

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4307367号
(P4307367)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 321
G03G 9/08 331
G03G 9/08 325

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2004-348430 (P2004-348430)
 (22) 出願日 平成16年12月1日 (2004.12.1)
 (65) 公開番号 特開2006-154623 (P2006-154623A)
 (43) 公開日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 審査請求日 平成19年11月26日 (2007.11.26)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敏介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 道上 寧子
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内
 (72) 発明者 道上 正
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナーにおいて、
 結着樹脂が少なくともポリエステルユニット及びビニル系共重合ユニットとを有し、且
 つシクロヘキサン可溶分を0.1~10%含有しており、
 該トナーのTHF可溶分中に存在するビニル系共重合ユニットが、少なくともスチレン
 と式(1)で表されるモノマーとを重合して得られたものであり、



(R₁: H又はメチル基、R₂: 炭素数1~2以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を
 表す)

10

該ビニル系共重合ユニットにおいて、スチレンと式(1)で表されるモノマーに由来す
 る部分の質量比が85:15乃至60:40であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該式(1)で表される単量体を重合させてなるホモポリマーのガラス転移温度が0℃以下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】

該結着樹脂が分子量の異なる少なくとも2種類以上の樹脂から成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】

該結着樹脂のTHF可溶分中におけるビニル系共重合ユニットの式(1)で表されるモ

20

ノマーに由来する部分が、該結着樹脂の高分子量体に 5 乃至 20 質量 % 含有され、低分子量体に 25 乃至 50 質量 % 含有されてい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】

該結着樹脂中のシクロヘキサン可溶分の T_g (C H) がトナー T_g (T) ± 10 の範囲内であ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。

【請求項 6】

該結着樹脂中の低分子量成分がシクロヘキサン可溶分を 0 乃至 0.5 質量 % 含有す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】

該結着樹脂中のポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットの混合比が、 50 / 50 乃至 90 / 10 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トナー。

【請求項 8】

該結着樹脂がポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットが化学的に結合したハイブリッド樹脂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。

【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、静電印刷法又はトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年の複写機・プリンターの高寿命化に伴い、使用されるトナーにおいてはカブリなどのない鮮鋭な画像を長期に渡って提供するために、優れた耐久性が求められている。また、マシンの高速化、省エネルギー化の観点から、より低温定着可能で定着領域が広いことが求められている。

【0003】

トナー用結着樹脂としては、低温定着性に優れた性能を有するポリエステル樹脂や耐高温オフセット性に優れるビニル系重合体などが幅広く用いられている。近年ではより幅広い定着領域を確保するために、両方の樹脂を化学的に結合させた樹脂を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしこの方法では若干定着温度を下げることはできるものの、より高速機に用いる場合においては充分な改良効果をもたらすことはできない。また、低温定着効果を狙って低融点の離型剤など他の可塑剤を添加した場合、結着樹脂中の分散性が悪化してしまい現像性に弊害をもたらす可能性がある。

【0004】

結着樹脂自体で低温定着効果を狙った提案として、ホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) が 0 以下となるアクリル酸エステルからなるスチレン - (メタ)アクリル酸エステル系共重合体と非晶質飽和ポリエステルを結着樹脂として用いる提案がある（例えば特許文献 2 参照）。しかしこのような低 T_g 成分は樹脂中で均一分散しづらく局在化してしまい、近年の高耐久化マシンにおいては経時で保存性の悪化や画像劣化などの弊害を起こしてしまう。

【0005】

以上述べてきたように様々な改良検討が試みられているが、これらの問題点をすべて解決するようなトナーは存在しないのが実状である。

【0006】

【特許文献 1】特開平 7 - 098517 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 296697 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上記問題点をすべて解決したトナーを提供することにある。

【0008】

すなわち本出願に係る第一の発明の目的は、保存性に優れ、かつ幅広い定着領域を持つトナーを提供することにある。

【0009】

また本発明の第二の目的は、長期にわたる耐久においても選択現像がなく、カブリのない良好な画像を得ることが出来るトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明は、

10

少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナーにおいて、

該結着樹脂が少なくともポリエステルユニット及びビニル系共重合ユニットから成り、

該トナーのT H F 可溶分中に存在するビニル系共重合ユニットが、少なくともスチレンと式(1)で表されるモノマーとを重合して得られたものであり、



(R₁ : H又はメチル基、R₂ : 炭素数1~2以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す)

該スチレンとアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの質量比が85:15乃至60:40であり、

該結着樹脂がシクロヘキサン可溶分を0.1~10%含有することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、少なくともポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットを含有する結着樹脂中にシクロヘキサン可溶分を持たせることで、アクリル成分リッチなソフトセグメントを有するビニル系共重合ユニットをトナー中に均一に分散させることができ、保存性に優れ、かつ幅広い定着領域を有すると共に、内添剤の分散性に優れ、長期耐久においても選択現像がなく良好な耐久性を有するトナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の形態について具体的に説明する。

30

【0013】

本発明における大きな特徴は、結着樹脂中にアクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットを含有する点とシクロヘキサン可溶分を含有する点である。

【0014】

まず一つ目の特徴であるアクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットは、結着樹脂中で非常にガラス転移温度が低いソフトセグメントとして存在する。このソフトセグメントが定着時にトナーを迅速に溶融させる核となり、低温定着性が向上する。

【0015】

このアクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットを結着樹脂中に均一に分散させることは非常に重要であり、その効果を担うのが二つ目の特徴であるシクロヘキサン可溶分であると本発明者らはこれまでの検討により見出した。

40

【0016】

該シクロヘキサン可溶分は、結着樹脂中のビニル系共重合ユニット間の反応により生成したビニル系共重合体成分及び/又はビニル系共重合ユニットの割合が高いハイブリッド樹脂により構成されており、一般的に溶解性パラメーターの近い離型剤などの可塑剤との親和性が高い成分と考えられている。本発明においては更に、結着樹脂中で局在化しやすいアクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットを、ハイブリッド樹脂中に均一に分散させる効果を発揮している。

【0017】

つまり本発明では、シクロヘキサン可溶分を含有させることにより、特定のアクリル成

50

分リッチなビニル系共重合体の分散状態を制御して、結着樹脂中に均一にソフトセグメントを導入することが可能となった。これにより、トナーの均一組成を保ったまま低温定着化が出来るため、経時での保存性の悪化や画像劣化のないトナーを提供することが出来る。

【0018】

以下、本発明の形態について具体的に説明する。

【0019】

本発明に使用される結着樹脂は、ポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットを含有する。一般的に低温定着性に優れるポリエステルユニットと、耐高温オフセット性に優れ、且つ離型剤との相溶性の高いビニル系共重合ユニットを含有することで幅広い定着領域を持たせることが可能となる。

【0020】

更に本発明において所期の効果を得るために、結着樹脂はポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットが化学的に結合したハイブリッド樹脂である方がソフトセグメントの分散状態をより容易に制御できるので好ましい。

【0021】

ポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットの混合比は50/50乃至90/10であることが好ましい。ポリエステルユニットが50質量%より少ない場合には求める低温定着性が得られず、またポリエステルユニットが90質量%より多い場合には離型剤の分散性が悪化して定着性に悪影響を及ぼすだけでなく、ソフトセグメント導入効果が得られにくい。

【0022】

本発明のトナーのTHF可溶分中に存在するビニル系共重合ユニットは、少なくともスチレンと式(1)で表されるモノマーとを重合して得られたものであり、



(R₁: H又はメチル基、R₂: 炭素数12以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す)

【0023】

スチレンと式(1)で表されるモノマーに由来する部分の質量比が85:15乃至60:40であることを特徴とする。

【0024】

上記ビニル系重合ユニット中の式(1)で表されるモノマーに由来する部分が15質量部に満たない場合は求めるソフトセグメント効果が得られず、40質量部を超える場合には樹脂全体のガラス転移温度が低下し保存性が悪化してしまう。

【0025】

更に好ましくは、式(1)で表される単量体を重合させてなるホモポリマーのガラス転移温度が0以下であることが、ソフトセグメントを設計する上で好ましい。

【0026】

また本発明の結着樹脂はシクロヘキサン可溶分を0.1乃至10%含有することを特徴とする。シクロヘキサン可溶分が0.1%に満たない場合は、該アクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットが結着樹脂中に局在化してしまい、トナーが経時劣化を起こしやすくなる。またシクロヘキサン可溶分が10%を超える場合にはハイブリッド樹脂自体の分散性が悪化して求める効果が得られなくなる。

【0027】

更にはシクロヘキサン可溶分のガラス転移温度T_g(CH)がトナーのガラス転移温度T_g(T)の±10の範囲内であることが好ましい。これによりトナーT_gの大幅低下を抑制しながら該アクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットを均一分散させることが出来、経時変化に強いトナーを得ることが出来る。

【0028】

結着樹脂として上記のような樹脂を単独で使用しても良いが、分子量の異なる2種以上

10

20

30

40

50

の結着樹脂を混合して使用しても良い。このような系ではトナーの定着領域を広くすることが出来るため好ましい。

【0029】

特に本発明においては、分子量の異なる2種以上の樹脂それぞれに違う構造を持たせる事で、より発明の効果を発揮させることができる。

【0030】

上記分子量の異なる2種以上の樹脂としては、少なくとも高分子量体の樹脂のゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)によるピーク分子量Mpが6000乃至12000、低分子量体のMpが4000乃至7000であることが、幅広い定着領域を確保する点から好ましい。

10

【0031】

また該ビニル系共重合ユニット中の式(1)で表されるモノマーに由来する部分は高分子量体に5乃至20質量%含有し、低分子量体に25乃至50質量%含有されていることが好ましい。

【0032】

該低分子量体にはシクロヘキサン可溶分含有量が少なく、0乃至0.5質量%であることが好ましい。

【0033】

上記のような構成にすることにより、シクロヘキサン可溶分を分散させた高分子量体にアクリル成分リッチなビニル系共重合ユニットを含有する低分子量体を均一に取り込むことが出来、両樹脂に機能分離させた、より優れた結着樹脂とすることができる。

20

【0034】

以下に本発明で用いられる各種材料について説明する。

【0035】

まず該結着樹脂中のポリエステルユニットに用いられるモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0036】

該ポリエステル樹脂に用いられる脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体としては、シュウ酸、マロン酸、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、コハク酸、アジピン酸、及びこれらの誘導体などが挙げられ、好ましくはフマル酸、ドデセニルコハク酸である。

30

【0037】

また脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールなどが挙げられ、好ましくは1,4-ブタンジオールである。

【0038】

3価以上の多価カルボン酸またはその無水物としては例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられ、3価以上の多価アルコールとしては例えば、1,2,3-プロパントリオール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、好ましくは1,2,4-ベンゼントリカルボン酸及びその無水物である。

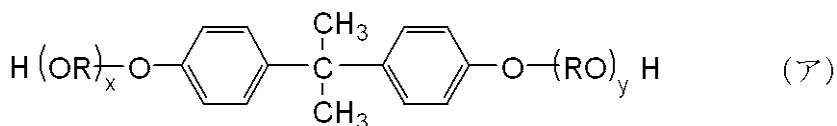
40

【0039】

次に結着樹脂に用いられる2価のアルコール成分としては、前述の脂肪族ジオールの他に水素化ビスフェノールA、又は下記式(ア)で示されるビスフェノール誘導体、及び下記式(イ)で示されるジオール類が挙げられる。

【0040】

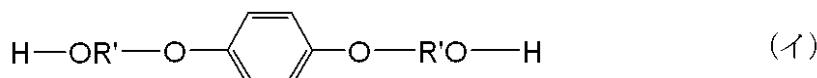
【化1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0041】

【化2】



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{C}-$ 又は $-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{C}-$ を示す。)

【0042】

また2価のカルボン酸としては、前述の脂肪族ジカルボン酸の他にフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等の芳香族ジカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。

【0043】

また、ポリエステル樹脂のその他のモノマーとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類等が挙げられる。

【0044】

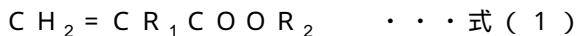
本発明の結着樹脂に用いられるビニル系共重合ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなスチレン系モノマー及びアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0045】

スチレン系モノマーとしては、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、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が挙げられる。

【0046】

該アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルは下記式(1)で表されるモノマーであれば特に限定されることはない。



(R₁: H又はメチル基、R₂:炭素数1~2以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す)

【0047】

上記の中で特に単量体を重合させてなるホモポリマーのガラス転移温度が0以下であるものとしては、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、1-エチルプロピルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシメチルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、4-シアノ-3-チアブチルアクリレート、6-シ

10

20

30

40

50

アノ - 3 - チアヘキシルアクリレート、1H, H - ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、5, 5, 5 - トリフルオロ - 3 - オキサペンチルアクリレート、4, 4, 5, 5 - テトラフルオロ - 3 - ヘキサペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 4 - オキサペンチルアクリレート、7, 7, 8, 8 - テトラフルオロ - 3, 6 - ジオキサオクチル、3 - チアブチルアクリレート、4 - チアヘキシルアクリレート、3 - チアペンチルアクリレート、2 - サクシノイルオキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、2 - サクシノイルオキシエチルメタクリレート等が挙げられ、n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - サクシノイルオキシエチルアクリレート、2 - サクシノイルオキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなどが挙げられる。
10

【0048】

その他、ホモポリマーのガラス転移温度が0を超えるものとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2 - ナフチルアクリレート、4 - メトキシフェニルアクリレート、2 - メトキシカルボニルフェニルアクリレート、2 - エトキシカルボニルフェニルアクリレート、4 - ブトキシカルボニルフェニルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2 - シアノエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、3 - オキサブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。
20

【0049】

これらを単独で用いても2種以上併用して用いても良い。

【0050】

ビニル系共重合ユニットには、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、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；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、メチルイソプロペニ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；ビニルナフタリン類；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_{1, 2} - 不飽和酸の酸無水物；該_{1, 2} - 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。
30

【0051】

また、前記ビニル系共重合ユニットは、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノ

マーで架橋された重合体であってもよい。架橋性モノマーには、例えば芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、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類、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、ポリエステル型ジアクリレート類、及び多官能の架橋剤等が挙げられる。

【0052】

芳香族ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる。

【0053】

アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、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-ヘキサン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アクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。

10

【0054】

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アクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。

20

【0055】

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は、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アクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0056】

多官能の架橋剤としては、例えば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テトラアクリレート、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；等が挙げられる。

30

【0057】

これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100質量%に対して、0.01~10質量% (さらに好ましくは0.03~5質量%) 用いることができる。またこれらの架橋性モノマーのうち、定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)や、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が挙げられる。

【0058】

40

前記ビニル系共重合ユニットは、重合開始剤を用いて製造された樹脂であっても良い。このような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-シクロヘキサンカルボニトリル)、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-トリメチルベンタン)、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サイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブ

50

チルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、'-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、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-プロビ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サイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシソブチレート、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-エチルヘキサノエイト、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-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、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-エチルヘキサノエイト、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。
【0059】

本発明における接着樹脂としてより好ましく用いられるハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット及びビニル系共重合ユニットが直接又は間接的に化学的に結合している樹脂である。ハイブリッド樹脂を得る方法としては、ポリエステルユニットの原料モノマーとビニル系共重合ユニットの原料モノマーを同時に、もしくは順次反応させることにより得ることができる。本発明においては、ポリエステルユニットの原料モノマーを縮重合反応した後に溶解させ、ビニル系共重合体モノマーを開始剤と共に滴下し、水素引抜反応を利用して付加重合反応させることができ、シクロヘキサン可溶分の存在量及び物性を制御する上で好適な方法である。
【0060】

本発明においてシクロヘキサン可溶分量は、ポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットの両方と反応することができるモノマーの種類や量を調整する、ポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットの反応時に溶媒を適宜添加する、またビニル系共重合ユニットを反応させる時の開始剤の種類などを変更する等により、水素引抜反応を制御することで調整できる。本発明においては、水素引抜能力に優れる重合開始剤を用いることが好ましく、例えばベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物系開始剤が好適なものとして挙げられる。
【0061】

本発明のトナーは、示差走査型熱量計(DSC)測定による昇温時の吸熱ピーク温度で規定される融点が60~120である離型剤を含有することができる。離型剤の融点は好ましくは70~115、更に好ましくは80~110であることが良い。融点が60未満の場合はトナーの粘度が低下して離型効果が低下し、耐久による現像部材・クリーニング部材への汚染が発生してしまい、融点が120を超える場合は求める低温定着性が得られにくい。
【0062】

該離型剤は接着樹脂100質量部に対して、1乃至30質量部添加することが好ましい。1質量部未満の場合は望まれる離型効果が十分に得られず、30質量部を超える場合はトナー中の分散も悪く、感光体へのトナー付着や、現像部材・クリーニング部材の表面汚染などが起こり、トナー画像が劣化するなどの問題を引き起こし易くなる。
【0063】

該離型剤としては例えば、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス及びパラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；それら脂肪族炭化水素系ワッ

クスのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス及びモンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸類；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリンアルコール、アラルキルアルコール、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、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類の如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；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の如き脂肪酸金属塩（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の如き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によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が挙げられる。

【0064】

本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合し、又は低圧下でチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；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及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により分別したもの；が挙げられる。

【0065】

前記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、金属酸化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレン等のアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なくて小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、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炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

【0066】

使用できる具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精鑑株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）等があげられる。

【0067】

該離型剤を添加するタイミングは、トナー製造中の溶融混練時において添加しても良いが結着樹脂製造時であっても良く、既存の方法から適宜選ばれる。

【0068】

本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであっても良いが、高速機における耐久安定性などの点から磁性トナーであることが好ましい。

【0069】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる磁性材料としては、マグнетイト、マグヘマイト、フェライトなどの酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む磁性酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bf, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、及びこれらの混合物等が挙げられる。従来、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($-Fe_2O_3$)、酸化鉄亜鉛($ZnFe_2O_4$)、酸化鉄イットリウム($Y_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄カドミウム($Cd_3Fe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛($PbFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄ニッケル($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム($NdFe_2O_3$)、酸化鉄バリウム($BaFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄マグネシウム($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン($LaFeO_3$)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られている。特に好適な磁性材料は四三酸化鉄又は三二酸化鉄の微粉末である。また上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで選択使用することもできる。

【0070】

これらの磁性体は795.8kA/m印加での磁気特性が抗磁力1.6~12.0kA/m飽和磁化、50~200Am²/kg(好ましくは50~100Am²/kg)、残留磁化2~20Am²/kgのものが好ましい。磁性材料の磁気特性は、25,外部磁場769kA/mの条件下において振動型磁力計、例えばVSM-P-1-10(東英工業社製)を用いて測定することができる。

【0071】

該磁性体は、結着樹脂100質量部に対して、10乃至200質量部添加するのが好ましい。

【0072】

非磁性トナーとして用いる場合には、着色剤として以下のような顔料または染料を用いることができる。

【0073】

着色剤としては、カーボンブラックやその他従来より知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。

【0074】

染料としては、C.I.ダイレクトレッド1, C.I.ダイレクトレッド4, C.I.アシッドレッド1, C.I.ベーシックレッド1, C.I.モーダントレッド30, C.I.ダイレクトブルー1, C.I.ダイレクトブルー2, C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15, C.I.ベーシックブルー3, C.I.ベーシックブルー5, C.I.モーダントブルー7, C.I.ダイレクトグリーン6, C.I.ベーシックグリーン4, C.I.ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、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、パーマネントイエロー-N CG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、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、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、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、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0075】

本発明のトナーをフルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、次の様な着色剤が挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 50

83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0076】

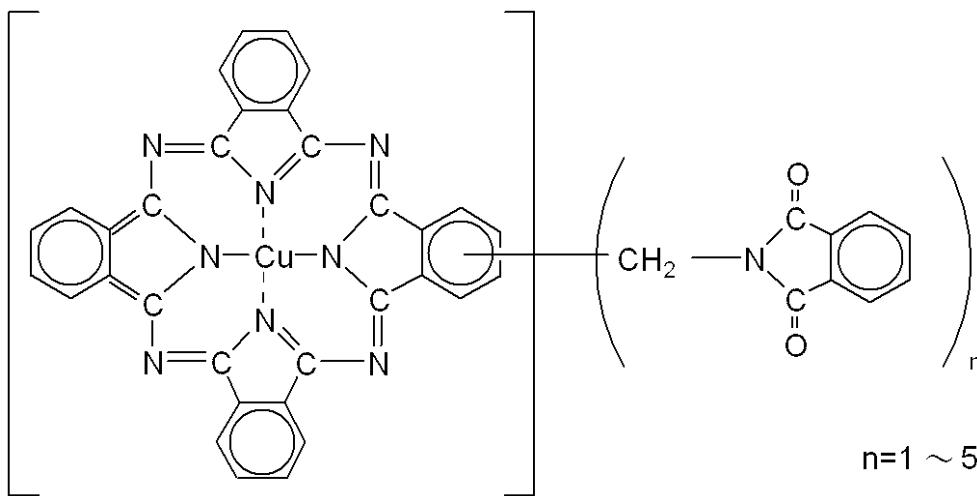
上記マゼンタ顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料を併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C.I.ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C.I.ディスパースバイオレット1などの油溶染料、C.I.ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C.I.ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28などの塩基性染料が挙げられる。

【0077】

シアノ用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45又は下記構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

【0078】

【化3】



【0079】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 35, 73, 83、C.I.バットイエロー1, 3, 20などが挙げられる。

【0080】

着色剤は樹脂成分100質量部に対して、0.1~60質量部が好ましく、より好ましくは0.5~50質量部である。

【0081】

本発明のトナーには、その帶電性を安定化させるために電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、その種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般に、トナー粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1~10質量部含まれることが好ましく、0.1~5質量部含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0082】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩；が挙げられる。その他にも

、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体；等が挙げられる。

【0083】

トナーを正帯電性に制御するものとしては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート；等が挙げられる。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の電荷制御剤が特に好ましく用いられる。

【0084】

使用できる具体的な例としては、Spilon Black TRH、T-77、T-95（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）があげられ、正帯電用としては好ましいものとしては、例えばTP-302、TP-415（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）N-01、N-04、N-07、P-51（オリエント化学社）、コピープルーパー（クラリアント社）が例示できる。

【0085】

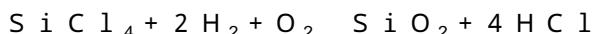
また、電荷制御樹脂も用いることができ、上述の電荷制御剤と併用することもできる。

【0086】

本発明のトナーの帯電性は正負どちらでも構わないが、結着樹脂であるポリエスチル樹脂自体は負帯電性が高いため、負帯電性トナーであることが好ましい。

【0087】

本発明のトナーに流動性向上剤として無機微粉末を使用しても良い。該流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものならば使用可能である。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、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。好ましい流動性向上剤としては、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素、水素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。



【0088】

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、それらもシリカとして包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2 μmの範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002~0.2 μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0089】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

10

20

30

40

50

【0090】

A E R O S i L (日本アエロジル社)

1 3 0	
2 0 0	
3 0 0	
3 8 0	
T T 6 0 0	
M O X 1 7 0	
M O X 8 0	
C O K 8 4	10

C a - O - S i L (C A B O T C o . 社)

M - 5	
M S - 7	
M S - 7 5	
H S - 5	
E H - 5	

W a c k e r H D K N 2 0

(W A C K E R - C H E M I E G N B H 社)

V 1 5	
N 2 0 E	20
T 3 0	
T 4 0	

D - C F i n e S i l i c a (ダウコーニング C o . 社)

F r a n s o l (F r a n c i l 社)

【0091】

さらには、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好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって滴定された疎水化度が30乃至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特に好ましい。

【0092】

30

疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。そのような有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

40

【0093】

該無機微粉体は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。

【0094】

好ましいシリコーンオイルとしては、25における粘度が30~1000mm²/s

50

のものが用いられ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【0095】

シリコーンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法；あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；を用いることが可能である。シリコーンオイル処理シリカは、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で200以上（より好ましくは250以上）に加熱し表面のコートを安定化させることができがより好ましい。

10

【0096】

窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- - プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- - プロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

20

【0097】

本発明においては、シリカをあらかじめ、カップリング剤で処理した後にシリコーンオイルで処理する方法、または、シリカをカップリング剤とシリコーンオイルで同時に処理する方法によって処理されたものが好ましい。

【0098】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上、好ましくは50m²/g以上のものが良好な結果を与える。トナー粒子100質量部に対して流動性向上剤0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部使用するのが良い。

30

【0099】

また、本発明のトナーには必要に応じて帯電性向上剤以外の外部添加剤を添加しても良い。

【0100】

例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、離型剤、滑剤、研磨剤などの働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。このようなものとしては、例えば、ポリフッ化エチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。あるいはケーキング防止剤や、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、また、逆極性の微粒子を現像性向上剤として少量用いることができる。

40

【0101】

トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、トナー100質量部に対して、0.1乃至5質量部使用するのが好ましい。

【0102】

また本発明のトナーは、画像濃度、解像度などの点から、重量平均粒径が3乃至9μmであることが好ましい。

【0103】

本発明のトナーを作製するには、まず結着樹脂、着色剤及び/または磁性体、離型剤、

50

荷電制御剤またはその他の添加物を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により、充分混合する。その混合物をニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、混練して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級して本発明のトナー得ることができる。さらに、流動性向上剤及び／または他の外添剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に流動性向上剤及び／または他の外添剤を有するトナーを得ることができる。

【0104】

以下にトナー製造用装置として一般的に使用されるものを示すが、これらに限定されるものではない。

【0105】

(1) トナー製造用粉碎装置例：

装置名称	製造メーカー
カウンタージェットミル	ホソカワミクロン
ミクロンジェット	ホソカワミクロン
I D S型ミル	日本ニューマチック工業
P J Mジェット粉碎機	日本ニューマチック工業
クロスジェットミル	栗本鉄工所
ウルマックス	日曹エンジニアリング
S Kジェット・オー・ミル	セイシン企業
クリプトロン	川崎重工業
ターボミル	ターボ工業
イノマイザ	ホソカワミクロン

10

【0106】

(2) トナー製造用分級装置例：

装置名称	製造メーカー
クラッサー	セイシン企業
マイクロンクラッシャイナー	セイシン企業
スペディッククラッシャイナー	セイシン企業
ターボクラシファイナー	日清エンジニアリング
ミクロンセパレータ	ホソカワミクロン
ターボブレックス (A T P)	ホソカワミクロン
T S Pセパレータ	ホソカワミクロン
エルボージェット	日鉄鉱業
ディスパージョンセパレータ	日本ニューマチック工業
Y Mマイクロカット	安川商事

20

【0107】

(3) トナー製造用篩装置例：

装置名称	製造メーカー
ウルトラソニック	晃栄産業
レゾナシーブ	徳寿工作所
バイオラソニックシステム	ダルトン
ソニクリーン	新東工業
ジャイロシフター	徳寿工作所
円形振動篩	メーカー多数
ターボスクリナー	ターボ工業
ミクロシフター	槙野産業

40

【0108】

(4) トナー製造用混合装置例：

装置名称	製造メーカー
ヘンシェルミキサ	三井鉱山

50

スーパーミキサ	カワタ
リボコーン	大川原製作所
ナウタミキサー	ホソカワミクロン
スパイラルピンミキサ	太平洋機工
レーディゲミキサ	マツボー
タービュライザー	ホソカワミクロン
サイクロミックス	ホソカワミクロン

【0109】

(5) トナー製造用混練装置例:

装置名称	製造メーカー	10
K R C ニーダー	栗本鉄工所	
ブス・コ・ニーダー	B u s s	
T E M 形押出機	東芝機械	
T E X 2 軸混練機	日本製鋼所	
P C M 混練機	池貝鉄工所	
3 本ロールミル	井上製作所	
ミキシングロールミル	井上製作所	
ニーダー	井上製作所	
ニーデックス	三井鉱山	
M S 式加圧型ニーダー	森山製作所	20
ニダールーダー	森山製作所	
バンバリーミキサー	神戸製鋼所	

【0110】

次に本発明のトナー及び原材料の物性測定方法を以下に示す。

【0111】

(1) シクロヘキサン可溶分抽出方法

測定試料 1 ~ 5 g とシクロヘキサン 100 g をフラスコに入れて、スターラーで攪拌しながら 3 時間還流し、一晩放置後ろ過する。ろ液を 150 ml で 1 時間乾燥後、抽出物を得る。

【0112】

30

(2) 分子量分布測定方法

測定装置: H L C - 8 1 2 0 G P C (東ソー株式会社製)

40 のヒートチャンバ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 (T H F) を毎分 1 ml の流速で流す。試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミルに素通し (130 rpm, 15 分) したものを用いる。試料がトナーの場合は、トナーを T H F に溶解後 0.2 μm フィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として 0.05 ~ 0.6 質量% に調整した樹脂の T H F 試料溶液を 50 ~ 200 μl 注入して測定する。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製された検量線の対数値とカウント数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、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 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。検出器には R I (屈折率) 検出器を用いる。

40

【0113】

カラムとしては、 10^3 ~ 2×10^6 の分子量領域を適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組合せるのが良く、例えば、W a t e r s 社製の μ - s t y r a g e l 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 の組合せや、昭和電工社製の sh o d e x K A 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 の組合せが好ましい。

50

【0114】

(3)樹脂のガラス転移温度(T_g)及びワックスの融点の測定

測定装置：示差走査型熱量計(DSC)、MDSC-2920(TA Instruments社製)

ASTM D3418-82に準じて測定する。

【0115】

測定試料は2~10mg、好ましくは3mgを精密に秤量する。こ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て、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下測定を行う。2回目の昇温過程で得られる、温度30~200の範囲におけるDSC曲線をもって解析を行う。

10

【0116】

ガラス転移温度(T_g)については、得られたDSC曲線より中点法で解析を行った値を用いる。また、ワックスの融点については、得られたDSC曲線の吸熱メインピークの温度値を用いる。

【0117】

(4)粒度分布の測定

測定装置：コールターマルチサイザーアイイー(ベックマン・コールター社製)

電解液としては、1級塩化ナトリウムを用いて、1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R II(ベックマン・コールター社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100乃至150ml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乃至5ml加え、更に測定試料を2乃至20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1乃至3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャードとして100μmアパーチャードを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出した。それから、本発明に係る重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)(それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求めた。

20

【実施例】

【0118】

以下実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0119】

樹脂の製造

(樹脂L-1の製造)

プロポキシ化ビスフェノールA(2.2mol付加物)：1840g

アジピン酸：88g

テレフタル酸：300g

イソフタル酸：400g

上記ポリエステルモノマーを4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて230に昇温して縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎してポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂を再度フラスコに入れ、140に昇温して溶解したところにビニル系共重合モノマー(スチレン：460g、ブチルアクリレート：197g)と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイドを混合したものを滴下ロートから8時間かけて滴下した。140に保持したまま4時間熟成して反応を行い、終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して樹脂L-1を得た。

40

【0120】

(樹脂L-2~4, 6, H-1~5, 7, 8の製造)

樹脂L-1の製造方法において、表1に示す原材料に変更したこと以外は同様にして、表1に示すような樹脂L-2~4, 6, H-1~5, 7, 8を得た。

【0121】

50

(樹脂L-5の製造)

プロポキシ化ビスフェノールA(2.2モル付加物)	: 1520g
エトキシ化ビスフェノールA(2.2モル付加物)	: 612g
トリメリット酸	: 211g
テレフタル酸	: 448g

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒とともに4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて130℃の温度で攪拌しつつ、ビニル系重合体モノマー(ステレン595g、2-エチルヘキシリカルアクリレート105g、ジビニルベンゼン5g)を混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。130℃に保持したまま3時間熟成し、230℃に昇温して反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎し、樹脂L-5を得た。

10

【0122】

(樹脂H-6の製造)

樹脂L-5の製造方法において、表1に示す原材料に変更したこと以外は同様にして、表1に示すような樹脂H-6を得た。

【0123】

実施例

(トナー1の製造)

樹脂H-1: 70質量部

20

樹脂L-1: 30質量部

磁性酸化鉄: 100質量部

(平均粒径0.14μm、Hc=11.5kA/m、s=90A m²/kg、r=1.6A m²/kg)

C105: 5質量部

(サゾール社製 フィッシャートロプロシュワックス)

T-77: 2質量部

(保土ヶ谷化学社製 アゾ系鉄錯体)

上記混合物を、130℃に加熱された二軸式エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。粗粉碎物をターボミルで微粉碎し、得られた微粉末を風力分級機で分級し、質量平均粒径7μmの磁性トナーを得た。

30

【0124】

この磁性トナー100質量部に、疎水性オイル処理シリカ(BET140m²)1.0質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し、トナー1を得た。

【0125】

次にこのトナー1について以下の評価を行った。

【0126】

評価1 耐ブロッキング性

トナーサンプル10gを50ccのポリカップに計りとり、50gの重りを載せた状態で50℃の恒温槽に7日間放置した後のブロッキング性を以下の評価基準を用いて目視評価を行った結果、トナー1のレベルはであった。

40

: 全く固まっている様子がない

: カップを回すとすぐほぐれる

: 塊があるが、カップを回すうちに小さくなつてほぐれてくる

×: カップを回してほぐしても塊が残る

×: 大きな塊があり、カップを回してもほぐれない

【0127】

評価2 定着性

2-1 低温定着性

キヤノン製デジタル複写機GP405を用いて、定着後のマクベス反射濃度計による反射濃度が0.3~1.5になるように載り量を1~10g/m²に調整して、80g/m²

50

紙上に未定着画像を得る。それを i R 6 0 1 0 の外部定着器 (i R 6 0 1 0 の定着器を取り出し、外部駆動及び定着器の温度制御装置をつけ、プロセススピードを 2 5 0 m m / s e c 、定着ニップ幅を 5 . 5 m m に改造したもの) を用いて、定着温度を変えて定着画像を得る。得られた画像上を 4 9 0 0 N / m² (5 0 g / c m²) の荷重をかけて 5 回摺擦した時の摺擦前後の濃度を測定することにより濃度低下率を測定した。全のり量領域で濃度低下率が 2 5 % 以下となる温度を完全定着温度とし、以下の評価基準で低温定着性を評価した結果、トナー 1 のレベルは であった。

： 1 4 0 未満で 2 5 % 以下達成

： 1 4 5 ~ 1 5 0

： 1 5 0 ~ 1 5 5

× : 1 5 5 ~ 1 6 0

× : 1 6 0 以上

【 0 1 2 8 】

2 - 2 高温オフセット試験

上記画像形成装置で、定着後のトナーの載り量が 7 ~ 1 0 g / m² になるように調整して 1 m m 幅のライン画像を 5 0 g / m² 紙上に得た後、上記 3 - 1 の試験と同じ外部定着器の設定を変更し (プロセススピード 2 5 0 ~ 5 0 m m / s e c 、定着ニップ幅 5 . 5 ~ 1 0 m m) 、定着温度を変更して、未定着画像を通紙する。その時に定着ローラーにトナーがオフセットするのを目視により判定し、発生した温度を高温オフセット発生温度とした。以下の評価基準で高温オフセット性を評価した結果、トナー 1 のレベルは であった。

： 良好 (2 4 0 未満では未発生)

： 問題なし (2 2 0 ~ 2 4 0 未満で若干発生するが、実用上問題なし)

× : 問題あり (2 2 0 未満でもはっきりと発生し、実用上問題あり)

【 0 1 2 9 】

評価 3 耐久試験結果

キヤノン製デジタル複写機 i R 6 0 1 0 改造機 (プロセススピードを 3 5 0 m m / s e c に変更したもの) を用いて、低温低湿下 (温度 2 3 °C 、湿度 5 %) で画像印字比率 2 0 % の画像を A 4 サイズで連続 5 万枚の通紙試験を行い、耐久前後での画像濃度、画像上カブリを評価した。

【 0 1 3 0 】

画像濃度は、マクベス濃度計 (マクベス社製) で S P I フィルターを使用して反射濃度測定を行い、5 m m 丸 (5) の画像を測定した結果、耐久前 1 . 4 6 耐久後 1 . 4 5 という良好な結果が得られた。

【 0 1 3 1 】

カブリは、画像形成後の白地部反射濃度最悪値を D s 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を D r とし、D s - D r をカブリ量としてカブリの評価を行った結果、耐久前 0 . 7 % 耐久後 0 . 4 % という良好な結果が得られた。

【 0 1 3 2 】

(トナー 2 ~ 8 製造)

トナー 1 の製造方法において、表 3 に示す原材料に変更すること以外は同様にして、トナー 2 ~ 7 を得た。また、実施例 1 と同様な評価を行った結果、表 3 に示すような良好な結果が得られた。

【 0 1 3 3 】

(比較用トナー 1 ~ 3 製造)

トナー 1 の製造方法において、表 3 に示す原材料に変更すること以外は同様にして、比較用トナー 1 ~ 4 を得た。また、実施例 1 と同様な評価を行った結果、表 3 に示すような結果が得られた。

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【表1】

樹脂No.	PESモーラー*1					ビニル系モーラー*2			シクロヘキサン可溶分(%)
	PO-BPA	EO-BPA	脂肪族カルボン酸	芳香族カルボン酸	TMA	St	アクリル成分	PES/St-Ac比*3	
低分子量体	L-1	52	—	(2)6	(1)18 (2)24	—	70	(1)30	80/20
	L-2	52	—	(2)6	(1)18 (2)24	—	60	(1)40	80/20
	L-3	52	—	(2)6	(1)18 (2)24	—	50	(1)50	70/30
	L-4	26	26	(3)3	(1)30 (2)15	—	80	(1)20	80/20
	L-5	43	19	—	(1)27	11	85	(2)15	80/20
	L-6	—	52	—	(1)24 (2)24	2	80	(1)20	50/50
高分子量体	H-1	26	26	(1)1 (2)5	(1)26 (2)13	3	85	(1)15	80/20
	H-2	26	26	(1)1 (2)7	(1)25 (2)12	3	80	(2)20	70/30
	H-3	18	40	(2)18	(1)13	3	70	(2)30	50/50
	H-4	36	15	(3)27	(1)22	10	85	(2)15	90/10
	H-5	—	52	(1)2 (2)14	(1)8 (2)24	—	95	(2)5	50/50
	H-6	36	15	(3)8	(1)22	19	85	(2)15	80/20
	H-7	52	—	(1)2 (2)14	(1)8 (2)24	—	80	(1)20	40/60
	H-8	52	—	(1)2 (2)14	(1)8 (2)24	—	50	(1)50	80/20

PO-BPA: ポリカルボン酸化ビスフェノールA(2,2-エチレン付加物)
脂肪族カルボン酸: (1)アクリル酸、(2)アセチル酸、(3)トコセニカルボン酸
芳香族カルボン酸: (1)フェノカルボン酸、(2)ソルファン酸
St: スチレン、アクリル成分: (1)BA: ナラカルレート、(2)2-EHA: 2-エチルカルバレート

*1 PESモーラー全体を100%とした時のEVA%
*2 ビニル系モーラー全体の質量を100とした時の質量比
*3 樹脂モーラー全体の質量を100とした時の質量比

【表2】

トナーNo.	樹脂					トナー処方		
	高分子量体		低分子量体		シリコロヘキサン可溶分	磁性体(質量部)	離型剤(質量部)	荷電制御剤(質量部)
No.	比率	No.	比率	含有量(%)	T _g (°C)			T _g (°C)
トナー-1	H-1	70	L-1	30	4.83	61.2	磁性酸化鉄 100	C105*1 5
トナー-2	H-1	70	L-2	30	4.83	60.5	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-3	H-1	50	L-3	50	2.94	55.8	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-4	H-2	70	L-2	30	4.12	58.2	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-5	H-2	100	—	—	5.30	60.1	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-6	H-3	70	L-2	30	2.90	52.7	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-7	H-4	80	L-1	20	0.63	60.1	磁性酸化鉄 100	C105 5
トナー-8	H-7	70	L-6	30	4.69	40.5	磁性酸化鉄 100	C105 5
比較用トナー-1	H-5	70	L-4	30	8.74	55.8	磁性酸化鉄 100	C105 5
比較用トナー-2	H-6	70	L-5	30	0	—	磁性酸化鉄 100	C105 5
比較用トナー-3	H-8	70	L-3	30	11.08	40.2	磁性酸化鉄 100	C105 5

*1 サリバール社製C105 (フジシヤートロア) シエリックス (融点100°C)
 *2 保土ヶ谷化学社製T-77 (ア) 系鉄錆体

【表3】

実施例	トナ~No.	評価項目						
		耐プロック性		低温定着性		耐高温オフセット性		現像性 ガフリ
		○	○△	○	○	1.46	1.45	
トナ~1	○	○△	○	○	○	1.46	1.46	0.7
トナ~2	○	○	○	○	○	1.46	1.46	0.7
トナ~3	○△	○	△	△	△	1.47	1.44	0.9
トナ~4	△	○	○	○	○	1.45	1.41	1.0
トナ~5	○	△	○	○	○	1.45	1.40	1.0
トナ~6	△	○	△	△	△	1.46	1.35	1.5
トナ~7	○△	○	△	△	△	1.45	1.33	1.2
トナ~8	△	△	△	△	△	1.38	1.31	1.7
比較用トナ~1	△	×	△	△	△	1.44	1.31	3.4
比較用トナ~2	○	△×	△	△	△	1.42	1.28	4.8
比較用トナ~3	×	×	△	△	△	1.28	1.07	6.1

評価結果

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 佐野 智久

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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2003-021932(JP,A)

特開2004-151441(JP,A)

特開2004-157342(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087