(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6529340号
(P6529340)

(45)発行日　令和1年6月12日(2019.6.12)　(24)登録日　令和1年5月24日(2019.5.24)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331
G03G 9/097	(2006.01)	G03G	9/087	325
C08L 67/00	(2006.01)	G03G	9/097	365
C08L 53/00	(2006.01)	C08L	67/00	
C08F 283/02	(2006.01)	C08L	53/00	

請求項の数 8　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-108109(P2015-108109)
(22)出願日　平成27年5月28日(2015.5.28)
(65)公開番号　特開2016-224139(P2016-224139A)
(43)公開日　平成28年12月28日(2016.12.28)
審査請求日　平成30年5月25日(2018.5.25)

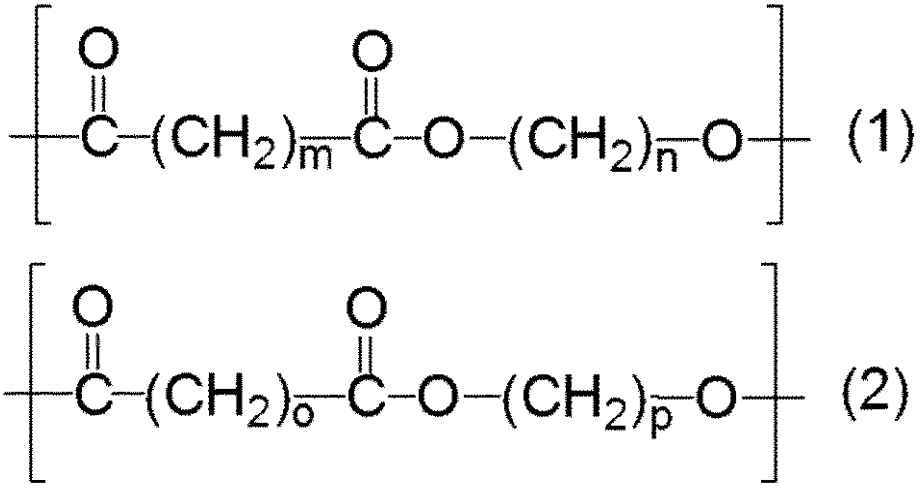
(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100110870
弁理士　山口　芳広
(74)代理人　100096828
弁理士　渡辺　敬介
(72)発明者　磯野　直也
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　中川　義広
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

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】
スチレンアクリル樹脂および変性ポリエステルを含有する結着樹脂、ならびに、
前記変性ポリエステルを分散させるための分散剤
を含有するトナー粒子を有するトナーであって、
前記変性ポリエステルが、ポリエステル部位Ｃおよびビニルポリマー部位Ａを有する結晶性ポリエステルであり、
前記ポリエステル部位Ｃが、下記式（１）で示されるユニットを有し、
前記ポリエステル部位Ｃと前記ビニルポリマー部位Ａとの質量比率（Ｃ／Ａ比）が、４０／６０～９５／５であり、
前記分散剤が、下記部位ａおよび下記部位ｄを有する樹脂であり、
部位ａ：下記式（２）で示されるユニットを有するポリエステル部位、
部位ｄ：前記スチレンアクリル樹脂のＳＰ値との差の絶対値（ΔＳＰ値）が、０．１０以下となる部位、
前記部位ａと前記部位ｄとの質量比率（ａ／ｄ比）が、２／９８～３０／７０であることを特徴とするトナー。

【化１】



［式（１）中、ｍは、６以上１４以下の整数を示す。ｎは、６以上１６以下の整数を示す。式（２）中、ｏは、６以上１４以下の整数を示す。ｐは、６以上１６以下の整数を示す。］

【請求項２】

前記トナー中における前記変性ポリエステルと前記分散剤の質量基準の含有比が、１．０：１．０～１０．０：１．０である請求項１に記載のトナー。

【請求項３】

前記変性ポリエステルが、前記ポリエステル部位Ｃおよび前記ビニルポリマー部位Ａを有するブロックポリマーである請求項１または２に記載のトナー。

【請求項４】

前記変性ポリエステルにおける前記ビニルポリマー部位Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が、３０００以上１４０００以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のトナー。

【請求項５】

前記変性ポリエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）が、１５０００以上４５０００以下である請求項１～４のいずれか１項に記載のトナー。

【請求項６】

前記変性ポリエステルの含有量が、前記結着樹脂に対して２．０質量％以上５０．０質量％以下である請求項１～５のいずれか１項に記載のトナー。

【請求項７】

前記分散剤の部位ｄが、スチレンユニットを含むビニル系樹脂部位である請求項１～６のいずれか１項に記載のトナー。

【請求項８】

前記変性ポリエステルの融点（Ｔｍ）が、５０℃以上９０℃以下である請求項１～７のいずれか１項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子写真法、静電記録法およびトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【０００２】

静電潜像を現像する画像形成方法が、複写機、複合機、プリンターに適用されている。

【０００３】

近年、画像形成装置の省エネルギー化が強く要求されるようになってきている。

【０００４】

画像形成装置の省エネルギー化の有効な手段の一つとして、熱ローラーやフィルムといった定着部材の設定温度を低くすることが挙げられる。しかし、そのためには、トナーの低温定着性をさらに向上させなければならない。トナーにおいて低温定着性を良くするための一つの方法としては、結晶性の樹脂を用いてトナーの軟化点をより低く設定することが提案されている（特許文献１および２参照）。これらの対策により、結晶性樹脂によるシャープメルト性を利用し、トナーの軟化温度をより低く設定することが可能となり低温定着性を良化させることができるようになった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１２－２５５９５７号公報

【特許文献２】特開昭６３－２７８５５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

複合機やプリンターのカラー化が進んだ今日においては、低温定着性のみではなく、定着画像の高グロス化が求められるようになった。特に、低温定着領域における面内のグロス均一という点においては、上記トナーを用いても十分な性能が得られておらずさらなる改善がトナーに求められている。

【０００７】

本発明の目的は、低温定着性に優れ、またいずれの温度領域においても面内均一なグロスを得ることが可能なトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、スチレンアクリル樹脂および変性ポリエステルを含有する結着樹脂、ならびに、前記変性ポリエステルを分散させるための分散剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記変性ポリエステルが、ポリエステル部位Ｃおよびビニルポリマー部位Ａを有する結晶性ポリエステルであり、

前記ポリエステル部位Ｃが、下記式（１）で示されるユニットを有し、

前記ポリエステル部位Ｃと前記ビニルポリマー部位Ａとの質量比率（Ｃ／Ａ比）が、４０／６０～９５／５であり、

前記分散剤が、下記部位ａおよび下記部位ｄを有する樹脂であり、

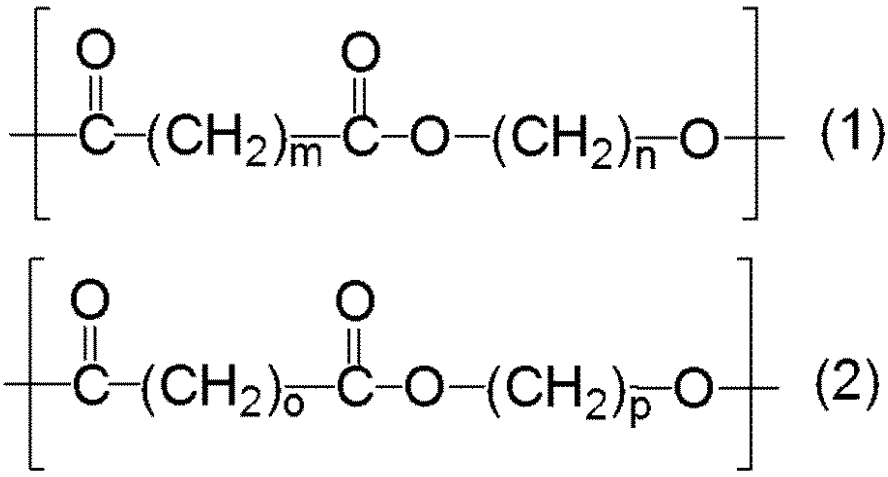
部位ａ：下記式（２）で示されるユニットを有するポリエステル部位、

部位ｄ：前記スチレンアクリル樹脂のＳＰ値との差の絶対値（ΔＳＰ値）が、０．１０以下となる部位、

前記部位ａと前記部位ｄとの質量比率（ａ／ｄ比）が、２／９８～３０／７０であることを特徴とするトナーに関する。

【０００９】

【化１】



［式（１）中、ｍは、６以上１４以下の整数を示す。ｎは、６以上１６以下の整数を示す。
式（２）中、ｏは、６以上１４以下の整数を示す。ｐは、６以上１６以下の整数を示す。
］

【発明の効果】

【００１０】

本発明により、低温定着性に優れ、またいずれの温度領域においても面内均一なグロスを得ることが可能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】

【００１１】

以下に、本発明の実施様態を具体的に説明する。

【００１２】

本発明は、スチレンアクリル樹脂および変性ポリエステルを含有する結着樹脂、及び前記変性ポリエステルを分散させるための分散剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記変性ポリエステルがポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａをする結晶性樹脂であり、

前記ポリエステル部位Ｃが下記式（１）で示されるユニットを有し、

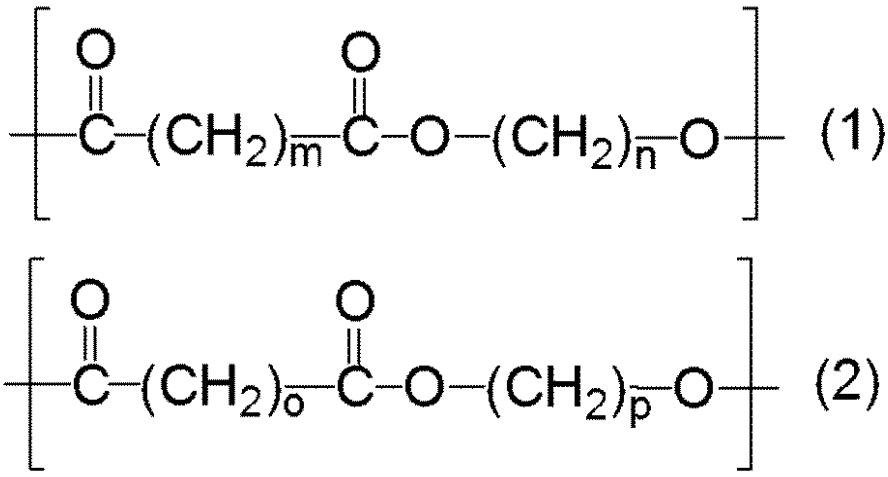
前記ポリエステル部位Ｃと前記ビニルポリマー部位Ａの質量基準の比率（Ｃ／Ａ比）が４０／６０～９５／５であり、

前記分散剤が、下記式（２）で示されるユニットを有するポリエステル部位、または炭素数が１２以上の脂肪族炭化水素となる部位ａと、前記スチレンアクリル樹脂のソルビリティパラメータ（ＳＰ）値との差の絶対値（ΔＳＰ値）が０．１０以下となる部位ｄを有する樹脂であり、

前記部位ａと前記部位ｄの質量基準の比率（ａ／ｄ比）が、２／９８～３０／７０であることを特徴とする。

【００１３】

【化２】



［式（１）中、ｍは、６以上１４以下の整数を示す。ｎは、６以上１６以下の整数を示す。
式（２）中、ｏは、６以上１４以下の整数を示す。ｐは、６以上１６以下の整数を示す。
］

【００１４】

本発明者らは、スチレンアクリル樹脂及び変性ポリエステルを含有する結着樹脂に、変性ポリエステルを分散させるための特定の分散剤を用いることで、低温定着性に優れ、またいずれの温度領域においても面内均一なグロスを得ることが可能なトナーが得られることを見出した。

【００１５】

具体的には、本発明に使用する変性ポリエステルは、結晶性を示すポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａを有する結晶性ポリエステルである。バインダーとして用いるスチレンアクリル樹脂と定着プロセスにおいてビニルポリマー部位Ａを起点にして相溶することによりトナーの軟化点を下げ低温定着が達成される。一方、常温ではスチレンアクリル樹脂と変性ポリエステルは相分離構造を取ることで軟化点を維持し高い耐熱性が得られる。

【００１６】

さらに本発明によれば、上記規定の分散剤を用いることで、スチレンアクリル樹脂と親和性の高い部位ｄにより分散剤はスチレンアクリル樹脂中に均一に相溶する。スチレンアクリル樹脂中に均一に相溶した分散剤は変性ポリエステルと親和性の高い部位ａにより変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃと相互作用を起こしポリエステル部位Ｃの結晶化を促す。これにより変性ポリエステルがスチレンアクリル樹脂中に高分散化することが可能となる。トナー中における結晶性材料の偏りが抑制されたことにより、定着時にトナーが均一に溶融し定着ムラを抑制され面内均一で高いグロスが得ることが可能になったと推察する。

【００１７】

変性ポリエステルがポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａを有する結晶性ポリエステルである。ここで、結晶性ポリエステルの「結晶性」とは、後述する示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の測定において、明確な吸熱ピーク（融点）を有することを意味する。一方、明確な吸熱ピークが認められない樹脂は、非晶性であることを意味する。

【００１８】

変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃは、上記式（１）で示されるユニットを有するものであり、例えば、下記式（Ａ）で示されるジカルボン酸またはそのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物と、下記式（Ｂ）で示されるジオールとから生成することができる。該ポリエステル部位はこれらが縮合重合することで生成される。

$HOOC-(CH_2)m-COOH$ 式（Ａ）
［式中、ｍは、６以上１４以下（好ましくは６以上１０以下）の整数を示す。］
$HO-(CH_2)n-OH$ 式（Ｂ）
［式中、ｎは、６以上１６以下（好ましくは６以上１２以下）の整数を示す。］
【００１９】
ジカルボン酸は、ポリエステル部位Ｃに同じ部分骨格を生成するものであれば、カルボキシル基が（好ましくは炭素数１～４の）アルキルエステル化した化合物または酸無水物化した化合物等を用いてもよい。
【００２０】
ジカルボン酸としては、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸などが好ましい。
【００２１】
ジオールとしては、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオールなどが好ましい。
【００２２】
変性ポリエステルのビニルポリマー部位Ａの組成はスチレン、メチルメタクリレートまたはｎ－ブチルアクリレートのような公知のビニルモノマーを用いることができる。特に好ましくはスチレンであり、スチレンアクリル樹脂との相溶部位として有効に働き溶融時の可塑がより発揮される。
【００２３】
変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａの質量比率（Ｃ／Ａ比）は、４０／６０～９５／５の範囲であることが必要である。４０／６０より小さい場合、ポリエステル部位の特性が失われるためシャープメルト性が不十分となり低温定着性に劣る。また、場合によってはポリエステルが結晶性を維持することが出来なくなり耐熱性が低下する場合もある。９５／５より大きい場合はビニルポリマー部位による相溶の起点が減るため低温定着性が劣る。好ましくは４５／５５～９０／１０の範囲である。
【００２４】
変性ポリエステルの融点（Ｔｍ）は５０℃以上９０℃以下であることが好ましい。融点（Ｔｍ）が５０℃以上９０℃以下であると、ブロッキングが発生しにくく保存性に優れ、且つ低温定着性という観点でも優れる。より好ましくは６０℃以上８５℃以下である。
【００２５】
ブロックポリマーの融点は、ポリエステル部位を生成するモノマーやポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａの比率により制御することができる。
【００２６】
変性ポリエステルはブロックポリマーであることが好ましい。なお、ブロックポリマーの定義としては、線状に連結した複数のブロックで構成されたポリマー（高分子学会　国際純正応用化学連合高分子命名法委員会による高分子科学の基本的術語の用語集）とあり、本発明もその定義に従う。変性ポリエステルがブロックポリマーである場合、線状ポリマーであるため定着時のグロスが得られやすくなる。
【００２７】
変性ポリエステルのビニルポリマー部位Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）は３０００以上１４０００以下であることが好ましい。３０００以上１４０００以下であるとビニルポリマー部位の性質とポリエステル部位の性質を兼ね備えることが出来きるため、スチレンアクリル樹脂との相溶起点として働きやすくなり低温定着性に優れる。さらにビニルポリマー部位の性能が発揮され耐久性にも優れる。３５００以上１２５００以下が好ましく、４０００以上１００００以下がより好ましい。
【００２８】
変性ポリエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）は、１５０００以上４５０００以下であることが好ましく、２００００以上４５０００以下であることがより好ましい。重量平均分

子量が１５０００以上（より好ましくは２００００以上）であれば、変性ポリエステルの機械的強度が優れ、耐久性が高くなる。４５０００以下であれば、分子の動きが緩慢となりにくく、溶融時の可塑効果が得られやすくなる。より好ましくは２３０００以上４００００以下、さらに好ましくは２５０００以上３７０００以下である。

【００２９】

変性ポリエステルの含有量は、結着樹脂中に２．０質量％以上５０．０質量％以下の範囲であることが好ましく、６．０質量％以上５０．０質量％以下の範囲であることがより好ましい。２．０質量％以上（より好ましくは６．０質量％以上）であれば、溶融時の可塑効果およびブロックポリマーによる結着効果が得られやすくなり、低温定着性が向上する。５０．０質量％以下であれば、結晶性のポリエステル部位からの帯電リークが起きにくく、帯電性が低下しにくく、カブリが発生しにくくなる。また、耐ストレス性も低下しにくいため、耐久性が低下しにくく、現像スジなどの画像弊害が発生しにくくなる。変性ポリエステルの含有量は、より好ましくは１０．０質量％以上４５．０質量％以下、さらに好ましくは２０．０質量％以上４０．０質量％以下である。

【００３０】

分散剤は上記変性ポリエステルと親和性の高い部位ａと結着樹脂のスチレンアクリル樹脂と親和性の高い部位ｄを有する樹脂であることが必要である。部位ａは、変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃと親和性を持たせるためポリエステル部位Ｃと同様の構造である結晶性のポリエステル、或いは、炭素数が１２以上の脂肪族炭化水素部位を有することが必要である。

【００３１】

結晶性のポリエステルは、上記式（２）で示されるユニットを有し、すでに上述したポリエステル部位Ｃと同様のものが用いられる。

【００３２】

炭素数が１２以上の脂肪族炭化水素としては例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、ラウリルメタリレート、ステアリルメタリレート、ベヘニルメタリレートの如き側鎖に炭素数が１２以上の脂肪族炭化水素を有する重合性単量体として重合して生成する樹脂などが挙げられる。好ましくは炭素数２０以上の脂肪族炭化水素である。

【００３３】

スチレンアクリル樹脂と親和性の高い部位ｄとしては、スチレンアクリル樹脂のソルビリティパラメータ（ＳＰ）値との差の絶対値（ΔＳＰ値）が、０．１０以下となる樹脂であることが必要である。部位ｄとしては、スチレンユニットを含むビニル系樹脂であることが好ましい。スチレンユニットを含むビニル系樹脂は、以下の重合性単量体を重合させることによって得られる。

【００３４】

部位ｄとして用いられる樹脂を生成する重合性単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、および、ｐ－フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｉｓｏ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｉｓｏ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｎ－アミルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、ｎ－ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、および、２－ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単

量体類；
メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｉｓｏ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－アミルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、ｎ－ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、および、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体類が挙げられる。スチレンアクリル樹脂のソルビリティパラメータ（ＳＰ）値との差の絶対値（ΔＳＰ値）が、０．１０以下となるように上記モノマーを２種類以上併用してもかまわない。

【００３５】
分散剤の部位ａと部位ｄの質量基準の比率（ａ／ｄ比）は、２／９８～３０／７０の範囲であることが必要である。２／９８より小さい場合、ポリエステル部位との親和性が得られなくなるため分散性が低下し面内均一なグロスが得られにくくなる。３０／７０より大きい場合はビニルポリマー部位との親和性が低下するため、同様に分散性が低下し面内均一なグロスが得られにくくなる。好ましくは４／９６～２５／７５の範囲である。

【００３６】
トナー中の変性ポリエステルと分散剤の量基準の含有比は１．０：１．０～１０．０：１．０の範囲であることが好ましい。含有比を１．０：１．０～１０．０：１．０の範囲することで変性ポリエステルの分散が制御され、本発明の効果である面内均一なグロスが得られやすくなる。

【００３７】
スチレンアクリル樹脂を生成する重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体または多官能性重合性単量体を使用することができる。

【００３８】
前記単官能性重合性単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、および、ｐ－フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；
メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｉｓｏ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｉｓｏ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｎ－アミルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、ｎ－ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、および、２－ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単量体類；
メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｉｓｏ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－アミルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、ｎ－ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、および、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体類が挙げられる。

【００３９】
多官能性重合性単量体としては、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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリ

コールジアクリレート、２，２’－ビス（４－（アクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、２，２’－ビス（４－（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、２，２’－ビス（４－（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、および、ジビニルエーテルが挙げられる。

【００４０】

単官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性単量体を単独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用する。重合性単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独もしくは混合して、または、それらとほかの重合性単量体と混合して使用することが、トナーの現像特性および耐久性の観点から好ましい。

【００４１】

本発明に係るトナー粒子を製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法および懸濁造粒法のような水系媒体中で重合性単量体組成物を造粒するトナー粒子の製造方法によって得ることが好ましい。

【００４２】

以下、本発明に用いられるトナー粒子の製造方法の中で最も好適な懸濁重合法を用いて、トナー粒子の製造方法を説明する。

【００４３】

上述したスチレンアクリル樹脂を生成する重合性単量体、特定のブロックポリマー、および、必要に応じて、着色剤、ワックスなどその他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機のような分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行なうことによってトナー粒子は製造される。

【００４４】

重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加するときに同時に加えてもよいし、水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えてもよい。

【００４５】

懸濁重合法のよう水系媒体を用いる重合法の場合には、上記混合液に極性樹脂を添加することが好ましい。極性樹脂を添加することにより、変性ポリエステルやワックスの内包化の促進を図ることができる。

【００４６】

水系媒体に懸濁した着色剤分散液中に極性樹脂が存在する場合、水に対する親和性の違いから、極性樹脂が水系媒体と着色剤分散液との界面付近に移行しやすいため、トナー粒子の表面に極性樹脂が偏在することになる。その結果、トナー粒子はコアーシェル構造を有する。

【００４７】

また、シェルに用いる極性樹脂に、溶融温度の高いものを選択すれば、低温定着を目的として結着樹脂をより低温で溶融するような設計とした場合でも、トナーの保存中におけるブロッキングの発生を抑制することができる。

【００４８】

極性樹脂としては、ポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂が好ま

しい。極性樹脂としてポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂を用いることで、当該樹脂がトナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、当該樹脂自身のもつ潤滑性が期待できる。

【００４９】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合した樹脂を用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸、および、トリメリット酸が挙げられる。

【００５０】

アルコール成分単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンのアルキレングリコール類およびポリアルキレングリコール類、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、および、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【００５１】

カルボキシル基含有スチレン系樹脂としては、スチレン系のアクリル酸共重合体、スチレン系のメタクリル酸共重合体、スチレン系のマレイン酸共重合体などが好ましく、特にスチレン－アクリル酸エステル－アクリル酸系共重合体が帯電量を制御しやすく好ましい。また、カルボキシル基含有スチレン系樹脂は１級または２級の水酸基を有するモノマーを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン－２－ヒドロキシエチルメタクリレート－メタクリル酸－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－ｎ－ブチルアクリレート－２－ヒドロキシエチルメタクリレート－メタクリル酸－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－α－メチルスチレン－２－ヒドロキシエチルメタクリレート－メタクリル酸－メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。１級または２級の水酸基を有するモノマーを含有した樹脂は極性が大きく、長期放置安定性がより良好となる。

【００５２】

極性樹脂の含有量は、結着樹脂（スチレンアクリル樹脂（またはスチレンアクリル樹脂を生成する重合性単量体）およびブロックポリマー）１００質量部に対して１．０質量部以上２０．０質量部以下が好ましく、２．０質量部以上１０．０質量部以下がより好ましい。

【００５３】

本発明にはワックスとして、公知のワックス成分を用いてもよい。具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムの石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの天然ワックスおよびそれらの誘導体が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸またはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

【００５４】

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックスまたは石油系ワックスを使用した場合に、現像性や転写性の改善効果がさらに高くなる。なお、これらのワックス成分には、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。また、これらのワックス成分は、結着樹脂１００質量部に対して

１．０質量部以上３０．０質量部以下使用するのが好ましい。
【００５５】
本発明に用いられるワックス成分の融点は３０℃以上１２０℃以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは６０℃以上１００℃以下の範囲であることが好ましい。
【００５６】
上記のような熱特性を呈するワックス成分を用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、ワックス成分による離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保される。
【００５７】
本発明には着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、および、無機顔料を用いてもよい。
【００５８】
シアン系着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物、および、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２、および、６６。
【００５９】
マゼンタ系着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、および、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、３、５、６、７、１９２３、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１：１、１２２、１４４、１４６、１５０、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１、および、２５４。
【００６０】
イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、および、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、１３、１４、１５、１７、６２、７４、８３、９３、９４、９５、９７、１０９、１１０、１１１、１２０、１２７、１２８、１２９、１４７、１５１、１５４、１５５、１６８、１７４、１７５、１７６、１８０、１８１、１８５、１９１、および、１９４。
【００６１】
黒色着色剤としては、カーボンブラック、および、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、および、シアン系着色剤を用いて黒色に調色されたものが挙げられる。
【００６２】
これらの着色剤は、単独または混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、ＯＨＰ透明性、および、トナー粒子中の分散性の点から選択される。
【００６３】
該着色剤は、結着樹脂１００質量部に対して１．０質量部以上２０．０質量部以下用いることが好ましい。
【００６４】
懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性を考慮し、重合阻害のない物質による疎水化処理を施した着色剤を用いることが好ましい。染料を疎水化処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめて着色重合体を得る方法が挙げられ、この得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。
【００６５】
また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の疎水化処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（ポリオルガノシロキサン）で処理を行ってもよい。

【００６６】
また、必要に応じて荷電制御剤を用いてもよい。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に摩擦帯電スピードが速く、かつ、一定の摩擦帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を懸濁重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。
【００６７】
荷電制御剤としてはトナーを負荷電性に制御するものと正荷電性に制御するものがある。トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸およびダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸およびその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのようなフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、４級アンモニウム塩、カリックスアレーン、および、荷電制御樹脂が挙げられる。
【００６８】
一方、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム－１－ヒドロキシ－４－ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような４級アンモニウム塩、および、これらの類似体であるホスホニウム塩のようなオニウム塩およびこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料およ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、フェリシアン化物、および、フェロシアン化物）；高級脂肪酸の金属塩；荷電制御樹脂。
【００６９】
これら荷電制御剤は、単独でまたは２種類以上組み合わせて添加してもよい。
【００７０】
これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムであるものが好ましい。
【００７１】
荷電制御剤の添加量は、結着樹脂１００質量部に対して０．０１質量部以上２０．０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量部以上１０．０質量部以下である。
【００７２】
また、荷電制御樹脂は、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体を用いることが好ましい。スルホン酸基、スルホン酸塩基また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また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％以上含有することが好ましく、より好ましくは５質量％以上含有することである。荷電制御樹脂は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３５℃以上９０℃以下、ピーク分子量（Ｍｐ）が１０，０００以上３０，０００以下、重量平均分子量（Ｍｎ）が２５，０００以上５０，０００以下であるものが好ましい。これを用いた場合、トナー粒子に求められる熱特性に影響を及ぼすことなく、好ましい摩擦帯電特性を付与することができる。さらに、荷電制御樹脂がスルホン酸基を含有しているため、着色剤の分散液中の荷電制御樹脂自身の分散性、および、着色剤の分散性が向上し、着色力、透明性、および、摩擦帯電特性をより向上させることができる。
【００７３】
重合性単量体を重合させるために、重合開始剤を用いてもよい。本発明に用いることができる重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤が挙げられる。有機過酸化物系開始剤としては、以下のものが挙げられる。ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ－α－クミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－

ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、および、ｔｅｒｔ－ブチル－パーオキシピバレートなどである。

【００７４】

アゾ系重合開始剤としては、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、および、アゾビスメチルブチロニトリルなどが挙げられる。

【００７５】

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩、および、アンモニウム塩）の無機過酸化物、および、４価のセリウム塩の酸化性金属塩が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩（２価の鉄塩、１価の銅塩、および、３価のクロム塩）、アンモニア、低級アミン（メチルアミン、および、エチルアミンのような炭素数１～６程度のアミン）、ヒドロキシルアミンのようなアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムハイドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、および、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの還元性硫黄化合物、低級アルコール（炭素数１～６）、アスコルビン酸またはその塩、および低級アルデヒド（炭素数１～６）が挙げられる。

【００７６】

重合開始剤は、１０時間半減期温度を参考に選択され、単独または混合して利用される。前記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体１００質量部に対し０．５質量部以上２０．０質量部以下が添加される。

【００７７】

また、重合度を制御するため公知の連鎖移動剤、および、重合禁止剤をさらに添加し用いることも可能である。

【００７８】

重合性単量体を重合させる場合に各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、４，４’－ジビニルビフェニル、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、および、トリメチロールプロパンとりメタクリレートのような多官能性化合物が挙げられる。

【００７９】

水系媒体を調製するときに使用する分散安定剤としては、公知の無機化合物の分散安定剤、および、有機化合物の分散安定剤を用いることができる。無機化合物の分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、および、アルミナが挙げられる。一方、有機化合物の分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびその塩、および、デンプンが挙げられる。これら分散安定剤の使用量は、重合性単量体１００質量部に対して０．２質量部以上２０．０質量部以下であることが好ましい。

【００８０】

これら分散安定剤の中で、無機化合物の分散安定剤を用いる場合、市販のものをそのま

ま用いてもよいが、より細かい粒径の分散安定剤を得るために、水系媒体中で該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで得られる。

【００８１】

トナー粒子には、トナーへの各種特性を付与するために外添剤を外添してもよい。トナーの流動性を向上させるための外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および、それらの複酸化物微粒子のような無機微粒子が挙げられる。無機微粒子の中でもシリカ微粒子および酸化チタン微粒子が好ましい。例えば、トナー粒子に、無機微粒子を外添混合してトナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。無機微粒子の外添方法は公知の方法を採用すればよい。例えば、三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）を用いて混合処理を行う方法が挙げられる。

【００８２】

シリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカまたはヒュームドシリカ、および、水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粒子としては、表面およびシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、またNa_2O、SO_3^{2-}の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他のような金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粒子であってもよい。

【００８３】

無機微粒子は、その表面を処理剤によって疎水化処理することによって、トナーの摩擦帯電量の調整、環境安定性の向上、および、高温高湿下での流動性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粒子を用いることが好ましい。トナーに外添された無機微粒子が吸湿すると、トナーの摩擦帯電量、および、流動性が低下し、現像性や転写性の低下が生じやすくなる。

【００８４】

無機微粒子を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、および、有機チタン化合物が挙げられる。その中でも、シリコーンオイルが好ましい。これらの処理剤は単独で用いてもまたは併用してもよい。

【００８５】

無機微粒子の総添加量は、トナー粒子１００質量部に対して１．０質量部以上５．０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは１．０質量部以上２．５質量部以下である。外添剤は、トナーに添加したときの耐久性の点から、トナー粒子の平均粒径の１／１０以下の粒径であることが好ましい。

【００８６】

以下に、本発明で規定する各物性値の計算方法および測定方法を記載する。

【００８７】

＜溶解度パラメータ（ＳＰ値）の計算方法＞

本発明におけるＳＰ値は、Ｆｅｄｏｒｓの式（１）を用いて求めた。ここでのΔｅｉ、および、Δｖｉの値は著「コーティングの基礎科学」５４～５７頁、１９８６年（槇書店）の表３～９による原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積（２５℃）」を参考にした。

$$\delta i = [Ev / V]^{1/2} = [\Delta ei / \Delta vi]^{1/2} \quad \text{式（１）}$$

Ｅｖ：蒸発エネルギー

Ｖ：モル体積

Δｅｉ：ｉ成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

Δｖｉ：ｉ成分の原子または原子団のモル体積

【００８８】

＜分子量の測定方法＞

ワックス分散剤のピークトップ分子量（Ｍｐ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、以下のようにして測定する。

【００８９】

まず、室温で、ブロックポリマー、及びトナーをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が０．２μｍの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、ＴＨＦに可溶な成分の濃度が０．８質量％となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

【００９０】

装置：高速ＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」［東ソー（株）製］
カラム：ＬＦ－６０４の２連［昭和電工（株）製］
溶離液：ＴＨＦ
流速：０．６ｍｌ／ｍｉｎ
オーブン温度：４０℃
試料注入量：０．０２０ｍｌ

【００９１】

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

【００９２】

＜重量平均粒子径（Ｄ４）、個数平均粒子径（Ｄ１）の測定方法＞

トナーの重量平均粒子径（Ｄ４）および個数平均粒子径（Ｄ１）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、１００μｍ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）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　Ｖｅｒｓｉｏｎ３．５１」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、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。

【００９３】

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。

【００９４】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【００９５】

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・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを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。

【００９６】

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、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２μｍから６０μｍまでに設定する。

【００９７】

具体的な測定法は以下の通りである。

（１）Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３専用のガラス製２５０ｍｌ丸底ビーカーに前記電解水溶液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撹拌を反時計回

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、和光純薬工業社製）をイオン交換水で３質量倍に希釈した希釈液を０．３ｍｌ加える。
（３）発振周波数５０ｋＨｚの発振器２個を、位相を１８０度ずらした状態で内蔵し、電気的出力１２０Ｗの超音波分散器「Ｕｌｔｒａｓｏｎｉｃ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ　Ｔｅｔｏｒａ１５０」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に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２ｍｌ添加する。
（４）前記（２）のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。
（５）前記（４）のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー１０ｍｇを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに６０秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が１０℃以上４０℃以下となる様に適宜調節する。
（６）サンプルスタンド内に設置した前記（１）の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記（５）の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が５％となるように調整する。そして、測定粒子数が５００００個になるまで測定を行う。
（７）測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒子径（Ｄ４）および個数平均粒子径（Ｄ１）を算出する。尚、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」が重量平均粒子径（Ｄ４）である。また、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」が個数平均粒子径（Ｄ１）である。

【００９８】

＜変性ポリエステルのＣ／Ａ比、分散剤のｄ／ａ比の測定方法＞

変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａの質量基準の比率（Ｃ／Ａ比）及び分散剤の部位ａと部位ｄの質量基準の比率（ａ／ｄ比）は核磁気共鳴分光分析（１Ｈ－ＮＭＲ）［４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ３、室温（２５℃）］を用いて行った。
測定装置：ＦＴ　ＮＭＲ装置　ＪＮＭ－ＥＸ４００（日本電子社製）
測定周波数：４００ＭＨｚ
パルス条件：５．０μｓ
周波数範囲：１０５００Ｈｚ
積算回数：６４回

【００９９】

得られたスペクトルの積分値から変性ポリエステルのポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａの質量基準の比率（Ｃ／Ａ比）および分散剤の部位ａと部位ｄの質量基準の比率（ａ／ｄ比）を算出した。

【実施例】

【０１００】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、実施例１～３１のうち、実施例１～７、１０～３１は参考例である。

【０１０１】

＜変性ポリエステル１の製造＞

撹拌機、温度計、窒素導入管および減圧装置を備えた反応容器に、キシレン１００．０質量部を窒素置換しながら加熱し、液温１４０℃で還流させた。前記キシレン溶媒にスチレン１００．０質量部、Ｄｉｍｅｔｈｙｌ　２，２’－ａｚｏｂｉｓ（２－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｉｏｎａｔｅ）１５．９質量部を混合したものを３時間かけて滴下し、滴下終了

後、溶液を３時間撹拌した。その後、１６０℃、１ｈＰａにて、キシレンおよび残存スチレンを留去しビニルポリマー（１）を得た。

【０１０２】

次いで、撹拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたビニルポリマー（１）１００．０質量部、有機溶媒としてキシレン８０．０質量部、１，１０－デカンジオール８５，５質量部にエステル化触媒としてチタン（ＩＶ）イソプロポキシド０．４３質量部を加えて、窒素雰囲気下、１５０℃で４時間反応させた。その後、セバシン酸９０．５質量部を加えて１５０℃で３時間、１８０℃で４時間反応させた。その後、さらに１８０℃、１ｈＰａで所望のＭｗとなるまで反応させてポリエステル部位Ｃとビニルポリマー部位Ａを有する変性ポリエステル１を得た。得られた変性ポリエステル１の物性を表１に示す。得られた変性ポリエステル１は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の測定において、明確な吸熱ピーク（融点）を有することが認められた。

【０１０３】

＜変性ポリエステル２、４～５および９～１５の製造＞

変性ポリエステル１の製造方法を用いてモノマー種、反応条件を変更して変性ポリエステル２、４～５および９～１５を得た。得られた変性ポリエステル２、４～５および９～１５の物性を表１に示す。得られた変性ポリエステル２、４～５および９～１５は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の測定において、明確な吸熱ピーク（融点）を有することが認められた。

【０１０４】

＜変性ポリエステル３の製造＞

撹拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸１００．０質量部、および、１，１０－デカンジオール９３．５質量部を添加して撹拌しながら温度１３０℃まで加熱した。チタン（ＩＶ）イソプロポキシド０．７質量部を加えた後、温度１６０℃に昇温し５時間かけて縮重合する。アクリル酸５．０質量部、スチレン３０．０質量部を１時間かけて滴下した。１６０℃に保持したまま１時間撹拌を続けた後、８．３ｋＰａにて１時間スチレン樹脂成分の単量体の除去を行った。その後２１０℃に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、変性ポリエステル３を得た。得られた変性ポリエスエステル３の物性を表１に示す。得られた変性ポリエステル３は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の測定において、明確な吸熱ピーク（融点）を有することが認められた。

【０１０５】

＜変性ポリエステル６～８および１６の製造＞

変性ポリエステル３の製造方法を用いてモノマー種、反応条件を変更して変性ポリエステル６～８および１６を得た。得られた変性ポリエステル６～８および１６の物性を表１示す。得られた変性ポリエステル６～８および１６は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の測定において、明確な吸熱ピーク（融点）を有することが認められた。

【０１０６】

【表１】

	ポリエステル部位C		ビニルポリマー部位A		変性ポリエステル全体			
	酸モノマー	アルコールモノマー	ビニルモノマー	Mw		Mw	C/A比	Tm
変性ポリエステル1	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	4100	ブロック	27000	70/30	70
変性ポリエステル2	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	7000	ブロック	24000	40/60	68
変性ポリエステル3	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	8000	グラフト	18000	95/5	76
変性ポリエステル4	ドデカン二酸	1,6―ヘキサンジオール	スチレン	7000	ブロック	25500	45/55	68
変性ポリエステル5	セバシン酸	1―12―ドデカンジオール	スチレン	8000	ブロック	22000	90/10	80
変性ポリエステル6	セバシン酸	1―12―ドデカンジオール	スチレン	8000	グラフト	22000	90/10	76
変性ポリエステル7	セバシン酸	1―12―ドデカンジオール	スチレン	3000	グラフト	22000	90/10	78
変性ポリエステル8	セバシン酸	1―12―ドデカンジオール	スチレン	2500	グラフト	22000	90/10	78
変性ポリエステル9	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	14000	ブロック	39000	45/55	70
変性ポリエステル10	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	15000	ブロック	41000	45/55	70
変性ポリエステル11	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	3000	ブロック	15000	65/35	74
変性ポリエステル12	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	3000	ブロック	14000	65/35	74
変性ポリエステル13	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	14000	ブロック	45000	55/45	72
変性ポリエステル14	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	14000	ブロック	48000	55/45	72
変性ポリエステル15	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	7000	ブロック	24000	35/65	68
変性ポリエステル16	セバシン酸	1,10―デカンジオール	スチレン	8000	グラフト	18000	97/3	78

【０１０７】

＜分散剤１の製造＞

撹拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に、脱水クロロホルム４４０．０質量部、及び末端水酸基含有ポリエチレン（Ｍｗ：３０００）１００．０質量部を添加して完全に溶解させた後、トリエチルアミン５．０質量部を加え、氷冷させながら、２－ブロモイソブチリルブロミド１５．０質量部を徐々に加えた。その後、室温（２５℃）で一昼夜撹拌した。

【０１０８】

メタノール５５０．０質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させて前駆体１を得た。

【０１０９】

次いで、撹拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られた前駆体１を１００．０質量部、スチレン３００．０質量部、臭化銅（Ｉ）３．５質量部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン８．５質量部を添加して撹拌しながら、温度９８℃で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール２５０．０質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去した。その後、５０℃に設定した真空乾燥機で乾燥して分散剤１を得た。得られた分散剤１の物性を表２に示す。

【０１１０】

＜分散剤２、４～６、８～１０の製造＞

分散剤１の製造方法を用いて原料および反応条件に変更して分散剤２～１０を得た。得られた分散剤２～１０の物性を表２に示す。

【０１１１】

＜分散剤３の製造＞

撹拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に、キシレン１００．０質量部、エチル２－ブロモイソブチレート２．０質量部、及びベヘニルアクリレートモノマー７０．０質量部を添加して５０℃で完全に溶解させた後、臭化銅（Ｉ）０．５質量部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン１．０質量部を添加して撹拌しながら、温度８０

℃で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール２５０．０質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のベヘニルアクリレートモノマーおよび触媒を除去した。その後、５０℃に設定した真空乾燥機させて前駆体２を得た。

【０１１２】

次いで、撹拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られた前駆体２を１００．０質量部、スチレン６００．０質量部、臭化銅（Ｉ）５．５質量部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン１１．０質量部を添加して撹拌しながら、温度９８℃で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール２５０．０質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去した。その後、５０℃に設定した真空乾燥機で乾燥して分散剤３を得た。得られた分散剤３の物性を表２に示す。

【０１１３】

＜分散剤７の製造＞

分散剤３の製造方法を用いて原料を変更して分散剤７を得た。得られた分散剤７の物性を表２に示す。

【０１１４】

【表２】

	部位a		部位d			全体	
						a/d比	分子量
	組成	脂肪族炭化水素炭素数	ﾋﾞﾆﾙﾓﾉﾏｰ	SP値	Mw		Mw
分散剤1	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｽﾁﾚﾝ	9.82	8000	5/95	11000
分散剤2	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｽﾁﾚﾝ/n−BA	9.80	7000	2/98	8000
分散剤3	ﾎﾟﾘﾍﾞﾍﾆﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	22	ｽﾁﾚﾝ	9.82	6000	4/96	8000
分散剤4	結晶性ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ(m=8,n=12)	−	ｽﾁﾚﾝ(20)/t−BA(70)	9.72	3000	30/70	12000
分散剤5	結晶性ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ(m=8,n=12)	−	ｽﾁﾚﾝ(20)/t−BA(70)	9.72	3000	25/75	12000
分散剤6	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	9.72	8000	5/95	11000
分散剤7	ﾎﾟﾘｽﾃｱﾘﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	18	ｽﾁﾚﾝ	9.82	8000	5/95	11000
分散剤8	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｽﾁﾚﾝ	9.82	9800	1/99	11000
分散剤9	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｽﾁﾚﾝ	9.82	2000	35/75	12000
分散剤10	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	>20	ｽﾁﾚﾝ(75)/ｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ(25)	9.60	8000	5/95	11000

【０１１５】

＜トナー１の製造＞

温度６０℃に加温したイオン交換水１３００．０質量部に、リン酸三カルシウム９．０質量部を添加し、Ｔ．Ｋ．ホモミクサー（特殊機化工業製）を用いて、撹拌速度１５，０００ｒｐｍにて撹拌し、水系媒体を調製した。

【０１１６】

また、下記の結着樹脂材料をプロペラ式撹拌装置にて撹拌速度１００ｒｐｍで撹拌しながら、混合して溶解液を調製した。

・スチレン　７０．０質量部
・ｎ－ブチルアクリレート　２０．０質量部

次に上記溶解液を温度６５℃に加温した後に、

・変性ポリエステル１　１０．０質量部
・シアン着色剤（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）　６．５質量部
・負荷電制御剤（ボントロンＥ－８８、オリエント化学社製）　０．５質量部
・炭化水素ワックス（Ｔｍ＝７８℃）　９．０質量部

・分散剤１　２．０質量部
・極性樹脂　５．０質量部
（スチレン－２－ヒドロキシエチルメタクリレート－メタクリル酸－メタクリル酸メチル共重合体、酸価１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｔｇ＝８０℃、Ｍｗ＝１５，０００）
を加え、Ｔ．Ｋ．ホモミクサー（特殊機化工業製）にて、撹拌速度１０，０００ｒｐｍにて撹拌し、溶解、分散し、重合性単量体組成物を調製した。

【０１１７】

続いて、上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、重合開始剤として
・パーブチルＰＶ（１０時間半減期温度５４．６℃（日本油脂製））６．０質量部
を加え、温度７０℃にてＴ．Ｋ．ホモミクサーを用いて、撹拌速度１５，０００ｒｐｍで２０分間撹拌し、造粒した。

【０１１８】

プロペラ式撹拌装置に移して撹拌速度２００ｒｐｍで撹拌しつつ、温度８５℃で５時間、重合性単量体組成物中の重合性単量体であるスチレンおよびｎ－ブチルアクリレートを重合反応させ、トナー粒子を含むスラリーを製造した。重合反応終了後、該スラリーを冷却した。冷却されたスラリーに塩酸を加えｐＨを１．４にし、１時間撹拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの１０倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。

【０１１９】

トナー粒子中には、スチレン－アクリル樹脂が９０．０質量部、変性ポリエステルが１０．０質量部、シアン着色剤が６．５質量部、ワックスが９．０質量部、負荷電性制御剤が０．５質量部、分散剤１が２．０質量部、極性樹脂が５．０質量部含まれていた。

【０１２０】

上記トナー粒子１００．０質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して２０質量％のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（１次粒子径：７ｎｍ、ＢＥＴ比表面積：１３０m^2／ｇ）１．５質量部を三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）で撹拌速度３０００ｒｐｍで１５分間混合して、トナー１を得た。トナー１の物性を表３に示す。

【０１２１】

＜トナー２～３５の製造＞

原材料および添加部数を変更すること以外はトナー１と同様の製造方法でトナー２～３５を得た。トナー２～３５の物性を表３に示す。

【０１２２】

＜トナー３６の製造＞
・スチレン－アクリル樹脂　９０．０質量部
（スチレン：ｎ－ブチルアクリレート＝８０：２０（質量比）の共重合物）（Ｍｗ＝３０，０００、Ｔｇ＝５５℃）
・変性ポリエステル１　１０．０質量部
・分散剤１　２．０質量部
・メチルエチルケトン　１００．０質量部
・酢酸エチル　１００．０質量部
・炭化水素ワックス（Ｔｍ＝７８℃）　９．０質量部
・シアン着色剤（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）　６．５質量部
・負荷電制御剤（ボントロンＥ－８８、オリエント化学社製）　０．５質量部
上記材料を、アトライター（三井三池化工機株式会社製）を用いて３時間分散し、着色剤分散液を得た。

【０１２３】

一方、温度６０℃に加温したイオン交換水３０００．０質量部にリン酸カルシウム２７．０質量部を添加し、Ｔ．Ｋ．ホモミクサー（特殊機化工業製）を用いて、撹拌速度１０，０００ｒｐｍにて撹拌し、水系媒体を調製した。上記水系媒体へ上記着色剤分散液を投

入し、温度６５℃、Ｎ２雰囲気下において、Ｔ．Ｋ．ホモミクサーにて撹拌速度１２，０００ｒｐｍで１５分間撹拌し、着色剤粒子を造粒した。その後、Ｔ．Ｋ．ホモミクサーから通常のプロペラ撹拌装置に変更し、撹拌装置の撹拌速度を１５０ｒｐｍに維持し、内温を温度９５℃に昇温して３時間保持して分散液から溶剤を除去し、トナー粒子の分散液を調製した。

【０１２４】

得られたトナー粒子の分散液に塩酸を加えｐＨを１．４にし、１時間撹拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加圧ろ過器にて、ろ過・洗浄をしてトナー凝集物を得た。その後、トナー凝集物を破砕、乾燥してトナー粒子を得た。

【０１２５】

トナー粒子には、スチレン－アクリル樹脂が９０．０質量部、変性ポリエステルが１０．０質量部、シアン着色剤が６．５質量部、ワックスが９．０質量部、負荷電制御が０．５質量部含まれていた。

【０１２６】

得られたトナー粒子１００．０質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して２０質量％のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（１次粒子径：７ｎｍ、ＢＥＴ比表面積：１３０m^2／ｇ）１．５質量部を三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）で、撹拌速度３０００ｒｐｍで１５分間混合してトナー３６を得た。トナー３６の物性については表３に示す。

【０１２７】

【表３】

	変性ポリエステル	質量部	分散剤	質量部	ΔSP値	D1(μm)	D4(μm)	Mw
トナー1	変性ポリエステル1	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.9	5.5	32000
トナー2	変性ポリエステル2	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.8	5.6	31500
トナー3	変性ポリエステル3	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.8	5.3	33000
トナー4	変性ポリエステル4	10.0	分散剤1	2.0	0.02	5.2	5.8	30000
トナー5	変性ポリエステル5	10.0	分散剤1	2.0	0.02	5.0	5.6	38000
トナー6	変性ポリエステル1	10.0	分散剤2	2.0	0.00	5.1	5.5	34500
トナー7	変性ポリエステル1	10.0	分散剤3	2.0	0.02	5.2	5.9	34000
トナー8	変性ポリエステル1	10.0	分散剤4	2.0	0.08	4.8	5.5	34000
トナー9	変性ポリエステル1	10.0	分散剤5	2.0	0.08	4.9	5.5	35000
トナー10	変性ポリエステル1	10.0	分散剤3	10.0	0.02	4.8	5.6	32000
トナー11	変性ポリエステル1	10.0	分散剤3	12.5	0.02	4.7	5.7	34000
トナー12	変性ポリエステル1	10.0	分散剤3	1.0	0.02	4.8	5.8	29000
トナー13	変性ポリエステル1	10.0	分散剤3	0.9	0.02	4.9	6.1	39000
トナー14	変性ポリエステル6	10.0	分散剤1	2.0	0.02	5.0	5.9	28000
トナー15	変性ポリエステル7	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.7	6.0	39500
トナー16	変性ポリエステル8	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.6	5.6	29500
トナー17	変性ポリエステル9	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.7	5.8	38500
トナー18	変性ポリエステル10	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.9	5.4	33000
トナー19	変性ポリエステル11	10.0	分散剤1	2.0	0.02	5.0	6.1	35000
トナー20	変性ポリエステル12	10.0	分散剤1	2.0	0.02	5.1	5.8	34000
トナー21	変性ポリエステル13	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.5	5.9	33000
トナー22	変性ポリエステル14	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.9	5.6	35000
トナー23	変性ポリエステル1	5.0	分散剤1	2.0	0.02	4.8	5.7	33000
トナー24	変性ポリエステル1	2.0	分散剤1	2.0	0.02	4.9	5.9	35000
トナー25	変性ポリエステル1	1.0	分散剤1	2.0	0.02	4.7	5.7	34000
トナー26	変性ポリエステル1	30.0	分散剤1	2.0	0.02	5.0	5.8	36000
トナー27	変性ポリエステル1	35.0	分散剤1	2.0	0.02	4.7	5.6	32000
トナー28	変性ポリエステル1	37.0	分散剤1	2.0	0.02	4.8	5.4	33000
トナー29	変性ポリエステル1	10.0	分散剤6	2.0	0.08	4.9	5.5	36000
トナー30	変性ポリエステル1	10.0	分散剤7	2.0	0.02	4.7	5.5	38000
トナー31	変性ポリエステル15	10.0	分散剤3	2.0	0.02	4.8	5.8	32000
トナー32	変性ポリエステル16	10.0	分散剤3	2.0	0.02	4.3	6.1	30000
トナー33	変性ポリエステル3	10.0	分散剤8	2.0	0.02	4.9	5.8	32000
トナー34	変性ポリエステル3	10.0	分散剤9	2.0	0.02	4.9	6.0	34000
トナー35	変性ポリエステル3	10.0	分散剤10	2.0	0.20	4.8	5.5	35000
トナー36	変性ポリエステル1	10.0	分散剤1	2.0	0.02	4.9	5.8	33000

【０１２８】

＜実施例１～３１、比較例１～５＞

得られた各トナーについて、以下の方法に従って性能評価を行った。各評価とも、基準Ｃまでが本発明の効果が得られているレベルである。結果を表４に示す。

【０１２９】

［変性ポリエステルの分散性］

トナー中の変性ポリエステル分散性は、トナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察し、変性ポリエステルのドメインサイズと個数で評価した。

【０１３０】
詳細には、トナーを可視光硬化性包埋樹脂（Ｄ－８００、日新ＥＭ社製）で包埋し、超音波ウルトラミクロトーム（ＥＭ５、ライカ社製）により６０ｎｍ厚に切削し、真空染色装置（フィルジェン社製）によりＲｕ染色を行った。その後、透過型電子顕微鏡（Ｈ７５００、日立社製）により加速電圧１２０ｋＶで観察を行った。（観察するトナーは、重量平均粒径から±２．０μｍ以内のものを１００個選択。）変性ポリエステルのドメインサイズは断面積の円相当径の平均値をドメインサイズとした。
Ａ：ドメインの円相当径が２００ｎｍ未満
Ｂ：ドメインの円相当径が２００ｎｍ以上５００ｎｍ未満
Ｃ：ドメインの円相当径が５００ｎｍ以上１０００ｎｍ未満、またはドメインの数が５個以上１０個未満
Ｄ：ドメインの円相当径が１０００ｎｍ以上１５００ｎｍ未満、またはドメインの数が２個以上５個未満
Ｅ：ドメインの円相当径が１５００ｎｍ以上、またはドメインの数が１個
【０１３１】
〔ブロッキング〕
各トナー５ｇを５０ｃｃポリカップに取り、温度５５℃／湿度１０％ＲＨで３日間放置し、凝集塊の有無を調べ、下記の基準で評価した。
【０１３２】
（評価基準）
Ａ：凝集塊発生せず
Ｂ：軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる
Ｃ：凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない
Ｄ：完全に凝集
【０１３３】
＜画像評価＞
画像評価は、市販のカラーレーザープリンタ〔ＨＰ　Ｃｏｌｏｒ　ＬａｓｅｒＪｅｔ　３５２５ｄｎ〕を一部改造して評価を行った。改造は一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改良した。また、定着器を任意の温度に変更できるように改造した。
【０１３４】
このカラーレーザープリンタに搭載されていたブラックトナー用のプロセスカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、プロセスカートリッジに各トナー（３００ｇ）を導入し、トナーを詰め替えたプロセスカートリッジをカラーレーザープリンタに装着し、以下の画像評価を行った。具体的な画像評価項目は下記の通りである。
【０１３５】
〔低温定着性〕
転写材にベタ画像（トナーの載り量：０．９ｍｇ／ｃｍ^2）を、定着温度を変えてプリントし、下記の基準で評価した。なお、定着温度は定着ローラー表面を非接触の温度計を用いて測定した値である。転写材は、ＬＥＴＴＥＲサイズの普通紙（ＸＥＲＯＸ　４２００、ＸＥＲＯＸ社製、７５ｇ／ｍ^2）を用いた。
【０１３６】
（評価基準）
Ａ：１００℃でオフセットせず
Ｂ：１００℃でオフセット発生
Ｃ：１１０℃でオフセット発生
Ｄ：１２０℃でオフセット発生
【０１３７】
〔グロス〕

定着温度１３０℃でベタ画像（トナーの載り量：０．６ｍｇ／ｃｍ^2）をプリントし、ＰＧ－３Ｄ（日本電色工業製）を用いて上段３点、中段３点、下段３点の合計９点でグロス値の測定を行いその平均値をとった。転写材としては、ＬＥＴＴＥＲサイズの普通紙（ＸＥＲＯＸ　４２００用紙、ＸＥＲＯＸ社製、７５ｇ／ｍ^2）を用いた。

【０１３８】

（評価基準）

Ａ：グロス値が３０以上
Ｂ：グロス値が２０以上３０未満
Ｃ：グロス値が１５以上２０未満
Ｄ：グロス値が１５未満

【０１３９】

〔グロス面内均一性〕

定着温度１３０℃でベタ画像（トナーの載り量：０．６ｍｇ／ｃｍ^2）をプリントし、ＰＧ－３Ｄ（日本電色工業製）を用いて上段３点、中段３点、下段３点でグロス値の測定を行い最も高い部分と最も低い部分の差分で評価した。転写材としては、ＬＥＴＴＥＲサイズの普通紙（ＸＥＲＯＸ　４２００用紙、ＸＥＲＯＸ社製、７５ｇ／ｍ^2）を用いた。

Ａ：グロス値の差分が１．０未満
Ｂ：グロス値の差分が１．０以上２．０未満
Ｃ：グロス値の差分が２．０以上３．０未満
Ｄ：グロス値の差分が３．０以上

【０１４０】

【表４】

		分散性（目視）	低温定着	ｸﾞﾛｽ	ｸﾞﾛｽ均一性	ﾌﾞﾛｯｷﾝｸﾞ 55℃
実施例1	ﾄﾅｰ1	A	A	A(35)	A	A
実施例2	ﾄﾅｰ2	A	C	B(28)	A	A
実施例3	ﾄﾅｰ3	A	C	C(18)	A	B
実施例4	ﾄﾅｰ4	A	A	A(31)	A	A
実施例5	ﾄﾅｰ5	A	A	A(41)	A	A
実施例6	ﾄﾅｰ6	C	A	A(38)	C	A
実施例7	ﾄﾅｰ7	A	A	A(42)	A	A
実施例8	ﾄﾅｰ8	C	A	A(33)	C	B
実施例9	ﾄﾅｰ9	A	A	A(36)	A	A
実施例10	ﾄﾅｰ10	A	A	A(33)	A	A
実施例11	ﾄﾅｰ11	A	A	A(36)	A	B
実施例12	ﾄﾅｰ12	A	A	A(35)	A	A
実施例13	ﾄﾅｰ13	B	A	A(30)	B	A
実施例14	ﾄﾅｰ14	A	A	B(26)	A	A
実施例15	ﾄﾅｰ15	A	A	B(25)	A	A
実施例16	ﾄﾅｰ16	A	C	B(29)	B	A
実施例17	ﾄﾅｰ17	A	B	A(36)	B	A
実施例18	ﾄﾅｰ18	B	C	A(35)	B	A
実施例19	ﾄﾅｰ19	A	A	A(34)	A	A
実施例20	ﾄﾅｰ20	A	A	A(35)	A	B
実施例21	ﾄﾅｰ21	A	B	A(33)	B	A
実施例22	ﾄﾅｰ22	A	C	B(26)	C	A
実施例23	ﾄﾅｰ23	A	A	A(34)	A	A
実施例24	ﾄﾅｰ24	A	B	B(24)	A	A
実施例25	ﾄﾅｰ25	A	C	C(16)	A	A
実施例26	ﾄﾅｰ26	A	A	A(33)	A	A
実施例27	ﾄﾅｰ27	A	A	A(34)	A	B
実施例28	ﾄﾅｰ28	A	A	A(37)	A	C
実施例29	ﾄﾅｰ29	B	A	A(32)	B	A
実施例30	ﾄﾅｰ30	B	A	A(35)	B	A
実施例31	ﾄﾅｰ36	A	A	A(32)	A	A
比較例1	ﾄﾅｰ31	A	D	C(18)	A	A
比較例2	ﾄﾅｰ32	A	D	D(10)	A	C
比較例3	ﾄﾅｰ33	E	A	A(33)	D	A
比較例4	ﾄﾅｰ34	D	A	A(35)	D	D
比較例5	ﾄﾅｰ35	E	A	A(38)	D	A

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08G 63/78	*(2006.01)*		C08F	283/02	
C08F 2/44	*(2006.01)*		C08G	63/78	
			C08F	2/44	Z

(72)発明者 田中 正健
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 高田 晴美
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開２０１５－０６４５６６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－２１１６３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０４３０４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２７１７８９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２９３３２７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０５３１９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｇ ９／００ － ９／１１３