

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4566871号
(P4566871)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 321
G03G 9/08 325
G03G 9/08 331

請求項の数 2 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2005-275556 (P2005-275556)
(22) 出願日 平成17年9月22日(2005.9.22)
(65) 公開番号 特開2007-86459 (P2007-86459A)
(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.4.5)
審査請求日 平成20年9月18日(2008.9.18)

(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 100096828
弁理士 渡辺 敬介
(74) 代理人 100110870
弁理士 山口 芳広
(72) 発明者 小川 吉寛
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 平塚 香織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、及び着色剤を含有するトナーにおいて、
該結着樹脂はポリエステル樹脂成分とビニル樹脂成分とを90：10～50：50の質量比で含有し、

該結着樹脂は、ビニル系モノマーと反応可能な不飽和ポリエステル樹脂をビニル系モノマーに溶解し、該ポリエステル樹脂とビニル系モノマーの混合物を懸濁重合法により重合することによって調製されたハイブリッド樹脂を含有し、

該トナーはテトラヒドロフラン（THF）に不溶な結着樹脂成分を5～40質量%含有し、

該トナーのTHF可溶分のGPC分子量分布において、分子量3,000～20,000の間に低分子量ピーク、及び分子量100,000～2,000,000の間に高分子量ピークをそれぞれ少なくとも一つ以上有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

該トナーのTHF可溶分のGPC分子量分布において、分子量50,000未満の成分と50,000以上の成分の割合が95：5～60：40であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、及びトナージェット法の如き画像形成方法に用いられるトナー、及びトナー用結着樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、トナー用結着樹脂としてはポリエステル樹脂等の縮重合樹脂、及びスチレン系樹脂などのビニル系樹脂が主に使用されている。ポリエステル樹脂は定着性に優れた性能を有しているが、高分子量化が難しく、高温でのオフセット現象を発生しやすいという欠点を併せ持っている。

【0003】

この欠点を補うために、ポリエステル樹脂に架橋成分を含有させて樹脂の熔融粘度を上げると、定着性を損なうばかりでなく、トナー製造時の粉碎性も悪化してしまう。

【0004】

一方、スチレン系樹脂などのビニル系樹脂は、トナー製造時の粉碎性に優れており、高分子量化が容易なため、耐高温オフセット性には優れているが、定着性を向上させるために低分子量化や低Tg化を行なうと、耐ブロッキング性や現像性が悪化する傾向がある。

【0005】

これら2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合して使用する方法もいくつか検討されている。

【0006】

特許文献1には、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂を混合した樹脂を含有してなるトナーが開示されている。しかしながら、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂は本質的に相溶性が悪く、トナーに添加される着色剤やワックスなどの分散性が不十分なものとなるため、現像性に問題を生じやすくなる。

【0007】

特許文献2には、反応性ポリエステル樹脂の存在下でビニル系単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されているが、ビニル系単量体に対してポリエステル樹脂の含有量が少なく、定着性改良の効果が小さい。

【0008】

特許文献3には、飽和ポリエステル樹脂の存在下でスチレンアクリル系単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。しかし、より優れた定着性、耐高温オフセット性を得るには、結着樹脂の分子量分布を制御することが不可欠であり、ポリエステル樹脂の存在下でスチレンアクリル系単量体を重合するだけでは不十分である。

【0009】

特許文献4には、不飽和ポリエステル樹脂の存在下でスチレンアクリル系単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。しかし、ビニル系単量体に対してポリエステル樹脂の含有量が99.5:0.5~91:9と少なく、定着性改良の効果が小さい。

【0010】

特許文献5には、不飽和ポリエステル樹脂にビニル系モノマーをグラフト重合して得られる、重量平均分子量が8000~20000、100における熔融粘度が $10^4 \sim 10^6$ ポイズ、ガラス転移温度が50~75であるグラフトポリマーを結着樹脂として用いるトナーについて開示されている。しかし、更なる定着性、耐高温オフセット性の向上には、トナーのTHF不溶分量と、THF可溶分の分子量分布をより精密に制御する必要がある。

【0011】

特許文献6には、酸価含有スチレン系樹脂とポリエステル樹脂をエステル化した重合体を含むことを特徴とするトナーが開示されている。これらの方法では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体の相溶性は向上するものの、スチレン系樹脂とポリエステル樹脂をエステル化によりグラフトさせる際に、ポリエステル樹脂がエステル交換反応を起こしやす

10

20

30

40

50

く、THF不溶分量やTHF可溶分の分子量分布を制御することが難しくなる。

【0012】

このように、トナーには更なる定着性、耐高温オフセット性の向上が求められており、より優れたトナーの開発が切望されている。

【0013】

【特許文献1】特開昭54-114245号公報

【特許文献2】特開昭56-116043号公報

【特許文献3】特開昭58-159546号公報

【特許文献4】特開昭58-102246号公報

【特許文献5】特開平1-156759号公報

【特許文献6】特開平2-881号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、かつ現像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】

【0015】

上記目的を達成するため、本出願に係る第1の発明は、少なくとも結着樹脂、及び着色剤を含有するトナーにおいて、

該結着樹脂はポリエステル樹脂成分とビニル樹脂成分とを90:10~50:50の質量比で含有し、

該結着樹脂は、ビニル系モノマーと反応可能な不飽和ポリエステル樹脂をビニル系モノマーに溶解し、該ポリエステル樹脂とビニル系モノマーの混合物を懸濁重合法により重合することによって調製されたハイブリッド樹脂を含有し、

該トナーはテトラヒドロフラン（THF）に不溶な結着樹脂成分を5~40質量%含有し、

該トナーのTHF可溶分のGPC分子量分布において、分子量3,000~20,000の間に低分子量ピーク、及び分子量100,000~2,000,000の間に高分子量ピークをそれぞれ少なくとも一つ以上有することを特徴とするトナーに関する。

【0016】

上記目的を達成するため、本出願に係る第2の発明は、該トナーのTHF可溶分のGPC分子量分布において、分子量50,000未満の成分と50,000以上の成分の割合が95:5~60:40であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、かつ現像性に優れたトナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者らは、上記のようにポリエステル樹脂とビニル樹脂を組み合わせたハイブリッド樹脂を用い、THF不溶分（ゲル）量、分子量分布等を精密に制御することで、ポリエステル樹脂の定着性とビニル樹脂の耐高温オフセット性という、両者の優れた性能を最大限に発揮できる構成を見出した。

【0020】

結着樹脂にポリエステル樹脂成分とビニル樹脂成分とを90:10~50:50（好ましくは90:10~60:40、より好ましくは80:20~60:40）の質量比で含有させ、トナーにゲル成分を5~40質量%（好ましくは5~30質量%、より好ましくは10~30質量%）含有させた場合に、定着性と耐高温オフセット性のバランスが最も優れたものとなることが分かった。ポリエステル樹脂成分の比率が90質量%より多いと

10

20

30

40

50

、耐高温オフセット性が悪化し、ビニル樹脂成分の比率が50質量%より多いと、定着性が悪化する。

【0021】

トナーのTHF可溶分の分子量分布において、低分子量ピークと高分子量ピーク、さらにはTHF不溶分を持たせることで、オンデマンド定着機のような軽圧の定着機を用いた高速の装置においても十分な定着性と耐高温オフセット性、さらには高温高湿環境での優れた現像性を得られるようになる。

【0022】

低分子量ピークが分子量3000~20,000(好ましくは5000~20000、より好ましくは5000~15000)にあることで、低分子量成分の定着時の熱による溶融速度がはやくなり、定着性を向上させる。低分子量ピークが3000未満であると、オリゴマー成分が多くなって保存性や現像性が悪化しやすく、20,000より大きいと熱による溶融速度が遅くなり、定着性が悪化しやすい。

10

【0023】

分子量50,000~5,000,000(好ましくは50,000~2,000,000、より好ましくは100,000~2,000,000)にピークを持つ高分子量成分は、ゲル成分と低分子量成分を強固につなぎとめる役割をする為、トナーの強度を強くすることが出来、高温高湿環境などでの現像性の耐久劣化を防止することが可能になる。また、トナー化の溶融混練時に溶融粘度を適正に保つことが出来る為、ワックスや着色剤などの分散性が向上し、トナーの帯電性を高めることが可能になる。

20

【0024】

トナーのゲル量が5質量%未満であると耐高温オフセット性が悪化しやすく、40質量%より多いと着色剤などの分散性が悪くなりやすく、現像性が悪化しやすい。

【0025】

また、トナーのTHF可溶分のGPC分子量50,000以下の成分がポリエステル樹脂成分を60質量%以上含有する場合に、非常に優れた定着性と耐高温オフセット性、さらには優れた現像性を発揮することが出来る。

【0026】

ポリエステル樹脂を低分子量成分に多く含有させることで、ポリエステル樹脂の特徴である定着性改良効果が大きくなる。また、相対的にビニル樹脂が高分子量成分に多く含有されるため、分岐が少ない、直鎖性が高い高分子量成分を得ることが出来、低分子量ポリエステル分子運動を阻害しにくい、定着性を悪化させない高分子量成分を結着樹脂に持たせることが可能になるので、優れた定着性を維持したまま耐高温オフセット性を改良することが出来る。また、高分子量成分にビニル樹脂が多く含まれることで、ワックスの分散性が大幅に向上するので、トナーの帯電が阻害されにくくなり、安定した帯電が得られるので、現像性を改良することも可能になる。

30

【0027】

さらには、トナーのTHF可溶分のGPC分子量分布において、分子量50,000未満の成分と50,000以上の成分の割合が95:5~60:40(好ましくは90:10~70:30)である場合に、より優れた定着性と耐高温オフセット性、及び現像性を得ることができる。分子量50,000未満の成分が60質量%より少ないと、ポリエステル樹脂成分の特徴である定着性改良効果が十分に得られない場合がある。分子量50,000以上の成分が5質量%より少ないと、ゲル成分と低分子量成分の混ざりが悪くなり、トナー材料の分散が不均一になるので、耐高温オフセット性が悪化したり、トナーの帯電量分布がブロードになって現像性が悪化したりする場合がある。

40

【0028】

本発明で用いる結着樹脂は、ビニル系モノマーと反応可能な不飽和ポリエステル樹脂をビニル系モノマーに溶解し、このポリエステル樹脂とビニル系モノマーの混合物を懸濁重合法により重合して得られたものが好ましい。ポリエステル樹脂とビニル樹脂との反応物であるハイブリッド樹脂を含有することで、ポリエステル樹脂の帯電の高さとビニル樹脂

50

の帯電安定性を併せ持つことが出来る上に、ワックスや着色剤の分散性も向上する為、トナーに高く安定した帯電性を与えられるので、非常に優れた現像性が得られるようになる。

【0029】

このようにして得られた結着樹脂は、低分子量成分にポリエステル樹脂、高分子量成分には懸濁重合によって得られる直鎖性の高いビニル樹脂、ゲル成分には不飽和ポリエステルにビニル樹脂がグラフトしたハイブリッド樹脂を主成分として持つことが可能になり、分子量により組成が異なり、かつ、それぞれの成分が相溶、もしくは高度に微分散した理想的な形態のものが得られ、それぞれの優れた特徴を最大限に発揮することが可能になる。

10

【0030】

ビニル系モノマーと反応可能な不飽和ポリエステル樹脂としては、GPC分子量分布において、分子量3,000~20,000の間にピークを持つ低分子量ポリエステルを使用することが好ましく、特に、分子量分布Mw/Mnが3以下であるものがシャープメルト性に優れ、定着性を向上させるので好ましい。分子量分布がシャープになることでオリゴマー成分が少なくなり、現像性や保存性に悪影響を与えにくくなるので、ピーク分子量をより低く設定したり、低分子量成分をより多く含有させたりすることが可能になり、さらに定着性を向上させることも可能になる。また、分子量分布のシャープな低分子量成分はTHF不溶分(ゲル成分)のような巨大分子の分子間に入り込みやすく、加熱時にゲル成分を可塑化する働きをする為、ゲル分による定着の阻害を抑止し、ゲル分が比較的多く含まれるトナーにおいても優れた定着性を発揮する。

20

【0031】

このような低分子量ポリエステルをビニル系モノマーに溶解し、その低分子量ポリエステルとビニル系モノマーの混合物を水中に懸濁し、低分子量ポリエステル存在下で懸濁重合によりビニル樹脂を重合することが最も好ましい。

【0032】

低分子量ポリエステルをビニル系モノマーに溶解する際、十分に溶解させにくい場合には必要により溶媒を添加することも可能である。この時溶媒としては、沸点が懸濁重合の温度よりも低く、重合中に溶剤が揮発するものが脱溶剤の工程を簡略化できるので好ましい。

30

【0033】

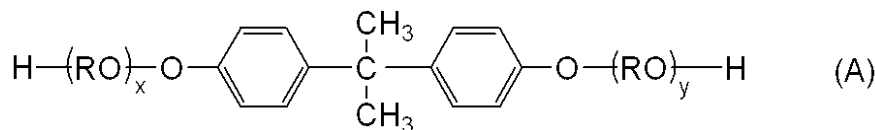
本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0034】

2価のアルコール成分としては、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、また(A)式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0035】

【化1】



40

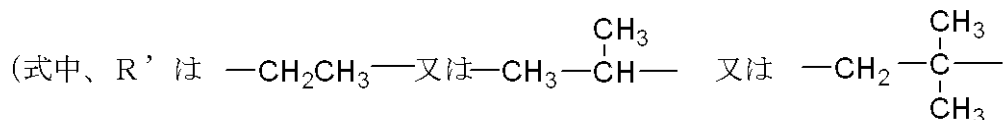
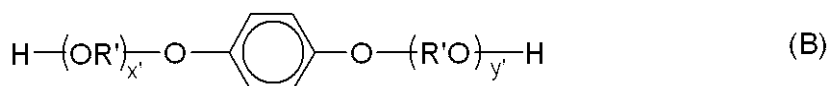
(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)

【0036】

また(B)式で示されるジオール類；

【0037】

【化2】



x', y' は0以上の整数であり、かつ、x' + y' の平均値は0~10である。)

が挙げられる。

10

【0038】

2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0039】

また、不飽和ポリエステル樹脂を得る為の不飽和基を持つ酸成分として、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル等が好ましく用いられる。

20

【0040】

また架橋成分として働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0041】

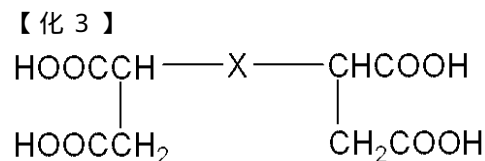
3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

30

【0042】

また、本発明における三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-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-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、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、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0043】



40

(式中Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5~30のアルキレン基又はアルケニレン基)

で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。なかでも、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸およびこれらの無水物、低級アルキルエステ

50

ルが好ましい。

【0044】

本発明に用いられるアルコール成分としては40～60mol%、好ましくは45～55mol%、酸成分としては60～40mol%、好ましくは55～45mol%であることが好ましい。また三価以上の多価の成分は、全成分中の5～60mol%であることが好ましい。

【0045】

該ポリエステル樹脂は通常一般に知られている縮重合によって得られる。ポリエステル樹脂の重合反応は通常触媒の存在下150～300℃、好ましくは170～280℃程度の温度条件下で行われる。また反応は常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができるが、所定の反応率（例えば30～90%程度）に到達後は反応系を200mmHg以下、好ましくは25mmHg以下、更に好ましくは10mmHg以下に減圧し、反応を行うのが望ましい。

【0046】

上記触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒、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。

【0047】

本発明では、重合反応の制御のしやすさや、ビニル系モノマーとの反応性の高さからチタン化合物が好ましく用いられ、特に好ましいものとしてテトラブチルチタネート、シュウ酸チタン酸二カリウム、テレフタル酸チタン酸カリウムが挙げられる。この際、結着樹脂の着色防止として酸化防止剤（特にリン系酸化防止剤）や、反応促進剤として助触媒（マグネシウム化合物が好ましく、特に酢酸マグネシウムが好ましい）を添加することが特に好ましい。

【0048】

反応物の性質（例えば酸価、軟化点等）が所定の値に到達した時点、あるいは反応機の攪拌トルクまたは攪拌動力が所定の値に到達した時点で反応を停止させることによって本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0049】

懸濁重合においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下（好ましくは10～90質量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05～1質量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0050】

結着樹脂の調製に使用されるビニル樹脂は、本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0051】

多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、トリス-(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシッド-*n*-ブチルエステル、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、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2,2-ビス-(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)

10

20

30

40

50

プロパン、2, 2 - t - ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキシド等の1分子内に2つ以上のパーオキシド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシマレイン酸、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート及びt - ブチルパーオキシイソプロピル fumarate 等の1分子内に、パーオキシド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

【0052】

これらの内、より好ましいものは、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン、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及び2, 2 - ビス - (4, 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン) プロパン、及びt - ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

10

【0053】

これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0054】

具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ジ (t - ブチルパーオキシ) パレレート、ジクミルパーオキシド、 - ビス (t - ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン、t - ブチルパーオキシクメン、ジ - t - ブチルパーオキシド等の有機過酸化化物、アゾビスイソプロチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾおよびジアゾ化合物等が挙げられる。

20

【0055】

これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0056】

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0.05~2質量部用いるのが好ましい。

30

【0057】

ビニル樹脂を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0058】

例えばスチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、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 - ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；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、臭化ビニル、沸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、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアク

40

50

リル酸エステル類；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；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誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニルモノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0059】

これらの中でもスチレン系共重合体、スチレンアクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

10

【0060】

ビニル樹脂は、分子構造として直鎖性の高いものが好ましい為、架橋性モノマーを含まない構成がより好ましいが、本発明の目的を達成する為、以下に例示する様な架橋性モノマーで架橋されていてもよい。

【0061】

架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。芳香族ジビニル化合物（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等）；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（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 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；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（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#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600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ジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；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（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、以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；ポリ

20

30

【0062】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、1質量部以下、好ましくは0.0001 ~ 0.05質量部の範囲で用いることが好ましい。

【0063】

これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、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が挙げられる。

40

【0064】

さらに、結着樹脂の酸価を調整するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α - エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその α - 或いは β - アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の結着樹脂を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが酸価をコントロー

50

ルする上で好ましい。

【0065】

より具体的には、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような、 α -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；*n*-ブテニルコハク酸モノブチル、*n*-オクテニルコハク酸モノメチル、*n*-ブテニルマロン酸モノエチル、*n*-ドデセニルグルタル酸モノメチル、*n*-ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

10

【0066】

以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、ビニル樹脂を構成している全モノマーに対し0.1~30質量%添加すればよい。

【0067】

上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーの形で使用するのとは適切でなく、溶解度の低いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0068】

また本発明では、不飽和ポリエステルが存在下で、酸基を有するビニルモノマーを含むビニルモノマーを懸濁重合することでハイブリッド樹脂を得た後、このハイブリッド樹脂を有機溶剤に溶解し、加熱しながらこの有機溶剤を減圧蒸留することが好ましい。この工程を経ることで、ビニルモノマー由来の酸基とポリエステル由来の水酸基との間でエステル結合が形成され、より多くのゲル成分を生成させることが出来る為、高温オフセット性を更に改良することが可能になる。

20

【0069】

本発明のトナーは、ワックスを含有してもよい。

【0070】

本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブッ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；又は、それらのブロック共重合体；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレスイン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪族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如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、或いは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いは更に長鎖のアルキル基を有するアルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；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如き脂肪族アミド；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如き飽和脂肪族ビスアミド；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如き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如き芳香族系ビスアミド；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如き脂肪族金属塩（一般に

30

40

50

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如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス ; 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が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【 0 0 7 2 】

離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール(登録商標) 3 3 0 - P、5 5 0 - P、6 6 0 - P、T S - 2 0 0 (三洋化成工業社)、ハイワックス 4 0 0 P、2 0 0 P、1 0 0 P、4 1 0 P、4 2 0 P、3 2 0 P、2 2 0 P、2 1 0 P、1 1 0 P (三井化学社)、サゾール H 1、H 2、C 8 0、C 1 0 5、C 7 7 (シューマン・サゾール社)、H N P - 1、H N P - 3、H N P - 9、H N P - 1 0、H N P - 1 1、H N P - 1 2 (日本精鐵株式会社)、ユニリン(登録商標) 3 5 0、4 2 5、5 5 0、7 0 0、ユニシッド(登録商標)、ユニシッド(登録商標) 3 5 0、4 2 5、5 5 0、7 0 0 (東洋ペトロライト社)、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス(株式会社セラリカ N O D A にて入手可能)等があげられる。

【 0 0 7 3 】

特に本発明では、重合後のハイブリッド樹脂を有機溶剤に溶解し、加熱しながらこの有機溶剤を減圧蒸留する工程で、ワックスを添加することが好ましい。こうすることで、ワックスを結着樹脂中に均一に分散させることが出来るので、トナーの帯電が安定し、優れた現像性が得られる。

【 0 0 7 4 】

本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。

【 0 0 7 5 】

本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄 ; 鉄、コバルト、ニッケルのような金属或はこれらの金属アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

これらの強磁性体は平均粒子径が 2 μ m 以下、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μ m のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分 1 0 0 質量部に対し約 2 0 ~ 2 0 0 質量部、特に好ましくは樹脂成分 1 0 0 質量部に対し 4 0 ~ 1 5 0 質量部が良い。

【 0 0 7 7 】

本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー / マゼンタ / シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用可能である。

【 0 0 7 8 】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。

【 0 0 7 9 】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が用いられる。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0081】

本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0082】

次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。

【0083】

本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができ、二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものを用いることができる。具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物等の、平均粒径20~300 μm の粒子が使用される。

【0084】

また、それらキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂等の物質を付着又は被覆させたものが好ましく使用される。

【0085】

本発明のトナーには、荷電制御剤を含有させることが好ましい。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0086】

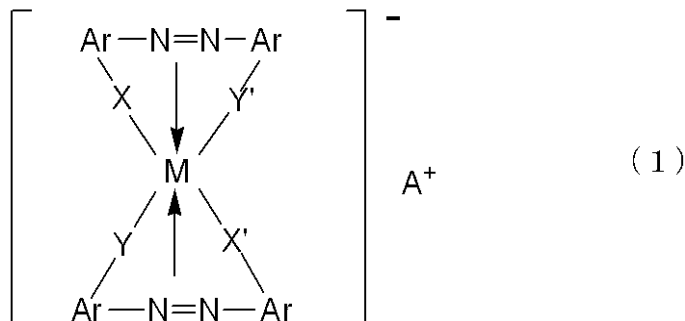
例えば有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0087】

また、次に示した一般式(1)で表わされるアゾ系金属化合物が好ましい。

【0088】

【化4】



〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn、Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基および炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X、X'、Y、Y'は-O-、-CO-、-NH-、-NR-(Rは炭素数1~4のアルキル基)である。A⁺は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあるいはなしを示す。〕

【0089】

特に、中心金属としてはFe又はCrが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル

10

20

30

40

50

基、アニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ金属アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。またカウンターイオンの異なる化合物の混合物も好ましく用いられる。

【0090】

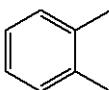
あるいは、次の一般式(2)に示した塩基性有機酸金属化合物も負帯電性を与えるものであり、本発明に使用できる。

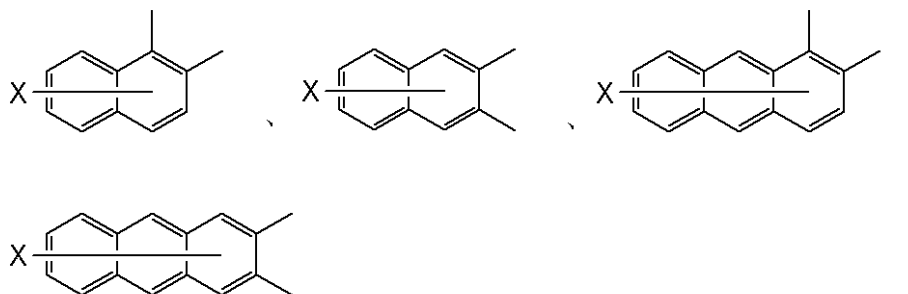
【0091】

【化5】

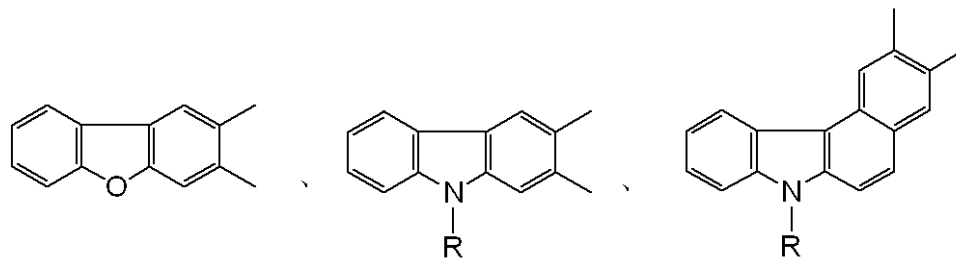


〔式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Zn, Al, B, Zr

などが挙げられる。Bは  (アルキル基などの置換基を有していてもよい)、



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基を示す) および



(Rは、水素原子、C₁ ~ C₁₈のアルキル又はC₂ ~ C₁₈のアルケニル基を示す)

を表す。

A⁺ は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム、
あるいは無し等が挙げられる。Zは—O—或いは $\text{—}\overset{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$ である。]

【0092】

特に、中心金属としてはFe, Cr, Si, Zn, Zr, Alが好ましく、置換基としてはアルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲンが好ましく、カウンターイオンは水素、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。

【0093】

そのうちでも、式(1)で表されるアゾ系金属化合物がより好ましく、とりわけ、下記

10

20

30

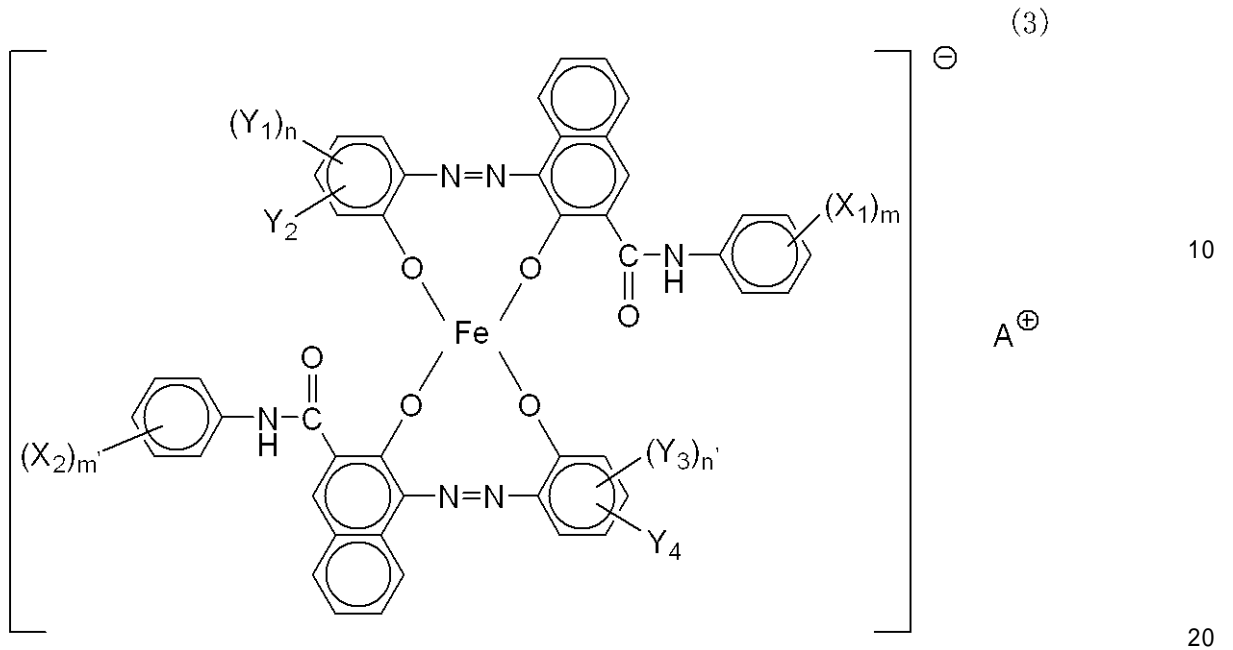
40

50

式(3)で表されるアゾ系鉄化合物が最も好ましい。

【0094】

【化6】



[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子，低級アルキル基，低級アルコキシ基，ニトロ基又はハロゲン原子を示し、 m 及び m' は 1～3 の整数を示し、

Y_1 及び Y_3 は水素原子， $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル， $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル，スルホンアミド，メシル，スルホン酸，カルボキシエステル，ヒドロキシ， $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ，アセチルアミノ，ベンゾイル，アミノ基又はハロゲン原子を示し、

30

n 及び n' は 1～3 の整数を示し、

Y_2 及び Y_4 は水素原子又はニトロ基を示し、

(上記の X_1 と X_2 ， m と m' ， Y_1 と Y_3 ， n と n' ， Y_2 と Y_4 は同一でも異なっても良い。)

A^{\oplus} はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン、又はそれらの混合イオンを示す。]

40

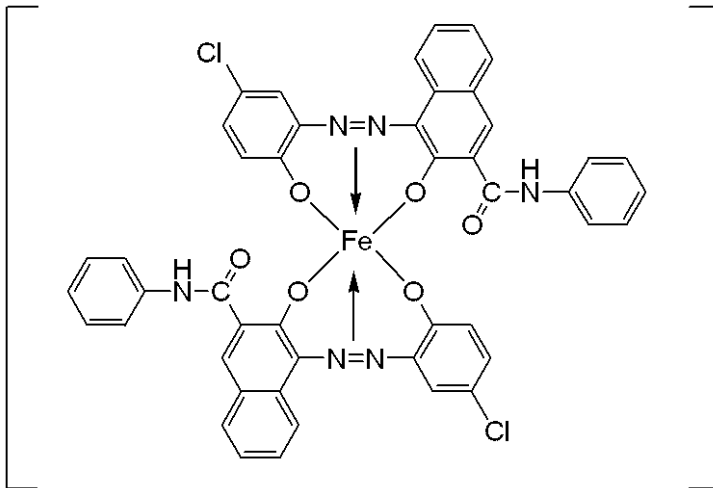
【0095】

次に、該化合物の具体例を示す。

【0096】

【化7】

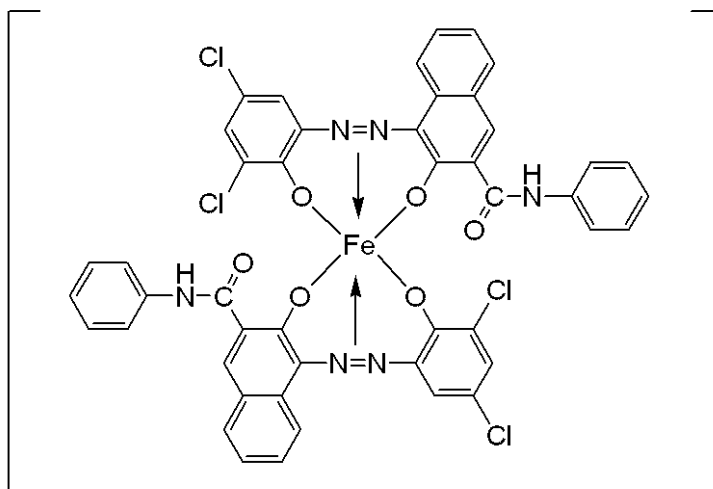
モノアゾ鉄化合物(1)



NH_4^+ (及び H^+ , Na^+ , K^+)
またはこれらの混合イオン) (1)

10

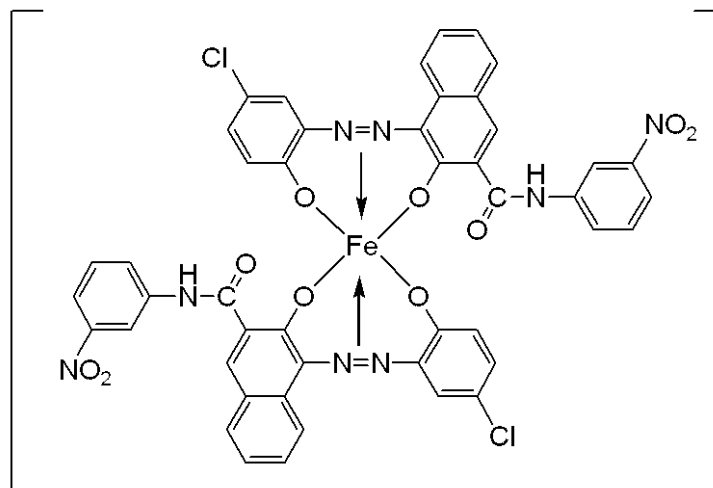
モノアゾ鉄化合物(2)



NH_4^+ (及び H^+ , Na^+ , K^+)
またはこれらの混合イオン) (2)

20

モノアゾ鉄化合物(3)



NH_4^+ (及び H^+ , Na^+ , K^+)
またはこれらの混合イオン) (3)

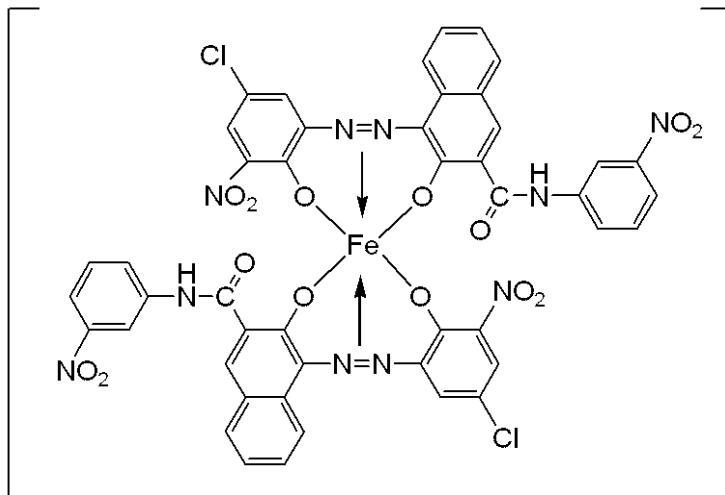
30

40

【0097】

【化 8】

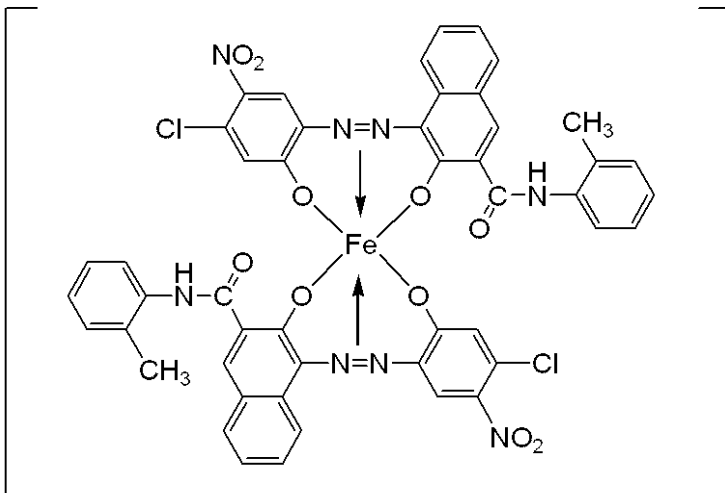
モノアゾ鉄化合物 (4)



NH_4^+ (及び $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
またはこれらの混合イオン) (4)

10

モノアゾ鉄化合物 (5)

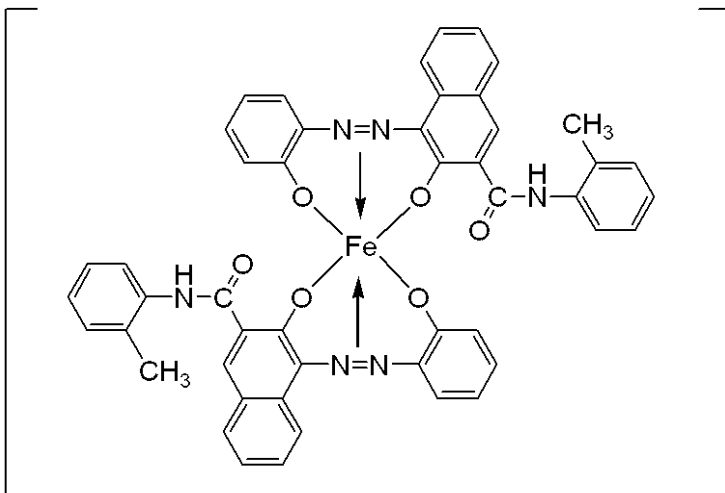


NH_4^+ (及び $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
またはこれらの混合イオン) (5)

20

30

モノアゾ鉄化合物 (6)



NH_4^+ (及び $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
またはこれらの混合イオン) (6)

40

【0098】

トナーを正荷電性に制御するものとして下記の物質がある。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、

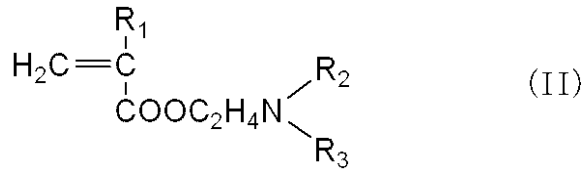
50

トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

また、一般式（4）

【0099】

【化9】



〔式中、 R_1 はH又は CH_3 を示し、 R_2 及び R_3 は置換または未置換のアルキル基（好ましくは、 $\text{C}1 \sim \text{C}4$ ）を示す〕

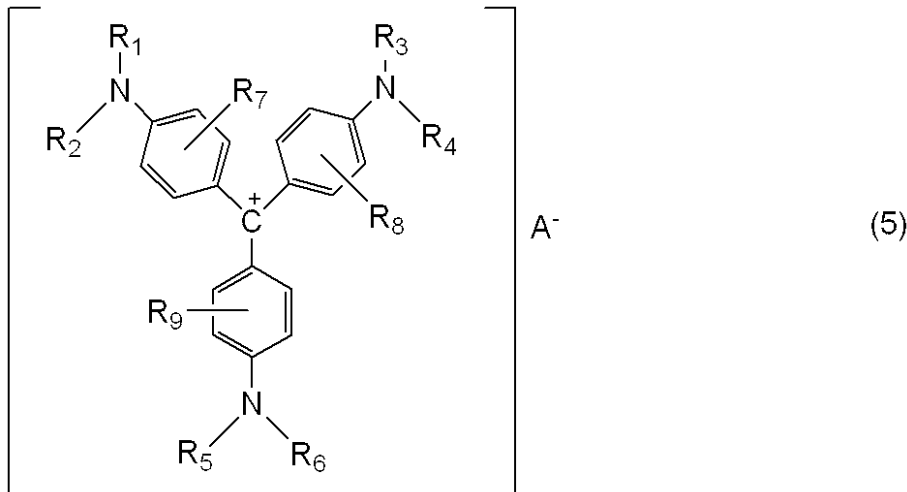
で表わされるモノマーの単重合体；前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0100】

特に下記一般式（5）で表わされる化合物が本発明の構成においては好ましい。

【0101】

【化10】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基または、置換もしくは未置換のアリール基を表し、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 A^- は、硫酸イオン、硝酸イオン、ほう酸イオン、りん酸イオン、水酸イオン、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機りん酸イオン、カルボン酸イオン、有機ほう酸イオン又はテトラフルオロボレートから選択される陰イオンを示す。〕

【0102】

負帯電用として好ましいものは、例えば S p i l o n B l a c k T R H、T - 7 7

10

20

30

40

50

、T-95（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）があげられ、正常電用としては好ましいものとしては、例えばTP-302、TP-415（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）N-01、N-04、N-07、P-51（オリエント化学社）、コピーブルーPR（クラリアント社）が例示できる。

【0103】

電荷制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

10

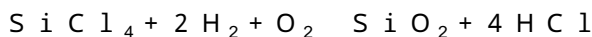
【0104】

本発明のトナーには、流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。このような流動性向上剤としては、例えば、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；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカ；酸化亜鉛、酸化スズの如き酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムの如き複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩化合物等が挙げられる。

20

【0105】

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。



【0106】

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001～2μmの範囲内であることが好ましく、特に0.002～0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが好ましい。

30

【0107】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えばAEROSIL（日本アエロジル社）130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84、Ca-O-SiL（CABOT Co.社）M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5、Wacker HDK N 20（WACKER-CHEMIE GMBH社）V15、N20E、T30、T40、D-C Fine Silica（ダウコーニングCo.社）、Fransol（Fransil社）等の商品名で市販されているものがあり、本発明ではこれらも好適に用いることができる。

40

【0108】

さらには、本発明に用いられる流動性向上剤としては、前記ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。前記処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0109】

疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物

50

の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0110】

前記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロモメトリジメチルクロロシラン、 α -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、クロロ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、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、及び1分子当たり2~12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等がある。さらに、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは一種或いは二種以上の混合物で用いられる。

10

【0111】

前記流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対して流動性向上剤を総量で0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部使用することが良い。

20

【0112】

本発明のトナーは、前記流動性向上剤と混合して、また必要に応じてさらに他の外添剤（例えば帯電制御剤等）と混合して一成分現像剤として用いることができ、またキャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものがすべて使用可能であるが、具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物等の、平均粒径 $20\sim 300\ \mu\text{m}$ の粒子が好ましくは使用される。

【0113】

また、それらキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂等の物質を付着又は被覆させたもの等が好ましく使用される。

30

【0114】

本発明のトナーを作製するには、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する混合物が材料として用いられるが、必要に応じて磁性体やワックス、荷電制御剤、その他の添加剤等が用いられる。これらの材料をヘンシェルミキサー又はボールミルの如き混合機により十分混合してから、ロール、ニーダー及びエクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、ワックスや磁性体を分散せしめ、冷却固化後、粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0115】

本発明のトナーは、公知の製造装置を用いて製造することができ、例えば、状況に応じて以下の製造装置を用いることができる。

40

【0116】

トナー製造装置としては、例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）等が挙げられる。

【0117】

混練機としては、例えばKRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニー

50

ダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールダー（森山製作所社製）；パンパリーミキサー（神戸製鋼所社製）等が挙げられる。

【0118】

粉碎機としては、例えばカウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）等が挙げられる。

【0119】

分級機としては、例えばクラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スペディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；マイクロセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボジェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）等が挙げられる。

【0120】

粗粒等をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、例えばウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（榎野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0121】

本発明のトナーに係る各種物性の測定について以下に説明する。本発明では、トナー、ポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布、THF不溶分の含有量は、以下に示す方法によって測定することができる。

【0122】

(1) トナーのTHF可溶分の分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0123】

40 のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流す。カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(H_{XL})、G2000H(H_{XL})、G3000H(H_{XL})、G4000H(H_{XL})、G5000H(H_{XL})、G6000H(H_{XL})、G7000H(H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができるが、特に昭和電工社製のshodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連カラムの組み合わせが好ましい。

【0124】

一方で、トナーをTHFに分散し溶解後、1晩静置した後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2~0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）など使用できる。）で濾過し、その濾過を試料として用いる。試料濃度として樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整したトナーのTHF溶液を50~200 μ l注入して測定する。なお、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0125】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical

10

20

30

40

50

C o . 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0126】

(2) THF不溶分量

ポリエステル樹脂又はトナーを秤量し、円筒ろ紙(例えばNo. 86Rサイズ28×10mm 東洋ろ紙社製)に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒としてTHF 200mlを用いて、16時間抽出する。このとき、THFの抽出サイクルが約4~5分に1回になるような還流速度で抽出を行う。抽出終了後、円筒ろ紙を取り出し、秤量することによってポリエステル樹脂又はトナーの不溶分を得る。

10

【0127】

トナーが樹脂成分以外の磁性体又は顔料の如き、THF不溶分を含有している場合、円筒ろ紙に入れたトナーの質量をW1gとし、抽出されたTHF可溶樹脂成分の質量をW2gとし、トナーに含まれている樹脂成分以外のTHF不溶成分の質量をW3gとすると、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分の含有量は下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = [W1 - (W3 + W2)] / (W1 - W3) \times 100$$

【0128】

(3) 分子量5万以下の成分のポリエステル樹脂含有量

分取クロマトによりトナーのTHF可溶分の、分子量5万以下の成分を分取しIRによりポリエステル樹脂含有量を定量した。ポリエステル樹脂含有量の定量は、結着樹脂に使用したポリエステル樹脂と、ポリエステル樹脂を含まないビニル樹脂を標準として用いて、任意の比率で混合し、検量線を作成して行なった。

20

【実施例】

【0129】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0130】

[結着樹脂製造例]

(ポリエステル樹脂製造例1)

30

- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:プロピレン基、2.1モル付加) 0.85mol%
- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:エチレン基、2.2モル付加) 0.25mol%
- ・テレフタル酸 0.50mol%
- ・イソフタル酸 0.29mol%
- ・フマル酸 0.01mol%
- ・ドデセニル無水琥珀酸 0.20mol%

【0131】

これらに触媒としてテトラブチルチタネート0.1質量%を添加し、230で縮合重合して、THF不溶分を含まない低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-1(Tg59、ピーク分子量=7800、Mw/Mn=2.4)を得た。

40

【0132】

(ポリエステル樹脂製造例2)

- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:プロピレン基、2.1モル付加) 0.85mol%
- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:エチレン基、2.2モル付加) 0.25mol%
- ・テレフタル酸 0.40mol%
- ・イソフタル酸 0.29mol%

50

- ・フマル酸 0.01 mol %
- ・ドデセニル無水琥珀酸 0.30 mol %

【0133】

これらに触媒としてテトラブチルチタネート0.1質量%を添加し、230 で縮合重合して、THF不溶分を含まない低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-2 (Tg 58、ピーク分子量 = 16300、Mw/Mn = 2.1)を得た。

【0134】

(ポリエステル樹脂製造例3)

- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:プロピレン基、2.1モル付加) 0.85 mol % 10
- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:エチレン基、2.2モル付加) 0.25 mol %
- ・テレフタル酸 0.50 mol %
- ・イソフタル酸 0.295 mol %
- ・フマル酸 0.005 mol %
- ・ドデセニル無水琥珀酸 0.20 mol %

【0135】

これらに触媒としてテトラブチルチタネート0.1質量%を添加し、230 で縮合重合して、THF不溶分を含まない低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-3 (Tg 58、ピーク分子量 = 10100、Mw/Mn = 2.2)を得た。

【0136】

(ポリエステル樹脂製造例4)

- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:プロピレン基、2.1モル付加) 0.85 mol %
- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体(R:エチレン基、2.2モル付加) 0.25 mol %
- ・テレフタル酸 0.50 mol %
- ・イソフタル酸 0.30 mol %
- ・ドデセニル無水琥珀酸 0.20 mol %

【0137】

これらに触媒としてテトラブチルチタネート0.1質量%を添加し、230 で縮合重合して、THF不溶分を含まない低分子量飽和ポリエステル樹脂L-4 (Tg 60、ピーク分子量 = 10100、Mw/Mn = 2.2)を得た。

【0138】

(ハイブリッド樹脂製造例1)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-1:75質量部をメチルエチルケトン:75質量部に加熱溶解し、冷却後、スチレン:17質量部、アクリル酸ブチル:6.5質量部、マレイン酸モノブチル1.5質量部、開始剤として2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン:0.5質量部を混合した。

【0139】

モノマー混合ポリエステル溶液を、予め作製したポリビニルアルコール0.2質量%水溶液150質量部に攪拌しながら添加し、水中へ分散させて懸濁液とした。

【0140】

この懸濁液を窒素気流下で加熱し、メチルエチルケトンを蒸留しながら昇温した。フラスコ内温を85 に保ち、メチルエチルケトンを留去しながら20時間重合を行なった。その後、更に開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.05質量部を添加して5時間重合を行い、十分に重合率を高めた後に、冷却した。得られた懸濁スラリーを脱水・乾燥して懸濁重合ハイブリッド樹脂を得た。このハイブリッド樹脂のテトラヒドロフラン不溶分は13質量%であった。

【0141】

フラスコに、この懸濁重合ハイブリッド樹脂100質量部、フィッシャートロブシュワックス(DCS吸熱ピーク温度=105)4質量部、酢酸エチル50質量部を加えて攪拌した。フラスコ内の温度が150になるように加熱し、攪拌しながら、酢酸エチルの留出量が充分小さくなるまで脱溶剤を行った。その後、150で減圧蒸留を5時間行い酢酸エチルをほぼ完全に留去するとともに、ビニル系モノマーとして添加したマレイン酸モノブチルと、ポリエステル末端の水酸基によるエステル結合を形成させ、ゲル量を調整した。このようにして得られた樹脂を樹脂組成物1とした。樹脂組成物1のテトラヒドロフラン不溶分は29質量%であった。

【0142】

(ハイブリッド樹脂製造例2)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-2:75質量部をメチルエチルケトン:75質量部に加熱溶解し、冷却後、スチレン:17質量部、アクリル酸ブチル:7.5質量部、マレイン酸モノブチル0.5質量部、開始剤として2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン:0.5質量部を混合した。

【0143】

モノマー混合ポリエステル溶液を、予め作製したポリビニルアルコール0.2質量%水溶液150質量部に攪拌しながら添加し、水中へ分散させて懸濁液とした。

【0144】

この懸濁液を窒素気流下で加熱し、メチルエチルケトンを留去しながら昇温した。フラスコ内温を85に保ち、メチルエチルケトンを留去しながら20時間重合を行なった。

【0145】

得られた懸濁スラリーを脱水・乾燥して懸濁重合ハイブリッド樹脂を得た。このハイブリッド樹脂のテトラヒドロフラン不溶分は14質量%であった。

【0146】

フラスコに、この懸濁重合ハイブリッド樹脂100質量部、フィッシャートロブシュワックス(DCS吸熱ピーク温度=105)4質量部、酢酸エチル50質量部を加えて攪拌した。フラスコ内の温度が150になるように加熱し、攪拌しながら、酢酸エチルの留出量が充分小さくなるまで脱溶剤を行った。その後、150で減圧蒸留を5時間行い酢酸エチルをほぼ完全に留去するとともに、ビニル系モノマーとして添加したマレイン酸モノブチルと、ポリエステル末端の水酸基によるエステル結合を形成させ、ゲル量を調整した。このようにして得られた樹脂を樹脂組成物2とした。樹脂組成物2のテトラヒドロフラン不溶分は19質量%であった。

【0147】

(ハイブリッド樹脂製造例3)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂L-3:60質量部をメチルエチルケトン:75質量部に加熱溶解し、冷却後、スチレン:23質量部、アクリル酸ブチル:14質量部、マレイン酸モノブチル3質量部、開始剤として2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン:0.9質量部を混合した。

【0148】

モノマー混合ポリエステル溶液を、ハイブリッド樹脂製造例2と同様にして懸濁重合を行い、懸濁重合ハイブリッド樹脂を得た。このハイブリッド樹脂のテトラヒドロフラン不溶分は21質量%であった。

【0149】

フラスコに、この懸濁重合ハイブリッド樹脂100質量部、酢酸エチル50質量部を加えて攪拌した。フラスコ内の温度が150になるように加熱し、攪拌しながら、酢酸エチルの留出量が充分小さくなるまで脱溶剤を行った。その後、150で減圧蒸留を5時間行い酢酸エチルをほぼ完全に留去するとともに、ビニル系モノマーとして添加したマレイン酸モノブチルと、ポリエステル末端の水酸基によるエステル結合を形成させ、ゲル量を調整した。このようにして得られた樹脂を樹脂組成物3とした。樹脂組成物3のテトラヒドロフラン不溶分は42質量%であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

(ハイブリッド樹脂製造例 4)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂 L - 3 : 5 0 質量部をメチルエチルケトン : 1 5 0 質量部に加熱溶解し、冷却後、スチレン : 3 3 質量部、アクリル酸ブチル : 1 4 質量部、マレイン酸モノブチル 3 質量部、開始剤として 2 , 2 - ビス - (4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン : 0 . 8 質量部を混合した。

【 0 1 5 1 】

モノマー混合ポリエステル溶液を、ハイブリッド樹脂製造例 2 と同様にして懸濁重合を行い、懸濁重合ハイブリッド樹脂を得た。このようにして得られた樹脂を樹脂組成物 4 とした。樹脂組成物 4 のテトラヒドロフラン不溶分は 1 1 質量%であった。

10

【 0 1 5 2 】

(ハイブリッド樹脂製造例 5)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂 L - 3 : 5 0 質量部をメチルエチルケトン : 1 5 0 質量部に加熱溶解し、冷却後、スチレン : 3 6 . 9 質量部、アクリル酸ブチル : 1 3 質量部、ジビニルベンゼン : 0 . 1 質量部、開始剤として 2 , 2 - ビス - (4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン 1 . 0 質量部を混合した。

【 0 1 5 3 】

モノマー混合ポリエステル溶液を、ハイブリッド樹脂製造例 2 と同様にして懸濁重合を行い、懸濁重合ハイブリッド樹脂を得た。このようにして得られた樹脂を樹脂組成物 5 とした。樹脂組成物 5 のテトラヒドロフラン不溶分は 3 4 質量%であった。

20

【 0 1 5 4 】

(ハイブリッド樹脂製造例 6)

低分子量不飽和ポリエステル樹脂 L - 3 を低分子量飽和ポリエステル L - 4 に変更する以外はハイブリッド樹脂製造例 5 と同様にして、樹脂組成物 6 を得た。樹脂組成物 6 のテトラヒドロフラン不溶分は 4 5 質量%であった。

【 0 1 5 5 】

(比較樹脂製造例 1)

・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R : プロピレン基、2 . 1 モル付加)

	1 . 1 0 m o l %	
・テレフタル酸	0 . 5 0 m o l %	30
・イソフタル酸	0 . 3 0 m o l %	
・ドデセニル無水琥珀酸	0 . 2 0 m o l %	
・無水トリメリット酸	0 . 0 5 m o l %	

【 0 1 5 6 】

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0 . 5 質量部添加し、2 3 0 で縮合重合して、比較用樹脂組成物 7 を得た。

【 0 1 5 7 】

< 実施例 1 >

・樹脂組成物 1	1 0 4 質量部	
・マグネタイト (平均粒径 0 . 1 8 μ m)	1 0 0 質量部	40
・例示のモノアゾ鉄化合物 (1)	2 質量部	

上記原材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、1 3 0 、 2 0 0 r p m に設定した二軸混練押し出し機 (P C M - 3 0 : 池貝鉄工所社製) によって混練した。得られた混練物を冷却しカッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた粉碎機を用いて微粉碎し、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均径 7 . 1 μ m の負帯電性磁性トナーを得た。このトナー 1 0 0 質量部に負帯電性疎水性シリカ 1 . 0 質量部をヘンシェルミキサーで外添混合しトナー 1 を得た。トナー 1 の物性を表 1 に示す。また、トナー 1 の T H F 可溶分の G P C クロマトグラムの図を図 1 に示す。

【 0 1 5 8 】

このトナーを以下の項目について評価した。

50

【0159】

〔定着試験〕

ヒューレットパカード社製レーザービームプリンタ：LaserJet 4300の定着器を取り出し、定着装置の定着温度を任意に設定できるようにし、かつプロセススピードを320 mm/secとなるようにした外部定着器を用いた。この外部定着器を150～220 の範囲で5 おきに温調し、普通紙(75 g/m²)紙に現像したベタ黒(紙上トナー現像量を0.6 mg/cm²に設定)未定着画像の定着を行い、得られた画像を4.9 kPaの荷重をかけたシルボン紙で5往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が10%以下になる点を定着温度とした。この温度が低いほど低温定着性に優れたトナーである。

10

【0160】

耐高温オフセット性については、プロセススピードを100 mm/secにし、200～240 の範囲で5 おきに温調し、未定着画像の定着を行い、画像上のオフセット現象による汚れを目視で確認し、発生した温度を耐高温オフセット性とした。この温度が高いほど耐高温オフセット性に優れたトナーである。

【0161】

〔現像試験〕

市販のレーザービームプリンタLaserJet 4300(Hewlett Packard社製)を55枚機に改造して、常温常湿(23、60%RH)環境にて、A4サイズの画像面積率が2%の原稿で、A4サイズの75 g/m²の転写紙を用いて1000枚の画出し試験を行い、ベタ黒画像濃度の測定を行った。

20

【0162】

また、高温高湿環境(32.5、80%RH)で20000枚画出し試験を行い、ベタ黒画像濃度の測定を行った。

【0163】

画像濃度の測定は、マクベス濃度計(マクベス社製)でSPIフィルターを使用して反射濃度を測定することにより行い、5点平均で算出した。

試験結果を表2に示す。

【0164】

<実施例2>

樹脂組成物1の代わりに樹脂組成物2を用いる以外は実施例1と同様にしてトナー2を得た。トナー2の物性を表1に、試験結果を表2に示す。

30

【0165】

<実施例3>

- ・樹脂組成物3 104質量部
- ・マグネタイト(平均粒径0.18 μm) 100質量部
- ・例示のモノアゾ鉄化合物(1) 2質量部
- ・フィッシャートロプシュワックス(DSCピーク温度105) 4質量部

上記原材料を用いること以外は実施例1と同様にしてトナー3を得た。トナー3の物性を表1に、試験結果を表2に示す。

40

【0166】

<参考例4～6及び比較例1>

樹脂組成物3の代わりに樹脂組成物4～6及び比較用樹脂組成物7を用いる以外は実施例3と同様にしてトナー4～7を得た。トナー4～7の物性を表1に、試験結果を表2に示す。

【0167】

【表 1】

	ポリエステル樹脂 :ビニル樹脂 の質量比	GPCピーク 分子量 (低分子ピーク /高分子ピーク)	THF不溶分 (質量%)	分子量5万以下の ポリエステル樹脂の 割合(質量%)	THF可溶分の 分子量5万未満と 5万以上の比率
トナー1	75:25	7700/16.6万	24	95	85:15
トナー2	75:25	16300/14.5万	17	90	81:19
トナー3	60:40	9900/18.2万	36	70	66:34
トナー4	50:50	9600/7.7万	8	65	63:37
トナー5	50:50	10100/8.3万	29	52	44:56
トナー6	50:50	11200/6.1万	34	46	48:52
トナー7	100:0	8400/無し	2	100	55:45

10

【 0 1 6 8 】

【表 2】

	定着性 (定着温度:°C)	耐高温オフセット性 (発生温度:°C)	画像濃度 (常温常湿)	画像濃度 (高温高湿)
実施例1	160°C	240°Cで発生無し	1.51	1.47
実施例2	170°C	235°C	1.48	1.44
実施例3	180°C	230°C	1.43	1.40
参考例4	185°C	220°C	1.39	1.33
参考例5	190°C	220°C	1.34	1.31
参考例6	195°C	210°C	1.27	1.14
比較例1	205°C	205°C	1.15	1.02

20

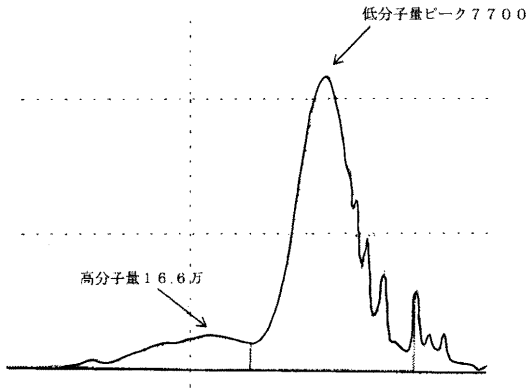
【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 9 】

【図 1】本発明の第 1 の実施例に係るトナー 1 の、THF 可溶分の GPC クロマトグラムを示す図である。

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 長谷川 雄介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 粕谷 貴重
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 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開2005-099428(JP,A)
特開2002-049177(JP,A)
特開2002-082481(JP,A)
特開2001-075305(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08