

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4290015号
(P4290015)

(45) 発行日 平成21年7月1日 (2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日 (2009.4.10)

(51) Int. Cl.	F I
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 3 1
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 2 5
G O 3 G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/08
G O 3 G 15/20 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 6 5
	G O 3 G 9/08 3 4 6
請求項の数 10 (全 35 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-159 (P2004-159)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成16年1月5日 (2004.1.5)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-233983 (P2004-233983A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成16年8月19日 (2004.8.19)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		弁理士 渡辺 敬介
(31) 優先権主張番号	特願2003-3894 (P2003-3894)	(74) 代理人	100110870
(32) 優先日	平成15年1月10日 (2003.1.10)		弁理士 山口 芳広
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	板倉 隆行
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	遠見 一彦
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カラートナー及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結着樹脂が、エポキシ基を有するビニル樹脂（A）のエポキシ基と、少なくともポリエステルユニット及びカルボキシル基を有する樹脂（B）のカルボキシル基とが反応することによって形成された樹脂を含有し、

該樹脂（B）が、（i）ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものであり、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂、或いは、（ii）ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものであり、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂との混合物であり、

該トナーは、温度80における貯蔵弾性率（G'80）が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ Paの範囲にあり、温度160における貯蔵弾性率（G'160）が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記ビニル樹脂（A）は、エポキシ価が0.05乃至3.0 eq/kgであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグ

ラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、数平均分子量（ M_n ）が1,000乃至5,000であり、重量平均分子量（ M_w ）が10,000乃至5,000,000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】

前記トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量1,000乃至15,000の領域にメインピークを有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】

前記トナーが、炭化水素系ワックス、エステル系ワックス、脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、アルコール系ワックスからなるグループより選ばれるワックスを少なくとも1種含有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

10

【請求項6】

前記トナーの示差走査熱量計測定における吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に一個又は複数の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピーク中の最大の吸熱ピークの極大値が60乃至105の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】

前記トナーは、芳香族カルボン酸の金属化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

20

【請求項8】

円相当径2 μ m以上の粒子の平均円形度が0.920乃至0.945であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】

記録材に未定着のトナー画像を形成する手段と、トナー画像を記録材に定着する定着手段とを有し、記録材に定着されたトナー画像を形成する画像形成装置であって、

前記定着手段が、加熱手段と、前記加熱手段によって加熱される回転可能な無端形状の定着ベルトと、前記定着ベルトを押圧して前記記録材が挟まれるニップ部を形成する加圧部材とを有し、前記ニップ部において記録材上のトナー画像を記録材に定着させる手段であり、

30

前記定着ベルトは、筒状の金属導体と、前記金属導体の外周面を覆う弾性層とを有し、

前記加熱手段は、前記定着ベルトに渦電流を発生させて前記定着ベルトを発熱させる手段であり、

該トナー画像を形成するトナーが、請求項1乃至8のいずれかに記載されたトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】

記録材に未定着のトナー画像を形成する手段と、トナー画像を記録材に定着する定着手段とを有し、記録材に定着されたトナー画像を形成する画像形成装置であって、

前記定着手段が、加熱手段と、回転可能な無端形状の耐熱性フィルムと、加熱手段に対して前記耐熱性フィルムを押圧して、前記記録材が挟まれるニップ部を形成する加圧部材とを有し、前記ニップ部において記録材上のトナー画像を記録材に定着させる手段であり、

40

該トナー画像を形成するトナーが、請求項1乃至8のいずれかに記載されたトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【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、静電印刷法及びトナージェット法の如き画像形成方法に用いられるトナーに関し、オイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくしたオンデマンド加熱方式の加熱装置に適したトナー及び画像形成装置に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年複写装置やプリンターは、省スペース、省エネなどの要求から、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく追求されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が望まれている。

【0003】

一般的に、フルカラー用複写機に搭載されるトナーとしては、色再現性の向上やオーバーヘッドプロジェクター（ＯＨＰ）画像の透明性を損なうことなく加熱加圧定着工程で各トナーが十分混色することが必要である。一般の白黒複写機用黒トナーと較べフルカラー画像用トナーは、シャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が好ましい。しかしながら、通常、シャープメルト性結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。一般の白黒複写機用黒トナーでは、例えば特許文献１乃至３に提案されているように、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性やＯＨＰ用シートの材質との屈折率の違いのためＯＨＰで透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる。

【0004】

このような問題を解決するため、特定の貯蔵弾性率を有するトナーについて提案されている。

【0005】

例えば、特許文献４や５では、１８０ または１７０ において特定の貯蔵弾性率を有するトナーが提案されている。しかし、低温定着と耐高温オフセットの両立、高温オフセット防止のためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段での良好な定着性、十分な混色特性が必要とされるカラートナーとしては、トナーの粘度が低すぎるうえ、高温環境下での保存性について、満足できるものではなかった。

【0006】

また、特許文献６や７では、７０～１２０ において特定の貯蔵弾性率 G' 、１３０～１８０ において特定の損失弾性率 G'' を有するトナーが提案されている。しかしながら、高温環境下での十分な保存性、大量の画像を出力する際に高品位な画像を安定して得るという点、どのような環境下においても安定した帯電性と現像性を得るという点について満足できるものではなかった。

【0007】

これらの問題を解決するため、造核材をワックスと併用することでワックスの結晶性を低下させる方法が、特許文献８や９に提案されている。また、結晶化度の低いワックスを用いる方法が、特許文献１０や１１に提案されている。更に、比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワックスがあり、モンタン系ワックスの使用が、特許文献１２乃至１６に提案されている。しかしながら、これらのワックスは、ＯＨＰでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てが十分満足されるものではない。

【0008】

一方、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、結着樹脂の改良についても様々な検討がなされている。そのひとつの手段として、エポキシ基を有する樹脂にワックスを加えた系が、特許文献１７～２０に提案されている。しかし、いずれもそれらの樹脂を用いた際において、定着可能領域の十分に広いオイルレス定着を達成するためのトナーの粘弾特性について言及はされていない。しかも、エポキシ基と架橋反応を生じさせる樹脂として特に好ましい結着樹脂として、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂との組み合わせについて提案しているものは皆無である。

【 0 0 0 9 】

従来、電子写真プロセスを利用した画像形成装置においては、被記録材（転写材シート・エレクトロファックスシート・静電記録紙・OHPシート・印刷用紙・フォーマット紙など）に未定着画像（トナー画像）を加熱定着させる定着装置として、熱ローラ方式の装置が広く用いられていた。しかし、近年は、クイックスタートや省エネルギーの観点からフィルム加熱方式が普及してきており、例えば特許文献 2 1 乃至 2 4 等に提案されている。

【 0 0 1 0 】

フィルム加熱方式では、加熱体であるセラミックヒータと、加圧部材としての加圧ローラとの間に耐熱性フィルム（定着フィルム）を挟ませてニップ部を形成させ、該ニップ部のフィルムと加圧ローラとの間に、未定着トナー画像を担持させた被記録材を導入する。そしてフィルムと一緒に被記録材を挟持搬送させ、ニップ部においてセラミックヒータの熱をフィルムを介して被記録材に与え、該熱とニップ部における加圧力にて未定着トナー画像を被記録材面に熱圧定着させるものである。

10

【 0 0 1 1 】

このフィルム加熱方式の定着装置は、セラミックヒータ及びフィルムとして低熱容量の部材を用いてオンデマンドタイプの装置を構成することができる。そのため、画像形成実行時のみセラミックヒータに通電して所定の定着温度に発熱させた状態にすればよく、画像形成装置の電源オンから画像形成実行可能状態までの待ち時間が短く（クイックスタート性）、スタンバイ時の消費電力を大幅に抑制することができる（省エネルギー性）。

20

【 0 0 1 2 】

クイックスタートや省エネルギーの観点から、上記方法とは別な方法として、特許文献 2 5 や 2 6 に示されるように、加熱源として高周波誘導を利用した誘導加熱方式の定着装置が提案されている。この誘導加熱定着装置は、金属導体からなる中空の定着ローラの内部にコイルが同心状に配置されており、このコイルに高周波電流を流して生じた高周波磁界により定着ローラに誘導渦電流を発生させ、定着ローラ自体の表皮抵抗によって定着ローラそのものをジュール発熱させるようになっている。この誘導加熱方式の定着装置によれば、電気・熱変換効率がきわめて向上するため、ウォームアップタイムの短縮化が可能となる。

【 0 0 1 3 】

また、コイルに磁性体からなるコア（磁界遮断部材）を組み合わすことで、高周波磁界の発生を効率的に行えることができる。特に断面形状が T 型のコアを用いた場合、高周波磁界の効率的な集中や、発熱部位以外への磁界の遮蔽効果により、定着装置として必要な熱量を低電力で発生させることができる。

30

【 0 0 1 4 】

しかしながら、上記のような従来技術の場合には下記のような問題が生じていた。上述した誘導加熱方式の定着装置にあっては、定着装置起動時に定着ローラ表面の温度が定着に適当な温度になるまでに要する時間が短くできるという特長を生かすためには、定着ローラの熱容量はできるだけ小さい方がよい。そのために薄肉の定着ローラを用いると、定着部材の剛性上定着ニップ部での加圧力を高く設定することが難しくなり、定着温度を低く設定することが難しくなる。またこの場合、定着ローラの回転軸方向での熱の伝達がしにくくなり、例えば小サイズの紙を連続して通紙すると、通紙部と非通紙部との定着ローラ温度の差が大きくなりやすい。この時、定着ローラの通紙部で温調すると非通紙部が定着に適する温度を大きく超えてしまい、非通紙部で定着ローラ表面へのトナーのオフセットが発生したり、紙が定着ローラに巻き付くことによる紙詰まりを生じたりしやすくなる。

40

【 0 0 1 5 】

また、コイルに高周波電流を流すことにより発生する高周波磁界は、磁界遮断部材より、わずかに漏れ出し、定着装置突入前の未定着の転写材上の磁性トナー画像を乱すという、定着飛び散りを発生し易かった。これらは、トナーと転写材の静電気力を上げるため、

50

転写時の転写電流を増やすことで解決するが、これにより、高電界下での放電流は感光体まで流れ込み、感光体表面を粗し、感光体寿命を縮めるという弊害が発生する。

【0016】

また、誘導加熱方式の定着装置を用いた系においては、既に上述した如き遊離した磁性体の一部が、定着装置より漏れる高周波磁界により未定着画像を乱しやすくなる。

【0017】

以上述べてきた様な、セラミックヒータ及びフィルムとして低熱容量の部材を用いたオンデマンドタイプの定着方式、又は、誘導加熱方式の定着方式に適用されるトナーには、他の方式に比べ要求される性能がより高度になってきており、低圧低温状態でも十分定着できるトナーが要求されている。定着時に圧力があまりかからず、熔融によって離型剤をトナー表面に析出させて、定着させる定着構成において顕著に現れるが、トナー表面近傍に離型剤が存在しないと、定着部材との離型性を十分発揮できず定着性が劣るものとなる。そして特に今日のカラー化においては、混色させて色を表現するため、どうしても多量のトナーを一度に定着させるため、定着性に有利な樹脂及びワックスの使いこなしが課題である。

【0018】

そのため、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした本加熱加圧定着手段において、低温定着性とオフセット発生の抑制が両立できているカラートナーであり、さらに、定着画像の透明性に優れているカラートナーが待望されている。

【0019】

【特許文献1】特公昭52-3304号公報

【特許文献2】特公昭52-3305号公報

【特許文献3】特開昭57-52574号公報

【特許文献4】特開平11-84716号公報

【特許文献5】特開平8-54750号公報

【特許文献6】特開平11-7151号公報

【特許文献7】特開平6-59504号公報

【特許文献8】特開平4-149559号公報

【特許文献9】特開平4-107467号公報

【特許文献10】特開平4-301853号公報

【特許文献11】特開平5-61238号公報

【特許文献12】特開平1-185660号公報

【特許文献13】特開平1-185661号公報

【特許文献14】特開平1-185662号公報

【特許文献15】特開平1-185663号公報

【特許文献16】特開平1-238672号公報

【特許文献17】特開平1-161261号公報

【特許文献18】特開平5-346686号公報

【特許文献19】特開2000-292985号公報

【特許文献20】特開2001-60018号公報

【特許文献21】特開昭63-313182号公報

【特許文献22】特開平2-157878号公報

【特許文献23】特開平4-44075号公報

【特許文献24】特開平4-204980号公報

【特許文献25】実開昭51-109739号公報

【特許文献26】特開昭59-33787号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。

【 0 0 2 1 】

本発明の目的は、OHPでの透明性が良好で且つ耐高温オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【 0 0 2 2 】

本発明の目的は、低温定着性に優れたトナーを提供することにある。

【 0 0 2 3 】

本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供することにある。

【 0 0 2 4 】

本発明の目的は、クリーニング不良の生じにくいトナーを提供することにある。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の目的は、転写性に優れ、ドット再現性の良好なトナーを提供することにある。

【 0 0 2 6 】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した画像形成装置を提供するものである。

【 0 0 2 7 】

本発明の目的は、OHPでの透明性が良好で且つ耐高温オフセット性に優れた画像形成装置を提供することにある。

【 0 0 2 8 】

本発明の目的は、低温定着性に優れた画像形成装置を提供することにある。

【 0 0 2 9 】

20

本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れた画像形成装置を提供することにある。

【 0 0 3 0 】

本発明の目的は、クリーニング不良の生じにくい画像形成装置を提供することにある。

【 0 0 3 1 】

本発明の目的は、転写性に優れ、ドット再現性の良好な画像形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 2 】

本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

30

該結着樹脂が、エポキシ基を有するビニル樹脂(A)のエポキシ基と、少なくともポリエステルユニット及びカルボキシル基を有する樹脂(B)のカルボキシル基とが反応することによって形成された樹脂を含有し、

該樹脂(B)が、(i)ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものであり、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂、或いは、(ii)ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものであり、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂との混合物であり、

該トナーは、温度80における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ Paの範囲にあり、温度160における貯蔵弾性率(G'_{160})が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあることを特徴とするトナーに関する。

40

【 0 0 3 3 】

また、本発明は、記録材に未定着のトナー画像を形成する手段と、トナー画像を記録材に定着する定着手段とを有し、記録材に定着されたトナー画像を形成する画像形成装置であって、

前記定着手段が、加熱手段と、前記加熱手段によって加熱される回転可能な無端形状の定着ベルトと、前記定着ベルトを押圧して前記記録材が挟まれるニップ部を形成する加圧部材とを有し、前記ニップ部において記録材上のトナー画像を記録材に定着させる手段であり、

前記定着ベルトは、筒状の金属導体と、前記金属導体の外周面を覆う弾性層とを有し、

50

前記加熱手段は、前記定着ベルトに渦電流を発生させて前記定着ベルトを発熱させる手段であり、

該トナー画像を形成するトナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0034】

更に、本発明は、記録材に未定着のトナー画像を形成する手段と、トナー画像を記録材に定着する定着手段とを有し、記録材に定着されたトナー画像を形成する画像形成装置であって、

前記定着手段が、加熱手段と、回転可能な無端形状の耐熱性フィルムと、加熱手段に対して前記耐熱性フィルムを押圧して、前記記録材が挟まれるニップ部を形成する加圧部材とを有し、前記ニップ部において記録材上のトナー画像を記録材に定着させる手段であり、

10

該トナー画像を形成するトナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、十分な定着領域と透明性を確保でき、オンデマンド方式の加熱定着装置に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

20

本発明者らは検討の結果、少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナーにおいて、結着樹脂として、エポキシ基を有するビニル樹脂(A)のエポキシ基と、少なくともポリエステルユニットを有し、且つカルボキシル基を有する樹脂(B)のカルボキシル基とが反応することによって形成された樹脂を含有し、且つ特定の温度領域における貯蔵弾性率が特定の範囲であるトナーをオンデマンド方式の加熱定着装置で定着させた場合、十分な定着領域が得られ、並びにフルカラー画像形成用のトナーとして優れた透明性を確保できるという知見を得た。以下、本発明について詳細に説明する。

【0037】

まず、トナーの粘弾性特性において、温度80 における貯蔵弾性率(G'_{80})は、トナーの高温環境下における保存性、耐熱性、耐ブロッキング性を良好にするために、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (Pa)の範囲であることが好ましい。貯蔵弾性率(G'_{80})が 1×10^5 (Pa)よりも小さい場合には、高温環境下における保存性、耐熱性、耐ブロッキング性が悪く、トナー粒子同士が合一し、大きなトナーの凝集体を形成するため好ましくない。近年、複写機、プリンターの出力スピードの高速化や本体の小型化が進んでいるため、機内の温度が高くなる傾向にあり、高精細・高画質の画像を安定して得るためには、トナーが高温環境下における十分な保存性、耐熱性、耐ブロッキング性を有することが重要な要素である。また、貯蔵弾性率(G'_{80})が 1×10^8 (Pa)より大きい場合には、保存性、耐熱性、耐ブロッキング性は十分であるものの、低い温度での十分な定着性が得られないため好ましくない。

30

【0038】

40

また、トナーの粘弾性特性において、温度160 における貯蔵弾性率(G'_{160})は、 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ (Pa)の範囲であることが耐オフセット性能を満足させる上で好ましい。

【0039】

貯蔵弾性率(G'_{160})が 1×10^1 (Pa)よりも小さい場合には、耐高温オフセット性に劣るため好ましくない。また、貯蔵弾性率(G'_{160})が 1×10^4 (Pa)より大きい場合には、耐ホットオフセット性は十分であるものの、低い温度での十分な定着性が得られないため好ましくない。

【0040】

本発明で用いられる「エポキシ基を有するビニル樹脂」の有するエポキシ基とは、酸素

50

原子が同一分子内の 2 原子の炭素と結合している官能基のことであり、環状エーテル構造を有する。代表的な環状エーテル構造としては、3 員環、4 員環、5 員環、6 員環があるが、中でも 3 員環構造のものが好ましい。

【0041】

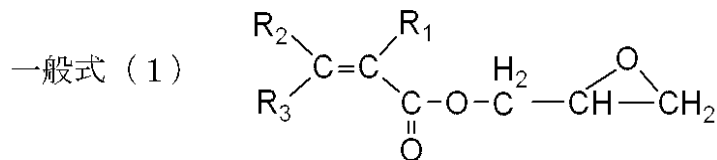
エポキシ基を有するビニル樹脂を構成するエポキシ基を有するモノマーとして以下のものが挙げられる。

【0042】

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 - メチルグリシジル、メタクリル酸 - メチルグリシジル、アリルグリシジールエーテル、アリル - メチルグリシジールエーテル等が挙げられる。また、一般式 (1) で表されるグリシジルモノマーが好ましく用いられる。

【0043】

【化 1】



(一般式 (1) において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素、アルキル基、アリール基、アラリル基、カルボキシル基及びアルコシキカルボニル基を示す。)

【0044】

このようなエポキシ基を有するモノマーは単独、あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該エポキシ基を有するビニル樹脂を得ることができる。

【0045】

エポキシ基を有するビニル樹脂のエポキシ価は、0.05 乃至 3.0 eq/kg であることが好ましい。エポキシ価が 0.05 eq/kg 未満の場合、該エポキシ基と、同時に用いるポリエステルユニットを含有しており且つカルボキシル基を有する樹脂の有するカルボキシル基との樹脂架橋反応が進行しにくく、耐ホットオフセット性の改善効果が十分に見られなくなる傾向にある。一方、エポキシ価が 3.0 eq/kg を超える場合、該エポキシ基と該カルボキシル基との反応 (架橋反応) が進行し過ぎ、THF 不溶分が多く生成するため、定着時におけるトナー表面へのワックスの染み出しが阻害され、低温定着性と耐オフセット性との両立ができにくくなる傾向にある。

【0046】

上記のエポキシ基を有するモノマーと併用し、エポキシ基を有するビニル樹脂を形成することのできるビニル系モノマーとしては、以下のようなモノマーを用いることができる。

【0047】

ビニル樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、例えばスチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、- メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - n

10

20

30

40

50

- オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 - n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 - 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如きN - ビニル化合物；
10
ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き
20
；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き
， - 不飽和酸無水物、前記
， - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。
30

【 0 0 5 0 】

本発明のカラートナーにおいて、ビニル樹脂は、ビニル基を二個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1
， 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1
， 4 - ブタンジオールジアクリレート、1
， 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1
， 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物
40
類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン (2) - 2
， 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン (4) - 2
， 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明に係るビニル樹脂を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサカルボニトリル)、2 - (カーバモイルアゾ) - イソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、2, 2' - アゾビス(2 - メチル - プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - クミルパーオキシド、, ' - ビス(t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m - トリオイルパーオキシド、ジ - イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ - メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエイト、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエイト、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート、t - アミルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、「カルボキシル基を有し且つポリエステルユニットを有する樹脂」に含有されるポリエステルユニットを構成するモノマーとしては、多価アルコールと多価カルボン酸、もしくは多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば二価アルコール成分としては、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、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、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、ポリオキシプロピレン(2.0) - 40 - 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、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、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グリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントロール、1, 4 - ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0055】

二価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基で置換された琥珀酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等が挙げられる。

10

【0056】

それらの中でも、特に、ビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステルユニットを用いた場合、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0057】

20

また、架橋部位を有するポリエステルユニットを形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸および、これらの無水物やエステル化合物が挙げられる。

【0058】

三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で0.1～1.9mol%が好ましい。

【0059】

さらに、カルボキシル基を有し且つポリエステルユニットを有する樹脂としては、以下の(a)～(c)のいずれかから選択される樹脂であることが好ましい。

30

(a) カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂

(b) カルボキシル基を有するポリエステル樹脂

(c) カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂との混合物

【0060】

なお、本発明のトナーに含有される結着樹脂には、上記ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系重合体の混合物を使用しても良い。

【0061】

40

また、カルボキシル基を有し且つポリエステルユニットを有する樹脂の酸価は、0.1乃至50mg KOH / gであることが好ましい。一般的に、樹脂中のカルボキシル基の存在量は樹脂の酸価によって見積もることができ、カルボキシル基が多いほど酸価が大きくなり、逆に少ないと酸価は小さくなる。酸価が0.1mg KOH / g未満の場合、エポキシ基を有するビニル樹脂のエポキシ価が大きくても樹脂架橋反応が進行しにくく、耐ホットオフセット性が低下する傾向にある。このような場合には、エポキシ価の高いエポキシ基を有するビニル樹脂を用いることにより、ある程度架橋反応に関する補償は行える。一方、樹脂の酸価が50mg KOH / gを超える場合、結着樹脂の吸湿性が高まるためにトナーの電荷発生よりも緩和の方が上回り、結果的に機内トナー飛散や地肌カブリといった不具合が生じる。

50

【 0 0 6 2 】

本発明においては、結着樹脂としては、エポキシ基を有するビニル樹脂と、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂との組み合わせが、ワックスの分散性に優れており、低温定着性と耐高温オフセット性とを改良し、それらを両立させることができるため、最も好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合した樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルと、ビニル系重合体中に存在するアクリル酸エステルの如きモノマーのエステル構造部とがエステル交換されることによって形成される樹脂であり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体（あるいはブロック共重合体）である。

10

【 0 0 6 4 】

ハイブリッド樹脂を製造する場合には、ビニル系重合体ユニット成分及びポリエステルユニットの一方又は両方を、両ユニットと反応し得るモノマーを用いて合成することが好ましい。ポリエステルユニットを構成するモノマーのうちビニル系重合体ユニットと反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系重合体ユニットを構成するモノマーのうちポリエステルユニットと反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するビニル系モノマーが挙げられ、例えば、アクリル酸やメタクリル酸類が挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

ハイブリッド樹脂中のビニル系重合体ユニットを得るために用いることのできるビニル系モノマーは、上記のポリエステルユニットと反応し得るビニル系モノマーに加え、エポキシ基を有するビニル樹脂を得る際に用いることができるビニル系モノマーを同様に用いることができる。

【 0 0 6 6 】

ハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の（１）～（５）に示す製造方法を挙げることができる。

（１）ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行って合成する。

30

（２）ビニル系重合体製造後に、ビニル系重合体の存在下でポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）及びポリエステル樹脂のいずれか一方との反応、又は両方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

（３）ポリエステル樹脂製造後に、これの存在下にビニル系重合体及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマーとの反応により製造される。

40

（４）ビニル系重合体及びポリエステル樹脂製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）のいずれか一方又は両方を添加することによりハイブリッド樹脂成分が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

（５）ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 0 6 7 】

更に、上記（１）乃至（４）の製造方法によりハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル

50

系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）のいずれか一方又は両方を添加して、付加重合及び縮重合反応の少なくともいずれか一方を行うことによりビニル系重合体及びポリエステル樹脂を付加しても良い。

【 0 0 6 8 】

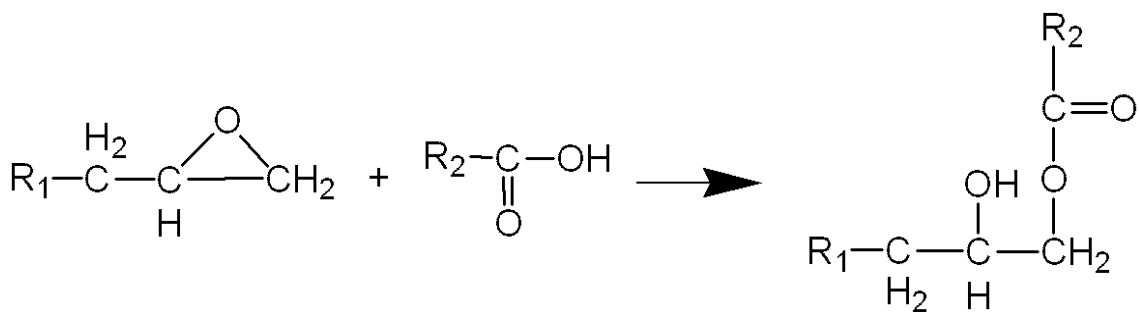
上記（１）乃至（５）の製造方法において、ビニル系重合体及びポリエステルユニットには複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【 0 0 6 9 】

エポキシ基を有するビニル樹脂（Ａ）のエポキシ基と、少なくともポリエステルユニット及びカルボキシル基を有する樹脂（Ｂ）のカルボキシル基とは、例えば１００以上の温度に加熱することによって反応させることができ、下記の如き結合を生じる。本発明においては、ビニル樹脂（Ａ）、樹脂（Ｂ）及び着色剤などを熔融混練する際に、反応させ架橋させることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

【化２】



【 0 0 7 1 】

エポキシ基とカルボキシル基とが反応し、架橋構造が生じると、混練時の熔融状態にある樹脂の粘度が上昇するため、混練物の粘度を追っていくことにより、エポキシ基とカルボキシル基との反応の進行を確認することができる。

【 0 0 7 2 】

また、本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、数平均分子量（ M_n ）が１，０００乃至５，０００であり、重量平均分子量（ M_w ）が１０，０００乃至５，０００，０００であることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

本発明で用いられるトナーのＴＨＦ可溶分のＧＰＣのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、トナーが適正な帯電量及び定着性を保持することが可能となり、良好な耐久性を達成できる。

【 0 0 7 4 】

数平均分子量が１，０００未満の場合または重量平均分子量が１０，０００未満の場合は、トナーの熔融粘度が低くなり過ぎ、定着時における耐ホットオフセット性が不十分になると共に、トナー粒子中における着色剤の分散性が悪化し、ＯＨＰの透過性が不十分となる。また、電荷制御剤等も分散不良になることにより不均一な帯電分布になり、カブリ等が生じ、現像性また耐久性が低下する。

【 0 0 7 5 】

数平均分子量が５，０００を超える場合または重量平均分子量が５，０００，０００を超える場合は、熔融粘度が高くなり過ぎ、定着時におけるトナー表面へのワックスの染み出しが阻害され、低温定着性と耐オフセット性に劣るようになる。

【 0 0 7 6 】

更に、本発明において、トナーのＴＨＦ可溶分のＧＰＣにより測定される分子量分布において、分子量１，０００乃至１５，０００の領域にメインピークを持つのが良く、更に好ましくは分子量１，５００乃至４，０００の領域にメインピークを持つものが良い。

【 0 0 7 7 】

メインピークが分子量 1,000 未満の場合には、トナーの溶融粘度が低下し、またトナー粒子中における材料の分散性が低下するため、不均一な帯電分布になり、カブリ等が発生し、現像性及び耐久性に劣るようになる。また、メインピークが 15,000 を超える場合には、着色剤の分散性が低下するため、ドット再現性が劣るようになる。

【0078】

次に、本発明のトナーに含有されるワックスについて記載する。

【0079】

本発明に用いられるワックスの一例としては、次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化型ワックス；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0080】

本発明において特に好ましく用いられるワックスは、脂肪族炭化水素系ワックスである。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒で重合した低分子量の炭化水素；石炭又は天然ガスから合成されるフィッシュートロブシュワックス；高分子量のオレフィンポリマーを熱分解して得られるオレフィンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0081】

これらのワックス組成物を用いた本発明のトナーは、示差走査熱量計測定における吸熱曲線において、温度 30 乃至 200 の範囲に一個又は複数の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピーク中の最大の吸熱ピークの極大値は 60 乃至 105 の範囲にあることが好ましい。さらに、前記吸熱ピーク中の最大の吸熱ピークの極大値は 70 乃至 100 の範囲にあることがさらに好ましい。トナーの前記極大値は、使用するワックスの種類や使用量によって調整することが可能である。

【0082】

最大吸熱ピークの極大値が 60 未満の場合、高温環境に放置した際にトナー表面にワ

10

20

30

40

50

ックスが溶け出すため、耐ブロッキング性能が大幅に悪くなると共に、ドラム上に強固な融着物が付着することがある。また、高温定着時におけるワックスの熔融、染み出し量が少ないため、耐高温オフセット性が損なわれることがある。一方、最大吸熱ピークの極大値が105より大きい場合、低温定着時においてワックスが迅速に熔融トナー表面に移行できないため、高温オフセットが発生し易くなる。

【0083】

本発明においてトナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。

【0084】

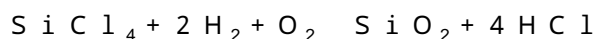
ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が利用できる。その中でも特に、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸アルミニウムが帯電量の立ち上がりが速く、好ましい。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は結着樹脂100質量部に対し総量で0.5~10質量部が好ましい。

【0085】

本発明においてトナー粒子に対して外添される流動性向上剤としては、公知のものが利用でき、外添することによって画質を向上させることができ、高温環境下での保存性を高めることができる。流動性向上剤としては、分級品に添加することにより流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能で、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。

【0086】

例えば乾式製法シリカとしては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



【0087】

また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが望ましく、特に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0088】

また、前記無機微粉体は、疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤；シリコンオイルが挙げられる。

【0089】

具体的にシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。その処理量は、処理前の無機微粉体 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 60 質量部、より好ましくは 3 ~ 50 質量部である。

【0090】

またシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイルが好ましい。

【0091】

特に、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール疎水化度が 30 ~ 80 の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが更に好ましい。

【0092】

また、本発明で用いる流動性向上剤としては、アミノ基を有するカップリング剤で処理したものをを用いてもかまわない。

【0093】

本発明に用いられる流動性向上剤は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.01 ~ 8 質量部、好ましくは 0.1 ~ 4 質量部使用するのが好ましい。

【0094】

本発明のトナーにおいて用いられる着色剤としては、以下のものが用いられる。

【0095】

本発明のトナーは、混色性及び透明性に優れたものであるため、特に、カラー画像形成用のトナーとして用いることが好ましいが、必ずしもカラー画像形成用のトナーに限定されるものではない。

【0096】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、マグネタイト及び以下に示すイエロー、マゼンタ、シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0097】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、176、180、181、191が好適に用いられる。

【0098】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254、C.I.ピグメントバイオレット19が特に好ましい。

【0099】

シアン着色剤としては、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が好適に用いられるが、その中でも特に、C.I.ピグメントブルー15:3が着色力とOHP透過性の両方を満足するので好ましい。

【0100】

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物がある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものが好ましい。トナーの帯電性コントロールの点からケイ素元素又はアルミニウム元素の如き金属元素を含有していてもよい。これら磁性体の粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましく2 ~ 30 m²/g、特に3 ~ 28 m²/gが好ましく、モース硬度が5 ~ 7であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0101】

磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などが挙げられる。磁性体の形状は、8面体、6面体、球体の如く異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.6μm、さらには、0.1～0.4μmが好ましい。

【0102】

磁性体の含有量は、結着樹脂100質量部に対し30～200質量部、好ましくは40～200質量部、さらには50～150質量部が好ましい。30質量部未満ではトナーの搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が低下し、トナー担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向があり、さらに磁性トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向にある。一方、200質量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向にある。

【0103】

本発明のトナーは非磁性一成分現像にも好適に使用できる。また、本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、磁性体粒子そのもの、磁性体粒子を樹脂で被覆した被覆キャリア、磁性体粒子を樹脂粒子中に分散させた磁性体分散型樹脂キャリア等の公知の磁性キャリアを用いることができ、キャリア用の磁性体粒子としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライト等が使用できる。

【0104】

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0105】

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いる。上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）が好ましい。これら磁性キャリアコア粒子の平均粒径は10～100μm、好ましくは20～70μmを有することが好ましい。

【0106】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【0107】

本発明のトナーは、重量平均粒径が3～11μmであることが好ましく、高画質な画像が得られるという観点では、重量平均粒径が3～9μmであることがより好ましい。

【0108】

本発明のトナーにおいて、トナー中の円相当径2μm以上の粒子を対象とした、平均円形度が0.920乃至0.945の範囲であり、好ましくは0.922乃至0.943である。平均円形度が0.920未満であると、転写性に劣り、その結果として粒状感の強い画像が得られることがある。逆に平均円形度が0.945より大きいと、感光ドラムのクリーニングにおいて、形状が球形に近すぎるため、クリーニングブレードをすり抜けるなど、クリーニング不良の画像弊害が出ることがある。本発明のトナーの平均円形度は、後述する表面改質装置を用いることによって調整することが可能である。

【0109】

次に、トナーを製造する手順について説明する。本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス、及び任意の材料を熔融混練し、これを冷却して粉碎し、必要に応じて粉碎物の球形化処理や分級処理を行い、これに必要に応じて前記流動性向上剤を混ぜることによって製造することが可能である。

【0110】

まず、原料混合工程では、トナー内添剤として、少なくとも樹脂、着色剤を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等がある。

【0111】

更に、上記で配合し、混合したトナー原料を熔融混練して、樹脂類を熔融し、その中に着色剤等を分散させる。その熔融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、バンバリエミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、一軸又は二軸押出機が主流となっており、例えば、神戸製鋼所社製KTK型二軸押出機、東芝機械社製TEM型二軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製二軸押出機、ブス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。更に、トナー原料を熔融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、熔融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0112】

そして一般的には上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター等で粉碎される。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）等の分級機等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径3乃至11 μm のトナー粒子を得る。

【0113】

必要に応じて、表面改質工程で表面改質及び球形化処理を、例えば奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムを用いて行う。

【0114】

本発明においては、粉碎工程で機械式粉碎を用いず、エアージェット式粉碎機にて粉碎した後、分級と機械式衝撃力を用いる表面改質処理とを行う装置を用いて重量平均粒子径3乃至11 μm の分級品を得ることが好ましい。表面改質と分級とは別々に行っても良く、このような場合には必要に応じて風力式篩のハイボルター（新東京機械社製）等の篩分機を用いても良い。更に、外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合する方法が挙げられる。

【0115】

図1は、本発明に使用する表面改質装置の一例を示す。

【0116】

図1に示す表面改質装置では、ケーシング55と、冷却水或いは不凍液を通水できるジャケット（図示しない）と、所定の粒径よりも大きい粒子と所定の粒径以下の微粒子とを分ける分級手段である分級ロータ41と、粒子に機械的な衝撃を与えて前記粒子の表面を処理する表面処理手段である分散ロータ46と、分散ロータ46の外周に対して所定の間隔を有して周設されるライナ44と、分級ロータ41で分けられた粒子のうちの所定の粒径より大きい粒子を分散ロータ46に案内する案内手段であるガイドリング49と、分級ロータ41で分けられた粒子のうちの所定の粒径以下の微粒子を装置の外に排出する排出手段である微粉回収用排出口42と、分散ロータ46で表面を処理された粒子を分級ロータ41に送る粒子循環手段である冷風導入口45と、被処理粒子をケーシング55内に導

10

20

30

40

50

入するための原料供給口 4 3 と、表面を処理された粒子を 5 5 内から排出するための開閉自在な粉体排出口 4 7 及び排出弁 4 8 とを有する。

【 0 1 1 7 】

分級ロータ 4 1 は、円筒状のロータであり、ケーシング 5 5 内の一端面側に設けられている。微粉回収用排出口 4 2 は、分級ロータ 4 1 の内側の粒子を排出するように、ケーシング 5 5 の一端部に設けられている。原料供給口 4 3 は、ケーシング 5 5 の周面の中央部に設けられている。冷風導入口 4 5 は、ケーシング 5 5 の周面の他端面側に設けられている。粉体排出口 4 7 は、ケーシング 5 5 の周面で原料供給口 4 3 に対向する位置に設けられている。排出弁 4 8 は、粉体排出口 4 7 を自在に開閉する弁である。

【 0 1 1 8 】

冷風導入口 4 5 と、原料供給口 4 3 及び粉体排出口 4 7 との間には、分散ロータ 4 6 及びライナ 4 4 が設けられている。ライナ 4 4 は、ケーシング 5 5 の内周面に沿って周設されている。分散ロータ 4 6 は、図 2 に示すように、円盤と、この円盤の周縁に、円盤の法線に沿って配置される複数の角型ディスク 5 0 とを有する。分散ロータ 4 6 は、ケーシング 5 5 の他端面側に設けられており、かつライナ 4 4 と角型ディスク 5 0 との間に所定の間隔が形成される位置に設けられている。ケーシング 5 5 の中央部にはガイドリング 4 9 が設けられている。ガイドリング 4 9 は、円筒体であり、分級ロータ 4 1 の外周面の一部に被さる位置から、かつ分級ロータ 4 1 の近傍まで延出するように設けられている。ケーシング 5 5 内は、ガイドリング 4 9 によって、ガイドリング 4 9 の外周面とケーシング 5 5 の内周面とに挟まれた空間である第一の空間 5 1 と、ガイドリング 4 9 の内側の空間である第二の空間 5 2 とに分けられる。

【 0 1 1 9 】

なお、分散ロータ 4 6 は、角型ディスク 5 0 の代わりに円柱状のピンを有していても良い。ライナ 4 4 は、本実施の形態では角型ディスク 5 0 に対向する表面に多数の溝が設けられているものとするが、表面に溝を有さないものであっても良い。また、分級ロータ 4 1 の設置方向は、図 1 に示したように縦型でも構わないし、横型でも構わない。また、分級ロータ 4 1 の個数は、図 1 に示したように単体でも構わないし、複数でも構わない。

【 0 1 2 0 】

以上のように構成してなる表面改質装置では、排出弁 4 8 を「閉」とした状態で原料供給口 4 3 から微粉碎品を投入すると、投入された微粉碎品は、まずブロー（図示しない）により吸引され、分級ロータ 4 1 で分級される。その際、分級された所定粒径以下の微粉は、分級ロータ 4 1 の周面を通過して分級ロータ 4 1 の内側に導かれ、装置外へ連続的に排出除去される。所定粒径以上の粗粉は、遠心力によりガイドリング 4 9 の内周（第二の空間 5 2 ）に沿いながら分散ロータ 4 6 により発生する循環流にのり、角型ディスク 5 0 とライナ 4 4 との隙間（以下、「表面改質ゾーン」とも言う）へ導かれる。表面改質ゾーンに導かれた粉体は、分散ロータ 4 6 とライナ 4 4 間で機械式衝撃力を受け、表面改質処理される。表面改質された表面改質粒子は、機内を通過する冷風によって、ガイドリング 4 9 の外周（第一の空間 5 1 ）に沿いながら分級ロータ 4 1 に運ばれ、分級ロータ 4 1 により、微粉は機外へ排出され、粗粉は循環流にのり、再度第二の空間 5 2 に戻され、繰り返し表面改質作用を受ける。このように、図 1 の表面改質装置では、分級ロータ 4 1 による粒子の分級と、分散ロータ 4 6 による粒子の表面の処理とが繰り返される。一定時間経過後、排出弁 4 8 を開とし、排出口 4 7 より表面改質粒子を回収する。

【 0 1 2 1 】

本発明者らが検討した結果、排出弁開放までの時間（サイクルタイム）と分散ロータの回転数が、トナーの平均円形度とトナーの表面におけるワックスの存在量とをコントロールする上で重要なことが分かった。平均円形度を上げるには、サイクルタイムを長くするか、分散ロータの周速を上げるのが効果的である。また表面離型剤量を低く抑えようとするなら、逆にサイクルタイムを短くするか、周速を下げるのが有効である。このように、トナーの平均円形度とワックスの表面存在量とを適切に調整する観点から、前記周速は $1.2 \times 10^5 \text{ mm/sec}$ 以上が好ましく、前記サイクルタイムは 5 ～ 60 秒であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

【0122】

次に、本発明に好ましい画像形成装置を示す。

【0123】

(1) 画像形成装置例

図3は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図3の画像形成装置は、フルカラー複写機又フルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機の場合は、図3に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンター部を有する。

【0124】

画像リーダ部において、原稿101を原稿台ガラス102上に載せ、露光ランプ103により露光走査することにより、原稿101からの反射光像をレンズ104によりフルカラーセンサ105に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理を施され、デジタル画像プリンター部に送出される。

【0125】

画像プリンター部において、像担持体である感光ドラム106は、たとえば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム106の回りには、前露光ランプ107、コロナ帯電器108、レーザ露光光学系109、電位センサ110、色の異なる4個の現像器111Y、111C、111M、111B、ドラム上光量検知手段112、転写装置113およびクリーニング器114が配置されている。

【0126】

レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部(図示せず)にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー109aで反射され、レンズ109bおよびミラー109cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0127】

プリンター部は、画像形成時、感光ドラム106を矢印方向に回転させ、前露光ランプ107で除電した後に感光ドラム106を帯電器108により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム106上に静電荷像を形成する。

【0128】

次に、所定の現像器を作動させて感光ドラム106上の静電荷像を現像し、感光ドラム106上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器111Y、111C、111M、111Bは、それぞれの偏心カム115Y、115C、115M、115Bの動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム106に接近して、現像を行う。

【0129】

転写装置は、転写ドラム113a、転写帯電器113b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器113cおよびこれと対向する吸着ローラ113g、そして内側帯電器113d、外側帯電器113e、分解帯電器113hを有している。転写ドラム113aは、回転駆動可能に軸支され、その周面の開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート113fが、円筒上に一体的に張設されている。転写シート113fにはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0130】

転写材はカセット116a、116bまたは116cから転写シート搬送系を通して転写ドラム113aに搬送され、転写ドラム113a上に担持される。転写ドラム113a上に担持された転写材は、転写ドラム113aの回転にともない感光ドラム106と対向した転写位置に繰返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器113bの作用により、転写材上に感光ドラム106上のトナー画像が転写される。

【0131】

トナー画像は、感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上のトナー画

10

20

30

40

50

像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写しても良い。

【 0 1 3 2 】

上記の画像形成工程を、イエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）およびブラック（Ｂ）について繰り返し、転写ドラム 1 1 3 a 上の転写材上に４色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【 0 1 3 3 】

このようにして４色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪 1 1 7 a、分離押上げコロ 1 1 7 b および分離帯電器 1 1 3 h の作用により、転写ドラム 1 1 3 a から分離して加熱加圧定着器 1 0 0 に送られ、そこで加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色および転写材への固定が行なわれて、フルカラーの定着画像とされたのちトレイ 1 1 8 に排紙され、フルカラー画像の形成が終了する。

10

【 0 1 3 4 】

（ 2 ）定着装置例

本発明のトナーを用いた画像形成方法における加熱定着方法として、回転する耐熱性フィルムで囲まれた加熱体、加圧部材としての加圧ローラを少なくとも有する加熱加圧手段を使用し、加圧ローラと耐熱フィルムを挟ませてニップ部を形成させ、該ニップ部のフィルムと加圧ローラとの間に記録材を挟持搬送して記録材上のカラートナー画像を加熱し定着画像を形成する定着方法として、例えば S U R F 定着方式、I H F 定着方式が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

20

図４は、S U R F 定着方式を実現する定着装置の一例を示す。この定着装置は、加熱装置 4 と、これに対向して設けられる加圧ローラ 1 0 とを有する。加熱装置 4 は、フッ素樹脂等をコートしたポリイミドからなる厚さ 5 0 μ m 前後の円筒状の耐熱性フィルム 5 と、その内部に加熱体であるセラミックヒータ 7 と、このヒータに接触させて配接し加熱温度を調節するサーミスタ等の温度検知素子 6 とを有する。加圧ローラ（加圧部材）1 0 は、アルミニウム合金製の芯金 9 と、その周面外側にシリコン樹脂やフッ素樹脂等の、離型性及び耐熱性に優れる樹脂組成物で被覆したゴムローラ 8 とを有する。

【 0 1 3 6 】

加圧ローラ 1 0 は、セラミックヒータ（加熱手段）7 の加熱面に向けて、例えば不図示のパネ等の付勢手段によって付勢して設けられている。耐熱性フィルム 5 は、セラミックヒータの加熱面上を通る無端形状の軌道（図示の形態では円形の軌道）を移動自在に設けられている。耐熱性フィルム 5 は、セラミックヒータ 7 と加圧ローラ 1 0 とに挟まれており、加圧ローラ 1 0 との間にニップ部を形成している。このニップ部に、未定着トナー画像を有する記録材を導入することにより、記録材上のトナーが融け、記録材に定着トナー画像が形成される。

30

【 0 1 3 7 】

図５は、I H F 定着方式を実現する定着装置の一例を示す。この定着装置は、定着ベルト 1 1 と、これに対向して設けられる加圧ローラ（加圧部材）1 2 とを有する。定着ベルト 1 1 は、金属導体 2 0 と、その表面を被覆するフッ素樹脂等の弾性層 1 9 とを有する。定着ベルト 1 1 の内部には、励磁コイル 1 3 が同心円状に配置されている。また定着ベルト 1 1 の内部には、磁性体で形成され磁界を遮断する磁界遮断部材であるコア 1 4 が配置されている。加圧ローラ 1 2 は、アルミニウム合金の中空芯金 2 1 と、その周面外側を被覆する表面離型性耐熱弾性層 2 2 とを有する。

40

【 0 1 3 8 】

コア 1 4 は、扇形の断面形状の一对のホルダ 1 5 によって支持されている。ホルダ 1 5 は、P P S（ポリフェニレンスルフィド）、P E E K（ポリエーテルエーテルケトン）、フェノール樹脂等の耐熱性樹脂で形成されている。励磁コイル 1 3 は、断面が「Ｔ」の字型の形状のコア 1 4 の中央突起部から、定着ローラ内周面に沿わせるような構造になるように、ホルダ 1 5 の表面に沿って導線を巻きつけることにより形成されている。

【 0 1 3 9 】

50

定着ベルト 11 の表面には、温度センサ 16 が当接するように配置されている。また未定着のトナー画像を有する記録材を定着ベルト 11 と加圧ローラ 12 との圧接部（ニップ部）へ案内する位置には、搬送ガイド 17 が配置されている。また定着装置の後方には、分離爪 18 が設けられている。分離爪 18 は、定着ベルト 11 の表面に当接又は近接して配置されて、紙等の記録材が定着ベルト 11 へ巻き付くことを防止する。

【0140】

加圧ローラ 12 は、定着ベルト 11（コア 14）に向けて、例えば不図示のバネ等の付勢手段によって付勢して設けられている。定着ベルト 11 は、励磁コイル 13 に面して通る無端形状の軌道（図示の形態では円形の軌道）を移動自在に設けられている。定着ベルト 11 は、加圧ローラ 12 との対向部においてコア 14 と加圧ローラ 12 とに挟まれており、加圧ローラ 12 との間にニップ部を形成している。このニップ部に、未定着トナー画像を有する記録材を導入することにより、記録材上のトナーが融け、記録材に定着トナー画像が形成される。

10

【0141】

励磁コイル 13 は、高周波電流を流すことにより高周波磁界を発生し、この磁界により定着ベルト 11 に誘導渦電流を発生させ、定着ベルト自体の表皮抵抗によって定着ベルト 11 をジュール発熱させる。本装置においては、励磁コイル及び該励磁コイルに高周波電流を流す一連の装置が加熱手段といえる。定着ベルト 11 の温度は、温度センサ 16 の検出信号をもとに励磁コイル 13 への電力供給を増減させることで一定温度になるように自動制御される。

20

【0142】

また、励磁コイル 13 に、磁性体からなるコア 14 を組み合わせることで、高周波磁界の発生を効率的に行うことができる。特に図 3 に示す形態のように、断面形状が「T」の字型のコアを用いた場合、高周波磁束の効果的な集中や、発熱部位以外への磁界の遮蔽効果により、定着装置として必要な熱量を低電力で発生させることができる。

【0143】

フィルムをコートする弾性層部材の材料として、フッ素樹脂やシリコン樹脂が挙げられる。具体的には、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、プロピレン／テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム、フルオロシリコンゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

30

【0144】

弾性層の厚さは、画像を印刷する場合に記録材の凹凸あるいはトナー層の凹凸に加熱面（離型層 3）が追従できないとによる光沢ムラを予防するために、10～500 μm が好ましい。

【0145】

弾性層の厚さが 10 μm 未満では、弾性部材としての機能が発揮されず、定着時の圧力分布が不均一となることによって、特にフルカラー画像定着時に二次色の未定着トナーを十分に加熱定着することができずに定着画像のグロスにおいてムラを生じるだけでなく、熔融不十分なことによってトナーの混色性が悪化し、高精細なフルカラー画像が得られず好ましくない。また、弾性層 2 の厚さが 500 μm を超えると、定着時の熱伝導性が阻害され、定着面での熱追従性が悪化することにより、クイックスタート性が犠牲になるだけでなく、定着ムラを生じやすくなるため好ましくない。

40

【0146】

次に、本発明のカラートナーに関する各物性の測定に好適な方法を以下に示す。

【0147】

（GPC によるトナーにおける分子量の測定）

トナーにおける GPC による分子量分布は、下記の通り、測定対象の試料を THF 溶媒に溶解させて得られた THF 可溶成分を用いて、GPC により測定することによって求められる。

50

【0148】

すなわち、試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ0.45~0.5 μ m、例えば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。上記の方法で調製された試料のGPCの測定は、40のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を約50~200 μ l注入して測定する。

10

【0149】

カラムとしては、 10^3 ~ 2×10^6 の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせや、Waters社製の μ -styragel 500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせを挙げることができる。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0150】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数（リテンションタイム）との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co.製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

20

【0151】

（トナー及びワックス等における最大吸熱ピークの極大温度の測定）

温度曲線： 昇温I（30 ~ 200、昇温速度10 /min）

降温I（200 ~ 30、降温速度10 /min）

昇温II（30 ~ 200、昇温速度10 /min）

30

トナー及びワックスの最大吸熱ピークは、示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）やDSC2920（TAインスツルメンツジャパン社製）を用いて測定することができる。測定方法は、ASTM D3418-82に準ずる。

【0152】

測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。それをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30~200の間で、昇温速度10 /minで常温常湿下で測定を行う。トナー及びワックスの最大吸熱ピークは、昇温IIの過程で、樹脂Tgの吸熱ピーク以上の領域のベースラインからの高さが一番高いものを、若しくは樹脂Tgの吸熱ピークが別の吸熱ピークと重なり判別し難い場合、その重なるピークの一番高いものを最大吸熱ピークとする。

40

【0153】

（トナーの平均粒径の測定）

トナーの平均粒径及び粒度分布は、公知の方法によって測定することができる。本発明では、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）の如き測定機を用いて測定することが好ましい。

【0154】

このような測定方法では、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）の如き測定機と、個数分布、体積分布を出力するインターフェース（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）とを接続して用い、電解液を用いる。電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて調製された1%N

50

a C l 水溶液や、例えば I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) を用いることができる。

【 0 1 5 5 】

具体的な測定法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に、分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を 0 . 1 ~ 5 m l 加え、さらに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加え、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、これを前記測定機で測定する。例えばアパーチャーとして 1 0 0 μ m アパーチャーを用いて、前記コールターカウンター T A - I I 型により、2 μ m 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、重量平均粒子径 (D 4) を求める。

【 0 1 5 6 】

(平均円形度の測定)

トナーの円相当径、円形度とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置「 F P I A - 2 1 0 0 型」(シスメックス社製) を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【 0 1 5 7 】

【 数 1 】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

$$\text{平均円形度} \bar{C} = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c_i}) / \sum_{i=1}^m (f_{c_i})$$

【 0 1 5 8 】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【 0 1 5 9 】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1 . 0 0 0 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【 0 1 6 0 】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 1 0 m l を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を 0 . 0 2 g を加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「 T e t o r a 1 5 0 型」を用い、2 分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 4 0 以上とならない様に適宜冷却する。トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が 3 0 0 0 ~ 1 万個 / μ l となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1 0 0 0 個以上計測する。計測後、このデータを用いて、2 μ m 以下のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求めた。

【 0 1 6 1 】

(トナーの粘弾性の測定方法)

トナーを直径 8 m m , 厚さ約 2 ~ 3 m m の円板状の試料に加圧成形する。次に平行プレートにセットし、5 0 ~ 2 0 0 の温度範囲内で昇温させ、温度分散測定を行う。昇温速度は 2 / m i n とし、角周波数 () は 6 . 2 8 r a d / s e c に固定し、歪率は自動とする。横軸に温度、縦軸に貯蔵弾性率 (G ') を取り、各温度における値を読み取る。測定にあたっては、R D A I I (レオメトリックス社製) を用いる。

【 0 1 6 2 】

(エポキシ価の測定)

基本操作は J I S K - 7 2 3 6 に準ずる。

- (1) 試料を 0.5 ~ 2.0 (g) を精秤し、その重さを W (g) とする。
 (2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、クロロホルム 10 ml 及び酢酸 20 ml に溶解する。

【0163】

(3) この溶液に、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液 10 ml を加える。0.1 mol/l の過塩素酸酢酸溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置 AT - 400 (win work station) と ABP - 410 電動ビュレットを用いた自動滴定が利用できる。この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量を S (ml) とし、同時にブランクを測定し、この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量を B (ml) とする。

10

【0164】

次式によりエポキシ価を計算する。f は過塩素酸酢酸溶液のファクターである。

$$\text{エポキシ価 (eq/kg)} = 0.1 \times f \times (S - B) / W$$

【0165】

(酸価の測定)

基本操作は J I S K - 0 0 7 0 に準ずる。

- (1) 試料は予めトナー及び結着樹脂の THF 不溶成分を除去して使用するか、上記の THF 不溶分の測定で得られるソックスレー抽出器による THF 溶媒によって抽出された可溶成分を試料として使用する。試料の粉碎品 0.5 ~ 2.0 (g) を精秤し、その試料の重さを W (g) とする。

20

- (2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール (4/1) の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

- (3) 0.1 mol/l の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置 AT - 400 (win work station) と ABP - 410 電動ビュレットを用いた自動滴定が利用できる。

- (4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とし、同時にブランクを測定し、この時の KOH 溶液の使用量を B (ml) とする。

- (5) 次式により酸価を計算する。f は KOH のファクターである。

30

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

【実施例】

【0166】

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

【0167】

(エポキシ基を有するビニル樹脂の製造例 1)

- | | | |
|---------------------|----------|----|
| ・ スチレン | 79.2 質量部 | |
| ・ アクリル酸 n - ブチル | 19.8 質量部 | |
| ・ メタクリル酸グリシジル | 1 質量部 | 40 |
| ・ ジ - t - ブチルパーオキシド | 5 質量部 | |

上記各成分を、4 つ口フラスコ内でキシレン 200 質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し、120 に昇温させた後 4 時間かけて滴下した。更にキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、エポキシ基を有するビニル樹脂 (1) を得た。得られた樹脂のエポキシ価を測定したところ、2.7 eq/kg であった。

【0168】

(エポキシ基を有するビニル樹脂の製造例 2)

製造例 1 において、メタクリル酸グリシジルを 0.3 質量部に変えた以外は製造例 1 と同様にしてエポキシ基を有するビニル樹脂 (2) を得た。得られた樹脂のエポキシ価を測定したところ 0.9 eq/kg であった。

50

【0169】

(エポキシ基を有するビニル樹脂の製造例3)

製造例1において、スチレン72質量部、アクリル酸n-ブチル18質量部、メタクリル酸グリシジル6質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド5質量部に変えた以外は製造例1と同様にしてエポキシ基を有するビニル樹脂(3)を得た。得られた樹脂のエポキシ価を測定したところ4.2eq/kgであった。

【0170】

(ハイブリッド樹脂製造例1)

ビニル系重合体ユニットを得るためのモノマーとして、スチレン1.9mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.15mol、 α -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ロートに入れる。また、ポリエステルユニットを得るためのモノマーとして、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7.0mol、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3.0mol、コハク酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及び酸化ジブチル錫0.2gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系モノマー及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで200℃に昇温を行い、4時間反応せしめてカルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(1)を得た。上記カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(1)の酸価を測定したところ、35mg KOH/gであった。

【0171】

(ハイブリッド樹脂製造例2)

ビニル系重合体ユニットを得るためのモノマーとして、スチレン3.8mol、 α -メチルスチレンの2量体0.07mol、ジクミルパーオキサイド0.1molを使用し、ポリエステルユニットを得るためのモノマーとして、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9.0mol、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6.0mol、コハク酸1.5mol、無水トリメリット酸0.5mol、フマル酸1.0molを用いること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様にして、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(2)を得た。上記カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(2)の酸価を測定したところ、5mg KOH/gであった。

【0172】

(ハイブリッド樹脂製造例3)

フマル酸5.0molに代えてマレイン酸6.0mol、無水トリメリット酸の添加量を2.0molに代えて3.5mol、コハク酸3.0molに代えてテレフタル酸4.5molを使用すること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様にして、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(3)を得た。上記カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(3)の酸価を測定したところ、47mg KOH/gであった。

【0173】

(ハイブリッド樹脂製造例4)

無水トリメリット酸の添加量を2.0molから5.2molに変更する以外はハイブリッド樹脂製造例1と同様にして、カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(4)を得た。上記カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂(4)の酸価を測定したところ、52mg KOH/gであった。

【0174】

(ポリエステル樹脂製造例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3.6mol、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

10

20

30

40

50

）プロパン 1 . 6 m o l、テレフタル酸 1 . 7 m o l、無水トリメリット酸 1 . 1 m o l、フマル酸 2 . 4 m o l 及び酸化ジブチル錫 0 . 1 g をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、215 で 5 時間反応させ、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂（1）を得た。上記カルボキシル基を有するポリエステル樹脂（1）の酸価を測定したところ、32 m g K O H / g であった。

【0175】

（ビニル系樹脂の製造例 1）

トルエン溶媒 1000 m l と、ビニル系重合体を得るためのモノマーとして、スチレン 2 . 4 m o l、n - ブチルアクリレート 0 . 26 m o l、モノブチルマレート 0 . 09 m o l、ジ - t - ブチルパーオキサイド 0 . 11 m o l を温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した 3 リットルの 4 口フラスコに入れ、マントルヒーター中で、窒素雰囲気にて 120 の温度で攪拌しつつトルエンを還流させながら反応させ、ビニル系樹脂（1）を得た。

【0176】

< 実施例 1 >

以下の方法でシアントナー 1 を製造した。

【0177】

カルボキシル基を有するハイブリッド樹脂（1）	90 質量部	
エポキシ基を有するビニル樹脂（1）	10 質量部	20
パラフィンワックス（A）（DSC 吸熱ピーク：75、Mw：500、Mn：390）	5 質量部	
C . I . ピグメントブルー 15：3	5 質量部	
ジ - t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム錯体	2 質量部	

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合し、二軸式押出し機を用いて任意のバレル温度にて熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 m m 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉碎物を図 1 に示した分級と機械式衝撃力を用いる表面改質処理装置で処理し、円相当径 2 μ m 以上の粒子における平均円形度が 0 . 930 のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子中の結着樹脂に関して上記の方法によりカルボキシル基とエポキシ基との反応を確認したところ、ハイブリッド樹脂の有するカルボキシル基とビニル樹脂の有するエポキシ基とが反応し、架橋構造が形成されていることが確認された。尚、後述するシアントナー 2 ~ 12、イエロートナー 1、マゼンタトナー 1 においても同様に、カルボキシル基とエポキシ基とが反応していることが確認された。

【0178】

前記トナー粒子 100 部に、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した一次粒子径 50 n m の酸化チタン微粒子を 1 . 5 部外添混合し、重量平均粒径 6 . 5 μ m のシアントナー 1 を得た。

【0179】

シアントナー 1 と、シリコーン樹脂で表面コートしたフェライトキャリア（体積平均粒径 42 μ m）とを、トナー濃度が 6 質量％になるように混合し、シアン現像剤 1 を調製した。

【0180】

このシアン現像剤 1 で、カラー複写機 C L C - 800（キヤノン製）の定着ユニットを取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下（23，60％）で画像面積比率 20％のオリジナル原稿を用いて、単位面積当たりのトナー載り量は 1 . 2 m g / c m² に設定し、普通紙（キヤノン製 S K 80）上に未定着画像を連続で 50 枚出力した。なお、出力した未定着画像は、常温常湿度環境下、図 4 の如き構成を有する外部定着を用いて定着した。耐熱性フィルムとしては、弾性層の厚さが 300 μ m であるものを用いた。さらに定着可能領域の評価については、外部定着器を手動で定着温度が設定できるよう

10

20

30

40

50

に改造した。

【 0 1 8 1 】

また、前記普通紙に代えて O H P シートを用い、同様に出力した未定着画像を上記改造外部定着器にて定着させ、O H P シートに形成された画像の透過率を測定した。透過率の測定には、分光光度計 U V 2 2 0 0 (島津製作所社製) を使用し、O H P シート単独の透過率を 1 0 0 % とし、シアントナーの場合、5 0 0 n m での最大吸収波長に於ける透過率を測定し、評価した。マゼンタトナーの場合は、7 2 0 n m、イエロートナーの場合は、5 8 0 n m を測定波長とした。評価基準は以下の通りである。

A : 7 0 % 以上 (非常に良好な透明性)

B : 6 0 % 以上、7 0 % 未満 (良好な透明性)

C : 5 0 % 以上、6 0 % 未満 (実用上問題のない透明性)

D : 4 0 % 以上、5 0 % 未満 (やや悪い透明性)

E : 4 0 % 未満 (極めて悪い透明性)

【 0 1 8 2 】

サンプルトナーの耐ブロッキング性に関しては、5 0 のオープン内にて 2 週間放置することにより評価した。該評価としては目視による凝集性のレベルを判定した。評価基準は以下の通りである。

A : 非常に良好な耐ブロッキング性であり、オープンに入れる前と変わらない。

B : やや凝集塊が見られるものの、実用上問題のないレベル。

C : 凝集塊が多数見られ、出力画像上には粒子が核となった白抜けボチ画像が見られた。

D : トナーが固まってしまい、強固に凝集した状態であった。

【 0 1 8 3 】

また、画像における粒状度の測定には、低濃度領域の中で光学濃度が 0 . 3 5 付近となる画像を抽出し、そのハーフトーンパッチにおける 256×256 pixel エリアを、ドラムスキャナを用いて解像度 1 0 0 0 d p i で読み取り、そのエリアの R G B 値を明度 (L^*) 値に変換した。

【 0 1 8 4 】

その後、 L^* 値データをフーリエ変換し、空間周波数にした上で、この空間周波数に視覚の空間周波数特性 (V T F) を掛け合わせ、目に見えるであろう周波数情報に変換し、その値を全周波数帯で積分し、がさつき度とした。尚、光学濃度 0 . 3 5 のパッチが無い場合には、光学濃度が 0 . 3 5 前後の近傍の数点のデータを用いて光学濃度 0 . 3 5 の画像の明度を用いて算出した。

【 0 1 8 5 】

これら画像の粒状性 (がさつき度) を以下の基準によりランク別に評価した。

A : 3 2 . 0 未満 (がさつきが全く感じられず、非常に良好な粒状性)

B : 3 2 . 1 ~ 3 4 . 0 (がさつきがほとんど感じられず、良好な粒状性)

C : 3 4 . 1 ~ 3 6 . 0 (がさつきが少し感じられるが、実用上問題ない粒状性)

D : 3 6 . 1 ~ 3 8 . 0 (がさつきが感じられる)

E : 3 8 . 1 以上 (がさつきがかなり感じられる)

【 0 1 8 6 】

実施例 1 で得られたトナーは耐ブロッキング性にも優れ、定着可能領域も広く、また、得られた画像は粒状性に優れ、O H P 透過画像における透明性も良好であった。また、定着装置としては、クイックスタート性に優れており、速やかな定着が可能であった。トナーの物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 8 7 】

尚、用いた外部定着装置を図 5 に記載した如き構成を有する定着装置に変更して画像形成を行ったところ、同様に良好な画像形成が可能であった。

【 0 1 8 8 】

< 実施例 2 >

ハイブリッド樹脂 (1) に替えて、ハイブリッド樹脂 (2) を使用し、ハイブリッド樹脂

10

20

30

40

50

脂とエポキシ基を有するビニル樹脂との配合比率を70質量部対30質量部に変更したこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー2を作製し、同様にしてシアン現像剤2を得た。シアントナー2の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0190】

<実施例4>

ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(3)を使用し、ハイブリッド樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂との配合比率を97質量部対3質量部に変更したこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー4を作製し、同様にしてシアン現像剤4を得た。シアントナー4の性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0191】

<実施例5>

ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(1)とビニル系樹脂(1)のブレンドを使用したこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー5を作製し、同様にしてシアン現像剤5を得た。シアントナー5の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0192】

<実施例6>

ハイブリッド樹脂(1)に替えて、ハイブリッド樹脂(1)とポリエステル樹脂(1)のブレンドを使用したこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー6を作製し、同様にしてシアン現像剤6を得た。シアントナー6の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0193】

<実施例7>

使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてポリエチレンワックス(A)(DSC吸熱ピーク:97.5、Mw:850、Mn:610)にしたこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー7を作製し、同様にしてシアン現像剤7を得た。シアントナー7の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0194】

<実施例8>

エポキシ基を有するビニル樹脂(1)とハイブリッド樹脂(1)の配合比率を30質量部対70質量部に変更し、使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてポリエチレンワックス(B)(DSC吸熱ピーク:102、Mw:908、Mn:672)にしたこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー8を作製し、同様にしてシアン現像剤8を得た。シアントナー8の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0195】

<実施例9>

使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてカルナバワックス(DSC吸熱ピーク:83.0、Mw:880、Mn:630)にしたこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー9を作製し、同様にしてシアン現像剤9を得た。シアントナー9の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0196】

<実施例10>

使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてアルコール変性したパラフィンワックス(DSC吸熱ピーク75.2、Mw:910、Mn:650、酸価:8、OH価65)にしたこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー10を作製し、同様にしてシアン現像剤10を得た。シアントナー10の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0197】

<実施例11>

使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてパラフィンワックス(B)(DSC吸熱ピーク67.5、Mw:450、Mn:310)にし、有機金属化合物をジ-

10

20

30

40

50

t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム錯体からジ - t e r t - ブチルサリチル酸亜鉛錯体に変更したこと以外は実施例 1 とほぼ同様にして、シアントナー 1 1 を作製し、同様にしてシアン現像剤 1 1 を得た。シアントナー 1 1 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 9 8 】

< 実施例 1 2 >

エポキシ基を有するビニル樹脂 (1) に替えてエポキシ基を有するビニル樹脂 (2) を使用し、エポキシ基を有するビニル樹脂 (2) とハイブリッド樹脂 (1) との配合比率を 3 0 質量部対 7 0 質量部に変更したこと以外は実施例 1 とほぼ同様にして、シアントナー 1 2 を作製し、同様にしてシアントナー現像剤 1 2 を得た。シアントナー 1 2 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 9 9 】

< 実施例 1 3 >

使用した着色剤を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 に替えて C . I . ピグメントレッド 1 2 2 にしたこと以外は実施例 1 とほぼ同様にして、マゼンタトナー 1 を作製し、同様にしてマゼンタ現像剤 1 を得た。マゼンタトナー 1 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 0 0 】

< 実施例 1 4 >

使用した着色剤を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 に替えて C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 にしたこと以外は実施例 1 とほぼ同様にして、イエロートナー 1 を作製し、同様にしてイエロー現像剤 1 を得た。イエロートナー 1 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

20

【 0 2 0 1 】

< 比較例 1 >

エポキシ基を有するビニル樹脂 (1) を使用せずに、ハイブリッド樹脂 (1) の添加量を 1 0 0 質量部にすること以外は実施例 1 とほぼ同様にして、シアントナー 1 3 を作製し、同様にしてシアン現像剤 1 3 を得た。シアントナー 1 3 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 0 2 】

エポキシ基を有するビニル樹脂 (1) を使用していないため、混練時にカルボキシル基とエポキシ基との架橋反応が生じず、本実施例で用いた加熱方式のような比較的軽圧な定着方式では、耐ホットオフセット性能が大幅に悪化した。また、トナーを球形化処理した際の円形度が高くなったため、トナーがクリーニング部材をすり抜け、クリーニング不良が初期から発生した。また、表面にワックスが染み出したため、転写性が低下し、結果として粒状性 (がさつき度) が著しく悪化した。

30

【 0 2 0 3 】

< 比較例 2 >

ハイブリッド樹脂 (1) を使用せず、かつ、エポキシ基を有するビニル樹脂 (1) 1 0 質量部をエポキシ基を有するビニル樹脂 (3) 1 0 0 質量部に変更し、使用したワックスをパラフィンワックス (A) に替えてパラフィンワックス (C) (D S C 吸熱ピーク : 5 7 . 5 、 M w : 3 5 0 、 M n : 2 8 0) にしたこと以外は実施例 1 とほぼ同様にして、シアントナー 1 4 を作製し、同様にしてシアン現像剤 1 4 を得た。シアントナー 1 4 の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 2 0 4 】

エポキシ基を有するビニル樹脂の単独使用だと、本実施例で用いた加熱方式のような比較的軽圧な定着方式では、耐ホットオフセット性能が大幅に悪化した。また、同時に、耐ブロッキング性能も大幅に悪化した。また、トナーを球形化処理した際の円形度が高くなったために、トナーがクリーニング部材をすり抜け、クリーニング不良が初期から発生した。また、表面にワックスが染み出したため、転写性が低下し、結果として粒状性 (がさ

50

つき度)が著しく悪化した。

【0205】

<比較例3>

エポキシ基を有するビニル樹脂(1)を使用せず、ハイブリッド樹脂(1)90質量部に替えて、ハイブリッド樹脂(4)100質量部を使用し、使用したワックスをパラフィンワックス(A)に替えてポリプロピレンワックス(133.5、Mw:1700、Mn:1290)にしたこととこと以外は実施例1とほぼ同様にして、シアントナー15を作製し、同様にしてシアン現像剤15を得た。シアントナー15の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0206】

ハイブリッド樹脂(4)は分子量が大きく、本加熱方式のような比較的軽圧な定着方式ではワックスが定着時において有効に表面に染み出せないため、定着領域は著しく悪化した。また、トナーを球形化処理した際の円形度は低くなったために転写効率が低下し、その結果として粒状性(がさつき度)の悪化が見られた。

【0207】

【表 1】

	トナーNo.	結着樹脂						G'80 (Pa)	G''180 (Pa)	ワックス種	トナー吸熱 ピークの 極大値 (°C)	トナーのGPC測定結果			2μm以上 のトナーの 平均円形度
		左記樹脂の 量%樹脂 (eq/kg)	その他の樹脂 (a)/(b)/(c)/(d) : B	左記樹脂の 酸価 (mgKOH/g)	B対A	Mw	Mn					Mp			
実施例1	アノナー1	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	2.2×10 ⁷	1.2×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,054,760	2,910	7,820	0.930		
実施例2	アノナー2	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(2)	5	70対30	7.1×10 ⁸	5.5×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,713,980	2,710	8,250	0.928		
実施例4	アノナー4	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(3)	47	97対3	1.2×10 ⁷	8.8×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	3,259,820	2,890	7,580	0.935		
実施例5	アノナー5	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)とビニル 系樹脂(1)のブレンド	34	90対10	8.8×10 ⁷	7.3×10 ²	ハ'ラインワックス(A)	74.8	1,158,880	2,270	7,770	0.940		
実施例6	アノナー6	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)と ホ'リタール樹脂(1)のブレンド	34	90対10	6.8×10 ⁷	1.4×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,197,230	1,750	7,260	0.938		
実施例7	アノナー7	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	7.4×10 ⁷	1.8×10 ³	ホ'リタールワックス(A)	99.0	2,243,650	2,850	8,020	0.935		
実施例8	アノナー8	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	70対30	6.8×10 ⁷	1.5×10 ³	ホ'リタールワックス(B)	103.0	1,986,710	2,460	8,180	0.933		
実施例9	アノナー9	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	8.2×10 ⁷	2.1×10 ³	カルナハ'ワックス	83.3	2,897,320	2,810	7,960	0.935		
実施例10	アノナー10	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	7.7×10 ⁷	1.5×10 ³	ア'カル変性ワックス	76.0	2,556,710	2,260	7,780	0.932		
実施例11	アノナー11	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	8.0×10 ⁷	1.8×10 ³	ハ'ラインワックス(B)	68.0	2,103,840	2,740	8,060	0.935		
実施例12	アノナー12	左記樹脂を有する ビニル樹脂(2)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	70対30	7.3×10 ⁸	5.3×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,033,880	2,870	7,810	0.932		
実施例13	アノナー13	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	7.9×10 ⁷	1.4×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,470,300	2,570	7,960	0.931		
実施例14	アノナー1	左記樹脂を有する ビニル樹脂(1)	ハブ'リット'樹脂(1)	35	90対10	8.9×10 ⁷	1.3×10 ³	ハ'ラインワックス(A)	74.8	2,264,310	3,010	8,000	0.932		
比較例1	アノナー13	—	ハブ'リット'樹脂(1)	35	100対0	8.8×10 ⁴	9.8×10 ⁰	ハ'ラインワックス(A)	74.8	1,568,720	2,060	6,360	0.947		
比較例2	アノナー14	左記樹脂を有する ビニル樹脂(3)	—	—	0対100	2.1×10 ⁴	未知から算出 し測定不能	ハ'ラインワックス(C)	58.0	9,710	3,860	3,080	0.949		
比較例3	アノナー15	—	ハブ'リット'樹脂(4)	52	100対0	2.6×10 ⁹	2.2×10 ⁴	ホ'リタールワックス	134.2	5,789,720	5,090	18,278	0.918		

【表 2】

	No.	定着温度領域		OHP透明性	耐ブローン性	がさつき度
		定着開始温度	オフセット発生温度			
実施例1	シートナ-1	110	220	75.9% ; A	A	30.2% ; A
実施例2	シートナ-2	115	210	68.2% ; B	A	30.7% ; A
実施例4	シートナ-4	120	225	67.3% ; B	A	31.6% ; A
実施例5	シートナ-5	110	190	73.8% ; A	B	31.8% ; A
実施例6	シートナ-6	115	220	66.9% ; B	B	31.8% ; A
実施例7	シートナ-7	130	200	65.3% ; B	A	32.3% ; B
実施例8	シートナ-8	135	205	63.8% ; B	A	32.7% ; B
実施例9	シートナ-9	140	210	62.1% ; B	A	33.1% ; B
実施例10	シートナ-10	125	205	61.9% ; B	B	33.3% ; B
実施例11	シートナ-11	110	185	60.8% ; B	B	33.7% ; B
実施例12	シートナ-12	120	180	60.3% ; B	B	33.2% ; B
実施例13	シートナ-1	110	220	75.0% ; A	A	30.4% ; A
実施例14	シートナ-1	110	215	74.9% ; A	A	30.5% ; A
比較例1	シートナ-13	120	165	47.8% ; D	D	37.3% ; D
比較例2	シートナ-14	135	165	45.3% ; D	E	38.5% ; E
比較例3	シートナ-15	150	165	35.3% ; E	C	39.2% ; E

【図面の簡単な説明】

【 0 2 0 9 】

【図 1】本発明に使用する表面改質装置の一例を示す概略図である。

【図 2】図 1 に示す分散ロータ及びその上に設けられる角型ディスクの配置を示す図である。

【図 3】本発明に用いられる画像形成装置の一例の構造を概略的に示す図である。

【図 4】本発明に用いられる定着装置の一例を示す概略図である。

【図 5】本発明に用いられる定着装置の他の例を示す概略図である。

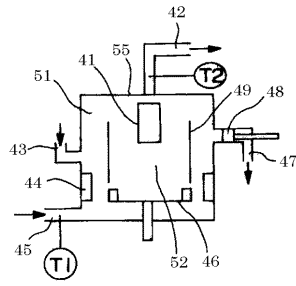
10

20

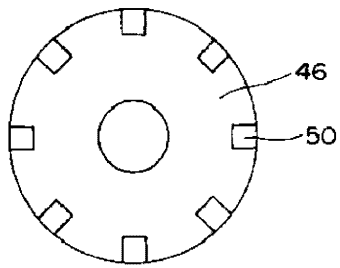
30

40

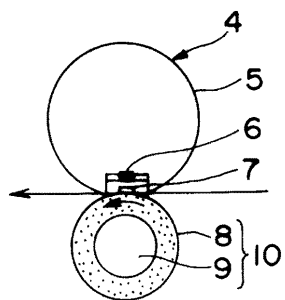
【図 1】



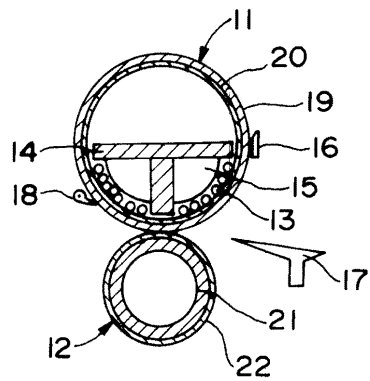
【図 2】



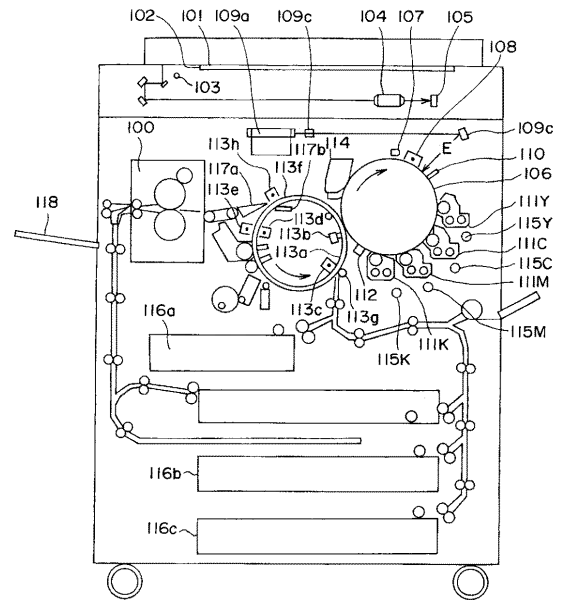
【図 4】



【図 5】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 G 0 3 G 15/20 5 0 5
 G 0 3 G 15/20 5 1 0

(72)発明者 栢 孝明
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 飯田 育
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 菅原 庸好
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 堀田 洋二郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 上滝 隆晃
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 藤川 博之
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 小堀 尚邦
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 石上 恒
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 谷川 博英
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 市川 泰弘
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 江口 州志

(56)参考文献 特開平11-282198(JP,A)
 特開平11-202557(JP,A)
 特開平04-085549(JP,A)
 特開2001-175029(JP,A)
 特開2002-091084(JP,A)
 特開2002-221813(JP,A)
 特開2001-312161(JP,A)
 特開2000-187407(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8
 G 0 3 G 9 / 0 8 7
 G 0 3 G 9 / 0 9 7
 G 0 3 G 1 5 / 2 0