

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5419217号  
(P5419217)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	321
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	325
			G03G	9/08	331
			G03G	9/08	372

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-248037 (P2009-248037)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成21年10月28日(2009.10.28)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2011-95415 (P2011-95415A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成23年5月12日(2011.5.12)		〇号
審査請求日	平成24年10月9日(2012.10.9)	(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	亀山 幸嗣
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		(72) 発明者	柴田 朗宏
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		(72) 発明者	白井 英治
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内

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】

結着樹脂を含むトナー母粒子及び外添剤を含有してなるトナーであって、前記結着樹脂が結晶性樹脂と非晶質樹脂からなり、該結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有してなり、該複合樹脂における縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分との重量比(縮重合系樹脂成分/スチレン系樹脂成分)が50/50~95/5であり、前記外添剤がメラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とを含有してなり、該メラミン系樹脂微粒子と該ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の合計含有量がトナー母粒子100重量部に対して0.03~1.0重量部である、トナー。

10

【請求項2】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子が、(メタ)アクリル酸メチル系樹脂及び/又はメタクリル酸メチル-スチレン共重合系樹脂である、請求項1記載のトナー。

【請求項3】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とメラミン系樹脂微粒子の合計の含有量が、全外添剤中、4~40重量%である、請求項1又は2記載のトナー。

【請求項4】

複合樹脂における、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分の重量比(縮重合系樹脂成

20

分ノスチレン系樹脂成分)が、70/30～95/5である、請求項1～3いずれか記載のトナー。

【請求項5】

複合樹脂が、(イ)炭素数2～10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分からなる、縮重合系樹脂成分の原料モノマー、(ロ)スチレン系樹脂成分の原料モノマー、及び(ハ)縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂である、請求項1～4いずれか記載のトナー。

【請求項6】

両反応性モノマーの使用量が、スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計100モルに対して、2～30モルである、請求項5記載のトナー。

10

【請求項7】

複合樹脂のガラス転移点と、複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のFox式で計算されたガラス転移点との差の絶対値が10以上である、請求項1～6いずれか記載のトナー。

【請求項8】

請求項1～7いずれか記載のトナーを、非磁性一成分現像装置に用いる、画像形成方法。

【請求項9】

非磁性一成分現像装置が、オイルレス非磁性一成分現像装置である、請求項8記載の画像形成方法。

20

【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、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナー及び該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の高速化、小型化等の要求に対し、より低温定着可能なトナーが求められている。この要求に応えるために、結着樹脂に結晶性樹脂と非晶質樹脂を用いるトナーが提案されている。このような結晶性樹脂と非晶質樹脂を用いたトナーは、低温定着性は向上するが、トナー強度が低下する傾向がある。その結果、高速化、小型化に伴い、機械的又は熱的なストレスをより多く受けると、帯電安定性が低下し、感光体のカブリが発生し、ベタ追従性が劣るといった課題が発生しやすくなっている。現像ブレードとの摩擦によりトナーを帯電させる非磁性一成分現像装置に用いる場合や、トナーに離型剤を多く含有させる必要があるオイルレス非磁性一成分現像装置に用いる場合は、特に、これらの問題が大きな課題となっている。

30

【0003】

これらの課題に対し、非晶質樹脂、着色剤を含有するトナーにおいて、外添剤としてラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とトリアジン骨格を有する化合物とホルムアルデヒドの縮合物からなる微粒子を用いる非磁性一成分現像用トナーが、ベタ追従性、耐フィルミング性の向上、カブリの抑制に優れることが示されている(特許文献1参照)。

40

【0004】

また、結晶性ポリエステル3～50重量部と、イオン架橋した無定形ビニル重合体97～50重量部とが化学的に結合されてなり、クロロホルム不溶分が3～10重量%であるブロック共重合体又はグラフト共重合体をバインダー樹脂として含有するトナーが、耐オフセット性と低温定着性に優れていることが示されている(特許文献2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献1】特開2005-338420号公報

【特許文献2】特開平4-81770号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、これらのトナーは、より高速化、小型化したマシンに対して、カブリの抑制やベタ追従性の向上等が不十分であるという問題がある。

【0007】

本発明の課題は、低温定着性に優れ、カブリや白地汚れ、感光体へのフィルミングが抑制され、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度に優れたトナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

〔1〕 結着樹脂を含むトナー母粒子及び外添剤を含有してなるトナーであって、前記結着樹脂が結晶性樹脂と非晶質樹脂からなり、該結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有してなり、該複合樹脂における縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分との重量比(縮重合系樹脂成分/スチレン系樹脂成分)が50/50~95/5であり、前記外添剤がメラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とを含有してなり、該メラミン系樹脂微粒子と該ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の合計含有量がトナー母粒子100重量部に対して0.03~1.0重量部である、トナー、並びに

20

〔2〕 前記〔1〕記載のトナーを、非磁性一成分現像装置に用いる、画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナーは、低温定着性に優れ、カブリや白地汚れ、感光体へのフィルミングが抑制され、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度に優れた効果を奏するものである。本発明のトナーは、非磁性一成分現像装置、特にトナーに離型剤を多く含有させる必要があるオイルレス非磁性一成分現像装置に用いても、優れた効果を奏する。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のトナーは、結晶性樹脂と非晶質樹脂を含む結着樹脂を含むトナー母粒子と外添剤を含有するトナーであって、該結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有し、該外添剤がメラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子を含有している点に大きな特徴を有しており、低温定着性に優れ、カブリや白地汚れ、感光体へのフィルミングが抑制され、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度に優れた効果を奏するものである。

40

【0011】

本発明の効果が奏される理由の詳細は明らかではないが、本発明に用いられるメラミン系樹脂微粒子やラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子は、フッ素系樹脂粒子等の他の樹脂粒子に比べて適切な硬さを持つために、機械的、熱的ストレスがトナーに加わっても、トナー母粒子からの脱離や変形が起こりにくく、トナー粒子間の過度の凝集が抑制される。これに対し、従来の結着樹脂では、低温定着性を達成するために溶融粘度を低く設計した場合、トナー母粒子の強度が低下し、上記樹脂微粒子の効果が発現しない。しかしながら、本発明に用いられる複合樹脂は、ガラス転移点の高いスチレン系樹脂成分と結晶性の縮重合系樹脂成分とを含むため、低温定着性を達成するために溶融粘度を

50

低く設計しても、複合樹脂を含むトナー母粒子がラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子やメラミン系樹脂微粒子と適切な相互作用をもつ。そのために、ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子やメラミン系樹脂微粒子を含む外添剤が、トナー母粒子から脱離したり、トナー母粒子に埋め込まれたりすることが防止され、トナー粒子間の過度の凝集が抑制され、トナーの帯電安定性が維持される。また、メラミン系樹脂微粒子では、その硬さがやや強く、感光体に傷がつきやすくなることで、感光体へのフィルミングを発生させやすく、一方、ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子は、その硬さがやや弱いために若干変形する傾向にあり、トナーの凝集力が高くなり帯電量が低くなるため、カブリを十分に抑制できない場合があると考えられる。しかし、両者を併用することにより、それぞれの優れた効果が顕著となり、感光体へのフィルミングとカブリの抑制を両立させることができる。これらの結果、トナーの低温定着性が維持されながら、カブリや白地汚れ、感光体へのフィルミングが抑制され、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度が向上するものと考えられる。

10

## 【0012】

本発明において、結着樹脂は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、結晶性樹脂と非晶質樹脂からなるものであり、結晶性樹脂として、炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を主成分とすることが好ましい。

## 【0013】

ここで、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最高ピーク温度との比、即ち[軟化点/吸熱の最高ピーク温度]の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6~1.4、好ましくは0.7~1.2、より好ましくは0.9~1.2であり、非晶質樹脂は1.4を超えるか、0.6未満の樹脂である。樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。最高ピーク温度は、軟化点との差が20 以内であれば融点とし、軟化点との差が20 を超える場合はガラス転移に起因するピークとする。

20

## 【0014】

本発明において、複合樹脂を構成する縮重合系樹脂成分は、トナーの低温定着性を向上させ、カブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂である。

30

## 【0015】

縮重合系樹脂成分としては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド等が挙げられるが、トナーの低温定着性の観点から、ポリエステルが好ましい。

## 【0016】

本発明において、縮重合系樹脂のアルコール成分は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、炭素数2~10、好ましくは炭素数4~8、より好ましくは炭素数4~6の脂肪族ジオールを含有する。

40

## 【0017】

炭素数2~10の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、及び1,4-ブテンジオール等が挙げられ、特に複合樹脂の結晶性を高める観点から、直鎖アルカンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオールがより好ましく、1,6-ヘキサジオールがさらに好ましい。

## 【0018】

炭素数2~10の脂肪族ジオールの含有量は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、アル

50

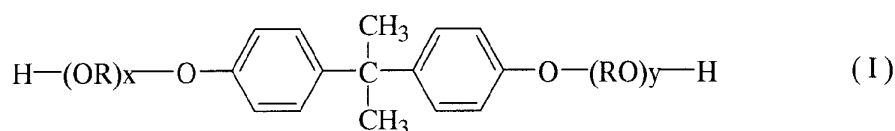
コール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80~100モル%、さらに好ましくは90~100モル%である。特に、アルコール成分中に占める炭素数2~10の脂肪族ジオールのなかの1種の割合が、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60~100モル%である。

【0019】

アルコール成分には、炭素数2~10の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分が含有されていてもよく、式(I)：

【0020】

【化1】



10

【0021】

(式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン及びノ又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイ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)

20

で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；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、ソルビトール、1,4-ソルピタン等の3価以上のアルコールが挙げられる。

【0022】

本発明において、縮重合系樹脂のカルボン酸成分は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸化合物を含有する。

【0023】

芳香族ジカルボン酸化合物としては、炭素数8~12のものが好ましく、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、並びにそれらのアルキル(炭素数1~8)エステルが挙げられる。なお、ジカルボン酸化合物とは、ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1~8)エステルを指すが、これらの中では、ジカルボン酸が好ましい。また、好ましい炭素数とは、ジカルボン酸化合物のジカルボン酸部分の炭素数を意味する。

30

【0024】

芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、カルボン酸成分中、好ましくは70~100モル%、より好ましくは90~100モル%である。

【0025】

カルボン酸成分には、芳香族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸化合物が含有されていてもよく、該多価カルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、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、コハク酸、アジピン酸、炭素数が1~30のアルキル基又は炭素数2~30のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の3価以上の芳香族多価カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~8)エステル等が挙げられる。

40

【0026】

なお、本明細書においては、後述する両反応性モノマーは、アルコール成分やカルボン酸成分の含有量の計算には含まれないものとする。

【0027】

50

縮重合系樹脂成分の原料成分であるカルボン酸成分とアルコール成分との合計モル数中、芳香族ジカルボン酸化合物と炭素数2~10の脂肪族ジオールとの合計モル数の割合は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、好ましくは75~100モル%、より好ましくは85~100モル%、さらに好ましくは95~100モル%である。

【0028】

縮重合系樹脂成分におけるカルボン酸成分とアルコール成分とのモル比（カルボン酸成分/アルコール成分）において、複合樹脂の高分子量化を図る際には、カルボン酸成分よりもアルコール成分が多い方が好ましく、前記モル比は0.50~0.89が好ましく、0.70~0.85がより好ましい。

【0029】

縮重合系樹脂成分の原料モノマーの縮重合反応は、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、180~250程度の温度で縮重合させて製造することができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサノ酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン等々のチタン化合物等が挙げられ、エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分と両反応性モノマー成分の総量100重量部に対して、0.01~1.5重量部が好ましく、0.1~1.0重量部がより好ましい。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分と両反応性モノマー成分の総量100重量部に対して、0.001~0.5重量部が好ましく、0.01~0.1重量部がより好ましい。

【0030】

スチレン系樹脂成分の原料モノマーとしては、スチレン、又は -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体（以下、スチレンとスチレン誘導体をまとめて「スチレン誘導体」という）が用いられる。

【0031】

スチレン誘導体の含有量は、トナーの帯電量を向上させ、カブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマー中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。

【0032】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

【0033】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーは2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及び/またはメタクリル酸を意味する。

【0034】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーの中では、トナーの低温定着性を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、上記の観点から1~22が好ましく、8~18がより好ましい。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数をいう。

【0035】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル

10

20

30

40

50

ヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。また、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの双方の場合を含むことを示す。

【0036】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマー中、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下がさらに好ましい。

10

【0037】

なお、スチレン誘導体と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む原料モノマーを付加重合させて得られる樹脂をスチレン-(メタ)アクリル樹脂ともいう。

【0038】

スチレン系樹脂成分の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキシド等の重合開始剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で、常法により行うことができるが、温度条件としては、110~200 が好ましく、140~170 がより好ましい。

【0039】

20

付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、スチレン系樹脂成分の原料モノマー100重量部に対して、10~50重量部程度が好ましい。

【0040】

スチレン系樹脂成分のガラス転移点(Tg)は、トナーの低温定着性を向上させ、カブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、好ましくは60~130、より好ましくは80~120、さらに好ましくは90~110である。

【0041】

スチレン系樹脂成分のTgは、高分子の場合は熱加成性式というTgを予測する経験式、Fox式(T.G.Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第1巻, 第3号, 123ページ(1956))に従って、各ポリマーを構成する各々の単量体の単独重合体のTgnより、下記式(1)から計算により求められる値を使用する。

30

$$1/Tg = (Wn/Tgn) \quad (1)$$

(式中、Tgnは、各成分の単独重合体の絶対温度で表したTgであり、Wnは各成分の重量分率である。)

【0042】

なお、本明細書において、後述する両反応性モノマーは、スチレン系樹脂成分の含有量の計算に含まれないものとし、スチレン系樹脂成分のTgの計算に用いない。

【0043】

本発明の実施例で用いられるFoxの式のガラス転移点(Tg)の計算には、スチレンのTgn:373K(100)、アクリル酸2-エチルヘキシルのTgn:223K(-50)を用いる。

40

【0044】

複合樹脂において、縮重合樹脂とスチレン系樹脂成分とは、直接に又は連結基を介して結合していることが好ましい。連結基としては、後述する両反応性モノマーや連鎖移動剤等由来の化合物、他の樹脂等が挙げられる。

【0045】

複合樹脂は、前記縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とが相互に分散している状態が好ましく、前記分散状態は、以下のような、実施例で述べる方法で測定した複合樹脂のTgと前記Fox式の計算値との差で評価することができる。

【0046】

50

すなわち、本発明における複合樹脂は結晶性樹脂であるが、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分とに由来する非晶質部分とを有しており、スチレン系樹脂成分に由来するT<sub>g</sub>と縮重合系樹脂成分に由来するT<sub>g</sub>を持つ。複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>と縮重合系樹脂成分のT<sub>g</sub>とは、別個に測定される値であるが、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分との分散度が高まるにつれて、両T<sub>g</sub>が相互に近づき、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とがほぼ均一な状態にまで分散すると、両T<sub>g</sub>は重複し、測定値はほぼ一つになる。

**【0047】**

従って、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分とが相互に分散している状態では、後述する測定条件で測定した複合樹脂のT<sub>g</sub>は、前記スチレン系樹脂成分のFox式で計算したT<sub>g</sub>と異なった値となる。具体的には、複合樹脂のガラス転移点と、複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のFox式で計算されたガラス転移点との差の絶対値は、10以上が好ましく、30以上がより好ましく、50以上がより好ましく、70以上がさらに好ましい。一般に、縮重合系樹脂成分のT<sub>g</sub>は、スチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>より低いことから、スチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>の測定値は、計算値のT<sub>g</sub>より低くなることが多い。

10

**【0048】**

このような複合樹脂は、例えば、(1)カルボキシ基や水酸基を有するスチレン系樹脂の存在下で、縮重合系樹脂成分の原料モノマーを縮重合させる方法、カルボキシ基や水酸基は後述する両反応性モノマーや連鎖移動剤など由来のものを用いることができる。(2)反応性不飽和結合を有する縮重合系樹脂の存在下で、スチレン系樹脂成分の原料モノマーを付加重合させる方法などで得ることができる。

20

**【0049】**

複合樹脂は、トナーの低温定着性を向上させ、カブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトン画像濃度を向上させる観点から、縮重合系樹脂成分の原料モノマーとスチレン系樹脂成分の原料モノマーに加えて、さらに縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを用いて得られる樹脂(ハイブリッド樹脂)であることが好ましい。従って、縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、縮重合反応及び/又は付加重合反応は、両反応性モノマーの存在下で行うことが好ましい。これにより、複合樹脂は、両反応性モノマー由来の構成単位を介して縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とが結合した樹脂(ハイブリッド樹脂)となり、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とがより微細に、かつ均一に分散したものとなる。

30

**【0050】**

これらから、複合樹脂は、(イ)炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分からなる、縮重合系樹脂成分の原料モノマー、(ロ)スチレン系樹脂成分の原料モノマー、及び(ハ)縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂であることが好ましい。

**【0051】**

両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及び/又はカルボキシル基、より好ましくはカルボキシル基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、このような両反応性モノマーを用いることにより、分散相となる樹脂の分散性をより向上させることができる。両反応性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましいが、縮重合反応及び付加重合反応の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸又はフマル酸がより好ましい。但し、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等の多価カルボン酸は、縮重合系樹脂成分の原料モノマーとして機能する場合がある。

40

**【0052】**

50



両反応性モノマーの使用量は、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分との分散性を高め、トナーの低温定着性を向上させ、カブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、縮重合系樹脂成分のアルコール成分の合計100モルに対して、1~30モルが好ましく、2~25モルがより好ましく、2~20モルがよりさらに好ましく、スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計（重合開始剤を含めない）100モルに対して、2~30モルが好ましく、5~25モルがより好ましく、10~20モルがさらに好ましい。

【0053】

複合樹脂は、具体的には、以下の方法により製造することが好ましい。両反応性モノマーは、トナーの低温定着性向上させ、カブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマーとともに付加重合反応に用いることが好ましい。

10

【0054】

(i) 縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)の後に、スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)を行う方法

この方法では、縮重合反応に適した反応温度条件下で工程(A)を行い、反応温度を低下させ、付加重合反応に適した温度条件下で工程(B)を行う。スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーは、付加重合反応に適した温度で反応系内に添加にすることが好ましい。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合系樹脂成分とも反応する。

工程(B)の後に、再度反応温度を上昇させ、必要に応じて架橋剤となる3価以上等の縮重合系樹脂成分の原料モノマー等を重合系に添加し、工程(A)の縮重合反応や両反応性モノマーとの反応をさらに進めることができる。

20

【0055】

(ii) スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)の後に、縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)を行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(B)を行い、反応温度を上昇させ、縮重合反応に適した温度条件下で、工程(A)の縮重合反応を行う。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合反応にも関与する。

縮重合系樹脂成分の原料モノマーは、付加重合反応時に反応系内に存在してもよく、縮重合反応に適した温度条件下で反応系内に添加してもよい。前者の場合は、縮重合反応に適した温度でエステル化触媒を添加することで縮重合反応の進行を調節できる。

30

【0056】

(iii) 縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)とスチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)とを並行して行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(A)と工程(B)とを行い、反応温度を上昇させ、縮重合反応に適した温度条件下で、必要に応じて架橋剤となる3価以上の縮重合系樹脂成分の原料モノマーを重合系に添加し、工程(A)の縮重合反応をさらに行うことが好ましい。その際、縮重合反応に適した温度条件下では、ラジカル重合禁止剤を添加して縮重合反応だけを進めることもできる。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合反応にも関与する。

40

【0057】

上記(i)の方法においては、縮重合反応を行う工程(A)の代わりに、予め重合した縮重合系樹脂を用いてもよい。上記(iii)の方法において、工程(A)と工程(B)を並行して行う際には、縮重合系樹脂成分の原料モノマーを含有した混合物中に、スチレン系樹脂成分の原料モノマーを含有した混合物を滴下して反応させることもできる。

【0058】

上記(i)~(iii)の方法は、同一容器内で行うことが好ましい。

【0059】

複合樹脂において、縮重合系樹脂成分のスチレン系樹脂成分に対する重量比〔縮重合系

50

樹脂成分ノスチレン系樹脂成分] (本発明においては、縮重合系樹脂成分の原料モノマーのスチレン系樹脂成分の原料モノマーに対する重量比とする、スチレン系樹脂成分の原料モノマーに重合開始剤を含めない)、すなわち[縮重合系樹脂成分の原料モノマーの合計量ノスチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計量]は、連続相が縮重合系樹脂であり、分散相がスチレン系樹脂であることが、トナーの低温定着性を向上させ、カブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、50/50~95/5であり、60/40~95/5が好ましく、70/30~95/5がより好ましく、70/30~90/10がさらに好ましい。なお、上記の計算において、両反応性モノマーの量は、縮重合系樹脂成分の原料モノマーに含める。

**【0060】**

10

高分子量化した複合樹脂を得るためには、前記のようにカルボン酸成分とアルコール成分のモル比を調整したり、反応温度を上げる、触媒量を増やす、減圧下、長時間脱水反応を行う等の反応条件を選択すればよい。なお、高出力のモーターを用いて、反応原料混合物を攪拌し、高分子量化した結晶性樹脂を製造することもできるが、製造設備を特に選択せずに製造する際には、原料モノマーを非反応性低粘度樹脂や溶媒とともに反応させる方法も有効な手段である。

**【0061】**

複合樹脂の軟化点は、トナーのカブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、80以上が好ましく、90以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、160以下が好ましく、140以下がより好ましく、135以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、80~160が好ましく、90~140がより好ましく、90~135がさらに好ましく、100~135がよりさらに好ましい。

20

**【0062】**

また、複合樹脂の融点(=吸熱の最高ピーク温度)は、トナーのカブリや白地汚れの抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、80以上が好ましく、90以上が好ましく、100以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、150以下が好ましく、140以下が好ましく、130以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは80~150、より好ましくは90~140、さらに好ましくは100~130である。

30

**【0063】**

軟化点及び融点は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により調整することができる。

**【0064】**

また、複合樹脂のTgは、トナーのカブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、-10以上が好ましく、-5以上が好ましく、0以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させ、白地汚れを抑制する観点から、50以下が好ましく、40以下が好ましく、30以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは-10~50、より好ましくは-5~40、さらに好ましくは0~30である。

40

**【0065】**

本発明において、結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル等を含含有していてもよいが、トナーの低温定着性を向上させ、カブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、結晶性樹脂中の前記複合樹脂の含有量は、結晶性樹脂中、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がさらに好ましい。

**【0066】**

結着樹脂中の複合樹脂の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、5重量%以上が好ましく、7重量%以上がより好ましく、8重量%以上がさらに好ましい。また、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましく、

50

15重量%以下がよりさらに好ましい。これらの観点を総合すると、5~40重量%が好ましく、5~30重量%がより好ましく、7~25重量%がさらに好ましく、8~15重量%よりさらに好ましい。

【0067】

本発明における非晶質樹脂は、ポリエステル、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が用いられる。トナーの低温定着性を向上させる観点から、アルコール成分と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が好ましい。

【0068】

本発明に用いられる非晶質ポリエステルは、トナーの帯電性を向上させ、また、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりトナーのカブリの抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、前記式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を70モル%以上含有したアルコール成分と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であることが好ましい。

10

【0069】

前記ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のアルコール成分中の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80~100モル%、さらに好ましくは90~100モル%である。

【0070】

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物以外のアルコール成分としては、前記結晶性樹脂に用いられるのと同様の多価アルコールを例示することができる。

20

【0071】

カルボン酸成分中には、トナーの帯電性を向上させ、また、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりトナーのカブリの抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、前述の芳香族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましく、より好ましくはテレフタル酸を含有する。芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%、さらに好ましくは60~100モル%である。

【0072】

芳香族ジカルボン酸化合物以外の使用し得る多価カルボン酸化合物としては、結晶性樹脂に用いられるのと同様の多価カルボン酸化合物を例示することができる。

30

【0073】

非晶質ポリエステルは、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にて、必要に応じて、エステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、180~250程度の温度で縮重合させて製造することができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.01~1重量部が好ましく、0.1~0.6重量部がより好ましい。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.001~0.5重量部が好ましく、0.01~0.1重量部がより好ましい。

40

【0074】

非晶質ポリエステルの酸価は、トナーの転写性を向上させる観点から、30mgKOH/g以下が好ましく、25mgKOH/g以下がより好ましく、20mgKOH/g以下がさらに好ましい。

【0075】

本発明において、アルコール成分と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成分を有する非晶質ポリエステルには、ポリエステルのみならず、その変性樹脂も含まれる。

【0076】

ポリエステルの変性樹脂としては、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリ

50

エステル、ポリエステル成分とそれ以外の樹脂成分が複合したハイブリッド樹脂等が挙げられる。

【0077】

非晶質樹脂の軟化点は、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりトナーのカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、70以上が好ましく、90以上がより好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、180以下が好ましく、150以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは70~180、より好ましくは90~150である。

【0078】

非晶質樹脂は、トナーの低温定着性を向上させる観点と、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、軟化点が好ましくは5以上、より好ましくは10~50異なる2種のポリエステルからなることが好ましい。低軟化点のポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは80~125、より好ましくは85~120であり、高軟化点のポリエステルの軟化点は、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、好ましくは110~150、より好ましくは115~145である。高軟化点樹脂の低軟化点樹脂に対する重量比(高軟化点樹脂/低軟化点樹脂)は、トナーの低温定着性を向上させる観点、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、10/90~90/10が好ましく、20/80~80/20がより好ましい。

【0079】

非晶質樹脂のTgは、外添剤のトナー母粒子への埋め込みを抑制し、それによりカブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、45以上が好ましく、55以上がより好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、80以下が好ましく、75以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは45~80、より好ましくは55~75である。なお、Tgは非晶質相に特有の物性であり、吸熱の最高ピーク温度とは区別される。

【0080】

結晶性樹脂と非晶質樹脂の重量比(結晶性樹脂/非晶質樹脂)は、トナーの低温定着性を向上させ、カブリや白地汚れを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、5/95~40/60が好ましく、5/95~30/70がより好ましく、8/92~20/80がさらに好ましい。

【0081】

トナー母粒子は、結着樹脂以外に、着色剤、離型剤、荷電制御剤等を含含有していてもよい。

【0082】

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、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブ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、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾエロー等が用いることができる。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、2~10重量部がより好ましい。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

【0083】

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、フィッシュアトロプシ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、脂肪酸エステル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

10

20

30

40

50

ル類、脂肪酸金属塩等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いられていてもよい。

【0084】

離型剤の融点は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、60~160 が好ましく、60~150 がより好ましい。

【0085】

離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、トナーの感光体へのフィルミングを防止する観点から、10重量部以下が好ましく、8重量部以下がより好ましく、7重量部以下がさらに好ましい。また、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点から、0.5重量部以上が好ましく、1.0重量部以上がより好ましく、1.5重量部以上がさらに好ましい。したがって、これらの観点を総合すると、0.5~10重量部が好ましく、1.0~8重量部より好ましく、1.5~7重量部がさらに好ましい。また、トナーをオイルレス定着させる観点から、3重量部以上が好ましく、3.5重量部以上がより好ましく、4重量部以上がさらに好ましい。したがって、これらの観点を総合すると、3~10重量部が好ましく、3.5~8重量部より好ましく、4~7重量部がさらに好ましい。

10

【0086】

荷電制御剤としては、特に限定されないが、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「ボントロンS-28」(オリエント化学工業社製)、「T-77」(保土谷化学工業社製)、「ボントロンS-34」(オリエント化学工業社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業社製)等；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、例えば「ボントロンE-81」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-304」(以上、オリエント化学工業社製)等；ニトロイミダゾール誘導体；ベンジル酸ホウ素錯体、例えば「LR-147」(日本カーリット社製)等；無金属系荷電調整剤、例えば「ボントロンF-21」、「ボントロンE-89」(以上、オリエント化学工業社製)、「T-8」(保土ヶ谷化学工業社製)、「FCA-2521NJ」、「FCA-2508N」(以上、藤倉化成社製)等が挙げられる。

20

【0087】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」(以上、オリエント化学工業社製)、「CHUO CCA-3」(中央合成社製)等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料；4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」(オリエント化学工業社製)、「TP-415」(保土谷化学工業社製)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPYCHARGEVP435」(コグニス社製)等が挙げられる。

30

【0088】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電量を適正にし、カブリを抑制し、ベタ追従性やハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、より好ましくは0.2重量部以上である。また、トナーの帯電量を適正にし、白地汚れを抑制する観点から、結着樹脂100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、より好ましくは3重量部以下である。すなわち、これらの観点を総合すると、荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましく、0.2~3重量部がより好ましい。

40

【0089】

本発明のトナー母粒子には、さらに、磁性粉、流動性向上剤、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、クリーニング性向上剤等の添加剤が適宜含有されていてもよい。

【0090】

本発明において、トナー母粒子は、混練粉碎法、スプレイドライ法、重合法等の公知の方法により製造することができるが、結着樹脂は粉碎性に優れるため、混練粉碎法により得られる粉碎トナーが好ましい。混練粉碎法の一般的な方法によれば、例えば、結着樹脂、必要に応じて着色剤等の各種添加剤等を含む原料を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、溶融混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、さら

50

にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所望の粒度に分級して、トナー母粒子が得られる。

【0091】

原料の溶融混練は、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、連続式オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができるが、混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、結着樹脂に添加剤を効率よく高分散させることができることから、ロールの軸方向に沿って設けられた供給口と混練物排出口を備えた連続式オープンロール型混練機を用いることが好ましい。

【0092】

トナー原料は、予めヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等を用いて均一に混合した後、オープンロール型混練機に供することが好ましく、1箇所の供給口から混練機に供給してもよく、複数の供給口から分割して混練機に供給してもよいが、操作の簡便性及び装置の簡略化の観点からは、1箇所の供給口から混練機に供給することが好ましい。

【0093】

連続式オープンロール型混練機とは、混練部が密閉されておらず開放されているものを用いて、混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。また、連続式オープンロール型混練機は、少なくとも2本のロールを備えた混練機であることが望ましく、本発明に用いられる連続式オープンロール型混練機は、周速度の異なる2本のロール、即ち、周速度の高い高回転側ロールと周速度の低い低回転側ロールとの2本のロールを備えた混練機である。本発明においては、分散性の観点から、高回転側ロールは加熱ロール、低回転側ロールは冷却ロールであることが望ましい。

【0094】

ロールの温度は、例えば、ロール内部に通ず熱媒体の温度により調整することができ、各ロールには、ロール内部を2以上に分割して温度の異なる熱媒体を通してもよい。

【0095】

高回転側ロールの原料投入側端部温度は100～160℃が好ましく、低回転側ロールの原料投入側端部温度は35～100℃が好ましい。

【0096】

高回転側ロールは、原料投入側端部と混練物排出側端部の設定温度の差が、混練物のロールからの脱離防止の観点から、20～60℃であることが好ましく、20～50℃であることがより好ましく、30～50℃であることがさらに好ましい。低回転側ロールは、原料投入側端部と混練物排出側端部の設定温度の差が、離型剤分散性の観点から、0～50℃であることが好ましく、0～40℃であることがより好ましく、0～20℃であることがさらに好ましい。

【0097】

高回転側ロールの周速度は、2～100m/minであることが好ましく、4～75m/minがより好ましく、5～60m/minがさらに好ましい。低回転側ロールの周速度は1～90m/minが好ましく、2～60m/minがより好ましく、4～50m/minがさらに好ましい。また、2本のロールの周速度の比(低回転側ロール/高回転側ロール)は、1/10～9/10が好ましく、3/10～8/10がより好ましい。

【0098】

ロールの構造、大きさ、材料等は特に限定されず、ロール表面も、平滑、波型、凸凹型等のいずれであってもよいが、混練シェアを高めるために、各ロールの表面には複数の螺旋状の溝が刻んであることが好ましい。

【0099】

トナー母粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は、外添処理中の流動性を維持する観点から、5.0 $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また、外添処理時の摩擦力を維持する観点から、10.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、9.0 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると、トナー母粒子の $D_{50}$ は、5.0～10.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、5.0～9.0 $\mu\text{m}$ 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

10

20

30

40

50

計算して50%になる粒径を意味する。

【0100】

トナー母粒子に外添剤を付着させる外添処理を行い、トナー母粒子に外添剤を外添することにより、本発明のトナーが得られる。

【0101】

本発明のトナーは、外添剤として、メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子を含有する。即ち、本発明のトナーは前記結着樹脂、離型剤及び着色剤を含有するトナー母粒子に、メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とを含有する外添剤を外添したものである。

【0102】

メラミン系樹脂微粒子は、トナーのカブリ及び白地汚れの抑制、ベタ追従性及びハーフトーン画像濃度の向上に効果的である。

【0103】

本発明において、メラミン系樹脂微粒子とは、トリアジン骨格を有するものをいい、トリアジン骨格を有する化合物とアルデヒド類との縮合物からなる樹脂微粒子が挙げられる。トリアジン骨格を有する化合物としては、メラミン、ベンゾグアナミン等が挙げられ、これらの中ではメラミンが好ましく、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリオキサール等が挙げられ、これらの中ではホルムアルデヒドが好ましい。従って、本発明において好適なメラミン系樹脂微粒子としては、メラミン・ホルムアルデヒド縮重合樹脂微粒子が挙げられる。

【0104】

メラミン系樹脂微粒子の平均粒子径は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性及びハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、トナーのベタ追従性を向上させ、白地汚れを抑制する観点から、 $0.8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると、 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.15\sim 0.4\mu\text{m}$ がさらに好ましい。ここで、平均粒子径とは平均一次粒子径を指し、走査型電子顕微鏡(SEM)写真から500個の粒子の粒径(長径と短径の平均値)を測定し、それらの平均値を平均粒子径とする。

【0105】

メラミン系樹脂微粒子の市販品としては、エポスターS、エポスターS6(以上、日本触媒社製)等が挙げられる。

【0106】

メラミン系樹脂微粒子の含有量は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性、ハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、トナー母粒子100重量部に対して0.01重量部以上が好ましく、0.02重量部がより好ましく、0.05重量部がさらに好ましく、0.1重量部がよりさらに好ましい。トナーのハーフトーン画像濃度を向上させ、白地汚れを抑制する観点から、0.8重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましく、0.4重量部以下がさらに好ましく、0.3重量部以下がよりさらに好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると $0.01\sim 0.8$ 重量部が好ましく、 $0.02\sim 0.5$ 重量部がより好ましく、 $0.05\sim 0.4$ 重量部がさらに好ましく、 $0.1\sim 0.3$ 重量部がよりさらに好ましい。

【0107】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子は、トナーの白地汚れ及び感光体へのフィルミングの抑制、ベタ追従性及びハーフトーン画像濃度の向上に効果的である。

【0108】

ラジカル重合性モノマーとしては、スチレン及びその誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル；N,N-ジメチルアミノメチル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート; N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド; トリフルオロアクリレート、パーフルオロアクリレート等のフッ素系モノマー; シリコン系モノマー等が挙げられ、これらの中では、帯電性の観点から、エチレン性モノカルボン酸及びそのエステルが好ましく、特に(メタ)アクリル酸及びそのアルキル(炭素数1~10)エステルが好ましい。また、これらは、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0109】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子は、前記ラジカル重合性モノマーを、乳化重合法、分散重合法、懸濁重合法等の方法により重合させて得ることができる。

【0110】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子としては、(メタ)アクリル酸メチル系樹脂やメタクリル酸メチル-スチレン共重合系樹脂などが挙げられる。(メタ)アクリル酸メチル系樹脂としては、MP-1000、MP-1100、MP-1201(綜研化学社製)、P2000(日本ペイント社製)等が挙げられ、メタクリル酸メチル-スチレン共重合系樹脂としては、NIPPE MICROGEL NK-35(日本ペイント社製)等が挙げられる。

【0111】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の平均粒子径は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性及びハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、0.1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.15 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、トナーのベタ追従性を向上させ、カブリ、白地汚れを抑制する観点から、0.8 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.6 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、0.4 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると、0.1~0.8 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1~0.6 $\mu\text{m}$ がより好ましく、0.15~0.4 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。ここで、平均粒子径とは平均一次粒子径を指し、走査型電子顕微鏡(SEM)写真から500個の粒子の粒径(長径と短径の平均値)を測定し、それらの平均値を平均粒子径とする。

【0112】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子のガラス転移点は、樹脂微粒子自身の感光体へのフィルミングを抑制する観点から、80以上が好ましく、90以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。また、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性及びハーフトーン画像濃度を向上させる観点、樹脂微粒子が感光体に傷をつけトナーが感光体へ融着するのを抑制する観点から、150以下が好ましく、140以下がより好ましく、130以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると80~150が好ましく、90~140がより好ましく、100~130がさらに好ましい。

【0113】

ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の含有量は、トナーのベタ追従性、ハーフトーン画像濃度を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、トナー母粒子100重量部に対して0.01重量部以上が好ましく、0.02重量部がより好ましく、0.05重量部がさらに好ましく、0.1重量部がよりさらに好ましい。トナーの白地汚れ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、0.8重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましく、0.4重量部以下がさらに好ましく、0.3重量部以下がよりさらに好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると0.01~0.8重量部が好ましく、0.02~0.5重量部がより好ましく、0.05~0.4重量部がさらに好ましく、0.1~0.3重量部がよりさらに好ましい。

【0114】

メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子との合計の含有量は、トナーのカブリを抑制し、ベタ追従性、ハーフトーン画像濃度を向上させる観点から、トナー母粒子100重量部に対して0.03重量部以上であり、0.05重量部が好ましく、0.1重量部がより好ましく、0.2重量部がさらに好ましい。トナーのベタ追従性、ハ

10

20

30

40

50



ーフトーン画像濃度を向上させ、白地汚れ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、1.0重量部以下であり、0.8重量部以下が好ましく、0.6重量部以下がより好ましく、0.5重量部以下がさらに好ましい。すなわち、これらの観点を総合すると0.03~1.0重量部であり、0.05~0.8重量部が好ましく、0.1~0.6重量部がより好ましく、0.2~0.5重量部がさらに好ましい。

#### 【0115】

メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の含有量の比(メラミン系樹脂微粒子の含有量/ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の含有量)は、トナーのベタ追従性、ーフトーン画像濃度を向上させ、カブリ、白地汚れ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、95/5~5/95が好ましく、90/10~10/90がより好ましく、80/20~20/80がより好ましく、70/30~30/70がさらに好ましい。

10

#### 【0116】

さらに、本発明のトナーは、メラミン系樹脂微粒子やラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子以外の外添剤を併用することができるが、トナーのベタ追従性、ーフトーン画像濃度を向上させ、カブリ、白地汚れ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とメラミン系樹脂微粒子の合計の含有量は、全外添剤中、0.3~70重量%が好ましく、1~50重量%がより好ましく、4~40重量%がより好ましく、8~30重量%がさらに好ましい。

#### 【0117】

他の外添剤としては、例えば、シリカ、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、メラミン系樹脂微粒子以外の樹脂微粒子等の有機微粒子が挙げられる。なかでも、メラミン系樹脂微粒子やラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の埋没を防止し、トナーのカブリ及び感光体へのフィルミングを抑制し、ベタ追従性及び、ーフトーン画像濃度を向上させる観点から、シリカを併用することが好ましく、平均粒子径が20nm未満のシリカと20nm以上のシリカを併用することがさらに好ましい。2種のシリカを併用する場合、平均粒子径の差が、10nm以上あることが好ましい。なお、本発明において、シリカの平均粒子径は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

20

#### 【0118】

本発明のトナーは、装置の高速化、小型化に適しているものの、トナーが機械的、熱的ストレスをより多く受ける非磁性一成分現像方式の画像形成装置に用いても、カブリや白地汚れ、感光体へのフィルミングが抑制され、良好なベタ追従性やーフトーン画像濃度を維持することができる。従って、本発明は、本発明のトナーを非磁性一成分現像装置に用いた画像形成方法を提供する。さらに、本発明のトナーは、同様の観点から、オイルレス非磁性一成分現像装置にも好適に用いることができる。なお、オイルレス定着とは、オイル供給装置を備えていないヒートロール定着装置を有する定着器を用いる方法である。オイル供給装置とは、オイルタンクを有し、定量的にオイルをヒートロール表面に塗布する機構を有する装置の他、オイルを予め含浸させたロールをヒートロールに接触させるような機構を有する装置等を含む。

30

40

#### 【実施例】

#### 【0119】

##### 〔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のノズルから押し出す。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。

#### 【0120】

##### 〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計(ティール・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、

50

試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温から降温速度10 /分で0 まで冷却しそのまま1分間静止させた。その後、昇温速度50 /分で測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とした。最高ピーク温度が軟化点と20 以内の差であれば、そのピーク温度を融点とする。

【0121】

〔非晶質樹脂及びラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子のガラス転移点〕

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、試料を0.01~0.02gをアルミパンに計量し、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。次に試料を昇温速度10 /分で測定した。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をガラス転移点とする。

10

【0122】

〔結晶性樹脂(複合樹脂)のガラス転移点〕

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、試料を0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で-80 まで冷却した。次に試料を昇温速度1 /分でモジュレーティッドモードにて測定した。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をガラス転移点とする。

20

【0123】

〔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))に変更する。

【0124】

〔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。

【0125】

〔外添剤の平均粒子径〕

平均粒子径とは平均一次粒子径を指し、走査型電子顕微鏡(SEM)写真から500個の粒子の粒径(長径と短径の平均値)を測定し、それらの平均値を平均粒子径とする。

30

【0126】

〔トナー母粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )〕

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)

40

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)を5重量%の濃度となるよう前記電解液に溶解させる。

分散条件: 前記分散液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、前記電解液25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

測定条件: 前記電解液100mlに、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、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。

【0127】

〔結晶性樹脂(複合樹脂)A~Fの製造例〕

50

表 1 に示す両性反応モノマーであるアクリル酸以外の縮重合系樹脂成分の原料モノマーを所定量、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ160 に加熱し、溶解させた。予め混合したスチレン、ジクミルパーオキシド及びアクリル酸の溶液を滴下ポートにより1時間かけて滴下した。170 に保持したまま1時間攪拌を続け、スチレン及びアクリル酸を重合させた後、8.3kPaにて1時間、未反応のスチレン及びアクリル酸の除去を行った。その後、2-エチルヘキサン酸錫(II) 40g、没食子酸 3gを加えて210 に昇温し8時間反応を行った。さらに8.3kPaにて1時間反応を行い、結晶性樹脂 A ~ F を得た。得られた結晶性樹脂の樹脂物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

【表 1】

表 1

結晶性樹脂		A	B	C	D	E	F
原料モノマー	縮重合系樹脂成分の原料モ/マ- (P) <sup>1)</sup>	70(2643g) 30(864g)	100(3540g) ---	70(2974g) 30(972g)	70(2230g) 30(729g)	70(3056g) 30(999g)	70(1652g) 30(540g)
	スフィン系樹脂成分の原料モ/マ- (S) <sup>2)</sup>	78(4143g) 7(161g)	78(3884g) 7(151g)	88(5259g) 2(52g)	60(2689g) 15(292g)	90(5528g) 1(27g)	48(1594g) 20(288g)
Pの合計量/Sの合計量(重量比) <sup>3)</sup>		81/19	81/19	95/5	62/38	98/2	43/57
Sの合計モル数100モルあたりの両反応性モ/マ-のモル数 <sup>4)</sup>		13	12	15	12	24	8
Foxの式によるスフィン系樹脂成分のガラス転移点(°C)(Tg1)		100	100	100	100	100	100
結晶性樹脂のガラス転移点(°C)(Tg2)		15	16	4	26	0	43
Tg1-Tg2		85	84	96	74	100	57
軟化点(°C)		108	130	122	95	125	86
吸熱の最高ヒートク温度[融点](°C)		110	129	118	103	114	91
軟化点/吸熱の最高ヒートク温度		0.98	1.01	1.03	0.92	1.10	0.95

1) 数値は添加量(アル-ル成分の総量を100とした時のモル比)を示し、括弧内の値は重量を示す。

2) 数値は添加量(スフィン系樹脂成分の原料モ/マ-を100とした時の重量比)を示し、括弧内の値は重量を示す。

3) スフィン系樹脂成分の原料モ/マ-の合計量に、ジクミルパ-ホライド<sup>4)</sup>は含まれない。

4) スフィン系樹脂成分の原料モ/マ-の合計モル数に、ジクミルパ-ホライド<sup>4)</sup>は含まれない。

## 【0129】

〔結晶性樹脂(ポリエステル)Gの製造例〕

1,6-ヘキサンジオール 2974g、1,4-ブタンジオール 972g、テレフタル酸 5498g、2-エチルヘキサン酸錫(II) 40g、及び没食子酸3gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対

を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180 で4時間かけて反応させ、さらに210 に昇温して10時間反応を行った。さらに8.3kPaにて1時間反応を行い、結晶性樹脂Gを得た。得られた結晶性樹脂Gの軟化点は126、吸熱の最高ピーク温度は113 及び[軟化点/吸熱の最高ピーク温度]の値は1.12であった。

【0130】

[非晶質ポリエステル(樹脂a)の製造例1]

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 1286g、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 2218g、テレフタル酸 1603g、2-エチルヘキサ酸錫(II) 10g及び没食子酸 2gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 で反応率が90%に達するまで反応させた後、8.3kPaにて軟化点が111 に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル(樹脂a)を得た。樹脂aのガラス転移点は69、軟化点は111、吸熱の最高ピーク温度は71、[軟化点/吸熱の最高ピーク温度]の比は1.6、酸価は3.2mgKOH/gであった。なお、反応率とは、生成反応水量/理論生成水量×100の値をいう。

10

【0131】

[非晶質ポリエステル(樹脂b)の製造例2]

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 3486g、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 3240g、テレフタル酸 1881g、テトラプロペニル無水コハク酸 269g、2-エチルヘキサ酸錫(II)30g及び没食子酸 2gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 で反応率が90%に達するまで反応させた後、8.3kPaにて1時間反応させた。次に、無水トリメリット酸 789gを投入し、220 にて軟化点が122 に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル(樹脂b)を得た。樹脂bのガラス転移点は64、軟化点は122、吸熱の最高ピーク温度は65、[軟化点/吸熱の最高ピーク温度]の値は1.9、酸価は18.9mgKOH/gであった。

20

【0132】

[実施例1~8及び比較例1~15]

表2に示す所定量の樹脂a、樹脂b、結晶性樹脂、及び負帯電性荷電制御剤「ポントロンE-304」(オリエント化学社製)0.2重量部、カルナウバワックスC1(加藤洋行社製、融点:88)3重量部、パラフィンワックス「HNP-9」(日本精鐵社製、融点:75)3重量部、着色剤「ECB-301」(大日精化社製、フタロシアニンプルー(P.B.15:3))5.0重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて1分間混合後、以下に示す条件で熔融混練した。

30

【0133】

連続式二本オープンロール型混練機「ニーデックス」(三井鉱山社製、ロール外径:14cm、有効ロール長:80cm)を使用した。連続式二本オープンロール型混練機の運転条件は、高回転側ロール(フロントロール)周速度75r/min(32.97m/min)、低回転側ロール(バックロール)周速度50r/min(21.98m/min)、混練物供給口側端部のロール間隙0.1mmであった。ロール内の加熱媒体温度及び冷却媒体温度は、高回転側ロールの原料投入側が135及び混練物排出側が90であり、低回転側ロールの原料投入側が35及び混練物排出側が35であった。また、原料混合物の供給速度は10kg/時間、平均滞留時間は約6分間であった。

40

【0134】

得られた混練物を冷却ロールで圧延しながら20以下に冷却し、冷却された熔融混練物をロートブックス(東亜機械社製)で3mmに粗粉碎し、その後、流動槽式ジェットミル「AFG-400」(アルピネ社製)で粉碎し、ローター式分級機「TTSP」(アルピネ社製)で分級して、体積中位粒径( $D_{50}$ )が8.0 $\mu$ mのトナー母粒子を得た。そのトナー母粒子100重量部に表2に示す所定量のメラミン系樹脂微粒子、ラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子、疎水性シリカ「RY50」(日本アエロジル社製、平均粒子径:40nm)1.0重量部、疎水性シリカ「R972」(日本アエロジル社製、平均粒子径:16nm)0.5重量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて1500r/minで1分間混合し、トナーを得た。

【0135】

50

## 試験例 1 [ 低温定着性 ]

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」(沖データ社製)にトナーを実装し、トナー付着量を $0.45 \pm 0.03\text{mg}/\text{cm}^2$ に調整して、 $4.1\text{cm} \times 13.0\text{cm}$ のベタ画像を富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙に印字した。定着機を通過する前にベタ画像を取りだして未定着画像を得た。得られた未定着画像を「OKI MICROLINE 3010」(沖データ社製)の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロールの温度を100 に設定し、 $240\text{mm}/\text{sec}$ の定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を105 に設定し、同様の操作を行った。これを200まで5 ずつ上昇させながら行った。

## 【 0 1 3 6 】

各温度で定着させた画像にメンディングテープ(住友スリーエム社製)を付着させた後、直径5cm、高さ3cm、重量500 g の円筒状の重石( $25.5\text{g}/\text{cm}^2$ )を載せることにより、十分にテープを定着画像に付着させた。その後、ゆっくりとメンディングテープを定着画像より剥がし、テープ剥離後の画像の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。予めテープを貼る前の画像についても光学反射密度を測定しておき、その値との比(テープ剥離後/テープ貼付前)が最初に90%を超える定着ロールの温度を最低定着温度とし、低温定着性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 3 7 】

## 試験例 2 [ 感光体カブリ ]

線速 $240\text{mm}/\text{sec}$ (A4縦40枚/分相当)に改造した非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 710」(沖データ社製)に、トナーを実装し、印字率5%になるパターンで1万枚印字した後、富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙に全面白ベタ画像を印字し、その印字途中でプリンター電源を切った。感光体表面のトナーをメンディングテープ(住友スリーエム社製)に付着させ、色差計「CR-221」(ミノルタ社製)を用いて着色濃度を測定し、トナーを付着させる前のテープの着色濃度との差を求め、カブリを評価した。値が小さいほど、カブリに優れる。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 3 8 】

## 試験例 3 [ ベタ追従性 ]

試験例 2 と同様に1万枚印字した後、富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙に全面黒ベタ画像を2枚印字した。印字1枚目の上部から5cmの中央部分の画像濃度( $ID_1$ )と2枚目の下部から5cmの中央部分の画像濃度( $ID_2$ )を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の画像濃度の差により、ベタ追従性を評価した。値が小さいほど、ベタ追従性に優れる。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 3 9 】

## 試験例 4 [ ハーフトーンの画像濃度 ]

試験例 2 と同様に1万枚印字した後、富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙を用いハーフトーン画像( $2 \times 2$ 画像)を印字し、測色計(Gretag-Macbeth社製 Spectroeye)により、光射条件を標準光源D50、観察視野 $2^\circ$ 、濃度基準DIN NBにおいて絶対白基準で、印字された紙の上部から10cmの中央部分の画像濃度を測定した。画像濃度0.80以上、1.10未満が合格である。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 0 】

## 試験例 5 [ 白地汚れ ]

試験例 2 と同様に1万枚印字した後、富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙を用い、全面白ベタ画像を印字した際に、紙上の画像汚れの有無を目視にて確認した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 1 】

## 試験例 6 [ 感光体の耐フィルミング性 ]

試験例 2 と同様に1万枚印字した後、感光体ユニットをプリンターから取り出し、感光体フィルミングの有無を目視にて確認し、以下の評価基準に従って、感光体の耐フィルミング性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 2 】

10

20

30

40

50

〔評価基準〕

A：感光体の画像部及び非画像部にフィルミングが発生していない。

B：感光体の非画像部に若干フィルミング発生しているが画像部にはフィルミングが発生していない。

C：感光体の画像部と非画像部にフィルミングが発生している。

【 0 1 4 3 】

【表2】

表2

	結着樹脂				外添剤			トナー評価					
	非晶質樹脂		結晶性樹脂		ラミン系樹脂 微粒子 <sup>1)</sup> (重量部)	ゾウ加重合性モス-を 重合して得られる樹脂 微粒子 <sup>2)</sup> (重量部)	定着 温度 (°C)	感光体 カブリ	ベタ 追従性	ハートン 画像濃度	白地 汚れ	感光体 耐アルミナ <sup>3)</sup> 性	
	樹脂aの 重量部	樹脂bの 重量部	種類	重量部									Pの合計量/Sの 合計量(重量比)
実施例1	60	30	A	10	81/19	0.15	0.15	150	1.2	0.02	0.95	なし	A
実施例2	60	30	B	10	81/19	0.15	0.15	150	0.9	0.02	0.94	なし	A
実施例3	60	30	C	10	95/5	0.15	0.15	150	1.4	0.07	1.06	なし	A
実施例4	60	30	D	10	62/38	0.15	0.15	155	1.0	0.06	0.85	なし	A
実施例5	60	30	A	10	81/19	0.2	0.1	150	0.9	0.04	0.93	なし	A
実施例6	60	30	A	10	81/19	0.1	0.2	150	1.2	0.03	0.99	なし	A
実施例7	60	30	A	10	81/19	0.4	0.4	150	0.8	0.08	0.88	なし	A
実施例8	60	30	A	10	81/19	0.025	0.025	150	1.9	0.06	1.09	なし	A
比較例1	60	30	A	10	81/19	—	—	150	5.1	0.33	1.27	なし	A
比較例2	60	30	E	10	98/2	0.15	0.15	150	4.1	0.16	1.26	なし	A
比較例3	60	30	F	10	43/57	0.15	0.15	155	1.3	0.08	0.74	あり	A
比較例4	60	30	G	10	100/0	0.15	0.15	150	4.3	0.18	1.28	なし	A
比較例5	70	30	—	—	—	0.15	0.15	180	0.9	0.03	0.97	なし	A
比較例6	60	30	A	10	81/19	0.01	0.01	150	3.8	0.26	1.22	なし	A
比較例7	60	30	A	10	81/19	0.6	0.6	150	0.7	0.12	0.69	あり	B
比較例8	60	30	A	10	81/19	0.3	—	150	0.8	0.03	0.97	なし	B
比較例9	60	30	A	10	81/19	—	0.3	150	2.4	0.04	1.01	なし	A
比較例10	60	30	B	10	81/19	0.3	—	150	0.8	0.04	0.94	なし	B
比較例11	60	30	B	10	81/19	—	0.3	150	2.5	0.04	0.96	なし	A
比較例12	60	30	C	10	95/5	0.3	—	150	1.4	0.08	1.06	なし	B
比較例13	60	30	C	10	95/5	—	0.3	150	2.9	0.13	1.08	なし	A
比較例14	60	30	D	10	62/38	0.3	—	155	0.8	0.06	0.86	なし	B
比較例15	60	30	D	10	62/38	—	0.3	155	1.9	0.06	0.9	なし	A

1) エボスタ-S(日本触媒社製)、平均粒子径0.2 $\mu$ m2) 乳重合合法により製造されたポリメタクリレート粒子(積水化成工業社製)、平均粒子径:0.2 $\mu$ m、Tg:116°C



以上の結果より、実施例 1 ~ 8 のトナーは、メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子とを配合していない比較例 1、8 ~ 15 のトナー、複合樹脂の縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分の重量比が所定の範囲外である比較例 2、3 のトナー、結晶性樹脂が複合樹脂ではなく結晶性ポリエステルである比較例 4 のトナー、結晶性樹脂を配合していない比較例 5 のトナー、メラミン系樹脂微粒子とラジカル重合性モノマーを重合して得られる樹脂微粒子の外添量が所定の範囲外である比較例 6、7 のトナーと対比して、低温定着性、感光体カブリ、ベタ追従性、ハーフトーン画像濃度、白地汚れ、感光体への耐フィルミング性のいずれの評価においても良好であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

10

【0145】

本発明のトナーは、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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2010-139659(JP,A)  
特開2011-53494(JP,A)  
特開2011-53641(JP,A)  
特開2011-65129(JP,A)  
特開2011-69887(JP,A)  
特開平7-120976(JP,A)  
特開2008-15023(JP,A)  
特開2004-102028(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/135