

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5828742号
(P5828742)

(45) 発行日 平成27年12月9日 (2015. 12. 9)

(24) 登録日 平成27年10月30日 (2015. 10. 30)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 3 G 9 / 0 8 7 (2 0 0 6 . 0 1)
 G 0 3 G 9 / 0 8 3 2 5
 G 0 3 G 9 / 0 8 3 3 1

請求項の数 3 (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-241440 (P2011-241440) (22) 出願日 平成23年11月2日 (2011. 11. 2) (65) 公開番号 特開2013-97262 (P2013-97262A) (43) 公開日 平成25年5月20日 (2013. 5. 20) 審査請求日 平成26年11月4日 (2014. 11. 4)</p>	<p>(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 100126240 弁理士 阿部 琢磨 (74) 代理人 100124442 弁理士 黒岩 創吾 (72) 発明者 辻本 大祐 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 山▲崎▼ 克久 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</p>
--	---

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】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、
 該結着樹脂として、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂が用いられ、
該ポリエステルユニットが、
炭素数25以上75以下の1価の長鎖脂肪酸、または炭素数25以上75以下の1価の長鎖アルコール、
多価カルボン酸、及び
多価アルコール
 の反応物であり、

該ハイブリッド樹脂を25.0でテトラヒドロフランで抽出した際の、テトラヒドロフラン可溶分のガラス転移温度T_{gB}が30.0以上50.0以下であり、
 該ハイブリッド樹脂を25.0でシクロヘキサンで抽出した際の、シクロヘキサン可溶分のガラス転移温度T_{gA}()が、該T_{gB}よりも大きく、
 該ハイブリッド樹脂を25.0でシクロヘキサンで抽出した際のシクロヘキサン不溶分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、60.0以上110.0以下に吸熱ピークのピークトップを有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記トナーの粘弾性測定において、損失正接(tan)が-50.0以上10.0

以下にピークを有さない、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該ポリエステルユニットが、
炭素数 50 以上 70 以下の 1 価の長鎖アルコール、
多価カルボン酸、及び
多価アルコール

の反応物である、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真分野の複写機、プリンター等の画像出力装置においては、印刷画像の高画質化、定着温度の低温化による省エネルギー化等の要求が高まっている。また、複写機・プリンター等の高速化・高寿命化に伴い、トナーには、より低温で溶融し、且つ長期に渡って優れた保存性及び耐久性を有することが要求されている。

【0003】

トナーを迅速に溶融させる手法として、トナーの主成分である結着樹脂の溶融特性を制御することが知られている。しかし、結着樹脂自体の溶融特性を制御した場合、耐久性や保存性に与える影響が非常に大きい。そこで定着助剤（低融点のワックスや結晶性ポリエステル等の添加物）を用い、可塑効果により結着樹脂の溶融特性を制御する方法が検討されている。しかしながら、より低温定着性を向上させようとした場合、定着助剤による可塑効果を制御することが困難であり、耐久性や保存性が低下してしまう。このような課題を解決するために、以下の様な提案がされている。

【0004】

特許文献 1 では、1 価の長鎖脂肪族化合物を含有した原料モノマーを縮重合させて得られる、低軟化点のポリエステル樹脂を含有したトナー用結着樹脂が記載されている。この様な結着樹脂は、ポリエステルに結合している 1 価の長鎖脂肪族化合物によって、結着樹脂の可塑化を可能にしている。しかし、1 価の長鎖脂肪族化合物がポリエステル樹脂に十分導入されていないため、結着樹脂の可塑化において改善の余地がある。また、低温定着性を更に伸ばすためにポリエステルの分子量を小さくしたり、長鎖脂肪族化合物の含有量を増やしたりすると、樹脂自体の溶融特性が大きく低下してしまい、保存性・耐久性が悪化してしまう。

【0005】

特許文献 2 では、ハイブリッド樹脂中のポリエステル末端に長鎖アルキルモノマーを結合させた結着樹脂を有するトナーが記載されている。しかし、このハイブリッド樹脂においても、長鎖アルキルモノマーがポリエステル樹脂に十分導入されておらず、結着樹脂の可塑化において改善の余地がある。また、可塑性の向上と引き換えに、耐久性・保存性が十分ではなく、これらの両立に課題を有している。

【0006】

特許文献 3 には、乳化凝集法において、結着樹脂に結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルのブロックポリエステルを用いることで、トナー中に溶融粘度の異なる部分を作り出し、定着性・耐久性を両立することが記載されている。しかし、特許文献 3 に記載の結着樹脂では、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルの相溶・相分離を制御することが難しく、更に低温定着性を向上させることが困難である。また、トナーを迅速に溶融させるために結晶性物質を用いた場合、トナーの溶融特性が大きく低下し保存性も悪化する傾向にある。

【0007】

10

20

30

40

50

以上のように、トナーの低温定着性と、保存性・耐久性とを両立させることについては、依然として課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-58135号公報

【特許文献2】特W008/044726号公報

【特許文献3】特開2010-175734号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、低温定着性及び保存性・耐久性が良好であり、長期に渡って鮮鋭な画像を提供することを可能にするトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、該結着樹脂として、ポリエステルユニットとビニル系重合ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂が用いられ、該ハイブリッド樹脂を25.0でテトラヒドロフランで抽出した際の、テトラヒドロフラン可溶分のガラス転移温度TgBが30.0以上50.0以下であり、該ハイブリッド樹脂を25.0でシクロヘキサンで抽出した際の、シクロヘキサン可溶分のガラス転移温度TgA()が、該TgBよりも大きく、該ハイブリッド樹脂を25.0でシクロヘキサンで抽出した際のシクロヘキサン不溶分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、60.0以上110.0以下に吸熱ピークのピークトップを有することを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低温定着性及び保存性・耐久性が良好であり、長期に渡って鮮鋭な画像を提供することを可能にするトナーが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するために、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂に着目した。ハイブリッド樹脂は、定着性に有利なポリエステルユニット、現像性・耐久性に有利なビニル系重合体ユニットを有しているため、樹脂設計の幅が広い。この特性を生かし、ポリエステルの溶融特性を制御して低温定着性を伸ばしながら、一方でビニル系重合体ユニットの構造を制御出来れば、トナーの保存性や耐久性の低下を防止できると考えられる。この点について鋭意検討した結果、本発明者らは、以下の様な特性を有するハイブリッド樹脂を、結着樹脂としてトナーに用いることで、上記課題が解決可能であることを見出した。

【0013】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、25.0でテトラヒドロフラン(THF)で抽出した際の、テトラヒドロフラン可溶分のガラス転移温度TgBが30.0以上50.0以下であり、25.0でシクロヘキサンで抽出した際の、シクロヘキサン可溶分のガラス転移温度TgA()が、TgBよりも大きいことを特徴とする。

【0014】

ここで、ガラス転移温度とは、非晶質の固体を加熱した場合に、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘度が低下し流動性が増す温度の事である。

【0015】

シクロヘキサンは無極性溶媒であるため、極性の高いポリエステルは溶解し難く、逆に極性の低いビニル系樹脂は溶解し易い。従って、シクロヘキサン可溶分は、ビニル系重合体ユニットリッチな成分により構成されている。すなわち、TgAは、ハイブリッド樹脂

10

20

30

40

50

中のビニル系重合体ユニットに由来する成分のガラス転移温度を示すと考えられる。一方、THFは、中程度の極性を有するため、ポリエステル及びビニル系樹脂をいずれも溶解することができる溶媒である。従って、THF可溶分のガラス転移温度であるTgBは、ハイブリッド樹脂全体のガラス転移温度を示すと考えられる。

【0016】

TgAがTgBより大きいということは、結着樹脂中において、ビニル系重合体ユニットリッチな成分のガラス転移温度が、ハイブリッド樹脂全体のガラス転移温度が高いことを表している。すなわち、ビニル系重合体ユニットが、ポリエステルユニットよりも剛性・粘度が高いことを示している。ハイブリッド樹脂がこのような構造を取ることで、ビニル系重合体ユニットに由来する成分によってトナーの良好な保存性・耐久性を維持出来る。

10

【0017】

TgAがTgB以下である場合は、ハイブリッド樹脂中において、ビニル系重合体ユニットの剛性・粘度が、ハイブリッド樹脂全体と比べて同等若しくは低いことを意味している。このような構成では、本来定着性を向上させるためのポリエステルユニットの熔融粘度を向上させることで、トナーの保存性や耐久性を補うこととなり、低温定着性を損なう。TgAとTgBとの関係は、 $TgA - TgB$ が1.0以上であることが好ましく、 $TgA - TgB$ が5.0以上であることがより好ましい。また、 $TgA - TgB$ は、5.0以上25.0以下であることが特に好ましい。

【0018】

TgBは30.0以上50.0以下であり、TgBがこの範囲内にあることで、トナーの保存性と低温定着性が良好となる。TgBは、温度変化に対するハイブリッド樹脂全体の動きやすさを示す。TgBが30.0よりも低い場合は、室温状態においてもハイブリッド樹脂全体が非常に動きやすい状態となるので、トナーの保存性が低下する。一方、TgBが50.0よりも高い場合は、ハイブリッド樹脂全体が非常に動きにくい状態となり、トナーの低温定着性が低下する。TgBは35.0以上、45.0以下であることがより好ましい。

20

【0019】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、25.0におけるシクロヘキサン不溶分の示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、温度60.0以上110.0以下に吸熱ピークのピークトップを有している。シクロヘキサン不溶分が上記範囲に吸熱ピークのピークトップを有するということは、ハイブリッド樹脂の分子中に特定の温度領域で熔融する部位が存在するということを示している。このような部位が存在することで、特定の温度領域において、ハイブリッド樹脂の熔融が促進される。その結果、トナーの低温定着性が向上する。

30

【0020】

さらに、上述した様に、本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、TgA()がTgBよりも大きい。仮に、特定の温度領域で熔融する部位がビニル系重合ユニットに結合している場合、ビニル系重合ユニットリッチな成分のガラス転移温度を表すTgAが低くなり、TgAはTgBよりも小さくなってしまふ。このことから、本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニットに、特定の温度領域で熔融する部位を有していると考えられる。

40

【0021】

ハイブリッド樹脂のポリエステルユニットに特定の温度領域で熔融する部位を導入し、ビニル系重合体ユニットの構造を制御することで、定着性を向上させる部位と、樹脂の剛性や粘性を維持する部位とを一つの樹脂内に別々に存在させることができる。このようなハイブリッド樹脂をトナーに用いることで、通常相反する特性と考えられている低温定着性と保存性・耐久性とを従来よりも高いレベルで両立することが可能となる。

【0022】

一方、ハイブリッド樹脂のビニル系重合ユニットに特定の温度領域で熔融する部位を導

50

入し、ポリエステルユニットの骨格構造を制御して、耐久性・保存性を維持する手法も考えられる。しかし、この様な構成では、低温定着性と保存性・耐久性の両立させることが困難である。これは、ビニル系重合体ユニットが付加重合反応によって製造されるため、モノマーがランダムに結合され易く、特定の温度領域で溶融する部位を樹脂中に均一に存在させることが困難なためである。

【0023】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において得られる吸熱ピークの吸熱量が0.20 J/g以上7.00 J/g以下であることが好ましい。吸熱ピークが上記の範囲内であれば、低温定着性と保存性を両立させることがより容易となる。

10

【0024】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、25.0 でシクロヘキサンで抽出した際の、シクロヘキサン不溶分を、ハイブリッド樹脂に対して75.0質量%以上98.0質量%以下含有することが好ましい。ハイブリッド樹脂中のシクロヘキサン不溶分が上記の範囲内にあることで、トナー中での結着樹脂以外の成分(例えば、荷電制御剤や着色剤)の分散性がより良くなるとともに、長期間の耐久性がより向上する。

【0025】

また、本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、25.0 でTHFで抽出した際の、THF可溶分を、ハイブリッド樹脂に対して3.0質量%以上40.0質量%以下含有することが好ましい。ハイブリッド樹脂中のTHF可溶分が上記の範囲内にあることで、トナーの定着性がより向上する。

20

【0026】

本発明に使用されるハイブリッド樹脂において、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとの比は、質量基準で、55%/45%乃至95%/5%であることが好ましい。ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとの比が上記範囲内であれば、トナーの低温定着性と耐久性・保存性とを両立させることが可能となる。

【0027】

ハイブリッド樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPCによるピーク分子量Mpが3000以上15000以下、重量平均分子量Mwが10000以上100000以下であることが好ましい。

30

【0028】

本発明のトナーは、粘弾性測定において、損失正接(tan δ)が-50.0以上10.0以下にピークを有さないことが好ましい。すなわち、角振動周波数6.28 rad/secで測定した損失弾性率(G')と貯蔵弾性率(G'')の比(G''/G')を表す損失正接(tan δ)が、温度-50.0以上10.0以下の範囲に0.01以上となる極大値を有さないことが好ましい。この部位に出るピークは、WAXや長鎖アルキルモノマーなどトナーを可塑化させるような物質が、トナー中に遊離した状態で存在することを示している。この部位にピークが存在しないということは、WAXや長鎖アルキルモノマーがトナー中に遊離せずにより均一に分散していることを示している。そのため、この部位にピークを有さないことで、通常よりもより過酷な環境下(例えば、45.0、95.0%RH環境下で30日間)で放置した場合のトナーの保存性が更に向上する。

40

【0029】

結着樹脂として上記のようなハイブリッド樹脂を単独で使用しても良いが、分子量の異なる樹脂をさらに添加することも可能である。その場合は、結着樹脂全体に対して、本発明に用いられるハイブリッド樹脂が50質量%以上含有されていることが好ましい。

【0030】

以下に本発明で用いられるハイブリッド樹脂中のポリエステルユニットに用いられるモノマーについて説明する。

【0031】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニットに特定の温度領域で溶

50

融する部位が存在することが好ましい。このような部位を存在させるための手段として、分岐したポリエステルユニットの末端に長鎖脂肪酸又は長鎖アルコール（以下、これら2つを総称する場合は長鎖モノマーと呼ぶ）を結合させることが本発明の効果を得る上でより好ましい形態である。

【0032】

特にポリエステルユニットの末端に、炭素数16以上102以下、より好ましくは25以上75以下の長鎖モノマーを結合させる事が好ましい。炭素数が16以上102以下である長鎖モノマーが結合したポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂を用いることで、トナー粒子中に一部配向が揃った部分が存在させることができ、トナーとして優れた低温定着性が得られる。

10

【0033】

長鎖脂肪酸としては、ステアリン酸、アルキジン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、テトラコタン酸、ペンタコタン酸などの飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸が挙げられる。長鎖アルコールとしては、オクタデシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、テトラコタノール、ペンタコタノールなどの飽和アルコール；オレイルアルコール、リノリルアルコールなどの不飽和アルコールが挙げられる。このような長鎖モノマーを、ポリエステルユニットに結合させることにより、この長鎖モノマーが結着樹脂内で配向し、特定の温度領域で溶融する事で、トナーの低温定着性を向上させることができる。長鎖モノマーは、ポリエステルモノマー中、0.1mol%以上20mol%以下含有されることが好ましく、1mol%以上15mol%以下含有されることがより好ましく、2mol%以上10mol%以下含有されることが特に好ましい。

20

【0034】

ハイブリッド樹脂を製造する際、長鎖アルキルモノマーは、ポリエステルユニットを構成する他のモノマーと同時に添加し、縮重合を行うことが好ましい。これによって、ポリエステルユニット内に、十分に長鎖モノマーを導入することができる。その結果、結着樹脂の溶融がより促進され、低温定着性がより向上する。また、同時に添加することは、ポリエステルユニットに結合していない長鎖モノマーを無くす上でも好ましい。長鎖モノマーをポリエステルユニットにしっかりと結合させることで、トナー粒子中で長鎖モノマーをより均一に分散させることができる。その結果、特定の温度領域におけるハイブリッド樹脂の溶融性が高まり、トナーの低温定着性が向上する。一方、ポリエステルの縮重合反応の後半で、長鎖モノマーを添加すると、ポリエステル中に長鎖モノマーが十分に導入されず、結着樹脂中で遊離した状態で存在してしまう。その結果、トナーの低温定着性が低下してしまう。

30

【0035】

なお、長鎖モノマーは、極性が低いため、シクロヘキサンに溶けやすい。従って、長鎖モノマーがポリエステルユニットと結合せずに、遊離している場合、上述したハイブリッド樹脂のシクロヘキサン不溶分に含まれないので、DSC曲線の上記温度範囲においてピークが見られない。

【0036】

本発明で用いられるハイブリッド樹脂中のポリエステルユニットに用いられるモノマーとしては、前記1価の長鎖モノマーに加えて、多価アルコール（2価もしくは3価以上のアルコール）と、多価カルボン酸（2価もしくは3価以上のカルボン酸）、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとが用いられる。ここで、分岐ポリマーを作成する場合には、結着樹脂の分子内において部分架橋することが有効であり、そのためには3価以上の多官能化合物を使用することが好ましい。従って、ポリエステルユニットの原料モノマーとして、3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、及び/又は3価以上のアルコールを含むことが好ましい。

40

【0037】

2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタ

50

コン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n - オクテニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、n - ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0038】

3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - 10
ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタントラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、特に1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。これらの2価のカルボン酸等及び3価以上のカルボン酸は、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0039】

2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0) - 20
ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。これら30
のうち、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールが用いられる。

【0040】

3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントテトロール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - 40
ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。これらのうち、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが用いられる。これらの2価のアルコール及び3価以上のアルコールは、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0041】

また、触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒が使用可能であり、例えば、スズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウム等の金属；およびこれら金属含有化合物(ジブチルスズオキシド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモンなど)が挙げられる。

【0042】

本発明で用いられるハイブリッド樹脂中のビニル系重合体ユニットを生成するためのビ

10

20

30

40

50

ニル系モノマーとしては、少なくともスチレンが用いられていることが好ましい。スチレンは分子構造中の芳香環の占める割合が大きく、ビニル系重合体ユニットの剛性・粘度を高くする設計上、有利である。スチレンの含有量は、前述のT_gAの温度範囲を達成するために、ビニル系モノマー中、70mol%以上100mol%以下であることが好ましく、85mol%以上100mol%以下であることがより好ましい。

【0043】

スチレン以外のビニル系重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなスチレン系モノマー及びアクリル酸系モノマーが挙げられる。

【0044】

スチレン系モノマーとしては、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-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-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、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン誘導体が挙げられる。

【0045】

アクリル酸系モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-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 20
リル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸及びアクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステア 30
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の如き -メチレン脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0046】

さらに、ビニル系重合体ユニットのモノマーとしては、2-ヒドロキシルエチルアクリ 30
レート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0047】

ビニル系重合体ユニットには、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン系不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル 40
類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステ 50

ル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き， - 不飽和酸の酸無水物；該， - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、上記ビニル系重合体ユニットは、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。架橋性モノマーには、例えば、芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、エーテル結合を含むアルキル鎖

10

【 0 0 4 9 】

芳香族ジビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオール

20

【 0 0 5 1 】

エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール# 4 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 6 0 0 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ポリオキシエチレン(2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名M A N D A (日本化薬)が挙げられる。

30

【 0 0 5 3 】

多官能の架橋剤としては、例えば、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、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

上記ビニル系重合体ユニットは、重合開始剤を用いて製造された樹脂であっても良い。これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.05質量部以上10質量部以下で用いるのが好ましい。

【 0 0 5 5 】

このような重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、1, 1' - アゾビス(1 - シク

50

ロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 C_{10} -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

10

20

【0056】

結着樹脂として用いられるハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット及びビニル系重合体ユニットが化学的に結合した樹脂である。

【0057】

そのため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物(以下「両反応性化合物」という)を用いて重合を行う。このような両反応性化合物としては、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸、及びフマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。これらのうち、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル酸が好ましく用いられる。

30

【0058】

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、ポリエステルユニットの原料モノマーとビニル系重合体ユニットの原料モノマーを同時に、もしくは順次反応させることにより得ることができる。ビニル系重合体モノマーや不飽和ポリエステル樹脂を付加重合反応させた後、ポリエステルユニットの原料モノマーを縮重合反応させる事が分子量コントロールのし易さという観点から好ましい。

【0059】

本発明のトナーは、離型剤を有していても良い。離型剤としては、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、低分子量オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したものの；ペヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加すること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。

40

【0060】

本発明においては、離型剤分散液の作製のしやすさ、作製したトナー中への取り込まれやすさ、定着時におけるトナーからの染み出し性、離型性の観点から、脂肪族炭化水素系ワックス及びエステルワックスが好ましく用いられる。

50

【0061】

エステルワックスは、1分子中にエステル結合を有しており、天然エステルワックス、合成エステルワックスのいずれを用いてもよい。合成エステルワックスとしては、例えば、長鎖直鎖飽和脂肪酸と長鎖直鎖飽和アルコールから合成されるモノエステルワックスが挙げられる。長鎖直鎖飽和脂肪酸は一般式 $C_n H_{2n+1} COOH$ で表され、 $n = 5$ 以上 28 以下のものが好ましく用いられる。また長鎖直鎖飽和アルコールは $C_n H_{2n+1} OH$ で表され、 $n = 5$ 以上 28 以下のものが好ましく用いられる。また、天然エステルワックスとしては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックスおよびその誘導体が挙げられる。

【0062】

離型剤は、示差走査熱量測定 (DSC) において、 60 以上 120 以下に最大吸熱ピークのピーク温度を有することが好ましい。より好ましくは 95 以上 120 以下である。

【0063】

離型剤は結着樹脂 100 質量部に対して、 1 質量部以上 20 質量部以下添加することが好ましい。

【0064】

本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであっても良い。磁性トナーとして用いる場合は、磁性酸化鉄を用いることが好ましい。磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる。

【0065】

トナーに含有させる磁性酸化鉄の量は、トナー中に 30 質量%以上 120 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 45 質量%以上 95 質量%である。

【0066】

これらの磁性体は 795.8 kA/m 印加での磁気特性が抗磁力 1.6 以上 12.0 kA/m 以下、飽和磁化が 50.0 以上 200.0 Am²/kg 以下、(好ましくは 50.0 以上 100.0 Am²/kg 以下) である。さらに、残留磁化は 2.0 以上 20.0 Am²/kg 以下のものが好ましい。磁性酸化鉄の磁気特性は、振動型磁力計、例えば VSM P-1-10 (東英工業社製) を用いて測定することができる。

【0067】

本発明のトナーを非磁性トナーとして用いる場合には、着色剤としてカーボンブラックやその他、公知の顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。着色剤の添加量は樹脂成分 100.0 質量部に対して、 0.1 質量部以上 60.0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 0.5 質量部以上 50.0 質量部以下である。

【0068】

本発明のトナーには、無機微粉体を用いることが好ましい。無機微粉体としては、以下のものが挙げられる。フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式法シリカ、乾式法シリカの如き微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、又はシリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ。その中でも、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、乾式法シリカが好ましい。

【0069】

無機微粉体の平均一次粒径は、 0.001 μm 以上 2 μm 以下の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは 0.002 μm 以上 0.2 μm 以下である。流動性付与能の観点から、無機微粉体は、BET比表面積が 50 m²/g 以上 300 m²/g 以下であることが好ましい。

【0070】

無機微粉体には、有機ケイ素化合物による疎水化処理を施すことが好ましい。有機ケイ素化合物としては、以下のものが挙げられる。ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メ

10

20

30

40

50

チルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフエニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、 γ -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

10

【0071】

無機微粉体は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。シリコーンオイルとしては、25℃における粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものを用いることが好ましい。シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 γ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

【0072】

無機微粉体は、トナー粒子100.0質量部に対して0.01質量部以上8.0質量部以下、好ましくは0.1質量部以上4.0質量部以下使用することが好ましい。

20

【0073】

本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0074】

滑剤としては、ポリ弗化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられる。中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられる。

【0075】

本発明に用いられるトナー粒子を製造する方法としては、粉碎法、溶解懸濁法、乳化凝集法等が挙げられる。その中でも、本発明に用いられるトナー粒子は、粉碎法によって製造されることが好ましい。具体的な製造方法は、以下の様である。結着樹脂、着色剤、酸変性ポリオレフィン樹脂等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから、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融混練する。その後、冷却固化後、溶融混練物を粉碎し、粉碎物を分級する。更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、トナーを得る。

30

【0076】

以下に、物性の測定方法を示す。後述の実施例もこの方法に基づいている。

【0077】

<シクロヘキサン不溶分、シクロヘキサン可溶分、テトラヒドロフラン可溶分を得るための方法>

40

ハイブリッド樹脂のシクロヘキサン不溶分及びシクロヘキサン可溶分は、以下のようにして得られる。

【0078】

ハイブリッド樹脂約5.0gを秤量(W1g)し、予め秤量した円筒濾紙(例えば、商品名No.86R(サイズ28×100mm)、アドバンテック東洋社製)に入れてセットする。そして、溶媒としてシクロヘキサン200mlを用い、25.0℃で16時間抽出する。

【0079】

抽出終了後、円筒ろ紙を取り出して風乾した後、40.0℃で8時間真空乾燥し、抽出

50

残分を含む円筒濾紙の質量を秤量し、円筒濾紙の質量を差し引くことにより、抽出残分の質量 (W2 g) を算出する。

【0080】

そして、樹脂成分以外の成分の含有量 (W3 g) を下記式のように差し引くことによつて、シクロヘキサン不溶分を求めることができる。

【0081】

$$\text{シクロヘキサン不溶分 (質量\%)} = \{ (W2 - W3) / (W1 - W3) \} \times 100$$

また、上記の操作において円筒濾紙を取り出した後、エバポレーターを用いてる液から溶媒を蒸発させる。その後、真空乾燥機中において40 で16時間放置してシクロヘキサン可溶分を得る。

【0082】

ハイブリッド樹脂のテトラヒドロフラン可溶分は、以下のようにして得られる。

【0083】

樹脂約5.0gを秤量し、円筒濾紙に入れてセットする。そして、溶媒としてTHF 200mlを用い、25.0 で16時間抽出する。エバポレーターを用いて、円筒ろ紙を取り出した後のろ液から溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機中において40 で16時間放置してTHF可溶分を得る。

【0084】

<ガラス転移温度の測定>

シクロヘキサン可溶分のガラス転移温度TgA及びTHF可溶分のガラス転移温度TgBは、以下の方法で測定される。ガラス転移温度は、示差走査型熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用い、ASTM D3418-82に準じて測定される。装置検出部の温度補正はインジウムと合亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

【0085】

具体的には、測定試料(シクロヘキサン可溶分又はTHF可溶分)約5mgを精密に秤量し、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て、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下測定を行う。尚、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この昇温過程で得られるDSC曲線において、比熱変化が発現する前におけるベースラインと、該比熱変化が発現した後におけるベースラインとの中間点の線と、示差熱曲線との交点を、ガラス転移温度とする。

【0086】

<シクロヘキサン不溶分のDSC曲線における吸熱ピークのピークトップ及び吸熱量の測定>

シクロヘキサン不溶分のDSC曲線における吸熱ピークのピークトップ及び吸熱量は、以下の方法で測定される。シクロヘキサン不溶分のDSC曲線における吸熱ピークは、示差走査型熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定される。装置検出部の温度補正はインジウムと合亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

【0087】

具体的には、測定試料約5mgを精密に秤量し、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て、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下測定を行う。尚、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この昇温過程で得られるDSC曲線において、温度30乃至200の範囲における最大の吸熱ピークのピークトップの温度を求める。また、吸熱ピークの吸熱量Hは、上記吸熱ピークの積分値である。

【0088】

<重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)は、100µmのアパーチャーチューブを備えた細孔電

10

20

30

40

50

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。

【0089】

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。

【0090】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

【0091】

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10.0 μm」(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1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0092】

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、ビ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 μmから60 μmまでに設定する。

【0093】

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/秒にて行なう。そして、解析ソフトの「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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(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。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が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。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【0094】

<磁性酸化鉄粒子の磁気特性の測定>

東英工業製振動試料型磁力計 V S M - P 7 を使用し、試料温度 2 5 、外部磁場 7 9 5 . 8 k A / m にて測定する。

【 0 0 9 5 】

< 磁性酸化鉄粒子の平均一次粒子径の測定 >

平均一次粒子径は走査型電子顕微鏡（倍率 4 0 0 0 0 倍）で磁性酸化鉄粒子を観察し、2 0 0 個の粒子のフェレ径を計測し個数平均粒子径を求める。本実施例においては、走査型電子顕微鏡としては、S - 4 7 0 0（日立製作所製）を用いた。

【実施例】

【 0 0 9 6 】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、ハイブリッド樹脂中のポリエステルユニットを P E S 部、及び、ビニル系重合体ユニットを S t A c 部と称する場合がある。

10

【 0 0 9 7 】

< 結着樹脂 1 の製造例 >

（ P E S 部 [P - 1] の処方）

- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド（ 2 . 2 m o l 付加物）： 1 0 0 . 0 m o l 部
- ・テレフタル酸： 6 5 . 0 m o l 部
- ・無水トリメリット酸： 2 5 . 0 m o l 部
- ・アクリル酸： 1 0 . 0 m o l 部
- ・炭素数 5 0 の 1 価の飽和アルコール： 5 . 0 m o l 部

20

上記ポリエステルモノマーの混合物 8 0 質量部を 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 1 6 0 で攪拌する。そこに、S t A c 部を構成するビニル系モノマー（ [S - 1] スチレン 9 0 . 0 m o l 部と 2 - エチルヘキシルアクリレート： 1 0 . 0 m o l 部） 2 0 質量部と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 1 質量部を滴下ロートから 4 時間かけて滴下し、 1 6 0 で 5 時間反応させた。

【 0 0 9 8 】

その後、 2 3 0 に昇温して、ポリエステルモノマー成分の総量に対して 0 . 2 質量部のジブチル錫オキシドを添加し、 6 時間縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 1 を得た。結着樹脂 1 の諸物性を表 3 に示す。

30

【 0 0 9 9 】

< 結着樹脂 2 乃至 7、 1 8 の製造例 >

P E S 部の処方を表 1 に示す様に変更し、S t A c 部の処方を表 2 に示す様に変更し、さらに P E S 部の添加量等を表 3 に記載の条件に変更する以外は、結着樹脂 1 の製造例に従い、結着樹脂 2 乃至 7、 1 8 を得た。これらの結着樹脂の諸物性を表 3 に示す。

【 0 1 0 0 】

< 結着樹脂 8 の製造例 >

（ P E S 部 [P - 8] の処方）

- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド（ 2 . 2 m o l 付加物）： 4 0 . 0 m o l 部
- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド（ 2 . 2 m o l 付加物）： 6 0 . 0 m o l 部
- ・テレフタル酸： 6 9 . 0 m o l 部
- ・アジピン酸： 3 . 0 m o l 部
- ・無水トリメリット酸： 1 8 . 0 m o l 部
- ・アクリル酸： 1 0 . 0 m o l 部

40

上記ポリエステルモノマーの混合物 8 0 質量部を 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して、窒素雰囲気下にて 1 6 0 で攪拌する。そこに、S t A c 部を構成するビニル系モノマー（ [S - 5]、スチレン： 8 5 . 0 m o l 部とブチルアクリレート： 1 5 . 0 m o l 部） 2 0 質量部と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 1 質量部を滴下ロートから 4 時間かけて滴下した。その後、 1 6 0 で 5 時間反応した後、 2 3 0 に昇温してジブチル錫オキシドをポリ

50

エステルモノマー成分の総量に対し0.2質量部添加し、6時間縮重合反応を行った。さらに240に温度を上昇させ、炭素数84の1価の飽和アルコール5.0mol部を添加し、2時間縮重合反応を行った(縮重合2)。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎してハイブリッド樹脂8を得た。結着樹脂8の諸物性を表3に示す。

【0101】

< 結着樹脂9乃至13および15の製造例 >

PES部の処方を表1に示す様に変更し、StAc部の処方を表2に示す様に変更し、さらにPES部の添加量等を表3に記載の条件に変更する以外は、結着樹脂8の製造例に従い、結着樹脂9乃至13および15を得た。これらの結着樹脂の諸物性を表3に示す。

【0102】

< 結着樹脂14および16の製造例 >

表1に記載のポリエステルモノマーの混合物(P-13又はP-15)及びジブチル錫オキシドをポリエステルモノマー100質量部に対し0.2質量部を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて230に昇温して縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂14および16を得た。これらの結着樹脂の諸物性を表3に示す。

【0103】

< 結着樹脂17の製造例 >

表2に記載のビニル系モノマー(S-8)100質量部と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド5質量部を混合したものを、加熱したキシレン200質量部中に4時間かけて滴下した。更に、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂17を得た。結着樹脂17の諸物性を表3に示す。

【0104】

【表1】

樹脂組成一覧(PES部)

	BPA-PO (mol部)	BPA-EO (mol部)	DSA (mol部)	TPA (mol部)	アジピン酸 (mol部)	TMA (mol部)	FA (mol部)	アクリル酸 (mol部)	長鎖モノマー 種類	長鎖モノマー 炭素数	長鎖モノマー (mol部)
P-1	0.0	100.0	-	65.0	-	25.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	50	5.0
P-2	15.0	85.0	-	63.0	-	25.0	2.0	10.0	飽和アルコール(1価)	70	5.0
P-3	60.0	40.0	-	67.0	-	23.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	70	5.0
P-4	95.0	5.0	-	65.0	5.0	20.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	26	5.0
P-5	60.0	40.0	-	62.0	5.0	20.0	3.0	10.0	飽和アルコール(1価)	26	5.0
P-6	60.0	40.0	1.0	62.0	7.0	20.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	80	5.0
P-7	60.0	40.0	-	69.0	3.0	18.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	84	5.0
P-8	60.0	40.0	-	69.0	3.0	18.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	84	5.0(後添)
P-9	55.0	45.0	-	69.0	3.0	18.0	-	10.0	飽和脂肪酸	84	5.0(後添)
P-10	60.0	40.0	-	69.0	3.0	18.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	105	5.0(後添)
P-11	55.0	45.0	-	69.0	3.0	18.0	-	10.0	飽和脂肪酸	14	5.0(後添)
P-12	60.0	40.0	5.0	65.0	-	20.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	84	5.0(後添)
P-13	90.0	10.0	-	75.0	-	25.0	-	-	飽和アルコール(1価)	84	5.0(後添)
P-14	60.0	40.0	-	70.0	-	20.0	-	10.0	飽和アルコール(1価)	84	5.0(後添)
P-15	60.0	40.0	-	60.0	20.0	20.0	-	-	飽和アルコール(1価)	84	5.0(後添)
P-16	60.0	40.0	15.0	65.0	-	15.0	-	5.0	-	-	-

BPA-PO:ビスフェールA70ピロキサイド付加物
 BPA-EO:ビスフェールA1チロキサイド付加物
 DSA:ドデセニルコハク酸
 TPA:テレフタル酸
 TMA:無水トリメチル酸
 FA:フマル酸

※1 表中、後添と記載のものは縮重合2のタイミングで長鎖モノマーを添加している。

【0105】

10

20

30

40

【表 2】

樹脂組成一覧(StAc部)

	St (mol部)	2EHA (mol部)	BA (mol部)
S-1	90	10	-
S-2	94	6	-
S-3	85	15	-
S-4	87	13	-
S-5	85	-	15
S-6	88	12	-
S-7	86	-	14
S-8	70	30	-
S-9	59	41	-

St: スチレン

2EHA: アクリル酸-2-エチルヘキシル

BA: ブチルアクリレート

【 0 1 0 6 】

【表 3】

樹脂の製造方法・物性

	PES部 /添加量 (質量部)	StAc部 /添加量 (質量部)	開始剤量 (質量部)	T _g B (°C)	T _g A-T _g B (°C)	吸熱ピーク 温度 (°C)	シロキサン 不溶分量 (%)	THF 可溶分量 (%)	Mp	Mw	吸熱 ピーク量 (J/g)	長頸 モ/ア- 炭素数
樹脂1	P-1/80	S-1/20	1.0	42.0	15.0	75.0	95	14	7350	2.21x10 ⁴	4.81	50
樹脂2	P-2/80	S-2/20	1.0	43.0	26.0	85.0	90	20	7150	3.70x10 ⁴	4.05	70
樹脂3	P-3/80	S-2/20	1.0	46.0	23.0	85.0	89	15	8520	3.71x10 ⁴	4.07	70
樹脂4	P-4/80	S-3/20	1.0	36.0	3.0	65.0	95	16	7100	2.05x10 ⁴	5.23	26
樹脂5	P-5/80	S-3/20	1.0	33.0	6.0	65.0	94	15	6850	1.98x10 ⁴	5.25	26
樹脂6	P-6/80	S-4/20	1.0	31.0	15.0	91.0	90	13	6320	1.88x10 ⁴	3.75	80
樹脂7	P-7/70	S-5/30	1.5	50.0	1.0	107.0	75	30	8900	5.21x10 ⁴	3.31	84
樹脂8	P-8/90	S-5/10	0.5	50.0	2.0	107.0	97	12	8620	5.40x10 ⁴	3.35	84
樹脂9	P-9/90	S-5/10	0.5	49.0	2.0	103.0	99	15	8430	4.81x10 ⁴	3.40	84
樹脂10	P-8/60	S-5/40	2.0	50.0	1.0	107.0	65	39	7500	3.21x10 ⁴	3.31	84
樹脂11	P-10/80	S-5/20	1.0	50.0	2.0	115.0	99	10	8200	4.26x10 ⁴	3.05	105
樹脂12	P-11/80	S-5/20	1.0	49.0	2.0	50.0	99	9	8370	4.83x10 ⁴	4.51	14
樹脂13	P-12/60	S-6/40	2.0	50.0	0.0	52.0	70	41	8160	3.33x10 ⁴	4.55	84
樹脂14	P-13/100	-	-	50.0	-	52.0	100	15	10320	8.25x10 ⁴	4.50	84
樹脂15	P-14/90	S-7/10	0.5	52.0	1.0	52.0	99	15	7750	2.21x10 ⁴	4.53	84
樹脂16	P-15/100	-	-	28.0	-	115.0	100	30	7430	2.98x10 ⁴	3.01	84
樹脂17	-	S-8/100	5.0	-	-	-	2	80	4100	2.21x10 ³	-	-
樹脂18	P-16/80	S-9/20	1.0	28.0	-53.0	-	99	10	6820	2.03x10 ⁴	-	-

【 0 1 0 7 】

< 実施例 1 >

(トナー No. 1 の調製)

・ 結着樹脂 1 : 1 0 0 質量部

・ 磁性酸化鉄粒子 a : 9 0 質量部

(平均粒径 0.14 μm、Hc (抗磁力) = 11.5 kA/m、s (飽和磁化) = 90 Am²/kg、r (残留磁化) = 16 Am²/kg)

・ 荷電制御剤 T-77 (保土ヶ谷化学工業株式会社製) : 2 質量部

【 0 1 0 8 】

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。この時、混練された樹脂の温度が 150 になるように滞留時間をコントロールした。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアングダ効果を利用した多分割分級機 (エルボージェット分級機、日鉄鉱業社製) を用いて分級し、重量平均粒径 6.8 μm のトナー粒子を得た。該トナー粒子 100 質量部に対し、疎水性シリカ微粉体 (BET 法で測定した窒素吸着による比表面積が 140 m²/g) 1.0 質量部とチタン酸ストロンチウム (体積平均粒径 1.6 μ

10

20

30

40

50

m) 3.0質量部を外添混合し、目開き150 μ mのメッシュで篩い、トナーNo.1を得た。トナーNo.1について、下記の様な評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0109】

<定着性評価>

市販のデジタル複写機(image press 1135 キヤノン株式会社製)の定着器を外部に取り出し、定着ローラー温度を任意に設定可能にし、プロセススピード1000mm/secとなるように改造した外部定着器を用いた。この外部定着器を、低温低湿(15、10%RH[L/L])環境下に一晚放置した後、翌日の朝一に電源を入れて定着ローラー温度が目的温度に達した直後に印刷を行った。90g/m²紙および、凹凸のある紙としてレザック66(151g/m²)を用いて、ベタ黒未定着画像(トナー乗量0.45mg/cm²)を形成した。また、90g/m²紙を用いて、10mm×10mmサイズのベタのパッチ画像を用紙先端部に10ヶ所、横一列に均等に書かせた未定着画像を形成した。

10

【0110】

定着装置の加熱体の温度を100、プロセススピードを1000mm/sec、ニップ幅を13mmにそれぞれ設定し、上記方法により作成したベタ黒未定着画像の定着を行った。さらに、100から180まで10おきに定着温度を変えて、それぞれの定着温度で、上記方法により作成したベタ黒の画像の定着を行った。得られた定着画像に、4.9kPaの荷重をかけ、シルボン紙によりその定着画像を5往復摺擦した。そして、摺擦前後での画像濃度低下率が10%以下となる定着画像のうち、定着温度が一番低いものの定着温度を定着開始温度とし、これを基準に低温定着性を評価した。なお、画像濃度は、マクベス濃度計(RD-914;マクベス社製)により、SPI補助フィルターを用いて測定した。

20

A:定着開始温度が110以下である。

B:定着開始温度が120である。

C:定着開始温度が130である。

D:定着開始温度が140以上である。

【0111】

また、定着装置の加熱体を180に設定し、プロセススピード1000mm/sec、ニップ幅を13mmに設定し、上記方法により作成したパッチ画像を有する未定着画像の定着を行った。そして、10ヶ所のパッチ画像におけるグロス値の最大値と最小値の差を基準に定着ムラを評価した。グロス値は、ハンディ光沢計グロスチェッカー(商品名IG-310、堀場製作所製)を用いて測定した。

30

A:グロス値の最大値と最小値の差が3未満である。

B:グロス値の最大値と最小値の差が3以上6未満である。

C:グロス値の最大値と最小値の差が6以上である。

【0112】

<保存性>

トナー5gを100ccのポリカップに計りとり、50で7日放置した。その後、ポリカップ中のトナーの状態を目視で確認し、以下の基準で保存性の評価を行った。

40

A:トナーが、全く固まっている様子がない。

B:トナーの塊があるが、カップを回すうちにほぐれる。

C:トナーの塊があり、カップを回してもトナー塊が残る。

D:トナーの大きな塊があり、カップを回してもほとんどほぐれない。

【0113】

<材料分散性>

材料分散性は、以下の方法で評価した。トナー粗砕物をカーボンペーストで厚み約1mmスライドガラスの縁に付着固定させた後、プラチナコートした(蒸着時間100sec)。上記試料をCP(日本電子社製SM-09010)にセットし、粗粉碎品の断面加工を行い、得られた断面をFE-SEM(日立ハイテクノロジー製S-4800)で

50

BSE観察した。観察倍率は100倍とした。観察視野中の未着色部分の大きさを材料分散性の判定基準とした。この未着色部分は、結着樹脂中に粘度の高い部分が相分離した状態で存在すると起こり、ハイブリッド樹脂においてはシクロヘキサン可溶分の量に由来する。このような未着色部分には着色剤が存在しておらず、未着色部分が多い、またはその部分のサイズが大きいいいことは材料分散性が悪いということを示す。

A：未着色部分が全く存在しない。

B：2 μm未満の大きさの未着色部分が存在する。

C：2 μm以上の大きさの未着色部分が存在する。

【0114】

<耐久性>

耐久性は市販のデジタル複写機（image press 1135 キヤノン製）を用いて耐久試験を行うことにより評価した（プロセススピード1000mm/secに改造）。耐久試験の条件は、高温高湿環境（30、80%RH[H/H]）、常温常湿環境（23、50%RH[N/N]）、低温低湿環境（15、10%RH[L/L]）の各環境下において、印字比率が5%のオリジナル画像（20mm四方のベタ黒パッチが現像域内に5箇所配置されたもの）を20,000枚出力した。1枚目及び20,000枚目のオリジナル画像について、5点のベタ黒パッチの平均濃度を測定し、両者の平均濃度の差を比較することで、耐久性を評価した。

【0115】

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：濃度差が0.10未満である。

B：濃度差が0.10以上、0.20未満である。

C：濃度差が0.20以上である。

【0116】

<過酷保存性>

トナー5gを100ccのポリカップに計りとり、45、95%RHの恒温恒湿槽に30日間放置した。この放置後のトナー5gと、放置を行っていない（放置前）トナー5gの凝集度を、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて測定した。測定方法は、5gのトナーを、100メッシュ、200メッシュ、400メッシュの篩を3段重ね合わせた所に落とし、振幅0.6mmで15秒振動させた時の各メッシュ上に残ったトナー量（g）から下記式によって凝集度を算出した。

$$\text{凝集度} = (100 \text{メッシュ上に残ったトナー量}) \times 5 + (200 \text{メッシュ上に残ったトナー量}) \times 3 + (400 \text{メッシュ上に残ったトナー量}) \times 4$$

以下の基準で、過酷保存性の評価を行った。

A：放置前後の凝集度の差が5未満である。

B：放置前後の凝集度の差が5以上10未満である。

C：放置前後の凝集度の差が10以上である。

【0117】

以上の各評価項目において、実施例1のトナーは全てA判定であった。

【0118】

<実施例2乃至10>

（トナーNo.2乃至10の調製）

表4に記載の様に処方を変更し、それ以外は実施例1と同様にして、トナーNo.2乃至10を作製した。なお、表4の「tanのピークの有無」とは、トナーの粘弾性測定において、tanが-50.0以上10.0以下にピークを有するか否かを表している。トナーNo.2乃至10を実施例1と同様の方法で評価した。評価結果を表5に示す。トナーNo.2乃至10の評価結果については、以下の様に考察している。

尚、実施例6乃至10は、参考例として記載するものである。

【0119】

10

20

30

40

50

実施例 2 のトナーは、 $T_g A - T_g B$ が 26.0 であり、結着樹脂内の熔融粘度差が若干大きく、定着ムラが B 評価となった。

【0120】

実施例 3 のトナーは、 $T_g B$ が 46.0 であり、結着樹脂全体が熔融時に若干動きにくい状態となっていることで、ポリエステルユニットによる結着樹脂全体の熔融促進効果を十分生かすことができず、低温定着性が B 評価となった。

【0121】

実施例 4 のトナーは、 $T_g A - T_g B$ が 3.0 であり、ハイブリッド樹脂中において、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットの剛性・粘度の差が若干小さい。つまり、本来定着性を向上させるためのポリエステルユニットの熔融粘度が若干高くなっており、低温定着性が B 評価となった。

10

【0122】

実施例 5 のトナーは、 $T_g B$ が 33.0 であり、室温状態においてもハイブリッド樹脂全体が若干動きやすい状態となることで、ビニル系重合体ユニットでの剛性・粘度の維持が少し不十分であり、保存性が B 評価となった。

【0123】

実施例 6 のトナーは、 $T_g B$ が 31.0 であることで、保存性が B 評価となったことに加え、結着樹脂の吸熱ピーク温度が 91.0 であったことからポリエステルユニットによる結着樹脂全体の熔融促進効果が若干不十分で、低温定着性が B 評価となった。

【0124】

20

実施例 7 のトナーは、 $T_g B$ が 50.0 であり、また吸熱ピーク温度も 107.0 であった。結果、ポリエステルユニットによる結着樹脂全体の熔融促進効果が若干不十分であったことに加え、ポリエステルユニットによる結着樹脂全体の熔融促進効果を十分生かすことができず、低温定着性が C 評価となった。

【0125】

実施例 8 のトナーは、損失正接 ($\tan \delta$) が -50.0 以上、10.0 以下にピークを有している。つまり、トナー中での長鎖モノマーの分布状態が若干悪く、過酷保存性が B 評価となった。

【0126】

実施例 9 は、シクロヘキサン不溶分量が 99.0% であり、トナー中で剛性・粘度の高いビニル系重合体ユニットが少なく、局所的にしか存在出来ない傾向にあり、耐久性が B 評価となった。

30

【0127】

実施例 10 は、シクロヘキサン不溶分量が 65.0% であり、トナー中で剛性・粘度の高いビニル系重合体ユニットが多く存在する部位が増える傾向にあり、材料分散性が B 評価となった。

【0128】

< 比較例 1 乃至 7 >

(トナー No. 11 乃至 17 の調製)

表 4 に記載の様に処方を変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして、トナー No. 11 乃至 17 を作製した。そして、トナー No. 11 乃至 17 を実施例 1 と同様の方法で評価した。評価結果を表 5 に示す。トナー No. 11 乃至 17 の評価結果については、以下の様に考察している。

40

【0129】

比較例 1 は、吸熱ピーク温度が 115.0 であり、ポリエステルユニットによる結着樹脂全体の熔融促進効果が不十分で、低温定着性が D 評価となった。

【0130】

比較例 2 は、吸熱ピーク温度が 50.0 であり、室温状態においてもトナー全体がかなり動きやすい状態となってしまう、保存性が D 評価となった。

【0131】

50

比較例3は、吸熱ピーク温度が50.0であったことに加え、TgA - TgBが0.0であり、ポリエステルユニットの熔融粘度が高くなっており、低温定着性がD評価となった。

【0132】

比較例4は、結着樹脂がポリエステル樹脂のみで構成されており、低温定着性、保存性、耐久性のバランスが保てず、それぞれがD評価およびC評価となった。

【0133】

比較例5は、TgBが52.0であり、結着樹脂全体が熔融時に動きにくい状態となっていることで、ポリエステルユニットで結着樹脂全体の熔融を促進することが出来ず、低温定着性がD評価となった。

10

【0134】

比較例6は、TgA - TgBが-30.0であり、ポリエステル樹脂とビニル系重合体樹脂の熔融粘度差がかなり大きい。さらに熔融部位を有するポリエステル樹脂のTgが高く、ポリエステル樹脂内でも熔融粘度差がかなり大きくなっていることから、定着ムラがかなり悪化し、C評価となった。

【0135】

比較例7は、ポリエステルユニットに特定の温度で熔融する部位を有さないハイブリッド樹脂であり、低温定着性がD評価となった。

【0136】

【表4】

トナー処方、物性

	トナー No.	結着樹脂 (1)	結着樹脂 (2)	樹脂 混合比率 (1)/(2)	荷電 制御剤	磁性酸化 鉄粒子	tanδピーク の有無
実施例1	1	樹脂1	-	100/-	T-77	a	無
実施例2	2	樹脂2	-	100/-	T-77	a	無
実施例3	3	樹脂3	-	100/-	T-77	a	無
実施例4	4	樹脂4	-	100/-	T-77	a	無
実施例5	5	樹脂5	-	100/-	T-77	a	無
実施例6	6	樹脂6	-	100/-	T-77	a	無
実施例7	7	樹脂7	-	100/-	T-77	a	無
実施例8	8	樹脂8	-	100/-	T-77	a	有
実施例9	9	樹脂9	-	100/-	T-77	a	有
実施例10	10	樹脂10	-	100/-	T-77	a	有
比較例1	11	樹脂11	-	100/-	T-77	a	有
比較例2	12	樹脂12	-	100/-	T-77	a	有
比較例3	13	樹脂13	-	100/-	T-77	a	有
比較例4	14	樹脂14	-	100/-	T-77	a	有
比較例5	15	樹脂15	-	100/-	T-77	a	有
比較例6	16	樹脂16	樹脂17	70/30	T-77	a	有
比較例7	17	樹脂18	-	100/-	T-77	a	有

20

30

【0137】

【表 5】
評価結果

	保存性	低温定着性	定着ムラ	材料分散性	耐久性	過酷保存性
実施例1	A	A	A(1)	A	A(0.03)	A(1)
実施例2	A	A	B(4)	A	A(0.02)	A(1)
実施例3	A	B	A(2)	A	A(0.05)	A(1)
実施例4	A	B	A(0)	A	A(0.03)	A(2)
実施例5	B	A	A(1)	A	A(0.04)	A(3)
実施例6	B	B	A(1)	A	A(0.08)	A(4)
実施例7	A	C	A(1)	A	A(0.02)	A(1)
実施例8	A	C	A(1)	A	A(0.07)	B(6)
実施例9	A	C	A(1)	A	B(0.15)	B(6)
実施例10	A	C	A(1)	B	A(0.03)	B(6)
比較例1	A	D	A(1)	A	B(0.18)	B(6)
比較例2	D	C	A(1)	A	B(0.14)	B(8)
比較例3	D	D	A(2)	B	A(0.05)	B(8)
比較例4	D	D	A(2)	A	C(0.29)	B(9)
比較例5	D	D	A(1)	A	B(0.12)	B(7)
比較例6	D	D	C(7)	C	C(0.26)	C(14)
比較例7	C	D	C(7)	B	C(0.22)	C(11)

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 徹
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 岩崎 陽介
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 森部 修平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤本 雅己
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 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2011-123352(JP,A)
特開2011-095415(JP,A)
特開2011-095414(JP,A)
特開2011-095413(JP,A)
特開2011-069887(JP,A)
特開2011-053494(JP,A)
特開2010-139659(JP,A)
特開2011-008244(JP,A)
国際公開第2008/044726(WO,A1)
特開2011-053641(JP,A)
特開2011-070179(JP,A)
特開2008-241845(JP,A)
特開2009-139950(JP,A)
特開平11-218961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/113