

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5729035号
(P5729035)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl.		F I			
GO3G	9/087	(2006.01)	GO3G	9/08	331
GO3G	9/08	(2006.01)	GO3G	9/08	381
			GO3G	9/08	374

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-56162 (P2011-56162)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成23年3月15日 (2011.3.15)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2012-194218 (P2012-194218A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成24年10月11日 (2012.10.11)	(74) 代理人	100105681
審査請求日	平成26年2月14日 (2014.2.14)		弁理士 武井 秀彦
		(74) 代理人	100119437
			弁理士 吉村 康男
		(72) 発明者	千葉 晋
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	山下 裕士
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及びそのトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー母体粒子を含む静電荷現像用トナーであって、前記トナー母体粒子は、結着樹脂及び着色剤を含むトナー材料を有機溶媒中に溶解または分散したトナー材料液を水系媒体中に加え造粒された、体積平均粒径が 3 ~ 10 μm の粒子であり、前記結着樹脂は、ガラス転移温度が 18 ~ 28.9、重量平均分子量が 10000 以上 100000 以下、1/2 法による流出開始温度が 70 ~ 120 であるポリエステル樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂は、架橋成分由来の部位を 1 重量% 以上 10 重量% 以下含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂の酸価が 1 mg KOH / g 以上 40 mg KOH / g 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記ポリエステル樹脂を、全結着樹脂中に 50 重量% 以上 100 重量% 以下含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記トナーは無機微粒子が外添されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20

【請求項 6】

体積平均粒径 D_v / 数平均粒径 D_n が 1.00 以上 1.30 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、多価カルボン酸単量体とポリオール単量体とを反応させた後、ジカルボン酸単量体を加え 3 次元網目構造の末端に線状の分子鎖を有するポリエステル樹脂を作製する工程、該ポリエステル樹脂と着色剤とを少なくとも含むトナー材料を、有機溶媒に溶解または分散してトナー材料液を作製する工程、該トナー材料液を水系媒体中に乳化分散させトナー母体粒子の分散液を作製する工程、及び、該トナー母体粒子の分散液から有機溶媒を除去する工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー及びそのトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、市場では画像の高品質化のための小粒径化が要求されている。

しかし、通常の混練粉碎法により得られるトナーは、技術的に小粒径化が限界に近づきつつあり、その形状は不定形で、粒径分布はブロードとなり、定着エネルギーが高いなど様々な問題点があった。

20

特に定着においては粉碎法で作製された混練粉碎型のトナーは、粉碎が離型剤（ワックス）の界面で割れるため表面に離型剤が多く存在するので離型効果が出やすくなる一方、キャリアや感光体、更にプレートへの付着が起こりやすく、性能としては不満足なものであった。

【0003】

前記混練粉碎法による問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この重合法は、トナーの小粒径化が容易であり、粒度分布も、粉碎法によるトナーの粒度分布に比べてシャープな分布である上、ワックスの内包化も可能である。例えば乳化重合凝集法についての提案がなされている（特許文献 1 及び 2 参照）。また、前記乳化凝集法の抱える界面活性剤の使用における問題点を改良した技術についての提案もなされている（特許文献 3 及び 4 参照）。

30

【0004】

また省エネルギーのため、画像形成が可能となるまでの待機時間（装置のウォームアップタイム）に要する電力量を可能な限り小さくするために、待機時間の短縮が可能な低温定着性に優れたトナーが強く要望されている。

【0005】

しかしながら、トナーの低温定着性を達成するためにはバインダー樹脂の軟化点を低くする必要があり、バインダー樹脂の軟化点が低いと、定着時にトナー像の一部が定着部材の表面に付着し、これがコピー用紙上に転移する、いわゆるオフセット（以下、ホットオフセットとも呼ぶ）が発生する。

40

また、トナーの耐熱性が低下し、特に高温環境下においてトナー粒子同士が融着する、いわゆるブロッキングが発生する。その他に、現像器内においてもトナーが現像器内部やキャリアに融着して汚染する問題や、トナーが感光体表面にフィルミングしやすくなる問題があった。

【0006】

トナーの流動性改良、低温定着性改良、及びホットオフセット性改良を目的とし、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からなる実用球形度が 0.90 ~ 1.00 の乾式トナーが提案されている（特許文献 5 参照）。

また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低

50

温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーについての提案もなされている（特許文献 6 及び 7 参照）。

これらの提案のトナーの製造方法は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを有機溶媒及び水系媒体中でアミンと重付加反応させる高分子量化工程と、加温等による有機溶媒を除去する工程とを含むものであり、特に特許文献 8 には、有機溶媒の除去方法について詳細に述べられている。

【 0 0 0 7 】

また、重合トナーの製造時における液面コントロールにより、シャープな粒度分布を得たり、効率的に残留重合性単量体を除去する方法が提案されている（特許文献 9 及び 1 0 参照）。

【 0 0 0 8 】

しかし、重合トナーの製造方法においては、品質と共に、効率のよい生産性を達成することも重要である。特に、貯槽に溜めた乳化分散液から、加温下にて、有機溶媒を除去する工程を有する重合トナーの製造方法においては、槽内の皮張りや付着は大きな問題となり得る。この問題に対し、一般的に、高圧水や溶剤を用い槽内を洗浄しているが、液面上部に発生する皮張り物や付着物は固化して、除去するのが困難なものになっている。特に、連続式で乳化分散液を得るような工法では、バッチ式とは異なり、得られる乳化分散液が変動する場合が多く見受けられるため、熱特性を代表とする品質を安定に保ちながら、効率のよい連続生産は非常に難しい。また、乳化分散液を加温することにより、乳化分散液の安定性が低下し、凝集による粗粉の発生も確認されるため、効率のよい生産性の達成に対して、大きな障害となっている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 1 には、結着樹脂の 1 / 2 法による軟化点 T_a と、トナーの 1 / 2 法による軟化点 T_b との差 ($T_b - T_a$) を制御することにより、低温での離型性に優れ、フィルミンクの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性を両立し、小粒径かつ粒度分布が狭く、長期使用においても高画質が得られる、生産性の高いトナー提案されている。

しかし、特許文献 1 1 に記載されたトナーは、結着樹脂及びトナーのガラス転移温度が 4 2 ~ 6 5 程度であり、トナーの保存安定性は確保されているが、十分な低温定着性が発現されるレベルまでトナーの溶融粘性を低下できず、低温定着性への効果が未だ不十分である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は低温定着性に優れ、耐オフセット性及び耐熱保存性が良好であり、定着装置及び画像を汚染することがないトナー及びそのトナーの製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、内部に架橋密度が高い緻密な 3 次元網目構造を有し、その外部に線状の分子鎖が結合した構造を有するポリエステル樹脂用いることにより、ガラス転移温度が 1 8 ~ 2 8 . 9 、かつ、1 / 2 法による流出開始温度が 7 0 ~ 1 2 0 を具備することができ、低温定着性に優れ、耐オフセット性及び耐熱保存性が良好な静電荷現像用トナーを提供できることを見出した。

すなわち本発明の課題は、本発明の下記 (1) ~ (7) によって解決される。

(1) 「少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー母体粒子を含む静電荷現像用トナーであって、前記トナー母体粒子は、結着樹脂及び着色剤を含むトナー材料を有機溶媒中に溶解または分散したトナー材料液を水系媒体中に加え造粒された、体積平均粒径が 3 ~ 1 0 μm の粒子であり、前記結着樹脂は、ガラス転移温度が 1 8 ~ 2 8 . 9 、重量平均分子量が 1 0 0 0 0 以上 1 0 0 0 0 0 以下、1 / 2 法による流出開始温度が 7 0 ~ 1 2

10

20

30

40

50

0 であるポリエステル樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー」、
 (2) 「前記ポリエステル樹脂は、架橋成分由来の部位を1重量%以上10重量%以下含むものであることを特徴とする前記(1)に記載の静電荷像現像用トナー」、
 (3) 「前記ポリエステル樹脂の酸価が1mg KOH/g以上40mg KOH/g以下であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の静電荷像現像用トナー」、
 (4) 「前記ポリエステル樹脂を、全結着樹脂中に50重量%以上100重量%以下含有することを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

、
 (5) 「前記トナーは無機微粒子が外添されたものであることを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(6) 「体積平均粒径 D_v /数平均粒径 D_n が1.00以上1.30以下であることを特徴とする前記(1)乃至(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(7) 「前記(1)乃至(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、多価カルボン酸単量体とポリオール単量体とを反応させた後、ジカルボン酸単量体を加え3次元網目構造の末端に線状の分子鎖を有するポリエステル樹脂を作製する工程、該ポリエステル樹脂と着色剤とを少なくとも含むトナー材料を、有機溶媒に溶解または分散してトナー材料液を作製する工程、該トナー材料液を水系媒体中に乳化分散させトナー母体粒子の分散液を作製する工程、及び、該トナー母体粒子の分散液から有機溶媒を除去する工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法」。

【発明の効果】

【0012】

以下の詳細かつ具体的な説明から理解されるように、本発明によれば、低温定着性に優れ、耐オフセット性及び耐熱保存性が良好であり、定着装置及び画像を汚染することがないトナー及びそのトナーを製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のトナーについて詳細に説明する。

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の例に限定されるものではない。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー母体粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、前記トナー母体粒子は、結着樹脂及び着色剤を含むトナー材料を有機溶媒中に溶解または分散したトナー材料液を水系媒体中に加え造粒された、体積平均粒径が3~10 μ mの粒子であり、前記結着樹脂は、ガラス転移温度が18~40、重量平均分子量が10000~100000、1/2法による流出開始温度が70~120であるポリエステル樹脂を含むものである。

【0014】

<結着樹脂>

本発明のトナーに用いる結着樹脂は、内部に架橋密度が高く緻密な3次元網目構造を有し、その外部に線状の分子鎖が結合した構造を有するポリエステル樹脂を含むものである。このような分子構造を有するポリエステル樹脂は、外部に低温から動き易い線状の分子鎖を有するため、ガラス転移温度が低下し、低温定着性を向上させることが可能である一方、内部に緻密な3次元網目構造部分を有し、かつ適度な分子量を有するため、高温下においても、粘度が著しく低下することなく、内部凝集力を維持できるため、低温定着性に優れ、耐オフセット性及び耐熱保存性に優れるものと考えられる。

【0015】

前記ポリエステルのガラス転移温度は18~40、好ましくは20~35である。ガラス転移温度が18以下ではトナーの保存安定性が低下し、トナー同士の凝集が発生してしまう。また、40以上ではポリエステルの溶融粘性が上昇するため、十分な低温定着性を発現できない。

前記ポリエステルの分子量は10000~100000、好ましくは15000~45

10

20

30

40

50

000である。分子量が10000未満ではホットオフセットが生じ定着温度幅を広くする効果は得られない。10000より大きくては結着樹脂であるポリエステルは溶融粘性が高くなりすぎるため、低温定着性が発現できない。

1/2法による流出開始温度は70~120であり、好ましくは75~115である。流出開始温度が70以下ではトナーの保存安定性が得られない。また、120以上では流出開始温度が高くなりすぎるためトナーの溶融粘性が上昇し低温定着性が発現できない。

【0016】

前記ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。

前記ポリエステル樹脂は、ポリオールとカルボン酸との縮重合によって得られるものであり、まず、三価以上の多価カルボン酸単量体と、ポリオール単量体とを十分反応させ、3次元網目構造を形成した後、形成された3次元網目構造の分子鎖末端に、線状分子鎖形成のためのジカルボン酸単量体及び/又はジオール単量体を反応させ、線状の分子鎖を形成させることができる。

【0017】

ここで、多価カルボン酸単量体等の架橋成分とジカルボン酸単量体とを、同時にポリオールと反応させる従来の方法では、架橋構造と線状構造とが混在して形成され、緻密な3次元網目構造を形成できず、また、架橋成分が分子鎖の末端でも反応し、内部と外部の構造が均一化され、ガラス転移温度18~40と1/2法による流出開始温度70~120とを同時に満たすことは困難である。

【0018】

前記ポリオールとしては、例えば、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、プロピレングリコール等のグリコール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他二価のアルコール単量体が挙げられる。

前記カルボン酸としては、例えば、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の二価の有機酸単量体などが挙げられる。

【0019】

前記架橋成分は、3価以上のポリオール及び/または3価以上の多価カルボン酸である。

例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸単量体などが挙げられる。

【0020】

前記ポリエステル樹脂は、架橋成分由来の部位を1~10質量%含有するものであり、好ましくは2~5質量%含有する。さらに好ましくは2.0重量%以上3.5重量%以下である。1質量%以下ではトナーの保存安定性が低下し10%以上では十分な低温定着性を発現できない。

【0021】

前記結着樹脂は、本発明の目的を逸脱しない範囲で前記ポリエステル樹脂に加え、他の樹脂を加えてもよい。他の樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、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-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- -クロルメタク

10

20

30

40

50

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 - イソブレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、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等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、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる。これら他の樹脂の含有量は、全結着樹脂中50重量%未満である。

10

【0022】

<着色剤>

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトポン、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

40

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%~15質量%が好ましく、3質量%~10質量%がより好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

【0023】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。該樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポリエステル、スチレン又はその置換体の重合体、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、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエ

50

チレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、などが挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、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-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-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-アクリロニトリル-インデン共重合体、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、などが挙げられる。

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶剤成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

【0024】

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナー材料を有機溶媒中に溶解または分散したトナー材料液を、水系媒体中に加えトナー母体粒子を造粒し、得られたトナー母体粒子の分散液から溶媒を除去することにより得られる

前記トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、結着樹脂、着色剤を少なくとも含み、更に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、樹脂微粒子、磁性体、活性水素基含有化合物、及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体等のその他の成分を含んでなる。

【0025】

前記トナー材料液は、トナー材料を有機溶媒中に溶解または分散してなるものであり、該有機溶媒はトナー粒子の造粒時乃至造粒後に除去するのが好ましい。

前記有機溶媒としては、前記トナー材料を溶解乃至分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、除去の容易性の点で沸点が150

未満の揮発性のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、などが挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記有機溶剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記トナー材料100質量部に対し40~300質量部が好ましく、60~140質量部がより好ましく、80~120質量部が更に好ましい。

【0026】

< 離型剤 >

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、融点が50～120の低融点の離型剤が好ましい。低融点の離型剤は、前記樹脂と分散されることにより、離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これによりオイルレス（定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しない）でもホットオフセット性が良好である。

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、融点が50～120の低融点の離型剤が好ましい。低融点の離型剤は、前記樹脂と分散されることにより、離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これによりオイルレス（定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しない）でもホットオフセット性が良好である。

前記離型剤としては、例えば、ロウ類、ワックス類等が好適なものとして挙げられる。前記ロウ類及びワックス類としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。更に、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50～120が好ましく、60～90がより好ましい。前記融点が、50未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、120を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。

前記離型剤の熔融粘度としては、該ワックスの融点より20高い温度での測定値として、5cps～1,000cpsが好ましく、10cps～100cpsがより好ましい。

前記熔融粘度が、5cps未満であると、離型性が低下することがあり、1,000cpsを超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

前記離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40質量%以下が好ましく、3質量%～30質量%がより好ましい。前記含有量が、40質量%を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

【0028】

<帯電制御剤>

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、ニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（いずれも、オリエント化学工業株式会社製

10

20

30

40

50

); 第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(いずれも、保土谷化学工業株式会社製); 第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(いずれも、ヘキスト社製); LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット株式会社製); 銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物、などが挙げられる。

【0029】

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、前記結着樹脂100質量部に対し、0.1質量部~10質量部が好ましく、0.2質量部~5質量部がより好ましい。前記含有量が、0.1質量部未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、10質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【0030】

<樹脂微粒子>

本発明で用いられる樹脂微粒子用の樹脂としては、水系媒体中で水性分散液を形成する樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができる。樹脂微粒子用の樹脂としては、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などを用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂微粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されるのが好ましい。なお、ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、などが挙げられる。

【0031】

樹脂微粒子は、アニオン性であることが必要である。アニオン性界面活性剤とともに用いた際に凝集させないためである。樹脂微粒子は、アニオン性活性剤を用いたり、樹脂中にカルボン酸基、スルホン酸基などのアニオン性基を導入することによっても作成できる。粒子径としては一次粒子の平均粒子径として5~50nmが乳化粒子の粒子径と粒子径分布を制御するのに重要であり、さらに好ましくは10~25nmの粒子径である。なお、粒子径はSEM、TEM、光散乱法などによって測定できる。好ましくはレーザー散乱測定法による堀場製作所製LA-920によって、測定レンジにはいるように適切な濃度に希釈して測定すればよい。粒子径は体積平均径として求められる。

【0032】

樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、樹脂微粒子の水性分散液として得ることが好ましい。樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、以下の方法が好適に挙げられる。

【0033】

(1) ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法。

【0034】

10

20

30

40

50

(2) ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の、重付加ないし縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法。

【0035】

(3) ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加ないし縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液(液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

【0036】

(4) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤の存在下、水中に分散させる方法。

【0037】

(5) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、該樹脂微粒子を適当な分散剤の存在下、水中に分散させる方法。

【0038】

(6) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して樹脂微粒子を得た後、樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法。

【0039】

(7) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法

(8) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

【0040】

<磁性材料>

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライト、等が挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0041】

<水系媒体>

前記水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、水、該水と混和可能な溶剤、これらの混合物、などが挙げられるが、これらの中でも、水が特に好ましい。

前記水と混和可能な溶剤としては、前記水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類、などが挙げられる。

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】

<トナー母体粒子の造粒>

10

20

30

40

50

トナー母体粒子の造粒は、前記トナー材料液を前記水系媒体中へ加え、乳化乃至分散して行う。前記乳化乃至分散は、トナー材料液を前記水系媒体中で攪拌しながら乳化乃至分散させるのが好ましい。

前記乳化乃至分散の方法としては特に制限はなく、公知の分散機等を用いて適宜選択することができ、該分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速剪断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。これらの中でも、前記分散体（油滴）の粒径を2～20 μmに制御することができる点で、高速剪断式分散機が好ましい。

前記高速剪断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度などの条件については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記回転数としては、1,000～30,000 rpmが好ましく、5,000～20,000 rpmがより好ましい。前記分散時間としては、バッチ方式の場合は、0.1～5分間が好ましい。前記分散温度としては、加圧下において0～150℃が好ましく、40～98℃がより好ましい。なお、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

【0043】

また、トナー母体粒子の造粒は、公知の方法の中から適宜選択してもよく、例えば、懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法、または、接着性基材を生成しつつ該接着性基材による粒子を得ることによりトナーを造粒する方法も本発明の目的を逸脱しない範囲で使用することができる。

【0044】

前記接着性基材を生成しつつトナーを造粒する方法は、前記トナー材料が活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を含み、水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材による粒子を得ることにより造粒が行われる。

【0045】

- 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 -

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（以下「プレポリマー」と称することがある）としては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹脂、等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熔融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0046】

前記プレポリマーにおける前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができるが、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、等が挙げられる。

これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。

前記プレポリマーとしては、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーが好ましい。これは、ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステルを更にポリイソシアネート（PIC）と反応させることによって得ることができる。この場合、ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等が挙げられる。これらの中でも、アルコール性水酸基が特に好ましい。

【0047】

前記ポリオール（PO）としては、例えば、ジオール（DIO）、3価以上のポリオール（TO）が挙げられる。これらの中でも、（DIO）単独、又は（DIO）と少量の（TO）の混合物が特に好ましい。

前記ジオール（DIO）としては、例えばアルキレングリコール（エチレングリコール

10

20

30

40

50

、 1, 2 - プロピレングリコール、 1, 3 - プロピレングリコール、 1, 4 - ブタンジオール、 1, 6 - ヘキサンジオール等)、アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等)、脂環式ジオール(1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)、前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)付加物、前記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)付加物等が挙げられる。これらの中でも、炭素数2~12のアルキレングリコール、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用が好ましい。3価以上のポリオール(PO)としては、3~8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等)、3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等)、前記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

10

【0048】

前記ポリカルボン酸(PC)としては、ジカルボン酸(DIC)、及び3価以上のポリカルボン酸(TC)が挙げられる。(DIC)単独で用いてもよいが、(DIC)と少量の(TC)の混合物として用いることがより好ましい。ジカルボン酸(DIC)としては、例えば、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等)、アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸等)、芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等)等が挙げられる。これらの中でも、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。3価以上のポリカルボン酸(TC)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸等)等が挙げられる。なお、ポリカルボン酸(PC)としては、上述した材料の酸無水物又は低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等)を用いてポリオール(PO)と反応させたものを適用してもよい。

20

30

ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との比率は、水酸基(OH)とカルボキシル基(COOH)との当量比(OH/COOH)として、2/1~1/1が好ましく、1.5/1~1/1がより好ましく、1.3/1~1.02/1が更に好ましい。

【0049】

前記ポリイソシアネート(PIC)としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトメチルカプロエート等)、脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等)、芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等)、芳香脂肪族ジイソシアネート(, , , -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等)、イソシアヌレート類、前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたものが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0050】

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーを得る場合、ポリイソシアネート(PIC)と活性水素を有するポリエステル系樹脂(PE)との比率は、イソシアネート基(NCO)と、水酸基を有するポリエステルの水酸基(OH)との当量比(NCO/OH)は、5/1~1/1が好ましく、4/1~1.2/1がより好ましく、2.5/1~1.5/1が更に好ましい。

50

前記末端にイソシアネート基を有するプレポリマー中のポリイソシアネート（PIC）構成成分の含有量は、0.5質量%～40質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が更に好ましい。

【0051】

- 活性水素含有化合物 -

前記活性水素基含有化合物は、前記水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）である場合には、該イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）と伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、前記アミン類（B）が好適である。

前記活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基（アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール性水酸基が特に好ましい。

【0052】

前記（B）のアミン類としては、ポリアミン及びノ又は活性水素含有基を有するアミン類が適用できる。この場合の活性水素含有基には、水酸基やメルカプト基が包含されるものとする。このようなアミンとしては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプトタン（B4）、アミノ酸（B5）、及び（B1）～（B5）のアミノ基をブロックしたもの（B6）等が挙げられる。ジアミン（B1）としては、例えば、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等）、脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等）、及び脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等）等が挙げられる。3価以上のポリアミン（B2）としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。アミノメルカプトタン（B4）としては、アミノエチルメルカプトタン、アミノプロピルメルカプトタン等が挙げられる。アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。（B1）～（B5）のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記（B1）～（B5）のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これらアミンBのうち好ましいものは、（B1）、及び（B1）と少量の（B2）の混合物である。

【0053】

更に、プレポリマーとアミンとを反応させる場合、必要により伸長停止剤を用いてポリエステル分子量を調整してもよい。前記伸長停止剤としては、活性水素含有基を有しないモノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等）、及びそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）等が適用できる。その添加量は、生成するウレア変性ポリエステルに所望する分子量との関係で適宜選定することができる。

【0054】

アミンとイソシアネート基を有するプレポリマーとの比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー中のイソシアネート基（NCO）と、アミン中のアミノ基（NHx）（xは1～2の数を示す）の当量比（NCO/NHx）として、1/2～2/1が好ましく、1.5/1～1/1.5がより好ましく、1.2/1～1/1.2が更に好ましい。

【0055】

<無機微粒子>

前記無機微粒子は、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するための外添剤と

10

20

30

40

50

して使用することができる。

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5 nm ~ 2 μmが好ましく、5 nm ~ 500 nmがより好ましい。

10

前記無機微粒子の前記トナーにおける含有量としては、0.01質量% ~ 5.0質量%が好ましく、0.01質量% ~ 2.0質量%がより好ましい。

【0056】

<流動性向上剤>

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものを意味し、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、などが挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

20

【0057】

<クリーニング性向上剤>

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01 μm ~ 1 μmのものが好適である。

【実施例】

【0058】

30

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0059】

(合成例1)

- ポリエステル樹脂Aの合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物61.7質量部、プロピレングリコール3.6質量部、無水トリメリット酸3.1質量部、及びジブチルスズオキシド0.2質量部を投入し、常圧下、170で1時間反応させた。

次に、アジピン酸31.5質量部を投入し常圧下、230で4時間反応させた後に10 mmHg ~ 15 mmHgの減圧下、5時間反応させ、ポリエステル樹脂Aを得た。

40

【0060】

(合成例2 ~ 8)

- ポリエステル樹脂B ~ Hの合成 -

合成例1において、下記表1に示すように、ポリエステル樹脂材料の投入量を調整した以外は、合成例1と同様にして、ポリエステル樹脂B ~ Hをそれぞれ合成した。

【0061】

(合成例9)

- ポリエステル樹脂Iの合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのエチレンオキ

50

シド 2 モル付加物 75.7 質量部、ジブチルスズオキシド 0.2 質量部、アジピン酸 3.8 質量部、イソフタル酸 21.0 質量部を投入し常圧下、230 で 4 時間反応させた後に 10 mmHg ~ 15 mmHg の減圧下、5 時間反応させ、ポリエステル樹脂 I を得た。

【0062】

【表 1】

成分(質量部)	ポリエステル樹脂								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
イソフタル酸	0.0	6.5	6.5	0	5.6	0.0	22.6	0.0	21.0
アジピン酸	31.5	22.7	23.2	27.5	19.6	24.6	4.1	31.5	3.8
ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物	61.7	66.0	67.7	59.5	61.7	62.0	60.3	61.7	75.7
ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物	0.0	0.0	0	9.9	10.2	10.3	10.0	0.0	0.0
プロピレングリコール	3.6	2.3	0	0	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0
ジブチルスズオキシド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2
無水トリメリット酸	3.1	2.4	2.4	2.9	2.7	0.7	3.3	6.1	0.0

10

【0063】

得られたポリエステル樹脂 A ~ I について、重量平均分子量、酸価、ガラス転移温度、及び 1 / 2 法による流出開始温度を下記の測定法により測定した。

測定結果を表 2 に示す。

【0064】

< 重量平均分子量の測定 >

測定装置 GPC - 8020 (東ソー株式会社製) を用い、カラムには TSK - GEL SUPER HZ2000、TSK - GEL SUPER HZ2500、TSK - GEL SUPER HZ3000 を使用した。

20

測定は以下の方法で行った。40 のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒として THF を毎分 0.35 mL の流速で流し、試料濃度として 0.05 質量% ~ 0.6 質量% に調製したポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン (THF) 試料溶液を 10 μL ~ 200 μL 注入して測定した。ポリエステル樹脂の重量平均分子量 Mw、個数平均分子量 Mn、ピークトップ分子量の測定に当たっては、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 1×10^2 、 8.5×10^2 、 1.6×10^3 、 2.83×10^3 、 4.6×10^3 、 6.7×10^3 、 1.11×10^4 、 1.98×10^4 、 2.78×10^4 、 4.5×10^4 のものを用いる。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いた。

30

【0065】

< 酸価の測定 >

JIS K0070 - 1992 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行った。

試料調製：ポリエステル樹脂 0.5 g をトルエン 120 mL に添加して室温 (23) で約 1 時間攪拌して溶解した。更にエタノール 30 mL を添加して試料溶液とした。

測定は、上記記載の装置にて計算することができるが、具体的には次のように計算した。予め、標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算式で酸価を求めた。

40

酸価 = KOH (mL 数) × N × 56.1 / 試料質量
(但し、N は、N / 10 KOH のファクター)

【0066】

< 1 / 2 法における結着樹脂の流出開始温度の測定 >

流出開始温度の測定は、高架式フローテスター CFT500 型 (島津製作所製) を使用し、ダイス穴径 0.5 mm、ダイス穴長さ 1.0 mm、加圧 30 kg / cm²、昇温速度 3 / min の条件下で 1 cm² の試料を溶融流出させ、流出開始温度を測定した。

【0067】

< ガラス転移温度の測定 >

50

ガラス転移温度は、R i g a k u T H R M O F L E X T G 8 1 1 0（理学電機社製）及び1 0 T G - D S C システム T A S - 1 0 0（理学電機社製）を用いて測定した。

まず、試料約1 0 m g を入れたアルミ製試料容器をホルダユニットに載せ、電気炉中にセットし、室温から昇温速度2 0 /分 で1 5 0 まで加熱した後、1 5 0 で1 0 分間放置し、室温まで試料を冷却して1 0 分間放置し、窒素雰囲気下で再度1 5 0 まで昇温速度2 0 /分 で加熱してD S C 測定を行なった。

ガラス転移温度は、T A S - 1 0 0 システム中の解析システムを用いて、ガラス転移温度近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	ポリエステル樹脂	架橋成分[質量%]	ガラス転移点[°C]	重量平均分子量	流出開始温度[°C]	酸価[KOHm g/g]
合成例1	A	3.1	21.0	42000	118.1	17.4
合成例2	B	2.4	28.9	15700	76.5	16.1
合成例3	C	2.4	37.1	23500	85.4	18.2
合成例4	D	2.9	23.4	14800	70.4	18.0
合成例5	E	2.7	24.5	5000	61.3	17.7
合成例6	F	0.7	17.8	12000	55.6	18.2
合成例7	G	3.0	49.0	10700	84.5	7.7
合成例8	H	6.2	25.2	65000	122	20.2
合成例9	I	0	43	4500	72.0	22.1

10

20

【実施例 1】

【 0 0 6 9 】

<トナーの作製>

- マスターバッチの作製 -

水1 0 0 0 質量部、D B P 吸油量が4 2 m l / 1 0 0 g、p H が9 . 5 のカーボンブラック（P r i n t e x 3 5、デグサ社製）5 4 0 質量部、及び1 , 2 0 0 質量部のポリエステル樹脂Fを、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合した。次に、二本ロールを用いて、得られた混合物を1 5 0 で3 0 分間混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン株式会社製）で粉碎して、マスターバッチを作製した。

30

【 0 0 7 0 】

- 水系媒体の調製 -

イオン交換水3 0 6 質量部、リン酸三カルシウムの1 0 質量%懸濁液2 6 5 質量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0 . 2 質量部を混合攪拌し、均一に溶解させて、水系媒体を調製した。

次に、ピーカー内に前記ポリエステル樹脂Aを7 5 質量部、及び酢酸エチル1 3 0 質量部を入れ、攪拌して溶解させた。次に、5 質量部の変性パラフィンワックス（日本精錬社製 H N P - 1 1 ）、及び前記マスターバッチ1 0 質量部を加えて、ピーズミルのウルトラビスコムル（アイメックス社製）を用いて、送液速度1 k g /時、ディスクの周速度6 m /秒で、粒径0 . 5 m m のジルコニアピーズを8 0 体積%充填した条件で3 パスした。次いで、イソホロンジアミン2 . 7 質量部を加えて溶解させ、トナー材料液を調製した。

40

次に、容器に水系媒体1 5 0 質量部を入れ、T K 式ホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて、1 2 , 0 0 0 r p m で攪拌しながら、トナー材料液1 0 0 質量部を添加し、1 0 分間混合して、乳化スラリーを調製した。

攪拌機、及び温度計をセットしたコルベンに、乳化スラリー1 0 0 質量部を仕込み、攪拌周速2 0 m /分 で攪拌しながら3 0 で1 2 時間脱溶剤し、分散スラリーを得た。

【 0 0 7 1 】

得られた分散スラリー1 0 0 質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水1 0

50

0質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行った。得られた濾過ケーキに10質量%水酸化ナトリウム水溶液20質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで30分間混合した後、減圧濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行った。更に、得られた濾過ケーキに10質量%塩酸20質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行い、濾過ケーキを得た。

10

循風乾燥機を用いて、得られた濾過ケーキを45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、トナー母体粒子Aを作製した。

【0072】

作製したトナー母体粒子A100質量部と、外添剤としての疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)1.0質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)を用いて、周速30m/秒で30秒間混合し、1分間休止する処理を5サイクル行った後、目開き35μmメッシュで篩い、トナーを作製した。

20

【実施例2】**【0073】**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Bに代え、トナー母体粒子Bを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

【実施例3】**【0074】**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Cに代え、トナー母体粒子Cを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

【実施例4】**【0075】**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Dに代え、トナー母体粒子Dを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

30

【0076】**(比較例1)**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Eに代え、トナー母体粒子Eを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

【0077】**(比較例2)**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Fに代え、トナー母体粒子Fを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

40

【0078】**(比較例3)**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Gに代え、トナー母体粒子Gを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

【0079】**(比較例4)**

実施例1の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Hに代え、トナー母体粒子Hを作製する以外は、実施例1と同様にして、トナーを作製した。

【0080】**(比較例5)**

50

実施例 1 の水系媒体の調製において、ポリエステル樹脂 A をポリエステル樹脂 I に代え、トナー母体粒子 I を作製する以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを作製した。

【 0 0 8 1 】

作製したトナー母体粒子 A ~ I について、以下のようにして、体積平均粒径 (D_v) 及び比 (D_v / D_n) を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 2 】

< トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) 及び比 (D_v / D_n) の測定 >

各トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) 、及び比 (D_v / D_n) は、粒度測定器 (「マルチサイザー I I I」、ベックマンコールター社製) を用い、アパーチャー径 1 0 0 μ m で測定し、解析ソフト (Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51) にて解析を行った。

具体的には、ガラス製 1 0 0 m l ビーカーに 1 0 質量% 界面活性剤 (アルキルベンゼンスフォン酸塩、ネオゲン S C - A、第一工業製薬株式会社製) を 0.5 m l 添加し、各トナー 0.5 g を添加し、ミクロスパーテルでかき混ぜ、次いで、イオン交換水 8 0 m l を添加した。得られた分散液を超音波分散器 (W - 1 1 3 M K - I I、本多電子株式会社製) で 1 0 分間分散処理した。前記分散液を前記「マルチサイザー I I I」により、測定用溶液としてアイソトン I I I (ベックマンコールター社製) を用いて測定を行った。測定は装置が示す濃度が 8 % \pm 2 % になるように前記トナーサンプル分散液を滴下した。

本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を 8 % \pm 2 % にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

【 0 0 8 3 】

- キャリアの作製 -

トルエン 1 0 0 質量部に、シリコーン樹脂 (オルガノストレートシリコーン) 1 0 0 質量部、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン 5 質量部、及びカーボンブラック 1 0 質量部を添加し、ホモミキサーで 2 0 分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径 5 0 μ m の球状マグネタイト 1 0 0 0 質量部の表面に樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。

【 0 0 8 4 】

- 現像剤の作製 -

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 の各トナー 5 質量部とキャリア 9 5 質量部とをボールミルを用いて、混合し、現像剤を作製した。次に、作製した各現像剤を用いて、以下のようにして諸特性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

< 定着性 >

定着ローラとして、テフロン (登録商標) ローラを使用した複写機 (M F - 2 0 0、株式会社リコー製) の定着部を改造した装置を用いて、タイプ 6 2 0 0 紙 (株式会社リコー製) をセットし、定着ローラの温度を 5 刻みで変化させ、コールドオフセット温度 (定着下限温度) 及びホットオフセット温度 (定着上限温度) を求めた。定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 1 2 0 ~ 1 5 0 m m / 秒、面圧を 1.2 k g f / c m ²、ニップ幅を 3 m m とし、定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ローラの温度の最小値を定着下限温度とした。また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 5 0 m m / 秒、面圧を 2.0 k g f / c m ²、ニップ幅を 4.5 m m に設定しトナー付着量 0.4 0 \pm 0.1 m g / c m ² の 1 c m 角ベタ画像を作成し、ホットオフセットの有無を目視評価した。

定着下限温度は、消費電力が抑えられることから、低いことが好ましく、1 3 5 以上では問題の発生する可能性が高いので 1 3 5 より大きいものを x として判定した。

[低温定着性評価基準]

: 低温定着性が 1 2 5 以下

: 低温定着性が 1 2 5 以上 1 3 5 未満

x : 低温定着性が 1 3 5 以上

10

20

30

40

50

〔耐オフセット性評価基準〕

- ：ホットオフセット発生温度が190 以上
- △：ホットオフセット発生温度が180 以上190 未満
- ×：ホットオフセット発生温度が180 未満

【0086】

<耐熱保存性>

50mlのガラス容器にトナーを充填し、50℃の恒温槽に24時間放置した後、24℃に冷却し、針入度試験(JIS K2235-1991)により、針入度を測定し、下記基準により耐熱保存性を評価した。なお、針入度が大きい程、耐熱保存性が優れていることを意味し、針入度が5mm未満であるもの(×)は、使用上、問題が発生する可能性が高い。

10

〔評価基準〕

- ：針入度が10mm以上
- △：針入度が5mm以上10mm未満
- ×：針入度が5mm未満

【0087】

【表3】

	トナー母体 粒子	Dv(μm)	Dv/Dn	低温定着性	耐熱保存性	耐オフセ ット性
実施例1	A	5.4	1.14	△	○	○
実施例2	B	5.6	1.15	○	○	○
実施例3	C	5.5	1.13	△	○	○
実施例4	D	5.3	1.15	○	△	○
比較例1	E	5.2	1.13	○	×	×
比較例2	F	5.3	1.12	○	×	△
比較例3	G	4.8	1.15	×	○	△
比較例4	H	5.8	1.16	△	△	○
比較例5	I	5.2	1.14	×	○	×

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0088】

- 【特許文献1】特開昭63-282752号公報
- 【特許文献2】特開平6-250439号公報
- 【特許文献3】特開2000-275907号公報
- 【特許文献4】特開2001-305797号公報
- 【特許文献5】特開平11-133665号公報
- 【特許文献6】特開2002-287400号公報
- 【特許文献7】特開2002-351143号公報
- 【特許文献8】特開2005-77776号公報
- 【特許文献9】特開2001-242663号公報
- 【特許文献10】特開2005-156586号公報
- 【特許文献11】特開2010-061071号公報

40

フロントページの続き

- (72)発明者 渡邊 政樹
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 関口 聖之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 朝比奈 大輔
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開2006-293338(JP,A)
特開2010-145611(JP,A)
特開2009-282266(JP,A)
特開2007-279709(JP,A)
特開2007-322953(JP,A)
特開平09-281746(JP,A)
特開2007-079340(JP,A)
特開2001-215756(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0117480(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08