

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4299929号  
(P4299929)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl. F 1  
**G03G 9/097 (2006.01)** G03G 9/08 344  
**G03G 9/087 (2006.01)** G03G 9/08 331

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-257332	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成11年9月10日(1999.9.10)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
(65) 公開番号	特開2001-83742(P2001-83742A)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(43) 公開日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(72) 発明者	鈴木 政則 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審査請求日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(72) 発明者	渡辺 陽一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審判番号	不服2006-25559(P2006-25559/J1)		
審判請求日	平成18年11月13日(2006.11.13)		

最終頁に続く

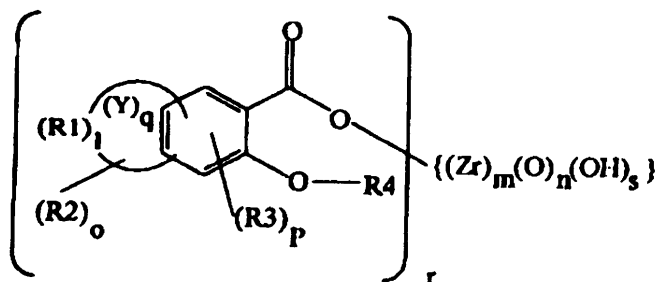
(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂として主にポリエステル樹脂，着色剤，ワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、該トナーがクロロホルム不溶分を5～40%含有し、また、該トナーのTHF可溶分により求められたGPCによる分子量分布の値が1000～10000の間に少なくとも一つのメインピークを有し、該分布の半値幅が分子量15,000以下であり、さらに芳香族オキシカルボン酸又はその塩と、ジルコニウム又はオキシジルコニウムを含む化合物から得られる下記構造式で表わされるジルコニウム系化合物を含有する事を特徴とする静電荷現像用トナー。

【化1】



【式中、 $R^1$ は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pのヘテロ原子を含んでもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に独立してアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はアリールオキシ基又はアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン基、水素、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホニル基、シアノ基を表し、 $R^4$ は水素又はアルキル基を表し、 $l$ は0又は3から12の整数、 $m$ は1から20の整数、 $n$ は0から20の整数、 $o$ は0から4の整数、 $p$ は0から4の整数、 $q$ は0から3の整数、 $r$ は1から20の整数、 $s$ は0から20の整数】

【請求項2】

該トナーが少なくとも2種類以上の軟化点が25以上異なるポリエステル樹脂を含有し、各樹脂のTHF可溶分により求められたGPCによる分子量分布の値が1000~10000の間に少なくとも一つのメインピークを有している事を特徴とする請求項1記載の静電荷現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法など静電潜像を現像するとき用いられる画像形成用トナーに関し、詳しくは十分な低温定着性と熱保存性の両立、定着温度範囲の確保及び経時での帯電の安定化を目的とした画像形成用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭49-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに各種の方法が記載されているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などにトナー粉像を転写したのち、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピー画像を得るものである。

【0003】

電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散したトナーを用いる乾式現像方式があり、近年乾式現像方式が広く使用されている。

【0004】

静電潜像を可視化させるためには、摩擦帯電によりトナーへ電荷を付与させる必要があり、一般的にはトナー中に荷電制御剤を含有させる方法が用いられている。荷電制御剤としては、正帯電性、負帯電性の付与効果を持つものがある。負帯電性を付与させる荷電制御剤としては、ニグロシン染料、アジン系染料、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸の金属錯塩、及び銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。特に、モノアゾ染料の金属錯塩は、帯電付与能力が高いため、黒色トナーに広く用いられている。しかしながら、今回の様な低温定着型の特殊な樹脂構成に関しては、従来用いられているような荷電制御剤では、樹脂への荷電制御剤の分散性が不十分であり帯電の安定性の点で問題が見られた。

【0005】

また、電子写真法における定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。また、近年の省エネルギーのための低温定着や高速複写のように、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。このような低温定着に使用されるトナーは、一般に低軟化点の樹脂やワックスを用いることにより、低温定着性を改良することが試みられている。しかし、この様な低温定着トナーは、熱的に弱いため使用している機械の熱や保存時の熱により固まる、いわゆるブロッキングを起すことが知られている。また、十分な定着温度範囲を確保することも難しく、低温定着性が良い割に比較的熱保存性が良いといわれているポリエステル樹脂を使用し

10

20

30

40

50

ても、未だにこの課題を解決したトナーは得られていない。

【 0 0 0 6 】

これらの問題を解決するものとして、特性の異なる二種類のポリエステル樹脂を用いる方法がいくつか提案されている。たとえば、非線状ポリエステル樹脂と線状ポリエステル樹脂を混合させる方法（特開昭 6 0 - 9 0 3 4 4 号公報）、 $T_g$  5 0 以上、軟化点 2 0 0 以下の架橋ポリエステル樹脂と軟化点 1 5 0 以下  $MW$  3 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の直鎖ポリエステル樹脂を混合させる方法（特開昭 6 4 - 1 5 7 5 5 号公報）、 $MW$  5 , 0 0 0 以上、分散比 2 0 以上の非線状高分子ポリエステル樹脂と  $MW$  1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 、分散比 4 以下の非線状ポリエステル樹脂を含有させる方法（特開平 2 - 8 2 2 6 7 号公報）、酸価 5 ~ 6 0 の線状ポリエステル樹脂と酸価 5 未満の非線状ポリエステル樹脂からなる有機金属化合物を含有させる方法（特開平 3 - 2 2 9 2 6 4 号公報）、飽和ポリエステル樹脂で酸価の比が 1 . 5 以上の異なるポリエステル樹脂を混合する方法（特開平 3 - 4 1 4 7 0 号公報）等がある。しかしながら、近年、低温定着化はますます進み、さらなる定温定着化が求められ、装置の小型化とあいまって、低荷重の定着装置を用いた場合の低温定着性及び定着温度範囲の確保と熱保存の両立は難しくなっている。

10

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、低温定着性と熱保存性及び帯電安定性の全てを満足した画像形成用トナーを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討により、結着樹脂として主にポリエステル樹脂、着色剤、ワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、該トナーの THF 可溶分により求められた GPC による分子量分布の値が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の間に少なくとも一つのピークを有し、該分布の半値幅が分子量 1 5 , 0 0 0 以下であり、さらに以下の構造を有するジルコニウム系化合物を含有する事により前記欠点を解消できる事を見出した。

20

【 0 0 0 9 】

ここで、GPC による分子量分布のピークが 1 0 0 0 未満にある場合は、特にホットオフセット性に問題が見られ、低温定着性と両立において不具合があった。又 1 0 , 0 0 0 より大きい部分にピークがある場合は、低温定着性に問題があった。

30

【 0 0 1 0 】

又、特に該分布の半値幅が 1 5 , 0 0 0 より大きい場合は、低温定着性が劣り、特に厚紙を用いた場合の定着性に顕著な劣化が見られた。

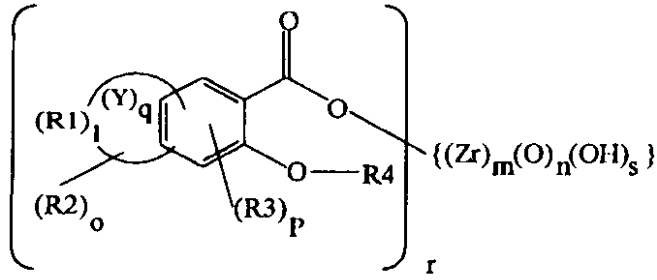
又、特に荷電制御剤として芳香族オキシカルボン酸又はその塩と、ジルコニウム又はオキシジルコニウムを含む化合物から得られるジルコニウム系化合物が、樹脂とワックスの反応性が高い部分と反応し軽度の架橋構造を作ること耐ホットオフセットの改良効果があると共に、該低温定着型の樹脂中への分散が適度に行われるために摩擦帯電における帯電の立上がり早く、又経時で安定した帯電量が得られる事が判明した。この極性制御剤の使用量は、トナー樹脂成分に対し、0 . 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量部である。

40

又特に、該化合物が、下記の構造式

【 0 0 1 1 】

【化 2】



10

## 【 0 0 1 2 】

[式中、 $R^1$ は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pのヘテロ原子を含んでもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に独立してアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はアリールオキシ基又はアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン基、水素、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、カルボキシ基、カルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホニル基、シアノ基を表し、 $R^4$ は水素又はアルキル基を表し、 $l$ は0又は3から12の整数、 $m$ は1から20の整数、 $n$ は0から20の整数、 $o$ は0から4の整数、 $p$ は0から4の整数、 $q$ は0から3の整数、 $r$ は1から20の整数、 $s$ は0から20の整数]で表されるジルコニウムを含む化合物により前記欠点が改良できることを見出した。

20

## 【 0 0 1 3 】

又特に該トナーがクロロホルム不溶分を5～40%含有する事により、低温定着性を損なう事無くホットオフセット性に余裕度が高く前記欠点を解消したトナーを得る事ができることが判明した。

## 【 0 0 1 4 】

ここで、クロロホルム不溶分が40%より多い場合は、ホットオフセット性はより改良されるが、低温定着性が悪化するという不具合が見られた。

又特に該トナーが少なくとも2種類以上の軟化点が25以上異なるポリエステル樹脂を含有し、各樹脂のTHF可溶分により求められたGPCによる分子量分布の値が1000～10000の間に少なくとも一つのピークを有している事により前記欠点を解消しさらに低温定着化ができる事を見出した。

30

## 【 0 0 1 5 】

軟化点が低い方の樹脂が低温定着性、軟化点が高い方の樹脂が耐ホットオフセット性への寄与が高く、軟化点差が25以上離れている事で双方の樹脂が適度に相溶し、そのため双方の樹脂が有する良好な特性が選択的に得られた様な形となり、低温定着であり尚且つ高温ホットオフセットを有するトナーを得る事ができる事を見出した。ここで軟化点差が25以下の場合は、双方の樹脂の相溶性が良いために双方の樹脂の良好な部分が吸収され、低温定着性と耐オフセット性の両立を図る事は困難であった。

又特に、該トナーが有している少なくとも2種類以上の樹脂の軟化点が高い方の樹脂が、クロロホルム不溶分を5～40%含有する事により前記欠点を解消し低温定着でなおかつホットオフセットが良好なトナーを得る事ができる事を見出した。ここで、クロロホルム不溶分が40%より多い場合は、ホットオフセット性はより改良されるが、低温定着性が悪化するという不具合が見られた。

40

## 【 0 0 1 6 】

次に本発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する。

本発明で用いられるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によって得られる。使用されるアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、及びビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他二価のアルコール単量体、三価以上の多価アルコール単量体を挙げること

50

ができる。また、カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の二価の有機酸単量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸単量体を挙げる事ができる。ここで、ポリエステル樹脂のガラス転位温度  $T_g$  は熱保存性の関係から 55 以上がよく、より好ましくは 60 以上が良い。

【0017】

本発明において、トナー中の樹脂成分として、ポリエステル樹脂以外の樹脂を、トナーの性能を損なわない範囲で、併用することもできる。この場合の使用可能な樹脂としては、例えば次のようなものが挙げられるが、これらに限定はされない。ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ-メチルスチレン、スチレン/クロロスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/塩化ビニル共重合体、スチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体(スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン/メタクリル酸エステル共重合体(スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン/-クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体)、塩化ビニル樹脂、スチレン/酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン/エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂。これらの樹脂は単独使用に限らず、二種以上併用することもできる。また、これらの製造法も特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

【0018】

本発明のトナーは、必要に応じて着色剤、帯電制御剤、他の離型剤、流動性改良剤などを配合することも可能である。着色剤としては、例えばカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料等の染顔料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用し得、ブラックトナーとしてもフルカラートナーとしても使用できる。これらの着色剤の使用量はトナー樹脂成分に対して、通常1~30重量%、好ましくは3~20重量%である。

【0019】

帯電制御剤としては、ニグロシン染料、金属錯塩型染料、第四級アンモニウム塩等の従来公知のいかなる極性制御剤も、ジルコニウム系化合物と混合して使用できる。これらの極性制御剤の使用量は、トナー樹脂成分に対し、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部である。

【0020】

尚、本発明のジルコニウム化合物の一般的製法は、水又は/及び有機溶剤を用い、金属付与剤を用いて反応させ生成物を濾取して洗浄することによって得ることができる。本発明の化合物の製造に用いることができる金属付与剤は、4価の陽イオン体の場合は  $ZrCl_4$ 、 $ZrF_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 $ZrI_4$ 等のハロゲン化ジルコニウム化合物、 $Zr(OR)_4$  (Rはアルキル基、アルケニル基等を示す)、又は  $Zr(SO_4)_2$ 等の無機ジルコニウム化合物等が挙げられる。オキソ化合物の2価の陽イオン体の場合は  $ZrOCl_2$ 、 $ZrO$  (

10

20

30

40

50

$\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{SO}_4) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_2$ 等の無機酸ジルコニウム化合物、 $\text{ZrO}(\text{CO}_3)$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ 等の有機酸ジルコニウム化合物等が挙げられる。

#### 【0021】

又本発明においてトナーに使用される離型剤として公知のものが全て使用できるが、特に脱遊離脂肪酸型カルナウワックス、モンタンワックス及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせる使用することができる。カルナウワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散した時の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウワックス同様、微結晶であり、酸価が5～14であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は10～30が好ましい。その他の離型剤としては、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。これらの離型剤の使用量は、トナー樹脂成分に対し、1～20重量部、好ましくは3～10重量部である。流動性改良剤としては、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等、従来公知のいかなる流動性改良剤をも単独あるいは混合して使用できる。これらの流動性改良剤の使用量は、トナー重量に対し、0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

#### 【0022】

本発明のトナーを二成分現像剤として使用する場合に用いられるキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理した物などが挙げられる。

#### 【0023】

本発明におけるキャリアにコーティングし得る樹脂粉末としては、スチレン-アクリル共重合体、シリコン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等がある。スチレン-アクリル共重合体の場合は、30～90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。

又本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含んでもよい。

#### 【0024】

##### ・【発明の実施の形態】

以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。詳細な結果については表-1に示す。

##### (定着性評価)

定着ローラーとしてテフロン(商標名)ローラーを使用した(株)リコー製複写機 MF-200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。マクベス濃度計による画像濃度が1.2となるようなコピー画像を得、定着温度を変化させたコピー画像を砂消しゴムを装着したクロックメーターにより10回擦り、その前後の画像濃度を測定し、下記式にて定着率を求めた。

(砂消しゴム10回後の画像濃度) / (前の画像濃度) × 100 = 定着率 (%)

定着率70%以上を達成する温度を、低温定着性の尺度となる定着下限温度とする。従来の定温定着トナーの定着下限温度は140～150程度である。尚低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を120～150 mm/sec、面圧1.2 Kg f/cm<sup>2</sup>、ニップ幅3 mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を50 mm/sec、面圧2.0 Kg f/cm<sup>2</sup>、ニップ幅4.5 mmと設定した。

10

20

30

40

50

## 【0025】

コールドオフセット発生温度及び高温オフセット発生温度を以下のように求めた。

(低温定着性) 良 : 130 未満、 : 130 ~ 140 、 : 140 ~ 150  
、 : 150 ~ 160 、 x : 160 以上 悪

(ホットオフセット)

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

の5段階で行った。

(耐熱保存性評価)

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

(良) : 貫通、 : ~ 25 mm、 25 ~ 20 mm、 : 20 ~ 15 mm, x : 15 mm 以下 (悪)

(帯電の立上がり性評価)

トナー試料 0.15 g とシリコンコートキャリア 6 g をステンレス製の円柱容器内に詰め、ボールミル架台を用いて1分と10分間混合後の帯電量をブローオフ法により測定し、以下の式により、1分混合後の帯電量と10分混合後の帯電量との変動率として、以下のように求めた。

## 【0026】

【数1】

**10分混合後帯電量 - 1分混合後帯電量**

$$\frac{\quad}{(1分混合後帯電量 + 10分混合後帯電量) / 2} \times 100$$

## 【0027】

(良) : ~ 20%、 : 20 ~ 40%、 40 ~ 60%、 : 60 ~ 80 mm, x : 80% 以上 (悪)

(帯電の環境安定性評価)

10、20% 相対湿度 (RH) の低温低湿室及び30、90% RH の高温高湿室において前記複写機を用いて各々の1万枚の複写テストを行い、1万枚後のトナー濃度をほぼ2.5%とした時の帯電量の値をブローオフ法により測定し、以下の式により、低温低湿帯電量と高温高湿帯電量との変動率とし、以下のように求めた。

## 【0028】

【数2】

**低温低湿帯電量 - 高温高湿帯電量**

$$\frac{\quad}{(低温低湿帯電量 + 高温高湿帯電量) / 2} \times 100$$

## 【0029】

(良) : ~ 20%、 : 20 ~ 40%、 40 ~ 60%、 : 60 ~ 80% , x : 80% 以上 (悪)

次に、本実施例等に用いるシリコン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を示す。これは公知の手段により行うことができる。

ジルコニア系化合物 1

3、5 - ジ - t - プチルサリチル酸とジルコニウム化合物との反応により得られたジルコニア系化合物をジルコニア系化合物 1 とする。

ジルコニア系化合物 2 ~ 3

同様にして得られたジルコニア系化合物の例を以下に示すが、これらに限定はされるものではない。

10

20

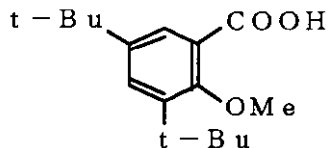
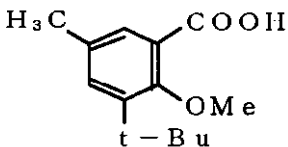
30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

## 【 表 1 】

	配位子	金属付与剤	配位子：金属付与剤	
ジルコニア系 化合物 2 :		ZrOC1 <sub>2</sub>	5 : 4	10
ジルコニア系 化合物 3 :		Zr(i-PrO) <sub>4</sub>	4 : 1	

## 【 0 0 3 1 】

## キャリア製造例 1

## 被覆層形成液の組成

シリコン樹脂溶液 (SR2100 東レシリコン社製)

100部

カーボンブラック (#44 三菱化成工業社製)

4部

トルエン

100部

上記処方をもミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径100μmの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。

## 参考例 1

ポリエステル樹脂

100部

(重量平均分子量 5,900、Tg 63、クロロホルム不溶分25%)

低分子量ポリプロピレン

5部

(ビスコール550P：三洋化成社製)

カーボンブラック

10部

(#44：三菱化成社製)

ジルコニア系化合物 1

2部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉碎機、風力分級機で粉碎分級しトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5wt%添加混合し、最終的なトナーとした。

## 比較例 1

参考例 1 のポリエステル樹脂を、以下の様なものに変更した以外は参考例 1 と同様なトナーを得た。

## 【 0 0 3 2 】

ポリエステル樹脂

100部

(重量平均分子量 105,000、Tg 67、クロロホルム不溶分3%、分子量ピーク14,500)

## 比較例 2

参考例 1 の荷電制御剤をジルコニア系化合物から含サリチル酸亜鉛に変更した以外は参

50



考例 1 と同様なトナーを得た。

参考例 2

ポリエステル樹脂	100部
(重量平均分子量 5,900、Tg 63、クロロホルム不溶分7%)	
酸化ライスワックス	5部
カーボンブラック	10部
(#44:三菱化成社製)	
ジルコニア系化合物2	2部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉碎機、風力分級機で粉碎分級しトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5wt%添加混合し、最終的なトナーとした。

10

実施例 3

下記の現像剤を用いた

ポリエステル樹脂(A)	50部
(重量平均分子量 4,900、Tg 63、THF不溶分0%、軟化点147、分子量ピーク4,100)	
ポリエステル樹脂(B)	50部
(重量平均分子量 6,200、Tg 62、クロロホルム不溶分10%、軟化点103、分子量ピーク3,700)	
脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス	5部
カーボンブラック	10部
(#44:三菱化成社製)	
ジルコニア系化合物3	2部

20

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130~140の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉碎機、風力分級機で粉碎分級しトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5wt%添加混合し、最終的なトナーとした。

実施例 4

実施例 3 のポリエステル樹脂(B)を、以下の様なものに変更した以外は実施例 3 と同様なトナーを得た。

30

【0033】

ポリエステル樹脂(B)	50部
(重量平均分子量 6,200、Tg 62、クロロホルム不溶分35%、軟化点101、分子量ピーク3,500)	

参考例 5

下記の現像剤を用いた

ポリエステル樹脂(A)	45部
(重量平均分子量 5,000、Tg 63、THF不溶分0%、軟化点143、分子量ピーク4,200)	
ポリエステル樹脂(B)	45部
(重量平均分子量 5,800、Tg 62、クロロホルム不溶分20%、軟化点99、分子量ピーク3,600)	
スチレン・アクリル樹脂	15部
(重量平均分子量 26,000、Tg 66、クロロホルム不溶分4%、軟化点143、分子量ピーク4,300)	
脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス	5部
カーボンブラック	10部
(#44:三菱化成社製)	
ジルコニア系化合物1	1部

40

50

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉碎機、風力分級機で粉碎分級しトナー母体を得た。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5wt%添加混合し、最終的なトナーとした。

【0034】

【表2】

表-1

	トナー分子重量 分布ピーク	トナー分子重量 分布半値幅	トナークロロホルム不 溶分(%)	低温定着性	耐湿付着性	耐熱保存性	帯電立ち上 がり	帯電環境変 動
参考例1	8300	14000	21	○	◎	□	◎	◎
参考例2	7900	11000	2	○	◎	□	◎	◎
実施例3	6200	9900	14	◎	◎	○	◎	◎
実施例4	5700	9700	14	◎	◎	○	◎	◎
参考例5	6200	11000	8	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	12000	300000	0	□	◎	□	□	○
比較例2	8400	14000	21	○	□	□	□	△

10

【0035】

【発明の効果】

上記の通り、本発明により、低温定着性と熱保存性及び帯電安定性の全てを満足した静電荷像現像用トナーを提供することができる。

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 山下 昌秀  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 渡辺 和人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 白石 桂子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 加藤 光輝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

合議体

- 審判長 山下 喜代治  
審判官 伊藤 裕美  
審判官 伏見 隆夫

- (56)参考文献 特許第4118498(JP, B2)  
国際公開第99/28792(WO, A1)  
特開平8-297377(JP, A)  
特開平5-158282(JP, A)  
特開平10-3001(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G9/08-9/097