

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4662475号  
(P4662475)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	
			G03G	9/08	331
			G03G	9/08	381

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-66134 (P2006-66134)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成18年3月10日 (2006.3.10)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2007-241088 (P2007-241088A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成19年9月20日 (2007.9.20)	(74) 代理人	100105681
審査請求日	平成20年12月22日 (2008.12.22)		弁理士 武井 秀彦
		(74) 代理人	100119437
			弁理士 吉村 康男
		(72) 発明者	杉山 恒心
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		審査官	福田 由紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスを含有するトナーにおいて、ワックスがトナー1粒子中に1つのドメインとなって存在し、かつ中心部に内包されており、

トナーの100における貯蔵弾性率  $G' (100)$  が  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa) であり、

トナーの150における貯蔵弾性率  $G' (150)$  が  $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$  (Pa) であり、

トナーの150における貯蔵弾性率  $G' (150)$  とトナーの200における貯蔵弾性率  $G' (200)$  の比  $G' (150) / G' (200)$  が  $0.5 \sim 2$  であり、

$\tan \delta = 1$  となる温度  $T ( )$  が、 $110 < T < 130$  であり、かつ、 $T - 10 ( )$  において  $\tan \delta > 1$ 、 $T + 10 ( )$  において  $\tan \delta < 1$  を満たすことを特徴とする

静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記トナーの結着樹脂が、ポリエステル系樹脂であ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。

【請求項3】

前記ポリエステル樹脂が、少なくとも非架橋成分と架橋成分を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

10

20

## 【請求項 4】

少なくとも結着樹脂又はその前駆体若しくはモノマーと、ワックスとを含むトナー材料の油性相を、水系媒体中で液滴状に分散してなる O/W 型分散液中で造粒されたトナー粒子から基本的にな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静電荷現像用トナー。

## 【請求項 5】

前記トナー材料の油性相は、ワックスを加熱溶解させた後、析出させたものであることを特徴とする請求項 4 に記載の静電荷現像用トナー。

## 【請求項 6】

前記ポリエステル樹脂は、ウレア変性ポリエステルを含むものであり、該ウレア変性ポリエステルは、架橋及び/または伸長して得られたものであることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の静電荷現像用トナー。

10

## 【請求項 7】

前記ワックスの含有量が全トナーの 5 ~ 30 重量%であ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静電荷現像用トナー。

## 【請求項 8】

前記ワックスが、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスのいずれか一つを含んでい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静電荷現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐ホットオフセット性と低温定着性とを両立させ、接触相手を汚染し難い静電荷現像用トナーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

(離型剤の分散状態)

トナーにワックスなどの定着離型材料を添加して、定着でのオフセットを防止することが知られているが、ワックスの特性やトナー中での分散状態が不適切な場合には、現像ユニット内での長期使用により、トナー表面からワックスが脱離したり、染み出す等の現象が発生し、二成分現像剤においては、キャリア表面への汚染等が発生することで、トナーの帯電特性を悪化させ、また、一成分現像剤においては、現像ローラーや、トナーを薄層化させるためにブレードなどに融着して、トナーの均一な現像を阻害する場合が多い。

30

## 【0003】

従来の混練粉砕法により得られるトナーは、一般的には、不定形で、その粒径分布はブロードで、流動性が低く、転写性が低く、定着エネルギーが高く、トナー粒子間で帯電量が不均一で、帯電安定性が低いと云う問題点があった。特に定着においては、粉砕法で作製された混練粉砕型のトナーは粉砕が離型剤(ワックス)の界面で割れるため表面に多く存在するので離型効果が出やすくなる一方、キャリアや感光体、さらにブレードへの付着が起こりやすく、性能としては不満足のものであった。

40

## 【0004】

一方、混練粉砕法による前記トナーの問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この方法は、粉砕工程が含まれていないため、そのトナーの製造には練り工程及び粉砕工程が必要でなく、エネルギーの節約、生産時間の短縮、製品収率の向上等のコスト削減の寄与が大きい。また、このような重合法により得られる重合トナー粒子における粒度分布も、粉砕法によるトナーの粒度分布に比べてシャープな分布の形成が容易である上、ワックスの内包化も容易で、トナーの流動性を大きく向上させることもできる。また、球形トナーを得ることも容易である。

しかし、重合法によるトナーには未だ解消されていない課題も多い。

## 【0005】

50

## (懸濁重合トナー)

懸濁重合法は、重合性単量体および重合開始剤と着色剤などのトナー組成物を、分散剤の存在する水系媒体中に懸濁した後、重合させることによってトナー粒子を得る方法である。この製造方法では、実質的にスチレンモノマーとアクリルモノマーの重合反応によって結着樹脂を生成するが、この方法は分子量制御が困難であるため、定着特性すなわち低温定着性・耐ホットオフセット性・定着時の離型剤の染み出し性と、画像の光沢性などを同時に満足させるための樹脂の粘弾性設計が困難であるという問題がある。また、スチレンモノマーやアクリルモノマーが人体に対して有害であることも問題である。特許文献1(特開2005-148455号公報)、特許文献2(特開2004-333841号公報)、特許文献3(特許第3308918号公報)、特許文献4(特開平10-171156号公報)、特許文献5(特開平10-282822号公報)は適宜トナーの粘弾性特性を規定しているが、いずれもフルカラーで要求される画像光沢性と定着特性を同時に十分に満足するものではない。

10

## 【0006】

さらに、この製造方法はワックスをトナー中で微細に分散させる手段を有しないため、得られるトナーは、ワックスを微分散せずに内包化しており、外殻が結着樹脂で内殻がワックスのコア-シェル構造を形成する。そのため、トナーを実機に使用したときに、ワックスの感光体等への付着は低減されるものの、トナーの定着性については、ワックスが粒子界面状に存在する粉碎法に比べて、内包化されている分、ワックスがトナー表面に染み出にくい。従って、ワックスの染み出しが充分に行なわれるような結着樹脂の適切な粘弾性設計をしないと、離型性が悪く定着効率の悪いトナー、すなわち消費電力に対しては不利なトナーとなってしまう。

20

## 【0007】

## (溶解懸濁トナー)

溶解懸濁法は、特許文献6(特許第3521659号公報)に開示されているように、結着樹脂としてのポリマーおよびトナー組成物を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものであり、重合反応を伴わない水中造粒法である。この方法は低温定着性や光沢性に優れるポリエステルを使用できる点において優れるが、トナー組成物を溶剤に分散または溶解させる工程において、高分子量樹脂あるいは架橋型樹脂を添加すると溶解しない、あるいは溶解しても液の粘度を増大させるため、トナーの生産性が著しく悪くなる。従って、高分子量樹脂あるいは架橋型樹脂を自由に使用することができないため、定着特性の制御が充分にできないという問題がある。

30

## 【0008】

また、特許文献7(特許第3225889号公報)、特許文献8(特許第3456372号公報)に記載されているように、得られるトナーはワックスを均一微分散している。そのため、懸濁重合法により得られるワックス内包トナーとは異なり、トナー表面に露出するワックスが部分的に存在し、粉碎トナーの如く離型効果が出やすくなる一方、キャリアや感光体、さらにブレードへの付着に対する余裕度が小さい。

また、ワックスの染み出しが効果的に起こらなかった場合、紙やOHPなどへの定着後もトナー層中にワックスドメインが残存することとなり、画像中に入射した光の散乱が増大し、紙上の色再現性やOHPの透明性が悪化するという問題がある。光の散乱はワックス-樹脂界面で起こるので、ワックス分散径が小さいほど界面の面積が増え、光の散乱には不利となる。

40

## 【0009】

以上のことより、定着時にワックスの染み出しが充分に行なわれるという前提条件があれば、トナー中でのワックスは懸濁重合トナーの如く、トナー中心部に内包している形態が好ましいと考えられる。

【特許文献1】特開2005-148455号公報

【特許文献2】特開2004-333841号公報

50

【特許文献3】特許第3308918号公報  
 【特許文献4】特開平10-171156号公報  
 【特許文献5】特開平10-282822号公報  
 【特許文献6】特許第3521659号公報  
 【特許文献7】特許第3225889号公報  
 【特許文献8】特許第3456372号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、ワックスによる感光体・キャリア・ブレード等の汚染性と、定着時の離型性を同時に満足させるトナーを提供することであり、かつ、画像の色再現性、OHPの透明性に優れたトナーを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

ワックスによる感光体・キャリア・ブレード等の汚染性という課題に対しては、ワックスを完全に内包化して外殻が結着樹脂で内殻がワックスのコア・シェル構造を形成させればよい。

しかし、定着時にワックスが十分に染み出さないと、定着時の離型性を発揮できないばかりか、定着後のトナー層にワックスが残存して、紙上の色再現性やOHPの透明性が悪化してしまう。

20

そこで、ワックスを染み出すのに効果的で、かつ低温定着性・耐ホットオフセット性にも優れたような、樹脂の粘弾性特性を見出した。

【0012】

即ち、上記課題は、以下の本発明によって解決される。

(1)「少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスを含有するトナーにおいて、ワックスがトナー1粒子中に1つのドメインとなって存在し、かつ中心部に内包されており、

トナーの100における貯蔵弾性率 $G'$ (100)が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ (Pa)であり、

トナーの150における貯蔵弾性率 $G'$ (150)が $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$ (Pa)であり、

30

トナーの150における貯蔵弾性率 $G'$ (150)とトナーの200における貯蔵弾性率 $G'$ (200)の比 $G'(150)/G'(200)$ が0.5~2であり、

$\tan \delta = 1$ となる温度 $T$ ( )が、 $110 < T < 130$ であり、かつ、 $T - 10$ ( )において $\tan \delta > 1$ 、 $T + 10$ ( )において $\tan \delta < 1$ を満たすことを特徴とする

静電荷像現像用トナー」、

(2)「前記トナーの結着樹脂が、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記第(1)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

(3)「前記ポリエステル樹脂が、少なくとも非架橋成分と架橋成分を有することを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

40

(4)「少なくとも結着樹脂又はその前駆体若しくはモノマーと、ワックスとを含むトナー材料の油性相を、水系媒体中で液滴状に分散してなるO/W型分散液中で造粒されたトナー粒子から基本的になることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(5)「前記トナー材料の油性相は、ワックスを加熱溶解させた後、析出させたものであることを特徴とする前記第(4)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

(6)「前記ポリエステル樹脂は、ウレア変性ポリエステルを含むものであり、該ウレア変性ポリエステルは、架橋及び/または伸長して得られたものであることを特徴とする前記第(4)項または第(5)項に記載の静電荷像現像用トナー」

(7)「前記ワックスの含有量が全トナーの5~30重量%であることを特徴とする前記

50

第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、  
 (8)「前記ワックスが、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスのいずれか一つを含んでいることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」

【発明の効果】

【0013】

本発明により、ワックスによる感光体等への汚染性と、良好な定着特性を同時に満足し、かつ、画像の色再現性、OHP透明性にも優れるトナーが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

10

(ワックスの分散状態)

本発明のトナーは、ワックスがトナー1粒子中に1つのドメインとなって存在し、かつ中心部に内包されている。この分散状態は、以下の方法により確認することができる。

トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100 $\mu$ mに超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡(TEM:日立社製H-9000H)により倍率10000倍で観察を行ない、写真撮影し、この写真を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察できる。

ここで、「ワックスがトナー1粒子中に1つのドメインとなって存在する」ことの定義は以下の通りである。すなわち、TEMにより観察されるトナー断面のうち、トナー断面の長径が「トナーの体積平均粒径 $\pm 0.5\mu$ m」である任意のトナー粒子10個観察したときに、ワックスドメインを1個のみ含有するトナー粒子が9個以上であることを意味する。

20

また、「中心部に内包されている」ことの定義は以下の通りである。すなわち、TEMにより観察されるトナー断面のうち、トナー断面の長径が「トナーの体積平均粒径 $\pm 0.5\mu$ m」である任意のトナー粒子10個観察したときに、トナー表面から0.5 $\mu$ mまでの表層部にはワックスが存在していないトナー粒子が9個以上であることを意味する。

【0015】

(トナーの粘弾性特性)

本発明のトナーは、少なくともバインダ樹脂、着色剤、ワックスとを含んで構成されるトナーであって、以下のような粘弾性特性を有することを特徴とする。

30

(1)トナーの100における貯蔵弾性率 $G'(100)$ が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ (Pa)

低温定着性およびワックス染み出しのし易さの指標であり、 $1.0 \times 10^3$ より小さいと定着性、光沢に問題はないものの、トナーの耐熱保存性を満足しない。 $1.0 \times 10^4$ より大きいとワックスの染み出しに十分な溶融特性を得られない。

(2)トナーの150における貯蔵弾性率 $G'(150)$ が $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$ (Pa)

低温定着性、耐ホットオフセット性の指標であり、 $1.0 \times 10^2$ より小さいと耐ホットオフセット性が充分でない。 $1.0 \times 10^3$ より大きいと低温定着性が充分でない。

(3)トナーの150における貯蔵弾性率 $G'(150)$ とトナーの200における貯蔵弾性率 $G'(200)$ の比 $G'(150)/G'(200)$ が0.5~2

40

耐ホットオフセット性の指標であり、2より大きいと耐ホットオフセット性が充分でない。

(4) $\tan \delta = 1$ となる温度を $T(\quad)$ としたとき、 $110 < T < 130$ 、かつ $T(\quad)$ 以下では常に $\tan \delta > 1$ 、 $T(\quad)$ 以上では常に $\tan \delta < 1$ である

ワックス染み出しのし易さの指標であり、 $\tan \delta$ が1より大きい領域でワックスが染み出しやすい。

【0016】

トナーの粘弾性特性は、HAAKE製RheoStressRS50を用い、20mmの平行プレートにサンプル1gを固定し、周波数1Hz、温度70~210、昇温

50

速度 3 / min で測定することにより求められる。

【 0 0 1 7 】

( 結着樹脂 )

本発明のトナーの結着樹脂としては、ポリエステルが好適に用いられる。

( ポリエステル )

ポリエステルは、多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物との重縮合反応によって得られる。

多価アルコール化合物 ( P O ) としては、2 価アルコール ( D I O ) および 3 価以上の多価アルコール ( T O ) が挙げられ、( D I O ) 単独、または ( D I O ) と少量の ( T O ) との混合物が好ましい。2 価アルコール ( D I O ) 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 ~ 1 2 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 ~ 1 2 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上の多価アルコール ( T O ) 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 P A、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。

【 0 0 1 8 】

多価カルボン酸 ( P C ) としては、2 価カルボン酸 ( D I C ) および 3 価以上の多価カルボン酸 ( T C ) が挙げられ、( D I C ) 単独、および ( D I C ) と少量の ( T C ) との混合物が好ましい。2 価カルボン酸 ( D I C ) としては、アルケンジカルボン酸 ( 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 ~ 2 0 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8 ~ 2 0 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上の多価カルボン酸 ( T C ) としては、炭素数 9 ~ 2 0 の芳香族多価カルボン酸 ( 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、多価カルボン酸 ( P C ) 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) を用いて多価アルコール ( P O ) と反応させてもよい。

【 0 0 1 9 】

多価アルコール ( P O ) と多価カルボン酸 ( P C ) の比率は、水酸基 [ O H ] とカルボキシル基 [ C O O H ] の当量比 [ O H ] / [ C O O H ] 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. 0 2 / 1 である。

【 0 0 2 0 】

多価アルコール ( P O ) と多価カルボン酸 ( P C ) の重縮合反応は、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、1 5 0 ~ 2 8 0 に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。ポリエステルの水酸基価は 5 以上であることが好ましく、ポリエステルの酸価は通常 1 ~ 3 0、好ましくは 5 ~ 2 0 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには記録紙への定着時、記録紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する

10

20

30

40

50

。しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性、特に環境変動に対し悪化傾向がある。

また、重量平均分子量1万～40万、好ましくは2万～20万である。重量平均分子量が1万未満では、耐オフセット性が悪化するため好ましくない。また、40万を超えると低温定着性が悪化するため好ましくない。

【0021】

ポリエステルには、上記の重縮合反応で得られる未変性ポリエステルの他に、ウレア変性のポリエステルが好ましく含有される。ウレア変性のポリエステルは、上記の重縮合反応で得られるポリエステルの末端のカルボキシル基や水酸基等多価イソシアネート化合物(PIC)とを反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)を得、これとアミン類との反応により分子鎖が架橋及び/又は伸長されて得られるものである。

10

【0022】

多価イソシアネート化合物(PIC)としては、脂肪族多価イソシアネート(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(2,2',6,6'-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど);イソシアネート類;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。

20

【0023】

多価イソシアネート化合物(PIC)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の水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0024】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中の多価イソシアネート化合物(PIC)構成成分の含有量は、通常0.5～40wt%、好ましくは1～30wt%、さらに好ましくは2～20wt%である。0.5wt%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、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

30

【0025】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中の1分子当たり含有されるイソシアネート基は、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、ウレア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。

【0026】

次に、ポリエステルプレポリマー(A)と反応させるアミン類(B)としては、2価アミン化合物(B1)、3価以上の多価アミン化合物(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、および(B1)～(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

40

【0027】

2価アミン化合物(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど);脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど);および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

3価以上の多価アミン化合物(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレン

50

テトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

(B1) ~ (B5) のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 (B1) ~ (B5) のアミン類とケトン類 (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) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、(B1) および (B1) と少量の (B2) の混合物である。

10

#### 【0028】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NHx] の当量比 [NCO] / [NHx] 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] / [NHx] が 2 を超えたり 1/2 未満では、ウレア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。

#### 【0029】

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有してもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 100/0 ~ 10/90 であり、好ましくは 80/20 ~ 20/80、さらに好ましくは、60/40 ~ 30/70 である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

20

#### 【0030】

ウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) 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留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで 40 ~ 140 にて、これに多価イソシアネート (PIC) を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得る。さらにこの (A) にアミン類 (B) を 0 ~ 140 にて反応させ、ウレア変性ポリエステルを得る。

30

#### 【0031】

(PIC) を反応させる際、及び (A) と (B) を反応させる際には、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 (PIC) に対して不活性なものが挙げられる。

#### 【0032】

また、ポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との架橋及び / 又は伸長反応には、必要により反応停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

40

#### 【0033】

ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万 ~ 100 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。ウレア変性ポリエステル等の数平均分子量は、先の未変性ポリエステル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

50

量でよい。ウレア変性ポリエステルを単独で使用する場合は、その数平均分子量は、通常2000～20000、好ましくは2000～10000、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。

【0034】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを併用することで、低温定着性およびフルカラー画像形成装置に用いた場合の光沢性が向上するので、ウレア変性ポリエステルを単独で使用するよりも好ましい。なお、未変性ポリエステルはウレア結合以外の化学結合で変性されたポリエステルを含んでも良い。

【0035】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは、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、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは類似の組成であることが好ましい。

【0036】

また、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとの重量比は、通常20/80～95/5、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは75/25～95/5、特に好ましくは80/20～93/7である。ウレア変性ポリエステルの重量比が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。

【0037】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルを含むバインダー樹脂のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、通常45～65、好ましくは45～60である。45未満ではトナーの耐熱性が悪化し、65を超えると低温定着性が不十分となる。

また、ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、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。

【0038】

(トナーの製造方法)

次に、トナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

【0039】

(1) 着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー、離型剤を有機溶媒中に分散させトナー材料液(油性相)を作る。

有機溶媒は、沸点が100未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。

【0040】

前記トナー材料液は、少なくとも前記ワックスが前記油性相中に分散されてなる。前記ワックスの分散粒子の体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、本発明においては、トナー1粒子中にワックスが1つのドメインとして存在することを特徴とするので、0.6～3μmが好ましい。該ワックスの分散粒子の体積平均粒径が0.6μm未満であると、離型性能が十分に得られないことがあり、3μmを超えると、トナー粒子間のワックスの均一分散性が悪化することがある。すなわち、

10

20

30

40

50

ワックスを含有しない粒子が発生しやすくなる。

ワックスの分散方法としては、有機溶剤に加熱溶解させた後に冷却して析出させる方法が採用される。

ワックス分散液に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径(D<sub>v</sub>)は、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置(「LA-920」;堀場製作所社製)により測定される。

#### 【0041】

(2) トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール(メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。ここで、本発明における「油性相」や「水系媒体」は、相対的なものであり、したがって、トナー材料液中には水分が含まれないというものではなく、一方、水系媒体もアルコールやアセトンやTHF等の有機溶媒を、当然、混在していてもよい。

#### 【0042】

また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0043】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-[ $\alpha$ -フルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>)オキシ]-1-アルキル(C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>)スルホン酸ナトリウム、3-[ $\alpha$ -フルオロアルカノイル(C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C<sub>11</sub>~C<sub>20</sub>)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C<sub>7</sub>~C<sub>13</sub>)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0044】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A

10

20

30

40

50

、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0045】

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

10

【0046】

樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が10~90%の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子1μm、及び3μm、ポリスチレン微粒子0.5μm及び2μm、ポリ(スチレン アクリロニトリル)微粒子1μm、商品名では、PB-200H(花王社製)、SGP(総研社製)、テクノポリマーSB(積水化成工業社製)、SGP-3G(総研社製)、ミクロパール(積水ファインケミカル社製)等がある。

また、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等の無機化合物分散剤も用いることができる。

20

【0047】

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、シヤノアクリル酸、シヤノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

30

40

【0048】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。この中でも、分散体の粒

50

径を2～20 μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000 rpm、好ましくは5000～20000 rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。

【0049】

(3) 乳化液の作製と同時に、アミン類(B)を添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)との反応を行なわせる。

この反応は、分子鎖の架橋及び/又は伸長を伴う。反応時間は、ポリエステルプレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)との反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150、好ましくは40～98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

10

【0050】

(4) 反応終了後、乳化分散体(反応物)から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、脱溶媒を行なうことでトナー母体粒子が作製できる。

トナー粒子中のワックスドメインを中心付近に内包させ、トナー1粒子中に複数のドメインが存在する場合にはそれらを融着させるためには、脱溶剤の後、系の温度をワックス融点より高い温度にして適切な時間熟成させるとよい。

20

また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0051】

(5) 上記で得られたトナー母体粒子に、必要に応じて荷電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。

荷電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行なわれる。

30

これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得ることができる。さらに、有機溶媒を除去する工程で強い攪拌を与えることで、真球状からラクビーボール状の間の形状を制御することができ、さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間に制御することができる。

【0052】

(ワックス)

前記ワックスとしては、前記油系媒体中に分散可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、長鎖炭化水素、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、長鎖炭化水素が好ましい。

40

前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、サゾールワックス等が挙げられる。これらの中でも、低温定着性の向上の点で、低融点を有するパラフィンワックスが好ましい。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、等が挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、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等が挙げられる。前記ポリアルカノール

50

ルエステルとしては、例えば、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等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリルアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

#### 【0053】

(着色剤)

着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミユウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミユウムレッド、カドミユウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、プリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

#### 【0054】

着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0055】

(荷電制御剤)

荷電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、

10

20

30

40

50

アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、4級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。このうち、特にトナーを負極性に制御する物質が好ましく使用される。

10

## 【0056】

荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2~5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、荷電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

20

## 【0057】

(外添剤)

トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤を用いることができる。本発明において、「トナー粒子から基本的になる」とは、このような外添剤の使用を排除するものでないことを意味している。外添剤としては、無機微粒子が好ましく用いられる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5wt%であることが好ましく、特に0.01~2.0wt%であることが好ましい。

30

## 【0058】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。中でも、流動性付与剤としては、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子を併用するのが好ましい。特に両微粒子の平均粒径が $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下のものを使用して攪拌混合を行った場合、トナーとの静電力、ファンデルワールス力は格段に向上することより、所望の帯電レベルを得るために行われる現像装置内部の攪拌混合によっても、トナーから流動性付与剤が脱離することなく、ホタルなどが発生しない良好な画像品質が得られて、さらに転写残トナーの低減が図られる。

40

## 【0059】

酸化チタン微粒子は、環境安定性、画像濃度安定性に優れている反面、帯電立ち上がり特性の悪化傾向にあることより、酸化チタン微粒子添加量がシリカ微粒子添加量より多くなると、この副作用の影響が大きくなることが考えられる。

しかし、疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の添加量が0.3~1.5wt%の範囲では、帯電立ち上がり特性が大きく損なわれず、所望の帯電立ち上がり特性が得られ、すなわち、コピーの繰り返しを行っても、安定した画像品質が得られる。

50

## 【実施例】

## 【0060】

<トナーの製造例1>

( [ 微粒子分散液1 ] の調製 )

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30:三洋化成工業社製)11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、3800回転/分で30分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し4時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部を加え、75℃で6時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液1]を得た。[微粒子分散液1]をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-920:堀場製作所製)で測定した体積平均粒径は、110nmであった。[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。樹脂分のTgは58℃であり、重量平均分子量は13万であった。

10

## 【0061】

( [ 水相1 ] の調製 )

水990部、[微粒子分散液1]83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.3%水溶液(エレミノールMON-7:三洋化成工業製)37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

20

## 【0062】

( [ 低分子ポリエステル1 ] の合成 )

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物206部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物509部、テレフタル酸200部、無水トリメリット酸41部、アジピン酸44部及びジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧下230℃で7時間重縮合し、さらに10~15mmHgの減圧下で5時間反応して[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量3300、重量平均分子量6900、ピーク分子量3800、Tg43℃、酸価24であった。

30

## 【0063】

( [ 中間体ポリエステル1 ] の合成 )

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、プロピレングリコール463部、テレフタル酸657部、無水トリメリット酸96部、及びチタントトラプトキシド2部を入れ、常圧下230℃で8時間重縮合し、さらに10~15mmHgの減圧下で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、重量平均分子量28000、Tg36℃、酸価0.5、水酸基価16.5であった。

## 【0064】

( [ プレポリマー1 ] の合成 )

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]413部、イソホロンジイソシアネート87部、酢酸エチル500部を入れ、100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。

40

## 【0065】

[ ケチミンの合成 ]

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で4時間半反応を行ない、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は417であった。

## 【0066】

( マスターバッチの合成 )

水1200部、カーボンブラック(Printex60:デグサ製)540部、[低分子ポリエステル1]1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、

50

混合物を2本ロールを用いて130 で1時間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0067】

[油性相の作製]

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナバワックス(RN-05:セラリカ野田社製)500部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80 に昇温し、80 のまま5時間保持した後、1時間で30 に冷却した。次いで、容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ピーズミル(ウルトラビスコムル:アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、1パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記条件のピーズミルで2パスし、[顔料・ワックス分散液1]を得た。[顔料・ワックス分散液1]の固形分濃度は50%であった。

【0068】

([乳化]~[脱溶剤])

[顔料・ワックス分散液1]749部、[プレポリマー1]115部、[ケチミン化合物]2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5000rpmで2分間攪拌した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13000rpmで25分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30 で7時間脱溶剤した後、90 で7時間熟成を行ない、[分散スラリー1]を得た。

【0069】

(洗浄~乾燥)

[分散スラリー1]100部を減圧濾過した後、

(I): 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過した。

(II): (I)の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、減圧濾過した。

(III): (II)の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過した。

(IV): (III)の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行ない、[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45 で48時間乾燥し、目開き75µmメッシュで篩い、[トナー母体粒子1]を得た。その後、[トナー母体粒子1]100部に疎水性シリカ1部と、疎水酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合して[トナー1]を得た。

【0070】

<トナーの製造例2>

トナーの製造例1において、油相の作製の工程を以下の条件に変更した以外は製造例1と同様にして[トナー2]を得た。

(油相の作製)

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、[低分子ポリエステル1]378部、パラフィンワックス(HNP-11:日本精製)500部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80 に昇温し、80 のまま5時間保持した後、1時間で30 に冷却した。次いで、容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液2]を得た。

[原料溶解液2]1324部を容器に移し、ピーズミル(ウルトラビスコムル:アイメ

10

20

30

40

50

ックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記条件のビーズミルで2パスし、[顔料・ワックス分散液2]を得た。[顔料・ワックス分散液2]の固形分濃度は50%であった。

#### 【0071】

<トナーの製造例3>

トナーの製造例2において、乳化～脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は製造例1と同様にして[トナー3]を得た。

(乳化～脱溶剤)

[顔料・ワックス分散液2]867部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5000rpmで2分間攪拌した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13000rpmで25分間混合し[乳化スラリー3]を得た。攪拌棒及び温度計をセットした容器に、[乳化スラリー3]を投入し、30℃で7時間脱溶剤した後、90℃で7時間熟成を行ない、[分散スラリー3]を得た。

#### 【0072】

<比較トナーの製造例4>

水900gにリン酸三カルシウム3部を添加し、TKホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて10000rpmで攪拌し、水系媒体を作製した。

次に、スチレン160部、n-ブチルアクリレート40部、カーボンブラック(Pri n t e x 60:デグサ製)16部、サリチル酸アルミニウム化合物(ボントロンE-88:オリエント化学社製)4部、飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキシド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、Tg=65、Mw=10000)20部、パラフィンワックス(HNP-11:日本精製)30部、ジビニルベンゼン0.6部を入れ、60℃に加温してTKホモミキサーを用いて9000rpmにて均一溶解、分散して重合性単量体組成物を得た。

これに、イソパラフィン系溶剤と混合することにより得られた重合開始剤(パーブチルPV:日本油脂社製)6部を添加して均一に溶解、分散させた。次いで反応容器中の前記水系媒体中に投入し、60℃、窒素雰囲気下において、TKホモミキサーを用いて6000rpmで攪拌し、造粒した。

その後、プロペラ式攪拌装置に移して攪拌しつつ、2時間で70℃に昇温し、4時間後、昇温速度40℃/Hrで80℃に昇温し、5時間反応させた。重合反応終了後に冷却し、希塩酸を添加して分散剤を溶解した。その後、固液分離し、スラリーの10倍の水量で洗浄し、濾過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー母体粒子を得た。

その後、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合して[トナー4]を得た。

#### 【0073】

<比較トナーの製造例5>

トナーの製造例2において、プレポリマー1を以下により得られるプレポリマー2に変更すること以外は製造例2と同様にして[トナー5]を得た。

(中間体ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧下230℃で7時間重縮合し、さらに10~15mmHgの減圧下で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]数平均分子量3400、重量平均分子量11000、ピーク分子量3000、Tg52℃、酸価1、水酸基価52であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]413部、イソホロンジイソシアネート87部、酢酸エチル500部を入れ、100

10

20

30

40

50

で5時間反応し、[プレポリマー2]を得た。

【0074】

<比較トナーの製造例6>

比較トナーの製造例5において、油相の作製の工程における、原材料溶解液のビーズミルパス回数を1パスから3パスに変更した以外は製造例5と同様にして[トナー6]を得た。

【0075】

<比較トナーの製造例7>

トナーの製造例3において、油相の作製の工程における、原材料溶解液のビーズミルパス回数を1パスから3パスに変更した以外は製造例3と同様にして[トナー7]を得た。

10

【0076】

<評価項目>

(定着特性)

リコー製 *imagio Neo C385* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙(リコー製 *タイプ6200* 及び *NBS* リコー製複写印刷用紙<*135*>)にベタ画像で、 $0.8 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像される様に調整を行ない、定着装置40にて定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でホットオフセットおよび巻き付きの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られ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定着下限温度とした。

20

【0077】

(汚染性)

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。がフィルミングがなく、はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフィルミングがある。

【0078】

(ヘイズ度)

リコー製カラー複写機 *プリテール550* を用いて、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像されるように調整を行ない、転写紙としてリコー製の *OHP* シート( *タイプPPC-DX* )を用い、定着装置のパネ圧を高めニップ幅が1.6倍になるように改造し、定着ローラ表面温度が160 のとき *OHP* モードで画像を出力し、ヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューター *HGM-2DP* 型により測定した。

30

このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、*OHP* シートを用いた場合の発色性が良好なものとなるとともに、積層されたトナーの下層の発色が良好となり、色再現範囲の広い画像が得られる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30%以下が好ましく、特に20%以下である場合が好ましい。

評価ランクは以下の通りである。

10%以下:

10~15%:

15~20%:

20~25%: ×

25%以上: ××

40

表1、2にトナー特性、表3に評価結果を示す。

【0079】

【表 1】

	トナー	レジン	プレポリマー	WAX	分散状態
実施例 1	1	Pes (架橋+非架橋)	1	カルナバ	中心ドメイン
実施例 2	2	Pes (架橋+非架橋)	1	パラフィン	中心ドメイン
実施例 3	3	Pes (非架橋のみ)	なし	パラフィン	中心ドメイン
比較例 1	4	St-Ac	—	パラフィン	中心ドメイン
比較例 2	5	Pes (架橋+非架橋)	2	パラフィン	中心ドメイン
比較例 3	6	Pes (架橋+非架橋)	2	パラフィン	微分散
比較例 4	7	Pes (非架橋のみ)	なし	パラフィン	微分散

10

【0080】

【表 2】

	トナー	G' (100°C) [Pa]	G' (150°C) [Pa]	G' (150°C)/ G' (200°C)	tan δ=1となる 温度T(°C)	T-10(°C) のtan δ	T+10(°C) のtan δ
実施例 1	1	$8.0 \times 10^3$	$7.1 \times 10^2$	1.2	120	1.3	0.81
実施例 2	2	$8.3 \times 10^3$	$6.8 \times 10^2$	1.1	120	1.24	0.65
実施例 3	3	$5.4 \times 10^3$	$6.6 \times 10^2$	1.1	125	1.15	0.57
比較例 1	4	$3.0 \times 10^5$	$3.5 \times 10^3$	1.1	115	1.03	0.82
比較例 2	5	$3.6 \times 10^4$	$1.1 \times 10^3$	2.4	115	1.27	0.93
比較例 3	6	$2.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^3$	2.1	115	1.37	0.84
比較例 4	7	$3.9 \times 10^3$	$6.6 \times 10^2$	0.9	125	1.26	0.48

20

【0081】

【表 3】

	定着下限温度 (°C)	定着上限温度 (°C)	汚染性	へイズ度
実施例 1	120	190	○	○
実施例 2	120	200	○	○
実施例 3	115	180	○	◎
比較例 1	150	200	○	××
比較例 2	130	200	○	△
比較例 3	130	180	×	×
比較例 4	115	170	×	×

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-169336(JP,A)  
特開2002-189316(JP,A)  
特開平11-282198(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/08