(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3762075号
(P3762075)
(45)発行日　平成18年3月29日(2006.3.29)　(24)登録日　平成18年1月20日(2006.1.20)

(51)Int.Cl.			F I		
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	381
			G03G	9/08	361

請求項の数 10　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-315801
(22)出願日　平成9年10月31日(1997.10.31)
(65)公開番号　特開平11-133665
(43)公開日　平成11年5月21日(1999.5.21)
審査請求日　平成16年4月8日(2004.4.8)

(73)特許権者　000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１
(72)発明者　中西　秀男
京都市東山区一橋野本町１１番地の一　三洋化成工業株式会社内
(72)発明者　福島　元
京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内

審査官　福田　由紀

(56)参考文献　特開平１０－０１０７７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２０５３６５（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】乾式トナー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該トナーのＷａｄｅｌｌの実用球形度が０．９０～１．００であり、該トナーバインダーがウレタン結合で変性されたポリエステル（ｉ）と変性されていないポリエステル（ｉｉ）とを含有し、（ｉ）と（ｉｉ）の重量比が５／９５～３５／６５であり、かつ該トナーが該トナーバインダーを溶剤に溶解後、水系媒体中で分散造粒法により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナー。
【請求項２】
該変性ポリエステル（ｉ）の構成成分として、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を含有する請求項１記載の乾式トナー。
【請求項３】
該ポリエステル（ｉｉ）のピーク分子量が１０００～１００００である請求項１または２記載の乾式トナー。
【請求項４】
該ポリエステル（ｉｉ）の水酸基価が５以上である請求項１～３のいずれか記載の乾式トナー。
【請求項５】
該ポリエステル（ｉｉ）の酸価が５～５０である請求項１～４のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項６】
該トナーバインダーのガラス転移点（Ｔｇ）が３５～８５℃であり、測定周波数２０Ｈｚにおける貯蔵弾性率（Ｇ’）が１００００ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}となる温度（ＴＧ’）と粘性が１０００ポイズとなる温度（Ｔη）の差（ＴＧ’－Ｔη）が０℃以上である請求項１～５のいずれか記載の乾式トナー。
【請求項７】
該トナーバインダーの測定周波数２０Ｈｚにおける粘性が１０００ポイズとなる温度（Ｔη）とガラス転移点（Ｔｇ）の差（Ｔη－Ｔｇ）が０～１００℃である請求項１～６のいずれか記載の乾式トナー。
【請求項８】
着色剤が、シアン、マゼンダ、イエローの染料および／または顔料からなる群から選ばれる着色剤である請求項１～７のいずれか記載の乾式トナー。
【請求項９】
トナーバインダー、着色剤と共に、融点が５０～１２０℃であり、かつ融点より２０℃高い温度における溶融粘度が５～１０００ｃｐｓであるワックスを、さらに乾式トナー中に３～３０重量％含有する請求項１～８のいずれか記載の乾式トナー。
【請求項１０】
該ワックスが、カルボニル基含有ワックスである請求項９記載の乾式トナー。
【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、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉砕したものが用いられている。
これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが充分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。
また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。
とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコーンオイルなどを塗布することが行われている。
しかしながら、熱ロールにシリコーンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、ＯＨＰ（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけＯＨＰにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。
一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉砕トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。
【０００３】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、▲１▼多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭５７－１０９８２５号公報）、▲２▼ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平７－１０１３１８号公報）などが提案されている。
また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、▲３▼ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平７－５６３９０号公報）が提案されている。
【０００４】
さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、▲４▼着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平９－４３９０９号公報）、▲５▼ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平９－３４１６７号公報）が提案されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、▲１▼～▲３▼に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。
さらに、▲１▼および▲２▼に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、▲３▼に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。
▲４▼および▲５▼に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、▲４▼に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。▲５▼に開示されているトナーは、低温定着性では▲４▼より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。
すなわち、本発明は、トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該トナーのＷａｄｅｌｌの実用球形度が０．９０～１．００であり、該トナーバインダーがウレタン結合で変性されたポリエステル（ｉ）と変性されていないポリエステル（ｉｉ）とを含有し、（ｉ）と（ｉｉ）の重量比が５／９５～３５／６５であり、かつ該トナーが該トナーバインダーを溶剤に溶解後、水系媒体中で分散造粒法により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーである。
【０００７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳述する。
本発明において、Ｗａｄｅｌｌの実用球形度とは、（粒子の投影面積に等しい円の直径）÷（粒子の投影像に外接する最小円の直径）で表される値であり、トナー粒子を電子顕微鏡観察することで測定できる。
Ｗａｄｅｌｌの実用球形度は、通常０．９０～１．００、好ましくは０．９５～１．００、さらに好ましくは０．９８～１．００である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、平均値として上記範囲内であればよい。
また、トナーの粒径は、中位径（ｄ５０）が通常２～２０μｍ、好ましくは３～１０μｍ

である。
【０００８】
ウレタン結合で変性されたポリエステル（ｉ）としては、ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の重縮合物でかつ水酸基を有するポリエステルと、ポリイソシアネート（３）との反応物などが挙げられる。
（１）と（２）の重縮合物に水酸基を含有させる方法としては、（２）中のカルボキシル基よりも（１）中の水酸基の当量数を過剰に反応させることなどが挙げられる。
水酸基を有するポリエステルの１分子当たりに含有する水酸基は、通常１個以上、好ましくは、平均１．５～３個、さらに好ましくは、平均１．８～２．５個である。
１分子当たり１個未満では、ウレタン変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。
【０００９】
ポリオール（１）としては、ジオール（１－１）および３価以上のポリオール（１－２）が挙げられ、（１－１）単独、または（１－１）と少量の（１－２）の混合物が好ましい。
ジオール（１－１）としては、アルキレングリコール（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、１，６－ヘキサンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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エーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。
これらのうち好ましいものは、炭素数２～１２のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数２～１２のアルキレングリコールとの併用である。
３価以上のポリオール（１－２）としては、３～８価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；３価以上のフェノール類（トリスフェノールＰＡ、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記３価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。
【００１０】
ポリカルボン酸（２）としては、ジカルボン酸（２－１）および３価以上のポリカルボン酸（２－２）が挙げられ、（２－１）単独、および（２－１）と少量の（２－２）の混合物が好ましい。
ジカルボン酸（２－１）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数４～２０のアルケニレンジカルボン酸および炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸である。
３価以上のポリカルボン酸（２－２）としては、炭素数９～２０の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。
なお、ポリカルボン酸（２）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（１）と反応させてもよい。
【００１１】
ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の比率は、水酸基[ＯＨ]とカルボキシル基[Ｃ

ＯＯＨ]の当量比[ＯＨ]／[ＣＯＯＨ]として、通常２／１～１／１、好ましくは１．５／１～１／１、さらに好ましくは１．３／１～１．０２／１である。

【００１２】

ポリイソシアネート（３）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（α，α，α'，α'－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら２種以上の併用が挙げられる。

【００１３】

また、水酸基を有するポリエステルとポリイソシアネート（３）を反応する際に、さらに他のポリオールを併用することもできる。ポリオールを併用することで耐ホットオフセット性が向上する傾向にある。

ポリオールとしては、前記ポリエステルの構成成分である（１）と同様なものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数２～１２のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である。

水酸基を有するポリエステルとポリオールの比率は、水酸基の当量比として、通常１／０～１／５、好ましくは１／０～１／３である。

さらに、ウレタン変性ポリエステルの分子量を調整する目的で、モノオールを一部併用することもできる。

モノオールとしては、アルキルアルコール（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど）；アルルキルアルコール（ベンジルアルコールなど）；フェノール類のアルキレンオキサイド付加物（フェノールのエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物など）などが挙げられる。

【００１４】

ポリイソシアネート（３）の比率は、イソシアネート基[ＮＣＯ]と、水酸基を有するポリエステルとポリオールの合計[ＯＨ]の当量比[ＮＣＯ]／[ＯＨ]として、通常１／２～２／１、好ましくは１．５／１～１／１．５、さらに好ましくは１．２／１～１／１．２である。

[ＮＣＯ]／[ＯＨ]が２を超えたり１／２未満では、ウレタン変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

ウレタン変性ポリエステル中のポリイソシアネート（３）構成成分の含有量は、通常０．２～３０重量％、好ましくは０．５～２０重量％、さらに好ましくは１～１５重量％である。

０．２重量％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、３０重量％を超えると低温定着性が悪化する。

【００１５】

本発明のウレタン変性ポリエステル（ｉ）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

ウレタン変性ポリエステル（ｉ）の重量平均分子量は、通常１万以上、好ましくは２万～１０００万、さらに好ましくは３万～１００万である。１万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

ウレタン変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。（ｉ）単独の場合は、数平均分子量は、通常２００００以下、好ましくは１０００～１００００、さらに好ましくは２０００～８０００である。２００００を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【００１６】
本発明においては、前記ウレタン結合で変性されたポリエステル（ｉ）単独使用だけでなく、この（ｉ）と共に、変性されていないポリエステル（ii）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。（ii）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。
（ii）としては、前記（ｉ）のポリエステル成分と同様なポリオール（１）とポリカルボン酸（２）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（ｉ）と同様である。
（ｉ）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（ｉ）のポリエステル成分と（ii）は類似の組成が好ましい。
（ii）を含有させる場合の（ｉ）と（ii）の重量比は、通常５／９５～８０／２０、好ましくは５／９５～３０／７０、さらに好ましくは５／９５～２５／７５、特に好ましくは７／９３～２０／８０である。
（ｉ）の重量比が５％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。
【００１７】
（ii）のピーク分子量は、通常１０００～１００００、好ましくは１５００～１００００、さらに好ましくは２０００～８０００である。
１０００未満では耐熱保存性が悪化し、１００００を超えると低温定着性が悪化する。
（ii）の水酸基価は５以上であることが好ましく、さらに好ましくは１０～１２０、特に好ましくは２０～８０である。５以下では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。
（ii）の酸価は通常０～１２０、好ましくは０～５０、さらに好ましくは５～３０である。酸価を持たせることで負帯電性が向上するため、負帯電性トナーで荷電制御剤を用いない場合などに好ましい。
【００１８】
本発明において、トナーバインダーのガラス転移点（Ｔｇ）は通常３５～８５℃、好ましくは４５～７０℃である。３５℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、８５℃を超えると低温定着性が不十分となる。理由は不明ながら、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。
トナーバインダーの貯蔵弾性率（Ｇ’）としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１０００００ｄｙｎｅ／ｃｍ2となる温度（ＴＧ’）が、通常１００℃以上、好ましくは１１０～２００℃である。１００℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。
トナーバインダーの粘性としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１０００ポイズとなる温度（Ｔη）が、通常１８０℃以下、好ましくは９０～１６０℃である。１８０℃を超えると低温定着性が悪化する。
すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、ＴＧ’はＴηより高いことが好ましい。言い換えるとＴＧ’とＴηの差（ＴＧ’－Ｔη）は０℃以上が好ましい。さらに好ましくは１０℃以上であり、特に好ましくは２０℃以上である。差の上限は特に限定されない。
また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、ＴηとＴｇの差（Ｔη－Ｔｇ）は０～１００℃が好ましい。さらに好ましくは１０～９０℃であり、特に好ましくは２０～８０℃である。
【００１９】
本発明の着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックＳＭ、ファーストイエロ－Ｇ、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンＦＢ、ピグメントオレンジＲ、レーキレッド２Ｇ、ローダミンＦＢ、ローダミンＢレーキ、メチルバイオレットＢレーキ、フタロシア

ニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローＧＧ、カヤセットＹＧ、オラゾールブラウンＢ、オイルピンクＯＰ、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。
着色剤の含有量は通常２～１５重量％、好ましくは３～１０重量％である。
【００２０】
また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。
本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。
カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、１,１８-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。
これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。
本発明のワックスの融点は、通常４０～１６０℃であり、好ましくは５０～１２０℃、さらに好ましくは６０～９０℃である。融点が４０℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、１６０℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。
また、ワックスの溶融粘度は、融点より２０℃高い温度での測定値として、５～１０００ｃｐｓが好ましく、さらに好ましくは１０～１００ｃｐｓである。１０００ｃｐｓを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。
トナー中のワックスの含有量は通常０～４０重量％であり、好ましくは３～３０重量％、特に好ましくは１０～２５重量％である。
【００２１】
本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。
荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、４級アンモニウム塩化合物、４級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッソ系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。
荷電制御剤の含有量は通常０～５重量％である。
流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。
【００２２】
本発明の乾式トナーの製法を例示する。
トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。
ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、１５０～２８０℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで５０～１４０℃にて、これにポリイソシアネート（３）および必要によりポリオールを反応させ、ウレタン結合で変性されたポリエステルを得る。（３）を反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

ドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（３）に対して不活性なものが挙げられる。変性されていないポリエステル（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（ｉ）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【００２３】

乾式トナーは以下の▲１▼～▲３▼の方法などで製造することができる。

▲１▼粉砕トナーの球形化

トナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法。

▲２▼スプレードライ法

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。

▲３▼分散造粒法（例えば　特開平９－１５９０２号公報に記載の方法）

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒（例えば水）に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、球形トナーを得る方法。

などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、▲３▼分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。

水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロールなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど）など公知のものが使用できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、硬化反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【００２４】

本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電気的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電気的潜像を形成することもできる。

次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【００２５】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【００２６】

実施例１

（トナーバインダーの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３４３部、イソフタル酸１６６部およびジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応した後、１１０℃まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート１７部を入れて１１０℃で５時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量７２０００のウレタン変性ポリエステル（１）を得た。

上記と同様にビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物５７０部、テレフタル酸２１７部を常圧下、２３０℃で６時間重縮合し、ピーク分子量２４００、水酸基価５１、酸価５の変性されていないポリエステル（ａ）を得た。
ウレタン変性ポリエステル（１）２００部と変性されていないポリエステル（ａ）８００部を酢酸エチル２０００部に溶解、混合し、トナーバインダー（１）の酢酸エチル溶液を得た。
一部減圧乾燥し、トナーバインダー（１）を単離した。Ｔｇは５５℃、Ｔηは１２８℃、ＴＧ’は１４０℃であった。
（トナーの作成）
ビーカー内に前記のトナーバインダー（１）の酢酸エチル溶液２４０部、トリメチロールプロパントリベヘネート（融点５８℃、溶融粘度２４ｃｐｓ）２０部、シアニンブルーＫＲＯ(山陽色素製)４部を入れ、５０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで攪拌し、均一に溶解、分散させた。
ビーカー内にイオン交換水７０６部、ハイドロキシアパタイト１０％懸濁液（日本化学工業(株)製スーパータイト１０）２９４部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部を入れ均一に溶解した。ついで５０℃に昇温し、ＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し１０分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、９８℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径ｄ５０が６μｍのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子１００部にコロイダルシリカ（アエロジルＲ９７２：日本アエロジル製）０．５部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー（１）を得た。トナー粒子の実用球形化度は０．９８であった。評価結果を表１に示す。
【００２７】
実施例２
（トナーバインダーの合成）
イソシアネートをトルエンジイソシアネート１４部に変え、ウレタン化反応温度を８０℃にする以外は実施例１と同様に反応し、重量平均分子量９８０００のウレタン変性ポリエステル（２）を得た。
同様にビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３６３部、イソフタル酸１６６部を実施例１と同様に重縮合し、ピーク分子量４３００、水酸基価２５、酸価７の変性されていないポリエステル（ｂ）を得た。
ウレタン変性ポリエステル（２）２５０部と変性されていないポリエステル（ｂ）７５０部を酢酸エチル２０００部に溶解、混合し、トナーバインダー（２）の酢酸エチル溶液を得た。
一部減圧乾燥し、トナーバインダー（２）を単離した。Ｔｇは５６℃、Ｔηは１３５℃、ＴＧ’は１５２℃であった。
（トナーの作成）
ワックスをペンタエリスリトールテトラベヘネート（融点８１℃、溶融粘度２５ｃｐｓ）に換え、溶解温度および分散温度を６０℃に変える以外は実施例１と同様にし、粒径ｄ５０が６μｍの本発明のトナー（２）を得た。トナー粒子の実用球形化度は０．９７であった。評価結果を表１に示す。
【００２８】
比較例１
（トナーバインダーの合成）
ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３５４部およびイソフタル酸１６６部をジブチルチンオキサイド２部を触媒として重縮合し、重量平均分子量８，０００の比較トナーバインダー（１）を得た。
比較トナーバインダー（１）のＴｇは５７℃、Ｔηは１３６℃、ＴＧ’は１３３℃であった。
（トナーの作成）

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー（１）１００部、酢酸エチル溶液２００部、シアニンブルーＫＲＯ(山陽色素製)４部を入れ、５０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例１と同様にトナー化し、粒径ｄ５０が６μｍの比較トナー（１）を得た。トナー粒子の実用球形化度は０．９８であった。評価結果を表１に示す。

【００２９】

【表１】

トナーＮｏ	粉体流動性	耐熱保存性	ＧＬＯＳＳ	ＨＯＴ
実施例１	０．３９	１３％	１３５℃	１７０℃
実施例２	０．４１	９％	１４５℃	２００℃
比較例１	０．３５	２１％	１５０℃	１６０℃

［評価方法］

▲１▼粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。

流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

▲２▼耐熱保存性

トナーを５０℃×８時間保管後、４２メッシュのふるいにて２分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。

耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

▲３▼光沢発現温度(ＧＬＯＳＳ)

市販カラー複写機（ＣＬＣ－１；キヤノン製）の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の６０°光沢が１０％以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

▲４▼ホットオフセット発生温度(ＨＯＴ)

上記ＧＬＯＳＳと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【００３０】

実施例３

（トナーバインダーの合成）

ウレタン変性ポリエステル（２）３５０部と変性されていないポリエステル（ｂ）６５０部を酢酸エチル３０００部に溶解、混合し、トナーバインダー（３）の酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー（３）を単離した。Ｔｇは５８℃、Ｔηは１４５℃、ＴＧ’は１７０℃であった。

（トナーの作成）

トナーバインダー（３）の酢酸エチル溶液３００部、モンタンワックスＷＥ－４０（ヘキストジャパン製）５部およびカーボンブラック（三菱化成(株)製　ＭＡ１００）８部をトナー材料として用いる以外は実施例２と同様にし、粒径ｄ５０が６μｍの本発明のトナー（３）を得た。トナー粒子の実用球形化度は０．９７であった。評価結果を表２に示す。

【００３１】

比較例２

（トナーの作成）

トナーバインダー（３）１００部、モンタンワックスＷＥ－４０（ヘキストジャパン製）５部およびカーボンブラック（三菱化成(株)製　ＭＡ１００）８部を下記の方法でトナー化した。
まず、ヘンシェルミキサ（三井三池化工機(株)製　ＦＭ１０Ｂ）を用いて予備混合した後、二軸混練機（(株)池貝製　ＰＣＭ－３０）で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット（日本ニューマチック工業(株)製）を用いて微粉砕した後、気流分級機（日本ニューマチック工業(株)製　ＭＤＳ－Ｉ）で分級し、粒径ｄ５０が６μｍのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子１００部にコロイダルシリカ（アエロジルＲ９７２：日本アエロジル製）０．５部をサンプルミルにて混合して、比較トナー（２）を得た。トナー粒子の実用球形化度は０．７５であった。評価結果を表２に示す。

【００３２】
【表２】

トナーＮｏ	粉体流動性	耐熱保存性	ＭＦＴ	ＨＯＴ
実施例３	０．３６	６％	１３０℃	２３０℃以上
比較例２	０．２７	３２％	１３０℃	２３０℃

［評価方法］
▲１▼粉体流動性
ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。
流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。
▲２▼耐熱保存性
トナーを５０℃×８時間保管後、４２メッシュのふるいにて２分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。
耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。
▲３▼最低定着温度(ＭＦＴ)
市販白黒複写機（ＳＦ８４００Ａ；シャープ製）を用いて定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。
▲４▼ホットオフセット発生温度(ＨＯＴ)
上記ＭＦＴと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。
ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【００３３】
【発明の効果】
本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。
１．粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
２．耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
３．カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
４．カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
G03G 9/087