

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596887号
(P4596887)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.

F I

G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/113	(2006.01)	G03G	9/08	344

請求項の数 14 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-320626 (P2004-320626)
 (22) 出願日 平成16年11月4日(2004.11.4)
 (65) 公開番号 特開2005-157343 (P2005-157343A)
 (43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)
 審査請求日 平成19年10月25日(2007.10.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-377289 (P2003-377289)
 (32) 優先日 平成15年11月6日(2003.11.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 100085006
 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
 (72) 発明者 橋本 昭
 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 堀田 洋二郎
 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】 カラートナー及び二成分系現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するカラートナーであって、
 該結着樹脂は、少なくともポリエステルユニットを有している樹脂であり、

23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で該トナーを分散させて1分間
 抽出して得られる抽出液におけるワックス濃度 $C[01]$ が、 $0.080 \sim 0.500 \text{ mg/cm}^3$
 の範囲であり、

$3 \mu\text{m}$ 以上の円相当径を有する粒子の平均円形度が $0.925 \sim 0.965$ であり、
 該ワックスが脂肪族炭化水素系ワックスであり、

該ワックスの含有量が、結着樹脂100質量部あたり1～15質量部であることを特徴と
 するカラートナー。

10

【請求項2】

23、50%RHの環境下に24時間放置したときのトナーの凝集度を $A(\%)$ 、50
 、12%RHの環境下において 1.56 kPa の荷重を24時間かけ、その後荷重を開
 放して23、50%RHの環境下に24時間放置したときのトナーの凝集度を $B(\%)$
 としたときに、 $B/A \geq 2.0$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載のカラー
 トナー。

【請求項3】

23 において n -ヘキサン又はトルエン中に 15 mg/cm^3 の濃度で前記トナーを分
 散させてワックスを抽出して得られる各々の抽出液のワックス濃度 (mg/cm^3) が下

20

記 (i) ~ (i i i) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラートナー。

(i) $C [0 1] \quad D \times 0 . 2$

(i i) $C [0 1] \quad C [2 0] \times 0 . 6$

(i i i) $C [2 0] \quad C [9 0] \times 0 . 8$

(式中、D はトナーをトルエンで 1 2 時間抽出したときのワックス濃度、 $C [0 1]$ はトナーを n - ヘキサンで 1 分間抽出したときのワックス濃度、 $C [2 0]$ はトナーを n - ヘキサンで 2 0 分間抽出したときのワックス濃度、 $C [9 0]$ はトナーを n - ヘキサンで 9 0 分間抽出したときのワックス濃度を表す。)

【請求項 4】

前記トナーの示差走査熱量 (D S C) 測定における吸熱曲線において、温度 3 0 ~ 2 0 0 の範囲に 1 個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が 6 0 ~ 1 0 5 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 5】

該最大吸熱ピークのピーク温度が 7 0 ~ 9 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 4 に記載のカラートナー。

【請求項 6】

前記トナーが、4 5 体積 % のメタノール水溶液に、トナーを $2 \text{ mg} / \text{cm}^3$ の濃度で加え、振とうして強制分散させ、振とう終了時から 3 0 秒後の溶液の、波長 6 0 0 nm における透過率が 5 ~ 7 0 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 7】

前記ワックスがパラフィンワックスであることを特徴とする請求項 1 に記載のカラートナー。

【請求項 8】

前記トナーが、さらに芳香族カルボン酸の金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 9】

前記トナーの 3 μm 以上の円相当径を有する粒子の平均円形度が 0 . 9 3 0 ~ 0 . 9 6 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 1 0】

前記トナーの重量平均粒径 (D_4) が 4 ~ 9 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 1 1】

前記トナーの温度 8 0 における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (Pa) の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 1 2】

前記トナーの温度 1 6 0 における貯蔵弾性率 (G'_{160}) が $10 \sim 1 \times 10^4$ (Pa) の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 1 3】

前記トナーの温度 1 2 0 ~ 1 5 0 の間の任意の温度における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G'' / G' = \tan \delta$) の値が常に 0 . 5 ~ 5 . 0 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のカラートナー。

【請求項 1 4】

トナーと磁性キャリアとを少なくとも含有する二成分系現像剤であって、前記トナーは請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のカラートナーであり、前記磁性キャリアは表面が樹脂によりコートされている樹脂コートキャリアであることを特徴とする二成分系現像剤。

10

20

30

40

50

【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、静電印刷法及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カラートナー、特にオイルレス定着に適したカラートナー、及び該カラートナーを含む二成分系現像剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やレーザービームプリンターを始めとする電子写真方式の画像形成装置は、省スペース、省エネルギー等の要求から、小型、軽量、高速、高画質、高信頼性が厳しく追及されてきており、画像形成装置は種々の点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、よりすぐれた画像形成装置が成り立たなくなっている。また、近年多様なニーズに伴い、フルカラー画像出力に対する需要も急増しており、更に一層の高画質、高解像度等が望まれている。

10

【0003】

通常フルカラー複写機に搭載されるカラートナーは、色再現性の向上やOHP画像の透明性が重要であり、シャープメルトで低分子量のポリエステル樹脂等を結着樹脂として使用し、定着工程で各色のカラートナーが充分混色するように設計されている。しかし、このようなシャープメルト性を有する樹脂は自己凝集力が弱く、定着ローラ等に溶融したトナーが付着する高温オフセット現象が生じるという問題がある。そこで従来より、高温オフセット現象の防止を目的として定着ローラヘシリコンオイル等を均一塗布することが行われてきたが、この様な構成で得られた画像は、その表面に余分のシリコンオイル等が付着しているため、特にOHP画像において、ユーザーが使用する際、不快感を生じ好ましくない。

20

一方、市場で広く使用されているモノクロ複写機、モノクロプリンター用の黒トナーについては、オフセット防止のためにワックスが含有され、定着ローラへのシリコンオイルの塗布を不要としているものが多い。近年フルカラー用のトナーにおいても、ワックスをトナーに含有させることが試みられているが、前述したようにフルカラー用のトナーは一般にポリエステル樹脂により構成されているためワックスとの相溶性が悪く、結果としてワックスの分散不良が生じ、定着性能が充分ではないだけでなく、トナーの現像性、耐久性、保存安定性等に種々の問題が生じる。

30

【0004】

このようなワックスのポリエステル樹脂への分散不良という問題に対して、様々な提案がされている。

例えば、ビニル系共重合体を形成するためのビニル系モノマー、ポリエステル樹脂を形成するための酸及びアルコール成分、並びにワックスからなる混合物からハイブリッド樹脂を合成することにより、結着樹脂中におけるワックスの分散性を改良したトナーが提案されている。

【0005】

40

また、スチレン、窒素含有ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーからなる共重合体をポリオレフィンにグラフトしたワックス分散剤、炭化水素系ワックス、ハイブリッド樹脂を少なくとも含有する、ワックスの分散性が良好で、混色性と透過性の優れた高グロスを満足するトナーも提案されている。

【0006】

更に、分子量5000~70000の領域にメインピークを有し、 M_w/M_n が100以上であって、且つ集束イオンビーム(FIB)によるトナーの断面観察において、ワックスを含む分散粒径0.001~4 μm の一次分散粒子が0.01~5 μm のドメインを形成していることが確認できるトナーが提案されている。

また、トナーの平均円形度が0.92~0.96であり、メタノール疎水化度における

50

降下開始点が35～60体積%であり、ワックスを含む分散粒径0.005～4μmの一次分散粒子が0.01～5μmのドメインを形成しているようなトナーが提案されている。

さらに、溶剤に溶解したポリエステル樹脂の溶液に、微粒子化したワックスのスラリー及び顔料スラリーを混合してこれを水中で造粒し、その後に溶剤を常温で留去することにより、ワックスを0.1～40質量%含有し、トナー表面に露出するワックスの存在割合を1～15質量%とした、ワックスの形状が薄片状であり、ワックスの数平均分散径を0.1～2μmとしたトナーが提案されている。

【0007】

しかし、これらのワックス分散が改良されたトナーであっても、未だワックス分散の最適化は充分とは言えない。ワックスがさらに微細化、均一化されるように、すなわち、ワックスの少なくとも一部を分子レベルで結着樹脂中に均一に分散させた状態とすることにより、より一層の低温定着性、耐高温オフセット性等の定着性能が改善されたトナーが求められている。

【特許文献1】特開平11-352720号公報

【特許文献2】特開2003-76066号公報

【特許文献3】特開2003-76056号公報

【特許文献4】特開2003-76065号公報

【特許文献5】特許第3225889号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高精彩性を満足した画像を安定に形成することができるカラートナーを提供すること、及び該カラートナーを含む二成分系現像剤を提供することを目的とする。

より具体的には、優れた低温定着性や耐高温オフセット性が発現されるだけでなく、現像性、耐久性及び環境安定性が良好であるカラートナーを提供すること、及び該カラートナーを含む二成分系現像剤を提供することを目的とする。

更に、高い着色力を有し、混色性、転写効率、階調性に優れるカラートナーを提供すること、及び該カラートナーを含む二成分系現像剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、鋭意検討した結果、トナー中のワックスの分散度合いと、トナーをn-ヘキサンに分散したときのトナーからn-ヘキサンへのワックスの溶出速度との間には関係があること、すなわちトナー中に存在するワックス粒子やワックスドメインの存在量が少なく、かつ結着樹脂中にワックスの少なくとも一部が分子レベルで均一に分散している場合に、n-ヘキサンへのトナーからのワックスの溶出速度が速くなること、を見出して本発明に到達した。

【0010】

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0011】

(1) 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するカラートナーであって、前記結着樹脂は、少なくともポリエステルユニットを有している樹脂であり、
前記トナーを23においてn-ヘキサン中に15mg/cm³の濃度で分散させて、1分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度C[01]が、0.080～0.500mg/cm³の範囲であり、
前記トナーの、3μm以上の円相当径を有する粒子の平均円形度が、0.925～0.965であり、
前記ワックスが脂肪族炭化水素系ワックスであり、
前記ワックスの含有量が、結着樹脂100質量部あたり1～15質量部であることを特徴とするカラートナー。

(2) 前記トナーを 23、50%RH の環境下に 24 時間放置したときの凝集度を A (%)、前記トナーに 50、12%RH の環境下において 1.56 kPa の荷重を 24 時間かけ、その後荷重を開放して 23、50%RH の環境下に 24 時間放置したときの凝集度を B (%) としたときに、 $B/A \geq 2.0$ の関係を満たすことを特徴とする (1) のカラートナー。

(3) 前記トナーを 23 において n-ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で分散させて、1 分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度 (mg/cm^3) を C [01]、前記トナーを 23 において n-ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で分散させて、20 分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度 (mg/cm^3) を C [20]、前記トナーを 23 において n-ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で分散させて、90 分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度 (mg/cm^3) を C [90]、前記トナーを 23 においてトルエン中に 15 mg/cm^3 の濃度で分散させて、12 時間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度 (mg/cm^3) を D としたときに、下記 (i) ~ (iii) の関係を満たすことを特徴とする (1) 又は (2) のカラートナー。

(i) $C[01] \geq D \times 0.2$

(ii) $C[01] \geq C[20] \times 0.6$

(iii) $C[20] \geq C[90] \times 0.8$

(4) 前記トナーの示差走査熱量 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度 30 ~ 200 の範囲に 1 個又は複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピークのうちの最大吸熱ピークのピーク温度が 60 ~ 105 の範囲にあることを特徴とする、(1) ~ (3) のいずれかのカラートナー。

(5) 前記最大吸熱ピークのピーク温度が 70 ~ 90 の範囲にあることを特徴とする、(4) のカラートナー。

(6) 前記トナーが、45 体積%のメタノール水溶液に、トナーを 2 mg/cm^3 の濃度で加え、振とうして強制分散させ、振とう終了時から 30 秒後の溶液の、波長 600 nm における透過率が 5 ~ 70 % であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかのカラートナー。

(7) 前記ワックスがパラフィンワックスであることを特徴とする、(1) のカラートナー。

(8) さらに芳香族カルボン酸の金属化合物を含有することを特徴とする、(1) ~ (7) のいずれかのカラートナー。

(9) 前記トナーの、3 μm 以上の円相当径を有する粒子の平均円形度が、0.930 ~ 0.965 であることを特徴とする、(1) ~ (8) のいずれかのカラートナー。

(10) 前記トナーの重量平均粒径 (D_{40}) が 4 ~ 9 μm であることを特徴とする、(1) ~ (9) のいずれかのカラートナー。

(11) 前記トナーの、温度 80 における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (Pa) の範囲であることを特徴とする、(1) ~ (10) のいずれかのカラートナー。

(12) 前記トナーの、温度 160 における貯蔵弾性率 (G'_{160}) が、 $10 \sim 1 \times 10^4$ (Pa) の範囲であることを特徴とする、(1) ~ (11) のいずれかのカラートナー。

(13) 前記トナーの、温度 120 ~ 150 の間の任意の温度における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の値が、常に 0.5 ~ 5 の範囲内にあることを特徴とする、(1) ~ (12) のいずれかのカラートナー。

(14) トナーと磁性キャリアとを少なくとも含有する二成分系現像剤において、前記トナーは (1) ~ (13) のいずれかのカラートナーであり、前記磁性キャリアは表面が樹脂によりコートされている樹脂コートキャリアであることを特徴とする二成分系現像剤。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するカラートナーであって、23においてn-ヘキサン中に15mg/cm³の濃度で該トナーを分散させて、1分間抽出して得られる抽出液のワックス濃度が0.080~0.500mg/cm³であることが必須要件である。前記ワックス濃度がこの範囲を外れると、優れた低温定着性や耐高温オフセット性が発現されない。

本発明のトナーは、上記の要件を満足させるために、ワックスが微細化、均一化されるように製造される。すなわち、本発明のトナーは、トナーの結着樹脂中にワックスの少なくとも一部が分子レベルで均一に分散した状態となるように製造される。

【0013】

10

また、本発明において、結着樹脂として主にポリエステル系樹脂が好適に用いられる。なお、ここでいう「ポリエステル系樹脂」とは、ポリエステルユニットを有している樹脂を意味する。

具体的には、1)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂、2)ポリエステル樹脂、或いは3)これらの樹脂とビニル系共重合体との混合物が例示され、本発明においてはハイブリッド樹脂が好適に用いられる。また、本発明においては、結着樹脂全体の50質量%以上がポリエステルユニットである樹脂が好ましく、さらに結着樹脂全体の70質量%以上がポリエステルユニットである樹脂が好ましい。

【0014】

20

本発明者等は、トナー中のワックスを均一に微分散させるために、結着樹脂の種類、組成及び製造条件、ワックスの種類、融点及び添加量、その他のトナー原材料の種類及び添加量、並びにトナーの製造条件等を調整してトナーを製造した。そして、得られたトナーの定着性について検討を行った結果、ワックスが微分散されているほど、低温定着性と耐高温オフセット性が良好となることを見出した。

またワックスを微分散させるとともに、結着樹脂中にワックスの少なくとも一部を分子レベルで均一に分散させた状態とすることにより、例えば、厚紙を転写材として出力したフルカラー画像を折り曲げて、定着画像の剥離による画像欠陥が生じにくく、美しい画像が転写材に保持されるという、従来にない優れた定着性が発現されることを見出した。

【0015】

30

また、トナー中のワックスの分散度合いと、該トナーをn-ヘキサンに分散したときの該トナーからn-ヘキサンへのワックスの溶出速度との間には相関があることを見出した。すなわち、トナー中にワックスが高度に分子レベルで分散されており、かつトナー中に存在するワックス粒子やワックスドメインの存在量が少ないほど、n-ヘキサンへのトナーからのワックスの溶出速度が速くなるということも見出した。

そして、ワックスの分散度合いを簡便かつ再現性良く定量化する手段について検討を行った。その結果、23においてn-ヘキサン中に15mg/cm³の濃度でトナーを分散させて、1分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度をガスクロマトグラフ法により定量するという方法で、トナー中におけるワックスの分散度合いを簡便かつ再現性良く判定できることを見出した。

40

【0016】

種々のトナーについて、23においてn-ヘキサン中に15mg/cm³での濃度で該トナーを分散させて、1分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度C[01]と、トナーの定着性との関係について検討した。その結果、該抽出液のワックス濃度C[01]が0.080mg/cm³以上、より好ましくは0.120mg/cm³以上となるトナーに含まれるワックスの少なくとも一部は、分子レベルでトナーの結着樹脂中に均一に分散された状態となること、及び該トナー中に存在するワックス粒子やワックスドメインの存在量が減少していることがわかった。

このようなトナーは、画像形成プロセスの定着時においてトナー内部からも速やかにワックスをしみ出させ、ワックスの添加効果を最大限に発現することを見出した。また、こ

50

のようなトナーを用いることで、前述したように厚紙を転写材として形成したフルカラー画像を折り曲げて、定着画像の剥離による画像欠陥を生じさせにくく、美しい画像を転写材に保持させることができることを見出した。さらに、このようなトナーが従来に無い優れた低温定着性を有していることを見出した。

【0017】

前記抽出液のワックス濃度が高いほど定着性が向上する傾向がある一方で、トナー中のワックス含有量が大幅に増大したトナー（例えば、前記抽出液のワックス濃度 $C[01]$ が 0.500 mg/cm^3 を超えるトナー）は、高温高湿環境下に放置された場合に、分子レベルで結着樹脂中に均一に分散されていたワックスが凝集するため、分散度が急激に低下しやすく、優れた定着性を発現しない場合がある。従って、環境変動によらず長期にわたって優れた定着性を発現させるトナーとするためには、前記抽出液のワックス濃度 $C[01]$ を 0.500 mg/cm^3 以下とすることが必須である。好ましくは前記抽出液のワックス濃度が 0.400 mg/cm^3 以下とすることで、再現性良く優れた定着性を発現するトナーとすることができる。

10

以上の理由から、本発明のトナーは、23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度でトナーを分散させて、ワックスを1分間抽出して得られる抽出液のワックス濃度 $C[01]$ が、 $0.080 \sim 0.500 \text{ mg/cm}^3$ の範囲にあることが必須であり、 $0.120 \sim 0.400 \text{ mg/cm}^3$ の範囲であることがより好ましい。

【0018】

なお、トナーにおいてワックスの少なくとも一部が分子レベルで結着樹脂中に均一に分散された状態となることで、抽出液である n -ヘキサンへのワックスの溶出速度が速くなる理由については、必ずしも定かではないが以下のように推定される。

20

【0019】

結着樹脂と比較して極性が低く、かつ融点が低いワックスの、非極性溶媒である n -ヘキサンに対する飽和溶解度は、常温で数質量%と比較的高いが、該ワックスの溶解速度は非常に遅く、数時間をかけて膨潤した後に、徐々に均一の速度で溶解していく。その溶解速度はワックスの粒子径に強く依存しており、粒子径が小さいほど、その溶解速度は加速度的に上昇する。

トナー中に存在するワックスについても同様であると予想され、トナー中におけるワックスの分散粒子径が小さいほど n -ヘキサンへの溶出速度が上昇すると考えられる。その発展した状態が、分子レベルでワックスが均一に分散した状態といえる。また、トナーにワックスを微分散させると、本来 n -ヘキサンとは相互作用のほとんどない結着樹脂が、分子レベルで均一に分散したワックスの影響で、 n -ヘキサンと馴染むようになる。

30

以上のような理由から、ワックスの少なくとも一部を分子レベルで結着樹脂中に均一に分散させた本発明のトナーは、 n -ヘキサンに分散したときに、トナー内部からも極めて速やかにワックスを溶出させるようになったものと考えられる。

【0020】

前述したように、結着樹脂へのワックスの分散性を改良したトナーがいくつか知られている。しかしながら、従来のワックス含有トナーは、23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で該トナーを分散させて、1分間ワックスを抽出して得られる抽出液のワックス濃度 $C[01]$ が、 0.080 mg/cm^3 未満であることがわかった。また、従来のワックス含有トナーの定着性能を評価したところ、低温定着性、耐高温オフセット性に改善の余地があることが明らかとなった。

40

すなわち、本発明の特徴である、23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で該トナーを分散させて、1分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度 $C[01]$ が、特定の範囲に調整されたトナーについては知られていなかった。

【0021】

例えば、特開平11-352720号公報に記載されている、ビニル系モノマー、酸及びアルコール成分、並びにワックスからなる混合物から合成したハイブリッド樹脂をトナー原材料として用いた場合、溶融混練を行った際に樹脂中に分散していたワックス粒子の

50

再凝集が生じやすく、結果として前記抽出液のワックス濃度 $C [01]$ が 0.080 mg/cm^3 未満となる。

【0022】

また、特開 2003-76066 号公報や特開 2003-76056 号公報に記載されている、スチレン、N 含有ビニルモノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーからなる共重合体をポリオレフィンにグラフトしたワックス分散剤を用いて製造されたトナーや、特開 2003-76065 号公報に記載されている混練を段階的に繰り返すことにより製造されたトナーは、ワックスの一次平均分散粒子径自体は微粒子化しているものの、トナー製造工程においてワックスと結着樹脂を混合するという工程を経るため、どうしても分散粒子が近接して凝集したワックスドメインを多数形成しやすい。また、該ドメインの粒子径が溶融混練条件により大きくなり過ぎたり、場合によってはワックス分散粒子の再凝集が生じ、ワックス分散粒子径の粗大化を起こすことがある。これらの結果、前記抽出液のワックス濃度 $C [01]$ が 0.080 mg/cm^3 未満となってしまう。

10

【0023】

さらに、特許第 3225889 号の特許公報には、溶剤に溶解したポリエステルの溶液に、微粒子化したワックスのスラリー及び顔料スラリーを混合してこれを水中で造粒し、その後に溶剤を常温で留去することにより製造されたトナーが記載されている。該トナーの製造は、ワックスを機械的に微粒子化してこれを溶液状の結着樹脂と混合するというものであるが、結着樹脂に混合されたワックスの数平均分散粒子径は $1 \mu\text{m}$ 程度であって、ワックスが微分散されているとは言い難い。また、前記抽出液のワックス濃度 $C [01]$ も、 0.080 mg/cm^3 未満である。

20

【0024】

23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度でトナーを分散させて、1 分間ワックスを抽出して得られる抽出液のワックス濃度 $C [01]$ を、 $0.080 \sim 0.500 \text{ mg/cm}^3$ とするためには、該トナーに含まれるワックスの少なくとも一部を、分子レベルで結着樹脂中に均一に分散させた状態とすることが好ましい。

【0025】

本発明において、トナーに含まれるワックスの少なくとも一部を、分子レベルで結着樹脂中に均一に分散させた状態とする方法としては、例えば次のような方法が挙げられる。

ワックス、ビニル系共重合体ユニットを形成するためのビニル系モノマー、及びポリエステルユニットを形成するための酸及びアルコール成分を含むモノマー混合物からハイブリッド樹脂を合成する際に、ビニル系モノマーの重合反応を水素引き抜き能力の比較的高い重合開始剤（例えば、 t -ブトキシラジカルが分解により生成するジ- t -ブチルパーオキサイド等）を用いて比較的高い温度で行い、ビニル系モノマー同士を重合させるとともに、トナーに含まれる一部のワックスに対するビニル系モノマーのグラフト重合を意図的に起こす方法が挙げられる。ビニル系モノマーによってグラフト変性された成分は、結着樹脂とワックスの両方に対して、高い親和性を有する。従って、該グラフト変性された成分は、ワックスをトナー粒子中に良好に分散させるためのワックス分散剤として作用し、ワックスを結着樹脂中に分子レベルで分散させることができる。

30

また、上記モノマー混合物に、ワックス及びハイブリッド樹脂を良く溶かす溶媒を添加し、完全に溶解した状態でハイブリッド樹脂を合成し、ワックスを分子レベルで均一に分散する方法、及び溶剤に溶解したワックスとハイブリッド樹脂の均一混合物から、低温で溶剤を除去してワックスの高分散性を維持する方法など、が適用可能であり、もちろんこれらを組み合わせて適用することもできる。

40

【0026】

本発明者等は、トナーを、23 において n -ヘキサン中に 15 mg/cm^3 の濃度で分散させ、1 分間抽出処理して得られる抽出液のワックス濃度が、 $0.080 \sim 0.500 \text{ mg/cm}^3$ であるトナーに関してさらに検討を行った。

その結果、該トナーを用いて多数枚の画像出力を行った際に、前記抽出液のワックス濃度がほぼ同じ値のトナーであっても、トナー種によって画像濃度、カブリ、階調性といっ

50

た現像性や、中抜けに代表される転写性の耐久安定性が大きく異なる場合があることを見出した。そして、この現像性、転写性の耐久安定性の違うトナーが、高温下、加圧下といった過酷な状態に放置された場合に、凝集度の悪化度合いという指標で明確に区別されることを見出した。

本発明のトナーは、23、50%RHに24時間放置したときの凝集度をA(%)とし、前記トナーに50、12%RHにおいて1.56kPaの荷重を24時間かけ、その後荷重を開放して23、50%RHに24時間放置したときの凝集度をB(%)としたときに、凝集度の比B/Aが2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

また、前記凝集度Aが3~80%、前記凝集度Bが3~99%の範囲であると、現像性と転写性が優れたものとなるので好ましい。

【0027】

本発明者等の検討によれば、前記凝集度の比B/Aが2.0以下であるトナーは、例えば、長期使用において現像器内で繰り返し機械的ストレスを受け続けても、ワックスがトナー表面において遊離することなく、トナー中に均一に分散されていることができるので、現像スリーブなどの部材の汚染が防止される。また、外添剤の埋め込みも抑制されて、トナーの流動性の低下や帯電性能の低下が起こりにくいので、現像性と転写性が長期にわたり安定になる。

さらに、前記凝集度の比B/Aが1.5以下であるトナーは、例えば、高温高湿といった過酷な環境下においても耐久安定性が維持されるので、感光体ドラム等の部材への融着などを起こしにくく、安定した画像を与えることができる。

前記凝集度の比B/Aが2.0以下であるトナーが、前述した種々の優れた効果を発現する理由は定かではないが、以下のように推定される。

【0028】

本発明のトナー中に含有されるワックスは通常、複数の低融点化合物からなる混合物であるので、その融点は多少なりとも幅を有している。

このようなワックスを含有するトナーを50、12%RHの環境にさらした場合、ワックス成分中のより低融点の成分が軟化し、「溶融しかけた状態」となりやすい。この状態のトナーにさらに1.56kPaの荷重をかけると、「溶融しかけた状態」のワックスが近接するワックスをも軟化させ、トナー中に分散しているワックスが凝集、合一を繰り返して粗大粒子状のワックスを形成する。その結果、トナー表面においてもワックスが遊離してしまうことになる。このような状態となったトナーは、トナー同士の付着性が増大することから凝集度が高くなる。

【0029】

前記凝集度の比B/Aが2.0を超えるトナーは、表面に結着樹脂よりも柔らかいワックスが遊離しているため、現像器内で機械的なストレスを受けた際に、トナーの外添剤がトナー表面に埋没しやすい。その結果、トナーの流動性の低下や帯電性能の低下が起こりやすく、現像性と転写性が悪化しやすい。また、感光体ドラムや現像スリーブ等の部材との摩擦を受けることにより、これらの部材にトナーが融着しやすくなる。その結果、形成される画像に画像欠陥が生じる場合がある。

ワックス分散が不十分であるトナー（例えば、トナー中にワックス粒子やワックスドメインが多数形成されているトナー）は、特にこの傾向が強い。ワックス粒子やワックスドメインがトナー中に多いほど、50、12%RHにおいて1.56kPaの荷重をかけた場合にトナー表面においてワックスが遊離しやすく、凝集度が悪化しやすいので、前記凝集度の比B/Aの値は高くなる。そして、前記した外添剤の埋没に由来する種々の弊害や部材へのトナーの融着が生じ安くなる。

一方、ワックスの少なくとも一部が分子レベルで結着樹脂中に均一に分散され、かつトナー中に存在するワックス粒子やワックスドメインの存在量が少ない状態のトナーは、ワックスの低融点成分が軟化した状態となっても、近接するワックスがほとんど存在しないため、ワックスの分散状態が初期状態を維持しやすい。その結果、前記凝集度の比B/A

10

20

30

40

50

は低い値となり、外添剤の埋没も極めて起こりにくくなる。そのため、現像性や転写性の耐久安定性が良好となる。

【 0 0 3 0 】

本発明のトナーであって、23 においてn - ヘキサン又はトルエン中に15 mg / cm³の濃度でトナーを分散させて、ワックスを抽出して得られる抽出液のワックス濃度 (mg / cm³) が、下式 (i) ~ (iii) の関係を満たすトナーは、低温定着性や耐高温オフセット性といった定着性能や、現像性、転写性の耐久安定性に優れることはもちろん、高い着色力、良好な混色性と色再現性を有し、環境安定性にも優れることを見出した。

【 0 0 3 1 】

$$\begin{aligned} (i) \quad & C[01] \leq D \times 0.2 \\ (ii) \quad & C[01] \leq C[20] \times 0.6 \\ (iii) \quad & C[20] \leq C[90] \times 0.8 \end{aligned}$$

(但し、Dはトルエンで12時間抽出処理したときのワックス濃度、C[01]はn - ヘキサンで1分間、抽出処理したときのワックス濃度、C[20]はn - ヘキサンで20分間、抽出処理したときのワックス濃度、C[90]はn - ヘキサンで90分間、抽出処理したときのワックス濃度を表す。)

【 0 0 3 2 】

なお、Dは、23 においてトルエンで12時間ワックスを抽出した時のワックス濃度であるが、トルエンはワックス及び結着樹脂の両方を室温で比較的速やかに溶解するので、前記ワックス濃度Dはトナーに含有されるワックスのほぼ全量が溶出したときの濃度に相当する。

【 0 0 3 3 】

本発明のトナーであって、該トナーからn - ヘキサン又はトルエンへ溶出するワックスの濃度が上記式 (i) ~ (iii) の範囲に調整されており、ワックスの溶出速度が制御されているトナーは、低温定着性や耐高温オフセット性といった定着性能や、現像性、転写性の耐久安定性に優れることはもちろん、高い着色力、良好な混色性と色再現性を有し、環境安定性にも優れている。

【 0 0 3 4 】

上記式 (i) ~ (iii) の関係を満たす本発明のトナーが、このような優れた効果を発現する理由は定かではないが、以下のように推定される。

【 0 0 3 5 】

トナーからn - ヘキサン又はトルエンへ溶出するワックスの濃度が、上記式 (i) ~ (iii) の関係を満たすということは、トナー中に含まれるワックスのかなりの部分が分子レベルで結着樹脂中に完全に均一に分散されていることを意味する。上記式 (i) ~ (iii) の関係を満たすレベルにまで、ワックスが結着樹脂中に完全に均一分散されると、トナー中に含まれる着色剤粒子の近傍にワックスが必ず存在し、場合によっては着色剤粒子がワックスで取り囲まれるような状態となる。このような状態においては、画像形成プロセスにおける定着時にトナーが熔融する際に、ワックスとともにワックス近傍の着色剤粒子が速やかに転写材上に広がることができ、さらに他色のトナー中の着色剤粒子とも混ざり合うことができる。その結果、極めて優れた混色性と色再現性を発現する。

また、着色剤に起因するトナーの環境変動の問題 (例えば、高温高湿環境下で着色剤がリークサイトとなり、トナーの帯電量が低下してカブリが増加する問題、および低温低湿環境下で着色剤自身がチャージアップを生じ、トナーの帯電量が上昇して画像濃度が低下するといった問題) が、従来のトナーでは生じやすい。一方、上記式 (i) ~ (iii) の関係を満たす本発明のトナーにおいては、着色剤粒子の近傍に均一に微分散したワックスが存在するので、着色剤はリークサイトとなくなり、また着色剤のチャージアップも防止されるため、これらの着色剤起因の問題が抑制される。

【 0 0 3 6 】

また、本発明のトナーは、特定の貯蔵弾性率 G' を有していることが好ましい。

貯蔵弾性率 G' とは、高分子における弾性すなわち、応力に対する可逆な性質を表す指標である。例えば G' は、トナーが転写部材に定着される場面において、定着ローラを通過するときにトナーに熱量と圧力を与えられトナーが変形した際に、もとの状態に復元する力を表す指標となる。つまり、トナーを形成する成分（例えば結着樹脂）の分子にばねのような性質があるかどうかを示している。昨今では転写部材として様々な用紙が用いられるようになってきているので、定着器の構成によらずに様々なマテリアルの転写部材に対応することができるトナーが求められている。特に定着部材としてフィルムを使用する定着方法においては、フィルムの熱容量が小さく、かつかけられる圧力が限られるために、トナーを溶融定着させる際の熱量にムラが発生しやすい。

しかし、トナーがゴム領域になる温度（ 80 ）における弾性を規定することにより、高温時において転写材である薄紙への定着性や混色性が良好な画像を得ることができる。さらに、トナーが流動領域になる温度（ 160 ）における弾性を規定することにより、定着時の画像ムラに対して抑制効果が発揮され厚紙においても十分な低温定着性が得られる。

【0037】

具体的に述べると、温度 80 における貯蔵弾性率（ G'_{80} ）は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ （Pa）であることが好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ （Pa）の範囲であることがより好ましい。また、温度 160 における貯蔵弾性率（ G'_{160} ）は、 $10 \sim 1 \times 10^4$ （Pa）であることが好ましく、 $10 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ （Pa）の範囲であることがより好ましい。

【0038】

（ G'_{80} ）が 1×10^5 （Pa）より小さい場合は、薄紙を用いた場合の耐高温オフセット性が低下する傾向にあり、（ G'_{80} ）が 1×10^8 （Pa）より大きい場合は、混色性が低下する傾向がある。

また、（ G'_{160} ）が 10 （Pa）より小さい場合は定着ムラが発生しやすくなる傾向があり、（ G'_{160} ）が 1×10^4 （Pa）より大きい場合は、厚紙における低温定着性と混色性が低下する傾向がある。

【0039】

損失弾性率 G'' は、高分子における粘性すなわち、応力に対する不可逆な性質を表す指標である。例えば G'' は、トナーが転写部材に定着される場面において、定着ローラを通過するときの圧力に対してのトナーの変形のしやすさを表す。そのため、本発明で規定した損失弾性率と貯蔵弾性率の比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）は、その両者のバランスを表す指標となる。つまり、定着時にトナーが受ける圧力と熱のエネルギーを、トナーが吸収することができるかどうかの尺度となる。

温度 $120 \sim 150$ の間の任意の温度における $\tan \delta$ が $0.5 \sim 5.0$ である場合、定着時のエネルギーがトナー層に十分伝わるので、良好な定着画像が形成されうる。温度 $120 \sim 150$ の間の任意の温度における $\tan \delta$ が 0.5 より小さい場合には、トナーが熱変形しにくいので、定着部材としてフィルムを使用する定着方式では、OHT透過性と混色性が低下する傾向にある。また、温度 $120 \sim 150$ の間の任意の温度における $\tan \delta$ が 5.0 より大きくなる場合には、定着ムラが発生しやすくなる傾向がある。

【0040】

さらに、定着性の点から、温度 $120 \sim 150$ の間の任意の温度における貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）との比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）の値が $1.0 \sim 4.0$ であるトナーがより好ましい。

【0041】

さらに本発明者の検討により、より詳細にトナーの粘弾性を規定することにより、良好な電子写真特性が得られることがわかった。すなわち、転写紙上のトナーが定着器を通過して加熱定着される際に、トナーの熱変形を容易にして定着を確実にを行うためには、トナーがガラス状態からガラス転移状態へ、さらにゴム状状態に至る一連の相変化を、温度及

10

20

30

40

50

び粘弾性に関して一定の範囲でコントロールする必要がある。ある特定の温度領域における貯蔵弾性率の温度依存性を測定することにより、このトナーの状態の相変化を知ることができる。

【 0 0 4 2 】

($G'50 / G'70$) は、ガラス状態であるトナーの貯蔵弾性率の温度依存性を示す。昨今の画像形成装置の小型化に伴い、高温高湿環境下における使用により装置内の昇温が激しくなっている。そのためガラス状態での温度領域での貯蔵弾性率が、現像性に影響を及ぼす。そこで、この温度領域での貯蔵弾性率 ($G'50 / G'70$) を規定することにより、現像性と低温定着性との両立を図ることが好ましい。

温度 50 における貯蔵弾性率 ($G'50$) と温度 70 における貯蔵弾性率 ($G'70$) の比 ($G'50 / G'70$) が 2.0 より小さいトナーは、転写材として薄紙を用いた場合に低温定着性が低下する。また、($G'50 / G'70$) が 20.0 より大きいトナーは、現像性や保存性が低下する。

【 0 0 4 3 】

($G'70 / G'90$) は、ガラス転移状態であるトナーの貯蔵弾性率の温度依存性を示している。この温度領域ではトナー成分 (例えば結着樹脂) の主鎖の振動が始まり、ガラス状態の成分とゴム状態の成分が混在している。そのためこの温度領域での貯蔵弾性率を規定することにより、転写材が定着器を通過する時の温度のばらつきによる影響を受けにくい。そのため、転写材上のトナー層が良好に定着しかつ十分に混色するので、発色性の良好な画像を得ることが可能となる。

貯蔵弾性率 ($G'70$) と温度 90 における貯蔵弾性率 ($G'90$) との比 ($G'70 / G'90$) が 60 より小さいトナーは混色性が低下し、250 より大きいトナーは定着ムラが発生しやすくなる傾向がある。

【 0 0 4 4 】

($G'90 / G'110$) は、ゴム状状態であるトナーの貯蔵弾性率の温度依存性を示している。ゴム状状態とは、トナー成分 (例えば結着樹脂) の主鎖が緩んでいる状態である。定着時において、緩んでいるトナー成分の主鎖同士もしくはトナー成分の主鎖と紙の繊維とが絡みあい、強靱な定着が達成され得る。従来のトナーの紙への定着は、定着器の微妙な温度のふれや、用いる紙の種類の違いによる熱の伝達速度差により、影響を大きく受けやすい。ゴム状態での貯蔵弾性率の温度依存性を規定された本発明のトナーは、紙上のトナー層同士、トナー層と紙との定着が強靱となり、かつ十分に混色されるので、発色性の良好な画像を形成することが可能となる。

貯蔵弾性率 ($G'90$) と温度 110 における貯蔵弾性率 ($G'110$) の比 ($G'90 / G'110$) が 5 より小さいトナーは混色性が低下することがある。該比が 30 より大きいトナーは温度によりトナー成分の主鎖が緩みすぎ、かつ圧力がかかるとトナー成分の主鎖が断裂してしまうので、紙の繊維と絡むことができないため薄紙での高温オフセット性が低下する。

【 0 0 4 5 】

更に、($G'50 / G'70$) が 2.0 ~ 18.0、($G'70 / G'90$) が 60 ~ 200、($G'90 / G'110$) が 5 ~ 25 であるとより好ましい。

【 0 0 4 6 】

次に本発明のトナーの組成について説明する。

【 0 0 4 7 】

前記の通り、本発明のトナーは結着樹脂を少なくとも含有する。

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、トナー中にワックスが高分散される限り、従来トナーに用いられる一般的なものが用いられ特に限定されない。例えば、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂；ポリエステル樹脂；ビニル系共重合体とハイブリッド樹脂及び／又はポリエステル樹脂との混合物；のいずれかのポリエステル系樹脂であることが好ましく、ハイブリッド樹脂であることがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

上述した「ポリエステル系樹脂」とは、ポリエステルユニットを有している樹脂のことであり、ハイブリッド樹脂やポリエステル樹脂が該当する。本発明においては、結着樹脂全体の50質量%以上がポリエステルユニットである樹脂が好ましく、さらに結着樹脂全体の70質量%以上がポリエステルユニットである樹脂が好ましい。結着樹脂全体の50質量%以上がポリエステルユニットである樹脂とすることにより、高い着色力、鮮明な色味と良好な混色性、そして優れた透明性がより顕著に発現するトナーを得ることができる。さらに、結着樹脂全体の50質量%以上がポリエステルユニットであるハイブリッド樹脂を用いることにより、良好な顔料分散性、ワックス分散性、低温定着性、さらに耐高温オフセット性の向上が期待できるトナーを得ることができる。

10

【 0 0 4 9 】

なお、本発明において「ポリエステルユニット」とはポリエステルに由来する部分を示し、「ビニル系共重合体ユニット」とはビニル系共重合体に由来する部分を示す。ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーは、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分である。ビニル系共重合体ユニットを構成するビニル系モノマーは、ビニル基を有するモノマー成分である。

【 0 0 5 0 】

本発明において「ハイブリッド樹脂」とは、ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、例えば(メタ)アクリル酸エステル等のカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系共重合体ユニットと、ポリエステルユニットとがエステル交換反応によって形成されるものが挙げられる。さらに好ましくは、ビニル系共重合体ユニットを幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体(又はブロック共重合体)が挙げられる。

20

【 0 0 5 1 】

本発明のトナーに含有される結着樹脂として、ポリエステル樹脂又はポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合には、ポリエステル樹脂又はハイブリッド樹脂のポリエステルユニットを生成するため、多価のアルコールおよび多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、又は多価カルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用することができる。

【 0 0 5 2 】

例えば2価アルコール成分としては、例えば、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、ポリオキシプロピレン(3.3)-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(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-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のアルキレンオキシド付加物や、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-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、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、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グリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

30

40

【 0 0 5 3 】

3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

50

【 0 0 5 4 】

2 価カルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、ドデセニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 ～ 12 のアルキル基で置換されたコハク酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

また、3 価以上の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（別名トリメリット酸）、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸及びこれらの無水物やエステル化合物が挙げられる。

10

【 0 0 5 6 】

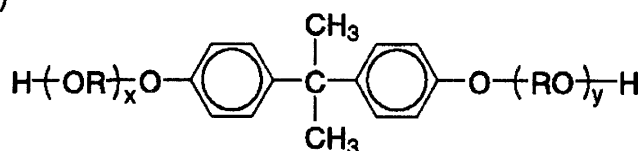
なお、上記の中でも、特に、下記一般式（1）で代表されるビスフェノール誘導体を 2 価アルコール成分とし、2 価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として用いることが好ましい。この組成成分を用いて得られたポリエステル樹脂、又はポリエステルユニットを含有する樹脂は、良好な帯電特性を有する。

【 0 0 5 7 】

【 化 1 】

20

(1)



（式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x, y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2 ～ 10 である。）

30

【 0 0 5 8 】

本発明のトナーに含有される結着樹脂として、ビニル系共重合体又はビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合には、ビニル系共重合体又はハイブリッド樹脂のビニル系共重合体ユニットを生成するためにビニル系モノマーを用いることができる。ビニル系モノマーとしては、例えば次のようなものが挙げられる。

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、α - メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - t e r t - 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、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレン等のスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の α - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、ア

40

50

クリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドン等の N - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸又はメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸等の不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物等の不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステル等の不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸等の不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸等の α , β - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物等の α , β - 不飽和酸無水物、該 α , β - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステル等のカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレン等のヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明のトナーに含有させる結着樹脂として、ビニル系共重合体又はビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合には、これらの樹脂はビニル基を 2 個以上有する架橋剤で架橋されたものであってもよい。この場合に用いられる架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、1 , 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート、1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1 , 6 - ヘキサ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等のアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；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 # 4 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 6 0 0 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート等のエーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；ポリオキシエチレン (2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン (4) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート等の芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

上記以外に多官能の架橋剤を用いることもでき、多官能架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントetraアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリ

ルシアヌレート、トリアリルトリメリレート等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

ビニル系共重合体ユニットやポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂をトナーに含有させる場合、そのビニル系共重合体ユニットやポリエステルユニットには、両ユニットを互いに結合させ得るモノマー単位を含むことが好ましい。

ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマー単位のうち、ビニル系共重合体ユニットと反応し得るモノマー単位は、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等から形成され得る。ビニル系共重合体ユニットを構成するビニル系モノマー単位のうち、ポリエステルユニットと反応し得るモノマー単位は、カルボキシ基又はヒドロキシ基を有するものビニル系モノマー、アクリル酸又はメタクリル酸エステル類等から形成されうる。

10

【 0 0 6 3 】

ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットとの反応生成物（ハイブリッド樹脂）を得る方法としては、上記したビニル系共重合体ユニット及びポリエステルユニットのそれぞれと反応し得るモノマー単位を含むポリマーの存在下で、ビニル系モノマー及び／又はポリエステル系モノマーの重合反応をさせることにより得る方法が好ましく例示される。

【 0 0 6 4 】

ビニル系共重合体やビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂の製造に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2 - メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサノールカルボニトリル)、2 - (カーバモイルアゾ) - イソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、2, 2' - アゾビス(2 - メチル - プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシド等のケトンパーオキシド類、2, 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - クミルパーオキシド、 α , α' - ビス(t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m - トリオイルパーオキシド、ジ - イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ - メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート、t - アミルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシアゼレート等が挙げられる。

20

30

40

【 0 0 6 5 】

本発明のトナーに含有させることができるハイブリッド樹脂の製造方法としては、例えば、以下の(1) ~ (6)に示す製造方法を挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

(1) ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットを別々に製造し、その後、両者

50

を少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行って製造する方法。

【 0 0 6 7 】

(2) ビニル系共重合体ユニットを製造し、その後、ビニル系共重合体ユニットの存在下でポリエステル系モノマー（アルコールおよびカルボン酸）を縮重合反応させるとともに、ハイブリッド樹脂を製造する方法。すなわちハイブリッド樹脂は、ビニル系共重合体ユニット（必要に応じてビニル系モノマーも添加することができる）と、ポリエステル系モノマー（アルコールおよびカルボン酸）及び／又はポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 0 6 8 】

(3) ポリエステルユニット製造し、その後、ポリエステルユニットの存在下でビニル系モノマーを付加重合させるとともに、ハイブリッド樹脂を製造する方法。すなわちハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット（必要に応じてポリエステル系モノマーも添加できる）と、ビニル系モノマー及び／又はビニル系共重合体ユニットとの反応により製造される。

【 0 0 6 9 】

(4) ビニル系共重合体ユニット及びポリエステルユニットを製造した後に、これらの重合体ユニット存在下で、ビニル系モノマー及び／又はポリエステル系モノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して重合させるとともに、ハイブリッド樹脂を製造する方法。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 0 7 0 】

(5) ハイブリッド樹脂成分を製造した後に、形成させたハイブリッド樹脂成分存在下で、ビニル系モノマー及び／又はポリエステル系モノマー（アルコール及びカルボン酸）を付加重合及び／又は縮重合反応を行うことにより、ビニル系共重合体ユニット及びポリエステルユニットを形成させるとともに、ハイブリッド樹脂を製造する方法。適宜、有機溶剤を使用することができる。

ここでハイブリッド樹脂成分は、上記（ 2 ）～（ 4 ）のいずれの方法により製造されてもよく、あるいは公知の製造方法により製造されてもよい。

【 0 0 7 1 】

(6) ビニル系モノマー及びポリエステル系モノマー（アルコール及びカルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系共重合体ユニット、ポリエステルユニットを形成させるとともに、ハイブリッド樹脂を製造する方法。適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 0 7 2 】

上記（ 1 ）～（ 5 ）の製造方法において、ビニル系共重合体ユニット及び／又はポリエステルユニットは複数の異なる分子量、または架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【 0 0 7 3 】

上記（ 1 ）～（ 6 ）の製造方法のうち、本発明のトナーに含まれるハイブリッド樹脂の製造においては、（ 6 ）の製造方法が特に好適に採用される。（ 6 ）の製造方法により得られたハイブリッド樹脂は、ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットが非常に均一な状態となりやすい。

【 0 0 7 4 】

また、上記（ 6 ）の方法において、ビニル系モノマー及びポリエステル系モノマーに加えて、さらにワックスも共存させた状態で付加重合及び縮重合反応を連続して行うこともできる。それによりワックスの分散性が向上したハイブリッド樹脂を得ることができる。

【 0 0 7 5 】

さらに、ビニル系モノマーの付加重合を、水素引き抜き能力の比較的強い重合開始剤を使用して比較的高い温度で行う等、重合条件を適当に選択して、ビニル系共重合体を生成させるとともに、ワックスや樹脂に対するビニル系モノマーのグラフト重合を意図的に起

10

20

30

40

50

こすことができる。それにより、トナー中のワックスのビニル系共重合体への相溶性、及びワックスのハイブリッド樹脂への相溶性をさらに向上させることができる。その結果、トナー中のワックスの少なくとも一部を分子レベルで均一に分散させることが容易となるので好ましい。

【0076】

本発明において用いられる結着樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定における分子量分布において、テトラヒドロフラン（THF）に可溶性成分のピーク分子量（Mp）が4000～20000の範囲にあることが好ましく、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が5以上であることが好ましい。前記Mpが4000未満の場合、得られるトナーの保存安定性に問題が生じたり、耐高温オフセット性が不十分になったりするとともに、感光体ドラムへの融着及びフィルミン

10

グ等が発生しやすくなる場合がある。一方、Mpが20000を超える場合、低温定着性が不十分となるとともに、画像のグロスが低くなりすぎたり、混色性に問題が生じたりする場合がある。

【0077】

本発明のトナーは、GPC測定における分子量分布において、該トナーに含有されるTHFに可溶性結着樹脂成分のMpが4000～20000の範囲にあることが好ましく、MwとMnとの比（Mw/Mn）が50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。トナーに含有される樹脂成分のMpが4000未満の場合、トナーの保存安定性に問題が生じたり、耐高温オフセット性が不十分になったりするとともに、感光体ドラムへの融着及びフィルミン

20

グ等が発生しやすくなる場合がある。一方、Mpが20000を超える場合、低温定着性が不十分となるとともに、画像のグロスが低くなりすぎたり、混色性に問題が生じたりする場合がある。また、Mw/Mnが50未満である場合には耐高温オフセット性に問題が生じる場合がある。

本発明のトナーに含有されるTHFに可溶性結着樹脂成分のMpを4000～20000の範囲にするためには、THFに可溶性成分のMpが4000～20000の結着樹脂をトナーの原材料として用いればよい。また、（Mw/Mn）を50以上とするためには、（Mw/Mn）が50以上である結着樹脂を用いても良いし、（Mw/Mn）が50未満の結着樹脂と後述する有機金属化合物とをトナー製造工程のひとつである混練工程において金属架橋させて、Mw/Mnを50以上とすることもできる。また、この金属架橋による方法を用いてMw/Mnを調整する場合には、有機金属化合物の種類、添加量や混練時の温度を調整することで、Mw/Mnの調整が可能である。

30

【0078】

本発明のトナーに含有される結着樹脂のガラス転移温度（Tg）は、40～80の範囲であることが好ましく、より好ましくは50～70の範囲である。

また、本発明のトナーに含有される結着樹脂の酸価は特に制限されないが、好ましくは1～40mg KOH/gの範囲である。

【0079】

本発明のトナーは、シアントナー用、マゼンタトナー用、イエロートナー用又はブラックトナー用の着色剤を含有する。

40

【0080】

例えば、シアントナー用の着色剤としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 16, 17, C.I.アシッドブルー6, C.I.アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0081】

また、マゼンタトナー用の着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81,

50

83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, 238, C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。さらに、マゼンタトナー用の染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料；C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

10

【0082】

イエロートナー用の着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93, 97, 155, 180、C. I. バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0083】

ブラックトナー用の着色剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック等が挙げられる。

着色剤の使用量は、中間色の再現性と着色力とのバランスから、結着樹脂100質量部に対して、1～15質量部、好ましくは3～10質量部含有していることが良い。

20

【0084】

着色剤の含有量が15質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表される様な中間色の再現性も低下し易くなる。更には、トナーの帯電安定性が低下し、目的とする帯電量が得られにくくなる。また、着色剤の含有量が1質量部より少ない場合には、目的とする着色力が得られ難く、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

【0085】

前記の通り、本発明のトナーはワックスを含有する。

本発明のトナーが含有することができるワックスとしては、例えば次のものが挙げられる。ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、オレフィン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、又はそれらのブロック共重合物；カルナウバワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、ベヘン酸ベヘニルやステアリン酸ベヘニル等の高級脂肪酸と高級アルコールとの合成反応物であるエステルワックス、及び脱酸カルナウバワックス等の脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの等が挙げられる。

30

【0086】

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させた

40

50

ワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂の水素添加等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等が挙げられる。

【0087】

本発明において、好ましく用いられるワックスとしては脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられ、より好ましくはポリエチレンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、パラフィンワックス、特に好ましくはパラフィンワックスである。脂肪族炭化水素系ワックスを用いると、ワックスのトナー中での分散状態を最適化しやすく、低温定着性に優れるだけでなく、高い着色力、鮮明な色味と混色性を発現し、現像性、転写性、耐久性等の各種特性のバランスの優れたトナーが得られやすい。

10

【0088】

また、本発明のトナーに含まれるワックスは、トナーに優れた低温定着性、高い着色力、鮮明な色味と混色性、及び優れた環境安定性、耐久性を付与することができる。従って、本発明のトナーの示差走査熱量（DSC）測定における吸熱曲線における、最大吸熱ピークのピーク温度は、60～105の範囲であることが好ましく、70～90の範囲であることがより好ましい。最大吸熱ピークのピーク温度が60未満であると、例えばトナーの保存安定性が劣る場合があり、105を超えると省エネの観点から望まれる低温定着を行うことが困難となる場合がある。

【0089】

本発明のトナーに含まれるワックスの含有量は、結着樹脂100質量部あたり1～15質量部であることが好ましく、2～12質量部であることがより好ましい。該含有量が1質量部よりも少ないと低温定着性の改善効果が小さく、15質量部を超えるとトナーの保存安定性や現像性に問題が出る場合がある。

20

【0090】

本発明のトナーは、示差走査熱量（DSC）測定における吸熱曲線において、温度30～200の範囲に1又は2以上の吸熱ピークを有することが好ましい。また、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、60～105の範囲にあることが好ましく、70～90の範囲にあることが特に好ましい。最大吸熱ピークのピーク温度がこの範囲にあれば、優れた低温定着性と現像性とのバランスが良好となる。最大吸熱ピークのピーク温度が60未満であると、トナーの保存安定性が劣る場合があり、一方、105を超えると低温定着性に劣る場合があり、省エネの観点から好ましくない。なお、前記トナーの最大吸熱ピークのピーク温度を60～105とするには、前述した最大吸熱ピークのピーク温度が60～105のワックスを、トナーに含有させることにより達成することができる。

30

【0091】

また、本発明のトナーには、さらに有機金属化合物を含有させてもよい。有機金属化合物を含有させると、トナーの帯電レベルを調整することができ、帯電の立ち上がりをよくすることができ、かつトナーの熱溶融特性を改良することができるなどの点で好ましい。本発明のトナーに含有される有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸の金属化合物、または該芳香族カルボン酸の誘導体の金属化合物であることが好ましく、その金属としては、2価以上の金属が好ましい。また、芳香族カルボン酸としては、サリチル酸が好ましく例示される。

40

【0092】

芳香族カルボン酸の金属化合物は、例えば、2価以上の金属イオンが溶解している水溶液を、芳香族カルボン酸を溶解した水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、常温まで冷却した後、ろ過水洗することにより合成することができるが、上記の合成方法だけに限定されるものではない。2価の金属として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。これらのうち、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。3価以上の金属としては Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Zr^{4+} が挙げられる。こ

50

れら 3 価以上の金属の中で好ましいのは Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} 、 Zr^{4+} である。

【0093】

本発明のトナーに有機金属化合物を含有させる場合、有機金属化合物は結着樹脂 100 質量部あたり 0.1 ~ 5 質量部含有させることが好ましい。この範囲の含有量とすると、トナーの帯電レベルを適度に調整できるため、現像時に必要な絶対帯電量が得られやすくなる。また前述したように、混練時の金属架橋により Mw / Mn を調整することができるので、トナーの熱熔融特性を改良することもできる。

【0094】

本発明のトナーは、トナー母粒子に流動性向上剤が外部添加（以下、「外添」という）されているトナーであることが好ましい。ここで、流動性向上剤とは、トナー母粒子に外添されることにより、流動性が増加し得る機能を有するものである。流動性向上剤は、画質向上の観点から添加される。

10

流動性向上剤としては、例えば、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等のフッ素系樹脂粉末；湿式製法で得られるシリカ微粉末、乾式製法で得られるシリカ微粉末等のシリカ微粉末；それらシリカ微粉末をシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイル等の処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末；処理酸化チタン微粉末；処理酸化アルミナ微粉末などが用いられる。このような流動性向上剤としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましい。

20

【0095】

本発明のトナーにおける流動性向上剤の含有率は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部であることが好ましく、0.05 ~ 5 質量部であることがより好ましい。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスを含有するトナー粒子と、必要に応じてトナー粒子に外添される流動性向上剤等の外添剤とから構成される。本発明におけるトナー粒子は、以下で述べる方法により得ることができる。すなわち、トナー原材料をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、熔融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級することにより、所定の平均粒径のトナー粒子を得ることができる。

30

【0096】

本発明のトナーは重量平均粒径 (D_4) が $4 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。このようにトナーの重量平均粒径を小粒径化することにより、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。

重量平均粒径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、例えば感光体ドラムの表面への付着力が高くなり、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。また、トナーの単位質量あたりの帯電量が高くなり、例えば低温低湿環境下において画像濃度が低下してしまう場合がある。さらに、流動性の低下や部材への付着性の増加により、例えば二成分系現像剤とした場合に、キャリアとの摩擦帯電がスムーズに行われにくく、十分に帯電し得ないトナーが増大するため、形成された画像の非画像部のカブリが目立つようになる。

40

また、重量平均粒径が $9\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、トナーの流動性に優れるというメリットがあるものの、高画質化に寄与し得る微粒子が少ないために、感光体ドラム上の微細な静電荷像上に忠実に付着しづらく、ハイライト部の再現性が低下し、さらに階調性も低下する場合がある。さらには、感光体ドラム表面等の部材への融着が起きやすい。

【0097】

さらに、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーが 3 ~ 40 個数% 含有され、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナーの含有量が 10 体積% 以下であると、現像性、転写性のバランスの取れたトナーが得られやすく、特に好ましい。

【0098】

50

本発明のトナーは、円相当径が $3\mu\text{m}$ 以上の粒子において、平均円形度が $0.925 \sim 0.965$ の範囲であることが好ましく、 $0.930 \sim 0.965$ の範囲であることがより好ましい。平均円形度を上記範囲とすることにより、トナーの流動性、転写性、帯電性を好適なものとすることができる。

平均円形度が 0.925 より小さいと転写性、特に転写効率に劣る場合がある。逆に、平均円形度が 0.965 より大きいと形状が球形となりすぎるため、感光体ドラムのクリーニングの際に、転写残トナーがクリーニングブレードをすり抜ける等、クリーニング不良による画像欠陥が生じる場合がある。

【0099】

ワックスを含有する本発明のトナーは、トナーの粒径や円形度を制御するだけでは、転写性や帯電性等の性能特性が不十分である場合がある。ワックスを含有するトナーが優れた性能特性を発現するには、さらにトナー表面におけるワックスの量が制御されていることが重要であることを、本発明者等は見出した。

そして、 45 体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率（以下に詳細に述べる）が、トナー表面近傍のワックスの量を把握するための、簡易かつ精度の高い指標であることを見出した。さらに、特定の値の前記透過率を有するトナーは、ワックスを含有するトナーであっても、優れた性能特性を発現することができることを見出した。

【0100】

前記 45 体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率とは、 45 体積%のメタノール水溶液に、トナーを $2\text{mg}/\text{cm}^3$ の濃度で分散させた溶液の、波長 600nm における透過率を意味する。この 45 体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率は、トナーを水とメタノールの混合溶媒中に強制分散させ、さらに一定時間後に測定される透過率の値である。本発明のトナーの 45 体積%のメタノール水溶液における透過率は、 $5 \sim 70\%$ であることが好ましく、 $10 \sim 50\%$ であることがさらに好ましい。

【0101】

前記 45 体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率により、トナー表面近傍のワックスの存在量を再現性良く、かつ正確に把握することができる。

疎水性であるワックスがトナー表面に多く存在すると、トナーが溶媒に分散しにくく凝集するため、前記トナーの透過率が高い値（例えば 70% 超）になる。一方、トナー表面におけるワックス量が少ないと、トナー表面に親水性である結着樹脂のポリエステルユニットが多く存在するため、トナーが混合溶媒中に均一分散し、前記トナーの透過率が小さな値（例えば 5% 未満）になる。

【0102】

前記トナーの透過率が 70% より大きいと、トナー表面のワックスが過度に多くなるため、例えばワックスが現像スリーブ表面に融着して現像スリーブが高抵抗化する場合がある。その結果、現像にかかる実際の現像バイアスの効力が下がり、ひいては画像濃度の低下が生じることがある。

一方、前記トナーの透過率が 5% より小さいと、表面に露出しているワックスが少なすぎることから、定着時にワックスの効果が現れにくい。その結果、低温定着を行うことが困難な場合があり、省エネルギーの点から好ましくない。

【0103】

前記の通り、本発明のトナーの 45 体積%のメタノール水溶液における透過率は、 $5 \sim 70\%$ の範囲であることが好ましい。前記トナーの透過率をこの範囲とすることで、定着性、現像性、転写性等、種々の特性のバランスのとれた、長期にわたり性能の安定したトナーが得られる。

【0104】

本発明のトナーは、トナーの粒度分布、平均円形度及び透過率が前述したように調整されることによって、帯電分布がさらにシャープになる。それにより、現像効率が向上するばかりでなく、カブリが激減するといった効果を得ることができる。さらなる効果として、感光体ドラム上に形成された潜像を忠実に再現することが可能となる。よって、粒度分

10

20

30

40

50

布、平均円形度及び透過率が前述したように調整された本発明のトナーは、網点およびデジタルのような微小ドット潜像の再現性にも優れるので、特にハイライト部の階調性及び解像性に優れたトナー画像を与えることができる。さらに前記トナーを用いることにより、画像出力を続けた場合でも高画質を保持することができ、かつ高濃度の画像を少ないトナー消費量で良好に現像することが可能であり、長期にわたって鮮明な色味で色再現性が良好なフルカラー画像を得ることができる。

【0105】

本発明のトナーは、中間転写体を設けた画像形成装置へ適用されることも可能である。中間転写体を設けた画像形成装置は、多種多様の転写材に対応可能であるため近年急速に普及しつつある。中間転写体を設けた画像形成装置における画像形成プロセスにおいては、転写工程が実質的に2回行われるため、転写効率の低下はトナーの利用効率の低下を招きやすい。しかし、粒度分布、平均円形度及び前記透過率を上記のように調整された本発明のトナーは、高い転写性が達成されているので、中間転写体を設けた画像形成装置にも好適に使用され得る。このような高い転写性を有する本発明のトナーを用いることにより、中間転写体を用いた系で起こりやすい転写抜け等の転写不良を抑制することができるため、2次色の色再現性や色味が極めて良好となり、多種多様の転写材を用いた場合でも美しいフルカラー画像を得ることができる。

【0106】

本発明のトナーにおいて、平均円形度を調整する手段は特に限定されないが、例えば、機械的衝撃法により粉碎トナー粒子を球形化する方法、ディスク又は多流体ノズルを用いて溶融混合物を空気中に霧化し球状トナー粒子を得る方法など様々な方法を採用することができる。

【0107】

上記方法のうち機械的衝撃法を用いることにより、トナー粒子表面のワックス量を簡便に調整することができるので、機械的衝撃法はより好ましい。トナー粒子表面のワックス量の調整（すなわち、45体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率の調整）は、原材料の物性（特に樹脂の粘弾性）を制御したり、製造条件、特に溶融混練条件や重合条件を制御することによって行うことができるが、所望の物性が得られれば特に限定されない。

【0108】

しかしながら、従来用いられていた多くの製造手段においては、これらの物性を同時に満足することは困難である。例えばエアージェット式を用いた場合は、45体積%のメタノール水溶液におけるトナーの透過率を5～70%と所望の値とすることができるものの、平均円形度が所望の値には至らず0.925未満となってしまうやすい。

そこで球形化する手段として、例えば奈良機械製作所社製のハイブリタイザー等を用いることもできるが、トナー粒子に過度の熱履歴がかかるためトナー表面にワックスが遊離し、前記トナーの透過率が70%を超えるものとなってしまうやすい。

また粉碎と球形化を同時に行う手段として、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター等があるが、これらも同様に過度の熱履歴がトナー粒子にかかるため、前記トナーの透過率が70%を超えてしまいやすい。

【0109】

このように従来から、平均円形度が0.925未満であって、前記透過率が5～70%の範囲にあるトナーは存在するが、該トナーは円形度が低く転写性等に関して不十分であった。一方、平均円形度が0.925～0.965となるようにトナーを球形化処理すると、ワックスがトナー表面に遊離しやすくなり、トナーの透過率が70%を超えてしまい、また現像特性等に弊害を与えていた。

【0110】

そこで、本発明のトナーの平均円形度を0.925～0.965とする有効な手段として、図1及び図2に記載の装置が好ましく例示される。この装置を用いることにより、前記トナーの平均円形度を0.925～0.965にするとともに、同時に前記トナーの透

過率を 5 ~ 7 0 % の範囲とすることができる。

【 0 1 1 1 】

図 1 は、本発明のトナーの製造に好ましく用いられる表面改質装置の構成の一例を示す模式的断面図である。図 2 は、図 1 の表面改質装置が有する分散ローターの構成を示す模式的平面図である。

この表面改質装置は、発生する微粉を系外に排出しながら、機械的衝撃力を与えることにより、所望の形状、性能を得るものである。通常、機械的にトナーの球形化処理を行う場合には、粉碎時に発生する極小微粉が再度凝集することでトナーの形状を凹凸にする。従って、発生する極小微粉を系外に排出しながら行う必要があり、所望の球形度を得るには必要以上の機械的衝撃力が必要となる。その結果、余分な熱量をトナーに与えることとなり、トナー表面のワックス量が多くなってしまふという弊害が生じる。また、極小微粉はキャリアへのスペントを悪化させる大きな原因となる。

10

これに対し、図 1 及び図 2 の表面改質装置においては、機械的衝撃力の付与から分級までが気流を止めることなく行われるため、再凝集が生じにくく、効率良く所望の粒子を得ることができる。

【 0 1 1 2 】

図 1 に示す表面改質装置 3 0 は、〔 1 〕ケーシング、〔 2 〕冷却水又は不凍液を通水できるジャケット（図示しない）、〔 3 〕ケーシング内において中心回転軸に取り付けられた、上面に角型のディスク又は円筒型のピン 4 0 を複数個有し、高速で回転する円盤状の回転体である表面改質手段としての分散ローター 3 6、〔 4 〕分散ローター 3 6 の外周に一定間隔を保持して配置された、表面に多数の溝が設けられているライナー 3 4（なお、ライナー表面上の溝はなくても構わない）、〔 5 〕表面改質された原料を所定粒径に分級するための手段である分級ローター 3 1、〔 6 〕冷風を導入するための冷風導入口 3 5、〔 7 〕被処理原料を導入するための原料供給口 3 3、〔 8 〕表面改質時間を自在に調整可能となるように開閉可能なように設置された排出弁 3 8、〔 9 〕処理後の粉体を排出するための粉体排出口 3 7、〔 1 0 〕分級ローター 3 1 と分散ローター 3 6 - ライナー 3 4 との間の空間を、分級ローター 3 1 へ導入される前の第一の空間 4 1 と、分級ローター 3 1 により微粉を分級除去された粒子を表面処理手段へ導入するための第二の空間 4 2 に仕切る案内手段である円筒形のガイドリング 3 9、から構成されている。

20

分散ローター 3 6 とライナー 3 4 との間隙部分が表面改質ゾーンであり、分級ローター 3 1 及びその周辺部分が分級ゾーンである。

30

【 0 1 1 3 】

前記表面改質装置においては、排出弁 3 8 を閉じた状態で原料供給口 3 3 から微粉碎品が投入されると、投入された微粉碎品が、まずブロワー（図示しない）により吸引され、分級ローター 3 1 で分級される。分級された所定粒径以下の微粉は、微粉排出口 3 2 から装置外へ連続的に排出除去され、所定粒径以上の粗粉は遠心力によりガイドリング 3 9 の内周（第二の空間 4 2）に沿いながら分散ローター 3 6 により発生する循環流にのり表面改質ゾーンへ導かれる。

【 0 1 1 4 】

表面改質ゾーンに導かれた原料は、分散ローター 3 6 とライナー 3 4 間で機械式衝撃力を受け、表面改質処理される。表面改質された表面改質粒子は、機内を通過する冷風にのって、ガイドリング 3 9 の外周（第一の空間 4 1）に沿いながら分級ゾーンに導かれる。この表面改質処理により発生した微粉は、分級ローター 3 1 により分級されて、微粉排出口 3 2 から機外へ排出され、一方、粗粉は循環流に乗って再度表面改質ゾーンに戻され、繰り返し表面改質処理を受ける。一定時間経過後、排出弁 3 8 を開き、排出口 3 7 から表面改質粒子を回収する。

40

【 0 1 1 5 】

本発明者等の検討の結果、上記表面改質装置を用いた表面改質処理の工程における、原料供給口 3 3 からの微粉碎品の投入から排出弁開放までの時間（サイクルタイム）、および分散ローターの回転数が、トナーの平均円形度および前記トナーの透過率（即ち、トナ

50

ー粒子表面のワックス量)をコントロールする上で重要なことが分かった。平均円形度を上げるには、サイクルタイムを長くするか、分散ローターの周速を上げるのが効果的である。一方、トナーの透過率を低く抑えようとするなら、逆にサイクルタイムを短くするか、周速を下げるのが有効である。

特に分散ローターの周速がある一定以上でない場合、トナーを効率的に球形化することができないため、サイクルタイムを長くする必要がある、その結果、必要以上にトナーの透過率を高くしてしまうことがある。前記透過率を所定以下に抑えつつトナーの円形度を向上させて、トナーの平均円形度及び前記透過率を所望の範囲とするためには、分散ローターの周速を $1.2 \times 10^5 \text{ mm/s}$ 以上とし、サイクルタイムを 5 ~ 60 秒とすることが有効であることを見出した。

10

【0116】

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても二成分系現像剤としても使用可能である。二成分系現像剤として使用すると、より長期にわたってより鮮明なフルカラー画像を得ることができる。

【0117】

本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合、本発明のトナーおよび磁性キャリアを混合して、二成分系現像剤とすればよい。磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、カルシウム、マグネシウム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物及び磁性フェライト等の磁性キャリアが使用することができる。

20

【0118】

また、上記磁性キャリアの表面を樹脂等で被覆した樹脂コートキャリアが好適に用いられる。樹脂コートキャリアの製造方法としては、従来公知の方法を採用することができ特に限定されないが、一例を挙げれば、磁性キャリアを浮遊流動させながら樹脂溶液をスプレーしキャリア表面にコート膜を形成させる方法、スプレードライ法、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解又は懸濁させて磁性キャリアと混合し、剪断応力を加えながら溶剤を徐々に揮発させる方法、単に粉体と磁性キャリアを混合する方法等が挙げられる。

【0119】

磁性キャリアの被覆材料としては、トナー融着等による磁性キャリアのスペント化を防ぐために有用と考えられる表面エネルギーの小さい樹脂、例えばシリコン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられ、その他にもポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラル、アミノアクリレート樹脂等が例示され、これらは単独又は組み合わせて用いられる。

30

【0120】

また、磁性キャリアの被覆材料は、磁性キャリアに対する接着性を高めるために、種々の添加物が併用されて被膜の強靱性が高められていることが好ましい。特に、シリコン樹脂をキャリアに被覆する際に、使用する被覆シリコン樹脂希釈溶剤中に水を添加することで、得られる被覆キャリアの耐久性及び帯電特性を更に改良することができる。これは、シリコン樹脂の架橋点の加水分解が促進されて硬化反応がより進行すること、及び短時間ではあるがシリコン樹脂の表面エネルギーが増加し、磁性キャリアとの密着性が向上することによる。

40

【0121】

被膜樹脂の磁性キャリアに対する塗布量は、磁性キャリア 100 質量部あたり樹脂固形分を 0.05 ~ 1.0 質量部とすることが好ましく、0.1 ~ 5 質量部とすることがより好ましい。

【0122】

また、磁性キャリアの重量平均粒径 (D_4) は 25 ~ 80 μm であることが好ましく、30 ~ 65 μm であることがより好ましい。該粒径は、マイクロトラック粒度分析計 (日機装社製) の SRA タイプを使用して、0.7 ~ 125 μm のレンジ設定で測定されることができる。重量平均粒径が 25 μm よりも小さい磁性キャリアは、トナーと混合されに

50

くい。また、重量平均粒径が $80\mu\text{m}$ を超える磁性キャリアは、比表面積が小さいことから、トナー補給時の帯電能力が劣り、カブリやトナー飛散の原因となることがある。

【0123】

本発明のトナーと上記形態の磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、現像剤中のトナー濃度を $2\sim 15$ 質量%、好ましくは $4\sim 13$ 質量%とすることが好ましい。該トナー濃度が 2 質量%未満である現像剤は、画像濃度を低下させやすく、 15 質量%を超える現像剤は、カブリや機内飛散を発生させやすく、またその耐用寿命が短いことがある。

【0124】

次に本発明のトナーが適用される画像形成方法の一例を、該画像形成方法を適用した画像形成装置を示す図面を参照しながら以下に説明する。

【0125】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合されて二成分系現像剤として用いられることができる。図3には、二成分系現像剤用の画像形成装置が示されている。現像器4-1、4-2、4-3及び4-4は、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤を含み、磁気ブラシ現像方式によって感光体である感光体ドラム1に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像を感光体ドラム1上に形成する。

【0126】

図3に示される画像形成装置に用いられる現像器を図4に具体的に示す（なお、図4において感光体ドラムに対し現像器は1つのみ示してあるが、図3における現像器の一つを具体的に記載したものである。）。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシ12が感光体ドラム13に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体としての現像スリーブ11と感光体ドラム13の距離Bは $100\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましい。図4において、14はマグネトロールであり、15及び16は現像剤を攪拌・搬送するスクリューであり、18は現像スリーブ上の現像剤層厚を厚さAに規制する規制部材である。

【0127】

交番電界のピーク間の電圧（ V_{pp} ）は $500\sim 5000\text{V}$ が好ましく、周波数（ f ）は $500\sim 10000\text{Hz}$ であり、波形としては三角波、矩形波、正弦波、又はDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。コントラスト電位は、十分画像濃度ができるように、 $200\sim 500\text{V}$ であることが好ましい。

【0128】

十分な画像濃度を得るために、かつドット再現性に優れ、且つ感光体ドラムへの磁性キャリアの付着のない現像を行うために、現像スリーブ11上の磁気ブラシ12の感光体ドラム13との接触幅（現像ニップC）を、好ましくは $3\sim 8\text{mm}$ にする。

【0129】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合されずに非磁性一成分現像剤として、例えば図5に示すような現像手段に適用されることもできる。図5は非磁性一成分現像用の画像形成装置の概略図である。図5において、25は感光体ドラムであり、潜像は電子写真プロセス手段により形成される。トナー担持体としての現像スリーブ24は、バイアス電源26により感光体ドラムとの間にバイアスが印加される。現像スリーブ24は、好ましくはステンレス、アルミニウム等から成る円筒であり、また必要に応じて、その表面は金属類、カーボンブラックまたは帯電制御剤などの微粒子を分散した樹脂でコートされていても良い。感光体ドラムと現像スリーブ24との間隙 α は、ジャンピング現像の場合には $50\sim 500\mu\text{m}$ に設定され、接触現像の場合には感光体ドラムと現像スリーブは接触（すなわち $\alpha=0$ ）させるか、もしくは現像スリーブ上に形成されるトナー層よりも狭い間隙で対向させる。現像ニップ幅は $0.2\sim 8.0\text{mm}$ に設定されることが好ましい。また、接触現像の場合には、現像スリーブとして、表面に弾性層を有する、いわゆる弾性ローラが好ましく用いられる。使用される弾性層の材料の硬度は、 $30\sim 60$ 度（asker-C

/ 荷重 1 k g) であることが好ましい。

【 0 1 3 0 】

現像スリーブ 2 4 の略右半周面はトナー容器 2 1 内のトナー溜りに常時接触しており、その現像スリーブ面近傍のトナーが、現像スリーブ面に静電気力により付着保持される。

【 0 1 3 1 】

現像スリーブの表面粗度 R_a (μm) を 1 . 5 以下とすることで、該現像スリーブ上のトナー層を薄層化することができる。現像スリーブの表面移動速度を感光体ドラムの表面移動速度に対し 1 . 0 5 ~ 3 . 0 倍となるように設定することが好ましい。

【 0 1 3 2 】

トナー T はトナー容器 2 1 に貯蔵されており、供給部材 2 2 によって現像スリーブ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラが好ましく用いられる。供給部材 2 2 は現像スリーブに対して順又は逆方向に相対速度をもって回転させ、現像スリーブ上にトナーを供給するとともに、現像スリーブ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。

【 0 1 3 3 】

現像スリーブ上に供給されたトナーは、規制部材 2 3 によって薄層かつ均一に塗布される。トナーを薄層化するための規制部材は、現像スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、磁性ブレード等のドクターブレードである。また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布するための弾性ブレードや弾性ローラ等の弾性体を用いても良い。

例えば、図 5 において、規制部材 2 3 である弾性ブレードの上辺部側である基部は、トナー容器 2 1 側に固定保持されている。該弾性ブレードの下辺部側は、ブレードの弾性に抗して、現像スリーブ 2 4 の順方向又は逆方向に、たわめ状態にてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）を現像スリーブ 2 4 表面に適度の弾性押圧をもって当接されている。このような装置によれば、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。該弾性ブレードの材質としては、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質が選択されることが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR 等のゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅等の金属弾性体；またはそれらの複合体が使用され得る。また、規制部材と現像スリーブに耐久性が要求される場合には、金属弾性部材のスリーブ当接部に樹脂やゴムを貼り合わせたり、コーティング塗布したものをを用いることが好ましい。

【 0 1 3 4 】

前記弾性部材と現像スリーブとの当接圧力は、0 . 1 ~ 3 0 k P a であることが好ましい。また、弾性ブレードと現像スリーブとの間隙は、5 0 ~ 4 0 0 μm に設定されることが好ましい。

【 0 1 3 5 】

以下、本発明で用いられる各種物性の測定方法について説明する。

< トナー抽出液のワックス濃度の定量 >

【 0 1 3 6 】

(1) サンプルの調製

以下の操作は、2 3 に温度制御された室内で行う。

3 0 c m ³ のサンプルビン（例えば、商品名「SV - 3 0」、日電理化硝子社製）にトナー 3 0 0 m g を精秤し、これにマグネティックスターラー用の長さ 2 c m の攪拌子を入れる。次いで、マグネティックスターラーを用いて攪拌子を回転させながら、液温を 2 3 に調整した溶剤（n - ヘキサン又はトルエン）2 0 c m ³ を速やかに容器に入れて密閉し、トナーが溶剤に充分に分散するように攪拌子の回転数を調整し、抽出時間の計測を行う。所定時間が経過したら直ちに抽出液をシリンジで吸引し、ポア径が 0 . 4 5 μm の耐溶剤性メンブランフィルター（例えば、商品名「マエシヨリディスク」、東ソー社製）で濾過して、トナー抽出液としてのサンプル溶液とする。

【 0 1 3 7 】

(2) ガスクロマトグラフ測定装置及び測定条件

得られたサンプル溶液について、以下の条件でガスクロマトグラフ分析を行う。抽出サンプル液のワックス濃度の算出には、予めワックスをn-ヘキサン又はトルエンに完全に溶解した標品を数点用意し、これをガスクロマトグラフ分析することで、ワックス濃度とガスクロマトグラフチャートにおけるワックスピークの面積値から検量線を作成し、この検量線に基づいてサンプル溶液中のワックス濃度を算出する。

測定条件：

ガスクロマトグラフ：H E W L E T T P A C K A R D 6 8 9 0 G C

検出器：F I D (水素炎イオン化検出器)

カラム：D B - 1 h t

(J & W社製 キャピラリーカラム、長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.10 μm)

注入口温度：400

検出器温度：430

キャリアーガス：H e

オープン温度：150 スタート、10 /分で400 まで昇温、15分ホールド

注入量： $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$

スプリットレス、コンスタントフロー1.0 cm^3 / min

【0138】

<凝集度A及び凝集度Bの測定>

(1) サンプルの調製

(i) 凝集度A測定用サンプルの調製

直径4 cmの円筒状の容器にトナー20 gを計りとり、表面を平らにして30分間放置した。その後、50回タッピングを行い、1時間放置する。そして、容器を23、50 % R Hにて24時間放置した後、トナー全量をポリエチレン製サンプルビンに移し、よく混合する。

【0139】

(ii) 凝集度B測定用サンプルの調製

直径4 cmの円筒状の容器にトナー20 gを計りとり、表面を平らにして30分間放置する。その後、50回タッピングを行い1時間放置する。そして、試料表面に均等に荷重がかかるようにして1.56 kPaの荷重をかけ、50、12 % R Hの乾燥機中に24時間放置する。その後、荷重をはずして23、50 % R Hにて24時間放置した後、トナー全量をポリエチレン製サンプルビンに移してよく混合する。

【0140】

(2) 測定

測定はホソカワミクロン社製のパウダーテスターPT-R型を用い、目開き150 μm、75 μm、38 μmの三種類の篩をそれぞれ上段、中段、下段として用いる。均一に混合した上記のトナー5.0 gを最上段の篩上に計り取り、振動幅0.50 mmで10秒間振動させ、各々の篩上に残存したトナー量から下記式を用い算出する。

【0141】

$$\text{凝集度}(\%) = \{ (1.0 \times a + 0.6 \times b + 0.2 \times c) / 5.0 \} \times 100$$

(上記式において、a：目開き150 μmの篩上に残ったトナー質量、b：目開き75 μmの篩上に残ったトナー質量、c：目開き38 μmの篩上に残ったトナー質量を表す)

【0142】

<45体積%メタノール水溶液におけるトナーの透過率の測定>

(1) トナー分散液の調製

メタノールと水の体積混合比が45：55の水溶液を作製する。この水溶液10 cm^3 を30 cm^3 のサンプルビン(例えば、商品名「SV-30」、日電理化硝子社製)に入れ、トナー20 mgを液面上に浸しビンのフタをする。その後、ヤヨイ式振とう器(モデル：YS-LD、ヤヨイ社製)により2.5 S^{-1} で5秒間振とうする。この時、振とう

する角度は、振とう器の真上（垂直）を 0 度とすると、前方に 15 度、後方に 20 度、振とうする支柱が動くようにする。サンプルピンは支柱の先に取り付けた固定用ホルダー（サンプルピンの蓋が支柱中心の延長上に固定されたもの）に固定する。振とう終了時から 30 秒後の分散液を測定用分散液とする。

（２）透過率の測定

上記（１）で得た分散液を 1 cm 角の石英セルに入れ、分光光度計 M P S 2 0 0 0（島津製作所社製）を用いて 10 分後の分散液の波長 600 nm における透過率（％）を測定する。

$$\text{透過率（％）} = I / I_0 \times 100$$

（上記式において、 I_0 は入射光束、 I は透過光束を表す）

10

【0143】

< トナーの重量平均粒径（D4）及び粒度分布の測定 >

トナーの重量平均粒径（D4）及び粒度分布はコールターカウンター T A - I I 型又はコールターマルチサイザー（ベックマンコールター社製）等種々の方法で測定可能である。本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機バイオス社製）及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調整する。たとえば、I S O T O N R - I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

測定法としては、前記電解水溶液 100 ~ 150 cm³ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩 0.1 ~ 0.3 cm³ を加え、さらに測定試料を 2 ~ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーにより 100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。

20

得られた算出結果から、重量平均粒径（D4：各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めることができる。

【0144】

< 磁性キャリアの重量平均粒径（D4）の測定 >

磁性キャリアの重量平均粒径（D4）の測定はマイクロトラック粒度分析計（日機装社製）の S R A タイプを使用し、0.7 ~ 125 μm のレンジ設定で行うことができる。

【0145】

30

< トナーの平均円形度の測定 >

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

【0146】

【数 1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0147】

40

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義される。「粒子投影面積」および「粒子投影像の周囲長」の測定は、512 × 512 の画像処理解像度（0.3 μm × 0.3 μm の画素）で画像処理したときのトナー粒子像を用いて行うことができる。

上記円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1.00 を示し、表面形状が複雑になるほど、円形度は小さな値となる。

また、平均円形度 C は円形度頻度分布の平均値を意味する。

【0148】

上記測定において、測定対象としている粒子は、円相当径が 3 μm 以上の粒子であるが

50

、円相当径とは、下式で求められる。

【 0 1 4 9 】

【 数 2 】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

【 0 1 5 0 】

なお、本発明で用いている測定装置である「F P I A - 2 1 0 0」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度 0 . 4 0 ~ 1 . 0 0 を 0 . 0 1 ごとに等分割したクラスに振り分ける。各クラスそれぞれの中心値と、各クラスそれぞれに振り分けられた測定粒子数を用いて、平均円形度の算出を行う。すなわち、平均円形度 C は、i 番目の粒子が振り分けられた円形度のクラスの中心値を C i、測定された粒子数を m とすると、次式から算出される。

【 0 1 5 1 】

【 数 3 】

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

【 0 1 5 2 】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 1 0 m l を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を 0 . 0 2 g 加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「T e t o r a 1 5 0 型」(日科機バイオス社製)を用い、2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 4 0 以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 1 0 0 の機内温度が 2 6 ~ 2 7 になるよう装置の設置環境を 2 3 ± 0 . 5 にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは 2 時間おきに 2 μ m ラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が 3 0 0 0 ~ 1 万個 / μ l となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1 0 0 0 個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径 3 μ m 未満のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

【 0 1 5 3 】

さらに本発明で用いている測定装置である「F P I A - 2 1 0 0」は、従来トナーの形状を算出するために用いられていた「F P I A - 1 0 0 0」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度を向上 (2 5 6 × 2 5 6 → 5 1 2 × 5 1 2) によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な捕捉を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られる F P I A - 2 1 0 0 の方が有用である。

【 0 1 5 4 】

< ワックスおよびトナーの最大吸熱ピークのピーク温度の測定 >

ワックスおよびトナーの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量計 (D S C 測定装置)、D S C - 7 (パーキンエルマー社製) や D S C 2 9 2 0 (T A インスツルメンツジャパン社製) を用いて A S T M D 3 4 1 8 - 8 2 に準じて測定する。測定試料は 2 ~ 1 0 m g、好ましくは 5 m g を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 3 0 ~ 2 0 0 の間で、昇温速度 1 0 / m i n で測定を行う。尚、測定においては、昇温、続いて降温をまず始めに一回行った後

に再度昇温を行う。この昇温過程における温度 30 ~ 200 の範囲における DSC 曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のトナーの DSC 測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

【0155】

< 結着樹脂およびトナー中の樹脂成分の分子量分布の測定 >

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるテトラヒドロフラン (THF) に可溶性樹脂成分の分子量分布の測定は、以下の様にして行えばよい。

結着樹脂又はトナーを THF に常温で 24 時間静置して溶解した溶液を、ポア径が 0.45 μm の耐溶剤性メンブランフィルター (例えば、商品名「マエシヨリディスク」、東ソー社製) で濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。なお、サンプル調製は、THF に可溶性樹脂成分の濃度が 0.4 ~ 0.6 質量% になるように結着樹脂又はトナーのサンプル量を調整する。

10

【0156】

[測定条件]

装置：高速 GPC HLC 8120 GPC (東ソー社製)

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0 cm^3 / min

オープン温度：40.0

20

試料注入量：0.10 cm^3

【0157】

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (東ソー社製 TSK スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-5.000、A-1000、A-500) により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0158】

< ワックスの分子量分布の測定 >

本発明において、ワックスの分子量分布は GPC によって次の条件で測定される。

装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)

30

カラム：Shodex KF-80M 2 連 (昭和電工社製)

温度：135

溶媒：o-ジクロロベンゼン (0.1% メタノール添加)

流速：1.0 ml / min

試料：0.15% の試料を 0.4 ml 注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

試料は、以下のように調製する。

試料を o-ジクロロベンゼン中に入れ、150 に設定したホットプレート上でサンプルピンを加熱し、試料を溶解する。試料が溶けたら予め加熱しておいたフィルターユニットに入れ、本体に設置する。フィルターユニットを通過させたものを GPC 試料とする。また試料濃度は、0.15 質量% に調整する。

40

【0159】

< カラートナーの粘弾性測定 >

トナーの貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' は、以下に示す方法及び条件により測定する。

測定装置としては、粘弾性測定装置 (商品名：レオメーター ARES、TA INSTRUMENTS 社製) を用いる。

測定試料は、トナーを直径 7.9 mm 、厚さ $2.0 \pm 0.3 \text{ mm}$ の円板状の試料に 25

50

で錠剤成型器で加圧成型したものを用い、平行プレートに装着し、室温（25）から120に15分間で昇温して、円板の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。特に、初期のノーマルフォースが0になるようにサンプルをセットすることが、重要であり、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整（Auto Tension Adjustment ON）にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。

【0160】

測定は、以下の条件で行う。

1. 直径7.9mmの平行プレートを用いる。
2. 周波数（Frequency）は1.0Hzとする。
3. 印加歪初期値（Strain）を0.1%に設定する。
4. 30～200の間を、昇温速度（Ramp Rate）2.0/minで測定を行う。

10

【0161】

尚、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。

自動歪み調整モード（Auto Strain）で測定を行う。

5. 最大歪（Max Applied Strain）を20.0%に設定する。
6. 最大トルク（Max Allowed Torque）200.0g・cmとし、最低トルク（Min Allowed Torque）0.2g・cmと設定する。
7. 歪み調整（Strain Adjustment）を20.0% of Current Strainと設定する。

20

【0162】

測定においては、自動テンション調整モード（Auto Tension）を採用する。

8. 自動テンションディレクション（Auto Tension Direction）をコンプレッション（Compression）と設定する。
9. 初期スタティックフォース（Initial Static Force）を10.0g、自動テンションセンシティブリティ（Auto Tension Sensitivity）を40.0gと設定する。
10. 自動テンション（Auto Tension）の作動条件は、サンプルモデュラス（Sample Modulus）が 1.0×10^3 （Pa）以上である。

30

【0163】

< 結着樹脂のガラス転移温度の測定 >

樹脂のガラス転移温度（Tg）は、示差走査熱量計（DSC測定装置）を用いてASTM D3418-82に準拠して測定する。

測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。それをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30～200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。この昇温過程で、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走査熱量曲線との交点を、本発明の樹脂のガラス転移温度とする。

40

【0164】

< 結着樹脂の酸価の測定 >

結着樹脂の酸価は、JIS K0070に準拠して以下のようにして測定する。

サンプル2～10gを200～300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン＝30：70の混合溶媒約50mlを加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、予め標定されたN/10カ性カリ～アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量からつぎの計算で酸価を求める。

酸価＝KOH（ml数）×f×56.1/試料重量

（ただしfはN/10KOHのファクター）

50

【実施例】

【0165】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、配合量の「部」は「質量部」を意味する。

【0166】

< 結着樹脂の製造 >

(ハイブリッド樹脂 A の製造例)

【0167】

温度計、攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えたオートクレーブに、トルエン 100.00 部、オクタン 100.00 部、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 36.26 部(35.0 モル%)、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 14.48 部(15.0 モル%)、テレフタル酸 15.38 部(31.3 モル%)、無水トリメリット酸 7.09 部(12.4 モル%)、フマル酸 2.19 部(6.3 モル%)、DSC における最大吸熱ピークのピーク温度が 75 の精製ノルマルパラフィンワックス 4.00 部及び酸化ジブチル錫 0.30 部を入れ、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、密閉した。その後、攪拌しながら徐々に昇温し、180 で保持した。

【0168】

一方、スチレン 17.80 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 4.80 部、フマル酸 2.00 部、ジ-t-ブチルパーオキサイド 0.50 部を常温でよく混合した。この混合物を先のオートクレーブに 3 時間かけて注入して、ビニル系モノマーのラジカル重合を行い、ビニル系共重合体を生成させると共に、前記パラフィンワックスの一部に対してビニル系モノマーをグラフト化反応させた。その後、反応液を 200 まで昇温して 3 時間保持した後、一旦反応液を 100 まで冷却して保持した。反応混合物から、生成した縮合水と共にトルエン、オクタンの大部分を減圧下で留去した。その後、さらに反応液を 200 まで昇温し、3 時間保持することで、縮合反応を完結させると共に脱水、脱溶剤を行い、ハイブリッド樹脂 A を得た。ハイブリッド樹脂 A のガラス転移温度(T_g)は 62 であり、酸価は 28 であった。ハイブリッド樹脂 A の GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

【0169】

(ハイブリッド樹脂 B の製造例)

温度計、攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた反応容器に、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 36.26 部(35.0 モル%)、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 14.48 部(15.0 モル%)、テレフタル酸 15.38 部(31.3 モル%)、無水トリメリット酸 7.09 部(12.4 モル%)、フマル酸 2.19 部(6.3 モル%)及び酸化ジブチル錫 0.30 部を入れ、反応容器内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130 の温度で攪拌した。

【0170】

一方、スチレン 17.80 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 4.80 部、フマル酸 2.00 部、α-メチルスチレンの 2 量体 0.68 部、ジクミルパーオキサイド 1.13 部を常温でよく混合し、これを先の反応容器に 5 時間かけて滴下した。その後、反応液を 200 まで昇温し、6 時間反応させてハイブリッド樹脂 B を得た。ハイブリッド樹脂 B の T_g は 61 であり、酸価は 30 であった。ハイブリッド樹脂 B の GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

【0171】

(ポリエステル樹脂 C の製造例)

温度計、攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた反応容器に、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 48.10 部(35.0 モル%)、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 19．20 部（15．0 モル％）、テレフタル酸 20．40 部（31．3 モル％）、無水トリメリット酸 9．40 部（12．4 モル％）、フマル酸 2．90 部（6．3 モル％）及び酸化ジブチル錫 0．30 部を入れ、反応容器内を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら徐々に昇温し、215 で 4 時間縮合反応させ、ポリエステル樹脂 C を得た。ポリエステル樹脂 C の Tg は 62 であり、酸価は 28 であった。ポリエステル樹脂 C の GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

【0172】

（ビニル系共重合体 D の製造例）

温度計、撹拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた反応容器にキシレン 200．0 部を仕込み、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換して 120 に昇温させた。そこに、下記の各成分を常温でよく混合したものを 5 時間かけて滴下して、ラジカル重合を行った。さらに昇温を行い、キシレン還流下でラジカル重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去して、ビニル系共重合体 D を得た。ビニル系共重合体 D の Tg は 60 であり、酸価は 18 であった。ビニル系共重合体 D の GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

・ スチレン	77．00 部
・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル	18．00 部
・ マレイン酸モノブチル	5．00 部
・ ジ - t - ブチルパーオキサイド	1．00 部

【0173】

【表 1】

	重量平均 分子量 Mw	数平均 分子量 Mn	メインピーク 分子量 Mp	Mw/Mn
ハイブリッド樹脂 A	124000	2900	8000	43
ハイブリッド樹脂 B	103000	3500	8000	29
ポリエステル樹脂 C	27000	2300	8000	12
ビニル系共重合体 D	68000	6700	9000	10

【0174】

前記ハイブリッド樹脂 A または下記するトナーに含まれるワックス A ~ D の物性を表 2 に示す。

【0175】

【表 2】

	種類	最大吸熱ピーク (°C)	Mn	Mw
ワックス A	精製ノルマルパラフィン	75	375	488
ワックス B	ステアリン酸ステアリルを 主成分(純度 92 質量%) とする エステルワックス	68	885	894
ワックス C	ポリエチレン	120	1013	8882
ワックス D	ペヘン酸ベヘニルを 主成分(純度 95 質量%) とす るエステルワックス	78	1071	1082

【0176】

< トナーの製造 >

（トナーの製造例 1）

・ 前記ハイブリッド樹脂 A	104．00 部
----------------	----------

ハイブリッド樹脂 A 104.00部を、ハイブリッド樹脂 A 78.00部とポリエステル樹脂 C 25.00部に代え、ワックス A を 1.00部さらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 7 を得た。トナー 7 の内添処方を表 3 に、トナー 7 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 8 4 】

(トナーの製造例 8)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 78.00 部とビニル系共重合体 D 25.00 部に代え、ワックス A を 1.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 8 を得た。トナー 8 の内添処方を表 3 に、トナー 8 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 8 5 】

(トナーの製造例 9)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とハイブリッド樹脂 B 50.00 部に代え、ワックス A 2.00 部をさらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 9 を得た。トナー 9 の内添処方を表 3 に、トナー 9 の物性を表 4 に示す。

10

【 0 1 8 6 】

(トナーの製造例 10)

トナーの製造例 9 において、表面改質処理と分級を同時に行う装置による微粉碎物の処理を行わず、風力分級装置 (エルボージェット分級機) を用いて分級を行って、トナーベース粒子 10 を得た。その後、トナーの製造例 1 と同様にして、平均円形度が 0.916 のシアントナー 10 を得た。トナー 10 の内添処方を表 3 に、トナー 10 の物性を表 4 に示す。

20

【 0 1 8 7 】

(トナーの製造例 11)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とポリエステル樹脂 C 50.00 部に代え、ワックス A を 2.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 11 を得た。トナー 11 の内添処方を表 3 に、トナー 11 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 8 8 】

(トナーの製造例 12)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とビニル系共重合体 D 50.00 部に代え、ワックス A を 2.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 12 を得た。トナー 12 の内添処方を表 3 に、トナー 12 の物性を表 4 に示す。

30

【 0 1 8 9 】

(トナーの製造例 13)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とハイブリッド樹脂 B 50.00 部に代え、ワックス B を 4.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 13 を得た。トナー 13 の内添処方を表 3 に、トナー 13 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 9 0 】

(トナーの製造例 14)

粉碎装置の運転条件を変更した以外はトナーの製造例 9 と同様にして、10 μm 以上の粒径を有するトナーが 15 体積%、重量平均粒径が 9.6 μm の本発明のシアントナー 14 を得た。トナー 14 の内添処方を表 3 に、トナー 14 の物性を表 4 に示す。

40

【 0 1 9 1 】

(トナーの製造例 15)

粉碎装置の運転条件を変更した以外はトナーの製造例 9 と同様にして、4 μm 以下の粒径を有するトナーが 58 個数%、重量平均粒径が 3.9 μm のシアントナー 15 を得た。トナー 15 の内添処方を表 3 に、トナー 15 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 9 2 】

(トナーの製造例 16)

ワックス A をさらに 8.00 部添加した以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアン

50

トナー 16 を得た。トナー 16 の内添処方を表 3 に、トナー 16 の物性を表 4 に示す。

【0193】

(トナーの製造例 17)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とハイブリッド樹脂 B 50.00 部に代えた以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 17 を得た。トナー 17 の内添処方を表 3 に、トナー 17 の物性を表 4 に示す。

【0194】

(トナーの製造例 18)

3, 5 - ジ - t - プチルサリチル酸アルミニウム化合物を使用しない以外はトナーの製造例 9 と同様にして、シアントナー 18 を得た。トナー 18 の内添処方を表 3 に、トナー 18 の物性を表 4 に示す。

【0195】

(トナーの製造例 19)

ハイブリッド樹脂 A 104.00 部を、ハイブリッド樹脂 A 52.00 部とハイブリッド樹脂 B 50.00 部に代え、ワックス C を 4.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 4 と同様にして、シアントナー 19 を得た。トナー 19 の内添処方を表 3 に、トナー 19 の物性を表 4 に示す。

【0196】

(トナーの製造例 20)

トナーの製造例 10 で製造したトナーベース粒子 10 を、ハイブリタイザー (奈良機械製作所社製) を用いて球形化处理し、トナーベース粒子 20 を得た。その後、トナーの製造例 1 と同様にして、平均円形度が 0.964 のシアントナー 20 を得た。トナー 20 の内添処方を表 3 に、トナー 20 の物性を表 4 に示す。

【0197】

(トナーの製造例 21)

C. I. Pigment Blue 15:3 を 4.00 部用いる代わりに C. I. Solvent Red 1 を 6.00 部使用した以外は、トナーの製造例 1 と同様にして、マゼンタトナー 21 を得た。トナー 21 の内添処方を表 3 に、トナー 21 の物性を表 4 に示す。

【0198】

(トナーの製造例 22)

C. I. Pigment Blue 15:3 を 4.00 部用いる代わりに C. I. Pigment Yellow 17 を 6.00 部使用した以外は、トナーの製造例 1 と同様にして、イエロートナー 22 を得た。トナー 22 の内添処方を表 3 に、トナー 22 の物性を表 4 に示す。

【0199】

(トナーの製造例 23)

ハイブリッド樹脂 A を 104.00 部用いる代わりに、ポリエステル樹脂 C を 100.00 部とワックス A を 4.00 部用いる以外はトナーの製造例 1 と同様にして、シアントナー 23 を得た。トナー 23 の内添処方を表 3 に、トナー 23 の物性を表 4 に示す。

【0200】

(トナーの製造例 24)

- ・前記ハイブリッド樹脂 B 100.00 部
- ・ワックス A 4.00 部
- ・C. I. Pigment Blue 15:3 4.00 部
- ・3, 5 - ジ - t - プチルサリチル酸アルミニウム化合物 2.00 部

上記の材料を十分にヘンシェルミキサーにより予備混合した。その後、二軸押出し混練機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm 以下の粒径に微粉碎した。その後、風力分級装置 (エルボーージェット分級機) を用いて分級を行い、トナーベース粒子 24 を得た。

さらに、このトナーベース粒子 24 の 100.00 部と、酸化チタン母体 100.00 部に対して $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 30.00 部で処理した疎水性酸化チタン微粉末 (BET 法による比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$) 1.50 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、シアントナー 24 を得た。トナー 24 の内添処方を表 3 に、トナー 24 の物性を表 4 に示す。

【0201】

(トナーの製造例 25)

ハイブリッド樹脂 B 100.00 部の代わりに、前記ポリエステル樹脂 C 70.00 部と前記ビニル系共重合体 D 30.00 部を使用した以外はトナーの製造例 24 と同様にして、シアントナー 25 を得た。トナー 25 の内添処方を表 3 に、トナー 25 の物性を表 4 に示す。

10

【0202】

(トナーの製造例 26)

ハイブリッド樹脂 B 100.00 部の代わりに、前記ポリエステル樹脂 C 100.00 部を使用した以外はトナーの製造例 24 と同様にして、シアントナー 26 を得た。トナー 26 の内添処方を表 3 に、トナー 26 の物性を表 4 に示す。

【0203】

(トナーの製造例 27)

ハイブリッド樹脂 B 100.00 部の代わりに、前記ビニル系共重合体 D 100.00 部を使用した以外はトナーの製造例 24 と同様にして、シアントナー 27 を得た。トナー 27 の内添処方を表 3 に、トナー 27 の物性を表 4 に示す。

20

【0204】

(トナーの製造例 28)

ハイブリッド樹脂 A の製造例で使用したワックス A を 15.00 部さらに加えた以外はトナーの製造例 4 と同様にして、シアントナー 28 を得た。トナー 28 の内添処方を表 3 に、トナー 28 の物性を表 4 に示す。

【0205】

(トナーの製造例 29)

4 つ口フラスコ中に、イオン交換水 700.00 部と 0.1 kmol/m^3 の Na_3PO_4 水溶液 800.00 部を投入して 60 に加温した。これを TK 式ホモミキサー (特殊機化工業社製) にて 170 s^{-1} で撹拌しつつ、 1.01 kmol/m^3 の CaCl_2 水溶液 70.00 部を添加し、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

30

一方、下記からなる混合物をアトライター (三井金属社製) を用いて常温で 4 時間分散し、均一な重合性単量体組成物を調製した。

・スチレン	78.00 部
・アクリル酸 n - ブチル	22.00 部
・ジビニルベンゼン	0.20 部
・C . I . Pigment Blue 15 : 3	4.00 部
・ワックス D	10.00 部
・3, 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	2.00 部
・2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)	3.00 部

40

次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温 60 の窒素雰囲気下で、ホモミキサーで 10 分間撹拌して、造粒を行った。その後、撹拌装置をパドル撹拌羽根に換え、 3.3 s^{-1} で撹拌しながら 60 で 5 時間保持した後、さらに 80 まで昇温して 5 時間保持し、トナーベース粒子の懸濁液を得た。

【0206】

その後懸濁液を冷却し、希塩酸を添加して 2 時間撹拌を行い、分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した。さらに、この懸濁液をろ過し、トナーベース粒子の水洗を繰り返し行った。その後、得られた含水トナーベース粒子を 40 で 3 日間熱風乾燥して、トナーベース粒

50

子 29 を得た。

さらに、このトナーベース粒子 29 の 100.00 部と、酸化チタン母体 100.00 部に対して $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 30.00 部で処理した疎水性酸化チタン微粉末 (BET 法による比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$) 1.50 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、シアントナー 29 を得た。トナー 29 の内添処方を表 3 に、トナー 29 の物性を表 4 に示す。

【0207】

(トナーの製造例 30)

ポリエステル樹脂 C 3.00 部、C. I. Pigment Blue 15:3 5.00 部、酢酸エチル 97.00 部をアトライターを用いて分散し、顔料分散液を調製した。

10

次いで、ワックス A 15.00 部とトルエン 85.00 部を加熱可能な分散機に投入し、撹拌しながら 100 に加熱し、3 時間撹拌した。そして、撹拌しながら毎分約 2 の割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックスを析出させた。

このワックス分散液を高圧乳化機 GAULIN 15MR 型 (APV 社製) を用い、圧力 49 MPa で再度分散を行った。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの濃度が 15 質量% になるように酢酸エチルで希釈した。

【0208】

ポリエステル樹脂 C 98.00 部、顔料分散液: 80.00 部、微粒子化ワックスの分散液: (ワックス濃度 15 質量%) 26.00 部、酢酸エチル 32.00 部を混合し、ポリエステル樹脂を十分に溶解した。そして、混合物を TK 式ホモミキサーにて回転数 170 s^{-1} で 10 分間撹拌し、均一な油相を調製した。

20

一方、炭酸カルシウム 60.00 部、水 40.00 部をボールミルで 4 日間撹拌し、炭酸カルシウム水溶液を調製した。カルボキシルメチルセルロース 2.00 部、水 98.00 部を添加し、カルボキシルメチルセルロース水溶液を調製した。

【0209】

上記の油相 60.00 部、炭酸カルシウム水溶液 10.00 部、カルボキシルメチルセルロース水溶液 30.00 部をコロイドミル (日本精機社製) に投入し、ギャップ間隔 1.5 mm、回転数 133 s^{-1} で 20 分間乳化を行った。次にこの乳化物を、ロータリーエバポレータに投入し、室温の減圧 (15 hPa) 下で 3 時間脱溶媒を行った。その後 12 mol/l 塩酸を pH 2 になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー粒子表面から除去した。その後、10 mol/l の水酸化ナトリウムを pH 10 になるまで加え、さらに超音波洗浄槽中で撹拌機で撹拌しながら一時間撹拌を継続した。さらに遠心沈降を行い、その上澄みを三回交換して洗浄した後、乾燥してトナーベース粒子 30 を得た。

30

【0210】

さらに、このトナーベース粒子 30 の 100.00 部と、酸化チタン母体 100 部に対して $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 30.00 部で処理した疎水性酸化チタン微粉末 (BET 法による比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$) 1.50 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、シアントナー 30 を得た。トナー 30 の内添処方を表 3 に、トナー 30 の物性を表 4 に示す。

40

【0211】

(トナーの製造例 31)

スチレン 2500 g、アクリル酸 n-ブチル 300 g、アクリル酸 56 g、ドデカンチオール 110 g、4 臭化炭素 30 g を混合し、油相を調製した。一方、フラスコ中でポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 43 g 及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 59 g をイオン交換水 3500 g に溶解し、次いで、上記の油相を分散させて乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム 29 g を溶解したイオン交換水 700 g を投入し、窒素置換を行った。その後フラスコを撹拌しながらオイルバスで内容物を 70 になるまで加熱し、6 時間そのまま乳化重合を継続し、分散樹脂微粒子の平均粒径が 155 nm のアニオン性の樹脂微粒子分散液 (1) を得た。

50

スチレン 1940 g、アクリル酸 n - ブチル 830 g、アクリル酸 57 g を混合し、油相を調製した。一方、フラスコ中でポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 43 g、及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 90 g をイオン交換水 3500 g に溶解し、次いで、上記の油相を分散させて乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら過硫酸アンモニウム 15 g を溶解したイオン交換水 700 g を投入し、窒素置換を行った。その後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで内容物が 70 になるまで加熱し、6 時間そのまま乳化重合を継続し、分散樹脂微粒子の平均粒径が 100 nm のアニオン性の樹脂微粒子分散液 (2) を得た。

C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3 を 210 g、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 42 g、水 1400 g を混合溶解し、超音波分散機を 10 回通過させて、顔料分散液を得た。

10

【0212】

ワックス A 350 g、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 53 g、水 1400 g を 95 に加熱して、ホモジナイザー (IKA 社製、ウルトラタラックス T 50) を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理してワックス分散液を得た。

【0213】

ポリ塩化アルミニウム (10 質量%) 18 g、0.1% 硝酸水溶液 162 g をホモジナイザーを用いて 5 分間分散し、分散された凝集剤水溶液を得た。

樹脂微粒子分散液 (1) 835 g、樹脂微粒子分散液 (2) 550 g、顔料分散液 210 g、ワックス分散液 280 g、水 4300 g を加熱ジャケット付攪拌槽で室温で十分に混合した後、凝集剤水溶液を 180 g を攪拌槽上部より 3 分間かけて加えながら、5 分間攪拌を継続し、その後 6 分間分散処理を行い、分散液を調製した。この分散液中の分散粒子の重量平均粒径は約 2.5 μm であった。

20

【0214】

次いで、前記攪拌槽の加熱ジャケットで分散液を 48 まで加熱し、60 分間保持した。その際の分散液中の分散粒子の重量平均粒径は約 4.8 μm であり、凝集粒子が確認された。この分散液に樹脂微粒子分散液 (1) を緩やかに 430 g 追加し、さらに 1 時間保持すると、重量平均粒径が約 5.4 μm の凝集粒子が確認された。次いで、この分散液に、4% 水酸化ナトリウム水溶液 150 g を追加して 97 まで加熱し、さらに 2 質量% の硝酸水溶液 100 g を添加して 6 時間保持して凝集粒子を融合し、融合粒子を得た。その後、冷却し、ろ過し、水で充分洗浄した後、400 メッシュの篩でろ過を行った。ろ過後、真空乾燥機で乾燥してトナーベース粒子 31 を得た。

30

さらに、このトナーベース粒子 31 を 100.00 部と、酸化チタン母体粒子 100 部に対して $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 30.00 部で処理した疎水性酸化チタン微粉末 (BET 法による比表面積 150 m^2/g) 1.50 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、シアントナー 31 を得た。トナー 31 の内添処方を表 3 に、トナー 31 の物性を表 4 に示す。

【0215】

(トナーの製造例 32)

C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3 4.00 部の代わりに C . I . S o l v e n t R e d 1 6.00 部を使用した以外は製造例 24 と同様にして、マゼンタトナー 32 を得た。トナー 32 の内添処方を表 3 に、トナー 32 の物性を表 4 に示す。

40

【0216】

(トナーの製造例 33)

C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3 4.00 部の代わりに C . I . P i g m e n t Y e l l o w 17 を 6.00 部を使用した以外は製造例 24 と同様にして、イエロートナー 33 を得た。トナー 33 の内添処方を表 3 に、トナー 33 の物性を表 4 に示す。

【0217】

(トナーの製造例 34)

50

トナーの製造例 1 で製造したトナーベース粒子 1 の 1 0 0 . 0 0 部に対して、表面をヘキサメチルジシラザン及びシリコンオイルで処理した疎水性シリカ微粉末 (B E T 法による比表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$) 1 . 5 0 部をヘンシェルミキサーで混合して、シアントナー 3 4 を得た。トナー 3 4 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【 0 2 1 8 】

(トナーの製造例 3 5)

トナーの製造例 2 1 で製造したトナーベース粒子 2 1 1 0 0 . 0 0 部に対して、トナーの製造例 3 4 で使用した疎水性シリカ微粉末 1 . 5 0 部をヘンシェルミキサーで混合して、マゼンタトナー 3 5 を得た。トナー 3 5 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【 0 2 1 9 】

10

(トナーの製造例 3 6)

トナーの製造例 2 2 で製造したトナーベース粒子 2 2 1 0 0 . 0 0 部に対して、トナーの製造例 3 4 で使用した疎水性シリカ微粉末 1 . 5 0 質量部をヘンシェルミキサーで混合して、イエロートナー 3 6 を得た。トナー 3 6 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【 0 2 2 0 】

(トナーの製造例 3 7)

トナーの製造例 2 4 で製造したトナーベース粒子 2 4 1 0 0 . 0 0 部に対して、トナーの製造例 3 4 で使用した疎水性シリカ微粉末 1 . 5 0 部をヘンシェルミキサーで混合して、シアントナー 3 7 を得た。トナー 3 7 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

20

【 0 2 2 1 】

(トナーの製造例 3 8)

トナーの製造例 3 2 で製造したトナーベース粒子 3 2 1 0 0 . 0 0 部に対して、トナーの製造例 3 4 で使用した疎水性シリカ微粉末 1 . 5 0 部をヘンシェルミキサーで混合して、マゼンタトナー 3 8 を得た。トナー 3 8 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【 0 2 2 2 】

(トナーの製造例 3 9)

トナーの製造例 3 3 で製造したトナーベース粒子 3 3 1 0 0 . 0 0 部に対して、トナーの製造例 3 4 で使用した疎水性シリカ微粉末 1 . 5 0 部をヘンシェルミキサーで混合して、イエロートナー 3 9 を得た。トナー 3 9 の内添処方を表 3 に、物性を表 4 に示す。

30

【 0 2 2 3 】

【表 3 - 1】

トナー の 製造例	結着樹脂					有機金属化合物	ワックス
	ハイブリッド樹脂A	ハイブリッド樹脂B	ポリエステル樹脂C	ビニル系共重合体D	スチレンアクリル樹脂		
1	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
2	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
3	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
4	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
5	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Zr化合物/2部	—
6	78部 (ワックスAを3部含有)	25部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/1部
7	78部 (ワックスAを3部含有)	—	25部	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/1部
8	78部 (ワックスAを3部含有)	—	—	25部	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/1部
9	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
10	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
11	52部 (ワックスAを2部含有)	—	50部	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
12	52部 (ワックスAを2部含有)	—	—	50部	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
13	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	B/4部
14	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
15	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
16	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/8部
17	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
18	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	—	A/2部
19	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/4部
20	52部 (ワックスAを2部含有)	50部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	A/2部
21	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—
22	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸A1化合物/2部	—

【表 3 - 2】

トナー の 製造例	結着樹脂					有機金属化合物	ワックス
	ハイブリッド樹脂A	ハイブリッド樹脂B	ポリエステル樹脂C	ビニル系重合体D	スチレンアクリル樹脂		
23	—	—	100部	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
24	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
25	—	—	70部	30部	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
26	—	—	100部	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
27	—	—	—	100部	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
28	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/15部
29	—	—	—	—	100部	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	D/10部
30	—	—	100部	—	—	—	A/4部
31	—	—	—	—	100部	—	A/4部
32	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
33	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
34	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	—
35	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	—
36	104部 (ワックスAを4部含有)	—	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	—
37	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
38	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部
39	—	100部	—	—	—	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸Al化合物/2部	A/4部

10

20

30

【 0 2 2 5 】

【表 4 - 1】

トナー	C [01]	C [20]	C [90]	D	D×0.2	C [20]×0.6	C [90]×0.8
1	0.205	0.238	0.248	0.595	0.119	0.143	0.198
2	0.209	0.235	0.248	0.594	0.119	0.141	0.198
3	0.202	0.234	0.248	0.594	0.119	0.140	0.198
4	0.203	0.231	0.248	0.595	0.119	0.139	0.198
5	0.204	0.235	0.246	0.591	0.118	0.141	0.197
6	0.168	0.225	0.240	0.598	0.120	0.135	0.192
7	0.152	0.225	0.235	0.591	0.118	0.135	0.188
8	0.155	0.220	0.237	0.587	0.117	0.132	0.190
9	0.115	0.210	0.231	0.589	0.118	0.126	0.185
10	0.115	0.211	0.231	0.589	0.118	0.127	0.185
11	0.109	0.222	0.240	0.588	0.118	0.133	0.192
12	0.112	0.222	0.250	0.588	0.118	0.133	0.200
13	0.129	0.201	0.321	0.872	0.174	0.121	0.257
14	0.099	0.211	0.242	0.593	0.119	0.127	0.194
15	0.125	0.238	0.251	0.593	0.119	0.143	0.201
16	0.453	0.516	0.721	1.810	0.362	0.310	0.577
17	0.083	0.123	0.183	0.295	0.059	0.074	0.146
18	0.112	0.210	0.231	0.593	0.119	0.126	0.185
19	0.081	0.113	0.155	0.302	0.060	0.068	0.124
20	0.165	0.235	0.248	0.594	0.119	0.141	0.198
21	0.200	0.235	0.249	0.595	0.119	0.141	0.199
22	0.207	0.234	0.250	0.595	0.119	0.140	0.200
23	0.059	0.118	0.145	0.599	0.120	0.071	0.116
24	0.063	0.122	0.170	0.599	0.120	0.073	0.136
25	0.064	0.123	0.162	0.598	0.120	0.074	0.130
26	0.055	0.118	0.144	0.599	0.120	0.071	0.115
27	0.078	0.135	0.178	0.596	0.119	0.081	0.142
28	0.527	0.586	0.653	2.850	0.570	0.352	0.522
29	0.042	0.769	0.899	1.160	0.232	0.461	0.719
30	0.078	0.162	0.194	0.568	0.114	0.097	0.155
31	0.064	0.132	0.188	0.584	0.117	0.079	0.150
32	0.062	0.120	0.171	0.599	0.120	0.072	0.137
33	0.063	0.119	0.171	0.599	0.120	0.071	0.137
34	0.204	0.238	0.248	0.595	0.119	0.143	0.198
35	0.204	0.238	0.247	0.595	0.119	0.143	0.198
36	0.202	0.240	0.248	0.595	0.119	0.144	0.198
37	0.059	0.122	0.170	0.597	0.119	0.073	0.136
38	0.058	0.123	0.169	0.596	0.119	0.074	0.135
39	0.059	0.122	0.170	0.595	0.119	0.073	0.136

10

20

30

【 0 2 2 6 】

【表 4 - 2】

トナー	凝集度			メタノール 水溶液中に 分散した 際の透過率 (%)	最大吸熱 ピークの ピーク温度 (℃)	ピーク 分子量 Mp	Mw/M n	重量 平均 粒径 (μm)	4 μm 以下 の割合 (個数%)	10 μm 以上 の割合 (体積%)	平均 円形度
	A (%)	B (%)	B/ A								
1	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
2	20	22	1.1	34	75	8800	730	7.1	14	4	0.945
3	35	42	1.2	58	75	8800	730	7.1	12	4	0.958
4	28	31	1.1	21	75	8800	730	7.1	12	4	0.915
5	26	29	1.1	30	75	8900	1080	7.2	15	4	0.930
6	30	39	1.3	35	75	8800	730	7.3	15	4	0.929
7	35	56	1.6	40	75	8600	480	7.1	13	5	0.930
8	35	56	1.6	39	75	9000	250	7.0	12	4	0.931
9	38	61	1.6	52	75	8800	730	7.2	15	4	0.930
10	32	51	1.6	45	75	8800	730	7.2	14	4	0.916
11	40	72	1.8	76	75	8800	670	7.3	15	4	0.931
12	38	57	1.5	58	75	9000	72	7.3	13	5	0.929
13	45	81	1.8	72	68	8800	730	7.2	15	4	0.934
14	30	33	1.1	46	75	8800	710	9.6	12	15	0.927
15	45	72	1.6	55	75	8700	730	3.9	58	0	0.934
16	42	80	1.9	78	75	8800	480	7.2	13	5	0.931
17	20	22	1.1	21	75	8800	980	7.3	14	4	0.928
18	36	58	1.6	55	75	8500	35	7.2	13	5	0.938
19	35	53	1.5	56	120	8800	750	7.1	13	5	0.916
20	44	92	2.1	88	75	8700	730	7.0	13	5	0.964
21	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
22	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
23	38	95	2.5	96	75	8800	95	7.2	14	4	0.932
24	32	67	2.1	82	75	8700	680	7.3	13	5	0.913
25	35	77	2.2	85	75	8900	85	7.3	13	5	0.911
26	35	81	2.3	88	75	8800	95	7.3	13	4	0.914
27	33	40	1.2	45	75	9000	10	7.1	13	5	0.911
28	41	94	2.3	92	75	8800	675	7.2	14	5	0.914
29	9	10	1.1	2	78	35000	23	6.8	7	3	0.980
30	15	24	1.6	22	75	8000	12	7.8	13	5	0.980
31	35	56	1.6	28	75	5600	105	5.4	30	2	0.976
32	32	67	2.1	81	75	8700	680	7.2	14	5	0.913
33	32	67	2.1	83	75	8700	680	7.3	13	5	0.913
34	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
35	25	28	1.1	28	75	8800	750	7.1	14	5	0.931
36	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	4	0.930
37	32	67	2.1	82	75	8700	680	7.3	15	5	0.913
38	32	67	2.1	82	75	8700	690	7.3	13	5	0.914
39	32	67	2.1	82	75	8700	660	7.1	13	3	0.913

10

20

30

【 0 2 2 7 】

【表 4 - 3】

トナー	G' 80 (Pa)	G' 160 (Pa)	120~160℃におけるtan δ		G' 50/G' 70	G' 70/G' 90	G' 90/G' 110
			最小値	最大値			
1	4.12E+06	6.98E+02	1.7	1.9	13.2	151.0	15.2
2	4.23E+06	6.99E+02	1.7	1.9	13.1	152.0	15.2
3	4.17E+06	6.99E+02	1.7	1.9	13.1	152.0	15.1
4	4.18E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.1	153.0	15.2
5	5.22E+06	2.05E+03	2.3	3.0	12.5	155.8	12.4
6	4.58E+06	7.32E+02	1.8	2.0	13.1	153.0	15.2
7	3.06E+06	6.01E+02	2.3	3.0	12.5	178.0	21.2
8	6.22E+06	7.98E+02	1.2	2.5	8.3	98.3	12.5
9	4.52E+06	7.23E+02	1.7	1.9	14.6	160.0	15.2
10	4.02E+06	7.18E+02	1.7	2.0	15.4	151.0	15.6
11	8.06E+05	1.25E+02	0.8	1.2	18.5	195.4	28.2
12	9.92E+06	2.80E+03	1.5	1.6	2.9	64.1	4.6
13	4.22E+06	7.03E+02	1.7	1.9	13.8	156.3	15.2
14	4.26E+06	6.93E+02	1.8	1.9	13.9	155.1	14.9
15	4.32E+06	7.03E+02	1.7	2.0	14.6	159.8	15.2
16	1.23E+06	4.78E+02	1.8	1.9	14.6	185.2	15.2
17	7.83E+06	8.99E+02	1.7	1.9	10.1	122.0	22.2
18	7.80E+05	1.05E+02	0.8	1.2	18.5	225.0	33.3
19	8.53E+06	9.59E+02	1.7	1.9	8.5	80.2	26.2
20	4.05E+06	6.78E+02	1.8	1.9	14.6	155.2	15.2
21	4.12E+06	6.66E+02	1.8	2.0	13.1	148.3	16.5
22	4.22E+06	7.35E+02	1.8	1.9	14.6	149.9	16.5
23	8.06E+04	1.20E+01	0.4	0.8	36.5	125.3	33.8
24	4.17E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.4	150.0	15.2
25	9.06E+04	1.20E+01	0.6	0.8	36.5	125.3	33.8
26	8.01E+04	1.10E+01	0.4	0.8	34.5	123.3	34.8
27	1.42E+07	1.30E+04	1.5	2.5	2.9	55.0	26.3
28	8.90E+05	4.70E+01	1.1	1.2	42.1	185.2	15.2
29	9.82E+06	1.20E+04	1.5	2.3	8.9	148.0	26.3
30	8.08E+04	1.20E+01	0.4	0.8	35.5	121.3	33.8
31	1.19E+06	1.02E+04	0.8	2.3	15.6	148.0	39.6
32	3.87E+06	5.96E+02	1.8	1.9	13.4	135.6	15.2
33	4.27E+06	7.52E+02	1.7	1.9	13.3	150.0	14.8
34	4.12E+06	6.98E+02	1.7	1.9	13.2	151.0	15.2
35	4.12E+06	6.66E+02	1.8	2.0	13.1	148.3	16.5
36	4.22E+06	7.35E+02	1.8	1.9	14.6	149.9	16.5
37	4.17E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.4	150.0	15.2
38	3.87E+06	5.96E+02	1.8	1.9	13.4	135.6	15.2
39	4.27E+06	7.52E+02	1.7	1.9	13.3	150.0	14.8

10

20

【0228】

30

<二成分現像剤の調製>

トナーの製造例 1 ~ 33 で製造したトナー 1 ~ 33 の各トナーと、磁性フェライト粒子をシリコン樹脂で表面被覆した樹脂コートキャリア（重量平均粒径 50 μm、Mn - Mg フェライト）とを、トナー濃度が 6 質量% になるように混合し、二成分系現像剤 1 ~ 33 を作製した。

【0229】

<実施例 1 ~ 17、比較例 1 ~ 12>

本実施例において用いられた画像形成装置について説明する。図 3 は本実施例に適用される画像形成装置の概略図であり、図 4 は図 3 に示される画像形成装置の現像部の概略図である（なお、図 4 において感光体ドラムに対し現像器は 1 つのみ示してあるが、図 3 における現像器の一つを具体的に記載したものである。）。

40

感光体ドラム 1 は、基材 1 b、及び基材 1 b 上の有機光半導体を有する感光層 1 a を有する。感光体ドラム 1 は矢印方向に回転する。感光体ドラム 1 に対向して接触回転する帯電ローラ 2（導電性弾性層 2 a、芯金 2 b）は、感光体ドラム 1 を一様に帯電させる。露光 3 は、ポリゴンミラーにより感光体ドラム上にデジタル画像情報に応じてオン - オフされ、静電荷像を形成させる。現像器 4 - 1 ~ 4 - 4 からなる現像器群 4 のうち、例えば現像器 4 - 1 を用いて、静電荷像をトナーで感光体ドラム 1 上に反転現像で現像する。感光体ドラム 1 上のトナー画像は、中間転写体 5 上に転写される。感光体ドラム 1 上の転写残トナーはクリーナー部材 8 により、残トナー容器 9 中に回収される。中間転写体 5 は、パイプ状の芯金 5 b 上に、カーボンブラックをニトリル - ブタジエンラバー（NBR）中に

50

十分分散させた弾性層 5 a をコーティングしたものである。

【0230】

中間転写体 5 に一次転写されたトナー画像は、転写ローラ 7 との対向部において、転写材 6 に二次転写される。二次転写時に転写されずに中間転写体上に残った転写残トナーは、クリーナー部材 10 により回収される。転写ローラ 7 の外径は 20 mm であり、該転写ローラ 7 は直径 10 mm の芯金 7 b、及びカーボンブラックをエチレン - プロピレン - ジエン系三元共重合体 (EPDM) の発泡体中に十分分散させたものを、7 b 上にコーティングすることにより作製した弾性層 7 a を有する。

転写材上に転写されたトナー像は、定着装置によって定着される。定着装置にはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置 11 を用いた。このとき、上部ローラ、下部ローラ共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は 50 mm であった。定着温度を 180℃、ニップ幅を 4 mm に設定した。

10

前記した現像剤を現像器に充填し、画像形成装置とともに高温高湿 (30℃、80%RH) 環境下に移動して一週間放置した。そして、後述する耐高温オフセット性の評価を行った。その後、トナー濃度が一定となるようにトナーを逐次補給しながら、転写材として複写機用普通紙 (80 g/m²、キヤノン社製) を用いて、画像面積比率 12% の画像 5000 枚を、単色モード、24 枚 (A4 サイズ) / 分の速度で出力した。次に、画像形成装置を現像器とともに、低温低湿 (15℃、10%RH) 環境下に移動して一週間放置した。そして、後述する低温定着性について評価を行った。その後、画像面積比率 4% の画像 5000 枚を出力した。その後、この画像形成装置を現像器とともに、常温常湿 (23℃、50%RH) 環境下に移動して一週間放置した。その後、後述する着色力の評価を行った後、画像面積比率 7% の画像を 5000 枚出力した。

20

【0231】

次に、各評価項目について説明する。評価結果を表 5 に示す。

(1) 低温定着性

以下の操作は低温低湿 (15℃、10%RH) 環境下で行った。

定着装置を画像形成装置から取り外し、厚紙「プルーバーボンド紙」(105 g/m²、フォックスリバー社製) を転写材として用いて、紙上のトナーの載り量が 0.45 ~ 0.50 mg/cm² のベタ画像の未定着画像 20 枚を用意した。次いで、定着装置の速度を 40 枚 (A4 サイズ) / 分に設定し (定着温度は 180℃ 設定)、前記の未定着画像 20 枚を定着装置に連続で通して定着させた。

30

20 枚目の定着画像の後端から 5 cm の部分について、4.9 kPa の荷重をかけつつ柔軟な薄紙 (例えば、商品名「ダスパー」、小津産業社製) により 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、下式により画像濃度の低下率 $\Delta D1$ (%) を算出した。なお、画像濃度は X-Rite カラー反射濃度計 (Color reflect ion densitometer X-Rite 404A) で測定した。

【0232】

$\Delta D1 (\%) = (\text{摺擦前の画像濃度} - \text{摺擦後の画像濃度}) \times 100 / \text{摺擦前の画像濃度}$

【0233】

次に、前記 20 枚目の定着画像の中心部の画像濃度を測定し、この部分に素材がポリエステル製の透明な粘着テープを貼り、その上から 4.9 kPa の荷重をかけつつ柔軟な薄紙により 5 往復摺擦した。その後、テープを剥がして画像濃度を測定し、テープを貼る前とテープを剥がした後の画像濃度の低下率 $\Delta D2$ (%) を下式により算出した。

40

【0234】

$\Delta D2 (\%) = (\text{テープを貼る前の画像濃度} - \text{テープを剥がした後の画像濃度}) \times 100 / \text{テープを貼る前の画像濃度}$

【0235】

さらに、前記 20 枚目の定着画像の先端から 5 cm の部分の画像濃度を測定し、まずその部分を縦方向に軽く折り曲げ、その上から 4.9 kPa の荷重をかけつつ柔軟な薄紙により 1 往復摺擦した。その後、折り曲げた定着画像を一旦開き、今度は先端から 5 cm の

50

部分を横方向に折り曲げて同様に摺擦した。次いで、折り曲げた定着画像を開き、定着画像上の縦と横の折り目の交差した部分に、4.9 kPaの荷重をかけつつ柔和な薄紙により5往復摺擦し、折り曲げる前の画像濃度と折り曲げて5往復摺擦した後の画像濃度をそれぞれ測定し、画像濃度の低下率 $\Delta D3$ (%)を下式により算出した。

【0236】

$\Delta D3(\%) = (\text{折り曲げる前の画像濃度} - \text{折り曲げて5往復摺擦した後の画像濃度}) \times 100 / \text{折り曲げる前の画像濃度}$

【0237】

そして、 $\Delta D1$ 、 $\Delta D2$ 、及び $\Delta D3$ の合計値 ΔD (%)を算出し($\Delta D = \Delta D1 + \Delta D2 + \Delta D3$)、算出された ΔD から、以下の基準で低温定着性を評価した。

10

A：非常に良好(10%未満)

B：良好(10%以上、20%未満)

C：普通(20%以上、30%未満)

D：悪い(30%以上)

【0238】

(2) 耐高温オフセット性

以下の操作を高温高湿(30、80%RH)環境下で行った。

定着装置を画像形成装置から取り外し、複写機用再生紙(68g/m²、キヤノン社製)を転写材として用い、紙上のトナーの載り量が1.5mg/cm²の未定着画像10枚を用意した。次いで、定着装置の速度を8枚(A4サイズ)/分に設定し、前記の未定着画像10枚を定着装置に連続で通し、その直後に、前記複写機用再生紙1枚を定着装置に通した。そして、最後に定着装置に通した再生紙と未使用の再生紙の白色度の最悪値をそれぞれ測定し、これらの白色度の差を算出した。

20

そして、この白色度の差について、以下の基準で耐高温オフセット性を評価した。なお、白色度はアンバーフィルターを搭載したリフレクトメーター(東京電色社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)によって測定した。

A：非常に良好(0.5%未満)

B：良好(0.5%以上、1.0%未満)

C：普通(1.0%以上、2.0%未満)

D：悪い(2.0%以上)

30

【0239】

(3) 着色力

以下の操作を常温常湿(23、50%RH)環境下にて行った。

カラー複写機用普通紙(80g/m²、キヤノン社製)を転写材として用い、紙上のトナーの載り量が0.2mg/cm²から0.8mg/cm²の範囲の数種類のベタ画像を作製し、それらの定着画像の画像濃度を前記したX-Riteカラー反射濃度計を用いて測定し、転写紙上のトナー量と画像濃度の関係をグラフ化する。そして、紙上のトナーの載り量が0.50mg/cm²のときの画像濃度をグラフから読み取り、以下のようにして相対的に着色力を評価した。

A：非常に良好(1.40以上)

40

B：良好(1.35以上、1.40未満)

C：普通(1.20以上、1.35未満)

D：悪い(1.20未満)

【0240】

(4) 画像濃度

常温常湿環境下における、3000枚目のベタ画像の画像濃度により評価した。なお、画像濃度は前記したX-Riteカラー反射濃度計で測定した。

A：非常に良好(1.60以上)

B：良好(1.40以上、1.60未満)

C：普通(1.20以上、1.40未満)

50

D：悪い（１．２０未満）

【０２４１】

（５）カブリ

高温高湿環境下での画像出力が終了した後、ベタ白画像を出力し、ベタ白画像形成途中で画像形成装置を強制的に停止させ、感光体ドラム上のベタ白画像部分を透明なポリエステル製の粘着テープでテーピングし、白色紙に貼りつけた。同じ白色紙に未使用のテープのみを貼りつけてそれぞれの白色度を測定し、白色度の差からカブリを算出した。尚、白色度は前記したリフレクトメーターによって測定した。

A：非常に良好（２．０％未満）

B：良好（２．０％以上、３．０％未満）

C：普通（３．０％以上、５．０％未満）

D：悪い（５．０％以上）

【０２４２】

（６）環境安定性

低温低湿環境下及び高温高湿環境下における、４０００枚目のベタ画像の画像濃度をそれぞれ測定し、これらの濃度差を算出した。この濃度差をトナーの環境安定性の指標とした。なお、画像濃度は前記したX-Riteカラー反射濃度計で測定した。

A：非常に良好（０．１０未満）

B：良好（０．１０以上、０．１５未満）

C：普通（０．１５以上、０．２５未満）

D：悪い（０．２５以上）

【０２４３】

（７）耐久安定性

高温高湿環境下における、１０００枚目と４０００枚目のベタ画像の画像濃度をそれぞれ測定し、その濃度差を算出した。この濃度差をトナーの耐久安定性の指標とした。なお、画像濃度は前記したX-Riteカラー反射濃度計で測定した。

A：非常に良好（０．１０未満）

B：良好（０．１０以上、０．１５未満）

C：普通（０．１５以上、０．２５未満）

D：悪い（０．２５以上）

【０２４４】

（８）耐久後の階調性

耐久後の階調性の評価については、常温常湿環境下での画像出力が終了した後、カラー複写機用普通紙（８０ｇ／ｍ²、キヤノン社製）を転写材として、図７に示すパターン形成方法の異なる８種類の画像を出力し、前記したX-Riteカラー反射濃度計によりそれぞれの画像濃度を測定することにより判断した。

階調再現性の点から、各パターン画像の濃度範囲は以下の範囲であることが好ましい。そこで、各パターン画像の濃度範囲がそれぞれ、下記する濃度範囲を満足するかどうかを調べた。

パターン１：０．１０～０．１５

パターン２：０．１５～０．２０

パターン３：０．２０～０．３０

パターン４：０．２５～０．４０

パターン５：０．５５～０．７０

パターン６：０．６５～０．８０

パターン７：０．７５～０．９０

パターン８：１．４０以上

【０２４５】

得られた結果から、下記の判断基準で階調性を評価した。

A：非常に良好（すべてのパターン画像が上記の濃度範囲を満足する。）

10

20

30

40

50

- B：良好（一つのパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる。）
C：普通（二つ又は三つのパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる。）
D：悪い（四つ以上のパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる。）

【 0 2 4 6 】

（ 9 ）耐久後の中抜け

耐久後の中抜けについては、常温常湿環境下での画像出力が終了した後、カラー複写機用普通紙（ 80 g/m^2 、キヤノン社製）を転写材として、図 6 a に示した「驚」文字パターン画像を出力し、「驚」文字パターンの中抜け（図 6 b の状態）を目視で評価した。

- A：非常に良好（ほとんど発生せず）
B：良好（軽微）
C：普通（多少発生）
D：悪い（かなり発生）

10

【 0 2 4 7 】

【表 5】

	二成分系 現像剤	低温定着性	耐高温 オフセット性	着色力	画像濃度	カブリ	環境安定性	耐久安定性	耐久後の 暗調	耐久後の 中抜け
実施例 1	1	A (1.8%)	A (0.3%)	A (1.52)	A (1.65)	A (0.5%)	A (0.05)	A (0.08)	A	A
実施例 2	2	A (2.1%)	A (0.3%)	A (1.53)	A (1.65)	A (0.5%)	A (0.04)	A (0.07)	A	A
実施例 3	3	A (2.1%)	A (0.3%)	A (1.48)	A (1.60)	A (0.9%)	A (0.04)	B (0.12)	A	A
実施例 4	5	A (2.4%)	A (0.3%)	A (1.49)	A (1.64)	A (0.6%)	A (0.06)	A (0.08)	A	A
実施例 5	6	A (6.1%)	A (0.4%)	B (1.39)	A (1.62)	A (1.8%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
実施例 6	7	A (7.4%)	A (0.4%)	B (1.38)	A (1.62)	B (2.2%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
実施例 7	8	A (9.5%)	A (0.4%)	B (1.39)	A (1.62)	B (2.2%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
実施例 8	9	B (11%)	B (0.5%)	B (1.35)	A (1.60)	B (2.5%)	B (0.13)	C (0.17)	B	A
実施例 9	11	B (14%)	B (0.9%)	B (1.35)	B (1.53)	B (2.5%)	C (0.16)	C (0.19)	B	B
実施例 10	12	B (18%)	B (0.7%)	C (1.25)	B (1.56)	B (2.9%)	B (0.14)	C (0.19)	B	A
実施例 11	13	B (12%)	C (1.2%)	B (1.36)	A (1.61)	B (2.6%)	B (0.13)	C (0.17)	B	A
実施例 12	14	B (13%)	B (0.5%)	C (1.26)	B (1.53)	B (2.8%)	B (0.11)	B (0.12)	C	A
実施例 13	15	A (8.9%)	B (0.7%)	B (1.39)	B (1.56)	C (3.1%)	B (0.13)	C (0.22)	B	B
実施例 14	16	A (1.5%)	A (0.3%)	B (1.35)	A (1.60)	B (2.5%)	B (0.13)	C (0.24)	C	B
実施例 15	17	B (19%)	B (0.9%)	C (1.27)	C (1.25)	B (2.4%)	B (0.12)	B (0.11)	B	A
実施例 16	18	B (15%)	C (1.9%)	B (1.35)	B (1.59)	B (2.8%)	B (0.14)	C (0.23)	B	A
実施例 17	20	B (11%)	B (0.6%)	B (1.35)	A (1.61)	C (4.5%)	C (0.24)	C (0.19)	C	B
比較例 1	4	A (2.1%)	A (0.3%)	C (1.33)	C (1.34)	C (3.0%)	C (0.23)	C (0.19)	C	D
比較例 2	10	B (11%)	B (0.5%)	C (1.33)	C (1.33)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.19)	C	D
比較例 3	19	B (18%)	C (1.9%)	C (1.33)	C (1.32)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.17)	C	D
比較例 4	23	C (26%)	D (4.8%)	C (1.33)	C (1.31)	D (8.3%)	C (0.24)	D (0.32)	D	D
比較例 5	24	C (24%)	D (2.1%)	C (1.26)	B (1.39)	C (3.1%)	D (0.26)	D (0.28)	D	D
比較例 6	25	C (28%)	D (2.6%)	C (1.28)	B (1.37)	C (4.5%)	D (0.33)	D (0.33)	D	D
比較例 7	26	C (26%)	D (4.8%)	C (1.28)	B (1.38)	C (4.3%)	D (0.41)	D (0.32)	D	D
比較例 8	27	D (31%)	D (2.0%)	C (1.26)	B (1.35)	D (5.3%)	D (0.27)	D (0.26)	C	D
比較例 9	28	C (21%)	C (1.2%)	C (1.33)	C (1.34)	D (8.3%)	D (0.27)	D (0.40)	D	D
比較例 10	29	D (38%)	C (1.2%)	C (1.33)	C (1.34)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.16)	B	B
比較例 11	30	D (41%)	C (1.7%)	D (1.18)	D (1.18)	C (3.6%)	C (0.23)	C (0.23)	B	B
比較例 12	31	D (42%)	C (1.9%)	C (1.22)	C (1.32)	C (3.5%)	C (0.23)	C (0.22)	B	B

【0248】

< 実施例 18 及び比較例 13 >

実施例 18 では、市販のフルカラー複写機 CLC1000（キヤノン社製）を改造せずにそのまま用いた。シアン、マゼンタ、及びイエロー現像器を複写機本体から取り外して内部の現像剤を抜き取り、シアン現像器に二成分系現像剤 1 を、マゼンタ現像器に二成分系現像剤 21 を、そしてイエロー現像器に二成分系現像剤 22 をそれぞれ充填した（ブラック現像器は CLC1000 に内蔵されている二成分系現像剤をそのまま使用した。）。

そして、カラー複写機用普通紙（80 g/m²、キヤノン社製）を転写材とし、風景画（緑、青の色彩の強い原稿チャート）、人物画（肌色、赤、黄の色彩の強い原稿チャート）を用いてコピー画像を出力し、色再現性について目視で評価した。

【0249】

また、比較例 13 では同様にして、シアン現像器に比較用の二成分系現像剤 24 を、マ

ゼンタ現像器に比較用の二成分系現像剤 3 2 を、そしてイエロー現像器に比較用の二成分系現像剤 3 3 を充填し、同様にして評価を行った。

得られた画像について目視で評価したところ、二成分系現像剤 1、2 1 及び 2 2 により得られた画像は、肌の色や青空等中間色の色再現性にも優れる鮮明な画像であった。

一方、比較用の二成分系現像剤 2 4、3 2 及び 3 3 により得られた画像は、肌の色や青空がくすんだ画像であった。

【 0 2 5 0 】

< 実施例 1 9 及び比較例 1 4 >

実施例 1 9 では、カラーレーザービームプリンター L B P - 2 0 4 0 (キヤノン社製)を改造し、再設定して用いた。この画像形成装置は、オイル塗布機構の無い定着ローラを
10

帯電ローラとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散した直径 1 2 mm のゴムローラを使用した。感光体ドラム上にレーザー露光により暗部電位 $V_D = -650$ V、明部電位 $V_L = -200$ V を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度 R_a が 1 . 1 の現像スリーブを感光体ドラム面の移動速度に対して 1 . 1 倍となるように設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隔を $270\text{ }\mu\text{m}$ とし、トナー規制部材としてシリコンゴム製ブレードを当接させて用いた。現像バイアスとして直流バイアス成分 ($V_{DC} = -450$ V) に交流バイアス成分を重ねて用いた。

シアン、マゼンタ、及びイエローカートリッジをプリンター本体から取り外して内部のトナーを抜き取り、シアンカートリッジにシアントナー 3 4 を、マゼンタカートリッジにマゼンタトナー 3 5 を、そしてイエローカートリッジにイエロートナー 3 6 をそれぞれ充填した (ブラックカートリッジは L B P - 2 0 4 0 に内蔵されているものをそのまま使用した。) 。
20

常温常湿 (2 3 、 5 0 % R H) 環境下、高温高湿 (3 0 、 8 0 % R H) 環境下、及び低温低湿 (1 5 、 1 0 % R H) 環境下において、カラー複写機用普通紙 (8 0 g / m²、キヤノン社製) を転写材として、画像面積比率 7 % のフルカラー画像を、8 枚 / 分 (A 4 サイズ) のプリントアウト速度で、それぞれ 2 0 0 0 枚プリントアウトした。

【 0 2 5 1 】

また、比較例 1 4 では同様にして、シアンカートリッジに比較用のシアントナー 3 7、マゼンタカートリッジに比較用のマゼンタトナー 3 8、そしてイエローカートリッジに比較用のイエロートナー 3 9 を充填し、同様にして評価を行った。
30

得られたプリントアウト画像について目視で評価したところ、トナー 3 4、3 5 及び 3 6 により得られた画像は、高温高湿環境と低温低湿環境下におけるプリントアウト画像の濃度の差が少なかった。また、どの環境で多数枚のプリントアウトを行っても、画像濃度の変化が少なく、カブリも少ない鮮明な画像であった。

一方、比較用のトナー 3 7、3 8、及び 3 9 により得られた画像は、高温高湿環境下と低温低湿環境下におけるプリントアウト画像の濃度の差が大きく、低温低湿環境下での耐久による画像濃度変化が大きかった。また、高温高湿環境下でのカブリもプリントアウトとともに徐々に悪化した。さらに、定着ローラへの転写材の巻きつきが起こった。
40

【 0 2 5 2 】

< 実施例 2 0 及び比較例 1 5 >

実施例 2 0 では、カラーレーザービームプリンター L B P - 2 1 6 0 (キヤノン社製)を改造し、現像方法を非磁性一成分接触現像法に変更して用いた。

トナー担持体は、基層が N B R、表層がエーテルウレタンで構成された弾性ローラで、表面粗度 R_a が 1 . 1 のものを用いた。トナー担持体は、画像形成時、感光体ドラムに接触するように設定し、感光体ドラムの周速 120 mm/s に対して 1 . 7 倍の周速 204 mm/s で回転させた。

トナー規制部材としては、リン青銅の金属薄板を基体とし、トナー担持体への当接面側にウレタンゴムを接着した弾性ブレードを用いた。トナー容器内にはトナー供給ローラが
50

トナー担持体に接した状態で配置され、該トナー供給ローラは芯金上にポリウレタンフォームを設けた直径 12 mm の弾性ローラである。

【0253】

感光体ドラムに、レーザー露光により暗部電位 $V_D = -600\text{ V}$ 、明部電位 $V_L = -200\text{ V}$ を形成させた。トナー担持体には直流電圧 (V_{dc}) -470 V が印加される。

定着装置は、オイル塗布機構のない定着ローラをそのまま用いた。

シアン、マゼンタ及びイエローカートリッジをプリンター本体から取り外して内部のトナーを抜き取り、シアンカートリッジにシアントナー 34 を、マゼンタカートリッジにマゼンタトナー 35 を、そしてイエローカートリッジにイエロートナー 36 をそれぞれ充填した (ブラックカートリッジは LBP-2160 に内蔵されているものをそのまま使用した。)。

10

常温常湿 (23、50% RH) 環境下、カラー複写機用普通紙 (80 g/m^2 、キヤノン社製) を転写材とし、画像面積比率 20% のフルカラー画像 3000 枚をプリントアウトした。

【0254】

また、比較例 15 では同様にして、シアンカートリッジに比較用のシアントナー 37、マゼンタカートリッジに比較用のマゼンタトナー 38、そしてイエローカートリッジに比較用のイエロートナー 39 を充填し、同様にして評価を行った。

得られたプリントアウト画像について目視で評価したところ、本発明のトナー 34、35 及び 36 により得られた画像は、3000 枚のプリントアウトを通じて画像濃度の変化が少なく、カブリも少ないものであった。また、色再現性に優れ、画像の光沢ムラのない鮮明な画像であった。

20

一方、比較用のトナー 37、38 及び 39 により得られた画像は、画像濃度の変化が大きく、2300 枚をプリントアウトした時点から、スジ状の画像欠陥が見られた。また、画像の端部において光沢ムラが認められた。

【図面の簡単な説明】

【0255】

【図 1】本発明のトナーを製造する際の表面改質工程において使用される表面改質装置の一例の概略的断面図である。

【図 2】図 1 に示す表面改質装置が有する分散ローターの上面図の一例を示す概略図である。

30

【図 3】本発明の実施例において用いられた、二成分現像剤用の画像形成装置の概略的説明図である。

【図 4】本発明の実施例において用いられた、二成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

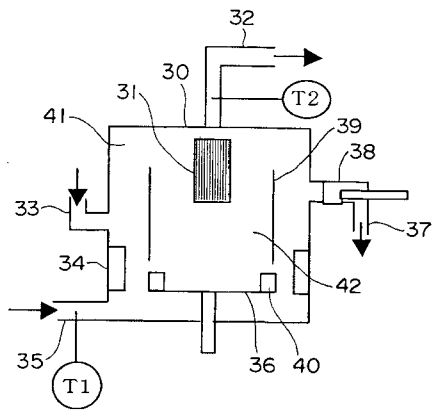
【図 5】本発明のトナーが適用される、非磁性一成分現像剤用の画像形成装置の概略的説明図である。

【図 6】実施例において耐久後の中抜けを評価するために用いた文字の、画像の中抜けの状態を示す模式図である。

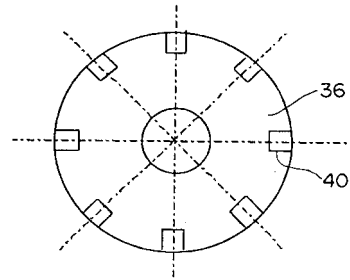
【図 7】実施例において階調性を評価するために用いた、8 種類の画像パターンを示す図である。

40

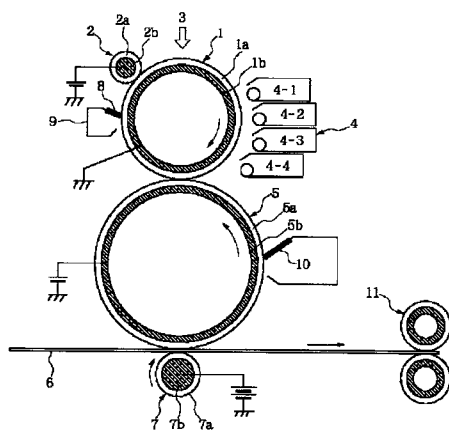
【図 1】



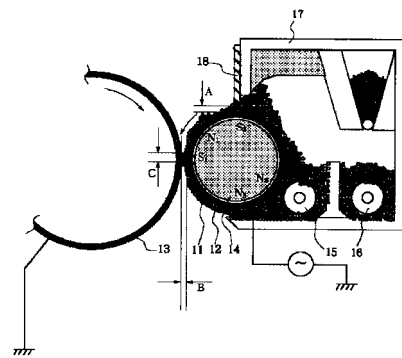
【図 2】



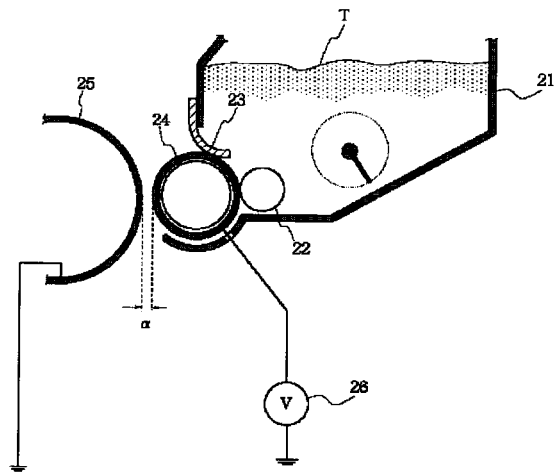
【図 3】



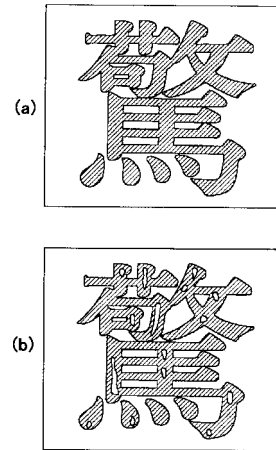
【図 4】



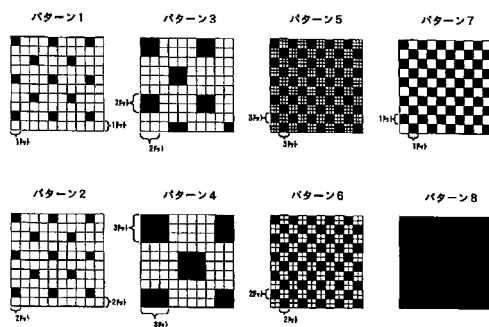
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/10 3 5 1

- (72)発明者 飯田 育
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 内
- (72)発明者 速見 一彦
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 市川 泰弘
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 谷川 博英
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 福島 浩司

- (56)参考文献 特開2003-280265(JP,A)
特開2003-131435(JP,A)
特開2003-207921(JP,A)
特開2003-043738(JP,A)
特開2000-310883(JP,A)
特開2000-056511(JP,A)
特開2000-242039(JP,A)
特開2000-221783(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 9
G 0 3 G 9 / 0 8
G 0 3 G 9 / 0 8 7
G 0 3 G 9 / 0 9 7
G 0 3 G 9 / 1 1 3