

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6762706号  
(P6762706)

(45) 発行日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月11日(2020.9.11)

(51) Int.Cl. F1  
G03G 9/097 (2006.01) G03G 9/097 365

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-237662 (P2015-237662)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-102396 (P2017-102396A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年6月8日 (2017.6.8)	(74) 代理人	110002860
審査請求日	平成30年12月3日 (2018.12.3)		特許業務法人秀和特許事務所
		(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	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】

結着樹脂と結晶性材料と着色剤とを含有するトナー粒子を有するトナーであって、  
 該結晶性材料が、エステルワックスを含み、  
 該トナー粒子中の該エステルワックスの含有量が、該トナー粒子中の該結着樹脂100質量部に対し、5質量部以上25質量部以下であり、  
 走査透過型電子顕微鏡により観察されるトナー断面において、  
 該トナーの長径をR(μm)、該結晶性材料ドメインの長径をr(μm)とし、下記式(i i)を満たすドメインをドメインAとし、下記式(i i i)を満たすドメインをドメインBとしたときに、  
 該ドメインA及び該ドメインBが同時に存在するトナーが50個数%以上あり、  
 該トナーの長径Rの相加平均値が下記式(i)を満たし、  
 一つのトナー断面当りの該ドメインBの個数が、20個以上300個以下であることを特徴とするトナー。

(i)  $4 \mu m < R < 12 \mu m$

(i i)  $0.225 < \frac{r}{R} < 0.3125$

(i i i)  $0.0125 < \frac{r}{R} < 0.0625$

【請求項2】

前記式(i i i)が、下記式(i i i)'である請求項1に記載のトナー。

(i i i)'  $0.0125 < \frac{r}{R} < 0.0375$

## 【請求項3】

前記ドメインBのアスペクト比が0.8以上である請求項1又は2に記載のトナー

## 【請求項4】

前記エステルワックスがエステル化合物を含有し、

前記エステルワックスのGC-MASS又はMALDI TOF MASSで測定された組成分布において、含有割合が最も多い該エステル化合物の、該エステルワックスの全量に対する含有割合が40質量%以上80質量%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項5】

前記エステルワックスは、構造中に2つ以上のエステル結合を有する多官能エステルワックスである請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

10

## 【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、磁気記録法など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、電子写真法を用いた複写装置やプリンター等の画像形成装置は、使用目的及び使用環境の多様化が進むと共に、更なる省エネ性能が求められている。その為、より高速化、高画質化、小型化が求められており、装置のプロセススピードはますます加速している。

20

しかし、プロセススピードが加速することによって、とりわけ画出し初期の定着器が十分に暖気運転されていない状態において、定着器からメディアへ最後まで熱が伝わりきらずに発生する定着不良である、いわゆる紙後端部擦り不良という問題が発生する。

トナーによる紙後端部擦り不良の改善という観点では、より低温定着性が向上するトナーがまず挙げられる。その手段として、結着樹脂の改良やワックス等の結晶性物質の改良等が行われている。

## 【0003】

ここでワックス等の結晶性物質について着目すると、結晶性物質を多量に用いることにより溶解時の粘度が低下し、定着性が良化することが一般的に知られている。一方、それらを多量に用いると耐久性や保存性が劣り易いという問題があり両者はトレードオフの関係にあった。

30

定着性を良化する手法はこれまで数多く提案されている。例えば特許文献1では結晶性ポリエステルとワックスの面積比を規定することで低温定着性に優れたトナーが開示されている。

また、特許文献2においては結晶性ポリエステルと離型剤の面積比及び接触状態を制御することにより低温定着性を良化しており、特許文献3においてもワックス粒子の粒径分布と大きさを規定することで定着性を改善している。

## 【先行技術文献】

40

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2011-145587号公報

【特許文献2】特開2008-33057号公報

【特許文献3】特開2006-84674号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特許文献1に関しては、トナー内部の結晶性材料の存在状態について十分言及されておらず、特に紙後端部擦り不良や耐久性において更なる改良の余地があった

50

。また、特許文献 2, 3 に関しては、長期使用時のトナーの状態について十分言及されておらず、耐久性に対して十分であると言えない。

本発明の目的は、上記問題を解決することにある。具体的には、画出し初期の紙後端部擦りに優れ、かつ低温低湿環境における長期使用においても、安定した画像濃度及びカブリのない良好な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】

【0006】

結着樹脂と結晶性材料と着色剤とを含有するトナー粒子を有するトナーであって、  
 該結晶性材料が、エステルワックスを含み、  
 該トナー粒子中の該エステルワックスの含有量が、該トナー粒子中の該結着樹脂 100 10  
 質量部に対し、5 質量部以上 25 質量部以下であり、  
 走査透過型電子顕微鏡により観察されるトナー断面において、  
 該トナーの長径を  $R$  ( $\mu\text{m}$ )、該結晶性材料ドメインの長径を  $r$  ( $\mu\text{m}$ ) とし、  
 下記式 (i i) を満たすドメインをドメイン A とし、下記式 (i i i) を満たすドメイ  
 ンをドメイン B としたときに、  
 該ドメイン A 及び該ドメイン B が同時に存在するトナーが 50 個数% 以上あり、  
 該トナーの長径  $R$  の相加平均値が下記式 (i) を満たし、  
 一つのトナー断面当りの該ドメイン B の個数が、20 個以上 300 個以下であることを  
 特徴とするトナー。

(i)  $4\mu\text{m} < R < 12\mu\text{m}$  20

(i i)  $0.225 < r/R < 0.3125$

(i i i)  $0.0125 < r/R < 0.0625$

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば画出し初期の紙後端部擦りに優れ、特に低温低湿環境における長期使用  
 においても、安定した画像濃度及びカブリのない良好な画像が得られるトナーを提供する  
 ことができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】画像形成装置の一例を示す模式図 30

【図 2】画像濃度の測定部位を示す図

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明者らは、結晶性材料のトナー粒子中の存在状態を制御し、結晶化を促進させるこ  
 とにより課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下のと  
 おりである。

結着樹脂と結晶性材料と着色剤とを含有するトナーであって、  
 走査透過型電子顕微鏡により観察されるトナー断面において、  
 該トナーの長径を  $R$  ( $\mu\text{m}$ )、該結晶性材料ドメインの長径を  $r$  ( $\mu\text{m}$ ) とし、  
 下記式 (i i) を満たすドメインをドメイン A とし、下記式 (i i i) を満たすドメイ 40  
 ンをドメイン B としたときに、  
 該ドメイン A 及び該ドメイン B が同時に存在するトナーが 50 個数% 以上あり、  
 該トナーの長径  $R$  の相加平均値が下記式 (i) を満たし、  
 一つのトナー断面当りの該ドメイン B の個数が、20 個以上 300 個以下であることを  
 特徴とするトナー。

(i)  $4\mu\text{m} < R < 12\mu\text{m}$

(i i)  $0.125 < r/R < 0.375$

(i i i)  $0.000625 < r/R < 0.0625$

【0010】

上記トナーを用いることにより、画出し初期の紙後端部擦りに優れ、特に低温低湿環境 50

における長期使用においても、安定した画像濃度とカブリのない良好な画像が得られるトナーを提供することができる。

トナー内部の結晶性材料を観察するには、トナーの切片を作製した後、四酸化ルテニウムで染色し、STEM観察を行う。四酸化ルテニウムで染色することで、STEM観察時に結着樹脂などの非晶性樹脂と結晶性材料との間にコントラスト差が生じる。このため、結晶性材料を区別しやすく観察することが可能である。

また、観察するトナー粒子の断面としては、トナーの重量平均径 ( $D_4$ ) に対し、 $0.9 R / D_4 = 1.1$  の関係を満たす長径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) を呈するトナー粒子の断面を選択する。

該長径  $R$  の相加平均値は、 $4 \mu\text{m}$  以上  $12 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である。長径  $R$  の相加平均値が上記範囲であることで、帯電安定性や定着性が向上する。長径  $R$  は、分散安定剤部数やTKホモキサー回転数等により制御することができる。

#### 【0011】

まず、画出し初期の紙後端部擦りの改良について考察する。画出し初期は定着器が冷えている状態から温度を上げる必要があり、狙いの定着器温度に対して上下に調節温度が振れて不安定になりやすい。また、プロセススピードが加速していくにつれ、定着器から紙等のメディアが奪う熱量が増加し、特に紙後端部では定着器からうける熱量が低くなりやすい。画出し初期のとりわけ調節温度が下限に振れている際の紙後端部での擦りを改良するためには、より少ない熱でも迅速に可塑することが求められる。

そこで、ワックス等結晶性材料の添加量を増加させればトナー可塑性が良化し、擦りが改善していくことが予想される。しかし、結晶性材料の添加量を増加させるほど結着樹脂に相溶しやすくなる。一般的に結晶性材料は結着樹脂と比較して、低融点、低分子量の材料であるため結着樹脂に相溶するほどトナーは脆化していく。脆化したトナーは長期使用によるストレスで割れや欠け等が生じやすくなり流動性が低下する。このように擦りとカブリはトレードオフの関係であった。

#### 【0012】

上記のような問題を引き起こさない為には、まず走査透過型電子顕微鏡によりトナー断面を観察した際、該トナー断面において、 $0.125 \leq r / R \leq 0.375$  を満たす該結晶性材料のドメインA (以下大ドメインと呼ぶ) 及び  $0.000625 \leq r / R \leq 0.0625$  を満たす該結晶性材料のドメインB (以下小ドメインと呼ぶ) が存在しており、小ドメインが20個以上300個以下の範囲にあることが重要である。

本発明では、該ドメインA及び該ドメインBが同時に存在するトナーが50個数%以上である。上限は特に制限されないが、100個数%以下が好ましい。当該範囲であると大ドメイン及び小ドメインが存在することによる効果が得られやすい。

大ドメインが  $0.125 \leq r / R \leq 0.375$  という有る程度大きな範囲にあることによって定着器を通ったトナー全体が熱と圧により瞬時に潰れることができ、低温定着性が良化する。ドメインA (大ドメイン) の  $r / R$  が  $0.125$  以上の場合、十分な可塑効果が得られ、低温定着性が良化する。また、 $0.375$  以下であると、トナー全体に占める大ドメインが適量であるため、耐久性が良好になる。

大ドメインの  $r / R$  は、 $0.225 \leq r / R \leq 0.3125$  であることが好ましい。大ドメインの  $r / R$  は、結晶性材料の添加量、下記 (i) 工程の冷却速度及び下記 (ii) 工程 (a) の保持する時間及び (b) 経過時間により制御することができる。

#### 【0013】

さらに、 $0.000625 \leq r / R \leq 0.0625$  である小ドメインの個数が、20個以上300個以下の範囲にあることが重要である。小ドメインの個数が上記範囲にあるということは、トナー内部に結晶性材料が微分散していることを示している。結晶性材料がトナー内部に微分散していることにより、トナー全体が熱により迅速に可塑され低温定着性が良化する。ドメインB (小ドメイン) の  $r / R$  が  $0.000625$  以上であると、可塑効果が十分に得られ、低温定着性が良化する。また小ドメインの  $r / R$  が  $0.062$

10

20

30

40

50

5以下であると、結晶性材料の添加部数が好適な範囲であり耐久性に有利である。

小ドメインの $r/R$ は、 $0.0125 < r/R < 0.0375$ であることが好ましい。小ドメインの $r/R$ は、下記(i)工程(a)の保持する時間又は(b)経過時間により制御することができる。

【0014】

上記範囲に大ドメイン及び小ドメインが存在することによる相乗効果により、トナー全体が瞬時につぶれ、かつ迅速に可塑することで、結晶性材料の添加量を増加させることなく画出し初期の紙後端部においても擦りが良化する。とりわけ大ドメイン及び小ドメインが同一組成の結晶性材料由来のドメインであると、同時期に可塑され、より低温定着性の向上効果が顕著となる。

10

また、ドメイン $r/R$ が、大ドメインにも小ドメインにも該当しない $0.0625 < r/R < 0.125$ のドメインは、小ドメイン及び大ドメインとして十分な相乗効果を発揮しない為、本発明の効果には寄与しない。

このような $0.0625 < r/R < 0.125$ のドメインの、一つのトナー断面当りの個数は、0個以上30個以下であることが好ましく、0個以上10個以下であることがより好ましい。

また、 $r/R > 0.375$ のドメインの個数は、一つのトナー断面当たり、0個以上3個以下であることが好ましく、0個以上2個以下であることがより好ましい。

$r/R < 0.000625$ のドメインの個数は、一つのトナー断面当たり、0個以上50個以下であることが好ましく、0個以上30個以下であることがより好ましい。

20

【0015】

さらに、低温低湿環境における長期使用した後のカブリの発生について考察する。現像スリーブと現像ブレードを有する装置で考えると、ブレードとスリーブの間でトナーが摺擦を受けて帯電される。トナーが十分帯電するためにはブレードとスリーブの間でのトナーの入れ替わりが必要であり、その為にはトナーの流動性が重要となる。長期使用によりストレスを受けたトナーは割れや欠け等により流動性が低下していく傾向にある。流動性が低下したトナーは特に低温低湿環境においては帯電が不均一となりやすく非画像部へのカブリが発生する。結晶性材料を添加することは低温定着性を良化させるが、上述したようにトナーが脆化する。しかし、小ドメインを20個以上300個以下の範囲で存在させることは、結晶性材料が微分散することを意味し、結晶性材料がフィラーとして機能するため靱性を高められる。

30

【0016】

小ドメインは、トナーに相溶している結晶性材料を結晶成長させることによって形成することが好ましい。これにより、トナーに相溶する結晶性材料を減らすことができる。

このように大ドメイン及び小ドメインの存在状態を制御することにより画出し初期の紙後端部擦りと長期使用後のカブリとのトレードオフを解消することができる。

小ドメインが20個未満の場合、トナーの全体可塑効果及びフィラー効果を十分に得ることができず低温定着性及び耐久性が低下する。また、小ドメインが300個を超える場合とは、結晶性材料の添加部数が多くかつ結晶成長が不十分であると予想されるためトナー脆化の抑制が不十分となり耐久性が低下する。

40

小ドメインの個数は、50個以上250個以下であることが好ましい。小ドメインの個数は、下記(i)工程における冷却速度、結晶性材料の添加部数により制御することができる。

【0017】

また、該結晶性材料がエステルワックスを含むことが好ましい。

トナー脆化を防ぐフィラー効果を十分に得るためには小ドメインの構造はより真球状であるほうが望ましい。本発明者らが鋭意検討した結果、結晶性材料がエステルワックスである場合に小ドメインの構造が球状となりやすいことを見出した。これは、エステルワックスの分子鎖が折りたたまれる形で結晶化することによって球状になると考えている。

上記理由により小ドメインのアスペクト比が0.8以上1.0以下であることが好まし

50

く、0.9以上1.0以下であることがより好ましい。アスペクト比が0.8以上あることによって更なるフィラー効果を得ることができると考えられる。

【0018】

本発明のエステルワックスは、組成分布を制御したものを使用することがより好ましい。具体的には、エステルワックスがエステル化合物を含有し、該エステルワックスのGC-MASS又はMALDI TOF MASSで測定された組成分布において、含有割合が最も多い該エステル化合物の該エステルワックス全量に対する含有割合が40%質量以上80%質量以下であることが好ましい。これは、エステルワックスに組成上の分布があり、ある程度ブロードであることが良いことを意味しており、上記範囲であると結着樹脂に対する相溶性が高まり、小ドメインの分散効果が高まるため好ましい。より好ましくは50質量%以上80質量%以下である。

10

【0019】

更に本発明のエステルワックスは、構造中に2つ以上6つ以下（より好ましくは2つ以上3つ以下）のエステル結合を有する多官能エステルワックスであることが好ましい。ここで多官能というのは、エステルワックスの1分子の構造中にエステル基が2つ以上存在することを指す。例えば、ペンタエリスリトールとステアリン酸の縮合物は1分子中に4つエステル基を有するので、4官能となる。2官能以上のエステルワックスは、本発明に適用するために必要な構造と相溶性を同時に満たしやすく、好適に使用できる。

【0020】

上記のような大ドメイン及び小ドメインの存在状態は、例えば下記の(i)、(ii)工程を用いることによって制御することができる。該(i)、(ii)工程は、トナー粒子の製造後に行うことが好ましい。例えば、後述の懸濁重合法の場合は、重合性単量体の重合反応を行った後に該(i)、(ii)工程を行うことが好ましい。

20

(i)工程は、該トナー粒子が分散された水系媒体を、結晶性材料の結晶化温度 $T_c$ ( )及びトナーのガラス転移温度 $T_g$ ( )のいずれかのうち高い温度より高い温度( $T_c$ ( )及び $T_g$ ( )より高い温度)から該 $T_g$ ( )以下の温度へ冷却速度5.00/分以上で冷却する工程である。

後述する懸濁重合法において、重合性単量体を重合する際の重合温度が、(i)工程における、結晶性材料の結晶化温度 $T_c$ ( )及びトナーのガラス転移温度 $T_g$ ( )より高い温度(冷却開始温度 $T_1$ )である場合、さらに水系媒体を加熱する等の操作は必要がない。一方、上記重合温度が、冷却開始温度 $T_1$ に満たない場合、水系媒体の温度を上げることが好ましい。

30

(i)工程においては、まず、結着樹脂と結晶性材料を共に十分に溶解させるために、30分以上600分以下、水系媒体の温度が、結晶性材料の結晶化温度 $T_c$ ( )及びトナーのガラス転移温度 $T_g$ ( )より高い温度を満たすように、温度を維持することが好ましい。

【0021】

続いて、トナーのガラス転移温度 $T_g$ ( )以下へ、水系媒体の温度を冷却速度5.00/分以上の速度で急速に冷却する。ここで、冷却開始温度 $T_1$ は、水系媒体の温度が結晶性材料の結晶化温度 $T_c$ ( )及びトナーのガラス転移温度 $T_g$ ( )より高い温度であり、急速に冷却する直前の温度である。続いて、冷却停止温度 $T_2$ は、急速に冷却する操作を終了した際の水系媒体の温度である。(i)工程における水系媒体の冷却速度1は、下記式により求める。

40

$$\text{冷却速度} 1 = (T_1(\text{ }) - T_2(\text{ })) / \text{冷却に要した時間(分)}$$

水系媒体の温度を急速に冷却する手段としては、例えば冷水や氷を混合する操作や、冷風により水系媒体をバブリングする操作、熱交換器を用いて水系媒体の熱を除去する操作等を用いる事が可能である。

【0022】

(i)工程において、5.00/分以上の速度で急速に冷却することで、好適に大ドメイン及び小ドメインの状態を制御できる。冷却速度が5.00/分未満の場合、後述

50

の(i i)工程において、結晶性材料の小ドメインの生成量が少なくなる傾向にある。好ましい冷却速度の範囲は、55.00 /分以上であり、さらに好ましい範囲は、95.00 /分以上である。上限は特に制限されないが、好ましくは1000 /分以下である。

【0023】

本発明において、該(i)工程において、該結晶化温度 $T_c$ ( )が該ガラス転移温度 $T_g$ ( )より10 以上高い温度であることが好ましい。また、該結晶化温度 $T_c$ ( )より5 ~ 22 高い温度から該 $T_g$ ( )以下へ冷却速度5.00 /分以上で冷却する工程であることが好ましい。冷却開始温度 $T_1$ が上述のように、結晶化温度 $T_c$ ( )より5 ~ 22 高い場合、トナー粒子における結晶性材料の分散状態を制御しやすくなり、定着性及び耐久性が向上する。

10

【0024】

続いて、(i i)工程は、  
 (a) 該(i)の工程を経た該水系媒体を、トナーのガラス転移温度 $T_g \pm 10$  の温度領域において30分以上保持する工程、又は、  
 (b) 該(i)の工程を経た該水系媒体を、トナーの $T_g \pm 10$  の温度に20分以上経過するように、冷却する工程である。

(i i)工程では、トナー粒子内部において、結晶性材料の結晶核生成及び結晶成長による結晶化度の向上を行う。結晶核の生成及び結晶成長は、トナーのガラス転移温度 $T_g$ に対し、上述の温度領域において、好適に進む。

20

【0025】

(i i)工程の(a)では、上述の温度領域のうち、任意の温度で水系媒体の温度を一定に保持し、結晶成長を行う。水系媒体の温度を保持する時間は、十分に結晶成長させるために、30分以上行うことが好ましい。より好ましくは、90分以上であり、さらに好ましくは、120分以上である。一方、上限は、特に制限されないが生産上好ましくは600分以下である。前記冷却停止温度 $T_2$ が上述の温度範囲より低い場合、再度、水系媒体を加熱し、上述の温度範囲とした上で、温度を保持してもよい。

【0026】

$T_g - 10$  以上で保持することで、結着樹脂が過剰に固化されないため、相溶したワックスが小ドメインを形成しやすくなる。また、 $T_g + 10$  以下で保持することで、結着樹脂が適度に固化され、結晶成長が良好になり、定着性が向上する。さらに好ましい水系媒体を保持する温度は、 $T_g \pm 5$  の温度領域である。

30

【0027】

(i i)工程の(b)では、水系媒体の温度が、上述の温度領域である時間を経過時間とした時、該経過時間を20分以上にすることで、十分な結晶成長を行う。経過時間の好ましい範囲は、40分以上であり、さらに好ましい範囲は100分以上である。一方、上限は、特に制限されないが生産上好ましくは600分以下である。水系媒体の温度が上述の温度領域の範囲外になった後、水系媒体を加熱又は冷却することにより、複数回に渡り上述の温度領域の範囲内にした場合、累積の冷却時間を、経過時間とする。経過時間が20分以上であると、結晶成長が十分になり、定着性及び現像性が良好になる。

40

【0028】

(i i)工程の(b)において、冷却開始温度を $T_3$ とし、冷却の停止温度を $T_g - 10$  としたとき、(i i)工程の(b)における冷却速度2は、下記式より得ることができる。

$$\text{冷却速度} 2 = (T_3 ( ) - (T_g - 10 ( ))) / \text{経過時間 (分)}$$

冷却速度1に対する冷却速度2の比が0.05以下であることが好ましい。この範囲の場合、(i)工程の冷却時に結着樹脂に相溶した結晶性材料が(i i)工程において、非常に多くの結晶核を形成するため、小ドメイン量が増えるとともに、小ドメインが結晶成長する。そのため、定着性が良好になり、好ましい。さらに好ましい範囲は、0.02以下

50

である。

【0029】

以下、本発明のトナーに関して、好ましい形態について説明する。

本発明に係るトナー粒子は、結晶性材料を含有する。トナー粒子中の結晶性材料の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上35質量部以下であることが好ましい。さらに好ましい範囲は、3質量部以上30質量部以下である。

【0030】

本発明に使用できる結晶性材料としては、ワックスや結晶性ポリエステル等、公知の材料を使用することができるが、必要に応じて一種又は二種以上の結晶性材料を使用してもかまわない。使用されるワックスの例としては以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなど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；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルノウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなど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、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；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など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など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など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などの脂肪族金属塩（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などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加など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が挙げられる。

【0031】

本発明においてワックスを用いる場合、上述したようにエステルワックスであることが好ましい。エステルワックスとは、エステル結合を有するエステル化合物を含む結晶性のワックスである。エステルワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上35質量部以下であることが好ましい。

1官能のエステルワックスとしては、炭素数6～12の脂肪族アルコールと長鎖カルボン酸の縮合物や、炭素数4～10の脂肪族カルボン酸と長鎖アルコールの縮合物が使用できる。

脂肪族アルコールの例としては、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。また、脂肪族カルボン酸の例としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸が挙げられる。

【0032】

2官能のエステルワックスとしては、炭素数4～14の脂肪族ジカルボン酸と炭素数10～24の脂肪族モノアルコールとのエステル化合物、及び炭素数2～12の脂肪族ジオールと炭素数10～26の脂肪族モノカルボン酸のエステル化合物が好ましい。

ジカルボン酸としてアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカン二酸、ドデカン二酸が挙げられる。ジオールとしては、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、

10

20

30

40

50

1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールが挙げられる。なお、ここでは直鎖脂肪酸、直鎖アルコールを例示したが、分岐構造を有していても構わない。中でも、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールが好ましく、特に1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールが本発明の効果を奏しやすいため好ましい。

#### 【0033】

ジカルボン酸と縮合させるアルコールとしては、脂肪族アルコールが好ましい。具体的には、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ドコサノール、トリコサノール、テトラコサノール、ペンタコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等が挙げられる。中でも、ドコサノールは定着性や現像性の観点で好ましい。

10

ジオールと縮合させるカルボン酸としては、脂肪族カルボン酸が好ましい。具体的には、脂肪酸としてラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ツベルクロステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸等が挙げられる。中でも、ベヘン酸は定着性や現像性の観点で好ましい。

#### 【0034】

3官能のエステルワックスとしては、グリセリン化合物と1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。4官能のエステルワックスとしては、ペンタエリスリトールと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物、ジグリセリンとカルボン酸の縮合物が挙げられる。5官能のエステルワックスとしては、トリグリセリンと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。6官能のエステルワックスとしては、ジペンタエリスリトールと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物、テトラグリセリンと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。

20

#### 【0035】

次に、本発明で使用できる結晶性ポリエステルについて述べる。

本発明には公知の結晶性ポリエステル用いることができるが、下記式(1)で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と、下記式(2)で示される直鎖型脂肪族ジオールにより構成されるポリエステルであることが好ましい。



[式中、mは4～14の整数を示す]

30



[式中、nは4～16の整数を示す]

下記式(1)で示されるジカルボン酸と、下記式(2)で示されるジオールから構成される、直鎖型のポリエステルは結晶性に優れ、ドメインを形成しやすい。また、式(1)中のm、式(2)中のnが4以上であると、融点(Tm)がトナーの定着にとって好適な範囲であるため、低温定着性に優れる。また、式(1)中のmが14以下、式(2)中のnが16以下であると、実用上の材料の入手が容易である。

なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製等の目的で、酢酸、安息香酸等の一価の酸や、シクロヘキサノールベンジルアルコール等の一価のアルコールも用いられる。

#### 【0036】

40

結晶性ポリエステルは、通常のパリエステル合成法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分とジアルコール成分をエステル化反応、又はエステル交換反応せしめた後、減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることによって得ることができる。

エステル化又はエステル交換反応の時には、必要に応じて硫酸、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウム等の通常のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、通常のコモニメーション触媒、例えば、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必

50

要に応じて任意に選択すればよい。

前記触媒としてはチタン触媒を用いると望ましく、キレート型チタン触媒であると更に望ましい。これはチタン触媒の反応性が適当であり、本発明において望ましい分子量分布のポリエステルが得られるためである。

【 0 0 3 7 】

また、ポリマー末端のカルボキシル基を封止することで結晶性ポリエステルの酸価を制御することもできる。末端封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いる事ができる。モノカルボン酸としては例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールが使用可能である。

10

【 0 0 3 8 】

本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体を用いることができ、これらは単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

20

上記の中でも、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体などのスチレン-アクリル系樹脂が好ましい。

30

本発明において、結着樹脂のガラス転移温度  $T_g$  は、47 以上65 以下であることが好ましい。ガラス転移温度  $T_g$  が上述の範囲の場合、結晶性材料が十分に結晶化しやすくなるため、好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明に用いられる着色剤としては、以下の有機顔料、有機染料、及び、無機顔料が挙げられる。

シアン系着色剤としては、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、及び、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントブルー 1、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、及び、C . I . ピグメントブルー 66。

40

マゼンタ系着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、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、及び、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントレッド 2、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

50

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、及び、C . I . ピグメントレッド 254。

#### 【0040】

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及び、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントイエロー 12、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 185、C . I . ピグメントイエロー 191、及び、C . I . ピグメントイエロー 194。

黒色着色剤としては、カーボンブラック、並びに、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、シアン系着色剤、及び磁性粉体を用いて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。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、及び、トナー粒子中の分散性の点から選択される。

#### 【0041】

本発明のトナーに磁性粉体を用いる場合、磁性粉体は、四三酸化鉄や - 酸化鉄などの磁性酸化鉄を主成分とするものであり、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含んでもよい。これら磁性粉体は、窒素吸着法による BET 比表面積が  $2 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることが好ましく、 $3 \sim 28 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることがより好ましい。また、モース硬度が  $5 \sim 7$  のものが好ましい。磁性粉体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、多面体、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが、画像濃度を高める上で好ましい。

#### 【0042】

磁性粉体は、個数平均粒径が  $0.10 \sim 0.40 \mu\text{m}$  であることが好ましい。一般に磁性粉体の粒径は小さい方が着色力は上がるが、磁性粉体が凝集の観点から上記範囲が好ましい。また、個数平均粒径が  $0.10 \mu\text{m}$  以上で、磁性粉体自身が赤味を帯びた黒となり、特にくいたため、特にハーフトーン画像において赤味が目立たず、高品位な画像が得られる。一方、個数平均粒径が  $0.40 \mu\text{m}$  以下であると、トナーの着色力が良好になり、懸濁重合（後述）において均一分散させやすい。

なお、磁性粉体の個数平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、エポキシ樹脂中へ観察すべきトナー粒子を十分に分散させた後、温度  $40$  の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を得る。得られた硬化物をマイクロトームにより薄片状のサンプルとして、透過型電子顕微鏡 (TEM) において1万倍～4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性粉体粒子径を測定する。そして、磁性粉体の投影面積に等しい円の相当径を基に、個数平均粒径の算出を行う。また、画像解析装置により粒径を測定することも可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

本発明のトナーに用いられる磁性粉体は、例えば下記の方法で製造することができる。第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粉体の芯となる種晶をまず生成する。

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを5～10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粉体を成長させる。この時、任意のpH及び反応温度、攪拌条件を選択することにより、磁性粉体の形状及び磁気特性をコントロールすることが可能である。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは5未満にしない方が好ましい。このようにして得られた磁性体を定法によりろ過、洗浄、乾燥することにより磁性粉体を得ることができる。

10

## 【 0 0 4 4 】

また、本発明において水系媒体中でトナーを製造する場合、磁性粉体表面を疎水化処理することが好ましい。乾式にて表面処理をする場合、洗浄・ろ過・乾燥した磁性粉体にカップリング剤処理を行う。湿式にて表面処理を行う場合、酸化反応終了後、乾燥させたものを再分散させる、又は酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄体を乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させ、カップリング剤処理を行う。本発明においては、乾式法及び湿式法どちらも適宜選択できる。

20

## 【 0 0 4 5 】

本発明における磁性粉体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式(I)で示されるものである。



[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、フェニル基、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリル基などの官能基を示し、nは1～3の整数を示す。但し、m+n=4である。]

## 【 0 0 4 6 】

一般式(I)で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、 - (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。本発明においては、一般式(I)のYがアルキル基であるものが好ましく用いることができる。中でも好ましいのは、炭素数3以上6以下のアルキル基であり、特に好ましくは3又は4である。

30

40

## 【 0 0 4 7 】

上記シランカップリング剤を用いる場合、単独で処理する、又は複数の種類を併用して処理することが可能である。複数の種類を併用する場合、それぞれのカップリング剤で個別に処理してもよいし、同時に処理してもよい。

用いるカップリング剤の総処理量は磁性粉体100質量部に対して0.9～3.0質量

50

部であることが好ましく、磁性粉体の表面積、カップリング剤の反応性等に応じて処理剤の量を調整することが重要である。

【0048】

本発明では、磁性粉体以外に他の着色剤を併用してもよい。併用し得る着色剤としては、上記した公知の染料及び顔料の他、磁性又は非磁性の無機化合物が挙げられる。具体的には、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、又はこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金。ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料/顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いることが好ましい。

なお、トナー中の磁性粉体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TGA 7を用いて測定することができる。測定方法は以下の通りである。窒素雰囲気下において昇温速度25 /分で常温から900 までトナーを加熱する。100 から750 まで間の減質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性粉体量とする。

着色剤の添加量は、結着樹脂又は結着樹脂を構成する重合性単量体100質量部に対し、好ましくは1質量部以上20質量部以下である。磁性粉体を用いる場合は、結着樹脂又は結着樹脂を構成する重合性単量体100質量部に対し、好ましくは20質量部以上200質量部以下、より好ましくは40質量部以上150質量部以下である。

【0049】

本発明のトナーは、トナーの帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。

負荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

【0050】

正荷電性の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等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；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の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等の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；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートのようなジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

これらを単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0051】

中でも、樹脂系帯電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、その金属がアルミニウム又はジルコニウムのものがより好ましい。さらに好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

樹脂系帯電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基、サリチル酸部位、安息香酸部位を有する重合体又は共重合体を用いることが好ましい。

荷電制御剤の配合量は、重合性単量体100.0質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上20.0質量部以下、より好ましくは0.05質量部以上10.0質量部以下である。

【0052】

本発明によって製造されるトナーの重量平均粒径(D4)は3.0 μm以上12.0 μ

10

20

30

40

50

m以下であることが好ましく、より好ましくは4.0 μm以上10.0 μm以下である。重量平均粒径(D<sub>4</sub>)が3.0 μm以上12.0 μm以下であると良好な流動性が得られ、潜像に忠実に現像することができる。

#### 【0053】

本発明のトナー粒子は、公知のいずれの方法によっても製造することが可能であるが、本発明の効果をj得る為には上述の特定の処理工程、すなわち(i)工程及び(ii)工程を導入することがより好ましい。

まず、粉碎法により製造する場合は、例えば、結着樹脂、着色剤、結晶性材料、及び必要に応じて荷電制御剤等の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合する。その後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて溶解混練してトナー材料を分散又は溶解させ、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子をj得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

#### 【0054】

粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。また、更に熱をかけて粉碎したり、補助的に機械的衝撃を加える処理を行ったりすることが好ましい。また、微粉碎(必要に応じて分級)されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いてもよい。

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法が挙げられる。また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

#### 【0055】

粉碎工程のように乾式によりトナー粒子を製造する場合、本発明の効果をj得るためには、分散剤を分散した水の中にトナー粒子を投入して水系媒体をj得、その後、上記(i)工程及び(ii)工程などの特定の処理工程を行うことが好ましい。

本発明の好ましい製造方法は、懸濁重合法や乳化凝集法によりトナー粒子をj得る製造方法であり、より好ましくは懸濁重合法である。懸濁重合法は、結晶性材料がコア構造となるのに容易な製法であり、水系媒体中でトナー粒子を製造するため、冷却工程を製造工程に組み込みやすい。更に結晶性材料をバインダーに一度相溶させることにより、冷却工程の効果が十分に発揮でき小ドメインの均一な微分散にも有利である。懸濁重合法は、粒度分布がシャープであり、円形度の高いトナーをj得ることができる。このため、本発明の効果をさらに高める事が可能である。

#### 【0056】

以下に、懸濁重合法について述べる。

懸濁重合法とは、結着樹脂を構成する重合性単量体、着色剤及び結晶性材料(更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤)を均一に溶解又は分散させて重合性単量体組成物をj得る。その後、この重合性単量体組成物を分散剤を含有する連続層(例えば水相)中に適当な攪拌器を用いて分散し造粒する。そして、j得られた粒子に含まれる重合性単量体の重合反応を行い(重合工程)、所望の粒径を有するトナー粒子をj得るものである。この懸濁重合法でj得られるトナー(以後「重合トナー」ともいう)は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となるために画質の向上が期待できる。

#### 【0057】

本発明に関わる重合トナーの製造において、重合性単量体組成物に用いる重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

重合性単量体としては、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、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アク

10

20

30

40

50

リル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 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、アクリル酸ステアリル、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、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - 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メタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独で、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンを単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

10

**【 0 0 5 8 】**

本発明のトナーの重合法による製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時における半減期が 0 . 5 ~ 3 0 時間であるものが好ましい。また、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 2 0 質量部の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の間に極大を有する重合体を得ることができ、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。

具体的な重合開始剤例としては、2 , 2 ' - アゾビス - ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、1 , 1 ' - アゾビス ( シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル )、2 , 2 ' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2 , 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシピバレート等の過氧化物系重合開始剤が挙げられる。

20

**【 0 0 5 9 】**

本発明のトナーを重合法により製造する際は、架橋剤を添加してもよく、好ましい添加量としては、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以上 1 0 . 0 質量部以下である。

ここで架橋剤としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1 , 3 - ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物；が単独で、又は 2 種以上の混合物として用いられる。

30

**【 0 0 6 0 】**

本発明のトナーを重合法で製造する方法では、一般に上述のトナー組成物等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えてもよいし、水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体又は溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

40

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えばよい。

**【 0 0 6 1 】**

本発明のトナーを製造する場合には、分散剤として公知の界面活性剤や有機分散剤・難水溶性の無機分散剤が使用できる。中でも難水溶性の無機分散剤は、有害な超微粉を生じ

50

難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いため、好ましく使用できる。さらに、難水溶性の無機分散剤は、極性が高く、疎水性である結晶性材料をトナー粒子表面に析出することを抑制しやすいため、非常に好ましい。

こうした無機分散剤の例としては、燐酸三カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、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等の無機化合物が挙げられる。

これらの無機分散剤は、重合性単量体 100 質量部に対して 0.2 質量部以上 20.0 質量部以下使用することが望ましい。

#### 【0062】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用してもよいが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させて用いることができる。例えば、燐酸三カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。

#### 【0063】

界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、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、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

#### 【0064】

上記重合性単量体を重合する工程において、重合温度は通常 40 以上、好ましくは 50 ~ 100 の温度に設定される。

#### 【0065】

本発明のトナーは上述したような製造方法によって得たトナー粒子に対して、必要に応じて流動化剤等の添加剤を混合し、トナーとする。混合方法に関しては、公知の手法を用いることができ、例えばヘンシェルミキサーは好適に用いることのできる装置である。

本発明のトナーは、流動化剤として個数平均 1 次粒径が 4 ~ 80 nm、より好ましくは 6 ~ 40 nm の無機微粉体がトナー粒子に添加されることが好ましい形態である。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添加されるが、無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。無機微粉体の個数平均 1 次粒径の測定法は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真を用いて行う。

#### 【0066】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどが使用できる。シリカ微粉体としては、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。しかし、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  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

#### 【0067】

無機微粉体の添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 3.0 質量部以下であることが好ましい。添加量が 0.1 質量部以上でその効果が十分に得られ、3

10

20

30

40

50

・0質量部以下で定着性が良好になる。無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

本発明において無機微粉体は疎水化処理された物であることが、トナーの環境安定性を向上させることができるため好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、帯電量が不均一になり易く、トナー飛散が起こり易くなる。無機微粉体の疎水化処理に用いる処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物等の処理剤を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0068】

本発明のトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばフッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤；又は逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤の表面を疎水化処理して用いることも可能である。

#### 【0069】

次に、本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図1に沿って具体的に説明する。図1において、100は感光体であり、その周囲に帯電ローラー117、トナー担持体102を有する現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー116、レジスタローラー124等が設けられている。感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって例えば-600Vに帯電される（印加電圧は例えば交流電圧1.85kVpp、直流電圧-620Vdc）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光体100に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。感光体100上の静電潜像は現像器140によって一成分トナーで現像されてトナー画像を得、トナー画像は転写材を介して感光体に当接された転写帯電ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像を載せた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーナー116によりクリーニングされる。

なお、ここでは磁性一成分ジャンピング現像の画像形成装置を示したが、ジャンピング現像又は接触現像のいずれの方法に用いられるものであってもよい。

#### 【0070】

次に、本発明のトナーに係る各物性の測定方法に関して記載する。

<トナー（粒子）の重量平均粒径（D4）の測定>

トナー（粒子）の重量平均粒径（D4）は、100μmのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

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

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

前記専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0μm」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

10

20

30

40

50

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2  $\mu$ m以上60  $\mu$ m以下に設定する。

【0071】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

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

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー(粒子)約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナー(粒子)を分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

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

【0072】

< エステルワックスの分子量及び組成分布測定 >

エステルワックスの組成分布は、まずGPCにより分子量分布を測定し、その領域をGC(ガスクロマトグラフィー)又はMALDI TOF MASSにて測定することで得る。エステルワックスのGPCは下記条件で測定する。

(GPC測定条件)

カラム: GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度: 135

溶媒: o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0mL/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

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。

GPCにより得られたピークを解析し、エステルワックスの分子量分布の最大値と最小値を算出する。下記のようにGCやMALDI TOF MASSで分析する際、このGPCで得られた最大値と最小値に挟まれた領域を、「エステルワックスの分子量分布の範囲」と見なす。本発明のエステルワックスは、GC, MALDI TOF MASSいずれによっても測定できるが、ガス化が困難な場合はMARDI, マトリックスとピークが重なってしまう場合はGC、といったように適宜選択する。両方の測定方法を述べる。

【0073】

10

20

30

40

50

## (GC測定条件)

エステルワックスの組成分布をガスクロマトグラフィー(GC)で測定する場合の具体的な条件を述べる。ガスクロマトグラフィー(GC)として、GC-17A(島津製作所製)を用いる。試料10mgをトルエン1mlに加え、80の恒温層にて20分加熱・溶解する。次いで、この溶解液1 $\mu$ lをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、0.5mm径 $\times$ 10m長のUltra Alloy-1(HT)を用いる。カラムは初め40から40/minの昇温スピードで200迄昇温させ、更に15/minで350迄昇温させ、次に7/minの昇温スピードで450迄昇温させる。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流す。

ここで、ガス化成分をマススペクトロメーター(質量分析計)に導入し、GCにて得られる複数のピークの分子量を得ることで、上述した「エステルワックスの分子量分布の範囲」に入るピーク群を見出す。それらピーク群を解析し、ピーク面積の総和を算出する。また、GCで得たピークのうち、ピーク面積が最大のピークをエステルワックスの最多成分に由来するピークとし、全ピーク面積の総和に対して最多成分のピーク面積比を取ること、エステルワックスの組成分布における最多成分の割合を得る。

化合物の同定は、別途構造が既知のエステルワックスを注入し同一の流出時間同士を比較することや、ガス化成分をマススペクトロメーターに導入し、スペクトル解析する事により行う事ができる。

## 【0074】

## (MALDI TOF MASS測定条件)

エステルワックスの組成分布をMALDI TOF MASSにて測定する場合について述べる。選択するマトリックスは材料種によって最適なものを選び、マトリックスのピークと材料由来のピークが重ならないように配慮した。

MALDI TOF MASSで得られたピークのうち、上述した「エステルワックスの分子量分布の範囲」に入るピークを見出し、各ピーク強度の総和を算出する。それらピークの中で強度が最大のものを最多成分に由来するピークとする。エステルワックスの組成分布における最多成分の割合は、上記ピーク強度の和に対する、最多成分由来のピーク強度の比、で算出する。

化合物の同定は、別途構造が既知のエステルワックスをMALDI TOF MASSで得られたスペクトルを解析する事で行うことができる。

## 【0075】

## &lt;樹脂のガラス転移温度の測定&gt;

結着樹脂等の樹脂のガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

測定試料として、樹脂3.0mg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30~200の間で、昇温速度10/min、常温常湿下で測定を行う。

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熱曲線との交点を、ガラス転移温度(Tg)とする。

## 【0076】

<ルテニウム染色処理された走査透過型電子顕微鏡(STEM)におけるトナー断面の観察方法>

トナーの走査透過型電子顕微鏡(STEM)による断面観察は以下のようにして実施することができる。

トナー断面の観察は、トナー断面をルテニウム染色することによって行う。本発明のトナーに含有される結晶性材料は、結着樹脂のような非晶樹脂よりもルテニウムで染色され

10

20

30

40

50

るため、コントラストが明瞭になり、観察が容易となる。染色の強弱によって、ルテニウム原子の量が異なるため、強く染色される部分は、これらの原子が多く存在し、電子線が透過せずに、観察像上では黒くなり、弱く染色される部分は、電子線が透過されやすく、観察像上では白くなる。

まず、カバーガラス（松波硝子社、角カバーガラス 正方形 No.1）上にトナーを一層となるように散布し、オスミウム・プラズマコーター（filgen社、OPC80T）を用いて、保護膜としてトナーにOs膜（5nm）及びナフタレン膜（20nm）を施す。次に、PTFE製のチューブ（1.5mm×3mm×3mm）に光硬化性樹脂D800（日本電子社）を充填し、チューブの上に前記カバーガラスをトナーが光硬化性樹脂D800に接するような向きで静かに置く。この状態で光を照射して樹脂を硬化させた後、カバーガラスとチューブを取り除くことで、最表面にトナーが包埋された円柱型の樹脂を形成する。超音波ウルトラマイクローム（Leica社、UC7）により、切削速度0.6mm/sで、円柱型の樹脂の最表面からトナーの半径（重量平均粒径（D<sub>4</sub>）が8.0μmの場合は4.0μm）の長さだけ切削して、トナーの断面を出す。次に、膜厚250nmとなるように切削し、トナー断面の薄片サンプルを作製した。このような手法で切削することで、トナー中心部の断面を得ることができる。

得られた薄片サンプルを真空電子染色装置（filgen社、VSC4R1H）を用いて、RuO<sub>4</sub>ガス500Pa雰囲気中で15分間染色し、TEM（JEOL社、JEM2800）のSTEM機能を用いてSTEM観察を行った。

STEMのプローブサイズは1nm、画像サイズ1024×1024pixelにて画像を取得した。また、明視野像のDetector ControlパネルのContrastを1425、Brightnessを3750、Image ControlパネルのContrastを0.0、Brightnessを0.5、Gammaを1.00に調整して、画像を取得した。

#### 【0077】

< 結晶性材料のドメインの同定 >

トナーの断面のSTEM画像をもとに、結晶性材料のドメインの同定を、以下の手順により行う。

結晶性材料を原材料として入手できる場合、それらの結晶構造を、上述のルテニウム染色処理された走査透過型電子顕微鏡（STEM）におけるトナー断面の観察方法と同様に、観察し、原材料それぞれの結晶のラメラ構造の画像を得る。それらと、トナーの断面におけるドメインのラメラ構造を比較し、ラメラの層間隔が誤差10%以下であった場合、トナーの断面におけるドメインを形成している原材料を特定することができる。

（結晶性材料の単離）

結晶性材料の原材料を入手できない場合、次のように単離作業を行う。まず、トナーに対する貧溶媒であるエタノールにトナーを分散させ、結晶性材料の融点を超える温度まで、昇温させる。この時、必要に応じて、加圧してもよい。この時点で、融点を越えた結晶性材料が溶融している。その後、固液分離することにより、トナーから、結晶性材料の混合物を採取できる。この混合物を、分子量毎に分種することにより、結晶性材料の単離が可能である。

#### 【0078】

< 結晶性材料の結晶化のピーク温度及び発熱曲線の分析 >

結晶性材料の結晶化のピーク温度及び発熱曲線は、例えばパーキンエルマー社製DSC-7、TAインストルメント社製DSC2920、TAインストルメント社製Q1000を用いることができる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。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測定する。結晶性材料を1.00mg秤量し、パンに入れる。測定条件としては、

- ・測定モード：Standard
- ・昇温条件：10 /minで、20 から100 へ昇温する。
- ・降温条件：10 /minで、100 から20 へ降温する。

得られた結果をもとに、温度 Heat Flowのグラフを作成し、降温時の結果より、結晶

性材料の発熱曲線を得る。発熱曲線において、発熱のピークトップを結晶化のピーク温度（結晶化温度） $T_c$ （ ）とする。トナーからも、結晶性材料の結晶化のピーク温度及び発熱曲線を得ることが可能である。得るための手順としては、トナーから結晶性材料を分離し、それぞれをDSCにより分析する。

#### 【0079】

<トナーの長径R並びに結晶性材料のドメインA及びBの長径rの測定>

本発明において、トナーの長径R並びに結晶性材料のドメインA及びBの長径は以下のように測定する。

ルテニウム染色処理された走査透過型電子顕微鏡（STEM）におけるトナー断面の観察により得られたSTEM画像をもとに、結晶性材料のドメインの最長径をrとする。測定に用いるトナー断面は、重量平均粒径（D4）に対して、 $0.9 \leq r/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径R（ $\mu\text{m}$ ）を呈する断面とする。

上記のように選択したトナー断面において、トナーの長径Rを測定し、100個の断面の相加平均値を算出する。

また、選択した一つのトナー断面の長径Rに対し、該トナー断面当りに含まれる、長径r（ $\mu\text{m}$ ）が $0.000625 \leq r/R \leq 0.0625$ を満たすドメインをドメインB（小ドメイン）とし、 $0.125 \leq r/R \leq 0.375$ を満たすドメインをドメインA（大ドメイン）とする。

また、上記100個の断面において、ドメインA及びドメインBが同時に存在するトナーの割合（個数%）を算出する。

#### 【0080】

<結晶性材料のドメインBの個数の測定>

上述の結晶性材料のドメインA及びBの長径の測定と同様にして、トナー断面当りに含まれる、長径r（ $\mu\text{m}$ ）が $0.000625 \leq r/R \leq 0.0625$ を呈するドメインB（小ドメイン）の個数を計測する。これを100個以上のトナーの断面について行い、その相加平均値を一つのトナー断面当りの結晶性材料のドメインBの個数とする。

#### 【0081】

<結晶性材料のドメインBのアスペクト比測定>

上述の結晶性材料のドメインA及びドメインBの長径の測定と同様にして、トナー断面当りに含まれる結晶性材料のドメインBの最長径r（ $\mu\text{m}$ ）及び最短径r'（ $\mu\text{m}$ ）を計測し、r'/rの相加平均値を算出する。これを100個以上のトナーの断面について行い、該100個以上の相加平均値をドメインBのアスペクト比とする。

#### 【実施例】

#### 【0082】

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。なお、以下の配合における部数は特に断りのない限り全て質量基準である。また、実施例7（トナー粒子7）、実施例8（トナー粒子8）、実施例10（トナー粒子10）、実施例11（トナー粒子11）、実施例13（トナー粒子13）、実施例14（トナー粒子14）、実施例15（トナー粒子15）および実施例16（トナー粒子16）は参考例である。

#### 【0083】

<磁性酸化鉄の製造例>

$\text{Fe}^{2+}$ を2.0mol/L含有する硫酸鉄第一水溶液50リットルに、4.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液55リットルを混合攪拌し、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を得た。この水溶液を85℃に保ち、20L/minで空気を吹き込みながら酸化反応を行い、コア粒子を含むスラリーを得た。

得られたスラリーをフィルタープレスにてろ過・洗浄した後、コア粒子を水中に再度分散させ、リスラリーした。このリスラリー液に、コア粒子100部あたり珪素換算で0.20質量%となる珪酸ソーダを添加し、スラリー液のpHを6.0に調整し、攪拌することで珪素リッチな表面を有する磁性酸化鉄粒子を得た。得られたスラリーをフィルタープ

10

20

30

40

50

レスにてろ過、洗浄、更にイオン交換水にてリスラリーを行った。このリスラリー液（固形分50g/L）に500g（磁性酸化鉄に対して10質量%）のイオン交換樹脂SK110（三菱化学製）を投入し、2時間攪拌してイオン交換を行った。その後、イオン交換樹脂をメッシュでろ過して除去し、フィルタープレスにてろ過・洗浄し、乾燥・解砕して個数平均径が0.23μmの磁性酸化鉄を得た。

【0084】

< シラン化合物の製造 >

iso-ブチルトリメトキシシラン30部をイオン交換水70部に攪拌しながら滴下した。その後、この水溶液をpH5.5、温度55に保持し、ディスペー翼を用いて、周速0.46m/sで120分間分散させて加水分解を行った。その後、水溶液のpHを7.0とし、10に冷却して加水分解反応を停止させた。こうしてシラン化合物を含有する水溶液を得た。

10

【0085】

< 着色剤1の製造 >

磁性酸化鉄の100部をハイスピードミキサー（深江パウテック社製 LFS-2型）に入れ、回転数20.0rpmで攪拌しながら、シラン化合物を含有する水溶液8.0部を2分間かけて滴下した。その後5分間混合・攪拌した。次いで、シラン化合物の固着性を高めるために、40で1時間乾燥し、水分を減少させた後に、混合物を110で3時間乾燥し、シラン化合物の縮合反応を進行させた。その後、解砕し、目開き100μmの篩を通して着色剤1を得た。

20

【0086】

< エステル化合物1の製造 >

ジムロート、Dean-Stark水分離器、温度計を装着した反応装置にベンゼン300モル部、アルコールモノマーとしてエイコサノール200モル部、酸モノマーとしてデカン二酸（セバシン酸）100モル部を仕込んだ。さらにp-トルエンスルホン酸10モル部を加え十分攪拌し溶解後、6時間還流せしめた後、水分離器のバルブを開け、共沸留去を行った。共沸留去後炭酸水素ナトリウムで十分洗浄後、乾燥しベンゼンを留去した。得られた生成物を再結晶後、洗浄し精製してエステル化合物1を得た。

【0087】

< エステル化合物2～4の製造 >

エステル化合物1の製造において、表1に記載の酸モノマー、アルコールモノマーを使用すること以外は同様にして、エステル化合物2～4を得た。

30

【0088】

【表1】

表1

エステル化合物	酸モノマー	アルコールモノマー
エステル化合物1	セバシン酸	エイコサノール
エステル化合物2	セバシン酸	ドコサノール
エステル化合物3	セバシン酸	テトラコサノール
エステル化合物4	ベヘン酸	ドコサノール

40

【0089】

< ワックス1の製造 >

エステル化合物1～3を表3に記載の割合で熔融混合し、冷却した後に解砕し、ワックス1を得た。表2にGS-MASSで測定した組成割合（表中、最多成分の割合と表記）、結晶化のピーク温度Tcを示す。

【0090】

< ワックス2～4の製造 >

ワックス1の製造において、表2に記載の割合に変更すること以外は同様にして、ワッ

50

クス2～4を得た。得られたワックス2～4の物性を表2に示す。

【0091】

<ワックス5>

市販の炭化水素ワックスを用いた。ワックスの物性を表2に示す。

【0092】

【表2】

表2

ワックス	混合比						結晶化ピークの温度(°C)	最多成分の割合(%)
	成分1		成分2		成分3			
	種類	配合比	種類	配合比	種類	配合比		
ワックス1	エステル化合物1	15	エステル化合物2	70	エステル化合物3	15	75	70
ワックス2	エステル化合物1	35	エステル化合物2	30	エステル化合物3	35	75	35
ワックス3	エステル化合物1	9	エステル化合物2	82	エステル化合物3	9	75	82
ワックス4	エステル化合物4	100	-	-	-	-	-	100
ワックス5	炭化水素ワックス	100	-	-	-	-	-	100

10

【0093】

<トナー1の製造方法>

イオン交換水720部に0.1モル/L-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450部を投入して60に加熱した後、1.0モル/L-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を添加して、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

20

- ・スチレン 75.0部
- ・n-ブチルアクリレート 25.0部
- ・ジビニルベンゼン 0.55部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(T-77:保土ヶ谷化学社製) 1.0部
- ・着色剤1 90.0部

上記処方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を63に加熱し、そこにエステルワックスとして表1に記載のワックス1:15質量部を添加混合し、溶解した。その後重合開始剤tert-ブチルパーオキシピバレート9.0質量部を溶解した。

上記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、60、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて12000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ70で4時間反応させた。反応終了後、懸濁液である水系媒体を90まで昇温させ、30分、保持した。

30

その後、冷却工程(i)として、水系媒体に50の水を投入し、135.00/分という冷却速度で、90から50へ冷却した。さらに、冷却工程(ii)として、50±5で2時間保持し、その後30まで冷却した。更にその後、水系媒体に、塩酸を加えて洗浄した後に濾過・乾燥してトナー粒子1を得た。

その後、100質量部のトナー粒子1と、BET値が300m<sup>2</sup>/gであり、一次粒径が8nmの疎水性シリカ微粒子0.8質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合してトナー1を得た。得られたトナー1の結着樹脂に対するスチレンアクリル系樹脂の含有量は、100質量%であった。なお、トナーのガラス転移温度T<sub>g</sub>は50であった。トナー1の物性を表4に示す。

40

【0094】

<トナー2～16、比較用トナー1～7の製造>

トナー1の製造において、結晶性材料の種類、結晶性材料の添加量、冷却工程の冷却速度、保持時間を表3に記載の通りに変更した以外は同様にして、トナー2～16、比較用トナー1～7を製造した。物性を表4に示す。

【0095】

【表 3】

表 3

トナーNo.	結晶性材料種	結晶性材料添加部数	冷却速度(°C/分)	保持時間(h)
トナー1	ワックス1	15	135	2
トナー2	ワックス1	10	135	2
トナー3	ワックス5	10	135	2
トナー4	ワックス2	10	135	2
トナー5	ワックス3	10	135	2
トナー6	ワックス4	10	135	2
トナー7	ワックス4	25	135	2
トナー8	ワックス4	5	135	2
トナー9	ワックス4	10	135	5
トナー10	ワックス4	10	135	0
トナー11	ワックス4	10	210	0.5
トナー12	ワックス4	10	5	2
トナー13	ワックス4	25	5	5
トナー14	ワックス4	10	5	0.2
トナー15	ワックス4	10	135	0
トナー16	ワックス4	5	5	0
比較トナー1	ワックス1	10	0.1	0
比較トナー2	ワックス1	10	3	0
比較トナー3	ワックス1	15	420	0
比較トナー4	ワックス1	3	90	5
比較トナー5	ワックス1	35	90	2
比較トナー6	ワックス1	10	0.1	2
比較トナー7	ワックス1	5	420	0

表中、冷却速度は、90 から50 までの冷却速度である。また、保持時間は、冷却工程(i i)での50 ±5 での保持時間を示す。

## 【0096】

<比較トナー8の製造>

<低分子ポリエステル1の合成>

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込む。

ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物：229部

ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物：529部

テレフタル酸：208部

アジピン酸：46部

ジブチルチンオキシド：2部

減圧操作により系内を窒素置換した後、215 にて5時間攪拌を行う。その後、攪拌を続けながら減圧下にて230 まで徐々に昇温し、さらに3時間保持した後、二口フラスコに無水トリメリット酸：44部を入れ、180 、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。

## 【0097】

<結晶性材料分散液1の製造>

低分子量カルナバワックス：融点82 )：5部

低分子量ポリエステル樹脂1：25部

酢酸エチル：67.5部

イオン交換水：200.0部

以上を混合し、更に60%体積比の3mmのジルコニアを入れて、ペイントコンディショナーNo.5400型(米国REDDEVIL社製)を用いて重量平均粒径(D4)が400nmとなるまで分散し、結晶性材料分散液1を得た。

## 【0098】

10

20

30

40

50

## &lt; 結晶性材料分散液 2 の製造 &gt;

結晶性材料分散液 1 の製造において、低分子量カルナバワックスをエステル化合物 1 ( 2 . 5 部 ) へ変更する以外は同様にして重量平均粒径 ( D 4 ) は 1 . 5  $\mu\text{m}$  となるように作製した。

## 【 0 0 9 9 】

## &lt; 非晶性樹脂 1 の合成 &gt;

加熱乾燥した二口フラスコに、窒素を導入しながら以下の原料を仕込む。

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  
3 0 部

ポリオキシエチレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン  
3 4 部

テレフタル酸 3 0 部

フマル酸 6 . 0 部

酸化ジブチルスズ 0 . 1 部

減圧操作により系内を窒素置換した後、215 にて5時間攪拌を行う。その後、攪拌を続けながら減圧下にて230 まで徐々に昇温し、さらに2時間保持する。粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させることで、非晶性ポリエステルである非晶性樹脂 1 を得た。

## 【 0 1 0 0 】

## &lt; 非晶性樹脂分散液の製造 &gt;

非晶性樹脂分散液の50 . 0 部を酢酸エチル200 . 0 部に溶解させ、アニオン系界面活性剤 ( ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ) 3 . 0 部をイオン交換水200 . 0 質量部とともに加える。40 に加熱して、乳化機 ( I K A 製、ウルトラタラックス T - 5 0 ) を用いて8000 r p m にて10分攪拌し、その後、酢酸エチルを揮発させて除去し、非晶性樹脂分散液を得た。

## 【 0 1 0 1 】

## &lt; 着色剤分散液の調製 &gt;

・着色剤 1 : 5 0 . 0 部

・カチオン性界面活性剤ネオゲン R K ( 第一工業製薬 ) : 5 . 0 部

・イオン交換水 : 2 0 0 . 0 質量部

上記材料を耐熱性のガラス容器に投入し、ペイントシェーカーにて5時間分散を行い、ナイロンメッシュにてガラスビーズを取り除き、体積基準のメジアン径 ( D 5 0 ) が 2 2 0 n m 、固形分量が 2 0 質量 % の着色剤分散液を得た。

## 【 0 1 0 2 】

( 比較トナー粒子 8 の製造工程 )

着色剤分散液 : 2 5 . 0 部

結晶性材料分散液 1 : 3 0 . 0 部

結晶性材料分散液 2 : 3 0 . 0 部

1 0 質量 % ポリ塩化アルミニウム水溶液 : 1 . 5 部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に混合し、I K A 社製ウルトラタラックス T 5 0 にて混合分散した後、攪拌しながら45 にて60分間保持する ( 凝集工程 ) 。その後、非晶性樹脂分散液の50 質量部を緩やかに添加し、0 . 5 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液で系内の pH を 6 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96 まで加熱する。昇温までの間、適宜水酸化ナトリウム水溶液を追加し、pH が 5 . 5 よりも低くならないようにする。その後、96 にて5時間保持する ( 融合工程 ) 。

その後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施す。これを更にイオン交換水 3 L に再分散し、300 r p m で 1 5 分間攪拌・洗浄する。これを更に5回繰り返し、濾液の pH が 7 . 0 になったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりろ紙を用いて固液分離を行う。次いで真空乾燥を 1 2 時間継続し、比較

10

20

30

40

50

トナー粒子8を得た。

その後、100質量部の比較トナー粒子8と、BET値が $300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、一次粒径が $8\text{ nm}$ の疎水性シリカ微粒子0.8質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して比較トナー8を得た。比較トナー8の物性を表4に示す。

【0103】

【表4】

トナー粒子No.	長径R ( $\mu\text{m}$ )	ドメインA r/R 平均値	ドメインB r/R 平均値	ドメインA及び Bが存在するト ナーの割合(個 数%)	ドメイン Bの個 数	ドメインB のアスペ クト比	トナー Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )
トナー粒子1	7.8	0.300	0.030625	92	155	0.91	50
トナー粒子2	7.9	0.239	0.032000	85	144	0.91	50
トナー粒子3	7.9	0.254	0.028875	86	98	0.21	50
トナー粒子4	7.9	0.247	0.031750	82	114	0.72	50
トナー粒子5	7.8	0.249	0.024750	88	125	0.68	50
トナー粒子6	8.0	0.254	0.027500	89	114	0.75	50
トナー粒子7	7.9	0.340	0.032375	95	125	0.66	50
トナー粒子8	7.9	0.146	0.029375	75	130	0.79	50
トナー粒子9	7.8	0.247	0.058875	85	44	0.67	50
トナー粒子10	8.0	0.283	0.001875	86	124	0.79	50
トナー粒子11	8.0	0.185	0.002250	84	248	0.77	51
トナー粒子12	7.8	0.259	0.029375	88	23	0.72	49
トナー粒子13	7.9	0.342	0.058750	91	24	0.71	49
トナー粒子14	7.9	0.246	0.001500	85	22	0.68	49
トナー粒子15	8.1	0.150	0.002125	84	284	0.71	50
トナー粒子16	8.2	0.138	0.000994	75	28	0.72	49
比較トナー粒子1	7.9	0.244	0.000000	0	0	—	49
比較トナー粒子2	8.2	0.248	0.002250	55	11	0.88	49
比較トナー粒子3	7.8	0.262	0.001750	80	342	0.85	52
比較トナー粒子4	8.1	— (0.101)	0.024750	0	28	0.86	50
比較トナー粒子5	8.0	— (0.407)	0.017750	0	46	0.88	50
比較トナー粒子6	8.0	0.249	0.018125	32	3	0.78	49
比較トナー粒子7	8.0	0.162 (0.000325)	—	0	— (52)	— (0.65)	52
比較トナー粒子8	8.0	0.172	0.039750	95	8	0.48	50

比較トナー粒子4、5には、ドメインAの条件を満たすドメインが存在していなかった。比較トナー粒子4、5の欄には、ドメインAの条件を満たさないドメインについての結果を括弧書きで示す。

同様に、比較トナー粒子7には、ドメインBの条件を満たすドメインが存在していなかった。比較トナー粒子7の欄には、ドメインBの条件を満たさないドメインについての結果を括弧書きで示す。

【0104】

<実施例1>

キヤノン（株）製プリンターLBP3100を改造して画出し評価に用いる。改造点としては、プロセススピードを従来よりも早回しにした $200\text{ mm}/\text{sec}$ とし、定着フィルムと加圧ローラの当接圧を軽圧となる様、 $69\text{ kg}\cdot\text{m}/\text{sec}$ に改造した。また、改造したLBP3100において定着ユニットの定着温度が調整できるように改造した。

この改造機を用いて、トナー1を $300\text{ g}$ 充填し、常温常圧環境下（温度 $25$ 、相対湿度 $50\% \text{ RH}$ ）において後述の定着評価を行った。

その後、低温低湿環境（温度 $15$  / 相対湿度 $10\% \text{ RH}$ ）にて、印字率が $1\%$ の横線を $2$ 枚 $6$ 秒の間欠モードで $4000$ 枚画出し試験を行った。

【0105】

## &lt; 定着評価 &gt;

前述した画像形成装置において、常温常圧環境下（温度 25.0、湿度 50%RH）で、擦り試験を行った。なお、前述したとおりに定着評価（擦り試験）は 4000 枚画出し試験前に実施する。定着メディアとしては、FOX RIVER BOND 紙（110g/m<sup>2</sup>）を用いた。メディアを比較的表面の凹凸が大きく、厚紙であるメディアを用いることで、剥がれやすく、擦れやすい状況にすることで定着性を厳しく評価することができる。

## 【0106】

## （擦り試験）

前述した常温常圧環境下で定着メディアに画像濃度（マクベス反射濃度計（マクベス社製）を用いて測定した。）が 0.75 以上、0.80 以下となるようにハーフトーン画像濃度を調整し画出しを行う。

その後、55g/cm<sup>2</sup>の加重をかけたシルボン紙でハーフトーンの定着画像を 10 回摺擦した。摺擦前後のハーフトーンの画像濃度を 5 点計測し、下記式を用いて、150

における濃度低下率の平均値を算出した。  
濃度低下率 = (摺擦前の画像濃度 - 摺擦後の画像濃度) / 摺擦前の画像濃度 × 100 (%)

画像濃度を測定する 5 点はメディアが定着器をはじめに通る面を前端、最後に通る面を後端としたときに、メディア中点から後端の間の図 2 に示すような点を計測する。

同様に、定着温度を 5 ずつ増加させ、200 まで同様に濃度低下率を算出した。一連の作業により得られた、定着温度と濃度低下率の評価結果から、濃度低下率が 15% となる温度を算出し、その温度を低温定着性が良好である閾値を示す定着温度とした。温度の算出は、温度（縦軸）と濃度低下率（横軸）のグラフを作成し、濃度低下率が 15% をまたぐ温度 2 点の線分と濃度低下率 15% との交点の温度とした。

- A：定着下限温度が 160 未満
- B：定着下限温度が 160 以上 170 未満
- C：定着下限温度が 170 以上 180 未満
- D：定着下限温度が 180 以上

## 【0107】

## &lt; 耐久後ドラム上カブリ評価 &gt;

前述した低温低湿環境にて画出し終了後、同環境でカブリ評価を行った。カブリの測定は、東京電色社製の REFLECT METER MODEL TC-6DS を使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。ドラム上カブリはベタ黒画像の転写前ドラム上をマイラーテープでテーピングし、紙上にマイラーテープを貼ったものの反射率から、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度を差し引いて算出した。

カブリ（反射率）（%）= 標準紙上の反射率（%）- サンプル非画像部の反射率（%）

- A：5% 未満（非常に良好）
- B：5% 以上 10% 未満（実用上問題無し）
- C：10% 以上 20% 未満（好ましくはないが、実用上許容レベル）
- D：20% 以上（実用上問題有り）

## 【0108】

## &lt; 耐久後画像濃度の評価 &gt;

前述した低温低湿環境にて画出し終了後、同環境で画像濃度の評価を行った。画像濃度はベタ黒画像部を形成し、このベタ黒画像の濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。ベタ黒画像の反射濃度の判断基準は以下の通りである。

- A：1.46 以上（非常に良好）
- B：1.41 以上 1.45 以下（実用上問題無し）
- C：1.36 以上 1.40 以下（実用上許容レベル）
- D：1.35 以下（実用上問題有り）

## 【0109】

10

20

30

40

50

< 実施例 2 ~ 16、比較例 1 ~ 8 >

実施例 1 において、トナー 2 ~ 16、比較例トナー 1 ~ 8 を用いたこと以外は同様にして、評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 0 】

【表 5】

表 5

		こすり(°C)	耐久後カブリ	耐久後画像濃度
実施例1	トナー粒子1	A (153)	A (3)	A (1.48)
実施例2	トナー粒子2	A (155)	A (2)	A (1.47)
実施例3	トナー粒子3	A (158)	B (5)	A (1.47)
実施例4	トナー粒子4	B (162)	B (6)	A (1.46)
実施例5	トナー粒子5	B (165)	B (7)	A (1.47)
実施例6	トナー粒子6	B (164)	B (6)	B (1.42)
実施例7	トナー粒子7	C (172)	B (6)	B (1.45)
実施例8	トナー粒子8	C (171)	B (8)	B (1.43)
実施例9	トナー粒子9	B (164)	B (8)	C (1.38)
実施例10	トナー粒子10	B (168)	B (8)	C (1.37)
実施例11	トナー粒子11	B (165)	C (11)	B (1.42)
実施例12	トナー粒子12	B (166)	C (13)	B (1.41)
実施例13	トナー粒子13	B (168)	C (16)	C (1.40)
実施例14	トナー粒子14	B (166)	C (15)	C (1.38)
実施例15	トナー粒子15	C (174)	C (18)	B (1.43)
実施例16	トナー粒子16	C (175)	C (19)	B (1.41)
比較例1	比較トナー粒子1	C (173)	D (22)	D (1.33)
比較例2	比較トナー粒子2	C (178)	D (22)	C (1.37)
比較例3	比較トナー粒子3	C (176)	D (24)	D (1.33)
比較例4	比較トナー粒子4	D (181)	C (18)	C (1.36)
比較例5	比較トナー粒子5	B (169)	D (24)	D (1.28)
比較例6	比較トナー粒子6	C (172)	D (25)	C (1.36)
比較例7	比較トナー粒子7	C (171)	D (22)	C (1.36)
比較例8	比較トナー粒子8	C (173)	D (30)	D (1.30)

【符号の説明】

【 0 1 1 1 】

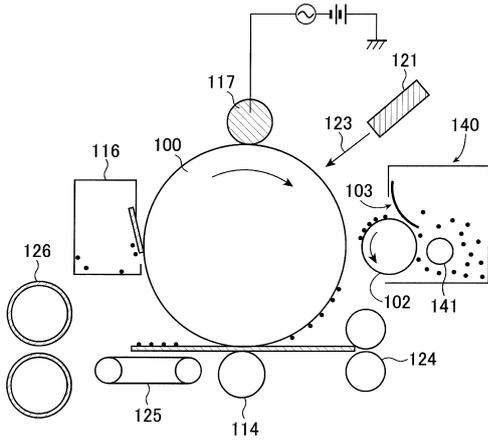
1 0 0 : 静電潜像担持体 (感光体)、1 0 2 : トナー担持体、1 0 3 : 現像ブレード、  
1 1 4 : 転写部材 (転写帯電ローラー)、1 1 6 : クリーナー、1 1 7 : 帯電部材 (帯電  
ローラー)、1 2 1 : レーザー発生装置 (潜像形成手段、露光装置)、1 2 3 : レーザー  
、1 2 4 : ピックアップローラー、1 2 5 : 搬送ベルト、1 2 6 : 定着器、1 4 0 : 現像  
器、1 4 1 : 攪拌部材

10

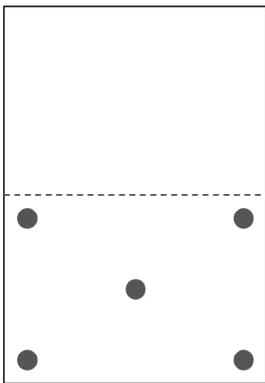
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100155871  
弁理士 森廣 亮太
- (72)発明者 有村 怜士  
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 長谷川 雄介  
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 佐野 智久  
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 鈴村 禎崇  
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 池尻 拓馬  
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 野田 定文

- (56)参考文献 特開2003-167385(JP,A)  
特開2016-206387(JP,A)  
特開2012-083739(JP,A)  
特開2001-318484(JP,A)  
特開2011-145587(JP,A)  
特開2015-011054(JP,A)  
特開2008-040319(JP,A)  
特開2005-215004(JP,A)  
特開2000-003071(JP,A)  
特開2005-173315(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/16