

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4594036号
(P4594036)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381

請求項の数 6 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2004-313256 (P2004-313256)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成16年10月28日(2004.10.28)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(65) 公開番号	特開2006-126384 (P2006-126384A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成18年5月18日(2006.5.18)	(72) 発明者	堀田 洋二郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成19年10月18日(2007.10.18)	(72) 発明者	橋本 昭 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】 イエロートナー及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーにおいて、C.I. Pigment Yellow 74とC.I. Solvent Yellow 162を含有し、該結着樹脂100質量部に対するC.I. Pigment Yellow 74の含有量をX質量部、C.I. Solvent Yellow 162の含有量をY質量部としたときに、Xが1~10の範囲であり、Yが0.5~8の範囲であり、XとYとの和が2~13の範囲であり、粉体状態における明度L*がL* > 83を満足し、且つ色度b*が100 < b* < 120を満足することを特徴とするイエロートナー。

【請求項2】

該イエロートナーの粘弾性特性において、温度80 における貯蔵弾性率(G' 80)が1 × 10⁵ ~ 1 × 10⁸ (Pa)の範囲で、温度160 における貯蔵弾性率(G' 160)が1 × 10¹ ~ 1 × 10⁴ (Pa)の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のイエロートナー。

【請求項3】

該イエロートナーの粘弾性特性において、温度120 ~ 150 における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比(G'' / G' = tan)の値が0.5 ~ 5であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のイエロートナー。

【請求項4】

第1の結着樹脂、着色剤及び水を少なくとも含む混合物を加熱混練して第1の混練物で

ある着色剤マスターバッチを得、第2の結着樹脂及び前記着色剤マスターバッチを少なくとも含有するトナー原料混合物を熔融混練し、第2の混練物を得る第2の熔融混練工程と、前記第2の混練物を粉碎する粉碎工程とを有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のイエロートナー。

【請求項5】

該第1の混練物を含水率2～25質量%となるように水分量を調整除去して含水着色剤マスターバッチを得る第1の熔融混練工程を有することを特徴とする請求項4に記載のイエロートナー。

【請求項6】

加熱部材と加圧部材の間に被加熱部材を挟持搬送する加熱定着装置で、該被加熱部材がフィルムであり、該被加熱部材に記録材を介して該加圧部材を押圧しながら該記録材上のトナー画像を加熱加圧定着して該記録材に定着画像を形成する画像形成方法において、トナーとして、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーを用い、該トナーがC.I. Pigment Yellow 74とC.I. Solvent Yellow 162を含有し、該結着樹脂100質量部に対するC.I. Pigment Yellow 74の含有量をX質量部、C.I. Solvent Yellow 162の含有量をY質量部としたときに、Xが1～10の範囲であり、Yが0.5～8の範囲であり、XとYとの和が2～13の範囲であり、粉体状態における明度 L^* が $L^* > 83$ を満足し、且つ色度 b^* が $100 < b^* < 120$ を満足することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、およびトナージェット法の如き画像形成方法に用いられるイエロートナー及びそれを用いた記録媒体上に画像を形成する画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フルカラー複写装置やプリンターにおいては、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーなどを用い、減色混合作用を利用して各色のトナーを重ね合わせることで現像し、現像により形成された各色のトナー画像を普通紙やオーバーヘッドプロジェクター用シート(OHT)等の転写材上に最終的に重ね合わせて転写し、転写材上に重ね合わせたトナー画像を転写材に定着させることで所望のカラー画像を形成している。

【0003】

最近の電子写真においては小型化、省エネ化が益々求められてきている。その中で、トナーに離型剤を含有させることにより、定着器のオイル塗布機構を取り除くことで装置の小型化に寄与してきた。また最近では省エネなどの観点から、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法が一つの有効な手段として挙げられる。フィルムを介した加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成したフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行うものである。しかしながらこの方法では、フィルムのよじれや耐久性から、熱ローラー定着ほど圧力をかけて定着できない。さらには定着フィルムの熱容量がローラーに比べて極端に小さいために、厚紙などを連続通紙した場合の定着温度の低下が大きい。特にカラー画像ではトナーを重ね合わせるためトナー層が厚くなり、かつ重ね合わせたトナー層を溶かして混色させなければならない。そこでトナーに対しては混色した際に上部のトナー層が下部のトナー層の色を妨げない透明性を有することと、さらには着色力を上げることによりトナー層を薄くすることが求められている。カラートナーの中でも特にイエロートナーは着色力が他色に比べて小さく、他色と同等の着色力を得るためには着色剤の添加量を多くする必要があり、特にトナーの透明性や着色力を向上させる必要がある。

10

20

30

40

50

【0004】

イエロートナーの着色剤としてはこれまで数多くの提案がなされてきている。その中でも反射色の色彩や着色力に優れていることからモノアゾ系のイエロー顔料が使用されている（例えば特許文献1参照）。またさらには顔料の2種併用することが提案されている（例えば特許文献2参照）。しかし、モノアゾ系の顔料であるピグメントイエロー74は反射色の色彩や着色力に優れるものの、合成後に乾燥や加熱した際に顔料の一次粒子が成長しやすい。そのため従来の方法では、軽圧で熱容量の小さい定着システムにおいてはOHT透明性に問題が生じやすいため、トナーに十分に活用されるには至っていない。また、顔料と染料を併用することで着色力を上げ、トナー層を薄くしてOHT透明性を改善するための提案がされている（例えば特許文献3及び4参照）。しかし本発明者等による検討においてはトナー層を薄くしたことによりOHT透明性は良化するものの、トナーに必要な以上の熱が加えられる。そのためトナーが溶融しすぎることによって定着性が悪化してしまう。この様に熱容量の小さい定着方法では、ただ単純に着色剤を多量添加するだけでは、トナー層を薄くすることによる透明性改善と定着性の両立は困難である。

10

【0005】

さらには着色剤の分散性を向上させる方法としては、トナー中での着色剤の平均粒径を小さくすることが必要である。着色剤の平均粒径が大きい場合、得られるカラー画像の光透過性が悪く、カラー画像を形成した際、所望の色彩を得ることが困難となる。一般に顔料を使用した場合、合成後に乾燥や加熱した際に一次粒子が凝集しやすく、透明性に問題が生じやすい。この考えに基づいて、例えば顔料を乾燥させずに水を含んだペースト状態で使用して凝集を防止する方法や、顔料をカップリング反応により合成する際に、極性基を導入した異種の原料を少量混合することで顔料の透明性を改良する方法が提案されている（例えば特許文献5、6及び7参照）。しかしながら、ペースト状態の顔料を使用しただけでは顔料の凝集を完全に防ぐことはできず、また極性基を導入した異種の原料を混合する方法では、分散は改良されるが、顔料自体の色味が変化してしまうため問題がある。

20

【0006】

【特許文献1】特開平2-136865号公報

【特許文献2】特開2001-109197号公報

【特許文献3】特開2000-347459号公報

【特許文献4】特開2000-347458号公報

【特許文献5】特開平6-161154号公報

【特許文献6】特開平8-234489号公報

【特許文献7】特開2000-63694号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、従来技術では特に軽圧の定着システムにおいてOHT透明性が不十分であった、そのためOHT透明性を改善することが第1の発明の目的である。

【0008】

さらに、従来技術では透明性と定着性の両立が不十分であった、そのため定着性能を改善させ透明性と両立を図ることが第2の発明の目的である。

40

【0009】

さらには、従来技術では着色剤の分散性が不十分であった、そのため分散性を改善し帯電性や耐久安定性を良好にすることが第3の発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題点を解決するために、トナーの着色剤及び分散性やトナーの粘弾性に対して鋭意検討をした結果、特定の着色剤を用いることにより優れた透明性、定着性と着色力を有し、安定した帯電性を有し、画像形成装置の構成の簡略化、小型化に十分対応可能なイエロートナー及び画像形成方法を見出すことができた。

50

【0011】

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーにおいて、C.I. Pigment Yellow 74とC.I. Solvent Yellow 162を含有し、該結着樹脂100質量部に対するC.I. Pigment Yellow 74の含有量をX質量部、C.I. Solvent Yellow 162の含有量をY質量部としたときに、Xが1~10の範囲であり、Yが0.5~8の範囲であり、XとYとの和が2~13の範囲であり、粉体状態における明度 L^* が $L^* > 83$ を満足し、且つ色度 b^* が $100 < b^* < 120$ を満足することを特徴とするイエロートナー。

(2) 該イエロートナーの粘弾性特性において、温度80における貯蔵弾性率($G' 80$)が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (Pa)の範囲で、温度160における貯蔵弾性率($G' 160$)が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ (Pa)の範囲であることを特徴とする(1)のイエロートナー。

(3) 該イエロートナーの粘弾性特性において、温度120~150における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の値が0.5~5であることを特徴とする(1)または(2)のイエロートナー。

(4) 第1の結着樹脂、着色剤及び水を少なくとも含む混合物を加熱混練して第1の混練物である着色剤マスターバッチを得、第2の結着樹脂及び前記着色剤マスターバッチを少なくとも含有するトナー原料混合物を熔融混練し、第2の混練物を得る第2の熔融混練工程と、前記第2の混練物を粉碎する粉碎工程とを有することを特徴とする(1)~(3)のいずれかのイエロートナー。

(5) 該第1の混練物を含水率2~25質量%となるように水分量を調整除去して含水着色剤マスターバッチを得る第1の熔融混練工程を有することを特徴とする(4)に記載のイエロートナー。

(6) 加熱部材と加圧部材の間に被加熱部材を挾持搬送する加熱定着装置で、該被加熱部材がフィルムであり、該被加熱部材に記録材を介して該加圧部材を押圧しながら該記録材上のトナー画像を加熱加圧定着して該記録材に定着画像を形成する画像形成方法において、トナーとして、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーを用い、該トナーがC.I. Pigment Yellow 74とC.I. Solvent Yellow 162を含有し、該結着樹脂100質量部に対するC.I. Pigment Yellow 74の含有量をX質量部、C.I. Solvent Yellow 162の含有量をY質量部としたときに、Xが1~10の範囲であり、Yが0.5~8の範囲であり、XとYとの和が2~13の範囲であり、粉体状態における明度 L^* が $L^* > 83$ を満足し、且つ色度 b^* が $100 < b^* < 120$ を満足することを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、高精彩性を満足した画像を安定的に形成できるカラートナーを提供することができる。より具体的には、優れた透明性、定着性と着色力を有し、安定した帯電性を有し、画像形成装置の構成の簡略化、小型化に十分対応可能なイエロートナー及び画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

本発明のイエロートナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有し、C.I. Pigment Yellow 74と、C.I. Solvent Yellow 162とを含有する。

【0015】

また本発明のトナーにおいては、トナーに含有される結着樹脂100質量部あたり、C

10

20

30

40

50

. I . P i g m e n t Y e l l o w 74の含有量をX質量部、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 162の含有量をY質量部としたときに、Xが1～10の範囲であり、Yが0.5～8の範囲であり、XとYの和が2～13の範囲であることが特徴である。

【0016】

またさらに本発明のトナーにおいては、粉体状態における明度 L^* が $L^* > 83$ を満足し、且つ色度 b^* が $100 < b^* < 120$ を満足することを特徴とする。

【0017】

C . I . P i g m e n t Y e l l o w 74とC . I . S o l v e n t Y e l l o w 162の両者をトナーに含有させると、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 74を単独でトナーに含有させた場合の良好な色味とC . I . S o l v e n t Y e l l o w 162の高い着色力が得られる。

10

【0018】

粉体状態において、 L^* 及び b^* を $83 < L^*$ 且つ $100 < b^* < 120$ の範囲に特定することにより、優れた透明性と着色力を有するイエロートナーを得ることができる。この L^* 、 b^* とは色を数値化して表すものである。

【0019】

色空間には $L^* a^* b^*$ 表色系がある。この $L^* a^* b^*$ 表色系は明度 L^* と色度を表す a^* と b^* からなり、 a^* は赤方向、 b^* は黄方向の色度を示す。イエロートナーに関して重要な項目は、 L^* と b^* である。即ちイエロートナーにおいて、 L^* は透明性に関するパラメータであり、 b^* は着色力に関するパラメータとして用いることができる。

20

【0020】

83 L^* だと透明性に欠けるため、色を重ね合わせた時の混色性が劣り、色再現範囲が狭くなる。 $b^* > 120$ のように高すぎると、着色力が高く、一定の濃度を得るためにはイエローのトナー層が薄くなるために、他色のトナーとの混色のバランスが悪くなり、色ムラが発生してしまう。また、 $b^* < 100$ だと、着色力が低すぎ、一定の濃度を得るためにはトナー層を厚くする必要があり、画像の透明性が悪化する。

【0021】

このような本発明の効果をより発揮する上で、明度 L^* は好ましくは $85 < L^*$ 、より好ましくは $87 < L^*$ であり、色度 b^* は好ましくは $103 < b^* < 120$ 、より好ましくは $106 < b^* < 120$ である。

30

【0022】

Xが1未満、Yが0.5未満、またはXとYの和が2未満であると、着色力が不足するために、濃度を出すために転写紙上へのトナー量を多くする必要があり、軽圧の定着器においては定着不良が発生する場合がある。Xが10より大きい、Yが8より大きい、またはX+Yが15より大きい場合、画像濃度は充分であっても鮮明な色味と透明性に優れた画像が得られない場合がある。

【0023】

さらに好ましくは、Xが2～9の範囲であり、Yが0.5～6の範囲であり、XとYの和が3～12の範囲である。またさらに好ましくは、Xが3～8の範囲であり、Yが0.5～4の範囲であり、XとYの和が5～12の範囲である。

40

【0024】

上記項目を満足することにより、軽圧で熱容量の小さい定着システムにおいても高精細な画像を得ることが可能であり、またさらに優れた透明性も得ることができる。その理由は定かではないが、トナー材料中でC . I . P i g m e n t Y e l l o w 74とC . I . S o l v e n t Y e l l o w 162とが共存しているため、混練時に加熱してもこれらの顔料同士が互いの結晶成長を阻害し、顔料粒子の分散が高度に維持される。その結果、高い着色力、鮮明な色味と良好な混色性、そして優れた透明性を兼ね備えたイエロートナーを得ることができると本発明者等は考えている。

【0025】

C . I . P i g m e n t Y e l l o w 74単独だとトナー化する際の分散時の加熱

50

により容易に顔料の結晶成長が起こって、顔料粒子径が肥大化したり、凝集塊を形成しやすく色味や透明性が悪化する。C.I.Solvent Yellow 162 単独だと耐光性が悪化する。

【0026】

本発明のトナーは、C.I.Pigment Yellow 74 や C.I.Solvent Yellow 162 以外のイエロー着色剤を含有することができる。使用できる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、アントラキノン化合物、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など、様々なものが挙げられる。具体的には、C.I.Pigment Yellow 12、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yellow 14、C.I.Pigment Yellow 15、C.I.Pigment Yellow 17、C.I.Pigment Yellow 62、C.I.Pigment Yellow 83、C.I.Pigment Yellow 93、C.I.Pigment Yellow 94、C.I.Pigment Yellow 95、C.I.Pigment Yellow 97、C.I.Pigment Yellow 109、C.I.Pigment Yellow 110、C.I.Pigment Yellow 111、C.I.Pigment Yellow 120、C.I.Pigment Yellow 127、C.I.Pigment Yellow 128、C.I.Pigment Yellow 129、C.I.Pigment Yellow 147、C.I.Pigment Yellow 151、C.I.Pigment Yellow 154、C.I.Pigment Yellow 154、C.I.Pigment Yellow 168、C.I.Pigment Yellow 174、C.I.Pigment Yellow 175、C.I.Pigment Yellow 176、C.I.Pigment Yellow 180、C.I.Pigment Yellow 181、C.I.Pigment Yellow 191、C.I.Pigment Yellow 194、C.I.バットイエロー1, 3, 20、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエロー-NCG、C.I.Solvent Yellow 9、C.I.Solvent Yellow 17、C.I.Solvent Yellow 24、C.I.Solvent Yellow 31、C.I.Solvent Yellow 35、C.I.Solvent Yellow 58、C.I.Solvent Yellow 93、C.I.Solvent Yellow 100、C.I.Solvent Yellow 102、C.I.Solvent Yellow 103、C.I.Solvent Yellow 105、C.I.Solvent Yellow 112、C.I.Solvent Yellow 163 等を好適に用いることができる。

【0027】

また、本発明のイエロートナーでは、温度80 における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (Pa) の範囲で、温度160 における貯蔵弾性率 (G'_{160}) が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ (Pa) の範囲であることが好ましい。本発明者等によると、前述した顔料同士の相互作用の他に、顔料と結着樹脂との相互作用をコントロールすることでトナー中での顔料分散が最適な状態となり、混色が必要なカラートナーでトナー層を薄くしても様々なマテリアルに対応した良好な軽圧定着システムにも対応可能な定着性能が得られる。

【0028】

(G'_{80}) が 1×10^5 (Pa) より小さい場合は耐高温オフセット性が悪化し、定着ムラが発生する。(G'_{80}) が 1×10^8 (Pa) より大きい場合は低温定着性と混色性が悪化する。(G'_{160}) が 1×10^1 (Pa) より小さい場合は、耐高温オフセット性を不十分となり定着ムラが発生する。(G'_{160}) が 1×10^4 (Pa) より大きい場合は、低温定着性と混色性がする。

【0029】

10

20

30

40

50

貯蔵弾性率 G' は、高分子における弾性すなわち、応力に対する可逆な性質を表す指標であり。定着の場面においては定着ローラー通過時にトナーに熱量と圧力を与えられ、トナーが変形した際にもとの状態に復元する力を表すものである。つまりトナーを形成する分子内にばねのような性質があるかどうかを示している。特にフィルムを使用した定着方法においては、熱容量が小さく、かつ定着時の圧力をかけられないということがあるために、トナーを溶融定着させる際の熱量にムラが発生しやすい。しかし、トナーがゴム領域になる温度（ 80 ）における弾性と流動領域になる温度（ 160 ）における弾性を規定することにより、定着時の画像ムラを抑制効果が発揮される。

【0030】

また、温度 80 における貯蔵弾性率（ G'_{80} ）が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ （Pa）の範囲で、温度 160 における貯蔵弾性率（ G'_{160} ）が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ （Pa）の範囲であることがより好ましい。

10

【0031】

またさらには温度 $120 \sim 150$ における貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）との比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）の値が $0.5 \sim 5$ であることで良好な定着性やトナーの保存性が得られる。損失弾性率 G'' は、高分子における粘性すなわち、応力に対する不可逆な性質を表す指標であり、定着の場面においては定着ローラー通過時の圧力に対しての変形のしやすさを表すものである。そのため、本発明で規定した損失弾性率と貯蔵弾性率の比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）は、その両者のバランスを表す指標であり、温度 $120 \sim 150$ における $\tan \delta$ が 0.5 より小さい場合には、トナーの熱変形しにくいことからフィルムを使用した定着方式では高温側の定着性が損なわれる。また、温度 $120 \sim 150$ における $\tan \delta$ が 5 より大きくなる場合には、トナーの保存性が悪化し定着ムラが発生する場合がある。

20

【0032】

また、温度 $120 \sim 150$ における貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）との比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）の値が $1 \sim 4$ であることが、定着性を考えるとより好ましい。

【0033】

本発明のイエロートナーの製造方法としては、第1の結着樹脂、着色剤及び水を少なくとも含む混合物を加熱混練して第1の混練物である着色剤マスターバッチを得、第2の結着樹脂及び前記着色剤マスターバッチを少なくとも含有するトナー原料混合物を溶融混練し、第2の混練物を得る第2の溶融混練工程と、前記第2の混練物を粉碎する粉碎工程とを有することが好ましい。

30

【0034】

本発明者等の検討によると、トナー中での顔料が最適な状態となり、従来より知られているイエロートナーに比較して、トナーの帯電性が安定化することにより優れた現像性が発現し、帯電の不均一化によって生じやすい画像背景部へのカブリが非常に少なく、低温低湿環境下で多数枚の画像出力を行っても画像濃度が安定となる。

【0035】

上記のように、トナーの中間体として着色剤マスターバッチを作る方法により、C.I. Pigment Yellow 74とC.I. Solvent Yellow 162との分散性をより確実に行なうことが可能となる。それにより、着色剤の結晶がトナー中で肥大化することを防止でき、着色剤がトナーの帯電性に与える影響を極力少なくすることでトナーの耐久安定性が得られると考えている。この具体的な着色剤マスターバッチを作る方法としてはフラッシング処理、つまり着色剤合成後、粉末にすることなく含水状態（ペースト着色剤）で樹脂と加熱混合後、乾燥ペレット化することや、粉末着色剤と水、そして樹脂を加熱混合後乾燥ペレット化することで着色剤の分散性を向上させる等が使用可能だが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。

40

【0036】

より好ましくは、第1の混練物である着色剤マスターバッチを含水率 $2 \sim 25$ 質量%となるように水分量を調整除去して含水着色剤マスターバッチ（以下、「含水MB」という

50

)を得る方法が良い。好ましくは3～20質量%、より好ましくは5～18質量%である。

【0037】

含水MBの製造方法は、第1の熔融混練工程において、例えば、以下のように得られるものである。第1の結着樹脂、着色剤及び水を少なくとも含む混合物を混練機又は混合機に仕込み、非加圧下又は加圧下で混合しながら加熱混練して第1の結着樹脂を熔融させ、加熱されている第1の結着樹脂すなわち熔融樹脂相に着色剤を分配又は移行させ第1の混練物を得、相分離した水分をデカンテーションにより除去し、更に第1の結着樹脂及び着色剤を熔融混練し、水分を蒸発除去して着色剤マスターバッチが得られる。なお、第1の混練物から水分の除去方法について、上記ではデカンテーション、水分の蒸発除去による方法を例示したが、本発明はそれに限定されない。

10

【0038】

含水MBは、例えば、上述の製造方法によって得られるが、従来の着色剤マスターバッチと異なり、含有する水分を必要以上に取り除かず、含水率2～25質量%の含水MBとすることで、トナー中で着色剤が均一に且つ細かく分散することを可能とする。この理由は、明確ではないが以下のように推定される。

【0039】

第一に、少なくとも第2の結着樹脂と含水MBを含有するトナー原料混合物を熔融混練して第2の混練物を得る工程(第2の熔融混練工程)において、含水MB中に多くの水分が含まれる為、着色剤粒子間にある水の存在が着色剤粒子の凝集を防いでいる。さらに一部存在する着色剤粒子の凝集体に浸透した水分が、第2の混練混練工程における熱により膨張してその凝集体を崩し、良好な分散にする。

20

【0040】

第二に、第2の熔融混練時にトナー原料混合物に強いシエアがかかり含水MBが自己発熱することにより、また必要に応じて外部からの加熱をすることにより、第2の混練物は高温になるが、水が蒸発する際に気化熱として熱を奪う為、着色剤粒子同士の熱による強固な付着・凝集を防ぐことが出来る。

【0041】

第三に、第2の熔融混練時に水蒸気が発生して第2の混練物が膨張して、混練機内の圧力を上昇させることにより強いシエアがかかり、より強い剪断力が発生し、第2の混練物に含まれる、着色剤粒子を含む全ての成分の分散に非常に効果的である。

30

【0042】

本発明において、含水MBの含水率が25質量%を超える場合、水分が多すぎる為、含水MBの付着力が強すぎて、ヘンシェルミキサー等の製造装置への融着や、流動性の低下によりトナー原料混合物中で大きな凝集物が発生することがあり好ましくない。また、含水率が2質量%未満の場合、マスターバッチ中に残った微量の水分を取り除く、常圧又は減圧下での加熱・乾燥工程において、分散していた着色剤粒子同士が強固な凝集を起し、その後のトナー製造の混練工程においても再び良好に着色剤を分散させることは困難となる場合がある。それにより着色剤が均一分散しにくく分散不良を起し良好な色均一性や帯電均一性が得られない場合がある。

40

【0043】

また本発明における着色剤の状態としては、着色剤粒子製造工程において着色剤粒子がただの一度も乾燥工程を経ない水分を含むペースト着色剤を用いても良い。つまり、ペースト状の着色剤の場合、着色剤製造後に乾燥工程における熱が加えられないために、着色剤の結晶成長が抑制される。そのため着色剤が一次粒子の状態が存在するために好ましい。

【0044】

本発明のイエロートナーは結着樹脂を少なくとも含有する。

【0045】

本発明のイエロートナーに含有される結着樹脂は、従来よりトナーに用いられる一般的

50

なものが用いられ特に限定されないが、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂、またはポリエステル樹脂、またはビニル系共重合体とこれらの樹脂との混合物のいずれかであることがより好ましく、結着樹脂全体の50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上がポリエステルユニットを有する樹脂であるとさらに好ましい。結着樹脂全体の50質量%以上をポリエステルユニットを有する樹脂とすることにより、高い着色力、鮮明な色味と良好な混色性、そして優れた透明性がより顕著に発現でき、さらに、良好な顔料分散性、ワックス分散性、低温定着性、さらに耐高温オフセット性の向上が期待できる。

【0046】

尚、本発明において「ポリエステルユニット」とはポリエステルに由来する部分を示し、「ビニル系共重合体ユニット」とはビニル系共重合体に由来する部分を示す。ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーは、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分であり、ビニル系共重合体ユニットを構成するモノマーは、ビニル基を有するモノマー成分である。

10

【0047】

本発明において「ハイブリッド樹脂」とは、ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、例えば(メタ)アクリル酸エステルなどのカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはビニル系共重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体(あるいはブロック共重合体)を形成するものである。

20

【0048】

本発明のイエロートナーに含有される結着樹脂として、ポリエステル樹脂やポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合、ポリエステル樹脂やハイブリッド樹脂のポリエステルユニットを生成するためのポリエステル系モノマーとして、多価のアルコールと多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、または多価カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば2価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

30

【0049】

3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルピタン、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等が挙げられる。

40

【0050】

2価カルボン酸成分としては、例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類またはその無水物；コハク酸、ドデセニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類またはその無水物；炭素

50

数 6 ~ 12 のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸およびシトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類またはその無水物；が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

また、3 価以上のカルボン酸成分としては、例えば、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 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸および、これらの無水物やエステル化合物が挙げられる。3 価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で 0.1 ~ 1.9 mol % が好ましい。

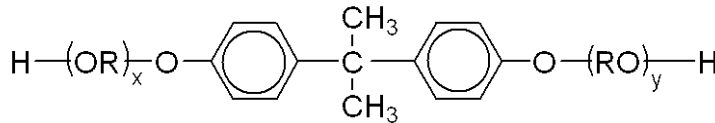
【 0 0 5 2 】

なお、上記の中でも、特に、下記一般式 (1) で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2 価以上のカルボン酸またはその酸無水物、またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が特に好ましい。この組成としたポリエステル樹脂は、良好な帯電特性を有する。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 】

(1)



（式中、R はエチレン基又はプロピレン基を示し、x, y はそれぞれ 1 以上の整数）
であり、かつ x + y の平均値は 2 ~ 10 である。

【 0 0 5 4 】

本発明のトナーに含有される結着樹脂として、ビニル系共重合体やビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合、ビニル系共重合体やハイブリッド樹脂のビニル系共重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとして、次のようなものを用いることができる。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、*i* - メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレンなどのスチレンおよびその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンなどの不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；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などの - 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、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；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などのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類；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

ドンなどの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、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0055】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸などの不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物などの不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルなどの不飽和二塩基酸の-halfエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸などの、 - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物などの、 - 不飽和酸無水物、該、 - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物およびこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0056】

本発明のイエロートナーに含有させる結着樹脂として、ビニル系共重合体やビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を用いる場合には、これらの樹脂はビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋されたものであってもよい。この場合に用いられる架橋剤としては、以下のものが挙げられる。芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、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および以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#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および以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基およびエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、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および以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。その他、多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよび以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0057】

ビニル系共重合体ユニットやポリエステルユニットを含有する結着樹脂を本発明のトナーに含有させる場合、そのビニル系共重合体ユニットやポリエステルユニット中には、両樹脂成分と互いに反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステルユニットを構成するモノマーのうちビニル系共重合体ユニットと反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはそ

10

20

30

40

50

の無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体ユニットを構成するモノマーのうちポリエステルユニットと反応し得るものとしては、カルボキシル基またはヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0058】

ビニル系共重合体ユニットとポリエステルユニットとの反応生成物を得る方法としては、先にあげたビニル系共重合体ユニットおよびポリエステルのそれぞれと反応し得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、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0059】

ビニル系共重合体やビニル系共重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を製造する場合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、t-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロールパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオールパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0060】

本発明のイエロートナーに含有させることができるハイブリッド樹脂の製造方法としては、例えば、以下の(1)~(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0061】

(1) ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂およびハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒およびアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成されるエステル化合物を用いることができる。

【0062】

(2) ビニル系共重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニットおよびハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系共重合体ユニット(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステルモノマー(ア

10

20

30

40

50

ルコール、カルボン酸)および/またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0063】

(3) ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系共重合体ユニットおよびハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット(必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる)とビニル系モノマーおよび/またはビニル系共重合体ユニットとの反応により製造される。

【0064】

(4) ビニル系共重合体ユニットおよびポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマーおよび/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加することによりハイブリッド樹脂成分が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0065】

(5) ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマーおよび/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加して付加重合および/または縮重合反応を行うことによりビニル系共重合体ユニットおよびポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記(2)乃至(4)の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0066】

(6) ビニル系モノマーおよびポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸等)を混合して付加重合および縮重合反応を連続して行うことによりビニル系共重合体ユニット、ポリエステルユニットおよびハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0067】

上記(1)~(6)の製造方法において、ビニル系共重合体ユニットおよび/またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0068】

本発明のイエロートナーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定における分子量分布において、該トナーに含有される樹脂成分のピーク分子量(Mp)が4000~20000の範囲にあることが好ましく、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が100以上であることが好ましい。トナーに含有される樹脂成分のピーク分子量が4000未満の場合、トナーの保存安定性に問題が生じたり、耐高温オフセット性が不十分になるとともに、感光体への融着およびフィルミング等が発生しやすくなる場合がある。一方、ピーク分子量が20000を超える場合、低温定着性が不十分となるとともに、画像のグロスが低くなりすぎたり、混色性に問題が生じる場合がある。また、Mw/Mnが100未満である場合には耐高温オフセット性に問題が生じる場合がある。

【0069】

本発明のイエロートナーはワックスを少なくとも含有する。

【0070】

本発明のイエロートナーに含有させることができるワックスとしては、例えば次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量オレフィン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体;カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、ベヘン酸ベヘニルヤステアリン酸ベヘニルなどの高級脂肪酸と高級アルコールとの合成反応物であるエステルワックス、および脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部

10

20

30

40

50

または全部を脱酸化したものが挙げられる。

【0071】

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラジニン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；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などの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；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などの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などの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などの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などの脂肪族金属塩（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などの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などの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など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などが挙げられる。

10

【0072】

本発明において、好ましく用いられるワックスとしては脂肪族炭化水素系ワックス類が挙げられ、より好ましくは低分子量ポリエチレンワックス、フィッシュートロブシュワックス、パラフィンワックス、特に好ましくはパラフィンワックスが挙げられる。脂肪族炭化水素系ワックス類を用いるとワックスの分散状態を最適としやすく、低温定着性に優れるだけでなく、高い着色力、鮮明な色味と混色性が発現され、現像性、転写性、耐久性等の各種特性のバランスの優れたトナーが得られやすい。

20

【0073】

また、優れた低温定着性、高い着色力、鮮明な色味と混色性、および優れた環境安定性、耐久性を達成するために、前記ワックスの示差熱分析（DSC）測定における吸熱曲線において、最大吸熱ピークのピーク温度が50～105の範囲にあることが好ましく、60～90の範囲にあることがより好ましい。50未満であると、例えばトナーの保存安定性が劣る場合があり、105を超えると省エネの観点から望まれる低温定着を行うことが困難となる場合がある。

30

【0074】

ワックスは結着樹脂100質量部あたり1～10質量部、好ましくは2～7質量部使用するのが良い。1質量部よりも少ないと低温定着性に効果が無く、10質量部を超えるとトナーの保存安定性や現像性に問題が出る場合がある。

【0075】

本発明のイエロートナーは、示差熱分析（DSC）測定における吸熱曲線において、温度30～200の範囲に1個または複数の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が50～105の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは60～90の範囲である。最大吸熱ピークのピーク温度がこの範囲にあれば、優れた低温定着性と現像性とのバランスが良好となる。最大吸熱ピークのピーク温度が50未満であるとトナーの保存安定性が劣る場合があり、105を超えると省エネの観点から望まれる低温定着を行うことが困難となる場合がある。尚、最大吸熱ピークのピーク温度を50～105とするには、前述した最大吸熱ピークのピーク温度が50～105のワックスを、トナーに含有させることにより達成可能である。

40

【0076】

また、本発明のイエロートナーには、さらに有機金属化合物を含有させてもよい。有機金属化合物を含有させると、帯電レベルを調整でき、帯電の立ち上がりを良くし、トナーの熱溶融特性を改良することが出来るなどの点で、より好ましい。本発明のイエロートナ

50

ーに含有させる有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸および芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましく、その金属としては、2価以上の金属が好ましい。芳香族カルボン酸の金属化合物は、例えば、2価以上の金属イオンが溶解している水溶液を、芳香族カルボン酸を溶解した水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、常温まで冷却した後、ろ過水洗することにより合成することができるが、上記の合成方法だけに限定されるものではない。2価の金属として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。これらのうち、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。3価以上の金属としては Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Zr^{4+} が挙げられる。これら3価以上の金属の中で好ましいのは Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} 、 Zr^{4+} である。

10

【0077】

本発明のイエロートナーに有機金属化合物を含有させる場合、その有機金属化合物は結着樹脂100質量部あたり0.1~5質量部含有させることが好ましく、この含有量とするとトナーの帯電レベルを適度に調整できるため現像時に必要な絶対帯電量が得られやすくなり、トナーの熱溶融特性も改良することができる。

【0078】

本発明のイエロートナーには、流動性向上剤が外部添加（以下、外添という）されていることが好ましい。ここで、流動性向上剤とは、トナー粒子に外添することにより、流動性が増加し得る機能を有するものであり、画質向上の観点から添加される。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などのフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末などのシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどの処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が用いられる。このような流動性向上剤は、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。

20

【0079】

流動性向上剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01~5質量部、好ましくは0.05~3質量部使用するのが良い。

30

【0080】

次に本発明のイエロートナーの製造方法について説明する。

【0081】

本発明のイエロートナーは、トナーの原料（内添剤）を混合する原料混合工程、原料混合工程で混合された原料を溶融混練し、着色剤等を分散することにより第2の混練物を得る第2の溶融混練工程、得られた第2の混練物を冷却する冷却工程、及び冷却された第2の混練物を所定粒径まで粉碎する粉碎工程を含む製造方法によって、好ましく製造することができる。

【0082】

まず、原料混合工程では、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー内添剤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、ナウターミキサー等がある。

40

【0083】

次に、上記原料混合工程で混合したトナー原料を溶融混練することにより樹脂類を溶融し、その中に着色剤マスターバッチ等を分散させる。この第2の溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、パンパリュミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、1軸または2軸押出機が主流となっており、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、ブス社製コ・ニーダー等が一般的に使用され

50

る。なお、このとき、上述したように、着色剤の粒子成長を抑えてトナー中での着色剤の分散状態を良好にするために、第2の混練樹脂温度 T_{mix} を [結着樹脂の軟化点温度 $T_m + 20$] 以下に設定することが好ましい。第2の混練樹脂温度を上記のようにコントロールすることで、着色剤を分散させるために必要な最小限の熱量を加えることができ、着色剤の結晶成長を抑制可能となる。更に、トナー原料を熔融混練することによって得られる第2の混練物は、第2の熔融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0084】

次いで、上記冷却工程において得られた第2の混練物の冷却物は、一般的には粉碎工程において所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター等で更に粉碎される。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）等の分級機等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径が $3 \sim 11 \mu m$ の分級品を得る。重量平均粒径が $3 \mu m$ 未満であると、例えば感光ドラムの表面への付着力が高くなり、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。また、トナーの単位質量あたりの帯電量が高くなり、例えば低温低湿環境下において画像濃度が低下してしまう場合がある。さらに、流動性の低下や部材への付着性の増加により、例えばキャリアとの摩擦帯電がスムーズに行われにくく、十分に帯電し得ないトナーが増大し、非画像部のカブリが目立つようになる。また、重量平均粒径が $11 \mu m$ を超えると、高画質化に寄与し得る微粒子が少ないことを意味し、トナーの流動性に優れるというメリットがあるものの、感光ドラム上の微細な静電荷像上に忠実に付着しづらく、ハイライト部の再現性が低下し、さらに階調性も低下する場合がある。また、感光体ドラム表面等の部材への融着が起きやすい。この時、必要に応じて、表面改質工程で表面改質、即ち球形化処理を行って分級品を得ても良い。このような表面改質に用いられる装置として、例えば奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムなどが挙げられる。また、必要に応じて風力式篩のハイボルター（新東京機械社製）等の篩分機を用いても良い。

【0085】

上記得られた粉碎品又は分級品、即ちトナー粒子には、必要に応じて公知の外添剤が混合され、本発明のイエロートナーが得られる。外添剤をトナー粒子に外添処理する方法としては、粉碎又は分級されてなるトナー粒子に、シリカ、酸化チタンなどの外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等の、粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合することによりトナーを得ることができる。

【0086】

本発明のトナーは一成分系現像剤としても、二成分系現像剤としても使用可能であるが、二成分系現像剤として使用すると、長期に渡り鮮明なフルカラー画像がより得られやすく、好ましい。

【0087】

本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合、本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤とすればよい。キャリアとしては例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、カルシウム、マグネシウム、希土類等の金属およびそれらの合金または酸化物および磁性フェライト等が使用出来る。

【0088】

また、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆した樹脂コートキャリアは、本発明において好適に用いられる。樹脂コートキャリアの製造方法としては、従来公知の方法を採用することができ特に限定されないが、一例を挙げれば、キャリアを浮遊流動させながら樹脂溶液をスプレーしキャリア表面にコート膜を形成させる方法、スプレードライ法、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめてキャリアと混合し、剪断応力を加えながら溶剤を徐々に揮発させる方法、単に粉体とキャリアを混合する方法などが挙げられる。

【0089】

キャリアの被覆材料としては、トナー融着等のキャリアへのスペント化を防ぐ為に有用と考えられる表面エネルギーの小さい樹脂、例えばシリコーン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、その他にもポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂等が例示され、これらは単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0090】

また、キャリアに対する接着性を高めるために、種々の添加物を併用し被膜の強靱性を高めることが好ましい。特にシリコーン樹脂を被覆する際は使用する被覆樹脂希釈剤中に水を添加する事で、得られる被覆キャリアの耐久性および帯電特性が更に改良される。これは、硬化型シリコーン樹脂の架橋点およびシランカップリング剤の加水分解が促進され、硬化反応がより進行する事、および短時間ではあるがシリコーン樹脂の表面エネルギーが増加し、キャリアとの密着性が向上する事によるものである。

10

【0091】

被膜樹脂のキャリアに対する塗布量は、樹脂固形分が0.05質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%である。

【0092】

また、キャリアの体積平均径は25～80 μm 、より好ましくは30～65 μm を有する事が好ましい。その測定はマイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)のSRAタイプを使用し、0.7～125 μm のレンジ設定で行うことができる。キャリアの重量平均径が25 μm よりも小さい場合、トナーとの混合が難しくなる。また、重量平均径が80 μm を超えると、キャリアの比表面積が小さいことから、トナー補給時の帯電能力が劣り、カブリやトナー飛散の原因となることがある。

20

【0093】

本発明のトナーと上記形態のキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすく、現像剤の耐用寿命が低下しやすい。

【0094】

本発明のイエロートナーは、従来公知の電子写真装置等の画像形成装置に用いることが可能であり、特に限定されないが、加熱部材と加圧部材の間に被加熱部材を挟持搬送する加熱定着装置で、該被加熱部材がフィルムであり、該被加熱部材に記録材を介して該加圧部材を押圧しながら該記録材上のトナー画像を加熱加圧定着して該記録材に定着画像を本発明のイエロートナーを用いて形成することが好ましい。

30

【0095】

より好ましくは該被加熱部材は離型層と弾性層を有することが光沢ムラや耐久性を考慮した場合良い。

【0096】

離型層はフッ素樹脂、シリコーン樹脂、フルオロシリコーンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、PFA、PTFE、FEP等の離型性かつ耐熱性のよい材料を選択することができる。また離型層の厚さは1～100 μm が好ましい。離型層の厚さが1 μm よりも小さいと塗膜の塗ムラで離型性の悪い部分ができたり、耐久性が不足するといった問題が発生する。また、離型層が100 μm を超えると熱伝導が悪化するという問題が発生する。

40

【0097】

弾性層2は、シリコーンゴム、フッ素ゴム、フルオロシリコーンゴム等で耐熱性がよく、熱伝導率がよい材質である。

【0098】

さらに弾性層の厚さは、画像を印刷する場合に記録材の凹凸あるいはトナー層の凹凸に加熱面(離型層)が追従できないとによる光沢ムラを予防するために、10～500 μm

50

が好ましい。

【0099】

また、本発明のイエロートナーはカラートナーであることから、マゼンタ、シアン、及び必要に応じてブラックトナーと共にフルカラー画像形成装置に好適に用いることができる。ここでフルカラー画像形成装置としては、各色のトナー毎に潜像担持体、帯電手段、潜像形成手段及び現像手段を含むユニットを有し、各色の潜像担持体にそれぞれの色のトナー像を形成し、これを転写材上に重ねて転写して定着することによってフルカラー画像を得る、いわゆるタンデム方式のものであっても良い。また、一つの潜像担持体に対して用いるトナーの数に応じた複数の現像手段を用い、潜像担持体上に各色のトナー画像を作成してこれを順次中間転写体上に重ねて転写し、中間転写体上に転写されたトナー画像を転写材上に転写することによってフルカラー画像を得るのものであっても良い。また、上記した色以外の他色のトナーと共に用いられるものであっても良いことは、言うまでもない。

10

【0100】

以下、本発明で用いられる各種物性の測定方法について説明する。

【0101】

<トナーの重量平均粒径および粒度分布の測定>

カラートナーの重量平均粒径および粒度分布はコールターカウンターTA-II型またはコールターマルチサイザー(コールター社製)等種々の方法で測定可能である。本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機社製)及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150cm³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0.1~0.3cm³を加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーにより100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。

20

【0102】

それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量平均粒径(D₄:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求めることができる。

30

【0103】

<示差熱分析測定>

示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)やDSC 920(TAインスツルメンツジャパン社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。測定試料は2~10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。尚、測定においては、昇温、続いて降温をまず始めに一回行った後に再度昇温を行い、この昇温過程における温度30~200の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを、本発明における吸熱ピークとする。

40

【0104】

<分子量分布の測定>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による樹脂成分の分子量分布の測定は、以下の様にして行えばよい。

【0105】

結着樹脂またはトナーをテトラヒドロフラン(THF)に常温で24時間静置して溶解した溶液を、ポア径が0.45μmの耐溶剤性メンブランフィルター(例えば、商品名「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とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、THFに可溶性成分の濃度が0.4~0.6質量%になるようにTHFの量を調整する。

50

【0106】

装置 : 高速GPC HLC8120 GPC (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
 流速 : $1.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$
 オープン温度 : 40.0
 試料注入量 : 0.10 cm^3

【0107】

また、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 (東ソー社製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-5000、A-1000、A-500) により作成した分子量校正曲線を使用する。

10

【0108】

<トナーの粘弾性測定>

トナーの貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' は、以下に示す方法及び条件により測定した。

- ・使用装置 : レオメトリックス社製レオメーターRDA-II型
- ・測定治具 : 直径8mmの平行プレート
- ・測定試料 : トナーを直径約8mm、高さ約3mmの円盤状試料に成型して使用
- ・測定温度条件 : $40 \sim 190$ まで毎分2 で昇温
- ・測定周波数 : $6.28 \text{ rad} / \text{sec}$
- ・測定歪の設定 : 自動測定モード (初期値を0.1%に設定)
- ・試料伸長補正 : 自動測定モード

20

【0109】

<含水MBの含水率の測定>

本発明において「含水率」とは、カールフィッシャー法に基づく質量基準含水率、即ち、含水MB全質量に対する水分質量の比率をいい、23、60%RHに24時間放置し、サンプル調製したものをいいカールフィッシャー法 (JIS K-0068 水分気化法) に基づき、125 の加熱におけるガスを測定することによって求めたものである。

30

【0110】

<粉体状態における L^* 及び b^* の測定>

粉体状態のイエロートナーにおける L^* 及び b^* は、JIS Z-8722に準拠する分光式色差計「SE-2000」(日本電色工業社製)を用い、光源はC光源2度視野で測定する。測定は付属の取り扱い説明書に沿って行うが、標準版の標準合わせには、オプションの粉体測定用セル内に2mm厚で30mmのガラスを介した状態で行うのが良い。より詳しくは、前記分光式色差計の粉体試料用試料台 (アタッチメント) 上に、試料粉体を充填したセルを設置した状態で測定を行う。なお、セルを粉体試料用試料台に設置する以前に、セル内の内容積に対して80%以上粉体試料を充填し、振動台上で1回/秒の振動を30秒間加えた上で、 L^* 及び b^* の測定を行う。

40

【実施例】

【0111】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0112】

<ハイブリッド樹脂1の製造例>

温度計、攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入管を備えた反応容器に、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(PO-BPA)49.5質量部、ポリオキシエチレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(EO-BPA)19.6質量部、テレフタル酸19.8質量部、無水トリ

50

メリット酸 8.4 質量部、フマル酸 2.7 質量部および酸化ジブチル錫 0.30 質量部を入れ、反応容器内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130 の温度で攪拌した。一方、スチレン 7.4 質量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1.7 質量部、フマル酸 0.9 質量部、 α -メチルスチレンの 2 量体 0.12 質量部、ジクミルパーオキサイド 0.20 質量部を常温でよく混合し、これを先の反応容器に 5 時間かけて滴下した。その後、反応液を 200 まで昇温し、6 時間反応させてハイブリッド樹脂 1 を得た。GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

【0113】

<ハイブリッド樹脂 2 の製造例>

ポリエステルユニットの成分を変えること以外はハイブリッド樹脂 1 と同様にしてハイブリッド樹脂 2 を得た。GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

10

【0114】

<ポリエステル樹脂 3 の製造例>

温度計、攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入管を備えた反応容器に、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 (PO - BPA) 49.5 質量部、ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (EO - BPA) 19.6 質量部、テレフタル酸 19.8 質量部、無水トリメリット酸 8.4 質量部、フマル酸 2.7 質量部および酸化ジブチル錫 0.30 質量部を入れ、反応容器内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、215 で 4 時間縮合反応させ、ポリエステル樹脂 E を得た。GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

20

【0115】

<ビニル系共重合体 4 の製造例>

温度計、攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入管を備えた反応容器にキシレン 200 質量部を仕込み、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換して 120 に昇温させた。そこに、下記の各成分を常温でよく混合したものを 5 時間かけて滴下して、ラジカル重合を行った。さらに昇温を行い、キシレン還流下でラジカル重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去して、ビニル系共重合体 F を得た。GPC による分子量測定結果を表 1 に示す。

・スチレン	75 質量部	
・アクリル酸 2 - エチルヘキシル	20 質量部	30
・マレイン酸モノブチル	5 質量部	
・ジ - t - ブチルパーオキサイド	1 質量部	

【0116】

【表 1】

使用した樹脂の成分と物性

	ポリエステルエニット成分						ビニル系共重合体エニット成分				樹脂の分子量分布			
	PO-BPA (質量部)	EO-BPA (質量部)	フタル酸 (質量部)	無水トリメチロール酸 (質量部)	フマル酸 (質量部)	スチレン (質量部)	アクリル酸 2エチルヘキシル (質量部)	フマル酸 (質量部)	マレイン酸モブアチル (質量部)	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mp ($\times 10^3$)	Mw/Mn	
ハイリット樹脂1	49.5	19.6	19.8	8.4	2.7	7.4	1.7	0.9	—	119.0	3.2	7.9	37.2	
ハイリット樹脂2	48.6	18.6	19.4	10.6	2.8	7.4	1.7	0.9	—	155.0	2.4	8.1	64.6	
ポリエステル樹脂3	49.5	19.6	19.8	8.4	2.7	—	—	—	—	23.0	2.1	8.0	11.0	
ビニル系共重合体4	—	—	—	—	—	75.0	20.0	—	5.0	65.0	6.1	9.0	10.7	

< 着色剤マスターバッチの作製 >

(着色剤マスターバッチ 1 の作製：第 1 の熔融混練工程～MB の作製)

第 1 の熔融混練工程を以下の方法で行い、着色剤マスターバッチ 1 を作製した。

・ハイブリッド樹脂 1	100.0 質量部
・Pigment Yellow 74	45.5 質量部
・Solvent Yellow 162	18.2 質量部
・蒸留水	80.0 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度(この場合は 80～100 程度)に達した時点で顔料が、熔融樹脂相に分配又は移行し、これを確認した後、さらに 15 分間 90～100 で加熱熔融混練させ、ペースト中の顔料を十分に移行させ第 1 の混練物を得る。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、非加熱で 5 分間混合にて水分を留去後冷却させ、ピンミル粉碎で約 1 mm 程度に粉碎して着色剤マスターバッチ 1 を得た。この着色剤マスターバッチ 1 の含水率は 10 質量%であった。着色剤マスターバッチ 1 の原材料の配合量を表 3 に示す。

【0118】

(着色剤マスターバッチ 2, 3 の作製)

着色剤 1, 2 の添加量及び添加水分量を変え、また顔料の分散状態を目視にて確認しながら加熱熔融混練する時の時間を 10 分間に変えること以外は着色剤マスターバッチ 1 と同様の方法で着色剤マスターバッチ 2, 3 を得た。着色剤マスターバッチ 2, 3 の原材料の配合量を表 3 に示す。

【0119】

(着色剤マスターバッチ 4 の作製)

Solvent Yellow 162 を加えずに、Pigment Yellow 74 の添加量及び添加水分量を変えること以外は着色剤マスターバッチ 1 と同様の方法で着色剤マスターバッチ 4 を得た。着色剤マスターバッチ 4 の原材料の配合量を表 3 に示す。

【0120】

(着色剤マスターバッチ 5 の作製)

Pigment Yellow 74 を加えずに、Solvent Yellow 162 の添加量及び添加水分量を変え、また顔料の分散状態を目視にて確認しながら加熱熔融混練する時の時間を 30 分間に変えること以外は着色剤マスターバッチ 1 と同様の方法で着色剤マスターバッチ 5 を得た。着色剤マスターバッチ 4 の原材料の配合量を表 3 に示す。

【0121】

(着色剤マスターバッチ 6 の作製)

着色剤として Pigment Yellow 93 を加え、その添加量及び添加水分量を変え、また顔料の分散状態を目視にて確認しながら加熱熔融混練する時の時間を 30 分間に変えること以外は着色剤マスターバッチ 1 と同様の方法で着色剤マスターバッチ 6 を得た。着色剤マスターバッチ 6 の原材料の配合量を表 3 に示す。

【0122】

(着色剤マスターバッチ 7 の作製)

第 1 の熔融混練工程を以下の方法で行い、着色剤として水分を含むペースト顔料を使用し、マスターバッチ 7 を作製した。

・ハイブリッド樹脂 1	100.0 質量部
・Pigment Yellow 74	
(固形分 50 質量%、水分 50 質量%)	140.0 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度(ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定されるが、この場合は 80～100 程度)に達した時点で顔料が、熔融樹脂相に分配又は移行し、これを確認した後、さらに 15 分間 90～100 で加熱熔融混練させ、ペースト中の顔料を十分に移行させ

10

20

30

40

50

第1の混練物を得る。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、非加熱で5分間混合にて水分を留去後冷却させ、ピンミル粉碎で約1mm程度に粉碎して着色剤マスターバッチ7を得た。着色剤マスターバッチ7の原材料の配合量を表3に示す。

【0123】

(着色剤マスターバッチ8の作製)

第1の熔融混練工程を以下の方法で行い、着色剤として水分を含むペースト顔料を使用し、マスターバッチ8を作製した。

・ハイブリッド樹脂1	100.0質量部	
・Solvent Yellow 162		
(固形分50質量%、水分50質量%)	140.0質量部	10

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度(ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定されるが、この場合は80~100程度)に達した時点で顔料が、熔融樹脂相に分配又は移行し、これを確認した後、さらに15分間90~100で加熱熔融混練させ、ペースト中の顔料を充分に移行させ第1の混練物を得る。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、非加熱で5分間混合にて水分を留去後冷却させ、ピンミル粉碎で約1mm程度に粉碎して着色剤マスターバッチ8を得た。着色剤マスターバッチ8の原材料の配合量を表3に示す。

【0124】

【表 2】

着色剤マスターハッチの構成材料

着色剤 マスターハッチ	着色剤マスターハッチ使用材料						着色剤マスターハッチ組成			
	着色剤マスターハッチ用 結着樹脂		着色剤1		着色剤2		添加水分量 (質量部)	着色剤1 (質量%)	着色剤2 (質量%)	マスターハッチ 含水率 (質量%)
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)				
1	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 74	45.5	Solvent Yellow 162	18.2	80.0	25.0	10.0	10.0
2	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 74	41.0	Solvent Yellow 162	16.4	53.0	25.0	10.0	4.0
3	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 74	54.3	Solvent Yellow 162	21.7	135.0	25.0	10.0	19.0
4	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 74	70.2	—	—	27.0	40.0	—	3.0
5	ハイアクリト樹脂1	100.0	—	—	Solvent Yellow 162	70.2	13.0	—	40.0	3.0
6	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 93	70.2	—	—	10.0	40.0	—	3.0
7	ハイアクリト樹脂1	100.0	Pigment Yellow 74 (含水:70部)	140 (水分量:70部)	—	—	—	40.0	—	3.0
8	ハイアクリト樹脂1	100.0	—	—	Solvent Yellow 162 (含水:70部)	140 (水分量:70部)	—	—	40.0	3.0

10

20

30

40

< 実施例 1 >

< トナーの製造例 1 >

(第2の混練工程～トナーの作製)

第2の混練工程を以下の方法で行い、トナー1を作製した。

- ・ハイブリッド樹脂1 89.0 質量部
- ・ワックスA (精製ノルマルパラフィン(1)、融点76) 4.0 質量部
- ・有機金属化合物(1、4-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物) 3.0 質量部
- ・着色剤マスターバッチ1 20.0 質量部

上記材料を十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混練機の設定温度を120として溶融混練し(混練物温度:126)、第2の混練物を得、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で20μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級装置(エルボージェット分級機)を用いて分級し、イエロートナー(分級品)を得た。トナーの組成を表4に示す。

10

【0126】

上記イエロートナー100質量部に対して、針状酸化チタン微粉体(MT-100T:テイカ社製、BET=62m²/g、イソブチルトリメトキシシラン10質量%処理)1.0質量部をヘンシェルミキサーを用いて外添してイエロートナー1とした。

【0127】

また、イエロートナー1の重量平均径は7.0μm、であった。さらにトナー1とシリコーン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子(平均粒径45μm:Mn-Mgフェライト)とを、トナー濃度が7.0質量%になるように混合し二成分系現像剤1とした。

20

【0128】

トナーの構成材料を表3に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表4に示す。

【0129】

着色力も高く、耐光性も良好であった。かつ着色力が高くOHT透明性も良好で、さらに着色力が高いためにトナーの載り量を下げても低温定着性も耐高温オフセット性も良好であった。また顔料分散が良好に行なえているために、帯電が均一でかぶりも発生せず、現像性も良好なものであった。

30

【0130】

尚、本発明における実施例の評価で使用した測定法は以下のとおりである。

【0131】

1) 着色力

カラーレーザープリンタLBP2510(キヤノン製)で定着ユニットは手動で定着温度が設定できるように改造した定着器の改造機を用いて、プロセススピード110mm/secで使用した。画像は定着ユニットを取り外したCLC5000で単色モードで常湿常湿度環境下(23/60%)において、A4用紙(CLC推奨紙であるTKCLA4)上に0.1mg/cm²から0.7mg/cm²の範囲で転写紙上にトナーの載り量の異なる数種類の幅100mm、長さ280mmのベタ未定着画像を作製する。それを先ほどの定着器の温調を180に設定して(以下の実施例で180にて定着しないものは、<(定着可能な最高温度)-5>として行なった)A4縦方向に定着させた。それらの画像濃度をX-Riteカラー反射濃度計(color reflection densitometer X-Rite 404A)を用いて測定し、転写紙上のトナー量と画像濃度の関係をグラフ化する。そして、トナーの載り量が0.5mg/cm²のときの画像濃度をグラフから読み取り、以下のようにして相対的に着色力を評価した。

40

A:非常に良好(1.45以上)

B:良好(1.35以上、1.45未満)

C:普通(1.25以上、1.35未満)

D:実用上ぎりぎりのレベル(1.15以上、1.25未満)

50

E：実用上不可レベル（1.15未満）

【0132】

2) 定着評価方法

カラーレーザープリンタLBP2510（キヤノン製）の定着器の改造機を用い、定着ユニットは手動で定着温度が設定できるように改造した状態で定着試験を行う。画像は定着ユニットを取り外したCLC5000で単色モードで常温常湿度環境下（23 / 60 %）において、着色力の評価で濃度が1.0となった時（実施例1では0.3mg/cm²であった）の紙上のトナー載り量に合わせて現像コントラストを調整し、未定着画像を作成する。この時、A4用紙（CLC推奨紙であるTKCLA4）上に、先端余白5mm、幅100mm、長さ280mmのベタの画像を使用した。それをA4縦方向に常温常湿度環境下（23 / 60 %）において150 から順に5 ずつ上げ、定着試験を行った。尚、定着させた後に新品のA4用紙（CLC推奨紙であるTKCLA4）を同様に定着器に通した。

10

【0133】

2) - 1 定着開始温度

定着画像の後端から5cmの部分について、4.9KPaの荷重をかけつつ柔和な薄紙（例えば、商品名「ダスパー」、小津産業社製）により5往復摺擦し、摺擦前と摺擦後の画像濃度をそれぞれ測定して、下式により画像濃度の低下率 D（%）を算出した。尚、画像濃度はX-Riteカラー反射濃度計（Color reflection densitometer X-Rite 404A）で測定した。

20

$$D(\%) = (\text{摺擦前の画像濃度} - \text{摺擦後の画像濃度}) \times 100 / \text{摺擦前の画像濃度}$$

【0134】

この D（%）が1%未満のときの温度を定着開始温度とした。

【0135】

2) - 2 定着温度領域幅

未定着画像を定着させた後に、定着器に通紙した用紙の白色度の最悪値Daと未使用の同じ用紙の白色度の最悪値Dbをそれぞれ測定し、これらの白色度の差を算出した。そして、この白色度の差について、以下の基準で耐高温オフセット性を評価した。尚、白色度はブルーフィルターを搭載したリフレクトメーター（東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」）によって測定した。

30

$$(\text{耐高温オフセット性})[\%] = D_a[\%] - D_b[\%]$$

【0136】

この時の白色度の差が0.5%未満である温度まで定着温度領域とした。

【0137】

3) 耐光性評価

定着評価にて使用した定着画像を使用し、カーボンアークランプを光源とした紫外線オートフェードメーター「FAL-AU」（スガ試験機社製）を用い、「JIS K 7102」に準じて評価した。最大照射時間を80時間とし、光照射前後の画像濃度をX-Riteカラー反射濃度計（Color reflection densitometer X-Rite 404A）で測定して維持率を算出し、画像の耐光性を評価した。画像濃度維持率（%）が100%に近い程、画像耐光性に優れることになる。

40

$$(\text{維持率}) = \text{照射後の画像濃度} / \text{初期の画像濃度} \times 100$$

A：90%以上で優れている

B：75%以上、90%未満で良好

C：60%以上、75%未満で普通

D：45%以上、60%未満で実用上ぎりぎりのレベル

E：45%未満で実用上不可レベル

【0138】

4) OHP透過度の測定方法

定着ユニットを取り外したカラー複写機CLC-5000（キヤノン製）を用いて、O

50

H Pシート上にA 4半面ベタ画像の未定着画像を作成し、カラーレーザープリンタL B P 2 5 1 0 (キヤノン製)の定着器を用いてプロセススピード3 0 m m / s e cで使用した。その時O H P定着画像のベタ部分が、次式を満たす画像濃度になるよう現像コントラストを調整して画像を作成する。

$$D (\text{ベタ紙上}) - D (\text{R E F紙上}) = 1 . 0$$

(上記式中、D (ベタ紙上) : 普通紙上にO H Pをのせベタ画像部分の反射濃度を測定したもの、D (R E F紙上) : 普通紙上にO H Pをのせ、ベタ白部分の反射濃度を測定したものである。)

【 0 1 3 9 】

反射濃度測定にはX - r i t e 5 0 4を使用し、画像濃度を測定した。

10

【 0 1 4 0 】

O H P透過度の評価は上記のO H P画像を用いて、J A S C O (日本分光)社製V - 5 7 0 U V / v i s / N I R S p e c t r o p h o t o m e t e rの透過光測定モードを使用し、イエロー画像 : 5 7 8 n mにて測定した。

【 0 1 4 1 】

O H P透過度の評価基準は以下の通りである。

A : 8 0 %以上で良好

B : 7 0 %以上、8 0 %未満で良好

C : 6 0 %以上、7 0 %未満で実用上問題なし

D : 5 0 %以上、6 0 %未満で実用上ぎりぎりのレベル

20

E : 5 0 %未満で悪い

【 0 1 4 2 】

5) 現像評価方法

カラー複写機C L C - 5 0 0 0 (キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温低湿度環境下 (2 3 / 5 % R H) で画像面積比率5 %のオリジナル原稿を用いて1万枚の耐刷試験の評価を行った。

【 0 1 4 3 】

5) - 1 帯電安定性

摩擦帯電量を測定する装置の概略図を図1に示す。底に5 0 0メッシュ (2 5 μ m開口) のスクリーン5 3のある金属製の測定容器5 2に、複写機又はプリンターの現像スリーブ上から採取した二成分系現像剤を約0 . 5 ~ 1 . 5 g入れ金属製のフタ5 4をする。この時の測定容器5 2全体の重量を秤りW 1 (g)とする。次に吸引機5 1 (測定容器5 2と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口5 7から吸引し風量調節弁5 6を調整して真空計5 5の圧力を4 k P aとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計5 9の電位をV (ボルト) とする。ここで5 8はコンデンサーであり容量をC (m F) とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW 2 (g)とする。この試料の摩擦帯電量 (m C / k g) は下式の如く算出される。

30

$$\text{試料の摩擦帯電量 (m C / k g)} = C \times V / (W 1 - W 2)$$

(但し、測定条件は2 3 , 6 0 % R Hとする)

【 0 1 4 4 】

40

スタートから1万枚の耐久のおける帯電変化について以下ようになる。

A : 2 m C / k g 未満で良好

B : 2 m C / k g 以上で4 m C / k g 未満で良好

C : 4 m C / k g 以上で6 m C / k g 未満で実用上問題なし

D : 6 m C / k g 以上で8 m C / k g 未満で実用上ぎりぎりのレベル

E : 8 m C / k g 以上で実用上不可レベル

【 0 1 4 5 】

5) - 2 カブリ

耐久試験においてのカブリを測定方法としては、イエロー画像の場合、画出し前の普通紙の平均反射率D r (%) をブルーフィルターを搭載したリフレクトメーター (東京電色

50

株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s (%)を測定した。カブリ(Fog [%])は下記式

$$Fog[\%] = Dr[\%] - Ds[\%]$$

より算出した。

【0146】

- A: 0.7%未満で良好
 B: 0.7以上で1.2%未満で良好
 C: 1.2以上で1.5%未満で実用上問題なし
 D: 1.5以上で2.0%未満で実用上ぎりぎりのレベル
 E: 2.0%以上で実用上不可レベル

10

【0147】

6) 保存性

約10gのトナーを100mlのポリカップに入れ、50℃で7日放置した後、目視で評価する。

・耐ブロッキングランク

- A: 凝集物は見られない。
 B: 凝集物はわずかに見られるが容易に崩れる。
 C: 凝集物は見られるが容易に崩れる。
 D: 凝集物は見られるが振れば崩れる。実用上ぎりぎりのレベル
 E: 凝集物をつかむことができ容易に崩れない。実用上不可レベル

20

【0148】

7) 色ムラ

(シアン現像剤の作製方法)

使用するシアン現像剤は以下のようにして作製した。ハイブリッド樹脂70質量部と、P.B.(ピグメントブルー)15:3を含有する顔料スラリーから水をおる程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ずに得た固形分30質量%のペースト状顔料(残りの70質量%は水)100質量部を用いて、含水着色剤マスターバッチを作製した。

【0149】

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させた。80~100℃程度に達した時点で水相中の顔料が、溶融樹脂相に分配又は移行し、これを確認した後、更に15分間90~100℃加熱溶融混練させ、ペースト中の顔料を十分に溶融樹脂相に移行させた。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、120℃で加熱混合を15分間行うことで水分を除去し、ピンミル粉碎で約1mm程度に粉碎して乾燥シアンマスターバッチ(含水量0.7質量%)を得た。

30

- ・ハイブリッド樹脂1 89.0質量部
- ・ワックスA(精製ノルマルパラフィン(1)、融点76℃) 4.0質量部
- ・有機金属化合物(1,4-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物)3.0質量部
- ・乾燥マスターバッチ 20.0質量部

上記の処方を用いた以外はトナー1の製造方法と同様の方法により、シアントナーおよびシアン現像剤を得た。

40

【0150】

上記シアン現像剤と評価用イエロー現像剤を用いて、定着ユニットを取り外したカラー複写機CLC-5000(キヤノン製)にて、A4用紙上にイエロー及びシアン画像を重ねた未定着画像を作成する。その時、各色での紙上のトナー量を0.3mg/cm²づつ重ねて未定着画像を作成し、カラーレーザープリンタLBP2510(キヤノン製)の定着器を用いてプロセススピード110mm/secで使用した。定着させたグリーン画像を以下のように評価した。

- A: 均一なグリーンで優秀
 B: シアンの色調が殆どなくて良好

50

C：部分的にシアンとグリーンの諧調が見られるが、実用上問題なし

D：全面にシアンとグリーンの諧調が見られ、実用上問題あり

E：全面にシアンとグリーンの諧調がはっきり見られ、悪い

【0151】

<実施例2～3>

着色剤マスターバッチの種類とハイブリッド樹脂1の添加量を変えること以外は実施例1と同様にして現像剤2～3を得た。

【0152】

トナーの構成材料を表3に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表4に示す。

【0153】

若干カブリが劣るものの、着色力も高く、耐光性も良好であり、かつ定着性も問題ないものであった。

【0154】

<実施例4～5>

着色剤マスターバッチ3を使用することとその添加量、またハイブリッド樹脂1の添加量を変えること以外は実施例1と同様にして現像剤4～5を得た。

【0155】

トナーの構成材料を表3に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表4に示す。

【0156】

チャージアップ傾向にありカブリが悪化する傾向にあるものの、着色力も高く、耐光性も良好であり、かつ定着性も問題ないものであった。

【0157】

<実施例6～7>

着色剤マスターバッチ2を使用することとその添加量、またハイブリッド樹脂1の添加量を変えること以外は実施例1と同様にして現像剤6～7を得た。

【0158】

トナーの構成材料を表3に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表4に示す。

【0159】

現像剤6では若干カブリが劣るものの、着色力も高く、耐光性も良好であり、かつ定着性も問題ないものであった。

【0160】

現像剤7では着色力が劣るため、画像濃度を出すために必要なトナー載り量が多くなり、若干低温定着性が悪化し、OHT透明性も悪化する傾向にあったが実用上問題ないレベルであった。

【0161】

<実施例8～11>

結着樹脂としてポリエステル樹脂3とビニル系共重合体4を併用することとその添加量、また着色剤マスターバッチ4,5を併用することとその添加量を変えること以外は実施例1と同様にして現像剤8～11を得た。

【0162】

トナーの構成材料を表3に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表4に示す。

【0163】

現像剤8は着色力が劣るため、画像濃度を出すために必要なトナー載り量が多くなり、OHT透明性も悪化した実用上は問題ないレベルであった。

【0164】

現像剤9は着色力も高く、耐光性も良好であり、かつ定着性も良好なレベルであったが、Pigment Yellow 74に対するSolvent Yellow 162の結晶成長抑制効果が少なく、OHT透明性が若干悪くなったが実用上は問題ないレベルであった。

【0165】

10

20

30

40

50

現像剤 10 は着色力が高いが、画像濃度を出すために必要なトナー載り量が少なくなり、耐高温オフセット性と耐光性が悪化してしまったが実用上問題ないレベルであった。

【0166】

現像剤 11 は耐光性が悪化し、Solvent Yellow 162 の添加量が多すぎるためにチャージアップ傾向が見られカブリが悪化しているが実用上問題ないレベルであった。

【0167】

<実施例 12>

ハイブリッド樹脂 2 とビニル系共重合体 4 を併用することとその添加量、また着色剤マスターバッチ 4, 5 を併用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 12 を得た。

10

【0168】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【0169】

現像剤 12 では着色力が劣り、さらに粘弾性特性の \tan が低いために耐高温オフセット性と、OHT 透明性が悪化するものの実用上問題ないレベルであった。

【0170】

<実施例 13>

ポリエステル樹脂 3 を単独で用いることとその添加量、また着色剤マスターバッチ 4, 5 を併用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 13 を得た。

20

【0171】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【0172】

現像剤 13 では粘弾性特性の $(G' 80)$ が低く、 $(G' 160)$ が高いために高温オフセット性が悪化するものの実用上問題ないレベルであった。

【0173】

<実施例 14>

ハイブリッド樹脂 2 を単独で用いることとその添加量、また着色剤マスターバッチ 4, 5 を併用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 14 を得た。

30

【0174】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【0175】

現像剤 14 では粘弾性特性の $(G' 80)$ が高く、 $(G' 160)$ が低いために低温定着性と OHT 透明性が悪化するものの実用上問題ないレベルであった。

【0176】

<実施例 15>

ポリエステル樹脂 3 を単独で用いることとその添加量、また Pigment Yellow 74 と Solvent Yellow 162 とをそのままトナー製造時に添加することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 15 を得た。

40

【0177】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【0178】

Pigment Yellow 74 に対する Solvent Yellow 162 の結晶成長抑制効果が少なく、OHT 透明性が悪化し、さらに定着性も悪化した実用上は問題ないレベルであった。

【0179】

<比較例 1>

ポリエステル樹脂 3 を単独で用いることとその添加量、また着色剤マスターバッチ 4 を

50

使用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 1 6 を得た。

【 0 1 8 0 】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 1 】

Pigment Yellow 74 単独では着色力が低く、それに加えて結晶成長が発生し、OHT 透明性が非常に悪く実用可能なレベルではなかった。またさらに定着性、現像性も悪化してしまった。

【 0 1 8 2 】

< 比較例 2 >

ポリエステル樹脂 3 を単独で用いることとその添加量、また着色剤マスターバッチ 5 を使用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 1 7 を得た。

【 0 1 8 3 】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 4 】

Solvent Yellow 162 単独では耐光性が悪化して実用可能なレベルではなかった。またチャージアップも非常に起こり、それに伴い地カブリも発生し画像不良が発生してしまった。

【 0 1 8 5 】

< 比較例 3 >

ポリエステル樹脂 3 を単独で用いることとその添加量、また着色剤マスターバッチ 6、5 を併用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 1 8 を得た。

【 0 1 8 6 】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 7 】

Pigment Yellow 74 と Solvent Yellow 162 との併用では着色力が低下し OHT 透明性も実用不可レベルであった。さらに現像性も悪化し、カブリが発生して実用不可能であった。

【 0 1 8 8 】

< 実施例 1 6 >

結着樹脂としてポリエステル樹脂 3 とビニル系共重合体 4 を併用することとその添加量、また着色剤マスターバッチ 7、8 を併用することとその添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 1 9 を得た。

【 0 1 8 9 】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 0 】

水分を含む顔料（含水ペースト顔料）を用いることにより、乾燥顔料と比べて透明性が良好になった。

【 0 1 9 1 】

< 比較例 4 ~ 5 >

着色剤マスターバッチの添加量を変えること以外は実施例 1 と同様にして現像剤 2 0 ~ 2 1 を得た。

【 0 1 9 2 】

トナーの構成材料を表 3 に、トナーの物性及び現像剤の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 3 】

現像剤 2 0 は着色剤が多すぎるために透明性や現像性が悪化し実用不可であった。また、現像剤 2 1 は着色剤が少ないために、着色力が少なく実用不可レベルであった。さらに所定の濃度を出すために必要なトナー量が多いために定着しなかった。

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

【表 3】

トナーの構成材料

トナーの製造例	イエロートナー	結着樹脂(質量部)			有機金属化合物(質量部)	ワックス添加量(質量部)	着色剤の種類と添加量(質量部)	トナー中の着色剤マスタハッチの成分と含有量			(X+Y)
		ハイフリット樹脂1	ハイフリット樹脂2	ポリエステル樹脂3				ビニル系共重合体4	結着樹脂	着色剤1:X	
1	1	88.0	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ1:20.0部	ハイフリット樹脂1:11部	Pigment Yellow 74:5.0部	Solvent Yellow 162:2.0部	7
2	2	87.8	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ2:20.0部	ハイフリット樹脂1:12.2部	Pigment Yellow 74:5.0部	Solvent Yellow 162:2.0部	7
3	3	90.8	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ3:20.0部	ハイフリット樹脂1:8.2部	Pigment Yellow 74:5.0部	Solvent Yellow 162:2.0部	7
4	4	87.1	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ3:28.0部	ハイフリット樹脂1:12.0部	Pigment Yellow 74:7.0部	Solvent Yellow 162:2.8部	9.8
5	5	88.4	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ3:36.0部	ハイフリット樹脂1:16.0部	Pigment Yellow 74:9.0部	Solvent Yellow 162:3.6部	12.6
6	6	90.2	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ2:16.0部	ハイフリット樹脂1:9.8部	Pigment Yellow 74:4.0部	Solvent Yellow 162:1.8部	5.6
7	7	92.7	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ2:12.0部	ハイフリット樹脂1:7.3部	Pigment Yellow 74:3.0部	Solvent Yellow 162:1.8部	4.2
8	8	-	-	83.0	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:12.5部	ハイフリット樹脂1:7.8部	Pigment Yellow 74:5.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	5.5
9	9	-	-	79.1	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:20.0部	ハイフリット樹脂1:12.1部	Pigment Yellow 74:8.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	8.5
10	10	-	-	74.6	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:20.0部	ハイフリット樹脂1:17.1部	Pigment Yellow 74:8.0部	Solvent Yellow 162:4.0部	12
11	11	-	-	81.0	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:7.5部	ハイフリット樹脂1:10.0部	Pigment Yellow 74:3.0部	Solvent Yellow 162:4.0部	7
12	12	-	84.2	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:10.0部	ハイフリット樹脂1:6.4部	Pigment Yellow 74:4.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	4.5
13	13	-	-	86.5	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:22.5部	ハイフリット樹脂1:13.5部	Pigment Yellow 74:9.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	9.5
14	14	-	91.4	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:5.0部	ハイフリット樹脂1:8.6部	Pigment Yellow 74:2.0部	Solvent Yellow 162:4.0部	6
15	15	-	-	100.0	3	ワックス:4.0質量部	Pigment Yellow 74:0.5部	-	-	-	9.5
16	16	-	-	86.5	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ4:23.8部	ハイフリット樹脂1:13.5部	Pigment Yellow 74:9.5部	-	9.5
17	17	-	-	86.5	3	ワックス:4.0質量部	-	ハイフリット樹脂1:13.5部	-	Solvent Yellow 162:9.5部	9.5
18	18	-	-	86.5	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ6:22.5部	ハイフリット樹脂1:13.5部	Pigment Yellow 83:9.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	9.5
19	19	-	-	83.0	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ7:12.5部	ハイフリット樹脂1:7.8部	Pigment Yellow 74:5.0部	Solvent Yellow 162:0.5部	5.5
20	20	88.0	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ1:38.0部	ハイフリット樹脂1:20.0部	Pigment Yellow 74:9.5部	Solvent Yellow 162:3.8部	13.3
21	21	88.0	-	-	3	ワックス:4.0質量部	着色剤マスタハッチ1:5.0部	ハイフリット樹脂1:2.8部	Pigment Yellow 74:1.3部	Solvent Yellow 162:0.5部	1.8

【表 4】

トナーの物性と評価結果

実施例	現像剤	(G・80) Pa	(G・180) Pa	tanδ _{min} (120-150°C)	tanδ _{max} (120-150°C)	定着評価		着色力 (維持率：%)	耐光性 (維持率：%)	OHT透過性	現像評価		トナーの粉体色相		色ΔL*
						定着開始温度 (°C)	定着温度領域幅 (Δ)				帯電変化量 (Δ)	カブリ (カブリ値)	L*	b*	
実施例1	1	4.01×10 ⁶	8.05×10 ²	1.2	1.8	160	50	A:1.49	A:97	A:86	A:1.1	A:0.2	89.5	108.2	A
実施例2	2	3.63×10 ⁶	7.40×10 ²	1.0	1.7	160	50	A:1.46	A:96	A:84	B:2.1	B:0.8	88.6	108.9	A
実施例3	3	4.10×10 ⁶	9.01×10 ²	1.3	1.6	165	50	A:1.47	A:95	A:83	B:2.3	B:0.9	87.4	106.8	A
実施例4	4	8.10×10 ⁶	1.20×10 ³	1.6	1.9	170	40	A:1.55	A:93	A:81	C:4.2	C:1.3	89.0	115.8	A
実施例5	5	8.66×10 ⁶	1.50×10 ³	1.5	1.7	175	40	A:1.58	B:89	A:80	C:4.3	C:1.2	86.9	119.6	B
実施例6	6	7.92×10 ⁶	9.08×10 ²	1.2	1.9	160	40	B:1.42	B:79	B:78	B:2.4	B:1.0	86.7	105.9	B
実施例7	7	5.31×10 ⁶	6.09×10 ²	1.4	1.6	180	50	C:1.30	B:88	C:88	B:2.9	B:1.1	86.9	103.2	A
実施例8	8	5.77×10 ⁶	6.50×10 ³	1.0	2.5	170	30	C:1.25	A:92	D:57	B:3.5	B:0.8	84.1	104.7	B
実施例9	9	4.70×10 ⁶	6.73×10 ³	1.2	3.1	170	30	B:1.38	A:93	C:93	B:3.8	B:1.1	85.4	112.4	C
実施例10	10	3.70×10 ⁶	5.60×10 ³	1.1	3.6	175	20	A:1.65	C:71	B:75	C:4.6	C:1.4	87.2	119.7	D
実施例11	11	4.30×10 ⁶	7.00×10 ³	0.9	2.9	170	30	B:1.44	C:62	C:62	D:7.7	D:1.9	85.3	112.1	D
実施例12	12	6.10×10 ⁷	2.50×10 ²	0.4	1.4	190	20	C:1.22	A:91	D:51	C:5.6	C:1.4	83.3	100.5	C
実施例13	13	9.10×10 ⁴	1.30×10 ⁴	1.0	5.2	180	20	B:1.44	A:90	C:97	C:5.5	C:1.3	84.7	108.6	C
実施例14	14	1.30×10 ⁸	9.00×10 ⁰	0.8	1.7	195	15	C:1.21	C:93	D:52	D:6.8	D:1.6	84.2	104.0	B
実施例15	15	8.90×10 ⁴	1.20×10 ⁴	0.8	5.1	180	20	B:1.43	B:87	D:56	D:7.2	D:1.8	83.2	102.9	B
比較例1	16	9.20×10 ⁴	1.30×10 ⁴	1.2	5.4	180	10	D:1.23	A:90	E:40	D:7.9	D:1.9	82.1	99.8	E
比較例2	17	9.40×10 ⁴	1.50×10 ⁴	1.3	6.0	180	20	A:1.68	E:33	C:60	E:9.9	E:3.5	89.1	120.3	E
比較例3	18	8.80×10 ⁴	1.40×10 ⁴	0.9	5.9	180	15	C:1.30	B:73	E:45	C:5.7	E:3.1	82.8	100.1	E
実施例16	19	5.67×10 ⁶	6.30×10 ³	1.3	2.4	170	30	B:1.36	A:90	C:92	B:3.8	B:0.8	87.8	106.9	A
比較例4	20	9.00×10 ⁶	4.05×10 ²	0.9	1.8	180	50	A:1.66	B:81	E:41	E:8.5	E:2.3	82.8	122.1	E
比較例5	21	4.03×10 ⁶	8.05×10 ³	1.6	4.1	定着せず	-	E:0.80	A:91	D:48	A:1.3	A:0.5	89.5	76.2	A

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 9 6 】

【 図 1 】 本発明の実施例で用いたトナーのトリボ帯電量を測定する装置の説明図である。

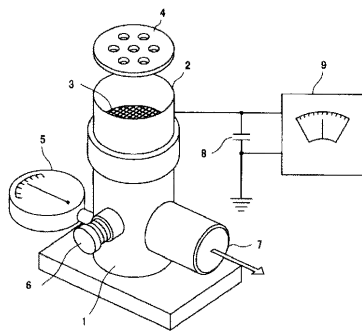
【 符号の説明 】

【 0 1 9 7 】

- 1 吸引機
- 2 測定装置
- 3 スクリーン
- 4 ふた
- 5 真空計
- 6 风量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサ
- 9 電位計

10

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 飯田 育
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 岡戸 謙次
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 福島 浩司

- (56)参考文献 特開2001-324835(JP,A)
特開平09-034163(JP,A)
特開2000-235279(JP,A)
特開平08-234480(JP,A)
特開2003-280276(JP,A)
特開2003-156882(JP,A)
特開2004-126248(JP,A)
特開2003-149871(JP,A)
特開2000-347459(JP,A)
特開2004-151638(JP,A)
特開平03-087841(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/09
G03G 9/08
G03G 9/087