

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年3月28日(28.03.2013)



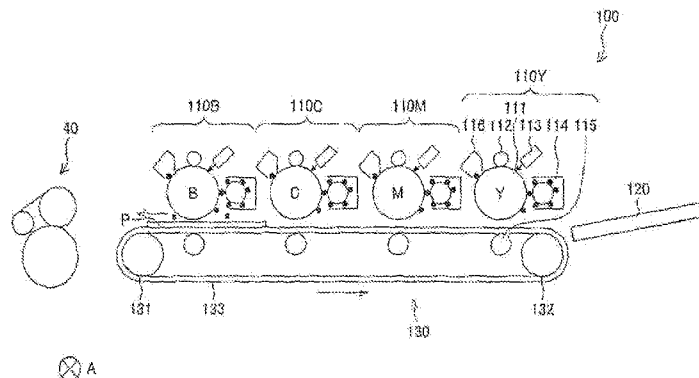
(10) 国際公開番号
WO 2013/042452 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) *G03G 9/097* (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068855
- (22) 国際出願日: 2012年7月25日(25.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-206332 2011年9月21日(21.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2番22号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 紀川 敬一
(KIKAWA, Keiichi), 澤井 正幸(SAWAI, Tadayuki),
椿 頼尚(TSUBAKI, Yoritaka), 三田村 啓吾(MIT-
AMURA, Keigo), 河野 友惟(KAWANO, Yui), 福岡
慎太郎(FUKUOKA, Shintaro).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外(NOGAWA, Shintaro et
al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満5丁目1
- 6-3 西天満ファイブビル 野河特許事務所
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND IMAGE FORMATION DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 電子写真用トナーおよびそれを用いた画像形成装置

[図1]



(57) Abstract: A toner for electrophotography which comprises a polyester resin as a binder resin, a coloring material, a release agent and a charge control agent as the essential components, wherein the polyester resin satisfies the following requirements: in the molecular weight distribution as determined by gel permeation chromatography, (1) the fraction of molecules having molecular weights of $1 \times 10^{6.0}$ or more is less than 1% and the fraction of molecules having molecular weights of $1 \times 10^{5.3}$ or more is less than 5%, (2) the fraction of molecules having molecular weights of $1 \times 10^{3.6}$ or less is less than 20%, and (3) the area formed by linking both ends of the half-width of the main peak is 70 to 82%; and further (4) the tetrahydrofuran-insoluble gel content is less than 5%, and (5) the glass transition temperature is 50 to 65°C.

(57) 要約:

[続葉有]



少なくとも結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含み、前記ポリエステル樹脂が、次の条件：ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定される分子量分布において、（１）分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が１％未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が５％未満であり、（２）分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が２０％未満であり、（３）メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が７０～８２％であり、かつ（４）テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が５％未満であり、（５）ガラス転移温度が５０℃以上６５℃以下である、を満たす電子写真用トナー。

明 細 書

発明の名称：電子写真用トナーおよびそれを用いた画像形成装置 技術分野

[0001] 本発明は、広い定着領域を確保しつつかつ光沢度に悪影響を及ぼさない電子写真用トナーおよびそれを用いた画像形成装置に関する。

背景技術

[0002] POD（プリントオンデマンド）は、IT時代の印刷方式として注目されるデジタル印刷技術であり、小ロット印刷や短納期に有利、バリエブル印刷が可能、1つのデータから通信機能を利用して複数の出力機（「画像形成装置」、「電子写真機」ともいう）を作動させる分散印刷が可能などの利点があり、その市場が拡大しつつある。

[0003] PODに対応する画像形成装置では高速出力（印刷）が要求され、ヒーローラと未定着画像の接触時間を短くする必要があることから、使用するトナーの性能は、素早く溶けかつホットオフセットに強いことが要求される。

また、上記の接触時間を可能な限り延ばしかつ省電力で瞬間的にトナーを加熱するために、ベルト定着方式が提案されている。但し、ベルト定着方式では、ローラ定着方式に比べて記録媒体である紙との剥離性が悪くなるために、トナーはよりホットオフセットに強い性能が要求される。

[0004] 一般的にトナーのホットオフセット性能を強化するためには、トナーの結着樹脂中に高分子量のゲル成分が添加されるが、定着画像の光沢度が著しく低下するという問題がある。

また、省電力化のため低温定着化が提案されているが、過度なトナーの低融点化は、トナーカートリッジ状態での輸送時における保存安定性および現像槽内でのシェアが掛かった状態でのトナーの耐久性の悪化を招くという問題がある。

以上のことから、高速出力の画像形成装置に使用されるトナーでは、ホットオフセットに強いこと、十分な光沢度を有すること、および保存安定性・

耐久性が高いことが要求される。

- [0005] 日本特開 2002-23419 号公報（特許文献 1）には、結着樹脂がゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定される分子量分布において、特定分子量にメインピークを有し、混練工程の機械的剪断エネルギーにより得られた特定分子量のサブピークもしくはショルダーを有し、特定量以下の特定の低分子量成分を有し、特定量以下のテトラヒドロフラン（THF）不溶解成分を有し、結着樹脂のガラス転移温度と特定分子量成分の含有量とが特定式を満足する電子写真用トナーが記載されている。そして、このような構成を有することにより、電子写真用トナーが、ベルト定着性、耐ホットオフセット性、保存性および生産性に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1：日本特開 2002-23419 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献 1 の先行技術では、定着画像の光沢度の低下について、また上記のように光沢度を低下させる要因である結着樹脂の高分子量成分を削減することについては検討されておらず、特許文献 1 による電子写真用トナーでは定着画像の高い光沢度は期待できない。また、特許文献 1 の先行技術では、トナーのホットオフセット性能を強化するために、テトラヒドロフラン（THF）不溶解成分を特定量以下にすることが記載されているが、これは定着画像の光沢度の向上とは逆行する真逆の考えである。
- [0008] 本発明は、広い定着領域および高い耐ホットオフセット性能を確保しつつかつ光沢度に悪影響を及ぼさない電子写真用トナーおよびそれを用いた画像形成装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、トナ

一の結着樹脂に特定のポリエステル樹脂を用いることにより、広い定着領域および高い耐ホットオフセット性能を確保しつつ光沢度に悪影響を及ぼさない電子写真用トナーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして、本発明によれば、少なくとも結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含み、前記ポリエステル樹脂が、次の条件：

ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定される分子量分布において、

(1) 分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が 1 % 未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が 5 % 未満であり、

(2) 分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が 20 % 未満であり、

(3) メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が 70 ~ 82 % であり、かつ

(4) テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が 5 % 未満であり、

(5) ガラス転移温度が 50 °C 以上 65 °C 以下である、

を満たす電子写真用トナーが提供される。

[0011] また、本発明によれば、上記の電子写真用トナーを用いた画像形成装置が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、広い定着領域を確保しつつ光沢度に悪影響を及ぼさない電子写真用トナーおよびそれを用いた画像形成装置を提供することができる。

[0013] また、本発明の電子写真用トナーは、

条件 (1) における分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が 0.5 % 未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が 2.5 % 未満である場合に、

条件 (2) における分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が、15 % 未満である場合に、

条件 (3) におけるメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が 78 ~ 82

%である場合に、

条件（４）におけるテトラヒドロフランに不溶なゲル成分が、２％未満である場合に、

条件（５）におけるガラス転移温度が、５５℃以上６０℃以下である場合に、

結着樹脂における重量平均分子量（ M_w ）が４４０００～５００００であり、数平均分子量（ M_n ）が４５００～５５００であり、それらの比 M_w/M_n が８～１０である場合に、

耐ホットオフセット性能を維持しながらより高い光沢度を実現することができる。

[0014] また、本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を機械的剪断力を付加して溶融混練することにより製造されることにより、離型剤が適度に分散され耐ホットオフセットに有効に働き、高分子量の樹脂の分子鎖切断が起き、光沢に悪影響を及ぼす分子量の樹脂から定着に有効でかつホットオフセットに強い分子量の樹脂に変換され、本発明の効果がさらに発揮される。

さらに、本発明の電子写真用トナーは、前記結着樹脂と、前記結着樹脂１００重量部に対してそれぞれ０．１～２０重量部の着色剤、０．２～２０重量部の離型剤および０．５～３重量部の帯電制御剤とを含む場合に、本発明の効果がさらに発揮される。

図面の簡単な説明

[0015] [図１]本発明の画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の電子写真用トナー（以下「トナー」ともいう）は、少なくとも結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含み、前記ポリエステル樹脂が、次の条件：

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により測定される分子量分布において、

- (1) 分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が 1 % 未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が 5 % 未満であり、
 - (2) 分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が 20 % 未満であり、
 - (3) メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が 70 ~ 82 % であり、かつ
 - (4) テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が 5 % 未満であり、
 - (5) ガラス転移温度が 50 °C 以上 65 °C 以下である、
- を満たすことを特徴とする。

すなわち、本発明のトナーは、結着樹脂に特定のポリエステル樹脂を用いることを特徴とする。

本発明において、ポリエステル樹脂の分子量に関する規定は、全てゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により測定される分子量分布に基づく。なお、GPC 測定については実施例において詳述する。

[0017] 特徴 (1) は、分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が 1 % 未満、好ましくは 0.5 % 未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が 5 % 未満、好ましくは 2.5 % 未満であることである。

すなわち、過度な高分子量成分の含有量を抑えることで、画像形成後における定着画像の光沢度の低下を抑えることができる。

各成分の含有量は 0 % であることが好ましい。分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分の下限は 1.5 % 程度である。

[0018] 具体的な分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分は、例えば、0.95 %、0.9 %、0.85 %、0.8 %、0.75 %、0.7 %、0.65 %、0.6 %、0.55 %、0.5 %、0.45 %、0.4 %、0.35 %、0.3 %、0.25 %、0.2 %、0.15 %、0.1 %、0.05 %、0.04 %、0.03 %、0.02 %、0.01 % である。

具体的な分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分は、例えば、4.9 %、4.5 %、4.0 %、3.5 %、3.0 %、2.5 %、2.0 %、1.5 %、1.0 %、0.9 %、0.8 %、0.7 %、0.6 %、0.5 %、0.4 %、0.3 %、0.2 %、0.1 % である。

[0019] 特徴（２）は、分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が２０％未満、好ましくは１５％未満であることである。

すなわち、過度な低分子量成分の含有量を抑えることで、低融点に起因するトナー同士の融着や負荷が掛かったときのトナーの耐久性を向上させることができる。

上記成分の含有量は、少ない方がよいが、メインピークと分子量が近いこともあり、少なくとも１０％程度は存在する。

[0020] 具体的な分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分は、例えば、１９．５％、１９％、１８．５％、１８％、１７．５％、１７％、１６．５％、１６％、１５．５％、１５％、１４．５％、１４％、１３．５％、１３％、１２．５％、１２％、１１．５％、１１％、１０．５％、１０％である。

[0021] 特徴（３）は、メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が７０～８２％、好ましくは７８～８２％、より好ましくは７９～８０％であることである。

すなわち、メインピーク付近の分子量の樹脂が定着可能温度域に対して重要な役割を担い、それ以外の分子量成分（低分子量および高分子量）の樹脂は、トナー耐久性を悪化させ、光沢度の低下を引き起こす。

したがって、メインピーク付近の分子量の樹脂が上記の範囲内であれば、トナーの耐久性を高め、光沢度の高い画像を形成できる。

メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が７０％未満では、定着画像の光沢度が低下することがある。一方、メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が８２％を超えると、トナーの耐ホットオフセット性が低下することがある。

[0022] 具体的なメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積は、例えば、７０％、７０．５％、７１％、７１．５％、７２％、７２．５％、７３％、７３．５％、７４％、７４．５％、７５％、７５．５％、７６％、７６．５％、７７％、７７．５％、７８％、７８．５％、７９％、７９．５％、８０％、８０．５％、８１％、８１．５％、８２％である。

[0023] 特徴（４）は、テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が５％未満、好まし

くは2%未満であることである。

すなわち、テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が多い程、ホットオフセットには強くなるが、定着画像の光沢度の著しい低下を引き起こすので、ゲル成分を5%未満に抑え、特徴(1)を満たすことにより、定着画像の高い光沢度を得ることができる。

上記成分の含有量は0%であることが好ましい。

[0024] 具体的なテトラヒドロフランに不溶なゲル成分は、例えば、4.9%、4.8%、4.7%、4.6%、4.5%、4.4%、4.3%、4.2%、4.1%、4%、3.9%、3.8%、3.7%、3.6%、3.5%、3.4%、3.3%、3.2%、3.1%、3%、2.9%、2.8%、2.7%、2.6%、2.5%、2.4%、2.3%、2.2%、2.1%、2%、1.9%、1.8%、1.7%、1.6%、1.5%、1.4%、1.3%、1.2%、1.1%、1%、0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%、0.1%である。

[0025] 特徴(5)は、ガラス転移温度が50℃以上65℃以下、好ましくは55℃以上60℃以下であることである。

結着樹脂のガラス転移温度が上記の範囲内にあることで、保存安定性や耐久性に強く、光沢度の高い定着画像を形成し得るトナーが得られる。

ガラス転移温度が50℃未満では、トナーの耐ホットオフセット性および保存性が低下することがある。一方、ガラス転移温度が65℃を超えると、定着画像の光沢度が低下することがある。

[0026] 具体的なガラス転移温度は、例えば、50℃、50.5℃、51℃、51.5℃、52℃、52.5℃、53℃、53.5℃、54℃、54.5℃、55℃、55.5℃、56℃、56.5℃、57℃、57.5℃、58℃、58.5℃、59℃、59.5℃、60℃、60.5℃、61℃、61.5℃、62℃、62.5℃、63℃、63.5℃、64℃、64.5℃、65℃である。

[0027] (1) トナー

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含み、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0028] (結着樹脂)

本発明のトナーの結着樹脂としてのポリエステル樹脂は、通常、2価のアルコール成分および3価以上の多価アルコール成分から選ばれる1種以上と、2価のカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸から選ばれる1種以上とを、公知の方法により縮重合反応もしくはエステル化、エステル交換反応により得られる。

縮重合反応における条件は、モノマー成分の反応性により適宜設定すればよく、また重合体が好適な物性になった時点で反応を終了させればよい。例えば、反応温度は170～250℃程度、反応圧力は5 mmHg～常圧程度である。

[0029] 2価のアルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)ー2,2ービス(4ー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)ー2,2ービス(4ー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)ー2,2ービス(4ー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)ーポリオキシエチレン(2.0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンなどのビスフェノール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ープロピレングリコール、1,3ープロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4ーブテンジオール、1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサジオール、1,4ー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などのジオール類；ビスフェノールA；ビスフェノールAのプロピレン付加物；ビスフェノールAのエチレン付加物；水素添加ビス

フェノールAなどが挙げられる。

- [0030] 3価以上の多価アルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、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、スクロース（蔗糖）、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などが挙げられる。

本発明においては、上記の2価のアルコール成分および3価以上の多価アルコール成分の1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0031] 2価のカルボン酸として、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチニルコハク酸、イソオクチルコハク酸およびこれらの酸無水物もしくは低級アルキルエステルなどが挙げられる。

- [0032] 3価以上の多価カルボン酸としては、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、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸およびこれらの酸無水物もしくは低級アルキルエステルなどが挙げられる。

本発明においては、上記の2価のカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸の1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0033] 本発明の結着樹脂としてのポリエステル樹脂は、上記のような条件を満たす分子量分布を有する。

好ましい重量平均分子量 (M_w) は44000～50000であり、好ましい数平均分子量 (M_n) は4500～5500であり、好ましいそれらの比 M_w/M_n は8～10である。

[0034] 具体的な重量平均分子量 (M_w) は、例えば、44000、44500、45000、45500、46000、46500、47000、47500、48000、48500、49000、49500、50000である。

具体的な数平均分子量 (M_n) は、例えば、4500、4550、4600、4650、4700、4750、4800、4850、4900、4950、5000、5050、5100、5150、5200、5250、5300、5350、5400、5450、5500である。

具体的な比 M_w/M_n は、例えば、8、8.05、8.1、8.15、8.2、8.25、8.3、8.35、8.4、8.45、8.5、8.55、8.6、8.65、8.7、8.75、8.8、8.85、8.9、8.95、9、9.05、9.1、9.15、9.2、9.25、9.3、9.35、9.4、9.45、9.5、9.55、9.6、9.65、9.7、9.75、9.8、9.85、9.9、9.95、10である。

[0035] (着色剤)

本発明のトナーの着色剤としては、当該技術分野で常用される有機系および無機系の様々な種類および色の顔料および染料を用いることができ、例えば、黒色、白色、黄色、橙色、赤色、紫色、青色および緑色の着色剤が挙げられる。

[0036] 黒色の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライトおよびマグネタイトなどが挙げられる。

白色の着色剤としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫

化亜鉛などが挙げられる。

[0037] 黄色の着色剤としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138などが挙げられる。

[0038] 橙色の着色剤としては、例えば、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43などが挙げられる。

[0039] 赤色の着色剤としては、例えば、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I.

ピグメントレッド 222 などが挙げられる。

[0040] 紫色の着色剤としては、例えば、マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

[0041] 青色の着色剤としては、例えば、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー BC、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60 などが挙げられる。

[0042] 緑色の着色剤としては、例えば、クロムグリーン、酸化クロム、ピクメントグリーン B、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G、C. I. ピグメントグリーン 7 などが挙げられる。

[0043] 本発明においては、上記の着色剤の 1 種を単独でまたは 2 種を組み合わせる用いることができ、それらの組み合わせは異色であっても同色であってもよい。

また 2 種以上の着色剤を複合粒子化して用いてもよい。

複合粒子は、例えば、2 種以上の着色剤に適量の水、低級アルコールなどを添加し、ハイスピードミルなどの一般的な造粒機で造粒し、乾燥させることによって製造できる。

さらに、結着樹脂中に着色剤を均一に分散させるために、マスターバッチ化して用いてもよい。

複合粒子およびマスターバッチは、乾式混合の際にトナー組成物に混入される。

[0044] 着色剤の配合量は特に限定されないが、結着樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部が好ましく、0.2 ~ 10 重量部が特に好ましい。

着色剤の配合量が上記の範囲内であれば、トナーの各種物性を損なうことなく、高い画像濃度を有し、画質品位の非常に良好な画像を形成することができる。

具体的な着色剤の配合量は、結着樹脂 100 重量部に対して、例えば、0.1、0.2、0.5、1、2.5、5、7.5、10、12.5、15、17.5、20 重量部である。

[0045] (離型剤)

本発明のトナーの離型剤としては、当該技術分野で常用される離型剤を用いることができ、例えば、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスならびにそれらの誘導体などの石油系ワックス；フィッシュアトロプシュワックス、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）、低分子量ポリプロピリンワックスおよびポリオレフィン系重合体ワックス（低分子量ポリエチレンワックスなど）ならびにそれらの誘導体などの炭化水素系合成ワックス；カルナバワックス、ライスワックスおよびキャンデリラワックスならびにそれらの誘導体、木蝋などの植物系ワックス；蜜蝋、鯨蝋などの動物系ワックス；脂肪酸アミドおよびフェノール脂肪酸エステルなどの油脂系合成ワックス；長鎖カルボン酸およびその誘導体；長鎖アルコールおよびその誘導体；シリコーン系重合体；高級脂肪酸などが挙げられる。

上記の誘導体には、酸化物、ビニル系モノマーとワックスとのブロック共重合物、ビニル系モノマーとワックスとのグラフト変性物などが含まれる。

本発明においては、上記の離型剤の 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0046] 離型剤は、融点 70℃以下の炭化水素系離型剤であるのが好ましい。その下限は 60℃程度である。

融点が 70℃以下であれば、本発明の効果がさらに発揮され、特に低温定着性において好ましい。

具体的な離型剤の融点は、例えば、70℃、69℃、68℃、67℃、66℃、65℃、64℃、63℃、62℃、61℃、60℃である。

[0047] 離型剤の配合量は特に限定されないが、結着樹脂 100 重量部に対して 0.2～20 重量部が好ましく、0.5～10 重量部がより好ましく、1.0

～ 8. 0 重量部が特に好ましい。

離型剤の配合量が上記の範囲内であれば、トナーの各種物性を損なうことなしに、高い画像濃度を有し、画質品位の非常に良好な画像を形成することができる。

具体的な離型剤の配合量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、例えば、0. 2、0. 5、1、2. 5、5、7. 5、8、1 0、1 2. 5、1 5、1 7. 5、2 0 重量部である。

[0048] (帯電制御剤)

本発明のトナーの帯電制御剤としては、当該技術分野で常用される正電荷制御用および負電荷制御用の電荷制御剤を用いることができる。

[0049] 正電荷制御用の電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、塩基性染料、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン、ニグロシン染料およびその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、グアニジン塩、アミジン塩などが挙げられる。

負電荷制御用の電荷制御剤としては、例えば、オイルブラック、スピロンブラックなどの油溶性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩（金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど）、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、樹脂酸石鹼などが挙げられる。

[0050] 本発明においては、上記の帯電制御剤の 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

帯電制御剤の配合量は特に限定されないが、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ～ 3 重量部が好ましく、1 ～ 2 重量部が特に好ましい。

帯電制御剤の配合量が上記の範囲内であれば、トナーの各種物性を損なうことなしに、高い画像濃度を有し、画質品位の非常に良好な画像を形成することができる。

具体的な帯電制御剤の配合量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、例えば

、0.5、0.75、1、1.25、1.5、2、2.25、2.5、3重量部である。

[0051] (トナーの製造方法)

本発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を機械的剪断力を付加して溶融混練することにより製造されるのが好ましい。すなわち、一般的なトナーの製造方法、例えば粉碎法などの乾式法、懸濁重合法、乳化凝集法、分散重合法、溶解懸濁法および溶融乳化法などの湿式法のような公知の方法により作製することができる。これらの中でも、粉碎法は、湿式などに比較して工程が少なく設備投資額も少なく済むなどの点で特に好ましい。

以下粉碎法によるトナー作製方法を説明する。

[0052] 粉碎法によるトナーの作製では、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含むトナー材料を混合・溶融混練して混練物を得、次いで混練物を冷却固化・粉碎し、その後必要に応じて分級などの粒度調整を行い、トナー粒子を得る。

[0053] 混合は乾式が好ましく、混合機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、ヘンシェルミキサ（商品名、三井鉱山株式会社製）、スーパーミキサ（商品名、株式会社カワタ製）、メカノミル（商品名、岡田精工株式会社製）などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル（商品名、ホソカワミクロン株式会社製）、ハイブリダイゼーションシステム（商品名、株式会社奈良機械製作所製）、コスモシステム（商品名、川崎重工業株式会社製）などの混合装置が挙げられる。

[0054] 混練機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、二軸押出機、三本ロール、ラボブラストミルなどの一般的な混練機が挙げられる。具体的には、例えば、TEM-100B（商品名、東芝機械株式会社製）、PCM-65/87、PCM-30（以上いずれも商品名、株式会社池貝製）などの1軸または2軸のエクストルーダ、ニーデックス（商品名、三井鉱山株式会社製）などのオープンロール方式の混練機が挙げられ、

これらの中でも、オープンロール方式の混練機は、混練時のシェア（負荷）が強く顔料などの色材および離型剤などを高分散できる点で好ましい。特に、離型剤の高分散は、ホットオフセットに有効に働く。

また、混練時の高負荷により、定着画像の光沢に悪影響を及ぼす結着樹脂の高分子成分は、分子鎖が切断され、定着に有効でかつホットオフセットに強い分子量の樹脂に変換される。一方、結着樹脂の低分子量成分は、混練時の高負荷に対して分子量分布を殆ど変えず、定着に有効な分子量成分が切断されて耐久性が悪化することはない。

[0055] 粉砕機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、超音速ジェット気流を利用して粉砕するジェット式粉砕機、高速で回転する回転子（ロータ）と固定子（ライナ）との間に形成される空間に固化物を導入して粉砕する衝撃式粉砕機が挙げられる。

[0056] 分級には、当該技術分野で常用される公知の装置、特に旋回式風力分級機（ロータリー式風力分級機）のような遠心力および風力により過粉砕トナー母粒子を除去できる分級機を使用できる。

[0057] 得られるトナー粒子の体積平均粒径は、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である。

トナー粒子の体積平均粒径が上記の範囲内であれば、高精細な画像を長期にわたって安定して形成することができる。トナー粒子の体積平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満では、トナー粒子の粒径が小さくなり過ぎ、高帯電化および低流動化が起こり、感光体にトナーを安定して供給することができなくなり、地肌かぶりおよび画像濃度の低下などが発生するおそれがある。一方、トナー粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、トナー粒子の粒径が大きくなり過ぎ、高精細な画像が得られないことがある。

具体的なトナー粒子の体積平均粒径は、例えば、 $3 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $6 \mu\text{m}$ 、 $7 \mu\text{m}$ 、 $8 \mu\text{m}$ 、 $9 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ である。

[0058] 本発明のトナーは、外添剤をさらに含む1成分現像剤、または外添剤およびキャリアをさらに含む2成分現像剤として用いられる。

(外添剤)

本発明のトナーは、その搬送性および帯電性ならびにトナーを二成分現像剤にする場合のキャリアとの攪拌性などを向上させるために外添剤が用いられる。

外添剤としては、当該技術分野で常用される外添剤を用いることができ、例えば、シリカ、酸化チタンなどが挙げられ、シリコーン樹脂、シランカップリング剤などにより表面処理（疎水化处理）されているものが好ましい。

外添剤の配合量は、トナー 100 重量部に対して 1～10 重量部が好ましく、2～5 重量部がより好ましい。

具体的な外添剤の配合量は、トナー 100 重量部に対して、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 重量部である。

[0059] (キャリア)

本発明のトナーは、1 成分現像剤、2 成分現像剤のいずれの形態でも使用することができる。

2 成分現像剤として使用する場合、トナーにさらにキャリアを配合する。

キャリアとしては、当該技術分野で常用されるキャリアを用いることができ、例えば、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロムなどからなる単独または複合フェライトおよびキャリア芯粒子を被覆物質で表面被覆したものなどが挙げられる。

被覆物質としては、当該技術分野で常用される被覆物質を用いることができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、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、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料、塩基性染料のレーキ物、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などが挙げられる。これらの被覆物質は、トナー成分に応じて選択し、1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0060] キャリアの平均粒径は、好ましくは 10～100 μm 、さらに好ましくは

20～50 μm である。

具体的なキャリアの体積平均粒径は、例えば、10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 、50 μm 、55 μm 、60 μm 、65 μm 、70 μm 、75 μm 、80 μm 、85 μm 、90 μm 、95 μm 、100 μm である。

キャリアの配合量は、トナー100重量部に対して4～15重量部が好ましく、5～10重量部がより好ましい。

具体的なキャリアの配合量は、トナー100重量部に対して、例えば、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15重量部である。

[0061] (2) 画像形成装置

本発明の画像形成装置は、本発明の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする。

[0062] 本発明の画像形成装置について、その一例を示す概略断面図である図1を用いて詳細に説明する。なお、図1におけるA方向は、画像形成装置100の正面から裏面に向けた方向である。

[0063] 画像形成装置100は、電子写真方式のプリンタであり、4つの可視像形成ユニット（イエロー可視像形成ユニット110Y、マゼンタ可視像形成ユニット110M、シアン可視像形成ユニット110Cおよびブラック可視像形成ユニット110B：これらを合わせて「可視像形成ユニット110」ともいう）を記録紙搬送路に沿って配列した所謂タンデム式のプリンタである。

具体的には、可視像形成ユニット110に記録紙P（被加熱材、記録媒体）を供給する供給トレイ120と定着装置40との間に形成される記録紙Pの搬送路に沿って4つの可視像形成ユニット110が配設されている。そして、記録紙搬送手段130である無端状の搬送ベルト133によって搬送される記録紙Pに対して各可視像形成ユニット110が各色トナー像を重ねて転写し、その後、定着装置40が記録紙Pに対してトナー像を定着し、これ

によりフルカラー画像が形成される。

[0064] 搬送ベルト 133 は、駆動ローラ 131 とアイドリングローラ 132 とに架けられており、所定の周速度（150～400 mm/秒程度、例えば 220 mm/秒）に制御されて周回する。記録紙 P は、周回している搬送ベルト 130 に静電吸着することによって搬送される。

[0065] 各可視像形成ユニット 110 においては、感光体ドラム 111 が備えられ、この感光体ドラム 111 の周囲に、帯電ローラ 112、露光手段（レーザ光照射手段）113、現像器 114、転写ローラ 115、クリーナー 116 が配置されている。

[0066] 可視像形成ユニット 110 Y の現像器 Y にはイエロートナーを含む現像剤が収容され、可視像形成ユニット 110 M の現像器 M にはマゼンタトナーを含む現像剤が収容され、可視像形成ユニット 110 C の現像器 C にはシアントナーを含む現像剤が収容され、可視像形成ユニット 110 B の現像器 B にはブラックトナーを含む現像剤が収容されている。

なお、現像剤は、一成分現像剤、二成分現像剤のいずれであってもよい。

また、一成分現像剤に含まれるトナーは、磁性のいずれであってもよく、二成分現像剤に含まれるキャリアは、磁性のいずれであってもよい。

[0067] そして、各可視像形成ユニット 110 において、記録紙 P 上にトナー像が転写されるが、この転写の手順は以下の通りである。まず、帯電ローラ 112 によって感光体ドラム 111 表面を一様に帯電し、その後、レーザ光照射手段 113 によって画像情報に応じて感光体ドラム 111 表面をレーザで露光して静電潜像を形成する。さらにその後、感光体ドラム 111 表面の静電潜像に対して現像器 114 によってトナーが供給される。これにより、前記静電潜像が現像（顕像化）されてトナー画像が生成される。そして、感光体ドラム 111 表面に生成されたトナー画像は、このトナー画像のトナーとは逆極性のバイアス電圧が印加された転写ローラ 115 によって、搬送ベルト（搬送手段）130 にて搬送される記録紙 P に順次転写されるようになっている。

[0068] その後、記録紙Pは、搬送ベルト133の湾曲箇所（駆動ローラ131に巻き付いている部分）において搬送ベルト133から剥離し、定着装置40に搬送される。さらに、定着装置40において、所定の温度に加熱された定着ベルトによって記録紙Pに適度な温度と圧力が与えられる。これにより、記録紙Pのトナーは溶解し、トナーが記録紙Pに定着し、記録紙P上に堅牢な画像が形成される。

実施例

[0069] 以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

実施例および比較例において、各物性値を以下に示す方法により測定した。

なお、複数のポリエステル樹脂を併用する場合には、予め調製しておいた混合樹脂について測定した。

[0070] [ポリエステル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）：℃]

示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社（現 セイコーインスツル株式会社）製、型式：DSC210）を用いて、昇温速度10℃/分で温度200℃まで昇温し、降温速度100℃/分で温度-10℃まで冷却した樹脂試料を3分間放置し、その後、昇温速度60℃/分で温度25℃まで昇温し2分間保持して、昇温速度10℃/分で加熱しながら測定を開始する。ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間の最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点（℃）とする。

[0071] [ポリエステル樹脂の軟化温度（ T_m ）：℃]

流動特性評価装置高化式フローテスター（株式会社島津製作所製、型式：CFT-500D）を用いて、樹脂試料1gを昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにして、フローテスターのプランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするととき $h/2$

に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点（℃）とする。

[0072] [ポリエステル樹脂のゲル成分率：％]

ポリエステル樹脂 0.5 g を秤量し、1 級テトラヒドロフラン 18 mL とスターラーピースと共に容量 20 mL スクリュー管瓶に入れて 30 分間攪拌する。予め重量を測定した PTFE ろ紙（アドバンテック社製、製品名：PFF020）をセットした桐山ロートに得られた樹脂溶液を透過させ、PTFE ろ紙を十分に乾燥させる。不溶解成分ごと PTFE ろ紙の重量を測定し、次式によりゲル成分率（％）を計算する。

ゲル成分率（％）＝

$$\left[\left(\text{不溶解成分重量} + \text{ろ紙重量} \right) - \left(\text{透過処理前のろ紙重量} \right) \right] / 0.5 \text{ g} \times 100$$

[0073] [ポリエステル樹脂の分子量分布]

濃度 0.5 g / 100 mL になるように樹脂試料をテトラヒドロフランに溶解させ、得られた溶液をポアサイズ 2 μm のフッ素樹脂フィルター（住友電気工業株式会社製、品番：FP-200）を用いて濾過して不溶解成分を除いて試料溶液とする。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置（東ソー株式会社製、型式：HLC-8320GPC EcoSEC）に、溶解液としてテトラヒドロフランを毎分 1 mL の流速で流通させ、温度 40℃ のカラム恒温槽（東ソー株式会社製、型式：CO-8010）中で分析カラム（東ソー株式会社製、型式：GMHXL + G3000HXL）を安定化させ、その分析カラムに試料溶液 100 μL を注入し測定する。数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として予め作成した検量線に基づいて、試料の数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）およびそれらの比率（ M_w / M_n ）を算出する。

また、得られた分子量分布から、 1×10^6 以上の高分子量の重量割合（％）、 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の高分子量の重量割合（％）、 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の低分子量の重量割合（％）およびメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積割合（半値幅面積：％）を算出する。

[0074] [トナー粒子の体積平均粒径 (μm) および変動係数]

粒度分布測定装置（ベックマンコールター社製、型式：コールターマルチサイザーII）を用いて、アパチャー径：100 μm 、測定粒径範囲：2～60 μm 、解析ソフト（ベックマンコールター社製、型式：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン1.19）、電解液（ベックマンコールター社製、型式：アイソトンII）、分散液ポリオキシエチレンラウリルエーテルHLB13.6（花王株式会社製、品番：エマルゲン109P）5%電解液の条件で、分散液5 mlに測定試料10 mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後電解液25 mlを添加し、さらに超音波分散機にて1分間分散させ、ビーカーに電解液100 mlと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度で、3万個の粒子を測定し、その粒度分布を求める。得られた粒度分布から体積平均粒径 (μm) および変動係数を算出する。

[0075] (トナー粒子の製造)

(実施例1)

結着樹脂：ポリエステル樹脂1（ T_g ：58℃、 T_m ：130℃、ゲル成分率：2%） 91重量部

着色剤：銅フタロシアニン（ピグメントブルー15：3） 5重量部

離型剤：無極性パラフィンワックス（日本精▲蠟▼株式会社製、型番：HN P-11） 3重量部

帯電制御剤：サリチル酸系化合物（オリエント化学工業株式会社製、商品名：ボントロンE84） 1重量部

[0076] ヘンシェルミキサ（三井鉱山株式会社（現 日本コークス工業株式会社）製、型式：FM20C）を用いて、上記のトナー原料を3分間、前混合した後、二軸押出機（株式会社池貝製、型式：PCM-30）を用いて、シリンダ設定温度120℃、バレル回転数150 rpm、原料供給速度15 kg／時間で溶融混練して溶融混練物6 kgを得た。

得られた溶融混練物を、冷却ベルトで冷却させた後、 $\phi 2\text{ mm}$ のスクリー

ンを有する粗砕機（THE ORIENT CO. LTD. 製、型式：VM-16）を用いて粗粉碎し、次いでジェット式粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製、型式：IDS-2）を用いて微粉碎し、さらにエルボージェット分級機（日鉄鉱業株式会社製、型式：EJ-LABO）を用いて分級して、実施例1のトナー粒子（体積平均粒径 $6.9\mu\text{m}$ 、変動係数22）4kgを得た。

[0077]（実施例2）

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 100°C 、バレル回転数200rpm、原料供給速度20kg/時間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2のトナー粒子（体積平均粒径 $6.9\mu\text{m}$ 、変動係数21）4kgを得た。

[0078]（実施例3）

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 120°C 、バレル回転数150rpm、原料供給速度を20kg/時間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3のトナー粒子（体積平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ 、変動係数24）4kgを得た。

[0079]（実施例4）

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 120°C 、バレル回転数を200rpm、原料供給速度を20kg/時間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4のトナー粒子（体積平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ 、変動係数21）4kgを得た。

[0080]（実施例5）

ポリエステル樹脂1の代わりに、ポリエステル樹脂2（ T_g ： 52°C 、 T_m ： 125°C 、ゲル成分率：2%）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5のトナー粒子（体積平均粒径 $6.7\mu\text{m}$ 、変動係数23）4kgを得た。

[0081]（実施例6）

ポリエステル樹脂1の代わりに、ポリエステル樹脂3（ T_g ： 65°C 、 T

m : 138℃、ゲル成分率 : 5%) を用いたこと以外は実施例 1 と同様に
して、実施例 6 のトナー粒子 (体積平均粒径 6.9 μm、変動係数 24) 4 kg
を得た。

[0082] (比較例 1)

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 120℃、バレル回転
数 100 rpm、原料供給速度 15 kg/時間に変更したこと以外は実施例
1 と同様に、比較例 1 のトナー粒子 (体積平均粒径 6.7 μm、変動係
数 21) 4 kg を得た。

[0083] (比較例 2)

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 100℃、バレル回転
数 200 rpm、原料供給速度 20 kg/時間に変更し、ポリエステル樹脂
1 の 91 重量部の代わりに、ポリエステル樹脂 1 (T_g : 58℃、T_m : 130℃、
ゲル成分率 : 2%) 64 重量部およびポリエステル樹脂 4 (T_g : 52℃、
T_m : 120℃、ゲル成分率 : 7%) 27 重量部 (重量比 7 : 3) を用いたこと
以外は実施例 1 と同様に、比較例 2 のトナー粒子 (体積平均粒径 6.9 μm、
変動係数 23) 4 kg を得た。

[0084] (比較例 3)

ポリエステル樹脂 1 の 91 重量部の代わりに、ポリエステル樹脂 1 (T_g
: 58℃、T_m : 130℃、ゲル成分率 : 2%) 64 重量部およびポリエ
ステル樹脂 4 (T_g : 52℃、T_m : 120℃、ゲル成分率 : 7%) 27 重量
部 (重量比 7 : 3) を用いたこと (比較例 2 と同様) 以外は実施例 1 と同様
にして、比較例 3 のトナー粒子 (体積平均粒径 7.1 μm、変動係数 24)
4 kg を得た。

[0085] (比較例 4)

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 100℃、バレル回転
数 200 rpm、原料供給速度 20 kg/時間に変更し (比較例 2 と同様)
、ポリエステル樹脂 1 の 91 重量部の代わりに、ポリエステル樹脂 1 (T_g
: 58℃、T_m : 130℃、ゲル成分率 : 2%) 45.5 重量部およびポリ

エステル樹脂 5 (T_g : 60°C 、 T_m : 140°C 、ゲル成分率 : 15%) 45.5 重量部 (重量比 5 : 5) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 のトナー粒子 (体積平均粒径 $7.0\ \mu\text{m}$ 、変動係数 23) 4 kg を得た。

[0086] (比較例 5)

二軸押出機の溶融混練の条件を、シリンダ設定温度 100°C 、バレル回転数 300 rpm、原料供給速度を 20 kg/時間に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 5 のトナー粒子 (体積平均粒径 $6.7\ \mu\text{m}$ 、変動係数 21) 4 kg を得た。

[0087] (比較例 6)

ポリエステル樹脂 1 の代わりに、ポリエステル樹脂 6 (T_g : 49°C 、 T_m : 120°C 、ゲル成分率 : 1%) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 6 のトナー粒子 (体積平均粒径 $6.7\ \mu\text{m}$ 、変動係数 21) を 4 kg 得た。

[0088] (比較例 7)

ポリエステル樹脂 1 の代わりに、ポリエステル樹脂 7 (T_g : 67°C 、 T_m : 141°C 、ゲル成分率 : 2%) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 7 のトナー粒子 (体積平均粒径 $7.2\ \mu\text{m}$ 、変動係数 24) を 4 kg 得た。

[0089] (外添トナーおよび二成分現像剤の製造)

得られた実施例 1～6 および比較例 1～7 のトナー粒子のそれぞれに、外添剤 (流動化剤) としてシリカ粒子 (日本アエロジル株式会社製、型番 : RX-200) をトナー粒子 100 重量部に対して 1.5 重量部添加し、ヘンシェルミキサ (三井鉱山株式会社 (現 日本コークス工業株式会社) 製、型式 : FM150) を用いて混合し、外添トナー 5 kg を得た。

得られた外添トナーのそれぞれに、フェライトキャリアをトナー濃度が 8 重量%になるよう、ナウターミキサー (ホソカワミクロン株式会社製、型式 : ラボミキサー LV-0) を用いて混合し、二成分現像剤 2 kg を得た。

[0090] (トナーの評価)

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 7 のトナー粒子を用いて製造した外添トナーおよび二成分現像剤を用いて、トナーの各物性を以下に示す方法により測定・評価した。

[0091] <光沢性>

市販の複写機（シャープ株式会社製、型式：MX-2300G）に二成分現像剤を充填し、加熱ローラの表面温度を 130℃から 220℃まで 5℃刻みに設定して画像を形成し、グロスメーター（日本電色工業株式会社製、型式：VG2000）を用いてグロス値が 50 以上の領域を調べた。

以下の基準で光沢性を評価した。

◎（最良）：グロス値 50 以上領域が 20℃以上

○（良好）：グロス値 50 以上領域が 15℃以上 20℃未満

△（実用上問題なし）：グロス値 50 以上領域が、5℃以上 15℃未満

×（不良）：グロス値 50 以上領域が存在しない

[0092] <耐ホットオフセット性>

光沢性の評価と同様にして、ホットオフセットが発生する温度を調べた。

以下の基準で耐ホットオフセット性を評価した。

○（良好）：ホットオフセットが 215℃以上で発生する

△（実用上問題なし）：ホットオフセットが 205℃以上 215℃未満で発生する

×（不良）：ホットオフセットが 205℃未満で発生する

[0093] <保存性>

容量 50 mL のポリ容器に外添トナー 100 g を密閉し、55℃で 48 時間放置した。その後、取出したトナーを #100 メッシュ（目開き 150 μm）のふるいに掛け、ふるい上に残存するトナーの重量を測定し、トナー全重量に対する割合として残存量を求め、以下の基準で保存性を評価した。

数値が低いほど、トナーがブロッキングを起こさず、保存性が良好であることを示す。

○（良好）：残存量 0 %（トナーの残存なし）

△（実用上問題なし）：残存量 5 %未満

×（不良）：残存量 5 %以上

[0094] <総合評価>

上記 3 種の評価結果を総合して以下の基準で分類した。

◎（最良）：全ての評価で○以上であり、かつ光沢評価が◎である。

○（良好）：評価結果に×がなく、△が 1 個以下である。

△（実用上問題なし）：評価結果に×がなく、△が 2 個以上ある。

×（不良）：評価結果に×がある

[0095]

[表1]

	ポリエステル樹脂										トナー			
	数平均 分子量 Mn	重量平均 分子量 Mw	比率 Mw/Mn	1×10 ⁶ 以上の 高分子量の 重量割合 (%)	1×10 ⁵ ・ ³ ・ ² 以上の 高分子量の 重量割合 (%)	1×10 ³ ・ ² ・ ¹ 以下の 高分子量の 重量割合 (%)	ゲル 成分率 (%)	半値幅 面積 (%)	Tg (°C)	光沢性	耐熱性 耐セツト性	保存性	総合 評価	
本発明 基準	---	---	---	1%未満	5%未満	20%未満	5%未満	70~82%	50以上 65未満					
実施例 1	4,985	48,242	9.68	0.05	4.83	15.67	1.2	71.28	58.2	△	○	○	○	○
実施例 2	5,432	46,465	8.55	0.04	2.41	13.74	0.6	79.57	57.9	◎	○	○	◎	◎
実施例 3	5,148	47,135	9.15	0.05	3.92	14.21	1.2	75.90	57.3	○	○	○	○	○
実施例 4	5,323	44,628	8.38	0.03	1.97	15.72	0.8	81.64	58.2	○	△	○	○	○
実施例 5	4,782	44,684	9.34	0.02	2.29	18.12	1.1	74.25	51.7	○	△	△	△	△
実施例 6	5,284	45,802	8.67	0.05	3.12	17.86	2.3	73.98	64.8	△	○	○	○	○
比較例 1	6,115	100,275	16.40	1.54	3.69	12.63	2.8	71.52	58.2	×	○	○	×	×
比較例 2	4,994	45,487	9.11	0.28	4.69	21.50	4.0	70.2	53.2	○	×	△	×	×
比較例 3	4,861	51,284	10.55	0.95	4.83	18.21	4.3	68.48	55.3	×	○	○	×	×
比較例 4	4,812	47,462	9.86	0.91	4.93	15.36	6.2	70.53	58.6	×	○	○	×	×
比較例 5	6,112	49,613	8.12	0.08	1.83	15.36	0.8	83.24	57.5	○	×	○	×	×
比較例 6	4,658	43,536	9.35	0.02	1.86	19.28	0.7	73.58	48.6	○	△	×	×	×
比較例 7	5,412	46,189	8.53	0.45	4.83	14.54	1.4	71.89	66.8	×	○	○	×	×

[0096] 表 1 の結果から次のことがわかる。

(1) 本発明のトナー（実施例 1 ～ 6）は、光沢性、耐ホットオフセット性および保存性の全てにおいて優れている。

(2) 本発明の規定量を超える高分子量成分を含む結着樹脂を含むトナー（比較例 1）は、光沢性に劣る。

(3) 本発明の規定量を超える低分子量成分を含む結着樹脂を含むトナー（比較例 2）は、耐ホットオフセット性および保存性に劣る。

(4) 結着樹脂の分子量分布におけるメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が本発明の規定量未満であるトナー（比較例 3）は、光沢性に劣る。

(5) 本発明の規定量を超える結着樹脂のテトラヒドロフランに不溶なゲル成分を含むトナー（比較例 4）は、光沢性に劣る。

(6) 結着樹脂の分子量分布におけるメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が本発明の規定量を超えるトナー（比較例 5）は、耐ホットオフセット性に劣る。

(7) 結着樹脂のガラス転移温度が本発明の規定値未満であるトナー（比較例 6）は、耐ホットオフセット性および保存性に劣る。

(8) 結着樹脂のガラス転移温度が本発明の規定値を超えるトナー（比較例 7）は、光沢性に劣る。

符号の説明

[0097] 40 定着装置

P 記録紙（記録材）

100 画像形成装置

110Y イエロー可視像形成ユニット

110M マゼンタ可視像形成ユニット

110C シアン可視像形成ユニット

110B ブラック可視像形成ユニット

111 感光体ドラム

112 帯電ローラ

1 1 3 露光手段（レーザ光照射手段）

1 1 4 現像器

1 1 5 転写ローラ

1 1 6 クリーナー

1 2 0 供給トレイ

1 3 0 記録紙搬送手段

1 3 1 駆動ローラ

1 3 2 アイドリングローラ

1 3 3 無端状の搬送ベルト

A 図面方向

Y イエロートナーを含む現像剤が収容された現像器

C シアントナーを含む現像剤が収容された現像器

M マゼンタトナーを含む現像剤が収容された現像器

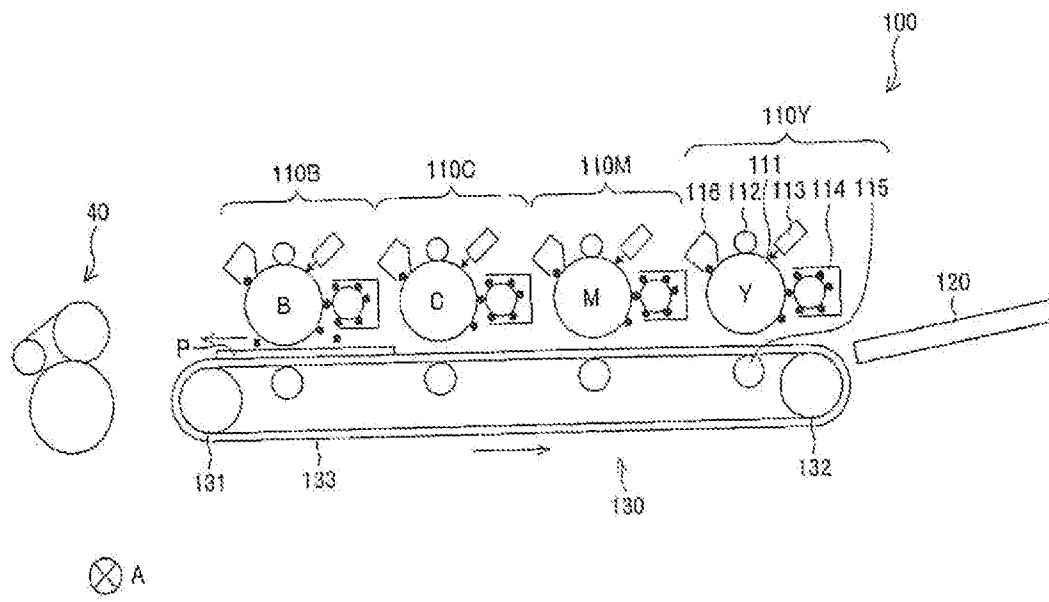
B ブラックトナーを含む現像剤が収容された現像器

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含み、前記ポリエステル樹脂が、次の条件：
 ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定される分子量分布において、
 (1) 分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が1%未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が5%未満であり、
 (2) 分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が20%未満であり、
 (3) メインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が70～82%であり、かつ
 (4) テトラヒドロフランに不溶なゲル成分が5%未満であり、
 (5) ガラス転移温度が50℃以上65℃以下である、
を満たす電子写真用トナー。
- [請求項2] 前記条件(3)におけるメインピークの半値幅の両端を結ぶ面積が、78～82%である請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項3] 前記条件(1)における分子量 $1 \times 10^{6.0}$ 以上の成分が0.5%未満でかつ分子量 $1 \times 10^{5.3}$ 以上の成分が2.5%未満である請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項4] 前記条件(2)における分子量 $1 \times 10^{3.6}$ 以下の成分が、15%未満である請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項5] 前記条件(4)におけるテトラヒドロフランに不溶なゲル成分が、2%未満である請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項6] 前記条件(5)におけるガラス転移温度が、55℃以上60℃以下である請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項7] 前記結着樹脂における重量平均分子量(Mw)が44000～50000であり、数平均分子量(Mn)が4500～5500であり、それらの比Mw/Mnが8～10である請求項1に記載の電子写真用トナー。

- [請求項8] 前記電子写真用トナーが、少なくとも、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を機械的剪断力を付加して溶融混練することにより製造される請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項9] 前記電子写真用トナーが、前記結着樹脂と、前記結着樹脂100重量部に対してそれぞれ0.1～20重量部の着色剤、0.2～20重量部の離型剤および0.5～3重量部の帯電制御剤とを含む請求項1に記載の電子写真用トナー。
- [請求項10] 請求項1に記載の電子写真用トナーを用いた画像形成装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-116960 A (Ricoh Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims 5, 10 to 14; paragraphs [0021], [0023], [0024], [0044] to [0051], [0068], [0076], [0079], [0080] & JP 2003-98875 A & US 2003/0027074 A1	1-7, 9, 10 8
Y	JP 2005-300609 A (Canon Inc.), 27 October 2005 (27.10.2005), paragraphs [0068], [0069] (Family: none)	8
Y	JP 2006-072262 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0027] to [0029] (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2012 (23.10.12)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-116960 A (株式会社リコー) 2008.05.22, 【請求項5】, 【請求項10】～【請求項14】, 【0021】, 【0023】, 【0024】, 【0044】	1 - 7, 9, 10
Y	～【0051】, 【0068】, 【0076】, 【0079】, 【0080】 & JP 2003-98875 A & US 2003/0027074 A1	8
Y	JP 2005-300609 A (キャノン株式会社) 2005.10.27, 【0068】, 【0069】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2006-072262 A (株式会社リコー) 2006.03.16, 【0027】～【0029】	8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 直子

2 H

4 4 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリーなし)	