

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-31408
(P2016-31408A)

(43) 公開日 平成28年3月7日(2016.3.7)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	331	2H500
G03G 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	365	
G03G 9/113 (2006.01)	G03G	9/10	352	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2014-152680 (P2014-152680)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成26年7月28日 (2014.7.28)	(74) 代理人	100130029 弁理士 永井 道雄
		(74) 代理人	100160749 弁理士 飯野 陽一
		(74) 代理人	100166338 弁理士 関口 正夫
		(74) 代理人	100152054 弁理士 仲野 孝雅
		(72) 発明者	河野 友惟 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び二成分現像剤

(57) 【要約】

【課題】低温定着性に優れホットオフセット現象の発生を防止することが可能なトナーを提供する。

【解決手段】非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、離型剤とを含み、前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記離型剤が、前記非晶性ポリエステル樹脂中に分散しており、ここで、前記結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径を第一平均分散径とし、前記離型剤の平均分散径を第二平均分散径とするとき、前記第一平均分散径に対する前記第二平均分散径の比が6以上12以下であることを特徴とするトナーである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、離型剤とを含み、
前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記離型剤が、前記非晶性ポリエステル樹脂中に分散しており、ここで、

前記結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径を第一平均分散径とし、前記離型剤の平均分散径を第二平均分散径とするとき、前記第一平均分散径に対する前記第二平均分散径の比が 6 以上 12 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記第一平均分散径が、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。 10

【請求項 3】

前記離型剤が、炭化水素系ワックス又はエステル系ワックスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記離型剤の融点が、前記結晶性ポリエステル樹脂の融点より高いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が、 55 以上 85 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。 20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナーと、シリコン樹脂の被覆層を有する被覆キャリアとを含む二成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー及び該トナーを含む二成分現像剤に関し、特には、低温定着性に優れホットオフセット現象の発生を防止することが可能なトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

結晶性ポリエステル樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂と比較して、トナーの機械的強度を低下させることなく、トナーの軟化温度や溶融粘度を下げるができるため、結晶性ポリエステル樹脂をトナーの結着樹脂として使用すると、加熱定着時により低い温度でトナー画像を定着させることができる。 30

【0003】

例えば、特開 2011-70001 号公報（特許文献 1）には、非晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤及び着色剤を含む凝集法トナーが開示されており、該トナーは、各構成成分を水系媒体中に分散させてなる分散液を調製し、次いでこれら分散液を混合して凝集粒子の分散液を調製する工程を経て製造されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011-70001 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載されるように、結晶性ポリエステル樹脂が離型剤と一緒にトナー中に含まれていると、加熱定着時に溶融する際、溶融した結晶性ポリエステル樹脂が離型剤と一緒にトナー粒子内部から外部にしみ出し、定着ローラや定着ベルトへの離型効果の付与が十分ではなく、ホットオフセット現象が発生しやすくなるといった課題 50

があった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、低温定着性に優れホットオフセット現象の発生を防止することが可能なトナーを提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかるトナーを含む二成分現像剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、トナー中における結晶性ポリエステル樹脂と離型剤の平均分散径を調整することにより、結晶性ポリエステル樹脂と離型剤のしみ出しを制御でき、ホットオフセット現象の発生を防止できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0008】

即ち、本発明のトナーは、非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、離型剤とを含み、

前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記離型剤が、前記非晶性ポリエステル樹脂中に分散しており、ここで、

前記結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径を第一平均分散径とし、前記離型剤の平均分散径を第二平均分散径とするとき、前記第一平均分散径に対する前記第二平均分散径の比が6以上12以下であることを特徴とする。

【0009】

20

本発明のトナーの好適例においては、前記第一平均分散径が、 $0.08\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 以下である。

【0010】

本発明のトナーの他の好適例においては、前記離型剤が、炭化水素系ワックス又はエステル系ワックスである。

【0011】

本発明のトナーの他の好適例においては、前記離型剤の融点が、前記結晶性ポリエステル樹脂の融点より高い。

【0012】

本発明のトナーの他の好適例においては、前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が、 55 以上 85 以下である。

30

【0013】

また、本発明の二成分現像剤は、上記のトナーと、キャリアとを含むことを特徴とし、該キャリアが、シリコン樹脂の被覆層を有する被覆キャリアであることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明のトナーによれば、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径（第一平均分散径）に対する離型剤の平均分散径（第二平均分散径）の比を6以上12以下にすることで、低温定着性に優れホットオフセット現象の発生を防止することが可能なトナーを提供することができる。また、本発明の二成分現像剤によれば、かかるトナーを用いることにより、低温定着性に優れホットオフセット現象の発生を防止することが可能な二成分現像剤を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

[トナー]

以下に、本発明のトナーを詳細に説明する。本発明のトナーは、非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、離型剤とを含み、前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記離型剤が、前記非晶性ポリエステル樹脂中に分散しているが、ここで、前記結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径を第一平均分散径とし、前記離型剤の平均分散径を第二平均分散径とするとき、前記第一平均分散径に対する前記第二平均分散径の比が6以上12以下

50

であることを特徴とする。第一平均分散径に対する第二平均分散径の比を6以上12以下にすることで、低温定着性の低下を抑えつつ、耐ホットオフセット性を向上させることができる。

【0016】

このように耐ホットオフセット性の向上効果が得られるメカニズムについては、以下のように推定される。

第一平均分散径に対する第二平均分散径の比が6未満であると、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径が比較的大きいため、加熱定着時に、離型剤のようにトナー粒子内部から外部へしみ出しやすくなる。このため、結晶性ポリエステル樹脂は、加熱定着時において溶融すると、溶融した離型剤のしみ出しにつられて又は溶融した離型剤のしみ出しと競争的に、トナー粒子の内部から外部にしみ出し、該結晶性ポリエステル樹脂が定着ローラや定着ベルト表面に付着し、定着ローラや定着ベルトへの離型効果の付与が十分に達成できず、ホットオフセット現象が発生しやすくなると推定される。

10

また、第一平均分散径に対する第二平均分散径の比が12を超えると、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径が比較的小さいため、加熱定着時に、トナー粒子内部から外部へしみ出し難くなる。このため、加熱定着時において溶融した離型剤のしみ出し速度が、結晶性ポリエステル樹脂のしみ出し速度に対して過度に速くなり、低温定着時にトナー粒子と記録媒体（例えば紙）の間に離型剤が入り込むことで、トナー粒子と記録媒体の接着力が低下し、定着強度が低下すると推定される。

そして、本発明のトナーによれば、第一平均分散径に対する第二平均分散径の比が6以上12以下であるため、加熱定着時において溶融した離型剤のしみ出し速度が結晶性ポリエステル樹脂のしみ出し速度に対して適度に速くなるように制御されており、低温定着性の低下を抑えつつ、離型剤の定着ローラや定着ベルトへの被覆により優れた離型効果が得られ、耐ホットオフセット性を向上できると推定される。

20

【0017】

なお、本発明のトナーは、非晶性ポリエステル樹脂や結晶性ポリエステル樹脂の結着樹脂及び離型剤の他、トナー粒子内部に公知の内添剤が含まれていてもよいし、必要に応じてトナー粒子の表面に外添剤が添加されている。また、トナー粒子は、一般に、体積平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0018】

[結着樹脂]

本発明のトナーに用いる結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とを含み、本発明のトナーにおいては、結晶性ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中に分散している。

30

【0019】

本発明において、非晶性樹脂と結晶性樹脂は、結晶性指数により区別され、結晶性指数が $0.6 \sim 1.5$ の範囲にある樹脂を結晶性樹脂とし、結晶性指数が 0.6 未満であるか又は 1.5 を超える樹脂を非晶性樹脂とする。結晶性指数が 1.5 を超える樹脂は非晶性であり、また、結晶性指数が 0.6 未満である樹脂は結晶性が低く、非晶性部分が多い。

なお、結晶性指数とは、樹脂の結晶化の度合いの指標となる物性であり、軟化温度と吸熱の最高ピーク温度の比（軟化温度/吸熱の最高ピーク温度）により定義されるものである。ここで、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。結晶性ポリエステル樹脂においては、最高ピーク温度を融点とし、非結晶性ポリエステル樹脂においては、最も高温側にあるピークをガラス転移点とする。

40

結晶化の度合いは、原料モノマーの種類及び比率、並びに製造条件（例えば反応温度、反応時間、冷却速度）等を調整することで制御できる。

【0020】

[非晶性ポリエステル樹脂]

非晶性ポリエステル樹脂は、結晶性指数が 0.6 未満であるか又は 1.5 を超えるポリ

50

エステル樹脂であるが、結晶性指数が1.5を超えるポリエステル樹脂の方が好ましい。また、非晶性ポリエステル樹脂は、例えば、多塩基酸と多価アルコールとを重縮合させることによって得られる。

【0021】

多塩基酸としては、ポリエステル合成用の公知のモノマーを使用でき、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、琥珀酸、アルケニル無水琥珀酸、アジピン酸等の脂肪族カルボン酸類、これら多塩基酸のメチルエステル化物等が挙げられる。これら多塩基酸は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0022】

多価アルコールとしても、ポリエステル合成用の公知のモノマーを使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式多価アルコール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の芳香族系ジオール類等が挙げられる。これら多価アルコールは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

多塩基酸と多価アルコールとの重縮合反応は、常法に従って実施でき、例えば、有機溶媒の存在下又は非存在下で且つ重縮合触媒（オクチル酸錫等）の存在下に、多塩基酸と多価アルコールとを接触させることによって行われ、生成するポリエステルの酸価や軟化温度等が所望の値になったところで反応を終了する。これによって、非晶性ポリエステル樹脂が得られる。多塩基酸の一部に、多塩基酸のメチルエステル化物を用いると、脱メタノール重縮合反応が行われる。この重縮合反応において、多塩基酸と多価アルコールとの配合比や反応率等を適宜変更することによって、例えば、ポリエステルの末端のカルボキシル基含有量を調整でき、延いては得られる非晶性ポリエステル樹脂の特性を変性できる。また、多塩基酸として無水トリメリット酸を用いると、ポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を容易に導入することができる。

20

【0024】

また、多塩基酸と多価アルコールとの重縮合反応は、通常150 ~ 300、好ましくは170 ~ 280程度の温度条件下で行われる。更に、上記重縮合反応は、常圧下、減圧下又は加圧下で行うことができるが、重縮合反応の進行を物性値（例えば酸価、融点等）や反応機の攪拌トルク又は動力値で追いながら、系内の圧力を適宜調整するのが望ましい。

30

【0025】

非晶性ポリエステル樹脂の酸価は、10 KOH mg / g以上30 KOH mg / g以下が好ましく、15 KOH mg / g以上25 KOH mg / g以下がより好ましい。

【0026】

非晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）は、5000以上50000以下が好ましく、数平均分子量（Mn）としては、1000以上10000以下が好ましい。本発明において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した値であり、移動相としてテトラヒドロフラン（THF）が使用され、標準物質にはポリスチレンが使用される。

40

【0027】

非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度（Tg）は、55以上70以下が好ましい。

【0028】

本発明のトナーにおいて、非晶性ポリエステル樹脂の含有量は、特に限定されないが、トナー粒子中75 ~ 90質量%であることが好ましい。

50

【 0 0 2 9 】

[結晶性ポリエステル樹脂]

結晶性ポリエステル樹脂は、結晶性指数が 0.6 ~ 1.5 であるポリエステル樹脂であるが、結晶性指数が 0.8 ~ 1.2 であるポリエステル樹脂が好ましい。また、結晶性ポリエステル樹脂は、例えば特開 2006 - 113473 号公報に記載されるような公知の方法によって製造でき、例えば、多塩基酸と多価アルコールとを重縮合させることによって得られる。

【 0 0 3 0 】

多価アルコールとしては、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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール等が挙げられるが、炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジオール等の、樹脂の結晶性を促進させる多価アルコールを用いることが好ましい。なお、これら多価アルコールは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。樹脂の結晶性を高める観点から、多価アルコール中における炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジオールの含有量は、80 モル%以上であることが好ましく、また、炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジオールを 2 種以上用いる場合は、1 種の炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジオールの含有量が、多価アルコール中 70 モル%以上であることが望ましい。

10

【 0 0 3 1 】

多塩基酸としては、フマル酸、アジピン酸、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、セバシン酸、アゼライン酸、n - ドデシルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸等の炭素数 2 ~ 30、好ましくは 2 ~ 8 の脂肪族ジカルボン酸；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；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；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等が挙げられ、高い結晶化度（結晶性指数）を得るためには、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジカルボン酸が更に好ましい。なお、これら多塩基酸は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【 0 0 3 2 】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、5 mg KOH / g 以上 20 mg KOH / g 以下が好ましい。また、結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は、5 mg KOH / g 以上 20 mg KOH / g 以下が好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、5000 以上 100000 以下が好ましく、数平均分子量 (Mn) は、3000 以上 20000 以下が好ましい。本発明において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定した値であり、移動相としてクロロホルムが使用され、標準物質にはポリスチレンが使用される。

【 0 0 3 4 】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、55 以上 85 以下であることが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂の融点が 55 以上 85 以下であれば、低温定着性を損なうことなく、耐トナー凝集性の低下を抑える効果が得られる。

40

【 0 0 3 5 】

本発明のトナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径（第一平均分散径）は、0.08 μm 以上 0.25 μm 以下が好ましい。結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径が 0.08 μm 以上であれば、結晶性ポリエステル樹脂の分散径が 0.08 μm 未満のように小さすぎる際に生じる結着樹脂の軟化（又はガラス転移点の低下）に起因して耐トナー凝集性が低下することを抑えることができる。また、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径が 0.25 μm 以下であれば、結晶性ポリエステル樹脂の分散径が 0.25 μm を超えるような大きすぎる際に生じる結晶性ポリエステル樹脂微粉末のトナー粒子からの離脱

50

を抑えることができる。トナー粒子から結晶性ポリエステル樹脂微粉末が離脱すると、キャリア汚染に起因する帯電量の低下が起こるため、平均分散径が $0.25\mu\text{m}$ 以下の結晶性ポリエステル樹脂は、帯電安定性を向上させることができる。

【0036】

本発明のトナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、特に限定されないが、トナー粒子中3～7質量%であることが好ましい。

【0037】

[離型剤]

離型剤は、トナーを記録媒体に定着させるときに、トナーに離型性を付与するために添加される。本発明のトナーにおいては、離型剤が非晶性ポリエステル樹脂中に分散している。本発明のトナーに用いる離型剤は、特に制限されるものではないが、炭化水素系ワックス又はエステル系ワックスが好ましい。炭化水素系ワックス及びエステル系ワックスは、優れた離型効果が得られる上、トナー粒子からの離脱によるキャリア汚染に起因した帯電量の低下を起こしにくい。

10

【0038】

炭化水素系ワックスとしては、パラフィンワックス(日本精蠟株式会社製; HNP-3、HNP-5、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12、HNP-51)、フィッシュアトロプシュワックス(日本精蠟株式会社製; FNP-0080、FNP-0090)、マイクロクリスタリンワックス(日本精蠟株式会社製; Hi-Mic-1070、Hi-Mic-1080、Hi-Mic-1090、Hi-Mic-2095)、ポリオレフィン系重合体ワックス(三井化学株式会社製; NP055)等を挙げることができる。また、エステル系ワックスとしては、ニッサンエレクトールワックス(日油社製; WEP-2、WEP-3、WEP-4、WEP-5、WEP-6、WEP-7、WEP-8、WEP-9、WEP-10)等を挙げることができる。

20

【0039】

離型剤の融点は、結晶性ポリエステル樹脂の融点より高いことが好ましく、具体的には68以上115以下であることが更に好ましい。離型剤の融点が結晶性ポリエステル樹脂の融点より高いと、低温定着時に、結晶性ポリエステル樹脂が離型剤より先に溶融し、トナー粒子の変形が始まることになる。このため、離型剤の溶融に起因するトナー粒子の変形及び離型剤のしみ出しを抑えることができ、延いては、低温定着時にトナー粒子と記録媒体(例えば紙)の間に離型剤が入り込みトナー粒子と記録媒体の接着力が低下することを抑えることになり、低温定着時において定着強度を高めることができる。

30

【0040】

本発明のトナーにおいて、離型剤の平均分散径(第二平均分散径)は、第二平均分散径/第一平均分散径=6～12の関係を満たすことを要し、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0041】

本発明のトナーにおいて、離型剤の含有量は、特に限定されないが、トナー粒子中3～10質量%であることが好ましい。

【0042】

[内添剤]

本発明のトナーは、更に、着色剤、帯電制御剤等を内添剤として含んでもよい。本発明のトナーにおいて、これら内添剤は、非晶性ポリエステル樹脂中に分散している。

40

【0043】

[着色剤]

着色剤としては、トナーに一般に用いられている公知の顔料や染料を使用できる。具体的に、黒トナー用着色剤としては、カーボンブラックやマグネタイト等を挙げることができる。イエロートナー用着色剤としては、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー98等のアセト酢酸アリアルアミド系モノアゾ黄色顔料、

50

C . I . ピグメントイエロー 1 2、C . I . ピグメントイエロー 1 3、C . I . ピグメントイエロー 1 4、C . I . ピグメントイエロー 1 7 等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C . I . ピグメントイエロー 9 3、C . I . ピグメントイエロー 1 5 5 等の縮合モノアゾ系黄色顔料、C . I . ピグメントイエロー 1 8 0、C . I . ピグメントイエロー 1 5 0、C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 等のその他黄色顔料、C . I . ソルベントイエロー 1 9、C . I . ソルベントイエロー 7 7、C . I . ソルベントイエロー 7 9、C . I . ディスパースイエロー 1 6 4 等の黄色染料等を挙げることができる。マゼンタトナー用着色剤としては、C . I . ピグメントレッド 4 8、C . I . ピグメントレッド 4 9 : 1、C . I . ピグメントレッド 5 3 : 1、C . I . ピグメントレッド 5 7、C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1、C . I . ピグメントレッド 8 1、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 1 4 6、C . I . ピグメントレッド 1 8 4、C . I . ピグメントレッド 2 3 8、C . I . ピグメントバイオレット 1 9 等の赤色若しくは紅色顔料、C . I . ソルベントレッド 4 9、C . I . ソルベントレッド 5 2、C . I . ソルベントレッド 5 8、C . I . ソルベントレッド 8 等の赤色系染料等を挙げることができる。シアントナー用着色剤としては、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 1、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 等の銅フタロシアニン及びその誘導体の青色系染料、C . I . ピグメントグリーン 7、C . I . ピグメントグリーン 3 6 (フタロシアニン・グリーン) 等の緑色顔料等を挙げることができる。本発明のトナーにおいて、着色剤の含有量は、特に限定されないが、トナー粒子中 2 ~ 10 質量%であることが好ましい。

10

20

【 0 0 4 4 】

[帯電制御剤]

帯電制御剤は、トナーに好ましい帯電性を付与するために添加される。本発明のトナーに使用できる帯電制御剤としては、正電荷制御用又は負電荷制御用の帯電制御剤を使用できる。正電荷制御用の帯電制御剤としては、ニグロシン染料及びその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、四級アンモニウム塩、四級ホスフォニウム塩、四級ピリジニウム塩、グアニジン塩、アミジン塩等を挙げることができる。負電荷制御用の帯電制御剤としては、クロムアゾ錯体染料、鉄アゾ錯体染料、コバルトアゾ錯体染料、サリチル酸又はその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体又は塩化合物、ナフトール酸又はその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体又は塩化合物、ベンジル酸又はその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体又は塩化合物、長鎖アルキル・カルボン酸塩、長鎖アルキル・スルホン酸塩等を挙げることができる。本発明のトナーにおいて、帯電制御剤の含有量は、特に限定されないが、トナー粒子中 0 . 5 ~ 5 質量%であることが好ましい。

30

40

【 0 0 4 5 】

[外添剤]

外添剤としては、例えば、平均粒子径が 7 nm ~ 2 0 0 nm の微粒子であって、シリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子や、該無機微粒子をシランカップリング剤、チタンカップリング剤又はシリコンオイルにより表面処理 (疎水化処理) したものが挙げられる。外添剤の添加量は、特に限定されないが、トナー粒子 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 ~ 3 質量部であるのが好ましい。該外添剤の添加量が 0 . 2 質量部未満では、流動性の向上効果を与えることが難しく、一方、3 質量部を超えると、定着性が低下する場合がある。また、外添剤の添加方法としては、トナー粒子と外添剤とをヘンシェルミキサ等の気流混合機で混合する方法が一般的である。

【 0 0 4 6 】

本発明のトナーは、非晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂及び離型剤と、必要に応じて適宜選択される内添剤とを含むトナー粒子を一成分現像剤として使用してもよいし、該トナー粒子に外添剤を外添したものを一成分現像剤として使用してもよい。また、後述するように、本発明のトナーとキャリアの混合物を二成分現像剤として使用することもできる。

50

【 0 0 4 7 】

[トナー製造方法]

次に、本発明のトナーを製造する方法について説明する。本発明のトナーは、混練粉碎法や凝集法等の公知の方法によって製造できる。例えば、本発明のトナーを混練粉碎法によって製造する場合、まず、非晶性ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂並びに離型剤と、必要に応じて適宜選択される着色剤、帯電制御剤等の内添剤とをヘンシェルミキサ等の気流混合機により混合し、得られる原料混合物を2軸混練機やオープンロール混練機等の溶融混練機により100～180程度の温度で混練する。そして、得られる溶融混練物を冷却固化し、固化物をジェットミル等のエア式粉碎機により粉碎し、必要に応じて分級等の粒度調整を行うことにより、トナー粒子を製造する。

10

【 0 0 4 8 】

[第一平均分散径 / 第二平均分散径の調整方法]

結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径（第一平均分散径）及び離型剤の平均分散径（第二平均分散径）の調整方法としては、非晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂及び離型剤の各表面エネルギーを調整する方法や、分散剤を用いる公知の方法が挙げられるが、溶融混練機を用いるトナー製造方法においては、溶融混練機の混練条件や冷却条件を制御することにより、第一平均分散径及び第二平均分散径を調整でき、第一平均分散径に対する第二平均分散径の比を6以上12以下にすることが可能である。

例えば、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径（第一平均分散径）を小さくする時は、混練温度を低めに設定してせん断力が大きくなるように設定する方法が利用でき、結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径（第一平均分散径）を大きくする時は、混練温度を高めに設定してせん断力が小さくなるように設定する方法が利用できる。

20

また、離型剤の平均分散径（第二平均分散径）を小さくする時は、混練機のパドルやローラの回転速度を速めに設定してせん断力が大きくなるように設定すると同時に、混練後の冷却速度を速く設定する方法が利用でき、離型剤の平均分散径（第二平均分散径）を大きくする時は、混練機のパドルやローラの回転速度を遅めに設定してせん断力が小さくなるように設定すると同時に、混練後の冷却速度を遅く設定する方法が利用できる。

【 0 0 4 9 】

[二成分現像剤]

以下に、本発明の二成分現像剤を詳細に説明する。本発明の二成分現像剤は、上述の本発明のトナーと、キャリアとを含むことを特徴とし、例えば、ナウターミキサー（商品名：VL-0、ホソカワミクロン社製）等の混合機を用いて、トナーとキャリアとを混合することによって製造できる。また、トナーとキャリアの配合比としては、例えば10：90～5：95の質量比であることが好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

[キャリア]

キャリアとしては、体積平均粒子径が20～45 μm の磁性体粒子を使用できる。キャリアの体積平均粒子径が20 μm 未満では、現像時に現像ローラから感光体にキャリアが移動することにより、得られる画像に白抜けが発生する場合がある。また、45 μm を超えると、ドット再現性が悪くなり、画像が粗くなる。なお、本発明において、キャリアの体積平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置HELLOS（SYMPATEC社製）に乾式分散装置RODOS（SYMPATEC社製）を用いて、分散圧3.0barの条件下で測定したときの値である。

40

【 0 0 5 1 】

キャリアの飽和磁化については、飽和磁化が低いほど感光体と接する磁気ブラシ（現像ローラ表面に形成される）が柔らかくなるので、静電潜像に忠実な画像が得られるが、飽和磁化が低すぎると、感光体表面にキャリアが付着し、白抜け現象が発生しやすくなる。一方、飽和磁化が高すぎると、磁気ブラシの剛直化により、静電潜像に忠実な画像が得られにくくなる。このため、キャリアの飽和磁化は、30～100emu/gの範囲内にあるのが好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

このようなキャリアとして、磁性を有するコア粒子表面に被覆層を設けた被覆キャリアが一般的によく使用される。コア粒子としては公知の磁性粒子が使用できるが、フェライト系粒子が好ましい。フェライト系粒子を用いると、飽和磁化の高いキャリアが得られ、感光体へのキャリア付着量を低減できる。フェライト系粒子としては公知のものを使用でき、例えば、亜鉛系フェライト、ニッケル系フェライト、銅系フェライト、ニッケル - 亜鉛系フェライト、マンガン - マグネシウム系フェライト、銅 - マグネシウム系フェライト、マンガン - 亜鉛系フェライト、マンガン - 銅 - 亜鉛系フェライト等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

これらのフェライト系粒子は、公知の方法で作製できる。例えば、 Fe_2O_3 や $Mg(OH)_2$ 等のフェライト原料を混合し、この混合粉を加熱炉で加熱して仮焼する。得られた仮焼品を冷却した後、振動ミルでほぼ $1\mu m$ の粒子となるように粉碎し、粉碎粉に分散剤と水を加えてスラリーを作製する。このスラリーを湿式ボールミルで湿式粉碎し、得られる懸濁液をスプレードライヤーで造粒乾燥することによって、フェライト粒子が得られる。

10

【 0 0 5 4 】

上記キャリアの被覆層を構成する被覆材としては、公知の樹脂材料が使用でき、例えば、アクリル樹脂やシリコン樹脂等が挙げられる。特に、シリコン樹脂で被覆した被覆キャリア、即ちシリコン樹脂の被覆層を有する被覆キャリアが好ましい。シリコン樹脂の被覆層を有する被覆キャリアを用いると、結晶性ポリエステル樹脂や離型剤等のトナー成分がキャリア表面に付着し難くなり、キャリア汚染を抑え、帯電安定性に優れる。

20

【 0 0 5 5 】

シリコン樹脂としては公知のものが使用できる。また、シリコン樹脂は、例えばワニス形態等で市販されており、これらを好適に使用できる。具体例としては、シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR115、TSR114、TSR102、TSR103、YR3061、TSR110、TSR116、TSR117、TSR108、TSR109、TSR180、TSR181、TSR187、TSR144、TSR165、信越化学工業株式会社製：KR271、KR272、KR275、KR280、KR282、KR267、KR269、KR211、KR212）、アルキッド変性シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR184、TSR185）、エポキシ変性シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR194、YS54）、ポリエステル樹脂変性シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR187）、アクリル変性シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR170、TSR171）、ウレタン変性シリコンワニス（株式会社東芝製：TSR175）、反応性シリコン樹脂（信越化学工業株式会社製：KA1008、KBE1003、KBC1003、KBM303、KBM403、KBM503、KBM602、KBM603）等が挙げられる。

30

【 0 0 5 6 】

上記被覆材には、キャリアの体積抵抗率値を制御するため、導電材が添加されることが好ましい。導電材としては、例えば、酸化ケイ素、アルミナ、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン、酸化スズ、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。これらの導電材の中でも、作製安定性、コスト、電気抵抗の低さという観点からカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの種類は特に限定されないが、DBP（ジブチルフタレート）吸油量が $90 \sim 170 ml / 100 g$ の範囲にあるものが、作製安定性に優れる点で好ましい。また、一次粒子径として $100 nm$ 以下のものが分散性に優れるため特に好ましい。これら導電材は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。導電材の添加量は、被覆材 100 質量部に対して $0.1 \sim 20$ 質量部であることが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

被覆材でキャリア粒子を被覆するには、公知の方法が採用できる。例えば、被覆材の有

50

機溶媒溶液中にキャリア粒子を浸漬させる浸漬法、被覆材の有機溶媒溶液をキャリア粒子に噴霧するスプレー法、キャリア粒子を流動エアにより浮遊させた状態で被覆材の有機溶媒溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア粒子と被覆材の有機溶媒溶液とを混合し、有機溶媒等の溶剤を除去するニーダーコーター法等が挙げられる。ここで、上記被覆材の有機溶媒溶液は、導電材を含むことが好ましい。

【実施例】

【0058】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。まず、各物性値の測定方法について説明する。

【0059】

[物性値の測定]

{樹脂の酸価}

ポリエステル樹脂の酸価は、JIS K 0070に規定される方法により測定される。ここで、酢酸エチル不溶分が3.0質量%以上である場合は、酸価測定溶媒にジオキサンを用いた。

【0060】

{樹脂の水酸基価}

ポリエステル樹脂の水酸基価は、JIS K 0070に規定される方法により測定される。ここで、酢酸エチル不溶分が3.0質量%以上である場合は、水酸基価測定溶媒にジオキサンを用いた。

【0061】

{樹脂の軟化温度}

フローテスター(商品名:CFT-100C、株式会社島津製作所製)において、荷重 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ (0.98MPa)を与えて試料1gがダイ(ノズル口径1.0mm、長さ1.0mm)から押出されるように設定し、昇温速度毎分6で加熱し、ダイから試料の1/10が流出した時の温度を求め、これを軟化温度とした。

【0062】

{樹脂のガラス転移温度}

日本工業規格(JIS)K7121-1987に準じ、示差走査熱量計(商品名:DSC220、セイコー電子工業株式会社製)を用いて、試料1gを昇温速度毎分10で加熱してDSC曲線を測定した。得られたDSC曲線のガラス転移に相当する吸熱ピークの高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ピークの立ち上がり部分から頂点までの曲線に対して勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度(Tg)として求めた。

【0063】

{樹脂の吸熱の最高ピーク温度}

示差走査熱量計(商品名:DSC220、セイコー電子工業株式会社製)を用いて、試料1gを昇温速度毎分10で加熱してDSC曲線を測定した。得られたDSC曲線の吸熱ピークの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。

【0064】

{樹脂の結晶性指数}

上述の測定方法によって得られた軟化温度及び吸熱の最高ピーク温度を用い、下記式から、結晶性指数を結晶性の度合いとして算出した。

結晶性指数 = 軟化温度 / 吸熱の最高ピーク温度

【0065】

{結晶性樹脂の融点}

結晶性樹脂の吸熱の最高ピーク温度を、結晶性ポリエステルの融点として定めた。

【0066】

{結晶性ポリエステルの重量平均分子量及び数平均分子量}

結晶性ポリエステル樹脂をクロロホルム溶媒に溶かして、濃度が $0.04\text{g}/10\text{ml}$

10

20

30

40

50

の試料溶液を調整し、下記条件にて重量平均分子量及び数平均分子量を測定した。

測定装置：HLC-8220 GPC（東ソー株式会社製）

分析カラム：GMHXL+G3000HXL（東ソー株式会社製）

流速：ククロホルムを毎分1ml

温度：40

標準試料（検量線）：単分散ポリスチレン

【0067】

{非晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量}

非晶性ポリエステル樹脂をテトラヒドロフラン（THF）溶媒に溶かして試料溶液を調製したことから、流速をククロホルム毎分1mlからテトラヒドロフラン毎分1mlに変更したことを除いて、結晶性ポリエステル樹脂と同じ条件で重量平均分子量及び数平均分子量を測定した。

10

【0068】

{離型剤の融点}

示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、型番：DSC220）を用いて、試料1gを温度20 から昇温速度10 /分で200 まで加熱し、次いで200 から200 に急冷させる操作を2回繰返し、DSC曲線を測定する。2回目の操作で測定したDSC曲線の融解に相当する吸熱ピークの温度を離型剤の融点とする。

【0069】

{外添剤粒子の平均一次粒子径}

シリカ粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてシリカ粒子を撮影し、得られた画像から任意に100個のシリカ粒子の粒径を測定し、平均値を算出した。

20

【0070】

{トナー粒子の体積平均粒子径}

電解液（商品名：ISOTON-II、ベックマン・コールター株式会社製）50mlに、トナー粒子20mg及びアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム1mlを加え、超音波分散器（商品名：UH-50、株式会社エスエムテ製）を用いて、超音波周波数20kHzで3分間分散処理し、測定用試料を調製した。この測定用試料について、粒度分布測定装置（商品名：コールターマルチサイザーII、ベックマン・コールター株式会社製）を用い、アパーチャ径100μm、測定粒子数50000カウントの条件下に測定を行い、試料粒子の体積粒度分布からトナー粒子の体積平均粒子径を求めた。

30

【0071】

{第一平均分散径及び第二平均分散径の測定方法}

第一平均分散径（結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径）及び第二平均分散径（離型剤の平均分散径）は、以下の方法により測定された。

トナー粒子を常温硬化性のエポキシ樹脂で固めて固化物を得、ダイヤモンド歯を備えるマイクロームで該固化物を約100μm厚みに超薄切片化し、該超薄切片を四酸化ルテニウムによって染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM、商品名：H-8100、株式会社日立製作所製）によって50000倍でトナーの断面観察を行った。

40

この断面観察において、結晶性ポリエステル樹脂及び離型剤の分散領域（ドメイン）を、任意に100個ずつ抽出し、各分散領域（ドメイン）の分散最長径を測定し、その平均値をそれぞれ算出することにより、第一平均分散径（結晶性ポリエステル樹脂の平均分散径）及び第二平均分散径（離型剤の平均分散径）を求めた。

なお、分散領域（ドメイン）を抽出する際には、分散最長径が0.03μm未満の分散領域（ドメイン）を除いた。

【0072】

[結着樹脂]

<非晶性ポリエステル樹脂の製造例>

（非晶性ポリエステル樹脂H）

50

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 1750g、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 1625g、テレフタル酸 1245g、ドデセニル無水コハク酸 133g、トリメリット酸 384g、オクチル酸錫 10g を窒素導入管、脱水管、攪拌器を備える 10 リットルの四つ口フラスコに入れて 220 で 8 時間かけて反応させた後、8.3 kPa にて 1 時間反応させて、ガラス転移点 65、軟化温度 120、数平均分子量 3020、結晶性指数 1.74 の非晶性ポリエステル樹脂 H を得た。

【0073】

(非晶性ポリエステル樹脂 L)

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 3500g、フマル酸 1160g、オクチル酸錫 10g を窒素導入管、脱水管、攪拌器を備える 10 リットルの四つ口フラスコに入れて 220 で 8 時間かけて反応させた後、さらに 8.3 kPa にて 1 時間反応させて、ガラス転移点 60、軟化温度 98、数平均分子量 3010、結晶性指数 1.58 の非晶性ポリエステル樹脂 L を得た。

10

【0074】

< 結晶性ポリエステル樹脂 A の製造例 >

1,4-ブタンジオール 270g、1,6-ヘキサジオール 826g、フマル酸 1160g を、窒素導入管、脱水管、攪拌器を備える 3 リットルの四つ口フラスコに入れて 160 で 5 時間反応させた後、200 に昇温して 1 時間反応させ、さらに 8.3 kPa にて 2 時間反応させることにより、数平均分子量 3860、融点 80、結晶性指数 0.92 の結晶性ポリエステル樹脂 A を得た。

20

【0075】

< 結晶性ポリエステル樹脂 B の製造例 >

1,6-ヘキサジオール 1180g、セバシン酸 2020g を、窒素導入管、脱水管、攪拌器を備える 3 リットルの四つ口フラスコに入れて 160 で 8 時間反応させた後、200 に昇温して 1 時間反応させ、さらに 8.3 kPa にて 1 時間反応させることにより、数平均分子量 4050、融点 70、結晶性指数 0.95 の結晶性ポリエステル樹脂 B を得た。

【0076】

[トナー]

30

< 実施例 1 >

(結晶性ポリエステル樹脂 A の分散体の調製例)

結晶性ポリエステル樹脂 A (融点 80) 25 質量部

非晶性ポリエステル樹脂 L 75 質量部

上記材料をヘンシェルミキサ(FM20C、日本コークス社製)に投入し、5 分間攪拌混合した後、得られた攪拌混合物をオープンロール型連続混練機(MOS320-1800、三井鉱山社製)で溶融混練した。

ここで、オープンロールの加熱ロール及び冷却ロールとして、ともに直径が 320mm、有効長が 1550mm であるロールを用い、表 1 に示す条件で溶融混練を行った。

得られた溶融混練物を、冷却ベルトで冷却させた後、2mm のスクリーンを有するスピードミルを用いて粗粉碎し、結晶性ポリエステル樹脂 A の分散体を得た。

40

得られた結晶性ポリエステル樹脂 A の分散体の結晶性ポリエステル樹脂 A の平均分散径を測定した結果、0.15 μm であった。

【0077】

(トナー粒子中における結晶性ポリエステル樹脂 A の分散粒径の確認テスト)

上記調製例に従って得た結晶性ポリエステル樹脂 A の分散体 20 質量部

非晶性ポリエステル樹脂 H 45 質量部

非晶性ポリエステル樹脂 L 35 質量部

着色剤(C.I. Pigment Blue 15:1、DIC 製) 7 質量部

帯電制御剤(オリエント化学社製、ポントロン E84) 1 質量部

50

上記材料をヘンシェルミキサ（FM20C、日本コークス社製）に投入し、5分間攪拌混合した後、得られた攪拌混合物をオープンロール型連続混練機（MOS320-1800、三井鉱山社製）で溶融混練した。

ここで、オープンロールの加熱ロール及び冷却ロールとして、ともに直径が320mm、有効長が1550mmであるロールを用い、表1に示す条件で溶融混練を行った。

得られた溶融混練物を、冷却ベルトで冷却させた後、2mmのスクリーンを有するスピードミルを用いて粗粉碎し、離型剤を含まないトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子における結晶性ポリエステル樹脂Aの平均分散径を測定した結果、0.15 μ mであった。

【0078】

（トナー粒子中における離型剤の分散粒径の確認テスト）

非晶性ポリエステル樹脂H 30質量部

非晶性ポリエステル樹脂L 30質量部

離型剤（FNP-0090、日本精蠟社製） 5質量部

着色剤（C.I.Pigment Blue 15:1、DIC製） 7質量部

帯電制御剤（オリエント化学社製、ポイントロンE84） 1質量部

上記材料をヘンシェルミキサ（FM20C、日本コークス社製）に投入し、5分間攪拌混合した後、得られた攪拌混合物をオープンロール型連続混練機（MOS320-1800、三井鉱山社製）で溶融混練した。

ここで、オープンロールの加熱ロール及び冷却ロールとして、ともに直径が320mm、有効長が1550mmであるロールを用い、表2に示す温度条件で溶融混練を行った。

得られた溶融混練物を、冷却ベルトで冷却させた後、2mmのスクリーンを有するスピードミルを用いて粗粉碎し、結晶性ポリエステル樹脂を含まないトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子における離型剤の平均分散径を測定した結果、1.22 μ mであった。

【0079】

（トナーの調製例）

上記調製例に従って得た結晶性ポリエステル樹脂Aの分散体 20質量部

非晶性ポリエステル樹脂H 45質量部

非晶性ポリエステル樹脂L 35質量部

離型剤（FNP-0090、日本精蠟社製） 5質量部

着色剤（C.I.Pigment Blue 15:1、DIC製） 7質量部

帯電制御剤（オリエント化学社製、ポイントロンE84） 1質量部

上記トナー原料をヘンシェルミキサ（FM20C、日本コークス社製）で5分間攪拌混合した後、得られた攪拌混合物をオープンロール型連続混練機（MOS320-1800、三井鉱山社製）で溶融混練した。

ここで、オープンロールの加熱ロール及び冷却ロールとして、ともに直径が320mm、有効長が1550mmであるロールを用い、表2に示す条件で溶融混練を行った。

得られた溶融混練物を、冷却ベルトで冷却させた後、2mmのスクリーンを有するスピードミルを用いて粗粉碎し、次いでジェット式粉碎機（IDS-2、日本ニューマチック工業社製）を用いて微粉碎し、さらにエルボージェット分級機（日鉄鉱業株式会社製、型式：EJ-LABO）を用いて分級して、体積平均粒子径6.7 μ mのトナー粒子を得た。

なお、得られたトナー粒子を常温硬化性のエポキシ樹脂で固めて固化物を得、ダイヤモンド歯を備えるマイクロームで該固化物を約100 μ m厚みに超薄切片化し、該超薄切片を四酸化ルテニウムによって染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM、商品名：H-8100、株式会社日立製作所社製）によって50000倍でトナーの断面観察を行ったところ、上記分散粒径の確認テストで得られた結晶性ポリエステル樹脂A及び離型剤の平均分散径に相当するドメインを確認できた。

次に、得られたトナー粒子100質量部に、外添剤としてシリカ微粒子（商品名：R9

10

20

30

40

50

76、アエロジル社製)を1.5質量部加えて、攪拌羽根の先端速度を15m/秒に設定した気流混合機(三井鉱山社製、ヘンシェルミキサ)で2分間攪拌することによって、実施例1のトナーを作製した。

なお、上記分散粒径の確認テストで得られた結晶性ポリエステル樹脂A及び離型剤の平均分散径をそれぞれ第一平均分散径及び第二平均分散径として表3に示す。

【0080】

<実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4>

(結晶性ポリエステルの分散体の調製例)

実施例1で使用した結晶性ポリエステルの種類を表1に示される種類に変更し、更に結晶性ポリエステルの分散体の製造条件(溶融混練機の混練条件及び冷却条件)を表1に示される条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4の分散体を作製した。

(トナー粒子中における結晶性ポリエステルの分散粒径の確認テスト)

上記分散体の調製例に従って得た結晶性ポリエステルの分散体を用い、更にトナー粒子の製造条件(溶融混練機の混練条件及び冷却条件)を表1に示される条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4の離型剤を含まないトナー粒子を作製し、トナー粒子における結晶性ポリエステルの平均分散径を測定した。結果を表1に示す。

(トナー粒子中における離型剤の分散粒径の確認テスト)

実施例1で使用した離型剤の種類を表2に示される種類に変更し、更にトナー粒子の製造条件(溶融混練機の混練条件及び冷却条件)を表2に示される条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4の結晶性ポリエステル樹脂を含まないトナー粒子を作製し、トナー粒子における離型剤の平均分散径を測定した。結果を表2に示す。

(トナーの調製例)

実施例1で使用した結晶性ポリエステル樹脂及び離型剤の種類を表1及び表2に示される種類に変更すると共に、トナー粒子の製造条件(溶融混練機の混練条件及び冷却条件)を表2に示される条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4のトナーを作製した。

実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4の断面観察においても、分散粒径の確認テストで得られた結晶性ポリエステル樹脂及び離型剤の平均分散径に相当するドメインを確認できたため、上記分散粒径の確認テストで得られた結晶性ポリエステル樹脂A及び離型剤の平均分散径をそれぞれ第一平均分散径及び第二平均分散径として表3に示す。

【0081】

10

20

30

【表 1】

表1

	結晶性ポリエステル樹脂		加熱ロール			冷却ロール			ロール間 ギャップ (mm)	冷却ベ ルト温 度 (°C)	原料供給 量 (kg/h)	第一平均分散径 (μm)
	種類	融点(°C)	供給側温度 (°C)	排出側温度 (°C)	回転数 (rpm)	供給側温度 (°C)	排出側温度 (°C)	回転数 (rpm)				
実施例1	A	80	110	70	75	40	25	65	0.3	10	2	0.15
実施例2	A	80	110	75	75	40	25	65	0.3	10	2	0.16
実施例3	A	80	110	65	75	40	25	65	0.3	10	2	0.14
実施例4	A	80	120	70	75	40	25	65	0.3	10	2	0.25
実施例5	A	80	120	65	75	40	25	65	0.3	10	2	0.24
実施例6	A	80	100	60	75	40	25	60	0.3	10	2	0.08
実施例7	A	80	100	65	75	40	25	60	0.3	10	2	0.10
実施例8	A	80	100	75	75	40	25	65	0.3	10	2	0.16
実施例9	A	80	100	70	75	40	25	65	0.3	10	2	0.12
実施例10	A	80	100	70	75	40	25	65	0.3	10	2	0.12
実施例11	A	80	100	75	75	40	25	65	0.3	10	2	0.13
実施例12	A	80	100	70	75	40	25	65	0.3	10	2	0.12
実施例13	B	70	100	75	75	40	25	65	0.25	10	2	0.14
実施例14	B	70	100	85	75	40	25	65	0.25	10	2	0.16
実施例15	B	70	100	80	75	40	25	65	0.25	10	2	0.15
実施例16	B	70	100	80	75	40	25	65	0.25	10	2	0.15
実施例17	B	70	120	70	75	40	25	65	0.25	10	2	0.23
実施例18	B	70	120	75	75	40	25	65	0.25	10	2	0.24
実施例19	B	70	90	65	75	40	25	60	0.25	10	2	0.08
実施例20	B	70	90	70	75	40	25	60	0.25	10	2	0.09
実施例21	B	70	100	65	75	40	25	65	0.25	10	2	0.15
実施例22	B	70	95	70	75	40	25	65	0.25	10	2	0.11
実施例23	B	70	95	70	75	40	25	65	0.25	10	2	0.11
実施例24	B	70	95	75	75	40	25	65	0.25	10	2	0.12
実施例25	B	70	100	60	75	40	25	65	0.25	10	2	0.13
比較例1	A	80	110	80	75	40	25	65	0.3	10	2	0.18
比較例2	A	80	100	65	75	40	25	60	0.3	10	2	0.10
比較例3	B	70	100	70	75	40	25	65	0.25	10	2	0.17
比較例4	B	70	100	60	75	40	25	65	0.25	10	2	0.12

【表 2】

表2	離型剤		加熱ロール				冷却ロール			ロール間 ギャップ (mm)	冷却ペ ル ト温度 (°C)	原料供給 量 (kg/h)	第二平均分散径 (μ m)
	種類	融点(°C)	供給側温度 (°C)	排出側温度 (°C)	回転数 (rpm)	供給側温度 (°C)	排出側温度 (°C)	回転数 (rpm)					
実施例1	FNP-0090	91	130	100	75	40	25	65	0.3	10	5	1.22	
実施例2	FNP-0090	91	130	100	75	40	25	55	0.3	7	5	0.99	
実施例3	FNP-0090	91	130	100	75	40	25	70	0.3	16	5	1.67	
実施例4	FNP-0090	91	140	110	75	40	25	70	0.3	19	5	1.88	
実施例5	FNP-0090	91	140	100	75	40	25	65	0.3	13	5	1.45	
実施例6	FNP-0090	91	125	100	75	40	25	55	0.3	7	5	0.96	
実施例7	FNP-0090	91	125	95	75	40	25	50	0.3	3	5	0.65	
実施例8	FNP-0080	81	130	100	75	40	25	60	0.3	10	5	1.16	
実施例9	Hi-Mic-1080	84	125	100	75	40	25	60	0.3	8	5	1.03	
実施例10	Hi-Mic-2095	101	130	100	75	40	25	70	0.3	11	5	1.24	
実施例11	Hi-Mic-1070	80	110	80	75	40	25	60	0.3	7	5	0.95	
実施例12	HNP-51	77	110	80	75	40	25	60	0.3	8	5	1.06	
実施例13	FNP-0090	91	130	100	75	40	25	65	0.3	13	5	1.25	
実施例14	WEP-9	80	130	100	75	40	25	60	0.3	13	5	1.19	
実施例15	WEP-9	80	120	100	75	40	25	55	0.3	9	5	0.93	
実施例16	WEP-9	80	140	100	75	40	25	70	0.3	21	5	1.70	
実施例17	WEP-9	80	140	105	75	40	25	70	0.3	21	5	1.72	
実施例18	WEP-9	80	130	100	75	40	25	70	0.3	17	5	1.44	
実施例19	WEP-9	80	130	100	75	40	25	60	0.3	9	5	0.95	
実施例20	WEP-9	80	120	90	75	40	25	60	0.3	8	5	0.84	
実施例21	WEP-4	71	120	90	75	40	25	65	0.3	12	5	1.12	
実施例22	WEP-3	73	120	90	75	40	25	65	0.3	11	5	1.08	
実施例23	WEP-5	82	130	110	75	40	25	60	0.3	14	5	1.28	
実施例24	WEP-7	70	120	90	75	40	25	60	0.3	8	5	0.86	
実施例25	WEP-10	69	130	100	75	40	25	60	0.3	10	5	1.01	
比較例1	WEP-9	80	125	100	75	40	25	60	0.3	8	5	0.95	
比較例2	WEP-9	80	130	100	75	40	25	65	0.3	12	5	1.27	
比較例3	WEP-9	80	130	100	75	40	25	60	0.3	9	5	0.93	
比較例4	WEP-9	80	130	100	75	40	25	70	0.3	18	5	1.53	

10

20

30

40

50

なお、表 2 中、FNP - 0090 及び FNP - 0080 はフィッシャートロフィッシュワックス（日本精蝋株式会社製）であり、Hi - Mic - 1080、Hi - Mic - 2095 及び Hi - Mic - 1070 はマイクロクリスタリンワックス（日本精蝋株式会社製）であり、HNP - 51 はパラフィンワックス（日本精蝋株式会社製）であり、WEP - 9、WEP - 4、WEP - 3、WEP - 5、WEP - 7 及び WEP - 10 はニッサンエレクトールワックス（日油社製）である。

【0084】

[キャリア]

フェライト原料として、酸化鉄（KDK社製）50mol%、酸化マンガン（KDK社製）35mol%、酸化マグネシウム（KDK社製）14.5mol%、酸化ストロンチウム（KDK社製）0.5mol%をボールミルで4時間粉碎し、得られたスラリーをスプレードライヤーにて乾燥し、得られた真球状の粒子をロータリーキルンにて930で2時間仮焼した。得られた仮焼粉を、湿式粉碎機（粉碎媒体としてスチールボールを使用）により、平均粒子径1μm以下にまで微粉碎した。この粉碎物に水を加えたスラリーにポリビニルアルコール（PVA）を2質量%添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて、温度1100、酸素濃度0体積%で4時間、本焼成を行った。その後、解砕、分級を行うことによって、体積平均粒子径が44μm、体積抵抗率が $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ のフェライト成分からなるコア粒子を得た。

次に、コア粒子を被覆する被覆層を形成するための被覆用塗液として、シリコーン樹脂（数平均分子量：約15000）100質量部と、導電材としてカーボンブラック（一次粒径25nm、吸油量150ml/100g）3質量部、硬化剤としてオクチル酸5質量部とをトルエンに溶解及び分散し、被覆用塗液を調製した。

スプレー被覆装置を用いて、調製した被覆用塗液で上記フェライト成分からなるコア粒子を被覆した。被覆用塗液中のトルエンを完全に蒸発除去し、シリコーン樹脂の被覆層を有する被覆キャリアを作製した。なお、該被覆キャリアは、体積平均粒子径が45μm、シリコーン樹脂の被覆率100%、体積抵抗率が $2 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ 、飽和磁化が65emu/gであった。

【0085】

[二成分現像剤]

<実施例1>

実施例1のトナー（A）と上記被覆キャリア（B）とを6：94の質量比（A：B）でナウターミキサー（商品名：VL-0、ホソカワミクロン社製）に投入し、20分間攪拌混合することによって、実施例1の二成分現像剤を作製した。

【0086】

<実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4>

実施例1と同様の方法に従い、実施例2～実施例25及び比較例1～比較例4の二成分現像剤を作製した。

【0087】

次に、得られたトナー及び二成分現像剤について、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐トナー凝集性、帯電安定性、画像濃度及びかぶり濃度を下記の方法で評価した。結果を表3に示す。

【0088】

[トナーの評価方法]

{低温定着性}

二成分現像剤及びトナーを、カラー複合機（商品名：MX-2640、シャープ株式会社製）の現像装置及びトナーカートリッジにそれぞれ充填し、定着装置における定着ローラ温度を 150 ± 1 に設定し、気温20、湿度60%の環境にて、定着強度測定用の画像サンプルを作成した。

定着強度測定用の画像サンプルは、一辺が3cmのベタ画像部（画像濃度ID=1.5）を含む原稿を、記録用紙（商品名：PPC用紙SF-4AM3、シャープ株式会社製）

10

20

30

40

50

上にコピーすることにより作成した。

画像サンプルのベタ画像部を内側にして折り曲げ、折り曲げた状態で折り曲げ線上に 850 g のローラを一定加圧で一往復転がし、折り曲げ部分においてトナー画像が剥離した剥離サンプルを作成した。

剥離サンプルを広げて剥離したトナーをエアブラシで吹き払い、定着強度の指標として剥離幅（折り曲げ部分にできる白地の最大ライン幅）を測定した。

低温定着性の評価基準は以下のとおりである。

：良好。剥離幅が 0.3 mm 未満。

：実使用上問題なし。剥離幅が 0.3 mm 以上 0.5 mm 未満。

x：不良。剥離幅が 0.5 mm 以上。

10

【0089】

{耐ホットオフセット性}

二成分現像剤及びトナーを、カラー複合機（商品名：MX-2640、シャープ株式会社製）の現像装置及びトナーカートリッジにそれぞれ充填し、定着装置における定着ローラ温度を 200 ± 1 に設定し、気温 20、湿度 60% の環境にて、定着強度測定用の画像サンプルを作成した。

定着強度測定用の画像サンプルは、一辺が 3 cm のベタ画像部（ID = 1.5）を含む原稿を、記録用紙（商品名：PPC用紙SF-4AM3、シャープ株式会社製）上にコピーすることにより作成した。

耐ホットオフセット性の指標として、反射濃度計（商品名：RD918、マクベス社製）を用いて、ベタ画像部が定着ローラに移行した後で記録用紙に再転写されるベタ画像部の画像濃度を測定した。

20

耐ホットオフセット性の評価基準は次のとおりである。

：良好。再転写されるベタ画像部の画像濃度が 0.1 未満である。

：実使用上問題なし。再転写されるベタ画像部の画像濃度が 0.1 以上 0.2 未満である。

x：不良。再転写されるベタ画像部の画像濃度が 0.2 以上である。

【0090】

{耐トナー凝集性}

10 g のトナーを 100 ml のガラス瓶に入れて温度 50 の恒温槽内に 24 時間放置し、その後、該トナーに対して、400 メッシュの超音波フルイで 1 分間フルイ操作を行い、凝集トナー指標としてメッシュ上に残る凝集トナーの有無を確認した。

30

耐トナー凝集性の評価基準は次のとおりである。

：良好。メッシュ上に残る凝集トナーの残存量が 0.5 質量% 未満である。

：実使用上問題なし。メッシュ上に残る凝集トナーの残存量が 0.5 質量% 以上 2 質量% 未満である。

x：不良。メッシュ上に残る凝集トナーの残存量が 2 質量% 以上である。

【0091】

{帯電安定性}

トナー及び二成分現像剤を、カラー複合機（商品名：MX-2640、シャープ株式会社製）の現像装置及びトナーカートリッジにそれぞれ充填し、気温 20、湿度 60% の環境にて、カパレージ 5% のテキスト原稿を用いて、10000 枚の連続コピーテストを行った。

40

コピーテスト前（初期）とコピーテスト後（100 K 時）において、帯電量測定用の二成分現像剤を現像装置内から 10 g サンプルングし、吸引式帯電量測定装置（トレック株式会社製、型式：Model 210HS）を用いて、トナーの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）を測定した。

帯電安定性の評価基準は以下のとおりである。

：良好。初期と 100 K 時のトナーの帯電量の差が $3 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満。

：実使用上問題なし。初期と 100 K 時のトナーの帯電量の差が $3 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上 $5 \mu\text{C}$

50

/ g 未満。

×：不良。初期と100K時のトナーの帯電量の差が $5\mu\text{C}/\text{g}$ 以上。

【0092】

{画像濃度}

トナー及び二成分現像剤を、カラー複合機（商品名：MX-2640、シャープ株式会社製）の現像装置及びトナーカートリッジにそれぞれ充填し、気温20、湿度60%の環境にて、カバレッジ5%のテキスト原稿を用いて、100000枚の連続コピーテストを行った。

画像濃度測定用の画像サンプルは、一辺が3cmのベタ画像部（ID=1.5）を含む原稿をコピーすることにより作成された。

画像サンプルの記録紙として、PPC用紙（SF-4AM3、シャープ株式会社製）を使用し、ベタ画像部の画像濃度は、反射濃度計（商品名：RD918、マクベス社製）を用いて測定した。

画像濃度の評価基準は以下のとおりである。

：良好。全ての画像サンプルにおいて、ベタ画像部の画像濃度が1.5以上である。

：実使用上問題なし。ベタ画像部の画像濃度が1.3未満の画像サンプルはないものの、1.3以上1.5未満の画像サンプルがある。

×：不良。ベタ画像部の画像濃度が1.3未満の画像サンプルが1枚以上ある。

【0093】

{かぶり濃度}

画像濃度評価で作製された1枚目及び100000枚目の画像サンプルの非画像部（白地部）の白色度と、コピー前のPPC用紙の白色度を、白度計（商品名：Z-90COLOR MEASURING SYSTEM、日本電色工業社製）を用いて測定し、各画像サンプルの非画像部の白色度とコピー前のPPC用紙の白色度との差をかぶり濃度として算出した。

かぶり濃度の評価基準は次のとおりである。

：良好。両方の画像サンプルにおいて、かぶり濃度が0.5未満である。

：実使用上問題なし。かぶり濃度が1.0以上の画像サンプルはないものの、1枚の画像サンプルは、かぶり濃度が0.5以上1.0未満である。

×：不良。かぶり濃度が1.0以上の画像サンプルが1枚以上ある。

【0094】

10

20

30

【表 3】

表3	トナー				評価							
	結晶性ポリエステル樹脂		離型剤		分散径比	第二平均分散径 (μm)	第一平均分散径 (μm)	耐ホットオフ セツト性	耐トナー凝 集性	帯電安定性	画像濃度	かぶり濃度
	種類	融点($^{\circ}\text{C}$)	種類	融点($^{\circ}\text{C}$)								
実施例1	A	80	FNP-0090	91	8.1	1.22	0.15	○	○	○	○	○
実施例2	A	80	FNP-0090	91	6.2	0.99	0.16	○	○	○	○	○
実施例3	A	80	FNP-0090	91	11.9	1.67	0.14	○	○	○	○	○
実施例4	A	80	FNP-0090	91	7.5	1.88	0.25	○	○	○	○	○
実施例5	A	80	FNP-0090	91	6.0	1.45	0.24	○	○	○	○	○
実施例6	A	80	FNP-0090	91	12.0	0.96	0.08	○	○	○	○	○
実施例7	A	80	FNP-0090	91	6.5	0.65	0.10	○	○	○	○	○
実施例8	A	80	FNP-0080	81	7.3	1.16	0.16	○	○	○	○	○
実施例9	A	80	Hi-Mic-1080	84	8.6	1.03	0.12	○	○	○	○	○
実施例10	A	80	Hi-Mic-2095	101	10.3	1.24	0.12	○	○	○	○	○
実施例11	A	80	Hi-Mic-1070	80	7.3	0.95	0.13	△	○	○	○	○
実施例12	A	80	HNP-51	77	8.8	1.06	0.12	△	○	○	○	○
実施例13	B	70	FNP-0090	91	8.9	1.25	0.14	○	○	○	○	○
実施例14	B	70	WEP-9	80	7.4	1.19	0.16	○	○	○	○	○
実施例15	B	70	WEP-9	80	6.2	0.93	0.15	○	○	○	○	○
実施例16	B	70	WEP-9	80	11.3	1.70	0.15	○	○	○	○	○
実施例17	B	70	WEP-9	80	7.5	1.72	0.23	○	○	○	○	○
実施例18	B	70	WEP-9	80	6.0	1.44	0.24	○	○	○	○	○
実施例19	B	70	WEP-9	80	11.9	0.95	0.08	○	○	○	○	○
実施例20	B	70	WEP-9	80	9.3	0.84	0.09	○	○	○	○	○
実施例21	B	70	WEP-4	71	7.5	1.12	0.15	○	○	○	○	○
実施例22	B	70	WEP-3	73	9.8	1.08	0.11	○	○	○	○	○
実施例23	B	70	WEP-5	82	11.6	1.28	0.11	○	○	○	○	○
実施例24	B	70	WEP-7	70	7.2	0.86	0.12	△	○	○	○	○
実施例25	B	70	WEP-10	69	7.8	1.01	0.13	△	○	○	○	○
比較例1	A	80	WEP-9	80	5.3	0.95	0.18	○	○	○	○	○
比較例2	A	80	WEP-9	80	12.7	1.27	0.10	×	○	○	×	×
比較例3	B	70	WEP-9	80	5.5	0.93	0.17	○	○	○	○	○
比較例4	B	70	WEP-9	80	12.8	1.53	0.12	×	○	○	×	×

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 椿 頼尚

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

Fターム(参考) 2H500 AA01 AA08 AB01 AB04 CA05 CA06 CA16 CA30 CB02 EA13B
EA13C EA39B EA44B EA61B EA61C FA04