

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-201395

(P2017-201395A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	325	2H500
G03G 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	331	
	G03G	9/08	365	
	G03G	9/08	311	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2017-86025 (P2017-86025)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成29年4月25日 (2017. 4. 25)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(31) 優先権主張番号	特願2016-92528 (P2016-92528)	(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(32) 優先日	平成28年5月2日 (2016. 5. 2)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
		(74) 代理人	100155871 弁理士 森廣 亮太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 トナー中の結晶性ポリエステルの特ナー表面への移行を制御することで、長期使用における優れた耐久性、及び、高温高湿環境下放置後における安定した帯電性を有し、かつ、低温定着性に優れたトナーを提供すること。

【解決手段】 非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、トナー粒子が、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することを特徴とするトナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該トナー粒子が、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記非晶性樹脂が、非晶性ポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナー粒子の X 線光電子分光法による表面分析において、炭素原子に対する酸素原子の存在比率が 20.0% 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記環状ポリオレフィン樹脂が、

エチレン及び -オレフィンの少なくとも一方と、

環状オレフィンと

の共重合体であり、

該環状オレフィンが、ノルボルネン構造を主骨格に有する化合物である、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記結晶性ポリエステルが、

炭素数 6 以上 12 以下の脂肪族ジオールと、

炭素数 6 以上 12 以下の脂肪族ジカルボン酸と

の縮重合体である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記トナー粒子中の前記結晶性ポリエステルの含有量が、前記トナー粒子中の前記非晶性樹脂 100.0 質量部に対して、1.0 質量部以上 15.0 質量部以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式の複写機、及びプリンターに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及し、印刷市場への適用も始まっている。印刷市場では、幅広いメディア（紙種）に対応しながら、高速、高画質、及び高生産性が要求されるようになってきている。

例えば、厚紙から薄紙へ紙種が変更されても、紙種に合わせてプロセススピードの変更や定着器の加熱設定温度を変えずに印刷を続ける、メディア等速性が求められている。該メディア等速性の観点からは、トナーには低温から高温まで幅広い定着温度範囲で適正に定着を完了することが求められている。特に低温における定着温度範囲の拡大は、電源入力時における定着ロールなどの定着部材の表面の定着可能温度までの待ち時間、いわゆるウォームアップタイムの短時間化の達成、又は定着部材の長寿命化が可能になるなど、大きなメリットがある。

特許文献 1 では、定着時にオフセット現象などを発生させずに高い画像品質の印字物を得るために、トナー粒子を構成する結着樹脂として、シクロオレフィン樹脂を用いることが開示されている。

シクロオレフィン樹脂は、透明性が高いことからカラー画像の形成に適し、比重が小さいことからトナー消費量の削減が可能であり、また、モノマー種を選択することによって、ガラス転移温度の制御が容易である。このように、シクロオレフィン樹脂は種々の利点を有し、トナーの結着樹脂として有用である。

10

20

30

40

50

また、シクロオレフィン樹脂は、その分子中に極性基を有しないため吸湿性が低く、良好な帯電性を示す利点があるが、その一方で紙との密着性が低いという問題がある。その結果、結着樹脂としてシクロオレフィン樹脂を含むトナーによって形成される画像は紙に対する定着強度が低く、さらに光沢性も低い。

この課題に対して、特許文献2では、高い光沢性を与えて高い画像品質の印字物を得るために、トナー粒子を構成する結着樹脂としてポリエステル樹脂などを使用することが開示されている。

特許文献2には、シクロオレフィン樹脂を含有する被覆層と、ポリエステル樹脂などの合成樹脂を含有するトナー粒子とを含み、コア/シェル型構造を有するトナーが開示されている。

該トナーは、その表面が紙などへの定着性が乏しいシクロオレフィン樹脂によって被覆されている。しかしながら、トナー定着時の加圧によってシクロオレフィン樹脂とポリエステル樹脂とが混ざり合うため、高い光沢性と高強度な定着画像を実現したものである。これは、シクロオレフィン樹脂とトナー粒子に含まれる結着樹脂との相溶性が比較的良好であることに起因すると推測されている。しかしながら、該トナーは低温定着性を十分に発現することができず、また、十分な定着領域を確保することが困難であった。

一方、トナーの低温定着性をより向上させるために、低熔融粘度の結晶性ポリエステルを用いることが知られている（例えば、特許文献3及び特許文献4）。

特許文献3では、コアシェル構造が提案され、コアに結晶性ポリエステルを含有し、シェルに非晶性ポリエステルを含有するトナーが開示されている。

また、特許文献4にて提案されているトナーにおいては、シクロオレフィン系共重合樹脂を結着樹脂として用い、結晶性ポリエステルを含有させており、高い光沢性と低温定着性を両立している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2000-147829号公報

【特許文献2】特開2007-298869号公報

【特許文献3】特開2007-003840号公報

【特許文献4】特開2006-276074号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、結晶性ポリエステルを含有させたトナーは、その特性からシャープメルト性を有し定着性に優れるが、その一方で耐久安定性が不十分であるという問題があった。例えば、トナーに対して高温高湿環境下や機械的ストレスにさらされる状況においては、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に染み出す可能性がある。ここで、機械的ストレスとは、現像器内での長時間の攪拌や規制ブレードといった部材との摩擦によるストレスのことである。その場合、結晶性ポリエステルが溶融し部材に付着することでフィルミングが発生し、部材の耐用寿命の低下や、画像不良の原因となることがある。また、結晶性ポリエステルはその分子中に極性基を有するために、高湿度環境下で吸湿しやすく、吸湿状態によって帯電量が変化することがあり、さらに結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に移行した場合にこの課題は顕著に発生する場合がある。

本発明は、上記の課題を解決したトナーを提供するものである。

具体的には、トナー粒子中の結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行を制御することで、長期使用における優れた耐久性、及び、高温高湿環境下放置後における安定した帯電性を有し、かつ、低温定着性に優れた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】

【0005】

本発明は、

10

20

30

40

50

非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該トナー粒子が、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、長期使用における優れた耐久性、及び、高温高湿環境下放置後における安定した帯電性を有し、かつ、低温定着性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】熱処理装置の概略図

【図2】ファラデー・ケージの概略図

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態について述べる。

本発明のトナーは、非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、該トナー粒子が、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することを特徴とする。

トナー粒子が、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することで、トナー粒子に含まれる結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行を抑制しうることを見出し、本発明に至った。

本発明において、上記課題を解決するに至った理由を以下のように考えている。

低温定着性を向上させるためには、非晶性樹脂に対して可塑効果を有する結晶性ポリエステルを添加することが有効である。しかし、結晶性ポリエステルを含有させたトナーは、その特性からシャープメルト性を有し低温定着性には優れるが、耐久性が不十分であるという問題がある。

例えば、トナーが高温環境や機械的ストレスにさらされる状況において、トナー中の結晶性ポリエステルは、トナー粒子の表面に移行する場合がある。これは、結晶性ポリエステルは非晶性ポリエステルに比べて低極性であり、非極性である空気との親和性がより高いためであると考えられる。この場合、結晶性ポリエステルが熱によって溶融しトナー粒子の表面が軟化する可能性がある。その結果、トナー粒子の表面の変化や外添剤の埋没などに起因するトナーの流動性低下が生じ、長期使用におけるトナーの耐久性が低下する。

また、トナー粒子の表面の結晶性ポリエステルが溶融し部材に付着することでフィルミングが発生し、部材の耐用寿命の低下や、画像不良の原因となる。

さらに、高湿度環境下では、結晶性ポリエステル分子中に存在する極性基に起因する吸湿性により、トナーの電気抵抗値が低下する。その結果、トナーの帯電量が低下する。結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に存在する場合、この問題は顕著に発生する。

すなわち、結晶性ポリエステルを使用する場合、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に存在せず、かつトナーが高温環境や機械的ストレスにさらされる状況においても、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に移行しない状態を保つことが重要である。

【0009】

本発明において、トナー粒子は、その表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有する。該被覆層は、本発明の効果を損なわない範囲で、環状ポリオレフィン樹脂以外に公知の樹脂を含有することが可能である。

トナー粒子が該被覆層を有することで、結晶性ポリエステルを含有するトナー粒子の内部が、表面の被覆層で覆われるため、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に存在しにくい状態となる。

また、高温環境や機械的ストレスにさらされる場合においては、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に移行しにくい状態を保つことができる。

そのメカニズムを以下のように考えている。結晶性ポリエステルの極性は、非晶性ポリ

10

20

30

40

50

エステルよりは低く、環状ポリオレフィン樹脂よりは高い。そのため、環状ポリオレフィン樹脂は、非極性である空気と接するようにトナー粒子の表面に存在し、一方で結晶性ポリエステルはトナー内部の非晶性ポリエステル中に存在していることがエネルギー的に安定な状態である。ゆえに、トナー粒子の表面に該被覆層が存在することによって、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行を抑制することができると考えている。

本発明に係るトナー粒子の被覆層は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、以下の二つの項目を満足することが好ましい。

1) トナー粒子の表面における被覆層の平均層厚が0.1 μm以上1.0 μm以下であること。

2) トナー粒子に対する被覆層による被覆率が90%以上であること。

被覆層の平均層厚が上記範囲を満たす場合、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行の抑制、長期使用におけるトナーの耐久性の低下、高湿度環境下でのトナーの帯電量の低下、及び部材の耐用寿命の低下や画像不良の抑制の観点から好適である。

また、トナーを紙に低温で定着させる際、トナー中の結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への染み出しを適切にし、トナーの紙に対する定着強度の低下を防止することができる。一方、トナー粒子に対する被覆層による被覆率が上記範囲を満たす場合、トナー粒子の表面の露出割合が小さく、高温環境や機械的ストレスに晒された場合でも、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行の抑制の観点から好適である。また、長期使用におけるトナーの耐久性の低下、高湿度環境下でのトナー帯電量の低下、及び部材の耐用寿命の低下や画像不良の抑制の観点から好適である。

なお、被覆層の平均層厚、及びトナー粒子に対する被覆層による被覆率の算出方法については、後述する。

【0010】

環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層の形成は、外添法、熱処理法、流動床法、湿式法、などの公知の方法に従って実施できる。

外添法の場合、混合装置を使用し、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂粒子を静電吸着させた後、機械的衝撃にてトナー粒子の表面を加圧し、環状ポリオレフィン樹脂の一部あるいは全量を溶融させて被覆層を形成するのが良い。混合装置としては、例えば、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン株式会社製）、メカノヒュージョン装置などが挙げられる。

熱処理法の場合、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂粒子を静電吸着させた後、熱処理によって、環状ポリオレフィン樹脂の一部あるいは全量を溶融させて被覆層を形成するのが良い。

流動床法の場合、トナー粒子の流動床を形成し、この流動床中に環状ポリオレフィン樹脂溶液又は環状ポリオレフィン樹脂粒子を噴霧塗布し、溶液に含まれる溶媒を乾燥させて被覆層を形成することによって製造される。流動床法を実施するには、例えば、粒子コーティング・造粒装置SFP（パウレック（株）製）などを利用できる。

湿式法の場合、環状ポリオレフィンの樹脂溶液中にトナー粒子を含浸させ、スクリーによって混合、攪拌、および乾燥を行うことによって被覆層を形成される。湿式法を実施するには、例えば、ナウタミキサなどを利用できる。また、シード法（乳化重合法）の場合、オレフィンモノマー溶液をトナー粒子分散液に添加し、該トナー粒子の表面でオレフィンモノマーを重合させることによって、被覆層を形成することができる。また、乳化凝集法の場合、環状ポリオレフィン樹脂粒子分散液をトナー粒子分散液に添加し、該樹脂粒子をトナー粒子の表面に付着させることによって、被覆層を形成することができる。得られたトナーは、濾過、純水による洗浄、真空乾燥などの一般的な単離精製方法によって反応系から容易に単離できる。

本発明において、該環状ポリオレフィン樹脂の含有量は、トナー粒子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く、3質量部以上10質量部以下であることがより好ましい。

【0011】

本発明において、トナー粒子の表層に環状ポリオレフィン樹脂が存在する状態で、トナー粒子に対して熱処理する工程を実施することが好ましい。その理由は以下のように考えている。

通常、熱処理されたトナーは、溶融粘度の低い結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に移行する可能性がある。その際、トナー粒子の表面の結晶性ポリエステルが軟化するため、表面の変化や外添剤の埋没に起因するトナーの流動性低下が生じ、耐久性が低下する。

また、トナー粒子の表面の結晶性ポリエステルが溶融し部材に付着することでフィルミングが発生し、部材の耐用寿命の低下や、画像不良の原因となる。

しかし、トナー粒子の表層に環状ポリオレフィン樹脂が存在する状態でトナー粒子に対して熱処理を施した場合、環状ポリオレフィンが溶融されトナー粒子の表面に均一な樹脂層を形成することができる。そのため、トナー粒子の表面にトナー粒子の内部が露出した部分が少なくなり、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面へ移行する割合が低下する。その結果、耐久性の低下、部材汚染、及び帯電量の低下がより抑制される。また、定着時には結晶性ポリエステルの有するシャープメルト性によって優れた低温定着性がより発揮される。

【0012】

本発明において、非晶性樹脂（以下、結着樹脂ともいう）は、顔料分散性を向上させたり、トナーの帯電性、耐ブロッキング性を改善したりするなどの観点より、従来公知の非晶性樹脂から選択することが可能である。

具体的には、以下の樹脂又は重合体を例示できる。

ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン又はポリビニルトルエンなどのスチレン又はその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、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-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂などが挙げられる。

【0013】

これらのうち、非晶性樹脂が、非晶性ポリエステル樹脂を主成分として含有することが、耐久性を向上させる観点から好ましい。該主成分とは、非晶性樹脂中における非晶性ポリエステル樹脂の含有量が50質量%以上であることを意味する。該非晶性樹脂中における非晶性ポリエステル樹脂の含有量は、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、非晶性樹脂が非晶性ポリエステル樹脂であることが特に好ましい。

【0014】

該非晶性ポリエステル樹脂の製造に用いられるモノマーとして、多価アルコール（2価又は3価以上のアルコール）と、多価カルボン酸（2価又は3価以上のカルボン酸）、又はそれらの酸無水物若しくはそれらの低級アルキルエステルとが挙げられる。

ここで、分岐ポリマーを作製する場合には、非晶性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価以上の多価化合物を使用することが好ましい。

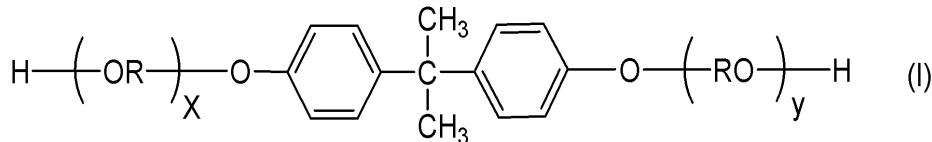
従って、分岐ポリマーを作製する場合は、上記原料モノマーとして、3価以上のカルボン酸又はそれらの酸無水物若しくはそれらの低級アルキルエステル、及び/又は、3価以上のアルコールを含めるとよい。

上記多価アルコールの具体例は以下の通りである。

2 価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、水素化ビスフェノール A、下記式 (I) で表されるビスフェノール誘導体、下記式 (I) の水添物、下記式 (II) で示されるジオール類が挙げられる。

【0015】

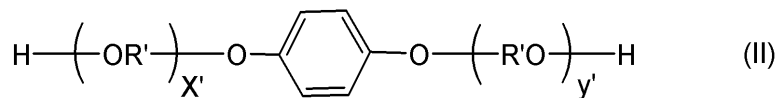
【化1】



10

(式中、R はエチレン基又はプロピレン基であり、x 及び y はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x + y の平均値は 0 以上 10 以下である。)

【化2】



20

式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 、又は、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$

であり、x' 及び y' はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x' + y' の平均値は 0 以上 10 以下である。

【0016】

3 価以上のアルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。これらのうち、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好適に例示される。

30

該 2 価のアルコール及び 3 価以上のアルコールは、単独で又は複数を併用して用いることができる。

【0017】

上記多価カルボン酸の具体例は以下の通りである。

2 価のカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、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、セバシン酸、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適に例示される。

40

3 価以上のカルボン酸としては、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 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシ - 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

50

、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸が挙げられる。また、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステルを用いてもよい。

これらのうち、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。

該2価のカルボン酸など及び3価以上のカルボン酸は、単独で又は複数を併用して用いることができる。

【0018】

また、該非晶性樹脂の一形態として、該非晶性ポリエステル樹脂と他の非晶性樹脂とが結合したハイブリッド樹脂であってもよい。

例えば、非晶性ポリエステル樹脂と非晶性ビニル系樹脂とが結合したハイブリッド樹脂が挙げられる。該ハイブリッド樹脂の製造方法としては、非晶性ビニル系樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方又は両方の樹脂の重合反応を行う方法が挙げられる。

非晶性ポリエステル樹脂を構成するモノマーのうちビニル系樹脂と反応し得るものとしては、例えば、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。一方、非晶性ビニル系樹脂を構成するモノマーのうち非晶性ポリエステル樹脂と反応し得るものとしては、カルボキシ基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸又はメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0019】

該非晶性樹脂の酸価は、15 mg KOH / g 以上30 mg KOH / g 以下であることが、高温高湿環境下における帯電性の観点から好ましい。一方、該非晶性樹脂の水酸基価は、2 mg KOH / g 以上20 mg KOH / g 以下であることが、低温定着性と保存性の観点から好ましい。

【0020】

該非晶性樹脂は、低分子量の非晶性樹脂Aと高分子量の非晶性樹脂Bを混合して使用してもよい。該非晶性樹脂Aと非晶性樹脂Bの含有比率(B/A)は質量基準で10/90以上60/40以下であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。

該非晶性樹脂Aの軟化点は70 以上100 未満であることが低温定着性の観点から好ましい。

一方、非晶性樹脂Bの軟化点は100 以上150 以下であることが耐ホットオフセットの観点から好ましい。

【0021】

本発明において、トナーのX線光電子分光法(XPS)による表面分析において、炭素原子に対する酸素原子の存在比率が0.0%以上20.0%以下であることが好ましく、より好ましくは0.0%以上15.0%以下である。

上記炭素原子に対する酸素原子の存在比率とは、トナー粒子の表面における結晶性ポリエステル由来の酸素原子の存在量をO(atm%)とし、環状ポリオレフィン樹脂由来の炭素原子の存在量をC(atm%)としたときに、 $(O \text{ atm\%} / C \text{ atm\%}) \times 100$ で算出される比率である。

該存在比率は、トナー粒子の表面における、結晶性ポリエステルと環状ポリオレフィン樹脂の存在割合に相関する。

該存在比率が上記範囲を満たす場合、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂が多く存在しているので、トナー粒子の表面の疎水性が向上し、高温高湿環境下における帯電量低下が抑制される。

また、環状ポリオレフィン樹脂と結晶性ポリエステルとの親和性は低いことから、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に移行しにくく、環状ポリオレフィン樹脂から離れるようによりトナー内部へ移行し易くなる。

その結果、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面に存在しにくい状態を保つことがで

10

20

30

40

50

き、部材汚染による部材の耐用寿命の低下や、帯電量変動による画像不良の発生を抑制することが可能である。

なお、該存在比率は、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有することで、上記範囲に制御することができる。

【0022】

本発明において、環状ポリオレフィン樹脂は、分子鎖中に環状オレフィン成分を含む高分子であれば特に限定されず、環状オレフィンの単独重合体、又はエチレン及びオレフィンの少なくとも一方と環状オレフィンとの共重合体などを用いることができる。

これらのうち、エチレン及びオレフィンの少なくとも一方と環状オレフィンとの共重合体であることが好ましく、エチレン及びオレフィンの少なくとも一方とノルボルネン構造を主骨格に有する化合物との共重合体であることがより好ましく、エチレンとノルボルネンとの共重合体であることがさらに好ましい。該エチレンとノルボルネンとの共重合体は無色透明で高い光透過性を有するからである。

該オレフィンとしては、プロピレン、ブチレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

これらのうち、炭素数が2~12であるものが好ましく、炭素数が2~6であるものがより好ましい。

エチレン及びオレフィンは、1種を単独で又は2種以上を併用できる。

該エチレン及び/又はオレフィンを使用した場合、これらはワックスとの親和性が高いため、定着溶融時にワックスが迅速に溶融したトナー粒子の表面に移行し、離型性が向上する。

【0023】

一方、環状オレフィンとしては、炭素数が3~17であるものが好ましく、炭素数が5~12であるものがより好ましい。

また、該環状オレフィンは、ノルボルネン構造を主骨格に有する化合物であることが好ましい。例えば、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソボルネン、テトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエンが挙げられる。

該ノルボルネン構造を主骨格に有する化合物は、適度な立体的嵩高さを有するため、その立体障害と極性の低さによって結晶性ポリエステル表面移行を進行させにくい。そのため、キャリア、現像スリーブ、感光体などへのフィルミングを発生させにくく、部材の耐用寿命の低下や画像不良を顕著に防止することができる。

さらに、該環状オレフィンは、1又は2つ以上の置換基が結合した置換体であってもよい。該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基などのアルキル基、ビニル基などのアルケニル基、エチリデン基などのアルキリデン基、フェニル基、トリル基、又はナフチル基などのアリール基などが挙げられる。

これら環状オレフィンは、1種を単独で、又は2種以上を併用できる。

【0024】

上記エチレン及びオレフィンの少なくとも一方と環状オレフィンとの共重合体は、公知の共重合反応を用いて製造できる。

該共重合反応は、例えば、二重結合開放反応及び/又は開環重合反応に用いられる触媒の存在下、適当な溶媒中にて実施するとよい。

該触媒の具体例としては、メタロセン触媒（ジルコニウム、ハフニウムなどを含むものがある）、チーグラ触媒、又はメタセシス重合触媒などが挙げられる。

該共重合反応の具体例として、例えば、触媒の1種又は2種以上の存在下、 $-78 \sim 150$ （好ましくは $20 \sim 80$ ）の温度下、及び、 $1 \times 10^3 \sim 64 \times 10^5$ Paの圧力下で、エチレン及び/又はオレフィンと環状オレフィンとを反応させるとよい。

この反応系には、アルミノキサンなどの共触媒を添加してもよい。

エチレン及び/又はオレフィンと環状オレフィンとの使用割合は特に制限されず、得ようとする共重合体樹脂の種類などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましく

10

20

30

40

50

はモル比で50 : 1 ~ 1 : 50であることが好ましく、より好ましくは20 : 1 ~ 1 : 20である。

例えば、環状オレフィンとしてノルボルネンを用いる場合、得られる環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移温度(Tg)は、ノルボルネンの使用割合に応じて変化する。

ノルボルネンの使用量を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えば、ノルボルネンの使用量を、エチレンの使用量とノルボルネンの使用量との合計量の約60質量%にすると、Tgはほぼ60~70になる。

さらに、数平均分子量、軟化点、融点、粘度、誘電特性、非オフセット温度域、透明度、分子量、分子量分布などの物性も、使用するモノマーの種類及び使用割合などを適宜選択することによって所望の値に調整できる。

また、メタロセン触媒を用いる場合、反応溶媒としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などの不活性化炭化水素が好ましい。メタロセン触媒を、例えば、トルエンに溶解させると、予備活性化され、共重合反応が円滑に進行する。

本発明において、環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移温度(Tg)は、耐久性及び帯電性の観点より、65~105であることが好ましく、より好ましくは75~85である。ガラス転移温度を65~105の範囲に設定すれば、融点が120~160になり、十分な耐久性を付与することが可能である。

【0025】

上記結晶性ポリエステルとして、公知の、多価カルボン酸とポリオールとの縮重合物を用いることが可能である。

そのなかでも、結晶性ポリエステルが、炭素数4以上18以下の脂肪族ジオールと、炭素数4以上18以下の脂肪族ジカルボン酸との縮重合物であることが好ましい。

結晶性ポリエステルを使用することにより、トナーの低温定着性が良化する理由は、非晶性樹脂と結晶性ポリエステルが相溶し、非晶性樹脂の分子鎖の間隔を広げ、分子間力を弱めるためであると考えている。このため、ガラス転移温度(Tg)が大幅に低下し、溶融粘度を低い状態にすることができる。よって、非晶性樹脂と結晶性ポリエステルとの相溶性を高めることにより、低温定着性は良化していくものと考えられる。

非晶性樹脂と結晶性ポリエステルとの相溶性を高めるためには、結晶性ポリエステルを構成するモノマー(例えば、脂肪族ジオール及び/又は脂肪族ジカルボン酸)の炭素数を小さくし、エステル基濃度を高め、極性を高めていくことが好ましい。

一方で、Tgが大幅に低下したトナーについては、機械的ストレスや高温高湿環境下においても、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への染み出しを抑制する必要がある。

そのような環境にトナーがさらされた場合に、相溶していたトナー中の結晶性ポリエステルの再結晶化させ、トナーのTgを非晶性樹脂のTgまで戻す必要がある。

ここで、結晶性ポリエステルのエステル基濃度が高く、非晶性樹脂と結晶性ポリエステルの相溶性があまりにも高い場合、結晶性ポリエステルの再結晶化させることが難しくなり、トナー粒子の表面への染み出しが進行することでフィルミングなどの部材汚染が発生しやすくなる。

以上のことから、低温定着性と染み出し防止を両立させる観点より、結晶性ポリエステルが、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオールと、炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸との縮重合物がより好ましい。

【0026】

該結晶性ポリエステルの含有量は、非晶性樹脂100.0質量部に対して、1.0質量部以上15.0質量部以下であることが好ましく、3.0質量部以上10.0質量部以下であることがより好ましい。

結晶性ポリエステルの含有量が上記範囲である場合、低温定着性が十分に向上し、かつ、トナー粒子中に結晶性ポリエステルが微分散しやすい。

【0027】

上記ワックスとしては、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、アルキレン共重合体、マイクロクリ

10

20

30

40

50

スタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックスのような炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような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；カルナバワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸のような飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸のような不飽和脂肪酸類；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、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールのような飽和アルコール類；ソルビトールのような多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸のような脂肪酸類と、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、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールのようなアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド類；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のような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のような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のような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のような脂肪族金属塩（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のような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のような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によって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物。

10

20

これらの中でも、低温定着性、耐ホットオフセット性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックスのような炭化水素系ワックス、又はカルナバワックスのような脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。本発明においては、耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましい。

該ワックスの含有量は、非晶性樹脂 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。

また、示差走査熱量計で測定される昇温時の吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、45 以上 140 以下であることが好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内である場合、トナーの保存性と耐ホットオフセット性が両立できるため好ましい。

30

【0028】

本発明において、トナー粒子は着色剤を含有してもよい。該着色剤としては、以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を用いて黒色に調色したものが挙げられる。

着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

40

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48 : 2、48 : 3、48 : 4、49、50、51、52、53、54、55、57 : 1、58、60、63、64、68、81 : 1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282 ; C . I . ピグメントバイオレット 19 ; C . I . パットレッド 1、2、10、13、15、23、29、35。

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C . I . ソルベントレッド 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、

50

109、121；C．I．ディスパースレッド9；C．I．ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C．I．ディスパーバイオレット1のような油溶染料、C．I．ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C．I．ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28のような塩基性染料。

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C．I．バットブルー6；C．I．アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

シアントナー用染料としては、C．I．ソルベントブルー70がある。

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C．I．バットイエロー1、3、20。

イエロートナー用染料としては、C．I．ソルベントイエロー162がある。

着色剤の含有量は、非晶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0029】

本発明において、トナーは必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

負帯電性荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩又はスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩又はカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。

正帯電性荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

荷電制御剤はトナー粒子に対して内添してもよいし外添してもよい。

荷電制御剤の含有量は、非晶性樹脂100質量部に対して、0.2質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0030】

本発明において、トナーは、必要に応じて無機微粒子を含有してもよい。

該無機微粒子は、トナー粒子に内添してもよいし外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子のような無機微粒子が好ましい。無機微粒子は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物のような疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粒子が好ましく、耐久性安定化のためには、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粒子であることが好ましい。

流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粒子を併用してもよい。

該外添剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが好ましい。また、トナー粒子と外添剤との混合には、ヘンシェルミキサーのような公知の混合機を用いることができる。

【0031】

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上さ

10

20

30

40

50

せるために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることが好ましい。また長期にわたり安定した画像が得られるという点でも、二成分系現像剤として用いることが好ましい。

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉又は未酸化の鉄粉；鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、又はそれらの酸化物粒子；フェライトなどの磁性体；該磁性体、及び該磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂を含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）など、一般に公知のものを使用できる。

本発明のトナーを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場合、二成分系現像剤中のトナーの含有量は、2質量%以上15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは4質量%以上13質量%以下である。

【0032】

本発明において、トナー粒子の製造方法は、乳化凝集法、溶融混練法、溶解懸濁法など従来公知の製造方法であれば特に限定されないが、原材料の分散性の観点から溶融混練法が好ましい。

すなわち、上記トナー粒子は、非晶性樹脂、結晶性ポリエステル及びワックスを含むトナー組成物を溶融混練し、得られた混練物を粉砕して得られたものであることが好ましい。

本発明において、トナー粒子が溶融混練工程を経て製造されることで、結晶性ポリエステル及びワックスの分散性が顕著に向上する。

これは、溶融混練工程を含む製造方法を用いて製造されたトナーは、溶融混練時の熱とシアによって、トナー粒子の原材料がしっかりと混合されるため、トナー粒子となった時にトナー粒子中の結晶性ポリエステル及びワックスの分散性が向上すると推測される。その結果、トナー粒子中のワックスが微分散し、耐ホットオフセット性が向上する。また、機械的ストレス環境下や高温高湿環境下による結晶性ポリエステル及びワックスのトナー粒子の表面への染み出しが抑制され、耐久性により優れる。

【0033】

以下、溶融混練法の具体例を挙げて説明するが、これに限定される訳ではない。

まず、原料混合工程では、非晶性樹脂、結晶性ポリエステル及びワックス、並びに、必要に応じて着色剤などの他の成分を、所定量秤量して配合し、混合する。

混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。

次に、混合した材料を溶融混練して、非晶性樹脂中に他の原材料などを分散させる。溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンパリイミキサーのようなバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデックス（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。

さらに、溶融混練することによって得られる混練物は、2本ロールなどで圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

ついで、得られた混練物を、所望の粒径にまで粉砕する。該粉砕工程では、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルのような粉砕機で粗粉砕した後、さらに、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕するとよい。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）のような分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

10

20

30

40

50

さらに、該トナー粒子の表面に、上述の方法を用いて、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を形成し、トナーを得る。

【0034】

他の製造方法として乳化凝集法について説明する。

乳化凝集法では、目的の粒子径に対して、十分に小さい、トナー粒子の構成材料から成る微粒子の水系分散液を前もって準備し、その微粒子を水系媒体中で所望の粒子径になるまで凝集し、加熱により樹脂を融着させてトナー粒子を製造する。

すなわち、乳化凝集法では、トナー粒子の構成材料から成る微粒子分散液を作製する分散工程、トナー粒子の構成材料から成る微粒子を凝集させて、所望の粒子径になるまで粒子径を制御する凝集工程、得られた凝集粒子の分散液に、さらにシェル相を形成するための環状ポリオレフィン樹脂微粒子を添加することによって、凝集粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂微粒子を付着させるシェル付着工程、環状ポリオレフィン樹脂微粒子を表面に付着させた凝集粒子を融合させる融合工程、及び冷却工程を経ることによって、トナー粒子の表面に、環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層を有するトナーを製造する。

10

【0035】

非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、及び環状ポリオレフィン樹脂の微粒子（以下纏めて、樹脂微粒子ともいう）の水系分散液は公知の方法で調製できる。例えば、有機溶剤に溶解させた樹脂溶液に水系媒体を添加していくことで樹脂を乳化する転相乳化法、又は、有機溶剤を用いず、水系媒体中で高温処理することで強制的に樹脂を乳化する強制乳化法が挙げられる。

20

具体的には、非晶性樹脂、結晶性ポリエステル、又は環状ポリオレフィン樹脂を、これらが溶解する有機溶媒に溶解して、界面活性剤や塩基性化合物を加える。続いて、ホモジナイザーなどにより攪拌を行いながら、水系媒体をゆっくり添加し樹脂微粒子を析出させる。その後、加熱又は減圧して溶剤を除去することにより、樹脂微粒子の水系分散液を作製する。該樹脂を溶解するために使用する有機溶媒としては、該樹脂を溶解できるものであればどのようなものでも使用可能であるが、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロロホルムなどが溶解性の観点から好ましい。

該乳化時に使用する界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、カルボン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系などのアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型などのカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系などの非イオン系界面活性剤などが挙げられる。該界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

該乳化時に使用する塩基性化合物としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの無機塩基；アンモニア、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、及びジエチルアミノエタノールなどの有機塩基が挙げられる。該塩基は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

樹脂微粒子の体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）は0.05～1.0 μm であることが好ましく、0.05～0.4 μm であることがより好ましい。なお、体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）の測定は、動的光散乱式粒度分布計（ナノトラックUPA-EX150：日機装社製）を使用するとよい。

40

一方、ワックス微粒子の水系分散液は、界面活性剤を含有した水系媒体にワックスを加え、ワックスの融点以上に加熱するとともに、強い剪断付与能力を有するホモジナイザー（例えば、エム・テック社製の「クレアミックスWモーション」）や圧力吐出型分散機（例えば、ゴーリン社製の「ゴーリンホモジナイザー」）で粒子状に分散させた後、融点未満まで冷却することで作製することができる。

水系分散液中におけるワックス微粒子の分散粒径は、体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）が0.03～1.0 μm であることが好ましく、0.1～0.5 μm であることがより好ましい。

【0036】

50

凝集工程では、上記非晶性樹脂微粒子の水系分散液、結晶性ポリエステル微粒子の水系分散液、及び、ワックス微粒子の水系分散液を混合した混合液を調製する。ついで、調製された混合液中に含まれる微粒子を凝集し、目的とする粒径の凝集粒子を形成させる。このとき、凝集剤を添加混合し、必要に応じて加熱及び/または機械的動力を適宜加えることにより、非晶性樹脂微粒子、結晶性ポリエステル微粒子及びワックス微粒子が凝集した凝集粒子を形成させる。

該凝集剤として、ナトリウム、カリウムなどの1価の金属の金属塩；カルシウム、マグネシウムなどの2価の金属の金属塩；鉄、アルミニウムなどの3価の金属の金属塩などが挙げられる。

該凝集剤の添加混合は、混合液中に含まれる樹脂粒子のガラス転移温度以下の温度で行うことが好ましい。この温度条件下で混合を行うことで、凝集が安定した状態で進行する。

混合液への凝集剤の混合は、公知の混合装置、ホモジナイザー、ミキサーなどを用いて行うことができる。

該凝集工程において形成される凝集粒子の体積平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとするトナー粒子の体積平均粒径と同じ程度になるよう、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以上 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下に制御するとよい。該制御の方法は、凝集剤の添加混合時の温度と攪拌混合の条件を適宜設定することにより容易に行うことができる。なお、トナー粒子の粒度分布はコールター法による粒度分布解析装置（コールターマルチサイザーIII：コールター社製）にて測定できる。

また、上記凝集工程で得られた凝集粒子の分散液に、さらにシェル相を形成するための環状ポリオレフィン樹脂微粒子を添加することによって、凝集粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂微粒子を付着させる。

【0037】

融合工程では、環状ポリオレフィン樹脂微粒子を表面に付着させた凝集粒子を、樹脂のガラス転移温度以上に加熱し融合することで、凝集粒子の表面が平滑化させた、コアシェル構造を有する樹脂粒子を製造する。

融合工程に入る前に、凝集粒子間の融着を防ぐため、キレート剤、pH調整剤、界面活性剤などを適宜投入することができる。

キレート剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）及びそのNa塩などのアルカリ金属塩、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸カリウム及びクエン酸ナトリウム、ニトリロトリアセテート（NTA）塩、COOH及びOHの両方の官能性を含む多くの水溶性ポリマー類（高分子電解質）が挙げられる。

また、加熱温度としては、凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度から、樹脂が熱分解する温度の間であればよい。加熱・融合の時間としては、加熱の温度が高ければ短い時間で足り、加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。すなわち、加熱・融合の時間は、加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には10分間～10時間である。

【0038】

冷却工程では、該樹脂粒子を含む水系媒体の温度を、非晶性樹脂のガラス転移温度より低い温度まで冷却する。また、冷却速度は 0.1 /分以上 50 /分以下程度である。上記工程を経て作製された樹脂粒子は、イオン交換水で洗浄、ろ過を複数回繰り返し、乾燥して、トナーを得る。

本発明において、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂などを加えて被覆層を形成させた後、熱処理を実施し、該被覆層をトナー粒子の表面に固着させることが好ましい。本発明において、該熱処理は、樹脂粒子の合一防止及び形状の均一性の観点から、熱風による処理であることが好ましい。

【0039】

以下、図1に示す熱処理装置を用いて、樹脂粒子に熱処理を実施する方法を具体的に例示する。

10

20

30

40

50

原料定量供給手段 1 により定量供給された樹脂粒子は、圧縮気体流量調整手段 2 により調整された圧縮気体によって、原料供給手段の鉛直線上に設置された導入管 3 に導かれる。導入管 3 を通過した樹脂粒子は、原料供給手段の中央部に設けられた円錐状の突起状部材 4 により均一に分散され、放射状に広がる 8 方向の供給管 5 に導かれ熱処理が行われる処理室 6 に導かれる。

このとき、処理室 6 に供給された樹脂粒子は、処理室 6 内に設けられた樹脂粒子の流れを規制するための規制手段 9 によって、その流れが規制される。このため処理室 6 に供給された樹脂粒子は、処理室 6 内を巡回しながら熱処理された後、冷却される。

供給された樹脂粒子を熱処理するための熱風は、熱風供給手段 7 から供給され、分配部材 1 2 で分配され、熱風を巡回させるための巡回部材 1 3 により、処理室 6 内に熱風を螺旋状に巡回させて導入される。その構成としては、熱風を巡回させるための巡回部材 1 3 が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の巡回を制御することができる（なお、1 1 は熱風供給手段出口を示す）。処理室 6 内に供給される熱風は、熱風供給手段 7 の出口部における温度が 1 0 0 以上 3 0 0 以下であることが好ましく、1 3 0 以上 1 7 0 以下であることがより好ましい。熱風供給手段 7 の出口部における温度が上記の範囲内であれば、樹脂粒子を加熱しすぎることによる樹脂粒子の融着や合一を防止しつつ、樹脂粒子を均一に処理することが可能となる。

【0040】

熱風は熱風供給手段 7 から供給される。さらに熱処理された熱処理樹脂粒子は冷風供給手段 8 から供給される冷風によって冷却される。冷風供給手段 8 から供給される冷風の温度は - 2 0 以上 3 0 以下であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱処理樹脂粒子を効率的に冷却することができ、樹脂粒子の均一な熱処理を阻害することなく、熱処理樹脂粒子の融着や合一を防止することができる。また、冷風の絶対水分量は、0 . 5 g / m³ 以上 1 5 . 0 g / m³ 以下であることが好ましい。次に、冷却された熱処理樹脂粒子は、処理室 6 の下端にある回収手段 1 0 によって回収される。なお、回収手段 1 0 の先にはブロワー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

また、粉体粒子供給口 1 4 は、供給された樹脂粒子の巡回方向と熱風の巡回方向が同方向になるように設けられており、回収手段 1 0 も、巡回された樹脂粒子の巡回方向を維持するように、処理室 6 の外周部に接線方向に設けられている。さらに、冷風供給手段 8 から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体粒子供給口 1 4 から供給される熱処理前樹脂粒子の巡回方向、冷風供給手段 8 から供給された冷風の巡回方向、熱風供給手段 7 から供給された熱風の巡回方向がすべて同方向である。そのため、処理室 6 内で乱流が起こらず、装置内の旋回流が強化され、熱処理前樹脂粒子に強力な遠心力がかかり、熱処理前樹脂粒子の分散性がさらに向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃った熱処理樹脂粒子を得ることができる。その後、必要に応じ選択された無機微粒子などの外添剤を加えて、トナーとしてもよい。

【0041】

本発明において、トナーの平均円形度は 0 . 9 6 0 以上 1 . 0 0 0 以下であることが好ましく、より好ましくは 0 . 9 6 5 以上 1 . 0 0 0 以下である。トナーの平均円形度が上記の範囲であることにより、トナーの転写効率が向上する。

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA - 3000」（シスメックス社製）を用い、校正作業時の測定及び解析条件で測定するとよい。

【0042】

次に、本発明に関わる各物性の測定方法について記載する。

< 樹脂のガラス転移温度 (T g) の測定 >

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q2000」（TA Instruments 社製）を用いて ASTM D 3 4 1 8 - 8 2 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

10

20

30

40

50

ウムの融解熱を用いる。

具体的には、樹脂約 5 mg 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る。

測定範囲 30 ~ 180 の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。一度 180 まで昇温させ 10 分間保持し、続いて 30 まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程で、温度 30 ~ 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、樹脂のガラス転移温度 (T_g) とする。

【0043】

<ワックス、結晶性ポリエステル最大の吸熱ピークのピーク温度の測定>

10

ワックス、結晶性ポリエステルの最大の吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q2000」(TA Instruments 社製) を使用して以下の条件にて測定を行う。

昇温速度：10 / min

測定開始温度：20

測定終了温度：180

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、試料約 5 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、一回測定を行う。リファレンスとしてはアルミニウム製の空パンを用いる。

20

本発明において、最大の吸熱ピークとは、ピークが複数あった場合に、吸熱量が最大となるピークのことを意味する。

【0044】

<重量平均分子量 (M_w) の測定>

重量平均分子量は、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。

まず、室温で 24 時間かけて、試料を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 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製) で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THF に可溶性成分の濃度が約 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。

30

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：1.0 mL / min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 mL

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 (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」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

40

【0045】

<トナーなどの重量平均粒径 (D₄) の測定方法>

トナー又は樹脂粒子 (以下、トナーなどともいう) の重量平均粒径 (D₄) は、100 μm のアパ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

50

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。

なお、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10.0 μ m」(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 μ A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。

10

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 μ m以上60 μ m以下に設定する。

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、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。

20

(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 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、トナーなど約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。

30

(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などを分散した前記(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。

【0046】

40

<樹脂の構造(NMR)>

トナーに含まれる樹脂(環状ポリオレフィン樹脂、結晶性ポリエステルなど)の構造は、核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)により分析する。

測定装置: JNM-EX400(日本電子社製)

測定周波数: 400MHz

パルス条件: 5.0 μ s

周波数範囲: 10500Hz

積算回数: 1024回

測定溶媒: DMSO-d6

試料をDMSO-d6に可能な限り溶解し、上記条件で測定を行う。得られるスペクト

50

ルのケミカルシフト値及びプロトン比より、試料の構造などを決定する。

【0047】

<トナー粒子の表面分析方法>

トナー粒子の表面における炭素原子に対する酸素原子の存在比率 [O / C] は、PHI 5000 VERSA PROBE II (アルバック・ファイ株式会社) を使用し、以下の条件により X 線電子分光法 (X P S) により分析を行う。

測定サンプルとしては、インジウム箔上にトナー 1 m g を張り付けたものを用意する。その際、インジウム箔部が露出しないようにトナーを均一に張り付ける。

本発明において、トナー粒子の表面における結晶性ポリエステル由来の酸素原子の存在量を O (a t m %) とし、環状ポリオレフィン樹脂由来の炭素原子の存在量を C (a t m %) としたときに、該炭素原子に対する該酸素原子の存在比率は下記 (式 1) より算出する。

なお、X P S では、物質のごく表面 (数 n m) の元素分布を測定することが可能である。

(式 1) : 炭素原子に対する酸素原子の存在比率 (%) = (O a t m % / C a t m %) × 1 0 0

(測定条件)

照射線	: A l K d 線	
出力	: 2 5 W	1 5 k V
P a s s E n e r g y	: 5 8 . 7 e V	
S t e p s i z e	: 0 . 1 2 5 e V	
X P S ピーク (P 2)	: O _{1 s} 、C _{1 s}	

【0048】

<透過型電子顕微鏡を用いた被覆層の確認方法>

透過型電子顕微鏡 (T E M) を用い、トナー粒子の表面に被覆層が存在するか否かを確認することができる。

トナーを四酸化ルテニウムで染色することによって、環状ポリオレフィン樹脂が明瞭なコントラストとして得られる。環状ポリオレフィン樹脂はカルボニル基を有する非晶性樹脂よりも、強く染色される。これは、四酸化ルテニウムと環状ポリオレフィン樹脂中のポリオレフィン部とが相互作用することによって、環状ポリオレフィン樹脂への染色材料の染み込みがトナー粒子内部の有機成分よりも強くなるためと考えられる。

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。ゆえに非晶性ポリエステルと環状ポリオレフィン樹脂とを区別することができ、トナー粒子の表面に被覆層が存在するか否かを検証することができる。

具体的手順は以下の通りである。

オスミウム・プラズマコーター (f i l g e n 社、O P C 8 0 T) を用いて、保護膜としてトナーに O s 膜 (5 n m) 及びナフタレン膜 (2 0 n m) を施し、光硬化性樹脂 D 8 0 0 (日本電子社) で包埋した。その後、超音波ウルトラミクローム (L e i c a 社、U C 7) により、切削速度 1 m m / s で膜厚 6 0 n m のトナー断面を作製した。

得られた断面を、真空電子染色装置 (f i l g e n 社、V S C 4 R 1 H) を用いて、R u O ₄ ガス 5 0 0 P a 雰囲気中で 1 5 分間染色し、T E M (J E O L 社、J E M 2 8 0 0) を用いて S T E M 観察を行った。

S T E M のプローブサイズは 1 n m、画像サイズ 1 0 2 4 × 1 0 2 4 p i x e l で取得した。得られた画像については、画像処理ソフト「Image-Pro Plus (M e d i a C y b e r n e t i c s 社製)」にて 2 値化 (閾値 1 2 0 / 2 5 5 段階) を行った。

また、該 S T E M 観察により得られたトナー断面画像において、トナー 1 0 0 0 粒子に対して、下記式に従い、トナー粒子に対する被覆層による被覆率を算出し、その平均値を

10

20

30

40

50

とった。

被覆層による被覆率(%) = (層厚0.1 μm以上の被覆層とトナー粒子との界面の長さ) / (トナー粒子の円周の長さ) × 100

さらに、該STEM観察により得られたトナー断面画像から、被覆層の層厚を測定した。層厚とは、トナー粒子の被覆層の内部の界面からトナー粒子の表面までの被覆層の厚みのことである。トナー100粒子において、各トナー粒子の断面の被覆層の厚みを任意に10点測定し、その平均値を被覆層の平均層厚とした。

このようにして、TEMから得られたトナー断面画像により、トナー粒子の表面に被覆層が存在するか否かを確認することができる。

また、結晶性ポリエステルは、ポリオレフィン部を有さないため環状ポリオレフィン樹脂よりも弱く染色される。ゆえに、トナー中に結晶性ポリエステルが含まれる場合は、コントラストの差によって、結晶性ポリエステルと環状ポリオレフィン樹脂とは区別することが可能である。

【0049】

<軟化点(Tm)の測定方法>

樹脂などの軟化点は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。

本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。

なお、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。

まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量Smaxと、流出が開始した時点におけるピストンの降下量Sminとの差の1/2を求める(これをXとする。X = (Smax - Smin) / 2)。そして、流動曲線においてピストンの降下量がXとSminの和となるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

測定試料は、約1.0gの樹脂を、25℃の環境下で、錠剤成型圧縮機(例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

開始温度：50

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0 / min

ピストン断面積：1.000 cm²

試験荷重(ピストン荷重)：10.0 kgf (0.9807 MPa)

予熱時間：300秒

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

【実施例】

【0050】

以下、本発明を製造例及び実施例によりさらに具体的に説明するが、これら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及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

<非晶性樹脂Aの製造例>

・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：71.9部(0.20モル；多価アルコール総モル数に対して100.0mol%)

・テレフタル酸：26.8部（0.16モル；多価カルボン酸総モル数に対して96.0mol%）

・チタンテトラブトキシド：0.5部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対を備えた反応槽に、上記材料を秤量した。次に反応槽内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200で攪拌しつつ、4時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、1時間維持した後、大気圧に戻した（第1反応工程）。

・無水トリメリット酸：1.3部（0.01モル；多価カルボン酸総モル数に対して4.0mol%）

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、温度180に維持したまま、1時間反応させ（第2反応工程）、軟化点（ T_m ）が94、ガラス転移温度（ T_g ）が57である非晶性ポリエステル樹脂Aを得た。

【0051】

<非晶性樹脂Bの製造例>

・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：71.8部（0.20モル；多価アルコール総モル数に対して100.0mol%）

・テレフタル酸：15.0部（0.09モル；多価カルボン酸総モル数に対して55.0mol%）

・アジピン酸：6.0部（0.04モル；多価カルボン酸総モル数に対して25.0mol%）

・チタンテトラブトキシド：0.5部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対を備えた反応槽に、上記材料を秤量した。次に反応槽内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200で攪拌しつつ、2時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、1時間維持した後、大気圧に戻した（第1反応工程）。

・無水トリメリット酸：6.4部（0.03モル；多価カルボン酸総モル数に対して20.0mol%）

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、温度160に維持したまま、15時間反応させ（第2反応工程）、軟化点（ T_m ）が132、ガラス転移温度（ T_g ）が61である非晶性ポリエステル樹脂Bを得た。

【0052】

<非晶性樹脂Cの製造例>

オートクレーブにキシレン50部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下、密閉状態で185まで昇温した。

スチレン95部、n-ブチルアクリレート5部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部、及びキシレン20部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を185にコントロールしながら、3時間連続的に滴下し重合させた。

さらに同温度で1時間保ち重合を完了させ、溶媒を除去し、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂Cを得た。

得られたスチレン-アクリル酸エステル系樹脂Cの重量平均分子量（ M_w ）は3500で、軟化点（ T_m ）は96、ガラス転移温度（ T_g ）は58であった。

【0053】

<ポリオレフィン樹脂粒子D1の製造例>

室温下、三口フラスコをエチレンで置換した後、ノルボルネン100部とトルエン120部とを加えた。次いで、さらにエチレンを導入して数回加圧し（ 3.0×10^5 Pa）、溶液をエチレンで飽和させた。

圧力を 3.0×10^5 Pa（ゲージ圧）に設定した後、メチルアルミノキサン0.1部をトルエン1.0部に溶解したトルエン溶液を反応器中に滴下し、本混合物を70で1

10

20

30

40

50

5分撈拌した。

並行して、室温下、二口フラスコを窒素で置換した後、トルエン1.0部にメチルアルミノキサン0.1部を加え溶解した。得られたトルエン溶液に二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム0.3部を加え、30分間放置し予備活性化させた。予備活性化させた錯体溶液を上述のノルボルネン反応液中に滴下した。

得られた混合物を70で1時間撈拌し、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を 3.0×10^5 Paに保持し、反応物を得た。得られた反応物をアセトン1000部に徐々に滴下した後、10分間撈拌し、次いで沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した後、中性になるまでケーキをイオン交換水で洗浄し、ポリマーを得た。

得られたポリマーを濾別し、 0.2×10^5 Paの圧力及び80の温度にて20時間乾燥した後、ポリオレフィン樹脂を得た。

得られたポリオレフィン樹脂10部をトルエン30部に溶解した溶液を調製した。並行して、ノニオン界面活性剤0.4部をイオン交換水40部に溶解した溶液を調製した。室温中、調製した界面活性剤の水溶液に対し、プライミクス(株)製T.K.ホモキサ-にて撈拌しながら、ポリオレフィン樹脂のトルエン溶液を滴下した。その後、室温にて1時間継続撈拌し、乳化液とした。

室温中、得られた乳化液をメタノール300部に徐々に滴下し、スリーワンモーター(プロペラ翼)を用いて20分間撈拌した。

析出した樹脂粒子を濾別し、イオン交換水30部で4回洗浄した。得られた樹脂粒子を 0.2×10^5 Paの圧力及び80の温度にて20時間乾燥した後、ポリオレフィン樹脂粒子D1を得た。D1の物性などを表1に示す。

【0054】

<ポリオレフィン樹脂粒子D2~D9の製造例>

ポリオレフィン樹脂粒子D1の製造例において、エチレン、オレフィン類、及び環状オレフィンの種類、並びに物性を表1となるように適宜条件を変更した以外は、ポリオレフィン樹脂粒子D1の製造例と同様の操作を行い、ポリオレフィン樹脂粒子D2~D9を得た。

【0055】

【表1】

ポリオレフィン樹脂	エチレン 又は α -オレフィン	環状オレフィン	粒径 (nm)	ガラス 転移温度 ($^{\circ}$ C)
D1	エチレン	ノルボルネン	100	75
D2	1-プロペン	イソボルネン	110	85
D3	1-ブテン	テトラシクロドデセン	90	80
D4	1-ペンテン	ジシクロペンタジエン	120	78
D5	1-ヘキセン	シクロヘキセン	130	83
D6	1-ドデセン	シクロペンテン	100	70
D7	-	シクロブテン	110	95
D8	-	シクロプロペン	110	90
D9	エチレン	-	110	-50

【0056】

<結晶性ポリエステルE1の製造例>

・1,6-ヘキサジオール:34.5部(0.29モル;多価アルコール総モル数に対して100.0mol%)

・ドデカン二酸:65.5部(0.29モル;多価カルボン酸総モル数に対して100.0mol%)

・2-エチルヘキサン酸錫:0.5部

冷却管、撈拌機、窒素導入管、及び、熱電対を備えた反応槽に、上記材料を秤量した。

反応槽内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、140 で攪拌しつつ、3時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を8.3 kPaに下げ、温度200 に維持したまま、4時間反応させた。

その後、反応槽内を5 kPa以下へ減圧して、200 で3時間反応させることにより、結晶性ポリエステルE1を得た。

【0057】

< 結晶性ポリエステルE2～E11の製造例 >

結晶性ポリエステルE1の製造例において、ジオール及びジカルボン酸の種類を表2となるように適宜条件を変更した以外は、結晶性ポリエステルE1の製造例と同様の操作を行い、結晶性ポリエステルE2～E11を得た。

【0058】

【表2】

結晶性 ポリ エステル	ジオール	ジカルボン酸
E1	1,6-ヘキサジオール (C6)	ドデカン二酸 (C12)
E2	1,12-ドデカンジオール (C12)	ヘキサン二酸 (C6)
E3	1,10-デカンジオール (C10)	ヘキサン二酸 (C6)
E4	1,6-ヘキサジオール (C6)	デカン二酸 (C10)
E5	1,12-ドデカンジオール (C12)	デカン二酸 (C10)
E6	1,6-ヘキサジオール (C6)	ヘキサデカン二酸 (C16)
E7	1,4-ブタンジオール (C4)	オクタデカン二酸 (C18)
E8	1,18-オクタデカジオール (C18)	ブタン二酸 (C4)
E9	1,4-ブタンジオール (C4)	ブタン二酸 (C4)
E10	1,18-オクタデカジオール (C18)	オクタデカン二酸 (C18)
E11	1,4-ブタンジオール (C4)	デカン二酸 (C10)

【0059】

< トナー1の製造例：熱処理工程を含む熔融混練法 >

- ・非晶性樹脂A 75.0部
- ・非晶性樹脂B 25.0部
- ・結晶性ポリエステルE1 7.5部
- ・炭化水素ワックス（最大吸熱ピークのピーク温度（融点）90） 5.0部
- ・C.I.ピグメントブルー15：3 7.0部
- ・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.3部

上記材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）を用いて

10

20

30

40

50

、回転数 20 s^{-1} 、回転時間 5 min で混合した後、温度 150 に設定した二軸混練機（PCM-30型、株式会社池貝製）にて混練した。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。

得られた粗砕物を、機械式粉碎機（T-250、ターボ工業（株）製）にて微粉碎した。さらにファルティ F-300（ホソカワミクロン社製）を用い、分級を行い、トナー粒子 1 を得た。運転条件は、分級ローター回転数を 130 s^{-1} 、分散ローター回転数を 120 s^{-1} とした。

得られたトナー粒子 1 100 部に、4.5 部のポリオレフィン樹脂粒子 D1 を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で、回転数 30 s^{-1} 、回転時間 10 min で混合した。

得られた樹脂粒子を、図 1 で示す熱処理装置によって熱処理を行い、熱処理樹脂粒子 1 を得た。熱処理装置の運転条件は以下の通りである。

フィード量； 5 kg/hr 、熱風温度； 150 、熱風流量； $6 \text{ m}^3/\text{min}$ 、冷風温度； 5 、冷風流量； $4 \text{ m}^3/\text{min}$ 、冷風絶対水分量； 3 g/m^3 、ブロー風量； $20 \text{ m}^3/\text{min}$ 、インジェクションエア流量； $1 \text{ m}^3/\text{min}$ 。得られた熱処理樹脂粒子 1 は、重量平均粒径（ D_4 ）が $6.4 \mu\text{m}$ であった。

得られた熱処理樹脂粒子 1 100 部に、疎水性シリカ（BET： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子（BET： $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で回転数 30 s^{-1} 、回転時間 10 min で混合して、トナー 1 を得た。得られたトナー 1 の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、トナーの重量平均粒径（ D_4 ）は $6.4 \mu\text{m}$ であった。さらに、TEM 観察によって、トナー 1 はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表 3 に示す。

【0060】

<トナー 2 の製造例：溶融混練法>

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 と同様の製造方法でトナー粒子 2 を得た。

得られたトナー粒子 2 100 部に、4.5 部のポリオレフィン樹脂粒子 D1 を添加し、ノビルタ（ホソカワミクロン（株）製）に投入して、回転数 150 s^{-1} 、回転時間 10 min で混合し、トナー粒子 2 の表面をポリオレフィン樹脂粒子 D1 で被覆した樹脂粒子 2 を得た。

得られた樹脂粒子 2 100 部に、疎水性シリカ（BET： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子（BET： $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で回転数 30 s^{-1} 、回転時間 10 min で混合して、トナー 2 を得た。得られたトナー 2 の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM 観察によって、トナー 2 はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表 3 に示す。

【0061】

<トナー 3 の製造例：溶融混練法>

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 と同様の製造方法でトナー粒子 3 を得た。

得られたトナー粒子 3 100 部に、4.5 部のポリオレフィン樹脂粒子 D1 を添加し、メカノハイブリッド（日本コークス（株）製）に投入して、回転数 160 s^{-1} 、回転時間 5 min で混合し、トナー粒子 3 の表面をポリオレフィン樹脂粒子 D1 で被覆した樹脂粒子 3 を得た。

得られた樹脂粒子 3 100 部に、疎水性シリカ（BET： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子（BET： $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0 部を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で回転数 30 s^{-1} 、回転時間 10 min で混合して、トナー 3 を得た。得られたトナー 3 の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観

10

20

30

40

50

察された。また、TEM観察によって、トナー3はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

【0062】

<トナー4の製造例：溶融混練法>

(ポリオレフィン樹脂分散液の作製)

100部のポリオレフィン樹脂D1を、トルエン200部及びイソプロピルアルコール100部の混合溶媒に溶解させてポリオレフィン樹脂D1溶液を得た。

室温中、調製したポリオレフィン樹脂D1溶液をプライミクス(株)製T.K.ホモミキサーにて攪拌しながら、10%アンモニア水溶液を5分間の滴下時間で14部滴下し、10分間混合した。

さらに、イオン交換水900部を毎分7部の速度で滴下し、転相させて、乳化液を得た。すぐに得られた乳化液800部とイオン交換水700部とを2Lのナスフラスコに入れ、トラップ球を介して真空制御ユニットを備えたエバポレータにセットした。

ナスフラスコを回転させながら、突沸に注意し有機溶媒を除去した後、ナスフラスコを氷冷して分散液を得た。イオン交換水を加えて固形分濃度が20%になるよう調製し、ポリオレフィン樹脂D1分散液を得た。

トナー1の製造例において、結晶性ポリエステルE1の代わりに結晶性ポリエステルE2を用い、その使用量を7.5部から6.0部に変更したこと以外、トナー1の製造例と同様の製造方法でトナー粒子4を得た。

得られたトナー粒子4 100部を、粒子コーティング装置SFP-01型(パウレック(株)製)の流動層中に給気温度80℃で循環させた。次いで、ポリオレフィン樹脂D1分散液22.5部を、スプレー速度0.4部/minで60分間、粒子コーティング装置SFP-01型(パウレック(株)製)の流動層中に噴霧して樹脂粒子4を得た。

得られた樹脂粒子4 100部に、疎水性シリカ(BET: 200m²/g)1.0部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子(BET: 80m²/g)1.0部を添加し、ヘンシェルミキサー(FM-75型、日本コークス工業(株)製)で回転数30s⁻¹、回転時間10min.で混合して、トナー4を得た。得られたトナー4の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー4はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

【0063】

<トナー5の製造例：乳化凝集製法>

(非晶性ポリエステル樹脂分散液の作製)

非晶性ポリエステル樹脂A及びBを、イオン交換水80%、非晶性ポリエステル樹脂20%の組成比で、アンモニアによりpHを8.5に調整し、加熱条件を100℃としてキャピトロンを運転し、非晶性ポリエステル樹脂A分散液及び非晶性ポリエステル樹脂B分散液(固形分濃度: 20%)をそれぞれ得た。

(ポリオレフィン樹脂分散液の作製)

100部のポリオレフィン樹脂D1を、トルエン200部及びイソプロピルアルコール100部の混合溶媒に溶解させてポリオレフィン樹脂D1溶液を得た。

室温中、調製したポリオレフィン樹脂D1溶液をプライミクス(株)製T.K.ホモミキサーにて攪拌しながら、10%アンモニア水溶液を5分間の滴下時間で14部滴下し、10分間混合した。

さらに、イオン交換水900部を毎分7部の速度で滴下し、転相させて、乳化液を得た。すぐに得られた乳化液800部とイオン交換水700部とを2Lのナスフラスコに入れ、トラップ球を介して真空制御ユニットを備えたエバポレータにセットした。

ナスフラスコを回転させながら、突沸に注意し有機溶媒を除去した後、ナスフラスコを氷冷して分散液を得た。イオン交換水を加えて固形分濃度が20%になるよう調製し、ポリオレフィン樹脂D1分散液を得た。

(結晶性ポリエステル分散液の作製)

80部の結晶性ポリエステルE3、及びイオン交換水720部をステンレスビーカーに入れ、100に加熱した。結晶性ポリエステルE3が溶融した時点で、ホモジナイザーを用いて攪拌した。次いで、アニオン性界面活性剤（固形分濃度：20%）2.0部を滴下しながら、乳化分散を行い、結晶性ポリエステルE3分散液（固形分濃度：10%）を得た。

【0064】

（着色剤分散液の作製）

・C.I.ピグメントブルー15：3	1000部	
・アニオン界面活性剤	150部	
・イオン交換水	9000部	10

以上を混合した後、高圧衝撃式分散機を用いて着色剤を分散した。

得られた着色剤分散液における着色剤粒子の体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）は0.16 μm 、着色剤濃度は23%であった。

（ワックス分散液の作製）

・炭化水素ワックス（最大吸熱ピークのピーク温度（融点）90）	45部	
・アニオン性界面活性剤	5部	
・イオン交換水	150部	

以上を95に加熱して、ホモジナイザーを用いて分散した後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）が210nmであるワックス分散液（ワックス濃度：20%）を調製した。

20

【0065】

・非晶性ポリエステル樹脂A分散液	375部	
・非晶性ポリエステル樹脂B分散液	125部	
・結晶性ポリエステルE3分散液	50部	

以上を丸型ステンレス製フラスコ中においてホモジナイザーで混合・分散した。これにポリ塩化アルミニウム0.15部を加え、ウルトララックスで分散操作を継続した。その後、

・着色剤分散液	30.5部	
・ワックス分散液	25部	

以上を追加し、さらにポリ塩化アルミニウム0.05部を加え、ウルトララックスで分散操作を継続した。

30

攪拌機、マントルヒーターを設置し、スラリーが十分に攪拌されるように攪拌機の回転数を調整しながら、60まで昇温し、60で15分間保持した。

その後、0.05/分で昇温しながら10分間ごとに、コールターマルチサイザーII（アパーチャー径：50 μm 、ベックマン・コールター社製）にて粒径を測定した。体積分布基準の50%粒径（ d_{50} ）が5.0 μm となったところで、ポリオレフィン樹脂D1分散液22.5部（追加樹脂）を3分間かけて投入した。投入後30分間保持した後、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9.0にした。

その後、5ごとにpHを9.0に調整しながら、昇温速度1/分で96まで昇温し、96で保持した。

40

30分間ごとに光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡（FE-SEM）にて粒子形状及び表面性を観察したところ、5時間目で球形化したので、1/分で20まで降温して樹脂粒子を固化させた。

その後、生成物をろ過し、イオン交換水で十分洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにより、トナー粒子5を得た。

100部のトナー粒子5に対して、疎水性シリカ（BET：200 m^2/g ）1.0部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子（BET：80 m^2/g ）1.0部を、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で回転数30 s^{-1} 、回転時間10minで混合して、トナー5を得た。得られたトナー5の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察され

50

た。また、TEM観察によって、トナー5はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

【0066】

<トナー6～9の製造例>

トナー5の製造例において、結晶性ポリエステルの種類及び含有量、並びに、ポリオレフィン樹脂の含有量が表3となるように適宜条件を変更した以外はトナー5の製造例と同様の操作を行い、トナー6～9を得た。

得られたトナー6～9の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー6～9は、それぞれ、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

10

【0067】

<トナー10～16の製造例>

トナー5の製造例において、結晶性ポリエステルの種類及び含有量、並びに、ポリオレフィン樹脂の種類、及び含有量が表3となるように適宜条件を変更した以外はトナー5の製造例と同様の操作を行い、トナー10～16を得た。

得られたトナー10～16の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー10～16は、それぞれ、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

20

【0068】

<トナー17の製造例>

トナー5の製造例において、非晶性樹脂の種類、結晶性ポリエステルの種類及び含有量、並びに、ポリオレフィン樹脂の種類、及び含有量が表3となるように適宜条件を変更した以外はトナー5の製造例と同様の操作を行い、トナー17を得た。

得られたトナー17の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー17はトナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

30

【0069】

<トナー18及び19の製造例>

トナー17の製造例において、ワックスの種類を表3となるように変更した以外はトナー17の製造例と同様の操作を行い、トナー18及び19を得た。

得られたトナー18及び19の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー18及び19は、それぞれ、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表3に示す。

【0070】

<トナー20の製造例>

トナー1の製造例において、ポリオレフィン樹脂の種類が表3となるように変更した以外はトナー1の製造例と同様の操作を行い、トナー20を得た。

40

得られたトナー20の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM観察によって、トナー20は、トナー粒子の表面にポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナーの物性を表3に示す。

【0071】

<トナー21の製造例>

トナー1の製造例において、環状ポリオレフィン樹脂の添加量が表3となるように変更した以外はトナー1の製造例と同様の操作を行い、トナー21を得た。

得られたトナー21の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱

50

ピークが観測された。また、TEM観察によって、トナー21は、トナー粒子の表面に環状ポリオレフィン樹脂を含有する被覆層が形成されていないことを確認した。トナー物性を表3に示す。

【0072】

<トナー22の製造例>

(非晶性ポリエステル樹脂分散液の作製)

非晶性ポリエステル樹脂A及びBを、イオン交換水80%、非晶性ポリエステル樹脂20%の組成比で、アンモニアによりpHを8.5に調整し、加熱条件を100℃としてキャピトロンを運転し、非晶性ポリエステル樹脂A分散液及び非晶性ポリエステル樹脂B分散液(固形分濃度:20%)をそれぞれ得た。

10

(ポリオレフィン樹脂分散液の作製)

100部のポリオレフィン樹脂D1を、トルエン200部及びイソプロピルアルコール100部の混合溶媒に溶解させてポリオレフィン樹脂D1溶液を得た。

室温中、調製したポリオレフィン樹脂D1溶液をプライミクス(株)製T.K.ホモミキサーにて攪拌しながら、10%アンモニア水溶液を5分間の滴下時間で14部滴下し、10分間混合した。

さらに、イオン交換水900部を毎分7部の速度で滴下し、転相させて、乳化液を得た。すぐに得られた乳化液800部とイオン交換水700部とを2Lのナスフラスコに入れ、トラップ球を介して真空制御ユニットを備えたエバポレータにセットした。

ナスフラスコを回転させながら、突沸に注意し有機溶媒を除去した後、ナスフラスコを氷冷して分散液を得た。イオン交換水を加えて固形分濃度が20%になるよう調製し、ポリオレフィン樹脂D1分散液を得た。

20

(結晶性ポリエステル分散液の作製)

80部の結晶性ポリエステルE11、及びイオン交換水720部をステンレスビーカーに入れ、100℃に加熱した。結晶性ポリエステルE11が溶融した時点で、ホモジナイザーを用いて攪拌した。次いで、アニオン性界面活性剤(固形分濃度:20%)2.0部を滴下しながら、乳化分散を行い、結晶性ポリエステルE11分散液(固形分濃度:10%)を得た。

【0073】

(着色剤分散液の作製)

- | | | |
|-------------------|-------|--|
| ・C.I.ピグメントブルー15:3 | 1000部 | |
| ・アニオン界面活性剤 | 150部 | |
| ・イオン交換水 | 9000部 | |

30

以上を混合した後、高圧衝撃式分散機を用いて着色剤を分散した。

得られた着色剤分散液における着色剤粒子の体積分布基準の50%粒径(d_{50})は0.16 μm 、着色剤濃度は23%であった。

(ワックス分散液の作製)

- | | | |
|---------------------------------|------|--|
| ・炭化水素ワックス(最大吸熱ピークのピーク温度(融点)70℃) | 45部 | |
| ・アニオン性界面活性剤 | 5部 | |
| ・イオン交換水 | 150部 | |

40

以上を95℃に加熱して、ホモジナイザーを用いて分散した後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、体積分布基準の50%粒径(d_{50})が210nmであるワックス分散液(ワックス濃度:20%)を調製した。

【0074】

- | | | |
|------------------|------|--|
| ・ポリオレフィン樹脂D1分散液 | 500部 | |
| ・結晶性ポリエステルE11分散液 | 200部 | |

以上を丸型ステンレス製フラスコ中においてホモジナイザーで混合・分散した。これにポリ塩化アルミニウム0.15部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。その後、

- | | | |
|---------|-------|--|
| ・着色剤分散液 | 30.5部 | |
|---------|-------|--|

50

・ワックス分散液

25部

以上を追加し、さらにポリ塩化アルミニウム0.05部を加え、ウルトララックスで分散操作を継続した。

攪拌機、マントルヒーターを設置し、スラリーが十分に攪拌されるように攪拌機の回転数を調整しながら、60まで昇温し、60で15分間保持した。

その後、0.05/分で昇温しながら10分間ごとに、コールターマルチサイザー I I I (アパーチャー径: 50 μm、ベックマン-コールター社製) にて粒径を測定した。体積分布基準の50%粒径 (d50) が5.0 μmとなったところで、非晶性ポリエステル樹脂 A 分散液 16.5部、非晶性ポリエステル樹脂 B 分散液 6.0部を3分間かけて投入した。投入後30分間保持した後、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 9.0 にした。

10

その後、5ごとに pH を 9.0 に調整しながら、昇温速度 1 / 分で 96 まで昇温し、96 で保持した。

30分間ごとに光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて粒子形状及び表面性を観察したところ、5時間目で球形化したので、1 / 分で 20 まで降温して樹脂粒子を固化させた。

その後、生成物をろ過し、イオン交換水で十分洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにより、トナー粒子 22 を得た。

100部のトナー粒子 22 に対して、疎水性シリカ (BET: 200 m² / g) 1.0部、及びイソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子 (BET: 80 m² / g) 1.0部を、ヘンシェルミキサー (FM-75型、日本コークス工業 (株) 製) で回転数 30 s⁻¹、回転時間 10 min. で混合して、トナー 22 を得た。得られたトナー 22 の示差走査熱量測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、TEM 観察によって、トナー 22 は、トナー粒子の表面に非晶性ポリエステル樹脂を含有する被覆層が形成されていることを確認した。トナー物性を表 3 に示す。

20

【0075】

【表 3】

トナー No.	処方										樹脂粒子 (トナー)			製法		樹脂層	
	非晶性樹脂			ポリオレフィン樹脂		結晶性ポリエステル		ワックス									
	樹脂 A (部)	樹脂 B (部)	樹脂 C (部)	種類	含有量 (部)	種類	含有量 (部)	種類	融点 (°C)	含有量 (部)	平均円形度	D4 (μm)	O/C (%)	製法	熱風処理	平均層厚 (μm)	樹脂被覆率 (%)
1	75.0	25.0	-	D1	4.5	E1	7.5	W1	90	5.0	0.975	6.4	11.0	P1	有	0.4	100
2	75.0	25.0	-	D1	4.5	E1	7.5	W1	90	5.0	0.967	6.4	9.0	P1	無	0.5	92
3	75.0	25.0	-	D1	4.5	E1	7.5	W1	90	5.0	0.967	6.4	12.0	P1	無	0.5	92
4	75.0	25.0	-	D1	4.5	E2	6.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	11.0	P1	無	0.5	92
5	75.0	25.0	-	D1	4.5	E3	5.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	10.0	P2	無	0.5	92
6	75.0	25.0	-	D1	4.0	E3	3.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	8.0	P2	無	0.3	92
7	75.0	25.0	-	D1	4.0	E4	10.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	10.0	P2	無	0.3	92
8	75.0	25.0	-	D1	4.0	E4	1.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	5.0	P2	無	0.3	92
9	75.0	25.0	-	D1	5.0	E5	15.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	13.0	P2	無	0.6	93
10	75.0	25.0	-	D2	7.0	E6	25.0	W1	90	5.0	0.957	6.2	14.0	P2	無	0.6	94
11	75.0	25.0	-	D3	9.0	E7	20.0	W1	90	5.0	0.959	6.8	13.0	P2	無	0.7	93
12	75.0	25.0	-	D4	3.0	E8	20.0	W1	90	5.0	0.968	6.4	14.0	P2	無	0.3	91
13	75.0	25.0	-	D5	10.0	E9	0.5	W1	90	5.0	0.968	6.4	13.0	P2	無	0.7	94
14	75.0	25.0	-	D6	1.0	E9	0.5	W1	90	5.0	0.969	6.4	13.0	P2	無	0.1	92
15	75.0	25.0	-	D7	20.0	E10	20.0	W1	90	5.0	0.967	6.4	15.0	P2	無	1.0	96
16	75.0	25.0	-	D8	40.0	E10	20.0	W1	90	5.0	0.961	6.6	21.0	P2	無	1.0	98
17	-	-	100.0	D8	40.0	E10	20.0	W1	90	5.0	0.963	6.3	24.0	P2	無	1.0	98
18	-	-	100.0	D8	40.0	E10	20.0	W1	110	5.0	0.966	6.4	22.0	P2	無	1.0	98
19	-	-	100.0	D8	40.0	E10	20.0	W2	90	5.0	0.965	6.5	23.0	P2	無	1.0	98
20	75.0	25.0	-	D9	4.5	E1	7.5	W1	90	5.0	0.973	6.4	7.0	P1	有	0.4	100
21	75.0	25.0	-	D1	0.1	E1	7.5	W1	90	5.0	0.974	6.4	50.0	P1	有	0.01	85
22	3.3	1.2	-	D1	100.0	E11	20.0	W1	70	5.0	0.944	5.7	80.0	P2	無	0.5	92

30

40

表 3 中、

50

ワックスの種類において、W 1 は炭化水素ワックスを示し、W 2 はエステルワックスを示す。

また、製法において、P 1 は溶融混練法を示し、P 2 は乳化凝集法を示す。

【0076】

<磁性コア粒子1の製造例>

・工程1(秤量・混合工程) :

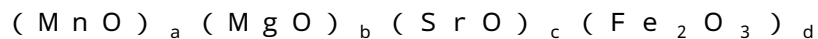
Fe ₂ O ₃	62.7部
MnCO ₃	29.5部
Mg(OH) ₂	6.8部
SrCO ₃	1.0部

10

上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径1/8インチのステンレスビーズを用いた乾式振動ミルで5時間粉碎及び混合した。

・工程2(仮焼成工程) :

得られた粉碎物をローラーコンパクターにて、約1mm角のペレットにした。このペレットを目開き3mmの振動篩にて粗粉を除去し、次いで目開き0.5mmの振動篩にて微粉を除去した後、パーナー式焼成炉を用いて、窒素雰囲気下(酸素濃度0.01体積%)で、温度1000で4時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。得られた仮焼フェライトの組成は、下記の通りである。



上記式において、a = 0.257、b = 0.117、c = 0.007、d = 0.393

20

・工程3(粉碎工程) :

得られた仮焼フェライトをクラッシャーで0.3mm程度に粉碎した後に、直径1/8インチのジルコニアビーズを用い、仮焼フェライト100部に対し、水を30部加え、湿式ボールミルで1時間粉碎した。得られたスラリーを、直径1/16インチのアルミナビーズを用いた湿式ボールミルで4時間粉碎し、フェライトスラリー(仮焼フェライトの微粉碎品)を得た。

・工程4(造粒工程) :

フェライトスラリーに、仮焼フェライト100部に対して分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.0部、バインダーとしてポリビニルアルコール2.0部を添加し、スプレードライヤー(製造元:大川原化工機)で、球状粒子に造粒した。得られた粒子を粒度調整した後、ロータリーキルンを用いて、650で2時間加熱し、分散剤やバインダーの有機成分を除去した。

30

・工程5(焼成工程) :

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下(酸素濃度1.00体積%)で、室温から温度1300まで2時間で昇温し、その後、温度1150で4時間焼成した。その後、4時間をかけて、温度60まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度40以下で取り出した。

・工程6(選別工程) :

凝集した粒子を解砕した後に、磁力選鉱により低磁力品をカットし、目開き250μmの篩で篩分して粗大粒子を除去し、体積分布基準の50%粒径(d₅₀)37.0μmの磁性コア粒子1を得た。

40

【0077】

<被覆樹脂1の調製>

シクロヘキシルメタクリレートモノマー	26.8質量%
メチルメタクリレートモノマー	0.2質量%
メチルメタクリレートマクロモノマー (片末端にメタクリロイル基を有する重量平均分子量5000のマクロモノマー)	8.4質量%
トルエン	31.3質量%
メチルエチルケトン	31.3質量%
アゾビスイソブチロニトリル	2.0質量%

50

上記材料のうち、シクロヘキシルメタクリレートモノマー、メチルメタクリレートモノマー、メチルメタクリレートマクロモノマー、トルエン、メチルエチルケトン、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに入れ、窒素ガスを導入して窒素ガスで系内を置換した。その後、80℃まで加温し、アゾビスイソブチロニトリルを添加して5時間還流し重合させた。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂1を得た。

次いで、30部の被覆樹脂1を、トルエン40部、メチルエチルケトン30部に溶解させて、重合体溶液1（固形分濃度30質量%）を得た。

【0078】

<被覆樹脂溶液1の調製>

重合体溶液1（樹脂固形分濃度30%）	33.3質量%
トルエン	66.4質量%
カーボンブラック	0.3質量%

（一次粒径25nm、窒素吸着比表面積94m²/g、DBP吸油量75mL/100g）を、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで1時間分散をおこなった。得られた分散液を、5.0μmのメンブランフィルターで濾過をおこない、被覆樹脂溶液1を得た。

【0079】

<磁性キャリア1の製造例>

（樹脂被覆工程）：

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに、磁性コア粒子1及び被覆樹脂溶液1を投入した（被覆樹脂溶液1の投入量は、100部の磁性コア粒子1に対して、樹脂成分として2.5部になる量）。投入後、回転速度30rpmで15分間攪拌し、溶媒が一定以上（80%）揮発した後、減圧混合しながら80℃まで昇温し、2時間かけてトルエンを留去し、冷却した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口70μmの篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の50%粒径（d₅₀）38.2μmの磁性キャリア1を得た。

【0080】

<二成分系現像剤1の製造例>

92.0部の磁性キャリア1に対して、8.0部のトナー1を加え、V型混合機（V-10型：株式会社徳寿製作所）を用い、0.5s⁻¹、回転時間5minで混合し、二成分系現像剤1を得た。

【0081】

<二成分系現像剤2～22の製造例>

二成分系現像剤1の製造例において、トナー1をトナー2～22にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、二成分系現像剤2～22を得た。

【0082】

<実施例1>

上記二成分系現像剤1を用いて、評価を行った。

画像形成装置として、キヤノン製デジタル複合機imageRUNNER ADVANCE C9075 PROを用い、定着温度、プロセススピードを自由に設定できるように改造した。この改造機のシアン位置の現像器に二成分系現像剤1を入れ、静電潜像担持体又は紙上のトナーの載り量が所望になるように現像剤担持体の直流電圧V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧V_D、レーザーパワーを調整し、後述の評価を行った。結果を表4に示す。

【0083】

<評価1：帯電性（帯電維持率）>

静電潜像担持体上のトナーを金属円筒管と円筒フィルターを用いて吸引捕集することにより、トナーの摩擦帯電量及びトナー載り量を算出した。

具体的には、静電潜像担持体上のトナーの摩擦帯電量及びトナー載り量は、図2に示す

10

20

30

40

50

ような、ファラデー・ケージ (Faraday - Cage) によって測定した。

軸径の異なる金属筒を同軸になるように配置した内外2重筒101、102と、内筒101内に更にトナーを取り入れるためのフィルター103を備えたファラデー・ケージ100を用いて、静電潜像担持体上のトナーをエアで吸引する。

ファラデー・ケージ100は、内筒101と外筒102が絶縁部材104で絶縁されており、フィルター内にトナーが取り込まれるとトナーの電荷量 Q による静電誘導が生じる。この内筒の中に電荷量 Q の帯電体を入れたとすると、静電誘導によりあたかも電荷量 Q の金属円筒が存在するのと同様になる。この誘起された電荷量をエレクトロメーター(ケスレー6517A ケスレー社製)で測定し、内筒中のトナー質量 M (kg)で電荷量 Q (mC)を割ったもの(Q/M)をトナーの摩擦帯電量とした。

また、吸引した面積 S を測定することで、トナー質量 M を吸引した面積 S (cm^2)で除して、単位面積あたりのトナー載り量とした。

トナーは静電潜像担持体上に形成されたトナー層が中間転写体に転写される前に静電潜像担持体の回転を止め、静電潜像担持体上のトナー像を直接、エア吸引して測定した。

$$\text{トナーの載り量 (mg/cm}^2\text{)} = M / S$$

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = Q / M$$

上記画像形成装置において、高温高湿環境下(32.5、80%RH)で静電潜像担持体上のトナーの載り量が 0.35 mg/cm^2 となるように調整し、上記金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集した。その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量 Q 、及び捕集されたトナー質量 M を測定し、単位質量当たりの電荷量 Q/M (mC/kg)を計算し、静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量 Q/M (mC/kg)とした(初期評価)。

上記の評価(初期評価)を行った後に、現像器を機外に取り外し、高温高湿環境下(32.5、80%RH)に48時間放置した。放置後、再度現像器を機内に装着し、初期評価と同じ直流電圧 V_{DC} で静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量 Q/M を測定した(放置後評価)。

上記の初期評価における静電潜像担持体上の単位質量当たりの Q/M を100%とし、48時間放置後(放置後評価)の静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量 Q/M の維持率(放置後評価/初期評価 $\times 100$)を算出して以下の基準で判断した。

評価基準は以下の様にした。

- A : 維持率が90%以上 : 非常に良好である
- B : 維持率が80%以上90%未満 : 良好である
- C : 維持率が70%以上80%未満 : やや良好である
- D : 維持率が60%以上70%未満 : 本発明において許容レベル
- E : 維持率が60%未満 : 本発明において許容できないレベル

【0084】

<評価2: 耐久性>

本評価では耐久使用後の転写性を見ることでトナーの耐久性を評価した。

評価紙はCS-680(68.0g/m²)(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)を使用した。

本評価では、画像比率0.1%のFFh出力の帯チャートを用いて、A4用紙に10,000枚出力を行った。FFhとは、256階調を16進数で表示した値であり、00hが256階調の1階調目(白地部)であり、FFhが256階調の256階調目(ベタ部)である。

転写性の評価は 0.35 mg/cm^2 のトナーを感光ドラム上に現像し、転写工程中に本体動作をシャットダウンした。そして、感光ドラム上に残った転写残トナーをテーピングし、その濃度を測定することで行った。

転写電流設定はトナー帯電量に応じて最適な値を用いた。濃度測定はX-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ: X-Rite社製)を使用した。

評価基準は以下の通りである。

10

20

30

40

50

(なお、耐久使用前のトナーは、トナー 1 ~ 2 2 の全てにおいてランク A である。)

- A : 0 . 0 8 未満 : 非常に良好である
 B : 0 . 0 8 以上 0 . 1 1 未満 : 良好である
 C : 0 . 1 1 以上 0 . 1 3 未満 : やや良好である
 D : 0 . 1 3 以上 0 . 1 6 未満 : 本発明において許容レベル
 E : 0 . 1 6 以上 : 本発明において許容できないレベル

【 0 0 8 5 】

< 評価 3 : 耐ホットオフセット性 >

紙 : C S - 6 8 0 (6 8 . 0 g / m ²)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

トナーの載り量 : 0 . 0 8 m g / c m ²

評価画像 : 上記 A 4 用紙の両末端に 1 0 c m ² の画像を配置

定着試験環境 : 常温低湿環境 : 温度 2 3 / 湿度 5 % R H (以下「 N / L 」)

上記未定着画像を作製した後、プロセススピードを 4 5 0 m m / s e c に設定し、定着温度を 1 5 0 から順に 5 ずつ上げ、耐ホットオフセット性を評価した。

手順としては、まず、定着ベルトの中心位置に無地のはがきを 1 0 枚通紙した後に、上記未定着画像を通紙した。カブリの値をホットオフセットの評価指標とした。

カブリは、リフレクトメータ (東京電色株式会社製の「 R E F L E C T O M E T E R M O D E L T C - 6 D S 」) によって画出し前の評価紙の平均反射率 D_r (%) と定着試験後の白地部の反射率 D_s (%) を測定し、下記式を用いて算出した。

カブリ (%) = D_r (%) - D_s (%)

本実施例では、トナー粒子の表面に、紙への定着性が乏しい環状ポリオレフィン樹脂を被覆している。しかし、環状ポリオレフィン樹脂の構造によってトナー粒子に含まれるワックスとの親和性に違いがあり、定着時のワックスと環状ポリオレフィン樹脂との混ざりやすさによって、耐ホットオフセット性に差が生じた。

また、トナー粒子の製造方法によって、ワックス分散性に差が生じるため、耐ホットオフセット性に影響が生じた。

評価基準は以下の様にした。

- A : 0 . 4 % 未満 : 非常に良好である
 B : 0 . 4 % 以上 0 . 6 % 未満 : 良好である
 C : 0 . 6 % 以上 0 . 8 % 未満 : やや良好である
 D : 0 . 8 % 以上 1 . 0 % 未満 : 本発明において許容レベル
 E : 1 . 0 % 以上 : 本発明において許容できないレベル

【 0 0 8 6 】

< 評価 4 : 低温定着性 >

紙 : C S - 6 8 0 (6 8 . 0 g / m ²)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

紙上のトナーの載り量 : 1 . 2 0 m g / c m ²

評価画像 : 上記 A 4 用紙の中心に 1 0 c m ² の画像を配置

定着試験環境 : 低温低湿環境 : 温度 1 5 / 湿度 1 0 % R H (以下「 L / L 」)

紙上のトナーの載り量が上記になるように、現像剤担持体の直流電圧 V_{DC} 、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D 、及びレーザーパワーを調整した後、プロセススピードを 4 5 0 m m / s e c、定着温度を 1 3 0 に設定し低温定着性を評価した。

画像濃度低下率の値を低温定着性の評価指標とした。

画像濃度低下率は、X - R i t e カラー反射濃度計 (5 0 0 シリーズ : X - R i t e 社製) を使い、先ず、中心部の画像濃度を測定する。次に、画像濃度を測定した部分に対し、4 . 9 k P a (5 0 g / c m ²) の荷重をかけてシルボン紙により定着画像を摺擦 (5 往復) し、画像濃度を再度測定する。そして、摺擦前後での画像濃度の低下率 (%) を測定した。

評価基準は以下の様にした。

10

20

30

40

50

- A：濃度低下率が1.0%未満：非常に良好である
 B：濃度低下率が1.0%以上4.0%未満：良好である
 C：濃度低下率が4.0%以上7.0%未満：やや良好である
 D：濃度低下率が7.0%以上10.0%未満：本発明において許容レベル
 E：濃度低下率が10.0%以上：本発明において許容できないレベル

実施例1では、帯電性、耐久性、耐オフセット性、及び低温定着性の全てにおいて、非常に良好な結果を示した。

【0087】

<実施例2～19、及び、比較例1～3>

表4に示す二成分系現像剤2～22を用いて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表4に示す。

10

【0088】

実施例2では、実施例1と比較して、熱処理を実施しなかったため、ワックスがトナー粒子の表面近傍に移行せず、耐ホットオフセット性が若干低下した。

実施例3及び4では、実施例1と比較して、熱処理を実施しなかったため、ワックスがトナー粒子の表面近傍に移行せず、耐ホットオフセット性が若干低下した。

実施例5、6及び7では、実施例4と比較して、トナーの製造方法を乳化凝集法としたため、ワックスの分散性が低下し、耐ホットオフセット性が低下した。

実施例8では、実施例7と比較して、結晶性ポリエステル含有量が少ないため、結晶性ポリエステルの可塑効果が小さくなり低温定着性が低下した。

20

実施例9では、実施例7と比較して、結晶性ポリエステルの含有量は多くなっているが、結晶性ポリエステルを構成する脂肪酸ジオールの炭素数を12、脂肪酸ジカルボン酸の炭素数を10に変更したため、結晶性ポリエステルの可塑効果が若干小さくなり、低温定着性が低下した。

【0089】

実施例10では、実施例9と比較して、結晶性ポリエステルを構成する脂肪酸ジオールの炭素数を6、脂肪酸ジカルボン酸の炭素数を16に変更し、含有量も増加したため、結晶性ポリエステルがトナー粒子の表面にわずかに析出し、帯電性が低下した。

実施例11及び12では、実施例10と比較して、結晶性ポリエステルの種類を変更し、含有量も減少したため、結晶性ポリエステルの可塑効果が小さくなり低温定着性が低下した。

30

実施例13では、実施例12と比較して、結晶性ポリエステルを構成する脂肪酸ジオールの炭素数を4、脂肪酸ジカルボン酸の炭素数を4に変更し、含有量も減少させた。また、ポリオレフィン樹脂を構成する環状オレフィンをシクロヘキサンに変更したため、結晶性ポリエステルの表面移行が僅かに進行し、耐久性が低下した。

実施例14では、実施例12と比較して、結晶性ポリエステルを構成する脂肪酸ジオールの炭素数を4、脂肪酸ジカルボン酸の炭素数を4に変更し、含有量も減少させた。また、ポリオレフィン樹脂を構成する環状オレフィンをシクロペンタンに、 α -オレフィンを1-ドデセンに変更したため、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行が僅かに進行し、耐久性が低下した。

40

【0090】

実施例15では、実施例14と比較して、ポリオレフィン樹脂を構成する単量体をシクロブテンのみとしたため、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行が進行し、帯電性が低下した。また、ポリオレフィン樹脂にエチレン又は α -オレフィンを含まないことから、定着時にワックスの染み出しが発生しにくくなり、耐ホットオフセット性も低下した。実施例16では、実施例15と比較して、ポリオレフィン樹脂を構成する単量体をシクロプロペンのみとしたため、結晶性ポリエステルのトナー粒子の表面への移行が進行し、帯電性と耐久性が低下した。

実施例17では、実施例16と比較して、非晶性樹脂としてスチレンアクリル樹脂を使用したため、耐久性が低下した。

50

実施例 18 及び 19 では、実施例 17 と比較して、ワックスの種類を変更しているため、低温定着性が低下した。

【0091】

比較例 1 では、ポリオレフィン樹脂を構成する単量体がエチレンである。すなわち、トナー粒子の表面を鎖状ポリオレフィン樹脂により被覆した。その結果、帯電性および耐久性が本発明では許容できないレベルとなった。

比較例 2 では、環状ポリオレフィンの被覆層が形成されていないトナーを用いている。その結果、帯電性が本発明では許容できないレベルの結果となった。

比較例 3 では、トナーの主結着樹脂として環状ポリオレフィン樹脂を用い、トナー粒子の表面を非晶性ポリエステル樹脂で被覆した。また、乳化凝集法によりトナーを製造した。その結果、耐久性及び帯電性が本発明では許容できないレベルの結果となった。

【0092】

【表 4】

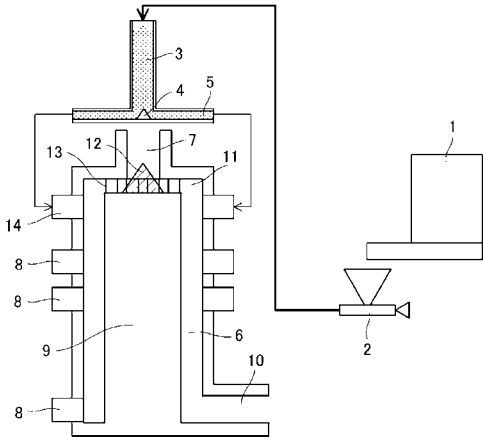
実施例	二成分系 現像剤		評価1 帯電性				評価2 耐久性		評価3 耐ホット オフセット性		評価4 低温 定着性	
	No.	ト ナー No.	初期 Q/M [mC/ Kg]	放置後 Q/M [mC/ Kg]	維持 率 (%)	評価	濃度	評価	カブリ	評価	濃度 低下 率 (%)	評価
							(%)		(%)		(%)	
実施例1	1	1	38.6	36.8	95.4	A	0.01	A	0.2	A	0.2	A
実施例2	2	2	36.4	34.3	94.1	A	0.05	A	0.4	B	0.3	A
実施例3	3	3	34.2	32.2	94.2	A	0.04	A	0.5	B	0.4	A
実施例4	4	4	36.1	33.7	93.3	A	0.03	A	0.5	B	0.5	A
実施例5	5	5	35.7	33.4	93.5	A	0.05	A	0.6	C	0.4	A
実施例6	6	6	37.9	35.4	93.5	A	0.04	A	0.6	C	0.9	A
実施例7	7	7	37.7	34.0	90.1	A	0.07	A	0.7	C	0.5	A
実施例8	8	8	37.1	34.9	94.2	A	0.02	A	0.7	C	2.0	B
実施例9	9	9	35.1	29.9	85.2	B	0.01	A	0.7	C	3.0	B
実施例10	10	10	33.5	29.7	88.6	B	0.03	A	0.6	C	2.0	B
実施例11	11	11	33.9	29.3	86.4	B	0.02	A	0.6	C	4.5	C
実施例12	12	12	38.1	31.7	83.2	B	0.04	A	0.6	C	5.0	C
実施例13	13	13	37.9	32.0	84.5	B	0.08	B	0.6	C	6.0	C
実施例14	14	14	36.3	31.4	86.5	B	0.09	B	0.6	C	5.1	C
実施例15	15	15	38.0	28.2	74.3	C	0.10	B	0.8	D	4.8	C
実施例16	16	16	35.9	28.2	78.6	C	0.12	C	0.8	D	6.5	C
実施例17	17	17	35.6	27.4	77.1	C	0.13	D	0.8	D	4.3	C
実施例18	18	18	35.8	27.3	76.3	C	0.14	D	0.8	D	6.1	C
実施例19	19	19	35.8	27.0	75.4	C	0.15	D	0.8	D	7.0	D
比較例1	20	20	31.5	15.6	49.5	E	0.17	E	0.9	D	9.5	D
比較例2	21	21	31.2	17.5	56.0	E	0.15	D	0.9	D	9.3	D
比較例3	22	22	30.7	16.1	52.5	E	0.17	E	0.9	D	9.4	D

【符号の説明】

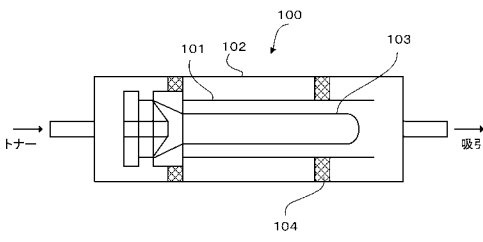
【0093】

1 . 原料定量供給手段、2 . 圧縮気体流量調整手段、3 . 導入管、4 . 突起状部材、5 . 供給管、6 . 処理室、7 . 熱風供給手段、8 . 冷風供給手段、9 . 規制手段、10 . 回収手段、11 . 熱風供給手段出口、12 . 分配部材、13 . 旋回部材、14 . 粉体粒子供給口、100 . ファラデー・ケージ、101 . 内筒、102 . 外筒、103 . フィルター、104 . 絶縁部材

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小野 崎 裕斗
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 浜 雅之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 橋本 武
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 菅野 伊知朗
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 仁思
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 松原 諒文
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 小松 望
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 小堀 尚邦
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 藤川 博之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤崎 翼
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
- Fターム(参考) 2H500 AA01 AA08 CA05 CA06 EA39B EA42B EA43A EA44B EA60A EA62A