

(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2005-37901

(P2005-37901A)

(43) 公開日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08	G03G 9/08 365	2H005
G03G 9/087	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 381	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-157182 (P2004-157182)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成16年5月27日 (2004.5.27)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31) 優先権主張番号	特願2003-179554 (P2003-179554)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(32) 優先日	平成15年6月24日 (2003.6.24)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	松岡 園生 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	井上 竜太 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性を有し、従来にないレベルの省エネルギー化を達成できる定着装置に適した静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくともポリエステル樹脂、及び活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の反応物を含み、該ポリエステル樹脂のTHF可溶分が50～85重量%かつクロロホルム不溶分が0～30重量%であり、トナー自体のクロロホルム不溶分が式(1)の範囲内であるようにする。

$$5 < (\text{クロロホルム不溶分} - \text{着色剤含有量}) < 60 \text{ (重量\%)} \cdots \text{式(1)}$$

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスからなる静電荷像現像用トナーであって、該結着樹脂が少なくともポリエステル樹脂、及び活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の反応物を含み、該ポリエステル樹脂のTHF可溶分が50～85重量%かつクロロホルム不溶分が0～30重量%であり、トナー自体のクロロホルム不溶分が式(1)の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$5 < (\text{クロロホルム不溶分} - \text{着色剤含有量}) < 60 \text{ (重量\%)} \cdots \text{式(1)}$$

【請求項 2】

該ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項 3】

該ポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル、または非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとの混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

該非晶質ポリエステルの該ポリエステル樹脂中における比率が60～99重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

該非晶質ポリエステルのTHF可溶分が70～100重量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 20

【請求項 6】

該非晶質ポリエステルのTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～50,000であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

該非晶質ポリエステルの酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

該非晶質ポリエステルのガラス転移点が35～65であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 30

【請求項 9】

該結晶性ポリエステルのクロロホルム可溶分が60～100重量%であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】

該結晶性ポリエステルのクロロホルム可溶分の重量平均分子量が1,500～25,000であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】

該結晶性ポリエステルの酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】

該結晶性ポリエステルのガラス転移点が50～135であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 40

【請求項 13】

該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量が3,000～20,000であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】

該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体が平均2官能以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】

該トナーの酸価が 0.5 ~ 40.0 (KOHmg/g)であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 16】

該トナーのガラス転移点が 40 ~ 70 であることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 17】

該トナーの体積平均粒径が 3 ~ 8 μmであることを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 18】

該トナーの D_v / D_n が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項 19】

該トナーの平均円形度が 0.94 ~ 1.00 であることを特徴とする請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 20】

該トナーの BET 比表面積が 1.0 ~ 6.0 m²/g であることを特徴とする請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 21】

該トナーが、有機溶媒中で、少なくともポリエステル樹脂、及び活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、ワックスを溶解または分散させ、該溶液または分散液を水系溶媒中で分散させ、該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法における定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラー方式が広く一般に用いられている。この加熱ヒートローラー方式を用いる場合に、特に近年、省エネルギーのためにトナーには低温定着が要求され、特に高いエネルギーを必要とする高速複写方式にはその要求は強く、そのために定着時にトナーに与えられる熱エネルギーをより小さくする試みが盛んに行なわれている。特に、省エネルギーのために、画像形成装置を使用可能な状態にしてから画像形成が可能となるまでの待機時間（装置のウォームアップ（リカバリー）タイム）に要する電力量を可能な限り小さくするために、待機時間の短縮が強く要望されている。

【0003】

1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（Demand-side-Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10~30ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。この要求を達成するためのやり方の一つとして、加熱ヒートローラー等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。

【0004】

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させることが必須の技術的達成事項であると考えられる。 50

しかしながら、この低温定着のレベルを画像形成装置の設定温度で比較すると、従来の低温定着トナーを用いる場合より更に20程度設定温度を低下させる必要があると考えられ、20の差はその要求レベルが非常に高いものであることが認識できる。そのため、従来公知の技術を適用しても容易に達成することは不可能であり、従来の技術領域よりさらに進んだ技術の確立が必要である。

このようにトナーの低温定着化を図ると、それに起因して定着温度範囲の確保（耐ホットオフセット性）と耐熱保存性の維持が難しくなってくるという問題が想定される。

【0005】

また、近年、市場では高品質の画像の要求が高まり、従来のような体積平均粒径が10～15 μm のトナーでは十分な高画質が得られなくなっており、さらなるトナーの小粒径化が求められている。しかしながら、トナー粒径は微粒子化が進めば進むほど、画像以外の部分において種々の問題が発生し、特に定着工程においては、ハフトーン部における紙等の被定着材へのトナー付着量が減少して、被定着材の凹部に転写されたトナー対して加熱部材から与えられる熱量が極端に少なくなるため、オフセット現象が発生し易くなる等の欠点がある。

10

【0006】

オフセットの防止にはトナー中にワックスのような離型剤を含有させ、定着時にそれを染み出させることが一般的になっているが、離型剤は染み出しやすいように、トナー中にドメインとして存在する必要がある。しかし、このドメインの存在状態によっては、トナー粒子表面のワックスを多くすることになり、これに起因して保存性や現像性などさまざまな問題を生じやすい。特に、面圧が低い定着システムの場合には離型剤が染み出しにくくなるので、これを考慮した離型剤ドメインの存在状態達成には課題が大きい。

20

【0007】

ワックス含有の副作用を抑え、低温定着と耐オフセットの両立を図っている従来技術の例としては、特許文献1～3等に記載のものは粘弾性から従来のトナーより低温定着化が達成できるが、さらなる低温定着化を達成するには不十分である。また、特許文献4、5等に記載のものは低圧低温定着可能としたものであるが、立上り時間を短くできるような定着システムで低温定着化を達成するには不十分である。

【0008】

最近の技術では、特許文献6～11等に記載の発明のように、ポリエステルを中心とした結着樹脂を使用してTHFやクロロホルムへの不溶分により低温定着と耐高温オフセット性を満足させるトナーを規定したものがあある。しかしながら、結晶性ポリエステルなど、有機溶剤種によっては、ほとんど不溶ながら高性能の低温定着性を有する結着樹脂が存在する。有機溶剤種により溶解度が異なることから、1種類の有機溶剤に対する不溶分では、現在、求められている低温定着性と耐高温オフセット性を両立させるトナーを規定することは不可能である。

30

【0009】

【特許文献1】特開平7-295290号公報

【特許文献2】特開平8-234480号公報

【特許文献3】特開平9-34163号公報

40

【特許文献4】特許第2904520号公報

【特許文献5】特開2000-56511公報

【特許文献6】特開2000-89514号公報

【特許文献7】特開2001-356527号公報

【特許文献8】特開2002-82484号公報

【特許文献9】特開2002-162773号公報

【特許文献10】特開2002-287400公報

【特許文献11】特開2002-351143号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

本発明は、上記の様な現状の問題点に鑑み、従来にないレベルの低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性を有し、従来にないレベルの省エネルギー化を達成できる定着装置に適し、長期的に現像性が良好で高画質な画像を形成することが可能なトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、従来にないレベルの低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性を満足させるためには、複数の特定された結着樹脂を使用し、それら結着樹脂の溶解度を複数の特定された有機溶剤で評価し、さらにトナー自体の溶解度と共に評価し、全てを満足する場合に限り、目的とする性能が得られるという結論に至った。

10

【0012】

すなわち本発明は以下の構成よりなる。

(1) 少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスからなる静電荷像現像用トナーであって、該結着樹脂が少なくともポリエステル樹脂、及び活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の反応物を含み、該ポリエステル樹脂のTHF可溶分が50～85重量%かつクロロホルム不溶分が0～30重量%であり、トナー自体のクロロホルム不溶分が式(1)の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$5 < (\text{クロロホルム不溶分} - \text{着色剤含有量}) < 60 \text{ (重量\%)} \cdots \text{式(1)}$$

20

(2) 該ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする上記(1)に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 該ポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル、または非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとの混合物であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 該非晶質ポリエステルの該ポリエステル樹脂中における比率が60～99重量%であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0013】

(5) 該非晶質ポリエステルのTHF可溶分が70～100重量%であることを特徴とする上記(1～4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

(6) 該非晶質ポリエステルのTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～50,000であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 該非晶質ポリエステルの酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 該非晶質ポリエステルのガラス転移点が35～65であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0014】

(9) 該結晶性ポリエステルのクロロホルム可溶分が60～100重量%であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

40

(10) 該結晶性ポリエステルのクロロホルム可溶分の重量平均分子量が1,500～25,000であることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 該結晶性ポリエステルの酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 該結晶性ポリエステルのガラス転移点が50～135であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】

(13) 該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量が3,000～20,000であることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに

50

記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体が平均2官能以上であることを特徴とする上記(1)~(13)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) 該トナーの酸価が0.5~40.0(KOHmg/g)であることを特徴とする上記(1)~(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(16) 該トナーのガラス転移点が40~70であることを特徴とする上記(1)~(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0016】

(17) 該トナーの体積平均粒径が3~8 μ mであることを特徴とする上記(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(18) 該トナーの D_v/D_n が1.25以下であることを特徴とする上記(1)~(17)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(19) 該トナーの平均円形度が0.94~1.00であることを特徴とする上記(1)~(18)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(20) 該トナーのBET比表面積が1.0~6.0 m^2/g であることを特徴とする上記(1)~(19)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(21) 該トナーが、有機溶媒中で、少なくともポリエステル樹脂、及び活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、ワックスを溶解または分散させ、該溶液または分散液を水系溶媒中で分散させ、該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであることを特徴とする上記(1)~(20)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、優れた低温定着性を実現させながら、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性を十分に有する、静電荷像現像用トナーを得ることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明者等は、結着樹脂に少なくともポリエステル樹脂と活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体(以降プレポリマーと称する)を使用することが、トナーの低温定着性を向上させることに有効である事を確認したが、従来からの結着樹脂THF可溶分、結着樹脂クロロホルム可溶分による評価では必ずしも満足な結果が得られなかった。

【0019】

本発明者等が各有機溶剤可溶分のトナー性能に対する機能を評価した結果、THFに可溶性成分は、低分子量成分かつ非晶質成分であり、低温定着性に対して必要ではあるが着色剤分散性に最も必要不可欠な成分であること、及び、クロロホルムはTHFでは溶解が困難であるが低温定着性に最も有効な成分であるポリエステルの結晶性成分及び結晶性ポリエステルの溶解が可能であるという知見を得た。

【0020】

そこで本発明者等は、ポリエステル樹脂を製造する際の反応温度、反応時間、減圧度、3価以上単量体添加量を変更することにより、THF及びクロロホルムに対する可溶分を適宜調整し、低温定着性、耐高温オフセット性、着色剤分散性を高いレベルで維持する事が可能なポリエステル樹脂を探求した結果、THF可溶分が50~85重量%であり、かつ、クロロホルム不溶分が30重量%以下の両立が必要であることが判った。つまり、THF可溶分が50重量%未満では着色剤分散性が著しく悪化し、良好な画像が得られず、85重量%を超えた場合は高レベルの低温定着性が維持出来ない。また、クロロホルム不溶分が30重量%を超えると定着性が著しく損なわれ、目的とする低温定着性が得られない。

【0021】

また、ポリエステル樹脂のみで耐高温オフセット性を維持するためには3官能以上のカルボン酸またはアルコールを使用し、架橋構造の導入が必要であるが、この架橋構造は粉碎トナー製造工程における溶融混練のせん断シエアにより容易に切断されるが、重合トナーにおいては、この切断は起こらない。そのため、混練装置毎、トナー製造方法毎にポリエステル樹脂の設計を変える必要があるばかりでなく、生産安定性に問題があり、工業化は非常に困難である。

【0022】

そこで、本発明では耐高温オフセット性を付与する手段としてプレポリマーを用いてポリエステル樹脂を変性することにより、混練装置、製造方法に拘わらず安定した耐高温オフセット性を有する結着樹脂を得ることに成功した。耐オフセット性は、前述した低温定着性に影響を与えないクロロホルムを用いて着色剤を除くトナー自体の不溶分により低温定着性と合わせて評価できる。つまり、着色剤を除くトナー自体の不溶分が5重量%未満では、弾性体であるポリエステル樹脂の変性物が不足するため耐高温オフセット性が得られず、逆に60重量%を超えた場合は、低分子量成分及び結晶性成分が不足するため、低温定着性が得られない。

10

【0023】

すなわち、本発明者等は、確実に課題を解決するために鋭意検討し、結着樹脂成分であるポリエステル樹脂のTHF可溶分が50～85重量%、クロロホルム不溶分が0～30重量%、トナー自体のクロロホルム不溶分が下記式(1)を満たす場合に限り、低温定着性、耐高温オフセット性、着色剤分散性を満足するという結論に至った。

20

$$5 < (\text{クロロホルム不溶分} - \text{着色剤含有量}) < 60 (\text{重量}\%) \cdot \cdot \cdot \text{式}(1)$$

【0024】

本発明におけるTHF可溶分は以下のように測定される。

試料約1.0gを秤量し、これにTHF約50gを加えて、25℃で一昼夜溶解させた溶液を、まず、遠心分離で分け、秤量したJIS規格(P3801)5種Cの定量濾紙を用いて常温で濾過し、十分に乾燥させる。この時の濾紙残渣がTHF不溶分となるので、次式を用いて算出する。

$$\text{THF不溶分} = (\text{濾過後乾燥濾紙重量} - \text{濾過前濾紙重量}) \div \text{試料重量} \times 100 (\text{重量}\%)$$

30

$$\text{THF可溶分} = 100 - \text{THF不溶分} (\text{重量}\%)$$

【0025】

本発明のクロロホルム不溶分は以下のように測定される。

試料約1.0gを秤量し、これにクロロホルム約50gを加えて、25℃で一昼夜溶解させた溶液を、まず、遠心分離で分け、秤量したJIS規格(P3801)5種Cの定量濾紙を用いて常温で濾過し、十分に乾燥させる。この時の濾紙残渣がクロロホルム不溶分となるので、前述のTHF不溶分に準じて算出する。また、トナーのクロロホルム不溶分の場合は試料1.0gを秤量して同様の方法で行うが、濾紙残渣の中には着色剤が含まれるため、熱分析により別途求める。

40

【0026】

本発明者の更なる検討によれば、耐熱保存性を維持しつつ、より低温定着性を効果的に発揮し、プレポリマーによる変性後の耐オフセット性を付与するには、ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることが好ましい。これは、1,000未満ではオリゴマー成分が増加するため耐熱保存性が悪化し、30,000を超えると立体障害によりプレポリマーによる変性が不十分となり耐オフセット性が悪化するためである。

【0027】

本発明による分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により次のように測定される。40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.

50

6重量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50~200 μ l注入して測定する。試料の分子量測定に当たっては、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した。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 Co.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 のものをを用い、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。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0028】

また、低温定着性、耐高温オフセット性、着色剤分散性をバランスよく発揮するためには、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルの混合物を使用することが好ましい。非晶質ポリエステルは着色剤の分散に優れているが、より高レベルの低温定着には不十分であり、また、結晶性ポリエステルは低温定着に優れているが着色剤の分散において劣るため、ポリエステル中の非晶質ポリエステル成分比率を60~99重量%にすることが更に好ましい。

10

【0029】

非晶質ポリエステルにおいてTHFに不溶な成分は、ゲルと呼ばれる高分子量弾性体であるが、これは耐オフセット性に極めて効果の高い成分である。本発明では、プレポリマーによる変性により耐オフセット性を付与しているため、前述のゲル分は低温定着に対してマイナスの要因である。そのため、本発明の非晶質ポリエステルのTHF不溶分は低温定着性を損なわない範囲であることが好ましく、概ね、70~100重量%の範囲であることが好ましい。また、この非晶質ポリエステルのTHF可溶分の重量平均分子量を1,000~50,000に設計することが更に好ましい。これは、1,000未満ではオリゴマー成分が増加するため耐熱保存性が悪化し、50,000を超えると立体障害によりプレポリマーによる変性が不十分となり耐オフセット性が悪化するためである。

20

【0030】

また、非晶質ポリエステルの酸価を1.0~50.0(KOHmg/g)にすることにより、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、帯電安定性などのトナー特性をより高品位にすることが可能である。つまり、酸価が50.0(KOHmg/g)を超えると変性ポリエステルの伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、1.0(KOHmg/g)未満では、変性ポリエステルの伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。

30

【0031】

本発明の酸価の測定方法は、JIS K0070に準拠した方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又はTHF等の溶媒を用いる。

【0032】

本発明においては、変性後のポリエステルすなわち結着樹脂の主成分の耐熱保存性能は、変性前のポリエステルのガラス転移点に依存するため、非晶質ポリエステルのガラス転移点を35~65に設計することが好ましい。つまり、35未満では、耐熱保存性が不足し、65を超えると低温定着に悪影響を及ぼす。

40

【0033】

本発明のガラス転移点の測定は、理学電機社製のRigaku THERMOFLEX TG8110により、昇温速度10/minの条件にて測定される。

【0034】

本発明の更なる検討によれば、より低温定着性を発揮するための、結晶性ポリエステルのクロロホルム可溶分は60~100重量%が好ましく、このクロロホルム可溶分が60重量%未満であると、弾性体に近くなるため、低温定着性が僅かながら劣ることを見出した。また、前述の非晶質ポリエステルと同理由により、この結晶性ポリエステルのクロロホルム溶解分の重量平均分子量が1,500~25,000であることが好ましい。

【0035】

50

更に、前述の非晶質ポリエステルと同様の理由により、結晶性ポリエステルの酸価を 1 . 0 ~ 5 0 . 0 (K O H m g / g) にすることにより、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性というトナー特性をより高品位にすることが可能であり、さらに好ましくは、非晶質ポリエステルのガラス転移点を 5 0 ~ 1 3 5 に設計することが有効である。

【 0 0 3 6 】

本発明の更なる検討によれば、ポリエステル樹脂を変性するプレポリマーは低温定着性、耐高温オフセット性を実現するためには非常に重要な結着樹脂成分であり、その重量平均分子量は 3 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 が好ましい。すなわち、重量平均分子量が 3 , 0 0 0 未満では反応速度の制御が困難となり、製造安定性に問題が生じ始める。また、重量平均分子量が 2 0 , 0 0 0 を超えた場合には十分な変性ポリエステルが得られずに、耐オフセット性に影響を及ぼし始める。また、耐高温オフセット性には、変性ポリエステルに弾性を付与させることが最も重要であり、そのためにはプレポリマーが平均 2 官能以上であることが好ましい。つまり、平均 2 官能未満のプレポリマーにより変性した場合には、十分な弾性が得られずに、耐高温オフセット性に影響が出る。

10

【 0 0 3 7 】

本発明のさらなる検討によれば、トナー酸価は低温定着性、耐高温オフセット性に対して、結着樹脂酸価より重要な指標であることが判明した。本発明のトナー酸価は未変性ポリエステルの末端カルボキシル基に由来する。この未変性ポリエステルは、トナーとしての低温定着性（定着下限温度、ホットオフセット発生温度など）を制御するために、酸価を 0 . 5 ~ 4 0 . 0 (K O H m g / g) にする事が好ましい。つまり、トナー酸価が 4 0 . 0 (K O H m g / g) を超えると変性ポリエステルの伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、0 . 5 (K O H m g / g) 未満では、変性ポリエステルの伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。

20

【 0 0 3 8 】

本発明のトナーのガラス転移点は低温定着性、耐熱保存性、高耐久性を得るために 4 0 ~ 7 0 が好ましい。つまり、ガラス転移点が 4 0 未満では現像機内でのプロッキングや感光体へのフィルミングが発生し易くなり、また、7 0 を超えた場合には低温定着性が悪化しやすくなる。

【 0 0 3 9 】

本発明のトナーの、体積平均粒径 (D_v) は 3 ~ 8 μm であることが好ましく、また、その個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) は $D_v / D_n = 1 . 2 5$ であることが、さらに好ましい。 D_v / D_n をこのように規定することにより、高解像度、高画質のトナーを得ることが可能となる。また、より高品質の画像を得るには、トナーの体積平均粒径 (D_v) を 3 ~ 7 μm にし、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) を $D_v / D_n = 1 . 2 0$ にし、且つ 3 μm 以下の粒子を個数%で 1 ~ 1 0 個数%にするのがよく、より好ましくは、体積平均粒径を 3 ~ 6 μm にし、 D_v / D_n を $D_v / D_n = 1 . 1 5$ にするのがよい。このようなトナーは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期に亘るトナーの収支が行われても、現像剤中でのトナーの粒子径変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

30

40

【 0 0 4 0 】

本発明のトナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンター T A - II 型を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研社製) と、 P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター (N E C 製) とを接続して測定した。

【 0 0 4 1 】

本発明のトナーは特定の形状と形状の分布を有することが好ましく、平均円形度が 0 . 9 4 未満では、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られ難い。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、 C C D カメラで光学的

50

に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.94~1.00のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに好ましい。

【0042】

本発明のトナーの平均円形度はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子株式会社製）により計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、分散液濃度を3000~1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

10

【0043】

本発明のトナーは、BET比表面積が1.0~6.0(m^2/g)であることが好ましく、BET比表面積が1.0(m^2/g)未満では粗大粒子の存在や添加剤の内包により、また、6.0(m^2/g)を超えた場合は微細粒子の存在、添加剤の浮出し、表面の凹凸により画質に影響が現れやすい。

【0044】

本発明のトナーのBET比表面積はユアサアイオニクス製NOVAシリーズなどJIS規格(Z8830及びR1626)に対応可能な機器を用いて測定することによって得られる。

20

【0045】

本発明のトナーは、通常の粉砕法による製造も可能であるが、熔融混練によるせん断シエアや加熱による温度履歴の影響を受けない環境において最も安定した性能を発揮するため、前述のような履歴を全く受けない環境で製造されることが好ましい。すなわち、有機溶媒中で、少なくともポリエステル樹脂、プレポリマー、着色剤、ワックスを溶解または分散させ、該溶液または分散液を水系溶媒中で分散させ、プレポリマーを反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであることが好ましい。

【0046】

さらには、本発明に用いるトナーを製造する方法は、無機微粒子及び/又はポリマー微粒子を含む水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAを、アミンBと反応させる高分子量化工程を含むことが好ましい。

30

【0047】

次に、本発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する。

本発明で用いられるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によって通常得られるものである。該アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、及びビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他二価のアルコール単量体、三価以上の多価アルコール単量体を挙げることができる。また、カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の二価の有機酸単量体、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、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。

40

【0048】

本発明で用いられるプレポリマーは、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーAが好ましく、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)の重縮合物でかつ

50

活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（PIC）と反応させることによって得ることができる。この場合、ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0049】

前記ポリオール（PO）としては、ジオール（DIO）および3価以上のポリオール（TO）が挙げられ、（DIO）単独、又は（DIO）と少量の（TO）の混合物が好ましい。ジオール（DIO）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（TO）としては、3～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0050】

前記ポリカルボン酸（PC）としては、ジカルボン酸（DIC）および3価以上のポリカルボン酸（TC）が挙げられ、（DIC）単独、および（DIC）と少量の（TC）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（DIC）としては、アルケレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸（TC）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（PC）としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（PO）と反応させてもよい。

【0051】

ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシ基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0052】

前記ポリイソシアネート（PIC）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香族脂肪族ジイソシアネート（, , , -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでプロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0053】

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーを得る場合、ポリイソシアネート(PIC)と活性水素を有するポリエステル系樹脂(PE)との比率は、イソシアネート基[NC O]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]との当量比[NC O]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。末端にイソシアネート基を有するプレポリマーA中のポリイソシアネート(PIC)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。

【0054】

前記アミンBとしては、ポリアミン及び/又は活性水素含有基を有するアミン類が用いられる。この場合の活性水素含有基には、水酸基やメルカプト基が包含される。このようなアミンには、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

10

【0055】

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'ジミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

20

【0056】

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミンBのうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

30

【0057】

さらに、プレポリマーAとアミンBとを反応させる場合、必要により伸長停止剤を用いてポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、活性水素含有基を有しないモノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。その添加量は、生成するウレア変性ポリエステルに所望する分子量との関係で適宜選定される。

【0058】

アミンBとイソシアネート基を有するプレポリマーAとの比率は、イソシアネート基を有するプレポリマーA中のイソシアネート基[NC O]と、アミンB中のアミノ基[NHx](xは1~2の数を示す)の当量比[NC O]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。

40

【0059】

本発明においては、前述したポリエステル樹脂及びプレポリマーを結着樹脂として含有し、トナー自体のクロロホルム不溶分が前述した範囲内であれば、ポリエステル樹脂以外の樹脂も、ブレンド使用において結着樹脂として使用できる。

【0060】

ポリエステル樹脂以外の使用可能な樹脂を例示すると、次のようなものを挙げることができる。ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ-メチルスチレン、スチレン/クロ

50

ロスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/塩化ビニル共重合体、スチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体（スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン/メタクリル酸エステル共重合体（スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン/p-クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む単独重合体又は共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン/酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン/エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂。

10

【0061】

これらの樹脂の製造法は、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

【0062】

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G
 ）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オ
 イルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジ
 ンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、パルカンファストイエロー
 （5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローB
 GL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミ
 ュウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイ
 セーレッド、パラクロロオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG
 、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレ
 ッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベル
 カンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネ
 ントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5
 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー
 10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレ
 キB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマ
 ルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロ
 ームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルト
 ブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリ
 アブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイ
 ブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノ
 ンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫
 40
 、ジオキサバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリー
 ーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフト
 ールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ
 、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及
 びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、
 好ましくは3～10重量%である。

30

40

【0063】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。
 マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂とし
 ては、前述したポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビ

50

ニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン - p - クロロスチレン共重合体、スチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、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 - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

10

20

30

40

50

【0064】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練することにより得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0065】

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18 - オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0066】

本発明において用いるワックスの融点は、通常40～160であり、好ましくは50～120、さらに好ましくは60～90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0067】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン

、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブル-PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0068】

本発明における荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、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、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0069】

本発明のトナーの流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5重量%であることが好ましく、特に0.01~2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0070】

この他 高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0071】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0072】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフ

リー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0073】

更に、本発明のトナーは磁性体を含有した磁性トナーとして用いることができ、トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、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あるいはこれら金属のアルミニウム、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およびその混合物などが挙げられる。特にマグネタイトが磁気特性の点で好ましい。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約15~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し20~100重量部である。

10

【0074】

本発明のトナーは、一成分現像剤としても、キャリアと組み合わせてなる二成分現像剤としても用いることができる。本発明のトナーを二成分現像剤として使用する場合はキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理したものなどが挙げられる。本発明におけるキャリアにコーティングし得る樹脂粉末としては、スチレン-アクリル共重合体、シリコーン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等がある。スチレン-アクリル共重合体の場合は、30~90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。また、本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含有してもよい。

20

【実施例】

【0075】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

30

【0076】

[実施例1]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物690部、テレフタル酸268部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(A)を得た。得られた非晶質ポリエステルのTHF溶解分は85重量%、クロロホルム不溶解分5重量%、THF可溶分の重量平均分子量6,000、酸価10KOHmg/g、ガラス転移点48であった。

【0077】

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール520部、フマル酸600部、無水トリメリット酸70部、ヒドロキノン0.3部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら1時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(B)を得た。得られた結晶性ポリエステルのTHF溶解分は5重量%、クロロホルム不溶解分0重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量5,500、酸価8KOHmg/g、ガラス転移点85であった。

40

【0078】

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサ

50

イド2モル付加物795部、イソフタル酸200部、テレフタル酸65部、及びジブチルチンオキサイドを2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で8時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行い、プレポリマー(a)を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は5,000、平均官能基数は2.25であった。

【0079】

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒及び温度計のついて反応槽中にイソホロジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

10

【0080】

(トナーの製造例)

ポリエステル(A)76部、ポリエステル(B)4部、プレポリマー(a)20部、ケチミン化合物(1)2部、脱遊離脂肪酸型カルナバワックス5部、カーボンブラック(#44:三菱化学製)10部、含金属アゾ化合物1部をヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル、風力分級機を用いて粉碎分級し、体積平均粒径6.8µmのトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5部を添加混合し、最終的なトナー(T1)とした。

【0081】

20

[実施例2]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸270部、無水トリメリット酸10部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(C)を得た。得られた非晶質ポリエステルのTHF溶解分は75重量%、クロロホルム不溶解分17重量%、THF可溶分の重量平均分子量30,000、酸価2KOHmg/g、ガラス転移点58であった。

【0082】

30

(トナーの製造例)

ビーカー内にプレポリマー(a)14.3部、ポリエステル(C)52部、ポリエステル(B)3部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌溶解した。次いで別途、離型剤であるライスワックス10部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、酢酸エチルを100部ビーズミルに入れ30分間、分散した。2つの液を混合し、TK式ホモミキサーを用いて12000rpmの回転数で5分攪拌した後、ビーズミルで10分間分散処理した。これをトナー材料油性分散液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水306部、リン酸三カルシウム10%懸濁液265部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、この水分散液(1)に上記トナー材料油性分散液(1)及びケチミン化合物(1)2.7部を加え、30分攪拌を続けながら反応させた。反応後の分散液(粘度:3500mP·s)を減圧下1.0時間以内に50

40

以下の温度で有機溶剤を除去した後、濾別、洗浄、乾燥し、次いで風力分級し、球形状のトナー母体を得た。得られた母体粒子100部、帯電制御剤(オリエント化学社製ボントロンE-84)0.25部をQ型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を50m/secに設定して混合処理した。この場合、その混合操作は、2分間運転、1分間休止を5サイクル行い、合計の処理時間を10分間とした。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5部添加し、混合処理した。この場合、その混合操作は、周速を15m/secとして30秒混合1分間休止を5サイクル行ない、最終的なトナー(T2)を得た。

【0083】

50

[実施例 3]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 670 部、テレフタル酸 300 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で 10 時間縮合反応した。次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 3 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (D) を得た。得られた非晶質ポリエステルの THF 溶解分は 88 重量%、クロロホルム不溶解分 0 重量%、THF 可溶分の重量平均分子量 6,000、酸価 35 KOHmg/g、ガラス転移点 52 であった。

【 0084 】

(トナーの製造例)

ポリエステル (C) の代わりに、ポリエステル (D) を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T3) を得た。

【 0085 】

[実施例 4]

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 795 部、イソフタル酸 200 部、テレフタル酸 65 部、及びジブチルチンオキサイドを 2 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で 8 時間縮合反応した。次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 5 時間反応を継続した後に 80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 150 部と 2 時間反応を行い、プレポリマー (b) を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は 5,000、平均官能基数は 2.00 であった。

【 0086 】

(トナーの製造例)

プレポリマー (a) の代わりに、プレポリマー (b) を、ポリエステル (C) の代わりにポリエステル (A) を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T4) を得た。

【 0087 】

[実施例 5]

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (A) 44 部、ポリエステル (B) 11 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T5) を得た。

【 0088 】

[実施例 6]

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (A) 35 部、ポリエステル (B) 20 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T6) を得た。

【 0089 】

[実施例 7]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール 520 部、フマル酸 610 部、無水トリメリット酸 75 部、ハイドロキノン 0.3 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175 で 6 時間縮合反応した。次いで 5 ~ 10 mmHg の減圧下で脱水しながら 2 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (E) を得た。得られた結晶性ポリエステルの THF 溶解分は 2 重量%、クロロホルム不溶解分 25 重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量 13,000、酸価 9 KOHmg/g、ガラス転移点 125 であった。

【 0090 】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (A) 44 部、ポリエステル (E) 11 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T7) を得た。

10

20

30

40

50

【0091】

[実施例8]

(ポリエステル製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール520部、フマル酸628部、無水トリメリット酸70部、ハイドロキノン0.3部を投入し、常圧窒素気流下のもと、155で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら1時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(F)を得た。得られた結晶性ポリエステルのTHF溶解分は4重量%、クロロホルム不溶解分5重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量5,700、酸価30KOHmg/g、ガラス転移点90であった。

10

【0092】

(トナー製造例)

ポリエステル(A)60部、ポリエステル(B)20部、プレポリマー(a)20部、ケチミン化合物(1)2部、脱遊離脂肪酸型カルナバワックス5部、カーボンブラック(#44:三菱化学製)10部、含金属アゾ化合物1部をヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル、風力分級機を用いて粉碎分級し、体積平均粒径4.8μmのトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5部を添加混合し、最終的なトナー(T8)とした。

20

【0093】

[実施例9]

(プレポリマー製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物795部、イソフタル酸200部、テレフタル酸65部、及びジブチルチンオキサイドを2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で8時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート175部と3時間反応を行い、プレポリマー(c)を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は11,000、平均官能基数は2.25であった。

30

【0094】

(トナー製造例)

プレポリマー(a)の代わりに、プレポリマー(c)を、ポリエステル(C)の代わりにポリエステル(A)を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T9)を得た。

【0095】

上記のようにして得られたトナーT1~T9のポリエステル、プレポリマーに関する物性を表1~表2に示す。

【0096】

【表 1】

表 1

樹脂	THF 可溶分	クロロホルム 可溶分	THF 可溶分 Mw	クロロホルム 可溶分 Mw	ブレポリマー Mw	ブレポリマー 平均官能基数	酸価	ガラス転移点
非晶質ポリエステル								
ポリエステル(A)	85	95	6,000	—	—	—	10	48
ポリエステル(C)	75	83	30,000	—	—	—	2	58
ポリエステル(D)	88	100	6,000	—	—	—	35	52
結晶性ポリエステル								
ポリエステル(B)	5	100	—	5,500	—	—	8	85
ポリエステル(E)	2	75	—	13,000	—	—	9	125
ポリエステル(F)	4	95	—	5,700	—	—	30	90
ブレポリマー								
ブレポリマー(a)	—	—	—	—	5,000	2.25	—	—
ブレポリマー(b)	—	—	—	—	5,000	2.00	—	—
ブレポリマー(c)	—	—	—	—	11,000	2.25	—	—

10

20

30

40

【表 2】

表2 ()内の数値はポリエステル樹脂中の重量%である。

トナー	非晶質 ポリエステル	結晶性 ポリエステル	プレポリマー	ポリエステル THF 可溶分	ポリエステル クロロホルム 不溶分	ポリエステル Mw	トナー-クロロホルム 不溶分-着色剤 含有量
トナー(T1)	A(95)	B(5)	a	81	5	6,000	20
トナー(T2)	C(95)	B(5)	a	75	17	30,000	35
トナー(T3)	D(95)	B(5)	a	84	0	6,000	20
トナー(T4)	A(95)	B(5)	b	80	5	6,000	8
トナー(T5)	A(80)	B(20)	a	70	4	5,900	41
トナー(T6)	A(64)	B(36)	a	58	3	5,800	53
トナー(T7)	A(80)	E(20)	a	69	11	7,200	43
トナー(T8)	A(80)	F(20)	a	70	5	5,900	40
トナー(T9)	A(95)	B(5)	c	81	5	6,000	23

10

20

30

40

【0098】

[評価]

実施例1～9で得られたトナーT1～T9を用いて、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性について評価した。

実施例におけるトナー評価項目及び評価方法を下記に示すと共に、評価結果を表3に示す。

【0099】

50

(定着性評価)

定着ローラーとしてテフロン(登録商標)ローラーを使用した(株)リコー製複写機MF2200定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行なった。定着温度を変化させてコールドオフセット温度(定着下限温度)とホットオフセット温度(耐ホットオフセット温度)を求めた。従来の低温定着トナーの定着下限温度は140~150程度である。なお、低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を120~150mm/sec、面圧1.2Kg/cm²、ニップ幅3mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を50mm/sec、面圧2.0Kg/cm²、ニップ幅4.5mmと設定した。各特性評価の基準は以下の通りである。

【0100】

<低温定着性(5段階評価)>

(良) : 130 未満、 : 130~139、 : 140~149、 : 150~159、 x : 160 以上(悪)

<ホットオフセット性(5段階評価)>

(良) : 201 以上、 : 200~191、 : 190~181、 : 180~171、 x : 170 以下(悪)

【0101】

(耐熱保存性評価)

トナー試料20gを20mlのガラス瓶に入れ、50回程度ガラス瓶をタッピングし試料を密に固めた後、50の高温槽に24時間放置し、その後針入度試験器を用いて針入度を以下のように求めた。

(良) : 貫通、 : ~26mm、 25~21mm、 : 20~16mm、 x : 15mm以下(悪)

【0102】

(着色剤分散性評価)

透過式光学顕微鏡を用い、1000倍の倍率で、トナー粒子内の着色剤の分散を目視にて評価した。

(良) : 粒子内に着色剤が一次粒子レベルで均一に分散している。

: 粒子内に着色剤2凝集体が3点以内で認められるが均一に分散している。

: 粒子内に2次凝集体は認められないが着色剤の分散が不均一である。

: 粒子内に着色剤2次凝集体が3点を超えて存在し、分散が不均一である。(悪)x

: 粒子内に着色剤2次凝集体が無数に存在し、明らかに分散が不均一である。

【0103】

10

20

30

【表 3】

トナー	酸価	ガラス転移点	Dv	Dv/Dn	平均円形度	BET	低温定着	耐オフセット	保存性	着色剤分散性
実施例1 トナー(T1)	9.5	47.2	6.8	1.13	0.96	15	○ (132°C)	○ (195°C)	○ (15mm)	○
実施例2 トナー(T2)	1.7	54.0	5.9	1.20	0.98	1.9	○ (137°C)	□ (185°C)	◎ (貫通)	◎
実施例3 トナー(T3)	31.3	51.2	4.5	1.23	0.95	3.1	◎ (115°C)	◎ (205°C)	◎ (貫通)	◎
実施例4 トナー(T4)	8.0	47.3	7.3	1.08	0.96	2.5	◎ (115°C)	□ (185°C)	○ (15mm)	◎
実施例5 トナー(T5)	7.0	53.1	5.0	1.15	0.94	5.4	○ (132°C)	◎ (210°C)	◎ (貫通)	○
実施例6 トナー(T6)	6.8	59.0	5.1	1.13	0.98	2.8	□ (140°C)	◎ (220°C)	◎ (貫通)	□
実施例7 トナー(T7)	7.5	62.8	3.9	1.05	0.99	2.7	○ (135°C)	◎ (210°C)	◎ (貫通)	○
実施例8 トナー(T8)	12.6	55.0	4.8	1.16	0.96	4.5	○ (135°C)	○ (200°C)	◎ (貫通)	○
実施例9 トナー(T9)	8.9	46.9	5.3	1.10	0.96	3.6	◎ (115°C)	◎ (205°C)	○ (18mm)	○

表 3 実施例

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

[比較例 1]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸270部、無水トリメリット酸12.0部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら7時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(G)を得た。得られた非晶質ポリエステルのTHF溶解分は72重量%、クロロホルム不溶解分25重量%、THF可溶分の重量平均分子量38,000、酸価11KOHmg/g、ガラス転移点53であった。

【0105】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル(G)34部、ポリエステル(B)21部を使用する以外は製造例2と同様にしてトナー(T10)を得た。

【0106】

[比較例2]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸270部、無水トリメリット酸10.5部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら7時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(H)を得た。得られた非晶質ポリエステルのTHF溶解分は72重量%、クロロホルム不溶解分27重量%、THF可溶分の重量平均分子量43,000、酸価5KOHmg/g、ガラス転移点56であった。

10

【0107】

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール520部、フマル酸610部、無水トリメリット酸78部、ハイドロキノロン0.2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら2時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(I)を得た。得られた結晶性ポリエステルのTHF溶解分は23重量%、クロロホルム不溶解分35重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量15,000、酸価6KOHmg/g、ガラス転移点127であった。

20

【0108】

(トナーの製造例)ポリエステル成分に、ポリエステル(H)34部、ポリエステル(I)21部を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T11)を得た。

【0109】

[比較例3]

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物640部、ペンタエリスリトール50部、イソフタル酸200部、テレフタル酸65部、及びジブチルチンオキサイドを2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で8時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら6時間反応を継続した後に80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート195部と3時間反応を行い、プレポリマー(d)を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は13,000、平均官能基数は2.60であった。

30

【0110】

(トナーの製造例)

ポリエステル(A)80部、プレポリマー(d)20部、ケチミン化合物(1)2部、脱遊離脂肪酸型カルナバワックス5部、カーボンブラック(#44:三菱化学製)10部、含金属アゾ化合物1部をヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル、風力分級機を用いて粉碎分級し、体積平均粒径5.3μmのトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5部を添加混合し、最終的なトナー(T12)とした。

40

【0111】

[比較例4]

(トナーの製造例)

ポリエステル(C)の代わりに、ポリエステル(G)を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T13)を得た。

【0112】

50

[比較例 5]

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (A) 31 部、ポリエステル (B) 24 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T 14) を得た。

【 0 1 1 3 】

[比較例 6]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 690 部、テレフタル酸 255 部、無水トリメリット酸 13.5 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で 10 時間縮合反応した。次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 8 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (J) を得た。得られた非晶質ポリエステルの THF 溶解分は 65 重量%、クロロホルム不溶解分 30 重量%、THF 可溶分の重量平均分子量 46,000、酸価 7 KOH mg / g、ガラス転移点 59 であった。

10

【 0 1 1 4 】

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール 520 部、フマル酸 510 部、無水トリメリット酸 58 部、ハイドロキノン 0.3 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175 で 6 時間縮合反応した。次いで 5 ~ 10 mmHg の減圧下で脱水しながら 2 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (K) を得た。得られた結晶性ポリエステルの THF 溶解分は 33 重量%、クロロホルム不溶解分 0 重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量 1,800、酸価 15 KOH mg / g、ガラス転移点 52 であった。

20

【 0 1 1 5 】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (J) 34 部、ポリエステル (K) 21 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T 15) を得た。

【 0 1 1 6 】

[比較例 7]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 600 部、ジエチレングリコール 30 部、テレフタル酸 260 部、無水トリメリット酸 22 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で 10 時間縮合反応した。次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 8 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (L) を得た。得られた非晶質ポリエステルの THF 溶解分は 85 重量%、クロロホルム不溶解分 5 重量%、THF 可溶分の重量平均分子量 51,000、酸価 4 KOH mg / g、ガラス転移点 60 であった。

30

【 0 1 1 7 】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル (L) 34 部、ポリエステル (K) 21 部を使用する以外は実施例 2 と同様にしてトナー (T 16) を得た。

40

【 0 1 1 8 】

[比較例 8]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 670 部、テレフタル酸 300 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、230 で 12 時間縮合反応した。次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 1 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (M) を得た。得られた非晶質ポリエステルの THF 溶解分は 84 重量%、クロロホルム不溶解分 2 重量%、THF 可溶分の重量平均分子量 10,000、酸価 51 KOH mg / g、ガラス転移点 61 であった。

【 0 1 1 9 】

50

(トナーの製造例)

ポリエステル(C)の代わりに、ポリエステル(M)を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T17)を得た。

【0120】

[比較例9]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物670部、テレフタル酸300部を投入し、常圧窒素気流下のもと、230で12時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら2時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(N)を得た。得られた非晶質ポリエステルのTHF溶解分は87重量%、クロロホルム不溶解分8重量%、THF可溶分の重量平均分子量13,000、酸価38KOHmg/g、ガラス転移点69であった。

10

【0121】

(トナーの製造例)

ポリエステル(C)の代わりに、ポリエステル(N)を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T18)を得た。

【0122】

[比較例10]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール520部、フマル酸585部、無水トリメリット酸87部、ヒドロキノン0.2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら2時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(O)を得た。得られた結晶性ポリエステルのTHF溶解分は12重量%、クロロホルム不溶解分45重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量20,000、酸価25KOHmg/g、ガラス転移点100であった。

20

【0123】

(トナーの製造例)ポリエステル成分に、ポリエステル(A)52部、ポリエステル(O)3部を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T19)を得た。

【0124】

[比較例11]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール435部、エチレングリコール65部、フマル酸570部、無水トリメリット酸50部、ヒドロキノン0.3部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら2時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(P)を得た。得られた結晶性ポリエステルのTHF溶解分は15重量%、クロロホルム不溶解分25重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量28,000、酸価20KOHmg/g、ガラス転移点120であった。

30

【0125】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル(A)52部、ポリエステル(P)3部を使用する以外は実施例2と同様にしてトナー(T20)を得た。

【0126】

[比較例12]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール520部、フマル酸650部、無水トリメリット酸70部、ヒドロキノン0.3部を投入し、常圧窒素気流下のもと、155で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら1時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(Q)を得た。得られた

40

50

結晶性ポリエステルの特 H F 溶解分は 8 重量%、クロロホルム不溶解分 20 重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量 7,000、酸価 55 KOH mg / g、ガラス転移点 95 であった。

【0127】

(トナーの製造例) ポリエステル成分に、ポリエステル(A) 52部、ポリエステル(Q) 3部を使用する以外は実施例2と同様にトナー(T21)を得た。

【0128】

[比較例13]

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール435部、エチレングリコール65部、フマル酸610部、無水トリメリット酸50部、ヒドロキノン0.3部を投入し、常圧窒素気流下のもと、175 で6時間縮合反応した。次いで5~10mmHgの減圧下で脱水しながら2時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(R)を得た。得られた結晶性ポリエステルの特 H F 溶解分は5重量%、クロロホルム不溶解分25重量%、クロロホルム可溶分の重量平均分子量24,000、酸価40 KOH mg / g、ガラス転移点140 であった。

【0129】

(トナーの製造例)

ポリエステル成分に、ポリエステル(A) 52部、ポリエステル(R) 3部を使用する以外は実施例2と同様にトナー(T22)を得た。

【0130】

[比較例14]

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物795部、イソフタル酸210部、テレフタル酸75部、及びジブチルチンオキシドを2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で8時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート180部と3時間反応を行い、プレポリマー(e)を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は22,000、平均官能基数は2.25であった。

【0131】

(トナーの製造例)

プレポリマー(a)の変わりに、プレポリマー(e)を、ポリエステル(C)の変わりにポリエステル(A)を使用する以外は実施例2と同様にトナー(T23)を得た。

【0132】

[比較例15]

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物795部、イソフタル酸200部、テレフタル酸65部、及びジブチルチンオキシドを2部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210 で8時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート150部と2時間反応を行い、プレポリマー(f)を得た。得られたプレポリマーの重量平均分子量は5,000、平均官能基数は1.75であった。

【0133】

(トナーの製造例)

プレポリマー(a)の変わりに、プレポリマー(f)を、ポリエステル(C)の変わりにポリエステル(A)を使用する以外は実施例2と同様にトナー(T24)を得た。

【0134】

比較例のT10~T24のトナーのポリエステル、プレポリマーに関する物性を表4~

表 5 に示す。

【 0 1 3 5 】

【 表 4 】

表 4

樹脂	THF 可溶分	クロロホルム 可溶分	THF 可溶分 Mw	クロロホルム 可溶分 Mw	プレポリマー Mw	プレポリマー 平均官能基数	酸価	ガラス転移点
ポリエステル(G)	72	75	38,000	—	—	—	11	53
ポリエステル(H)	72	73	43,000	—	—	—	5	56
ポリエステル(I)	23	65	—	15,000	—	—	6	127
ポリエステル(J)	65	70	46,000	—	—	—	7	59
ポリエステル(K)	33	100	—	1,800	—	—	15	52
ポリエステル(L)	85	95	51,000	—	—	—	4	60
ポリエステル(M)	84	98	10,000	—	—	—	51	61
ポリエステル(N)	87	92	13,000	—	—	—	38	69
ポリエステル(O)	12	55	—	20,000	—	—	25	100
ポリエステル(P)	15	75	—	28,000	—	—	20	120
ポリエステル(Q)	8	80	—	7,000	—	—	55	95
ポリエステル(R)	5	75	—	24,000	—	—	40	140
プレポリマー(d)	—	—	—	—	13,000	2.60	—	—
プレポリマー(e)	—	—	—	—	22,000	2.25	—	—
プレポリマー(f)	—	—	—	—	5,000	1.75	—	—

10

20

30

40

【 0 1 3 6 】

【表 5】

表 5 ()内の数値はポリエステル樹脂中の重量%である。

トナー	非晶質 ポリエステル	結晶性 ポリエステル	プレポリマー	ポリエステル THF 溶解分	ポリエステル クロロホルム 不溶分	ポリエステル Mw	トナー-クロロホルム 不溶分-着色剤 含有量
トナー-(T10)	G(62)	E(38)	a	45	25	27,000	45
トナー-(T11)	H(62)	I(38)	a	55	31	29,000	48
トナー-(T12)	A(100)	-	d	85	5	6,000	65
トナー-(T13)	G(95)	B(5)	a	69	24	35,000	8
トナー-(T14)	A(57)	B(43)	a	51	3	5,700	15
トナー-(T15)	J(62)	K(38)	a	53	18	28,000	38
トナー-(T16)	L(62)	K(38)	a	65	3	29,000	30
トナー-(T17)	M(95)	B(5)	a	80	2	10,000	15
トナー-(T18)	N(95)	B(5)	a	83	8	13,000	15
トナー-(T19)	A(95)	O(5)	a	81	7	7,100	12
トナー-(T20)	A(95)	P(5)	a	82	6	7,200	13
トナー-(T21)	A(95)	Q(5)	a	80	6	6,100	12
トナー-(T22)	A(95)	R(5)	a	81	6	6,900	13
トナー-(T23)	A(95)	B(5)	e	81	5	6,000	28
トナー-(T24)	A(95)	B(5)	f	81	5	6,000	4

10

20

30

40

【 0 1 3 7 】

[評価]

比較例 1 ~ 15 で得られたトナー T 1 0 ~ 2 4 を用いて、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性について評価した。評価項目及び評価方法は、実施例に準じて行った。

比較例のトナーについての評価結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 8 】

50

【表6】

比較例	トナー	酸価	ガラス転移点	Dv	Dv/Dn	平均円形度	BET	低温定着	耐オフセット	保存性	着色剤分散性
比較例 1	トナー(T10)	10.5	51.2	5.0	1.12	0.98	2.7	△(155℃)	□(185℃)	◎(貫通)	×
比較例 2	トナー(T11)	5.1	73.5	4.8	1.15	0.98	2.3	×	□(185℃)	◎(貫通)	□
比較例 3	トナー(T12)	9.2	47.8	5.3	1.08	0.97	3.0	×	◎(220℃)	○(15mm)	◎
比較例 4	トナー(T13)	10.8	53.0	5.0	1.15	0.97	1.9	×	△(180℃)	◎(貫通)	◎
比較例 5	トナー(T14)	8.5	62.1	8.3	1.20	0.96	3.5	□(145℃)	○(195℃)	◎(貫通)	△
比較例 6	トナー(T15)	8.5	54.5	3.9	1.18	0.95	5.0	□(145℃)	□(190℃)	◎(貫通)	□
比較例 7	トナー(T16)	5.8	55.3	6.8	1.10	0.99	2.5	□(140℃)	□(185℃)	◎(貫通)	□
比較例 8	トナー(T17)	45.2	60.5	7.5	1.08	0.97	1.5	◎(125℃)	□(185℃)	◎(貫通)	◎
比較例 9	トナー(T18)	37.0	67.2	5.0	1.19	0.97	4.3	□(145℃)	○(195℃)	◎(貫通)	◎
比較例 10	トナー(T19)	10.6	52.0	4.3	1.28	0.94	5.3	□(140℃)	□(185℃)	□(23mm)	□
比較例 11	トナー(T20)	10.1	53.8	5.2	1.22	0.92	6.3	□(140℃)	○(195℃)	◎(貫通)	□
比較例 12	トナー(T21)	12.0	51.8	4.8	1.16	0.96	2.5	◎(120℃)	□(185℃)	◎(貫通)	◎
比較例 13	トナー(T22)	11.3	54.2	6.7	1.19	0.97	3.2	□(145℃)	○(195℃)	◎(貫通)	◎
比較例 14	トナー(T23)	9.7	46.9	5.5	1.10	0.97	1.9	◎(120℃)	□(185℃)	□(22mm)	◎
比較例 15	トナー(T24)	9.7	49.0	2.9	1.18	0.94	5.7	◎(115℃)	×	□(23mm)	□

表6 比較例

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0139】

本発明の静電荷像現像用トナーは低温定着性に加えて耐高温オフセット性、耐熱保存性、着色剤分散性を十分に有するので、電子写真や静電記録用トナーとして利用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 大木 正啓
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 高田 毅
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 田中 千秋
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 渡邊 真弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山田 雅英
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 AB03 CA08 CA13 CA14 CA17 EA03 EA05
EA06 EA07 EA10