

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6570362号
(P6570362)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int. Cl.	F 1			
G03G	9/093	(2006.01)	G03G	9/093
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087 3 3 1
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/087 3 2 5
			G03G	9/08 3 8 1

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-149970 (P2015-149970)	(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
(22) 出願日	平成27年7月29日(2015.7.29)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2017-32660 (P2017-32660A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(72) 発明者	嶋野 努 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
審査請求日	平成30年7月24日(2018.7.24)	(72) 発明者	中村 邦彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶性樹脂 A、結晶性樹脂および着色剤を含有するコアと、
非晶性樹脂 B を含有するシェルと、
を有するコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーであって、
該非晶性樹脂 A が、ポリエステル樹脂を含有し、
該非晶性樹脂 A に含有される該ポリエステルの含有量が、該非晶性樹脂 A の全量に
対して 50 質量%以上であり、
該非晶性樹脂 B が、ポリエステル樹脂であり、
該非晶性樹脂 B である該ポリエステル樹脂が、主鎖および/または側鎖に、脂環式構造
を有するアルコールに由来するユニット又は脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユ
ニットを有し、

該結晶性樹脂が、結晶性部位と非晶性部位とが結合した樹脂であり、
下記式(X)で求められる該非晶性樹脂 A に対する該結晶性樹脂の相溶化度 A が 70%
以上 95%以下であり、
下記式(Y)で求められる該非晶性樹脂 B に対する該結晶性樹脂の相溶化度 B が 0%以
上 40%以下である
ことを特徴とするトナー。

$$\text{相溶化度 A (\%)} = 100 - (100 \times H(A)) / (H(C) \times 9 / 10) \quad (X)$$

相溶化度 $B(\%) = 100 - (100 \times H(B)) / (H(C) \times 9 / 10)$ (Y)

(式(X)、(Y)中、

H(A)は、示差走査熱量分析における該非晶性樹脂Aと該結晶性樹脂を9:1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

H(B)は、示差走査熱量分析における該非晶性樹脂Bと該結晶性樹脂を9:1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

H(C)は、示差走査熱量分析における該結晶性樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。)

【請求項2】

10

前記結晶性樹脂の該非晶性部位と前記非晶性樹脂Aとが相分離する請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記トナーにおける、前記結晶性樹脂の、示差走査熱量分析により計算される結晶化度が、80%以上である請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記結晶性樹脂の酸価が、0.0mg KOH/g以上5.0mg KOH/g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】

前記非晶性樹脂Bである前記ポリエステル樹脂を構成する全ユニットの数(mol)に対する、前記脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又は前記脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユニットの数(mol)の比率が、0.1%以上50.0%以下である請求項4に記載のトナー。

20

【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項に記載のトナーの製造方法であって、

該製造方法が、加熱処理前のトナー粒子を水系媒体中で下記式(1)に示す温度Tで60分以上維持する加熱処理工程を経てトナー粒子を得る工程、を有することを特徴とするトナーの製造方法。

$T_g A - 10 \leq T \leq T_m A$ (1)

(式(1)中、 $T_g A$ は、該非晶性樹脂Aのガラス転移点を示し、 $T_m A$ は、該結晶性樹脂の吸熱ピークのオンセット温度を示す。)

30

【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、トナージェット方式記録法のような方法によって形成される静電潜像を現像してトナー画像を形成するために用いるトナー、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターや複写機において低消費電力化が求められており、トナーの性能の改善が求められている。具体的には、より低い温度でトナーを軟化させることと同時に、高温保存性を維持することが求められている。この課題に対し、結晶性樹脂を添加するトナーが検討されている。また、近年、プリンターや複写機の高速化が進むのに伴い、現像システムの高速化に対応するために、より流動性が高く、帯電性が良好な現像性に優れたトナーが求められている。この課題を、上記した低温定着性を損なわずに達成するために、コアシェル構造のトナーが検討されている。

40

【0003】

特許文献1~3には、結晶性樹脂を添加したコアシェルトナーが提案されている。上記したトナーでは、結晶性樹脂とコアシェル構造の併用により、低温定着性と現像性の両立を目的としている。しかしながら、結晶性樹脂とバインダー及びシェル材料との相溶性に

50

ついて検討はなされていない。

【0004】

また、特許文献4では、コアに結晶性樹脂と非晶性樹脂と含有し、シェルにも非晶性樹脂を用い、双方の非晶性樹脂において異なるアルコールを単量体として用いることで、それぞれの材料の相溶性を制御したトナーが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-257738号公報

【特許文献2】特開2007-57816号公報

【特許文献3】特開2011-53494号公報

【特許文献4】特開2011-197192号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、上記特許文献1～3に記載のトナーは、定着時に結晶性樹脂とバインダーが十分に相溶せず、結晶性樹脂の低温定着効果を効率よく発揮できない場合があることがわかった。また、結晶性樹脂とバインダーとの相溶性が十分に高かったとしても、結晶性樹脂とシェル材料の相溶性も同様に高く、結晶性樹脂がトナー表面に露出し、十分な現像性が得られないことがわかった。さらに、特許文献4に記載のトナーは、結晶性樹脂が経時変化で再結晶化する際に、トナー表面に露出したり、結晶性樹脂の分散状態の変化が起きたりして、トナー性能が低下してしまうことがあることがわかった。

【0007】

本発明は、低温定着性及び現像性を両立し、かつ経時変化によるトナー性能の変化を抑制したトナー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】

【0008】

本発明は、
 非晶性樹脂A、結晶性樹脂および着色剤を含有するコアと、
 非晶性樹脂Bを含有するシェルと、
 を有するコアシェル構造のトナー粒子を有するトナーであって、
 該非晶性樹脂Aが、ポリエステル樹脂を含有し、
該非晶性樹脂Aに含有される該ポリエステル樹脂の含有量が、該非晶性樹脂Aの全量に対して50質量%以上であり、
該非晶性樹脂Bが、ポリエステル樹脂であり、
該非晶性樹脂Bである該ポリエステル樹脂が、主鎖および/または側鎖に、脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又は脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユニットを有し、

該結晶性樹脂が、結晶性部位と非晶性部位とが結合した樹脂であり、
 下記式(X)で求められる該非晶性樹脂Aに対する該結晶性樹脂の相溶化度Aが70%以上95%以下であり、

下記式(Y)で求められる該非晶性樹脂Bに対する該結晶性樹脂の相溶化度Bが0%以上40%以下であることを特徴とするトナーに関する。

【0009】

相溶化度A(%) = $100 - (100 \times H(A)) / (H(C) \times 9 / 10)$ (X)

相溶化度B(%) = $100 - (100 \times H(B)) / (H(C) \times 9 / 10)$ (Y)

10

20

30

40

50

(式(X)、(Y)中、

H(A)は、示差走査熱量分析における該非晶性樹脂Aと該結晶性樹脂を9:1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

H(B)は、示差走査熱量分析における該非晶性樹脂Bと該結晶性樹脂を9:1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

H(C)は、示差走査熱量分析における該結晶性樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、低温定着性及び現像性を両立し、かつ経時変化によるトナー性能の変化を抑制したトナーを提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者らは、始めに低温定着性及び現像性を両立するために、コアに含まれる非晶性樹脂Aに対する結晶性樹脂の相溶性と、シェルに含まれる非晶性樹脂Bに対する結晶性樹脂の相溶性に着眼した。なお、本発明において、非晶性樹脂Aはポリエステル樹脂を含有し、ポリエステル樹脂の含有量が、非晶性樹脂Aの全量に対して50質量%以上である。また、結晶性樹脂が、結晶性部位と、非晶性部位とが結合した樹脂である。

【0012】

結晶性樹脂は、溶融した結晶性樹脂がコアに含まれる非晶性樹脂と相溶し、非晶性樹脂を可塑することでトナー全体としての溶融粘度を下げる点にある。そこで、本発明では、下記式(X)で求められる非晶性樹脂Aに対する結晶性樹脂の相溶化度Aが70%以上95%以下としている。

20

【0013】

相溶化度A(%) = $100 - (100 \times H(A)) / (H(C) \times 9 / 10)$ (X)

式(X)中、H(A)は、示差走査熱量分析における該非晶性樹脂Aと該結晶性樹脂を9:1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。H(C)は、示差走査熱量分析における該結晶性樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

30

【0014】

相溶化度Aが70%以上であることとは、非晶性樹脂Aと結晶性樹脂の相溶性が高いことを意味し、十分な低温定着性が得られる。一方、相溶化度Aが70%未満であると、非晶性樹脂Aと結晶性樹脂の相溶性が低く、トナーの溶融粘度が下がらず、十分な低温定着性が得られ難い。また、相溶化度Aが95%以下であることで、トナー中で結晶性樹脂の核形成が行われるため、トナー製造工程で相溶した結晶性樹脂を速やかに再結晶化させることができ、十分な現像性が得られる。一方、相溶化度Aが95%より大きいと、非晶性樹脂Aと結晶性樹脂が溶融時に完全相溶してしまい、トナー製造工程で相溶した結晶性樹脂を再結晶化させることが困難であり、室温でのトナーの強度が低下してしまう。結果として十分な現像性が得られない。

40

【0015】

また、結晶性樹脂を含有するコアシェル構造を有するトナーにおいて、コアシェル構造による現像性の効果を最大限に発揮するには、結晶性樹脂がトナー表面に露出しないことが必要である。このことから、結晶性樹脂はシェルに含まれる非晶性樹脂Bに対する相溶性が低いことが必要である。そこで、本発明では、下記式(Y)で求められる非晶性樹脂Bに対する結晶性樹脂の相溶化度Bが0%以上40%以下としている。

【0016】

相溶化度B(%) = $100 - (100 \times H(B)) / (H(C) \times 9 / 10)$ (Y)

式(Y)中、H(B)は、示差走査熱量分析における非晶性樹脂Bと結晶性樹脂を9

50

: 1の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。H(C)は、示差走査熱量分析における結晶性樹脂の発熱ピークの発熱量(J/g)を示す。

【0017】

相溶化度Bが、40%以下であることは、非晶性樹脂Bと結晶性樹脂の相溶性が十分に低いことを意味し、トナー表面の結晶性樹脂の露出を抑制することができる。結果として、流動性や帯電特性に優れたトナーが得られるため、優れた現像性が得られる。一方、相溶化度Bが、40%より大きいと、非晶性樹脂Bと結晶性樹脂の相溶しやすくなることで、トナー表面に結晶性樹脂が露出しやすくなり、現像性が低下しやすい。

【0018】

相溶化度A及び該相溶化度Bの制御方法は、各材料を構成するモノマー、分子量、酸価によって制御することが可能である。その際に、各材料を構成するモノマーから計算されるSP値を指標として用いると、制御が簡便である。具体的にはSP値の差が大きいほど相溶化度A及び相溶化度Bは低くなり、小さいほど相溶化度A及び相溶化度Bは高くなる。しかし、このSP値のみで決定されるわけではなく、上記した分子量、酸価などの物性も影響する。

【0019】

相溶化度A及び相溶化度Bの測定方法については後述する。

【0020】

さらに、本発明者らは、上記した低温定着性と現像性が、経時で変化してしまう事を見出し、本発明のトナーが、この経時変化が抑制されることを見出した。

【0021】

経時変化の原因は、トナー中の該結晶性樹脂の構造変化と相関する傾向が分かり、結晶性樹脂の構造変化は、結晶性樹脂の再結晶化に起因するものであることがわかった。すなわち、結晶性樹脂は、トナー中での分散径が小さいほど低温定着性への効果が高い。これは結晶性樹脂と結着樹脂の接触面積が広く、定着時の相溶速度が速いためだと考えられる。再結晶化に伴い、分散径が大きくなると低温定着性が低下する傾向にある。また、上記のとおり現像性は結晶性樹脂がトナー表面に露出すると低下する傾向にある。そのため、再結晶化に伴ってトナー内部にいた結晶性樹脂が、トナー表面に露出すると現像性は低下しやすい。

【0022】

これらの検討から、結晶性樹脂が再結晶化する際に、トナー中を移動しにくくさせる必要があると考え、結晶性樹脂の分子構造について検討を重ねた結果、非晶性樹脂部位を結合させることで上記課題を解決できることを見出した。

【0023】

本発明の結晶性樹脂は、結晶性部位と非晶性部位が結合した樹脂である。非晶性部位は再結晶化に伴う分子運動が生じないため、結晶性樹脂が再結晶化する際にも移動が起こりにくく、結果として結晶性樹脂自体の移動を抑制しやすくなる。さらに、非晶性樹脂が結合していることで、結晶性樹脂は、トナー中で非晶性樹脂部位を中心としたミセルを形成すると予想される。そのため、再結晶化する際に針状や板状に結晶成長しにくく、トナー表面に露出しにくくなる。

【0024】

なお、結晶性樹脂とは、後述する示差走査熱量分析装置による比熱変化測定の可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピークを有する樹脂を指し、明確な吸熱ピークを有さない樹脂を非晶性樹脂とする。

【0025】

本発明において、上記した効果をより効率的に得るためには結晶性樹脂の非晶性部位と非晶性樹脂Aが相分離することが好ましい。非晶性部位と非晶性樹脂Aが相分離することで、非晶性部位の移動がより起こりにくくなるため、結晶性樹脂の移動を抑制できる。結果として、現像性や低温定着性の経時変化を、より抑制することができる。相分離しているとは、非晶性部位と非晶性樹脂Aとを1:1で混合した樹脂の示差走査熱量測定におい

10

20

30

40

50

て、2つのガラス転移点が観察されることとする。非晶性部位を単独で取得できない場合には、同組成同分子量の樹脂を別途作成し、代用することで評価を行うことが可能である。相分離の制御手法としては、相溶化度A及び相溶化度Bと同様の手法が挙げられる。相分離の測定方法については後述する。

【0026】

トナーにおける結晶性樹脂の、示差走査熱量分析により計算される結晶化度が80%以上であることが好ましい。結晶化度が80%以上であるということは、トナーの製造時に結晶性樹脂が十分に結晶化できていることを意味する。そのため、トナーとしての強度が十分に得られ、優れた現像性が得られる。また、経時変化が起こりにくいため、長期保存時の現像性の低下も起こりにくい。結晶化度の制御は、相溶化度A、結晶性樹脂の組成、製造条件等によって行うことが可能である。特に、相溶化度Aと製造条件の組合せによって制御することが簡便である。また、結晶性樹脂の非晶性部位の組成や結合させる量によっても制御できる。結晶化度の測定手法については後述する。

10

【0027】

本発明のトナーは、加熱処理前のトナー粒子を水系媒体中で下記式(1)に示す温度Tで60分以上維持する加熱処理工程を経てトナー粒子を得る工程を有することがより好ましい。

$$T_g A - 10 \leq T \leq T_m A \quad (1)$$

式(1)中、 $T_g A$ は、非晶性樹脂Aのガラス転移点を示し、 $T_m A$ は、結晶性樹脂の吸熱ピークのオンセット温度を示す。

20

【0028】

この工程を有することで、結晶性樹脂の結晶化度をより向上させることができる。

【0029】

また、水系媒体中で結晶化度を向上させた場合には、周囲に存在する水系媒体の影響で、結晶性樹脂はトナー表面に移動しにくい。一方、空气中で結晶性樹脂が再結晶化した際には、結晶性樹脂はトナー表面に移動しやすくなる。

【0030】

結晶性樹脂の酸価が0.0mg KOH/g以上5.0mg KOH/g以下であることが好ましい。5.0mg KOH/g以下であることで、結晶性樹脂がトナー表面に存在することを抑制することができる。これにより、現像性がより優れる。結晶性樹脂の酸価は、結晶性樹脂の組成、分子量により制御できる。酸価の測定方法については後述する。

30

【0031】

非晶性樹脂Bがポリエステル樹脂であることが好ましい。さらに、主鎖および/または側鎖に、脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又は脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユニットを有することがより好ましい。特に、ポリエステルを構成する全ユニット数(mol)に対する脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又は脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユニット数(mol)の比率が0.1%以上50.0%以下であることが好ましい。

【0032】

非晶性樹脂Bに、脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又はカルボン酸に由来するユニットを有することで、非晶性樹脂Bの親水性をより低く維持できるため、湿度の影響を抑制しやすく、長期保存時の現像性が優れたトナーが得られる。脂環式構造を有するアルコール又はカルボン酸に由来するユニットが0.1%以上であると、長期保存時の現像性を維持しながら相溶化度Bを十分に下げることができる。脂環式構造を有するアルコール又はカルボン酸に由来するユニットが50.0%以下であると、十分な相溶化度Bを維持しながら、長期保存時に優れた現像性を得ることができる。脂環式構造を有するアルコールに由来するユニット又は脂環式構造を有するカルボン酸に由来するユニット数の比率が2.0%以上30.0%であることがより好ましい。

40

【0033】

なお、脂環式構造とは芳香族性を有さない環状構造を指す。構成元素として、環状構造

50

が炭素および水素のみで構成されている脂環式炭化水素構造でもよく、環状構造に炭素原子および水素原子以外の元素を含む脂環式複素環構造でもよい。この中でも、脂環式炭化水素構造であることがより好ましい。脂環式炭化水素であることで、高湿環境下でも優れた帯電性を維持することができるため、より長期にわたって優れた画質を維持することが出来る。

【0034】

脂環式構造を有するカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、cis-1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸等が挙げられる。

10

【0035】

脂環式構造を有するアルコールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、4-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサノール、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、4,4'-ビスシクロヘキサノール、1,3-アダマンタンジオール等が挙げられる。

20

【0036】

脂環式複素環構造を有するモノマーの例としては、アルコールモノマーとしてイソソルビド、スピログリコール等が挙げられる。非晶性樹脂Bの組成の分析方法及びユニット数の比率の測定方法については後述する。

【0037】

なお、ポリエステル樹脂の側鎖とは、以下の定義(出典:高分子学会用語集)における「枝、側鎖、ペンダント分子鎖」とし、「ペンダント基、側基」は含まない物とする。

【0038】

側鎖とは、高分子の分子鎖から伸びているオリゴマー程度または高分子量の枝をいう(高分子学会用語集、1.53 枝、側鎖、ペンダント分子鎖)。なお、ペンダント基、側基とは、オリゴマー分子鎖でもポリマー分子鎖でもない主鎖から出ている側枝をいう(高分子学会用語集、1.56 ペンダント基、側基)。すなわち、本発明の側鎖は主鎖と同様に繰り返し単位を有するものである。

30

【0039】

結晶性樹脂の非晶性部位の含有量は、結晶性樹脂の全質量に対して1.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。1.0質量%以上含むことで、結晶性樹脂の再結晶化に伴う移動を抑制することができるため、トナーの経時変化がより起こりにくい。また、40.0質量%以下であることで、結晶性樹脂の結晶化速度を十分に速くできるため、トナーを製造する工程において結晶性樹脂の結晶化度を向上させやすい。結果としてトナーの経時変化がより起こりにくい。結晶性樹脂中の非晶性部位の含有量は、製造時の仕込み比で制御することができる。結晶性樹脂中の非晶性部位含有量の分析方法については後述する。

40

【0040】

また、非晶性部位の重量平均分子量Mwは、6000以上15000以下であることが好ましい。6000以上であることで、トナー中における結晶性樹脂の移動を抑制することができる、トナーの経時変化がより起こりにくい。15000以下であることで、結晶性樹脂の溶融時の粘度を十分に低くできるため、より優れた低温定着性が得られる。非晶性部位の重量平均分子量は、合成時の触媒や開始剤の量及び反応温度、反応時間で制御できる。該非晶性部位の重量平均分子量Mwの分析手法については後述する。

【0041】

50

結晶性樹脂の含有量は、トナーの全質量に対して3.0質量%以上20.0質量%以下であることが好ましい。また、非晶性樹脂Bの含有量は、トナーの全質量に対して0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。上記範囲を満たすことで、トナー表面への結晶性樹脂の露出をより抑制することができる。

【0042】

非晶性樹脂Bの酸価は2.0mg KOH/g以上20.0mg KOH/g以下であることが好ましい。上記範囲を満たすことで、トナーの帯電特性が周囲の環境の影響を受けにくくなるため、長期にわたって優れた耐久性を維持することが可能である。非晶性樹脂の酸価の制御方法は、非晶性樹脂を構成する樹脂によって異なる。非晶性樹脂がポリエステル樹脂の場合、非晶性樹脂を製造する際の酸モノマーとアルコールモノマーの比率、分子量、一価の酸モノマー及び/またはアルコールモノマーの量、三価の酸モノマー及び/またはアルコールモノマーの量などの条件で制御することができる。また、非晶性樹脂がスチレンアクリル系樹脂である場合、アクリル酸やメタクリル酸などのカルボキシ基を有する重合性単量体の量などの条件で制御することができる。非晶性樹脂Bの酸価の測定方法については後述する。

10

【0043】

非晶性樹脂Bの重量平均分子量Mwは、5000以上100000以下であることが好ましい。また、結晶性樹脂の重量平均分子量Mwは、3000以上50000以下であることが好ましい。

【0044】

本発明のトナーに用いることができる着色剤としては、従来公知の着色剤が挙げられる。黒色着色剤としては、具体的にはカーボンブラック等が挙げられる。

20

【0045】

イエロー着色剤としては、具体的には以下の、モノアゾ化合物；ジスアゾ化合物；縮合アゾ化合物；イソインドリノン化合物；イソインドリン化合物；ベンズイミダゾロン化合物；アンスラキノン化合物；アゾ金属錯体；メチン化合物；アリルアミド化合物等に代表されるイエロー着色剤が挙げられる。より具体的には以下の、C.I.ピグメントイエロー74, 93, 95, 109, 111, 128, 155, 174, 180, 185等が挙げられる。

【0046】

マゼンタ着色剤としては、具体的には以下の、モノアゾ化合物；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；ペリレン化合物等に代表されるマゼンタ着色剤が挙げられる。より具体的には以下の、C.I.ピグメントレッド2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 144, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254, 269、C.I.ピグメントバイオレッド19等が挙げられる。

30

【0047】

シアン着色剤としては、具体的には以下の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等に代表されるシアン顔料が挙げられる。より具体的には以下の、C.I.ピグメントブルー1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66が挙げられる。

40

【0048】

中でも、構造中に芳香環を有する顔料を用いると、ファンデルワールス力の観点から吸着率を制御しやすく好ましい。また、上記顔料とともに、着色剤として従来知られている種々の染料を用いる事も出来る。

【0049】

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

50

【0050】

本発明の非晶性樹脂A、非晶性樹脂B、結晶性樹脂としては、具体的には、ポリエステル樹脂；スチレンアクリル系樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；シリコン樹脂などが用いられる。本発明においては、非晶性樹脂Aの50質量%以上がポリエステル樹脂である。また、上記のとおり非晶性樹脂Bはポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0051】

ポリエステル樹脂は、二塩基酸やその誘導体（カルボン酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物）と二価のアルコールを脱水縮合する方法により調製されたポリエステル樹脂を用いることが可能である。二塩基酸やその誘導体と二価のアルコールに加えて、三官能以上の多塩基酸、その誘導体（カルボン酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物）、一塩基酸、三官能以上のアルコール、一価のアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂であってもよい。

10

【0052】

二塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン-1,10-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；上記した脂環式構造を有するカルボン酸などが挙げられる。また、二塩基酸の誘導体としては、上記脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸のカルボン酸ハロゲン化物、エステル化物および酸無水物等が挙げられる。

20

【0053】

二価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物；キシリレンジグリコール等のアラルキレングリコール類；上記した脂環式構造を有するアルコール等が挙げられる。

30

【0054】

上記三官能以上のカルボン酸やその無水物としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0055】

また、スチレンアクリル系樹脂とは、スチレン系単量体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体の単独重合体または共重合体である。

40

【0056】

該スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、及び、*p*-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体類が挙げられる。

【0057】

50

アクリル系単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、及び、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0058】

メタクリル系単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、及び、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0059】

本発明のトナーには、流動性向上剤が外部添加されていることが画質向上のために好ましい。流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコンオイルまたはそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。さらに、本発明のトナーは、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤をトナー粒子に混合されていてもよい。

【0060】

無機微粒子の総添加量は、トナー粒子100質量部に対して1.0質量部以上5.0質量部以下であることが好ましい。

【0061】

本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤として、あるいは磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【0062】

次に、本発明のトナーの製造方法について、好ましい手法である溶解懸濁法の手順及び用いる事ができる材料を例示して具体的に説明するが、以下に限定される訳ではない。

【0063】

有機溶媒中に結晶性樹脂、非晶性樹脂A、着色剤を加え、樹脂溶液を調製する。着色剤の分散性向上の目的でホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機を用いてもよい。また予めこれらの分散機で有機溶媒中に顔料を分散させたものを用いてもよい。上記樹脂溶液中には、必要に応じて離型剤や極性樹脂、顔料分散剤、荷電制御剤等を適宜加えることができる。

【0064】

次いで、樹脂溶液を、予め用意しておいた分散安定剤を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機もしくは超音波分散機の如き高速分散機を用いて懸濁させ、造粒を行うことにより樹脂溶液分散液を得る。

【0065】

次いで樹脂溶液分散液全体を昇温し、樹脂溶液中の有機溶媒を蒸発除去することによって、溶液中の樹脂を析出させ、樹脂粒子とすることにより、コア粒子分散液を得る。

【0066】

上記コア粒子分散液の製造とは別に、非晶性樹脂Bの樹脂微粒子分散液を調整する。非晶性樹脂Bの樹脂微粒子分散液を得る方法としては、公知の方法のいずれでも良く、例えば、非晶性樹脂Bを溶剤に溶解させ、機械的シェアや超音波を使用して水系媒体中に乳化又は分散する方法が挙げられる。その後、調製したコア粒子分散液に、非晶性樹脂Bの樹

10

20

30

40

50

脂微粒子分散液を加え、加熱処理を行う事で、コア粒子表面に非晶性樹脂 B のシェル層を形成する。その後、必要に応じて洗浄を行い、通常の方法によって乾燥、分級を行うことでトナー粒子を得ることが出来る。

【 0 0 6 7 】

< 結晶性樹脂と非晶性樹脂 A の相溶化度 A、および結晶性樹脂と非晶性樹脂 B の相溶化度 B の測定方法 >

相溶化度 A および相溶化度 B の測定には、示差走査熱量分析 (D S C) 測定を用いる。サンプルとしては、非晶性樹脂 A と結晶性樹脂を 9 : 1 の質量比率で混合した混合樹脂、および非晶性樹脂 B と結晶性樹脂を 9 : 1 の質量比率で混合した混合樹脂を用いる。この混合樹脂については、以下のように製造する。

【 0 0 6 8 】

T H F (テトラヒドロフラン) 3 m l に、非晶性樹脂 A と結晶性樹脂を、9 : 1 の質量比率で溶解し、必要に応じて加熱して均一な溶解液を作製する。または、T H F (テトラヒドロフラン) 3 m l に、非晶性樹脂 B と結晶性樹脂を、9 : 1 の質量比率で溶解し、必要に応じて加熱して均一な溶解液を作製する。これらの溶解液をロータリーエバポレータにて 1 2 0 まで加熱し、突沸しないように徐々に減圧する。5 0 m b a r まで減圧して 2 時間乾燥を行ったものを混合樹脂とした。

【 0 0 6 9 】

(相溶化度 A および相溶化度 B の測定)

相溶化度 A および相溶化度 B は示差走査熱量分析装置「 Q 1 0 0 0 」 (T A I n s t r u m e n t s 社製) を用いて測定する。

【 0 0 7 0 】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、測定サンプル 2 m g を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲 0 から 1 0 0 の間で、昇温速度 1 0 / 分の速度で昇温する。1 0 0 で 1 5 分保持し、その後 1 0 0 から 0 の間で、降温速度 1 0 / 分の速度で冷却する。この降温過程での発熱曲線における発熱ピークの発熱量 H (J / g) を測定する。

【 0 0 7 1 】

相溶化度 A (%) の算出には、下記計算式によって計算した。

相溶化度 A (%) = 1 0 0 - (1 0 0 × H (A)) / (H (C) × 9 / 1 0) (X)

H (A) は、示差走査熱量分析における非晶性樹脂 A と結晶性樹脂を 9 : 1 の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量 (J / g) を示す。H (C) は、示差走査熱量分析における結晶性樹脂の発熱ピークの発熱量 (J / g) を示す。

【 0 0 7 2 】

また、相溶化度 B (%) の算出には、下記計算式によって計算した。

相溶化度 B (%) = 1 0 0 - (1 0 0 × H (B)) / (H (C) × 9 / 1 0) (Y)

H (B) は、示差走査熱量分析における非晶性樹脂 B と結晶性樹脂を 9 : 1 の質量比率で混合した混合樹脂の発熱ピークの発熱量 (J / g) を示す。

【 0 0 7 3 】

< 結晶性樹脂の非晶性部位と、非晶性樹脂 A の相分離の評価方法 >

(結晶性樹脂の非晶性部位と非晶性樹脂 A を混合した樹脂の製造)

T H F 3 m l に、結晶性樹脂の非晶性部位と非晶性樹脂 A を、1 : 1 の質量比率で溶解し、必要に応じて加熱して均一な溶解液を作製する。溶解液をロータリーエバポレータにて 1 2 0 まで加熱し、突沸しないように徐々に減圧する。5 0 m b a r まで減圧して 2 時間乾燥を行ったものを混合樹脂とした。なお、結晶性樹脂の非晶性部位を採取できない場合は、上記のとおり、同組成同分子量の樹脂を別途作成し、評価に用いた。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

(相分離の評価)

相分離は上記の示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて測定する。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。具体的には、測定サンプル2mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲0 から100 の間で、昇温速度10 /分の速度で昇温する。100 で15分保持し、その後100 から0 の間で、降温速度10 /分の速度で冷却する。ふたたび、昇温速度10 /分の速度で昇温したときの昇温過程における比熱変化曲線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Tg()とする。このTgが2つ観測されたものを相分離していると判別する。

10

【0075】

<トナーにおける結晶性樹脂の結晶化度の測定方法>

結晶性樹脂の結晶化度は上記の示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて測定する。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。具体的には、測定サンプル2mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲0 から100 の間で、昇温速度10 /分の速度で昇温する。

【0076】

トナーを測定した際の該結晶性樹脂由来の吸熱量を $H(T)$ (J/g)、結晶性樹脂単体を測定した際の吸熱量を $H(C2)$ (J/g)、トナーに添加した結晶性樹脂の含有量A(質量%)とし、下記計算式によって計算した。

20

結晶化度(%) = $100 \times H(T) / H(C2) \times (A / 100)$

なお、結晶性樹脂の他に離型剤を添加した場合には、離型剤は100%結晶化すると仮定して、離型剤に由来する吸熱量を差し引くことで、上記結晶化度を算出する。

【0077】

<結晶性樹脂および非晶性樹脂Bの酸価の測定方法>

結晶性樹脂および非晶性樹脂Bの酸価はJIS K1557-1970に準じて測定される。具体的な測定方法を以下に示す。

【0078】

試料の粉碎品2gを精秤する(W(g))。200mlの三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液100mlを加え、5時間溶解する。この時、必要に応じて加熱してもよい。指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加える。0.1mol/L規定のKOHもアルコール溶液を用いて上記溶液を、ピュレットを用いて滴定する。この時のKOH溶液の量をS(ml)とする。ブランクテストをし、この時のKOH溶液の量をB(ml)とする。

30

【0079】

次式により酸価を計算する。尚、式中の“f”は、KOH溶液のファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [(S - B) \times f \times 5.61] / W$$

【0080】

<結晶性樹脂および非晶性樹脂Bの組成の分析方法>

結晶性樹脂および非晶性樹脂Bの組成の分析は、各材料のNMRスペクトル測定から行った。非晶性樹脂中の非晶性部位の含有量についても、下記組成分析から定量した。結晶性樹脂および非晶性樹脂BのNMRスペクトル測定は、核磁気共鳴分光分析(1H-NMR)[400MHz、CDCl₃、室温(25)]を用いて行った。

測定装置: FT NMR装置 JNM-EX400(日本電子社製)

測定周波数: 400MHz

パルス条件: 5.0μs

周波数範囲: 10500Hz

積算回数: 64回

40

50

上記した手法で測定したNMRスペクトルから、組成分析を行った。

【0081】

<結晶性樹脂の非晶性部位の重量平均分子量(Mw)の測定方法>

結晶性樹脂の非晶性部位の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

【0082】

まず、室温で24時間かけて、結晶性樹脂の非晶性部位を各々テトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：HLC8120 GPC(検出器：RI)(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(THF)

流速：1.0ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10ml

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

【0083】

なお、非晶性部位を結合する際に、結晶性樹脂に直接モノマーを付加していく手法では、非晶性部位を採取する事は難しい。その場合は、結晶性樹脂の、非晶性部位を結合する前後における重量平均分子量(Mw)の差を非晶性部位の重量平均分子量(Mw)とした。

【0084】

<トナーおよび各材料のガラス転移温度Tg()、融点Tm()の測定方法>

トナーおよび各材料のガラス転移温度Tg()は上記の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。具体的には、測定サンプル2mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲0 から100 の間で、昇温速度10 /分の速度で昇温する。100 で15分保持し、その後100 から0 の間で、降温速度10 /分の速度で冷却する。0 で10分保持し、その後0 から100 の間で、昇温速度10 /分の速度で測定を行う。この2回目の昇温過程における吸熱曲線におけるピーク値を融点Tm()とする。昇温過程における比熱変化曲線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Tg()とする。なお、トナーの場合は1回目の昇温過程における値、各材料の場合は2回目の昇温過程における値を、トナーおよび各材料のTg()とした。各材料としては、非晶性樹脂A、非晶性樹脂B、結晶性樹脂を示す。

【0085】

<SP値の計算方法>

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

$$i = [E_v / V]^{1/2} = [e_i / v_i]^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

E_v : 蒸発エネルギー

V : モル体積

e_i : i成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

v_i : i成分の原子または原子団のモル体積

例えば、ヘキサジオールは、原子団(-OH) × 2 + (-CH₂) × 6から構成され、計算SP値は下記式で求められる。

$$i = [e_i / v_i]^{1/2} = [\{ (5220) \times 2 + (1180) \times 6 \} / \{ (13) \times 2 + (16.1) \times 6 \}]^{1/2}$$

SP値(i)は11.95となる。

【実施例】

10

【0086】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。実施例中で使用する部は全て質量部を示す。なお、トナー1乃至29を実施例とし、トナー30乃至38を比較例として製造する。

【0087】

<非晶性樹脂A1の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、原材料モノマーを表1に示したmol比率で混合した混合物100.0部を添加して攪拌しながら温度130 まで加熱する。その後、エステル化触媒としてジ(2-エチルヘキサン酸)錫0.52部を加え、温度200 に昇温し所望の分子量になるまで縮重合し、非晶性樹脂A1を得る。上記の方法に従って測定した非晶性樹脂A1の重量平均分子量(Mw)は12000、ガラス転移温度(Tg)は55 である。

20

【0088】

<非晶性樹脂A2乃至A6の製造>

表1の原材料モノマーmol比にて、非晶性樹脂A1と同様の操作を行い、非晶性樹脂A2乃至A6を製造する。得られた非晶性樹脂A2乃至A6の物性を表1に示す。

【0089】

【表1】

	仕込み比(mol比)				計算SP値	物性	
	酸モノマー	アルコールモノマー				重量平均分子量Mw	ガラス転移温度(℃)
		TPA	BPA-PO2mol付加物	BPA-EO			
非晶性樹脂A1	50	50	-	-	10.41	12000	55
非晶性樹脂A2	50	40	-	10	10.52	14000	55
非晶性樹脂A3	50	35	-	15	10.59	15000	53
非晶性樹脂A4	50	40	10	-	10.46	13000	55
非晶性樹脂A5	50	35	15	-	10.49	13000	55
非晶性樹脂A6	50	20	30	-	10.89	14000	58

30

【0090】

表1中の「TPA」はテレフタル酸、「BPA PO2mol付加物」はビスフェノールAのプロピレンオキサイド2mol付加物、「BPA EO」はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、「EG」はエチレングリコールを表わす。

40

【0091】

<非晶性樹脂B1の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、原材料モノマーを表2に示したmol比率で混合した混合物100.0部を添加して攪拌しながら温度130 まで加熱する。その後、エステル化触媒としてジ(2-エチルヘキサン酸)錫0.52部を加え、温度200 に昇温し所望の分子量になるまで縮重合し、非晶性樹脂B1を得る。上記の方法に従って測定した非晶性樹脂B1の重量平均分子量(Mw)は12000、ガラス転移温度(Tg)は80 、酸価は6.0mg KOH/gである。

【0092】

<非晶性樹脂B2乃至B7、B12乃至14の製造>

50

表2の原材料モノマーmol比にて、非晶性樹脂B1と同様の操作を行い、非晶性樹脂B2乃至B7、B12乃至14を製造する。

【0093】

【表2】

	仕込み比(mol比)					物性			
	酸モノマー	アルコールモノマー				計算SP値	重量平均分子量Mw	ガラス転移温度(℃)	酸価(mgKOH/g)
		TPA	BPA-PO2mol付加物	EG	イソルビド				
非晶性樹脂B1	50	25	15	10	-	10.81	12000	80	6
非晶性樹脂B2	50	30	15	5	-	10.70	14000	80	6
非晶性樹脂B3	50	31	15	4	-	10.67	15000	75	6
非晶性樹脂B4	50	10	40	-	-	11.21	12000	58	12
非晶性樹脂B5	50	15	35	-	-	11.03	12000	59	12
非晶性樹脂B6	50	-	-	-	50	10.88	16000	70	4
非晶性樹脂B7	50	20	-	-	30	10.63	16000	70	6
非晶性樹脂B8	StAc系(表3参照)						15000	60	0
非晶性樹脂B9							15000	63	12
非晶性樹脂B10							15000	68	25
非晶性樹脂B11							15000	75	40
非晶性樹脂B12	50	30	20	-	-	10.67	12000	80	6
非晶性樹脂B13	50	35	15	-	-	10.59	12000	80	6
非晶性樹脂B14	50	25	15	10	-	10.56	6000	65	6

【0094】

表2中の「CHDM」はシクロヘキサジメタノールを表わす。

【0095】

<非晶性樹脂B1分散液の製造>

非晶性樹脂B1 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部とともに加える。40℃に加熱して、乳化機(IKA製、ウルトラタックス T-50)を用いて8000rpmにて10分攪拌し、その後、酢酸エチルを揮発させて除去し、イオン交換水の量を適宜調整することで非晶性樹脂B1分散液(固形分20質量%)を得る。

【0096】

<非晶性樹脂B2乃至B7分散液、B12乃至B14分散液の製造>

非晶性樹脂B1分散液の製造において、非晶性樹脂B1を非晶性樹脂B2~B7、B12~B14にそれぞれ変更する以外は、同様の操作を行い、非晶性樹脂B2~B7分散液、B12~B14分散液を得る。

【0097】

<非晶性樹脂B8及び非晶性樹脂B8分散液の製造>

- ・スチレン 80.0部
- ・n-ブチルアクリレート 20.0部

上記材料を混合し、溶解し、モノマー溶液を調製した。非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニポール400)1.5部及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2.2部をイオン交換水120.0部に溶解し、これに上記モノマー溶液を分散、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、重合開始剤として過硫酸アンモニウム1.5部を溶解したイオン交換水10.0部を投入する。更に、窒素置換を行った後、攪拌しながら内容物が温度70℃になるまで加熱し、4時間そのまま乳化重合を継続する。その後、固形分濃度が20.0質量%になるようイオン交換水の量を調整し、非晶性樹脂B8分散液を調製する。非晶性樹脂B8分散液の一部について遠心分離を行って固形分を回収した後乾燥を行い、非晶性樹脂B8を得る。

【0098】

<非晶性樹脂B9~B11及び非晶性樹脂B9~B11分散液の製造>

10

20

30

40

50

表3の原材料モノマー仕込み量にて、非晶性樹脂B8及び非晶性樹脂B8分散液と同様の操作を行い、非晶性樹脂B9～B11及び非晶性樹脂B9～B11分散液を製造する。

【0099】

【表3】

	仕込み比(質量部)			
	スチレン	n-BA	MAA	SP値
非晶性樹脂B8	80	20	-	9.81
非晶性樹脂B9	80	18	2	9.85
非晶性樹脂B10	80	15	5	9.92
非晶性樹脂B11	80	12	8	9.99

10

【0100】

表3中、「n-BA」はn-ブチルアクリレート、「MAA」はメタクリル酸を表わす。

【0101】

<結晶性樹脂1の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、キシレン50.0部を140℃で還流させた。そこにスチレン100.0部、2,2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)8.6部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応させる。その後、160℃、1hPaにて、キシレン及び残存スチレンを留去し非晶性部位(1)を得る。

20

【0102】

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に有機溶媒としてキシレン50.0部、セバシン酸100.0部、1,9-ノナンジオール83.0部、エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.7部、上記で得られる非晶性樹脂部位(1)を45.75部(上記ポリエステルモノマー80部に対して非晶性樹脂部位(1)20部となる質量比率)加えて、窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させる。その後、180℃で4時間反応させ、さらに180℃、1kPaで所望の分子量となるまで反応させる。反応終了後、メタノール250.0部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のモノマー及び触媒を除去し、50℃に設定した真空乾燥機で乾燥して結晶性樹脂1を得る。なお、セバシン酸と1,9-ノナンジオールは、mol比で1:1である。

30

【0103】

<結晶性樹脂2～11の製造>

表4の原材料モノマーのmol比及び仕込み量にて、結晶性樹脂1と同様の操作を行い、結晶性樹脂2～11を製造する。

【0104】

【表 4】

	結晶性樹脂部位			非晶性樹脂部位 (質量比)			結晶性樹脂部位と 非晶性樹脂部位の質量比
	酸モノマー	アルコール モノマー	仕込み比 (mol比)	スチレン	n-BA	MAA	
結晶性樹脂1	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	80:20
結晶性樹脂2	セバシン酸	1,6-ヘキサジオール	1:1	100	-	-	80:20
結晶性樹脂3	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	1:1	100	-	-	80:20
結晶性樹脂4	アジピン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	80:20
結晶性樹脂5	コハク酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	80:20
結晶性樹脂6	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	90:10
結晶性樹脂7	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	95:5
結晶性樹脂8	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	70:30
結晶性樹脂9	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	100	-	-	60:40
結晶性樹脂10	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	90	-	10	80:20
結晶性樹脂11	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	1:1	90	10	-	80:20

10

【0105】

< 結晶性樹脂12の製造 >

セバシン酸100.0部、1,9-ノナンジオール83.0部、ジブチルスズオキシド0.1部を、窒素置換したフラスコに入れ、170 で4時間、さらに減圧下210 で

20

【0106】

次いで、テレフタル酸25.0部、ビスフェノールA エチレンオキシド付加物75.0部、ジブチルスズオキシド0.1部を、窒素置換したフラスコに入れ、150 で4時間、さらに減圧下200 で所望の分子量になるまで反応させ、ポリエステル(2)を得る。上記の方法に従って測定したポリエステル(2)の重量平均分子量(Mw)は8000であった。上記ポリエステル(1)80.0部と、上記ポリエステル(2)20.0部を、フラスコ中窒素気流下、および200 減圧下で所望の分子量になるまで反応させ、結晶性樹脂12を得る。

30

【0107】

< 結晶性樹脂13の製造 >

結晶性樹脂12の製造において、ビスフェノールA エチレンオキシド付加物をビスフェノールA プロピレンオキシド2mol付加物に変更する以外は、結晶性樹脂12と同様の操作を行い、結晶性樹脂13を製造する。

【0108】

< 結晶性樹脂14の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0部及び、1,9-ノナンジオール83.0部を添加して攪拌しながら温度130 まで加熱する。チタン(IV)イソプロポキシド0.7部を加えた後、温度150 に昇温し5時間かけて縮重合する。さらに、アクリル酸3.0部を1時間かけて滴下し、150 に保持したまま1時間攪拌を続けた後、8.3kPaにて1時間、未反応のアクリル酸の除去を行う。その後、スチレンを45.75部(上記ポリエステルモノマー80.0部に対してスチレン20.0部となる質量比率)、1時間かけて滴下する。さらに150 に保持したまま1時間攪拌を続けた後、8.3kPaにて1時間スチレン系樹脂成分の単量体の除去を行う。その後190 に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、結晶性樹脂14を得る。

40

【0109】

< 結晶性樹脂15の製造 >

結晶性樹脂14の製造において、セバシン酸の仕込み量を100.0部から110.0部に変更する以外は、結晶性樹脂14と同様の操作を行い、結晶性樹脂15を得る。

50

【0110】

< 結晶性樹脂16の製造 >

セバシン酸100.0部、1,9-ノナンジオール100.0部、ジブチルスズオキシド0.1部を、窒素置換したフラスコに入れ、170で4時間、さらに減圧下210で所望の分子量になるまで反応させ、結晶性樹脂16を得た。

【0111】

< 結晶性樹脂17の製造 >

セバシン酸100.0部、1,12-ドデカンジオール100.0部、ジブチルスズオキシド0.1部を、窒素置換したフラスコに入れ、170で4時間、さらに減圧下210で所望の分子量になるまで反応させ、結晶性樹脂17を得た。

10

【0112】

< 結晶性樹脂18の製造 >

コハク酸100.0部、1,9-ノナンジオール100.0部、ジブチルスズオキシド0.1部を、窒素置換したフラスコに入れ、170で4時間、さらに減圧下210で所望の分子量になるまで反応させ、結晶性樹脂18を得た。

【0113】

得られた結晶性樹脂1~18、及び各結晶性樹脂における非晶性部位の物性を表5に示す。

【0114】

【表5】

20

	結晶性樹脂					非晶性部位	
	酸価 (mgKOH/g)	融点のオンセツ ト温度(°C)	吸熱量 (J/g)	重量平均 分子量	SP値	重量平均 分子量	SP値
結晶性樹脂1	0.5	70	65	25000	9.65	8000	9.82
結晶性樹脂2	0.5	70	60	25000	9.81	8000	9.82
結晶性樹脂3	0.5	75	65	25000	9.53	8000	9.82
結晶性樹脂4	0.5	65	60	25000	9.87	8000	9.82
結晶性樹脂5	0.5	60	60	25000	10.02	8000	9.82
結晶性樹脂6	0.5	75	75	22000	9.63	8000	9.82
結晶性樹脂7	0.5	75	90	20000	9.63	8000	9.82
結晶性樹脂8	0.5	70	55	28000	9.66	8000	9.82
結晶性樹脂9	0.5	70	50	32000	9.68	8000	9.82
結晶性樹脂10	3.0	65	60	23000	9.67	6000	10.00
結晶性樹脂11	0.5	70	65	22000	9.65	8000	9.81
結晶性樹脂12	0.5	70	65	22000	9.87	8000	10.68
結晶性樹脂13	0.5	65	50	20000	9.82	8000	10.41
結晶性樹脂14	5.0	70	65	25000	9.65	6000	9.82
結晶性樹脂15	7.0	70	65	25000	9.65	6000	9.82
結晶性樹脂16	0.5	75	100	18000	9.62	-	-
結晶性樹脂17	0.5	80	100	18000	9.48	-	-
結晶性樹脂18	0.5	80	100	18000	10.06	-	-

30

【0115】

< トナー粒子1の製造 >

(水系媒体の製造)

イオン交換水1152.0部に0.1モル/リットル-リン酸ナトリウム(Na_3PO_4)水溶液390.0部を投入し、クリアミックス(エム・テクニク社製)を用いて攪拌しながら、60に加温した。その後、1.0モル/リットル-塩化カルシウム(CaCl_2)水溶液58.0部を添加してさらに攪拌を続け、リン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)からなる分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0116】

(顔料分散液の製造)

銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー-15:3)10部と酢酸エチル60部を湿式

40

50

アトライタ（日本コークス工業製）に投入して5時間分散し、顔料分散液を得た。

【0117】

（樹脂粒子分散液の製造）

・非晶性樹脂 A 1	100.0部
・結晶性樹脂 1	20.0部
・顔料分散液	42.0部
・パラフィンワックス HNP - 5（日本精錬製 融点60）	6.0部
・サリチル酸アルミニウム化合物（ポントロン E - 88：オリエント化学社製）	0.5部

部

・酢酸エチル	100.0部
--------	--------

10

上記の組成の混合物を湿式アトライタ（日本コークス工業製）に投入して2時間分散し、樹脂溶液を得る。

【0118】

これを上記水系媒体に投入し、クリアミックスにて15000回転/分を維持しつつ10分間の造粒工程を行う。その後、プロペラ翼で、150回転/分で攪拌しながら90分以上で8.0時間保持することで、溶剤を除去し、固形分20質量%になるようイオン交換水を添加し、樹脂粒子分散液1を得る。

【0119】

（シェル形成工程）

・樹脂粒子分散液 1	100.0部
・非晶性樹脂 B 1 分散液	20.0部
・10質量%ポリ塩化アルミニウム水溶液	0.5部

20

これらを丸型ステンレス製フラスコ中に混合し、45にて60分間保持する。0.5mol/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90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、90にて3時間保持し、シェル形成された樹脂粒子分散液1を得る。

【0120】

（アニール工程）

上記シェル形成された樹脂粒子分散液1を、表6に示す条件でアニール処理を行った後、攪拌を続けながら温度を20まで冷却した。その後、塩酸の添加・洗浄・乾燥・分級を行ってトナー粒子1を得た。

30

【0121】

<トナー粒子2～38の製造>

トナー粒子1の製造において、用いる材料及びアニール条件を表6に示すように変更する以外は、トナー粒子1と同様の操作を行い、トナー粒子2～38を得た。

【0122】

【表 6】

	コア		シェル	アニール条件	
	非晶性樹脂A	結晶性樹脂	非晶性樹脂B	温度(°C)	維持時間(分)
トナー粒子1	1	1	1	65	180
トナー粒子2	1	2	1	65	180
トナー粒子3	1	3	1	65	180
トナー粒子4	2	1	1	65	180
トナー粒子5	3	1	1	65	180
トナー粒子6	4	1	1	65	180
トナー粒子7	5	1	1	65	180
トナー粒子8	2	4	1	60	180
トナー粒子9	2	5	1	55	180
トナー粒子10	1	1	2	65	180
トナー粒子11	1	1	3	65	180
トナー粒子12	1	1	4	65	180
トナー粒子13	1	1	5	65	180
トナー粒子14	1	1	6	65	180
トナー粒子15	1	1	7	65	180
トナー粒子16	1	6	1	65	180
トナー粒子17	1	7	1	65	180
トナー粒子18	1	8	1	65	180
トナー粒子19	1	9	1	65	180
トナー粒子20	1	10	1	60	180
トナー粒子21	1	11	1	65	180
トナー粒子22	1	12	1	65	180
トナー粒子23	1	13	1	60	180
トナー粒子24	1	14	1	65	180
トナー粒子25	1	15	1	65	180
トナー粒子26	1	12	8	65	180
トナー粒子27	1	12	9	65	180
トナー粒子28	1	1	1	65	60
トナー粒子29	1	1	1	-	-
トナー粒子30	1	16	1	65	180
トナー粒子31	1	17	1	65	180
トナー粒子32	1	18	1	55	180
トナー粒子33	6	1	1	65	180
トナー粒子34	1	12	10	65	180
トナー粒子35	1	12	11	65	180
トナー粒子36	1	1	12	65	180
トナー粒子37	1	1	13	65	180
トナー粒子38	1	1	14	65	180

10

20

30

【0123】

また、各トナー粒子の製造に用いた非晶性樹脂A、非晶性樹脂B、結晶性樹脂、結晶性樹脂の非晶性部位について、相溶化度A、相溶化度B、結晶性樹脂の非晶性部位と非晶性樹脂Aとの相分離を、上記の方法に従って測定した。また、各トナー粒子における結晶性樹脂の結晶化度についても、上記の方法に従って測定した。結果を表7に示した。

【0124】

【表 7】

		相溶化度A (%)	相溶化度B (%)	結晶化度 (%)	結晶性樹脂の非晶性部位と 非晶性樹脂Aの相分離(相溶性)
実施例1	トナー粒子1	85	10	90	相分離
実施例2	トナー粒子2	95	15	80	相分離
実施例3	トナー粒子3	80	5	95	相分離
実施例4	トナー粒子4	80	10	90	相分離
実施例5	トナー粒子5	70	10	95	相分離
実施例6	トナー粒子6	80	10	90	相分離
実施例7	トナー粒子7	70	10	95	相分離
実施例8	トナー粒子8	90	20	85	相分離
実施例9	トナー粒子9	95	30	80	相分離
実施例10	トナー粒子10	85	30	90	相分離
実施例11	トナー粒子11	85	40	90	相分離
実施例12	トナー粒子12	85	30	90	相分離
実施例13	トナー粒子13	85	40	90	相分離
実施例14	トナー粒子14	85	35	90	相分離
実施例15	トナー粒子15	85	40	90	相分離
実施例16	トナー粒子16	85	10	90	相分離
実施例17	トナー粒子17	90	15	90	相分離
実施例18	トナー粒子18	85	10	85	相分離
実施例19	トナー粒子19	80	5	85	相分離
実施例20	トナー粒子20	90	30	70	相溶
実施例21	トナー粒子21	85	10	90	相分離
実施例22	トナー粒子22	90	30	70	相分離
実施例23	トナー粒子23	95	30	60	相溶
実施例24	トナー粒子24	80	10	85	相分離
実施例25	トナー粒子25	80	10	75	相分離
実施例26	トナー粒子26	90	5	70	相分離
実施例27	トナー粒子27	90	40	70	相分離
実施例28	トナー粒子28	85	10	80	相分離
実施例29	トナー粒子29	85	10	60	相分離
比較例1	トナー粒子30	100	20	60	-
比較例2	トナー粒子31	75	10	95	-
比較例3	トナー粒子32	100	10	50	-
比較例4	トナー粒子33	65	10	95	相分離
比較例5	トナー粒子34	90	50	70	相分離
比較例6	トナー粒子35	90	70	70	相分離
比較例7	トナー粒子36	85	45	90	相分離
比較例8	トナー粒子37	85	70	90	相分離
比較例9	トナー粒子38	85	50	90	相分離

10

20

30

【 0 1 2 5 】

< トナー 1 ~ 3 8 の製造 >

上記トナー粒子 1 0 0 . 0 部に対して、外添剤として、シリカ微粉体に対して 2 0 質量 % のジメチルシリコンオイルで処理された疎水性シリカ微粉体 (1 次粒子径 : 7 n m 、 B E T 比表面積 : 1 3 0 m 2 / g) 1 . 5 部を、三井ヘンシェルミキサ (三井三池化工機株式会社製) を用いて攪拌速度 3 0 0 0 r p m で 1 5 分間混合して、トナー 1 を得た。

【 0 1 2 6 】

得られた各トナーについて以下の方法に従って性能評価を行った。

【 0 1 2 7 】

(現像性)

市販のカラーレーザープリンター (H P C o l o r L a s e r J e t 3 5 2 5 d n 、 H P 社製) を、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するように改造して評価を行った。このカラーレーザープリンターに搭載されていたシアンカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、代わりに評価するトナー (2 0 0 g) を充填した。常温常湿下 (2 3 ° C 、 湿度 6 0 %) 、受像紙として、キヤノン製オフィスプランナー (6 4 g / m 2) を用い、白地部分を有する画像を 1 0 枚出力した。その後、1 0 枚の白地部分を有する画像について、白地部分を有する画像の白地部分の白色度 (反射率 D_s (%)) と受像紙の白色度 (平均反射率 D_r (%)) の差から、かぶり濃度 (%) (= D_r (%) - D_s (%)) を算出した。なお、白色度は、「 R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S 」 (東京電色社製) により測定した。

40

50

フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。10枚のかぶり濃度の平均値から、以下の基準で現像性の評価を行った。本発明において、結晶性樹脂の露出が抑えられている場合には、帯電性に優れ、本評価に用いた現像システムにおいても十分な現像性を有し、かぶり濃度評価が良好となる。

【0128】

(評価基準)

- A：かぶり濃度が0.3%未満。(現像性に特に優れる)
- B：かぶり濃度が0.3%以上0.8%未満。(現像性に優れる)
- C：かぶり濃度が0.8%以上1.3%未満。(現像性が良好である)
- D：かぶり濃度が1.3%以上2.0%未満。(現像性にやや劣る)
- E：かぶり濃度が2.0%以上。(現像性に劣る)

10

【0129】

(現像性の経時変化)

上記した現像性評価を行った後に、高温高湿下(40℃、95%RH)に10日間放置した。その後、常温常湿下(23℃、湿度60%)に1週間放置した後に、受像紙として、キヤノン製オフィスプリンナー(64g/m²)を用い、白地部分を有する画像を10枚出力し、上記した現像性の評価と同様にして、現像性の経時変化について評価した。

【0130】

(評価基準)

- A：かぶり濃度の変化が0.3%未満。(現像性が特に経時変化しにくく特に優れている)
- B：かぶり濃度の変化が0.3%以上0.5%未満。(現像性が経時変化しにくく優れている)
- C：かぶり濃度が0.5%以上0.8%未満。(現像性の経時変化が良好である)
- D：かぶり濃度が0.8%以上1.2%未満。(現像性が経時変化しやすくやや劣る)
- E：かぶり濃度が1.2%以上。(現像性が特に経時変化しやすく劣る)

20

【0131】

(定着性)

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター(HP Color Laser Jet 3525dn、HP社製)を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。次いで、受像紙(キヤノン製オフィスプリンナー64g/m²)上に、充填したトナーを用いて、縦2.0cm横15.0cmの未定着のトナー画像(0.9mg/cm²)を、通紙方向に対し上端部から1.0cmの部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

30

【0132】

まず、常温常湿環境下(23℃、湿度60%)、プロセススピードを230mm/s、定着線圧27.4kgfに設定し、初期温度を110℃として設定温度を5℃ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。

【0133】

低温定着性の評価基準は以下の通りである。低温側定着開始点とは、画像の表面を4.9kPa(50g/cm²)の荷重をかけたシルボン紙(ダスパーK-3)で0.2m/秒の速度で5回摺擦したときに、直径150μm以上の画像剥がれが3個以内である最低温度のことである。定着がしっかり行われない場合には、上記画像剥がれは増える傾向にある。

40

【0134】

(評価基準)

- A：低温側定着開始点が115℃以下(低温定着性が特に優れている)
- B：低温側定着開始点が120℃ 或いは125℃ (低温定着性に優れている)
- C：低温側定着開始点が130℃ 或いは135℃ (低温定着性が良好である。)

50

D：低温側定着開始点が140 或いは145 (低温定着性にやや劣る)

E：低温側定着開始点が150 以上(低温定着性に劣る)

【0135】

(定着性の経時変化)

上記した定着性評価を行った後に、評価したカートリッジを高温高湿下(40、湿度95%)に10日間放置した。その後、上記した定着性の試験と同様にして試験を行い、下記評価基準に従って定着性の経時変化について評価した。

【0136】

(評価基準)

A：低温側定着開始点の変化が0 (定着性の経時変化特性が特に優れている)

10

B：低温側定着開始点の変化が5 (定着性の経時変化特性に優れている)

C：低温側定着開始点の変化が10 (定着性の経時変化特性が良好である)

D：低温側定着開始点の変化が15 (定着性の経時変化特性にやや劣る)

E：低温側定着開始点の変化が20 以上(定着性の経時変化特性に劣る)

結果を表8に示す。

【0137】

【表8】

		現像性		現像性の経時変化		定着性		定着性の経時変化	
		ランク	かぶり濃度(%)	ランク	かぶり濃度の変化(%)	ランク	低温定着開始点(°C)	ランク	開始点の変化(°C)
実施例1	トナー1	A	0.1	A	0.1	A	115	A	0
実施例2	トナー2	A	0.2	B	0.3	A	115	A	0
実施例3	トナー3	A	0.0	A	0.0	B	125	B	5
実施例4	トナー4	A	0.1	A	0.0	B	120	B	5
実施例5	トナー5	A	0.0	A	0.0	C	135	A	0
実施例6	トナー6	A	0.1	A	0.0	B	120	B	5
実施例7	トナー7	A	0.1	A	0.0	C	130	A	0
実施例8	トナー8	A	0.1	B	0.3	A	110	A	0
実施例9	トナー9	A	0.2	B	0.4	A	110	A	0
実施例10	トナー10	A	0.2	B	0.3	A	115	A	0
実施例11	トナー11	B	0.7	B	0.3	A	115	A	0
実施例12	トナー12	B	0.5	C	0.5	A	115	A	0
実施例13	トナー13	C	1.0	C	0.7	A	115	A	0
実施例14	トナー14	B	0.3	B	0.3	A	115	A	0
実施例15	トナー15	B	0.7	A	0.1	A	115	A	0
実施例16	トナー16	A	0.1	B	0.3	A	115	B	5
実施例17	トナー17	A	0.1	C	0.7	B	120	C	10
実施例18	トナー18	A	0.0	A	0.1	A	115	A	0
実施例19	トナー19	A	0.0	A	0.0	B	125	B	5
実施例20	トナー20	B	0.4	C	0.7	B	125	C	10
実施例21	トナー21	A	0.1	A	0.1	A	115	A	0
実施例22	トナー22	B	0.3	B	0.3	A	115	A	0
実施例23	トナー23	B	0.7	C	0.7	A	115	C	10
実施例24	トナー24	B	0.7	B	0.4	A	115	A	0
実施例25	トナー25	C	1.2	C	0.6	A	115	A	0
実施例26	トナー26	A	0.1	C	0.5	B	120	B	5
実施例27	トナー27	C	1.0	C	0.7	B	120	B	5
実施例28	トナー28	B	0.3	B	0.3	A	115	A	0
実施例29	トナー29	C	0.8	C	0.5	A	110	A	0
比較例1	トナー30	B	0.5	D	1.0	C	135	E	20
比較例2	トナー31	B	0.3	B	0.3	D	140	E	20
比較例3	トナー32	B	0.7	E	1.5	C	130	E	20
比較例4	トナー33	A	0.1	A	0.1	D	145	A	0
比較例5	トナー34	D	1.7	D	0.8	B	120	B	5
比較例6	トナー35	E	2.5	E	1.3	B	120	B	5
比較例7	トナー36	D	1.5	C	0.5	A	115	A	0
比較例8	トナー37	E	2.0	D	0.8	A	115	A	0
比較例9	トナー38	D	1.3	C	0.5	A	115	A	0

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 上倉 健太
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2014-235409(JP,A)
特開2011-053494(JP,A)
特開2007-057816(JP,A)
特開2015-049320(JP,A)
特開2015-007692(JP,A)
特開2014-085587(JP,A)
特開2010-066651(JP,A)
特開2015-043049(JP,A)
特開2013-080112(JP,A)
特開2012-226296(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097