

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5415047号  
(P5415047)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int. Cl. F 1  
**G03G 9/08 (2006.01)** G03G 9/08 375  
**G03G 9/087 (2006.01)** G03G 9/08 331

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-242855 (P2008-242855)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成20年9月22日(2008.9.22)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2010-72569 (P2010-72569A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成22年4月2日(2010.4.2)		〇号
審査請求日	平成23年7月7日(2011.7.7)	(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	國井 智史
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		(72) 発明者	山崎 征人
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		審査官	野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂を含有するトナー母粒子に外添剤が添加されてなる静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂がアルコール成分とイソフタル酸及びそのエステルから選ばれるイソフタル酸系化合物を90～100モル%含むカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステルAと、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びそれらのエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を90～100モル%含むカルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られるポリエステルBとを含有し、ポリエステルAとポリエステルBとの重量比(ポリエステルA/ポリエステルB)が50/50～90/10であり、前記外添剤が酸化チタンを含有するシリカ微粒子を含有してなる、静電荷像現像用トナー。

10

【請求項2】

酸化チタンを含有するシリカ微粒子の個数平均粒径が100～1000nmである、請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

酸化チタンを含有するシリカ微粒子の含有量が、トナー母粒子100重量部に対して、0.2～0.6重量部である、請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

請求項1～3いずれか記載の静電荷像現像用トナーを、非接触定着方式の画像形成装置に用いる画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる静電荷像現像用トナー、及び該トナーを使用した画像形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、プリント・オン・デマンド市場が成長しているなか、電子写真技術に対する高速化の要求は益々高まっている。そこで、トナーを低温定着させるために低軟化点のポリエステルが汎用されている。しかし、単に軟化点の低いポリエステルを使用すると、耐久性が低下し、トナーの部材への融着等の問題を引き起こす。

10

## 【0003】

そこで、例えば特許文献1では、酸価が6mgKOH/g以上で、イソフタル酸及びイソフタル酸誘導体を25～50モル%含有するポリエステル樹脂を使用することで、低温定着特性が良好で、長期連続複写における現像ローラ上及びブレードへの融着や、飛散、カブリ等の発生がなく、かつ、安定した画像特性を実現できる技術を開示している。

## 【0004】

また、高速連続印刷ではトナーに対するストレスが強く、外添剤の埋め込みが生じやすい。外添剤の埋め込みにより流動性が低下すると、現像性や転写性が悪化し(即ち、耐久性が劣る)、画質を低下させる原因となる。そこで、例えば特許文献2では、そのため、負帯電性荷電制御剤及び正帯電性荷電制御剤を含有し、外添剤としてBET比表面積が20～30m<sup>2</sup>/gの無機微粒子を大粒径無機微粒子を含有することによって、外添剤の埋め込みを抑制し、良好な流動性を維持する技術を開示している。

20

【特許文献1】特開2001-51448号公報

【特許文献2】特開2005-352081号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、イソフタル酸系の原料モノマーは反応性が高いため、得られる樹脂は低分子量成分が少なくなり易く、酸価が低下し、帯電特性においてチャージアップ現象を生じ易い傾向にある。特に、高速機では攪拌ストレスが強いためチャージアップ現象がより顕著に現れて、トナーの部材に対する静電付着力が非常に強くなり、現像性が悪化し、画質の劣化を招く原因となる。

30

## 【0006】

本発明の課題は、高速機においても耐久性と帯電性に優れ、長期にわたって安定した画像を形成し得る静電荷像現像用トナー、及び該トナーを使用した画像形成方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、

〔1〕 結着樹脂を含有するトナー母粒子に外添剤が添加されてなる静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂がアルコール成分とイソフタル酸及び/又はそのエステルを含むカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステルAを含有してなり、前記外添剤が金属又は金属酸化物を含有するシリカ微粒子を含有してなる、静電荷像現像用トナー、並びに

40

〔2〕 前記静電荷像現像用トナーを、非接触定着方式の画像形成装置に用いる画像形成方法に関する。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の静電荷像現像用トナーは、高速機においても耐久性と帯電性に優れ、長期にわ

50

たって安定した画像を形成することができるという優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の静電荷像現像用トナーは、特定の結着樹脂を含むトナー母粒子に特定の外添剤が添加されたものであり、即ち、結着樹脂として、イソフタル酸及び/又はそのエステル(以降、イソフタル酸系化合物と称することもある)を含むカルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られるポリエステルを、外添剤として、金属又は金属酸化物を含有するシリカ微粒子を、それぞれ含有している点に大きな特徴を有する。ポリエステルの構成単位としてイソフタル酸系化合物と外添剤として金属又は金属酸化物を含有するシリカを併用するとトナー間の帯電の均一性が向上することがわかってきた。これは、前記シリカは金属又は金属酸化物を含有しないシリカよりも金属によって導電性が向上するためにトナー間の電荷が均一になりやすくなるためと考えられる。

10

【0010】

ポリエステルAにおけるポリエステルの構成単位としてのイソフタル酸系化合物の含有量は、トナーの耐久性の観点から、カルボン酸成分中、50~100モル%が好ましく、70~100モル%がより好ましく、90~100モル%がさらに好ましい。

【0011】

ポリエステルAの含有量は、結着樹脂中、50~100重量%が好ましく、60~90重量%がより好ましく、60~80重量%がさらに好ましい。

【0012】

本発明においては、ポリエステルのカルボン酸成分としてイソフタル酸等の芳香族カルボン化合物のみを用いる場合に比べて低温定着性を向上させる観点から、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びそれらのエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種(以降、フマル酸/マレイン酸系化合物と称することがある)が、ポリエステルのカルボン酸成分としてさらに用いられていることが好ましい。イソフタル酸、フマル酸及びマレイン酸のエステルとしては、それらの低級アルキル(炭素数1~6)エステル等が挙げられる。

20

【0013】

フマル酸/マレイン酸系化合物は、イソフタル酸系化合物を含むカルボン酸成分を用いて得られたポリエステルとは別のポリエステルのカルボン酸成分として用いられていても(第一の態様)、同一のポリエステルのカルボン酸成分に、イソフタル酸系化合物とともに用いられていても(第二の態様)よいが、トナーの耐久性の観点からは、第一の態様が好ましい。

30

【0014】

本発明におけるポリエステルの第一の態様は、イソフタル酸系化合物を含むカルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られるポリエステルAと、フマル酸/マレイン酸系化合物を含むカルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られるポリエステルBとを含有するものである。

【0015】

また、ポリエステルBにおけるフマル酸/マレイン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。なお、ポリエステルBのカルボン酸成分には、イソフタル酸系化合物は含まれていないことが好ましく、含まれていたとしても、その含有量は、カルボン酸成分中、5モル%以下であることが好ましい。また、ポリエステルAのカルボン酸成分においても、ポリエステルBと併用する場合には、フマル酸/マレイン酸系化合物は含まれていないことが好ましく、含まれていたとしても、その含有量は、カルボン酸成分中、5モル%以下であることが好ましい。

40

【0016】

なお、第一の態様において、ポリエステルAの酸価は、高温度、高湿度等の様々な環境でも安定した帯電性を維持する観点から、6mgKOH/g未満が好ましく、4mgKOH/g未満がより好ましい。

50

## 【 0 0 1 7 】

結着樹脂におけるポリエステルAとポリエステルBとの重量比(ポリエステルA / ポリエステルB)は、低温定着性、帯電性及び画像濃度の観点から、50/50～90/10が好ましく、60/40～80/20がより好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明におけるポリエステルの第二の態様は、ポリエステルAのカルボン酸成分が、さらに、フマル酸/マレイン酸系化合物を含む態様、即ち、ポリエステルAとして、イソフタル酸系化合物とフマル酸/マレイン酸系化合物とを含むカルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られるポリエステルCを含有するものである。

## 【 0 0 1 9 】

ポリエステルCにおけるポリエステルの構成単位としてのイソフタル酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、30～80モル%が好ましく、40～70モル%がより好ましく、50～60モル%がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

また、ポリエステルCにおけるポリエステルの構成単位としてのフマル酸/マレイン酸系化合物の含有量は、イソフタル酸系化合物100モルに対して、20～70モルが好ましく、30～60モルがより好ましく、40～50モルがさらに好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

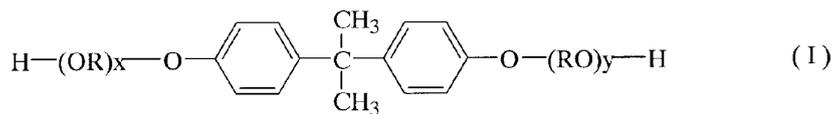
また、ポリエステルCにおけるポリエステルの構成単位としてのイソフタル酸系化合物とフマル酸/マレイン酸系化合物とのモル比(イソフタル酸系化合物 / {フマル酸/マレイン酸系化合物})は、30/70～80/20が好ましく、40/60～70/30がより好ましく、50/50～60/40がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

第一及び第二の態様において、ポリエステルのアルコール成分には、式(1)：

## 【 0 0 2 3 】

## 【化1】



## 【 0 0 2 4 】

(式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン及び/又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキシドの付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の平均値は1～16が好ましく、1～8がより好ましく、1.5～4がさらに好ましい)

で表されるビスフェノールのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2～4)オキシド(平均付加モル数1～16)付加物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

これらの中では、トナーの耐久性及び帯電性の観点から、式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、アルコール成分中、5モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、実質的に100モル%がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

一方、イソフタル酸系化合物及びフマル酸/マレイン酸系化合物以外のカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケ

10

20

30

40

50

ニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~8)エステル等が挙げられる。

【0028】

また、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸化合物が、分子量調整等の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0029】

本発明において、低温定着性の観点から、ポリエステルA~Cは、いずれも線状ポリエステルであることが好ましい。線状ポリエステルとは、3価以上の多価モノマー、即ち3価以上の多価アルコール及び/又は3価以上の多価カルボン酸化合物の含有量が、カルボン酸成分とアルコール成分の総量中、1モル%未満のものをいい、3価以上の多価モノマーは実質的に含まれないことが好ましい。これに対し、非線状ポリエステルとは、3価以上の多価モノマーの含有量が、カルボン酸成分とアルコール成分の総量中、1モル%以上のものをいう。本発明のトナーの結着樹脂には、トナーの低温定着性向上の観点から、非線状ポリエステルが含まれていないことが好ましい。

10

【0030】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等の存在下で、180~250の温度で縮重合することにより得られる。

【0031】

ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、90~120が好ましく、95~115がより好ましく、100~110がさらに好ましい。

20

【0032】

ポリエステルのガラス転移点は、トナーの保存性の観点から、50~85が好ましく、55~80がより好ましい。

【0033】

軟化点及びガラス転移点のいずれにおいても、ポリエステルが前記第一の態様のように、複数のポリエステルからなる場合は、それらの加重平均値が上記範囲内となることが好ましい。

【0034】

なお、本発明において、ポリエステルは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルであってもよい。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルのいう。

30

【0035】

本発明においては、結着樹脂として、前記ポリエステル以外のポリエステルや他の樹脂が本発明の効果を損なわない範囲で適宜を含有されていてもよいが、前記ポリエステルの含有量は、結着樹脂中、70~100重量%が好ましく、実質的に100重量%がより好ましい。他の結着樹脂としては、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が挙げられる。

40

【0036】

トナー母粒子は、結着樹脂以外に、着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0037】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、黒色顔料、フタロシアニンブルー、パーマントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリド

50

ン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾイエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、3~10重量部がより好ましい。

【0038】

荷電制御剤としては、負帯電性及び正帯電性のいずれのものも使用することができる。負帯電性荷電制御剤としては、例えば、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体、カリックスアレーン等のフェノール類とアルデヒド類との重合体等が挙げられる。正帯電性荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリ

10

【0039】

アミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、樹脂等の高分子タイプのもを使用することもできる。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~8重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。

離型剤としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンポリエチレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトプロシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物、カルナウバワックス、モンタンワックス、サゾールワックス及びそれらの脱酸ワックス等のエステル系ワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~20重量部が好ましく、2~10重量部がより好ましい。離型剤の融点は、トナーの定着性の観点から、60~120 が好ましく、70~100 がより好ましく、70~90 がさらに好ましい。

20

【0040】

トナー母粒子の製造方法は、混練粉碎法、乳化転相法、重合法等の公知のいずれの方法であってもよいが、製造が容易なことから、混練粉碎法が好ましい。例えば、混練粉碎法による粉碎トナーの場合、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、離型剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。得られたトナー母粒子に、前記の如く、外添剤として、少なくとも金属又は金属酸化物を含有するシリカを添加することにより、本発明のトナーが得られる。

30

【0041】

金属又は金属酸化物を含有するシリカ(以下、「金属含有シリカ」ともいう)としては、チタン、アルミ、錫及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属又は金属酸化物を含有するシリカが好ましく、チタン、アルミ及びそれらの酸化物を含有するシリカがより好ましく、酸化チタンを含有するシリカがさらに好ましい。

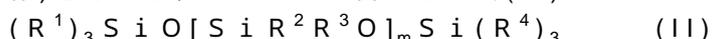
【0042】

金属含有シリカは、トナーの強い帯電を緩和し、トナーによる現像性を安定させる観点から、シロキサンとケイ素以外の1種類以上の金属を含む有機金属化合物とを含む原料を噴霧燃焼することによって得られるシリカ含有複合酸化物であることが好ましい。

40

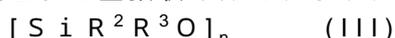
【0043】

ここに使用されるシロキサン(即ち、オルガノ(ポリ)シロキサン化合物を意味する。以下同様)としては、ハロゲンを含まない式(II)：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は互いに同一でも異なってもよく、1価の炭化水素基、アルコキシ基又は水素原子であり、 $m$ は0以上の整数である)

で表される直鎖状オルガノポリシロキサン、式(III)：



(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ は前記と同じであり、 $n$ は3以上の整数である)

50

で表される環状オルガノポリシロキサン、式(IV)：



(式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は互いに同一でも異なっていてもよく、1価の炭化水素基、アルコキシ基又は水素原子であり、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 及び $s$ は0以上の整数である)

で表される分岐状、一部分岐を有する直鎖状、三次元網状等のオルガノポリシロキサン、又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0044】

式(II)～(IV)において、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^8$ の1価の炭化水素基の炭素数は、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられるが、これら中では、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3の低級アルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数が1～6のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

10

【0045】

なお、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 及び $s$ は、0以上の整数であるが、好ましくは0～100の整数である。また、 $n$ は3以上の整数であり、好ましくは3～7の整数である。さらに、 $m$ は0～80の整数が好ましく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 及び $s$ の和は3～80が好ましく、4～50がより好ましい。

20

【0046】

前記シロキサンとしては、例えばヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。これらのシロキサンは塩素等のハロゲンを含まず、精製して得られたものが好ましく、金属等の不純物を実質的には含まず高純度であることから、シリカ含有複合酸化物用の原料として好適である。

【0047】

ケイ素以外の1種類以上の金属を含む有機金属化合物としては、金属アルコキシド化合物、金属アシレート化合物、金属有機酸化合物、金属アルキル化合物、金属キレート化合物等が好ましく、金属は、前記の如く、チタン、アルミナ等が好ましい。

30

【0048】

原料の噴霧燃焼は、例えば、シロキサンとケイ素以外の1種類以上の金属を含む有機金属化合物とを同時に噴霧して火炎中で酸化燃焼させて、行うことができる。

【0049】

有機金属化合物を完全に酸化燃焼させ、シロキサンを含む複合原料が均一に燃焼するには、微細噴霧できるように有機金属化合物は液状で使用する事が好ましく、固体粉末で燃焼させると、燃焼点が不均一になることによる生成微子に組成のばらつきを生じると共に、燃焼が不完全となり、カーボンが多く残留し、好ましくない。このため、室温(例えば5～35℃)で液体のものはそのまま、固体のものはシロキサン、アルコール又は炭化水素系溶剤に溶解し、液体(即ち溶液状)として、シロキサンと同時に噴霧燃焼することが好ましい。ここで、シロキサンとしては、原料として用いる先に例示したヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の直鎖状シロキサン、環状シロキサン等が、アルコールとしてはメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が、炭化水素系溶媒としてはヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、灯油等が、それぞれ挙げられる。

40

【0050】

噴霧されたシロキサンと有機金属化合物の液滴は、助燃ガスの補助火炎及び自己燃焼火炎により熱を受け、液滴の蒸発又は熱分解を伴いながら酸化燃焼し、シロキサンからシリ

50

カが、有機金属化合物から金属酸化物が同時に気相中で生成し、融合するため、シリカとシリカ以外の金属酸化物が均一に分散し、複合化された、通常は非晶質の、シリカ含有複合酸化物が得られる。

【0051】

シリカ含有複合酸化物における、シリカと金属化合物の重量比(シリカ/金属化合物)は、10/90~99/1が好ましく、トナーの帯電安定性とシリカのトナーからの脱離を低減する観点から、50/50~99/1がより好ましく、80/20~99/1がさらに好ましい。

【0052】

金属含有シリカの個数平均粒径は、トナーへのシリカの埋め込み抑制とシリカのトナーからの脱離を防ぐ観点から、100~1000nmが好ましく、150~700nmがより好ましく、200~400nmがさらに好ましい。

10

【0053】

金属含有シリカの含有量は、トナー母粒子100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましく、0.1~1重量部がより好ましく、0.2~0.8重量部がより好ましく、0.2~0.6重量部がより好ましい。

【0054】

本発明ではさらに、外添剤として、前記金属含有シリカに加えて、トナーの流動性の観点から、個数平均粒径が金属含有シリカよりも小さく、金属又は金属酸化物を含有しないシリカ(小粒径シリカ)が含有されていることが好ましい。

【0055】

小粒径シリカの個数平均粒径は、5~100nmが好ましく、10~50nmがより好ましい。

20

【0056】

小粒径シリカは、耐環境安定性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)、シリコンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0057】

小粒径シリカの含有量は、トナー母粒子100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。

【0058】

小粒径シリカと金属含有シリカの重量比(小粒径シリカ/金属含有シリカ)は、10/1~10/9が好ましく、10/2~10/7がより好ましい。

30

【0059】

本発明のトナーは、外添剤として、前記の金属含有シリカ及び小粒径シリカ以外のアルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機微粒子や、樹脂微粒子等の有機微粒子等を含有していてもよい。これらの粒子は、金属含有シリカよりも粒径が小さいことが好ましい。金属含有シリカと小粒径シリカの総含有量は、外添剤中、50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。

【0060】

トナー母粒子と外添剤を混合する際に用いられる混合機としては、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機、V型ブレンダー等の乾式混合に用いる攪拌装置が好ましい。外添剤は、あらかじめ混合して高速攪拌機やV型ブレンダーに添加してもよく、また別々に添加してもよい。

40

【0061】

トナーの体積中位粒径( $D_{50}$ )は、3~15 $\mu\text{m}$ が好ましく、4~10 $\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、本明細書において、体積中位粒径( $D_{50}$ )とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

【0062】

本発明のトナーは、一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。

50

## 【0063】

本発明のトナーは、溶融した時の粘度が低いため、非接触定着方式の画像形成装置に用いる画像形成方法にも、好適に用いることができる。非接触定着方式としては、フラッシュ定着、オープン定着、ベルトニップ方式の定着機等が挙げられる。本発明のトナーは、溶融した時の粘度が低く、圧力をかけなくても定着性に優れるため、オープン定着方式に特に好適に用いられる。

## 【0064】

本発明の画像形成方法は、転写したトナー像を定着させる定着工程に特徴を有する以外は、公知の工程を経て画像を形成することができる。定着工程以外の工程としては、例えば、感光体表面に静電潜像を形成させる工程(帯電・露光工程)、静電潜像を現像する工程(現像工程)、現像したトナー像を紙等の被転写材に転写する工程(転写工程)、感光体ドラム等の現像部材に残存したトナーを除去する工程(クリーニング工程)等が挙げられる。本発明のトナーは、逆の電荷に帯電するトナーが少ないため、現像工程がトナーの帯電状況に影響を受けやすい非接触現像方式の画像形成装置にも好適に用いることができる。よって、非接触現像方式であって前記非接触定着方式を有する画像形成装置に対してさらに好適に用いられる。また、本発明のトナーは、線速が800mm/sec以上、好ましくは800~2000mm/secの画像形成装置に用いても、良好な耐久性と帯電安定性を維持することができる。

## 【実施例】

## 【0065】

## 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター(島津製作所、CFT-500D)を用い、1gの試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

## 【0066】

## 〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて160 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

## 【0067】

## 〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒(アセトン：トルエン=1:1(容量比))に変更した。

## 【0068】

## 〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

## 【0069】

〔トナーの体積中位粒径( $D_{50}$ )〕

測定機：コールターマルチサイザーII(ベックマンコールター社製)

アパチャー径：50  $\mu\text{m}$

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19(ベックマンコールター社製)

電解液：アイソトンII(ベックマンコールター社製)

分散液：エマルゲン109P(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6)  
5重量%電解液

分散条件：分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後

10

20

30

40

50

、電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：前記電解液100mLに、3万個のトナー粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記分散液を加え、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径( $D_{50}$ )を求める。

【0070】

〔外添剤の個数平均粒径〕

$$\text{個数平均粒径(nm)} = 6 / (\quad \times \text{比表面積(m}^2/\text{g)}) \times 1000$$

式中、 $\quad$ は外添剤の比重であり、例えば、シリカの比重は2.2である。比表面積は、窒素吸着法により求められたBET比表面積である。金属又は金属酸化物を含有するシリカの場合は、金属又は金属酸化物を含有する前の原体の比表面積とし、疎水化処理された外添剤の場合は、疎水化処理前の原体の比表面積とする。

なお、上記式は、粒径Rの球と仮定して、

$$\text{BET比表面積} = S \times (1/m)$$

$$m(\text{粒子の重さ}) = 4/3 \times \quad \times (R/2)^3 \times \text{比重}$$

$$S(\text{表面積}) = 4 \quad (R/2)^2$$

から得られる式である。

【0071】

樹脂製造例1〔樹脂A及びC〕

表1に示す原料モノマーと、エステル化触媒(酸化ジブチル錫)19.5gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、230℃に昇温して反応率が90%に達するまで反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させて、樹脂A、Cを得た。なお、本発明において反応率とは、反応水量(mol)/理論生成水量(mol)×100の値をいう。

【0072】

樹脂製造例2〔樹脂B〕

表1に示す原料モノマーとエステル化触媒(酸化ジブチル錫)19.5g、及び重合禁止剤(ハイドロキノン)2gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、230℃に昇温して反応率が90%に達するまで反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させて、樹脂Bを得た。

【0073】

【表1】

表1

	樹脂A	樹脂B	樹脂C
BPA-PO <sup>1)</sup>	980g(35)	2688g(96)	980g(35)
BPA-EO <sup>2)</sup>	1690g(65)	---	1690g(65)
フマル酸	---	929g(100)	---
イソフタル酸	1223g(92)	---	---
テレフタル酸	---	---	1223g(92)
軟化点(℃)	109.5	101.2	111.2
ガラス転移点(℃)	63.5	61.1	65.5
酸価(mgKOH/g)	3.9	19.5	4.8

注) 括弧内の数値はモル比を示す。

1) ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(2.2モル)

2) ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(2.2モル)

10

20

30

40

50

## 【0074】

## 金属含有シリカの製造例

特開2003-104712号公報の実施例1～7に記載の方法に準じて、以下の方法により、金属含有シリカA～Cを製造した。

## 【0075】

シロキサンとしてヘキサメチルジシロキサンを、有機金属化合物としてテトライソプロポキシチタン(無色液体)を用い、両者を表2に示す重量比で混合し、原料溶液を調製した。この原料溶液を室温下、縦型燃焼炉の頂部に設けられたバーナーに供給し、バーナー先端部に取り付けられた噴霧ノズルにおいて噴霧媒体の窒素により微細液滴に噴霧し、プロパンの燃焼による補助火炎により燃焼させた。支燃性ガスとしてバーナーから酸素、空気を供給した。このときのシロキサン、有機金属化合物の混合組成と、原料溶液、プロパン、酸素、空気及び噴霧窒素の供給量を表2に記載する。生成したシリカ含有複合酸化物の球状粉末を気流分級器及びバグフィルターで捕集し、金属含有シリカA～Cを得た。

## 【0076】

## 【表2】

表2

		金属含有シリカ		
		A	B	C
原料配合比(重量比)				
ヘキサメチルジシロキサン		95	88	95
テトライソプロポキシチタン		5	12	5
供給量	原料溶液(kg/hr)	7.0	6.0	6.5
	プロパン(Nm <sup>3</sup> /hr)	0.15	0.20	0.15
	酸素(Nm <sup>3</sup> /hr)	20.0	15.0	20.0
	空気(Nm <sup>3</sup> /hr)	10.0	15.0	10.0
	噴霧窒素(Nm <sup>3</sup> /hr)	2.1	2.0	2.1
生成組成比(重量割合)				
シリカ		98	95	98
酸化チタン(TiO <sub>2</sub> )		2	5	2
シリカ含有複合酸化物の 個数平均粒径(nm)		300	300	70

## 【0077】

## 実施例1～8及び比較例1～6(実施例8は参考例である)

表3に示す結着樹脂100重量部、離型剤「カルナウパワックス1号」(加藤洋行社製、融点:81)2重量部、荷電制御剤「T-77」(保土谷化学社製)3重量部、及びカーボンブラック「NIPLEX60」(デグサ社製)を6重量部添加し、ヘンシェルミキサーにて60秒間混合した。得られた混合物を二軸押出機により熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアージェット方式の粉碎機により微粉碎後、分級し、体積中位粒径(D<sub>50</sub>)が8.5μmの負帯電性のトナー母粒子を得た。

## 【0078】

得られたトナー母粒子100重量部と表3に示す外添剤とをヘンシェルミキサーで3分間混合して、トナーを得た。

## 【0079】

得られたトナー中の、逆極性トナー粒子(正帯電性トナー粒子)の割合を、以下の方法に

より測定した。結果を表3に示す。

【0080】

〔逆極性トナー粒子の割合〕

エッピング社製の帯電量分布測定装置「q-test」でトナー粒子の帯電量分布を測定する。プラスに帯電しているトナー粒子の割合(体積%)を算出する。

【0081】

試験例1〔転写効率〕

トナー6重量部と、フェライトキャリア(体積平均粒径:60 $\mu$ m、飽和磁化:68Am<sup>2</sup>/kg)94重量部とを混合し、二成分現像剤を得た。得られた二成分現像剤を非接触現像・非接触定着方式の画像形成装置「Vario stream 9000」(オセ・プリンティングシステムズ社製)に実装し、印字率9%、線速1000mm/secで2時間耐刷した。その後、印字率0.15%で3時間耐刷し、プリンターを緊急停止させ、感光体上のトナー量(T<sub>o</sub>)と紙上のトナー量(T<sub>p</sub>)を計量し、T<sub>p</sub>/T<sub>o</sub>×100で求められた値を転写効率とし、転写性を評価した。転写効率が高いほど、転写性が良好であることを示す。結果を表3に示す。

10

【0082】

試験例2〔画像濃度〕

また、試験例1で緊急停止直前に得られた画像サンプルを採取し、画像濃度を色彩計「GretagMacbeth Spectroeye」(グレタグ社製)で画像印字部を5点測定し、その平均値を画像濃度(ID)として算出し、画像濃度を評価した。結果を表3に示す。

【0083】

20

試験例3〔耐久性〕

試験例1と同様にして得られた二成分現像剤を、非接触現像・非接触定着方式の画像形成装置「Vario stream 9000」(オセ・プリンティングシステムズ社製)に実装し、印字率9%、線速1000mm/secで30時間耐刷した後、以下の方法に従ってスペント量を測定し、耐久性を評価した。スペント量が少ないほど、耐久性が良好であることを示す。結果を表3に示す。

【0084】

- (1) 二成分現像剤を掃除機により20 $\mu$ m目開きのメッシュに通し、残ったキャリアのカーボン量を炭素分析装置(カーボンアナライザー: HORIBA社製)で測定する。
- (2) (1)でカーボン量を測定したキャリアをクロロホルムにて洗浄し、キャリアに付着しているトナーを除去する。洗浄後、キャリアのカーボン量を測定する。
- (3) (1)で測定したカーボン量から、(2)で測定したカーボン量を引いた値をトナーのスペント量とする。スペント量は、キャリアに対する重量%で示す。

30

【0085】

【表 3】

表 3

	トナー原料			トナー評価					
	結着樹脂			外添剤*(使用量)	逆極性け-の割合(体積%)	転写効率(%)	画像濃度	耐久性 [ $\Delta^{\circ}$ 外量(重量%)]	
	樹脂A	樹脂B	樹脂C						
実施例1	70	30	---	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	2.4	85	1.9	0.09
実施例2	50	50	---	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	2.7	86	1.8	0.12
実施例3	90	10	---	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	2.6	83	1.9	0.08
実施例4	70	30	---	金属含有シカA(0.5)	R972(1.0)	3.1	83	1.8	0.10
実施例5	70	30	---	金属含有シカA(0.7)	R972(1.0)	3.2	78	1.8	0.09
実施例6	70	30	---	金属含有シカB(0.3)	R972(1.0)	3.5	79	1.8	0.11
実施例7	70	30	---	金属含有シカC(0.3)	R972(1.0)	3.4	85	1.8	0.10
実施例8	100	---	---	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	3.3	82	1.8	0.05
比較例1	70	30	---	NAX-50(0.3)	R972(1.0)	8.4	65	1.5	0.10
比較例2	70	30	---	UFP-30HH(0.3)	R972(1.0)	9.5	69	1.6	0.14
比較例3	70	30	---	SFP-20M(0.3)	R972(1.0)	12.1	67	1.5	0.09
比較例4	---	30	70	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	7.6	82	1.8	0.20
比較例5	---	100	---	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	7.5	83	1.8	0.25
比較例6	---	---	100	金属含有シカA(0.3)	R972(1.0)	5.5	48	1.1	0.22

注) 結着樹脂の使用量は重量部を、外添剤の使用量はトナー母粒子100重量部に対する重量部を示す。

\* NAX-50：疎水性シカ、日本アロゾール社製、疎水化処理剤：HMDS、個数平均粒径：30nm

UFP-30HH：疎水性シカ、デジ社製、疎水化処理剤：HMDS、個数平均粒径：120nm

SFP-20M：疎水性シカ、デジ社製、疎水化処理剤：HMDS、個数平均粒径：400nm

R972：疎水性シカ、日本アロゾール社製、疎水化処理剤：DMDS、個数平均粒径：16nm

## 【0086】

以上の結果より、実施例1～8のトナーは、耐刷後も良好な帯電性及び耐久性を維持することができ、転写漏れのない高品質な画像が得られることが分かる。これに対し、金属又は金属酸化物を含有するシリカを使用していない比較例1～3のトナーは、トナー間の帯電性の均一性の低下により、逆極性トナーの増加が顕著であり、イソフタル酸系化合物を使用したポリエステルを含有していない比較例4～6のトナーは、帯電性の低下が顕著であることが分かる。なかでも、比較例6の結果より、イソフタル酸と同じフタル酸系化合物であってもテレフタル酸系化合物を使用したポリエステルを含有したトナーでは、転

写効率、画像濃度の低下がさらに顕著であり、所望の効果が得られないことが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の静電荷像現像用トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-091318(JP,A)  
特開2005-215271(JP,A)  
特開平09-278873(JP,A)  
特開平02-082267(JP,A)  
特開2001-083731(JP,A)  
特開2003-186239(JP,A)  
特開2004-302030(JP,A)  
特開2006-038954(JP,A)  
特開2008-122931(JP,A)  
特開2004-258627(JP,A)  
特開2005-049511(JP,A)  
特開2009-258681(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/135