

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5078506号
(P5078506)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F 1
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 3 1 1
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 3 3 1
G03G 9/09 (2006.01)	G03G 9/08
	G03G 9/08 3 6 5
	G03G 9/08 3 6 1
請求項の数 11 (全 50 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-220963 (P2007-220963)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成19年8月28日(2007.8.28)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2009-53504 (P2009-53504A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成21年3月12日(2009.3.12)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成22年6月18日(2010.6.18)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

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】

ポリエステルを主成分とする樹脂(a)、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含有するトナー母粒子(A)の表面に、表面層(B)を有するカプセル型のトナー粒子を含有するトナーであって、

前記トナーのクロロホルム溶解液におけるトナーの濃度をC(mg/ml)とし、前記溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600としたときに、CとA600の関係が、下記式(1)を満足し、

$$A600/C \geq 2.0 \quad \dots (1)$$

前記トナーの、誘電損率 ϵ'' /誘電率 ϵ' で示される誘電損失正接 $\tan \delta$ が、周波数10000Hzにおいて、0.020以下であり、

前記トナーの体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、

前記トナー粒子の断面拡大写真における、前記カーボンブラックの個数平均分散径が100nm以上、500nm以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記トナーの、誘電損率 ϵ'' /誘電率 ϵ' で示される誘電損失正接 $\tan \delta$ が、周波数10000Hzにおいて、0.015以下であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記トナーの体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1

20

または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記トナーのクロロホルム溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600とし、前記トナーのクロロホルム溶解液の波長460nmにおける吸光度をA460としたときに、A600のA460に対する比(A600/A460)が、下記式(2)を満足することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

$$0.970 \leq (A600/A460) \leq 1.035 \quad \dots (2)$$

【請求項5】

前記カーボンブラックの一次粒子の個数平均粒子径が30nm以上、100nm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のトナー。

10

【請求項6】

前記ワックスは、エステルワックスであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】

前記ポリエステルを主成分とする樹脂(a)は、脂肪族ジオールより合成される樹脂(a1)を50質量%以上含有すること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8】

前記表面層(B)は樹脂(b)含有し、前記樹脂(b)はジオール成分とジイソシアネート成分との反応物である樹脂を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のトナー。

20

【請求項9】

前記トナー粒子は、前記ポリエステルを主成分とする樹脂(a)、前記カーボンブラック及び前記ワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物を得る工程、前記溶解物又は分散物を、樹脂(b)を含有する樹脂微粒子を分散させた水系媒体中に分散させ、得られた分散液から溶媒を除去し乾燥する工程、を含む製造方法によって得られることを特徴とする請求項8に記載のトナー。

【請求項10】

前記樹脂(b)を含有する樹脂微粒子の数平均粒子径は、30nm以上、100nm以下であることを特徴とする請求項9に記載のトナー。

30

【請求項11】

前記ポリエステルを主成分とする樹脂(a)、前記カーボンブラック及び前記ワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物を得る工程は、前記カーボンブラック及び前記ポリエステルを主成分とする樹脂(a)の一部の樹脂を少なくとも含む混合物を予め作製する工程、及び、前記混合物、ポリエステルを主成分とする樹脂(a)の残りの樹脂、及び前記ワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物を得る工程を含むことを特徴とする請求項10に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式の記録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。詳しくは、本発明は、静電潜像担持体上にトナー画像を形成後、転写材上に転写させてトナー画像を形成し、熱圧力下で定着して定着画像を得る、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真装置に於いても省エネルギー化が大きな技術的課題として考えられ、定着装置にかかる熱量の大幅な削減が挙げられている。従って、トナーにおいて、より低エネルギーで定着が可能ないわゆる「低温定着性」のニーズが高まっている。

50

【0003】

従来、より低温での定着を可能とするためには結着樹脂をよりシャープメルトにする手法が効果的な方法の一つとして知られている。この点においてポリエステル樹脂は優れた特性を示す。

【0004】

一方、高画質化の別の観点として、高解像・高精細化の目的から、トナーの小粒径化・粒度分布シャープ化が進められるとともに、転写効率や流動性の向上の目的から球形のトナーが好適に用いられるようになってきている。そして効率的に小粒径で球形なトナー粒子を調製する方法としては、湿式法が用いられるようになってきている。

【0005】

シャープメルトなポリエステル樹脂を用いることのできる湿式法として、樹脂成分を、水と非混和性である有機溶媒に溶解し、この溶液を水相中に分散して油滴を形成することにより、球形トナー粒子を製造する「溶解懸濁」法が提案されている（特許文献1）。この手法によれば、低温定着性に優れるポリエステルを結着樹脂とした小粒径で球形のトナーを簡便に得ることができる。

【0006】

更に、上述したポリエステルを結着樹脂とした溶解懸濁法で生成されたトナー粒子において、更なる低温定着性を目的として、カプセル型のトナー粒子も提案されている。

【0007】

例えば、特許文献2には以下の方法が提案されている。

ポリエステル樹脂、イソシアネート基を有する低分子化合物、およびその他の成分を酢酸エチルに溶解及び分散して油層を調製し、水中で液滴を調製する。これにより、液滴界面でイソシアネート基を有する化合物を界面重合させることで、ポリウレタンもしくはポリウレアを最外殻としたカプセルトナー粒子を調製する。

【0008】

また、特許文献3、4には、それぞれビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のいずれかまたはそれらを併用した樹脂微粒子の存在下で溶解懸濁法によりトナー母粒子を調製し、上記樹脂微粒子でトナー母粒子の表面が被覆されたトナー粒子を調製する手法が提案されている。

【0009】

特許文献5には、ウレタン変性ポリエステル樹脂微粒子を分散剤として用いた溶解懸濁法によるトナー粒子が提案されている。

特許文献6には、ポリウレタン樹脂（a）からなる皮膜状の1層以上のシェル層（P）と樹脂（b）からなる1層のコア層（Q）とで構成されるコア・シェル型のトナー粒子が提案されている。

【0010】

このコア・シェル型のトナー粒子においては、コア部分を低粘度にし、耐熱性保存性に劣る性質を、シェル部分の耐熱保存性で補う構成をとる。この場合、シェル部分はやや熱的に固いものを用いるために、高度に架橋したり、高い分子量したりするなどの工夫が必要であるため低温定着性を阻害してしまう傾向にある。

【0011】

一方、トナー中の着色材料を上げたり、着色剤の分散状態を制御したりすることにより、トナーの着色力を上げ、トナーの消費量を下げる事が行われてきている。トナー消費量を下げることにより、ライン画像や、文字画像において、飛び散りが少なく、高画質の画像を提供できる。また、紙上において、凹凸が減少し、グロスの均一化がはかれる。さらに、トナー消費量の低減により、トナー容器の小型化及び電子写真装置の小型化が可能であり、ランニングコストの低減、消費電力の低減も可能となる。

しかしながら、単にトナー中の着色材料を上げると、分散不良により、カラートナーの場合色域が狭くなったり、フィラー効果によるトナーの硬度が上がり定着阻害を引き起こしたりしやすい。また、多量の着色剤が、トナー表面に出ることにより、二成分キャリア

10

20

30

40

50

やスリーブの部材汚染を引き起こしやすい。また、表面に存在する着色剤が吸湿性大きい場合、環境による帯電量の差が生じやすくなりやすい。

また、ブラックトナーの場合、着色剤にカーボンブラックが一般に使用されているが、含有量を増やした場合、抵抗の低下による、帯電量の低下、現像時の飛散かぶり、転写不良を引き起こしやすい。

【特許文献1】特開平08-248680号公報

【特許文献2】特開平05-297622号公報

【特許文献3】特開2004-226572号公報

【特許文献4】特開2004-271919号公報

【特許文献5】特許3455523号

【特許文献6】WO2005/073287

【特許文献7】特開2005-015589号公報

【特許文献8】特開2005-024784号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような問題を鑑みてなされたものであり、低温定着性に優れたカプセルトナーでありながら、耐オフセット性が高く、帯電性にも優れたトナーを提供することにある。更には、黒文字、ライン、ドットが精細であり、高品位な画像を得ることにある。更に、小粒径で粒度分布がシャープで球形のトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記問題を解決するべく鋭意検討を行った結果、下記トナーによってこれらの問題が解決されることを発見し本発明に至った。

即ち、本発明は、ポリエステルを主成分とする樹脂(a)、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含有するトナー母粒子(A)の表面に、表面層(B)を有するカプセル型のトナー粒子を含有するトナーであって、

前記トナーのクロロホルム溶解液におけるトナーの濃度をC(mg/ml)とし、前記溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600としたときに、CとA600の関係が、下記式(1)を満足し、

$$A600/C \geq 2.0 \cdots (1)$$

前記トナーの、誘電損率 ϵ'' /誘電率 ϵ' で示される誘電損失正接 $\tan \delta$ が、周波数100000Hzにおいて、0.020以下であり、

前記トナーの体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、

前記トナー粒子の断面拡大写真における、前記カーボンブラックの個数平均分散径が100nm以上、500nm以下であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の好ましい態様によれば、トナーはカプセル型の構造を有する。そして低粘度、離型性、着色といった機能をトナー母粒子(A)にもたせ、トナー母粒子の着色力を上げ、トナー消費量を低減することにより、ライン画像や、文字画像において、飛び散りが少なく、高画質な画像が提供できる。また、紙上において、トナーによる凹凸が減少することで、グロスが均一化し、より自然な画像を得ることが出来る。

更に、表面層(B)に耐熱保存性や現像性に係る機能をもたせ、かつ着色剤であるカーボンブラックのトナー表面への露出を抑えることにより、高着色力のトナーでありながら帯電性に優れたトナーを提供することが可能となった。結果、トナー飛散、かぶりといった黒トナーで抱える問題を解決できた。更に、低粘度である内部のシェルの影響を押さえることにより、帯電性、現像性、転写性、クリーニング性といった電子写真特性に求められる特性を満足できるトナーを提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のトナーは、ポリエステルを主成分とする樹脂（a）、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含有するトナー母粒子（A）の表面に、表面層（B）を有するカプセル型のトナー粒子を含有するトナーであって、トナーのクロロホルム溶解液におけるトナーの濃度をC（mg/ml）とし、溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600としたときに、CとA600の関係が、下記式（1）を満足し、

$$A600/C \geq 2.0 \dots (1)$$

トナーの、誘電損率 ϵ'' /誘電率 ϵ' で示される誘電損失正接 $\tan \delta$ が、周波数10000Hzにおいて、0.020以下であり、トナーの体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、トナー粒子の断面拡大写真における、カーボンブラックの個数平均分散径が100nm以上、500nm以下であることを特徴とする。

10

上述のように、本発明ではポリエステルを主成分とする樹脂（a）、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含有するトナー母粒子（A）の表面に、表面層（B）を有するカプセル型の構造（カプセル構造）を有している。上記カプセル型のトナー粒子は、トナー母粒子（A）が表面層（B）によって完全に覆われていることが好ましい。

上記カプセル構造をとらない場合、例えば、ワックスを含有するトナーでは、トナー表面にワックスが析出することにより、トナーが凝集しやすくなり、現像領域での攪拌不良、クリーナーでのつまりを引き起こしやすい。また、着色剤がトナー表面に出ることで、帯電量が各着色剤により異なるため、フルカラー用のカラートナーとして用いる場合、各色での現像や転写の挙動が変わりやすい。また、黒トナー用着色剤にカーボンブラックを用いた場合、トナーの抵抗が変わり、帯電量が変わる以外に、転写時の振る舞いが変わりやすかった。また、低粘度のトナー母粒子（A）を用いる場合、耐熱保存性を満足しにくい。

20

【0016】

これらの影響を低減するためには、表面層（B）は、トナー母粒子（A）に対し、2.5質量%以上、15.0質量%以下であることが好ましい。2.5質量%より小さい場合、カプセル化が不十分であり、上記、問題点が発生しやすくなる。一方、15.0質量%より大きい場合、定着時においても、表面層（B）の性質を強く反映し、シャープメルトであるコアの特徴を発揮しにくくなる。より好ましくは、3.0質量%以上、12.0質量%以下、更に好ましくは、3.5質量%以上、10.0質量%以下である。

30

【0017】

しかしながら、カプセル型のトナーは、耐熱保存性が良化する一方で、トナー母粒子が比較的高粘度の表面層を有するため、定着阻害をおこしやすく、十分な低温定着性を得にくい。そのため、表面層（B）は、耐熱保存性を満足しながら、できるだけ、低粘度にすることが好ましい。

【0018】

本発明のトナーのクロロホルム溶解液におけるトナーの濃度をC（mg/ml）とし、該溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600としたときに、CとA600の関係が、下記式（1）を満足する。

$$A600/C \geq 2.0 \dots (1)$$

40

即ち、本発明のトナーは、トナーの着色力が高く、トナー中の着色剤濃度が高い。トナーの着色力を上げることにより、画像上のトナーの載り量を下げることが可能であり、高画質な画像を得ることが可能になった。好ましくはA600/Cの値は2.5以上、より好ましくは3.0以上である。一方、A600/Cの値は5.0以下であることが好ましい。

また、上記トナーのクロロホルム溶解液の波長600nmにおける吸光度をA600とし、上記トナーのクロロホルム溶解液の波長460nmにおける吸光度をA460としたときに、A600のA460に対する比（A600/A460）が、式（2）を満足することが好ましい。

$$0.970 \leq (A600/A460) \leq 1.035 \dots (2)$$

50

より好ましくは、 $0.975 \leq (A600/A460) \leq 1.030$ 、更に好ましくは、 $0.980 \leq (A600/A460) \leq 1.025$ 、である。

【0019】

しかしながら、前述のように、カーボンブラックの添加量が多くなると、帯電性の低下が発生しやすかった。本発明者らはこの点を改良することにより、本発明に至った。

一つは、トナーの体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にするのである。これは、表面層(B)でカプセル化すること、および、トナー母粒子(A)のカーボンブラックとの親和性を上げることにより可能となった。上記トナーの体積抵抗率は $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましい。

【0020】

次にトナーの、誘電損率 ϵ'' /誘電率 ϵ' で示される誘電損失正接 $\tan \delta$ を、周波数 100000Hz において、 0.020 以下にすることである。好ましくは 0.015 以下であり、より好ましくは 0.013 以下である。一方、上記誘電損失正接 $\tan \delta$ は、周波数 100000Hz において、 0.005 以上であることが好ましい。

【0021】

カーボンブラックの添加量が少ない場合、周波数 100000Hz におけるトナーの誘電損失正接 $\tan \delta$ を 0.020 以下にすることは可能であった。しかしながら、高着色力の系において、カーボンブラックの添加量を上げると、上記誘電損失正接 $\tan \delta$ を下げることは厳しくなった。

【0022】

本発明者は、以下の点でこの問題を解決した。

まず、誘電損失正接 $\tan \delta$ が大きい場合でも、トナーの抵抗を上げ使用可能にすることである。これに関しては、上記トナーの体積抵抗率を $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にすることで解決できる。

【0023】

次に、誘電損失正接 $\tan \delta$ を下げる方法について述べる。誘電損失正接 $\tan \delta$ を下げるためには、カーボンブラックの分散性を通常以上に上げることが必要である。

【0024】

本発明では、例えば、以下の手法を使用した、これに限られない。

- 1) 湿式分散(メディア分散)
- 2) 乾式混練
- 3) 乾式混練品の湿式分散
- 4) 乾式混練作製時の溶媒添加
- 5) 乾式混練作製時のワックス添加
- 6) 樹脂にカーボンとの親和性の高い樹脂を用いる。

これらは、単独又は組み合わせて行っても良い。

【0025】

本発明に用いられるトナー粒子の、断面拡大写真における、上記カーボンブラックの個数平均分散径は 100nm 以上、 500nm 以下である。好ましくは 100nm 以上、 400nm 以下であり、より好ましくは 110nm 以上、 300nm 以下である。

【0026】

上記カーボンブラックの個数平均分散径が 100nm より小さい場合、分散性は上がるものの、赤味を呈しやすくなりやすい。一方、カーボンブラックの個数平均分散径が 500nm より大きい場合、着色力を大きくすることが難しい傾向にあり、また、上記誘電損失正接 $\tan \delta$ を下げるのが難しい場合がある。

【0027】

以下に、本発明に用いられるトナー母粒子(A)について詳しく述べる。

本発明に用いられるトナー母粒子(A)はポリエステルを主成分とする樹脂(a)、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含有する。従って、必要に応じて上記以外に他の添加剤を含んでもよい。ここで上記「主成分」とは樹脂(a)の総量に対し 50 質量%

10

20

30

40

50

以上をポリエステル成分が占めることを意味する。

【0028】

上記ポリエステルを主成分とする樹脂(a)は、脂肪族ジオールより合成される樹脂(a1)を50質量%以上含有することが好ましい。より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。

上記脂肪族ジオールとしては、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6のジオールが好ましい。

炭素数2~8の脂肪族ジオールとしては、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、1,4-ブタンジオール、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、1,4-ブテンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオールのジオールが挙げられる。これらの中では、 α , ω -直鎖アルカンジオール好ましく、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオールがより好ましい。更に耐久性の観点から、脂肪族ジオールの含有量はポリエステルの構成するアルコール成分中、30~100モル%であることが好ましく、より好ましくは50~100モル%である。

【0029】

上記脂肪族ジオール以外に下記のアルコールを含有させることも可能であるが、下記アルコールの含有量はアルコール成分中、50モル%以下であることが好ましく、より好ましくは30モル%以下である。該アルコールとしては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0030】

一方、ポリエステルの形成するカルボン酸成分としては以下のものが挙げられる。

フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の芳香族多価カルボン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~8)エステル。

【0031】

上記カルボン酸は、帯電性の観点から、芳香族多価カルボン酸化合物が含有されていることが好ましく、その含有量は、カルボン酸成分中、30~100モル%が好ましく、50~100モル%がより好ましい。

また、上記原料モノマー中には、定着性の観点から、3価以上の多価モノマー、即ち3価以上の多価アルコール及び/又は3価以上の多価カルボン酸化合物が含有されていてもよい。

【0032】

上記ポリエステルの製造は、特に限定されず、公知の方法に従えば良い。例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じてエステル化触媒を用いて、180~250℃の温度で縮重合することにより製造できる。

【0033】

上記樹脂(a)は、上記脂肪族ジオールをアルコール成分として使用したポリエステル樹脂(a1)を主成分として含むことが好ましい。一方、上記樹脂(a)が、アルコール成分としてビスフェノール系モノマーを使用したポリエステル樹脂を含む場合であっても、該樹脂(a)の溶融特性に大きな差は見られない。しかしながら、該樹脂(a)を用いたトナー母粒子は造粒性が悪く、球形状のトナー母粒子を得ることが難しい傾向にある。

【0034】

上記樹脂(a)は、上記樹脂(a1)以外の樹脂、例えば、脂肪族ジオールの使用量が前記範囲外であるポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステルとスチレンアクリルの混合樹脂、エポキシ樹脂が含有されていてもよい。その場合、上記脂肪族ジオールより合成される樹脂(a1)の含有量が、樹脂(a)の全量に対して、50質量%以

上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0035】

更に本発明では樹脂(a1)の分子量は、ピーク分子量が8000以下、好ましくは5500未満であることがより好ましい形態の一つである。更に、分子量10万以上の割合が5.0%以下、より好ましくは1.0%以下であることも好ましい形態の一つである。

【0036】

ピーク分子量が8000を超える場合や、分子量10万以上の割合が5.0%を超える場合は、表面層の樹脂の種類や量によっては定着性が著しく損なわれる場合がある。

【0037】

また、本発明においては、樹脂(a)の分子量が1000以下の割合が10.0%以下、より好ましくは7.0%未満であることが好ましい。

分子量が1000以下の割合が10.0%より多い場合には、比較的熱的に不安定である低分子量成分が部材を汚染してしまう場合がある。

【0038】

上記した分子量が1000以下の割合を10.0%以下にするために、以下のような調製方法を好適に用いることができる。

【0039】

分子量1000以下の割合を少なくするためには、樹脂を溶媒に溶解させその溶液を水と接触させて放置することによって、分子量1000以下の割合を効果的に減少させることができる。すなわちこのような操作により、水中に上記分子量1000以下の低分子量成分が溶出し、効果的に樹脂溶液から除去することができると考えている。

【0040】

上記理由から、例えば、トナーの製造方法として前述した溶解懸濁法を用い、結着樹脂、着色剤、ワックスを溶解乃至分散した溶液を、水系媒体中に懸濁させる前に、水系媒体と接触させたまま放置する方法を用いることで効率的に低分子量成分を除去することができる。

【0041】

更に、トナーの分子量を調節する場合には、2種類以上の分子量を持つ結着樹脂を混合して用いても良い。

【0042】

本発明は結晶性ポリエステルを含有しても良い。結晶性ポリエステルは、脂肪族ジオールを主成分にしたアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸化合物を主成分としたカルボン酸成分を縮重合させて得られた樹脂が好ましい。2価以上の多価アルコールからなるアルコール成分と、2価以上の多価カルボン酸化合物からなるカルボン酸成分とを含有した単量体を用いて得られる。その中でも、炭素数が2~6、好ましくは4~6の脂肪族ジオールを60モル%以上含有したアルコール成分と炭素数が2~8、好ましくは4~6、より好ましくは4の脂肪族ジカルボン酸化合物を60モル%以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られた樹脂が好ましい。

【0043】

炭素数2~6の脂肪族ジオールとしては以下のものが挙げられる。

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、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール。これらの中でも、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールが好ましい。

【0044】

アルコール成分には、脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分が含有されていてもよい。該多価アルコール成分としては以下のものが挙げられる。

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~

10

20

30

40

50

10) 付加物等の2価の芳香族アルコールやグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール。

【0045】

炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物としては以下のものが挙げられる。

シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、及びこれらの酸の無水物、アルキル（炭素数1～3）エステル。これらの中ではフマル酸及びアジピン酸が好ましく、フマル酸がより好ましい。

【0046】

カルボン酸成分には、脂肪族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸成分が含有されていてもよい。該多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸の芳香族ジカルボン酸；セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸の3価以上の多価カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル（炭素数1～3）エステルが挙げられる。

【0047】

また、側鎖にスルホン酸基を有するモノマーも水相への分散性の向上や、油相中での耐溶剤性を上げる為に有効である。側鎖にスルホン酸基を持つジオール化合物としては、例えば、スルホイソフタル酸、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-アミノエタンスルホン酸及びその金属塩を挙げることができる。

【0048】

上記アルコール成分とカルボン酸成分は、不活性ガス雰囲気中にて、エステル化触媒を用いて、150～250℃の温度で反応させることにより縮重合させることができる。

【0049】

本発明に用いられるワックスとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量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、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；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又は全部を脱酸化したもの；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加すること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。

本発明において特に好ましく用いられるワックスは、溶解懸濁法において、ワックス分散液の作製のしやすさ、作製したトナー中への取り込まれやすさ、定着時におけるトナーからの染み出し性、離型性から、エステルワックスが好ましい。

【0050】

本発明においてエステルワックスとは、1分子中にエステル結合を少なくとも1つ有していればよく、天然ワックス、合成ワックスのいずれを用いてもよい。

【0051】

合成エステルワックスとしては、例えば、長鎖直鎖飽和脂肪酸と長鎖直鎖飽和アルコールから合成されるモノエステルワックスが挙げられる。長鎖直鎖飽和脂肪酸は一般式 $C_nH_{2n+1}COOH$ で表わされ、 $n=5\sim28$ 程度のものが好ましく用いられる。また長鎖直鎖飽和アルコールは $C_nH_{2n+1}OH$ で表わされ $n=5\sim28$ 程度のものが好ましく用いられる。

【0052】

ここで長鎖直鎖飽和脂肪酸の具体例としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ヘプタデカン酸、テトラデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラモン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸およびメリシン酸が挙げられる。

【0053】

一方、長鎖直鎖飽和アルコールの具体例としては、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコールおよびヘプタデカンノオールが挙げられる。

【0054】

また、1分子にエステル結合を2つ以上有するエステルワックスとしては、例えば、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールビスステアレート、ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート）が挙げられる。

10

【0055】

また、天然エステルワックスの例としては、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油、蜜ろう、ラノリン、カスターワックス、モンタンワックスおよびその誘導体が挙げられる。

【0056】

また、その他の変性ワックスとしては、ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミド）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミド）；及びジアルキルケトン（ジステアリルケトン）が挙げられる

20

【0057】

上記ワックスは部分ケン化されていてもよい。

【0058】

上記のうち、より好ましいワックスとしては、長鎖直鎖飽和脂肪酸酸と長鎖直鎖飽和脂肪族アルコールとによる合成エステルワックスもしくは、上記エステルを主成分とする天然ワックスである。

【0059】

この理由は定かでないが、ワックスが直鎖状の構造を持つことにより、熔融状態での移動度が高くなるためであると思われる。すなわち、ワックスは定着時に結着樹脂であるポリエステルや表面層のジオールとジイソシアネートの反応物といった比較的極性の高い物質の間を通り抜けてトナー表層へ染み出ることが必要である。従って、このような極性の高い物質の間を通り抜けるには、ワックスは出きるだけ直鎖状の構造であることが有利に働いているものと思われる。

30

【0060】

さらに、本発明においては上記した直鎖構造に加えてエステルがモノエステルであることがより好ましい。これも上述した理由と同様に、分岐した鎖にそれぞれエステルが結合しているようなバルキーな構造では、ポリエステルや本発明の表面層のような極性の高い物質を通り抜けて表面に染み出るのが困難な場合があると筆者らは推測している。

【0061】

また本発明においては、必要に応じてエステルワックス以外の炭化水素系ワックスを併用することも好ましい形態の一つである。

40

【0062】

上記エステルワックス以外の炭化水素系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムおよびこれらの誘導体の如き石油系天然ワックス、フィッシュートロプッシュワックス、ポリオレフィンワックスおよびその誘導体（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）の如き合成炭化水素、オゾケライト、セレシンの如き天然ワックスが挙げられる。

【0063】

本発明において、トナー中に於けるワックスの含有量は、好ましくは5.0～20.0質量%、より好ましくは5.0～15.0質量%である。5.0質量%より少ないと、ト

50

ナーの離型性を保てなくなり、20.0質量%より多い場合は、トナー表面にワックスが露出し易くなり、耐熱保存性の低下を招く恐れがある。

【0064】

本発明においてワックスは、DSC測定において、60℃以上90℃以下に最大吸熱ピークを有することが好ましい。最大吸熱ピークが60℃より低いと、トナー表面にワックスが露出し易くなり、耐熱保存性の低下を招く恐れがある。一方、最大吸熱ピークが90℃より高いと、定着時に適切にワックスが溶融せず低温定着性や耐オフセット性に劣る場合がある。

【0065】

本発明に用いられる着色剤はカーボンブラックである。しかしながら、他の黒色着色剤との併用も可能である。また、色味調整として他の着色剤と併用することも可能である。特に、赤味を帯びるカーボンブラックに、青やシアン系の着色剤を添加して用いることは有効である。

【0066】

黒色用の着色剤のカーボンブラックとしては、以下のものが挙げられる。ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックのカーボンブラック。

また、磁性を有するマグネタイト、フェライトや、非磁性の黒色を有する複合酸化物の如き金属酸化物も併用することが出来る。

【0067】

カーボンブラックの一次粒径は、個数平均粒子径で30nm以上、100nm以下であることが好ましい。30nmより小さい場合、トナー作製時にトナー母粒子から水相に移行しやすくなる。そのため、分散性が悪化しやすく、誘電損失正接 $\tan \delta$ の増加、トナーの体積抵抗率の低下が生じやすくなる。一方で、100nmより大きい場合、着色力が大きくなり、本発明の目的であるトナーの載り量を抑制することが達成しにくくなる。

【0068】

カーボンブラックの含有量は、トナー母粒子(A)に対し、5質量%以上、15質量%以下であることが好ましい。より好ましくは6質量%以上、12質量%以下である。カーボンブラックの含有量が少ない場合、着色力が足りず、紙上のトナー乗り量を低く設定することが出来ない。一方で、カーボンブラックの含有量が多い場合、トナー母粒子中のカーボンブラックの分散性の制御が不十分になりやすい。また、トナーの体積抵抗率が下がりやすく、表面層(B)の量を増やして対応が出来るものの、良好な低温定着性を得にくくなりやすい。

【0069】

上記シアン系の着色剤としては、以下の顔料或いは染料を用いることができる。

具体的には、以下のものが挙げられる。顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62、66; C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45。染料としては、C. I. ソルベントブルー25、36、60、70、93、95。これらのものは単独或いは2種類以上添加しても良い。

【0070】

本発明においては着色剤として、極端に水への溶解度の高い染料、顔料を用いることはあまり好ましくない。上記した染料・顔料を用いると製造工程中に水中へ溶解し、造粒が乱れ、所望の着色を得られなくなる場合がある。

【0071】

本発明においては、必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、トナー母粒子(A)に含まれていてもよいし、表面層(B)に含まれていても良い。

【0072】

帯電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、含金アゾ錯体染料、モリブデン酸キレ

10

20

30

40

50

ート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及びサリチル酸誘導体の金属塩。

【0073】

具体的には、以下のものが挙げられる。ニグロシン系染料のボントロンN-03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基及び四級アンモニウム塩の官能基を有する高分子系の化合物。

10

【0074】

次に、本発明に用いられる表面層（B）について述べる。

上記表面層（B）は樹脂（b）を含有していることが好ましい。樹脂（b）としては、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

20

樹脂（b）としては、上記樹脂の2種以上を併用しても差し支えない。

【0075】

本発明に用いられる樹脂（b）としては、水性分散液を形成しうる樹脂が好ましい。従って、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂が、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすいため、好ましい。

【0076】

また、表面層（B）の粘度を下げるためには、ポリエステルを構成要素にもつポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。さらに、溶剤に対する適度の親和性を示し、水分散性、粘度の調整、粒径の揃えやすさから、樹脂（b）は、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物である樹脂を含むこと好ましい。従って、ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

30

【0077】

以下、ポリウレタン樹脂を例に挙げ、樹脂（b）について詳しく述べる。上記ポリウレタン樹脂はプレポリマーであるジオール成分とジイソシアネート成分との反応物である、また、ジオール成分、ジイソシアネート成分の調整により、各種機能性をもつポリウレタン樹脂を得ることが出来る。

【0078】

樹脂（b）に用いられるジイソシアネート成分としては以下のものが挙げられる。

炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～20の芳香族ジイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8～15の芳香族炭化水素ジイソシアネート、及びこれらのジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物；以下、変性ジイソシアネートともいう）、並びにこれらの2種以上の混合物。

40

【0079】

上記芳香族ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。

1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製トリレンジイソシアネート（粗製TDI）、2, 4'

50

ージフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製MDI [粗製ジアミノフェニルメタン [ホルムアルデヒドと芳香族アミン (アニリン) 又はその混合物との縮合生成物]]。

【0080】

上記脂肪族ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。

エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス (2-イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート。

10

【0081】

上記脂環式ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。

イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート (水添TDI)、ビス (2-イソシアナトエチル) -4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-ノルボルナンジイソシアネート、2, 6-ノルボルナンジイソシアネート。

【0082】

上記芳香族炭化水素ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。

20

m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)。

【0083】

上記変性ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。

変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI)、ウレタン変性TDIのイソシアネートの変性物及びこれらの2種以上の混合物 [例えば変性MDIとウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との併用] が挙げられる。

これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ジイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ジイソシアネート、及び炭素数4~15の脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIである。

30

【0084】

また、本発明において、上記したジイソシアネート成分に加えて、3官能以上のイソシアネート化合物を用いることもできる。上記した3官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、ポリアリルポリイソシアネート (PAPI)、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートが挙げられる。

【0085】

また、樹脂 (b) に用いられるジオール成分としては、以下のものが挙げられる。

アルキレングリコール (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、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、オクタングリコール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなど)；

40

アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；

脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；

ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；

上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサ

50

イド、ブチレンオキサイドなど) 付加物;

上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物;

その他、ポリラクトンジオール(ポリε-カプロラクトンジオールなど)、ポリブタジエンジオール。

上記したアルキレンエーテルグリコールのアルキル部分は直鎖状であっても、分岐していてもよい。また、本発明においては分岐構造のアルキレングリコールも好ましく用いることができる。

【0086】

これらのうち好ましいものは、酢酸エチルへの溶解性(親和性)を考えるとアルキル構造が好ましく、炭素数2~12のアルキレングリコールを用いることが好ましい。

10

【0087】

また、本発明においては上記したジオール成分に加えて、末端が水酸基であるポリエステルオリゴマー(末端ジオールポリエステルオリゴマー)も好適なジオール成分として用いることができる。

【0088】

このとき、末端ジオールポリエステルオリゴマーの分子量(数平均分子量)は3000以下が好ましく、より好ましくは800以上2000以下である。

【0089】

末端ジオールポリエステルオリゴマーの分子量が上記以上大きくなると、イソシアネート末端の化合物との反応性が低下し、ポリエステルの性質が強くなりすぎて酢酸エチルに可溶となってしまう。

20

【0090】

また、上述した末端ジオールポリエステルオリゴマーの含有量は、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を構成するモノマー中において、好ましくは1モル%以上10モル%以下、より好ましくは3モル%以上6モル%以下である。

【0091】

末端ジオールポリエステルオリゴマーが10モル%を超えて含有されている場合、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物が酢酸エチルに可溶となってしまう場合がある。

30

【0092】

一方、末端ジオールポリエステルオリゴマーが1モル%より少ない場合は、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物が熱的に固くなりすぎて定着性を阻害する場合や、樹脂(a)との親和性が低下して表面層が形成され難い場合がある。

【0093】

上記末端ジオールポリエステルオリゴマーのポリエステル骨格と、樹脂(a)のポリエステル骨格は、同一であることが、良好なカプセル型トナー粒子を形成するためには好ましい。これは表面層のジオール成分とジイソシアネート成分との反応物とトナー母粒子との親和性に関係している。

【0094】

また、上記末端ジオールポリエステルオリゴマーは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどで変性された、エーテル結合を有していても良い。

40

【0095】

また、上記樹脂(b)はジオール成分とジイソシアネート成分との反応物である樹脂に加えて、アミノ化合物とイソシアネート化合物がウレア結合した化合物も併用して用いることができる。

【0096】

上記アミノ化合物としては以下のものが挙げられる。

ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノヘキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシ

50

クロヘキサン（イソホロンジアミン、IPDA）、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物のジアミン；

トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、及び1, 8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンのトリアミン。

上記樹脂（b）には、上記以外にも、イソシアネート化合物と、カルボン酸基、シアノ基、チオール基等の反応性の高い水素が存在する基を有する化合物との反応物も併用して用いることが可能である。

【0097】

また、上記ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物である樹脂は、側鎖にカルボン酸基、スルホン酸基、カルボン酸塩又はスルホン酸塩を有していることが好ましい。これにより、水性分散液を形成しやすく、油相の溶剤に溶けることなく、安定にカプセル型構造を形成するために有効である。これらは、ジオール成分、又はジイソシアネート成分の側鎖にカルボン酸基、スルホン酸基、カルボン酸塩又はスルホン酸塩を導入することで容易に製造することができる。

【0098】

例えば、側鎖にカルボン酸基又はカルボン酸塩が導入されたジオール成分としては、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロールペンタン酸のジヒドロキシルカルボン酸類及びその金属塩を挙げることができる。

【0099】

一方、側鎖にスルホン酸基又はスルホン酸塩が導入されたジオール成分としては、例えば、スルホイソフタル酸、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-アミノエタンスルホン酸及びその金属塩を挙げることができる。

【0100】

上記側鎖にカルボン酸基、スルホン酸基、カルボン酸塩又はスルホン酸塩が導入されたジオール成分の含有量は、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を形成する全モノマーに対して、好ましくは10モル%以上50モル%以下、より好ましくは20モル%以上30モル%以下である。

【0101】

上記ジオール成分が10モル%より少ない場合には樹脂微粒子の分散性が悪くなり易く造粒性が損なわれる場合がある。一方、50モル%より多い場合には、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物が水系媒体中に溶解する場合が生じ、分散剤としての機能を果たせない場合がある。

【0102】

上記表面層（B）は、上記樹脂（b）を含有する樹脂微粒子によって形成されることが好ましい。該樹脂微粒子の調製方法は特に限定されるものではなく、乳化重合法や、樹脂を溶媒に溶解又は溶融して液状化し、これを水系媒体中で懸濁させることにより造粒して調製する方法を用いることができる。

【0103】

上記樹脂微粒子の調製時には、公知の界面活性剤や分散剤を用いること、又は、樹脂微粒子を構成する樹脂に自己乳化性を持たせることが可能である。

【0104】

樹脂を溶媒に溶解させて樹脂微粒子を調製する場合に用いることのできる溶媒としては、特に制限をうけないが、以下のものが挙げられる。

酢酸エチル、キシレン、ヘキサンの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルのエステル系溶媒、ジエチルエーテルのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサンのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノールのアルコール系溶媒。

【0105】

また、上記樹脂微粒子を調製する場合において、ジオール成分とジイソシアネート成分との反応物を含有する樹脂微粒子を分散剤として用いる製造方法が好ましい形態の一つである。この製造方法では、ジイソシアネート成分を有するプレポリマーを製造し、これを水に急速に分散させ、引き続き上記ジオール成分を添加することにより、鎖を延長させるかまたは架橋する。

【0106】

すなわち、ジイソシアネート成分を有するプレポリマーと必要に応じてその他に必要な成分を、上記の溶媒のうちアセトンやアルコールといった水への溶解度が高い溶媒中に溶解又は分散する。これを水に投入することにより、該ジイソシアネート成分を有するプレ

10

【0107】

上記樹脂（b）を含有する樹脂微粒子の粒径は、トナー粒子がカプセル構造を形成するために、数平均粒子径が30nm以上、100nm以下であること好ましい。

【0108】

即ち、数平均粒子径が30nmより小さい場合は、樹脂微粒子の被覆量が少ない場合と同様に、造粒安定性等が低下する傾向にある。結果、カプセル構造の形成が難しく、耐熱保存性が悪化する傾向にある。

【0109】

20

一方、数平均粒子径が100nmよりも大きい場合は、樹脂微粒子の被覆量が多い場合と同様に、水相中に於ける分散性が低下し、粒子同士の合一が生じたり、異形状の粒子が生じたりする傾向にある。

【0110】

以下、本発明に用いられるトナー粒子の簡便な調製方法を説明するが、これに限定されるものではない。

トナー粒子は、ポリエステルを主成分とする樹脂（a）、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物（油相）を得る工程、該溶解物又は分散物を、樹脂（b）を含有する樹脂微粒子を分散させた水系媒体（水相）中に分散させ、得られた分散液から溶媒を除去し乾燥する工程、を含む製造方法によって得られることが好ましい。

30

また、上記ポリエステルを主成分とする樹脂（a）、カーボンブラック及びワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物（油相）を得る工程は、カーボンブラック及びポリエステルを主成分とする樹脂（a）の一部の樹脂を少なくとも含む混合物を予め作製する工程、及び、該混合物、ポリエステルを主成分とする樹脂（a）の残りの樹脂、及びワックスを少なくとも含む混合物を有機媒体中に溶解又は分散させて溶解物又は分散物（油相）を得る工程を含むことが好ましい。

さらに、上記カーボンブラック及びポリエステルを主成分とする樹脂（a）の一部の樹脂を少なくとも含む混合物を予め作製する工程は、少なくともカーボンブラック及びポリエステルを主成分とする樹脂（a）の一部の樹脂を、乾式で熔融混練する工程を含むことが好ましい。

40

上記の系においては、樹脂微粒子が溶解物又は分散物（油相）を水相に懸濁する際の分散剤としても機能する系である。上記方法でトナー粒子を調製することにより、トナー表面への凝集工程などを必要とせず、簡便にカプセル型のトナー粒子を調製することができる。

【0111】

上記油相の調製方法において、樹脂（a）を溶解させる有機媒体として、以下のものが例示できる。

酢酸エチル、キシレン、ヘキサンの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンのハロゲン化炭化水素系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸

50

イソプロピルのエステル系溶媒、ジエチルエーテルのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサンのケトン系溶媒。

【0112】

上記樹脂（a）は、上記有機媒体に溶解させた樹脂分散液の形で用いることが好ましい。この場合、樹脂の粘度、溶解度により異なるが、次工程での製造のしやすさを考え、有機溶媒中に樹脂成分として、40質量%から60質量%の範囲で配合することが好ましい。また、溶解時に有機媒体の沸点以下で加熱すると、樹脂の溶解度が上がるため好ましい。

上記ワックス、カーボンブラック（着色剤）についても上記有機媒体中に分散された形態をとることが好ましい。すなわち、予め湿式もしくは乾式で機械的に粉碎されたワックス、カーボンブラック（着色剤）を有機媒体中に分散し、それぞれワックス分散液、着色剤分散液を調製することが好ましい。

尚、ワックス、着色剤はそれぞれに合致した分散剤、樹脂を添加することによっても分散性を上げることが出来る。これらは用いるワックス、着色剤、結着樹脂、有機溶媒によって異なるため、適時選択し用いることが出来る。

上記油相は、これら樹脂分散液、ワックス分散液、着色剤分散液、及び有機媒体を所望量配合し、上記各成分を有機媒体中に分散させることで調製することが出来る。

【0113】

以下、着色剤の分散液の調製方法について、例を挙げて、更に説明する。

本発明において、カーボンブラック（着色剤）の分散性を通常以上に上げるために以下の手法を用いた。

（1）湿式分散（メディア分散）

カーボンブラックを、分散用メディア存在下で溶媒に分散する方法である。

例えば、カーボンブラック、樹脂、その他添加剤と上記有機溶媒を混合し、分散用メディア存在下で分散機を用いて、該混合物を分散する。用いた分散用メディアは回収し着色剤（カーボンブラック）分散液を得る。上記分散機としては、例えば、アトライター（三井三池工機（株））を使用する。上記分散用メディアとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、ガラス及び鉄のビーズが挙げられるが、メディア汚染が極めて少ないジルコニアビーズが好ましい。その際のビーズ径は、2mm～5mmが分散性に優れており好ましい。

（2）乾式混練

樹脂、カーボンブラック、その他添加剤を、ニーダー、ロール式の分散器で溶融混練し（乾式）、得られた樹脂と着色剤の溶融混練物を粉碎後、上記有機溶媒に溶解させることにより着色剤（カーボンブラック）分散液を得る。

【0114】

更に、トナーの誘電損失正接 $\tan \delta$ を低下させるためには、以下の手法が有効である。

（3）乾式溶融混練物の湿式分散

上記乾式で得られた樹脂と着色剤の溶融混練物を用いて作製された着色剤分散液を、上記分散用メディア及び分散機を用いて更に湿式分散する。

（4）乾式溶融混練物作製時の溶媒添加

上記乾式溶融混練物の作製時に、溶媒を添加する。溶融混練時の温度は、樹脂のガラス転移点（ T_g ）以上、溶媒の沸点以下が好ましい。用いる溶媒は、樹脂を溶解できるものが好ましく、上記油相に用いられる溶媒が好ましい。

【0115】

（5）乾式溶融混練物作製時のワックス添加

上記乾式溶融混練物の作製時に、ワックスを添加する。溶融混練時の温度は、樹脂のガラス転移点（ T_g ）以上、溶媒の沸点以下が好ましい。用いるワックスは、上記油相に溶解するワックスを用いてもいいが、他の比較的高融点のワックスを用いてもよい。

(6) 樹脂に着色剤（カーボンブラック）との親和性の高い樹脂を用いる。

上記乾式溶融混練物の作製に用いる樹脂に、カーボンブラックとの親和性の高い、上記結晶性ポリエステル、又は芳香族ジオールより合成される樹脂（好ましくは、ポリエステル樹脂）を用いる。

この場合、上記ポリエステル主成分とする樹脂（a）には、脂肪族ジオールより合成される樹脂（a1）と、結晶性ポリエステル、又は芳香族ジオールより合成される樹脂（以下、樹脂（a2）ともいう）を用いることになる。そして、着色剤（カーボンブラック）分散液は、該樹脂（a2）を用いて作製される。

ポリエステル主成分とする樹脂（a）として、上記2種の樹脂（a1）、（a2）を用いた場合、トナー中にドメイン状に着色剤（カーボンブラック）が存在しやすくなるものの、ドメイン中での着色剤（カーボンブラック）の分散性を向上させることが可能となる。

10

【0116】

上記水系媒体は、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することも出来る。混和可能な溶剤としては、アルコール類（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブ）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）が挙げられる。また、本発明に用いる水系媒体中に、上記油相として用いる有機媒体を適量混ぜておくことも好ましい方法である。これは造粒中の液滴安定性を高め、また水系媒体と油相とをより懸濁しやすくする効果があると思われる。

20

【0117】

本発明において水系媒体に、上記樹脂（b）を含有する樹脂微粒子を分散させ用いることが好ましい。樹脂（b）を含有する樹脂微粒子は、次工程での油相の安定性、トナー母粒子のカプセル化にあわせ所望量配合して用いる。本発明において、表面層（B）の形成に樹脂微粒子を用いた場合には、該樹脂微粒子がトナー母粒子（A）に対して、2.5質量%以上、15.0質量%以下であることが好ましい。

【0118】

上記水系媒体中には、公知の界面活性剤、分散剤、分散安定剤、水溶性ポリマー、又は、粘度調整剤を添加することも出来る。

【0119】

上記界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。これらは、トナー粒子形成の際の極性に併せて任意に選択可能である。

30

【0120】

具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルのアニオン界面活性剤；アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムの四級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤；脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤；アラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン、N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインの両性界面活性剤が挙げられる。

40

【0121】

上記分散剤として、以下のものが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類；

【0122】

アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキ

50

シプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドの水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体；

【0123】

ビニルアルコール、又はビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルのビニルアルコールとのエーテル類；

【0124】

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルのビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類；

【0125】

アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド或いはこれらのメチロール化合物；

アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドの酸クロライド類；

ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンの窒素原子、又はその複素環を有するもののホモポリマー又は共重合体；

【0126】

ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルのポリオキシエチレン類；

メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのセルロース類。

【0127】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとする事も出来るが、溶解洗浄除去する方がトナーの帯電面から好ましい。

【0128】

又、本発明に於いては、より好ましい分散状態を維持する上で固体の分散安定剤を使用しても構わない。

【0129】

本発明に於いては、分散安定剤を使用することが好ましい。その理由は以下の通りである。トナーの主成分である樹脂(a)が溶解した有機媒体は高粘度のものである。よって、高剪断力で有機媒体を微細に分散して形成された油滴の周囲を分散安定剤が囲み、油滴同士が再凝集するのを防ぎ、安定化させる。

【0130】

上記分散安定剤としては、無機分散安定剤、及び有機分散安定剤が使用出来、無機分散安定剤の場合は、分散後に粒子表面上に付着した状態でトナー粒子が造粒されるので溶媒と親和性がない塩酸の酸類によって除去が出来るものが好ましい。例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、炭化水素ナトリウム、炭化水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ヒドロキシアパタイト、三リン酸カルシウムが使用出来る。

【0131】

トナー粒子の調製時に用いられる分散方法は特に制約されず、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波の汎用装置が使用可能であるが、分散粒径を2~20 μ m程度にする為には高速せん断式が好ましい。

【0132】

回転羽根を有する攪拌装置としては、特に制約はなく、乳化機、分散機として汎用のものであれば上記分散方法に使用可能である。

10

20

30

40

50

例えば、ウルトラタラックス（I K A社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、T Kオートホモミキサー（特殊機化工業（株）製）、エバマイルダー（荏原製作所（株）製）、T Kホモミックラインフロー（特殊機化工業（株）製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機（株）製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工（株）製）の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業（株）製）のバッチ式、若しくは連続両用乳化機が挙げられる。

【0133】

上記分散方法に高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定されないが、通常1000～30000rpm、好ましくは3000～20000rpmである。

10

【0134】

上記分散方法における分散時間としてはバッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、10～150℃（加圧下）、好ましくは10～100℃である。

【0135】

得られた分散液から有機溶媒を除去する為には、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用する事が出来る。

【0136】

或いは又、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧し、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー粒子を形成し、合せて分散液中の水を蒸発除去する事も可能である。

20

【0137】

その場合、分散液が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガスを加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。

スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理でも十分に目的とする品質が得られる。

【0138】

上記分散方法により得られた分散液の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整える事が出来る。

【0139】

上記分散方法に用いた分散剤は得られた分散液から出来るだけ取り除く事が好ましいが、より好ましくは分級操作と同時に行うのが好ましい。

30

【0140】

上記製造方法に於いては有機溶媒を除去した後、更に加熱工程を設けることも可能である。加熱工程を設けることで、トナー粒子表面を平滑化され、球形化度を調節することができる。

【0141】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離により、微粒子部分を取り除く事が出来る。勿論乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行う事が効率の面で好ましい。

40

【0142】

上記分級操作で得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び溶解工程に戻して粒子の形成に用いる事が出来る。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0143】

本発明に於いては、トナー粒子の重量平均粒子径（D₄）が2.0μm以上、10.0μm以下である事が好ましい。

【0144】

トナー粒子の重量平均粒子径が2.0μmより小さい場合は、特に長時間の使用後などにおいてトナーがチャージアップし、濃度が低下するなどの問題を生じやすい。

一方、トナー粒子の重量平均粒径が10.0μmよりも大きい場合には、ライン画像を

50

出力する場合に於いて飛び散りやボタ落ちを招き易くなり、細線再現性に劣ることがある。トナー粒子の重量平均粒径（D₄）は樹脂（b）の添加量、油相や分散液の配合量を制御することで上記範囲に調整することが可能である。

【0145】

本発明に於いてはトナー粒子の球形化度SF-1が100～140で有ることが好ましく、より好ましくは100～130の範囲である。

【0146】

SF-1値が140よりも大きくなると、転写特性が低下する傾向をしめし、画像の悪化を起こす場合がある。一方、SF-1値が100であれば真球に近い形状を示すため、より100に近いトナー形状が好ましい。

10

【0147】

本発明のトナーは、トナーの流動性、現像性、及び帯電性を補助する為の外添剤として、無機微粒子を好ましく用いる事が出来る。

【0148】

無機微粒子の一次粒子径は、5nm～2μmである事が好ましく、5nm～500nmである事がより好ましい。又、無機微粒子のBET法による比表面積は、20～500m²/gである事が好ましい。

【0149】

無機微粒子の使用割合は、トナー粒子100質量部に対して0.01～5質量部である事が好ましく、0.01～2.0質量部である事がより好ましい。これら無機微粒子は単独、若しくは複数種を併用し用いても何ら構わない。

20

【0150】

無機微粒子の具体例としては、以下のものが挙げられる。

シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素。

【0151】

上記無機微粒子は、高湿度下のトナーの流動特性や帯電特性の悪化を防止するために、表面処理剤を用いて疎水性を上げることが好ましい。

30

【0152】

好ましい表面処理剤としては、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルが例示できる。

【0153】

また、感光体や一次転写媒体に残存する転写後のトナーを除去する為の外添剤（クリーニング性向上剤）として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子のソープフリー乳化重合によって製造されたポリマー微粒子が例示できる。

40

上記ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0154】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの割合は、磁性キャリア100質量部に対してトナー1～10質量部が好ましい。磁性キャリアとしては、平均粒子径20～200μmの鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリア、従来から公知のものが使用出来る。

【0155】

本発明のトナーの各種物性の測定法について以下に説明する。

50

【0156】

<樹脂の軟化点 (T_m) の測定方法>

樹脂の軟化点 (T_m) は、定荷重押出し式細管式レオメーターであるフローテスターにより測定した。

即ち、樹脂の軟化点 (T_m) は、島津製作所製の高架式フローテスター CFT500C 型を用い、下記条件にて測定した。得られたデータに基づき、フローテスターカーブを作製した (図1 (a) および (b) に表示)。該図より樹脂の軟化点 (T_m) を求めた。

図1中、流出開始温度 (T_{fb}) を軟化点 (T_m) とする。

<測定条件>

荷重 : 10 kgf / cm² (9.807 × 10⁵ Pa)

昇温速度 : 4.0 °C / min

ダイ口径 : 1.0 mm

ダイ長さ : 1.0 mm

【0157】

<ワックスの融点の測定方法>

ワックスの融点は、示差走査熱量計 (DSC) Q1000 (TA Instruments 社製) を用い、ASTM D3418-82 に準じて測定した。

具体的には、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た。

試料約 10 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 200 °C の間で、昇温速度 10 °C / min で測定を行った。尚、測定においては、一度 200 °C まで昇温させ、続いて 30 °C まで降温し、その後再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度 30 ~ 200 °C の範囲における DSC 曲線の最大吸熱ピークを示す温度を、ワックスの融点とした。

【0158】

<樹脂のガラス転移温度 (T_g) の測定方法>

樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC) Q1000 (TA Instruments 社製) を用い、上記「ワックスの融点の測定方法」と同様の条件にて測定を行い、算出した。

具体的には、試料約 10 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲 30 ~ 200 °C の間で、昇温速度 10 °C / min で測定を行った。この昇温過程で、温度 40 °C ~ 100 °C の範囲において比熱変化が得られた。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差走査熱量曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度 (T_g) とした。

【0159】

<トナーの重量平均粒径 (D₄) 及び数平均粒径 (D₁) の測定方法>

トナーの重量平均粒径 (D₄) 及び数平均粒径 (D₁) 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・コールター社製) と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製) を用いて、実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで測定し、測定データの解析を行ない、算出した。

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

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なった。

専用ソフトの「標準測定方法 (SOM) を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を 50000 粒子に設定し、測定回数を 1 回、Kd 値は「標準粒子 10.0

10

20

30

40

50

μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定した。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した。また、カレントを1600 μA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た。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定した。

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 ml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／秒にて行った。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加えた。

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

(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た。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した。

(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10 mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させた。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続した。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節した。

(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%となるように調整した。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行った。

(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)および数平均粒径(D1)を算出した。尚、専用ソフトでグラフ／体積%と設定したときの、分析／体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、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」が数平均粒径(D1)である。

【0160】

＜樹脂微粒子、及びワックス分散液中のワックス粒子の粒子径の測定方法＞

樹脂微粒子、及びワックス分散液中のワックス粒子の粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置HRA(X-100)(日機装社製)を用い、0.001 μm～10 μmのレンジ設定で測定を行い、個数平均粒子径(nm)として測定した。なお、希釈溶媒として樹脂微粒子には水、ワックス粒子には酢酸エチルを選択した。

【0161】

＜樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による分子量分布、ピーク分子量、及び数平均分子量の測定方法＞

樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による分子量分布、ピーク分子量、及び数平均分子量は、樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分を、THFを溶媒としたGPC(ゲルパーメーションクロマトグラフィ)により測定した。測定条件は以下の通りである。

(1) 測定試料の作製

樹脂(試料)とTHFとを約0.5～5 mg/ml(例えば約5 mg/ml)の濃度で混合し、室温にて数時間(例えば5～6時間)放置した後、十分に振とうし、THFと試

10

20

30

40

50

料を試料の合一体がなくなるまで良く混ぜた。更に、室温にて12時間以上（例えば24時間）静置した。この時、試料とTHFの混合開始時点から、静置終了の時点までの時間が24時間以上となる様にした。

その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ0.45～0.5 μ m、マイショリディスクH-25-2〔東ソー社製〕、エキクロディスク25CR〔ゲルマンサイエンスジャパン社製〕が好ましく利用出来る）を通過させたものをGPCの試料とした。

(2) 試料の測定

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度に於けるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.5～5mg/mlに調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200 μ l注入して測定した。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の、分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用いた。又、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

尚、カラムとしては、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定する為に、市販のポリスチレンゲルカラムを下記のように複数組合せて用いた。本発明に於ける、GPCの測定条件は以下の通りである。

[GPC測定条件]

装置	: LC-GPC 150C（ウォーターズ社製）
カラム	: KF801, 802, 803, 804, 805, 806, 807（ショウデックス製）の7連
カラム温度	: 40℃
移動相	: THF（テトラヒドロフラン）

【0162】

<樹脂の酸価の測定方法>

酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。結着樹脂の酸価はJIS K 0070-1966に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール（95vol%）90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、「フェノールフタレイン溶液」を得る。

特級水酸化カリウム7gを5mlの水に溶かし、エチルアルコール（95vol%）を加えて1lとする。炭酸ガスに触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、「水酸化カリウム溶液」を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。標定はJIS K 0070-1996に準じて行う。

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した結着樹脂の試料2.0gを200mlの三角フラスコに精秤し、トルエン／エタノール（2：1）の混合溶液100mlを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない（すなわちトルエン／エタノール（2：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(B - C) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A：酸価（mg KOH/g）、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料（g）である。

【0163】

＜カーボンブラックの個数平均粒子径の測定方法＞

カーボンブラックの個数平均粒子径は、レーザー回折／散乱粒度分布測定装置 LA-720（堀場製作所社製）を用い、以下の方法で測定した。

測定時の分散媒の調製は、バッチ式セルを用い、セルの7～9割を満たす程度に重合性単量体を投入して行った。尚、セル内は、攪拌子により攪拌を行った。この分散媒に、3分間超音波照射を行った測定試料を、分散媒中のカーボンブラックの濃度が70～95%になるように投入し、測定を行った。

10

【0164】

＜カーボンブラックの比表面積の測定方法＞

カーボンブラックの比表面積の測定は、ASTM D3037-78におけるBET法に準拠して行う。図4に示すフローに従いカーボンブラックにN₂とHeの混合ガスを流し、N₂を吸着させてその量を熱伝導度セルにより検出し、N₂吸着量から計算によってサンプルの比表面積を求める。

（1）試料を105℃で1時間乾燥後0.1～1g精秤し、U字管514に入れて流路に取り付ける。

（2）流量調節器510及び511によりN₂/He混合比を変え所定のP/P₀にセットする。

20

（3）コックを開いて試料層に吸着ガスを導入した後、U字管を液体N₂513に浸してN₂を吸着させる。

（4）吸着平衡にしたあと液体N₂を取り去り約30秒間、空気中にさらしたあと、U字管を室温の水に浸しN₂を脱着させる。

（5）脱着曲線をレコーダーに描かせ面積を測定する。

（6）これらの操作に先立ち既知量のN₂を導入して作成した検量線を用い、上記の試料について得られた面積から所定のP/P₀におけるN₂吸着量を求める。

以下、次式を適用することにより比表面積を求める。

【0165】

30

【数1】

$$P/v/(P_0 - P) = 1/v_m/C + (C - 1)/v_m/C \cdot P/P_0$$

P₀：測定温度における吸着質の飽和蒸気圧

P：吸着平衡における圧力

v：吸着平衡における吸着量

C：定数

P/P₀とP/v(P₀ - P)との関係は直線となり、その勾配と切片からv_mを求める。v_mが求められれば比表面積Sは次式により計算される。

40

$S = A \times v_m \times N / W$ ここで

S：比表面積

A：吸着分子の断面積

N：アボガドロ数

W：試料量

【0166】

＜カーボンブラックの吸油量の測定方法＞

吸油量の測定はASTM D2414-79に準拠して行う。アブソプトメーターの

50

コックを操作し、自動ビュレット系統に気泡が残らない様に完全にD B P（ジブチルフタレイト）を満たし、装置の各諸元を次の条件にする。

- (1) スプリング張力 2. 6 8 k g / c m
- (2) ローター回転数 1 2 5 r p m
- (3) トルク用リミットスイッチの目盛り 5
- (4) ダンパーバルブ 0. 1 5 0
- (5) D B Pの滴下速度 4 m l / m i n

D B Pの滴下速度を実測により調整したのち、アブソープトメーター混合室に一定量の乾燥試料を入れ、ビュレットカウンターを0点に合わせ、スイッチを自動にして滴下を開始する。トルクが設定点（この場合5）になるとリミットスイッチが作動して滴下が自動的に停止し、その時のビュレットカウンターの目盛（V）を読み、次式によって吸油量を算出する。

【0 1 6 7】

【数2】

$$OA = \frac{V}{W} \times 100$$

OA：吸油量（m l / 1 0 0 g）

V：終点（リミットスイッチ作動点）までに用いたD B Pの使用量（m l）

W：乾燥試料の重さ（g）

【0 1 6 8】

<カーボンブラックのpHの測定方法>

カーボンブラック1～10 gの範囲でをビーカーに計り取る。本検討では5. 0 gを計り取った。このカーボンブラック試料1 gにつき10 m lの割合で水を加え、時計皿でおおい、15分間煮沸する。試料をぬれやすくする為、エチルアルコール数滴を加えても良い。煮沸後室温まで冷却し、傾斜法または遠心分離法により上澄み液を除去して、泥状物を残す。この泥状物中にガラス電極pH計の電極を入れ、J I S Z 8 8 0 2（pH測定法）によってpHを測定する。この場合、電極の挿入位置により測定が変化することがあるから、ビーカーを動かして電極の位置を変えて、電極面と泥状面が十分に接触するように注意して測定し、pH値が一定になったところの値を読む。

【0 1 6 9】

<トナーの単位濃度あたりの吸光度の測定方法>

トナーの単位濃度あたりの吸光度は、以下の方法で測定した。

トナーを50 m g秤量し、これにピペットでクロロホルム50 m lを加え溶解した。さらに、該溶解液をクロロホルムで5倍に希釈し、0. 2 m g / m lのトナーのクロロホルム溶解液を得た。該トナーのクロロホルム溶解液を、吸光度測定用試料とした。測定には、紫外可視分光光度計V-500 V（日本分光株式会社製）を用い、光路長10 m m幅となる石英セルを使用し、波長350 n m～800 n mの範囲で該溶解液の吸光度を測定した。波長460 n m、600 n mにおける吸光度A 4 6 0、A 6 0 0を測定し、得られた吸光度を上記クロロホルム溶解液のトナーの濃度で除し、単位濃度（m g / m l）あたりの吸光度を算出した。算出した値をそれぞれ（A 4 6 0 / C）、（A 6 0 0 / C）とした。

【0 1 7 0】

<トナーの誘電損率ε'' / 誘電率ε'で示される誘電損失正接tan δの測定方法>

トナーの誘電損率ε'' / 誘電率ε'で示される誘電損失正接tan δは、4284 A プレシジョンLCRメータ（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1000 H z及び1 M H zの周波数で校正後、周波数100000 H zにおける複素誘電率の測定値より誘電損失正接（tan δ = ε'' / ε'）を算出した。

即ち、トナーを1. 0 g秤量し、19600 k P a（200 k g f / c m²）の荷重を

10

20

30

40

50

1 分間かけて成形し、直径 25 mm、厚さ 2 mm 以下（好ましくは 0.5 mm 以上 1.5 mm 以下）の円盤状の測定試料を調製した。この測定試料を直径 25 mm の誘電率測定治具（電極）を装着した ARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着し、室温で、1000 Hz から 1 MHz の周波数の範囲で測定試料の複素誘電率を測定し、誘電損失正接（ $\tan \delta = \text{誘電損失率} \varepsilon'' / \text{誘電率} \varepsilon'$ ）を算出した。周波数 100000 Hz における値を、トナーの誘電損失正接 $\tan \delta$ とした。

【0171】

<トナーの体積抵抗率の測定方法>

トナーの体積抵抗率は、図 2 に示した測定装置を用いて行った。

即ち、抵抗測定セル E に、トナーを充填し、該トナーに接するように下部電極 11 及び上部電極 12 を配し、これらの電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって体積抵抗率を求めた。測定条件は以下の通りである。

充填トナーと電極との接触面積： $S = \text{約 } 2.3 \text{ cm}^2$

厚み d : 約 0.5 mm

上部電極 12 の荷重 : 180 g

印加電圧 : 500 V

【0172】

<トナー粒子中におけるカーボンブラックの個数平均分散径の測定方法>

クライオミクロトーム（Reichert 社製 ULTRACUT N FC4E）装置に水溶性樹脂に分散したトナー粒子を入れた。液体窒素により該装置を -80°C まで冷却し、トナー粒子が分散された水溶性樹脂を凍結した。凍結された水溶性樹脂を、ガラスナイフにより切削面形状が約 0.1 ミリ幅、約 0.2 ミリ長になるようにトリミングした。次にダイヤモンドナイフを用いて、水溶性樹脂を含むトナーの超薄切片（厚み設定：70 nm）を作製し、まつげプローブを用いて TEM 観察用グリッドメッシュ上に移動した。水溶性樹脂を含むトナー粒子の超薄切片を室温に戻した後、水溶性樹脂を純水に溶解させて透過型電子顕微鏡（TEM）の観察試料とした。該試料は、透過型電子顕微鏡 H-7500（日立製作所製）を用い、加速電圧 100 kV にて観察し、トナー粒子の断面の拡大写真を撮影した。トナー粒子の断面は任意に選んだ。また、拡大写真の倍率は 1000 倍とした。

上記写真撮影により得られた画像は、インターフェースを介して、600 dpi で読み取り、画像解析装置 Win ROOF Version 5.0（マイクロソフト社製—三谷商事）に導入し、2 値の画像データに変換した。そのうち、カーボンブラック粒子についてのみ無作為に解析を行うこととし、サンプリング数が 100 回まで測定を繰り返し、カーボンブラック粒子の凝集径を求め、その個数平均をトナー粒子中に存在するカーボンブラックの個数平均分散径とした。

【実施例】

【0173】

以下、実施例を持って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は何らこれに制約されるものではない。尚、以下の配合における部数は特に説明が無い場合は質量部である。

【0174】

[樹脂微粒子分散液 1 の作製]

・プロピレングリコール、エチレングリコール、ブタンジオールの 40 : 50 : 10 モル混合物とテレフタル酸、イソフタル酸の等モル混合物から得られた、数平均分子量約 2000 のポリエステルジオール

100 質量部

・プロピレングリコール

16 質量部

・ジメチロールプロパン酸

94 質量部

・N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-アミノエタンスルホン酸ナトリウム

8 質量部

・トリレンジイソシアネート

30 質量部

上記原材料をアセトン 60 質量部に溶解し、67℃で1時間反応させた。

ついで、イソホロンジイソシアネート 271 質量部 (1.2 モル) を添加し、更に 67℃で30分反応させ冷却した。

上記反応物に更に 100 質量部のアセトンを追加した後、トリエチルアミン 80 質量部 (0.8 モル) を投入し攪拌した。

上記アセトン溶液をイオン交換水 1000 質量部に 500 rpm で攪拌しながら滴下し、微粒子分散液を調製した。

ついで 10% アンモニア水 100 質量部にトリエチルアミン 50 質量部を溶解させた水溶液を投入し、50℃で8時間反応させることで伸長反応を行った。更に、イオン交換水を固形分 20 質量%になるまで添加し、樹脂微粒子分散液-1を得た。該樹脂微粒子分散液-1を乾固した樹脂の T_g、T_m、及び分散液中の個数平均粒子径を表 1 に示す。

10

【0175】

[樹脂微粒子分散液 2 の作製]

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

- | | |
|---------------------------|---------|
| ・ジメチルテレフタレート | 116 重量部 |
| ・ジメチルイソフタレート | 66 重量部 |
| ・5-ナトリウムスルホイソフタレートメチルエステル | 3 重量部 |
| ・無水トリメリット酸 | 5 重量部 |
| ・プロピレングリコール | 150 重量部 |
| ・テトラブトキシシタネート | 0.1 重量部 |

20

を仕込み 200℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。ついで反応系を 220℃まで昇温し、系の圧力を 1~10 mmHg として 60 分間反応を続け、ポリエステル樹脂を得た。

該ポリエステル樹脂 40 質量部、メチルエチルケトン 15 質量部、テトラヒドロフラン 10 質量部を 80℃にて溶解した後、80℃の水 60 質量部を攪拌しながら添加し、減圧にて溶剤を除去し、イオン交換水を添加することにより、固形分 20 質量%である樹脂微粒子分散液-2を得た。該樹脂微粒子分散液-2を乾固した樹脂の特性を表 1 に示す。

【0176】

[樹脂微粒子分散液 3 の作製]

30

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入し組成物を得た。

- | | |
|--------------|---------|
| ・スチレン | 330 質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 110 質量部 |
| ・アクリル酸 | 10 質量部 |
| ・2-ブタノン (溶媒) | 50 質量部 |

重合開始剤として 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 8 重量部を上記組成物に溶解し、重合性単量体組成物を調製した。60℃で8時間、重合性単量体組成物を重合した後、150℃まで昇温させ、減圧下で脱溶剤し、反応容器から取り出した。反応物を室温まで冷却した後、粉碎、粒子化し、線形ビニル樹脂を得た。該樹脂 100 質量部とトルエン 400 質量部とを混合し、80℃まで加温し、樹脂を溶解し、樹脂溶解液を得た。

40

次に、イオン交換水 360 質量とドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液 (「エレミノール MON-7」、三洋化成工業製) 40 質量部とを混合し、上記樹脂溶解液を加え混合攪拌し乳白色の液体を得た。減圧にてトルエンを除去し、かつイオン交換水を添加することにより、固形分 20 質量%である樹脂微粒子分散液-3を得た。該樹脂微粒子分散液-3を乾固した樹脂の特性を表 1 に示す。

【0177】

[樹脂微粒子分散液 4 の作製]

・プロピレングリコール、エチレングリコール、ブタンジオールの 40:50:10 モル混合物とテレフタル酸、イソフタル酸の等モル混合物から得られた、数平均分子量約 20

50

00のポリエステルジオール

120質量部

・ジメチロールプロパン酸

94質量部

・3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸

8質量部

・トリレンジイソシアネート

30質量部

上記原材料をアセトン60質量部中に溶解し、67℃で1時間反応させた。

ついで、イソホロンジイソシアネート271質量部を添加し、更に67℃で30分反応させ冷却した。

上記反応物に更に100質量部のアセトンを追加した後、トリエチルアミン80質量部を投入し攪拌した。

10

上記アセトン溶液をイオン交換水1000質量部に500rpmで攪拌しながら滴下し、微粒子分散液を調製した。

ついで10%アンモニア水100質量部にトリエチルアミン50質量部を溶解させた水溶液を投入し、50℃で8時間反応させることで伸長反応を行った。更に、イオン交換水を固形分20質量%になるまで添加し、樹脂微粒子分散液-4を得た。該樹脂微粒子分散液-4を乾固した樹脂の特性を表1に示す。

【0178】

[樹脂微粒子分散液5の作製]

・プロピレングリコール、エチレングリコール、ブタンジオールの40:50:10モル混合物とテレフタル酸、イソフタル酸の等モル混合物から得られた、数平均分子量約2000のポリエステルジオール

20

120質量部

・プロピレングリコール

8質量部

・ジメチロールプロパン酸

94質量部

・3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸

8質量部

・イソホロンジイソシアネート

39質量部

上記原材料をアセトン60質量部中に溶解し、67℃で1時間反応させた。

ついで、イソホロンジイソシアネート271質量部を添加し、更に67℃で30分反応させ冷却した。

30

上記アセトン溶液をイオン交換水1000質量部に500rpmで攪拌しながら滴下し、微粒子分散液を調製した。

上記反応物に更に100質量部のアセトンを追加した後、トリエチルアミン80質量部を投入し攪拌した。

ついで10%アンモニア水100質量部にトリエチルアミン50質量部を溶解させた水溶液を投入し、50℃で8時間反応させることで伸長反応を行った。更に、イオン交換水を固形分20質量%になるまで添加し樹脂微粒子分散液-5を得た。該樹脂微粒子分散液-5を乾固した樹脂の特性を表1に示す。

【0179】

40

【表 1】

	樹脂微粒子		T _g (°C)	T _m (°C)	分散液での 個数平均粒子径 (nm)
樹脂微粒子分散液-1	ウレタン-1	b-1	75	140	55
樹脂微粒子分散液-2	ポリエステル	b-2	63	107	90
樹脂微粒子分散液-3	St-Ac	b-3	65	123	60
樹脂微粒子分散液-4	ウレタン-2	b-5	60	95	50
樹脂微粒子分散液-5	ウレタン-3	b-6	63	108	40

【0180】

<ポリエステル-1の調製>

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1, 4-ブタンジオール 928質量部
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 776質量部
- ・ 1, 6-ヘキサン二酸 292質量部
- ・ テトラブトキシチタネート（縮合触媒） 3質量部

160℃で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。ついで210℃まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに20mmHgの減圧下にて1時間反応させた。ついで160℃まで冷却し、無水トリメリット酸173質量部および1, 3-プロパン二酸125質量部を加え、常圧密閉下2時間反応後、200℃常圧で反応させ、軟化点が170℃になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、非線形ポリエステル樹脂であるポリエステル-1を得た。ポリエステルのT_gは53℃、酸価は25mg KOH/gであった。

【0181】

<ポリエステル-2の調製>

- ・ ポリオキシプロピレン（2, 2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 30質量部
- ・ ポリオキシエチレン（2, 2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 33質量部
- ・ テレフタル酸 21質量部
- ・ 無水トリメリット酸 1質量部
- ・ フマル酸 3質量部
- ・ ドデセニルコハク酸 12質量部
- ・ 酸化ジブチル錫 0.1質量部

をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、215℃で5時間反応させ、ポリエステル-2を得た。ポリエステルのT_gは62℃、酸価は6mg KOH/gであった。

【0182】

<ポリエステル-3の調製>

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

- ・ 1, 2-プロパンジオール 799質量部
- ・ テレフタル酸ジメチルエステル 815質量部
- ・ 1, 5-ペンタン二酸 238質量部

・テトラブトキシチタネート（縮合触媒）

3 質量部

180℃で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。ついで230℃まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに20mmHgの減圧下にて1時間反応させた。ついで180℃まで冷却し、無水トリメリット酸173質量部を加え、常圧密閉下2時間反応後、220℃常圧で反応させ、軟化点が180℃になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、非線形ポリエステル樹脂であるポリエステル-3を得た。ポリエステル-3のTgは62℃、酸価は2mg KOH/gであった。

【0183】

＜ポリエステル-4の調製＞

10

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

・1, 3-ブタンジオール

1036 質量部

・テレフタル酸ジメチルエステル

892 質量部

・1, 6-ヘキサン二酸

205 質量部

・テトラブトキシチタネート（縮合触媒）

3 質量部

180℃で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。ついで230℃まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに20mmHgの減圧下にて反応させ、軟化点が150℃になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、線形ポリエステル樹脂であるポリエステル-4を得た。ポリエステル-4のTgは38℃、酸価は15mg KOH/gであった。

20

【0184】

＜ポリエステル-5の調製＞

冷却管、窒素導入管および攪拌機をついた反応容器中に、下記を投入した。

・1, 2-プロパンジオール

858 質量部

・テレフタル酸ジメチルエステル

873 質量部

・1, 6-ヘキサン二酸

219 質量部

・テトラブトキシチタネート（縮合触媒）

3 質量部

180℃で窒素気流下、生成するメタノールを留去しながら8時間反応させた。ついで230℃まで徐々に昇温させながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール、水を留去しながら4時間反応させ、さらに20mmHgの減圧下にて反応させ、軟化点が150℃になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎、粒子化し、線形ポリエステル樹脂であるポリエステル-5を得た。ポリエステル-5のTgは44℃、酸価は13mg KOH/gであった。

30

【0185】

＜結晶性ポリエステル-1の調製＞

・1, 6-ヘキサンジオール

100 質量部

・フマル酸

75 質量部

・アジピン酸

30 質量部

・酸化ジブチル錫

0.1 質量部

・ハイドロキノン

0.05 質量部

40

をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させた後、200℃まで昇温し1時間反応させた。更に、8kPaで、反応を進めた。冷却し、結晶性ポリエステル-1を得た。結晶性ポリエステル-1の数平均分子量(Mn)は1400、軟化点(Tm)は68℃であった。

【0186】

＜ポリエステル樹脂溶液の調製＞

攪拌羽つきの密閉性容器に酢酸エチルを投入し、100rpmで攪拌しているところに、上記ポリエステル-1～5入れ室温で3日攪拌することでポリエステル樹脂溶液-1～5を調製した。樹脂含有量(質量%)は表2に示す。

50

【0187】

【表2】

	樹脂	溶媒	樹脂含有量(質量%)
ポリエステル樹脂溶液-1	ポリエステル-1	酢酸エチル	50
ポリエステル樹脂溶液-2	ポリエステル-2	酢酸エチル	50
ポリエステル樹脂溶液-3	ポリエステル-3	酢酸エチル	50
ポリエステル樹脂溶液-4	ポリエステル-4	酢酸エチル	50
ポリエステル樹脂溶液-5	ポリエステル-5	酢酸エチル	50

10

【0188】

<ワックス分散液-1の調製>

- ・カルナバワックス（融点81℃） 20質量部
- ・酢酸エチル 80質量部

上記を攪拌羽根付きのガラスビーカー（IWAKIガラス製）に投入し、系内を70℃に加熱することでカルナバワックスを酢酸エチルに溶解させた。

ついで、系内を50rpmで緩やかに攪拌しながら徐々に冷却し、3時間かけて25℃にまで冷却させ乳白色の液体を得た。

20

この溶液を1mmのガラスビーズ20質量部とともに耐熱性の容器に投入し、ペイントシェーカー（東洋精機製）にて3時間の分散を行い、ワックス分散液-1を得た。

上記ワックス分散液-1中のワックス粒子径をマイクロトラック粒度分布測定装置HRA（X-100）（日機装社製）にて測定したところ、個数平均粒子径で0.15μmであった。ワックス分散液-1の特性を表3に示す。

【0189】

<ワックス分散液-2の調製>

- ・ステアリン酸ステアリル（融点67℃） 16質量部
- ・ニトリル基含有スチレンアクリル樹脂（スチレン65質量部、n-ブチルアクリレート35質量部、アクリロニトリル10質量部、ピーク分子量8500） 8質量部
- ・酢酸エチル 76質量部

30

上記を攪拌羽根付きのガラスビーカー（IWAKIガラス製）内に投入し、系内を65℃に加熱することでステアリン酸ステアリルを酢酸エチルに溶解させた。

ついで、ワックス分散液-1と同様操作を行い、ワックス分散液-2を得た。上記ワックス分散液-2中のワックス粒子径をマイクロトラック粒度分布測定装置HRA（X-100）（日機装社製）にて測定したところ、個数平均粒子径で0.12μmであった。ワックス分散液-2の特性を表3に示す。

40

【0190】

<ワックス分散液-3の調整>

- ・トリメチロールプロパントリベヘネート（融点58℃） 16質量部
- ・ニトリル基含有スチレンアクリル樹脂（スチレン65質量部、n-ブチルアクリレート35質量部、アクリロニトリル10質量部、ピーク分子量8500） 8質量部
- ・酢酸エチル 76質量部

上記を攪拌羽根付きのガラスビーカー（IWAKIガラス製）内に投入し、系内を60℃に加熱することでトリメチロールプロパントリベヘネートを酢酸エチルに溶解させた。

ついで、ワックス分散液-1と同様操作を行い、ワックス分散液-3を得た。上記ワックス

50

ス分散液－３中のワックス粒子径をマイクロトラック粒度分布測定装置HRA（X－100）（日機装社製）にて測定したところ、個数平均粒子径で0.18 μmであった。ワックス分散液－３の特性を表３に示す。

【0191】

＜ワックス分散液－４の調製＞

- ・パラフィンワックス（融点74℃） 16質量部
- ・ニトリル基含有スチレンアクリル樹脂（スチレン65質量部、n-ブチルアクリレート35質量部、アクリロニトリル10質量部、ピーク分子量8500） 8質量部
- ・酢酸エチル 76質量部

10

上記を攪拌羽根付きのガラスビーカー（IWAKIガラス製）内に投入し、系内を70℃に加熱することでパラフィンワックスを酢酸エチルに溶解させた。

ついで、ワックス分散液－１と同様操作を行い、ワックス分散液－４を得た。上記ワックス分散液－４中のワックス粒子径をマイクロトラック粒度分布測定装置HRA（X－100）（日機装社製）にて測定したところ、個数平均粒子径で0.15 μmであった。ワックス分散液－４の特性を表３に示す。

【0192】

【表３】

20

ワックス分散液	ワックスの種類	融点(℃)	ワックス 個数平均粒子径(μm)
ワックス分散液－１	カルナバー－１	81	0.15
ワックス分散液－２	エステル－１	67	0.12
ワックス分散液－３	エステル－２	58	0.18
ワックス分散液－４	パラフィン－１	74	0.15

30

【0193】

＜着色剤分散液－１の調製＞

- ・ポリエステル－１ 60質量部
 - ・カーボンブラック－１ 40質量部
- （比表面積 60 m²/g、pH＝7.5、吸油量 82 ml/100 g）

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約10分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却しながら混練を続け、80℃まで冷却し、50質量部の酢酸エチルを徐々に加えた。酢酸エチルを添加後、系を75℃に固定し、30分混練した後、冷却し、混練物を得た。次いで、上記混練物を、ハンマーを用いて粗粉碎後、固形分濃度が、50質量％になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000 rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液－１を得た。

40

【0194】

＜着色剤分散液－２の調製＞

- ・カーボンブラック－１ 200質量部
- ・酢酸エチル 300質量部
- ・ガラスビーズ（1 mm） 300質量部

上記の原材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカー（東洋精機製）にて5時間分散を行い、ナイロンメッシュでガラスビーズを取り除き、着色剤分散液－２を得た。

50

【0195】

<着色剤分散液－3の調製>

- ・ポリエステル－1 60質量部
- ・カーボンブラック－1 40質量部
- (比表面積 60m²/g、pH=7.5、吸油量 82ml/100g)

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約60分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却し、混練物を得た。

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が、50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液－3を得た。

10

【0196】

<着色剤分散液－4の調製>

- ・カーボンブラック－1 100質量部
- ・ポリエステル－2 150質量部
- ・酢酸エチル 250質量部
- ・ガラスビーズ(1mm) 300質量部

上記の原材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカー(東洋精機製)にて5時間分散を行い、ナイロンメッシュでガラスビーズを取り除き、着色剤分散液－4を得た。

20

【0197】

<着色剤分散液－5の調製>

- ・ポリエステル－3 60質量部
- ・カーボンブラック－1 40質量部
- (比表面積 60m²/g、pH=7.5、吸油量 82ml/100g)

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約60分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却し、混練物を得た。

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎し以下の量で秤量した。

- ・上記粗粉碎物 300質量部
- ・酢酸エチル 300質量部
- ・ガラスビーズ(1mm) 300質量部

30

上記の原材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカー(東洋精機製)にて5時間分散を行い、ナイロンメッシュでガラスビーズを取り除き、着色剤分散液－5を得た。

【0198】

<着色剤分散液－6の調製>

- ・ポリエステル－4 50質量部
- ・カーボンブラック－1 40質量部
- (比表面積 60m²/g、pH=7.5、吸油量、 82ml/100g)
- ・カルナバワックス(カルナバー1：融点81℃) 10質量部

40

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約60分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却し、混練物を得た。

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が、50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液－6を得た。

【0199】

<着色剤分散液－7の調製>

- ・ポリエステル－5 60質量部

50

・カーボンブラックー１ ４０質量部

(比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 、吸油量 $82 \text{ ml}/100 \text{ g}$)

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約10分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却しながら混練を続け、80℃まで冷却し、50質量部の２－ブタノンを徐々に加えた。２－ブタノンを添加後、系を75℃に固定し、30分混練し、該工程を終了した後、冷却し、混練物を得た。

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液ー7を得た。

10

【0200】

<着色剤分散液ー8の調製>

・結晶性ポリエステルー１ 60質量部

・カーボンブラックー１ 40質量部

(比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 、吸油量 $82 \text{ ml}/100 \text{ g}$)

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約10分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却しながら混練を続け、80℃まで冷却し、50質量部の酢酸エチルを徐々に加えた。酢酸エチルを添加後、系を75℃に固定し、30分混練し、該工程を終了した後、冷却し、混練物を得た。

20

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液ー8を得た。

【0201】

<着色剤分散液ー9の調製>

・ポリエステルー２ 60質量部

・カーボンブラックー２ 40質量部

(比表面積 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}=9.0$ 、吸油量 $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$)

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約10分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却しながら混練を続け、80℃まで冷却し、50質量部の酢酸エチルを徐々に加えた。酢酸エチルを添加後、系を75℃に固定し、30分混練し、該工程を終了した後、冷却し、混練物を得た。

30

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液ー9を得た。

【0202】

<着色剤分散液ー10の調製>

・ポリエステルー１ 64質量部

・カーボンブラックー１ 32質量部

(比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 、吸油量 $82 \text{ ml}/100 \text{ g}$)

・シアン顔料(C. I. Pigment Blue 15:3) 4質量部

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温した。130℃まで昇温し、約10分間加熱溶融混練を行ない、カーボンブラックを樹脂に分散させた。その後、冷却しながら混練を続け、80℃まで冷却し、50質量部の酢酸エチルを徐々に加えた。酢酸エチルを添加後、系を75℃に固定し、30分混練し、該工程を終了した後、冷却し、混練物を得た。

40

次に、上記混練物を、ハンマーで粗粉碎後、固形分濃度が50質量%になるように、酢酸エチルと混ぜた後、ディスパーを用いて、8000rpmで10分間攪拌し、着色剤分散液ー10を得た。

50

【0203】

(キャリアの製造例)

個数平均粒径 $0.25\ \mu\text{m}$ のマグネタイト粉と、個数平均粒径 $0.60\ \mu\text{m}$ のヘマタイト粉に対して、夫々 4.0 質量% のシラン系カップリング剤（3-（2-アミノエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン）を加え、容器内で、 100°C 以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

【0204】

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 40% 、メタノール 10% 、水 50% ）
6 質量部
- ・親油化処理したマグネタイト 63 質量部
- ・親油化処理したヘマタイト 21 質量部

上記材料と、 28% アンモニア水 5 質量部、水 10 質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85°C まで昇温・保持し、 3 時間重合反応させて硬化させた。その後、 30°C まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（ $5\ \text{mmHg}$ 以下）、 60°C で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

【0205】

コート樹脂として、メチルメタクリレートとパーフルオロアルキル基（ $m=7$ ）を有するメチルメタクリレートの共重合体（共重合比 $8:1$ 重量平均分子量 $45,000$ ）を用いた。該コート樹脂 100 質量部に、粒径 $290\ \text{nm}$ のメラミン粒子を 10 質量部、比抵抗 $1 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$ で粒径 $30\ \text{nm}$ のカーボン粒子を 6 質量部加え、超音波分散機で 30 分間分散させた。更に、コート樹脂分がキャリアコアに対し、 2.5 質量部となるようにメチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒コート溶液を作製した（溶液濃度 10 質量%）。

【0206】

このコート溶液を、剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70°C で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100°C で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却、解砕した後、 200 メッシュの篩で分級して個数平均粒径 $33\ \mu\text{m}$ 、真比重 $3.53\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、見かけ比重 $1.84\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、磁化の強さ $42\ \text{Am}^2/\text{Kg}$ のキャリアを得た。

【0207】

<実施例1>

(油相の調製)

- ・ワックス分散液-1 50 質量部
- ・着色剤分散液-1 40 質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液-1 140 質量部
- ・トリエチルアミン 0.5 質量部
- ・酢酸エチル 19.5 質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）で、 $1500\ \text{rpm}$ で 10 分間攪拌・分散することにより油相1を調製した。

【0208】

(水相の調製)

容器に下記を投入し、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて $5000\ \text{rpm}$ で 1 分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 255 質量部
- ・樹脂微粒子分散液-1 25 質量部
（トナー母粒子 100 質量部に対して、樹脂微粒子 5 質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 50% 水溶液
（エレミノールMON-7、三洋化成工業製） 25 質量部

・酢酸エチル

30質量部

【0209】

(乳化及び脱溶剤工程)

上記水相中に上記油相を投入し、TKホモミキサーで回転数を8000rpmまでの条件で、3分間攪拌を続け、油相1を懸濁させた。

ついで、容器に攪拌羽をセットし、200rpmで攪拌しながら系内を50℃に昇温し、かつ500mmHgに減圧した状態で5時間かけて脱溶剤を行い、トナー粒子の水分散液を得た。

【0210】

(洗浄～乾燥工程)

ついで、上記のトナー粒子の水分散液をろ過し、イオン交換水500質量部にリスラリーした後、pH4になるまで塩酸を加えて、5分間攪拌した。

上記スラリーを再度ろ過し、イオン交換水200質量部添加し5分間攪拌する操作を3回繰り返すことで、系内に残存したトリエチルアミンを除去し、トナー粒子のろ過ケーキを得た。上記ろ過ケーキを温風乾燥機にて45℃で3日間乾燥し、目開き75μmメッシュでふるい、トナー粒子1を得た。

【0211】

(トナーの調製)

次に、上記トナー粒子1の100質量部に対し、平均径20nmの疎水性シリカ0.7質量部と、平均径120nmの単分散シリカ0.8質量部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）FM-10Bにて混合し、トナー1を得た。

トナーの成分組成比を表4に、トナーの特性を表5に示す。

【0212】

<二成分現像剤1の調製>

本発明においては、上記「トナー1」8質量部と上記キャリア92質量部を混合してなる二成分現像剤1を調製した。

【0213】

<画像評価>

画像形成装置を用いた上記二成分現像剤の評価方法について説明する。評価にはキャノン製フルカラー複写機CLC5000の改造機（評価機）を用い、下記に記載の評価を実施した。下記において特に説明がない場合、常温常湿度環境下（23℃／60％RH）で測定を実施した。結果を表6に示す。尚、上記複写機の改造箇所は、以下の（1）及び（2）である。（1）該複写機において、655nmの半導体レーザーを用い、スポット径を絞り、1200dpiで出力出来るようにした。（2）定着ユニットの定着ローラーの表層をシリコンチューブに変え、オイル塗布機構を取り外した。

【0214】

<反射濃度>

上記評価機を用い、キャノン（株）カラーレーザーコピー用紙上に、ベタ画像でトナー乗り量が0.35mg/cm²になるように調整し、定着後の画像を作製した。作製された画像の濃度を、X-rite社製 反射濃度計（500 Series Spectrophotometer）を用いて評価した。下記A、Bは問題なし。下記Cは実用上問題を生じる。

(評価基準)

A：反射濃度 1. 50以上であり、十分な黒色度を得られるもの。

B：反射濃度 1. 40以上、1. 50未満で 若干黒色濃度にかけるもの。

C：反射濃度 1. 4未満 黒色濃度が低いもの。

【0215】

<色味>

上記反射濃度で用いた、定着後の画像の色味を評価した。評価にはGretag Macbeth社製 Spectroscanを用い（測定条件：D65、視野角2度）、C

10

20

30

40

50

I E a＊、b＊を測定した。尚、 $c＊ = (a＊^2 + b＊^2)^{1/2}$ である。

(評価基準)

A：c＊が1以内であり、良好な黒味を示すもの。

B：c＊が3以内であり、実質的に問題のないもの。

C：c＊が3より大きく、低い画像濃度で、他の色味が目立つもの。

【0216】

<白地カブリ>

上記評価機において、定着後の画像部濃度が、1.4になるようにトナーの載り量を調整し、白地部電位が現像バイアスから、画像部に対して反対方向に150Vとなるように、感光体上の電位を合わせた。画像形成中に感光体を止め、転写工程前の感光体上のトナーを、透明な粘着テープを用いて剥ぎ取り、紙上に貼り付けた。また、透明な粘着テープをそのまま紙上に、貼り付けリファレンスとした。

測定に関しては、東京電色技術センター製DENSITOMETER TC-6DSを用い、反射率(%)を、測定し、リファレンスとの差分をカブリの値とした。

(評価基準)

A：感光体上の反射率差が0.5%以下であり、良好なもの。

B：感光体上の反射率差が1.0%以下であり、画像として判別できないもの。

C：感光体上の反射率差が1.0%を超えるが、画像として現れないもの。

D：感光体上の反射率差が1.0%を超え、画像上白地部にかぶりが見られるもの。

【0217】

<転写効率>

上記評価機の感光体上の載り量が 0.40 mg/cm^2 になるように感光体の電位コントラストを調整し、転写紙上に転写した画像と、感光体上の転写残の画像濃度を、X-rite社製 反射濃度計(500 Series Spectrodensitometer)を用いて測定した。画像濃度から、載り量を換算し転写紙上への転写効率を求めた。

(評価基準)

A：トナーの転写効率が95%以上である。

B：トナーの転写効率が93%以上である。

C：トナーの転写効率が90%以上である。

D：トナーの転写効率が90%未満である。

【0218】

<文字再現性>

上記評価機を用い、30H画像を形成し、この画像を目視にて観察し、画像の細線再現性について以下の基準に基づき評価した。なお、30H画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hをベタ白とし、FFHをベタ黒とするときのハーフトーン画像である。

(評価基準)

A：全くガサツキを感じなく、なめらかである。

B：ガサツキを余り感じない。

C：ややガサツキ感はあるが、実用上問題ないレベルである。

D：ガサツキ感があり、問題である。

E：非常にガサツキ感がある。

【0219】

<低温定着性>

上記評価機を用い、単色モードで常温常湿度環境下(23℃/60%)において、紙上のトナー載り量を 0.5 mg/cm^2 になるよう現像コントラストを調整し、先端余白5mm、幅100mm、長さ280mmのべたの未定着画像を作成した。紙としては、厚紙A4用紙(「プローパーボンド紙」：105g/m²、フォックスリバー社製)を用いた。

上記評価機の定着器を更に改造し、定着ユニットは手動で定着温度が設定できるようにした。該改造定着器を用い、常温常湿度環境下（23℃／60％）に於いて80℃から200℃の範囲で順に10℃ずつ上げ定着試験を行った。

得られた定着画像の画像領域に、柔和な薄紙（商品名「ダスパー」、小津産業社製）の上から4.9KPaの荷重をかけつつ5往復摺擦し、摺擦前と摺擦後の画像濃度をそれぞれ測定して、下記式により画像濃度の低下率 ΔD （％）を算出した。この ΔD （％）が10％未満のときの温度を定着開始温度とし、低温定着性の基準とした。

尚、画像濃度はX-Riteカラー反射濃度計（Color reflection densitometer X-Rite 404A）で測定した。

（式）： ΔD （％）＝（摺擦前の画像濃度－摺擦後の画像濃度）／摺擦前の画像濃度×100

（評価基準）

A：定着開始温度が120℃以下

B：定着開始温度が120℃より大きく140℃以下

C：定着開始温度が140℃より大きく160℃以下

D：定着開始温度が160℃より大きい

なお、本発明においてはBランクまでを良好な低温定着性と判断した。

【0220】

<帯電性（トリボ）の評価>

トナーの摩擦帯電量は以下の方法で測定した。

上記二成分現像剤を蓋付きのプラスチックボトルに入れ、振とう器（YS-LD：（株）ヤヨイ製）で、1秒間に4往復のスピードで1分間振とうし、現像剤を帯電させる。

次いで、図3に示す摩擦帯電量を測定する装置において摩擦帯電量を測定した。図3において、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、前述した二成分現像剤 約0.5～1.5gを入れ、金属製のフタ4をする。この時の測定容器2全体の質量を秤りW1（g）とした。次に吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとした。この状態で2分間吸引を行いトナー粒子を吸引除去した。この時の電位計9の電位がV（ボルト）であった。ここで、8はコンデンサーであり容量はC（mF）であった。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤りW2（g）とした。この試料の摩擦帯電量（mC／kg）は下式の如く算出される。

試料の摩擦帯電量（mC／g）＝ $C \times V / (W1 - W2)$

（評価基準）

A：-40.0以上、-20.0以下 良好な画像が得られる。

B：-50.0以上、-15.0以下 現像条件の変更で画像形成は可能なもの。

C：-50.0未満又は-15.0を超えるもの トナー飛散又はキャリアからの離れが悪く、現像しにくいもの。

【0221】

<耐熱保存性の評価方法>

約10gのトナーを100mlのポリカップに入れ、温度50℃で3日放置した後、目で評価した。

（評価基準）

A：凝集物は見られない。

B：凝集物は見られるが容易に崩れる。

C：凝集物をつかむことができ容易に崩れない。

D：トナーが固化し粒子として存在のないもの。

【0222】

<比較例1>

実施例1において、水相中の処方を変え、表4に示すように樹脂（b）の量を調整した以外は、実施例1と同様にして、トナー2を得た。水相の処方を以下に示す。トナーの特

性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

(水相の調製)

容器に下記を投入し、TKホモミキサー(特殊機化社製)にて5000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 270質量部
- ・樹脂微粒子分散液-1 10質量部
- (トナー母粒子100質量部に対して、樹脂微粒子2質量部仕込み)
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液 10
- (エレミノールMON-7、三洋化成工業製) 25質量部
- ・酢酸エチル 30質量部

【0223】

<比較例2>

実施例1において、油相の処方を変え、表4に示すようにカーボンブラックの量を調整した以外は、実施例1と同様にして、トナー3を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

20

(油相の調製)

- ・ワックス分散液-1 50質量部
- ・着色剤分散液-1 20質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液-1 160質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 19.5質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー(特殊機化工業(株)社製)を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【0224】

<比較例3>

30

実施例1において、油相の処方を変え、表4に示すようにカーボンブラックの量を調整した以外は、実施例1と同様にして、トナー4を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

(油相の調製)

- ・ワックス分散液-1 50質量部
- ・着色剤分散液-2 20質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液-1 164質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 15.5質量部

40

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー(特殊機化工業(株)社製)を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【0225】

<実施例2>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方を変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー5を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

(油相の調製)

50

・ワックス分散液－１	５０質量部
・着色剤分散液－３	４０質量部
・ポリエステル樹脂溶液－１	１４０質量部
・トリエチルアミン	０．５質量部
・酢酸エチル	１９．５質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、１５００rpmで１０分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【０２２６】

<実施例３>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方、及び水相に用いた樹脂微粒子分散液の種類を変更した以外は、実施例１と同様にして、トナー６を得た。油相及び水相の処方を以下に示す。トナーの特性を表５に示す。さらに、実施例１と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表６に示す。

（油相の調製）

・ワックス分散液－１	５０．０質量部
・着色剤分散液－４	４０質量部
・ポリエステル樹脂溶液－２	１４０質量部
・トリエチルアミン	０．５質量部
・酢酸エチル	２４．５質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、１５００rpmで１０分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

（水相の調製）

容器に下記を投入し、ＴＫホモミキサー（特殊機化社製）にて５０００rpmで１分攪拌し、水相を調製した。

・イオン交換水	２５５質量部
・樹脂微粒子分散液－２	２５質量部
（トナー母粒子１００質量部に対して、樹脂微粒子５質量部仕込み）	
・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの５０％水溶液	
（エレミノールＭＯＮ－７、三洋化成工業製）	２５質量部
・酢酸エチル	３０質量部

【０２２７】

<実施例４>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方、及び水相に用いた樹脂微粒子分散液の種類を変更した以外は、実施例１と同様にして、トナー７を得た。油相及び水相の処方を以下に示す。トナーの特性を表５に示す。さらに、実施例１と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表６に示す。

（油相の調製）

・ワックス分散液－２	６２．５質量部
・着色剤分散液－５	４０質量部
・ポリエステル樹脂溶液－３	１３０質量部
・トリエチルアミン	０．５質量部
・酢酸エチル	１２．０質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、１５００rpmで１０分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

（水相の調製）

容器に下記を投入し、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて5000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 265質量部
- ・樹脂微粒子分散液－3 15質量部
（トナー母粒子100質量部に対して、樹脂微粒子3質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液
（エレミノールMON-7、三洋化成工業製） 25質量部
- ・酢酸エチル 30質量部

【0228】

<実施例5>

10

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方、及び水相に用いた樹脂微粒子分散液の種類を変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー8を得た。油相及び水相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

（油相の調製）

- ・ワックス分散液－3 62.5質量部
- ・着色剤分散液－6 40質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液－4 130質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 12.0質量部

20

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

（水相の調整）

容器に下記を投入し、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて5000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 265質量部
- ・樹脂微粒子分散液－4 15質量部
（トナー母粒子100質量部に対して、樹脂微粒子3質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液
（エレミノールMON-7、三洋化成工業製） 25質量部
- ・酢酸エチル 30質量部

30

【0229】

<実施例6>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方、及び水相に用いた樹脂微粒子分散液の種類を変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー9を得た。油相及び水相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

40

（油相の調製）

- ・ワックス分散液－1 50質量部
- ・着色剤分散液－7 30質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液－5 150質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 19.5質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

（水相の調整）

50

容器に下記を投入し、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて5000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 255質量部
- ・樹脂微粒子分散液－5 25質量部
（トナー母粒子100質量部に対して、樹脂微粒子5質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液
（エレミノールMON－7、三洋化成工業製） 25質量部
- ・酢酸エチル 30質量部

【0230】

<実施例7>

10

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方、及び水相に用いた樹脂微粒子分散液の種類を変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー10を得た。油相及び水相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

（油相の調製）

- ・ワックス分散液－1 50質量部
- ・着色剤分散液－1 70質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液－1 110質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 19.5質量部

20

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

（水相の調整）

容器に下記を投入し、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて5000rpmで1分攪拌し、水相を調製した。

- ・イオン交換水 215質量部
- ・樹脂微粒子分散液－1 65質量部
（トナー母粒子100質量部に対して、樹脂微粒子13質量部仕込み）
- ・ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの50%水溶液
（エレミノールMON－7、三洋化成工業製） 25質量部
- ・酢酸エチル 30質量部

30

【0231】

<実施例8>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方を変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー11を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表5に示す。さらに、実施例1と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表6に示す。

（油相の調製）

- ・ワックス分散液－1 50質量部
- ・着色剤分散液－8 40質量部
- ・ポリエステル樹脂溶液－1 140質量部
- ・トリエチルアミン 0.5質量部
- ・酢酸エチル 19.5質量部

40

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1500rpmで10分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【0232】

<実施例9>

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方を変更した以外は、実施例1と同

50

様にして、トナー 1 2 を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表 5 に示す。さらに、実施例 1 と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表 6 に示す。

(油相の調製)

・ワックス分散液－ 4	6 2 . 5 質量部
・着色剤分散液－ 9	4 0 質量部
・ポリエステル樹脂溶液－ 1	1 3 0 質量部
・トリエチルアミン	0 . 5 質量部
・酢酸エチル	1 2 質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1 5 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【0 2 3 3】

<実施例 1 0 >

下記に示すように、油相に用いた着色剤分散液の処方を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、トナー 1 3 を得た。油相の処方を以下に示す。トナーの特性を表 5 に示す。さらに、実施例 1 と同様の方法で画像評価を実施した。結果を表 6 に示す。

(油相の調製)

・ワックス分散液－ 1	5 0 質量部
・着色剤分散液－ 1 0	5 0 質量部
・ポリエステル樹脂溶液－ 1	1 3 0 質量部
・トリエチルアミン	0 . 5 質量部
・酢酸エチル	1 9 . 5 質量部

上記溶液を容器内に投入し、ホモディスパー（特殊機化工業（株）社製）を用い、1 5 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌・分散することにより油相を調製した。

【0 2 3 4】

【表 4】

	トナー母粒子 (A)				着色剤分散用樹脂		表面層 (B)	
	樹脂 種類	添加量 (質量部)	ワックス 種類	添加量 (質量部)	分散剤 種類	添加量 (質量部)	着色剤 種類 ^(*)	添加量 (質量部)
トナー1	ポリエステル-1	70.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー2	ポリエステル-1	70.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー3	ポリエステル-1	80.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	4.0
トナー4	ポリエステル-1	82.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー5	ポリエステル-1	70.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー6	ポリエステル-2	70.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー7	ポリエステル-3	65.0	エステル-1	10.0	分散剤	5.0	カーボンブラック-1	8.0
トナー8	ポリエステル-4	65.0	エステル-2	10.0	分散剤	5.0	カーボンブラック-1	8.0
トナー9	ポリエステル-5	75.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	6.0
トナー10	ポリエステル-1	55.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	14.0
トナー11	ポリエステル-1	70.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
トナー12	ポリエステル-1	65.0	パラフィン-1	10.0	分散剤	5.0	カーボンブラック-2	8.0
トナー13	ポリエステル-1	65.0	カルナバ-1	10.0			カーボンブラック-1	8.0
PB-15:3 ^(*)								1

※) PB-15:3はC.I.Pigment Blue15:3を表す。

【表 5】

	粒径(D4) (μm)	D4/D1	A600/C	A600/A460	誘電損失正接 $\tan \delta$	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	個数平均 分散径 (nm)
トナ-1	5.5	1.15	3.5	0.987	0.012	6×10^{14}	120
トナ-2	5.7	1.31	3.6	0.984	0.014	7×10^{11}	120
トナ-3	5.5	1.16	1.7	0.972	0.010	3×10^{15}	90
トナ-4	5.5	1.18	3.5	0.983	0.024	3×10^{12}	530
トナ-5	5.5	1.16	3.4	0.984	0.018	4×10^{13}	230
トナ-6	5.5	1.14	3.5	0.986	0.017	1×10^{13}	270
トナ-7	5.5	1.21	3.4	0.987	0.014	5×10^{14}	150
トナ-8	5.5	1.24	3.6	0.986	0.013	2×10^{14}	170
トナ-9	5.5	1.12	2.3	0.981	0.010	2×10^{15}	110
トナ-10	5.5	1.18	4.7	0.991	0.016	2×10^{12}	320
トナ-11	5.5	1.16	3.6	0.986	0.018	4×10^{14}	450
トナ-12	5.5	1.26	2.9	0.995	0.017	9×10^{14}	490
トナ-13	5.5	1.16	3.6	1.033	0.011	6×10^{14}	130

【表 6】

	耐熱保存性	低温定着性	耐電性 (トリボ) mc/kg	反射濃度	色味	白地かぶり	転写効率	文字再現性
実施例1	トナ-1	A	-25.2	1.63	A	A	A	A
比較例1	トナ-2	A	-3.6	1.65	A	D	D	D
比較例2	トナ-3	B	-26.3	1.21	B	A	A	B
比較例3	トナ-4	A	-16.4	1.63	A	C	B	B
実施例2	トナ-5	A	-23.3	1.65	A	B	A	B
実施例3	トナ-6	B	-24.5	1.67	A	B	A	B
実施例4	トナ-7	A	-25.7	1.66	A	A	A	A
実施例5	トナ-8	A	-26.8	1.62	A	A	A	B
実施例6	トナ-9	A	-29.1	1.43	A	A	A	A
実施例7	トナ-10	B	-18.6	1.82	A	B	B	B
実施例8	トナ-11	A	-21.5	1.61	A	B	A	A
実施例9	トナ-12	A	-22.5	1.54	A	B	A	B
実施例10	トナ-13	A	-25.6	1.64	A	A	A	A

【図面の簡単な説明】

【0237】

10

20

30

40

50

【図 1】フローテスターからのデータに基づくフローカーブ図である。

【図 2】トナーの体積抵抗率を求める測定装置の概略図である。

【図 3】本発明における帯電量測定装置の概略図である。

【図 4】カーボンブラックの比表面積の測定方法のフローを示す図である。

【符号の説明】

【 0 2 3 8 】

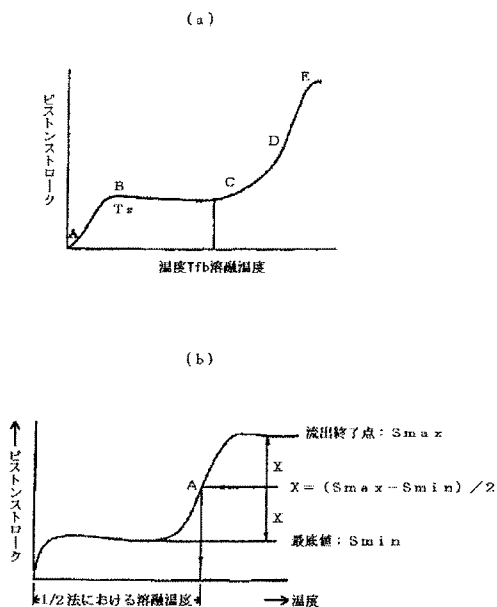
- 1 吸引機（測定容器 2 と接する部分は少なくとも絶縁体）
- 2 金属製の測定容器
- 3 500 メッシュのスクリーン
- 4 金属製のフタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計
- 11 下部電極
- 12 上部電極
- 13 絶縁物
- 14 電流計
- 15 電圧計
- 16 定電圧装置
- 17 キャリア
- 18 ガイドリング
- d 試料厚み
- E 抵抗測定セル

10

20

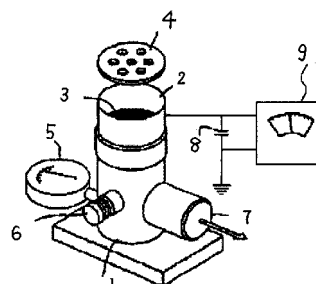
【図 1】

【図 2】

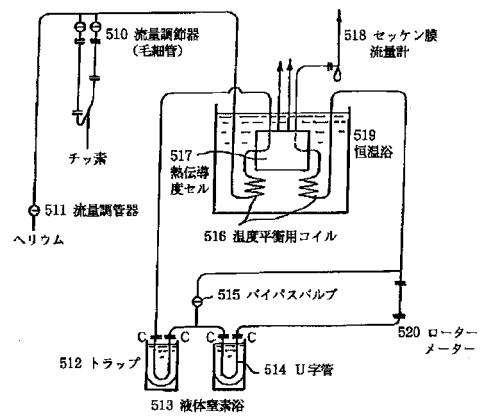


(Tfb: 流出開始温度を軟化点 (Tm) とする)

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 8 1

(72)発明者 栢 孝明
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 田村 繁人
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 藤田 亮一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 神林 誠
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2005-266546 (JP, A)
特開2006-276073 (JP, A)
特開2004-226572 (JP, A)
特開2004-271919 (JP, A)
特開2008-209807 (JP, A)
特開2001-142258 (JP, A)
特開2004-029156 (JP, A)
特開2001-296686 (JP, A)
特開2006-284786 (JP, A)
特開2005-221835 (JP, A)
特開2004-078206 (JP, A)
特開2007-070621 (JP, A)
特開平05-297622 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9/08