

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6815753号
(P6815753)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)G03G 9/087 331
G03G 9/08 381

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-105086 (P2016-105086)
 (22) 出願日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 (65) 公開番号 特開2017-211532 (P2017-211532A)
 (43) 公開日 平成29年11月30日 (2017.11.30)
 審査請求日 令和1年5月24日 (2019.5.24)

(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 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

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】

非晶性ポリエステルを含有するトナーの製造方法であって、
前記製造方法は、

非晶性ポリエステル1と非晶性ポリエステル2とを溶融混練する工程、及び、
 溶融混練物を粉碎する工程
 を含み、

前記非晶性ポリエステル1は、スズ化合物及びチタン化合物のいずれか一方を含み、前記非晶性ポリエステル2は、他方を含み、

前記非晶性ポリエステル1のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw1が、Mw1 < 7000であり、 10

前記非晶性ポリエステル2のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw2が、Mw2 < 7000であり、

前記非晶性ポリエステルは、蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiが、
 20/80 ~ 80/20である、
 ことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】

前記スズ化合物が、Sn-C結合を有しない、請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】

前記スズ化合物が、アルキルカルボン酸スズである、請求項1に記載のトナーの製造方 20

法。

【請求項 4】

前記チタン化合物が、アルカノールアミン由来の残基を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記チタン化合物が、チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及するに従い、高速印刷化や省エネルギー対応への要求がさらに高まっている。高速印刷に対応するため、定着工程においてトナーをより素早く溶融させる技術が検討されている。また、省エネルギー対応策として、定着工程での消費電力を低下させるために、トナーをより低い定着温度で定着させる技術が検討されている。

高速印刷に対応し、かつトナーの低温定着性を向上させるために、トナーの結着樹脂のガラス転移点や軟化点を下げ、かつシャープメルト性を有する結着樹脂を用いる方法がある。シャープメルト性を持たせるために、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用い、かつポリエステル樹脂の分子量を下げることが検討されている。しかし、一方で耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性が低下してしまうことがあった。この課題を解決するため、高分子量樹脂と低分子量樹脂の2種類の結着樹脂を用いたトナーが検討されている。

20

【0003】

例えば、特許文献 1 には、2種類以上のポリエステル樹脂、着色剤、及び離型剤を含有し、トナー全体における体積平均粒径を D_{50T}、トナーの重量平均分子量を M_{wT} とし、トナーを分級して体積平均粒径を (1/5) × D_{50T} 以上 (2/3) × D_{50T} 以下の範囲としたトナーの重量平均分子量を M_{wS} としたとき、M_{wT} 及び M_{wS} が特定の関係を満たし、かつ小粒径側個数粒度分布指標 GSD_{p-unde r} が特定の範囲である静電荷現像用トナーが開示されている。

30

また、特許文献 2 には、少なくともポリエステル樹脂粒子を含む粒子を水系媒体中で乳化又は分散し、凝集させてなるトナーであって、前記ポリエステル樹脂粒子がポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂が 1,2-プロパンジオールを 2 倍のアルコール成分中 65 モル% 以上含有するアルコール成分と、精製ロジンを含有するカルボン酸成分とを縮重合させてなり、かつ該ポリエステル樹脂の軟化点が 80 以上 120 未満であり、前記トナーが、着色剤及び離型剤を含有することを特徴とするトナーが開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009-217053 号公報

【特許文献 2】特開 2008-281882 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、複写機の省エネルギー化及び複写機内での各種調整をできる限り減らし生産性を最大化するという要求はますます高くなっている。トナーについてもより低い定着温度で定着可能で、かつ高温においてもホットオフセットしたりや巻き付いたりしない、

50

定着可能温度領域の広いトナーが求められている。このような現状において、これらの性能を満足できるトナーは得られていなかった。

本発明の目的は、上記の課題を解決したトナーを提供することにある。具体的には、低温定着性を有し、かつ耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性に優れ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】

【0006】

本発明のトナーの製造方法は、非晶性ポリエステルを含有するトナーの製造方法であつて、

前記製造方法は、

非晶性ポリエステル1と非晶性ポリエステル2とを溶融混練する工程、及び、
溶融混練物を粉碎する工程
を含み、

前記非晶性ポリエステル1は、スズ化合物及びチタン化合物のいずれか一方を含み、前記非晶性ポリエステル2は、他方を含み、

前記非晶性ポリエステル1のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw1が、Mw1 < 7000であり、

前記非晶性ポリエステル2のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw2が、Mw2 < 7000であり、

前記非晶性ポリエステルは、蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiが、
20/80~80/20である、

ことを特徴とするトナーの製造方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、低温定着性を有し、かつ耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性に優れ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形態】

【0008】

本発明において、数値範囲を表す「以上××以下」や「～××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

本発明のトナーは、非晶性ポリエステルを含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該非晶性ポリエステルは、非晶性ポリエステル12を含有し、

該非晶性ポリエステルは、スズ化合物及びチタン化合物を含み、蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiが、20/80~80/20であり、

該非晶性ポリエステル1のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw1が、Mw1 < 7000であることを特徴とするトナーである。

【0009】

本発明者らの検討によれば、非晶性ポリエステルに含まれる低分子量成分が耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性を低下させる要因の一つであることがわかつてきた。この低分子量成分は、分子量が約2000以下の重合度の少ないポリエステル成分であり、非晶性ポリエステルの重量平均分子量が7000を下回ると顕著に増加する傾向にある。非晶性ポリエステルの重量平均分子量を高くすれば、定着性への弊害は緩和できるものの、非晶性ポリエステル樹脂のシャープメント性が低下してしまう。本発明者らは鋭意検討を行った結果、非晶性ポリエステル樹脂中のスズ元素とチタン元素の存在量比を一定の範囲に制御することにより、低温定着性を維持したまま耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性が向上することを見出し、本発明に至った。本発明では非晶性ポリエステルがスズ化合物及びチタン化合物を含む。

【0010】

本発明の効果が発現するメカニズムについては以下のように推測している。スズ化合物

10

20

40

50

は複数のカルボキシ基と反応しやすい性質を有していることが多い、一方、チタン化合物は複数のヒドロキシ基と反応しやすい性質を有していることが多い。また、非晶性ポリエスチルの低分子量成分の多くは、一方の末端がカルボキシ基、他方の末端がヒドロキシ基であることが多い。スズ化合物とチタン化合物が非晶性ポリエスチル中で一定の割合で共存することにより、トナー製造工程において非晶性ポリエスチルの低分子成分、スズ化合物及びチタン化合物との反応が起きると考えられる。

この反応では、非晶性ポリエスチルの低分子量成分の一方の末端のカルボキシ基がスズ化合物と、他方の末端のヒドロキシ基がチタン化合物と反応する。スズ化合物及びチタン化合物は複数の反応サイトを有しているため、非晶性ポリエスチルの低分子量成分がスズ化合物及びチタン化合物を介して次々と架橋することによって高分子量化が起こると考えられる。その結果、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性が大幅に改善したのではないかと考えている。10

【0011】

この架橋反応はトナー製造方法が粉碎法であれば溶融混練工程において、凝集法であれば分散粒子の凝集工程又は融合工程といった、系が加熱される工程で起こると考えられる。

また、非晶性ポリエスチル中にスズ化合物又はチタン化合物のどちらか一方のみが存在する場合は、非晶性ポリエスチルの低分子量成分は1つのスズ化合物又はチタン化合物と反応するのみであるため高分子量化できない。その結果、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性の向上効果が得られないと考えられる。20

【0012】

これらスズ化合物やチタン化合物は非晶性ポリエスチルの合成触媒として縮重合時に添加することが、非晶性ポリエスチル中に均一にスズ化合物やチタン化合物を分散させることができ、トナー製造時の架橋反応を効率的に進ませることができる点で最も好ましい。すなわち、スズ化合物及びチタン化合物は非晶性ポリエスチルの合成触媒由来であることが好ましい。

または、あらかじめ非晶性ポリエスチルを製造した後にスズ化合物及び／又は上記チタン化合物を添加、混合させることによってこれらスズ化合物及びチタン化合物を含有する非晶性ポリエスチルを得ることも可能である。

【0013】

本発明に好ましく用いられるスズ化合物としては、有機スズ化合物及び無機スズ化合物が好ましい。具体的には、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキサイド、又はジフェニルスズオキサイドなどの有機スズ化合物が挙げられる。ここで、有機スズ化合物とは、 $S_n - C$ 結合を有する化合物を指す。

さらに $S_n - C$ 結合を有しない無機スズ化合物も好ましく用いられる。ここで、無機スズ化合物とは、 $S_n - C$ 結合を有しない化合物のことを指す。無機スズ化合物の例としては、ジ酢酸スズ、ジヘキサン酸スズ、ジオクタン酸スズ、又はジステアリン酸スズなどの非分岐型アルキルカルボン酸スズ；ジネオペンチル酸スズ、又はジ(2-エチルヘキサン酸)スズなどの分岐型アルキルカルボン酸スズ；シュウ酸スズなどのカルボン酸スズ；ジオクチロキシスズ、又はジステアロキシスズなどのジアルコキシスズなどが挙げられる。これらのスズ化合物の中でも、アルキルカルボン酸スズやジアルコキシスズが好ましく、ジオクタン酸スズ、ジ(2-エチルヘキサン酸)スズ、ジステアリン酸スズといった、分子内にカルボキシ残基を有するアルキルカルボン酸スズが特に好ましい。40

上記無機スズ化合物は、1つの分子内にカルボキシ基と反応するサイトを複数有している。その結果、非晶性ポリエスチルの低分子量成分の架橋反応がより効率的に起こるため特に好ましい。

【0014】

本発明に好ましく用いられるチタン化合物としては、チタンアルコキシド類、芳香族カルボン酸チタン化合物及びアルカノールアミン由来の残基を有するチタン化合物が挙げられる。50

具体的には以下の化合物が挙げられる。例えば、テトラエチルチタネート、テトラブロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ(*n* - ブチル)チタネート、テトラオクチルチタネート、又はテトラステアリルチタネートなどのチタンアルコキシド類が挙げられる。

また、以下のような芳香族カルボン酸チタン化合物も非晶性ポリエステルの低分子量成分のヒドロキシ基と架橋反応が進みやすく好ましく用いられる。フタル酸チタン、イソフタル酸チタン、テレフタル酸チタン、トリメリット酸チタン、ピロメリット酸チタン、1, 3 - ナフタレンジカルボン酸チタン、2, 4, 6 - ナフタレントリカルボン酸チタン、又はサリチル酸チタンなどが挙げられる。

【0015】

10

芳香族カルボン酸チタン化合物は、芳香族カルボン酸とチタンアルコキシドとの反応物であることが好ましい。また、芳香族カルボン酸としては、2価以上の芳香族カルボン酸(即ち、2つ以上のカルボキシ基を有する芳香族カルボン酸)及び/又は芳香族オキシカルボン酸であることがより好ましい。上記の2価以上の芳香族カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類又はその無水物、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸類又はその無水物、エステル化物等が挙げられる。また、上記芳香族オキシカルボン酸としては、サリチル酸、*m* - オキシ安息香酸、*p* - オキシ安息香酸、没食子酸、マンデル酸、トロバ酸等が挙げられる。これらの中でも、芳香族カルボン酸としては2価以上のカルボン酸を用いることがより好ましく、特にイソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフタレンジカルボン酸を用いることが好ましい。

【0016】

20

また、化合物内にアルカノールアミン由来の残基を有するチタン化合物も、ポリエステル低分子量成分のヒドロキシ基との反応性が高いため、より好ましく用いられる。例えば、チタニウムテトラキス(モノエタノールアミネート)、チタニウムモノヒドロキシトリス(トリエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)、チタニウムトリヒドロキシトリエタノールアミネート、チタニウムジヒドロキシビス(ジエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(モノエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(モノプロパノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(*N* - メチルジエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(*N* - ブチルジエタノールアミネート)、テトラヒドロキシチタンと *N*, *N*, *N*', *N*' - テトラヒドロキシエチルエチレンジアミンとの反応生成物、チタニルビス(トリエタノールアミネート)、チタニルビス(ジエタノールアミネート)、チタニルビス(モノエタノールアミネート)、チタニルヒドロキシトリエタノールアミネート、チタニルイソプロポキシトリエタノールアミネート及びこれらの分子内又は分子間重縮合物が挙げられる。

これらのチタン化合物は、例えば市販されているチタニウムジアルコキシビス(アルコールアミネート; Dupont 製など)を、水存在下で70~90にて反応させることで安定的に得ることができる。また、重縮合物は、更に100にて縮合水を減圧留去することで得ることができる。

【0017】

30

これらのチタン化合物の中でも、テトラブロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ(*n* - ブチル)チタネート、テトラオクチルチタネートなどのチタンアルコキシド類；イソフタル酸チタン、テレフタル酸チタン、トリメリット酸チタン、ピロメリット酸チタンなどの芳香族カルボン酸チタン化合物；チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(ジエタノールアミネート)、チタニウムモノヒドロキシトリス(トリエタノールアミネート)、チタニウムテトラキス(モノエタノールアミネート)、チタニルヒドロキシトリエタノールアミネート、チタニルビス(トリエタノールアミネート)及びこれらの分子内又は分子間重縮合物がさらに好ましい。

40

50

上記チタン化合物は、1つの分子内にヒドロキシ基と反応するサイトを複数有している。その結果、非晶性ポリエステルの低分子量成分の架橋反応がより効率的に起こるため特に好ましい。

【0018】

また、本発明における非晶性ポリエステル中のスズ元素とチタン元素の存在比 S_n / T_i は $20 / 80 \sim 80 / 20$ であることが重要である。 S_n / T_i の範囲がこの範囲であると非晶性ポリエステルの低分子量成分の架橋反応が効率良く進み、より架橋された構造の分子が得られ、本発明の効果が得られる。 $30 / 70 \sim 70 / 30$ であると架橋反応がさらに進みやすくなるとともに、帯電安定性が向上する点でより好ましい。 $20 / 80$ を下回ったり、 $80 / 20$ を上回ったりする場合は架橋反応が十分に進まず、本発明の効果を得ることができない。10

【0019】

S_n / T_i の範囲を調整する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。非晶性ポリエステル1を上記スズ化合物を触媒として用いて製造し、非晶性ポリエステル2を上記チタン化合物を用いて製造する。その上で、トナー製造時に使用する非晶性ポリエステル1と非晶性ポリエステル2の質量比を変えることが挙げられる。

また、非晶性ポリエステルの合成触媒として使用するスズ化合物及び/又はチタン化合物の質量を変えることが挙げられる。

また、あらかじめ非晶性ポリエステルを上記スズ化合物又は上記チタン化合物を用いて製造した後に、他方の化合物を本発明の S_n / T_i の範囲になるように添加、混合させることによってこれらスズ化合物やチタン化合物を含有する非晶性ポリエステルを得ることも可能である。20

【0020】

非晶性ポリエステル全体に対する前記スズ元素や前記チタン元素の合計存在量としては、質量基準で $50 \sim 20000 \text{ ppm}$ があることが好ましい。 50 ppm 以上であると、前述の架橋反応が進行しやすく耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性の向上効果が得られやすい。一方、 20000 ppm 以下であるとトナーの帯電性が向上する。より好ましくは、 $200 \text{ ppm} \sim 5000 \text{ ppm}$ である。

【0021】

以下、本発明のトナーの構成について詳細に説明する。30

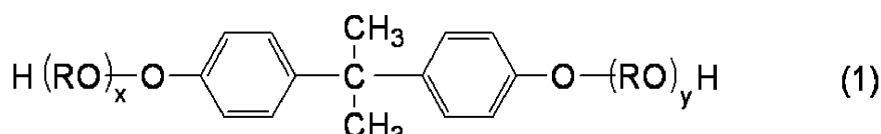
(非晶性ポリエステル)

非晶性ポリエステルは、アルコール成分と酸成分から構成される通常のものが使用でき、両成分については以下に例示する。

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、シクロヘキサンジメタノール、ブテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキセンジメタノール、水素化ビスフェノールA、下記式(1)で表されるビスフェノール誘導体が挙げられる。水素化ビスフェノールA、下記式(1)で表されるビスフェノール誘導体などのビスフェノール類や、1,2-ベンゼンジメタノールや1,4-ベンゼンジメタノール、及びその誘導体を含む芳香族多価アルコールが好ましく、水素化ビスフェノールA、下記式(1)で表されるビスフェノール誘導体などのビスフェノール類がより好ましい。40

【0022】

【化1】



【0023】

[式中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつx+yの平均値は1~10である。]

さらに、アルコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルのような多価アルコールが挙げられる。

【0024】

一方、非晶性ポリエステルを構成する2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸のようなベンゼンジカルボン酸又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸のようなアルキルジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。さらには、炭素数6~18のアルキル基若しくはアルケニル基で置換されたコハク酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。また、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、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が挙げられる。

本発明における非晶性ポリエステル（好ましくは非晶性ポリエステル1、より好ましくは非晶性ポリエステル1及び2）は、芳香族多価アルコール（より好ましくはビスフェノール類）を、80mol%以上（より好ましくは90mol%以上100mol%以下）含有したアルコール成分と、カルボン酸成分と、の重縮合体であることが好ましい。アルコール成分として、ビスフェノール類を主成分として含むことで非晶性ポリエステルに含まれるチタン化合物との反応性が高まり、耐定着巻き付き性がさらに向上する。

【0025】

上記非晶性ポリエステルの製造の際に、通常ポリエステルの製造に用いられる「他の触媒」、例えばアンチモン、アルミニウム、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウム等の金属；及びこれらの金属含有化合物などを用いてもよい。他の触媒を单一で用いる場合、非晶性ポリエステルの製造後に前記スズ化合物及び前記チタン化合物を添加・混合してトナーの製造に使用する。

この際、前記スズ化合物及び前記チタン化合物による架橋反応を効果的に発現させるため、前記スズ化合物及び前記チタン化合物は、非晶性ポリエステル100質量部に対して0.01質量部以上2質量部以下添加することが好ましい。さらに、非晶性ポリエステルの製造時に使用した「他の触媒」の質量部に対して5倍以上の質量部を添加することが本発明の効果をより確実に発現させることができる点で好ましい。

【0026】

上記非晶性ポリエステルの酸価は、1mgKOH/g以上40mgKOH/g以下であると帯電安定性の観点から好ましく、1mgKOH/g以上15mgKOH/g以下であることがさらに好ましい。

【0027】

非晶性ポリエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による重量平均分子量Mw1が、Mw1<7000である非晶性ポリエステル1を含有することを特徴とする。

非晶性ポリエステル1のGPC測定による重量平均分子量Mw1が、Mw1<7000であることで、トナーがシャープメント性を有し低温定着性に優れたトナーとなる。さらに、分子量が2000以下の比較的低分子量な成分を含有することで前記スズ化合物や前記チタン化合物と反応・架橋して高分子量化し、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性に優れたトナーを提供できる。Mw1が7000以上であると、低温定着性が低下し、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性との両立が困難である。

また、Mw1が3000以上であることがトナーの保存性の観点で好ましい。Mw1のより好ましい範囲は、3500<Mw1<6500である。Mw1は、製造時におけるアルコール成分と酸成分の仕込み量、反応温度、反応時間などにより制御できる。

【0028】

10

20

30

40

50

上記非晶性ポリエステル1の軟化点は75以上120以下であることがトナーの保存性と低温定着性の両立の観点から好ましい。

【0029】

本発明のトナーに使用される非晶性ポリエステルは、非晶性ポリエステル1の他に、非晶性ポリエステル2を含有してもよい。

非晶性ポリエステル2のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量Mw2が、 $M_w 2 < 7000$ であると、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性がさらに向上するため好ましい。 $M_w 2$ のより好ましい範囲は、 $3500 < M_w 2 < 6500$ である。 $M_w 2$ は、製造時におけるアルコール成分と酸成分の仕込み量、反応温度、反応時間などにより制御できる。

10

【0030】

非晶性ポリエステル1及び2が、スズ化合物及びチタン化合物から選択される1以上を含有することが好ましい。例えば、非晶性ポリエステル1がチタン化合物を含み、非晶性ポリエステル2がスズ化合物を含むことが好ましい。

本発明のトナーに使用される非晶性ポリエステルは、上記非晶性ポリエステル1及び非晶性ポリエステル2の他に、さらに非晶性ポリエステルを含んでいてもよい。

GPCによる重量平均分子量Mwが7000未満である非晶性ポリエステル1の割合は非晶性ポリエステルの合計100質量部に対して50質量部以上であることが、非晶性ポリエステル中の低分子量成分が多くなり、架橋反応がより進むため好ましい。

20

【0031】

(他の結着樹脂)

本発明のトナーは結着樹脂として非晶性ポリエステルを含有する。結着樹脂としては、顔料分散性を向上させたり、トナーの帯電安定性、耐プロッキング性を改善したりする目的で上記非晶性ポリエステル以外に下記「その他の樹脂」を本発明の効果を阻害しない量で添加することも可能である。

「その他の樹脂」としては、例えば以下の樹脂が挙げられる。ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-p-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、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、テルペングリセリル樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

30

【0032】

(着色剤)

本発明のトナーには着色剤を用いてよい。着色剤としては、以下のものが挙げられる。

40

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわぬが、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。

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。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、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112

50

、 114、122、123、146、147、150、163、184、202、206
 、 207、209、238、269、282；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。

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。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. ディスパーバイオレット1のような油溶染料、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のような塩基性染料。
 10

【0033】

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I. ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C.I. バットブルー6；C.I. アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1個以上5個以下置換した銅フタロシアニン顔料。

シアントナー用染料としては、C.I. ソルベントブルー70がある。

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。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、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I. バットイエロー-1、3、20。
 20

イエロートナー用染料としては、C.I. ソルベントイエロー-162がある。

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下が好ましい。ここで、結着樹脂とは、前記非晶性ポリエステルと前記「その他の樹脂」の合計を指す。

【0034】

(ワックス)

本発明のトナーにはワックスを用いてもよい。ワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスのような炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックスのような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ような脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。
 30

【0035】

さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンantan酸のような飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸のような不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、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のような飽和アルコール類；ソルビトールのような多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンantan酸のような脂肪酸類と、ステアリルアルコール、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のようなアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドのような飽和脂肪酸ビスマミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'ジオレイルセバシン酸アミドのような不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'ジステアリルイソフタル酸アミドのような芳香族系ビスマミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリ
 40
 50

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ような脂肪族金属塩（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のような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ような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基を有するメチルエステル化合物。

【0036】

これらのワックスの中でも、耐ホットオフセット性をより向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシャートロプロピューワックスのような炭化水素系ワックス、又はカルナバワックスのような脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。本発明においては、耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましく、フィッシャートロプロピューワックスがさらに好ましい。10

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

また、示差走査熱量測定（DSC）装置で測定される昇温時の吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては45以上140以下であることが好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内であるとトナーの保存性と耐ホットオフセット性を両立できるため好ましい。

【0037】

（荷電制御剤）

本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。20

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフト工酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩又はスルホン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩又はカルボン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添してもよいし外添してもよい。30
。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し0.2質量部以上10質量部以下が好ましい。

【0038】

（無機微粉末）

本発明のトナーには、必要に応じて他の無機微粉末を含有させることもできる。無機微粉末は、トナー粒子に内添してもよいし外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムのような無機微粉末が好ましい。無機微粉末は、シラン化合物、シリコーンオイル又はそれらの混合物のような疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉末が好ましく、耐久性安定化のためには、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉末であることが好ましい。流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粉末を併用してもよい。40

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して0.1質量部以上10.0質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーのような公知の混合機を用いることができる。

【0039】

<現像剤>

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることが、また長期に50

わたり安定した画像が得られるという点で好ましい。

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、又は未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）等、一般に公知のものを使用できる。

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として、好ましくは2質量%以上15質量%以下、より好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。

10

【0040】

<製造方法>

本発明のトナー粒子を製造する方法としては、粉碎法などの乾式法、乳化凝集法、溶解懸濁法などの湿式法など、公知の方法で得ることができる。

いずれの製法においても、非晶性ポリエステル中に含有されるスズ化合物、チタン化合物及び非晶性ポリエステル中の低分子量成分が混合されること、非晶性ポリエステル1が加熱される工程を経ることが好ましい。前記加熱される工程では、非晶性ポリエステル1のガラス転移点以上、より好ましくは非晶性ポリエステル1の軟化点以上の温度に加熱されることは特に好ましい。これにより、非晶性ポリエステル1中の低分子量成分、前記スズ化合物及び前記チタン化合物の架橋反応が効率的に進行し、本発明の効果をより確実に発現することができる。

20

【0041】

粉碎法の場合、非晶性ポリエステルを溶融混練する工程において、これを実現することができる。

乳化凝集法の場合、非晶性ポリエステルを含む微粒子の分散液を調製する工程又は凝集粒子を加熱し融合する工程において実現することができる。

溶解懸濁法の場合、非晶性ポリエステルを含むトナー材料の分散液を調製する工程において実現することができる。

これらの中でも、非晶性ポリエステルを溶融混練する工程を含む粉碎法は、高い温度をかけつつ高いせん断力を印加することが容易である。これによりスズ化合物とチタン化合物による非晶性ポリエステルの低分子成分の架橋反応がより進行しやすく、耐ホットオフセット性や耐定着巻き付き性がより向上しやすいため特に好ましい。

30

【0042】

以下、粉碎法でのトナー製造手順の一例について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、例えば、非晶性ポリエステル、必要に応じてその他の樹脂、ワックス、着色剤、及び荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。

次に、混合した材料を溶融混練して、非晶性ポリエステル中にワックス等を分散させる。混練吐出温度は、使用する非晶性ポリエステルによって適宜調整可能であるが一般的には100～180が好ましい。その溶融混練工程では、加圧ニーダー、バンパリィミキサーなどのバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。

40

例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工社製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデック（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。さらに、溶融混練することによって得られる樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

【0043】

50

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルなどの粉碎機で粗粉碎した後、さらに、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（フロイントターボ社製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）などの分級機や篩分機を用いて分級し、分級品（トナー粒子）を得る。中でも、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）は、分級と同時にトナー粒子の球形化処理を行うことができ、転写効率の向上という点で好ましい。10

また、必要に応じて、粉碎後に、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メテオレインボーマルチタイプ（日本ニューマチック社製）を用いて、球形化処理などのトナー粒子の表面処理を行うこともできる。

【0044】

トナーの平均円形度は、転写性の向上とクリーニング性を両立する観点から0.930以上0.985以下であることが好ましい。粉碎法にてトナーを製造する場合、上記平均円形度のトナーを製造するには、トナー粒子に球形化処理や熱処理などの表面処理を行うことが好ましい。20

【0045】

さらに、必要に応じて、トナー粒子の表面に外添剤が外添処理される。外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン株式会社製）等の混合装置を外添機として用いて、攪拌・混合する方法が挙げられる。

【0046】

以下、トナー及び原材料の各種物性の測定法を説明する。

非晶性ポリエステルに含まれるSnとTiの蛍光X線分析による存在量比Sn/Ti
SnとTiの存在量比Sn/Tiについては、蛍光X線により定量する。蛍光X線の測定は、JIS K 0119-1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。30

測定装置としては、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」（PANalytical社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver. 4.0F」（PANalytical社製）を用いる。なお、X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径（コリメーターマスク径）は27mm、測定時間10秒とする。また、検出器は、プロポーショナルカウンタ（PC）又はシンチレーションカウンタ（SC）など、公知の検出器を使用することが可能である。

測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中に試料4gを入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」（前川試験機製作所社製）を用いて、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ2mm、直径39mmに成型したペレットを用いる。40

まず、検量線作成用の試料を作成する。スズ及びチタン元素を含まないスチレンパウダー100質量部に、既知量の酸化スズを添加し混合したのちに、スズ元素用のペレットを作製する。同様に、スズ及びチタン元素を含まないスチレンパウダー100質量部に既知量の酸化チタンを添加し混合したのちに、チタン元素測定用の測定用ペレットを作製する。

作製したペレットをそれぞれ蛍光X線分析装置にて測定し、スチレンパウダー中の酸化スズ又は酸化チタンについて、各試料より得られるピーク強度よりスズとチタンについての検量線を作成する。50

次に、本発明に使用される非晶性ポリエステルサンプルを蛍光X線分析装置で測定し、得られたピーク強度を検量線と照合することにより、スズとチタンの含有量を定量し、その値からSnとTiの存在量比Sn/Tiを求める。

非晶性ポリエステルを複数用いる場合、用いる非晶性ポリエステルそれぞれについてスズとチタンの含有量を定量した後、該複数の非晶性ポリエステルの含有割合から非晶性ポリエステルのSn/Tiを算出する。

【0047】

GPCによる重量平均分子量(Mw)の測定方法

重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、試料(樹脂)をテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンプランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : HLC8120 GPC (検出器: RI) (東ソー社製)

カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、
806、807の7連(昭和電工社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン(THF)

流速 : 1.0 ml/min

オーブン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(例えば、商品名「TSKスタンダードポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0048】

樹脂の軟化点の測定方法

樹脂の軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置フローテスター-CFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンドラ内に充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンドラ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得る。

本発明においては、本装置に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。なお、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量Smaxと、流出が開始した時点におけるピストンの降下量Sminとの差の1/2の値Xを求める(X = (Smax - Smin)/2)。そして、前記流動曲線においてピストンの降下量が「Smin + X」となるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

測定試料は、約1.0gの樹脂を、25℃の環境下で、錠剤成型圧縮機(例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

試験モード : 昇温法

開始温度 : 50

到達温度 : 200

測定間隔 : 1.0

昇温速度 : 4.0 / min

ピストン断面積 : 1.000 cm²

10

20

30

40

50

試験荷重(ピストン荷重) : 10.0 kgf (0.9807 MPa)

予熱時間: 300秒

ダイの穴の直径: 1.0 mm

ダイの長さ: 1.0 mm

【0049】

樹脂の酸価の測定方法

ポリエステル樹脂の酸価は以下の方法により測定する。酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。ポリエステル樹脂の酸価はJIS K 0070-1992に準じて測定する。具体的には、以下の手順に従う。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95体積%)90mlに溶かし、脱イオン水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。特級水酸化カリウム7gを5mlの脱イオン水に溶かし、エチルアルコール(95体積%)を加えて1リットルとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/1塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1モル/1塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎したポリエステル樹脂の試料2.0gを200mlの三角フラスコに精秤し、トルエン:エタノール(2:1)の混合溶液100mlを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない(すなわちトルエン:エタノール(2:1)の混合溶液のみとする)以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A:酸価(mg KOH/g)、B:空試験の水酸化カリウム溶液の添加量(ml)、C:本試験の水酸化カリウム溶液の添加量(ml)、f:水酸化カリウム溶液のファクター、S:試料(g)である。

【0050】

樹脂のガラス転移点の測定方法

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、樹脂約5mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲30~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。なお、測定においては、樹脂を一旦200まで昇温させ10分間保持し、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程で、温度35~100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度(Tg)とする。

【0051】

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度の測定方法

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(T

10

20

30

40

50

A Instruments 社製)を用いてASTM D 3418 - 82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、ワックス約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。なお、測定においては、ワックスを一旦200まで昇温させ10分間保持し、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30~200の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを示す温度を、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度とする。

【0052】

10

無機微粉末のBET比表面積の測定

無機微粉末のBET比表面積の測定は、JIS Z 8830(2001年)に準じて行なう。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000(島津製作所社製)」を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar 3000 Version 4.00」を用いて行う。本装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値を本発明における無機微粉末のBET比表面積とする。

【0053】

20

なお、BET比表面積は以下のようにして算出する。

まず、無機微粉末に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力P(Pa)と外添剤の窒素吸着量Va(モル/g)を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力P(Pa)を窒素の飽和蒸気圧Po(Pa)で除した値である相対圧Prを横軸とし、窒素吸着量Va(モル/g)を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、外添剤の表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量Vm(モル/g)を、下記のBET式を適用して求める。

$$Pr / Va (1 - Pr) = 1 / (Vm \times C) + (C - 1) \times Pr / (Vm \times C)$$

ここで、CはBETパラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。

30

BET式は、X軸をPr、Y軸をPr/Va(1-Pr)とすると、傾きが(C-1)/(Vm×C)、切片が1/(Vm×C)の直線と解釈できる。この直線をBETプロットという。

$$\text{直線の傾き} = (C - 1) / (Vm \times C)$$

$$\text{直線の切片} = 1 / (Vm \times C)$$

Prの実測値とPr/Va(1-Pr)の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きの値と切片の値が算出できる。これらの値を上記の式に代入して、得られた連立方程式を解くと、VmとCが算出できる。

さらに、ここで算出したVmと窒素分子の分子占有面積(0.162nm²)から、下記の式に基づいて、無機微粉末のBET比表面積S(m²/g)を算出する。

40

$$S = Vm \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

ここで、Nはアボガドロ数(モル⁻¹)である。

【0054】

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書V4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

充分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径3/8インチ、容積約5ml)の風袋の質量を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に約0.1gの外添剤を入れる。

無機微粉末を入れた該試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置バキュプレップ061(島津製作所社製)」にセットし、23にて真空脱気を約10時

50

間継続する。なお、真空脱気の際には、無機微粉末が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。試料セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約 0.4 Pa (約 3 ミリトル) となる。真空脱気終了後、試料セル内に窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋の質量との差から外添剤の正確な質量を算出する。なお、この際に、試料セル内の外添剤が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

【0055】

次に、無機微粉末が入った該試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、本装置の分析ポートに試料セルをセットする。なお、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。10

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行なう。フリースペースは、23においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を、同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 P_o (Pa) は、本装置に内蔵された P_o チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入して無機微粉末に窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 P (Pa) を隨時計測することにより前記吸着等温線が得られるので、この吸着等温線を BET プロットに変換する。なお、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 の合計 6 ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、上述したように無機微粉末の BET 比表面積を算出する。20

【0056】

トナー粒子の重量平均粒径 (D4)

トナー粒子の重量平均粒径 (D4) は、 $100 \mu m$ のアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製) と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製) を用いて、実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。30

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約 1 質量 % となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製) が使用できる。

なお、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

前記専用ソフトの「標準測定方法 (SOM) を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を 50000 粒子に設定し、測定回数を 1 回、Kd 値は「標準粒子 10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製) を用いて得られた値を設定する。閾値 / ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを $1600 \mu A$ に、ゲインを 2 に、電解液を ISOTON II に設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。40

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、BIN 間隔を対数粒径に、粒径 BIN を 256 粒径 BIN に、粒径範囲を $2 \mu m$ 以上 $60 \mu m$ 以下に設定する。

【0057】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製 250 ml 丸底ビーカーに前記電解水溶液約 200 ml を入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計50

回りで24回転／秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパー チャー の フラッシュ」機能により、アパー チャー チューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100m1平底ビーカーに前記電解水溶液約30m1を入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3m1加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2m1添加する。
10

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。
20

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【実施例】

【0058】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部及び%は特に断りのない限り全て質量基準である

<非晶性ポリエステルの製造例(1)>

- ・ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン：71.1質量部(0.20モル；アルコール成分総モル数に対して100.0mol%)
- ・テレフタル酸：29.9質量部(0.18モル；カルボン酸成分総モル数に対して100.0mol%)
- ・チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)：モノマー成分総量100質量部に対し0.72質量部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、5時間反応させ、非晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。

得られた非晶性ポリエステル樹脂(1)のGPCによる重量平均分子量は5700であった。また、軟化点は105であり、ガラス転移点は56であり、酸価は6mg/KOHであった。
40

【0059】

<非晶性ポリエステルの製造例(2)～(15)、(17)～(31)>

非晶性ポリエステルの製造例(1)において、使用するアルコール成分又はカルボン酸成分とモル比率、触媒を表1のように変更し、表1に記載のMw等の物性が得られるように反応時間及び反応温度を制御したほかは同様にして反応を行い、非晶性ポリエステル樹脂(2)～(15)、(17)～(31)を得た。その際、アルコール成分、カルボン酸成分の総モル数が製造例1と同じになるように原材料の質量部を調整した。得られた非晶性ポリエステル(2)～(15)、(17)～(31)の物性を表1に示す。
50

【0060】

<非晶性ポリエステルの製造例(16)>

5 Lのセパラブルフラスコに、酢酸エチル 300質量部を投入し、これに非晶性ポリエステル(1)の100質量部を徐々に投入して、スリーワンモーター(新東科学株式会社製)で攪拌を施し、溶解させた。その後、ジ(2-エチルヘキシル酸)スズ 0.72質量部を投入し攪拌したのち、溶媒を減圧下で除去することにより非晶性ポリエステル(16)を得た。得られた非晶性ポリエステル(16)の物性を表1に示す。

【0061】

<非晶性ポリエステルの製造例(32)>

5 Lのセパラブルフラスコに、酢酸エチル 300質量部を投入し、これに非晶性ポリエステル(17)の100質量部を徐々に投入して、スリーワンモーター(新東科学株式会社製)で攪拌を施し、溶解させた。その後、チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1.00質量部を投入し攪拌したのち、溶媒を減圧下で除去することにより非晶性ポリエステル(32)を得た。得られた非晶性ポリエステル(32)の物性を表1に示す。

【0062】

【表1】

表1

非晶性ポリエステルNo.	アルコール		酸	スズ化合物又はチタン化合物(モノマー成分100部に対する部数)						重量平均分子量Mw	軟化点Tm(°C)	ガラス転移点Tg(°C)	酸価mgKOH	
	BPA-PO(2.2)	PG	テレタル酸	アジピン酸	ジオクタニ酸スズ	ジ(2-エチルヘキシル酸)スズ	ジブチルスズオキサイド	チタンテラブトキシド	テレフタル酸チタン					
(1)	100mol%	0mol%	100mol%							0.72	5700	105	56	7
(2)	100mol%	0mol%	100mol%								6000	100	55	5
(3)	100mol%	0mol%	100mol%							1.20				
(4)	100mol%	0mol%	100mol%							1.00				
(5)	100mol%	0mol%	100mol%								5200	102	55	5
(6)	100mol%	0mol%	100mol%								5500	100	56	7
(7)	100mol%	0mol%	100mol%								1.60			
(8)	100mol%	0mol%	100mol%								4000	100	56	10
(9)	100mol%	0mol%	100mol%								6700	108	56	6
(10)	95mol%	5mol%	100mol%								0.50	5600	105	56
(11)	85mol%	15mol%	100mol%								0.16	5200	104	56
(12)	50mol%	50mol%	100mol%								4600	99	56	9
(13)	0mol%	100mol%	100mol%								1.00	4000	100	56
(14)	100mol%	0mol%	100mol%								1.40	6700	108	56
(15)	100mol%	0mol%	100mol%								0.72	5600	105	56
(16)	100mol%	0mol%	100mol%								0.68	5400	105	56
(17)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%							0.64	5200	104	54
(18)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%							0.60	5000	102	53
(19)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%	0.28							6000	112	54
(20)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%	0.85							5200	109	54
(21)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%							0.40	5500	107	54
(22)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%								4700	112	54
(23)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%								4000	102	54
(24)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%								6900	112	57
(25)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%								8200	115	57
(26)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%	0.64							8200	115	60
(27)	95mol%	5mol%	95mol%	5mol%	0.68							8100	115	60
(28)	85mol%	15mol%	95mol%	5mol%	0.70							8300	115	59
(29)	50mol%	50mol%	95mol%	5mol%	0.65							8000	114	57
(30)	0mol%	100mol%	95mol%	5mol%	0.60							8500	116	57
(31)	100mol%	0mol%	95mol%	5mol%	0.06							4800	108	55
(32)	100mol%	0mol%	100mol%		0.50						1.00	5300	110	54

表中の略称は以下の通り。

B P A - P O (2 . 2) : ポリオキシプロピレン (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン

P G : プロピレングリコール

【0063】

<トナーの製造例1>

・非晶性ポリエステル樹脂(1) 50質量部

・非晶性ポリエステル樹脂(17) 50質量部

・フィッシャートロプショウワックス(最大吸熱ピークのピーク温度 89)

5質量部

・C . I . ピグメントブルー15:3 5質量部

・3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 5質量部

20

30

40

JP 6815753 B2 2021.1.20

上記材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コードス工業株式会社製）を用いて、回転数 20 s^{-1} 、回転時間5minで混合した後、温度120に設定した二軸混練機（PCM-30型、株式会社池貝製）にて吐出温度130にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。得られた粗碎物を、機械式粉碎機（T-250、フロイントナー（株）製）にて微粉碎した。さらにファカルティF-300（ホソカワミクロン社製）を用い、分級を行い、トナー粒子1を得た。運転条件は、分級ローター回転数を 130 s^{-1} 、分散ローター回転数を 120 s^{-1} とした。

得られたトナー粒子1：100質量部に、ヘキサメチルジシラザン4質量%で表面処理したBET比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子1.0質量部、ポリジメチルシリカサン10質量%で表面処理したBET比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子0.8質量部を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コードス工業株式会社製）で回転数 30 s^{-1} 、回転時間10min混合して、トナー1を得た。トナー1の重量平均粒径（D4）は $6.2\mu\text{m}$ であった。

また、トナーの製造例1にて使用した非晶性ポリエステルに含有される蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiは61/39であり、SnとTiの合計存在量は非晶性ポリエステルの質量基準で1100ppmであった。

【0064】

<トナー2～23、27～33の製造例>

トナー1の製造例において、原料として使用した非晶性ポリエステル、及びその質量部を表2に記載したように変更したこと以外は同様にして、トナー2～23、27～33を得た。トナー2～23、27～33の製造例にて使用した非晶性ポリエステルに含有される蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Ti、存在量を表2に示す。

【0065】

（非晶性ポリエステル（1）粒子分散液の調製）

5Lのセパラブルフラスコに、酢酸エチル250質量部とイソプロピルアルコール50質量部との混合溶剤を投入し、これに非晶性ポリエステル（1）の200質量部を徐々に投入して、スリーワンモーター（新東科学株式会社製）で攪拌を施し、溶解させて油相を得た。この攪拌されている油相に希アンモニア水溶液を適量滴下し、更にイオン交換水1000部を滴下して転相乳化させ、更にエバボレータで減圧しながら脱溶剤を実施し、非晶性ポリエステル（1）粒子分散液を得た。

【0066】

（非晶性ポリエステル（13）粒子分散液、非晶性ポリエステル（17）粒子分散液、非晶性ポリエステル（30）粒子分散液の調製）

上記非晶性ポリエステル（1）粒子分散液の調製において、使用した非晶性ポリエステル1を、それぞれ非晶性ポリエステル（13）、非晶性ポリエステル（17）及び非晶性ポリエステル（30）に変更した以外は同様にして、非晶性ポリエステル（13）粒子分散液、非晶性ポリエステル（17）粒子分散液、及び非晶性ポリエステル（30）粒子分散液を得た。

【0067】

（ワックス分散液の調製）

- ・イオン交換水 800質量部
- ・フィッシャートロブッシュワックス（最大吸熱ピーク温度89） 200質量部
- ・アニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンRK） 10質量部

以上を95に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、固形分量20質量%のワックス分散液を得た。

【0068】

（着色剤粒子分散液の調製）

- ・C.I.ピグメントブルー15:3（100質量部）
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（5質量部）

10

20

30

40

50

・イオン交換水（400質量部）

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散し、着色剤粒子分散液を得た。

【0069】

<トナーの製造例24>

- ・非晶性ポリエステル（13）粒子分散液 700質量部
- ・非晶性ポリエステル（30）粒子分散液 300質量部
- ・着色剤粒子分散液 40質量部
- ・ワックス分散液 50質量部
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5質量部

反応器（容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼）に非晶性ポリエステル（13）粒子分散液及び非晶性ポリエステル（30）粒子分散液、ワックス分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合する。一方、500mLビーカーに着色剤粒子分散液を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得る。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として0.5質量部、滴下し凝集粒子を形成させた。
10

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50にて1時間、さらに55にて1時間保持した。

その後昇温して90にて30分保持した。その後、63まで降温したのち3時間保持させ、融合粒子を形成させた。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分0.5の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。
20

冷却後、反応生成物を10L容量の加圧濾過器にて、0.4MPaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4MPaの圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計3回洗浄した。このトナーケーキを、0.15質量部の非イオン性界面活性剤1を溶解させたメタノール／水の50:50混合溶媒1Lに分散して、表面処理したトナー粒子分散物を得た。

このトナー粒子分散物を加圧濾過器に注ぎ、さらにイオン交換水を5L加えた。その後0.4MPaの圧力下で固液分離をしたのち、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子19を得た。

得られたトナー粒子24:100質量部に、ヘキサメチルジシラザン4質量%で表面処理したBET比表面積25m²/gの疎水性シリカ微粒子1.0質量部、ポリジメチルシリカサン10質量%で表面処理したBET比表面積100m²/gの疎水性シリカ微粒子0.8質量部を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コードクス工業株式会社製）で回転数30s⁻¹、回転時間10min混合して、トナー24を得た。トナー24の重量平均粒径（D4）は6.2μmであった。また、トナーの製造例24にて使用した非晶性ポリエステルに含有される蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiは51/49であり、SnとTiの合計存在量は非晶性ポリエステルの質量基準で1000ppmであった。
30

【0070】

<トナーの製造例25>

上記トナーの製造例24において、非晶性ポリエステル（13）粒子分散液を非晶性ポリエステル（1）粒子分散液に変更し、非晶性ポリエステル（30）粒子分散液を非晶性ポリエステル（26）粒子分散液に変更した以外は同様にしてトナー25を得た。トナー25の重量平均粒径（D4）は6.2μmであった。また、トナーの製造例25にて使用した非晶性ポリエステルに含有される蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiは46/54であり、SnとTiの合計存在量は非晶性ポリエステルの質量基準で1100ppmであった。
40

【0071】

<トナーの製造例26>

上記トナーの製造例24において、非晶性ポリエステル（13）粒子分散液を非晶性ポリエステル（1）粒子分散液500質量部に変更し、非晶性ポリエステル（30）粒子分
50

散液を非晶性ポリエステル(17)粒子分散液500質量部に変更した以外は同様にしてトナー26を得た。トナー26の重量平均粒径(D4)は6.2μmであった。また、トナーの製造例26にて使用した非晶性ポリエステルに含有される蛍光X線分析によるSnとTiの存在量比Sn/Tiは61/39であった。

【0072】

【表2】

表2

	非晶性ポリエステル(総量100質量部に対して)						非晶性ポリエステルのSn/Ti	スズ及びチタンの合計存在量ppm	トナーの製法
	使用樹脂1	質量部	使用樹脂2	質量部	使用樹脂3	質量部			
トナー1	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			61/39	1100	粉碎法
トナー2	非晶性ポリエステル(32)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			70/30	2000	粉碎法
トナー3	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(16)	50			54/46	1900	粉碎法
トナー4	非晶性ポリエステル(1)	20	非晶性ポリエステル(17)	40	非晶性ポリエステル(26)	40	38/62	1400	粉碎法
トナー5	非晶性ポリエステル(2)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			47/53	1500	粉碎法
トナー6	非晶性ポリエステル(3)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			39/61	1800	粉碎法
トナー7	非晶性ポリエステル(1)	40	非晶性ポリエステル(18)	60			68/32	1400	粉碎法
トナー8	非晶性ポリエステル(1)	28	非晶性ポリエステル(17)	72			74/26	1200	粉碎法
トナー9	非晶性ポリエステル(1)	83	非晶性ポリエステル(17)	17			28/72	1000	粉碎法
トナー10	非晶性ポリエステル(4)	52	非晶性ポリエステル(19)	48			25/75	1400	粉碎法
トナー11	非晶性ポリエステル(5)	52	非晶性ポリエステル(20)	48			77/23	1400	粉碎法
トナー12	非晶性ポリエステル(6)	50	非晶性ポリエステル(21)	50			60/40	200	粉碎法
トナー13	非晶性ポリエステル(7)	50	非晶性ポリエステル(22)	50			61/39	2800	粉碎法
トナー14	非晶性ポリエステル(8)	50	非晶性ポリエステル(23)	50			59/41	1400	粉碎法
トナー15	非晶性ポリエステル(9)	50	非晶性ポリエステル(24)	50			58/42	2000	粉碎法
トナー16	非晶性ポリエステル(9)	50	非晶性ポリエステル(25)	50			54/46	1800	粉碎法
トナー17	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(26)	50			67/33	1300	粉碎法
トナー18	非晶性ポリエステル(1)	70	非晶性ポリエステル(26)	30			46/54	1100	粉碎法
トナー19	非晶性ポリエステル(17)	50	非晶性ポリエステル(15)	50			45/55	1500	粉碎法
トナー20	非晶性ポリエステル(10)	70	非晶性ポリエステル(27)	30			48/52	1200	粉碎法
トナー21	非晶性ポリエステル(11)	70	非晶性ポリエステル(28)	30			52/48	1100	粉碎法
トナー22	非晶性ポリエステル(12)	70	非晶性ポリエステル(29)	30			50/50	1100	粉碎法
トナー23	非晶性ポリエステル(13)	70	非晶性ポリエステル(30)	30			51/49	1000	粉碎法
トナー24	非晶性ポリエステル(13)	70	非晶性ポリエステル(30)	30			51/49	1000	凝集法
トナー25	非晶性ポリエステル(1)	70	非晶性ポリエステル(26)	30			46/54	1100	凝集法
トナー26	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			61/39	1100	凝集法
トナー27	非晶性ポリエステル(17)	50	非晶性ポリエステル(21)	50			100/0	800	粉碎法
トナー28	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(4)	50			0/100	1400	粉碎法
トナー29	非晶性ポリエステル(1)	20	非晶性ポリエステル(17)	80			86/14	1300	粉碎法
トナー30	非晶性ポリエステル(1)	88	非晶性ポリエステル(17)	12			15/85	900	粉碎法
トナー31	非晶性ポリエステル(1)	50	非晶性ポリエステル(31)	50			10/90	500	粉碎法
トナー32	非晶性ポリエステル(14)	50	非晶性ポリエステル(17)	50			88/12	800	粉碎法
トナー33	非晶性ポリエステル(15)	50	非晶性ポリエステル(25)	50			54/46	1800	粉碎法

【0073】

30

<磁性コア粒子1の製造例>

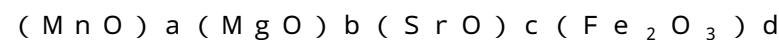
・工程1(秤量・混合工程) :

F e ₂ O ₃	62.7質量部
M n C O ₃	29.5質量部
M g(OH) ₂	6.8質量部
S r C O ₃	1.0質量部

上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径1/8インチのステンレススピーブーズを用いた乾式振動ミルで5時間粉碎・混合した。

・工程2(仮焼成工程) :

得られた粉碎物をローラーコンパクターにて、約1mm角のペレットにした。このペレットを目開き3mmの振動篩にて粗粉を除去し、次いで目開き0.5mmの振動篩にて微粉を除去した後、バーナー式焼成炉を用いて、窒素雰囲気下(酸素濃度0.01体積%)で、温度1000で4時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。得られた仮焼フェライトの組成は、下記の通りである。



上記式において、a = 0.257, b = 0.117, c = 0.007, d = 0.393

・工程3(粉碎工程) :

クラッシャーで0.3mm程度に粉碎した後に、直径1/8インチのジルコニアビーズを用い、仮焼フェライト100質量部に対し、水を30質量部加え、湿式ボールミルで1時間粉碎した。そのスラリーを、直径1/16インチのアルミナビーズを用いた湿式ボ-

40

50

ルミルで4時間粉碎し、フェライトスラリー（仮焼フェライトの微粉碎品）を得た。

【0074】

・工程4（造粒工程）：

フェライトスラリーに、仮焼フェライト100質量部に対して分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.0質量部、バインダーとしてポリビニルアルコール2.0質量部を添加し、スプレードライヤー（製造元：大川原化工機）で、球状粒子に造粒した。得られた粒子を粒度調整した後、ロータリーキルンを用いて、650で2時間加熱し、分散剤やバインダーの有機成分を除去した。

・工程5（焼成工程）：

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下（酸素濃度1.00体積%）で、室温から温度1300まで2時間で昇温し、その後、温度1150で4時間焼成した。その後、4時間をかけて、温度60まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度40以下で取り出した。10

・工程6（選別工程）：

凝集した粒子を解碎した後に、磁力選鉱により低磁力品をカットし、目開き250μmの篩で篩分して粗大粒子を除去し、体積分布基準の50%粒径(D50)37.0μmの磁性コア粒子1を得た。

【0075】

<被覆樹脂1の調整>

シクロヘキシリメタクリレートモノマー	26.8質量%	20
メチルメタクリレートモノマー	0.2質量%	
メチルメタクリレートマクロモノマー	8.4質量%	
(片末端にメタクリロイル基を有する重量平均分子量5000のマクロモノマー)		
トルエン	31.3質量%	
メチルエチルケトン	31.3質量%	
アゾビスイソブチロニトリル	2.0質量%	

上記材料のうち、シクロヘキシリメタクリレート、メチルメタクリレート、メチルメタクリレートマクロモノマー、トルエン、メチルエチルケトンを、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに添加し、窒素ガスを導入して充分に窒素雰囲気とした後、80まで加温し、アゾビスイソブチロニトリルを添加して5時間還流し重合させた。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂1を得た。得られた被覆樹脂1を30質量部、トルエン40質量部、メチルエチルケトン30質量部に溶解させて、重合体溶液1（固形分30質量%）を得た。30

【0076】

<被覆樹脂溶液1の調製>

重合体溶液1（樹脂固形分濃度30%）	33.3質量%	
トルエン	66.4質量%	
カーボンブラック（Regal330；キャボット社製）	0.3質量%	
(一次粒径25nm、窒素吸着比表面積94m ² /g、DBP吸油量75ml/100g)		

を、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで1時間分散を行った。得られた分散液を、5.0μmのメンプランフィルターで濾過を行い、被覆樹脂溶液1を得た。40

【0077】

<磁性キャリア1の製造例>

(樹脂被覆工程)：

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに被覆樹脂溶液1を磁性コア粒子1（100質量部）に対して樹脂成分として2.5質量部になるように投入した。投入後、回転速度30rpmで15分間攪拌し、溶媒が一定以上（80質量%）揮発した後、減圧混合しな50

がら 80 ℃まで昇温し、2時間かけてトルエンを留去した後冷却した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 70 μm の篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の 50 % 粒径 (D50) 38.2 μm の磁性キャリア 1 を得た。

【0078】

<二成分系現像剤の製造例 1 >

磁性キャリア 1 (92.0 質量部) に対し、トナー 1 (8.0 質量部) を加え、V型混合機 (V-20、セイシン企業製) により混合し、二成分系現像剤 1 を得た。

<二成分系現像剤の製造例 2 ~ 33 >

二成分系現像剤の製造例 1において、トナーを表 3 のように変更する以外は同様にして製造を行い、二成分系現像剤 2 ~ 33 を得た。

10

【0079】

【表 3】

表 3

二成分現像剤	トナー	キャリア
二成分現像剤1	トナー1	磁性キャリア1
二成分現像剤2	トナー2	磁性キャリア1
二成分現像剤3	トナー3	磁性キャリア1
二成分現像剤4	トナー4	磁性キャリア1
二成分現像剤5	トナー5	磁性キャリア1
二成分現像剤6	トナー6	磁性キャリア1
二成分現像剤7	トナー7	磁性キャリア1
二成分現像剤8	トナー8	磁性キャリア1
二成分現像剤9	トナー9	磁性キャリア1
二成分現像剤10	トナー10	磁性キャリア1
二成分現像剤11	トナー11	磁性キャリア1
二成分現像剤12	トナー12	磁性キャリア1
二成分現像剤13	トナー13	磁性キャリア1
二成分現像剤14	トナー14	磁性キャリア1
二成分現像剤15	トナー15	磁性キャリア1
二成分現像剤16	トナー16	磁性キャリア1
二成分現像剤17	トナー17	磁性キャリア1
二成分現像剤18	トナー18	磁性キャリア1
二成分現像剤19	トナー19	磁性キャリア1
二成分現像剤20	トナー20	磁性キャリア1
二成分現像剤21	トナー21	磁性キャリア1
二成分現像剤22	トナー22	磁性キャリア1
二成分現像剤23	トナー23	磁性キャリア1
二成分現像剤24	トナー24	磁性キャリア1
二成分現像剤25	トナー25	磁性キャリア1
二成分現像剤26	トナー26	磁性キャリア1
二成分現像剤27	トナー27	磁性キャリア1
二成分現像剤28	トナー28	磁性キャリア1
二成分現像剤29	トナー29	磁性キャリア1
二成分現像剤30	トナー30	磁性キャリア1
二成分現像剤31	トナー31	磁性キャリア1
二成分現像剤32	トナー32	磁性キャリア1
二成分現像剤33	トナー33	磁性キャリア1

20

30

40

【0080】

[1. 耐ホットオフセット性評価]

キヤノン(株)製フルカラー複写機 imageRUNNER ADVANCE C90 75 PRO を、定着温度、プロセススピードを自由に設定できるように改造して、前記二成分系現像剤 1 について、定着温度領域の試験を行った。画像は単色モードで常温常湿度環境下 (温度 23 ℃、相対湿度 50 % ~ 60 %) において、紙上のトナー載り量が 1.2 mg / cm² になるように調整し、未定着画像を作成した。評価紙は、コピー用紙 G F -

50

C 0 8 1 (A 4 、坪量 8 1 . 4 g / m² 、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用い、画像印字比率 2 5 % で画像を形成した。

その後、常温低湿度環境下（温度 2 3 、相対湿度 5 % 以下）において、プロセススピードを 4 5 0 mm / s e c に設定し、定着温度を 1 2 0 から順に 5 ずつ上げ、形成した画像を定着させた。オフセットが生じない上限温度を耐ホットオフセット温度とした。

耐ホットオフセット温度を以下の基準でランク付けした。評価結果を表 4 に示す。

(耐ホットオフセット温度の評価基準)

A : 2 1 0 以上 (非常に優れている。)

B : 2 0 0 以上、 2 1 0 未満 (良好である。)

C : 1 9 0 以上、 2 0 0 未満 (本発明の効果が得られている。)

D : 1 9 0 未満

10

【 0 0 8 1 】

[2 . 耐定着巻きつき性評価]

上記耐ホットオフセット性評価で用いた評価機を用いて、評価紙の先端部から 1 mm の位置を始点とし、に通紙方向に長さ 6 0 mm の未定着画像（トナー載り量が 1 . 2 mg / cm² ）を形成した。同様に調整し、未定着画像を担持する評価サンプルを 1 0 枚作製した。評価紙は、C S - 6 8 0 (A 4 、坪量 6 8 . 0 g / m² 、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を使用した。

その後、高温高湿環境（温度 3 0 、相対湿度 8 0 % ）において、定着温度を 1 5 0 から順に 5 ずつ上げ、4 5 0 mm / s e c の紙搬送速度で 1 0 枚連続で通紙し、定着巻き付きの発生しない上限温度を耐定着巻き付き性温度とした。評価結果は、以下の基準で評価した。評価結果を表 4 に示す。

20

A : 2 0 0 以上 (非常に優れている。)

B : 1 8 5 以上、 2 0 0 未満 (良好である。)

C : 1 7 0 以上、 1 8 5 未満 (本発明の効果が得られている。)

D : 1 7 0 未満

【 0 0 8 2 】

[3 . 低温定着性評価]

上記耐ホットオフセット性評価で用いた評価機を用いて、前記二成分系現像剤 1 について、低温定着性の試験を行った。画像は単色モードで常温常湿度環境下（温度 2 3 、相対湿度 5 0 % 以上 ~ 6 0 % 以下）において、紙上のトナー載り量が 1 . 2 mg / cm² になるように調整し、未定着画像を作成した。評価紙は、コピー用紙 G F - C 0 8 1 (A 4 、坪量 8 1 . 4 g / m² 、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用い、画像印字比率 2 5 % で画像を形成した。

30

その後、低温低湿度環境下（温度 1 5 、相対湿度 1 0 % 以下）において、プロセススピードを 4 5 0 mm / s e c に設定し、定着温度を 1 2 0 から順に 5 ずつ上げ、オフセットが生じない下限温度を低温定着温度とした。

(低温定着温度の評価基準)

A : 1 5 0 未満 (非常に優れている。)

B : 1 5 0 以上、 1 6 0 未満 (良好である。)

C : 1 6 0 以上、 1 7 0 未満 (本発明の効果が得られている。)

D : 1 7 0 以上

40

【 0 0 8 3 】

[4 . 帯電安定性評価]

画像形成装置としてキヤノン製フルカラー複写機 image Press C 8 0 0 を用いて、上記二成分系現像剤を、画像形成装置のシアン用現像器に入れて後述の評価を行った。改造点は、現像器内部で過剰になった磁性キャリアを現像器から排出する機構を取り外したことである。

F F h 画像（ベタ画像）におけるトナーの紙上への載り量が 0 . 4 5 mg / cm² となるように、調整した。F F h とは、2 5 6 階調を 1 6 進数で表示した値であり、0 0 h が

50

256階調の1階調目(白地部)であり、FFが256階調の256階調目(ベタ部)である。

耐久画像出力試験では、常温常湿(NN)環境下(温度23°、相対湿度50%以上~60%以下)において、画像比率25%で、1万枚の耐久画像出力試験を行った。1万枚連続通紙中は、1枚目と同じ現像条件、転写条件(キャリプレーション無し)で通紙を行うこととする。評価紙は、1万枚の耐久画像出力にコピー普通紙GF-C081(A4、坪量81.4g/m²、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)を用いた。

初期(1枚目)と10,000枚連続通紙時の画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。また評価結果を表4に示す。

【0084】

10

(画像濃度の測定)

X-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ:X-Rite社製)を使用し、初期(1枚目)及び10,000枚目のFFh画像部:ベタ部の画像濃度を測定し、両画像濃度の差から、以下の基準でランク付けした。評価結果を表8に示す。

A: 0.05未満(非常に優れている。)

B: 0.05以上0.10未満(良好である。)

C: 0.10以上、0.15未満(本発明の効果が得られている。)

D: 0.15以上

【0085】

20

<実施例2~26、及び比較例1~7>

実施例1において、評価に用いる二成分系現像剤を表3に記載の二成分現像剤に変更する以外は同様にして、評価を行った。評価結果を表4に示す。なお、実施例24~26は参考例である。

【0086】

【表4】

表4

		耐ホット オフセット性	ランク	耐定着 巻き付き性	ランク	低温定着性	ランク	NN 耐久後濃度差 (%)	ランク
実施例1	二成分系現像剤1	225	A	210	A	150	B	0.03	A
実施例2	二成分系現像剤2	210	A	195	B	150	B	0.03	A
実施例3	二成分系現像剤3	210	A	195	B	150	B	0.04	A
実施例4	二成分系現像剤4	215	A	205	A	150	B	0.04	A
実施例5	二成分系現像剤5	220	A	205	A	150	B	0.04	A
実施例6	二成分系現像剤6	220	A	205	A	150	B	0.04	A
実施例7	二成分系現像剤7	200	B	185	B	150	B	0.04	A
実施例8	二成分系現像剤8	195	C	175	C	150	B	0.07	B
実施例9	二成分系現像剤9	195	C	175	C	150	B	0.06	B
実施例10	二成分系現像剤10	195	C	175	C	150	B	0.07	B
実施例11	二成分系現像剤11	195	C	175	C	150	B	0.07	B
実施例12	二成分系現像剤12	200	B	185	B	150	B	0.06	B
実施例13	二成分系現像剤13	225	A	205	A	145	A	0.09	B
実施例14	二成分系現像剤14	220	A	205	A	145	A	0.07	B
実施例15	二成分系現像剤15	205	B	185	B	155	B	0.04	A
実施例16	二成分系現像剤16	195	C	170	C	160	C	0.03	A
実施例17	二成分系現像剤17	200	B	200	A	155	B	0.03	A
実施例18	二成分系現像剤18	205	B	205	A	155	B	0.03	A
実施例19	二成分系現像剤19	200	B	200	A	155	B	0.03	A
実施例20	二成分系現像剤20	205	B	200	A	155	B	0.04	A
実施例21	二成分系現像剤21	205	B	190	B	155	B	0.04	A
実施例22	二成分系現像剤22	200	B	185	B	155	B	0.07	B
実施例23	二成分系現像剤23	200	B	185	B	155	B	0.09	B
実施例24	二成分系現像剤24	195	C	175	C	155	B	0.12	C
実施例25	二成分系現像剤25	205	B	180	C	155	B	0.10	C
実施例26	二成分系現像剤26	210	A	195	B	150	B	0.09	B
比較例1	二成分系現像剤27	180	D	165	D	155	B	0.12	C
比較例2	二成分系現像剤28	180	D	165	D	155	B	0.13	C
比較例3	二成分系現像剤29	180	D	165	D	155	B	0.12	C
比較例4	二成分系現像剤30	180	D	165	D	155	B	0.12	C
比較例5	二成分系現像剤31	180	D	165	D	155	B	0.10	C
比較例6	二成分系現像剤32	180	D	165	D	155	B	0.10	C
比較例7	二成分系現像剤33	185	D	165	D	170	D	0.06	B

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100155871
弁理士 森廣 亮太

(72)発明者 橋本 武
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

(72)発明者 小松 望
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

(72)発明者 小野 崎 裕斗
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

(72)発明者 松原 諒文
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

(72)発明者 菅野 伊知郎
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

(72)発明者 佐野 仁思
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

(72)発明者 藤崎 翼
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

(72)発明者 浜 雅之
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

(72)発明者 小堀 尚邦
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

(72)発明者 藤川 博之
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 野田 定文

(56)参考文献 特開2014-016551 (JP, A)
特開2007-316212 (JP, A)
特開2007-279709 (JP, A)
特開2012-118395 (JP, A)
特開2008-191260 (JP, A)
特開2005-077881 (JP, A)
特開2008-180874 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16