール	33	40	27
B-2	50	3	アルコール	55	40	5
B-3	50	7	アルコール	25	40	35
B-4	80	10	アルコール	59	40	1
B-5	32	1	アルコール	20	40	40
B-6	32	11	アルコール	59	40	1
B-7	32	0.5	アルコール	59	40	1
B-8	32	0.5	アルコール	59.5	40	0.5
B-9	32	0.5	アルコール	15	40	45
B-10	96	0.5	アルコール	15	40	45
B-11	102	0.5	アルコール	15	40	45
B-12	102	0.5	酸	15	40	45
B-13	102	0.5	酸	60	40	-
B-14	105	0.5	酸	60	40	-
B-15	-	-	-	60	40	-

【0100】

<実施例1>

(トナーNo.1の製造例)

- ・接着樹脂A-1 : 70 質量部
- ・接着樹脂B-1 : 30 質量部
- ・フィッシャートロップッシュワックス(融点105℃) : 5 質量部
- ・磁性酸化鉄粒子a : 90 質量部

(個数平均粒径0.20μm、Hc(抗磁力)=10kA/m、s(飽和磁化)=83A m²/kg、r(残留磁化)=13Am²/kg)

- ・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 : 1 質量部

【0101】

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。このとき、混練された樹脂の温度が150℃になるように滞留時間をコントロールした。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を利用した多分割分級機(日鉄鉱業(株)製 エルボジェット分級機)を用いて分級し、重量平均粒径(D4)が7μmのトナーを得た。該トナー100質量部に対し、下記の材料を外添混合し、目開き150μmのメッシュで篩い、トナーNo.1を得た。

- ・疎水性シリカ微粉体(BET法で測定した窒素吸着による比表面積が140m²/g、疎水化処理としてヘキサメチルジシラザン処理) 1.0 質量部
 - ・チタン酸ストロンチウム(体積平均粒径1.6μm) 3.0 質量部
- トナーNo.1について、下記の様な評価を行った。

【0102】

10

20

30

40

50

画質の評価は、市販のデジタル複写機（image RUNNER 4051 キヤノン（株）製）のプロセススピードを311mm／秒に改造して行った。評価紙はCS-680（68.0g/m²紙、A4）（キヤノンマーケティングジャパン（株）より販売）を用いた。また、繰り返し使用試験における出力画像は、印字率5%の画像を用いた。

【0103】

<常温常湿環境における画像濃度とカブリの評価>

常温常湿（温度23℃、相対湿度50%）環境下で1万の画像を出力した。1万枚出力後に20mm四方のベタ黒パッチが現像域内に5箇所配置されたオリジナル画像を出力し、その5点平均を画像濃度とした。

なお、画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計（X-rite社製、X-rite 500 Series）を用いて測定した。10

A：画像濃度1.45以上。

B：画像濃度1.40以上1.45未満。

C：画像濃度1.35以上1.40未満。

D：画像濃度1.35未満。

【0104】

次に、べた白画像を出力し、以下の基準でカブリを評価した。なお、測定は反射率計（リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製）を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度の最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Dr-Dsをカブリ量としてカブリの評価を行った。したがって、数値が小さいほどカブリが抑制させていることを示す。20

（評価基準）

A：カブリ量が1.0未満。

B：カブリ量が1.0以上2.0未満。

C：カブリ量が2.0以上3.0未満。

D：カブリ量が3.0以上。

【0105】

<高温高湿環境における画像濃度とカブリの評価>

高温高湿（温度30℃、相対湿度80%）環境下で1万の画像を出力した。1万枚出力後に20mm四方のベタ黒パッチが現像域内に5箇所配置されたオリジナル画像を出力し、その5点平均を画像濃度とした。30

なお、画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計（X-rite社製、X-rite 500 Series）を用いて測定した。

なお、画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計（X-rite社製、X-rite 500 Series）を用いて測定した。

A：画像濃度1.40以上。

B：画像濃度1.35以上1.40未満。

C：画像濃度1.30以上1.35未満。

D：画像濃度1.30未満。

【0106】

次に、べた白画像を出力し、以下の基準でカブリを評価した。なお、測定は反射率計（リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製）を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度の最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Dr-Dsをカブリ量としてカブリの評価を行った。したがって、数値が小さいほどカブリが抑制させていることを示す。40

（評価基準）

A：カブリ量が1.0未満。

B：カブリ量が1.0以上2.0未満。

C：カブリ量が2.0以上3.0未満。

D：カブリ量が3.0以上4.0未満。

【0107】

<微小ドット再現性>

微小ドット再現性の評価は、高温高湿（温度30℃、相対湿度80%）環境下で1万枚の画像を出力した後に、高温高湿環境下で48時間以上静置して十分に吸湿した評価紙を用いてプリントを行った。画像は孤立1ドットのハーフトーンチャートを用い、下記判断基準により判定した。

【0108】

(評価基準)

A：ドットを忠実に再現している。

B：目視でわずかにドットサイズの変化が確認できる。

C：目視でドットサイズの変化が確認できるが軽微なレベル。

D：目視でドットサイズの変化がはっきりと確認できる。

10

【0109】

<細線再現性>

細線再現性の評価は、高温高湿（温度30℃、相対湿度80%）環境下で1万枚の画像を出力した後、線幅3ピクセルの格子模様がA4用紙全面に印刷された画像（印字面積比率4%）を印刷し、以下の評価基準で細線再現性を評価した。3ピクセルの線幅は理論上 $127\mu m$ である。画像の線幅をマイクロスコープVK-8500（（株）キーエンス製）で測定した。無作為に5点選んで線幅を測定し、最小値と最大値を除いた3点の平均値をd(μm)としたとき、細線再現性指数として下記のLを定義した。

20

$$L(\mu m) = |127 - d|$$

Lは理論上の線幅 $127\mu m$ と、出力された画像上の線幅dとの差を定義したものである。dは 127 より大きくなる場合と、小さくなる場合とがあるため、差の絶対値として定義している。Lが小さいほど優れた細線再現性を示す。

【0110】

(評価基準)

A：Lが $0\mu m$ 以上 $10\mu m$ 未満。B：Lが $10\mu m$ 以上 $15\mu m$ 未満。C：Lが $15\mu m$ 以上 $20\mu m$ 未満。D：Lが $20\mu m$ 以上。

30

【0111】

<低温低湿における画像濃度とカブリの評価>

低温低湿（温度15℃、相対湿度10%）環境下で1万の画像を出力した。1万枚出力後に $20mm$ 四方のベタ黒パッチが現像域内に5箇所配置されたオリジナル画像を出力し、その5点平均を画像濃度とした。

なお、画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計（X-rite社製、X-rite 500 Series）を用いて測定した。

なお、画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計（X-rite社製、X-rite 500 Series）を用いて測定した。

A：画像濃度1.45以上。

40

B：画像濃度1.40以上1.45未満。

C：画像濃度1.35以上1.40未満。

D：画像濃度1.35未満。

【0112】

次に、べた白画像を出力し、以下の基準でカブリを評価した。なお、測定は反射率計（リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製）を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度の最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Dr-Dsをカブリ量としてカブリの評価を行った。したがって、数値が小さいほどカブリが抑制させていることを示す。

(評価基準)

50

- A : カブリ量が 1 . 0 未満。
- B : カブリ量が 1 . 0 以上 2 . 0 未満。
- C : カブリ量が 2 . 0 以上 3 . 0 未満。
- D : カブリ量が 3 . 0 以上 4 . 0 未満。

【 0 1 1 3 】

<低温定着性 >

低温定着性の評価は、市販のデジタル複写機 (image RUNNER 4051 キヤノン(株)製) のプロセススピードを 311 mm / 秒に改造して、常温常湿 (温度 23 、相対湿度 50 %) 環境下で行った。評価紙は O C E R E D L A B E L (80 g / m² 紙、 A3) を用いた。20 mm × 20 mm サイズのハーフトーンのパッチを A3 用紙に均等に 9 点書かせて、画像濃度が 0 . 6 になるように現像バイアスを設定した。次いで、定着器の加圧ローラーの温度が 23 以下になるまで冷却した後、20 枚片面で連続通紙した。 10

【 0 1 1 4 】

低温定着性評価用のサンプルとして、1枚目、3枚目、5枚目、10枚目、20枚目をサンプリングし、得られた定着画像に、4 . 9 kPa の荷重をかけ、シルボン紙によりその定着画像を 5 往復摺擦した。5サンプルの内、摺擦前後の前記 9 点の画像濃度低下率の平均値の最悪値を、各温度の画像濃度低下率とした。定着温度を 170 から 210 まで 5 おきに変えて、画像濃度低下率を順次測定し、画像濃度低下率が初めて 20 % 以下となった定着温度を定着開始温度とし、これを基準に低温定着性を評価した。例えば、定着温度 170 で画像濃度低下率が 20 % 超であったが、定着温度 175 で画像濃度低下率が 20 % 以下となった場合、175 を定着開始温度とした。 20

なお、画像濃度は、マクベス濃度計 (RD - 914 ; マクベス社製) により、S P I 補助フィルターを用いて測定した。

【 0 1 1 5 】

(評価基準)

- A : 定着開始温度が 180 未満。
- B : 定着開始温度が 180 以上 190 未満。
- C : 定着開始温度が 190 以上 200 未満。
- D : 定着開始温度が 200 以上。 30

【 0 1 1 6 】

<保存性 >

保存性の評価は、トナー 5 g を 50 cc 樹脂製カップに取り、温度 50 / 相対湿度 10 % で 3 日間静置し、凝集塊の有無を調べ評価した。

(評価基準)

- A : 凝集塊発生せず。
- B : 軽微な凝集塊が発生、軽い振とうで解れる。
- C : 軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと解れる。
- D : 凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない。

以上の各評価項目において、実施例 1 のトナーは全て A ランクであった。 40

【 0 1 1 7 】

<実施例 2 ~ 22 >

(トナー N o . 2 ~ 22 の製造例)

実施例 1 において、トナーの処方を表 3 に示すように結着樹脂の種類を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、トナー N o . 2 ~ 22 を製造した。そして、トナー N o . 2 ~ 22 について、実施例 1 と同様の方法で評価した。評価結果を表 4 に示す。

なお、実施例 8 ~ 22 は、参考例として記載するものである。

【 0 1 1 8 】

【表3】

表3

実施例No	トナーNo	接着樹脂A	接着樹脂B
1	1	A-1	B-1
2	2	A-2	B-2
3	3	A-3	B-3
4	4	A-3	B-4
5	5	A-3	B-5
6	6	A-3	B-6
7	7	A-3	B-7
8	8	A-3	B-8
9	9	A-3	B-9
10	10	A-3	B-10
11	11	A-3	B-11
12	12	A-4	B-11
13	13	A-5	B-11
14	14	A-6	B-11
15	15	A-7	B-11
16	16	A-8	B-11
17	17	A-9	B-11
18	18	A-10	B-11
19	19	A-11	B-11
20	20	A-11	B-12
21	21	A-11	B-13
22	22	A-12	B-13

10

20

【0119】

【表4】

表4

実施例 No	常温常湿環境				高温高湿環境				低温低湿環境				低温定着性		保存性 ランク	
	画像濃度 ランク	カブリ Dr-Ds	画像濃度 ランク	カブリ Dr-Ds	画像濃度 ランク	ドット 再現性 L (μm)	細線再現性 ランク	画像濃度 ランク	カブリ Dr-Ds	画像濃度 ランク	カブリ Dr-Ds	定着開始 温度(°C)	低温定着性			
1	1.47	A	0.2	A	1.45	A	0.4	A	A	5	A	1.47	A	0.3	A	170
2	1.47	A	0.2	A	1.45	A	0.4	A	A	5	A	1.47	A	0.3	A	170
3	1.47	A	0.2	A	1.45	A	0.4	A	A	5	A	1.47	A	0.5	A	170
4	1.47	A	0.2	A	1.45	A	0.4	A	A	6	A	1.47	A	1.1	B	175
5	1.47	A	0.3	A	1.44	A	0.5	A	A	6	A	1.47	A	1.3	B	175
6	1.47	A	0.3	A	1.44	A	0.5	A	A	7	A	1.46	A	1.5	B	180
7	1.46	A	0.3	A	1.44	A	0.5	A	A	7	A	1.46	A	1.8	B	180
8	1.46	A	0.3	A	1.44	A	0.5	A	A	9	A	1.46	A	2.1	C	180
9	1.46	A	0.3	A	1.44	A	0.5	A	A	9	A	1.46	A	2.2	C	180
10	1.46	A	0.4	A	1.43	A	0.6	A	A	10	B	1.46	A	2.2	C	180
11	1.46	A	0.4	A	1.43	A	0.6	A	B	11	B	1.46	A	2.3	C	185
12	1.46	A	0.4	A	1.43	A	0.6	A	B	11	B	1.45	A	2.4	C	185
13	1.46	A	0.4	A	1.43	A	0.6	A	B	12	B	1.45	A	2.4	C	185
14	1.46	A	0.5	A	1.43	A	0.6	A	B	12	B	1.45	A	2.5	C	185
15	1.46	A	0.5	A	1.42	A	0.7	A	B	13	B	1.45	A	2.5	C	185
16	1.45	A	0.5	A	1.42	A	0.7	A	B	13	B	1.45	A	2.6	C	185
17	1.45	A	0.6	A	1.42	A	0.7	A	B	14	B	1.45	A	2.6	C	185
18	1.45	A	0.6	A	1.42	A	0.7	A	B	15	C	1.45	A	2.7	C	185
19	1.45	A	0.6	A	1.42	A	0.7	A	C	16	C	1.45	A	2.8	C	185
20	1.45	A	0.7	A	1.41	A	0.8	A	C	17	C	1.45	A	2.8	C	190
21	1.45	A	0.7	A	1.41	A	0.8	A	C	18	C	1.45	A	2.9	C	190
22	1.45	A	0.8	A	1.40	A	0.9	A	C	19	C	1.45	A	2.9	C	195

【0120】

<比較例1～7>

実施例1において、トナーの処方を表6に示すように結着樹脂の種類を変更した以外は

、実施例 1 と同様にして、トナー No. 23 ~ 29 を製造した。そして、トナー No. 23 ~ 29 について、実施例 1 と同様の方法で評価した。評価結果を表 6 に示す。

【 0 1 2 1 】

【 表 5 】

表5

比較例No	トナーNo	接着樹脂A	接着樹脂B
1	23	A-12	B-14
2	24	A-12	B-15
3	25	A-13	B-13
4	26	A-14	B-13
5	27	A-15	B-13
6	28	A-16	B-13
7	29	A-17	B-15

【 0 1 2 2 】

【表6】

比較例 No	常温常湿環境			高温高湿環境			低温低湿環境			低温定着性 カブリ	保存性 ランク	
	画像濃度	画像濃度 ランク	Dr-Ds	画像濃度	画像濃度 ランク	Dr-Ds	ドット 再現	細線再現性	画像濃度	Dr-Ds ランク		
1	1.45	A	0.8	A	1.40	A	0.9	A	D	21	D	1.45
2	1.45	A	0.8	A	1.40	A	0.9	A	D	21	D	1.45
3	1.45	A	0.8	A	1.40	A	0.9	A	D	22	D	1.45
4	1.45	A	0.8	A	1.40	A	0.9	A	D	22	D	1.45
5	1.45	A	0.9	A	1.40	A	0.9	A	D	21	D	1.45
6	1.45	A	0.9	A	1.40	A	0.9	A	D	23	D	1.45
7	1.44	B	1.0	B	1.38	B	1.0	B	D	24	D	1.44

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 辻本 大祐
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 飯田 育
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 野田 定文

(56)参考文献 特開2015-045849(JP,A)
特開2015-045850(JP,A)
特開2016-045421(JP,A)
特開2015-045848(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16