(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/069418 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079171

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 28 日(28.10.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-237958 2012 年 10 月 29 日(29.10.2012) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 今本　健太(**IMAMOTO Kenta**); 〒9428611 新潟県上越市福田町１番地　三菱化学株式会社内 Niigata (JP). 木上　嘉博(**KIGAMI Yoshihiro**); 〒2500862 神奈川県小田原市成田１０６０番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 濱田　百合子, 外(**HAMADA Yuriko** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

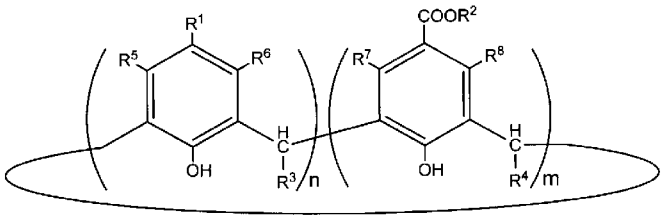
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC CARTRIDGE PROVIDED WITH SUCH TONER, AND IMAGE FORMING DEVICE

(54) 発明の名称 : 静電荷像現像用トナー並びに該トナーを備えた電子写真カートリッジ及び画像形成装置

【化１】



(1)

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing an electrostatic charge image developing toner for which, even if the amount of toner adhered to the printing paper is large, offset and the like does not occur, fixability is excellent, and the fixed image glossiness is excellent. The present invention pertains to an electrostatic charge image developing toner containing a binder resin, a coloring agent, and wax. The toner further contains a charge control resin represented by formula (1), and the wax contains ester wax.

(57) 要約:　本発明は、印刷用紙へのトナーの付着量が多い場合でも、オフセットが発生しない等、定着性能に優れ、また、定着画像の光沢性に優れる静電荷像現像用トナーを提供することを課題とする。本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであって、前記トナーは下記式（１）で表される帯電制御樹脂をさらに含有し、前記ワックスがエステルワックスを含有する、静電荷像現像用トナーに関する。

WO 2014/069418 A1

明　細　書

発明の名称 ：

静電荷像現像用トナー並びに該トナーを備えた電子写真カートリッジ及び画像形成装置

技術分野

[0001] 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、さらには、前記静電荷像現像用トナーを備えた電子写真カートリッジ及び画像形成装置に関するものである。

背景技術

[0002] 粉砕法による静電荷像現像用トナーは、結着樹脂、着色剤等の原料を混練し、得られた混合物を粉砕した後、分級して所望の粒径成分を得ることにより製造される。電子写真、静電記録等において光半導体上に形成された潜像を静電荷像現像用トナーにより現像し、紙等の記録材上に転写後に熱定着させることにより、定着画像を得る。

[0003] 従来、定着ローラーへのトナーの付着や、用紙の巻きつきを防止する目的で、トナー中にワックスを混合したトナーが用いられているが、近年、省エネルギーの観点から、より低温にて熱定着させるために、融点の低いワックスを用いたり、ワックスの添加量を増やしたトナーが用いられている。しかしながら、低温定着を得るために分散させにくい低融点ワックスを大量に使用すると、弊害としてワックスの分散性が低下し、感光体の汚染（フィルミング）や定着画像の光沢の低下を引き起こすことが一般的に知られている。

[0004] さらに、フルカラー印刷の場合はイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナー、またはイエロー、マゼンタ、シアントナーの４色あるいは３色のトナーを重ねて、定着画像を得ることとなる。このようなフルカラーの画像形成に必要とされるトナーには、単色で現像され印刷用紙へのトナーの付着量が小さい場合でも、重ねて現像され印刷用紙へのトナーの付着量が多い場合でも、共に良好な定着性を発揮する必要がある。また、フルカラー印刷は写

真画像を印刷することも多く、光沢性の高い定着画像が求められる。

[0005] 例えば、定着性と定着画像の光沢性とを両立させる方法として、特許文献１では軟化点９０～１２０℃の線形ポリエステルとカルナウバワックスを用いたトナーが開示され、特許文献２ではポリ乳酸系生分解性樹脂とテルペンフェノール共重合体樹脂に７．０～２０重量％のワックスを添加するトナーが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平０８－２２０８０８号公報

特許文献2：日本国特開２００３－２４８３３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らが検討したところ、特許文献１及び２に記載の方法では、印刷用紙へのトナーの付着量が多い場合にオフセットが発生する等、定着性能や定着画像の光沢性について改善の余地があることが分かった。

上記実情に鑑みて、本発明では、優れた定着温度幅を持ち、さらに高光沢の定着画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することを課題とする。

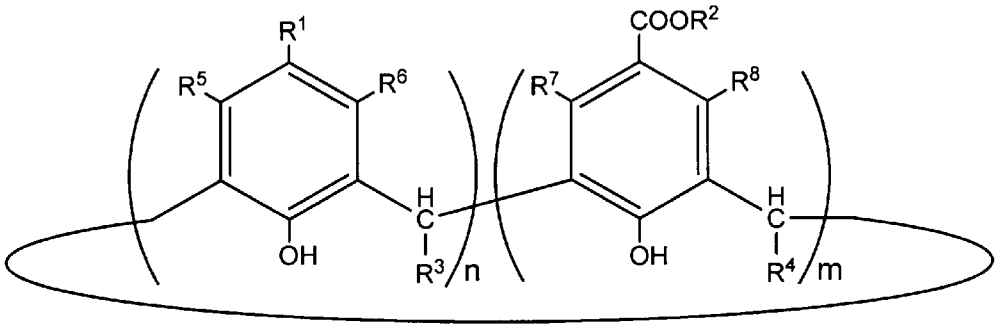
課題を解決するための手段

[0008] 上記課題に鑑みて本発明者らが鋭意検討した結果、従来のワックスの中でもエステルワックスと従来の帯電制御剤の中でも特定の帯電制御樹脂とを含有するトナーとすることにより、上記課題を解決出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

＜１＞ 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであって、前記トナーは下記式（１）で表される帯電制御樹脂をさらに含有し、前記ワックスがエステルワックスを含有する、静電荷像現像用トナー。

[0010] [化1]



(1)

[0011] [式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、－ＣＯＣ$_p$Ｈ$_{2p+1}$（ただし、ｐは１～２０の整数である。）、アラルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、置換若しくは非置換アミノ基、ニトロ基、アリサイクリック基、－ＳＯ$_3$Ｈ、－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、アルコキシル基、カルボキシル基、スルホアミド基、シアノ基又はアシル基を示す。Ｒ[2]は、アルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は置換若しくは非置換アラルキル基を示す。Ｒ[3]およびＲ[4]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は窒素若しくは酸素原子を含む複素環基を示す。Ｒ[5]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基又は置換若しくは非置換アミノ基を示す。また、（ｍ＋ｎ）は４～８の整数であり、ｍは１以上の整数、ｎは０以上の整数である。]

＜２＞　前記ワックス中の前記エステルワックスの含有量が５０重量％以上である、前記＜１＞に記載の静電荷像現像用トナー。

＜３＞　前記トナー中の前記式（１）で表される帯電制御樹脂の含有量が０．１重量％以上２．５重量％以下である、前記＜１＞または＜２＞に記載の静電荷像現像用トナー。

＜４＞　前記＜１＞乃至＜３＞のいずれか１に記載の静電荷像現像用トナーを備えた電子写真カートリッジ。

＜５＞　前記＜１＞乃至＜３＞のいずれか１に記載の静電荷像現像用トナーを備えた画像形成装置。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、エステルワックスと特定の帯電制御樹脂とを含有する静電荷像現像用トナーとすることにより、良好な定着性と高い光沢性を有する定着画像を得ることができる

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

以下、「静電荷像現像用トナー」を単に「トナー」と略記する場合がある。また、“重量部”と“質量部”とは同義である。

[0014] 本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及び帯電制御樹脂を含有し、一般的には溶融混練粉砕法でトナー母体が得られる。溶融混練粉砕法とは、結着樹脂及び着色剤に、必要に応じてワックス、帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで粉砕、分級することでトナー母体を得る方法である。

こうして得られたトナー母体表面に外添剤を付着または固着させることによりトナーを得ることが出来る。

[0015] 本発明のトナーにおいて、構成する結着樹脂としては特に限定はないが、用いることができる結着樹脂としては、例えば、飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル系共重合体樹脂、ビニル系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。これらの結着樹脂は単独あるいは複数を併用する形で用いてもよい。

[0016] 本発明のトナーにおいて、着色剤としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。着色剤の具体的な例とし

ては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染顔料、モノアゾ系染顔料、ジスアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の着色剤を単独あるいは複数を併用する形で用いることができる。

[0017] フルカラートナーの場合にはイエロー染顔料はベンジジンイエロー、モノアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料を、マゼンタ染顔料はキナクリドン、モノアゾ系染顔料を、シアン染顔料はフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。黒色染顔料としてはカーボンブラック又は上記に示したイエロー染顔料／マゼンタ染顔料／シアン染顔料を混合して黒色に調色されたものが利用される。

[0018] このうち、黒色染顔料としてカーボンブラックは、非常に微細な一次粒子の凝集体として存在し、染顔料分散体として分散させたときに、再凝集による粒子の粗大化が発生しやすい。カーボンブラック粒子の再凝集の程度は、カーボンブラック中に含まれる不純物量（未分解有機物量の残留程度）の大小と相関が見られ、不純物が多いと分散後の再凝集による粗大化が激しい傾向を示した。不純物量の定量的な評価として、以下の方法で測定されるカーボンブラックのトルエン抽出物の紫外線吸光度が０．０５以下であるのが好ましく、０．０３以下であるのが一層好ましい。

一般に、チャンネル法のカーボンブラックは不純物が多い傾向を示すので、本発明に用いられるカーボンブラックとしては、ファーネス法で製造されたものが好ましい。

[0019] 本発明のトナーにおいて、ワックスとしては、エステルワックスを含有する。エステルワックスとは、エステル基を有するワックスのことであり、天然エステルワックスおよび合成エステルワックスのいずれであってもよく、複数種のエステルワックスを併用する形で用いてもよい。

[0020] 天然エステルワックスの例としてはカルナウバワックス、モンタンワック

ス、ライスワックスなどが挙げられる。

合成エステルワックスとしては、炭素数１６～２２の脂肪酸と一価または多価のアルコールからなる脂肪酸エステル、該脂肪酸エステルの複数種の混合物、炭素数１６～２２の脂肪酸とアミンからなる脂肪酸アミド、該脂肪酸アミドの複数種の混合物等が挙げられる。より具体的には、日油（株）社製のＷＥＰ－２、ＷＥＰ－３、ＷＥＰ－４、ＷＥＰ－５、ＷＥＰ－６、ＷＥＰ－７、ＷＥＰ－８、ＷＥ－１０（いずれも商品名）などが挙げられる。

上記のエステルワックスの中でも高温保存性及び離型性の観点から合成エステルワックスが好ましく、合成エステルワックスの中でも、炭素数１６～２２の脂肪酸と一価または多価のアルコールからなる脂肪酸エステルや脂肪酸エステルの複数種の混合物が更に好ましい。

[0021] また、天然エステルワックスと合成エステルワックスを併用または混合して用いる場合には、カルナウバワックス、モンタンワックス、ライスワックスなどの天然エステルワックスと、炭素数１６～２２の脂肪酸と一価または多価のアルコールからなる脂肪酸エステル、該脂肪酸エステルの複数種の混合物、炭素数１６～２２の脂肪酸とアミンからなる脂肪酸アミド、該脂肪酸アミドの複数種の混合物等の合成エステルワックスとを用いればよく、混合品としては、具体的には、日油（株）社製のＷＥＰ－９（商品名）が挙げられる。

[0022] 既存の天然エステルワックスと合成エステルワックスとを併用する場合は、上述された、天然エステルワックスから選ばれる少なくとも１つと、合成エステルワックスとして上述された日油（株）社製のＷＥＰ－２、ＷＥＰ－３、ＷＥＰ－４、ＷＥＰ－５、ＷＥＰ－６、ＷＥＰ－７、ＷＥＰ－８、ＷＥ－１０（いずれも商品名）などから選ばれる少なくとも１つとを、比率を適宜調整して用いることもできる。

天然エステルワックスと合成エステルワックスを併用または混合して用いる場合には、その他のトナー母体原料と溶融混練及び粉砕等を行ってトナー母体とする際に、各々個別に添加してもよく、あるいは、予め混合したもの

を添加してもよい。

[0023] エステルワックスの融点は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定はないが、下限は、通常５０℃以上であり、高温保存性の観点から、好ましくは６０℃以上であり、一方、上限は、通常１００℃以下であり、低温定着性の観点から、好ましくは９０℃以下である。

[0024] ワックスの含有量は、トナーに対して、下限が、通常０．５重量％以上であり、非ホットオフセット域温度幅の観点から、好ましくは１．５重量％以上である。一方、上限は、通常１０重量％以下であり、耐刷時のスリーブやブレードへの融着、感光体へのフィルミング等発生防止の観点から、好ましくは６重量％以下であり、さらに好ましくは５重量％以下である。

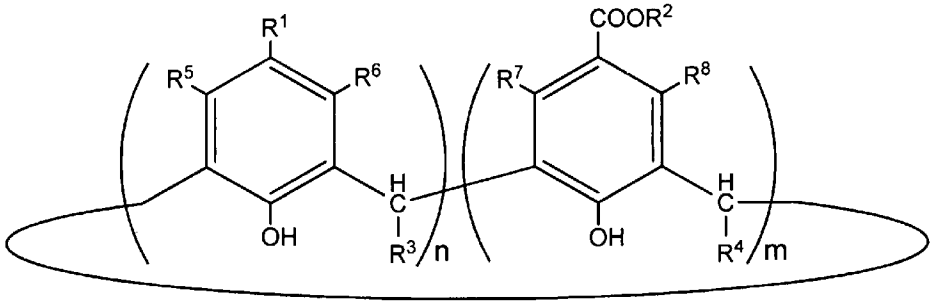
[0025] 本発明のトナーは、本発明の効果を著しく損なわない限り、上記のエステルワックス以外のワックスを含有していてもよいが、ワックスがエステルワックスのみからなる場合が特に好ましい。

上記エステルワックス以外の併用できるワックスとしては、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックス、オレフィンワックス等が挙げられる。

エステルワックスとそれ以外のワックスとを併用する場合、エステルワックスの含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定されないが、本発明効果の発揮の観点から、ワックスの総量に対して、５０重量％以上が好ましく、７５重量％以上がより好ましい。

[0026] 本発明に含有される帯電制御樹脂は、下記式（１）で表される。

[0027] [化2]



(1)

[0028] 式（１）中、R^1は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、－COC_pH_{2p+1}（ただし、ｐは１～２０の整数である。）、アラルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、置換若しくは非置換アミノ基、ニトロ基、アリサイクリック基、－SO_3H、－$Si(CH_3)_3$、アルコキシル基、カルボキシル基、スルホアミド基、シアノ基又はアシル基を示す。

これらの中でもR^1は、アルキル基であることが好ましく、アルキル基の炭素数は１以上であり８以下であることがより好ましい。R^1がアルキル基の場合、炭素数の下限は、更に好ましくは３以上であり、一方、炭素数の上限は、さらに好ましくは６以下であり、特に好ましくは４以下である。アルキル基の炭素数が３以上の場合は、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよいが、分岐状のアルキル基が好ましい。R^1は上述した中でもｔ－ブチル基が最も好ましい。

[0029] R^2は、アルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は置換若しくは非置換アラルキル基を示す。

これらの中でも、R^2は、アルキル基であることが好ましく、アルキル基の炭素数は１以上であり１２以下であることがより好ましい。R^2がアルキル基の場合、炭素数の下限は、更に好ましくは３以上であり、一方、炭素数の上限は、さらに好ましくは１０以下であり、特に好ましくは８以下である。アルキル基の炭素数が３以上の場合は、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよいが、分岐状のアルキル基が好ましい。R^2は上述した中でも２－エチルヘキシル基が最も好ましい。

[0030] R^3およびR^4は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は窒素若しくは酸素原子を含む複素環基を示す。

R^3およびR^4は、好ましくは水素原子である。

[0031] R^5～R^8は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基又は置換若しくは非置換アミノ基を示す。

R^5～R^8は、好ましくは水素原子である。

[0032] （ｍ＋ｎ）は４～８の整数であり、ｍは１以上の整数、ｎは０以上の整数である。

[0033] 上記式（１）で表される化合物である帯電制御樹脂の含有量は、トナーに対して、下限が、通常０．１重量％以上であり、好ましくは０．５重量％以上である。一方、上限は、通常２．５重量％以下であり、好ましくは１．５重量％以下である。

[0034] 本発明のトナーは、本発明の効果を著しく損なわない限り、上記式（１）で表される帯電制御樹脂以外の帯電制御剤を含有していてもよく、上記式（１）で表される帯電制御樹脂以外の帯電制御剤としては、アジン系化合物（ニグロシン）、４級アンモニウム塩系化合物、２：１型含金属錯体（クロム錯体）、モノアゾ含金錯体化合物等からなる帯電制御剤や、上記式（１）で表される帯電制御樹脂以外の樹脂からなる帯電制御剤等が挙げられる。

[0035] 上記式（１）で表される帯電制御樹脂とそれ以外の帯電制御剤とを併用する場合、併用する帯電制御剤の含有量は、特に限定されないが、帯電制御剤の合計がトナーに対して、下限は、通常０．１重量％以上であり、好ましくは０．２５重量％以上であり、一方、上限は通常５重量％以下であり、好ましくは２重量％以下である。

[0036] 本発明のトナーにおいては、必要に応じてさらに外添剤を添加することができる。外添剤としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。

外添剤としては、例えば１種類以上の疎水性シリカ及び無機酸化物微粒子、有機微粒子などを有していてもよく、無機酸化物微粒子としては例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、マグネタイト、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の無機粒子が挙げられる。有機微粒子としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂等の微粒子が挙げられる。

[0037] 本発明において、外添剤を使用する場合、外添剤の含有量は、特に限定はないが、トナー母粒子に対して、下限は、通常０．１重量％以上であり、好

ましくは０．５重量％以上、より好ましくは０．８重量％以上であり、一方、上限は、通常６重量％以下であり、好ましくは５重量％以下であり、より好ましくは４重量％以下である。

[0038] 外添剤の添加方法としては、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いる方法や、圧縮剪断応力を加えることの出来る装置による方法等が挙げられる。

外添剤が添加された外添トナーは、トナー母粒子に全ての外添剤を同時添加して外添する一段外添法により作製できるが、外添剤毎に外添する分段外添法より作製してもよい。

外添するに際して、温度上昇を防止するために、容器に冷却装置を設置するか、分段外添することが好ましい。

[0039] 本発明のトナーは、電子写真カートリッジやトナーボトル等に充填され、画像形成装置に搭載される。本発明のトナーは、公知の電子写真カートリッジや画像形成装置に備えることができる。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「質量部」を意味する。

[0041] ＜定着性能評価＞

試験にはすべて標準紙（白色度　９２％、紙厚　０．０８７μｍ、坪量６４ｇ／ｍ^2、サイズ　Ａ４（２９７ｍｍ×２１０ｍｍ））を用いた。

市販の２成分複写機の定着機を外し、未定着画像を得た。その際に、トナーの紙への付着量を約０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}と約１．３ｍｇ／ｃｍ^{2}に調整した。

得た未定着画像は熱定着ローラーの温度とプロセススピードを調整した外部定着機により定着させ、オフセットの発生有無を目視にて定着性能評価を行った。オフセットが発生しない場合は○、発生した場合は×と表記した。外部定着機はシャープ社製カラー複合機ＡＲ－Ｃ２６１（商品名）の定着部

を取り外して使用した。

付着量を約０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}とした場合は、プロセススピードを７０ｍｍ／秒とし、熱定着ローラーの温度を１４０℃と１５０℃に調整し、評価を行った。

付着量を約１．３ｍｇ／ｃｍ^{2}とした場合は、プロセススピードを７０ｍｍ／秒とし、熱定着ローラーの温度を１９０℃から２２０℃の間を１０℃刻みで調整し、それぞれ評価を行った。

[0042] ＜光沢性能評価＞

定着性能評価と同様の方法で、トナーの紙への付着量は約０．５ｍｇ／ｃｍ^2、外部定着機はプロセススピードを７０ｍｍ／秒、熱定着ローラーの温度を１８０℃に調整し、得た定着画像により光沢性能評価を行った。ベタ部の光沢度を、日本電色工業社製Ｇｌｏｓｓ　Ｍｅｔｅｒ　ＶＧ２０００（商品名）にて、７５°鏡面光沢を測定した。

光沢度は９％以上を○とし、９％より下を×とした。

[0043] ＜実施例１＞

以下に示す配合比により負帯電性非磁性トナーを作製した。

・樹脂Ａ（ポリエステル　軟化点１４７℃　ガラス転移点６０℃　ゲル分４０％）６０部（５５．３重量％）

・樹脂Ｂ（ポリエステル　軟化点１００℃　ガラス転移点６４℃　ゲル分０％）３４部（３１．３重量％）

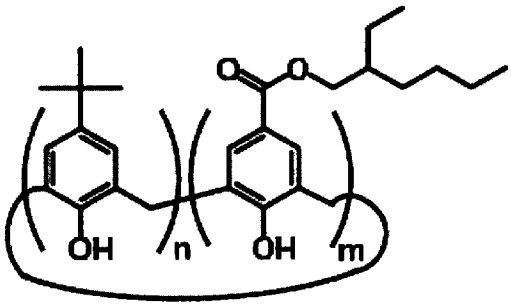
・マスターバッチＡ（樹脂Ｂ：Ｐｉｇｍｅｎｔｓ　Ｂｌｕｅ＝１５：３＝６０部：４０部）１０部（９．２重量％）

・シリカ（日本アエロジル（株）社製、商品名　Ｒ９７２ｖ）１部（０．９重量％）

・ワックスＡ（エステルワックス　日油（株）社製、商品名　ＷＥＰ－９）２．５部（２．３重量％）

・帯電制御剤Ａ（下記式（２）で表される芳香族系重縮合物；帯電制御樹脂）１部（０．９重量％）

[0044] [化3]



・・・（２）

[0045] 尚、上記式（２）で表される帯電制御剤Ａは、日本国特開２００４－２７９８３８号公報の実施例４に従って得ることができる化合物である。

[0046] 上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押出機で溶融混練した後、粗粉砕し、ジェットミル粉砕機で微粉砕した後、分級して体積平均粒径８μｍのトナー母体を得た。

[0047] 次いで、以下の配合比により外添剤を高速ミキサーで混合し静電荷像現像用トナーを得た。

・トナー母体　１００部（９７．７重量％）

・疎水性シリカＡ　１．０部（１．０重量％）

・疎水性シリカＢ　０．７部（０．７重量％）

・チタン酸化物Ａ　０．３部（０．３重量％）

・チタン酸化物Ｂ　０．３部（０．３重量％）

[0048] ＜比較例１＞

実施例１の帯電制御剤Ａを帯電制御剤Ｂにした以外は実施例１と同様にしてトナーを得た。

・帯電制御剤Ｂ（スルホン酸系ＣＣＲ、藤倉化成（株）社製、商品名　ＦＣＡ－１００２ＮＳ）

[0049] ＜比較例２＞

実施例１の帯電制御剤Ａを帯電制御剤Ｃにした以外は実施例１と同様にしてトナーを得た。

・帯電制御剤Ｃ（ホウ素金属錯体、日本カーリット（株）社製、商品名

ＬＲ－１４７）

[0050] ＜比較例３＞

実施例１の帯電制御剤Ａを含有しないこと以外は実施例１と同様にしてトナーを得た。

[0051] ＜実施例２＞

以下に示す配合比により負帯電性非磁性トナーを作製した。

・樹脂Ａ（ポリエステル　軟化点１４７℃　ガラス転移点６０℃　ゲル分４０％）６０部（５４．３重量％）

・樹脂Ｂ（ポリエステル　軟化点１００℃　ガラス転移点６４℃　ゲル分０％）３１部（２８．１重量％）

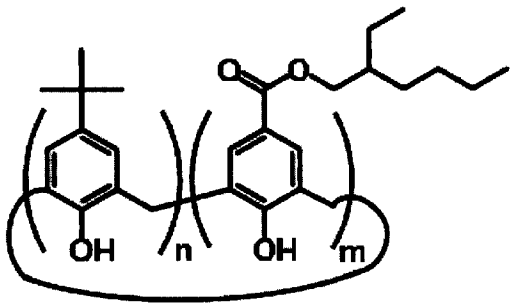
・マスターバッチＢ（樹脂Ｂ：Ｐｉｇｍｅｎｔｓ　Ｒｅｄ＝５７：１＝６０部：４０部）１５部（１３．５重量％）

・シリカ（日本アエロジル（株）社製、商品名　Ｒ９７２ｖ）１部（０．９重量％）

・ワックスＡ（エステルワックス　日油（株）社製、商品名　ＷＥＰ－９）２．５部（２．３重量％）

・帯電制御剤Ａ（下記式（２）で表される芳香族系重縮合物；帯電制御樹脂）１部（０．９重量％）

[0052] [化4]



・・・（２）

[0053] 上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押出機で溶融混練した後、粗粉砕し、ジェットミル粉砕機で微粉砕した後、分級して体積平均粒径８μｍのトナー母体を得た。

[0054] 次いで、以下の配合比により外添剤を高速ミキサーで混合し静電荷像現像用トナーを得た。

・トナー母体　１００部（９７．７重量％）

・疎水性シリカＡ　１．０部（１．０重量％）

・疎水性シリカＢ　０．７部（０．７重量％）

・チタン酸化物Ａ　０．５部（０．５重量％）

・チタン酸化物Ｂ　０．１部（０．１重量％）

[0055] ＜実施例３＞

実施例２のワックスＡをワックスＢにした以外は実施例２と同様にしてトナーを得た。

・ワックスＢ（エステルワックス　日油（株）社製、商品名　ＷＥＰ－５）

[0056] ＜実施例４＞

実施例２のワックスＡをワックスＣにした以外は実施例２と同様にしてトナーを得た。

・ワックスＣ（エステルワックス　日油（株）社製、商品名　ＷＥＰ－１０）

[0057] ＜比較例４＞

実施例２のワックスＡをワックスＤにした以外は実施例２と同様にしてトナーを得た。

・ワックスＤ（パラフィンワックス　日本精鑞（株）社製、商品名　ＨＮＰ－９ＰＤ）

[0058] ＜比較例５＞

実施例２のワックスＡをワックスＥにした以外は実施例２と同様にしてトナーを得た。

・ワックスＥ（ポリエチレンワックス　三井化学（株）社製、商品名　ハイワックス１１２０Ｈ）

[0059] ＜比較例６＞

実施例２のワックスＡをワックスＥとワックスＦにし、各々以下の部数添加した以外は実施例２と同様にしてトナーを得た。

・ワックスＥ（ポリエチレンワックス　三井化学（株）社製、商品名　ハイワックス１１２０Ｈ）１．５部

・ワックスＦ（ポリプロピレンワックス　三洋化成（株）社製、商品名ビスコール５５０－Ｐ）１．０部

[0060] ＜比較例７＞

実施例１の帯電制御剤Ａを帯電制御剤Ｄにした以外は実施例１と同様にしてトナーを得た。

・帯電制御剤Ｄ（カリックスアレン　オリエント化学工業（株）社製、商品名　Ｅ－８９）

[0061] 実施例１、比較例１～３および比較例７にて製造したトナーについて、組成及び上記評価項目について評価を行った結果を表－１に示す。また、実施例２～４及び比較例４～６にて製造したトナーについて、組成及び上記評価項目について評価を行った結果を表－２に示す。

[0062]

[表1]

表－1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例7
樹脂A	60	60	60	60	60
樹脂B	34	34	34	34	34
ﾏｽﾀｰﾊﾞｯﾁA	10	10	10	10	10
ｼﾘｶ	1	1	1	1	1
ﾜｯｸｽA	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ﾜｯｸｽB					
ﾜｯｸｽC					
ﾜｯｸｽD					
ﾜｯｸｽE					
ﾜｯｸｽF					
帯電制御剤A	1				
帯電制御剤B		1			
帯電制御剤C			1		
帯電制御剤D					1
定着性能					
付着量1.5mg/cm^2					
140℃	○	○	○	○	－
150℃	○	×	○	○	－
付着量0.5mg/cm^2					
190℃	○	○	○	○	○
200℃	○	×	○	○	×
210℃	○	×	×	×	×
220℃	○	－	－	×	－
光沢性能					
光沢度	13.1	7.3	8.4	7.2	13.2
	○	×	×	×	○

[0063] 上記表－１より、本発明以外の帯電制御樹脂を用いた場合（比較例１及び７）、従来から用いられている金属錯体系の帯電制御剤を用いた場合（比較例２）及び帯電制御剤を入れない場合（比較例３）と比較して、本発明のトナーは優れた定着性能及び高光沢の画像が得られることが確認された。

[0064]

[表2]

表－2

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂A	60	60	60	60	60	60
樹脂B	34	34	34	34	34	34
マスターバッチB	10	10	10	10	10	10
シリカ	1	1	1	1	1	1
ワックスA	2.5					
ワックスB		2.5				
ワックスC			2.5			
ワックスD				2.5		
ワックスE					2.5	1.5
ワックスF						1.0
帯電制御剤A	1	1	1	1	1	1
帯電制御剤B						
帯電制御剤C						
定着性能						
付着量1.5mg/cm^2						
140℃	○	○	○	○	×	×
150℃	○	○	○	○	詰まり	×
付着量0.5mg/cm^2						
190℃	○	○	○	○	○	○
200℃	○	○	○	○	○	○
210℃	○	○	○	○	○	○
220℃	○	○	○	○	○	○
光沢性能						
光沢度	10.7	9.4	9.4	6.8	5.1	7.1
	○	○	○	×	×	×

[0065] 上記表－２より、エステルワックスと同程度の融点を持つパラフィンワックスを用いた場合（比較例４）と比較して、本発明のトナーは高光沢の画像を得られることが確認され、また、そのほかのワックスを用いた場合（比較例５及び６）と比較して、本発明のトナーは優れた定着性能及び高光沢の画像が得られることが確認された。

[0066] 上記表－１及び表－２の結果から、従来のワックスの中でもエステルワックスを選択し、且つ従来の帯電制御剤の中でも特定の帯電制御剤を選択して、トナーに含有させることで、トナー付着量が多くなる場合であっても優れた定着性能及び高光沢の画像が得られることが分かる。

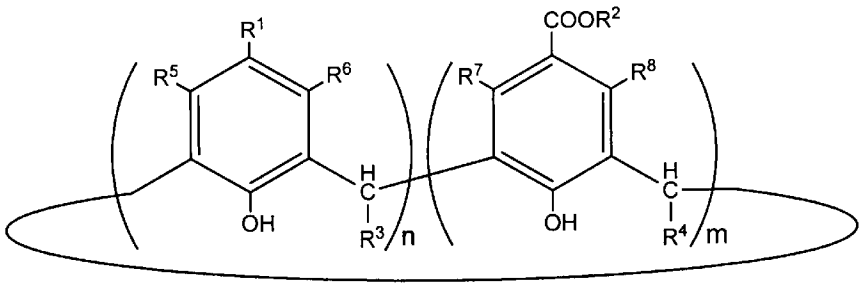
[0067] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は２０１２年１０月２９日出願の日本特許出願（特願２０１２－２３７９５８）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

［請求項1］ 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであって、前記トナーは下記式（１）で表される帯電制御樹脂をさらに含有し、前記ワックスがエステルワックスを含有する、静電荷像現像用トナー。

［化1］



(1)

［式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、－ＣＯＣ$_p$Ｈ$_{2p+1}$（ただし、ｐは１～２０の整数である。）、アラルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、置換若しくは非置換アミノ基、ニトロ基、アリサイクリック基、－ＳＯ$_3$Ｈ、－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、アルコキシル基、カルボキシル基、スルホアミド基、シアノ基又はアシル基を示す。Ｒ[2]は、アルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は置換若しくは非置換アラルキル基を示す。Ｒ[3]およびＲ[4]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は窒素若しくは酸素原子を含む複素環基を示す。Ｒ[5]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基又は置換若しくは非置換アミノ基を示す。また、（ｍ＋ｎ）は４～８の整数であり、ｍは１以上の整数、ｎは０以上の整数である。］

［請求項2］ 前記ワックス中の前記エステルワックスの含有量が５０重量％以上である、請求項１に記載の静電荷像現像用トナー。

［請求項3］ 前記トナー中の前記式（１）で表される帯電制御樹脂の含有量が０．１重量％以上２．５重量％以下である、請求項１または２に記載の

静電荷像現像用トナー。

［請求項4］ 請求項１乃至３のいずれか１項に記載の静電荷像現像用トナーを備えた電子写真カートリッジ。

［請求項5］ 請求項１乃至３のいずれか１項に記載の静電荷像現像用トナーを備えた画像形成装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03G9/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03G9/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-279838 A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 9-281749 A (Orient Chemical Industries, Ltd.), 31 October 1997 (31.10.1997), entire text & US 5736289 A & EP 801332 A1 & DE 69727167 D & DE 69727167 T	1-5
A	JP 5-119536 A (Minolta Camera Co., Ltd.), 18 May 1993 (18.05.1993), entire text (Family: none)	1-5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 January, 2014 (06.01.14)	14 January, 2014 (14.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７９１７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G9/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-279838 A (藤倉化成株式会社) 2004.10.07, 全文（ファミリーなし）	１－５
A	JP 9-281749 A (オリエント化学工業株式会社) 1997.10.31, 全文 & US 5736289 A & EP 801332 A1 & DE 69727167 D & DE 69727167 T	１－５
A	JP 5-119536 A (ミノルタカメラ株式会社) 1993.05.18, 全文（ファミリーなし）	１－５

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０１．２０１４	１４．０１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３３１０
高松　大
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１