(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4064565号
(P4064565)
(45)発行日　平成20年3月19日(2008.3.19)　(24)登録日　平成20年1月11日(2008.1.11)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/087 (2006.01)　G03G 9/08 381
G03G 9/08 321
G03G 9/08 331
G03G 9/08 333

請求項の数 5　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平11-106075
(22)出願日　平成11年4月14日(1999.4.14)
(65)公開番号　特開2000-298376(P2000-298376A)
(43)公開日　平成12年10月24日(2000.10.24)
審査請求日　平成18年1月5日(2006.1.5)

(73)特許権者　000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１
(72)発明者　中西　秀男
京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内
(72)発明者　福島　元
京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内

審査官　菅野　芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】乾式トナーおよびその製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エポキシ基を含有するポリエステルプレポリマー（Ａ１）を伸長反応および／または架橋反応させてなるトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該ポリエステルプレポリマー（Ａ１）の水系媒体中での活性水素を含有する化合物（Ｂ）による伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナー。

【請求項２】

該（Ａ１）が、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）との重縮合物である請求項１記載の乾式トナー。

【請求項３】

該トナーバインダーが、該ポリエステルプレポリマー（Ａ１）を水系媒体中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂（ｉ）と、ポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）との重縮合物（ii）からなり、（ｉ）と（ii）の重量比が５／９５～８０／２０である請求項１または２記載の乾式トナー。

【請求項４】

熱定着用乾式トナーとして用いられる請求項１～３のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項５】

水系媒体中に熱可塑性樹脂からなる組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法において、水系媒体中に分散させたエポキシ基を含有するポリエステルプレポリ

マー（Ａ１）を活性水素を含有する化合物（Ｂ）により伸長反応および／または架橋反応させることを特徴とする乾式トナーの製法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉砕したものが用いられている。

これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが充分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。

また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコーンオイルなどを塗布することが行われている。

しかしながら、熱ロールにシリコーンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、ＯＨＰ（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけＯＨＰにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉砕トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

【０００３】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、▲１▼多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭５７－１０９８２５号公報）、▲２▼ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平７－１０１３１８号公報）などが提案されている。

また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、▲３▼ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平７－５６３９０号公報）が提案されている。

【０００４】

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、▲４▼着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平９－４３９０９号公報）、▲５▼ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平９－３４１６７号公報）が提案されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、▲１▼～▲３▼に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。
さらに、▲１▼および▲２▼に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、▲３▼に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。
▲４▼および▲５▼に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、▲４▼に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。▲５▼に開示されているトナーは、低温定着性では▲４▼より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、エポキシ基を含有するポリエステルプレポリマー（Ａ１）を伸長反応および／または架橋反応させてなるトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該ポリエステルプレポリマー（Ａ１）の水系媒体中での活性水素を含有する化合物（Ｂ）による伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナー；並びに、水系媒体中に熱可塑性樹脂からなる組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法において、水系媒体中に分散させたエポキシ基を含有するポリエステルプレポリマー（Ａ１）を活性水素を含有する化合物（Ｂ）により伸長反応および／または架橋反応させることを特徴とする乾式トナーの製法；である。

なお、上記以外は参考発明である。

【０００７】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

【０００８】

本発明の乾式トナーは、水系媒体中で、活性水素化合物と反応可能な複素環基を含有するプレポリマー（Ａ）からなる分散体を形成させ、（Ａ）と活性水素を含有する化合物（Ｂ）との反応により、（Ａ）を伸長および／または架橋させて形成させた粒子からなる。
本発明において、活性水素化合物と反応可能な複素環基を含有するプレポリマー（Ａ）としては、活性水素化合物と反応可能な複素環基を含有する、ポリエステルプレポリマー（Ａ１）、エポキシ樹脂プレポリマー（Ａ２）、ポリウレタンプレポリマー（Ａ３）、ポリアミドプレポリマーなどが挙げられる。
これらのうち好ましいものは、（Ａ１）、（Ａ２）および（Ａ３）であり、さらに好ましいものは（Ａ１）および（Ａ２）であり、特に好ましいものは（Ａ１）である。

【０００９】

活性水素化合物と反応可能な複素環基としては、活性水素化合物と反応可能な炭素以外の元素を含む環状骨格を有する化合物のことをいう。炭素以外の元素としては酸素、窒素、硫黄、リン、ヒ素が好ましく、より好ましくは酸素、窒素、硫黄であり、さらにより好ましくは酸素である。炭素以外の元素としては１種類である必要はなく、上記元素の２種類以上があっても良い。また、環状骨格数としては３～７員環であることが、好ましく、さらに好ましくは、３員環、４員環、５員環、７員環である。具体的な活性水素化合物と反応可能な複素環基としてはエポキシ基、オキサゾリン基、オキサゾリジン基、環状カーボネート基、チオカーボネート基、ジチオカーボネート基、チイラン基、環状イミン基、酸

無水物基などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エポキシ基である。

【００１０】

エポキシ基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ１）としては、ポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）との重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをポリエポキサイド（ｃ）と反応させたもの；ポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）との重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルを（ｃ）とさらにポリオール（ａ）と反応させたものなどが挙げられる。

上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【００１１】

ポリオール（ａ）としては、ジオール（ａ－１）および３価以上のポリオール（ａ－２）が挙げられ、（ａ－１）単独、または（ａ－１）と少量の（ａ－２）の混合物が好ましい。

ジオール（ａ－１）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物（通常１～１０モル付加）；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物（通常２～１０モル付加）などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数２～１２のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数２～１２のアルキレングリコールとの併用である。

３価以上のポリオール（ａ－２）としては、３～６価およびそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；３価以上のフェノール類（トリスフェノールＰＡ、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記３価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【００１２】

ポリカルボン酸（ｂ）としては、ジカルボン酸（ｂ－１）および３価以上のポリカルボン酸（ｂ－２）が挙げられ、（ｂ－１）単独、および（ｂ－１）と少量の（ｂ－２）の混合物が好ましい。

ジカルボン酸（ｂ－１）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数４～２０のアルケニレンジカルボン酸および炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸である。

３価以上のポリカルボン酸（ｂ－２）としては、炭素数９～２０の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸（ｂ）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてもよい。

【００１３】

ポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）の比率は、水酸基[ＯＨ]とカルボキシル基[ＣＯＯＨ]の当量比[ＯＨ]／[ＣＯＯＨ]として、通常２／１～１／１、好ましくは１．５／

１～１／１、さらに好ましくは１．３／１～１．０２／１である。

【００１４】

ポリエポキサイド（ｃ）としてはポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルテーテル化物など）；ジエンオキサイド（ペンタジエンジオキサイド、ヘキサジエンジオキサイドなど）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリグリシジルエーテルである。

【００１５】

ポリエポキサイド（ｃ）の比率は、エポキシ基[ＢＹ]と、水酸基を有するポリエステルとポリオール（ａ）の水酸基の合計[ＯＨ]の当量比[ＢＹ]／[ＯＨ]として、通常５／１～１／１、好ましくは４／１～１．２／１、さらに好ましくは２．５／１～１．５／１である。

エポキシ基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ１）中のポリエポキサイド（ｃ）構成成分の含有量は、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、低温定着性の観点から通常０．５～４０重量％、好ましくは１～３０重量％、さらに好ましくは２～２０重量％である。

【００１６】

エポキシ基を有するエポキシ樹脂プレポリマー（Ａ２）としては、ポリオール（ａ）とポリエポキサイド（ｃ）の重付加物で、（ａ）よりも（ｃ）を過剰に用いたものなどが挙げられる。

（ａ）および（ｃ）としては前記と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【００１７】

エポキシ基を有するポリウレタンプレポリマー（Ａ３）としては、ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｄ）の重付加物などが挙げられる。

（ａ）としては前記と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

（ｄ）としては、炭素数（ＮＣＯ基中の炭素を除く、以下同様）６～２０の芳香族ポリイソシアネート、炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート、炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。

【００１８】

上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、１，３－および／または１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ［粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば５～２０重量％）の３官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（ＰＡＰＩ）］、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート、ｍ－およびｐ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

【００１９】

上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレート、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート、２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【００２０】
上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添ＴＤＩ）、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボキシレート、２，５－および／または２，６－ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。
【００２１】
上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、ｍ－および／またはｐ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）などが挙げられる。
【００２２】
また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性ＭＤＩ（ウレタン変性ＭＤＩ、カルボジイミド変性ＭＤＩ、トリヒドロカルビルホスフェート変性ＭＤＩなど）、ウレタン変性ＴＤＩなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの２種以上の混合物［たとえば変性ＭＤＩとウレタン変性ＴＤＩ（イソシアネート含有プレポリマー）との併用］が含まれる。
【００２３】
これらのうちで好ましいものは６～１５の芳香族ポリイソシアネート、炭素数４～１２の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはＴＤＩ、ＭＤＩ、ＨＤＩ、水添ＭＤＩ、およびＩＰＤＩである。
【００２４】
エポキシ基を有するプレポリマー（Ａ）中の１分子当たりに含有するエポキシ基は、通常１個以上、好ましくは、平均１．５～３個、さらに好ましくは、平均１．８～２．５個である。
【００２５】
（Ａ）の重量平均分子量は、低温定着性とホットオフセット発生温度の差の観点から、通常１０００～５００００、好ましくは２０００～４００００、さらに好ましくは４０００～２００００である。
（Ａ）の溶融粘度は、１００℃において、通常２０００ポイズ以下、好ましくは１０００ポイズ以下である。
【００２６】
活性水素を含有する化合物（Ｂ）としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン類（Ｂ－１）、ポリオール類（Ｂ－２）、ポリメルカプタン類（Ｂ－３）、ポリカルボン酸（Ｂ－４）、ポリアミド類（Ｂ－５）および水（Ｂ－６）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、（Ｂ－１）、（Ｂ－２）、（Ｂ－４）および（Ｂ－６）であり、さらに好ましいもは、（Ｂ－１）および（Ｂ－４）であり、特に好ましいもは、ブロック化された（Ｂ－１）である。
【００２７】
活性水素を含有する化合物（Ｂ）の比率は、エポキシ基を有するプレポリマー（Ａ）中のエポキシ基[ＢＹ]と、（Ｂ）中の活性水素基[Ｈ]の当量比[ＢＹ]／[Ｈ]として、通常１／２～２／１、好ましくは１．５／１～１／１．５、さらに好ましくは１．２／１～１／１．２である。なお、（Ｂ）が水（Ｂ－６）の場合は水は２価の活性水素化合物として取り扱う。
【００２８】
本発明の乾式トナーにおいては、プレポリマー（Ａ）活性水素を含有する化合物（Ｂ）によって水系媒体中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂（ｉ）がトナーバインダー成分となる。該（ｉ）の重量平均分子量は、耐ホットオフセット性の観点から、通常１万以上、好ましくは２万～１０００万、さらに好ましくは３万～１００万である。
【００２９】
また、複素環基を有するプレポリマー（Ａ）と共に、（Ａ）と（Ｂ）との水系媒体中での

反応時に、（Ａ）および（Ｂ）と反応しないポリマー［いわゆるデッドポリマー］（Ｃ）を系内に含有させることもできる。すなわち、乾式トナーとした時のトナーバインダー成分として、プレポリマー（Ａ）を水系媒体中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂（ｉ）と共に、伸長反応または架橋反応させていない樹脂（ii）を含有させることもできる。
（Ｃ）すなわち（ii）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、（ｉ）単独使用より好ましい。
（ｉ）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（ｉ）を形成する（Ａ）と、（ii）である（Ｃ）は類似の組成が好ましい。すなわち、（Ａ）がポリエステルプレポリマー（Ａ１）の場合には、（Ｃ）としては、ポリオール（ａ）とポリカルボン酸（ｂ）との重縮合物が好ましい。
活性水素を含有する化合物（Ｂ）が水（Ｂ－５）の場合は、（ａ）、（ｂ）として好ましいものも（Ａ１）の場合と同様である。
（Ｂ）がポリオール類（Ｂ－２）またはポリメルカプタン類（Ｂ－３）の場合は、（Ｃ）は水酸基を実質上含有していないことが好ましく、水酸基価が５以下が好ましい。従って、（ａ）、（ｂ）として好ましいものとしては、（ａ）は（Ａ１）の場合と同様であるが、（ｂ）は炭素数４～２０のアルケニレンジカルボン酸および炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルが好ましい。
（ii）のピーク分子量は、耐熱保存性と低温定着性の観点から、通常１０００～１００００、好ましくは１５００～１００００、さらに好ましくは２０００～８０００である。
【００３０】
（ii）を含有させる場合の（ｉ）と（ii）の重量比は、通常５／９５～８０／２０、好ましくは５／９５～３０／７０、さらに好ましくは５／９５～２５／７５、特に好ましくは７／９３～２０／８０である。
【００３１】
本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。
混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。
【００３２】
着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックＳＭ、ファーストイエロー－Ｇ、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンＦＢ、ピグメントオレンジＲ、レーキレッド２Ｇ、ローダミンＦＢ、ローダミンＢレーキ、メチルバイオレットＢレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローＧＧ、カヤセットＹＧ、オラゾールブラウンＢ、オイルピンクＯＰ、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。
着色剤の含有量は通常２～１５重量％、好ましくは３～１０重量％である。
【００３３】
また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えば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）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。
カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、１，１８-オクタデカンジオール-ビス-ステアレートなど）；ポリアルカノールエステル

（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。
これらカルボニル基含有ワックスのうち、好ましいものはポリアルカン酸エステルである。
トナー中のワックスの含有量は通常０～４０重量％であり、好ましくは２～３０重量％、特に好ましくは３～２５重量％である。
【００３４】
本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。
荷電制御剤としては、公知のもの、すなわち、ニグロシン染料、４級アンモニウム塩化合物、４級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッソ系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。
荷電制御剤の含有量は通常０～５重量％である。
流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。
【００３５】
本発明において、（Ａ）の伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子の粒径は、現像性と解像度の観点から、中位径（ｄ５０）は通常２～２０μｍ、好ましくは３～１５μｍ、さらに好ましくは４～８μｍである。
【００３６】
本発明の乾式トナーの製法を説明する。
トナー粒子は、水系媒体中で複素環基を有するプレポリマー（Ａ）からなる分散体を、（Ｂ）と反応させて形成される。
水系媒体中でプレポリマー（Ａ）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にプレポリマー（Ａ）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。
プレポリマー（Ａ）と他のトナー原料（着色剤、離型剤、荷電制御剤など）は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。
また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。
【００３７】
分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を２～２０μｍにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常１０００～３００００ｒｐｍ、好ましくは５０００～２００００ｒｐｍである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常０．１～５分である。
分散時の温度としては、通常、０～１５０℃(加圧下)、好ましくは４０～９８℃である。高温なほうが、プレポリマー（Ａ）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。
【００３８】
プレポリマー（Ａ）１００部に対する水系媒体の使用量は、通常５０～２０００重量部、好ましくは１００～１０００重量部である。
また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布が

シャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。
分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロールなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど）など公知のものが使用できる。
分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。
【００３９】
さらに、プレポリマー（Ａ）からなる分散体の粘度を低くするために、（Ａ）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が１００℃未満であるか、水と共沸可能であることが除去が容易である点から好ましい。また、（Ｂ）としてポリオール類（Ｂ１）を用いる場合は、溶剤の親水性が低いほうが好ましい。
該溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンなどが挙げられる。
プレポリマー（Ａ）１００部に対する溶剤の使用量は、通常０～３００部、好ましくは０～１００部、さらに好ましくは２５～７０部である。
溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。
【００４０】
伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（Ａ）の有する複素環基構造と活性水素を含有する化合物（Ｂ）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常１０分～４０時間、好ましくは２～２４時間である。
反応温度は、通常、０～１５０℃、好ましくは５０～１２０℃である。
また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。
【００４１】
この分散体を伸長および／または架橋反応させて形成されたトナー粒子を遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって本発明の乾式トナーが得られる。
得られた粉末を乾燥する方法としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循風乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。
また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。
【００４２】
本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電気的潜像の現像剤として用いられる。
また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電気的潜像を形成することもできる。
本発明の乾式トナーは複写機、プリンターなどにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などが適用できる。
【００４３】
以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。
【００４４】
【実施例】

実施例および比較例で得られたトナー及びトナーバインダーの性質の測定法を次に示す。
１．ガラス転移点（Ｔｇ）
ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８－８２に規定の方法（ＤＳＣ法）。
装置：セイコー電子工業（株）製　ＤＳＣ２０，ＳＳＣ／５８０
２．分子量
ＴＨＦ可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定。
ＧＰＣによる分子量測定の条件は以下の通りである。
装置　　：　東洋曹達製　ＨＬＣ－８０２Ａ
カラム　　：　ＴＳＫ　ＧＥＬ　ＧＭＨ６　２本　（東洋曹達製）
測定温度　：　２５℃
試料溶液　：　０．２５重量％のテトラヒドロフラン溶液
溶液注入量：　２００μｌ
検出装置　：　屈折率検出器
なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。
【００４５】
実施例１
（プレポリマーの製造例）
冷却管、撹拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物７２４部、イソフタル酸２７６部およびジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で脱水しながら５時間反応した後、１６０℃まで冷却して、これに７４部の無水フタル酸を加えて２時間反応した。次いで、８０℃まで冷却し、トルエン中にてエチレングリコールジグリシジルエーテル１７４部と２時間反応を行い重量平均分子量１３０００のエポキシ基含有プレポリマー（１）を得た。
（ケチミン化合物の製造例）
撹拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン３０部とメチルエチルケトン７０部を仕込み、５０℃で５時間反応を行いケチミン化合物（１）を得た。
（デッドポリマーの製造例）
上記と同様にビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物６５４部、テレフタル酸ジメチルエステル５１６部を常圧下、２３０℃で６時間重縮合し、次いで１０～１５ｍｍＨｇの減圧で脱水しながら５時間反応して、ピーク分子量２４００、水酸基価２のデッドポリマー（１）を得た。
（トナーの製造例）
ビーカー内に前記のプレポリマー（１）１５．４部、デッドポリマー（１）６４部、酢酸エチル７８．６部を入れ、撹拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート２０部、シアニンブルーＫＲＯ(山陽色素製)４部を入れ、６０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（１）２．７部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（１）とする。
ビーカー内にイオン交換水７０６部、ハイドロキシアパタイト１０％懸濁液（日本化学工業(株)製スーパタイト１０）２９４部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部を入れ均一に溶解した。ついで６０℃に昇温し、ＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍに撹拌しながら、上記トナー材料溶液（１）を投入し１０分間撹拌した。ついでこの混合液を撹拌棒および温度計付のコルベンに移し、９８℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径ｄ５０が６μｍのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子１００部にコロイダルシリカ（アエロジルＲ９７２：日本アエロジル製）０．５部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー（１）を得た。
トナー（１）中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は１４０００、数平均分子量は２０００、ガラス転移点（Ｔｇ）は５２℃であった。評価結果を表１に示す。
【００４６】

実施例２
（プレポリマーの製造例）
実施例１と同様にして、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物６６９部、イソフタル酸２７４部および無水トリメリット酸２０部を重縮合した後、エチレングリコールジグリシジルエーテル１２１部を反応させ、重量平均分子量１５０００のプレポリマー（２）を得た。
（トナーの製造例）
ビーカー内に前記のプレポリマー（２）１５．５部、デッドポリマー（１）６４部、酢酸エチル７８．８部を入れ、撹拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート２０部、シアニンブルーＫＲＯ(山陽色素製)４部を入れ、５０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（１）２．４部およびジブチルアミン０．０３６部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（２）とする。
トナー材料溶液（２）を用い、分散温度を５０℃に変える以外は実施例１と同様にしてトナー化し、粒径ｄ５０が６μｍの本発明のトナー（２）を得た。
トナー（２）中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は１８０００、数平均分子量は２０００、ガラス転移点（Ｔｇ）は５２℃であった。評価結果を表１に示す。
【００４７】
比較例１
（トナーバインダーの合成）
ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３５４部およびイソフタル酸１６６部をジブチルチンオキサイド２部を触媒として重縮合し、重量平均分子量８，０００の比較トナーバインダー（１）を得た。
（トナーの製造例）
ビーカー内に前記の比較トナーバインダー（１）１００部、酢酸エチル２００部、シアニンブルーＫＲＯ(山陽色素製)４部を入れ、５０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液（１）を得た。次いで実施例１と同様にトナー化し、粒径ｄ５０が６μｍの比較トナー（１）を得た。評価結果を表１に示す。
【００４８】
【表１】

トナーＮｏ	粉体流動性	耐熱保存性	ＧＬＯＳＳ	ＨＯＴ
実施例１	０．３７	１９％	１３０℃	１８５℃
実施例２	０．３６	１７％	１５０℃	２３０℃以上
比較例１	０．３５	２１％	１５０℃	１６０℃

【００４９】
［評価方法］
▲１▼粉体流動性
ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。
流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。
▲２▼耐熱保存性
トナーを５０℃×８時間保管後、４２メッシュのふるいにて２分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。

耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。
▲３▼光沢発現温度(ＧＬＯＳＳ)
市販カラー複写機（ＣＬＣ－１；キヤノン製）の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の６０°光沢が１０％以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。
▲４▼ホットオフセット発生温度(ＨＯＴ)
上記ＧＬＯＳＳと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。
【００５０】
実施例３
（トナーの製造例）
着色剤をカーボンブラック（三菱化成(株)製　ＭＡ１００）８部に変える以外は実施例２と同様にしてトナー化し、粒径ｄ５０が６μｍの本発明のトナー（３）を得た。評価結果を表２に示す。
【００５１】
実施例４
（デッドポリマーの製造例）
ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３６３部、イソフタル酸１６６部を実施例１と同様に重縮合し、ピーク分子量４３００、水酸基価２５、酸価７のデッドポリマー（２）を得た。
（トナーの製造例）
ビーカー内に前記のプレポリマー（２）２８．８部、デッドポリマー（２）６９．２部、酢酸エチル９９部を入れ、撹拌し溶解した。次いで、モンタンワックスＷＥ－４０（ヘキストジャパン製）５部およびカーボンブラック（三菱化成(株)製　ＭＡ１００）８部を入れ、５０℃にてＴＫ式ホモミキサーで１２０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（１）４．４部およびジブチルアミン０．０６８部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（３）とする。
トナー材料溶液（３）を用いる以外は実施例１と同様にしてトナー化し、粒径ｄ５０が６μｍの本発明のトナー（４）を得た。
トナー（４）中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は２８０００、数平均分子量は４３００、ガラス転移点（Ｔｇ）は５７℃であった。評価結果を表２に示す。
【００５２】
比較例２
（トナーバインダーの合成）
冷却管、撹拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３４３部、イソフタル酸１６６部およびジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応した後、８０℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート１４部を入れ１１０℃で５時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量９８０００の変性ポリエステルを得た。
ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物３６３部、イソフタル酸１６６部を実施例１と同様に重縮合し、ピーク分子量３８００、水酸基価２５、酸価７のデッドポリマーを得た。
上記変性ポリエステル３５０部とデッドポリマー６５０部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー（２）を得た。
（トナーの作成）
比較トナーバインダー（２）１００部、モンタンワックスＷＥ－４０（ヘキストジャパン製）および５部カーボンブラック（三菱化成(株)製　ＭＡ１００）８部を下記の方法でトナー化した。

まず、ヘンシェルミキサ（三井三池化工機(株)製　ＦＭ１０Ｂ）を用いて予備混合した後、二軸混練機（(株)池貝製　ＰＣＭ－３０）で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット（日本ニューマチック工業(株)製）を用いて微粉砕した後、気流分級機（日本ニューマチック工業(株)製　ＭＤＳ－Ｉ）で分級し、粒径ｄ５０が６μｍのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子１００部にコロイダルシリカ（アエロジルＲ９７２：日本アエロジル製）０．５部をサンプルミルにて混合して、比較トナー（２）を得た。評価結果を表２に示す。

【００５３】

【表２】

トナーＮｏ	粉体流動性	耐熱保存性	ＭＦＴ	ＨＯＴ
実施例３	０．３６	１７％	１１５℃	２３０℃
実施例４	０．３４	９％	１２５℃	２３０℃以上
比較例２	０．２７	３２％	１３０℃	２３０℃

【００５４】

［評価方法］

▲１▼粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。

流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

▲２▼耐熱保存性

トナーを５０℃×８時間保管後、４２メッシュのふるいにて２分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。

耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

▲３▼最低定着温度(ＭＦＴ)

市販白黒複写機（ＳＦ８４００Ａ；シャープ製）を用いて定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

▲４▼ホットオフセット発生温度(ＨＯＴ)

上記ＭＦＴと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもっ定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【００５５】

【発明の効果】

本発明の乾式トナーおよびその製法は以下の効果を奏する。

１．粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。

２．容易に小粒径のトナーが得られ、鮮鋭性に優れる。

３．耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。

４．カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。

５．カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。

６．混練・粉砕が不要であり、また、多量の溶剤を必要としないことから経済的である。

フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第９９／０２３５３４（WO，Ａ１）
特開平０７－１５２２０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０９５２９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１７９９５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８０８１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２６４３５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３８７５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４６６８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３４４６６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１７４０６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１０２５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G　9/08