

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6833570号  
(P6833570)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月5日(2021.2.5)

(51) Int. Cl. F 1  
**G 0 3 G** 9/097 (2006.01) G 0 3 G 9/097 3 6 5  
**G 0 3 G** 9/087 (2006.01) G 0 3 G 9/087 3 3 1

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2017-45568 (P2017-45568)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年3月10日 (2017.3.10)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-151431 (P2018-151431A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成30年9月27日 (2018.9.27)	(74) 代理人	100110870
審査請求日	令和2年3月10日 (2020.3.10)		弁理士 山口 芳広
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	佐野 仁思
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	橋本 武
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、低分子芳香族炭化水素を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、  
 前記結着樹脂がポリエステル樹脂を有し、該ポリエステル樹脂が、芳香族モノカルボン酸由来のユニット及び芳香族モノアルコール由来のユニットからなる群から選択される少なくとも一つのユニットを有し、

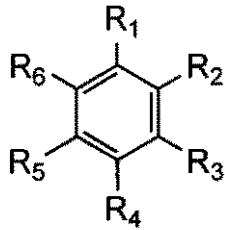
前記低分子芳香族炭化水素が、1つ以上4以下のベンゼン環を有し、融点が60 以上120 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

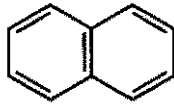
前記低分子芳香族炭化水素が、下記一般式で表される化合物群から少なくとも1つ含有する請求項1に記載のトナー。

## 【化1】

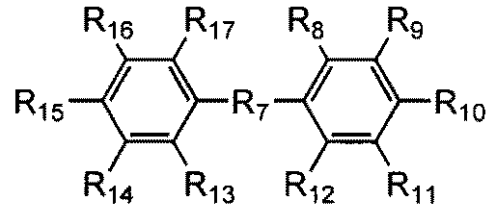
(式1)



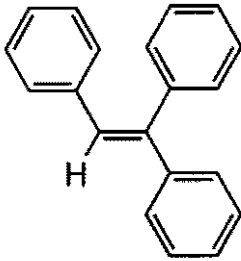
(式2)



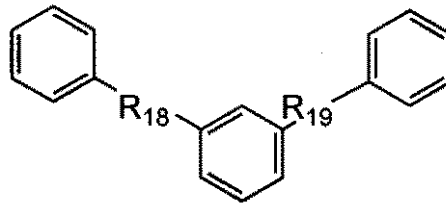
(式3)



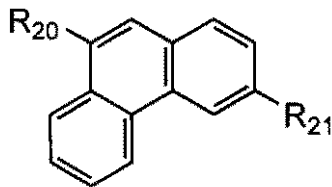
(式4)



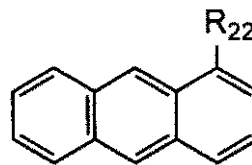
(式5)



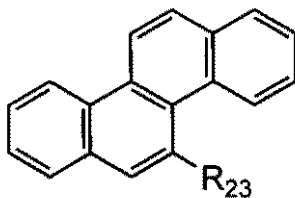
(式6)



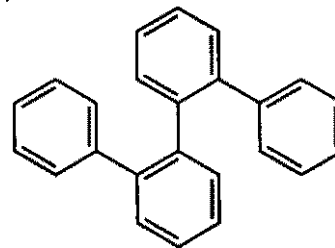
(式7)



(式8)



(式9)



(但し、上記一般式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{17}$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。 $R_7$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基またはアルケニレン基を示す。)

## 【請求項3】

前記低分子芳香族炭化水素が、結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下含有する請求項1又は2に記載のトナー。

## 【請求項4】

該ポリエステル樹脂が、安息香酸に由来するユニットを有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及し、印刷市場への適用も始まっている。印刷市場では、幅広いメディア（紙種）に対応しながら、高速、高画質、高生産性が要求されるようになってきている。例えば、厚紙から薄紙へ紙種が変更されても、紙種に合わせたプロセススピードの変更や定着器の加熱設定温度の変更を行わずに印刷が継続可能な、メディア等速性が求められている。メディア等速に対応していくために、トナーには低温から高温まで幅広い定着温度範囲で適正に定着を完了することが求められるようになってきている。

10

幅広い定着可能温度で定着を完了させるために、シャープメルト性を有する結晶性樹脂をトナーへ添加し、低温定着性能を向上させたトナーも種々提案されている（特許文献1）。低温定着性は改善されるが、高温高湿環境下に長期間放置されると帯電量が低下し、トナー飛散が起こることがある。また、高温環境下にさらされることで、結晶性ポリエステル<sup>1</sup>の再結晶化が進行し、トナー物性が変化し、低温定着性が悪化することもある。

また、低分子量の有機化合物を可塑剤として添加し低温定着性を向上させたトナーも種々提案されている（特許文献2）。しかし、樹脂のミクロブラウン運動に伴い低分子量の有機化合物がブリードし、定着性が損なわれることがある。また、長期使用によってブリードした化合物が、磁性キャリアや帯電部材を汚染し、帯電量の低下や、画像保存性を悪化させることがあった。

20

低分子量の有機化合物として、低分子芳香族化合物を添加したトナーも提案されている（特許文献3）。低温定着性は改良されているが、長期使用における帯電安定性の向上は認められない。

以上のように、低温定着性に優れ、長期使用による帯電安定性を満足させるためには、依然として検討の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-123352号公報

30

【特許文献2】特開2006-330392号公報

【特許文献3】特開2006-330278号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、以上のような課題を鑑みたものであり、低温定着性に優れ、長期使用による帯電安定性を有するトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、結着樹脂、低分子芳香族炭化水素を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

40

前記結着樹脂がポリエステル樹脂を有し、該ポリエステル樹脂が、芳香族モノカルボン酸由来のユニット及び芳香族モノアルコール由来のユニットからなる群から選択される少なくとも一つのユニットを有し、

前記低分子芳香族炭化水素が、1つ以上4以下のベンゼン環を有し、融点が60以上120以下であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0006】

低温定着性に優れ、長期使用によっても帯電的に安定なトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0007】

【図1】トナーの表面処理装置の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に本発明を実施するための形態を詳細に説明する。

【0009】

本発明者らは、結着樹脂、低分子芳香族炭化水素を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、前記結着樹脂がポリエステル樹脂を有し、芳香族モノカルボン酸由来あるいは芳香族モノアルコール由来のうち少なくとも一つを含有し、前記低分子芳香族炭化水素が、1つ以上4以下のベンゼン環を有し、融点が60以上120以下であることを特徴とするトナーとしたとき、低温定着性に優れ、長期使用によっても帯電的に安定なトナーを得ることができると見出した。

10

【0010】

このような構成を有する本発明のトナーを用いることによる作用効果について、本発明者らは以下のように考える。

【0011】

本発明は、低分子芳香族炭化水素を、芳香族モノカルボン酸由来あるいは芳香族モノアルコール由来のうち少なくとも一つを含有する結着樹脂とともにトナーとすることが重要である。本発明の低分子芳香族炭化水素は、前記結着樹脂と併用することにより、低温定着性と長期使用における帯電安静性が向上することが確認された。このことから、本発明の低分子芳香族炭化水素は、前記結着樹脂と併用することで、前記結着樹脂の内部に前記低分子芳香族炭化水素が封じ込められ、ブリードアウトを抑制できたためだと考えている。つまり、前記結着樹脂が、前記低分子芳香族炭化水素を前記結着樹脂の内部に安定化させる役割を果たしていると考えられる。本発明で用いられる前記結着樹脂は、結着樹脂を構成しているポリマーの末端が芳香族化合物で構成されている。ポリマー末端が芳香族化合物で構成されているため、ポリマーの末端と前記低分子芳香族炭化水素が相互作用することができる。その相互作用が、前記低分子芳香族炭化水素のブリードアウトを抑制するアンカー効果として働いたものと考えられる。

20

【0012】

また、前記低分子芳香族炭化水素は、分子サイズが小さく、立体障害が少ないため、結着樹脂の分子鎖間に入り込むことができる。そのため、分子鎖間の距離を広げることで、分子間の相互作用が抑制される。その結果、前記低分子芳香族炭化水素は、結着樹脂に可塑効果を付与することができると考えられる。

30

【0013】

以上に示したメカニズムにより、低温定着性に優れ、長期使用による帯電安定性を有するトナーを提供することが可能となる。

【0014】

本発明においてその目的を達成するために好ましいトナーの構成を以下に詳述する。

【0015】

本発明における低分子芳香族炭化水素は、差走査熱量測定(DSC)において吸熱ピーク(融点)が観測され、融点が60以上120以下の範囲にある。これにより低温定着性の良化が達成される。前記低分子芳香族炭化水素は、単独で使用してもよいし、2種類以上で併用しても使用しても良い。前記低分子芳香族炭化水素の含有量は、前記結着樹脂100.0質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが帯電安定性の観点から望ましい。

40

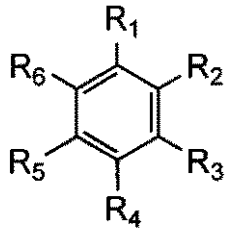
【0016】

本発明で用いられる低分子芳香族炭化水素は、1つ以上4以下のベンゼン環を有しており、当該ベンゼン環を有するものとして下記一般式で表される化合物群が挙げられる。

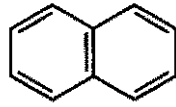
【0017】

## 【化1】

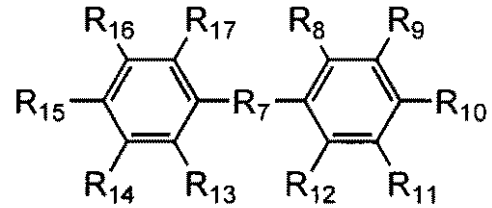
(式1)



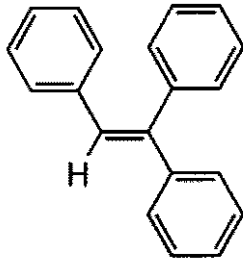
(式2)



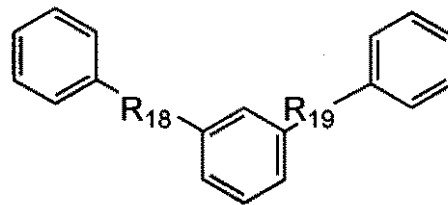
(式3)



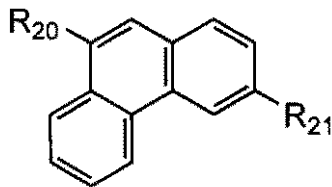
(式4)



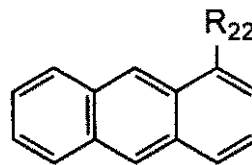
(式5)



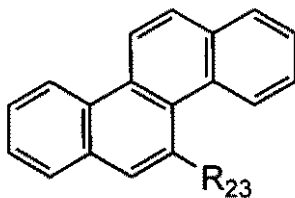
(式6)



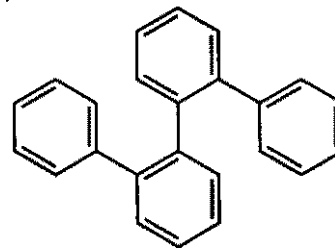
(式7)



(式8)



(式9)



(但し、上記一般式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{17}$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。 $R_7$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基またはアルケニレン基を示す。)

## 【0018】

より具体的には、実施例で使用の後述の表1に記載された化合物1～16である。

## 【0019】

ポリエステル樹脂は、芳香族ジオールを主成分としたアルコール成分とカルボン酸成分との縮重合であり、本発明のトナーに用いられるポリエステル樹脂は、さらに芳香族モノカルボン酸及び/又は芳香族モノアルコールを含有していることを特徴とする。

## 【0020】

ポリエステル樹脂で用いられる芳香族ジオールとしては、特に限定されないが、下記式(a)で示されるビスフェノール誘導体及び下記式(b)で示されるジオール類が挙げら

10

20

30

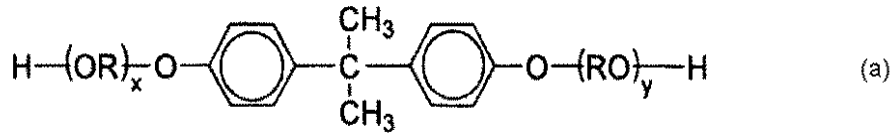
40

50

れる。

【0021】

【化2】

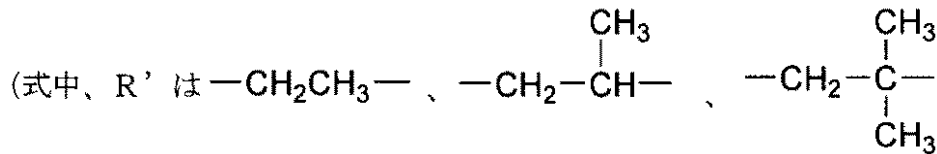
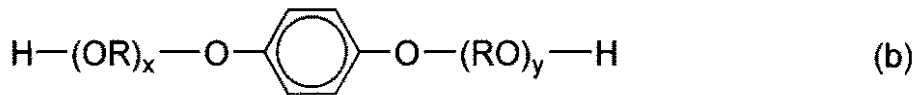


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx + yの平均値は2~7である。)

10

【0022】

【化3】



20

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

【0023】

上記式(a)で示されるビスフェノール誘導体としては、例えば、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)プロパン等を挙げることができる。また、場合により、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、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-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAの如き他のジオール類を上記式(a)で示されるビスフェノール誘導体又は上記式(b)で示されるジオール類と併用することも可能である。

30

【0024】

芳香族モノアルコールとしては、例えば、フェノール、エチルフェノール、イソブチルフェノール、ペンチルフェノール、オクチルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール及びベンジルアルコール等を挙げることが出来る。なお、芳香族モノアルコールは単独で使用してもよく、2種以上併用しても良い。

40

【0025】

その他、ポリエステル樹脂に用いることができるアルコール成分としては、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、ソルビット、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエ

50

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 - ペタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0026】

上述のように、ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分の主成分は、芳香族ジオールである。ここで、ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分において、芳香族ジオールは、80モル%以上100モル%以下の割合で含有することを特徴とし、90モル%以上100モル%以下の割合で含有することが好ましい。

【0027】

ポリエステル樹脂のポリエステルユニットに用いられる多価カルボン酸モノマーとしては、以下の多価カルボン酸モノマーを使用することができる。

【0028】

2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n - オクテニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、n - ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0029】

モノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、ビニル安息香酸、トルイル酸、ジメチル安息香酸、t - ブチル安息香酸、クミン酸、ナフトエ酸、ピフェニルモノカルボン酸及びフロ酸等が挙げられる。

【0030】

3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、特に1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。これらの2価のカルボン酸等及び3価以上のカルボン酸は、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0031】

本発明ではポリエステル樹脂として、ポリエステル樹脂を主成分とするならば他の樹脂成分を含有するハイブリッド樹脂であっても良い。例えば、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂とのハイブリッド樹脂が挙げられる。ハイブリッド樹脂のような、ビニル系樹脂やビニル系共重合ユニットとポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、ビニル系樹脂やビニル系共重合ユニット及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応を行う方法が好ましい。

【0032】

例えば、ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体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又はその無水物等が挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又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。

【0033】

10

20

30

40

50

また、本発明ではポリエステル樹脂として、ポリエステル樹脂を主成分とするならば、上記のビニル系樹脂以外にも、従来より結着樹脂として知られている種々の樹脂化合物を併用することができる。このような樹脂化合物としては、例えばフェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

【0034】

本発明におけるポリエステル樹脂は、通常のパリエステル合成法に従って製造することができる。例えば、前記したカルボン酸単量体とアルコール単量体とをエステル化反応、またはエステル交換反応せしめた後、減圧下または窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることで所望のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0035】

上記エステル化またはエステル交換反応は、必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウムなどの通常のパリエステル化触媒またはエステル交換触媒を用いて行うことができる。

【0036】

また、上記重縮合反応は、通常のパリ合触媒、例えばチタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなど公知の触媒を使用して行うことができる。

【0037】

また、本発明のポリエステル樹脂は、高分子量のポリエステル樹脂(H)と低分子量のポリエステル樹脂(L)を混ぜ合わせて使用しても良い。高分子量のポリエステル樹脂(H)とポリエステル樹脂(L)の含有比率(H/L)は質量基準で10/90以上60/40以下であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。

【0038】

高分子量のポリエステル樹脂(H)のピーク分子量は10000以上20000以下であることが、耐ホットオフセット性の観点から好ましい。また、高分子量のポリエステル樹脂(H)の酸価は15mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電安定性の観点から好ましい。

【0039】

低分子量のポリエステル樹脂(L)の数平均分子量は1500以上3500以下であることが、低温定着性の観点から好ましい。また、低分子量のポリエステル樹脂(L)の酸価は10mg KOH/g以上25以下であることが、高温高湿環境下における帯電安定性の観点から好ましい。さらに、本発明の結着樹脂の水酸基価は2mg KOH/g以上20mg KOH/g以下であることが、低温定着性と保存性の観点から好ましい。

【0040】

本発明のトナーに用いられる炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又はメタロセン触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーグ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスである。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒(多くは2種以上の多元系)を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの[例えばジントール法、ヒドロコール法(流動触媒床を使用)によって合成された炭化水素化合物]；ワックス状炭化水素が多く得られるアーグ法(同定触媒床を使用)により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。

10

20

30

40

50



## 【0041】

特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。また、パラフィンワックスも好ましく用いられる。低温定着性、耐ホットオフセット性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシャートロブシュワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。

## 【0042】

本発明では、ワックスは、結着樹脂100質量部あたり1質量部以上20質量部以下で使用されることが好ましい。

## 【0043】

また、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時の吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては45以上140以下であることが好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内であるとトナーの耐ブロッキング性と耐ホットオフセット性を両立できるため好ましい。

10

## 【0044】

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

## 【0045】

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

20

## 【0046】

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

## 【0047】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパースレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料。

30

## 【0048】

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

40

## 【0049】

シアントナー用染料としては、C.I.ソルベントブルー70がある。

## 【0050】

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

50

、 175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。

【0051】

イエロートナー用染料としては、C.I.ソルベントイエロー162がある。

【0052】

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下で使用されることが好ましい。

【0053】

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

【0054】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩或いはスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩或いはカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し0.05質量部以上10質量部以下が好ましい。

【0055】

本発明のトナーには、必要に応じて無機微粒子を含有させることもできる。無機微粒子は、トナー粒子に内添しても良いし外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0056】

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体が好ましく、耐久性安定化のためには比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体であることが好ましい。流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粉体を併用してもよい。

【0057】

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して0.1質量部以上10.0質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混合機を用いることができる。

【0058】

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることが好ましい。また、長期にわたり安定した画像が得られるという点でも好ましい。

【0059】

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）等、一般に公知のものを使用できる。

【0060】

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。

【0061】

10

20

30

40

50

## &lt; 製造方法 &gt;

本発明における粉碎法でのトナーを製造する手順について説明する。

## 【 0 0 6 2 】

原料混合工程で、トナー粒子を構成する材料として、結着樹脂、低分子芳香族炭化水素、着色剤、炭化水素ワックスを所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（三井鉱山社製）。

## 【 0 0 6 3 】

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中に着色剤等を分散させる。その溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンバリュミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（プス社製）、ニーデックス（三井鉱山社製）。

10

## 【 0 0 6 4 】

更に、溶融混練することによって得られる着色された樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

## 【 0 0 6 5 】

ついで、冷却された混練物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

20

## 【 0 0 6 6 】

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ブレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

## 【 0 0 6 7 】

また、必要に応じて、粉碎後に、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）又はメカノフージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、さらに熱を加えて処理するようなトナー粒子の表面改質処理を行うこともできる。本発明の熱処理工程は、熱処理工程でのトナー粒子の合一、形状の均一性の観点から、熱風を利用したものであることがより好ましい。例えば、図1で表される表面処理装置を用いて熱風により表面処理を行い、必要に応じて分級をすることによりトナーを得ることができる。

30

## 【 0 0 6 8 】

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

40

## 【 0 0 6 9 】

このとき、処理室に供給された混合物は、処理室内に設けられた混合物の流れを規制するための規制手段9によって、その流れが規制される。このため処理室に供給された混合物は、処理室内を巡回しながら熱処理された後、冷却される。

## 【 0 0 7 0 】

供給された混合物を熱処理するための熱は、熱風供給手段7から供給され、分配部材12で分配され、熱風を巡回させるための巡回部材13により、処理室内に熱風を螺旋状に巡回させて導入される。その構成としては、熱風を巡回させるための巡回部材13が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の巡回を制御することができる

50

。処理室内に供給される熱風は、熱風供給手段7の出口部における温度が100以上300以下であることが好ましく、130以上170以下であることがより好ましい。熱風供給手段の出口部における温度が上記の範囲内であれば、混合物を加熱しすぎることによるトナー粒子の融着や合一を防止しつつ、トナー粒子を均一に球形化処理することが可能となる。このときの円形度としては、0.955以上0.980以下であることが好ましい。熱風は熱風供給手段出口11から供給される。

#### 【0071】

更に熱処理された熱処理トナー粒子は冷風供給手段8から供給される冷風によって冷却され、冷風供給手段8から供給される温度は-20乃至30であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱処理トナー粒子を効率的に冷却することができ、混合物の均一な球形化処理を阻害することなく、熱処理トナー粒子の融着や合一を防止することができる。冷風の絶対水分量は、0.5g/m<sup>3</sup>以上15.0g/m<sup>3</sup>以下であることが好ましい。

10

#### 【0072】

次に、冷却された熱処理トナー粒子は、処理室の下端にある回収手段10によって回収される。なお、回収手段の先にはブロー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

#### 【0073】

また、粉体粒子供給口14は、供給された混合物の旋回方向と熱風の旋回方向が同方向になるように設けられており、表面処理装置の回収手段10は、旋回された粉体粒子の旋回方向を維持するように、処理室の外周部に設けられている。さらに、冷風供給手段8から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体供給口から供給される熱処理前トナー粒子の旋回方向、冷風供給手段から供給された冷風の旋回方向、熱風供給手段から供給された熱風の旋回方向がすべて同方向である。そのため、処理室内で乱流が起こらず、装置内の旋回流が強化され、熱処理前トナー粒子に強力な遠心力がかかり、熱処理前トナー粒子の分散性が更に向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃った熱処理トナー粒子を得ることができる。

20

#### 【0074】

<樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の測定>

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

30

#### 【0075】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

#### 【0076】

具体的には、樹脂約5mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲30乃至200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。一度180まで昇温させ10分間保持し、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程で、温度30乃至100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とする。

40

#### 【0077】

<GPCによる樹脂の数平均分子量の測定方法>

樹脂のTHF可溶分の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

#### 【0078】

まず、室温で24時間かけて、トナーをテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用い

50

て、以下の条件で測定する。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 ml

【0079】

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（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

10

【0080】

<樹脂の軟化点の測定方法>

樹脂の軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

20

【0081】

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。尚、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量 $S_{max}$ と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量 $S_{min}$ との差の1/2を求める（これをXとする。 $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ ）。そして、流動曲線においてピストンの降下量がXとなるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

30

【0082】

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

【0083】

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

開始温度：50

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0 /min

ピストン断面積：1.000 cm<sup>2</sup>

試験荷重（ピストン荷重）：10.0 kgf（0.9807 MPa）

予熱時間：300秒

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

【0084】

<樹脂組成の測定方法>

樹脂中の芳香族モノカルボン酸または芳香族モノアルコールに由来するユニットの含有率は、核磁気共鳴分光分析（<sup>1</sup>H-NMR）[400 MHz、CDCl<sub>3</sub>、室温（25

50

) ] スペクトルの積分値から算出する。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0µs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

【0085】

<トナー粒子の重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナー粒子の重量平均粒径(D4)は、100µmのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

10

【0086】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0087】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

20

【0088】

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0µm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600µAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0089】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2µm以上60µm以下に設定する。

30

【0090】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「アーチャーのフラッシュ」機能により、アーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

40

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下とな

50

る様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ピーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

#### 【0091】

<平均円形度の測定方法>

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

10

#### 【0092】

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約20mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10

以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器(「VS-150」(ヴェルヴォークリーア社製))を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

20

#### 【0093】

測定には、標準対物レンズ(10倍)を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985µm以上、39.69µm未満に限定し、トナー粒子の平均円形度を求める。

#### 【0094】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子(Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈)を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

30

#### 【0095】

尚、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を円相当径1.985µm以上39.69µm未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

40

#### 【実施例】

#### 【0096】

<低分子芳香族炭化水素>

本実施例にて使用した低分子芳香族炭化水素の構造と融点を以下の表1に示した。

#### 【0097】

【表 1】

化合物No.	名称	構造	融点
化合物1	m-Terphenyl		86
化合物2	9-Methylanthracene		76
化合物3	Triphenylethylene		70
化合物4	3-Methylphenanthrene		64
化合物5	Durene		79
化合物6	Prehnitol		80
化合物7	1,2,3,4,5,6,7,8,-octahydroanthracene		78
化合物8	Naphthalene		80
化合物9	Diphenylacetylene		62
化合物10	(E)-1,2bis(2-methylphenyl)ethene		83
化合物11	Biphenyl		69
化合物12	1,2-bis(2-methylphenyl)ethane		67
化合物13	1,2-bis(4-methylphenyl)ethane		82
化合物14	o,o'-quaterphenyl		118
化合物15	5-methylchrysene		118.5
化合物16	phenanthrene		100
化合物17	triphenylene		198
化合物18	dibenz[a,j]anthracene		196

10

20

30

40



< 非晶性ポリエステル樹脂 A 1 の製造例 >

窒素導入管、冷却管、攪拌機及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコを窒素で置換した後、表 2 に示した原料モノマー及びオクチル酸錫 ( I I ) を投入し、180 で昇温後、10 時間反応させた。さらに 15 mm H g で 5 時間反応させた後、第二の反応工程として、表 2 に従い無水トリメリット酸および安息香酸を加え、180 で 3 時間反応させて、非晶性ポリエステル樹脂 A 1 を得た。樹脂物性を表 2 に示した。

【 0 0 9 9 】

< 非晶性ポリエステル樹脂 A 2、A 3、及び B 1 の製造例 >

非晶性ポリエステル樹脂 A 1 の製造例において、表 2 に示した原材料を用い、第二の反応工程において、A S T M D 3 6 - 8 6 に従って測定した軟化点が表 2 に示す所望の温度に到達したのを確認して、反応を停止した以外は樹脂 A 1 の製造例とほぼ同様にして、樹脂 A 2、A 3、及び B 1 を合成した。樹脂物性を表 2 に示した。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

樹脂の製造方法及び物性

樹脂	多価アルコール成分		多価アルコール成分		多価カルボン酸成分		芳香族モノカルボン酸(アルコール)成分		芳香族モノカルボン酸(アルコール)由来ユニット含有率		物性		
	第一反応工程で使用		第一反応工程で使用		第一反応工程で使用		第二反応工程で使用		第二反応工程で使用		Mn	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]
	種類	付加モル数	種類	付加モル数	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%			
A1	BPA-PO	2.7	60	-	TPA	40	無水TMA	0.04	BA	10.0	2300	50	82
A2	BPB-PO	2.5	60	-	TPA	40	無水TMA	0.04	NA	10.0	2600	53	86
A3	BPB-PO	2.5	60	-	TPA	40	無水TMA	0.04	P	10.0	2700	56	88
A4	BPA-PO	2.7	60	-	TPA	40	無水TMA	0.04	-	-	2400	51	84
B1	BPA-PO	2.7	57	BPA-EO	2.0	3	TPA	40	無水TMA	0.04	5700	60	105

BPA-PO ビスフェノールAのプロピレンオキシンド付加物(平均付加モル数2.7mol)  
 BPA-EO ビスフェノールAのエチレンオキシンド付加物(平均付加モル数2.0mol)  
 BPB-PO ビスフェノールBのプロピレンオキシンド付加物(平均付加モル数2.5mol)  
 TPA テレフタル酸  
 無水TMA 無水トリメリット酸  
 BA 安息香酸  
 NA ナフトエ酸  
 P フェノール

## &lt; トナー 1 の製造例 &gt;

・非晶性ポリエステル樹脂 A 1	70.0 質量部
・非晶性ポリエステル樹脂 B 1	30.0 質量部
・化合物 1	3.0 質量部
・ワックス ( F N P 0 0 9 0 ; 日本精蠟社製 )	5.0 質量部
・ピグメントブルー 15 : 3	9.0 質量部
・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 ( ポントロン E 8 8 オリエント化学工業社製 )	0.3 質量部

上記材料をヘンシェルミキサー ( F M - 7 5 型、三井鉱山 ( 株 ) 製 ) を用いて、回転数  $20\text{ s}^{-1}$ 、回転時間  $5\text{ min}$  で混合した後、温度  $140$  に設定した二軸混練機 ( P C M - 3 0 型、株式会社池貝製 ) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて  $1\text{ mm}$  以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機 ( T - 2 5 0、ターボ工業 ( 株 ) 製 ) にて微粉碎した。さらにファカルティ F - 3 0 0 ( ホソカワミクロン社製 ) を用い、分級を行い、トナー粒子 1 を得た。運転条件は、分級ローター回転数を  $130\text{ s}^{-1}$ 、分散ローター回転数を  $120\text{ s}^{-1}$  とした。また、分級工程にてトナー粒子 1 と分別された微粒子側粉体については、別途回収し分析に供した。

10

## 【 0 1 0 2 】

得られたトナー粒子 1 を用い、図 1 で示す表面処理装置によって処理を行い熱処理されたトナー粒子を得た。運転条件はフィード量 =  $5\text{ kg} / \text{hr}$  とし、また、熱風温度 =  $170$ 、熱風流量 =  $6\text{ m}^3 / \text{min}$ 、冷風温度 =  $-5$ 、冷風流量 =  $4\text{ m}^3 / \text{min}$ 、ブロー風量 =  $20\text{ m}^3 / \text{min}$ 、インジェクションエア流量 =  $1\text{ m}^3 / \text{min}$  とした。

20

## 【 0 1 0 3 】

$100$  質量部の熱処理トナー粒子に、 $100$  質量部に、疎水性シリカ ( B E T :  $200\text{ m}^2 / \text{g}$  )  $1.0$  質量部、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子 ( B E T :  $80\text{ m}^2 / \text{g}$  ) を  $1.0$  質量部、ヘンシェルミキサー ( F M - 7 5 型、三井三池化工機 ( 株 ) 製 ) で回転数  $30\text{ s}^{-1}$ 、回転時間  $10\text{ min}$  で混合して、トナー 1 を得た。トナー 1 の重量平均粒径 ( D 4 ) は  $6.4\text{ }\mu\text{m}$  であり、平均円形度は  $0.965$  であった。トナーの物性を表 3 に示した。

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; トナー 2 乃至 2 3 の製造例 &gt;

トナー 1 の製造例において、表 3 に記載の材料を、表 3 に従い配合して製造した以外は、トナー 1 の製造例とほぼ同様にして、トナー 2 乃至 2 3 を得た。

30

## 【 0 1 0 5 】

【表 3】

トナ-	樹脂			低分子芳香族炭化水素			ワックス			その他添加剤			D4 [μm]	平均円形度
	添加 部数	B1	添加 部数	化合物1	添加 部数	FNP0090	添加 部数	PB15:3	添加 部数	ポントロン	添加 部数			
												A1		
トナ-1	70	B1	30	化合物1	3.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-2	75	B1	25	化合物1	1.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.966	
トナ-3	65	B1	35	化合物1	5.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-4	80	B1	20	化合物1	0.10	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-5	60	B1	40	化合物1	10.0	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-6	70	B1	30	化合物2	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-7	70	B1	30	化合物3	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.5	0.965	
トナ-8	70	B1	30	化合物4	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-9	70	B1	30	化合物5	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.964	
トナ-10	70	B1	30	化合物6	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-11	70	B1	30	化合物7	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-12	70	B1	30	化合物8	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-13	70	B1	30	化合物9	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-14	70	B1	30	化合物10	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-15	70	B1	30	化合物11	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.3	0.965	
トナ-16	70	B1	30	化合物12	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-17	70	B1	30	化合物13	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-18	70	B1	30	化合物14	0.05	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.966	
トナ-19	70	B1	30	化合物15	12.0	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-20	70	B1	30	化合物16	12.0	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-21	70	B1	30	化合物17	3.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-22	70	B1	30	化合物18	3.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	
トナ-23	70	B1	30	化合物1	3.00	FNP0090	5.0	PB15:3	9.0	ポントロン	0.3	6.4	0.965	

## &lt; 磁性コア粒子 1 の製造 &gt;

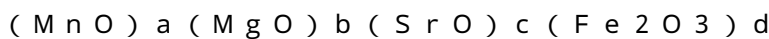
## ・工程 1 ( 秤量・混合工程 ) :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.7 質量部
MnCO <sub>3</sub>	29.5 質量部
Mg(OH) <sub>2</sub>	6.8 質量部
SrCO <sub>3</sub>	1.0 質量部

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

## ・工程 2 ( 仮焼成工程 ) :

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



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

【0107】

## ・工程 3 ( 粉碎工程 ) :

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

## ・工程 4 ( 造粒工程 ) :

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

## ・工程 5 ( 焼成工程 ) :

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

## ・工程 6 ( 選別工程 ) :

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

【0108】

## &lt; 被覆樹脂 1 の調製 &gt;

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

上記材料のうち、シクロヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、メチルメタクリレートマクロモノマー、トルエン、メチルエチルケトン、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに入れ、窒素ガスを導入して窒素ガスで系内を置換した。その後、80 まで加温し、アゾビスイソブチロニトリ

10

20

30

40

50

ルを添加して5時間還流し重合させた。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂1を得た。得られた被覆樹脂1を30質量部、トルエン40質量部、メチルエチルケトン30質量部に溶解させて、重合体溶液1(固形分30質量%)を得た。

【0109】

<被覆樹脂溶液1の調製>

重合体溶液1(樹脂固形分濃度30%)	33.3質量%	
トルエン	66.4質量%	
カーボンブラック(Regal 330;キャボット社製)	0.3質量%	
(一次粒径25nm、窒素吸着比表面積94m <sup>2</sup> /g、DBP吸油量75ml/100g)		10

を、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで1時間分散をおこなった。得られた分散液を、5.0μmのメンブランフィルターで濾過をおこない、被覆樹脂溶液1を得た。

【0110】

<磁性キャリア1の製造例>

(樹脂被覆工程):

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに被覆樹脂溶液1を磁性コア粒子1の100質量部に対して樹脂成分として2.5質量部になるように投入した。投入後、回転速度30rpmで15分間攪拌し、溶媒が一定以上(80質量%)揮発した後、減圧混合しながら80℃まで昇温し、2時間かけてトルエンを留去した後冷却した。次いで、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口70μmの篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の50%粒径(D50)38.2μmの磁性キャリア1を得た。

【0111】

<二成分系現像剤1の製造例>

磁性キャリア1を91.0質量部に対し、トナー1を9.0質量部加え、V型混合機(V-20、セイシン企業製)により混合し、二成分系現像剤1を得た。

【0112】

<二成分系現像剤2乃至22の製造例>

二成分系現像剤1の製造例において、表4のようにトナーの組合せを変更した以外は同様の操作を行い、二成分系現像剤2乃至22を得た。

【0113】

[実施例1]

上記二成分系現像剤1を用いて、評価を行った。

【0114】

画像形成装置として、キヤノン製フルカラー複写機imagePRESS C800の改造機を用い、シアンステーションに二成分系現像剤を入れ、静電潜像担持体または又は紙上のトナーの載り量が所望になるように現像剤担持体の直流電圧VDC、静電潜像担持体の帯電電圧VD、レーザーパワーを調整し、後述の評価を行った。改造点としては、定着温度、及びプロセススピードを自由に設定できるように変更したことである。

【0115】

以下の評価方法に基づいて評価し、その結果を表4に示す。

【0116】

<評価1:耐ブロッキング性(残存率)>

100mLのプラスチック容器ポリカップにトナー5gを入れ、温度及び湿度可変型の恒温槽(設定;45℃、80%RH)に8時間放置し、放置後にトナーの凝集性を評価した。

【0117】

凝集性は、ホソカワミクロン社製パウダーテストPT-Xにて0.5mmの振幅にて10秒間、目開き20μmのメッシュで篩った際に、残ったトナーの残存率を評価指標とし

た。

【0118】

(評価基準)

A：残存率が3.0%未満(非常に優れている)

B：残存率が3.0%以上10.0%未満(良好である)

C：残存率が10.0%以上15.0%未満(従来技術レベル：本発明において許容レベル)

D：残存率が15.0%以上(従来より劣る：本発明では許容できないレベル)

【0119】

<評価2：帯電性(帯電維持率)>

10

静電潜像担持体上のトナーを金属円筒管と円筒フィルターを用いて吸引捕集することにより、トナーの摩擦帯電量及びトナー載り量を算出した。具体的には、静電潜像担持体上のトナーの摩擦帯電量及びトナー載り量は、ファラデー・ケージ(Faraday-Cage)によって測定した。

【0120】

ファラデー・ケージとは、同軸の2重筒のことで内筒と外筒は絶縁されている。この内筒の中に電荷量Qの帯電体を入れたとすると、静電誘導によりあたかも電荷量Qの金属円筒が存在するのと同様になる。この誘起された電荷量をエレクトロメーター(ケスレー6517A ケスレー社製)で測定し、内筒中のトナー質量M(kg)で電荷量Q(mC)を割ったもの(Q/M)をトナーの摩擦帯電量とした。

20

【0121】

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

【0122】

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

トナーの載り量(mg/cm<sup>2</sup>) = M / S

トナーの摩擦帯電量(mC/kg) = Q / M

【0123】

上記画像形成装置において、高温高湿環境下(30.0、72%RH)で静電潜像担持体上のトナーの載り量が0.30mg/cm<sup>2</sup>となるように調整し、上記金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集した。その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量Q、及び捕集されたトナー質量Mを測定し、単位質量当たりの電荷量Q/M(mC/kg)を計算し、静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量Q/M(mC/kg)とした(初期評価)。

30

【0124】

上記の評価(初期評価)を行った後に、現像器を機外に取り外し、高温高湿環境下(30.0、72%RH)に1週間放置し、再度現像器を機内に装着し、初期評価と同じ直流電圧VDCで静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量Q/Mを測定した(放置後評価)。

40

【0125】

上記の初期評価における静電潜像担持体上の単位質量当たりのQ/Mを100%とし、1週間放置後(放置後評価)の静電潜像担持体上の単位質量当たりの電荷量Q/Mの維持率(放置後評価/初期評価×100)を算出して以下の基準で判断した。

【0126】

(評価基準)

A：維持率が80%以上(優れている)

B：維持率が70%以上80%未満(少し優れている)

C：維持率が60%以上70%未満(従来技術レベル：本発明において許容レベル)

D：維持率が60%未満(従来より劣る；本発明では許容できないレベル)

50

## 【0127】

<評価3：低温定着性（定着可能下限温度）>

キヤノン製フルカラー複写機 imagePRESS C800 改造機のシアンステーションに二成分系現像剤1を入れた現像器を搭載し、定着器を取り外した状態で画像形成できるように改造を行い、評価紙上に定着されていないトナー像（以下、未定着画像）を形成した。評価には、カラー複写機・プリンター用普通紙 GF-C157（A4、157 g/cm<sup>2</sup>）（キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売）を用いた。

## 【0128】

実際には、FFH画像（以下、ベタ部）のトナーの紙上への載り量が1.2 mg/cm<sup>2</sup>となるように現像条件を適宜調整し、A4縦評価紙先端から3 cm、評価紙の中心の位置に2 cm×10 cmの未定着画像を形成した。未定着画像は低湿低温環境下（15 / 10% Rh）に24時間調湿した。

10

## 【0129】

続いて、キヤノン製フルカラー複写機 imagePRESS C800 から定着器を取り出し、プロセススピード、上下の定着部材温度を独立に制御できるように定着試験用治具を準備した。定着性評価は、低温低湿環境下（15 / 10% Rh）で実施し、プロセススピードを400 mm/secとなるように調整した前記定着試験用治具を用いた。実際の評価では、前記定着試験用治具の上ベルト温度を100乃至200の範囲で5おきに調整しながら未定着画像を通紙し、その間、下ベルト温度は100に固定した状態で評価を行った。定着器を通過させた定着画像を4.9 kPaの荷重をかけたレンズクリーニングワイパー（ダスパー 小津産業株式会社製）で5往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が10%以下になる点を定着温度とした。10%を超えて濃度低下がおけると定着できていないとの判定基準のもと、画像濃度低下率10%を超えない最も低い上ベルト設定温度を低温定着温度とし、下記の評価基準に従って評価した。

20

## 【0130】

（評価基準：低温定着性）

- A：130 未満 （優れている）  
 B：130 以上150 未満（少し優れている）  
 C：150 以上160 未満（従来技術レベル；本発明において許容レベル）  
 D：160 以上 （従来より劣る；本発明では許容できないレベル）

30

## 【0131】

<評価4：低温定着性（定着可能下限温度）>

キヤノン製フルカラー複写機 imagePRESS C800のシアンステーションに上記二成分系現像剤を入れ、高温高湿環境下（30、80% RH）で、現像器におけるトナー飛散の評価を行った。画像比率45%のチャートで20,000枚の画像出力を行った後、画像形成装置本体内で現像装置のみ30秒間の空回転を行い、対向する感光体表面に付着したトナーをテーピングにより採取し、その量をフォトルト反射濃度計（商品名：TC-6DS/A；東京電色株式会社製）にて測定した。下記の評価基準に従って評価した。評価結果を表3に示す。

## 【0132】

（評価基準：トナー飛散カブリ）

- A：5%未満 （非常に優れている）  
 B：5%以上20%未満 （優れている）  
 C：20%以上30%未満（従来技術レベル；本発明において許容レベル）  
 D：30%以上 （従来より劣る；本発明において実用不可レベル）

40

## 【0133】

〔実施例2乃至20、比較例1乃至3〕

表4に示す現像剤2乃至20、及び比較例1乃至3を用いて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表4に示した。

## 【0134】

50



【表 4】

	二成分系現像剤		定着性		放置後帯電維持性			現象後耐久安定性		保存性		
	トナー	磁性キヤリア	定着 下限 温度[℃]	評価	初期 Q/M [μQ/g]	放置後 Q/M [μQ/g]	維持率 [%]	評価	飛散濃度 [%]	評価	残存率 [%]	評価
実施例1	トナー-1	磁性キヤリア1	115	A	40.2	35.3	88	A	1.0	A	1.3	A
実施例2	トナー-2	磁性キヤリア1	115	A	42.1	34.6	82	A	2.2	A	1.5	A
実施例3	トナー-3	磁性キヤリア1	110	A	39.6	33.2	84	A	1.8	A	0.9	A
実施例4	トナー-4	磁性キヤリア1	110	A	40.1	34.7	87	A	3.1	A	1.9	A
実施例5	トナー-5	磁性キヤリア1	120	A	40.3	33.2	82	A	1.5	A	2.1	A
実施例6	トナー-6	磁性キヤリア1	110	A	38.0	32.4	85	A	6.1	B	2.3	A
実施例7	トナー-7	磁性キヤリア1	120	A	38.5	31.6	82	A	5.4	B	2.2	A
実施例8	トナー-8	磁性キヤリア1	115	A	36.5	30.2	83	A	8.9	B	5.6	B
実施例9	トナー-9	磁性キヤリア1	125	A	37.6	30.9	82	A	7.4	B	4.6	B
実施例10	トナー-10	磁性キヤリア1	120	A	43.1	33.1	77	B	7.2	B	3.5	B
実施例11	トナー-11	磁性キヤリア1	125	A	45.2	34.5	76	B	7.1	B	5.8	B
実施例12	トナー-12	磁性キヤリア1	120	A	43.1	31.2	72	B	8.5	B	7.5	B
実施例13	トナー-13	磁性キヤリア1	110	A	43.6	34.1	78	B	9.1	B	7.8	B
実施例14	トナー-14	磁性キヤリア1	125	A	44.2	32.1	73	B	6.8	B	4.5	B
実施例15	トナー-15	磁性キヤリア1	120	A	44.9	33.4	74	B	7.9	B	8.3	B
実施例16	トナー-16	磁性キヤリア1	125	A	44.1	33.4	76	B	8.4	B	8.4	B
実施例17	トナー-17	磁性キヤリア1	115	A	44.4	32.4	73	B	7.4	B	8.5	B
実施例18	トナー-18	磁性キヤリア1	135	B	42.3	31.9	75	B	10.4	B	6.3	B
実施例19	トナー-19	磁性キヤリア1	140	B	43.3	31.0	72	B	11.8	B	9.0	B
実施例20	トナー-20	磁性キヤリア1	135	B	45.3	33.4	74	B	15.4	B	9.1	B
比較例1	トナー-21	磁性キヤリア1	140	B	43.1	26.8	62	C	21.4	C	12.3	C
比較例2	トナー-22	磁性キヤリア1	155	C	40.2	31.4	78	B	18.1	B	2.1	A
比較例3	トナー-23	磁性キヤリア1	120	A	39.8	29.4	74	B	32.4	D	16.4	D

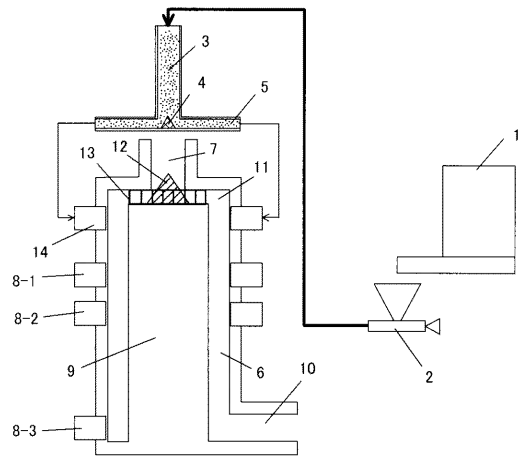
10

20

30

40

【図 1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 浜 雅之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 菅野 伊知朗  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小野 崎 裕斗  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松原 諒文  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 池田 萌  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小松 望  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小堀 尚邦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤川 博之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開平03-046668(JP,A)  
特開2000-056512(JP,A)  
特開2013-195926(JP,A)  
特開2006-330278(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/16