

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241981号
(P5241981)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F	8/14	(2006.01)	CO8F 8/14
GO3G	9/08	(2006.01)	GO3G 9/08 365
GO3G	9/097	(2006.01)	GO3G 9/08 344
GO3G	9/083	(2006.01)	GO3G 9/08 101

請求項の数 1 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2001-118327 (P2001-118327)	(73) 特許権者	000005315
(22) 出願日	平成13年4月17日(2001.4.17)		保土谷化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-308929 (P2002-308929A)		東京都中央区八重洲二丁目4番1号
(43) 公開日	平成14年10月23日(2002.10.23)	(72) 発明者	鈴木 教之
審査請求日	平成20年4月1日(2008.4.1)		茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷
前置審査			化学工業株式会社 筑波研究所内
		(72) 発明者	大谷 伸二
			茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷
			化学工業株式会社 筑波研究所内
		(72) 発明者	大塚 英之
			茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷
			化学工業株式会社 筑波研究所内
		(72) 発明者	安西 光利
			茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷
			化学工業株式会社 筑波研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷制御樹脂および電荷制御樹脂を含有する静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂とサリチル酸誘導体の金属化合物を、溶媒中、20~70 で反応させて得られる電荷制御樹脂の製造方法であって、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂100重量部に対してサリチル酸誘導体の金属化合物10~1500重量部を反応させることを特徴とする電荷制御樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法や静電印刷法等において静電潜像を現像するために用いられる静電荷像現像用トナー、及びそのトナーの帯電量を制御するための電荷制御樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法には、大別して乾式現像法と湿式現像法とがあり、乾式現像法に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、必要により磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合後、溶融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有するトナー粒子を得る。

一成分系現像剤はキャリア粒子を使用せずにマグネタイト等の磁性体粒子を含有させた磁性トナーである磁性一成分現像剤と、磁性体やキャリアを用いずトナーと現像スリーブ

や弾性ブレードとの接触による摩擦帯電を利用した非磁性一成分現像剤があり、二成分系現像剤は鉄粉又は磁性フェライト粒子等のキャリア粒子とトナー粒子とを混合して使用する。いずれのトナーも静電潜像の極性に依りて正又は負の電荷を有する必要があり、一般にトナーに電荷を保有させ、画質を良くするために電荷制御剤を含有させる。

特公昭55-42752号公報にはサリチル酸又はアルキルサリチル酸の金属錯体を含有するトナー、特公平7-62766号公報にはサリチル酸又はサリチル酸誘導体の金属塩を含有するトナー、特公平7-104608号公報には芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルミニウム錯化合物を含有するトナー等が公知の電荷制御剤として知られている。これらの電荷制御剤は、いずれも電荷制御剤が結着樹脂に対して均一分散しないため、画像濃度にばらつきが生じたり、地汚れの発生及び定着不良を起こす欠点を有していた。また、トナー表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦によって、トナー表面に存在している電荷制御剤の分散粒子が離脱し、トナー粒子の帯電量に変化を生じさせたり、トナー粒子個々の帯電性にばらつきを生じさせる等の問題点があった。

10

特開平2-167565号公報や特開平3-56974号公報にはスルホン酸または、スルホン酸及びカルボン酸等の酸基を含有するモノマーを、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル等と共重合した高分子化合物を用いることにより、バインダー樹脂自体によって電子写真用トナーの帯電性を制御する方法が提案されている。しかしこれらの方法により、画像濃度のばらつき、地汚れの発生、定着不良などの問題はある程度解決はされたものの、帯電量、帯電量分布、帯電の環境安定性については、不十分であった。

特開昭61-153662号公報では特殊ポリエステル樹脂を有機金属化合物で部分架橋させる方法、すなわち結着樹脂と着色剤及び有機金属化合物を溶融混練することにより部分架橋させる方法が提案されている、また、特開平4-110860号公報では、カルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む、酸価2~20を有する結着樹脂と、サリチル酸またはアルキルサリチル酸の金属錯体を含有する磁性トナーが開示されており、トナー製造時に電荷制御剤と結着樹脂とを溶融混練し、イオン架橋構造させる方法が提案されているが、いずれの方法も、結着樹脂中に電荷制御剤が均一に分散していないために、画像濃度のばらつき、地汚れの発生、定着不良などの問題を満足できるまでに解決できるものではなかった。

20

サリチル酸誘導体の金属錯体あるいは金属塩の電荷制御剤は、湿度等の環境条件の影響を受けやすく、高い湿度の下ではトナーの帯電性能の低下という好ましくない傾向があった。

30

またサリチル酸誘導体の金属錯体あるいは金属塩の電荷制御剤と結着樹脂としてカルボキシル基を含有するスチレン-アクリル樹脂を溶融混練して得られるトナーにおいても、高い湿度の下では帯電性能の低下という問題を有していた。

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の電荷制御樹脂は、上記問題を解決し、従来の電荷制御剤のように、複写機内での流動摩擦によって、電荷制御剤がトナー表面から欠落することがなく、トナーに対して安定な帯電付与効果を有する。また、当該帯電制御樹脂を含有するトナーは高湿下においても、従来の電荷制御剤を含有するトナーとくらべて、帯電量の低下する割合が少なく、良好な帯電量を有するトナーを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、特定のモノマーを構成単位として含む樹脂とサリチル酸誘導体の金属化合物を反応させて得られる電荷制御樹脂を使用することにより、上記課題を解決することができるを見出した。

すなわち、本発明は、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂とサリチル酸誘導体の金属化合物を反応させて得られる電荷制御樹脂及び当該電荷制御樹脂の製造方法であって、

さらに当該電荷制御樹脂または、当該電荷制御樹脂の製造法により得られた電荷制御樹

50

脂と結着樹脂との混合割合が重量基準で0.3～100:99.7～0であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本発明で使用するサリチル酸誘導体の金属化合物と反応する樹脂は、少なくとも不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含有するものであり、ホモポリマーであっても、コポリマー（共重合体）であってもよい。

不飽和二塩基酸無水物を例示すると、二重結合を有しているジカルボン酸の無水物が好ましく、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等の二重結合を有する酸無水物があげられる。

カルボキシル基含有モノマーを例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等があげられる。不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーと共重合させる場合のモノマーとしては、スチレン系モノマー（例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン等）、アクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ステアрил等）が用いられる。これらの共重合に使用するモノマーは、複数混合して用いることができ、共重合して得られる樹脂はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

本発明で使用する好ましい樹脂とは、無水マレイン酸と前記モノマーとの共重合体で、例えば無水マレイン酸とスチレン系モノマーとを重合開始触媒の存在下ラジカル重合することにより得られる樹脂であり、無水マレイン酸と共重合するモノマーは重合可能な不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されることはない。無水マレイン酸と共重合する化合物は2種以上でも良く、該共重合樹脂はランダム共重合でもブロック共重合でもよい。当該樹脂の中で無水マレイン酸とスチレンの共重合体が最も好ましい。

該共重合樹脂中の無水マレイン酸由来のユニットの含有する割合は、（無水マレイン酸由来のユニットのモル数/共重合樹脂を構成する全モノマーのモル数）が0.2～0.8が好ましく、更に好ましくは、0.25～0.5である。

不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂の分子量としては、数平均分子量（ M_n ）が1300～50000、重量平均分子量（ M_w ）が9000～5000000であるものが好ましく、数平均分子量が1600～20000、重量平均分子量が15000～3000000のものが更に好ましい。

【0006】

本発明に係るサリチル酸誘導体の金属化合物としては、サリチル酸および/またはサリチル酸誘導体の金属錯体、金属錯塩、金属塩またはそれらの混合物であり、サリチル酸誘導体について例示すると置換基を有しているサリチル酸であり、置換基としては炭素数1～18を有するアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基等であり、置換基を有する場合の置換基の数は1～4であり、置換基の数が2～4の場合の置換基の種類は同一であっても、異なってもよい。

好ましいサリチル酸誘導体としては、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸等であり、その中でも、3,5-ジアルキル（炭素数4～9）サリチル酸が更に好ましく、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸が最も好ましい。

サリチル酸誘導体と結合する金属は、2価以上の金属が好ましく、例示すると、クロム、ジルコニウム、カルシウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マンガン、チタン、バナジウム、スカンジウム、ルテニウム、モリブデン、銀、ロジウム、タングステン、オスミウム、アルミニウム、スズ、鉛、マグネシウムが挙げられる。

本発明に使用するサリチル酸の金属化合物とは、例えばジルコニアの如きジルコニウムの金属原子に酸素が結合している金属酸化物も含まれる。

本発明で用いるサリチル酸誘導体の金属化合物の製造法は、金属付与剤を水、アルコール、アルコール水溶液に溶解し、サリチル酸誘導体を添加するか、あるいはサリチル酸誘

10

20

30

40

50

導体とアルカリ剤を添加することにより合成される。また、サリチル酸誘導体のアルカリ水溶液、またはアルコール溶液中に、金属付与剤のアルコール溶液等を添加することにより合成される。これらのサリチル酸誘導体の金属化合物は、アルコールまたは水洗浄で精製する。また、錯塩の場合は、生成物を鉱酸、アルカリ剤、アミン剤で処理することにより種々のカウンターイオンを持つ錯塩が得られる。

カウンターイオンについては、水素イオン、アルカリ金属イオン、脂肪族を含むアンモニウムイオン等、複数種有しているものも含む。

前記、金属付与剤は、例えばジルコニウム金属を付与する化合物については、塩化酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、有機酸ジルコニウム等であり、金属不與剤として塩化酸化ジルコニウムを用いると、ジルコニウム金属化合物が得られる。同様に金属付与剤として、硫酸アルミニウム及び塩基性酢酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、蟻酸クロム、硫酸クロム、塩化クロム及び硝酸クロム等のクロム化合物、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト等のコバルト化合物、塩化チタン等のチタン化合物、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、石こう、消石灰、生石灰、次亜リン酸カルシウム、過酸化カルシウム、カルシウム粉末、塩化カルシウム等のカルシウム化合物が挙げられる。

また、トナーの帯電の立ちあがり性等の改善のためにサリチル酸および/またはサリチル酸のアルカリ金属を本発明で用いるサリチル酸の金属化合物と併用し、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂と反応させても良い。

【0007】

具体的に例示すると、特開昭53-127726号に記載されているサリチル酸誘導体のクロム錯体、W099/12941に記載されているサリチル酸誘導体のジルコニウム化合物等が挙げられる。市販されている電荷制御剤としてのサリチル酸金属錯体としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸とクロムとの金属錯体である商品名ポイントロンE-81、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸とアルミニウムとの金属錯体である商品名ポイントロンE-88、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛との金属錯体である商品名ポイントロンE-84、(いずれもオリエント化学社製)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸とジルコニウムとの金属化合物である商品名TN-105(保土谷化学社製)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸とカルシウムとの金属化合物である商品名TN-20C(保土谷化学社製)等が挙げることができる。

サリチル酸誘導体の金属化合物として好ましいものとしては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の2価以上の金属化合物が好ましく、具体的には、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のカルシウム化合物である商品名TN-20C(保土谷化学工業社製)またはジルコニウム化合物TN-105(保土谷化学工業社製)が好ましい。

【0008】

本発明の電荷制御樹脂とは、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂とサリチル酸誘導体の金属化合物を反応せしめて得られる樹脂であり、好ましい製造法としては、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂100重量部に対してサリチル酸誘導体の金属化合物0.1~1500重量部用いて、溶媒を適宜選択し、反応温度20~70で反応させ、その他の溶媒を用いてまたはそのまま析出せしめて、次いで濾過、洗浄、乾燥することにより本発明の電荷制御樹脂を得る。この際に、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂は複数の種類を用いてもよく、またサリチル酸の金属化合物を複数用いてもよい。

本発明のトナーにおいて、電荷制御樹脂と結着樹脂を併用する場合の不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂とサリチル酸誘導体の金属化合物との好ましい反応割合は、不飽和二塩基酸無水物および/またはカルボキシル基含有モノマーを構成単位として含む樹脂100重量部に対してサリチル酸誘導体の金属化合物10~1500重量部である。

10

20

30

40

50

【0009】

本発明の電荷制御樹脂は、ガラス転移点が40～90の範囲のものが好ましく、数平均分子量(M_n)が1500～50000、重量平均分子量(M_w)が8000～50000000であるものが良い。更に好ましくは、ガラス転移点が45～85であり、M_nが1600～20000、M_wが15000～30000000であるものが良い。

【0010】

本発明の静電荷像現像用トナーに使用する樹脂成分は、電荷制御樹脂単独でも、電荷制御樹脂と結着樹脂との混合物でもよく、電荷制御樹脂と結着樹脂との混合割合は重量基準で0.3～100:99.7～0であり、電荷制御樹脂と結着樹脂とを併用する場合の好ましい混合割合は0.3～20:99.7～80である。

10

【0011】

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤(顔料、染料)、電荷制御樹脂または、着色剤、電荷制御樹脂から構成され、更に電荷制御剤、その他の電荷制御樹脂、ワックスなどの離型剤、外添剤(クリーニング性向上剤や流動性向上剤)、磁性体を添加しても良い。

本発明の電荷制御樹脂は、一成分現像用トナーでも、二成分現像用トナーでも好適に用いることができる。また、カプセルトナー及び重合トナーにも問題なく用いることができる。更に磁性トナーであっても非磁性トナーであっても制限を受けずに用いることができる。

【0012】

20

本発明の静電荷像現像用トナーの製造は従来から用いられる公知の製造法によって製造することができる。製造方法について例示すると、結着樹脂、電荷制御樹脂、着色剤等の混合物を加熱混合装置により、結着樹脂と電荷制御樹脂を溶融し、混練、粉碎後、分級して得る方法(粉碎法)、上記混合物を溶媒に溶解させ噴霧により微粒化、乾燥、分級して得る方法、懸濁させたモノマー粒子中に着色剤や電荷制御樹脂を分散させた重合法による方法等がある。

【0013】

粉碎法による製造法を更に詳しく説明すると、初めに結着樹脂と着色剤、電荷制御樹脂、必要によりワックス、その他の添加剤を均一に混合する。混合には公知の攪拌機、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ボールミルなどを用いて混合することができる。得られた混合物を、密閉式のニーダー、あるいは1軸、または2軸の押出機を用いて、熱溶融混練する。混練物を冷却後に、クラッシャーやハンマーミルを用いて粗粉碎し、更にジェットミル、高速ローター回転式ミルなどの粉碎機で微粉碎する。更に風力分級機、例えばコアンダ効果を利用した慣性分級方式のエルボジェット、サイクロン(遠心)分級方式のマイクロプレックス、DSセパレーターなどを使用し、所定の粒度にまで分級を行う。更に外添剤などをトナー表面に処理する場合は、トナーと外添剤を高速攪拌機、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどで攪拌混合する。

30

【0014】

また、本発明のトナーは、懸濁重合法によっても製造できる。懸濁重合法においては重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、電荷制御樹脂、更に必要に応じて架橋剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散させ、単量体組成物を調製した後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、たとえば水相中に適当な攪拌機及び分散機、例えばホモミキサー、ホモジナイザー、アトマイザー、マイクロフルイダイザー、クリアミックス、一液流体ノズル、気液流体ノズル、電気乳化機などを用いて分散し、同時に重合反応を行い、一気に所望の粒径を有するトナー粒子を得ることができる。粒子作製後の外添処理は前記記載の方法が使用できる。

40

【0015】

本発明のトナーは、乳化重合法によっても製造することができる。一般的に上述の懸濁重合法より得られた粒子と比べ、均一性には優れるものの、平均粒子径が0.1～1.0μmと極めて小さいため、場合によっては、乳化粒子を核として、重合性単量体を後添加

50

し粒子を成長させる、いわゆるシード重合や、乳化粒子を適当な平均粒径にまで合一、融着させる方法で製造することもできる。

トナー粒子表面に疎水性の材料である離型剤や着色剤が露出しにくく、このためトナー担保持部材、感光体、転写ローラー及び定着器への汚染を少なくすることができる。

【0016】

次に本発明で使用できる静電荷像現像用トナーの具体的な構成材料を示す。

結着樹脂としては、公知のものであればいずれも使用できる。

スチレン系単量体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体等のビニル系重合体ユニットを有する樹脂、及びこれらの単量体2種類以上からなる共重合樹脂、ポリエステル系重合体(樹脂)、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、ブタジエンゴムに代表される各種ゴム系重合体等が使用できる。

【0017】

ビニル系重合体ユニットを構成するビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

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-アセチルスチレン、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-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；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等のビニルケトン類；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-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0018】

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-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和二塩基酸の-halfエステル、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸の如き -不飽和酸；クロトン酸無水物、桂皮酸無水物の如き -不飽和酸無水物、該 -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

10

20

30

40

50

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。

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

【0019】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3 - ブチレングリコールジアクリレート、1,4 - ブタンジオールジアクリレート、1,5 - ペンタンジオールジアクリレート、1,6 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートおよ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が挙げられる。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およ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が挙げられる。芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2) - 2、2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4) - 2、2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレートおよ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(日本化薬社製)が挙げられる。

【0020】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタン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が挙げられる。

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01 ~ 10重量部(さらに好ましくは0.03 ~ 5重量部)用いることができる。

これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、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)、芳香族基及びエーテル結合を1つ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。

【0021】

本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル、2,2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル)、2,2' - アゾビス(2,4 - ジメチルバレロニトリル)、2,2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2,2' - アゾビスイソブチレート、1,1' - アゾビス(1 - シクロヘキサノカルボニトリル)、2 - (カルバモイルアゾ) - イソブチロニトリル、2,2' - アゾビス(2,4,4 - トリメチルペンタン)、2 - フェニルアゾ - 2,4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、2,2' - アゾビス(2 - メチル - プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、2,2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、' - ビス(t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチ

10

20

30

40

50

ルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイレパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジエトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、イソアミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシアゼレート等があげられる。

10

【0022】

ビニル系重合体は、ガラス転移点が40~90であり、数平均分子量(Mn)が1500~50000、重量平均分子量(Mw)が10000~5000000であるものが良い。更に望ましくは、ガラス転移点が45~85であり、Mnが2000~20000、Mwが15000~3000000であるものが良い。

これらのビニル系重合体の水酸基価は50mg KOH/g以下であるものが好ましく、より好ましくは水酸基価は30mg KOH/g以下である。

20

【0023】

ポリエステル系重合体を構成するモノマーとしては以下のものが挙げられる。

2価のアルコール成分としては、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-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、または、ビスフェノールAとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル化合物が挙げられる。

【0024】

ポリエステル樹脂を架橋させるために3価以上のアルコールを併用することが好ましい。3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、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、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-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

30

【0025】

酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸；アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、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、メサコン酸等の不飽和二塩基酸、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等の不飽和二塩基酸無水物等があげられる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメット酸、ピロメット酸、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、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタントテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

40

【0026】

50

重合後に得られたポリエステル樹脂は、ガラス転移点が40～90であり、数平均分子量(Mn)が1500～50000、重量平均分子量(Mw)が10000～50000000であるものが望ましい。より望ましくは、ガラス転移点が45～85で、Mnが2000～20000、Mwが15000～30000000である。

また樹脂の水酸基価は50mg KOH/g以下、望ましくは、水酸基価が30mg KOH/g以下であるものが良い。

【0027】

本発明ではビニル系共重合体成分および/またはポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

ポリエステル系重合体の如き結着樹脂は、酸価が、0.1mg KOH/g～70mg KOH/gが好ましく、更に0.1mg KOH/g～50mg KOH/gが好ましい。ビニル系重合体の如き結着樹脂は、酸価が0～30mg KOH/gを有するものが好ましく、更に好ましくは、酸価が0.1～25mg KOH/gを有する結着樹脂である。

また、異なる結着樹脂を2種以上使用しても良く、その場合、酸価が0.1～50mg KOH/gを有する樹脂を60重量%以上有するものが好ましい。

なお、結着樹脂の酸価はJIS K 0070の方法に準じて測定される。ただし、樹脂が溶媒に溶解しにくい場合はジオキサンなどの良溶媒を用いても差し支えない。

【0028】

本発明のトナーを黒色トナーとして使用する場合に用いられる着色剤は、二成分現像トナー及び非磁性一成分現像トナーでは一般的に黒色又は青色の染料又は顔料粒子が使用される。

黒色又は青色の顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーなどがある。

黒色又は青色の染料としてはアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料などが挙げられる。

本発明のトナーを磁性一成分現像黒色トナーとして使用する場合に用いられる着色剤としては各種磁性体が使用される。

いずれの場合も、定着後画像の光学反射濃度を維持する為に必要な量が用いられ、樹脂(結着樹脂と帯電制御樹脂の合計)100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは2～12重量部の添加量が望ましい。

【0029】

磁性体を着色剤として使用する場合は、鉄、ニッケル、コバルト等の金属微粉末、鉄、鉛、マグネシウム、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、ジルコニウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム、コバルト、銅、アルミニウム、ニッケル、亜鉛等の金属の合金、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン等の金属酸化物、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、亜鉛等のフェライト、チッ化バナジウム、チッ化クロム等のチッ化物、炭化タングステン、炭化ケイ素等の炭化物、およびこれらの混合物等が使用できる。

これらのうち、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄が好ましい。

【0030】

磁性二成分または磁性一成分トナーの着色剤としては、各種磁性体の他にも、前記のカーボンブラック、チタンホワイトやその他の顔料および/または染料を用いることができる。

例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、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.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー

10

20

30

40

50

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.モーターブルー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、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NCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレシジ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、ウオッチングレッドジルコニウム塩、エオシンレーキ、プ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、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

10

【0031】

本発明のトナーを非磁性二成分フルカラートナーとして使用する場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられる。

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, 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.パットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

20

上記顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と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。

【0032】

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.デイスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C.I.デイスパースバイオレット1等の油溶染料、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等の塩基性染料が挙げられる。

30

【0033】

シアン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.パットブルー6、C.I.アシッドブルー45または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である。

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, 65, 73, 83、C.I.パットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

非磁性トナーの着色剤の使用量は樹脂(結着樹脂と帯電制御樹脂の合計)100重量部に対して、0.1~60重量部、好ましくは0.5~50重量部である。

40

【0034】

本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて更に別種の電荷制御剤を併用して用いても良く、電荷制御剤の添加量は樹脂(結着樹脂と電荷制御樹脂の合計)100重量部当り0.1~20重量部、好ましくは0.1~10重量部使用するのが望ましい。

この場合の電荷制御剤としては、以下のものが挙げられる。

例えば負帯電性の電荷制御剤として有機金属錯体、キレート化合物、有機金属塩が挙げられる、具体的には、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸化合物の金属錯体又は金属塩が挙げられる、他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳

50

香族モノ及びポリカルボン酸及びその無水物、そのエステル類、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。また安定性を向上する目的で正帯電性の電荷制御剤を併用しても良く、この場合、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有する樹脂が使用できる。

【0035】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいは、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、ニッケル、すず、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、銅、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

具体的には、磁性材料としては、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 ($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム ($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅 ($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛 ($PbFe_{12}O$)、酸化鉄ニッケル ($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム ($NdFe_2O$)、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) 等が挙げられる、上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで使用する。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。

【0036】

これらの強磁性体は平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu m$ (より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu m$) で、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力 $20 \sim 150$ エルステッド、飽和磁化 $50 \sim 200 emu/g$ (好ましくは $50 \sim 100 emu/g$)、残留磁化 $2 \sim 20 emu/g$ のものが好ましい。

樹脂(結着樹脂と帯電制御樹脂の合計)100重量部に対して、磁性体10~200重量部、好ましくは20~150重量部使用するのが良い。

【0037】

本発明のトナーは定着改良等の目的で離型剤を含有してもよい。離型剤としては公知の各種ワックスが好ましく、例示すると低分子量ポリアルキレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、テルペン樹脂およびその誘導体、カルナバワックスおよびその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性体を含む。

また低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーも使用できる。

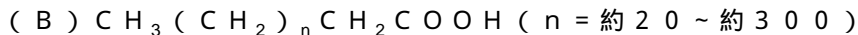
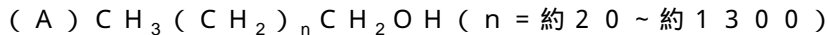
【0038】

この場合、使用されるワックスは、示差熱分析(DSC)で測定される吸熱ピークを2つ以上有し、吸熱量の最も大きいピークがその次に大きいピークよりも低温側にあるものが良い。このようなワックスとしては、それぞれ異なる吸熱ピークを有する2種類以上のワックスを併用してもよいし、2つ以上のDSCピークを持つ混合物をワックスとして用いてもよい。

該ワックスはDSCで測定される吸熱ピークを2つ有することが好ましく、さらには、2つのピークが5~15の温度差を有することが好ましい。温度差が5未満では前述の効果を充分に得ることが難しく、また、15を超えると低温側成分が保存性に好ましくない影響を与えるか、もしくは、高温側成分が定着性を阻害するからである。また、2つの吸熱ピークがあまりにも温度差がある場合には、両成分のトナー中での分散性・遊離性が異なるため、本発明の如き小粒径のトナーでは不均一なワックス成分の分散の影響を受けてしまい、帯電性能への悪影響が出ることがある。

【 0 0 3 9 】

この場合のワックスは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）による重量平均分子量（ M_w ）が3000以下である化合物を含有するものである。具体的な化合物例としては、



(C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ ($n = \text{約} 20 \sim \text{約} 200$ 、 $m = 0 \sim \text{約} 100$)等を挙げることができる。上記化合物(A)、(B)、(C)は、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。上記化合物(A)、(B)、(C)から誘導される化合物であれば、上記例に示した以外のものでも使用できる。

10

【 0 0 4 0 】

上記化合物の中でも特に(A)で表わされる高分子アルコールを主成分としたワックスは、その効果がよく好ましい。上記ワックスは滑り性がよく、特に耐オフセット性に優れている。また、トナーを小粒径化した時には、ワックスを均一分散させることがより重要となってくるが、上記ワックスは、トナーの結着樹脂や電荷制御樹脂成分との相互作用を持ち、さらに、ワックス自身の結晶性がそれほど高くないため、トナー中により均一分散させることができる。

これらのワックスは、樹脂（結着樹脂と電荷制御樹脂の合計）100重量部に対し、0.5重量部以上20重量部以下で用いられることが好ましい。

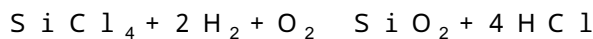
【 0 0 4 1 】

更に本発明のトナーには、流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナー表面に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。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の如きフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナがある。

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ある。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

20

【 0 0 4 2 】



【 0 0 4 3 】

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の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、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001～2 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。

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。

AEROSIL 130（日本アエロジル社製）、AEROSIL 200（日本アエロジル社製）、AEROSIL 300（日本アエロジル社製）、AEROSIL 380（日本アエロジル社製）、AEROSIL TT600（日本アエロジル社製）、AEROSIL MOX170（日本アエロジル社製）、AEROSIL MOX80（日本アエロジル社製）、AEROSIL COK84（日本アエロジル社製）、Ca-O-SiL M-5（CABOT社製）、Ca-O-SiL MS-7（CABOT社製）、Ca-O-SiL MS-75（CABOT社製）、Ca-O-SiL HS-5（CABOT社製）、Ca-O-SiL EH-5（CABOT社製）、Wacker HDK N20 V15（WACKER-CHEMIE GMBH社製）、N20E（WACKER-CHEMIE GMBH社製）、T30（WACKER-CHEMIE GMBH社製）、T

30

40

50

40 (WACKER-CHEMIE GMBH社製)、D-C Fine Silica (ダウコーニング社)、Fransol (Fransil社)等が市販されている。

【0044】

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がより好ましい。該処理シリカ微粉体において、炭素数1~5を有するアルコール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。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。

10

有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、
-クロロエチルトリクロロシラン、
-クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、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、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分子当たり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ある。さらに、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

20

【0045】

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30 m²/g以上、好ましくは50 m²/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動性向上剤0.01~8重量部、好ましくは0.1~4重量部使用するのが良い。

本発明の静電荷現像用トナーには、この他の添加剤として、感光体・キャリアーの保護、クリーニング性の向上、熱特性・電気特性・物理特性の調整、抵抗調整、軟化点調整、定着率向上等を目的として、各種金属石けん、フッ素系界面活性剤、フタル酸ジオクチル、導電性付与剤として酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化アンチモン等や、酸化チタン、酸化アルミニウム、アルミナ等の無機微粉体等を必要に応じて添加することができる。又、これらの無機微粉体は必要に応じて疎水化しても良い。

30

又、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等の滑剤、酸化セシウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、ケーキング防止剤、さらに、トナー粒子と逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

これらの添加剤は、帯電量コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤、或いは種々の処理剤で処理することも好ましい。

40

以上の如き添加剤をトナーと一緒に、ヘンシェルミキサー、ボールミルなどの混合機により十分に混合攪拌し、トナー粒子表面に均一に外添処理することにより目的とする静電荷現像用トナーを得ることができる。

【0046】

本発明の電荷制御樹脂は熱的にも安定であり電子写真プロセス時に熱的变化を受ける事がなく、安定した帯電特性を保持する事が可能であり、また、どのような結着樹脂にも均一に分散する事から、フレッシュトナーの帯電分布が非常に均一である特徴を有するので、本発明のトナーは未転写、回収トナー(廃トナー)においても、フレッシュトナーと較べて飽和摩擦帯電量、帯電分布とも変化はほとんど認められないが、本発明の静電荷現像用トナーから出る廃トナーを再利用する場合は、脂肪族ジオールを含むポリエステル樹

50

脂を結着樹脂に選択したり、金属架橋されたスチレン - アクリル共重合体を結着樹脂とし、これに多量のポリオレフィンを加えた方法でトナーを製造することによってフレッシュトナーと廃トナーの隔差を更に小さくすることができる。

【0047】

二成分現像剤として本発明のトナーを用いる場合、キャリアとしては微小なガラスビーズ、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉、磁性粒子を分散した樹脂粒子のバインダ型キャリアや、表面をポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等で被覆した樹脂コートキャリア等が用いられる。

キャリアの粒径は4 ~ 200 μm の範囲のものが使用できるが、好ましくは10 ~ 150 μm のものが良い。

二成分現像剤ではキャリア100重量部に対して、トナー1 ~ 200重量部で使用する事が好ましく、より好ましくは、キャリア100重量部に対して、トナー2 ~ 50重量部で使用するのが良い。

【0048】

本発明のトナーは画像形成方法の1つである一成分現像方法に使用することができる。一成分現像方法とは、現像ローラーと呼ばれるトナー担持体の表面にトナーを塗布し、これを感光体表面と接触または非接触で現像する方法の現像方式を指す。このとき、トナーは磁性であっても非磁性でもよい。現像ローラーの材質が中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設けるような方法にも利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた現像方式にも適用できる。

【0049】

本発明のトナーにおいて、一成分接触現像法を用いる場合、そのトナーを担持するローラー表面と感光体の周速同方向に回転している現像法でもよいし、逆方向に回転している現像法でもよく、周速比(ローラーの周速度/感光体の周速度)は高いほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られることから、周速比が高い方が望ましい。

【0050】

本発明のトナーは、トナー担持体と静電荷潜像保持体が非接触の場合も、トナーは磁性であっても非磁性であっても使用できる。通常、非接触状態での現像を行う場合は、トナーが一定間隔の空間を飛翔する事により現像されるので、現像剤と潜像保持体の間に電界を生じさせる必要から、直流電界をかける事が一般的であるが、エッジ部分やベタ画像の現像性に優れた、より鮮明な画像に現像するために、交流を重畳させる方式に適用することもできる。

【0051】

本発明のトナーに使用できる現像方式において、一成分現像方法においてはトナー担持体として剛体ローラーを用いる場合、感光体をベルトのごときフレキシブルなものとした構成のものでも使用でき、また弾性ローラーの使用も可能である。現像ローラーであるトナー担持体として導電性の物質を使用する場合、現像ローラーの抵抗率は $10^1 \sim 10^{12}$ $\cdot \text{cm}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $10^2 \sim 10^9$ $\cdot \text{cm}$ の範囲である。

さらに本発明におけるトナーの現像に際しては、トナーの総帯電量をコントロールする意味あいから、トナー担持体の表面を導電性微粒子および/または滑剤を分散した樹脂層で被覆することも望ましい。

【0052】

本発明のトナーを二成分現像方法について適用する場合を具体的に説明する。二成分現像方法とは、トナーとキャリア(帯電付与材及びトナー搬送材としての役割を持つもの)を使用する方法であり、現像剤(トナー及びキャリア)は現像剤攪拌部材によって攪拌される事により、所定の電荷量を発生させ、マグネットローラーによって現像部位にまで搬

10

20

30

40

50

送される。マグネットローラー上では磁力により、ローラー表面に現像材が保持され、現像材規制板などにより適当な高さに層規制された磁気ブラシを形成する。現像剤は現像ローラーの回転に伴って、ローラー上を移動し、静電荷潜像保持体と接触または一定の間隔で非接触状態で対向させ、潜像を現像可視化する。

非接触状態での現像の場合は、通常、現像剤と潜像保持体の間に直流電界を生じさせる事によりトナーが一定間隔の空間を飛翔する駆動力を得ることができるが、より鮮明な画像に現像するために、交流を重畳させる方式にも適用することができる。

【0053】

本発明の静電荷像現像用トナーに適用できる画像形成装置に用いられるクリーニング部材としては、ブレード、ローラー、ファーブラシ等を用いることができる。また、これらのクリーニング部材の2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0054】

本発明の静電荷像現像用トナーに適用できる画像形成装置において、静電荷像保持体をクリーニングする方法としては、種々の方式を採用することができる。効率の良いブレードクリーニングにも適用できる。

【0055】

また本発明の静電荷像現像用トナーに適用できる画像形成装置に使用する感光体表面に離型性を付与することも好ましく、感光体表面の水に対する接触角が85度以上であることが好ましい。より好ましくは感光体表面の水に対する接触角は90度以上の場合である。感光体表面が高い接触角を有することは、感光体表面が高い離型性を有することを意味し、この効果により転写残余のトナー量を著しく減少させることができ、クリーニングへの負荷を大幅に低減し、更に本発明のトナーを用いるとクリーニング不良の発生をより確実に防止することができる。

20

【0056】

本発明の静電荷像現像用トナーに適用できる画像形成装置としては、従来公知の方式を採用することができるが、例示すると、熱ローラーによる圧着加熱方式や、高速定着を目的としたフラッシュによる定着があげられる。

加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。

30

熱ローラーによる圧着加熱方式の代わりに加熱体に対向圧接し、かつフィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とからなる定着方式を利用することができる。

オフセット改良を目的として、例えば定着ローラー表面にトナーを付着させないために、ローラー表面をフッ素系樹脂等のトナーに対して離型性の優れた材料で形成すると共に、その表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラー表面を被覆すると極めて効果が高い。

定着性能を向上させるために、熱に対して軟らかいトナーを用いた場合においては、現像ローラー静電荷像保持体、接触帯電部材等への付着を生じやすいことから、トナー中にワックス成分などの低分子量成分を含有させることもできる。

40

【0057】

本発明の静電荷像現像用トナーの場合、画像性とトナーの生産性の面から、例えばミクロンサイザー（セイシン企業社製）などのレーザー式粒度分布測定機を使用した測定において、トナーの粒子径が体積基準の平均粒径で2～15 μm の範囲が解像度、鮮鋭性、トナーの不飛散等の点で好ましい。より好ましくは3～12 μm の範囲である。

【0058】

トナーの粒度分布に関して、例えばコールターカウンター（コールター社製TA-11）による粒度測定により、2 μm 以下の粒子が個数基準で10～90%の範囲のものが好ま

50

しく、 $12.7 \mu\text{m}$ 以上の含有量が重量基準で $0 \sim 30\%$ のものが好ましい。

【0059】

本発明のトナーの比表面積は、脱吸着ガスを窒素としたBET比表面積測定において、 $1.2 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。より好ましくは $1.5 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。測定は、例えばBET比表面積測定装置（島津社製、Flow Sorb II 2300）を使用し、50 で30分間トナー表面の吸着ガスを脱離後、液体窒素により急冷して窒素ガスを再吸着、さらに再度50 に昇温して、このときの脱ガス量から求めた値と定義する。

【0060】

本発明のトナーの見かけ比重（かさ密度）は、例えばパウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて、該測定装置に付属の容器を使用し、該測定装置の取扱説明書に従い測定した。非磁性トナーの場合は $0.2 \sim 0.6 \text{ g}/\text{cc}$ 、磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが $0.2 \sim 2.0 \text{ g}/\text{cc}$ の範囲のものが好ましい。

【0061】

本発明の非磁性トナーの場合の真比重は $0.9 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cc}$ 、磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが $0.9 \sim 4.0 \text{ g}/\text{cc}$ の範囲のものが好ましい。トナーの真比重は、トナー 1.000 g を精秤し、これを 10 mm の錠剤成型器に入れ、真空下で $200 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけながら圧縮成型する。この円柱状の成型物の高さをマイクロメーターで測定し、これより真比重を算出する。

【0062】

トナーの流動性は、例えば筒井式安息角測定装置（筒井理化社製）による流動安息角と静止安息角において定義する。流動安息角は本発明の電荷制御剤を使用した静電荷像現像用トナーの場合、 $5 \text{ 度} \sim 45 \text{ 度}$ のものが望ましい。また静止安息角は $10 \sim 50 \text{ 度}$ の範囲のものが望ましい。

【0063】

本発明の静電荷像現像用トナーは、粉碎型トナーの場合の形状係数（SF-1）が $120 \sim 400$ の範囲が好ましく、形状係数2（SF-2）が $110 \sim 350$ の範囲が好ましい。

本発明において、トナーの形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えばCCDカメラを備えた光学顕微鏡（オリンパス社製BH-2）を用い、 1000 倍に拡大した粒子群を一視野に 30 個程度となるようサンプリングし、得られた画像をニレコ社製画像解析装置（ルーゼックスFS）に転送し、同作業を1つの化合物に対し約 3000 個となるまで繰り返し行い形状係数を算出した。形状係数（SF-1）と形状係数2（SF-2）は以下の式によって算出する。

$$SF-1 = (ML^2 \times \quad) / 4A \times 100$$

（式中、MLは粒子の最大長、Aは一粒子の最大断面積を示す。）

$$SF-2 = PM^2 / 4A \times 100$$

（式中、PMは粒子の周囲長、Aは一粒子の最大断面積を示す。）

SF-1は粒子のひずみを表し、粒子が球に近いものほど 100 に近く、細長いものであるほど数値が大きくなる。またSF-2は粒子の凹凸を表し、粒子が球に近いものほど 100 に近く、粒子の形が複雑であるほど数値が大きくなる。

【0064】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの体積抵抗率が、非磁性トナーの場合は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ の範囲が望ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ の範囲のものが望ましい。この場合のトナー体積抵抗率は、トナー粒子を圧縮成型し直径 50 mm 、厚み 2 mm の円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極（例えば安藤電気社製SE-70）にセットし、高絶縁抵抗計（ヒューレットパッカード社製、4339A）を用いて、直流電圧 100 V を連続印加した時の1時間経過後の値と定義する。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの誘電正接が非磁性トナーの場合は $1.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3}$ である範囲が望ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが、 $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ の範囲のものが望ましい。この場合のトナー体積抵抗率は、トナー粒子を圧縮成型し直径 50 mm、厚み 2 mm の円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極にセットし、LCRメーター（ヒューレットパッカード社製、4284A）を用いて、測定周波数 1 KHz、ピークトゥーピーク電圧 0.1 V で測定した時に得られる誘電正接値（ $\tan \delta$ ）と定義する。

【0066】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーのアイゾット衝撃値が $0.1 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ の範囲が望ましい。この場合のトナーのアイゾット衝撃値とは、トナー粒子を熱溶解し板状の試験片を作製し、これを JIS 規格 K-7110（硬質プラスチックの衝撃試験法）に準じて測定する。

10

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーのメルトインデックス（MI 値）が $10 \sim 150 \text{ g} / 10 \text{ min}$ の範囲が望ましい。この場合のトナーのメルトインデックス（MI 値）とは、JIS 規格 K-7210（A 法）に準じて測定するものである。この場合、測定温度が 125、加重を 10 kg とする。

【0067】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの溶融開始温度が $80 \sim 180$ の範囲が望ましく、4 mm 降下温度が $90 \sim 220$ の範囲であることが望ましい。この場合のトナー溶融開始温度は、トナー粒子を圧縮成型し直径 10 mm、厚み 20 mm の円柱状の試験片を作製し、これを熱溶解特性測定装置、例えばフローテスター（島津社製 CFT-500C）にセットし、荷重 $20 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ で測定した時の溶融が始まりピストンが降下し始める値と定義する。また同様の測定で、ピストンが 4 mm 降下したときの温度を 4 mm 降下温度と定義する。

20

【0068】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーのガラス転移点（ T_g ）が $40 \sim 90$ の範囲が望ましく、より望ましくは $55 \sim 75$ の範囲である。この場合のトナーのガラス転移点は、示差熱分析装置（DSC）を用いて測定し、一定温度で昇温後、急冷し、再昇温したときに現れる相変化のピーク値より求めるものと定義する。トナーの T_g が 40 を下回ると耐オフセット性や保存安定性が悪化する傾向があり、90 を超えると画像の定着強度が低下する傾向にある。

30

【0069】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの分子量が重量平均分子量（ M_w ）で $50000 \sim 3000000$ の範囲が好ましい。またこの時、分子量分布を示す M_w / M_n の範囲が $3 \sim 500$ であるものが良い。このときの分子量分布のピークは単一であっても、2 つ以上複数のピークを持っていても良い。トナーの分子量測定は、先ず一定量のトナー粒子を THF などの有機溶媒に溶解し、またこの際、不溶解物はフィルターで過を行い、溶解したもののみの GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定した時の分析値と定義する。

【0070】

40

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーを構成する樹脂成分の内、テトラヒドロフラン（THF）に不溶なゲル状成分の分子量が、重量平均分子量（ M_w ）で $500000 \sim 6000000$ の範囲が好ましい。またこの時、分子量分布を示す M_w / M_n の範囲が $3 \sim 500$ であるものが良い。このときの分子量分布のピークは単一であっても、2 つ以上複数のピークを持っていても良い。またこのゲル状成分がトナーを構成する樹脂の $0 \sim 30$ 重量%であるものが望ましい。

【0071】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの溶融粘度が $1000 \sim 50000$ ポイズの範囲が望ましく、より好ましくは $1500 \sim 38000$ ポイズの範囲である。この場合のトナー溶融粘度は、トナー粒子を圧縮成型し直径 10 mm、厚み 2 cm の円柱状の試験片

50

を作製し、これを熱溶解特性測定装置、例えばフローテスター（島津社製 C F T - 5 0 0 0 ）にセットし、荷重 20 kg f / cm^2 で測定した時の値と定義する。

【 0 0 7 2 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー表面に存在する電荷制御樹脂の量がトナー 1 g 当たり、少なくとも 3 mg 以上存在するものが好ましい。

【 0 0 7 3 】

本発明のトナーの溶媒溶解残分は、テトラヒドロフラン（ T H F ）不溶分として $0 \sim 30$ 重量%、酢酸エチル不溶分として $0 \sim 40$ 重量%及びクロロホルム不溶分として $0 \sim 30$ 重量%の範囲のものが好ましい。ここでの溶媒溶解残分は、トナー 1 g をテトラヒドロフラン（ T H F ）、酢酸エチル及びクロロホルムの各溶剤 100 ml に均一に溶解/または分散させ、この溶液/または分散液を圧ろ過し、ろ液を乾燥させ定量し、この値からトナー中の有機溶剤への不溶解物の割合を算出した値とする。

10

【 0 0 7 4 】

また、更に本発明の電荷制御樹脂は静電粉体塗装用塗料における電荷増強剤としても好適である。すなわち、この電荷増強剤を用いた静電粉体塗装用塗料は、耐環境性、保存安定性、特に熱安定性と耐久性に優れ、塗着効率の良い、塗膜欠陥のない厚膜を形成することができる。

【実施例】

【 0 0 7 5 】

以下実施例においてさらに詳細に説明する。（以下の部数は重量部を示し、%は重量%を示す。）

20

（製造参考例 1）

（ 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物の製法 ）

3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸 2 1 部、水 1 3 0 部を加え 70°C に昇温した。25%水酸化ナトリウム水溶液で溶液 pH を 7 . 5 に調整し、17%オキシ塩化ジルコニウム水溶液 8 8 部に前記 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し後攪拌を 70°C 、 3 0 分行った。スラリー液をろ過した後、温水で洗浄、ろ過し、この操作を 3 回繰り返した後、乾燥後、白色結晶である 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物 2 8 部（電荷制御剤 1）を得た。この白色結晶について、熱分析（ T G - D T A ）をおこなった。結果を図 1 に示した。熱分析（ T G - D T A ）の条件について以下に示した。

30

【 0 0 7 6 】

装置：マックスサイエンス T G - D T A 2 0 0 0 S

測定条件

- 1 窒素雰囲気
- 2 昇温速度： $20^\circ\text{C} / \text{min}$
- 3 試料量： 5 mg

【 0 0 7 7 】

（製造参考例 2）

（ 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸のカルシウム化合物の製法 ）

3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸 2 1 部、水 1 3 0 部を加え 70°C に昇温した。25%水酸化ナトリウム水溶液で溶液 pH を 7 . 5 に調整し、10%塩化カルシウム水溶液 6 0 部に前記 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し後攪拌を 70°C 、 3 0 分行った。スラリー液をろ過した後、温水で洗浄しろ過し、この操作を 3 回繰り返した後、乾燥後、白色結晶である 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸のカルシウム化合物 2 2 部（電荷制御剤 2）を得た。この白色結晶について、熱分析（ T G - D T A ）をおこなった。結果を図 2 に示した。

40

【 0 0 7 8 】

（製造例 1）

テトラヒドロフラン 100 ml にスチレンと無水マレイン酸共重合体 1 0 部（ $M_n = 1$

50

600、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が1：1、ACROS ORGANICS社製)を加え室温で溶解させた。そこに、あらかじめテトラヒドロフランに溶解させた製造参考例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物18部を滴下ポートで30分かけ滴下した。その後、66まで昇温し3時間加熱還流を行ったところ白色結晶が析出した。冷却後、ろ過、乾燥した後、白色結晶28部(電荷制御樹脂1)を得た。

製造例1で使用したスチレンと無水マレイン酸共重合体(Mn=1600、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が1：1、ACROS ORGANICS社製)について、熱分析(TG-DTA)をおこなった。結果を図3に示した

また、製造例1で得られた白色結晶について、熱分析(TG-DTA)をおこなった。結果を図4に示した。

【0079】

(製造例2)

テトラヒドロフラン100mlにスチレンと無水マレイン酸共重合体10部(Mn=1600、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が1：1、ACROS ORGANICS社製)を加え室温で溶解させた。そこに、あらかじめテトラヒドロフランに溶解させた製造参考例2で得られた3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のカルシウム化合物との反応生成物28部を滴下ポートで30分かけ滴下した。その後、66まで昇温し3時間加熱還流を行った。冷却後、ろ過、乾燥した後、白色結晶38部(電荷制御樹脂2)を得た。

この白色結晶について、熱分析(TG-DTA)をおこなった。結果を図5に示した。

【0080】

(比較製造例1)

製造例1で使用したスチレンと無水マレイン酸共重合体10部(Mn=1600、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が1：1、ACROS ORGANICS社製)と製造参考例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物とを製造例1と同じ割合で混練し、その混合物の熱分析(TG-DTA)をおこなった。結果を図6に示した。図4と異なることからスチレンと無水マレイン酸共重合体と3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物はテトラヒドロフラン中で反応していることがわかる。

【0081】

(比較製造例2)

製造例2で使用したスチレンと無水マレイン酸共重合体10部(Mn=1600、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が1：1、ACROS ORGANICS社製)と製造参考例2で得られた3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のカルシウム化合物とを製造例2と同じ割合で混練し、その混合物を、熱分析(TG-DTA)をおこなった。結果を図7に示した。図5と異なることからスチレンと無水マレイン酸共重合体と3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のカルシウム化合物はテトラヒドロフラン中で反応していることがわかる。

【0082】

[実施例1]

スチレン-アクリル系共重合体樹脂(酸価0.1) 90.4部

(商品名、CPR-100、三井化学社製)

製造例1で得られた電荷制御樹脂1 1.6部

カーボンブラック 5部

(商品名、MA-100、三菱化学社製)

低分子量ポリプロピレン 3部

(商品名、ビスコール550P、三洋化成社製)

上記混合物を140の加熱混合装置により熔融混合し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。更にジェットミルで微粉碎した後、分級して体積基準の平均粒径 9 ± 0

10

20

30

40

50

、5 μmの黒色トナーを得た。このトナーをノンコート系のフェライトキャリア（商品名、F-100、パウダーテック社製）、及びシリコンコート系のフェライトキャリア（商品名、F96-100、パウダーテック社製）とをそれぞれトナーとキャリアが4対100部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で温度25、湿度50%の雰囲気下で測定した。また高温高湿環境下（温度35、湿度85%）に24時間放置後、高温高湿環境下ブローオフ粉体帯電量測定装置でトナーの電荷量を測定した。また、温度25、湿度50%の環境下での帯電量から高温高湿下（温度35、湿度85%）での帯電量の減少の割合を減衰率として以下の式で算出し、表1に示した。

$$\text{減衰率} = (\text{温度}25\text{、湿度}50\% \text{下の帯電量} - \text{高温高湿下の帯電量}) / (\text{温度}25\text{、湿度}50\% \text{下の帯電量}) \times 100$$

【0083】

[実施例2]

- スチレン-アクリル系共重合体樹脂（酸価0.1） 90.64部
（商品名、CPR-100、三井化学社製）
- 製造例2で得られた電荷制御樹脂2 1.36部
- カーボンブラック 5部
（商品名、MA-100、三菱化学社製）
- 低分子量ポリプロピレン 3部
（商品名、ビスコール550P、三洋化成社製）

上記混合物を140の加熱混合装置により熔融混合し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。更にジェットミルで微粉碎した後、分級して体積基準の平均粒径9±0.5 μmの黒色トナーを得た。このトナーをノンコート系のフェライトキャリア（商品名、F-100、パウダーテック社製）、及びシリコンコート系のフェライトキャリア（商品名、F96-100、パウダーテック社製）とをそれぞれトナーとキャリアが4対100部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置（温度25、湿度50%）で測定した。また高温高湿下（温度35、湿度85%）に24時間放置後、高温高湿環境下ブローオフ粉体帯電量測定装置でトナーの帯電量を測定した。また、温度25、湿度50%の環境下での帯電量から高温高湿下（温度35、湿度85%）での帯電量の減少の割合を減衰率として算出し、表1に示した。

【0084】

[比較例1]

- スチレン-アクリル系共重合体樹脂（酸価0.1） 91部
（商品名、CPR-100、三井化学社製）
- 製造参考例1で得られた電荷制御剤1 1部
- カーボンブラック 5部
（商品名、MA-100、三菱化学社製）
- 低分子量ポリプロピレン 3部
（商品名、ビスコール550P、三洋化成社製）

上記混合物を140の加熱混合装置により熔融混合し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。更にジェットミルで微粉碎した後、分級して体積基準の平均粒径9±0.5 μmの黒色トナーを得た。このトナーをノンコート系のフェライトキャリア（商品名、F-100、パウダーテック社製）、及びシリコンコート系のフェライトキャリア（商品名、F96-100、パウダーテック社製）とをそれぞれトナーとキャリアが4対100部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置（温度25、湿度50%）で測定した。また高温高湿環境下（温度35、湿度85%）に24時間放置後、高温高湿環境下ブローオフ粉体帯電量測定装置でトナーの電荷量を測定した。また、温度25、湿度50%の環境下での帯電量から高温高湿下（温度35、湿度85%）での帯電量の減少の割合を減衰率として算出し、表1に示した。

【0085】

[比較例 2]

スチレン-アクリル系共重合体樹脂（酸価 0.1）	91部
（商品名、CPR-100、三井化学社製）	
製造参考例 2 で得られた電荷制御剤 2	1部
カーボンブラック	5部
（商品名、MA-100、三菱化学社製）	
低分子量ポリプロピレン	3部
（商品名、ビスコール550P、三洋化成社製）	

上記混合物を 140 の加熱混合装置により溶融混合し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。更にジェットミルで微粉碎した後、分級して体積基準の平均粒径 $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の黒色トナーを得た。このトナーをノンコート系のフェライトキャリア（商品名、F-100、パウダーテック社製）、及びシリコンコート系のフェライトキャリア（商品名、F96-100、パウダーテック社製）とをそれぞれトナーとキャリアが 4 対 100 部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置（温度 25、湿度 50%）で測定した。また高温高湿下（温度 35、湿度 85%）に 24 時間放置後、高温高湿環境下ブローオフ粉体帯電量測定装置でトナーの帯電量を測定した。また、温度 25、湿度 50% の環境下での帯電量から高温高湿下（温度 35、湿度 85%）での帯電量の減少の割合を減衰率として算出し、表 1 に示した。

【 0 0 8 6 】

【 表 1 】

表 1

		帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	
		ノンコートフェライト キャリア	シリコンコートフェライト キャリア
温度 25°C 湿度 50% 環境下での 帯電量	実施例 1	-30.2	-15.3
	実施例 2	-24.6	-9.1
	比較例 1	-30.1	-14.1
	比較例 2	-23.8	-9.0
温度 35°C 湿度 85% 環境下での 帯電量	実施例 1	-21.4	-12.3
	実施例 2	-18.1	-7.2
	比較例 1	-20.1	-10.8
	比較例 2	-14.4	-5.5
減衰率 (%)	実施例 1	29.1	19.6
	実施例 2	26.4	20.9
	比較例 1	33.2	23.4
	比較例 2	39.5	38.9

【 0 0 8 7 】

実施例 1, 2 の静電荷像現像用トナーは、比較例 1, 2 の従来の電荷制御剤を含有するトナーに比べ、高温高湿下における減衰率が低く、良好な帯電量を示した。

【 0 0 8 8 】

[実施例 3、実施例 4]

（非磁性 2 成分現像方式による画像特性評価）

実施例 1, 2 で製造したトナーとシリコンコート系のフェライトキャリア（商品名、F96-100、パウダーテック社製）を 4 : 100 部の割合で混合した現像剤を用いて、非磁性 2 成分現像方式による画像特性評価を行った。実施例 1 で製造したトナーを用いた

現像剤の画像特性評価を実施例 3、実施例 2 で製造したトナーを用いた現像剤の画像特性評価を実施例 4 とした。画像形成装置は市販の非磁性 2 成分現像方式複写機を改造し、感光体表面電位、現像ローラー印加電圧、転写電圧、定着温度、が任意に制御できるようにしてあり、初期画像で印字が最良となるよう各条件を設定した。印刷はトナーを連続補給しながら、テストチャート印刷を開始してからそれぞれ 10 枚目（初期画像）、5 千枚連続印刷後、2 万枚連続印刷後の画像をサンプリングし、評価を行った。

【0089】

画像濃度は普通紙（ 75 g/m^2 ）を使用し、所定の枚数を印刷した後の画像をサンプリングし、黒ベタ部分をマクベス反射濃度計（サカタインクス（株）社製、RD-918）を用いて測定した。かぶり濃度は、未印字部分の反射濃度を測定し、この値からベース値として印刷前の普通紙の反射濃度（0.05）を差し引いた値とした。細線再現性に関してはテストチャートの $30 \mu\text{m}$ の細線が忠実に再現できるかどうかで評価した。メモリー発生状況に関しては目視による観察を行った。結果を表 2 に示した。表 2 中、細線再現性については、忠実に再現できているものについては、忠実に再現できていないものについては × とする。

【0090】

【表 2】

表 2

		画像特性評価			
		画像濃度	かぶり濃度	細線再現性	メモリー発生
実施例 3	初期画像	1.43	0.01	○	なし
	5 千枚	1.45	0.02	○	なし
	2 万枚	1.44	0.02	○	なし
実施例 4	初期画像	1.45	0.01	○	なし
	5 千枚	1.43	0.02	○	なし
	2 万枚	1.44	0.01	○	なし

【0091】

実施例 3、4 において、画像濃度は複写機で望ましいとされる $1.40 \sim 1.45$ の範囲であり良好である。さらに長期の連続印刷において殆ど濃度の変化がなく安定している。かぶり濃度値も極めて低く、且つ連続印刷においても増加しない。細線再現性も良く安定している。繰り返しによる画像劣化であるメモリーも全く発生の兆候が見られなかった。

【発明の効果】

【0092】

表 1 から明らかなように本発明の静電荷像現像用トナーは、従来の電荷制御剤を含有するトナーに比べ、高温高湿下においても帯電量が低下する割合が少なく、良好な帯電量を示す。また、表 2 から本発明の静電荷像現像用トナーは、複写機内での流動摩擦によって、電荷制御剤がトナー表面から欠落することがなく、良好な画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】製造参考例 1 で得られた 3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物。

【図 2】製造参考例 2 で得られた 3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸のカルシウム化合物。

【図 3】製造例 1 と製造例 2 で使用したスチレンと無水マレイン酸共重合体 10 部（ $M_w = 1600$ 、スチレンと無水マレイン酸のモノマー比が 1 : 1、ACROS ORGAN

ICS社製)の熱分析(TG-DTA)のチャート。

【図4】製造例1で製造した電荷制御樹脂白色結晶の熱分析(TG-DTA)のチャート

。

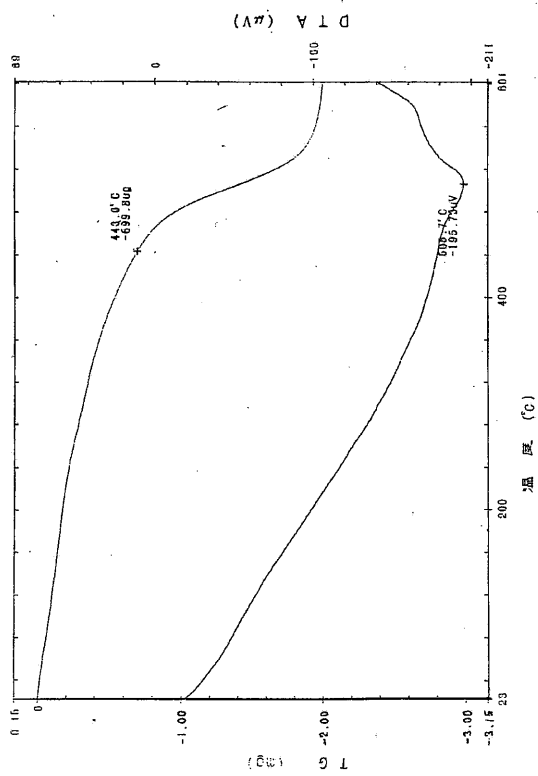
【図5】製造例2で製造した電荷制御樹脂白色結晶の熱分析(TG-DTA)のチャート

。

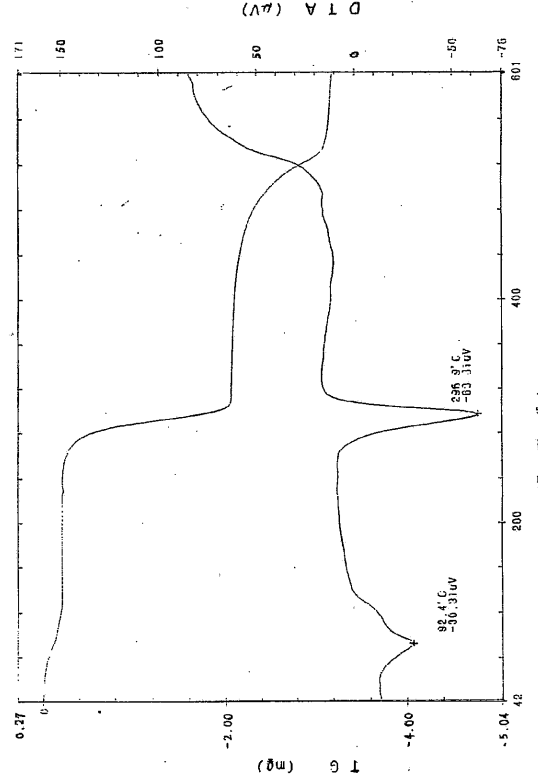
【図6】比較製造例1で調製した混合物の熱分析(TG-DTA)のチャート。

【図7】比較製造例2で調製した混合物の熱分析(TG-DTA)のチャート。

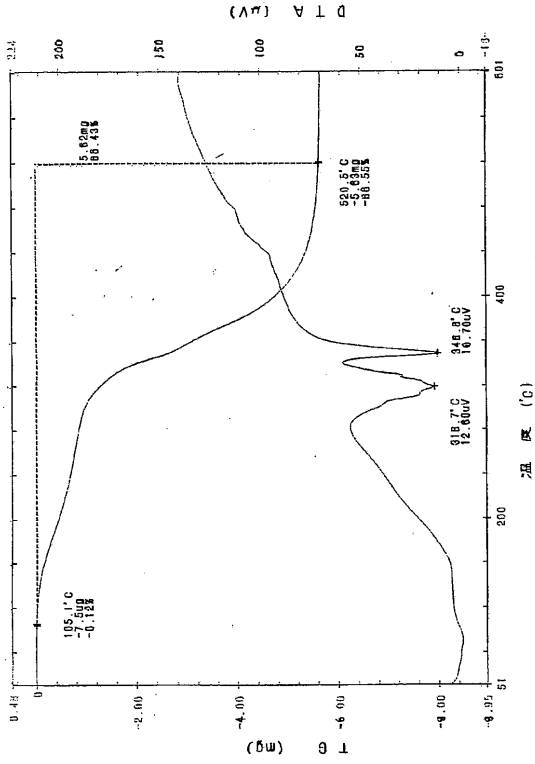
【図1】



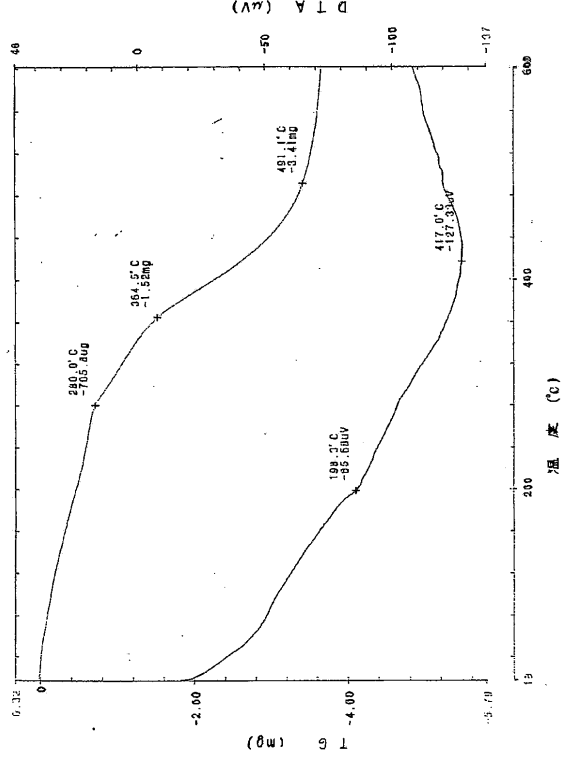
【図2】



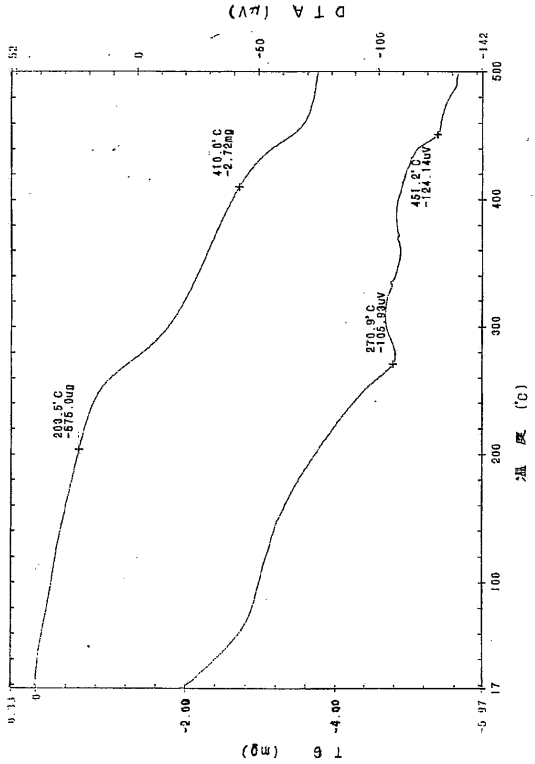
【 3 】



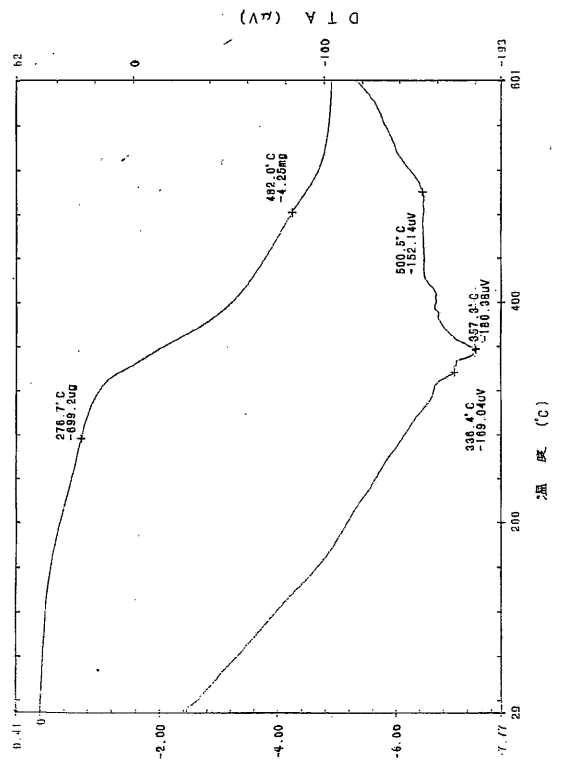
【 4 】



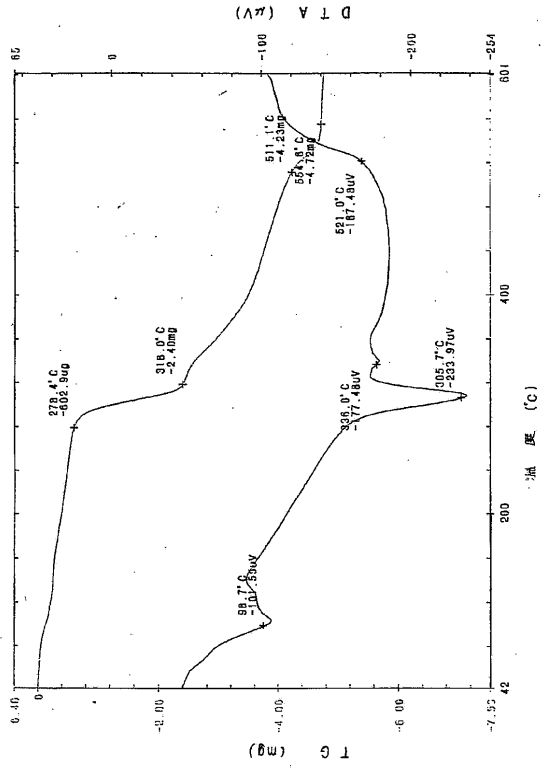
【 5 】



【 6 】



【 7 】



フロントページの続き

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開昭57-178251(JP,A)
特開平10-148963(JP,A)
特開平07-077835(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F8/14
G03G9/08
G03G9/083
G03G9/097