

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5074755号
(P5074755)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08

9/08

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08

365

G03G 9/08

384

G03G 9/08

331

G03G 9/08

325

請求項の数 7 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-335954 (P2006-335954)

(22) 出願日

平成18年12月13日 (2006.12.13)

(65) 公開番号

特開2008-145950 (P2008-145950A)

(43) 公開日

平成20年6月26日 (2008.6.26)

審査請求日

平成21年12月11日 (2009.12.11)

前置審査

(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

(74) 代理人 100131532

弁理士 坂井 浩一郎

(74) 代理人 100125357

弁理士 中村 剛

(74) 代理人 100131392

弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体を有するトナーであって、

前記トナー粒子は、重合性単量体、前記着色剤、前記ワックス成分及び重量平均分子量(M_w)が $2,000$ 以上 $5,000$ 以下の低分子量ポリマーを少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、前記重合性単量体を重合することによって得られたものであり、

前記トナーの個数平均粒径 D_1 が、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定するトナーの粒子径を D (μm)、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s sec}$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ を負荷したときの最大変位量を X_{100} (μm)、荷重 $2.0 \times 10^{-4} \text{ N}$ 時の変位量を X_{20} (μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とするトナー。
10

式(1) $D_1 + 0.20 \leq D - 0.20$

式(2) $0.400 \geq X_{100} / D \geq 0.800$

式(3) $0.020 \leq X_{20} / D \leq 0.060$

【請求項 2】

前記トナーのフローテスター昇温法による 100°C の粘度が $1.5 \times 10^4 \text{ Pa s}$ 以上 $4.5 \times 10^4 \text{ Pa s}$ 以下であり、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s sec}$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ を負荷したときの最大変位量を X_{100} (μm)、荷重 $2.0 \times 10^{-4} \text{ N}$ 時の変位量を X_{20} (μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とするトナー。

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s sec}$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ を負荷したときの最大変位量を X_{100} (μm)、荷重 $2.0 \times 10^{-4} \text{ N}$ 時の変位量を X_{20} (μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とするトナー。

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s sec}$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ を負荷したときの最大変位量を X_{100} (μm)、荷重 $2.0 \times 10^{-4} \text{ N}$ 時の変位量を X_{20} (μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とするトナー。

5 N/sec で荷重 0 (N) から荷重 9.8×10^{-4} (N) まで負荷したとき、荷重 - 变位曲線が屈曲点を有し、該屈曲点は、トナーが荷重 2.0×10^{-4} N 以上 8.5×10^{-4} N 以下を受けたときに生じるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のトナー。

(前記屈曲点は、以下のように定義する。前記トナーの微小圧縮試験により得られた荷重 - 变位曲線において、变位量 x (μm) のときのトナーに掛かる荷重を $P(x)$ (N) としたとき、グラフ上の变位量 x の点と $(x - 0.2)$ の点を結んだ直線の傾きと、变位量 x の点と $(x + 0.2)$ の点を結んだ直線の傾きの比を、下記式(4)に示す関数 $f(x)$ で表す。

【数 1】

式 (4)

10

$$0 \leq P \leq 9.8 \times 10^{-4}$$

$$f(x) = \frac{\frac{P(x+0.2) \cdot P(x)}{(x+0.2) \cdot x}}{\frac{P(x) \cdot P(x-0.2)}{x \cdot (x-0.2)}}$$

20

ここで、前記荷重 $P(x)$ が 9.8×10^{-4} N に達するまでに、前記 $f(x)$ が最小値 $f(x)_{\min}$ を有し、 $f(x)_{\min} = 0.5$ を満たし、 $f(x)_{\min}$ となる变位量 x 時の前記グラフ上の点を屈曲点とする。)

【請求項 3】

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの 1 粒子に負荷速度 9.8×10^{-5} / sec で荷重 9.8×10^{-4} N を負荷したときの最大变位量を X_{100} (μm) とし、弹性变位量を Y (μm) としたとき、 $0.300 Y / X_{100} = 0.500$ 、であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、メインピークの分子量 (M1) が $10,000$ 以上 $80,000$ 以下であり、

前記分子量分布のチャートにおいてメインピークの分子量 (M1) の高さを $H(M1)$ 、分子量 $4,000$ の高さを $H(4,000)$ としたとき、 $H(4,000) : H(M1) = (0.100 \sim 0.950) : 1.000$ 、を満足す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トナー。

【請求項 5】

前記ワックス成分が炭化水素系ワックスを含み、且つ、該ワックス成分の含有量が前記結着樹脂の全量に対して 4.0 質量% 以上 25 質量% 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナー。

30

【請求項 6】

前記ワックス成分が、示差走査熱量測定 (DSC) 装置で測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 60 以上 120 以下の範囲に最大吸熱ピークをもつことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】

フロー式粒子像分析装置で測定される前記トナーの円相当径 (個数基準) $2.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子における平均円形度が 0.960 以上 0.995 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

50

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット法の如き記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、高精細画像を出力する手段が要望されている。ヘビーユーザーは、多数枚の複写又はプリントによっても画質低下のない高耐久性を要求している。一方で、スマートオフィスや家庭では、高画質な画像を得ると共に、省スペース・省エネルギーの観点から装置の小型化、廃トナーの再利用又は廃トナーレス（クリーナーレス）、定着温度の低温化が要望されている。これらの目的を達成するため各々の観点からトナーの検討が行われている。
10

【0003】

耐久性と定着性の両立という観点では、トナーの粘弾性や溶融粘度で議論されることが多い。一般的にトナーは、現像装置内で機械的な摩擦力を受け劣化するので、トナーの粘弾性や溶融粘度を高くする方が有利である。しかしながら、定着工程では消費エネルギーが増大する方向なので不利となる。これら両者のバランスを満足する手法が、これまで検討されている。

【0004】

一方で、耐久性と定着性を両立させるための検討において、トナー粒子の内部構造を考慮する場合は、トナーの1粒子単位の耐ストレス性や定着性を議論することが必要となり、トナーの1粒子単位の硬度（微小圧縮硬度）が有効な指標となる。トナーの1粒子の硬度（微小圧縮硬度）は、トナー粒子の変形度合い（弹性・塑性）を示す。従って、接触転写のようにトナー粒子に圧がかかりトナー粒子が変形し得る転写工程においては、トナーの1粒子の硬度（微小圧縮硬度）は、耐ストレス性や定着性に加え、転写性に対しても重要な指標となる。
20

【0005】

例えば、低ガラス転移点を有する熱可塑性樹脂から成る熱溶融性芯材と非晶質ポリエスティルを主成分とする外殻から構成されるカプセルトナーが提案されている。このカプセルトナーにおいて、トナーの1粒子に荷重を負荷した際に圧縮される変位量と荷重の関係を特定の範囲に規定することで、低温定着性、耐オフセット性、及び耐ストレス性が両立可能であることが開示されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。カプセルトナーは、低ガラス転移点の芯材を比較的厚い外殻で覆っている構造であるため加熱加圧定着工程には有効であるが、軽負荷定着工程では低温定着性や画像の高光沢性を満足することが困難である。
30

【0006】

また、トナー粒子の結着樹脂に高分子量体と低分子量体を存在させることによりトナー粒子にある一定の硬度を持たせた、会合法によるトナーが提案されている。会合法によるこのトナーは、非磁性一成分現像方式において、トナー担持体及びトナー層規制部材による摩擦帶電作用によっても弊害を伴うことなく耐久安定性に優れることが開示されている（例えば、特許文献3参照）。会合法によるこのトナーは、樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程を経ることによって得られる。その樹脂粒子の構造が中心部から表層に向かうに従って各層を構成する樹脂の分子量が小さくなるように制御されている為、耐ブロッキング性や耐高温オフセット性に改善すべき点がある。
40

【0007】

更に、トナーの1粒子の微小圧縮試験を行って得られる荷重 - 変位曲線が変曲点を有し、且つ、その変曲点の荷重が現像装置内でトナーが受ける負荷よりも大きいことを特徴とするトナーが提案されている。このトナーを用いることにより、定着工程では簡単に圧裂するものの、現像器内の耐ストレス性に優れ安定した帶電特性が得られることが開示されている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、このトナーは、加熱加圧定着工程で
50

は定着性を満足し得るが、定着工程の軽負荷化あるいは高速化に適用する場合は、低温定着性が低下し、更には高い光沢性の画像を得ることが困難である。

【0008】

更なる高速化、及び高精細フルカラー画像が要求されている現状において、良好な定着性、画像の高光沢性を維持した上で、高耐久性と高転写性を十分に満足するトナーが待望されている。

【特許文献1】特許第03003018号

【特許文献2】特許第03391931号

【特許文献3】特開2004-109601号公報

【特許文献4】特開2005-300937号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、定着性、転写性、及び、耐久性がバランス良く優れたトナーを提供することにある。

更に、本発明の目的は、低温定着性、耐高温オフセット性、画像の高光沢性に優れ、転写効率が高く、且つ、多数枚の連続プリントを行うことでトナーが現像装置内で負荷を受ける場合でも、耐ストレス性が良好であることから、現像性の安定した画像が得られる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】

20

【0010】

上記課題を解決するための本発明は、

結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、前記トナー粒子は、重合性単量体、前記着色剤、前記ワックス成分及び重量平均分子量(Mw)が2,000以上5,000以下の低分子量ポリマーを少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、前記重合性単量体を重合することによって得られたものであり、トナーの個数平均粒径D₁が、3.0μm以上8.0μm以下であり、トナーに対する微小圧縮試験において、測定するトナーの粒子径をD(μm)、トナーの1粒子に負荷速度9.8×10⁻⁵N/secで荷重9.8×10⁻⁴Nを負荷したときの最大変位量をX₁₀₀(μm)、荷重2.0×10⁻⁴N時の変位量をX₂₀(μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とするトナーに関する。

30

$$\text{式(1)} \quad D_1 + 0.20 \leq D \leq D_1 - 0.20$$

$$\text{式(2)} \quad 0.400 \leq X_{100} / D \leq 0.800$$

$$\text{式(3)} \quad 0.020 \leq X_{20} / D \leq 0.060$$

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、トナーの1粒子が特定の微小圧縮硬度を有することにより、低温定着性、耐高温オフセット性、画像の高光沢性に優れ、転写効率が高く、且つ、多数枚の連続プリントを行うことでトナーが現像装置内で負荷を受ける場合でも、現像性の安定した画像が得られるトナーを提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、

上記トナーの個数平均粒径D₁が、3.0μm以上8.0μm以下であり、

上記トナーに対する微小圧縮試験において、測定するトナーの粒子径をD(μm)、トナーの1粒子に負荷速度9.8×10⁻⁵N/secで荷重9.8×10⁻⁴Nを負荷したときの最大変位量をX₁₀₀(μm)、荷重2.0×10⁻⁴N時の変位量をX₂₀(μm)としたとき、下記式(1)から(3)を満たすことを特徴とする。

50

式(1) $D_1 + 0.20 \leq D \leq D_1 - 0.20$
 式(2) $0.400 \times X_{100} / D \leq 0.800$
 式(3) $0.020 \times X_{20} / D \leq 0.060$

【0013】

上記条件の本発明のトナーに対する微小圧縮試験において、最大変位量 X_{100} が $0.400 \times X_{100} / D \leq 0.800$ であるということは、この時のトナー粒径の変形率が $40.0 \sim 80.0\%$ であることを意味する。また、荷重 $2.0 \times 10^{-4} N$ 時の変位量 X_{20} が $0.020 \times X_{20} / D \leq 0.060$ であるということは、この時のトナー粒径の変形率が $2.0 \sim 6.0\%$ であることを意味する。即ち、上記特性を有する本発明のトナーは、比較的小さな負荷ではほとんど変形せず形状を維持する為、現像装置内で受ける程度のストレスでトナーが劣化することが抑制され、長期にわたって安定した現像性を維持できる。一方、現像装置内で受けるストレスより大きい比較的大きな負荷では、トナー粒子の変形率が高い為、接触転写のように圧がかかりトナー粒子が変形し得る転写工程においては転写材への接触面積が増大し転写されやすくなる。さらに、定着工程ではトナーは変形しやすく、トナーと定着部との接触面が増大するので熱伝達性が良好となり優れた定着性をトナーは発現する。10

X_{100} / D が 0.400 より小さい場合は、転写性、並びに低温定着性が十分に発現せず、 0.800 より大きい場合は、耐高温オフセット性が低下する。

X_{20} / D が 0.020 より小さい場合は、トナーの変形性が低い為、僅かな負荷によってトナー粒子が欠けてしまう恐れがあり、 0.060 より大きい場合は、現像装置内で受けるストレスによってトナー粒子が変形してしまい、現像性や転写性が低下する傾向にある。20

【0014】

本発明における微小圧縮試験は、(株)エリオニクス社製 超微小硬度計 ENT1100 を用いた。本装置は、圧子を試料へ押し込んだときの、圧子への負荷荷重と押し込み深さを負荷時、除荷時にわたり連続的に測定することにより、負荷荷重 - 押し込み深さ曲線を得、この曲線から微小圧縮硬度・弾性率等のデータを得るものである。該装置を用いた測定方法は、(株)エリオニクス発行の ENT1100 操作マニュアルに記載されているが、具体的には以下の通りである。

使用圧子は $20 \mu m \times 20 \mu m$ 四方の平圧子を用い、測定環境は温度 $27^\circ C$ 、湿度 $60\% RH$ で測定した。最大荷重を $9.8 \times 10^{-4} N$ に設定し、 $9.8 \times 10^{-5} N/sec$ のスピードで荷重を掛けた。最大荷重 ($9.8 \times 10^{-4} N$) に到達後、 $0.1 sec$ の間、その荷重で放置した。該最大荷重到達後 $0.1 sec$ 経過時に変位している量を最大変位量 X_{100} (μm) とした。引き続き、上記最大荷重から $9.8 \times 10^{-5} N/sec$ のスピードで除荷し、荷重が 0 になったときの変位量 (μm) を求めた。上記最大変位量 X_{100} (μm) と荷重が 0 になったときの変位量 (μm) の差を求め、弾性変位量 Y (μm) とした。30

一方、最大荷重を $9.8 \times 10^{-4} N$ に設定し、 $9.8 \times 10^{-5} N/sec$ のスピードで荷重を掛け、荷重が $2.0 \times 10^{-4} N$ に達したときの変位量を X_{20} (μm) とした。40

実際の測定はセラミックセル上にトナーを塗布し、トナーがセル上に分散するように微小なエアーを吹き付ける。そのセルを装置にセットして測定する。

測定は、装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用画面 (横幅: $160 \mu m$ 縦幅: $120 \mu m$) に無機微粉体を有するトナー粒子が 1 粒子で存在しているもの選択する。変位量の誤差を極力無くすため、トナー粒子径 (D) が個数平均粒径 D_1 の $\pm 0.20 \mu m$ の範囲にあるもの ($D_1 + 0.20 \geq D \geq D_1 - 0.20$) を選択して測定する。なお、測定用画面から任意の無機微粉体を有するトナー粒子を選択するが、トナー粒子径の測定手段は超微小硬度計 ENT1100 付帯のソフトを用いてトナー粒子の長径と短径を測定し、それらから求められるアスペクト比 [(長径 + 短径) / 2] を D (μm) とした。

測定に際しては、トナー粒子径が上記条件をみたす、無機微粉体を有する任意のトナー

粒子 100 個を選んで最大変位量 X_{100} を測定し、得られた最大変位量 X_{100} (μm) の最大値、及び最小値から大きい順番又は小さい順番にそれぞれ 10 個のトナー粒子を除いた残り 80 個のトナー粒子をデータとして使用した。該選択されたトナー粒子 80 個についてそれぞれ最大変位量 X_{100} (μm) をトナー粒子径 D (μm) で除し、80 個の X_{100} / D の算術平均値を求め、 X_{100} / D とした。 X_{20} / D 、及び Y / X_{100} も同様に求めた。

本発明のトナー（実施例 1 のトナー A）の微小圧縮試験における荷重 - 変位曲線を表したグラフを図 1 に示す。

上記微小圧縮試験に関する上記種々条件は、トナー粒子の製造方法や製造条件、及びワックス成分の物性等を調節することで満たすことが可能である。

10

【0015】

本発明のトナーは、トナーのフローテスター昇温法による 100 の粘度が $1.5 \times 10^4 Pa \cdot s$ 以上 $4.5 \times 10^4 Pa \cdot s$ 以下であることが好ましい。また、上記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの 1 粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} N / sec$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} N$ を負荷したときに、荷重 - 変位曲線が屈曲点を有することが好ましい。更に、該屈曲点は、トナーが $2.0 \times 10^{-4} N$ 以上 $8.5 \times 10^{-4} N$ 以下の荷重を受けたときに生じるものであることが好ましく、 $2.0 \times 10^{-4} N$ 以上 $5.9 \times 10^{-4} N$ 以下の荷重を受けたときに生じるものであることが更に好ましい。

【0016】

本発明における「屈曲点」とは、図 1 で示すように、微小圧縮試験により得られた荷重 - 変位曲線において、グラフの傾き（「変位量の増加量」に対する「荷重の増加量」）が小さくなるポイントである。

20

具体的には、本発明における「屈曲点」は以下のように定めることが出来る。トナーの微小圧縮試験により得られた荷重 - 変位曲線において、変位量 x (μm) のときのトナーに掛かる荷重を $P(x)$ (N) とする。グラフ上の変位量 x の点と $(x - 0.2)$ の点を結んだ直線の傾きと、変位量 x の点と $(x + 0.2)$ の点を結んだ直線の傾きの比は、下記式(4)のよう関数 $f(x)$ で表すことができる。

【0017】

【数1】

式 (4)

30

$$0 \leq P \leq 9.8 \times 10^{-4}$$

$$f(x) = \frac{\frac{P(x+0.2) - P(x)}{(x+0.2) - x}}{\frac{P(x) - P(x-0.2)}{x - (x-0.2)}}$$

【0018】

本発明のトナーは、 P が $9.8 \times 10^{-4} N$ に達するまでに、 $f(x)$ が最小値 $f(x)_{min}$ を有する。このとき、 $f(x)_{min} = 0.5$ を満たし、 $f(x)_{min}$ となる変位量 x 時のグラフ上の点が本発明における「屈曲点」となる。すなわち、屈曲点までのグラフの傾き（「変位量の増加量」に対する「荷重の増加量」）より、屈曲点以降の傾きの方が小さいことを意味している。

40

【0019】

本発明のようにフローテスター昇温法で測定される粘度が低いトナーは、低温定着性や画像の光沢性に優位であるが、一方で耐ストレス性が低下することが一般的である。本発明のトナーは、トナーの微小圧縮試験において荷重 - 変位曲線が屈曲点を有しており、該屈曲点までの「傾きの大きい荷重 - 変位曲線部」は比較的小さい負荷には耐え、該屈曲点

50

以降の「傾きの小さい荷重 - 変位曲線部」は負荷に対して変形しやすいことを意味している。つまり、本発明のトナーは、低温定着性や画像の光沢性を満足しつつ、現像装置内で受けるストレスのような比較的小さい負荷には耐えることができる。屈曲点が 2.0×10^{-4} N より小さい荷重を受けたときに生じると、現像装置内で受けるストレスによるトナーの変形性は高くなり耐ストレス性が低下し、屈曲点が 8.5×10^{-4} N より大きい荷重を受けたときに生じると、比較的大きい負荷を受けた場合のトナーの変形性が低くなり転写性や画像の光沢性が低下する。

上記フローテスター昇温法による 100 の粘度、及び「屈曲点」に関する上記種々条件は、それぞれトナー粒子の製造方法や製造条件、及びワックス成分の物性等を調節することで満たすことが可能である。

10

【0020】

また、本発明のトナーは、トナーの 1 粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} / \text{sec}$ で荷重 9.8×10^{-4} N を負荷したときの最大変位量を X_{100} (μm) とし、弾性変位量を Y (μm) としたとき、 $0.300 Y / X_{100} = 0.500$ であることが好ましい。弾性変位量 Y (μm) は、負荷によりトナーが変形した後、除荷した際に元に戻る変位量である。即ち、定着工程のように熱が付与されてトナー粒子が完全に変形する場合は除かれるが、接觸転写のように圧がかかりトナー粒子が変形し得る転写工程や、現像装置内において過剰な摩擦の如き機械的ストレスが発生した場合、その直後に該ストレスが解除されたとき、トナーの該ストレスによる変形分の 30.0 ~ 50.0 % 程度は復元するということである。 Y / X_{100} が 0.300 より小さい場合は、ストレスを受けた後、異形粒子が発生しやすくなり転写ボソ等の画像欠陥が生じ好ましくない。一方、 Y / X_{100} が 0.500 より大きい場合は、ストレスを受けた部分の無機微粉体（外添剤）の付着状態が不均一になり、トナーの流動性や帶電性が低下し、好ましくない。

20

上記 Y / X_{100} は、ワックス成分の物性等を調節することで上記範囲を満たすことが可能である。

【0021】

本発明のトナーは、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーキューションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、メインピークの分子量（M1）が 10,000 ~ 80,000 であり、該分子量分布のチャートにおいてメインピークの分子量（M1）の高さを H(M1)、分子量 4,000 の高さを H(4,000) としたとき、 $H(4,000) : H(M1) = (0.100 ~ 0.950) : 1.000$ 、を満足していることが好ましい。即ち、分子量 4,000 前後の領域にある成分を含有していることが定着性の観点から好ましい。H(4,000) が H(M1) に対して 0.100 未満の場合は、低温定着性が低下し好ましくない。H(4,000) が H(M1) に対して 0.950 を超える場合には、耐オフセット性が低下して好ましくない。

30

【0022】

本発明に用いられるワックス成分は、炭化水素系ワックスを含み、且つ、該ワックス成分の含有量が結着樹脂の全量に対して 4.0 質量 % 以上 25 質量 % 以下であることが好ましい。ワックス成分の含有量が 4.0 質量 % より小さいと、定着時の離型性効果が十分に発揮できず、定着体が低温になった場合に、転写紙の巻きつきが起こりやすくなる。一方、25 質量 % より大きいと、現像装置内において過剰な摩擦の如き機械的ストレスを受けた場合、ワックス成分がトナー粒子表面に偏在しやすくなりカブリや融着といった弊害を生じやすくなる。

40

【0023】

更に、上記ワックス成分は、示差走査熱量測定（DSC）装置で測定される昇温時の DSC 曲線において、最大吸熱ピーク温度が 60 以上 120 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 62 以上 110 以下、更に好ましくは 65 以上 90 以下であるのが良い。最大吸熱ピーク温度が 60 未満の場合は、トナーの保存性及びカブリの如き現像性が低下する。一方、最大吸熱ピーク温度が 120 を超える場合は、トナ

50

一に与える可塑効果が少なく低温定着性が低下する。

【0024】

本発明に用いられるワックス成分としては、炭化水素系ワックスを含むことが好ましい。その他のワックス成分として、以下のものが挙げられる。アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、プロック化合物の如き誘導体。必要に応じて2種以上のワックス成分を併用しても良い。

【0025】

本発明に用いられる炭化水素系ワックスとしては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；フィッシャートロプシュ法によるフィッシャートロプシュワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体。誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのプロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。更に、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらワックス成分は単独で又は2種以上を併せて用いられる。

これらの中でも、フィッシャートロプシュ法による炭化水素系ワックスを使用した場合、特に接触現像における現像性を長期にわたり良好に維持した上で、耐高温オフセット性を良好に保ち得る。なお、これらの炭化水素系ワックスには、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0026】

本発明のトナーは、フロー式粒子像分析装置で測定される該トナーの円相当径（個数基準） $2.0 \mu m$ 以上の粒子における平均円形度が0.960以上0.995以下であることが好ましい。トナーの平均円形度が上記範囲を満たす場合、転写性に非常に優れる。これは、トナーと感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力に起因するトナーの感光体への付着力が低下するためと考えられる。更に、上記のような平均円形度であることにより、本発明の微小圧縮硬度を有するトナーの効果が発現しやすくなる。

上記トナーの平均円形度は、トナー粒子の製造方法や製造条件等を調節することで上記範囲を満たすことが可能である。

【0027】

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によって製造されることが好ましい。一般的な粉碎法により製造されるトナー粒子の場合、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加することは、技術的難易度が非常に高い。水系媒体中でトナー粒子を造粒する製造法は、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加しても、トナー粒子表面にワックス成分を存在させず、内包化することができる。これら製造法の中でも懸濁重合法はワックス成分のトナー粒子中への内包化による長期現像安定性、及び、溶剤を使用しないといった製造コスト面から最も好ましい製造方法の一つである。

【0028】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で最も好適な懸濁重合法を例示して、該トナー粒子の製造方法を説明する。重合性单量体、着色剤、ワックス成分及び必要に応じた他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行うことによってトナー粒子は製造される。上記重合開始剤は、重合性单量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性单量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【0029】

懸濁重合法により得られるトナー粒子は、ワックス成分を内包化している完全カプセル構造を有している。本発明のトナーは、微小圧縮硬度が図1で示されるような荷重-変位曲線で屈曲点を有することが好ましい。この屈曲点は、トナー粒子の内部構造が関係し、

10

20

30

40

50

該屈曲点までの傾きの大きい「荷重 - 変位曲線部」はシェル部、該屈曲点以降の傾きの小さい「荷重 - 変位曲線部」はコア部の変位を表していると推察される。更に、本発明のトナーにおいて、分子量分布、ワックス成分、該ワックス成分の含有量を好ましいものとすることで、微小圧縮試験時のシェル部・コア部の変位、及び弾性変位量Yを最適化することができ、本発明のトナーの特徴である微小圧縮硬度を最適化することができる。

【0030】

本発明に用いられる結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン - アクリル共重合体、スチレン - メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体が挙げられる。重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができます。10

【0031】

結着樹脂を生成するための重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン；o-(m-, p-)メチルスチレン、m-(p-)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。20

【0032】

これらの重合性単量体は、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版III-p 139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40以上75以下を示すように重合性単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75を超える場合は、定着性が低下する。30

【0033】

また、本発明のトナーに使用するトナー粒子を製造する場合においては、トナーのTHF可溶分が好ましい分子量分布を有するために、低分子量ポリマーを添加することが好ましい。低分子量ポリマーは、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(M_w)が2,000以上5,000以下の範囲で、且つ、 M_w/M_n が4.5未満、好ましくは3.0未満のものが好ましい。

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン - アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン - アクリル共重合体が挙げられる。40

上記低分子量ポリマーの好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下であり、より好ましくは5質量部以上30質量部以下である。

【0034】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如きカルボキシル基を有する極性樹脂を併用することができる。

例えば、懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向かう傾斜性をもって存在するように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。即ち、極性樹脂を添加することは、コアシェル構造50

のシェル部を強化することができるので、本発明のトナーの微小圧縮硬度を最適化することに貢献できる。

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 質量部以上 25 質量部以下であり、より好ましくは 2 質量部以上 15 質量部以下である。1 質量部未満ではトナー粒子中の極性樹脂の存在状態が不均一となりやすく、一方、25 質量部を超えるとトナー粒子の表面に形成される極性樹脂の層が厚くなるために、好ましくない。

【0035】

本発明に用いられる極性樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン・アクリル酸共重合体、スチレン・メタクリル酸共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、分子量 3,000 以上 10,000 以下にメインピークの分子量を有するポリエステル樹脂がトナー粒子の流動性、負摩擦帶電特性を良好にすることができるので好ましい。10

【0036】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーの THF 可溶成分の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

2 官能の架橋剤として、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、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 #200、#400、#600 の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA 日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたもの。20

【0037】

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。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テトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテート。これらの架橋剤の添加量は、重合性单量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.05 質量部以上 10 質量部以下、より好ましくは 0.1 質量部以上 5 質量部以下である。30

【0038】

本発明のトナーに用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネット、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤。40

【0039】

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性ビニル系单量体 100 質量部に対して 3 質量部以上 20 質量部以下である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10 時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0040】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。本発明50

に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる。

【0041】

シアノ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：1、C.I.ピグメントブルー15：2、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー。

10

【0042】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48：2、C.I.ピグメントレッド48：3、C.I.ピグメントレッド48：4、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド81：1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254。

20

【0043】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントイエロー-13、C.I.ピグメントイエロー-14、C.I.ピグメントイエロー-15、C.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-62、C.I.ピグメントイエロー-74、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-94、C.I.ピグメントイエロー-95、C.I.ピグメントイエロー-97、C.I.ピグメントイエロー-109、C.I.ピグメントイエロー-110、C.I.ピグメントイエロー-111、C.I.ピグメントイエロー-120、C.I.ピグメントイエロー-127、C.I.ピグメントイエロー-128、C.I.ピグメントイエロー-129、C.I.ピグメントイエロー-147、C.I.ピグメントイエロー-151、C.I.ピグメントイエロー-154、C.I.ピグメントイエロー-155、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-174、C.I.ピグメントイエロー-175、C.I.ピグメントイエロー-176、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-181、C.I.ピグメントイエロー-191、C.I.ピグメントイエロー-194。

30

【0044】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤／マゼンタ系着色剤／シアノ系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

該着色剤は、好ましくは重合性单量体又は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上2

40

50

0質量部以下添加して用いられる。

【0045】

本発明においては重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系着色剤やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

また、染料系着色剤の重合阻害性を抑制する方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、ポリオルガノシロキサン等）で処理を行っても良い。

【0046】

前記水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。

具体的には、無機系の分散安定剤の例としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。

また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンブン。

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム。

本発明のトナーに用いられる水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、無機系の難水溶性の分散安定剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散安定剤を用いることが好ましい。

【0047】

また、本発明においては、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の使用量は重合性単量体100質量部に対して、0.2質量部以上2.0質量部以下であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100質量部に対して300質量部以上3,000質量部以下の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0048】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散安定剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤の粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散安定剤を生成させて水系媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

【0049】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0050】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帶電スピードが速く、かつ、一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法に

10

20

30

40

50

より製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的でない荷電制御剤が特に好ましい。

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルфон酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、金属を含有するサリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性单量体又は結着樹脂100質量部に対して0.01質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

【0051】

本発明のトナー粒子には流動性向上剤として、無機微粉体が添加されている。

本発明のトナー粒子に外添する無機微粉体としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体が挙げられる。該無機微粉体の中でもシリカ微粉体及び酸化チタン微粉体が好ましい。

【0052】

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

【0053】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子に外添される。無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0054】

無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリ

10

20

30

40

50

コーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

その中でも、シリコーンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時に或いは処理した後に、シリコーンオイルにより処理したシリコーンオイル処理された疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0055】

以下、本発明に係る微小圧縮硬度以外の各種測定方法について説明する。

(1) フローテスター昇温法によるトナーの100℃の粘度の測定法

フローテスター昇温法によるトナーの100℃の粘度は、フローテスターCFT-500D（株式会社島津製作所製）を用い、該装置の操作マニュアルに従い、下記の条件で測定を行った。

- ・サンプル：トナーを1.0g秤量し、これを直径1cmの加圧成型器により荷重20kNで1分間加圧することで成型してサンプルとする。

- ・ダイ穴径：1.0mm

- ・ダイ長さ：1.0mm

- ・シリンダ圧力： 9.807×10^5 (Pa)

- ・測定モード：昇温法

- ・昇温速度：4.0 / min

上記の方法により、50～200℃におけるトナーの粘度(Pa·s)を測定し、100℃の粘度(Pa·s)を求めた。

【0056】

(2) トナーの個数平均粒径(D_1)の測定法

トナーの個数平均粒径(D_1)は、コールターマルチサイザー(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パソコンコンピューター(NEC製)を接続し、該装置の操作マニュアルに従い測定した。

具体的には、先ず、電解液として1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整した。電解液としては、市販のISOTON R-II(コールター・サイエンティフィックジャパン社製)も使用できる。前記電解水溶液100mlに測定試料(トナー)を5mg、及びコンタミノン水溶液(和光純薬工業株式会社製)0.1mlを加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1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100μmアーチャーを用いて、2.0μm以上のトナー粒子の体積、個数を測定して個数平均粒径(D_1)を求める。

【0057】

(3) トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布及び分子量の測定法

本発明のトナーのTHF可溶分の分子量分布及び分子量は、GPC測定装置(HLC-8120GPC 東ソー(株)社製)を用い、該装置の操作マニュアルに従い、下記の測定条件で測定した。

<測定条件>

- ・カラム(昭和电工株式会社製)：Shodex GPC KF-801, Shodex GPC KF-802, Shodex GPC KF-803, Shodex GPC KF-804, Shodex GPC KF-805, Shodex GPC KF-806, Shodex GPC KF-807(直径8.0mm、長さ30cm)の7連

- ・温度：40

- ・流速：0.6ml/min

- ・検出器：RI

- ・サンプル濃度：0.1質量%の試料を10μl

10

20

30

40

50

サンプル調製は、測定対象のトナー試料をテトラヒドロフラン(THF)中に入れ、6時間放置した後、充分に振とうし(試料の合一体がなくなるまで)、更に1日以上静置して行った。そして、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45μm)を通過させたものをGPC測定用試料とした。検量線は、単分散ポリスチレン標準試料、例えば東ソー社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを、少なくとも10点程度用いて作成した分子量校正曲線を使用した。

【0058】

(4) ワックス成分の示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時のDSC吸熱曲線における最大吸熱ピーク温度の測定法

ワックス成分のDSC装置で測定される昇温時のDSC吸熱曲線における最大吸熱ピーク温度の測定は、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7又はTAインスツルメンツジャパン社製のDSC-2920が利用できる。本発明においては、TAインスツルメンツジャパン社製DSC-2920を用い、該装置の操作マニュアルに従い実施した。具体的には、測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、20から振幅±1.5°、周期1/minのモジュレーションをかけながら昇温速度2°/minで180°まで昇温し、得られた昇温時のDSC曲線からワックス成分の最大吸熱ピーク温度を得た。

【0059】

(5) トナーの平均円形度の測定法

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(東亜医用電子社製)を用い、該装置の操作マニュアルに従って下記項目の測定を行い、下記式を用いて算出した。

【0060】

【数2】

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

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

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定義する。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は1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0061】

円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点iでの円形度(中心値)をc_i、測定粒子数をmとすると、次式から算出される。

【0062】

【数3】

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

【0063】

具体的な測定方法としては、まず、容器中に予め不純固体物などを除去したイオン交換水10mlを用意する。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0.02g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「Tetora 150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40°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

10

20

30

40

50

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 μm ラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

トナーの円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー濃度が 3 0 0 0 ~ 1 万個 / μl となる様に該分散液濃度を再調整し、トナーを 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 2 μm 未満のデータをカットして、トナーの円相当径（個数基準）2 . 0 μm 以上の粒子における平均円形度を求める。

【実施例】

【0 0 6 4】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。 10

【0 0 6 5】

<実施例 1 >

スチレン単量体 1 0 0 質量部に対して、C . I . Pigment Blue 15 : 3 を 1 6 . 5 質量部、ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E 8 8 (オリエント化学工業社製)〕を 3 . 0 質量部用意した。これらを、アトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径 1 . 2 5 mm のジルコニアビーズ(1 4 0 質量部)を用いて 2 0 0 r p m にて 2 5 で 1 8 0 分間攪拌を行い、マスター バッチ分散液 1 を調製した。

一方、イオン交換水 7 1 0 質量部に 0 . 1 M - Na₃PO₄ 水溶液 4 5 0 質量部を投入し 6 0 に加温した後、1 . 0 M - CaCl₂ 水溶液 6 7 . 7 質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。 20

・マスター バッチ分散液 1	4 0 質量部
・スチレン単量体	2 8 質量部
・n - ブチルアクリレート単量体	1 8 質量部
・低分子量ポリスチレン (Mw = 3 , 0 0 0 、 Mn = 1 , 0 5 0 、 Tg = 5 5)	2 0 質量部
・炭化水素系ワックス (フィッシャートロプショウワックス、最大吸熱ピーク = 7 8 、 Mw = 7 5 0)	9 質量部
・ポリエステル樹脂 (テレフタル酸 : イソフタル酸 : プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) : エチレンオキサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) = 3 0 : 3 0 : 3 0 : 1 0 の重縮合物、酸価 1 1 、 Tg = 7 4 、 Mw = 1 1 , 0 0 0 、 Mn = 4 , 0 0 0)	5 質量部 30

上記材料を 6 5 に加温し、TK 式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5 , 0 0 0 r p m にて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 %トルエン溶液 7 . 0 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 6 5 、 N₂ 霧囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 1 0 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 6 7 に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が 9 0 % に達したところで、0 . 1 m o l / リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体の pH を 9 に調整した。更に昇温速度 4 0 / h で 8 0 に昇温し 4 時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加え pH を 1 . 4 にし、6 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度 4 0 にて 4 8 時間乾燥し、シアン色のトナー粒子(A)を得た。 40

このトナー粒子(A) 1 0 0 質量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体 1 . 0 質量部(数平均一次粒子径: 7 nm)、ルチル型酸化チタン微粉体 0 . 1 5 質量部(数平均一次粒子径: 3 0 nm)をヘンシェルミキサー(三井鉱山社 50

製)で5分間乾式混合して、本発明のトナー(A)を得た。

【0066】

上記トナー(A)について、後述する(1)~(11)の各評価を実施した。

定着性評価を行ったところ、低温定着性、高温オフセット性、巻きつき性について、良好な結果が得られた。更に、画像の光沢性を測定したところ、非常に高光沢性を有し、艶やかな画像であることが確認できた。

耐久試験を行い、耐久終了時の状態を評価したところ、画像濃度は低下することなく初期と同等であり、画像カブリが発生することもなかった。転写効率も良好で、2次色画像の画像均一性についても良好であった。また、部材汚染は全く見られず、耐久評価終了時まで画像欠陥が発生することはなくきれいな画像が得られた。

また、温度53℃下におけるトナーの保存試験においても良好な結果が得られた。上記結果を表2に示す。

【0067】

以下に、具体的な評価方法を示す。

評価機としてLBP-2510(キヤノン社製)の改造機(改造部分は、プロセススピードを190mm/secとし、定着温度を190℃としたこと)を使用し、各環境下にて画像評価を行った。評価は、カートリッジに表1に記載の各トナーを190g充填しシアンステーションに装着し、その他のステーションにはダミーカートリッジを装着して評価を実施した。

【0068】

(1) 低温定着性

評価には、定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。常温常湿(N/N:温度23.5℃, 湿度60%RH)環境下にてX×64g/m²紙を用いて評価を行った。未定着画像のトナーのり量が0.6mg/cm²となるように調製した後、温度130~200℃の範囲を温度5℃間隔で設定した定着温度で、A4紙中に5cm角のベタ画像を9点出力させた。その画像を4.9kPaの荷重をかけシルボン紙で5回往復し、濃度低下率が20%以上となる温度を定着下限温度として評価した。A, BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、DおよびEは使用上問題となるレベルである。

A: 定着下限温度が、145℃未満

B: 定着下限温度が、145℃以上、155℃未満

C: 定着下限温度が、155℃以上、165℃未満

D: 定着下限温度が、165℃以上、175℃未満

E: 定着下限温度が、175℃以上

【0069】

(2) 耐高温オフセット性

評価には、定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。常温常湿(N/N:温度23.5℃, 湿度60%RH)環境下にてX×75g/m²紙を用いて評価を行った。未定着画像のトナーのり量が0.6mg/cm²となるように調製した後、170~200℃の範囲を温度5℃間隔で設定した定着温度で、A4横置きで先端から5cmの全域が画像濃度0.5のハーフトーン、それ以外がベタ白という画像を出力させた。この際の白地部に現れるオフセットのレベルを目視確認した。A, BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、DおよびEは使用上問題となるレベルである。

A: オフセットが全く発生しない

B: 定着温度200℃で、A4縦置きで通紙した部分以外の端部にうっすらとオフセットが発生した。

C: 定着温度200℃で、長手方向全域に、オフセットが発生した。

D: 定着温度190℃で、A4縦置きで通紙した部分以外の端部にうっすらとオフセットが発生した。

E: 定着温度190℃で、長手方向全域に、オフセットが発生した。

10

20

30

40

50

【0070】

(3) 定着ローラー巻きつき性

常温常湿 (N / N : 温度 23.5, 湿度 60% RH) 環境下にて $X \times 64 \text{ g} / \text{m}^2$ 紙を用いて評価を行った。転写紙先端から 1 mm の位置から、トナーのり量 $1.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のベタ画像を載せ、未定着画像を得た。これを、キヤノン製複合機IRC3200の定着機を用いて定着させた。この時、定着温度を 175 から 5 ずつ低下させて定着させたとき、転写紙が定着ローラーに巻きつく温度を定着ローラー巻きつき温度とした。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

A : 155 以下

10

B : 160

C : 165

D : 170

E : 175 以上

【0071】

(4) 画像光沢性

常温常湿 (N / N : 温度 23.5, 湿度 60% RH) 環境下にて、 $X \times 75 \text{ g} / \text{m}^2$ 紙を用いてトナーのり量が $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であるベタ画像を作成し、「PG-3D」(日本電色工業株式会社製)を用いて、測定光学部角度 75° における定着画像の光沢度を測定した。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

20

A : 25 以上

B : 20 以上、25 未満

C : 18 以上、20 未満

D : 15 以上、18 未満

E : 15 未満

【0072】

(5) 画濃濃度

評価機として LBP-2510 (キヤノン社製) の改造機 (改造部分は、プロセススピードを 190 mm/sec としたこと) を使用し、常温常湿 (N / N : 温度 23.5, 湿度 60% RH) 環境下、高温高湿 (H / H : 温度 30, 湿度 80% RH) 環境下、及び低温低湿 (L / L : 温度 15, 湿度 10% RH) 環境下にて、 $X \times 75 \text{ g} / \text{m}^2$ 紙を用いて 2% の印字比率の画像を 10,000 枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了時にベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が 0.00 の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

30

A : 1.40 以上

B : 1.30 以上、1.40 未満

C : 1.20 以上、1.30 未満

D : 1.10 以上、1.20 未満

E : 1.10 未満

40

【0073】

(6) 画像力プリ

評価機として LBP-2510 (キヤノン社製) の改造機 (改造部分は、プロセススピードを 190 mm/sec としたこと) を使用し、常温常湿 (N / N : 温度 23.5, 湿度 60% RH) 環境下、高温高湿 (H / H : 温度 30, 湿度 80% RH) 環境下、及び低温低湿 (L / L : 温度 15, 湿度 10% RH) 環境下にて、 $X \times 75 \text{ g} / \text{m}^2$ 紙を用いて 2% の印字比率の画像を 10,000 枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了時に白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER M

50

ODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度(反射率Ds(%))と転写紙の白色度(平均反射率Dr(%))の差から、カブリ濃度(%)($=Dr(%) - Ds(%)$)を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。A, BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、DおよびEは使用上問題となるレベルである。

A : 0 . 5 %未満

B : 0 . 5 %以上 1 . 0 %未満

C : 1 . 0 %以上 1 . 5 %未満

D : 1 . 5 %以上 5 . 0 %未満

E : 5 . 0 %以上

10

【0074】

(7) 転写効率

評価機としてLBP-2510(キヤノン社製)の改造機(改造部分は、プロセススピードを190mm/secとしたこと)を使用し、常温常湿(N/N:温度23.5, 湿度60%RH)環境下、及び高温高湿(H/H:温度30, 湿度80%RH)環境下にて、 $X \times 75\text{ g/m}^2$ 紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了時にベタ画像を出力する際、ドラム上のトナー量と転写紙上のトナー量との重量変化から転写効率を求めた(ドラム上トナー量が全量転写紙上に転写された場合を転写効率100%とする。)A, BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、DおよびEは使用上問題となるレベルである。

20

A : 転写効率が95%以上

B : 転写効率が90%以上 95%未満

C : 転写効率が80%以上 90%未満

D : 転写効率が70%以上 80%未満

E : 転写効率が70%未満

【0075】

(8) 感光体のクリーニング性

評価機としてLBP-2510(キヤノン社製)の改造機(改造部分は、プロセススピードを190mm/secとしたこと)を使用し、常温常湿(N/N:温度23.5, 湿度60%RH)環境下、及び低温低湿(L/L:温度15, 湿度10%RH)環境下にて、 $X \times 75\text{ g/m}^2$ 紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価中のクリーニング不良による画像欠陥を目視評価で判断した。A, BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、DおよびEは使用上問題となるレベルである。

30

A : 全くクリーニング不良が存在しない。

B : ドラム上に1mm長さ以下のクリーニング不良が数点存在するが、画像上全く問題ない。

C : ドラム上に1~4mm長さのクリーニング不良が数点存在し、画像上うっすら発生しているものの実使用上問題となるレベルではない。

D : ドラム上に4mm長さより長いクリーニング不良が10点以上存在し、画像上にも発生し、問題となるレベル。

40

E : ドラム上に1mm径より大きいクリーニング不良が全面に存在し、画像上も多数発生し、問題となるレベルであり実使用に耐えない。

【0076】

(9) 感光ドラムに対する帯電ローラー汚染

評価機としてLBP-2510(キヤノン社製)の改造機(改造部分はプロセススピードを190mm/secとし、定着温度を190としたこと)を使用し、常温常湿(N/N:温度23.5, 湿度60%RH)環境下、及び低温低湿(L/L:温度15/湿度10%RH)環境下にて、 $X \times 75\text{ g/m}^2$ 紙を用いて2%の印字比率の画像を10,000枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了後に感光ドラムに

50

対する帯電ローラーの観察を行った。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

A : 帯電ローラーの表面が、全く汚染していない。

B : 帯電ローラーの表面が、わずかに汚染しているが画像欠陥は全く発生していない。

C : 帯電ローラーの表面が、汚染しており画像欠陥もわずかに発生している。

D : 帯電ローラーの表面が、汚染が目立ち、画像欠陥も目立つ。

E : 帯電ローラーの表面が、汚染がひどく、顕著な画像欠陥が生じている。

【 0 0 7 7 】

(1 0) 規制部材 (= 現像ブレード) 汚染

評価機として L B P - 2 5 1 0 (キヤノン社製) の改造機 (改造部分は、プロセススピードを 1 9 0 mm / sec としたこと) を使用し、常温常湿 (N / N : 温度 2 3 . 5 , 湿度 6 0 % R H) 環境下、及び高温高湿 (H / H : 温度 3 0 , 湿度 8 0 % R H) 環境下にて、X × 7 5 g / m² 紙を用いて 2 % の印字比率の画像を 1 0 , 0 0 0 枚までプリントアウトする画出し試験において、耐久評価終了後に規制部材 (= 現像ブレード) の観察を行った。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

A : 全く汚染していない。

B : わずかに汚染しているが画像欠陥は全く発生していない。

C : 汚染しており画像欠陥もわずかに発生している。

D : 汚染が目立ち、画像欠陥も目立つ。

E : 汚染がひどく、顕著な画像欠陥も発生している。

【 0 0 7 8 】

(1 1) プロッキング試験 (保存性試験)

5 0 cc のポリカップにトナーを 1 0 g 入れた。これを温度 5 3 の恒温槽に 7 2 時間放置した時のトナーの状態を下記のごとく目視判断した。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

A : まったくプロッキングしておらず、初期とほぼ同様の状態。

B : 若干、凝集気味であるが、ポリカップの回転で崩れる状態であり、特に問題とならない。

C : 凝集気味であるが、手で崩してほぐれる状態。

D : 凝集が激しい。

E : 固形化している。

【 0 0 7 9 】

< 実施例 2 ~ 6 >

ワックスの種類、性質及び添加量を表 1 に示すように変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (B) 、 (C) 、 (D) 、 (E) 及び (F) を得た。使用するトナーを各実施例で得られたトナーに変更する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

< 実施例 7 >

常圧下で残存モノマーをトナー粒子から留去することに変更する以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (G) を得た。トナー (G) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

< 実施例 8 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、低分子量ポリスチレン (Mw = 3 , 0 0 0 , Mn = 1 , 0 5 0 , Tg = 5 5) の添加量を 5 . 0 質量部に、スチレン单量体の添加量を 4 3 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 %トルエン溶液の添加量を 7 . 4 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (H) を得た。トナー (H) を使用する以外

10

20

30

40

50

は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

< 実施例 9 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、ポリエステル樹脂の添加量を 7 . 0 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液の添加量を 7 . 5 質量部に、炭化水素系ワックスの物性を最大吸熱ピークの温度が 5 7 であり M_w が 7 1 0 である炭化水素系ワックスに変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (I) を得た。トナー (I) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

10

< 実施例 10 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、ポリエステル樹脂の添加量を 3 . 5 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液の添加量を 6 . 5 質量部に、炭化水素系ワックスを最大吸熱ピーク温度が 1 2 9 であり M_w が 1 7 , 0 0 0 である炭化水素系ワックス (ポリプロピレンワックス) に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (J) を得た。トナー (J) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

20

< 実施例 11 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、低分子量ポリスチレン (M_w = 3 , 0 0 0 , M_n = 1 , 0 5 0 , T_g = 5 5) の添加量を 1 0 質量部に、スチレン单量体の添加量を 3 3 . 5 質量部に、n - ブチルアクリレート单量体の添加量を 2 2 . 5 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液の添加量を 7 . 2 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (K) を得た。トナー (K) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 12 >

30

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、低分子量ポリスチレン (M_w = 3 , 0 0 0 , M_n = 1 , 0 5 0 , T_g = 5 5) の添加量を 3 0 質量部に、スチレン单量体の添加量を 2 3 . 4 質量部に、n - ブチルアクリレート单量体の添加量を 1 2 . 6 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液の添加量を 6 . 5 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のトナー (L) を得た。トナー (L) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

< 比較例 1 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、スチレン单量体の添加量を 4 8 質量部に変えること、低分子量ポリスチレンを添加しないこと、炭化水素系ワックス (フィッシャートロプシュワックス) の代わりにエステルワックス (ベヘン酸ベヘニル : 最大吸熱ピーク = 7 2 、 M_w = 7 0 0) を 9 . 0 質量部添加すること、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液の添加量を 7 . 8 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較トナー (a) を得た。トナー (a) を使用する以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を、表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

< 比較例 2 >

実施例 1 の重合性单量体組成物の調製において、スチレン单量体を添加しないこと、低分子量ポリスチレン (M_w = 3 , 0 0 0 , M_n = 1 , 0 5 0 , T_g = 5 5) の添加量を 4

40

50

8質量部に変更すること、ワックスの添加量を13.5質量部に変更すること、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液の添加量を4.0質量部に変更すること以外は、実施例1と同様にして、比較トナー(b)を得た。トナー(b)を使用する以外は、実施例1と同様に評価を行った。結果を、表2に示す。

【0088】

<比較例3>

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を分級してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子に、実施例1と同様にして無機微粉体を外添し、比較トナー(c)を得た。トナー(c)を使用する以外は、実施例1と同様に評価を行った。結果を、表2に示す。

・接着樹脂

100質量部

[スチレン-n-ブチルアクリレート共重合樹脂(Mw = 30,000、Tg = 62)]

)

・C.I.Pigment Blue 15:3

5質量部

・ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物

3質量部

〔オリエント化学工業社製：ボントロンE88〕

・エステルワックス

5.0質量部

(ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク = 72、Mw = 700)

【0089】

<比較例4>

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、得られた微粉碎物を分級してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子に、実施例1と同様にして無機微粉体を外添し、比較トナー(d)を得た。トナー(d)を使用する以外は、実施例1と同様に評価を行った。結果を、表2に示す。

・接着樹脂

100質量部

[スチレン-n-ブチルアクリレート共重合樹脂(Mw = 30,000、Tg = 62)]

)

・C.I.Pigment Blue 15:3

5質量部

・ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物

3質量部

〔オリエント化学工業社製：ボントロンE88〕

・エステルワックス

5質量部

(ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク = 72、Mw = 700)

【0090】

上記実施例、及び比較例の主なトナー処方内容、及びトナーの物性については、表1にまとめた。更に、トナーの微小圧縮硬度測定結果について、代表例として、トナーA(実施例1)、比較トナーa(比較例1)、比較トナーd(比較例4)の測定グラフを図1~3に示す。

【0091】

10

20

30

40

【表1】

トナーNo.	D ₁ (μm)	微小圧縮硬度		分子量分布		ワックス成分		平均円形度	トナー製法					
		X ₁₀₀ /D	X ₂₀ /D	屈曲点荷重	Y/X ₁₀₀	100°C粘度 (Pa·s)	H(4,000)/H(M1)	種類	添加量 (質量部)	最大吸熱ビーカ				
実施例1	A	5.1	0.550	0.040	有	4.2×10 ⁻⁴ N	0.400	3.1×10 ⁴	0.460	フジンヤーロブショウワクス	9.0	78°C	0.982	懸濁重合法
実施例2	B	5.0	0.620	0.039	有	4.3×10 ⁻⁴ N	0.290	2.7×10 ⁴	0.450	フジンヤーロブショウワクス	9.0	58°C	0.980	懸濁重合法
実施例3	C	5.2	0.450	0.041	有	4.5×10 ⁻⁴ N	0.380	3.4×10 ⁴	0.470	ホリブロヒレントワクス	9.0	129°C	0.978	懸濁重合法
実施例4	D	5.1	0.510	0.040	有	5.0×10 ⁻⁴ N	0.390	3.4×10 ⁴	0.450	フジンヤーロブショウワクス	3.5	78°C	0.979	懸濁重合法
実施例5	E	5.2	0.590	0.038	有	3.8×10 ⁻⁴ N	0.420	2.8×10 ⁴	0.460	フジンヤーロブショウワクス	16	78°C	0.978	懸濁重合法
実施例6	F	5.3	0.630	0.040	有	4.3×10 ⁻⁴ N	0.280	2.8×10 ⁴	0.430	エスルワクス	9.0	72°C	0.979	懸濁重合法
実施例7	G	5.0	0.520	0.041	有	4.1×10 ⁻⁴ N	0.420	3.1×10 ⁴	0.460	フジンヤーロブショウワクス	9.0	78°C	0.996	懸濁重合法
実施例8	H	6.0	0.410	0.030	有	6.0×10 ⁻⁴ N	0.350	4.4×10 ⁴	0.220	フジンヤーロブショウワクス	9.0	78°C	0.977	懸濁重合法
実施例9	I	5.0	0.690	0.032	有	5.8×10 ⁻⁴ N	0.290	2.8×10 ⁴	0.420	フジンヤーロブショウワクス	9.0	57°C	0.978	懸濁重合法
実施例10	J	5.1	0.540	0.050	有	2.2×10 ⁻⁴ N	0.510	4.3×10 ⁴	0.470	ホリブロヒレントワクス	9.0	129°C	0.977	懸濁重合法
実施例11	K	5.2	0.530	0.055	有	1.9×10 ⁻⁴ N	0.480	3.2×10 ⁴	0.350	フジンヤーロブショウワクス	9.0	78°C	0.976	懸濁重合法
実施例12	L	5.1	0.420	0.033	有	6.2×10 ⁻⁴ N	0.350	3.6×10 ⁴	0.500	フジンヤーロブショウワクス	9.0	78°C	0.977	懸濁重合法
比較例1	a	6.4	0.300	0.036	有	6.1×10 ⁻⁴ N	0.350	5.0×10 ⁴	0.070	エスルワクス	9.0	72°C	0.977	懸濁重合法
比較例2	b	5.1	0.820	0.056	有	1.9×10 ⁻⁴ N	0.260	2.5×10 ⁴	0.960	フジンヤーロブショウワクス	13.5	78°C	0.974	粉碎法
比較例3	c	5.4	0.490	0.111	無	—	0.520	4.6×10 ⁴	0.060	エスルワクス	5.0	72°C	0.965	粉碎法
比較例4	d	5.2	0.630	0.097	無	—	0.390	4.4×10 ⁴	0.060	エスルワクス	5.0	72°C	0.958	粉碎法

【0092】

【表2】

	トナー-No.	低温定着性		耐高温 オフセット性		画像光沢性		巻きつき性		画像濃度		画像力アブリ		
		N/N	H/H	N/N	H/H	B	A	B	A	B	L/L	N/N	H/H	L/L
実施例1	A	A	C	A	A	B	C	B	A	B	A	A	C	A
実施例2	B	A	C	A	A	B	C	B	A	A	A	A	A	A
実施例3	C	C	B	A	A	B	C	A	A	B	A	C	C	C
実施例4	D	B	C	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例5	E	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	F	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	G	C	B	A	A	C	B	B	A	B	A	A	A	A
実施例8	H	B	C	B	B	B	A	A	A	B	B	B	B	C
実施例9	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
実施例10														
実施例11														
実施例12														
比較例1	a	D	A	C	B	D	A	B	D	A	B	A	B	C
比較例2	b	A	B	C	B	C	B	A	B	C	B	C	C	C
比較例3	c	B	C	B	C	B	A	B	C	C	B	C	C	C
比較例4	d	B	C	B	C	B	A	B	C	C	B	C	C	C
	トナー-No.	転写効率		クリーニング性		帶電ローラ汚染		現像フレード汚染		プロッキング*				
		N/N	H/H	N/N	L/L	N/N	L/L	N/N	H/H	A	C	A	C	
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
実施例2	B	A	B	A	A	A	A	A	B	A	C	A	C	
実施例3	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
実施例4	D	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C	
実施例5	E	A	A	B	A	A	A	A	C	C	B	A	A	
実施例6	F	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	
実施例7	G	B	C	B	B	B	A	A	A	B	C	C	C	
実施例8	H	A	B	B	B	B	A	A	A	B	C	A	A	
実施例9	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	A	A	
実施例10												D	E	
実施例11												B	B	
実施例12												D	D	
比較例1	a	B	C	D	E	B	C	D	E	A	C	C	C	
比較例2	b	B	C	D	E	B	C	D	E	A	C	C	C	
比較例3	c	C	D	E	F	C	D	E	F	A	B	C	C	
比較例4	d	D	E	F	G	D	E	F	G	A	B	C	C	

【表2】

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】実施例1のトナーAの微小圧縮試験における荷重-変位曲線である。

【図2】比較例1の比較トナーaの微小圧縮試験における荷重-変位曲線である。

【図3】比較例4の比較トナーdの微小圧縮試験における荷重-変位曲線である。

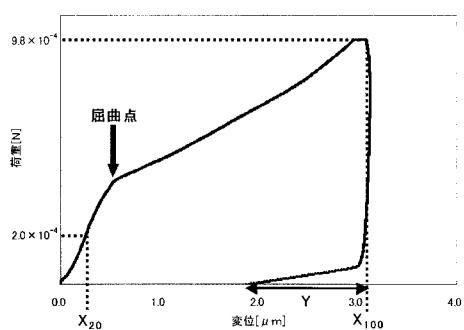
10

20

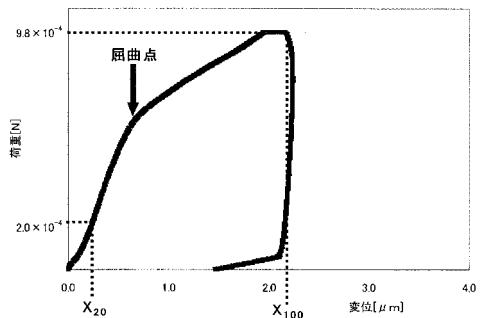
30

40

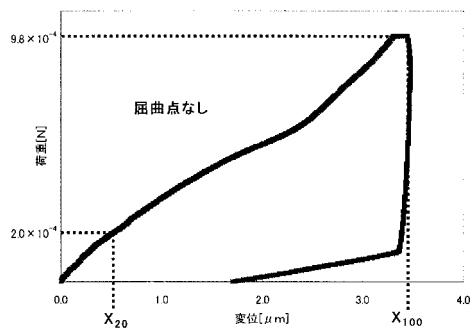
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 3 7 4

(72)発明者 登坂 恵美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 谷内 信也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 池田 直隆

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 野中 克之

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 橋本 康弘

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

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開2006-313302 (JP, A)

特開平10-333359 (JP, A)

特開2005-338133 (JP, A)

特開2003-202706 (JP, A)

特開2006-221023 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8

G 0 3 G 9 / 0 8 7