

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6237076号  
(P6237076)

(45) 発行日 平成29年11月29日(2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日(2017.11.10)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	331
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	381
			G03G	9/08	368

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-207916 (P2013-207916)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成25年10月3日(2013.10.3)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
(65) 公開番号	特開2015-72363 (P2015-72363A)	(72) 発明者	堀 杏朱 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(43) 公開日	平成27年4月16日(2015.4.16)	(72) 発明者	峯 知子 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
審査請求日	平成28年7月20日(2016.7.20)	(72) 発明者	神山 幹夫 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有する結着樹脂を有するトナー粒子よりなる静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

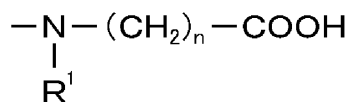
前記結晶性ポリエステル樹脂(A)は、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に、下記一般式(1)~一般式(2)のいずれかで表される基が結合されてなる結晶性ポリエステル樹脂( )を少なくとも用いて形成されるものであり、

前記結晶性ポリエステル樹脂( )からなる微粒子が分散されてなる水系媒体中に、多価金属イオンを供する多価金属化合物を含む凝集剤を添加し、

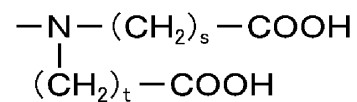
当該結晶性ポリエステル樹脂( )からなる微粒子を凝集させて形成されることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



〔上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、水素原子または炭素数1~8の脂肪族炭化水素基

であり、 $n$ は、1または2である。また、上記一般式(2)において、 $s$ および $t$ は、各々、1または2である。]

【請求項2】

前記結着樹脂が、トリメリット酸に由来の構造単位を含有する非晶性ポリエステル樹脂(C)を含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】

前記結着樹脂が、前記結晶性ポリエステル樹脂(A)と共に、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合した共重合体のみからなる結晶性ポリエステル樹脂(B)を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【請求項4】

前記多価金属イオンが、Alイオンであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】

蛍光X線分析による前記AlイオンのNet強度が、0.10以上0.50以下であることを特徴とする請求項4に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】

前記結晶性ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)が10,000～20,000であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式の画像形成に用いられる静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。特に、静電荷像現像用トナーを構成する結着樹脂中に、分子鎖末端に金属原子とキレート構造を形成することが可能な部位を有する結晶性ポリエステル樹脂を含有する静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

画像形成装置の省エネルギー化、高速化および省スペース化を図るために、より一層の低温定着性に優れた静電荷像現像用トナー(以下、単に「トナー」ともいう。)が望まれており、このようなトナーとして、例えば結着樹脂としてシャープメルト性を有する結晶性ポリエステル樹脂をトナーに導入することにより、結着樹脂のガラス転移点や熔融粘度を低くなるよう設計したものが知られている。

30

【0003】

このような熔融粘度の低い結晶性ポリエステル樹脂を用いたトナーにおいては、低温定着性は得られるものの、熔融粘度の低さに起因して、得られる定着画像の光沢が過度に高くなったり、ホットオフセット現象が発生したりする。

このような問題を解決するために、トナーに金属を含有させて結着樹脂を構成するポリマーとの間にイオン架橋を形成させることや、トナーにキレート剤(EDTA)を導入することによって熱定着時の結着樹脂の弾性の急激な低下が生じることを抑制して、光沢が過度に高くなることや、ホットオフセット現象が発生することなどを抑止するトナーが提案されている(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。

40

【0004】

しかしながら、特許文献1や特許文献2に開示されたトナーにおいては、低温定着性のさらなる向上のためにさらに低融点の結晶性ポリエステル樹脂をトナーに導入した場合などに、耐熱保管性が十分に得られるとは言えなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献1】特開2011-203433号公報

【特許文献2】特開2010-204243号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のような事情を考慮してなされたものであって、その目的は、優れた低温定着性が得られながら十分な耐熱保管性が得られる静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、少なくとも、結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有する結着樹脂を有するトナー粒子よりなる静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記結晶性ポリエステル樹脂(A)は、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に、下記一般式(1)～一般式(2)のいずれかで表される基が結合されてなる結晶性ポリエステル樹脂( )を少なくとも用いて形成されるものであり、

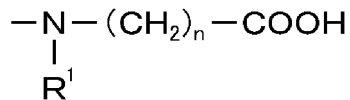
前記結晶性ポリエステル樹脂( )からなる微粒子が分散されてなる水系媒体中に、多価金属イオンを供する多価金属化合物を含む凝集剤を添加し、

当該結晶性ポリエステル樹脂( )からなる微粒子を凝集させて形成されることを特徴とする。

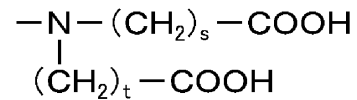
【0008】

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



【0009】

[上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、水素原子または炭素数1～8の脂肪族炭化水素基であり、nは、1または2である。また、上記一般式(2)において、sおよびtは、各々、1または2である。]

【0010】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記結着樹脂が、トリメリット酸に由来の構造単位を含有する非晶性ポリエステル樹脂(C)を含有することが好ましい。

【0011】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記結着樹脂が、前記結晶性ポリエステル樹脂(A)と共に、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合した共重合体のみからなる結晶性ポリエステル樹脂(B)を含有することが好ましい。

【0012】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記多価金属イオンが、Alイオンであることが好ましい。

【0013】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、蛍光X線分析による前記AlイオンのNet強度が、0.10以上0.50以下であることが好ましい。

【0014】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記結晶性ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)が10,000～20,000であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明の静電荷像現像用トナーによれば、一般式(1)～一般式(4)のいずれかで表される基が結合されてなる結晶性ポリエステル樹脂( )を用いて形成される結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有するので、優れた低温定着性が得られながら十分な耐熱保管性が得られる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

以下、本発明について具体的に説明する。

## 【0020】

本発明のトナーは、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有する結着樹脂を有するトナー粒子よりなるものであり、下記に詳述する製造方法によって得られたものである。

具体的には、結晶性ポリエステル樹脂(A)は、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に結合された、上記一般式(1)～上記一般式(4)のいずれかで表される基(以下、「キレート形成用基」ともいう。)が結合されてなる結晶性ポリエステル樹脂( )と多価金属イオンとを用いて形成されてなるものである。

## 【0021】

キレート形成用基を示す上記一般式(1)において、 $R^1$ は、水素原子または炭素数1～8の脂肪族炭化水素基であり、 $n$ は1または2である。また、上記一般式(2)において、 $s$ および $t$ は、各々、1または2である。また、上記一般式(3)において、 $R^2$ は、メチレン基、または、炭化水素基によって置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基である。また、上記一般式(4)において、 $R^3$ は、メチレン基、または、炭化水素基によって置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基である。

## 【0022】

キレート形成用基の具体例としては、以下の構造のものが挙げられる。

一般式(1)で表される基の具体例としては、例えば、 $-NH(CH_2)_2COOH$ 、 $-NCH_3(CH_2)COOH$ 、 $-N(C_3H_7)(CH_2)COOH$ 、 $-N(C_4H_9)(CH_2)COOH$ 、 $-N(C_6H_{13})(CH_2)COOH$ 、 $-N(C_6H_{11})(CH_2)COOH$ などが挙げられる。

一般式(2)で表される基の具体例としては、例えば、 $-N(CH_2CH_2COOH)_2$ 、 $-N(CH_2COOH)_2$ 、 $(CH_2COOH)N(CH_2CH_2COOH)$ などが挙げられる。

一般式(3)で表される基の具体例としては、例えば、 $-CH_2C(OH)C(OH)CH_3$ 、 $-C_2H_4C(OH)C(OH)CH_3$ 、 $-C_3H_6C(OH)C(OH)CH_3$ 、 $-C_4H_8C(OH)C(OH)CH_3$ などが挙げられる。

一般式(4)で表される基の具体例としては、例えば、 $-CH_2COCH_2COCH_3$ 、 $-C_2H_4COCH_2COCH_3$ 、 $-C_3H_6COCH_2COCH_3$ 、 $-C_4H_8COCH_2COCH_3$ などが挙げられる。

## 【0023】

以上のようなトナーによれば、一般式(1)～一般式(4)のいずれかで表される基を有する結晶性ポリエステル樹脂( )を用い、キレート構造が内包されてなる結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有するので、優れた低温定着性が得られながら十分な耐熱保管性が得られる。

これは、まず、熱定着時においては、結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)が先行して融解することによって、定着開始温度を低温に維持することができる。従って、十分な低温定着性が得られる。

しかも、結晶性ポリエステル樹脂(A)においては一般式(1)～一般式(4)のいずれかで表されるキレート形成用基に由来する配位子が多価金属イオンに配位されてキレー

10

20

30

40

50

ト構造が形成されている、すなわち結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)が金属元素イオンに対して立体配座しているため、結晶相が揃い、これによってシャープメルト性が得られてより一層優れた低温定着性が得られる。

また、多価金属イオンと主鎖(ポリエステル重合体)とがキレート構造の形成によって結合されていることによって、保管時の十分な耐熱保管性が得られると共に、熱定着時に当該主鎖(ポリエステル重合体)の溶融粘度が急激に低下することが抑制され、その結果、定着時の分離不良や定着画像における過度の光沢(ギラつき)などが生じることを抑制することができる。

さらに、結晶性ポリエステル樹脂(A)における一般式(1)~一般式(4)のいずれかで表される基と多価金属イオンとによって形成されるキレート構造は、熱定着後も維持されているものと推察され、従って、形成された定着画像について優れた耐熱保管性が得られる。

#### 【0024】

##### 〔結着樹脂〕

本発明に係るトナー粒子を構成する結着樹脂は、脂肪族ジオールを含むジオール成分と脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に上記一般式(1)~上記一般式(4)のいずれかで表される基を有する結晶性ポリエステル樹脂( )により、キレート構造が内包された結晶性ポリエステル樹脂(A)を少なくとも含有している。結着樹脂には、さらに、トリメリット酸に由来の構造単位を含有する非晶性ポリエステル樹脂(C)が含有されていることが好ましく、またさらに、少なくとも脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを重合したポリエステル重合体からなり、キレート形成用基を有さない結晶性ポリエステル樹脂(B)を含有することがより好ましい。また、これらとその他の樹脂が併用されていてもよい。

その他の樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂などのビニル系重合体、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂およびエポキシ樹脂などが挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0025】

##### 〔結晶性ポリエステル樹脂(A)〕

本発明に係るトナー粒子を構成する結晶性ポリエステル樹脂(A)は、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に結合された上記一般式(1)~上記一般式(4)のいずれかで表される基を有する結晶性ポリエステル樹脂( )および多価金属イオンを用いて凝集させてキレート構造が形成されてなるものである。

#### 【0026】

本発明において、結晶性ポリエステル樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するポリエステル樹脂をいう。明確な吸熱ピークとは、具体的には、示差走査熱量測定(DSC)において、昇温速度10/minで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15以内であるピークのことを意味する。

#### 【0027】

結晶性ポリエステル樹脂(A)の主鎖(ポリエステル重合体)を形成するためのジオール成分としては、炭素数2~10の直鎖脂肪族ジオールを用いることが好ましく、必要に応じてその他のジオールを併用してもよい。

ジオール成分は、1種類のものを用いることに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0028】

炭素数2~10の直鎖脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナ

10

20

30

40

50

ンジオール、1, 10 - デカンジオールなどが挙げられる。

【0029】

その他のジオールとしては、例えば、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 15 - ペンタデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオールなどの炭素数が11以上の直鎖脂肪酸ジオール；2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、3 - ヘキセン - 1, 6 - ジオール、4 - オクテン - 1, 8 - ジオールなどの二重結合を有するジオールなどが挙げられる。

【0030】

結晶性ポリエステル樹脂(A)の主鎖(ポリエステル重合体)を形成するためのジカルボン酸成分としては、炭素数4~10の直鎖脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましく、必要に応じてその他のジカルボン酸を併用してもよい。

ジカルボン酸成分は、1種類のものを用いることに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0031】

炭素数4~10の直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などが挙げられる。

【0032】

その他のジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸などの炭素数が4未満のジカルボン酸；1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、1, 13 - トリデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 16 - ヘキサデカンジカルボン酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸などの炭素数が11以上の直鎖脂肪酸ジカルボン酸；これらの低級アルキルエステルや酸無水物などが挙げられる。

【0033】

結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)の製造方法としては、特に制限はなく、上述のジカルボン酸成分とジオール成分とを触媒下で反応させる一般的なポリエステルの重合法を用いて製造することができ、例えば直接重縮合やエステル交換法を、モノマーの種類によって使い分けて製造することが好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)の製造に使用することができる触媒としては、例えばチタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシドなどのチタン触媒や、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシドなどのスズ触媒などが挙げられる。

【0034】

上記のジカルボン酸成分とジオール成分との使用比率は、ジオール成分のヒドロキシル基[OH]とジカルボン酸成分のカルボキシル基[COOH]との当量比[OH]/[COOH]が、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。

【0035】

結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点は、35~85 であることが好ましく、より好ましくは45~75 である。

結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点が上記の範囲にあることにより、極めて優れた低温定着性が得られる。一方、結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点が過度に低い場合は、得られるトナーが熱的強度の低いものとなって十分な耐熱保管性が得られないおそれがある。また、結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点が過度に高い場合は、十分な低温定着性が得られないおそれがある。

【0036】

ここに、結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点は、具体的には、示差走査熱量計「ダイ

10

20

30

40

50

「ダイヤモンドDSC」(パーキンエルマー社製)を用い、昇降速度 $10 / \text{min}$ で $0$  から $200$  まで昇温する第1昇温過程、冷却速度 $10 / \text{min}$ で $200$  から $0$  まで冷却する冷却過程、および昇降速度 $10 / \text{min}$ で $0$  から $200$  まで昇温する第2昇温過程をこの順に経る測定条件(昇温・冷却条件)によって測定されるものであり、この測定によって得られるDSC曲線に基づいて、第1昇温過程における結晶性ポリエステル樹脂(A)に由来の吸熱ピークトップ温度を、融点とするものである。測定手順としては、結晶性ポリエステル樹脂(A) $3.0 \text{ mg}$ をアルミニウム製パンに封入し、「ダイヤモンドDSC」のサンプルホルダーにセットする。リファレンスは空のアルミニウム製パンを使用した。

【0037】

10

結晶性ポリエステル樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量は、当該結晶性ポリエステル樹脂(A)を形成するための結晶性ポリエステル樹脂( )の重量平均分子量(Mw)が $2,000 \sim 200,000$ であることが好ましく、より好ましくは $5,000 \sim 100,000$ である。

結晶性ポリエステル樹脂( )の重量平均分子量(Mw)が $2,000$ 以上であることにより、トナー粒子の内部において確実に結晶構造を維持することができる。結晶性ポリエステル樹脂( )の重量平均分子量(Mw)が $200,000$ 以下であることにより、熱定着時のシャープメルト性を確保することができる。

【0038】

GPCによる分子量測定は、以下のように行った。すなわち、装置「HLC-8220」(東ソー社製)およびカラム「TSK guard column+TSK gel Super HZM-M3連」(東ソー社製)を用い、カラム温度を $40$  に保持しながら、キャリア溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を流速 $0.2 \text{ ml/min}$ で流し、測定試料(結晶性ポリエステル樹脂( ))を室温において超音波分散機を用いて5分間処理を行う溶解条件で濃度 $1 \text{ mg/ml}$ になるようにテトラヒドロフランに溶解させ、次いで、ポアサイズ $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで処理して試料溶液を得、この試料溶液 $10 \mu\text{L}$ を上記のキャリア溶媒と共に装置内に注入し、屈折率検出器(RI検出器)を用いて検出し、測定試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を測定し、検量線を作成した。また、検出器には屈折率検出器を用いた。

20

30

【0039】

結着樹脂における結晶性ポリエステル樹脂(A)の含有割合は、 $5 \sim 80$  質量%であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 30$  質量%である。

結着樹脂における結晶性ポリエステル樹脂(A)の含有割合が $5$  質量%以上であることにより、十分な低温定着性を確実に得られる。

【0040】

〔多価金属イオン〕

40

本発明に係るトナー粒子に含有される多価金属イオンは、 $2$  価以上の金属イオンであり、特にAlイオンであることが好ましい。

多価金属イオンは、トナーを乳化凝集法によって製造する場合には、当該乳化凝集法に用いられる凝集剤として多価金属イオンを供する多価金属化合物を用いることにより、トナー粒子に取り込むことができる。

【0041】

トナー粒子における多価金属イオンの含有量は、蛍光X線分析による多価金属イオンのNet強度で表され、多価金属イオンがAlイオンである場合は、Net強度が $0.10$  以上 $0.50$  以下であることが好ましい。

【0042】

50

蛍光 X 線分析による多価金属イオンの Net 強度は、蛍光 X 線分析装置「XRF - 1700」(株)島津製作所製)を用いて測定されるものである。具体的には、サンプル 0.5 g を加圧して円柱状にペレット化し、管電圧: 40 kV、管電流: 70 mA の条件下で定量分析することにより、アルミニウム量の Net 強度を求めることができる。後述するマグネシウム量も同様にして測定することができる。

#### 【0043】

〔結晶性ポリエステル樹脂(B)〕

結晶性ポリエステル樹脂(B)は、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合した共重合体のみからなる結晶性ポリエステル樹脂で、結晶性ポリエステル樹脂(A)と異なり、前述の一般式(1)~(4)のいずれかで表される基を有する結晶性ポリエステル樹脂( )を使用せずに形成された結晶性ポリエステル樹脂である。

このような結晶性ポリエステル樹脂(B)が含有されてなるトナーによれば、優れた低温定着性が得られながら確実に耐熱保管性が得られる。

これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、トナーを後述する乳化凝集法によって製造する場合に、結晶性ポリエステル樹脂(A)を形成するための原料となる前述の一般式(1)~(4)のいずれかで表される基を有する結晶性ポリエステル樹脂( )とキレート形成用基を有さない結晶性ポリエステル樹脂(B)とは、末端の親水性が異なる。従って、これらを併用することによって、結晶性ポリエステル樹脂( )の微粒子と、結晶性ポリエステル樹脂(B)の微粒子とが凝集された凝集粒子において、結晶性ポリエステル樹脂( )が外側に配向された構造が形成され易い。つまり、耐熱保管性を低下させる要因となるおそれのある結晶性ポリエステル樹脂(B)を内部に偏在させることができる。その結果、結晶性ポリエステル樹脂(B)による低温定着性が得られながら、十分な耐熱保管性を維持することができる。

#### 【0044】

結晶性ポリエステル樹脂(B)の製造方法としては、特に限定されないが、上述の結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)の製造方法と同様の製造方法によって製造することができる。

#### 【0045】

結晶性ポリエステル樹脂(B)の融点は、35~85 であることが好ましく、より好ましくは45~75 である。

結晶性ポリエステル樹脂(B)の融点が上記の範囲にあることにより、極めて優れた低温定着性が得られる。一方、結晶性ポリエステル樹脂(B)の融点が過度に低い場合は、得られるトナーが熱的強度の低いものとなって十分な耐熱保管性が得られないおそれがある。また、結晶性ポリエステル樹脂(B)の融点が過度に高い場合は、十分な低温定着性が得られないおそれがある。

#### 【0046】

結晶性ポリエステル樹脂(B)の融点は、測定試料として結晶性ポリエステル樹脂(B)を用いたことの他は上記と同様にして測定されるものである。

#### 【0047】

結晶性ポリエステル樹脂(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量は、重量平均分子量(Mw)が5,000~100,000であることが好ましく、より好ましくは10,000~50,000である。

結晶性ポリエステル樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)が5,000以上であることにより、十分な耐熱保管性が得られる。結晶性ポリエステル樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)が100,000以下であることにより、十分な低温定着性が得られる。

#### 【0048】

結晶性ポリエステル樹脂(B)のGPCによる分子量測定は、測定試料として結晶性ポリエステル樹脂(B)を用いたことの他は上記と同様にして行われるものである。

#### 【0049】

結着樹脂における結晶性ポリエステル樹脂(B)の含有割合は、10～70質量%であることが好ましく、より好ましくは15～40質量%である。

結着樹脂における結晶性ポリエステル樹脂(B)の含有割合が10質量%以上であることにより、十分な低温定着性を確実に得られる。また、結着樹脂における結晶性ポリエステル樹脂(B)の含有割合が70質量%以下であることにより、十分な耐熱保管性を確実に得られる。

【0050】

〔非晶性ポリエステル樹脂(C)〕

非晶性ポリエステル樹脂(C)は、少なくとも多価アルコール成分とトリメリット酸を含む多価カルボン酸成分とを縮重合した非晶性のポリエステル樹脂であって、示差走査熱量測定(DSC)において、明確な吸熱ピークが認められないものをいう。

このようなトリメリット酸に由来の構造単位を含有する非晶性ポリエステル樹脂(C)が含有されてなるトナーによれば、優れた耐熱保管性を確保することができる。

【0051】

非晶性ポリエステル樹脂(C)を形成するための多価カルボン酸成分としては、多価カルボン酸およびこれのアルキルエステル、酸無水物および酸塩化物を用いることができ、多価アルコール成分としては、多価アルコールおよびこれのエステル化合物およびヒドロキシカルボン酸を用いることができる。

【0052】

多価カルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、マレイン酸、メサコン酸、アジピン酸、 $\gamma$ -メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-ジカルボン酸、リンゴ酸、クエン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、*p*-カルボキシフェニル酢酸、*p*-フェニレン二酢酸、*m*-フェニレンジグリコール酸、*p*-フェニレンジグリコール酸、*o*-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-*p*,*p*-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸などの2価のカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレントトラカルボン酸などの2価以上のカルボン酸などを挙げるることができる。これらの中でも、テレフタル酸、トリメリット酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸を用いることが好ましく、特に、トナー中での結晶性樹脂と非晶性樹脂との分散状態を制御することができるという理由から、トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0053】

多価アルコールとしては、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、ジエチレングリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などの2価のアルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロールベンゾグアナミンなどの3価以上のポリオールなどを挙げるることができる。これらの中でも、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を用いることが好ましい。

【0054】

非晶性ポリエステル樹脂(C)の製造方法としては、特に限定されないが、上述の結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主鎖(ポリエステル重合体)の製造方法と同様の製造方法によって製造することができる。

【0055】

10

20

30

40

50

非晶性ポリエステル樹脂(C)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される分子量は、数平均分子量(Mn)が10,000~15,000、重量平均分子量(Mw)が60,000~80,000であることが好ましい。

非晶性ポリエステル樹脂(C)の分子量が上記の範囲にあることにより、十分な低温定着性および優れた耐熱保管性が確実に両立して得られる。非晶性ポリエステル樹脂(C)の分子量が過大である場合は、十分な低温定着性が得られないおそれがある。非晶性ポリエステル樹脂(C)の分子量が過少である場合は、当該非晶性ポリエステル樹脂(C)と結晶性ポリエステル樹脂(A)または結晶性ポリエステル樹脂(B)との相溶が生じて十分な耐熱保管性が得られないおそれがある。

【0056】

非晶性ポリエステル樹脂(C)のGPCによる分子量測定は、測定試料として非晶性ポリエステル樹脂(C)を用いたことの他は上記と同様に行われるものである。

【0057】

非晶性ポリエステル樹脂(C)のガラス転移点は、40~70であることが好ましく、より好ましくは50~60である。

非晶性ポリエステル樹脂(C)のガラス転移点が50以上であることにより、トナーに十分な熱的強度が得られて十分な耐熱保管性が得られ、また、熱定着時のホットオフセット現象の発生を抑制することができる。また、非晶性ポリエステル樹脂(C)のガラス転移点が60以下であることにより、十分な低温定着性が確実に得られる。

【0058】

ここに、非晶性ポリエステル樹脂(C)のガラス転移点は、測定試料として非晶性ポリエステル樹脂(C)を用いて、ASTM(米国材料試験協会規格)D3418-82に規定された方法(DSC法)によって測定された値である。

【0059】

結着樹脂における非晶性ポリエステル樹脂(C)の含有割合は、30~95質量%であることが好ましく、より好ましくは60~90質量%である。

結着樹脂における非晶性ポリエステル樹脂(C)の含有割合が30質量%以上であることにより、十分な低温定着性を確実に得られる。また、結着樹脂における非晶性ポリエステル樹脂(C)の含有割合が95質量%以下であることにより、十分な耐熱保管性を確実に得られる。

【0060】

〔トナー粒子を構成する成分〕

本発明に係るトナー粒子中には、結着樹脂の他に、必要に応じて着色剤や離型剤、荷電制御剤などの内添剤が含有されていてもよい。

【0061】

〔着色剤〕

着色剤としては、一般に知られている染料および顔料を用いることができる。

黒色のトナーを得るための着色剤としては、ファーンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、マグネタイト、フェライトなどの磁性体、染料、非磁性酸化鉄を含む無機顔料などの公知の種々のものを任意に使用することができる。

カラーのトナーを得るための着色剤としては、染料、有機顔料などの公知のものを任意に使用することができ、具体的には、有機顔料としては例えばC.I.ピグメントレッド5、同48:1、同48:2、同48:3、同53:1、同57:1、同81:4、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、同238、同269、C.I.ピグメントイエロー14、同17、同74、同93、同94、同138、同155、同180、同185、C.I.ピグメントオレンジ31、同43、C.I.ピグメントブルー15:3、同60、同76などを挙げることができ、染料としては例えばC.I.ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同68、同11、同122、C.I.ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C.I.ソルベントブルー

10

20

30

40

50

25、同36、同69、同70、同93、同95などを挙げることができる。

各色のトナーを得るための着色剤は、各色について、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

着色剤の含有割合は、結着樹脂100質量部に対して1～20質量部であることが好ましく、より好ましくは4～15質量部である。

#### 【0062】

〔離型剤〕

離型剤としては、特に限定されるものではなく公知の種々のものを用いることができ、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの分枝鎖状炭化水素ワックス、パラフィンワックス、サゾールワックスなどの長鎖炭化水素ワックス、ジステアリルケトンなどのジアルキルケトン系ワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ベヘン酸ベヘネート、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、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のエステル系ワックス、エチレンジアミンベヘニルアミド、トリメリット酸トリステアリルアミドなどのアミド系ワックスなどが挙げられる。

離型剤の含有割合は、結着樹脂100質量部に対して1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは5～20質量部である。離型剤の含有割合が上記範囲内であることにより、十分な定着分離性が得られる。

#### 【0063】

〔荷電制御剤〕

荷電制御剤としては、公知の種々の化合物を用いることができる。

荷電制御剤の含有割合は、結着樹脂100質量部に対して通常0.1～5.0質量部とされる。

#### 【0064】

〔コア-シェル構造のトナー粒子〕

本発明に係るトナー粒子は、例えばコア粒子の表面がシェル層によって被覆されてなるコア-シェル構造を有するものであってもよい。

トナー粒子がコア-シェル構造を有するものである場合において、結晶性ポリエステル樹脂(A)および結晶性ポリエステル樹脂(B)はコア粒子に含有されることが好ましく、また、非晶性ポリエステル樹脂(C)は、コア粒子および/またはシェル層のいずれにも含有されることが好ましい。

#### 【0065】

このコア-シェル構造のトナー粒子とは、シェル層がコア粒子を完全に被覆している形態のみならず、コア粒子の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル層を構成する樹脂の一部がコア粒子中にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、シェル層は、組成の異なる樹脂よりなる2層以上の多層構造を有するものであってもよい。

#### 【0066】

〔トナーの平均粒径〕

本発明のトナーの平均粒径は、例えば体積基準のメジアン径で3～9 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは3～8 $\mu\text{m}$ とされる。この粒径は、例えば後述する乳化凝集法を採用して製造する場合には、使用する凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成などによって制御することができる。

体積基準のメジアン径が上記の範囲にあることにより、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドットなどの画質が向上する。

#### 【0067】

トナー粒子の体積基準のメジアン径は「マルチサイザー3」(ベックマン・コールター社製)に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピュー

10

20

30

40

50

ターシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出されるものである。具体的には、トナー 0.02 g を、界面活性剤溶液 20 mL (トナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で 10 倍希釈した界面活性剤溶液) に添加して馴染ませた後、超音波分散を 1 分間行い、トナー分散液を調製し、このトナー分散液を、サンプルスタンド内の「ISOTONII」(ベックマン・コールター社製) の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が 8 % になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を 25000 個、アパーチャ径を 50 μm にし、測定範囲である 1 ~ 30 μm の範囲を 256 分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から 50 % の粒子径が体積基準のメジアン径とされる。

10

## 【0068】

〔トナー粒子の平均円形度〕

本発明のトナーは、このトナーを構成する個々のトナー粒子について、転写効率の向上の観点から、平均円形度が 0.930 ~ 1.000 であることが好ましく、より好ましくは 0.950 ~ 0.995 である。

## 【0069】

本発明において、トナー粒子の平均円形度は、「FPIA-2100」(Sysmex 社製) を用いて測定されるものである。

具体的には、試料(トナー粒子)を界面活性剤入り水溶液にてなじませ、超音波分散処理を 1 分間行って分散させた後、「FPIA-2100」(Sysmex 社製) により、測定条件 HPF (高倍率撮像) モードにて、HPF 検出数 3,000 ~ 10,000 個の適正濃度で撮影を行い、個々のトナー粒子について下記式(T) に従って円形度を算出し、各トナー粒子の円形度を加算し、全トナー粒子数で除することにより算出される。

20

式(T) : 円形度 = (粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

## 【0070】

〔トナーの軟化点〕

トナーの軟化点は、当該トナーに低温定着性を得る観点から、80 ~ 120 であることが好ましく、より好ましくは 90 ~ 110 である。

## 【0071】

トナーの軟化点は、下記に示すフローテスターによって測定されるものである。

30

具体的には、まず、20、50 % RH の環境下において、試料(トナー) 1.1 g をシャーレに入れ平らにならし、12 時間以上放置した後、成型器「SSP-10A」(島津製作所社製) によって 3820 kg/cm<sup>2</sup> の力で 30 秒間加圧し、直径 1 cm の円柱型の成型サンプルを作成し、次いで、この成型サンプルを、24、50 % RH の環境下において、フローテスター「CFT-500D」(島津製作所社製) により、荷重 196 N (20 kgf)、開始温度 60、予熱時間 300 秒間、昇温速度 6 / 分の条件で、円柱型ダイの穴(1 mm 径 x 1 mm) より、直径 1 cm のピストンを用いて予熱終了時から押し出し、昇温法の熔融温度測定方法でオフセット値 5 mm の設定で測定したオフセット法温度  $T_{offset}$  が、軟化点とされる。

40

## 【0072】

〔トナーのガラス転移点〕

トナーのガラス転移点は、40 ~ 70 であることが好ましく、より好ましくは 40 ~ 60 である。

結着樹脂全体のガラス転移点は、測定試料として結着樹脂を用いて、ASTM (米国材料試験協会規格) D3418-82 に規定された方法(DSC 法) によって測定された値である。

## 【0073】

〔トナーの製造方法〕

本発明のトナーの製造方法としては、混練・粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化凝

50

集法、乳化重合凝集法、ミニエマルジョン重合凝集法、カプセル化法、その他の公知の方法などを挙げることができるが、特に、結着樹脂を構成する樹脂やその原料樹脂（結晶性ポリエステル樹脂（ ）、結晶性ポリエステル樹脂（ B ）、非晶性ポリエステル樹脂（ C ））による微粒子を、凝集、融着させることによりトナー粒子を得る乳化凝集法を用いることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

乳化凝集法は、結着樹脂を構成する樹脂の微粒子の分散液をおよび必要に応じてその他のトナー粒子構成成分の微粒子の分散液と混合し、pH調整による微粒子表面の反発力と電解質体よりなる凝集剤の添加による凝集力とのバランスを取りながら緩慢に凝集させ、平均粒径および粒度分布を制御しながら会合を行うと同時に、加熱攪拌することで微粒子間の融着を行って形状制御を行うことにより、トナー粒子を製造する方法である。

10

【 0 0 7 5 】

本発明においては、多価金属イオンと共にキレート構造を形成する配位子を供すべき、少なくとも脂肪族ジオールを含むジオール成分と脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とを重合したポリエステル重合体の少なくとも一方の末端に、キレート形成用基が結合されてなる結晶性ポリエステル樹脂（ ）を用いる。

具体的には、まず、結晶性ポリエステル樹脂（ ）を水系媒体中に分散させた分散液を調製する。水系媒体中に結晶性ポリエステル樹脂（ ）が分散されることによって、結晶性ポリエステル樹脂（ ）の末端に結合されたキレート形成用基が、多価金属イオンに配位可能な配位子の状態となるものと考えられる。次いで、この分散液に多価金属イオンを供する多価金属化合物を含む凝集剤を添加することにより、結晶性ポリエステル樹脂（ ）が分散された結果として得られる微粒子（以下、「キレート形成用樹脂微粒子」ともいう。）が凝集され、これにより、トナー粒子が作製される。

20

このキレート形成用樹脂微粒子が凝集されるときに、キレート形成用基に由来する配位子が多価金属イオンに配位されてキレート構造が形成されて結晶性ポリエステル樹脂（ A ）が得られるものと考えられる。

【 0 0 7 6 】

結晶性ポリエステル樹脂（ ）は、まず、その末端にキレート形成用基が結合されるべき主鎖（ポリエステル重合体）を上述の通りに製造し、この主鎖となるポリエステル重合体およびアミノ酢酸を反応容器に入れ、例えば塩化第二鉄などの触媒の存在下で反応させた後、硫酸を加えて加水分解反応を行うことにより、得ることができる。

30

【 0 0 7 7 】

〔多価金属化合物〕

多価金属イオンを供する多価金属化合物を含む凝集剤としては、多価金属塩から選択されるものが好適に使用される。多価金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、マンガン、銅などの二価の金属塩；鉄、アルミニウムなどの三価の金属塩などが挙げられる。具体的な多価金属塩としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなどを挙げることができる。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

これらの中でも、キレート形成用基に由来する配位子とキレート構造を形成し易いことから、マグネシウム、亜鉛、またはアルミニウムの金属塩を用いることが好ましく、アルミニウムの金属塩を用いることが特に好ましい。

【 0 0 7 8 】

トナー粒子に結晶性ポリエステル樹脂（ B ）や非晶性ポリエステル樹脂（ C ）を含有させる場合は、これらの微粒子をキレート形成用樹脂微粒子と共に凝集させればよい。

【 0 0 7 9 】

また、コア-シェル構造のトナー粒子を形成する場合は、まず、コア粒子に含有させるべき微粒子を凝集させ、次いで、シェル層に含有させるべき微粒子を凝集させればよい。

【 0 0 8 0 】

50

トナー粒子に着色剤や離型剤、荷電制御剤などを含有させる場合は、これらの微粒子を結着樹脂の微粒子などと共に凝集させればよい。

【0081】

〔外添剤〕

上記のトナー粒子は、そのまま本発明のトナーを構成することができるが、流動性、帯電性、クリーニング性などを改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる後処理剤である流動化剤、クリーニング助剤などの外添剤を添加して本発明のトナーを構成してもよい。

【0082】

後処理剤としては、例えば、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、酸化チタン微粒子などよりなる無機酸化物微粒子や、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子などの無機ステアリン酸化合物微粒子、あるいは、チタン酸ストロンチウム、チタン酸亜鉛などの無機チタン酸化合物微粒子などが挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイルなどによって、耐熱保管性の向上、環境安定性の向上のために、表面処理が行われていることが好ましい。

【0083】

これらの種々の外添剤の添加量は、その合計が、トナー100質量部に対して0.05～5質量部、好ましくは0.1～3質量部とされる。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

20

【0084】

本発明のトナーによれば、キレート構造が内包されてなる結晶性ポリエステル樹脂(A)を含有するので、優れた低温定着性が得られながら十分な耐熱保管性が得られる。

【0085】

〔現像剤〕

本発明のトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤として使用することもできるが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。

キャリアとしては、例えば鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、これらの中ではフェライト粒子を用いることが好ましい。また、キャリアとしては、磁性粒子の表面を樹脂などの被覆剤で被覆したコートキャリアや、バインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる樹脂分散型キャリアなどを用いてもよい。

30

キャリアとしては、体積平均粒径が15～100 $\mu$ mのものが好ましく、25～80 $\mu$ mのものがより好ましい。

【0086】

〔画像形成装置〕

本発明のトナーは、一般的な電子写真方式の画像形成方法に用いることができ、このような画像形成方法が行われる画像形成装置としては、例えば静電潜像担持体である感光体と、トナーと同極性のコロナ放電によって当該感光体の表面に一樣な電位を与える帯電手段と、一樣に帯電された感光体の表面上に画像データに基づいて露光を行うことにより静電潜像を形成させる露光手段と、トナーを感光体の表面に搬送して前記静電潜像を顕像化してトナー像を形成する現像手段と、当該トナー像を必要に応じて中間転写体を介して転写材に転写する転写手段と、転写材上のトナー像を加熱定着させる定着手段を有するものを用いることができる。

40

また、本発明のトナーは、定着温度(定着部材の表面温度)が100～200とされる比較的低温のものにおいて好適に用いることができる。

【0087】

以上、本発明の実施形態について具体的に説明したが、本発明の実施形態は上記の例に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

50

## 【実施例】

## 【0088】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0089】

〔非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の合成例〕

テレフタル酸 82 質量部、トリメリット酸 6 質量部、フマル酸 28 質量部、ドデセニルコハク酸 75 質量部、ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物 330 質量部、ビスフェノール A エチレンオキシド付加物 60 質量部を、攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に入れ、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、チタンテトラブトキサイド 0.1 質量部を添加し、窒素ガス気流下で約 180 で 8 時間攪拌反応を行った。更にチタンテトラブトキサイド 0.2 質量部を添加し温度を約 220 に上げ 6 時間攪拌反応を行った後、反応容器内を 10 mmHg まで減圧し、減圧下で反応を行い淡黄色透明な非晶性ポリエステル樹脂〔C〕を得た。

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕のガラス転移点 (T<sub>g</sub>) は 59 、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 18,000 であった。

## 【0090】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕の合成例〕

アジピン酸 380 質量部、エチレングリコール 166 質量部を、攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に入れ、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、チタンテトラブトキサイド 0.2 質量部を添加し、窒素ガス気流下で約 180 で 8 時間攪拌反応を行った。更にチタンテトラブトキサイド 0.4 質量部を添加し温度を約 220 に上げ 6 時間攪拌反応を行った後、反応容器内を 10 mmHg まで減圧し、減圧下で反応を行い淡黄色透明な結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕を得た。

結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕の融点 (T<sub>m</sub>) は 46 、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 11,000 であった。

## 【0091】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔B2〕の合成例〕

ドデカン二酸 315 質量部、1,9-ノナンジオール 220 質量部を、攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に入れ、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、チタンテトラブトキサイド 0.1 質量部を添加し、窒素ガス気流下において 180 で攪拌しながら 8 時間重合反応を行った。更にチタンテトラブトキサイド 0.2 質量部を添加し、温度を 220 に上げて攪拌しながら 6 時間重合反応を行った後、反応容器内を 10 mmHg まで減圧し、減圧下で反応を行うことにより結晶性ポリエステル樹脂〔B2〕を得た。

## 【0092】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔 1 〕の合成例〕

結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕500 質量部およびアミノ酢酸メチル 4 質量部を反応容器に入れ、触媒 (塩化第二鉄・六水和物 10 mol%、m-キシレン) の存在下で 6 時間反応させた後、硫酸を加えて加水分解反応を行い、下記構造式 ( 1 ) で表されるキレート形成用基を有する結晶性ポリエステル樹脂〔 1 〕を得た。

## 【0093】

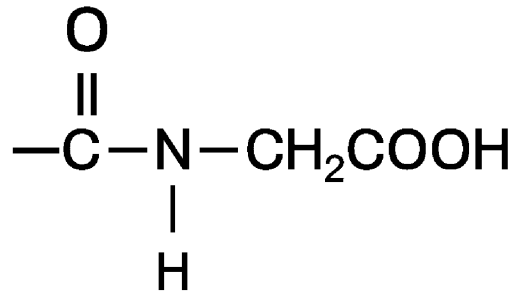
10

20

30

40

【化3】  
構造式(α1)



10

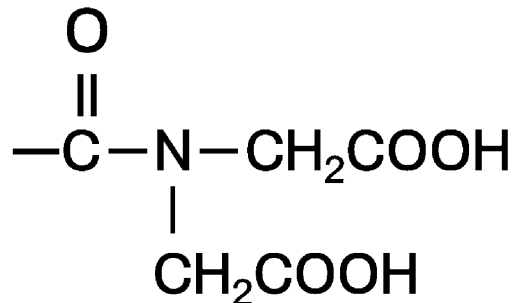
## 【0094】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔2〕の合成例〕

結晶性ポリエステル樹脂〔B2〕500質量部およびイミノジ酢酸メチル4質量部を反応容器に入れ、触媒（塩化第二鉄・六水和物10mol%、m-キシレン）存在下で6時間反応させた後、硫酸を加えて加水分解反応を行い、下記構造式（2）で表されるキレート形成用基を有する結晶性ポリエステル樹脂〔2〕を得た。

## 【0095】

【化4】  
構造式(α2)



20

## 【0096】

〔非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の微粒子の分散液の調製例〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕500質量部を酢酸エチル350質量部に溶解し、この溶液を攪拌しながら、イオン交換水2250質量部にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムを濃度が1質量%になるよう溶解させた水溶液をゆっくりと滴下した。この溶液を減圧下、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度を20質量%に調整した。これにより、水系媒体中に非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の微粒子が分散された分散液（非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の微粒子の分散液）を調製した。非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の微粒子の体積基準のメジアン径は220nmであった。

30

## 【0097】

〔結晶性ポリエステル樹脂〔1〕～〔2〕、〔B1〕の微粒子の分散液の調製例〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の微粒子の分散液の調製例において、非晶性ポリエステル樹脂〔C〕の代わりに、それぞれ、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕～〔2〕、〔B1〕を用いたこと以外は同様にして、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕～〔2〕、〔B1〕の微粒子の分散液を調製した。結晶性ポリエステル樹脂〔1〕～〔2〕、〔B1〕の微粒子の体積基準のメジアン径は、いずれも、200nmであった。

40

## 【0098】

〔着色剤分散液の調製例〕

銅フタロシアニン（C.I. Pigment Blue 15:3）50質量部を、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム3質量部をイオン交換水200質量部に溶解させた界面活性剤水溶液に投入した後、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理を

50

行った。固形分濃度は20質量%に調整した。これにより、水系媒体中に着色剤の微粒子が分散された着色剤分散液を調製した。

着色剤分散液における着色剤の微粒子の体積基準のメジアン径をマイクロトラック粒度分布測定装置「UPA-150」（日機装社製）を用いて測定したところ、140nmであった。

#### 【0099】

##### 〔離型剤分散液の調製例〕

離型剤：フィッシャートロブシュワックス「FNP-0090」（日本精鐵社製、融点89）50質量部を95に加温し溶解させた。これを、更にアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム0.8質量部をイオン交換水200質量部に溶解させた界面活性剤水溶液に投入した後、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理を行った。固形分濃度は20質量%に調整した。これにより、水系媒体中に離型剤の微粒子が分散された離型剤分散液を調製した。

離型剤分散液におけるワックスの微粒子の体積基準のメジアン径をマイクロトラック粒度分布測定装置「UPA-150」（日機装社製）を用いて測定したところ、180nmであった。

#### 【0100】

##### 〔実施例1〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液266.8質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液89質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕分散液22.3質量部、離型剤分散液53質量部、着色剤分散液22.4質量部、イオン交換水225質量部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム2.5質量部を、攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に投入し、攪拌しながら0.1Nの塩酸を加えてpHを2.5に調整した。

次いで、ポリ塩化アルミニウム水溶液（ $AlCl_3$ 、換算で1%水溶液）70質量部を20分間かけて滴下した後、攪拌しつつ内温を60まで昇温した。60で1時間保持しながら10分間経過ごとにサンプリングを行いコールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が5.5 $\mu m$ に達した時点で、0.1N-水酸化ナトリウムを加えてpHを5に調整した非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液66.5質量部を30分間かけて滴下した。更に75まで昇温し内温を維持した。コールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が6 $\mu m$ 台に達したところでさらに0.1N-水酸化ナトリウムを加え、pHを9.5に調整して粒径成長を停止した。内温を85まで昇温し「FPIA-2000」を用い形状係数が0.96になった時点で、10/minの速度で室温まで冷却した。この反応液を、濾過、洗浄を繰り返した後、乾燥することにより、トナー粒子〔1〕を得た。

得られたトナー粒子〔1〕に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径=12nm、疎水化度=68）1質量%および疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径=20nm、疎水化度=63）1質量%を添加し、「ヘンシェルミキサー」（三井三池化工機社製）により混合し、その後、45 $\mu m$ の目開きの篩を用いて粗大粒子を除去することにより、トナー〔1〕を得た。

トナー〔1〕の体積基準のメジアン径は6.57 $\mu m$ 、平均円形度は0.958であった。

#### 【0101】

##### 〔実施例2〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液266.8質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液89質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕分散液22.3質量部、離型剤分散液53質量部、着色剤分散液22.4質量部、イオン交換水225質量部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム2.5質量部を、攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に投入し、攪拌しながら0.1Nの塩酸を加えてpHを5.0に調整した。

次いで、塩化マグネシウム水溶液 ( $MgCl_2$  換算で 20% 水溶液) 22 質量部を 20 分間かけて滴下した後、攪拌しつつ内温を 60 まで昇温した。60 で 1 時間保持しながら 10 分間経過ごとにサンプリングを行いコールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が 5.5  $\mu m$  に達した時点で、0.1 N - 水酸化ナトリウムを加えて pH を 6 に調整した非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液 66.5 質量部を 30 分間かけて滴下した。

この後は実施例 1 と同様にしてトナー〔2〕を得た。トナー〔2〕の体積基準のメジアン径は 6.56  $\mu m$ 、平均円形度は 0.958 であった。

【0102】

〔実施例 3〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液 266.8 質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液 89 質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕分散液 22.3 質量部、離型剤分散液 53 質量部、着色剤分散液 22.4 質量部、イオン交換水 225 質量部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム 2.5 質量部を、攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に投入し、攪拌しながら 0.1 N の塩酸を加えて pH を 3.0 に調整した。

次いで、ポリ塩化アルミニウム水溶液 ( $AlCl_3$  換算で 1% 水溶液) 40 質量部を 20 分間かけて滴下した後、攪拌しつつ内温を 63 まで昇温した。63 で 1 時間保持しながら 10 分間経過ごとにサンプリングを行いコールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が 5.5  $\mu m$  に達した時点で、0.1 N - 水酸化ナトリウムを加えて pH を 5 に調整した非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液 66.5 質量部を 30 分間かけて滴下した。更に 75 まで昇温し内温を維持した。コールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が 6  $\mu m$  台に達したところでさらに 0.1 N - 水酸化ナトリウムを加え、pH を 9.5 に調整して粒径成長を停止した。内温を 85 まで昇温し「FPIA-2000」を用い形状係数が 0.96 になった時点で、10 / min の速度で室温まで冷却した。この反応液を、濾過、洗浄を繰り返した後、乾燥することにより、トナー粒子〔3〕を得た。

得られたトナー粒子〔3〕に、疎水性シリカ (数平均一次粒子径 = 12 nm、疎水化度 = 68) 1 質量% および疎水性酸化チタン (数平均一次粒子径 = 20 nm、疎水化度 = 63) 1 質量% を添加し、「ヘンシェルミキサー」(三井三池化工機社製) により混合し、その後、45  $\mu m$  の目開きの篩を用いて粗大粒子を除去することにより、トナー〔3〕を得た。トナー〔3〕の体積基準のメジアン径は 6.58  $\mu m$ 、平均円形度は 0.960 であった。

【0103】

〔実施例 4〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液 266.8 質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液 89 質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕分散液 22.3 質量部、離型剤分散液 53 質量部、着色剤分散液 22.4 質量部、イオン交換水 225 質量部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム 2.5 質量部を、攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に投入し、攪拌しながら 0.1 N の塩酸を加えて pH を 2.3 に調整した。

次いで、ポリ塩化アルミニウム水溶液 ( $AlCl_3$  換算で 1% 水溶液) 120 質量部を 35 分間かけて滴下した後、攪拌しつつ内温を 60 まで昇温した。60 で 1 時間保持しながら 10 分間経過ごとにサンプリングを行いコールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が 5.5  $\mu m$  に達した時点で、0.1 N - 水酸化ナトリウムを加えて pH を 5 に調整した非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液 66.5 質量部を 30 分間かけて滴下した。更に 75 まで昇温し内温を維持した。コールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が 6  $\mu m$  台に達したところでさらに 0.1 N - 水酸化ナトリウムを加え、pH を 9.5 に調整して粒径成長を停止した。内温を 85 まで昇温し「FPIA-2000」を用い形状係数が 0.96 になった時点で、10 / min の速度で室温まで冷却

10

20

30

40

50

した。この反応液を、濾過、洗浄を繰り返した後、乾燥することにより、トナー粒子〔4〕を得た。

得られたトナー粒子〔4〕に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径 = 12 nm、疎水化度 = 68）1質量%および疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径 = 20 nm、疎水化度 = 63）1質量%を添加し、「ヘンシェルミキサー」（三井三池化工機社製）により混合し、その後、45 μmの目開きの篩を用いて粗大粒子を除去することにより、トナー〔4〕を得た。トナー〔4〕の体積基準のメジアン径は6.56 μm、平均円形度は0.957であった。

【0104】

〔実施例5〕

結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕を使用せず、非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液255質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔1〕分散液106.3質量部とした以外は実施例1と同様の製造方法でトナー〔5〕を得た。トナー〔5〕の体積基準のメジアン径は6.55 μm、平均円形度は0.958であった。

【0105】

〔実施例6〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液265質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液89質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔2〕分散液21.3質量部とした以外は実施例1と同様の製造方法でトナー〔6〕を得た。トナー〔6〕の体積基準のメジアン径は6.55 μm、平均円形度は0.956であった。

【0106】

〔比較例1〕

結晶性ポリエステル樹脂〔1〕を使用せず、非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液264質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液110.5質量部とした以外は実施例1と同様の製造方法でトナー〔7〕を得た。トナー〔7〕の体積基準のメジアン径は6.59 μm、平均円形度は0.956であった。

【0107】

〔比較例2〕

非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液264質量部、結晶性ポリエステル樹脂〔B1〕分散液110.5質量部、離型剤分散液53質量部、着色剤分散液22.4質量部、イオン交換水225質量部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム2.5質量部を、攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に投入し、攪拌しながら0.1Nの塩酸を加えてpHを2.5に調整した。

次いで、ポリ塩化アルミニウム水溶液（AlCl<sub>3</sub>、換算で1%水溶液）70質量部を20分間かけて滴下した後、攪拌しつつ内温を60℃まで昇温した。60℃で1時間保持しながら10分間経過ごとにサンプリングを行いコールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が5.5 μmに達した時点で、0.1N-水酸化ナトリウムを加えてpHを5に調整した非晶性ポリエステル樹脂〔C〕分散液66.5質量部を30分間かけて滴下し、次いで10%水溶液を10質量部添加した。更に75℃まで昇温し内温を維持した。コールターカウンターを用いて粒径を測定し、平均粒径が6 μm台に達したところでさらに0.1N-水酸化ナトリウムを加え、pHを9.5に調整して粒径成長を停止した。内温を85℃まで昇温し「FPIA-2000」を用い形状係数が0.96になった時点で、10 / minの速度で室温まで冷却した。この反応液を、濾過、洗浄を繰り返した後、乾燥することにより、トナー粒子〔8〕を得た。

得られたトナー粒子〔8〕に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径 = 12 nm、疎水化度 = 68）1質量%および疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径 = 20 nm、疎水化度 = 63）1質量%を添加し、「ヘンシェルミキサー」（三井三池化工機社製）により混合し、その後、45 μmの目開きの篩を用いて粗大粒子を除去することにより、トナー〔8〕を得た。

トナー〔8〕の体積基準のメジアン径は6.57 μm、平均円形度は0.956であっ

10

20

30

40

50

た。

【0108】

〔現像剤の製造例1～8〕

トナー〔1〕～〔8〕の各々に対して、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアをトナー濃度が6質量%となるように添加して混合することにより、現像剤〔1〕～〔8〕を製造した。

【0109】

上記のトナー〔1〕～〔8〕、現像剤〔1〕～〔8〕について、以下の評価を行った。

【0110】

(1) 耐熱保管性

内径8.5cmのポリエチレン製2L容器にトナー300gを充填した後、タッピングを100回行い、トナーのかさ密度が均一になるよう調整した。トナーの耐熱保管性を加速的に評価するため、容器の蓋を開けた状態で温度60、湿度75%RHに設定された恒温槽内で2週間保管した。400メッシュの篩上にトナー10gを乗せて水平型振動篩機を用いて30秒間振動を与えた後、篩上に残存する凝集トナー量を計量し、下記式(P)に従ってトナー凝集率を算出した。結果を表1に示す。

このトナー凝集率が30質量%未満であれば実用上問題なく、合格と判断される。

式(P)：トナー凝集率(質量%) = { [ 篩上の残存トナー量(g) ] / [ 10(g) ] } × 100

【0111】

(2) 低温定着性

「bizhub PRESS C6000」(コニカミノルタ社製)の定着部を除いた改造機を用いて、シアントナー単色のベタ画像がマクベス濃度計による画像濃度で1.1となるように調整し、NPiフォーム<110>(日本製紙社製)に出力した。

そして、定着部材温度を5刻みで設定し、同一速度条件でベタ画像の熱定着を行った。

各定着温度における熱定着後のベタ画像部分の画像面を一定荷重の重りを用いて折り曲げ、折れ目部分をガーゼで擦り、その擦りによって生じた画像欠損度合いを目視により観察した。そして、各定着温度における折り定着強度を以下の評価基準に従ってランク付けし、使用において遜色ない品質であるR4にランク付けされる定着温度のうち、最低の温度によって低温定着性を評価した。結果を表1に示す。この最低の温度が170以下であれば実用上問題なく、合格と判断される。

- 評価基準 -

R1：ガーゼで擦ると同時に、折り曲げ部分以外の部分も画像欠損し、殆ど定着できていない状態。

R2：折り曲げ部分とその周辺が1mm以上の幅広い白筋となり画像が欠損する。

R3：折り曲げ部分が白筋となって画像欠損し、その周辺部分もひび割れ等が発生する。

R4：折り曲げ部分だけに極細い白筋の画像欠損のみが生じる。使用において遜色ない品質である。

R5：ガーゼで擦っても、画像欠損がほとんどなく、折り曲げた履歴が分かる程度である。使用において遜色ない品質である。

【0112】

10

20

30

40

【表 1】

	No.	結晶性PEs樹脂			非晶性 PEs樹脂 [C]	多価 金属 元素	Met 強度	評価結果	
		[α1]	[α2]	結晶性 PEs樹脂 [B1]				低温 定着性	耐熱 保管性
実施例 1	1	22.3	0	89	266.8	A1	0.26	155°C	6.5質量%
実施例 2	2	22.3	0	89	266.8	Mg	0.50	160°C	8.3質量%
実施例 3	3	22.3	0	89	266.8	A1	0.12	150°C	16.2質量%
実施例 4	4	22.3	0	89	266.8	A1	0.34	165°C	5.7質量%
実施例 5	5	106.3	0	0	265	A1	0.49	165°C	9.4質量%
実施例 6	6	0	21.3	89	265	A1	0.29	160°C	9.7質量%
比較例 1	7	0	0	110.5	264	A1	0.08	145°C	57.5質量%
比較例 2	8	0	0	110.5	264	A1	0.21	160°C	37.2質量%

※ 結晶性 PEs 樹脂 = 結晶性ポリ エステル樹脂

※ 非晶性 PEs 樹脂 = 非晶性ポリ エステル樹脂

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 大村 健

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2013-068901(JP,A)  
特開2010-204243(JP,A)  
特開2008-107769(JP,A)  
特開2012-163736(JP,A)  
特開2010-281901(JP,A)  
特開2006-301064(JP,A)  
特開平07-110600(JP,A)  
特開平03-096964(JP,A)  
特開昭58-211160(JP,A)  
特開2012-048137(JP,A)  
特開2004-340982(JP,A)  
特開昭59-189357(JP,A)  
特開2011-059517(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08-9/097

CAplus/REGISTRY(STN)