

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6214371号  
(P6214371)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 3 1
<b>C08G</b>	<b>63/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G	63/12	
<b>C08L</b>	<b>67/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L	67/02	
<b>C08K</b>	<b>13/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K	13/08	

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-256173 (P2013-256173)
(22) 出願日	平成25年12月11日 (2013.12.11)
(65) 公開番号	特開2015-114482 (P2015-114482A)
(43) 公開日	平成27年6月22日 (2015.6.22)
審査請求日	平成28年8月29日 (2016.8.29)

(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	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(72) 発明者	三田 聰司 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	森部 修平 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性ポリエステル樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂B、非晶性ポリエステル樹脂C、及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該結晶性ポリエステル樹脂Aは分子末端に結晶核剤部位を有し、

該非晶性ポリエステル樹脂Cの軟化点が80以上150以下であり、

該結晶性ポリエステル樹脂A、該結晶性ポリエステル樹脂B、及び該非晶性ポリエステル樹脂CのS P 値( $(c_{a1}/cm^3)^{1/2}$ )をそれぞれS P a、S P b、及びS P cとしたとき、下記式(1)、(2)及び(3)を満たすことを特徴とするトナー。

9.00 S P a 11.00 ··· (1)

-1.50 S P c - S P a 0.80 ··· (2)

0.10 S P a - S P b 2.00 ··· (3)

10

## 【請求項 2】

前記結晶核剤部位は、炭素数10以上30以下の脂肪族モノアルコール及び/又は、炭素数11以上31以下の脂肪族モノカルボン酸に由来する部位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】

前記結晶性ポリエステル樹脂A及び前記結晶性ポリエステル樹脂Bは、飽和脂肪族ジオールと、飽和脂肪族ジカルボン酸と、の縮重合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

20

**【請求項 4】**

前記結晶性ポリエステル樹脂 B は分子末端に結晶核剤部位を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの一項に記載のトナー。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

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

**【背景技術】****【0002】**

電子写真法を用いた画像形成装置は、近年、より高速化し、より信頼性の高いものが求められている。また、省電力化、ウェイトタイムの短縮化などの要望も高く、これらに対応するために、トナーとしては、高速現像システムでの低温定着性が求められている。また、近年では紙資源の有効活用の観点から、坪量の低い紙を使用し、さらには両面印刷によって紙の使用量を低下させる試みがなされている。そのため、トナーとしては、両面印刷に対する耐ホットオフセット性も求められている。

**【0003】**

また、高速現像システムでは、本体の起動と共にトナーカートリッジの内部が急激に高温になる。このとき、トナーに対しては、熱だけでなく、現像のストレスが掛っているため、トナーが凝集して、現像性に問題が生じることがある。そのため、トナーとしては、トナーカートリッジの内部でストレスが掛る状況においても、耐熱保存性に対して高性能であることが必要である。

**【0004】**

一般的に定着性能はトナーの粘度と関係があるが、特に、高速現像システムにおいては、従来の定着性能に加え、わずかな定着時の熱により素早く融ける性質（いわゆるシャープメルト性）も求められる。シャープメルト性を付与する目的で、結着樹脂として非晶性樹脂だけでなく、結晶性樹脂を使用するという提案が数多くされている。結晶性樹脂は、ガラス転移温度付近で急激に溶融し、非晶性樹脂との相溶性を高めることで、低温定着性を改良できることが知られている。

**【0005】**

しかし、結晶性樹脂は、非晶性樹脂と相溶することで、非晶性樹脂の  $T_g$ （ガラス転移温度）を低下させるだけでなく、軟化点を低下させるなどの現象が生じる。非晶性樹脂の低  $T_g$  化は、トナーの耐熱保存性を悪化させる要因となり、また、樹脂の低軟化点化は、ホットオフセットの発生という問題に繋がる。この問題を解決するために、トナーの製造工程において加熱処理を施し、結晶性樹脂の結晶化を促進させることにより、トナーの  $T_g$  を上昇させる数々の試みがなされている（例えば特許文献 1）。しかし、この場合、加熱処理工程には数時間から数日を要し、決して生産性が高いとは言えない。

**【0006】**

これに対して、トナー中に結晶核剤を含有させて、結晶性材料の結晶化度を促進させることでトナーの耐熱保存性を改善する提案がなされている（例えば特許文献 2）。この場合、結晶性材料を結晶化させるのに要する時間が短くなるため、トナーの耐熱保存性に一定の効果は見られた。しかし、高速現像システムのように、トナーにストレスが掛り、尚且つ、トナーが高温になる状況に対しては、公知の結晶核剤では、結晶性材料の結晶化促進作用が弱く、トナーの耐熱保存性が十分ではなかった。

**【0007】**

また、結晶性樹脂と非晶性樹脂との相溶性を制御することで、非晶性樹脂の低軟化点化を抑制する提案がなされている（例えば特許文献 3）。しかし、この場合、相溶性が低下するため、トナーの低温定着性が悪化してしまうという問題があり、対策として十分ではなかった。

**【0008】**

10

20

30

40

50

したがって、生産時の加熱処理を行うことなく、低温定着性に優れ、かつ、耐熱保存性、耐ホットオフセット性などが良好なトナーを得るには至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-65015号公報

【特許文献2】特開2006-113473号公報

【特許文献3】特開2006-84743号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明の目的は、高速現像システムに適応可能な、低温定着性、耐熱保存性、耐ホットオフセット性に優れた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】

【0011】

本発明は、結晶性ポリエスチル樹脂A、結晶性ポリエスチル樹脂B、非晶性ポリエスチル樹脂C、及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該結晶性ポリエスチル樹脂Aは分子末端に結晶核剤部位を有し、該非晶性ポリエスチル樹脂Cの軟化点が80以上150以下であり、該結晶性ポリエスチル樹脂A、該結晶性ポリエスチル樹脂B、及び該非晶性ポリエスチル樹脂CのSP値( $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )をそれぞれSPa、SPb、及びSPcとしたとき、下記式(1)、(2)及び(3)を満たすことを特徴とするトナーである。

20

$$9.00 \text{ SPa} \quad 11.00 \quad \dots \quad (1)$$

$$-1.50 \text{ SPc} - \text{SPa} \quad 0.80 \quad \dots \quad (2)$$

$$0.10 \text{ SPa} - \text{SPb} \quad 2.00 \quad \dots \quad (3)$$

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高速現像システムに適応可能な、低温定着性、耐熱保存性、耐ホットオフセット性に優れたトナーを得ることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。

【0014】

本発明のトナーは、結晶性ポリエスチル樹脂A、結晶性ポリエスチル樹脂B、非晶性ポリエスチル樹脂C、及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、結晶性ポリエスチル樹脂Aは分子末端に結晶核剤部位を有し、非晶性ポリエスチル樹脂Cの軟化点が80以上150以下であり、結晶性ポリエスチル樹脂A、結晶性ポリエスチル樹脂B、非晶性ポリエスチル樹脂Cの相溶性を制御したことを特徴とするトナーである。

【0015】

従来、結着樹脂としてポリエスチル樹脂を用いるトナーにおいては、結晶性ポリエスチル樹脂と非晶性ポリエスチル樹脂との相溶性を高めて、低温定着性を改良してきた。しかしながら、相溶性の高い結晶性ポリエスチル樹脂と非晶性ポリエスチル樹脂を、例えば溶融混練工程により単に混ぜると相溶してしまい、結晶性ポリエスチル樹脂の結晶化が起こらず、トナーとしてはTgが低下し、耐熱保存性が悪化していた。さらに、例え、溶融混練後の加熱工程により結晶性ポリエスチル樹脂の結晶化を促進したとしても、高温定着時には、相溶性の高い結晶性ポリエスチル樹脂は非晶性ポリエスチル樹脂を可塑化し過ぎてしまつたため、非晶性ポリエスチル樹脂の弾性が低下してしまい、トナーの耐ホットオフセット性が悪化していた。

40

【0016】

一方、結晶性ポリエスチル樹脂と非晶性ポリエスチル樹脂との相溶性を低くすると、結

50

晶性ポリエステルがすぐに結晶化するため、トナーの耐熱保存性は良好である。しかし、相溶性の低い結晶性ポリエステル樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂との親和力が低いため、非晶性ポリエステル樹脂を可塑化しない。したがって、トナーの低温定着性には効果が期待できない。さらに、高温定着時には、相溶性の低い結晶性ポリエステル樹脂が融解した際に、結晶性ポリエステル樹脂は非晶性ポリエステル樹脂との親和力が低いため、トナー内部に留まろうとせず、トナー表面に析出してしまい、定着器を汚染してしまう。そのため、耐ホットオフセット性の低いトナーとなっていた。

## 【0017】

本発明のトナー粒子は、体積平均粒径が5.0 μm ~ 10.0 μm程度の粒子である。

## 【0018】

## 〔結晶性ポリエステル樹脂〕

本発明のトナーにおいては、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進する観点から、結晶性ポリエステル樹脂A（以下、「樹脂A」という場合がある。）の分子鎖の末端に結晶核剤部位を導入している。また本発明のトナーにおいては、非晶性ポリエステル樹脂の可塑化を促進する観点から、非晶性ポリエステル樹脂Cとの相溶性が、結晶性ポリエステル樹脂Aよりも低い結晶性ポリエステル樹脂B（以下、「樹脂B」という場合がある。）を併用している。樹脂Aの分子鎖の末端への結晶核剤部位の導入、及び結晶性の樹脂Aと樹脂Bの併用によって、高温定着時における非晶性ポリエステル樹脂Cの可塑化を抑制させる効果、及び定着器の汚染を低下させる効果が生じることが判明している。本発明者らは、その理由を以下のように考えている。本発明で使用する樹脂Bは、樹脂Aよりも非晶性ポリエステル樹脂Cに対する相溶性が低い。そのため、樹脂Bは、トナー中で樹脂Aよりも先に結晶化が起こる。樹脂Bの結晶は、樹脂Aと構造が類似しているため、樹脂Aを引き付ける作用があり、造核剤として効果がある。樹脂Aは、樹脂Bの結晶を核として結晶成長が起こることに加えて、樹脂Aの分子鎖の末端に結合している結晶核剤でも結晶成長が起こるので、これらの相乗効果により、一層の結晶化促進作用が発揮される。そのため、本発明のトナーは、耐熱保存性に優れると推察される。

## 【0019】

また、樹脂Bを添加することにより樹脂Aの結晶化が促進された状態では、樹脂Bの結晶の周囲を、樹脂Aの結晶が覆っている状態であると推察される。そのため、低温定着時のようにトナーに加わる熱量が少ない場合には、樹脂Aの結晶が優先的に融解し、非晶性ポリエステル樹脂Cを可塑化する。その結果、本発明のトナーは、低温定着性に関して良好な結果が得られる。

## 【0020】

また、薄紙両面印刷のような紙が高温になり易い状態である高温定着時には、樹脂Aの結晶のみならず、樹脂Bの結晶も融解する。このとき、樹脂Aと樹脂Bは、それらのSP値が一定の範囲内であれば、お互いに相溶し合い、両樹脂の中間的な結晶性ポリエステル樹脂としての挙動を示すようになる。そのため、樹脂Aが非晶性ポリエステル樹脂Cを可塑化する働きが、樹脂Bにより緩和される。その結果、高温定着時においても、非晶性ポリエステル樹脂Cの弾性が下がりにくいため、トナーは耐ホットオフセット性に優れる。同時に、樹脂Bが、非晶性ポリエステル樹脂Cとの親和力の低さからトナー表面に析出しそうとする働きが、樹脂Aにより抑制されるため、トナーは耐ホットオフセット性に優れる。以上の2つの効果により、本発明のトナーは、従来の結晶性ポリエステル樹脂を含有したトナーと比較して、耐ホットオフセット性に優れると推察される。

## 【0021】

## 〔結晶性ポリエステル樹脂の原料〕

結晶性ポリエステル樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Bはそれぞれ、多価アルコールユニットと多価カルボン酸ユニットを有する樹脂である。多価アルコールユニットの原料に用いられるアルコール成分としては、トナーの定着性並びに樹脂A及び樹脂Bの結晶性を高める観点から、炭素数5以上18以下の脂肪族ジオールが好ましい。脂肪族ジオールとしては、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジ

10

20

30

40

50

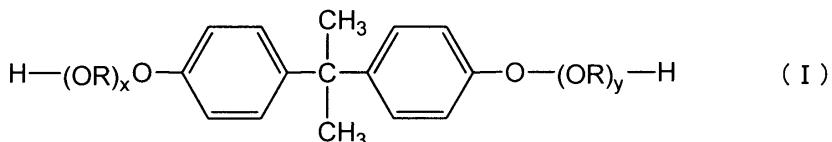
オール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール等が挙げられる。上記脂肪族ジオールの含有量は、樹脂A及び樹脂Bの結晶性をより高める観点から、アルコール成分中に80.0モル%以上含有されることが好ましい。

## 【0022】

樹脂A及び樹脂Bを得るためのアルコール成分としては、上記の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分を含有していても良く、例えば以下のものが挙げられる。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等を含む下記化学式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；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。

## 【0023】

## 【化1】



## 【0024】

上式中、Rは、炭素数2又は3のアルキレン基を示す。x及びyは、正の数を示し、xとyの和は、1以上16以下、好ましくは1.5以上5以下である。

## 【0025】

樹脂A及び樹脂Bの多価カルボン酸ユニットの原料に用いられるカルボン酸成分としては、トナーの定着性及び耐熱安定性の観点から、炭素数5以上18以下の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸等が挙げられる。炭素数5以上18以下の脂肪族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中に80.0モル%以上であることが好ましい。

## 【0026】

樹脂A及び樹脂Bを得るためのカルボン酸成分としては、上記脂肪族ジカルボン酸以外のカルボン酸成分を含有していても良い。例えば、芳香族ジカルボン酸、3価以上の芳香族多価カルボン酸等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。芳香族ジカルボン酸には、芳香族ジカルボン酸誘導体も含まれる。芳香族ジカルボン酸化合物の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、並びにこれらのアルキル(炭素数1以上3以下)エステルが好ましく挙げられる。該アルキルエステル中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。3価以上の多価カルボン酸としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸の無水物、並びにこれらのアルキル(炭素数1以上3以下)エステル等の誘導体が挙げられる。

## 【0027】

樹脂A及び樹脂Bの原料モノマーであるアルコール成分とカルボン酸成分とのモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)は、0.80以上1.20以下であることが好ましい。

## 【0028】

樹脂A及び樹脂Bの重量平均分子量は、トナーの低温定着性と耐熱保存性の観点から、8,000以上100,000以下であることが好ましく、12,000以上45,000以下であることがより好ましい。

## 【0029】

樹脂A及び樹脂Bの融点は、トナーの低温定着性の観点から、60以上120以下

10

20

30

40

50

であることが好ましく、70以上90以下であることがより好ましい。

【0030】

トナー中に含まれる、樹脂Aと樹脂Bの質量比は、トナーの耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、90:10~50:50であることが好ましい。これら2種類の結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂Cとの質量比は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性の観点から、5:95~40:60であることが好ましい。

【0031】

〔結晶核剤部位〕

本発明のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂Aの分子鎖の末端に結晶核剤部位を有することを特徴としている。結晶性ポリエステル樹脂が分子鎖末端に結晶核剤部位を有さない場合、その結晶性ポリエステル樹脂の結晶化が促進されにくいため、トナーの耐熱保存性が悪化する。結晶性ポリエステル樹脂Aの分子鎖末端の結晶核剤部位を形成する原料としては、結晶核剤部位が導入される前の結晶性ポリエステル樹脂（以下「樹脂A'」という。）よりも結晶化速度が速い化合物であれば特に制限されない。しかし、結晶核剤部位を形成する原料は、結晶化速度が速いという観点から、主鎖が直鎖の炭化水素系部位を含んでおり、樹脂A'の分子鎖末端と反応しうる1価以上の官能基を有する化合物であることが好ましい。またその中でも、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、結晶核剤部位を形成する原料は、炭素数10以上30以下の脂肪族モノアルコール及び／又は炭素数11以上31以下の脂肪族モノカルボン酸であることが好ましい。

【0032】

尚、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進させる方法としては、結晶性ポリエステル樹脂の分子の形状をより直線的にして分子の規則性を高めることも挙げられ、これによってトナーの耐熱保存性をさらに向上させることができる。具体的には、樹脂A及び樹脂Bが、飽和脂肪族ジオールと飽和脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させて得られるものであることが好ましい。

【0033】

また、さらに結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進させ、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、結晶性ポリエステル樹脂Bの分子鎖末端も結晶核剤部位を有することが好ましい。

【0034】

結晶性ポリエステル樹脂Aの分子末端に結晶核剤部位が結合しているか否かの判別方法は、後述する。

【0035】

〔非晶質ポリエステル樹脂C〕

本発明のトナーに使用される非晶質ポリエステル樹脂Cの軟化点は、80以上150以下である。軟化点が80未満である場合には、トナーの定着時の熱で樹脂の弾性が低くなり過ぎてしまうために、トナーの耐ホットオフセット性に対する効果が見られない。また、軟化点が150よりも高い場合には、トナーの定着時の熱で樹脂が十分に軟化しないため、トナーの低温定着性に対する効果が不十分である。以上の観点から、非晶質ポリエステル樹脂Cの軟化点は、80以上150以下であることが必要であり、好ましくは100以上130以下である。

【0036】

〔非晶質ポリエステル樹脂Cの原料〕

非晶性ポリエステル樹脂C（以下、「樹脂C」という場合がある。）は、多価アルコールユニットと多価カルボン酸ユニットを有する樹脂である。多価アルコールユニットの原料に用いられるアルコール成分を以下に例示する。2価のアルコール成分としては、以下のものが挙げられる。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシブロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等を含む前記式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物；エチレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等。

3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。上記2価のアルコール成分及び3価以上の多価アルコール成分は、一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0037】

また、樹脂Cの多価カルボン酸ユニットの原料に用いられるカルボン酸成分としては、下記のものが挙げられる。2価のカルボン酸成分としては、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、n-ドデセニルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、並びにこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、及びこれらの酸の無水物、並びにこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。

10

【0038】

樹脂Cは、上記のアルコール成分及びカルボン酸成分を用いて、エステル化反応、又はエステル交換反応によって製造することができる。縮重合の際には、反応を促進させるため、酸化ジブチル錫等の公知のエステル化触媒等を適宜使用してもよい。

【0039】

樹脂Cのガラス転移温度( $T_g$ )は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性の観点から45以上75以下であることが好ましい。

【0040】

樹脂Cの重量平均分子量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性、及び耐ホットオフセット性の観点から、8,000以上1,000,000以下であることが好ましく、40,000以上300,000以下であることが好ましい。

20

【0041】

〔SP値〕

本発明のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂AのSP値( $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ )をSPaとしたとき、下記式(1)の条件を満たすことを特徴としている。

$$9.00 \text{ SPa} \quad 11.00 \quad \dots (1)$$

樹脂のSP値は溶解度を表す指標であるが、前記式(1)は、結晶性ポリエステル樹脂Aの非晶性ポリエステル樹脂Cとの相溶しやすさ、もしくは造核効果の強さを示している。

30

【0042】

SP値が大きいということは、樹脂Aを構成する脂肪族ジアルコールと脂肪族ジカルボン酸のアルキル基鎖の鎖長が短いことを示す。一般的にアルキル鎖の短い成分から構成される結晶性ポリエステル樹脂は、分子中に極性基が多く含まれるため、非晶性ポリエステルとの親和性が向上し、非晶性ポリエステルの可塑化効果が発現しやすいため、トナーの低温定着性に優れる。よって、SPa値が $9.00 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である場合は、トナーの低温定着性に優れ、さらには、SPa値は $9.50 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

【0043】

またSP値が小さいということは、樹脂Aを構成する脂肪族ジアルコールと脂肪族ジカルボン酸のアルキル基鎖の鎖長が長いことを示す。一般的にアルキル鎖の長い成分から構成される結晶性ポリエステル樹脂は、極性基が少ないため、分子の規則性が向上し、結晶化しやすく、造核効果も強くなる。よって、SPa値が $11.00 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である場合は、樹脂Aの結晶化が促進されるため、トナーの耐熱保存性に優れ、さらには、SPa値は $10.50 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。なお、本発明で用いられるSP値は、一般的に用いられている方法により、樹脂を構成するモノマーの種類と比率から算出される値である。また、結晶性ポリエステル樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂BのSP値は、結晶核剤部位を含むポリエステル分子鎖のSP値を表している。

40

【0044】

50

本発明のトナーは、非晶性ポリエステル樹脂CのSP値をSPcとしたとき、下記数式(2)を満たすことを特徴としている。

$$-1.50 \leq SPc - SPA \leq 0.80 \quad \dots \quad (2)$$

数式(2)は、トナーの熱溶融時における結晶性ポリエステル樹脂Aと非晶性ポリエステル樹脂Cとの相溶しやすさ、及び室温における樹脂Aと樹脂Cとの相分離しやすさを示す指標である。この範囲内で各樹脂のSP値を制御することで、トナーの耐熱保存性と低温定着性を両立させることができる。

#### 【0045】

「 $SPc - SPA$ 」の値が-1.50以上である場合は、樹脂Aと樹脂Cの相溶性が、適度に抑制された状態であるため、トナーの耐熱保存性に優れている。トナーのさらなる耐熱保存性の観点から、「 $SPc - SPA$ 」の値は-0.60以上であることが好ましい。 $SPc - SPA$ 」の値が0.80以下である場合は、樹脂Aと樹脂Cとが相分離し過ぎない状態であるため、トナーの低温定着性に優れている。トナーのさらなる低温定着性の観点から「 $SPc - SPA$ 」の値は0.70以下であることが好ましい。

#### 【0046】

本発明のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂BのSP値をSPbとしたとき、下記数式(3)を満たすことを特徴としている。

$$0.10 \leq SPA - SPb \leq 2.00 \quad \dots \quad (3)$$

数式(3)は、2種類の結晶性ポリエステル樹脂の間に、適度な相溶性の違いがあることを表している。また、樹脂BのSP値が樹脂AのSP値より低く、樹脂Bが非晶性ポリエステル樹脂Cと相溶しにくいということを表している。前述のように樹脂Bを先に結晶化させ、その周囲に樹脂Aを結晶化させるためには、SPb値をSPA値よりも小さくする必要がある。また、トナーの高温定着時に、樹脂Aと樹脂Bとが相互作用を示し、トナーの耐ホットオフセット性に効果がある「 $SPA - SPb$ 」の値の範囲が0.10以上2.00以下である。

#### 【0047】

「 $SPA - SPb$ 」の値が0.10未満の場合には、樹脂Aと樹脂Bとの間に明確なSP値の差が無いため、樹脂Aと樹脂Bは、非晶性ポリエステル樹脂Cに対する相溶性が同じになり、樹脂Aと樹脂Bがランダムに結晶化する。この場合、樹脂Bの結晶を核とした樹脂Aの結晶成長が起こらない、もしくは起こりにくいため、樹脂Aの結晶化が弱まり、トナーの耐熱保存性が十分ではない。

#### 【0048】

「 $SPA - SPb$ 」の値が2.00よりも大きい場合には、2種類の結晶性ポリエステル樹脂のSP値の差が大きすぎて、相互作用が起こらなくなる。すなわち、トナーの高温定着時のように両方の結晶性ポリエステル樹脂が融解した場合には、結晶性ポリエステル樹脂Aが非晶性ポリエステル樹脂Cを可塑化する効果が緩和されず、また、結晶性ポリエステル樹脂Bがトナー表面に析出しようとする働きが抑制されない。その結果、トナーの耐ホットオフセット性が悪化する。つまり、トナーの耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、「 $SPA - SPb$ 」の値は0.10以上2.00以下であり、0.20以上1.40以下であることが好ましい。

#### 【0049】

さらに、これら樹脂を用いたトナーの軟化点は、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性の観点から、80以上130以下であることが好ましい。トナーの重量平均分子量は、低温定着性及び耐ホットオフセット性の観点から、3,000以上500,000以下であることが好ましい。

#### 【0050】

##### 〔着色剤〕

本発明のトナーに含まれる着色剤としては、カーボンブラックやその他、公知の顔料や染料を用いることができる。また、顔料や染料は一種のみ使用しても良く、二種以上を併用することもできる。トナーに含有される着色剤の添加量は、樹脂A、樹脂B、及び樹脂

10

20

30

40

50

Cの合計を100.0質量部としたときに、0.1質量部以上60.0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50.0質量部以下である。

#### 【0051】

##### 〔ワックス〕

本発明のトナーは、離型性を高めるために、必要に応じてワックスを含有することができる。ワックスとしては、トナー中の分散のしやすさ、離型性の高さの観点から、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。必要に応じて、二種以上のワックスを併用してもかまわない。

#### 【0052】

ワックスとしては、具体的には以下のものが挙げられる。ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）；ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）；サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シユーマン・サゾール社）；HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12、HNP-51（日本精鐵株式会社）；ユニリン（登録商標）350、425、550、700；ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）；木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）。

#### 【0053】

ワックスは、粉碎法によってトナーを製造する場合は、溶融混練時に添加することが好ましい。また、非晶性ポリエステル樹脂Cの製造時にワックスを添加しても良い。ワックスの添加量は、樹脂A、樹脂B、及び樹脂Cの合計を100.0質量部としたときに、1.0質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

#### 【0054】

##### 〔磁性体〕

本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであっても良い。磁性トナーとして用いる場合は、磁性体として磁性酸化鉄を用いることが好ましい。磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる。トナーに含有される磁性酸化鉄の量は、樹脂A、樹脂B、及び樹脂Cの合計を100.0質量部としたときに、25.0質量部以上95.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは30.0質量部以上45.0質量部以下である。

#### 【0055】

##### 〔流動性向上剤〕

本発明のトナーには、無機微粉体等の流動性向上剤を用いることができる。流動性向上剤としては、以下のものが挙げられる。フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ；これらのシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、又はシリコーンオイル等により表面処理した処理シリカ。好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、乾式法シリカ又はヒュームドシリカである。

#### 【0056】

その中でも、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を疎水化処理した処理シリカ微粉体が好ましく用いられる。処理シリカ微粉体は、メタノール滴定試験によって滴定された疎水化度が30以上98以下であることが好ましい。

#### 【0057】

シリカ微粉体の疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応する有機ケイ素化合物、あるいはシリカ微粉体を物理吸着する有機ケイ素化合物で化学的に処理する方法が挙げられる。好ましい方法は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する方法である。有機ケイ素化合物としては、以下のものが挙げ

10

20

30

40

50

られる。ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、およびジメチルポリシロキサン。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

10

#### 【0058】

シリカ微粉体は、シリコーンオイルによって処理されても良く、また、シリコーンオイルと上記有機ケイ素化合物とを併用して処理されても良い。シリコーンオイルとしては、25における粘度が30mm<sup>2</sup>/s以上1000mm<sup>2</sup>/s以下であるものが好ましい。例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

#### 【0059】

シリコーンオイルによるシリカ微粉体の疎水化処理の方法としては、以下の方法が挙げられる。シランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法。あるいは適当な溶剤中にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法。シリコーンオイル処理シリカは、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で温度200以上（より好ましくは250以上）で加熱し、表面のコートを安定化させたものがより好ましい。

20

#### 【0060】

無機微粉体は、トナー粒子100.0質量部に対して0.1質量部以上8.0質量部以下用いることが好ましく、より好ましくは0.1質量部以上4.0質量部以下である。

#### 【0061】

##### 〔他の外部添加剤〕

30

トナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。滑剤としては、ポリフッ化チレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられる。中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられる。

#### 【0062】

##### 〔磁性キャリア〕

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることも可能である。磁性キャリアとしては、フェライトキャリアや、結着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）等、公知のものを使用できる。トナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、現像剤中のトナー濃度が2質量%以上15質量%以下であることが好ましい。

40

#### 【0063】

##### 〔トナーの製造方法〕

本発明のトナーの製造方法は、特に限定されるものではないが、より低温定着性に優れたトナーとなる点から、粉碎法が好ましい。粉碎法では、溶融混練工程において、せん断を加えて材料を混合することで、結晶性ポリエステル樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Bの分子鎖が非晶性ポリエステル樹脂Cの相中へ入り込み易くなり、樹脂A及び樹脂Bが

50

樹脂C中に微分散した状態で結晶化しやすくなるため、好ましい。

【0064】

以下、粉碎法によって本発明のトナーを得るための方法を説明する。

【0065】

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、樹脂A、樹脂B、樹脂C、着色剤、その他の添加剤等を、所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、メカノハイブリッド（日本コードクス工業株式会社製）などが挙げられる。

【0066】

次に、混合した材料を溶融混練して、樹脂A、樹脂B及び樹脂C中に着色剤等を分散させる。溶融混練工程では、加圧ニーダー、バンパリィミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。連続生産できる優位性から、1軸又は2軸の押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工社製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデックス（日本コードクス工業株式会社製）などが挙げられる。更に、溶融混練することによって得られる樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

10

【0067】

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボブレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

20

【0068】

必要に応じて、粉碎後に、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メテオレインボーモード（日本ニューマチック社製）を用いて、球形化処理の如きトナー粒子の表面処理を行うこともできる。更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合することができる。

30

【0069】

〔評価方法〕

結晶性ポリエステル樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂B、非晶性ポリエステル樹脂C及びトナーに係る物性の測定方法は以下に示すとおりである。後述の実施例等においてもこれらの方に基づいて物性値を測定している。

【0070】

<1. 結晶核剤部位の測定>

40

樹脂サンプルを2mg精秤し、クロロホルム2mlを加えて溶解させてサンプル溶液を作製する。樹脂サンプルとしては結晶性ポリエステル樹脂Aを用いるが、樹脂Aを含有するトナーをサンプルとして代用することも可能である。次に、2,5-ジヒドロキシ安息香酸（DHBAA）20mgを精秤し、クロロホルム1mlを添加して溶解させてマトリックス溶液を調製する。また、トリフルオロ酢酸ナトリウム（NaTFA）3mgを精秤した後、アセトンを1ml添加して溶解させてイオン化助剤溶液を調製する。

【0071】

このようにして調製したサンプル溶液25μl、マトリックス溶液50μl、イオン化助剤溶液5μlを混合して、MALDI分析用のサンプルプレート上に滴下させ、乾燥させることで測定サンプルとする。分析機器として、MALDI-TOFMS（Bruker

50

r Daltonics 製 Reflex III) を用い、マススペクトルを得る。得られたマススペクトルにおいて、オリゴマー領域 (m / Z が 2000 以下) の各ピークの帰属を行い、分子末端に結晶核剤が結合した構造に対応するピークが存在するか否かを確認する。

【0072】

< 2 . GPC による樹脂の重量平均分子量の測定 >

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を毎分 1 ml の流量で流し、THF 試料溶液を約 100  $\mu$ l 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては例えば、東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が  $10^2$  ~  $10^7$  程度のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器は RI (屈折率) 検出器を用いる。尚、カラムとしては市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば以下の組み合わせが挙げられる。昭和電工社製の shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800P の組み合せや、東ソー社製の TSKgel G1000H (H<sub>XL</sub>)、G2000H (H<sub>XL</sub>)、G3000H (H<sub>XL</sub>)、G4000H (H<sub>XL</sub>)、G5000H (H<sub>XL</sub>)、G6000H (H<sub>XL</sub>)、G7000H (H<sub>XL</sub>)、TSKguard column の組み合せ。

【0073】

また、試料は以下のようにして作製する。試料 50 mg を THF 10 ml 中に入れ、25 で数時間放置した後、十分振とうし、THF とよく混ぜ (試料の合一体が無くなるまで)、更に 12 時間以上静置する。尚、THF 中における放置時間の合計が 24 時間となるようにする。その後、サンプル処理フィルター (ポアサイズ 0.2  $\mu$ m 以上 0.5  $\mu$ m 以下、例えばマイショリディスク H-25-2 (東ソー社製) など使用できる。) を通過させたものを GPC の試料とする。

【0074】

< 3 . 樹脂 A、樹脂 B 及びワックスの融点の測定 >

結晶性ポリエステル樹脂 A、結晶性ポリエステル樹脂 B、ワックスの融点は、示差走査熱量分析装置「Q 2000」(TA Instruments 社製) を用いて ASTM D 3418-82 に準じて測定した DSC 曲線において、最大吸熱ピークのピーク温度を融点とする。

【0075】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、試料約 2 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 の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。尚、測定においては、一度 200 まで昇温させ、続いて 30 まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程での温度 30 ~ 200 の範囲における DSC 曲線の最大の吸熱ピーク温度を融点とする。

【0076】

< 4 . 樹脂 C の T<sub>g</sub> の測定 >

非晶性ポリエステル樹脂 C の T<sub>g</sub> は、示差走査熱量分析装置「Q 2000」(TA Instruments 社製) を用いて ASTM D 3418-82 に準じて測定する。装置検出部の温度補正、試料の使用量、及び、昇温条件は前記の「融点及び融解熱量の測定」の場合と同じである。2 度目の昇温過程での温度 40 ~ 100 の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度 T<sub>g</sub> とする。

【0077】

< 5 . 樹脂 C 及びトナーの軟化点の測定 >

10

20

30

40

50

非晶性ポリエステル樹脂C及びトナーの軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルに従って行なう。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンド内に充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンド底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

【0078】

「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。尚、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量  $S_{max}$  と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量  $S_{min}$  との差の1/2の値Xを求める ( $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ )。そして、前記流動曲線においてピストンの降下量がXと  $S_{min}$  の和となるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

10

【0079】

測定試料としては、約1.0gの試料を、25の環境下で、錠剤成型圧縮機(例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

【0080】

CFT-500Dの測定条件は、以下のとおりである。

20

試験モード：昇温法。

昇温速度：4 / min。

開始温度：50。

到達温度：200。

ピストン断面積：1.000 cm<sup>2</sup>。

試験荷重(ピストン荷重)：10.0kgf(0.9807MPa)。

予熱時間：300秒。

ダイの穴の直径：1.0mm。

ダイの長さ：1.0mm。

【0081】

30

<6.トナーの体積平均粒径(D4)の測定>

トナーの体積平均粒径(D4)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)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、算出する。測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムを脱イオン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。

40

【0082】

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う。

【0083】

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。専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲

50

を  $2 \mu\text{m}$  から  $60 \mu\text{m}$  までに設定する。

【0084】

具体的な測定法は以下の(1)～(7)の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製  $250 \text{mL}$  の丸底ビーカー内に前記電解水溶液約  $200 \text{mL}$  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/秒にて行なう。そして、解析ソフトの「アパーチャーフラッシュ」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する。

(2) ガラス製の  $100 \text{mL}$  の平底ビーカー内に前記電解水溶液約  $30 \text{mL}$  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 pH 7 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)を脱イオン水で 3 質量倍に希釈した希釈液を約  $0.3 \text{mL}$  加える。  
10

(3) 発振周波数  $50 \text{kHz}$  の発振器 2 個を位相を  $180^\circ$  度ずらした状態で内蔵し、電気的出力  $120 \text{W}$  の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量の脱イオン水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約  $2 \text{mL}$  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ビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約  $10 \text{mg}$  を少量ずつ前記電解水溶液中に添加し、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。  
20

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカー内に、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約 5 % となるように調整する。そして、測定粒子数が  $50,000$  個になるまで測定を行なう。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、体積平均粒径(D4)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が体積平均粒径(D4)である。

【実施例】

【0085】

以下、製造例及び実施例により本発明を説明する。製造例 1～26 は、結晶性ポリエステル樹脂の製造例であり、製造例 31～39 は非晶性ポリエステル樹脂Cの製造例である。以下の説明において、部数は質量部基準である。  
30

【0086】

<製造例 1>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、アルコール成分として  $1,10$ -デカンジオール、及び酸成分としてセバシン酸を表 1 に示す量(各 4.9 モル%)で投入した。そして、触媒としてジオクチル酸錫を原料モノマーの総量  $100$  質量部に対して 1 質量部添加し、窒素雰囲気下で  $140$  に加熱して常圧下で水を留去しながら 6 時間反応させた。次いで、 $200$  まで  $10$  / 時間で昇温しつつ反応させ、 $200$  に到達してから 2 時間反応させた後、反応槽内を  $5 \text{kPa}$  以下に減圧して  $200$  で 3 時間反応させてポリエステル樹脂(樹脂 A')を得た。  
40

【0087】

その後、反応槽内の圧力を序々に開放して常圧へ戻した後、表 1 に示す量(2 モル%)の結晶核剤(ステアリン酸)を加え、常圧下にて  $200$  で 2 時間反応させた。その後、再び反応槽内を  $5 \text{kPa}$  以下へ減圧して  $200$  で 3 時間反応させることにより結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 の M A L D I - T O F M S のマススペクトルには、結晶性ポリエステル樹脂の分子末端にステアリン酸が結合した構造のピークが確認されたことから、結晶性ポリエステル樹脂の分子末端と結晶核剤とが結合していることが確認された。結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 の物性を表  
50

1 に示す。

【 0 0 8 8 】

< 製造例 2 乃至 2 6 >

アルコール成分、酸成分、及び結晶核剤の種類及び使用量を表 1 乃至表 3 に記載の様に変更し、それ以外は、製造例 1 と同様にして結晶性ポリエステル樹脂 N o . 2 乃至 2 6 を得た。また、得られた結晶性ポリエステル樹脂 N o . 2 乃至 N o . 1 0 、 N o . 1 2 乃至 N o . 1 6 、 N o . 1 8 、 N o . 2 0 、及び N o . 2 3 の M A L D I - T O F M S のマススペクトルにおいて、分子末端に結晶核剤が結合した組成のピークが確認され、分子末端と結晶核剤とが結合していることが確認された。尚、製造例 1 1 、 1 7 、 1 9 、 2 1 、 2 2 、及び 2 4 乃至 2 6 は、結晶核剤を使用しない製造例である。これらの結晶性ポリエス 10 テル樹脂の物性を表 1 乃至表 3 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表1】

表1  
結晶性ポリエステル樹脂

		結晶性ポリエステル樹脂									
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
アルコール成分	SP値										
1,9-ナジオール	10.02									49	
1,10-デカジオール	9.84	49		48		49.5			49.5		
1,12-ドデカジオール	9.57		50			49				48	
1,14-テトラデカジオール	9.36			49				49.7			
酸成分	SP値										
グリタル酸	11.62								49.5		
アジピン酸	11.10			48						49	
セバシン酸	9.97	49								48	
ドデカジ二酸	9.66		49			49.5					
テトラデカジ二酸	9.44			49		49					
オクタデカジ二酸	9.14						49.7				
結晶核剤(炭素数)	SP値										
ステアリルアルコール(18)	8.82				1			1	2		
ステアリン酸(18)	8.40	2	1	4			2	0.6		4	
モント酸(28)	8.26				2						
ポリエステルSP値	9.87	9.60	10.39	9.38	9.74	9.48	9.24	10.71	10.53	10.26	
融点(°C)	78	85	77	90	81	87	92	70	68	77	
重量平均分子量	18000	19000	9000	19000	21000	18000	30000	20000	19000	10000	

原料モノマーの数値はモル%を表す

【0090】

【表2】

		結晶性ポリエスチル樹脂									
		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
アルコール成分	SP値										
1,6-ヘキサンジオール	10.83										
1,10-デカジオール	9.84			50	50	49.5	49.5	50	50	50	
1,14-テトラデナカノンジオール	9.36	50									
酸成分	SP値										
グルタル酸	11.62				49.5	49.5				50	
アジヒン酸	11.10		40					40			
スベリノ酸	10.41									49.5	
セバジン酸	9.97			18				15		18	
オクタデカノン二酸	9.14	50									
フマル酸	12.83		30	8				32	10	30	
結晶核剤(炭素数)	SP値										
カブリルアルコール(8)	9.69					1			2		
ステアリルアルコール(18)	8.82									1	
ケニシルアルコール(34)	8.45					1		3			
ステアリノ酸(18)	8.40			2	2						
ポリエスチルSP値	9.25	10.73	10.55	10.71	10.72	10.77	10.64	10.76	10.73	10.60	
融点(°C)	95	102	80	71	68	110	88	107	101	63	
重量平均分子量	40000	18000	17000	23000	19000	16000	43000	17000	46000	22000	

原料モノマーの数値はモル%を表す

【表3】

表3

		結晶性ポリエステル樹脂					
		No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26
原料 モノマー	アルコール成分	SP値					
	1,4-ブタジオール	11.87				15	
	1,6-ヘキサンジオール	10.83		49.2		35	50
	1,9-ノナンジオール	10.02			50		
	1,10-デカジオール	9.84	50				
	1,14-テトラデナカジオール	9.36		50			
	酸成分	SP値					
	グルタル酸	11.62		49.2			
	アジピン酸	11.10	50				
	セバシン酸	9.97			49		
20							
原料 モノマー	テトラデカニ酸	9.44		50			
	フマル酸	12.83				50	50
原料 モノマー	トリメリット酸	11.37			1		
	結晶核剤(炭素数)	SP値					
原料 モノマー	ステアリン酸(18)	8.40		0.6			
	ポリエステルSP値	10.47	9.40	11.21	10.01	11.99	11.83
	融点(°C)	82	94	71	72	105	108
	重量平均分子量	40000	36000	28000	45000	46000	35000

原料モノマーの数値はモル%を表す

## 【0092】

## &lt; 製造例 31 &gt;

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、表4に示す種類及び使用量の原料モノマーを入れた後、触媒としてジブチル錫をモノマーの総量100質量部に対して1.5質量部添加した。次いで、窒素雰囲気下にて常圧で180まで素早く昇温した後、180から210まで10/時間の速度で昇温しながら水を留去して重縮合を行った。210に到達してから反応槽内を5kPa以下まで減圧し、210、5kPa以下の条件下にて重縮合を行い、非晶性ポリエステル樹脂No.C1を得た。その際、得られる非晶性ポリエステル樹脂No.C1の軟化点が表4の値となるように重合時間を調整した。非晶性ポリエステル樹脂No.C1の物性を表4に示す。

## 【0093】

## &lt; 製造例 32 乃至 39 &gt;

原料モノマーの種類及び使用量を表4に記載の様に変更し、それ以外は、製造例31と同様にして、非晶性ポリエステル樹脂No.C2乃至No.C9を得た。これらの非晶性ポリエステル樹脂の物性を表4に示す。

## 【0094】

10

20

30

40

【表4】

		非晶性ポリエスチル樹脂No.								
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
原料 モノマー	アルコール成分	SP値								
	BPA-PO	9.51	38	35		32	44	49	53	55
	BPA-EO	9.74	20	10		10	11			60
	EG	14.11		10	20	10				
	PG	12.7			5					
	NPG	8.37		30			6			
	酸成分	SP値								
TPA	10.28	36	30	38	18	28	22	33	17	19
IPA	10.28	2	13	5	30		2	12	20	10
TMA	11.37	4	2	2		10	2			11
FA	12.83						2			
AA	11.1									
DSA	9.33					7	19			8
アルコール比率										
酸比率	42	45	45	48	45	45	45	47	45	40
ポリエスチルSP値		9.92	10.36	10.62	10.36	9.92	9.63	9.92	9.92	9.94
軟化点(℃)		110	115	118	95	144	126	91	78	155
ガラス転移点(℃)		58	57	62	55	61	55	56	51	75
重量平均分子量		80000	70000	100000	30000	370000	67000	31000	7000	1E+06

原料モノマーの数値はモル%を表す

BPA-PO: ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物  
BPA-EO: ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物EG: エチレングリコール  
PG: プロピレングリコール  
NPG: ネオペンチルグリコール  
TPA: テレフタル酸  
IPA: イソフタル酸

TMA: トリメリット酸

FA: フマル酸

AA: アジピン酸

DSA: ドデセニルコハク酸

## 【0095】

## &lt;実施例1&gt;

下記表5に示す材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)内で混合した後、二軸混練機(池貝鉄工(株)製PCM-30型)にて回転数3.3/秒、混練温度130°の条件で混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。得られた粗碎物を、機械式粉碎機(ターボ工業(株)製T-250)にて微粉碎した。さらに、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径7.0μmの負摩擦帶電性のトナー粒子を得た。

## 【0096】

## 【表5】

表5

材料	使用量 (質量部)
結晶性ポリエステル樹脂No. 1	7.0
結晶性ポリエステル樹脂No. 2	3.0
非晶性ポリエステル樹脂No. C1	90.0
カーボンブラック	5.0
フィッシャートロピュワックス(DSCピーク温度: 105°C)	5.0
3, 5-ジ- <i>t</i> -ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	0.5

10

## 【0097】

得られたトナー粒子100.0質量部に、イソブチルトリメトキシシラン15.0質量%で表面処理した一次平均粒子径50nmの酸化チタン微粒子1.0質量部、及びヘキサメチルジシラザン20.0質量%で表面処理した一次平均粒子径16nmの疎水性シリカ微粒子0.8質量部を添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製FM-75型）で混合して、「トナー1」を得た。

## 【0098】

前記評価方法に従ってトナーの諸物性を測定した。評価結果を表6に示す。また、以下の方法(1)～(3)に従って、トナーの性能評価を行った。

20

## 【0099】

## (1) 高速現像における低温定着性試験

市販のカラーレーザープリンタColor Laser Jet CP4525（HP社製）を用いた。このプリンタから定着器を取り外し、定着装置の定着温度、定着ニップ圧及びプロセススピードを任意に設定できるようにした外部定着器を取り付けた。記録媒体としては、カラーレーザーコピア用紙（キヤノン（株）製、80g/m<sup>2</sup>）を使用した。そして、市販のブラックカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、トナー1を150g充填した。なお、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各ステーションには、それぞれの製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたマゼンタ、イエロー、およびシアンカートリッジを挿入した。

30

## 【0100】

温度23、相対湿度50%の環境下で、トナー載り量0.6mg/cm<sup>2</sup>となるようベタ黒の未定着画像を出力した。定着器のスリーブ表面温度を130、定着ニップ圧を0.10MPaに改造し、プロセススピードを500mm/secに設定し、上記ベタ黒の未定着画像の定着を行った。

## 【0101】

得られたベタ黒画像を約100gの荷重をかけたシルボン紙で5往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度を比較し、低温定着性の評価とした。この画像濃度の変化率(%)が低いほど、低温定着性に優れたトナーであると判断した。評価結果は以下の基準でA～Dにランク付けしたが、本発明ではランクCまでが許容できるレベルである。評価結果を表7に示す。

40

A：画像濃度の変化率(%)が10%未満である。

B：画像濃度の変化率(%)が10%以上15%未満である。

C：画像濃度の変化率(%)が15%以上25%未満である。

D：画像濃度の変化率(%)が25%以上である。

## 【0102】

## (2) ホットオフセット性能試験

市販のカラーレーザープリンタColor Laser Jet CP4525（HP社製）を用いた。このプリンタの定着器のスリーブ表面温度を180となるよう改造した。記録媒体としては、BOISE CASCADE X-9（Boise社製、60g

50

/ m<sup>2</sup> )を使用した。そして、市販のブラックカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、トナー1を150 g充填した。なお、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各ステーションには、それぞれの製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたマゼンタ、イエロー、およびシアンカートリッジを挿入した。その後、プリンタを温度30℃、相対湿度80%の環境下に一晩放置した。

#### 【0103】

評価には、先端余白5 mm、縦70 mm、横100 mmのハーフトーン画像(ドット比率23%)を用いた。この画像を両面印刷し、2回目に定着を行った紙面のハーフトーン画像よりも30 mm~90 mm下方向の白紙部について、デジタル白色光度計(TC-6D型、有限会社東京電色製、グリーンフィルター使用)を用い、反射率R<sub>1</sub>(%)を測定した。また、プリンタを通してない紙の反射率R<sub>0</sub>(%)を測定し、「R<sub>0</sub>-R<sub>1</sub>」の値を、ホットオフセット(%)とした。

#### 【0104】

このホットオフセット(%)の値が低いほど、耐ホットオフセット性に優れたトナーであると判断した。評価結果は以下の基準でA~Dにランク付けしたが、本発明ではランクCまでが許容できるレベルである。評価結果を表7に示す。

A:ホットオフセット(%)が0.5%未満である。

B:ホットオフセット(%)が0.5%以上1.0%未満である。

C:ホットオフセット(%)が1.0%以上1.5%未満である。

D:ホットオフセット(%)が1.5%以上である。

#### 【0105】

##### (3)耐熱保存性試験

評価トナーサンプルが10 gの入った袋(サンジップD-4袋 シーアイ化成社製)を、温度55度、相対湿度10%の環境下に入れ、袋の上に1 kgの重しを載せ7日間放置した。その後、重しを取り除き、温度23℃、相対湿度50%の環境下に移し、1晩放置した。

#### 【0106】

測定装置としては、「パウダーテスター」(ホソカワミクロン社製)の振動台側面部分に、デジタル表示式振動計「デジバイブル MODEL 1332A」(昭和測器社製)を接続したものを用いた。そして、パウダーテスターの振動台上に、目開き75 μm(200 メッシュ)の篩をセットした。測定は、23℃、相対湿度50%環境下で行った。デジタル表示式振動計の変位の値を0.50 mm(peak-to-peak)になるように調整し、セットした200 メッシュの篩上に評価用のトナーをのせ、30秒間振動を加えた。その後、篩上に残ったトナーの凝集塊の量から耐熱保存性を評価し、以下の基準でA~Dにランク付けした。評価結果を表7に示す。本発明ではランクCまでが許容できるレベルである。

A:メッシュ上のトナー残量が0.2 g以下である。

B:メッシュ上のトナー残量が0.2 gを超え、0.5 g以下である。

C:メッシュ上のトナー残量が0.5 gを超え、1.0 g以下である。

D:メッシュ上のトナー残量が1.0 gを超えている。

#### 【0107】

##### <実施例2乃至31>

材料の処方を表5に記載の様に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー2乃至31を得た。トナー2乃至31の物性を表5に示す。また、実施例1と同様にして評価を行った結果を表7に示す。

#### 【0108】

##### <比較例1乃至10>

材料の処方を表6に記載の様に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー32乃至41を得た。トナー32乃至41の物性を表6に示す。また、実施例1と同様にして評価を行った結果を表7に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 9 】

尚、比較例 1 及び 2 は、トナーが結晶性ポリエステル樹脂 B を含まない例である。比較例 3 及び 7 は、S P 値が数式 (2) の要件を満たさない例である。比較例 4 及び 9 は、分子末端に結晶核剤部位を有しない結晶性ポリエステル樹脂 A を用いた例である。比較例 5 及び 6 は、非晶性ポリエステル樹脂 C の軟化点が本発明の要件を満たさない例である。比較例 8 は、S P 値が数式 (1) の要件を満たさない例である。比較例 10 は、分子末端に結晶核剤部位を有しない結晶性ポリエステル樹脂 A を用いた例であり、かつ、S P 値が数式 (1) 及び数式 (2) の要件を満たさない例である。

## 【 0 1 1 0 】

【表6】

表6

トナーNo.	結晶性 ポリエスチル 樹脂A			結晶性 ポリエスチル 樹脂B			非晶性 ポリエスチル 樹脂C			SPc-SPa	SPa-SPb	A:B	(A+B):C	軟化点 (°C)	重量平均 分子量	トナー物性
	No.	SPa	No.	SPb	No.	SPc										
実施例1	トナー-1	1	9.87	2	9.60	C1	9.92	0.05	0.27	70:30	10:90	98	74000			
実施例2	トナー-2	3	10.39	1	9.87	C2	10.36	-0.03	0.52	70:30	10:90	105	68000			
実施例3	トナー-3	3	10.39	1	9.87	C3	10.62	0.23	0.52	70:30	10:90	111	98000			
実施例4	トナー-4	2	9.60	4	9.38	C1	9.92	0.32	0.22	70:30	10:90	104	78000			
実施例5	トナー-5	5	9.74	4	9.38	C4	10.36	0.62	0.36	70:30	10:90	87	29000			
実施例6	トナー-6	3	10.39	4	9.38	C5	9.92	-0.47	1.01	70:30	10:90	128	320000			
実施例7	トナー-7	6	9.48	7	9.25	C1	9.92	0.44	0.23	70:30	30:70	101	77000			
実施例8	トナー-8	8	10.71	3	10.39	C2	10.36	-0.35	0.32	70:30	5:95	109	66000			
実施例9	トナー-9	3	10.39	1	9.87	C6	9.63	-0.76	0.52	70:30	5:95	119	64000			
実施例10	トナー-10	2	9.60	4	9.38	C2	10.36	0.76	0.22	70:30	30:70	107	61000			
実施例11	トナー-11	1	9.87	2	9.60	C3	10.62	0.75	0.27	50:50	38:62	102	83000			
実施例12	トナー-12	1	9.87	5	9.74	C1	9.92	0.05	0.13	70:30	10:90	100	75000			
実施例13	トナー-13	8	10.71	1	9.87	C6	9.63	-1.08	0.84	70:30	10:90	107	64000			
実施例14	トナー-14	8	10.71	3	10.39	C1	9.92	-0.79	0.32	70:30	10:90	96	75000			
実施例15	トナー-15	8	10.71	3	10.39	C4	10.36	-0.35	0.32	70:30	5:95	89	29000			
実施例16	トナー-16	8	10.71	3	10.39	C5	9.92	-0.79	0.32	70:30	10:90	124	330000			
実施例17	トナー-17	6	9.48	4	9.38	C1	9.92	0.44	0.1	70:30	10:90	104	78000			
実施例18	トナー-18	8	10.71	9	10.53	C3	10.62	-0.09	0.18	70:30	10:90	109	90000			
実施例19	トナー-19	8	10.71	7	9.25	C3	10.62	-0.09	1.46	70:30	10:90	110	95000			
実施例20	トナー-20	3	10.39	10	10.26	C6	9.63	-0.76	0.13	90:10	10:90	114	63000			
実施例21	トナー-21	1	9.87	5	9.74	C3	10.62	0.75	0.13	50:50	10:90	108	96000			
実施例22	トナー-22	8	10.71	9	10.53	C1	9.92	-0.79	0.18	90:10	10:90	95	76000			
実施例23	トナー-23	8	10.71	7	9.25	C1	9.92	-0.79	1.46	70:30	10:90	100	77000			
実施例24	トナー-24	8	10.71	7	9.25	C7	9.92	-0.79	1.46	70:30	10:90	88	30000			
実施例25	トナー-25	8	10.71	7	9.25	C5	9.92	-0.79	1.46	70:30	10:90	122	350000			
実施例26	トナー-26	8	10.71	11	9.25	C7	9.92	-0.79	1.46	70:30	10:90	88	31000			
実施例27	トナー-27	12	10.73	13	10.53	C7	9.92	-0.81	0.2	70:30	10:90	84	31000			
実施例28	トナー-28	14	10.71	11	9.25	C5	9.92	-0.79	1.46	70:30	10:90	124	350000			
実施例29	トナー-29	15	10.72	11	9.25	C5	9.92	-0.8	1.47	70:30	10:90	123	340000			
実施例30	トナー-30	16	10.77	17	10.64	C7	9.92	-0.85	0.13	70:30	10:90	82	31000			
実施例31	トナー-31	18	10.76	17	10.64	C5	9.92	-0.84	0.12	70:30	10:90	120	350000			

【0 1 1 1】

【表7】

トナーNo.	結晶性 ポリエステル 樹脂A			結晶性 ポリエステル 樹脂B			非晶性 ポリエスチル 樹脂C			SPc-SPa	SPa-SPb	A:B	(A+B):C	軟化点 (°C)	重量平均 分子量	トナー物性
	No.	SPa	No.	SPb	No.	SPc										
比較例1	トナ-32	8	10.71	-	-	C 1	9.92	-0.79	-	-	-	-	10:90	95	78000	
比較例2	トナ-33	19	10.73	ステアリン 酸アミド	-	C 1	9.92	-0.81	-	70:30	10:90	93	79000			
比較例3	トナ-34	20	10.60	9	10.53	C 1	9.92	-0.68	0.07	70:30	10:90	92	76000			
比較例4	トナ-35	21	10.47	22	9.40	C 1	9.92	-0.55	1.07	70:30	40:60	95	79000			
比較例5	トナ-36	1	9.87	2	9.60	C 8	9.92	0.05	0.27	70:30	10:90	74	90000			
比較例6	トナ-37	1	9.87	2	9.60	C 9	9.94	0.07	0.27	70:30	10:90	137	1180000			
比較例7	トナ-38	5	9.74	4	9.38	C 3	10.62	0.88	0.36	70:30	10:90	114	98000			
比較例8	トナ-39	23	11.21	20	10.60	C 1	9.92	-1.29	0.61	70:30	10:90	90	76000			
比較例9	トナ-40	21	10.47	24	10.01	C 6	9.63	-0.84	0.46	70:30	10:90	116	66000			
比較例10	トナ-41	25	11.99	26	11.83	C 1	9.92	-2.07	0.16	70:30	10:90	90	79000			

【0 1 1 2】

【表8】

表8

	トナーNo.	トナー性能評価		
		低温定着性	耐ホットオフセット性	耐熱保存性
実施例1	トナー1	A (3%)	A (0.2%)	A (0.1g)
実施例2	トナー2	A (3%)	A (0.3%)	A (0.2g)
実施例3	トナー3	A (4%)	A (0.3%)	A (0.1g)
実施例4	トナー4	A (7%)	A (0.1%)	A (0.2g)
実施例5	トナー5	A (4%)	A (0.4%)	A (0.2g)
実施例6	トナー6	A (8%)	A (0.2%)	A (0.1g)
実施例7	トナー7	B (10%)	A (0.2%)	A (0.1g)
実施例8	トナー8	A (4%)	A (0.4%)	B (0.3g)
実施例9	トナー9	A (5%)	A (0.4%)	B (0.4g)
実施例10	トナー10	B (12%)	A (0.4%)	A (0.2g)
実施例11	トナー11	B (10%)	A (0.3%)	A (0.2g)
実施例12	トナー12	A (3%)	B (0.7%)	A (0.2g)
実施例13	トナー13	A (3%)	A (0.4%)	B (0.5g)
実施例14	トナー14	A (5%)	A (0.4%)	B (0.5g)
実施例15	トナー15	A (7%)	B (0.8%)	B (0.5g)
実施例16	トナー16	B (14%)	A (0.3%)	B (0.5g)
実施例17	トナー17	B (12%)	B (0.9%)	A (0.2g)
実施例18	トナー18	A (3%)	B (0.8%)	B (0.5g)
実施例19	トナー19	A (3%)	B (0.9%)	B (0.4g)
実施例20	トナー20	A (4%)	B (0.8%)	B (0.3g)
実施例21	トナー21	B (12%)	B (0.8%)	A (0.2g)
実施例22	トナー22	A (1%)	B (0.8%)	B (0.5g)
実施例23	トナー23	A (5%)	C (1.0%)	B (0.5g)
実施例24	トナー24	A (4%)	C (1.3%)	B (0.5g)
実施例25	トナー25	B (13%)	B (0.7%)	B (0.5g)
実施例26	トナー26	A (3%)	C (1.0%)	C (0.6g)
実施例27	トナー27	A (4%)	C (1.2%)	C (0.6g)
実施例28	トナー28	B (12%)	B (0.7%)	C (0.6g)
実施例29	トナー29	B (12%)	B (0.9%)	C (0.8g)
実施例30	トナー30	B (10%)	C (1.3%)	C (0.9g)
実施例31	トナー31	C (15%)	B (0.8%)	C (0.6g)
比較例1	トナー32	A (3%)	D (5.5%)	D (1.1g)
比較例2	トナー33	A (3%)	D (4.2%)	D (2.2g)
比較例3	トナー34	B (12%)	D (2.2%)	D (2.8g)
比較例4	トナー35	A (3%)	A (0.2%)	D (2.0g)
比較例5	トナー36	A (3%)	D (8.0%)	C (0.8g)
比較例6	トナー37	D (54%)	A (0.3%)	A (0.2g)
比較例7	トナー38	D (30%)	D (1.9%)	A (0.1g)
比較例8	トナー39	A (4%)	D (2.0%)	D (5.0g)
比較例9	トナー40	A (3%)	D (2.4%)	D (4.3g)
比較例10	トナー41	A (4%)	D (3.1%)	D (2.7g)

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 福留 航助  
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 岡本 直樹  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 中村 邦彦  
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 梅田 宜良  
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 塩足 吉彬  
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 井田 哲也  
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2009-063987 (JP, A)  
特開2010-038969 (JP, A)  
特開2010-151996 (JP, A)  
特開2012-053196 (JP, A)  
特開2013-190666 (JP, A)  
特開2012-063559 (JP, A)  
特開2014-206665 (JP, A)  
特開2014-026276 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087  
C 08 G 63 / 12  
C 08 K 13 / 08  
C 08 L 67 / 02