

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4708988号
(P4708988)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G O 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2005-353063 (P2005-353063)
 (22) 出願日 平成17年12月7日 (2005.12.7)
 (65) 公開番号 特開2007-156227 (P2007-156227A)
 (43) 公開日 平成19年6月21日 (2007.6.21)
 審査請求日 平成20年12月4日 (2008.12.4)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも重合性单量体、着色剤、及び、直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を含有するポリエステル樹脂を含有する单量体組成物を水性媒体中に分散させ、造粒し、造粒された粒子中の重合性单量体及び直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を重合開始剤を用いて重合するトナーの製造方法であって、

該重合性单量体が、ビニル系重合性单量体であり、

該单量体組成物中には、該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂以外に、架橋性を有する重合性の成分が含有されておらず、

該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂は、両末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、重量平均分子量が2000乃至100000である、ことを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像するためのトナー、またはトナージェット方式のトナ-に関し、特に低温定着性、耐ブロッキング性に優れたトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

電子写真法は一般に感光体を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。

【0003】

従来定着ローラ表面にトナーを付着させないために、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコーンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコーンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。10

【0004】

そこで、シリコーンオイルの供給装置などを用いないで、かわりにトナー粒子中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考え方から、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。

【0005】

離型剤の使用は、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上に有効である反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、また長期間トナーを放置した際にワックスがトナー粒子表面にマイグレーションし現像性が低下する等の問題がある。20

【0006】

上記の課題に対し、懸濁重合法によりトナーを製造する方法が知られている。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な搅拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0007】

懸濁重合法により生成されたトナーは、トナー粒子内へのワックスの内包化により、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。30

【0008】

しかしながら、近年、画像形成装置の小型化、省電力化及び高速化に対するユーザーの期待は高く、それに対応し得るトナーが待望されている。そのようなトナーには、より低温で定着することができ、かつ耐高温オフセット性も良いこと、すなわち広い温度範囲で定着できることが求められる。

【0009】

この解決のために、結着樹脂の架橋剤としてジビニルベンゼン、ブタンジオールジメタクリレートなどを使用したトナーが開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、架橋剤として、不飽和ジカルボン酸をモノマーとして用いた不飽和ポリエステル樹脂を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。これらの方法に因れば、確かに広い温度範囲で定着できる定着性の優れたトナーを得られるが、定着後の画像の光沢が低下するため、高画質なプリントが得られないという問題があった。特にカラートナーに適用した場合には、定着後の画像の彩度が低下するため鮮明なプリントを得ることができなかつた。40

【0010】

上述したように、定着プロセスにおいて、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られるトナーが望まれているにもかかわらず、それらの点を十分に満足させる50

ものはないのが、現状である。

【0011】

【特許文献1】特開平5-043605号公報

【特許文献2】特開平6-118703号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、上記の従来技術における問題点を解決し、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得ら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】

10

【0013】

本発明者等は、トナーの架橋剤として、末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、不飽和結合を有する末端が分子内に2つ以上存在する末端不飽和ポリエステル樹脂を用いることで、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られる静電荷像現像用トナーを得られることを見出し、本発明に至った。

【0014】

すなわち本発明は以下の通りである。

(1)少なくとも重合性単量体、着色剤、及び、直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を含有するポリエステル樹脂を含有する単量体組成物を水性媒体中に分散させ、造粒し、造粒された粒子中の重合性単量体及び直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を重合開始剤を用いて重合するトナーの製造方法であって、

20

該重合性単量体が、ビニル系重合性単量体であり、

該単量体組成物中には、該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂以外に、架橋性を有する重合性の成分が含有されておらず、

該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂は、両末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、重量平均分子量が2000乃至100000である、ことを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られるトナーを提供することにある。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

【0017】

本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体、着色剤及びポリエステル樹脂を含有する単量体組成物を水性媒体中で重合して得られるトナーであって、該ポリエステル樹脂として、末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、不飽和結合を有する末端が分子内に2つ以上存在する末端不飽和ポリエステル樹脂を含有することで、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、かつ高いグロスの定着画像を得られる高品質なトナーが得られることを見出した。

40

【0018】

本発明において、前記ポリエステル樹脂中に含有される前記末端不飽和ポリエステル樹脂の量が2乃至80質量%であることが好ましく、より好ましくは5乃至60質量%の場合であり、さらに好ましくは10乃至40質量%の場合である。前記ポリエステル樹脂中に含有される前記末端不飽和ポリエステルの量が2質量%未満である場合には、架橋構造が耐高温オフセット性が低下するため好ましくない。また、80質量%超となる場合には、定着画像のグロスが低下するため好ましくない。

【0019】

本発明において、前記ポリエステル樹脂の添加量は、トナー粒子中の結着樹脂100質

50

量部に対し、0.1～50質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では、樹脂の添加効果が小さい。

【0020】

本発明において、前記末端不飽和ポリエステルの重量平均分子量は2000乃至10000であることが好ましい。より好ましくは、3000乃至70000の場合である。重量平均分子量が2000未満の場合には、末端不飽和ポリエステル樹脂がマクロモノマーとして重合することで生成する架橋の架橋点間距離が短くなるため、トナーの溶融粘度が高くなり、画像グロスが低下するため好ましくない。また、重量平均分子量が10000超の場合には、末端不飽和ポリエステル樹脂の単量体への溶解性が低いため、架橋構造が十分に生成せず、耐高温オフセット性が低下するため好ましくない。

10

【0021】

本発明において、前記ポリエステルは、飽和ポリエステルの2つ以上の末端に、不飽和結合を有する化合物を結合させて得られることが好ましい。ポリエステルの末端に不飽和結合を有する化合物を結合させる方法としては、例えば、カルボン酸末端に対し、塩基存在下でクロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキル基を有する不飽和化合物を反応させる方法、カルボン酸末端を塩化チオニル等でハロゲン化アシル基とした後に、ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基を有する不飽和化合物を反応させる方法、水酸基末端に対し、イソシアネート基を有する不飽和化合物を反応させる方法、ジイソシアネート化合物を反応させた後に水酸基を有する不飽和化合物を反応させる方法等が挙げられる。

【0022】

本発明において、前記飽和ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては二価以上のアルコールとカルボン酸、又はカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用できる。

20

【0023】

具体的には、二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジブ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、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

30

【0024】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、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-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

40

【0025】

酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及び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；炭素数6～12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、マレイン酸及びシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0026】

50

前記飽和ポリエステル樹脂の製造時には触媒を用いることが好ましい。触媒としては、ジオクチルスズオキシド、モノブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等のスズ含有触媒；テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラヘキシリチタネート、2-エチルヘキシリチタネート、ポリブチルチタネート等のアルキルチタネート；チタンジクロロチタン、トリクロロチタン、テトラクロロチタン、トリフルオロチタン、テトラフルオロチタン等のハロゲン化チタン；チタンアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシドビスマセチルアセトナート、チタニルアセチルアセトナート等のチタンジケトンエノレート；脂肪族モノカルボン酸チタン、脂肪族ジカルボン酸チタン、脂肪族トリカルボン酸チタン、4価以上の脂肪族ポリカルボン酸チタン、芳香族カルボン酸チタン等のカルボン酸チタン類；等が挙げられる。10

【0027】

本発明においては、トナーを懸濁重合法・界面重合法・分散重合法等の媒体中で直接トナーを製造する方法（重合法）が好ましい。この重合法においては、重合性单量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、樹脂、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて单量体組成物とした後、この单量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この重合法で得られるトナー（以後、重合トナー）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っていて帶電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。20

【0028】

少なくとも重合性单量体と着色剤と樹脂を含有する重合性单量体組成物を形成する工程、該重合性单量体組成物を水系媒体中に分散して重合反応系を形成する工程、該重合反応系において前記重合性单量体組成物を重合する工程によりトナ-粒子を製造することが、前記樹脂の分散性などから最も好適である。

【0029】

本発明のトナーは、製造時に单量体組成物中にポリエステル樹脂を添加して重合するが、トナ-粒子の形状や材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として、单量体組成物にポリエステル以外の樹脂を添加して重合しても良い。例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の单重合体；スチレン-プロピレン共重合体、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-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリ酸ジメチルアミノエチル共重合体、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-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。30

【0030】

特に、これらの樹脂の中でも、ガラス転移点が40を超えて100未満の重合体又は共重合体が好ましい。ガラス転移点が40以下であると、トナー粒子全体の強度が低下して多数耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招きやすい。さらに、高温多湿環境下においてトナ-粒子同士が凝集し、保存安定性が低下するという問題も生じる。一方、ガラス転移点が100以上になると、定着不良という問題が生じ易くなる。4050

【0031】

本発明のトナー粒子を生成するために使用することが出来る重合性単量体としては、ビニル系重合性単量体が挙げられる。例えばスチレン；*n*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチル、*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*-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*isopropyl*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*isobutyl*-ブチルアクリレート、*tert-butyl*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*isopropyl*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*isobutyl*-ブチルメタクリレート、*tert-butyl*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0032】

内層は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体や添加した樹脂によって構成される。これらのビニル系重合性単量体の中でも、内部又は中心部を形成する低軟化点物質を効率的に覆う為には、スチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体が好ましい。

【0033】

本発明のトナーは、ガラス転移点が50を超えて100未満であることが好ましい。ガラス転移点が、50°以下の場合、トナーが定着手段から剥離しにくくなり、定着ローラー巻き付きという問題が生じやすい。一方、ガラス転移点が100以上になると、定着不良という問題が生じ易くなる。

【0034】

本発明のトナーは、THF可溶樹脂成分のGPCによるポリスチレン換算の分子量分布において、好ましくは分子量2000乃至100000の範囲に極大値を有することが好ましい。もし、分子量2000乃至100000の範囲に極大値を有さない場合には、トナーの保存性と定着画像のグロスの両方を満足することができず、好ましくない。

【0035】

本発明のトナ-には、ワックスを含有させることができが好ましく、前記ワックスとしては、DSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値が55~140であるものが好ましく、より好ましくは60~90の値を示す化合物である。吸熱メインピークが55未満であると、低軟化点物質の自己凝集力が弱い為に、トナー粒子の内部又は中心部を構成しづらく、トナー粒子の製造時にトナー粒子表面に低軟化点物質が析出し、現像特性に悪影響を与えやすく好ましくない。吸熱メインピークが140超である場合には、トナーの定着性が低下するため好ましくない。

【0036】

本発明のトナーに使用可能なワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリス

10

20

30

40

50

50

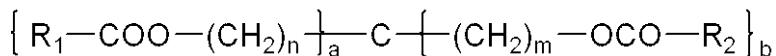
ス及びその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコーン樹脂なども使用できる。下記一般構造式で示す炭素数が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するエステルワックスが、OHPの透明性を阻害せず特に好ましい。本発明に好ましい具体的なエステルワックスの代表的化合物の構造式を以下に、一般構造式(1)～(6)として示す。

10

【0037】

【化1】

エステルワックスの一般構造式(1)



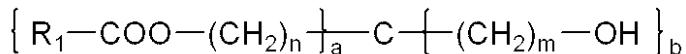
(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0038】

20

【化2】

エステルワックスの一般構造式(2)



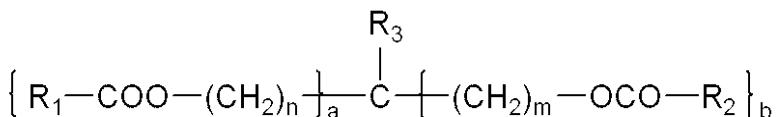
(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁は炭素数が1～40の有機基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0039】

【化3】

エステルワックスの一般構造式(3)

30



(式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは3以下であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、R₃は炭素数が1以上の有機基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0040】

エステルワックスの一般構造式(4)

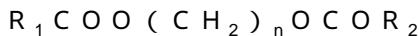
40



(式中、R₁及びR₂は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、且つR₁及びR₂は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0041】

エステルワックスの一般構造式(5)

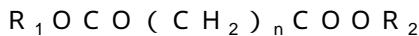


(式中、R₁及びR₂は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR₁及びR₂は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0042】

エステルワックスの一般構造式(6)

50



(式中、R₁及びR₂は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR₁及びR₂は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

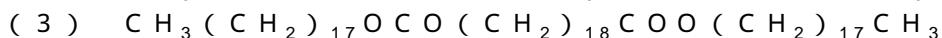
【0043】

低軟化点物質の分子量としては、重量平均分子量(Mw)が300～1,500のものが好ましい。300未満になると低軟化点物質のトナー粒子表面への露出が生じ易く、1,500を超えると低温定着性が低下する。特に400～1,250の範囲のものが好ましい。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5以下になると、低軟化点物質のDSC吸熱曲線の極大ピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナーの特性が得られる。

10

【0044】

具体的なエステルワックスの例としては、下記の化合物が挙げられる。



【0045】

近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際ににおいては、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。具体的には、低軟化点物質をトナー粒子中に2～30質量%添加することが好ましい。2質量%未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時に於いて裏面の画像がオフセット現象を示す場合がある。30質量%より多い場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子の合一が起き易く、粒度分布の広いものが生成し易い。

20

【0046】

本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー粒子中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

【0047】

これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが好ましい。例えば、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が挙げられる。負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸共重合体、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導体、ステレン-アクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

30

【0048】

これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合体単量体の0.1～10質量%が好ましい。

【0049】

トナー粒子を重合法で製造する際に用いる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジバレノニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体の0.5～20質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

40

【0050】

トナー粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、連鎖移動剤を添加してもよい

50

。好ましい添加量としては、重合性单量体の 0 . 0 0 1 ~ 1 5 質量 % である。

【 0 0 5 1 】

本発明では、前記末端不飽和ポリエステル樹脂を单量体組成物に含有させることにより架橋構造を生成させているが、さらに架橋剤を添加してもよい。例えば、架橋性モノマーとしては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、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 # 2 0 0 , # 4 0 0 , # 6 0 0 の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

また、多官能の架橋性モノマーとしてはペンタエリスリト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そのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。好ましい添加量としては、重合性单量体の 0 . 0 0 1 ~ 5 質量 % である。

【 0 0 5 3 】

水系分散媒体の場合には、重合性单量体組成物の粒子の分散安定剤として、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナの如き無機化合物の微粉体が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸、及びその塩、ポリメタアクリル酸、及びその塩、澱粉の如き有機化合物を使用しても良い。これらの分散安定剤は、重合性单量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 ~ 2 0 質量部を使用することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが細かい粒子を得る為に、水系分散媒体中にて該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸カルシウムの場合、高攪拌下においてリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合するとよい。

【 0 0 5 6 】

分散安定剤の微細な分散の為に、重合体单量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進する為のものである。具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペントデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

本発明で用いられる着色剤としては、公知のものを使用することが出来る。

【 0 0 5 8 】

例えば C . I . ダイレクトレッド 1 、 C . I . ベーシックレッド 1 、 C . I . モーダントレッド 3 0 、 C . I . ダイレクトブルー 1 、 C . I . ダイレクトブルー 2 、 C . I . ア

10

20

30

40

50

シッドブルー 15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.
 .モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4
 、C.I.ベーシックグリーン6等の染料；カドミウムイエロー、ミネラルファーストイ
 エロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、パーマネントイ
 エロー-N CG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジジンオレンジG
 、カドミウムレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B
 、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
 レーキ、ピクトリアブルー-レーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニン
 ブルー、ファストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、フ
 ァイナルイエローグリーンG等の顔料；C.I.ソルベントイエロー-6、C.I.ソルベ
 ントイエロー-9、C.I.ソルベントイエロー-17、C.I.ソルベントイエロー-31、
 C.I.ソルベントイエロー-35、C.I.ソルベントイエロー-100、C.I.ソルベ
 ントイエロー-102、C.I.ソルベントイエロー-103、C.I.ソルベントイエロー-
 105、C.I.ソルベントオレンジ2、C.I.ソルベントオレンジ7、C.I.ソル
 ベントオレンジ13、C.I.ソルベントオレンジ14、C.I.ソルベントオレンジ6
 6、C.I.ソルベントレッド5、C.I.ソルベントレッド16、C.I.ソルベント
 レッド17、C.I.ソルベントレッド18、C.I.ソルベントレッド19、C.I.
 ソルベントレッド22、C.I.ソルベントレッド23、C.I.ソルベントレッド14
 3、C.I.ソルベントレッド145、C.I.ソルベントレッド146、C.I.ソル
 ベントレッド149、C.I.ソルベントレッド150、C.I.ソルベントレッド15
 1、C.I.ソルベントレッド157、C.I.ソルベントレッド158、C.I.ソル
 ベントバイオレット31、C.I.ソルベントバイオレット32、C.I.ソルベントバ
 イオレット33、C.I.ソルベントバイオレット37、C.I.ソルベントブルー-22
 、C.I.ソルベントブルー-63、C.I.ソルベントブルー-78、C.I.ソルベント
 ブルー-83、C.I.ソルベントブルー-84、C.I.ソルベントブルー-85、C.I.
 ソルベントブルー-86、C.I.ソルベントブルー-104、C.I.ソルベントブルー-1
 91、C.I.ソルベントブルー-194、C.I.ソルベントブルー-195、C.I.ソル
 ベントグリーン24、C.I.ソルベントグリーン25、C.I.ソルベントブラウン
 3、C.I.ソルベントブラウン9等がある。市販染料では例えば、三菱化成のダイアレ
 ンジYellow-3G、Yellow-F、Yellow-H2G、Yellow-H
 G、Yellow-HC、Yellow-HL、Orange-HS、Orange-G
 、Red-GC、Red-S、Red-HS、Red-A、Red-K、Red-H5B
 、Violet-D、Blue-J、Blue-G、Blue-N、Blue-K、Bl
 ue-P、Blue-H3G、Blue-4G、Green-C、Brown-A；保土
 ケ谷化学の藍染SOT染料Yellow-1、Yellow-3、Yellow-4、O
 range-1、Orange-2、Orange-3、Scarlet-1、Red-
 1、Red-2、Red-3、Brown-2、Blue-1、Blue-2、Vi
 olent-1、Green-1、Green-2、Green-3、Black-1、Bl
 ack-4、Black-6、Black-8；BASFのsudan染料 Yellow
 -146、Yellow-150、Orange-220、Red-290、Red-3
 80、Red-460、Blue-670；オリエント化学工業の、オイルブラック、オ
 イルカラー Yellow-3G、Yellow-GG-S、Yellow-#105、
 Orange-PS、Orange-PR、Orange-#201、Scarlet-
 #308、Red-5B、Brown-GR、Brown-#416、Green-BG
 、Green-#502、Blue-BOS、Blue-IIN、Black-HBB、
 Black-#803、Black-EB、Black-EX；住友化学工業のスミプラ
 スト ブルーグリーンGP、ブルーオレンジOR、レッド-FB、レッド-3B、イエローFL7G、イエ
 ローGC；日本化薬 カヤロン ポリエステル ブラックEX-SF300、カヤセット
 RedB、ブルーA-2R等を挙げることができる。

これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【0060】

本発明で使用する着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対して1~20質量部用いるのが良い。黒色着色剤としては磁性体または金属酸化物を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し30~150質量部用いるのが良い。

【0061】

本発明のトナーを透光性カラートナーとして用いる場合の着色剤としては、以下に示す様な、各種及び各色の顔料も使用することが出来る。

【0062】

本発明においては、重合法を用いてトナー粒子を製造する為に、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0063】

染料を処理する好ましい方法として、予めこれらの染料の存在下に重合性单量体を重合せしめる方法が挙げられる。得られた着色重合体を重合性单量体組成物に添加する。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【0064】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合にはその中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属の粉末、若しくはマグネタイト、フェライトの如き硫性酸化鉄の粉末がある。

【0065】

重合法を用いてトナー粒子を得る為に、磁性体の持つ重合阻害性や分散媒体移行性等に注意を払う必要があり、必要により表面改質（例えば、重合阻害のない物質による表面処理）を施しておいた方が好ましい。

【0066】

トナー粒子の製造工程中、重合反応後半に昇温してもよく、更にトナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性单量体又は副生成物を除去する為に、反応後半又は重合反応終了後に一部分散媒体を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。

【0067】

懸濁重合法においては、重合性单量体組成物100質量部に対して水300~3,000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0068】

以下、本発明のトナーの各物性を測定するのに好適な測定方法を以下に説明する。

【0069】

<分子量の測定>

ポリエステル樹脂及びトナー結着樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）によって次の条件で測定される。40のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mLの流速で流し、THF試料溶液を約100μL注入して測定する。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。またカラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせて使用することが好ましく、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー（株）製のTSKgel G1000H(H_{XL})、G2000H(H_{XL})、G3000H(H_{XL})、G4000H(H_{XL})、G5000H(H_{XL})、G6000H(H_{XL})、G7000H(H_{XL})、TSKguard columnの組み合わせを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0070】

ポリエステル樹脂及び接着樹脂の試料溶液は以下のようにして作製する。

【0071】

試料をTHF中に入れ数時間放置した後、十分振とうし、THFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。このときTHF中への浸漬時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2～0.5μm、例えばマイショリディスクH-25-2 東ソー（株）製等が利用できる）を通過させ、GPC用のTHF試料溶液とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0072】

10

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー（株）製又は昭和電工（株）製の分子量が 10^2 ～ 10^7 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが適当である。

【0073】

<酸価（JIS酸価）の測定>

基本操作はJIS K-0070に準ずる。

(1) 試料は予めトナー及び接着樹脂のTHF不溶分を除去して使用するか、上記のTHF不溶分の測定で得られるソックスレー抽出器によるTHF溶媒によって抽出されたTHF可溶分を試料として使用する。試料の粉碎品0.5～2.0gを精秤し、可溶成分の重さをWgとする。

20

(2) 300mlのビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール(4/1:v/v)の混合液150mlを加え溶解する。

(3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(windows workstation)とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。

(4) この時のKOH溶液の使用量をSmLとし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をBmLとする。

(5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

30

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0074】

<トナー粒径測定>

電解質溶液100～150mlに界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml添加し、これに測定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で1～3分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザーにより100μmのアパーチャードを用いて体積を基準として2～40μmの粒度分布等を測定し、個数平均粒径、重量平均粒径を算出するものとする。

【0075】

<Tg、吸熱ピークの測定>

40

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC 2920（TAインスツルメンツ社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0076】

測定試料（トナー、ワックス等）5mgを精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、30～200の温度範囲で昇温速度10/分で測定を行う。この昇温過程で、温度60～200の範囲におけるDSC曲線を測定する。

【実施例】

【0077】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、本発明のトナーの定着温度範囲及び定着グロスの評価は次のように行った。

50

【0078】

本発明のトナー7質量部に対し、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆した、粒径45μmのフェライトキャリア93質量部を混合し、現像剤とした。この現像剤を定着ユニットを取り外した市販の普通紙フルカラー複写機(CLC5100、キヤノン製)に導入し、受像紙(64g/m²)上にベタの未定着トナー画像(トナー載り量0.6g/cm²)を形成した。

【0079】

定着性の評価には、市販のフルカラーレザービューミプリンタ-(LBP2040、キヤノン製)の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。この改造定着器を用いて、常温常湿(23, 60%RH)環境下、定着スピード200mm/secにて、定着ローラーの表面温度を5ずつ変えながら、100乃至210までの各温度で未定着トナー画像を通紙した。
10

【0080】

通紙後、得られた定着画像を画像を外側にして折り曲げ、折り目において画像の剥離が生じない最低の温度を定着開始温度T_sとした。また、得られた画像を目視で観察し、高温オフセットによる汚れが発生し始めた温度を高温オフセット温度T_hとした。その結果から、トナーの定着温度範囲を次のように評価した。

- A : T_h - T_s 60
- B : 40 T_h - T_s < 60
- C : 20 T_h - T_s < 40
- D : T_h - T_s < 20

20

【0081】

また、定着ローラー表面温度を170に設定して未定着トナー画像の定着を行った場合の画像の光沢を、光沢計「PG-3D」(日本電色工業社製、グロス測定角75°)により計測し、この値を定着グロスとした。グロスの値は次のように評価した。

- A : 25以上
- B : 15以上25未満
- C : 10以上15未満
- D : 10未満

【0082】

30

合成例1(飽和ポリエステル樹脂(1)の合成)

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65質量部、ジメチルテレフタル酸35質量部及び酸化ジブチル錫0.1質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で5時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。この樹脂の酸価は9mgKOH/gであり、T_gは67であり、重量平均分子量は4100であった。

【0083】

40

合成例2(末端不飽和ポリエステル樹脂(1)の合成)

飽和ポリエステル樹脂(1)30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸1.2質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(A)を得た。この樹脂の酸価21mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(A)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン2質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液1質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、T_gは71であり、重量平均分子量は4600であった。

【0084】

50

合成例3（飽和ポリエステル樹脂（2）の合成）

エチレングリコール23質量部、プロピレングリコール9質量部、テレフタル酸63質量部、無水トリメリット酸5.0質量部及び酸化ジブチル錫0.1質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で4時間反応し、飽和ポリエステル樹脂（2）を得た。この樹脂の酸価は11mgKOH/gであり、Tgは73であり、重量平均分子量は5200であった。

【0085】

合成例4（末端不飽和ポリエステル樹脂（2）の合成）

飽和ポリエステル樹脂（2）30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸1.0質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂（B）を得た。この樹脂の酸価25mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂（B）20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン2質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液1質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂（2）を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは75であり、重量平均分子量は5800であった。

【0086】

合成例5（飽和ポリエステル樹脂（3）の合成）

ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン65質量部、ジメチルテレフタル酸30質量部、無水トリメリット酸5質量部及び酸化ジブチル錫0.1質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で6時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂（3）を得た。この樹脂の酸価は9mgKOH/gであり、Tgは73であり、重量平均分子量は8600であった。

【0087】

合成例6（末端不飽和ポリエステル樹脂（3）の合成）

飽和ポリエステル樹脂（3）30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸0.7質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂（C）を得た。この樹脂の酸価21mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂（C）20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン1.2質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液0.6質量部を滴下した。これを3時間攪拌した後、末端不飽和ポリエステル樹脂（3）を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは70であり、重量平均分子量は9400であった。

【0088】

合成例7（飽和ポリエステル樹脂（4）の合成）

エチレングリコール20質量部、プロピレングリコール12質量部、テレフタル酸68質量部及び酸化ジブチル錫0.8質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で3時間反応し、飽和ポリエステル樹脂（4）を得た。この樹脂の酸価は19mgKOH/gであり、Tgは64であり、重量平均分子量は2100であった。

【0089】

合成例8（末端不飽和ポリエステル樹脂（4）の合成）

飽和ポリエステル樹脂（4）30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸2.5質量部を加

10

20

30

40

50

え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(D)を得た。この樹脂の酸価36mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(D)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン4.4質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液2.2質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(4)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは66であり、重量平均分子量は2500であった。

【0090】

合成例9(飽和ポリエステル樹脂(5)の合成)

ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン31質量部、エチレングリコール15質量部、ジメチルテレフタル酸54質量部及び酸化ジブチル錫0.05質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で2時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂(5)を得た。この樹脂の酸価は21mgKOH/gであり、Tgは58であり、重量平均分子量は1400であった。

【0091】

合成例10(末端不飽和ポリエステル樹脂(5)の合成)

飽和ポリエステル樹脂(5)30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸4質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(E)を得た。この樹脂の酸価38mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(E)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン7質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液3.5質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(5)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは60であり、重量平均分子量は1900であった。

【0092】

合成例11(飽和ポリエステル樹脂(6)の合成)

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66質量部、ジメチルテレフタル酸26質量部、無水トリメリット酸7質量部及び酸化ジブチル錫0.1質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で8時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂(6)を得た。この樹脂の酸価は6mgKOH/gであり、Tgは78であり、重量平均分子量は10600であった。

【0093】

合成例12(末端不飽和ポリエステル樹脂(6)の合成)

飽和ポリエステル樹脂(6)30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸4質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(F)を得た。この樹脂の酸価13mgKOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(F)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン1質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液0.5質量部を滴下した。これを4時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(6)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは81であり、重量平均分子量は11400であった。

【0094】

合成例13(不飽和ポリエステル樹脂(1)の合成)

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

10

20

30

40

50

4.0 質量部、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2.8質量部、テレフタル酸1.6質量部、無水トリメリット酸7質量部、フマル酸9質量部及び酸化ジブチル錫0.2質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で6時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有し、分子鎖中に不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。この樹脂の酸価は12mgKOH/gであり、Tgは80であり、重量平均分子量は8400であった。

【0095】

<実施例1>

イオン交換水115.0質量部に0.1M-Na₃PO₄水溶液39.0質量部を投入し、60に加温した後、クレアミックス(エム・テクニック社製)を用いて11,000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液5.8質量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む分散媒体を得た。

【0096】

・スチレンモノマー	8.0 質量部
・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3)	6.5 質量部
・n-ブチルアクリレート	2.0 質量部
・エステルワックス	1.3 質量部
(主成分C ₁₉ H ₃₉ COOC ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク68.6)	20
・飽和ポリエステル樹脂(1)	1.5 質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂(1)	5.5 質量部
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部

これらを60に加温し、溶解・分散して单量体混合物とした。さらに60に保持しながら、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)3.0部を加えて溶解し、单量体組成物を調製した。

【0097】

前記分散媒体を60に保ったまま、窒素雰囲気とし、前記单量体組成物を投入し、クレアミックス(エム・テクニック社製)を用いて10000rpmで20分間攪拌し单量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ60で5時間反応させた後、80で5時間攪拌し、重合を終了させた。室温まで冷却させた後、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解し、濾過・水洗・乾燥することによりトナー粒子を得た。さらに得られたトナー粒子を分級して、2~10μmを選択し、着色粒子(1)を得た。

【0098】

得られた着色粒子(1)100質量部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ0.8質量部を外添し、トナー(1)を得た。トナー(1)の重量平均粒径Dvが6.7μmであり、ガラス転移温度Tgは61であり、GPCにより測定した分子量極大値は27000であった。

【0099】

このトナー(1)を用いて、定着開始温度、高温オフセット温度及び定着グロスの評価を行ったところ、本発明のトナーは定着温度領域が広く、またグロスも高く良好であった。結果を表1及び2に示す。

【0100】

<参考例2>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径Dvが6.4μmのトナー(2)を得た。

・スチレンモノマー	8.0 質量部
・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3)	6.5 質量部
・n-ブチルアクリレート	2.0 質量部
・エステルワックス	1.3 質量部

10

20

30

40

50

(主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク . 6 8 . 6)

- ・飽和ポリエステル樹脂(2) 18質量部
- ・末端不飽和ポリエステル樹脂(2) 10質量部
- ・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1質量部

【0101】

このトナー(2)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0102】

<参考例3>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6.9 μm のトナー(3)を得た。

- ・スチレンモノマー 7.8質量部
 - ・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) 6.5質量部
 - ・n-ブチルアクリレート 2.2質量部
 - ・エステルワックス 1.3質量部
- (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク 6 8 . 6)
- ・飽和ポリエステル樹脂(3) 2.0質量部
 - ・末端不飽和ポリエステル樹脂(3) 3質量部
 - ・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1質量部

【0103】

このトナー(3)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0104】

<実施例4>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6.3 μm のトナー(4)を得た。

- ・スチレンモノマー 7.8質量部
 - ・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) 6.5質量部
 - ・n-ブチルアクリレート 2.2質量部
 - ・エステルワックス 1.3質量部
- (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク 6 8 . 6)
- ・ポリスチレン樹脂 1.5質量部
- ($M_w = 4100$ 、 $M_w/M_n = 1.27$ 、 $T_g = 72$)
- ・ポリエステル樹脂(4) 5質量部
 - ・末端不飽和ポリエステル樹脂(4) 4質量部
 - ・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1質量部

【0105】

このトナー(4)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0107】

このトナー(5)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0108】

<参考例6>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6.5 μm のトナー(6)を得た。

- ・スチレンモノマー 8.1質量部
 - ・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) 6.5質量部
 - ・n-ブチルアクリレート 1.9質量部
 - ・エステルワックス 1.3質量部
- (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク 6 8 . 6)
- ・飽和ポリエステル樹脂(1) 1.5質量部
 - ・末端不飽和ポリエステル樹脂(1) 1.3質量部
 - ・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1質量部

10

20

30

40

50

【0109】

このトナー(6)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0110】

<実施例7>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径D_vが6.2μmのトナー(7)を得た。

・スチレンモノマー	7.8	質量部
・C _u フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)	6.5	質量部
・n-ブチルアクリレート	2.2	質量部
・エステルワックス	1.3	質量部
(主成分C ₁₉ H ₃₉ COOCH ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク68.6)		10
・飽和ポリエステル樹脂(1)	1.2	質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂(1)	0.5	質量部
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1	質量部

【0111】

このトナー(7)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0112】

<実施例8>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径D_vが7.1μmのトナー(8)を得た。

・スチレンモノマー	8.0	質量部
・C _u フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)	6.5	質量部
・n-ブチルアクリレート	2.0	質量部
・エステルワックス	1.3	質量部
(主成分C ₁₉ H ₃₉ COOCH ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク68.6)		20
・ポリスチレン樹脂(Mw=4100、Mw/Mn=1.27、Tg=72)	1.5	質量部
・飽和ポリエステル樹脂(1)	4	質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂(1)	1.0	質量部
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1	質量部

【0113】

このトナー(8)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0114】

<実施例9>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径D_vが6.2μmのトナー(9)を得た。

・スチレンモノマー	8.0	質量部
・C _u フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)	6.5	質量部
・n-ブチルアクリレート	2.0	質量部
・エステルワックス	1.3	質量部
(主成分C ₁₉ H ₃₉ COOCH ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク68.6)		40
・飽和ポリエステル樹脂(1)	4	質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂(1)	2.0	質量部
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1	質量部

【0115】

このトナー(9)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0116】

<実施例10>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径7.3μmのトナー(10)を得た。

・スチレンモノマー	80 質量部
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	20 質量部
・エステルワックス	13 質量部
（主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、 D S C 吸熱ピーク 68.6 ）	
・飽和ポリエステル樹脂 (1)	20 質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (1)	0.3 質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部

【 0 1 1 7 】

このトナー (10) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

10

【 0 1 1 8 】

< 実施例 11 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 6.7 μm のトナー (11) を得た。

・スチレンモノマー	80 質量部
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	20 質量部
・エステルワックス	13 質量部
（主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、 D S C 吸熱ピーク 68.6 ）	
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (1)	5.5 質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部

【 0 1 1 9 】

このトナー (11) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

< 参考例 12 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 6.4 μm のトナー (12) を得た。

・スチレンモノマー	79 質量部
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	21 質量部
・エステルワックス	13 質量部
（主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、 D S C 吸熱ピーク 68.6 ）	
・飽和ポリエステル樹脂 (5)	15 質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (5)	5.5 質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部

【 0 1 2 1 】

このトナー (12) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

< 参考例 13 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 7.6 μm のトナー (13) を得た。

40

・スチレンモノマー	77 質量部
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	23 質量部
・エステルワックス	13 質量部
（主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、 D S C 吸熱ピーク 68.6 ）	
・飽和ポリエステル樹脂 (6)	15 質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (6)	5.5 質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部

【 0 1 2 3 】

50

このトナー(13)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び表2に示す。

【0124】

<比較例1>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径7.6 μmの比較用トナー(1)を得た。

・スチレンモノマー	8.0 質量部	
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部	
・n - プチルアクリレート	2.0 質量部	
・エステルワックス	1.3 質量部	
(主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク 68.6)		10
・飽和ポリエステル樹脂(1)	1.5 質量部	
・ジビニルベンゼン	2 質量部	
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部	

【0125】

この比較用トナー(1)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び表2に示す。

【0126】

<比較例2>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径7.6 μmの比較用トナー(1)を得た。

・スチレンモノマー	8.2 質量部	
・C u フタロシアニン (P i g m e n t B l u e 1 5 : 3)	6.5 質量部	
・n - プチルアクリレート	1.8 質量部	
・エステルワックス	1.3 質量部	
(主成分 C ₁₉ H ₃₉ C O O C ₂₀ H ₄₁ 、DSC吸熱ピーク 68.6)		20
・飽和ポリエステル樹脂(1)	1.5 質量部	
・不飽和ポリエステル樹脂(1)	5 質量部	
・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1 質量部	

【0127】

この比較用トナー(2)について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び表2に示す。

【0128】

【表1】

	飽和ポリエスチル		末端不飽和 ポリエスチル		ポリジタル樹脂中の 末端不飽和ポリエスチル量 (%)
	サンプル	質量部	サンプル	質量部	
実施例1	飽和 ポリエスチル(1)	15	末端不飽和 ポリエスチル(1)	5.5	26.8
参考例2	飽和 ポリエスチル(2)	18	末端不飽和 ポリエスチル(2)	10	35.7
参考例3	飽和 ポリエスチル(3)	20	末端不飽和 ポリエスチル(3)	3	13.0
実施例4	飽和 ポリエスチル(4)	5	末端不飽和 ポリエスチル(4)	4	44.4
参考例6	飽和 ポリエスチル(6)	15	末端不飽和 ポリエスチル(6)	1.3	8.0
実施例7	飽和 ポリエスチル(1)	12	末端不飽和 ポリエスチル(1)	0.5	4.0
実施例8	飽和 ポリエスチル(1)	4	末端不飽和 ポリエスチル(1)	10	71.4
実施例9	飽和 ポリエスチル(1)	4	末端不飽和 ポリエスチル(1)	20	83.3
実施例10	飽和 ポリエスチル(1)	20	末端不飽和 ポリエスチル(1)	0.3	1.5
実施例11	—	—	末端不飽和 ポリエスチル(1)	5.5	100
参考例12	飽和 ポリエスチル(5)	15	末端不飽和 ポリエスチル(5)	5.5	26.8
参考例13	飽和 ポリエスチル(6)	15	末端不飽和 ポリエスチル(6)	5.5	26.8
比較例1	飽和 ポリエスチル(1)	15	—	—	0
比較例2	飽和 ポリエスチル(1)	15	—	—	0

10

20

30

【0129】

【表2】

	$\Delta-T_g$ (°C)	分子量極大値	定着温度範囲	グロス
実施例1	61	27000	A	A
参考例2	63	32000	A	A
参考例3	58	19000	B	A
実施例4	62	23000	B	B
参考例6	58	18000	B	A
実施例7	55	17000	C	A
実施例8	64	62000	B	B
実施例9	67	65000	A	C
実施例10	50	15000	C	A
実施例11	68	28000	A	C
参考例12	60	28000	B	B
参考例13	63	22000	B	C
比較例1	66	63000	C	D
比較例2	55	58000	D	D

フロントページの続き

(72)発明者 谷 篤

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 藤本 則和

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 川口 真隆

(56)参考文献 特開平11-038678(JP,A)

特開平10-319636(JP,A)

特開2003-207923(JP,A)

特開平06-118703(JP,A)

特開昭61-083547(JP,A)

特開平03-006572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087