

(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  
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/159288 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)  
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007056
- (22) 国際出願日: 2017年2月24日(24.02.2017)
- (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 2016-051553 2016年3月15日(15.03.2016) JP  
特願 2016-051558 2016年3月15日(15.03.2016) JP  
特願 2016-051573 2016年3月15日(15.03.2016) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー(RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 小川 哲(OGAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 関 匡宏(SEKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 関口 良隆(SEKIGUCHI, Yoshitaka)

[JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 守屋 徹(MORIYA, Tohru) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣田 浩一(HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京都渋谷区代々木1-24-10 TSビル 4階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

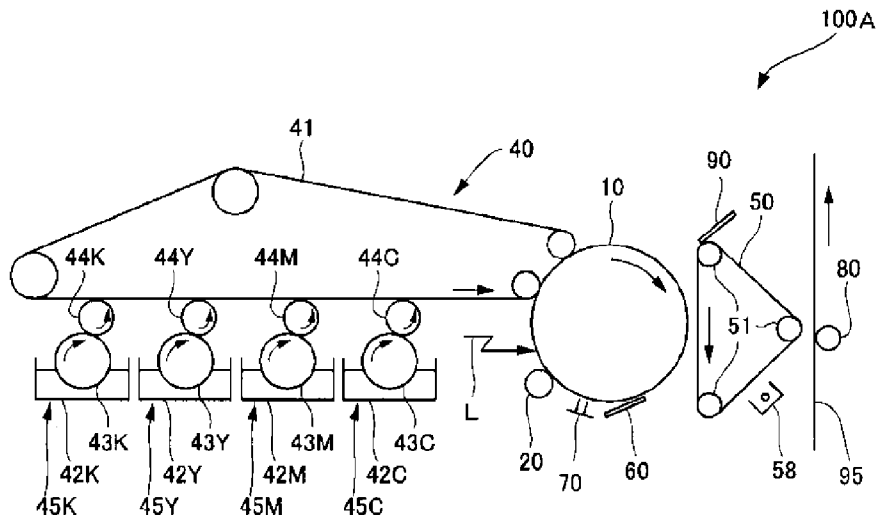
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ST, 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,

[続葉有]

(54) Title: TONER, TONER-HOUSING UNIT, AND IMAGE-FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: トナー、トナー収容ユニット、及び画像形成装置



(57) Abstract: Provided is a toner that contains a binder resin, wherein: the toner contains 10-40 mass% of THF-insoluble components; the molecular weight distribution, as determined by gel permeation chromatography (GPC), of THF-insoluble components in the toner has a main peak within the range 10,000-16,000; the half value width of the main peak is a molecular weight of 60,000-90,000; and of THF-insoluble components in the toner, components having molecular weights of 2000 or less, as determined by GPC, are contained at a content of 15.0-25.0 mass% and components having molecular weights of 100,000 or more are contained at a content of 10.0 mass% or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/159288 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

---

結着樹脂を含有するトナーであって、前記トナーは、THF不溶分を10質量%~40質量%含み、前記トナーのTHF可溶分のGPC(ゲルパルメーションクロマトグラフィー)による分子量分布において、10,000~16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000~90,000であり、前記トナーのTHF可溶分において、GPCによる分子量2,000以下の成分が、15.0質量%~25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分が、10.0質量%以下であるトナーである。

## 明 細 書

発明の名称：トナー、トナー収容ユニット、及び画像形成装置  
技術分野

[0001] 本発明は、トナー、トナー収容ユニット、及び画像形成装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、一成分現像方式のプリンターにおいては、さらなる小型化、長寿命化が求められる傾向にあり、さらにこれらに加え、低温定着化が進められている。それに伴い、トナーにおける耐ストレス性の向上と優れた定着性の確保が急務となっている。

[0003] 特許文献1には、結着樹脂、着色剤および離型剤を少なくとも含有するトナーにおいて、トナー（主に結着樹脂）のTHF可溶分により求められたGPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）による分子量分布が、1,000～10,000の間にメインピークを有し、該分子量分布の半値幅が分子量15,000以下であり、クロロホルム不溶分を5～40%含有することを特徴とする静電荷現像用トナーが開示されている。これにより、低温で定着が可能な低温定着化を達成したトナーを提供することができ、さらには、耐ホットオフセット性、熱保存性の良好な画像形成用トナーを提供することができると思われる。

[0004] しかしながら、特許文献1に開示の技術では、トナーにおける耐ストレス性が十分ではなく、一成分現像方式で使用した場合、トナーの割れ欠けが発生するという問題は解消できていない。また、分子量も低く、半値幅も小さいため、特に粉碎トナーなどではトナーの粘度が低いため十分なせん断が掛かりにくいため、トナー中に含まれる帯電制御剤や離形剤などの分散性が悪化する恐れがある。

[0005] このように、従来のトナーでは、定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）には優れていたとしても、耐ストレス性が十分ではなく、特にトナーにストレスのかかりやすい一成分現像方式では、トナーの割れ欠けが発生し

、トナーの割れ欠けに起因した品質問題（ブレード固着や感光体フィルミングなど）が発生しやすいといった問題があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 1 1 8 4 9 8号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、優れた定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）を有しつつ、十分な耐ストレス性を有し、一成分現像方式で使用した場合であっても割れ欠けや規制ブレード固着が発生しないトナー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

[0008] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、  
本発明のトナーは、  
結着樹脂を含有するトナーであって、  
前記トナーは、THF不溶分を10質量%～40質量%含み、  
前記トナーのTHF可溶分のGPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）による分子量分布において、10,000～16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000～90,000であり、  
前記トナーのTHF可溶分において、GPCによる分子量2,000以下の成分が、15.0質量%～25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分が、10.0質量%以下であることを特徴とする。

## 発明の効果

[0009] 本発明によると、優れた定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）を有しつつ、十分な耐ストレス性を有し、一成分現像方式で使用した場合であっても割れ欠けや規制ブレード固着が発生しないトナーを提供することがで

きる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、トナーの分子量分布の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明の画像形成装置の一例を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

[図5]図5は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

[図6]図6は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] (トナー)

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂を含む。

前記トナーは、THF不溶分を10質量%~40質量%含む。

前記トナーは、前記トナーのTHF可溶分のGPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）による分子量分布において、10,000~16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000~90,000である。

前記トナーのTHF可溶分において、GPCによる分子量2,000以下の成分は、15.0質量%~25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分は、10.0質量%以下である。

[0012] 本発明によれば、優れた定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）を有しつつ、十分な耐ストレス性を有し、一成分現像方式で使用した場合であっても（一成分現像用トナーであっても）割れ欠けが発生しないトナーを提供することができる。

[0013] 本発明において、本発明者等は、トナーの分子量分布におけるメインピークの半値幅を60,000~90,000とした上で、ピーク分子量を規定することで、トナーの割れ欠け耐性の向上に非常に有効であるという新規な技術的思想を確認した。

[0014] 研究を重ねた結果、トナーを構成する樹脂のTHF可溶分により求められたGPCによる分子量分布の値が10,000~16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000~90,000であるようにすることが重要である。これにより、従来に比べて特に、格段に優れた割れ欠け耐性を実現することができることを見出し、本発明に至った。以下詳細を説明する。

[0015] <THF不溶分>

本発明のトナーは、THF（テトラヒドロフラン）不溶分を10質量%~40質量%含んでいる。トナーのTHF不溶分の絶対量をTHF可溶分の絶対量より少なくすること、すなわち、前記トナーにおいてTHF不溶分を10質量%~40質量%にすることが重要である。これによって、低温定着性や耐ホットオフセット性を向上させることができる。前記THF不溶分が、10質量%未満の場合、定着性の悪化やトナーの割れ欠けが生じ、40質量%より大きい場合、低温定着性が悪化する。

前記トナーはTHF不溶分を16質量%~40質量%含むことが好ましく、30質量%~40質量%含むことがより好ましい。

[0016] THF不溶分の求め方としては、特に制限されるものではないが、例えば以下のようにして求めることができる。トナー約50mgを秤量し、これにTHF10gを加えて十分に溶解させたトナー溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分を算出する。はじめに作成したトナー溶液の固形分と、上澄み液の固形分との差分をTHF不溶分とする。

[0017] <THF可溶分>

トナーのTHF可溶分のGPC測定により得られる分子量分布の一例の模式図を図1に示す。図1の横軸は分子量であり、縦軸はピーク強度である。図1に示される(A)は低分子量域を示し、該低分子量域の成分によって低温定着性が確保される。また、図1の(B)は分子量10,000~16,000の間にメインピークが存在することを示しており、該メインピークの分子量と半値幅を制御することにより、トナーの靱性が確保される。図1の

(C)は高分子量域を示し、該高分子量域の成分を減らすことにより、定着下限への影響を抑制することができる。

[0018] また、割れ欠け性を確保するには、GPCによる分子量分布のピークの値と該分布の半値幅分子量が重要であり、これらを所期の値に制御することにより、割れ欠け耐性を得るために必要な分子量分布の骨格部分が規定される(図1の(A)参照)。

本発明では、THF可溶分により求められたGPCによる分子量分布の値が、10,000~16,000の間にメインピークを有し、該メインピークの半値幅が分子量60,000~90,000である。本発明でメインピークとは、測定結果のうち最も強度の高いピークのことをいう。

[0019] このように、分子量分布におけるメインピークの値と該メインピークの半値幅分子量を調整することにより、トナーの割れ欠けを抑制することができる。また、特に粉碎トナーなどではトナーに十分なせん断が掛かるため、トナー中に含まれる帯電制御剤や離型剤などの分散性を向上することができる。メインピークの値が10,000未満の場合、トナーの割れ欠けが生じ、16,000よりも大きい場合、低温定着性が悪化する。また、メインピークの半値幅が60,000未満の場合、トナーの割れ欠けが生じるとともに、ワックスや帯電制御剤の分散が低下し、帯電低下に伴う地肌かぶりやワックス分散低下に伴う、トナー割れ欠け性の悪化や、規制ブレードへの固着、感光体フィルミングなどが発生しやすくなり、90,000よりも大きい場合、低温定着性が悪化する。

[0020] また、トナー中の結着樹脂の主鎖の長さが長いほど結着樹脂の靱性が向上すると考えられるが、これは樹脂の主鎖の長さが長いほど樹脂の靱性は向上するためであり、メインピークの値を所期の範囲にすることで樹脂の靱性が向上し、トナーの割れ欠けを抑制できる。また、分子量分布のばらつきは低分子量成分の存在を示すことであり、半値幅を所期の範囲にすることで、樹脂の靱性の低下につながる低分子量成分を抑制することができる。

[0021] また、本発明においては、分子量分布におけるメインピークの値が12,

000～15,000であることが好ましく、該メインピークの半値幅が分子量65,000～80,000であることが好ましい。

[0022] さらに本発明では、低温定着性を確保するためのGPCによる分子量分布の低分子量域の割合及び高分子量域の割合を制御することが重要である（図1の（B）、（C）参照）。すなわち、本発明では、トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量2,000以下の成分が15.0質量%～25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分が10.0質量%以下であることが重要である。これを満たすことにより、優れた低温定着性を実現することができる。

これは主に樹脂の低分子量成分が定着下限に寄与しているためである。このことに加えて、耐ホットオフセット性を確保するためのゲル分（THF不溶分）を所定の含有量にして定着性を確保することで、耐ストレス性を損なわず、定着性を確保することが可能となる。

なお、分子量2,000以下の成分が15.0質量%未満であると、低温定着性が不十分となる。分子量2,000以下の成分が25.0質量%を超えると、耐ホットオフセット性が不十分であり、更にトナー割れ欠け性の悪化、規制ブレードへの固着が生じる。分子量100,000以上の成分が10.0質量%を超えると、低温定着性が不十分となる。

前記分子量2,000以下の成分は、15.5質量%～21.0質量%が好ましく、16.5質量%～19.0質量%がより好ましい。

前記分子量100,000以下の成分は、9.5質量%以下が好ましく、9.0質量%以下がより好ましい。下限値は、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、前記分子量100,000以下の成分は、3.0質量%以上が好ましく、4.0質量%以上がより好ましく、5.0質量%以上が特に好ましい。

[0023] GPC測定は例えば次のようにして行うことができる。

- ・装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）
- ・カラム：KF801～807（ショウデックス社製）

- ・ 温度：40℃
- ・ 溶媒：THF（テトラヒドロフラン）
- ・ 流速：1.0 mL/分
- ・ 試料：濃度0.05～0.6%の試料を0.1 mL注入する。

以上の条件で測定した分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量を算出する。

[0024] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば昭和電工社製 Showdex STANDARDのStd. No. S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いる。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

[0025] <トナー成分>

本発明のトナーは、例えば、少なくとも結着樹脂を含有するトナー母体に、必要に応じてその他の成分を含み、さらに必要に応じて外添剤を添加するものである。

[0026] <<結着樹脂>>

本発明で用いられる結着樹脂としては例えばポリエステル樹脂が挙げられ、ポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によって通常得られるものである。

[0027] 該アルコールとしては、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、及びビスフェノール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、三価以上の多価アルコール単量体を挙げるができる。

[0028] また、カルボン酸としては、例えばマレイン酸、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、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-ジカルボキシル-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を挙げることができる。

[0029] ここで、ポリエステル樹脂としては、熱保存性の関係から、ガラス転移温度  $T_g$  が  $55^{\circ}\text{C}$  以上のもの、さらに  $60^{\circ}\text{C}$  以上のものが好ましい。

[0030] トナー中の樹脂成分として、前述のように、ポリエステル樹脂を用いることが最も適しているが、トナーの性能を損なわない範囲で、他の樹脂を併用することもできる。ポリエステル樹脂以外の使用可能な樹脂を例示すると、次のようなものを挙げることができる。

ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン/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/ブタジエン共重合体、スチレン/塩化ビニル共重合体、スチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体（スチレン/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/アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン/メタクリル酸エステル共重合体（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/メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン/ $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む単独重合体又は共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン/酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン/エチル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等、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂。

これらの樹脂の製造法は、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

[0031] また、上記樹脂のガラス転移温度  $T_g$  は、ポリエステル樹脂と同じく、熱保存性の関係から  $55^\circ\text{C}$  以上がよく、より好ましくは  $60^\circ\text{C}$  以上が良い。

[0032] <<離型剤>>

本発明において、トナーに使用される離型剤としては公知のものが全て使用できるが、特に、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタンワックス及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。

[0033] カルナウバワックスとしては、微結晶のものがよく、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散したときの粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の粒径であるものが好ましい。

モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウバワックス同様、微結晶であり、酸価が5～14であることが好ましい。

酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は10～30が好ましい。

その他の離型剤としては、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。

[0034] 前記トナーの示差走査熱量測定 (DSC) において、2回目の昇温における前記離型剤の吸熱開始温度は  $50^\circ\text{C}$  以上  $75^\circ\text{C}$  以下が好ましく、 $55^\circ\text{C}$  以上  $70^\circ\text{C}$  以下がより好ましい。前記吸熱開始温度が  $50^\circ\text{C}$  未満であると、規制ブレードへの固着が生じ、 $75^\circ\text{C}$  を超えると、耐ホットオフセット性が不十分になる。なお、前記離型剤の吸熱開始温度の範囲が  $50^\circ\text{C}$  以上  $75^\circ\text{C}$  以下である時には、トナーのTHF不溶分としては、16質量%～20質量%が好ましい。

前記離型剤 (ワックス) の融点の測定としては、示差走査熱量計 (DSC-6220R:セイコーインスツル社) を用いる。まず、室温から昇温速度

10℃/minで150℃まで加熱した後、150℃で10min間放置し、室温まで試料を冷却して10min放置し、再度150℃まで昇温速度10℃/minで加熱した際に、ベースラインと変曲点の接線の交点を取り、その交点を吸熱開始温度とする。

[0035] これらの離型剤の含有量は、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、トナー中の結着樹脂100質量部に対し、1質量部～20質量部が好ましく、1質量部～10質量部がより好ましく、1質量部～6質量部がより好ましい。

[0036] <<着色剤>>

本発明のトナーに用いる着色剤としては、例えばカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、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G、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、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料等の染顔料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用でき、ブラックトナーとしてもフルカラートナーとしても使用できる。

[0037] これらの着色剤の含有量は、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、トナー中の結着樹脂100質量部に対し、1質量部～30質量部が好ましく、3質量部～20質量部がより好ましい。

[0038] <<帯電制御剤>>

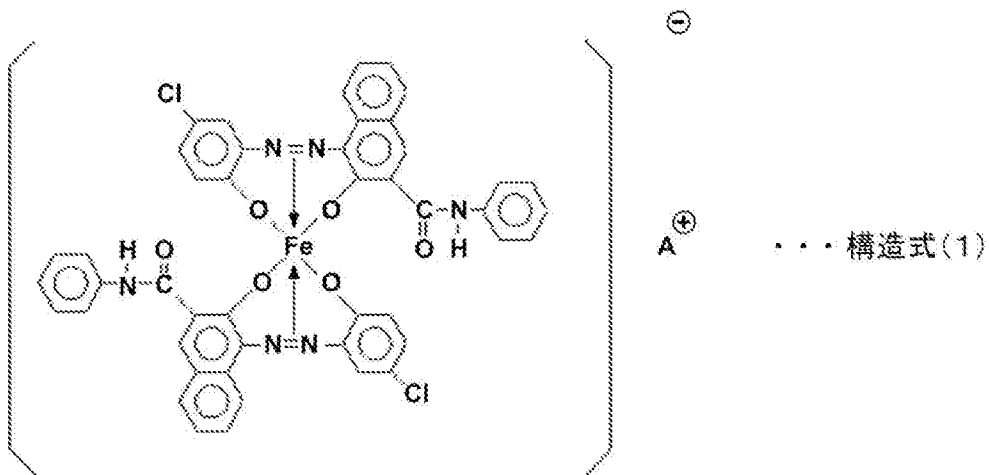
帯電制御剤としては、ニグロシン染料、金属錯塩型染料、第四級アンモニウム塩等の従来公知のいかなる極性制御剤も、単独あるいは混合して使用できる。

[0039] また、帯電制御剤として、6配位の構成を取りうる3価以上の金属を有する錯体。3価以上の金属としてはAl、Fe、Cr、Zr等が挙げられ、その中でも有毒性を持たないFeを中心金属に使用したものがより好ましい。これらの中でも、トナーの耐ストレス性を向上させることができる点から、アゾ鉄化合物を用いることが好ましい。

上記で示されるもののうち2種以上が混合されていてもよい。

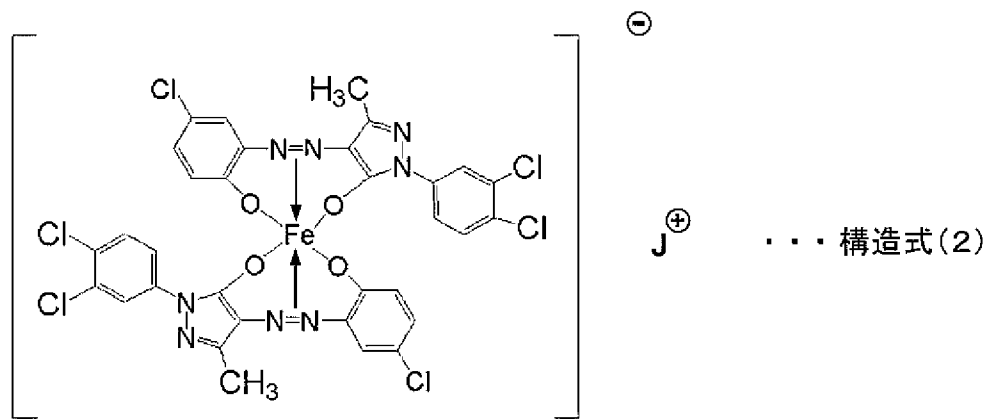
[0040] 前記アゾ鉄化合物としては、例えば、下記構造式(1)、下記構造式(2)で表される化合物などが挙げられる。

[化1]



前記構造式(1)中、 $A^+$ は、アンモニウムイオンを表す。

[0041] [化2]



前記構造式(2)中、 $J^+$ は、 $H^+$ 、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムイオンを表す。

[0042] 上記で示されるもののうち2種以上が混合されていてもよい。

これらの中でも、適度な帯電性を持ち、地汚れの改善の効果が高い前記構造式(1)で表される化合物を用いることが好ましい。

[0043] 前記構造式(1)で表される化合物の市販品としては、特に制限されるも

のではないが、例えば保土谷化学社製のT-77が挙げられる。

前記構造式(2)で表される化合物の市販品としては、特に制限されるものではないが、例えば保土谷化学社製のT-159が挙げられる。

[0044] アゾ鉄化合物の含有量としては、トナー中の結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部～3.0質量部であることが好ましい。

[0045] これらの帯電制御剤の含有量としては、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、トナー中の結着樹脂100質量部に対し、0.1質量部～5質量部が好ましく、より好ましくは1質量部～3質量部である。

[0046] <<その他>>

本発明のトナーは、必要に応じて流動性改良剤などを配合することも可能である。

流動性改良剤としては、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等、従来公知のいかなる流動性改良剤をも単独あるいは混合して使用できる。

これらの流動性改良剤の含有量は、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、トナー100質量部に対し、0.1質量部～5質量部が好ましく、より好ましくは0.5質量部～2質量部である。

[0047] (トナー収容ユニット)

本発明におけるトナー収容ユニットとは、トナーを収容する機能を有するユニットに、トナーを収容したものをいう。ここで、トナー収容ユニットの態様としては、例えばトナー収容容器、現像器、プロセスカートリッジなどが挙げられる。

前記トナー収容容器とは、トナーを収容した容器をいう。

前記現像器は、トナーを収容し現像する手段を有するものをいう。

前記プロセスカートリッジとは、少なくとも像担持体と現像手段とを一体とし、トナーを収容し、画像形成装置に対して着脱可能であるものをいう。

前記プロセスカートリッジは、更に帯電手段、露光手段、クリーニング手段

のから選ばれる少なくとも一つを備えてもよい。

[0048] 次に、前記プロセスカートリッジの一実施形態を図2に示す。本実施形態のプロセスカートリッジは、図2に示すように、潜像担持体101を内蔵し、帯電装置102、現像装置104、クリーニング部107を含み、さらに必要に応じてその他の手段を有する。図2中、符号103は露光装置からの露光、符号105は記録紙をそれぞれ示す。

潜像担持体101としては、後述する画像形成装置における静電潜像担持体と同様なものを用いることができる。また帯電装置102には、任意の帯電部材が用いられる。

図2に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについては、潜像担持体101は、矢印方向に回転しながら、帯電装置102による帯電、露光手段（図示せず）による露光103により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。

この静電潜像は、現像装置104でトナー現像され、該トナー現像は転写ローラ108により、記録紙105に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の潜像担持体表面は、クリーニング部107によりクリーニングされ、さらに除電手段（図示せず）により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

[0049] 本発明のトナー収容ユニットを、画像形成装置に装着して画像形成することで、本発明の前記トナーを用いて画像形成が行われるため、優れた定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）を有しつつ、十分な耐ストレス性を有し、一成分現像方式で使用した場合であっても割れ欠けや規制ブレード固着が発生しないトナーを備えるトナー収容ユニットが得られる。

[0050] （画像形成方法及び画像形成装置）

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体（以下、「感光体」と称することがある。）と、静電潜像形成手段と、現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段などのその他の手段を有する。

本発明に関する画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程などのその他の工程を含む。

前記画像形成方法は、前記画像形成装置により好適に行うことができ、前記静電潜像形成工程は、前記静電潜像形成手段により好適に行うことができ、前記現像工程は、前記現像手段により好適に行うことができ、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。

[0051] ー静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段ー

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体（「電子写真感光体」、「感光体」と称することがある）としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体（OPC）、等が挙げられる。これらの中でも、より高精細な画像が得られる点で、有機感光体（OPC）が好ましい。

[0052] 前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電手段（帯電器）と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光手段（露光器）とを少なくとも備える。

[0053] 前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、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、例えば、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン

等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、等が挙げられる。

前記帯電器としては、静電潜像担持体に接触乃至非接触状態で配置され、直流及び交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

また、前記帯電器が、静電潜像担持体にギャップテープを介して非接触到近接配置された帯電ローラであり、該帯電ローラに直流並びに交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

[0054] 前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができ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が、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系、等の各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

[0055] ー現像工程及び現像手段ー

前記現像工程は、前記静電潜像を、前記トナーを用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を前記トナーを用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、前記トナーを収容し、前記静電潜像に該トナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適であり、トナー入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

[0056] 前記現像器は、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナーを摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有するもの等が好適に挙げられる。

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され

、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

[0057] ー転写工程及び転写手段ー

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

[0058] 前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は1つであってもよいし、2以上であってもよい。

前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、等が挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

[0059] 一定着工程及び定着手段－

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色の現像剤に対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色の現像剤に対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着装置としては、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、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、該加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた記録媒体を通過させて加熱定着する手段であることが好ましい。前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80℃～200℃が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

[0060] 前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

[0061] 前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシク

リーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウェブクリーナ等が好適に挙げられる。

[0062] 前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、各工程は制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができ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、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

[0063] 図3に、本発明の画像形成装置の第一例を示す。画像形成装置100Aは、感光体ドラム10と、帯電ローラ20と、露光装置と、現像装置40と、中間転写ベルト50と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置60と、除電ランプ70とを備える。

[0064] 中間転写ベルト50は、内側に配置されている3個のローラ51で張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。3個のローラ51の一部は、中間転写ベルト50に転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することが可能な転写バイアスローラとしても機能する。また、中間転写ベルト50の近傍に、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。さらに、転写紙95にトナー像を転写するための転写バイアス（二次転写バイアス）を印加することが可能な転写ローラ80が中間転写ベルト50と対向して配置されている。

[0065] また、中間転写ベルト50の周囲には、中間転写ベルト50に転写されたトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電装置58が、中間転写ベルト50の回転方向に対して、感光体ドラム10と中間転写ベルト50の接触部と、中間転写ベルト50と転写紙95の接触部との間に配置されている。

[0066] 現像装置40は、現像ベルト41と、現像ベルト41の周囲に併設したブ

ラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cから構成されている。なお、各色の現像ユニット45は、現像剤収容部42、現像剤供給ローラ43及び現像ローラ（現像剤担持体）44を備える。また、現像ベルト41は、複数のベルトローラで張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。さらに、現像ベルト41の一部が感光体ドラム10と接触している。

[0067] 次に、画像形成装置100Aを用いて画像を形成する方法について説明する。まず、帯電ローラ20を用いて、感光体ドラム10の表面を一様に帯電させた後、露光装置（不図示）を用いて、感光体ドラム10に露光光Lを露光し、静電潜像を形成する。次に、感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像装置40から供給されたトナーで現像してトナー像を形成する。さらに、感光体ドラム10上に形成されたトナー像が、ローラ51から印加された転写バイアスにより、中間転写ベルト50上に転写（一次転写）された後、転写ローラ80から印加された転写バイアスにより、転写紙95上に転写（二次転写）される。一方、トナー像が中間転写ベルト50に転写された感光体ドラム10は、表面に残留したトナーがクリーニング装置60により除去された後、除電ランプ70により除電される。

[0068] 図4に、本発明で用いられる画像形成装置の第二例を示す。画像形成装置100Bは、現像ベルト41を設けずに、感光体ドラム10の周囲に、ブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cが直接対向して配置されている以外は、画像形成装置100Aと同様の構成を有する。

[0069] 図5に、本発明で用いられる画像形成装置の第三例を示す。画像形成装置100Cは、タンデム型カラー画像形成装置であり、複写装置本体150と、給紙テーブル200と、スキャナ300と、原稿自動搬送装置（ADF）400とを備える。

[0070] 複写装置本体150の中央部に設けられている中間転写ベルト50は、3

個のローラ14、15及び16に張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。ローラ15の近傍には、トナー像が記録紙に転写された中間転写ベルト50上に残留したトナーを除去するためのクリーニングブレードを有するクリーニング装置17が配置されている。ローラ14及び15により張架された中間転写ベルト50に対向すると共に、搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの画像形成ユニット120Y、120C、120M及び120Kが並置されている。

[0071] また、画像形成ユニット120の近傍には、露光装置21が配置されている。さらに、中間転写ベルト50の画像形成ユニット120が配置されている側とは反対側には、二次転写ベルト24が配置されている。なお、二次転写ベルト24は、一对のローラ23に張架されている無端ベルトであり、二次転写ベルト24上を搬送される記録紙と中間転写ベルト50は、ローラ16と23の間で接触することができる。

[0072] また、二次転写ベルト24の近傍には、一对のローラに張架されている無端ベルトである定着ベルト26と、定着ベルト26に押圧されて配置された加圧ローラ27とを備える定着装置25が配置されている。なお、二次転写ベルト24及び定着装置25の近傍に、記録紙の両面に画像を形成する場合に、記録紙を反転させるためのシート反転装置28が配置されている。

[0073] 次に、画像形成装置100Cを用いて、フルカラー画像を形成する方法について説明する。まず、原稿自動搬送装置(ADF)400の原稿台130上に、カラー原稿をセットするか、原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に、カラー原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じる。スタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットした場合は、原稿が搬送されてコンタクトガラス32上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス32上に原稿をセットした場合は、直ちに、スキャナ300が駆動し、光源を備える第1走行体33及びミラーを備える第2走行体34が走行する。このとき、第1走行体33から照射された光の原稿面からの反射光を第2走行体34で反射した後、結像レン

ズ35を介して、読み取りセンサ36で受光することにより、原稿が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報が得られる。

[0074] 各色の画像情報は、各色の画像形成ユニット120における各画像形成手段18に伝達され、各色のトナー像が形成される。各色の画像形成ユニット120は、図6に示すように、それぞれ、感光体ドラム10と、感光体ドラム10を一様に帯電させる帯電ローラ160と、各色の画像情報に基づいて、感光体ドラム10に露光光Lを露光し、各色の静電潜像を形成する露光装置と、静電潜像を各色の現像剤で現像して各色のトナー像を形成する現像装置61と、トナー像を中間転写ベルト50上に転写させるための転写ローラ62と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置63と、除電ランプ64とを備える。

[0075] 各色の画像形成ユニット120で形成された各色のトナー像は、ローラ14、15及び16に張架されて移動する中間転写ベルト50上に順次転写（一次転写）され、重ね合わされて複合トナー像が形成される。

[0076] 一方、給紙テーブル200においては、給紙ローラ142の一つを選択的に回転させ、ペーパーバンク143に多段に備える給紙カセット144の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ145で1枚ずつ分離して給紙路146に送出し、搬送ローラ147で搬送して複写装置本体150内の給紙路148に導き、レジストローラ49に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラを回転して手差しトレイ54上の記録紙を繰り出し、分離ローラ52で1枚ずつ分離して手差し給紙路53に導き、レジストローラ49に突き当てて止める。

[0077] なお、レジストローラ49は、一般には接地されて使用されるが、記録紙の紙粉を除去するためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。次に、中間転写ベルト50上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転させることにより、中間転写ベルト50と二次転写ベルト24との間に記録紙を送出させ、複合トナー像を記録紙上に転写（二次転写）する。なお、複合トナー像を転写した中間転写ベルト50上に

残留したトナーは、クリーニング装置 17 により除去される。

[0078] 複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写ベルト 24 により搬送された後、定着装置 25 により複合トナー像が定着される。次に、記録紙は、切換爪 55 により搬送経路が切り換えられ、排出ローラ 56 により排紙トレイ 57 上に排出される。あるいは、記録紙は、切換爪 55 により搬送経路が切り換えられ、シート反転装置 28 により反転され、裏面にも同様にして画像が形成された後、排出ローラ 56 により排紙トレイ 57 上に排出される。

### 実施例

[0079] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。「部」は、特に明示しない限り「質量部」を表す。「%」は、特に明示しない限り「質量%」を表す。

[0080] (製造例 1)

<ポリエステル樹脂 A-1 ~ A-6、及びポリエステル樹脂 B-1 ~ B-8 の製造>

表 1 及び表 2 に示した組成物を、温度計、攪拌器、コンデンサー及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 L の 4 つ口丸底フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気下に保った状態で昇温した。次いで 0.05 質量部のジブチルスズオキシドを加えて温度を 200℃ に保って反応させ、表 1 及び表 2 に示す各ポリエステル樹脂を得た。

[0081] <物性測定>

得られた各ポリエステルについて、下記の測定を行った。

—分子量測定 (GPC)—

GPC (gel permeation chromatography) 測定は、以下の条件で行った。

- ・装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)
- ・カラム : KF801 ~ 807 (ショウデックス社製)
- ・温度 : 40℃

- ・溶媒：THF（テトラヒドロフラン）
- ・流速：1.0 mL／分
- ・試料：濃度0.05～0.6％の試料を0.1 mL注入した。

以上の条件で測定した樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量を算出した。

[0082] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARDのStd. No S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

[0083] - THF不溶分 -

結着樹脂約50 mgを秤量し、これにTHF 10 gを加えて十分に溶解させた樹脂溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分を算出した。はじめに作成した樹脂溶液の固形分と、上澄み液の固形分との差分をTHF不溶分とした。

[0084] 各ポリエステル樹脂の処方及び物性を表1及び表2に示す。なお、表中、酸成分、アルコール成分は「質量部」を表し、「Mw」は重量平均分子量を表し、THF不溶分は「％」を表す。また、「ピークトップ分子量」の数値はメインピーク値の分子量を表す。

[0085] [表1]

ポリエステル樹脂 A		樹脂A-1	樹脂A-2	樹脂A-3	樹脂A-4	樹脂A-5	樹脂A-6
酸成分	テレフタル酸	25	35	15	40	15	20
	フマル酸	30	10	20		20	20
	コハク酸		5	15	10	15	10
	トリメリット酸						
アルコール成分	ビスフェノールA (2.2) プロピレンオキシド	25	15	35	45	40	35
	ビスフェノールA (2.2) エチレンオキシド	20	35	15	5	10	15
	Mw	36000	32000	42500	60000	40000	45000
物性	ピークトップ分子量	13000	9000	11000	11000	10800	10800
	THF不溶分	0	0	0	0	0	0

## [0086] [表2]

ポリエステル樹脂B		樹脂B-1	樹脂B-2	樹脂B-3	樹脂B-4	樹脂B-5	樹脂B-6	樹脂B-7	樹脂B-8
酸成分	テレフタル酸	20	20	15	10	10	22.5	15	13
	フマル酸	20		15	30	15	22.5	15	30
	コハク酸					18			
	トリメリット酸	10	30	20	15	7	5	20	12
アルコール成分	ビスフェノールA (2,2)プロピレノ キサイド	15	15	35	40	20	15	40	40
	ビスフェノールA (2,2)エチレノ キサイド	35	35	15	10	30	35	10	10
物性	Mw	55000	40000	38000	80000	72000	60000	34000	90000
	ピークトップ分子量	12000	18000	13000	16200	9500	13000	12500	16500
	THF不溶分	19	38	27	25	13	10	26	22

## [0087] (実施例1-1)

下記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140℃の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉砕機、風力分級機で粉砕分級しトナー母体を得た。

## [0088] ー組成ー

ポリエステル樹脂A-1	50部
ポリエステル樹脂B-1	50部
ライスワックス (TOWAX-3F16、東亜化成社製)	5部
カーボンブラック (#44、三菱化成社製)	10部
含金属アゾ化合物 (T-77、保土谷化学社製)	1部

[0089] 得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5質量%を添加混合し、[トナー1-1]を得た。

## [0090] (実施例1-2)

実施例1-1において、[ポリエステル樹脂B-1]を[ポリエステル樹脂B-2]に変更した以外は、実施例1-1と同様にして[トナー1-2]を得た。

## [0091] (実施例1-3)

実施例1-1において、[ポリエステル樹脂A-1]を[ポリエステル樹脂A-2]に変更し、[ポリエステル樹脂B-1]を[ポリエステル樹脂B

− 3] に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 3] を得た。

[0092] (実施例 1 − 4)

実施例 1 − 1 において、[ポリエステル樹脂 B − 1] を [ポリエステル樹脂 B − 4] に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 4] を得た。

[0093] (実施例 1 − 5)

実施例 1 − 1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A − 2] 60 質量部、[ポリエステル樹脂 B − 3] 40 質量部に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 5] を得た。

[0094] (実施例 1 − 6)

実施例 1 − 1 において、[ポリエステル樹脂 A − 1] を [ポリエステル樹脂 A − 3] に変更し、[ポリエステル樹脂 B − 1] を [ポリエステル樹脂 B − 4] に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 6] を得た。

[0095] (実施例 1 − 7)

実施例 1 − 1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A − 3] 40 質量部、[ポリエステル樹脂 B − 4] 60 質量部に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 7] を得た。

[0096] (実施例 1 − 8)

実施例 1 − 1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A − 2] 70 質量部、[ポリエステル樹脂 B − 3] 30 質量部に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [トナー 1 − 8] を得た。

[0097] (比較例 1 − 1)

実施例 1 − 1 において、[ポリエステル樹脂 B − 1] を [ポリエステル樹脂 B − 5] に変更した以外は、実施例 1 − 1 と同様にして [比較トナー 1 − 1] を得た。

[0098] (比較例 1 − 2)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を〔ポリエステル樹脂 A-1〕35 質量部、〔ポリエステル樹脂 B-2〕65 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-2〕を得た。

[0099] (比較例 1-3)

実施例 1-1 において、〔ポリエステル樹脂 B-1〕を〔ポリエステル樹脂 B-6〕に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-3〕を得た。

[0100] (比較例 1-4)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を〔ポリエステル樹脂 A-2〕35 質量部、〔ポリエステル樹脂 B-2〕65 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-4〕を得た。

[0101] (比較例 1-5)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を〔ポリエステル樹脂 A-2〕60 質量部、〔ポリエステル樹脂 B-3〕40 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-5〕を得た。

[0102] (比較例 1-6)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を〔ポリエステル樹脂 A-3〕35 質量部、〔ポリエステル樹脂 B-4〕65 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-6〕を得た。

[0103] (比較例 1-7)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を〔ポリエステル樹脂 A-2〕60 質量部、〔ポリエステル樹脂 B-7〕40 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-7〕を得た。

[0104] (比較例 1-8)

実施例 1-1 において、〔ポリエステル樹脂 A-1〕を〔ポリエステル樹脂 A-5〕に変更し、〔ポリエステル樹脂 B-1〕を〔ポリエステル樹脂 B-4〕に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして〔比較トナー 1-8〕を得た。

## [0105] (比較例 1-9)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-6] 40 質量部、[ポリエステル樹脂 B-4] 60 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして [比較トナー 1-9] を得た。

## [0106] (比較例 1-10)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-2] 75 質量部、[ポリエステル樹脂 B-3] 25 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして [比較トナー 1-10] を得た。

## [0107] (比較例 1-11)

実施例 1-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-3] 40 質量部、[ポリエステル樹脂 B-8] 60 質量部に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして [比較トナー 1-11] を得た。

## [0108] (測定)

上記得られたトナーについて、下記の測定を行った。

## [0109] &lt;THF 不溶分&gt;

トナー約 50 mg を秤量し、これに THF 10 g を加えて十分に溶解させたトナー溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分を算出した。はじめに作成したトナー溶液の固形分と、上澄み液の固形分との差分を THF 不溶分とした。

## [0110] &lt;THF 可溶分&gt;

トナー 50 mg を秤量し、これに THF 10 g を加えて十分に溶解させた溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分質量 [X (mg)] を求めた。

更に、下記式 (1) を用いてトナーの THF 可溶分 (質量%) を求めた。

$$\text{トナーの THF 可溶分 (質量\%)} = X / 50 \text{ mg} \times 100 \cdots \text{式 (1)}$$

なお、上澄み液の固形分が THF 可溶分に相当する。

## [0111] &lt;&lt;GPC 測定&gt;&gt;

上記で得られたトナーの THF 可溶分について、GPC (gel per

meation chromatography) 測定を以下の条件で行った。

- ・装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)
- ・カラム：KF801~807 (ショウデックス社製)
- ・温度：40℃
- ・溶媒：THF (テトラヒドロフラン)
- ・流速：1.0 mL/分
- ・試料：濃度0.05~0.6%の試料を0.1 mL 注入した。

以上の条件で測定した分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量を算出した。

[0112] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARD の Std. No S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いた。

[0113] 表3に得られたトナーの物性一覧を示す。

[0114]

[表3]

	樹脂種				トナー物性				
	樹脂A		樹脂B		THF 不溶分 (質量%)	THF可溶分			
						ピーク 分子量	半値幅	2000以下 成分量 (質量%)	10万以上 成分量 (質量%)
実施例1-1	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1
実施例1-2	A-1	50	B-2	50	35	14200	77400	17.1	8.6
実施例1-3	A-2	50	B-3	50	23	10300	79600	19.5	7.1
実施例1-4	A-1	50	B-4	50	20	15300	71000	16.2	7.3
実施例1-5	A-2	60	B-3	40	16	12900	62000	23.3	4.9
実施例1-6	A-3	50	B-4	50	22	14900	86800	20.8	9.2
実施例1-7	A-3	40	B-4	60	25	15500	82000	16.1	8.8
実施例1-8	A-2	70	B-3	30	15	12100	66000	24.5	7.1
比較例1-1	A-1	50	B-5	50	8	9000	92000	26.3	5.5
比較例1-2	A-1	35	B-2	65	42	15500	56300	14.2	10.3
比較例1-3	A-1	50	B-6	50	7	15000	74000	24.0	9.0
比較例1-4	A-2	35	B-2	65	42	15800	63000	16.0	9.5
比較例1-5	A-2	60	B-3	40	16	9500	78000	23.0	6.0
比較例1-6	A-3	35	B-4	65	30	17500	86000	15.2	9.5
比較例1-7	A-2	60	B-7	40	15	12800	57000	25.5	4.3
比較例1-8	A-5	50	B-4	50	21	14800	92000	22.9	8.4
比較例1-9	A-6	40	B-4	60	26	16700	83000	14.5	9.2
比較例1-10	A-2	75	B-3	25	12	16000	85000	26.5	6.5
比較例1-11	A-3	40	B-8	60	25	15500	88000	17.2	10.8

## [0115] (評価)

上記で得られたトナーについて、下記の評価を行った。

## [0116] &lt;割れ欠け耐性&gt;

250mlのポリ容器にトナー50gを入れた後、φ10mmアルミナビーズ120gを投入し、ボールミルにて150rpmで40時間攪拌した。攪拌後、初期粒径と攪拌後の微粉成分の増加量により評価した。

微粉増加量は、コールターカウンター法により測定した。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターマルチサイザー111（コールター社製）を用いた。

まず、電解水溶液100～150mL中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5mL加えた。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、ISOTON-11（コールター社製）を使用した。更に測定試料を固形分にして2～20mg加えた。試料を懸濁した電解液は、超音波分散

器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出し、3.00 $\mu$ m未満の個数%の増加量を下記の基準にて評価した。

[0117] [評価基準]

- ◎：増加量が4%未満
- ：増加量が4%以上7%未満
- △：増加量が7%以上10%未満
- ×：増加量が10%以上

[0118] <ブレード固着耐久性評価>

250mlのポリ容器にトナー50gを入れた後、 $\phi$ 10mmアルミナビーズ120gを投入し、ボールミルにて150rpmで40時間攪拌し、評価用の劣化トナーを作製した。本評価用劣化トナーをリコー社製IPSiO SP C220の現像ユニットに20g投入し、外部空転機にてブレード固着評価を行った。ブレード固着は画像部の現像ローラの両端5cmの部分に固着に由来する筋を目視にて、5分ごとに確認した。評価基準は以下の通りである。

[0119] [評価基準]

- ◎：ブレード固着が発生する時間が120分以上
- ：ブレード固着が発生する時間が60分以上120分未満
- △：ブレード固着が発生する時間が30分以上60分未満
- ×：ブレード固着が発生する時間が30分未満

[0120] <定着性評価>

リコー社製IPSiO SP C220を改造しトナーを入れ、リコー社製タイプ6000T目紙上に、付着量が10g/m<sup>2</sup>になるように設定して40mm角の未定着ベタ画像を印字したものを用意した。

次に、リコー社製IPSiO SP 4510SFの改造した定着ユニットを用い、システムスピードを240mm/secに設定し、用意した未定

着のベタ画像を通紙して画像を定着させた。定着温度を120℃から5℃刻みで200℃まで試験を行い、目視によりトナーオフセットしていないかを観察した。定着下限温度及び定着上限温度の評価基準は以下の通りである。

[0121] [定着下限温度の評価基準]

- ◎：定着下限温度が130℃未満
- ：定着下限温度が130℃以上140℃未満
- △：定着下限温度が140℃以上150℃未満
- ×：定着下限温度が150℃以上

[0122] [定着温度幅の評価基準]

- ◎：定着上限温度が210℃以上
- ：定着上限温度が190℃以上210℃未満
- △：定着上限温度が170℃以上190℃未満
- ×：定着上限温度が170℃未満

[0123] 実施例及び比較例の評価結果を表4に示す。

総合評価は全ての項目で「○」以上であれば「◎」、全ての項目で「△」以上であれば「○」、一項目でも「×」がある場合は「×」とし、「○」以上が合格レベルである。

[0124]

[表4]

		割れ 欠け	ブレード固着評価		定着評価				総合 評価
			時間 (min)	評価	下限 (°C)	評価	上限 (°C)	評価	
実施例1-1	トナー1-1	△	90	○	120	◎	175	△	○
実施例1-2	トナー1-2	◎	125	◎	135	○	220	◎	◎
実施例1-3	トナー1-3	△	75	○	125	◎	185	△	○
実施例1-4	トナー1-4	○	105	○	145	△	200	○	○
実施例1-5	トナー1-5	△	50	△	125	◎	205	○	○
実施例1-6	トナー1-6	○	135	◎	145	△	190	○	○
実施例1-7	トナー1-7	○	100	○	145	△	195	○	○
実施例1-8	トナー1-8	△	45	△	125	◎	185	△	○
比較例1-1	比較トナー1-1	×	50	△	120	◎	165	×	×
比較例1-2	比較トナー1-2	△	25	×	155	×	220	◎	×
比較例1-3	比較トナー1-3	△	90	○	145	△	165	×	×
比較例1-4	比較トナー1-4	○	105	○	155	×	220	◎	×
比較例1-5	比較トナー1-5	△	25	×	120	◎	185	△	×
比較例1-6	比較トナー1-6	○	110	○	155	×	220	◎	×
比較例1-7	比較トナー1-7	×	20	×	120	◎	190	○	×
比較例1-8	比較トナー1-8	○	135	◎	155	×	200	○	×
比較例1-9	比較トナー1-9	○	100	○	155	×	200	○	×
比較例1-10	比較トナー1-10	△	25	×	125	◎	165	×	×
比較例1-11	比較トナー1-11	○	135	◎	155	×	200	○	×

## [0125] (実施例2-1)

下記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140°Cの温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル又は機械式粉砕機、風力分級機で粉砕分級しトナー母体を得た。

## [0126] ー組成ー

ポリエステル樹脂A-1	50部
ポリエステル樹脂B-1	50部
カルナウバ／ライス混合ワックス	3部
(WA-05：セラリカ野田製、吸熱開始温度：72.5°C)	
カーボンブラック（#44、三菱化成社製）	10部
含金属アゾ化合物（T-77、保土谷化学社製）	1部

[0127] 得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5質量%を添加混合し、トナー2-1を得た。

## [0128] (実施例 2-2)

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-2] に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-2 を得た。

## [0129] (実施例 2-3)

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 A-1] を [ポリエステル樹脂 A-2] に変更し、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-3] に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-3 を得た。

## [0130] (実施例 2-4)

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-4] に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-4 を得た。

## [0131] (実施例 2-5)

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-2] 60 質量部、[ポリエステル樹脂 B-3] 40 質量部に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-5 を得た。

## [0132] (実施例 2-6)

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 A-1] を [ポリエステル樹脂 A-3] に変更し、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-4] に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-6 を得た。

## [0133] (実施例 2-7)

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-3] 40 質量部、[ポリエステル樹脂 B-4] 60 質量部に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-7 を得た。

## [0134] (実施例 2-8)

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-2] 70 質量部、[ポリエステル樹脂 B-3] 30 質量部に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-8 を得た。

## [0135] (実施例 2-9)

実施例 2-1 において、ワックスの種類を吸熱開始温度が 52.3℃の合成したモノエステルワックスに変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-9 を得た。

## [0136] (実施例 2-10)

実施例 2-1 において、ワックスの種類を再精製前のライスワックス (TOWAX-3F16、東亜化成社製、吸熱開始温度：59.2℃) に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-10 を得た。

## [0137] (実施例 2-11)

実施例 2-1 において、ワックスの種類を吸熱開始温度が 72.1℃の合成したモノエステルワックスに変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-11 を得た。

## [0138] (実施例 2-12)

実施例 2-1 において、ワックスの添加量を 0.5 質量部に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-12 を得た。

## [0139] (実施例 2-13)

実施例 2-1 において、ワックスの添加量を 7 質量部に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-13 を得た。

## [0140] (実施例 2-14)

実施例 2-1 において、ワックスの種類をパラフィンワックス (HNPR-9、日本精鑛社製、吸熱開始温度：60.4℃) に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてトナー 2-14 を得た。

## [0141] (比較例 2-1)

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-5] に変更し、ワックスの種類をライスワックス (吸熱開始温度：66.3℃) に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-1 を得た。

## [0142] (比較例 2-2)

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-1] 35 質量部、[ポリエステル樹脂 B-2] 65 質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-2 を得た。

[0143]（比較例 2-3）

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-2] 65 質量部、[ポリエステル樹脂 B-3] 35 質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-3 を得た。

[0144]（比較例 2-4）

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-1] 35 質量部、[ポリエステル樹脂 B-4] 65 質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-4 を得た。

[0145]（比較例 2-5）

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 A-1] を [ポリエステル樹脂 A-2] に変更し、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-5] に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-5 を得た。

[0146]（比較例 2-6）

実施例 2-1 において、[ポリエステル樹脂 A-1] を [ポリエステル樹脂 A-3] に変更し、[ポリエステル樹脂 B-1] を [ポリエステル樹脂 B-4] に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-6 を得た。

[0147]（比較例 2-7）

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂

A-4] 45質量部、[ポリエステル樹脂B-4] 55質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-7を得た。

[0148]（比較例2-8）

実施例2-1において、結着樹脂の種類及び添加量を[ポリエステル樹脂A-2] 70質量部、[ポリエステル樹脂B-5] 30質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-8を得た。

[0149]（比較例2-9）

実施例2-1において、結着樹脂の種類及び添加量を[ポリエステル樹脂A-1] 40質量部、[ポリエステル樹脂B-6] 60質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-9を得た。

[0150]（比較例2-10）

実施例2-1において、[ポリエステル樹脂A-1]を[ポリエステル樹脂A-2]に変更し、[ポリエステル樹脂B-1]を[ポリエステル樹脂B-4]に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-10を得た。

[0151]（比較例2-11）

実施例2-1において、結着樹脂の種類及び添加量を[ポリエステル樹脂A-2] 65質量部、[ポリエステル樹脂B-5] 35質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-11を得た。

[0152]（比較例2-12）

実施例2-1において、[ポリエステル樹脂A-1]を[ポリエステル樹脂A-4]に変更し、ワックスの種類をライスワックス（吸熱開始温度：66.3℃）に変更した以外は、実施例2-1と同様にして比較トナー2-1

2を得た。

[0153] (比較例 2-13)

実施例 2-1 において、結着樹脂の種類及び添加量を [ポリエステル樹脂 A-4] 30 質量部に変更し、[ポリエステル樹脂 B-5] 70 質量部に変更し、ワックスの種類をライスワックス (吸熱開始温度: 66.3°C) に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして比較トナー 2-13 を得た。

[0154] (測定)

上記得られたトナーについて、下記の測定を行った。

[0155] <THF 不溶分>

トナー約 50 mg を秤量し、これに THF (テトラヒドロフラン) 10 g を加えて十分に溶解させたトナー溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分を算出した。はじめに作成したトナー溶液の固形分と、上澄み液の固形分との差分を THF 不溶分とした。

[0156] <THF 可溶分>

トナー 50 mg を秤量し、これに THF 10 g を加えて十分に溶解させた溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分質量 [X (mg)] を求めた。

更に、下記式 (1) を用いてトナーの THF 可溶分量 (質量%) を求めた。

$$\text{トナーの THF 可溶分 (質量\%)} = X / 50 \text{ mg} \times 100 \cdots \text{式 (1)}$$

なお、上澄み液の固形分が THF 可溶分に相当する。

[0157] <<GPC 測定>>

上記で得られたトナーの THF 可溶分について、GPC (gel permeation chromatography) 測定を以下の条件で行った。

- ・装置: GPC-150C (ウォーターズ社製)
- ・カラム: KF801~807 (ショウデックス社製)
- ・温度: 40°C

- ・溶媒：THF（テトラヒドロフラン）
- ・流速：1.0 mL／分
- ・試料：濃度0.05～0.6％の試料を0.1 mL注入した。

以上の条件で測定した分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量を算出した。

[0158] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARDのStd. No. S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

[0159] <ワックスの吸熱開始点の測定>

使用するワックス融点の測定としては、示差走査熱量計（DSC-6220R：セイコーインスツル社）を用いた。まず、室温から昇温速度10℃／minで150℃まで加熱した後、150℃で10min間放置し、室温まで試料を冷却して10min放置し、再度150℃まで昇温速度10℃／minで加熱した際に、ベースラインと変曲点の接線の交点を取り、その交点を吸熱開始温度とした。

[0160] 表5に得られたトナーの物性一覧を示す。

[0161]

[表5]

	樹脂種				トナー物性					WAX		
	樹脂A		樹脂B		THF 不溶分 (質量%)	THF可溶分				種類	吸熱 開始 温度 (°C)	含有 量 (部)
						ピーク トップ 分子量	半値幅	2000以下 成分量 (質量%)	10万以上 成分量 (質量%)			
実施例2-1	A-1	50	B-1	50	17	11500	72400	22.0	6.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-2	A-1	50	B-2	50	35	14500	77600	17.0	8.4	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-3	A-2	50	B-3	50	24	10400	79400	19.8	7.1	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-4	A-1	50	B-4	50	21	15600	73000	16.5	7.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-5	A-2	60	B-3	40	18	12900	63100	23.8	5.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-6	A-3	50	B-4	50	22	15100	87200	21.3	9.3	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-7	A-3	40	B-4	60	26	15500	82500	16.2	9.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-8	A-2	70	B-3	30	16	12200	68200	24.3	7.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	3
実施例2-9	A-1	50	B-1	50	17	10800	71500	23.1	6.0	合成エステル	52.3	3
実施例2-10	A-1	50	B-1	50	17	11400	72200	23.2	6.0	ライスワックス	59.2	3
実施例2-11	A-1	50	B-1	50	17	12100	74200	21.8	6.0	合成エステル	72.1	3
実施例2-12	A-1	50	B-1	50	16	12600	70800	23.6	6.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	0.5
実施例2-13	A-1	50	B-1	50	17	10800	73100	20.9	6.0	カルバハ <sup>®</sup> /ライス 混合ワックス	72.5	7
実施例2-14	A-1	50	B-1	50	17	11000	70600	23.0	5.0	ハ <sup>®</sup> ラフィンワックス	60.4	3
比較例2-1	A-1	50	B-5	50	8	12300	68700	21.3	5.6	ライスワックス	66.3	3
比較例2-2	A-1	35	B-2	65	42	17600	78700	16.9	8.0	ライスワックス	66.3	3
比較例2-3	A-2	65	B-3	35	13	9600	67800	20.5	3.0	ライスワックス	66.3	3
比較例2-4	A-1	35	B-4	65	23	16800	79700	18.6	7.0	ライスワックス	66.3	3
比較例2-5	A-2	50	B-5	50	17	14800	57200	23.9	5.8	ライスワックス	66.3	3
比較例2-6	A-3	50	B-4	50	29	17800	102000	15.5	11.6	ライスワックス	66.3	3
比較例2-7	A-4	45	B-4	55	30	17000	48000	8.1	9.2	ライスワックス	66.3	3
比較例2-8	A-2	70	B-5	30	11	12500	22000	22.5	1.8	ライスワックス	66.3	3
比較例2-9	A-1	40	B-6	60	44	15800	75000	17.3	7.6	ライスワックス	66.3	3
比較例2-10	A-2	50	B-4	50	28	15500	112000	18.4	8.8	ライスワックス	66.3	3
比較例2-11	A-2	65	B-5	35	14	12000	83000	27.6	5.5	ライスワックス	66.3	3
比較例2-12	A-4	50	B-1	50	13	11500	65000	13.5	1.6	ライスワックス	66.3	3
比較例2-13	A-4	30	B-5	70	33	13300	73000	17.1	12.3	ライスワックス	66.3	3

## [0162] (評価)

上記で得られたトナーについて、下記の評価を行った。

## [0163] &lt;ブレード固着耐久性評価&gt;

250mlのポリ容器にトナー50gを入れた後、φ10mmアルミナビーズ120gを投入し、ボールミルにて150rpmで40時間攪拌し、評

価用の劣化トナーを作製した。本評価用劣化トナーをリコー社製 I P S i O S P C 2 2 0 の現像ユニットに 2 0 g 投入し、外部空転機にてブレード固着評価を行った。ブレード固着は画像部の現像ローラの両端 5 c m の部分に固着に由来する筋を目視にて、5 分ごとに確認した。評価基準は以下の通りである。

[0164] [評価基準]

- ◎：ブレード固着が発生する時間が 1 5 0 分以上
- ：ブレード固着が発生する時間が 1 2 0 分以上 1 5 0 分未満
- △：ブレード固着が発生する時間が 6 0 分以上 1 2 0 分未満
- ×：ブレード固着が発生する時間が 6 0 分未満

[0165] <定着性評価>

リコー社製 I P S i O S P C 2 2 0 を改造しトナーを入れ、リコー社製タイプ 6 0 0 0 T 目紙上に、付着量が  $1 0 \text{ g} / \text{m}^2$  になるように設定して 4 0 m m 角の未定着ベタ画像を印字したものを用意した。

次に、リコー社製 I P S i O S P 4 5 1 0 S F の改造した定着ユニットを用い、システムスピードを  $2 4 0 \text{ mm} / \text{sec}$  に設定し、用意した未定着のベタ画像を通紙して画像を定着させた。定着温度を  $1 2 0 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  刻みで  $2 2 0 \text{ }^\circ\text{C}$  まで試験を行い、目視によりトナーオフセットしていないかを観察した。定着下限温度及び定着上限温度の評価基準は以下の通りである。

[0166] [定着下限温度の評価基準]

- ◎：定着下限温度が  $1 3 0 \text{ }^\circ\text{C}$  未満
- ：定着下限温度が  $1 3 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上  $1 4 0 \text{ }^\circ\text{C}$  未満
- △：定着下限温度が  $1 4 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上  $1 5 0 \text{ }^\circ\text{C}$  未満
- ×：定着下限温度が  $1 5 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上

[0167] [定着温度幅の評価基準]

- ◎：定着上限温度が  $2 1 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上
- ：定着上限温度が  $1 9 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上  $2 1 0 \text{ }^\circ\text{C}$  未満
- △：定着上限温度が  $1 7 0 \text{ }^\circ\text{C}$  以上  $1 9 0 \text{ }^\circ\text{C}$  未満

×：定着上限温度が170℃未満

[0168] 実施例及び比較例の評価結果を表6に示す。

総合評価は全ての項目で「○」以上であれば「◎」、全ての項目で「△」以上であれば「○」、一項目でも「×」がある場合は「×」とした。総合評価において「×」は不合格レベルであり、「○」及び「◎」は合格レベルであり、「◎」は「○」よりも優れる結果を表す。

[0169] [表6]

		ブレード固着評価		定着性評価				総合評価
		時間 (min)	評価	下限 (°C)	評価	上限 (°C)	評価	
実施例2-1	トナー2-1	125	○	132	○	194	○	○
実施例2-2	トナー2-2	165	◎	142	△	210	◎	○
実施例2-3	トナー2-3	75	△	126	◎	182	△	○
実施例2-4	トナー2-4	155	◎	142	△	215	◎	○
実施例2-5	トナー2-5	65	△	128	◎	194	○	○
実施例2-6	トナー2-6	170	◎	148	△	194	○	○
実施例2-7	トナー2-7	160	◎	144	△	206	○	○
実施例2-8	トナー2-8	65	△	124	◎	192	○	○
実施例2-9	トナー2-9	70	△	134	○	212	◎	○
実施例2-10	トナー2-10	80	△	132	○	196	○	○
実施例2-11	トナー2-11	110	△	138	○	178	△	○
実施例2-12	トナー2-12	185	◎	134	○	172	△	○
実施例2-13	トナー2-13	65	△	124	◎	190	○	○
実施例2-14	トナー2-14	120	○	128	◎	192	○	◎
比較例2-1	比較トナー2-1	90	△	126	◎	166	×	×
比較例2-2	比較トナー2-2	170	◎	154	×	216	◎	×
比較例2-3	比較トナー2-3	45	×	120	◎	174	△	×
比較例2-4	比較トナー2-4	160	◎	152	×	194	○	×
比較例2-5	比較トナー2-5	50	×	122	◎	172	△	×
比較例2-6	比較トナー2-6	160	◎	158	×	214	◎	×
比較例2-7	比較トナー2-7	145	○	152	×	204	○	×
比較例2-8	比較トナー2-8	40	×	120	◎	172	△	×
比較例2-9	比較トナー2-9	180	◎	158	×	220	◎	×
比較例2-10	比較トナー2-10	135	○	152	×	192	○	×
比較例2-11	比較トナー2-11	40	×	120	◎	168	×	×
比較例2-12	比較トナー2-12	140	○	156	×	198	○	×
比較例2-13	比較トナー2-13	165	◎	160	×	212	◎	×

[0170] (実施例3-1)

下記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、二軸押出混練機（TEM-18SS、東芝機械社製）で熔融混練し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミル（IDS-2、日本ニューマチック社製）及びローター分級機（50ATP、ホソカワミクロン社製）で粉碎分級し

、平均粒径  $8 \mu\text{m}$  のトナー母体を得た。

[0171] ー組成ー

ポリエステル樹脂 A - 1	50部
ポリエステル樹脂 B - 1	50部
ライスワックス (TOWAX-3F16、東亜化成社製)	5部
カーボンブラック (#44、三菱化成社製)	10部
アゾ鉄化合物 (T-77、保土谷化学社製、[CCA1] と称する)	1.8部

[0172] 得られたトナー母体 100 質量部に 12 nm の HMD S 処理した疎水性シリカ (RX200 : 日本アエロジル社製) 2 質量部添加混合し、[トナー 3-1] を得た。トナー物性については、表 7 に示す。

[0173] (実施例 3-2 ~ 3-13、比較例 3-1 ~ 3-11)

以下、表 7 に示すトナー構成に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして各トナーを得た。

[0174] (測定)

上記得られたトナーについて、下記の測定を行った。

[0175] <THF 不溶分>

トナー約 50 mg を秤量し、これに THF (テトラヒドロフラン) 10 g を加えて十分に溶解させたトナー溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分を算出した。はじめに作成したトナー溶液の固形分と、上澄み液の固形分との差分を THF 不溶分とした。

[0176] <THF 可溶分>

トナー 50 mg を秤量し、これに THF 10 g を加えて十分に溶解させた溶液を、遠心分離でわけた後、上澄み液を乾燥させて上澄み液の固形分質量 [X (mg)] を求めた。

更に、下記式 (1) を用いてトナーの THF 可溶分 (質量%) を求めた。

$$\text{トナーの THF 可溶分 (質量\%)} = X / 50 \text{ mg} \times 100 \cdots \text{式 (1)}$$

なお、上澄み液の固形分が THF 可溶分に相当する。

## [0177] &lt;&lt;GPC測定&gt;&gt;

上記で得られたトナーのTHF可溶分について、GPC (gel permeation chromatography) 測定を以下の条件で行った。

- ・装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)
- ・カラム：KF801~807 (ショウデックス社製)
- ・温度：40℃
- ・溶媒：THF (テトラヒドロフラン)
- ・流速：1.0 mL/分
- ・試料：濃度0.05~0.6%の試料を0.1 mL注入した。

以上の条件で測定した分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量を算出した。

[0178] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARDのStd. No S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いた。

[0179]

[表7]

	樹脂種				トナー物性					CCA		
	樹脂A		樹脂B		THF 不溶分 (質量%)	THF可溶分			種類	含有量 (質量部)		
	種類	質量部	種類	質量部		ピーク トップ 分子量	半値幅	2000以下 成分量 (質量%)			10万以上 成分量 (質量%)	
実施例3-1	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA1	1.8	トナ-3-1
実施例3-2	A-1	50	B-2	50	35	14200	77400	17.1	8.6	CCA1	1.8	トナ-3-2
実施例3-3	A-2	50	B-3	50	23	10300	79600	19.5	7.1	CCA1	1.8	トナ-3-3
実施例3-4	A-1	50	B-4	50	20	15300	71000	16.2	7.3	CCA1	1.8	トナ-3-4
実施例3-5	A-2	60	B-3	40	16	12900	62000	23.3	4.9	CCA1	1.8	トナ-3-5
実施例3-6	A-3	50	B-4	50	22	14900	86800	20.8	9.2	CCA1	1.8	トナ-3-6
実施例3-7	A-3	40	B-4	60	25	15500	82000	16.1	8.8	CCA1	1.8	トナ-3-7
実施例3-8	A-2	70	B-3	30	15	12100	66000	24.5	7.1	CCA1	1.8	トナ-3-8
実施例3-9	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA1	0.5	トナ-3-9
実施例3-10	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA1	3.0	トナ-3-10
実施例3-11	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA2	1.8	トナ-3-11
実施例3-12	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA1	0.3	トナ-3-12
実施例3-13	A-1	50	B-1	50	17	11700	72600	22.3	6.1	CCA1	4.0	トナ-3-13
比較例3-1	A-1	50	B-5	50	8	9000	92000	26.3	5.5	CCA1	1.8	比較トナ-3-1
比較例3-2	A-1	35	B-2	65	42	16500	56300	14.2	10.3	CCA1	1.8	比較トナ-3-2
比較例3-3	A-1	50	B-6	50	7	15000	74000	24.0	9.0	CCA1	1.8	比較トナ-3-3
比較例3-4	A-2	35	B-2	65	42	15800	63000	16.0	9.5	CCA1	1.8	比較トナ-3-4
比較例3-5	A-2	60	B-3	40	16	9500	78000	23.0	6.0	CCA1	1.8	比較トナ-3-5
比較例3-6	A-3	35	B-4	65	30	17500	86000	15.2	9.5	CCA1	1.8	比較トナ-3-6
比較例3-7	A-2	60	B-7	40	15	12800	57000	25.5	4.3	CCA1	1.8	比較トナ-3-7
比較例3-8	A-5	50	B-4	50	21	14800	92000	22.9	8.4	CCA1	1.8	比較トナ-3-8
比較例3-9	A-6	40	B-4	60	26	16700	83000	14.5	9.2	CCA1	1.8	比較トナ-3-9
比較例3-10	A-2	75	B-3	25	12	16000	85000	26.5	6.5	CCA1	1.8	比較トナ-3-10
比較例3-11	A-3	40	B-8	60	25	15500	88000	17.2	10.8	CCA1	1.8	比較トナ-3-11

[0180] 上記得られたトナーの物性、及び評価結果を表7に示す。なお、表中、C  
CA含有量（質量部）とあるのは、結着樹脂100質量部に対する含有量（  
質量部）を表す。

CCA2は、前記構造式（2）において、J<sup>+</sup>が、アルキルアンモニウムイ  
オンである化合物である。

CCA3は、保土谷化学社製のTN-105である。

[0181] （評価）

上記で得られたトナーについて、下記の評価を行った。

[0182] <地汚れ評価>

リコー社製IPSIO SP C220を改造し、上記ブレード固着耐久  
性評価で作製した劣化トナーを13.5g入れ、白紙印字中に停止になった  
感光体露出部全面にスコッチテープを貼り、剥がしたスコッチテープをリコ  
ー社製タイプ6000T目紙に貼り保管した。そのテープ上をX-rite  
（ビデオジェット・エックスライト社製）によりL\*を測定した。評価基準

は下記の通りである。

[評価基準]

- ◎ : L\*が91.0以上
- : L\*が89.0以上91.0未満
- △ : L\*が85.0以上89.0未満
- × : L\*が85.0未満

[0183] <定着性評価>

－低温定着性－

リコー社製IPSIO SP C220を改造しトナーを入れ、リコー社製タイプ6000T目紙上に、付着量が $10\text{ g/m}^2$ になるように設定して40mm角の未定着ベタ画像を印字したものを用意した。

次に、リコー社製IPSIO SP 4510SFの改造した定着ユニットを用い、システムスピードを $240\text{ mm/sec}$ に設定し、用意した未定着のベタ画像を通紙して画像を定着させた。定着温度を $120^\circ\text{C}$ から $2^\circ\text{C}$ 刻みで $160^\circ\text{C}$ まで試験を行い、目視により観察し、白紙部にトナー写りが発生しない温度を定着下限温度とした。評価基準は下記の通りである。

[評価基準]

- ◎ : 定着下限温度が $130^\circ\text{C}$ 未満
- : 定着下限温度が $130^\circ\text{C}$ 以上 $140^\circ\text{C}$ 未満
- △ : 定着下限温度が $140^\circ\text{C}$ 以上 $150^\circ\text{C}$ 未満
- × : 定着下限温度が $150^\circ\text{C}$ 以上

[0184] －高温離型性－

リコー社製IPSIO SP C220を改造しトナーを入れ、リコー社製タイプ6000T目紙上に、付着量が $10\text{ g/m}^2$ になるように設定して40mm角の未定着ベタ画像を印字したものを用意した。

次に、リコー社製IPSIO SP 4510SFの改造した定着ユニットを用い、システムスピードを $240\text{ mm/sec}$ に設定し、用意した未定着のベタ画像を通紙して画像を定着させた。定着温度を $160^\circ\text{C}$ から $2^\circ\text{C}$ 刻

みで200℃まで試験を行い、目視により観察し、白紙部にトナー写りが発生しない温度を定着上限温度とした。評価基準は下記の通りである。

[評価基準]

- ◎：定着上限温度が210℃以上
- ：定着上限温度が190℃以上210℃未満
- △：定着上限温度が170℃以上190℃未満
- ×：定着上限温度が170℃未満

[0185] <割れかけ評価>

250mlのポリ容器にトナー50gを入れた後、φ10mmアルミナビーズ120gを投入し、ボールミルにて150rpmで44時間攪拌し、評価用の劣化トナーを作製した。COULTER COUNTER MultiSizer IIIを使用し、劣化前トナーと劣化後トナーの粒径を測定し、3μmよりも小さい小径成分増加量を測定した。評価基準は下記の通りである。

[評価基準]

- ◎：増加量が4%未満
- ：増加量が4%以上7%未満
- △：増加量が7%以上10%未満
- ×：増加量が10%以上

[0186] <ブレード固着耐久性評価>

250mlのポリ容器にトナー50gを入れた後、φ10mmアルミナビーズ120gを投入し、ボールミルにて150rpmで40時間攪拌し、評価用の劣化トナーを作製した。本評価用劣化トナーをリコー社製IPSiO<sub>2</sub>SPC220の現像ユニットに20g投入し、外部空転機にてブレード固着評価を行った。ブレード固着は画像部の現像ローラの両端5cmの部分に固着に由来する筋を目視にて、5分ごとに確認した。評価基準は以下の通りである。

[評価基準]

- ◎：ブレード固着が発生する時間が120分以上
- ：ブレード固着が発生する時間が60分以上120分未満
- △：ブレード固着が発生する時間が30分以上60分未満
- ×：ブレード固着が発生する時間が30分未満

[0187] 実施例及び比較例の評価結果を表8に示す。

総合評価は全ての項目で「○」以上であれば「◎」、全ての項目で「△」以上であれば「○」、一項目でも「×」がある場合は「×」とした。総合評価において「×」は不合格レベルであり、「○」及び「◎」は合格レベルであり、「◎」は「○」よりも優れる結果を表す。

[0188] [表8]

		割れ 欠け	ブレード固着評価		定着性評価				地汚れ		総合 評価
			時間 (min)	評価	下限		上限		L*≥89.0	評価	
					(°C)	評価	(°C)	評価			
実施例3-1	トナ-3-1	△	90	○	120	◎	175	△	91.4	◎	○
実施例3-2	トナ-3-2	◎	125	◎	135	○	220	◎	91.2	◎	◎
実施例3-3	トナ-3-3	△	75	○	125	◎	185	△	87.0	△	○
実施例3-4	トナ-3-4	○	105	○	145	△	200	○	89.5	○	○
実施例3-5	トナ-3-5	△	50	△	125	◎	205	○	85.3	△	○
実施例3-6	トナ-3-6	○	135	◎	145	△	190	○	91.4	◎	○
実施例3-7	トナ-3-7	○	100	○	145	△	195	○	90.6	○	○
実施例3-8	トナ-3-8	△	45	△	125	◎	185	△	87.5	△	○
実施例3-9	トナ-3-9	△	40	△	120	◎	180	△	87.2	△	○
実施例3-10	トナ-3-10	○	100	○	120	◎	180	△	91.6	◎	○
実施例3-11	トナ-3-11	△	95	○	120	◎	175	△	91.2	◎	○
実施例3-12	トナ-3-12	△	35	△	120	◎	180	△	87.0	△	○
実施例3-13	トナ-3-13	○	105	○	120	◎	175	△	91.7	◎	○
比較例3-1	比較トナ-3-1	×	50	△	120	◎	165	×	84.2	×	×
比較例3-2	比較トナ-3-2	○	100	○	155	×	220	◎	84.6	×	×
比較例3-3	比較トナ-3-3	△	90	○	145	△	165	×	88.0	△	×
比較例3-4	比較トナ-3-4	○	105	○	155	×	220	◎	88.2	△	×
比較例3-5	比較トナ-3-5	△	25	×	120	◎	185	△	87.5	△	×
比較例3-6	比較トナ-3-6	○	110	○	155	×	220	◎	88.5	△	×
比較例3-7	比較トナ-3-7	×	20	×	120	◎	190	○	85.0	×	×
比較例3-8	比較トナ-3-8	○	135	◎	155	×	200	○	88.1	△	×
比較例3-9	比較トナ-3-9	○	100	○	155	×	200	○	87.8	△	×
比較例3-10	比較トナ-3-10	△	25	×	125	◎	165	×	87.5	△	×
比較例3-11	比較トナ-3-11	○	135	◎	155	×	200	○	88.2	△	×

[0189] 本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

- < 1 > 結着樹脂を含有するトナーであって、  
前記トナーは、THF不溶分を10質量%～40質量%含み、

前記トナーのTHF可溶分のGPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）による分子量分布において、10,000～16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000～90,000であり、

前記トナーのTHF可溶分において、GPCによる分子量2,000以下の成分が、15.0質量%～25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分が、10.0質量%以下であることを特徴とするトナーである。

<2> 前記分子量分布において、12,000～15,000の間にメインピークを有し、該メインピークの半値幅が分子量65,000～80,000である前記<1>に記載のトナーである。

<3> 前記トナーは、THF不溶分を30質量%～40質量%含む前記<1>から<2>のいずれかに記載のトナーである。

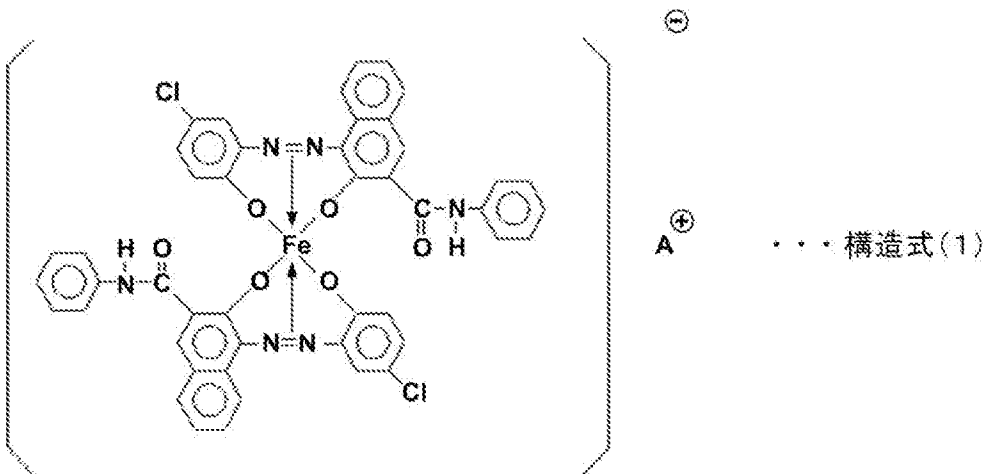
<4> 離型剤を更に含有し、示差走査熱量測定（DSC）において、2回目の昇温における前記離型剤の吸熱開始温度が50℃以上75℃以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載のトナーである。

<5> 前記離型剤の前記吸熱開始温度が、55℃以上70℃以下である前記<4>に記載のトナーである。

<6> アゾ鉄化合物を更に含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のトナーである。

<7> 前記アゾ鉄化合物が下記構造式（1）で表される前記<6>に記載のトナーである。

[化3]



(前記構造式 (1) 中、A<sup>+</sup>は、アンモニウムイオンを表す。)

< 8 > 一成分現像用トナーである前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のトナーである。

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のトナーを収容したことを特徴とするトナー収容ユニットである。

< 10 > 静電潜像担持体と、  
前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、  
前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、

前記トナーが、前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置である。

[0190] 本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、優れた定着性（低温定着性と耐ホットオフセット性）を有しつつ、十分な耐ストレス性を有し、一成分現像方式で使用した場合であっても割れ欠けや規制ブレード固着が発生しないトナーを提供することができる。

### 符号の説明

- [0191] 10 静電潜像担持体（感光体ドラム）
- 10K ブラック用静電潜像担持体
- 10Y イエロー用静電潜像担持体

- 1 0 M マゼンタ用静電潜像担持体
- 1 0 C シアン用静電潜像担持体
- 1 4 ローラ
- 1 5 ローラ
- 1 6 ローラ
- 1 7 クリーニング装置
- 1 8 画像形成手段
- 2 0 帯電ローラ
- 2 1 露光装置
- 2 2 二次転写装置
- 2 3 ローラ
- 2 4 二次転写ベルト
- 2 5 定着装置
- 2 6 定着ベルト
- 2 7 加圧ローラ
- 2 8 シート反転装置
- 3 2 コンタクトガラス
- 3 3 第1 走行体
- 3 4 第2 走行体
- 3 5 結像レンズ
- 3 6 読み取りセンサ
- 4 0 現像装置
- 4 1 現像ベルト
- 4 2 K 現像剤収容部
- 4 2 Y 現像剤収容部
- 4 2 M 現像剤収容部
- 4 2 C 現像剤収容部
- 4 3 K 現像剤供給ローラ

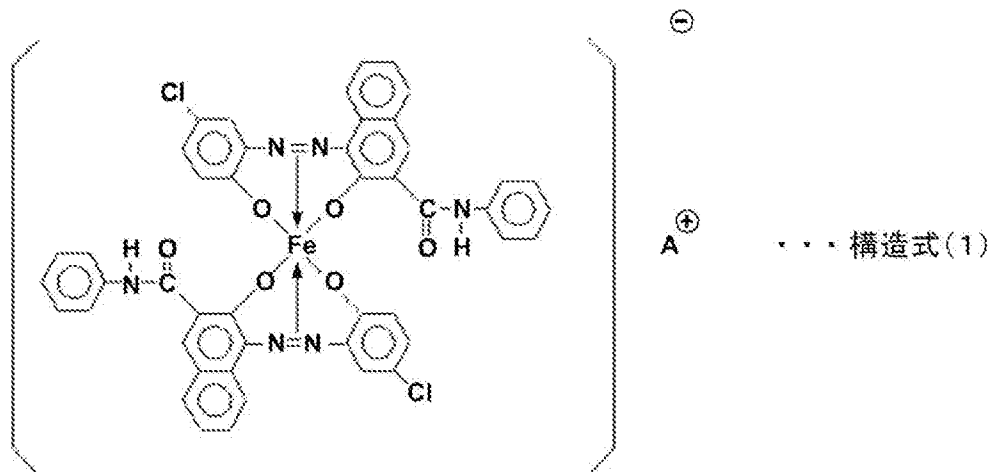
- 4 3 Y 現像剤供給ローラ
- 4 3 M 現像剤供給ローラ
- 4 3 C 現像剤供給ローラ
- 4 4 K 現像ローラ
- 4 4 Y 現像ローラ
- 4 4 M 現像ローラ
- 4 4 C 現像ローラ
- 4 5 K ブラック現像ユニット
- 4 5 Y イエロー現像ユニット
- 4 5 M マゼンタ現像ユニット
- 4 5 C シアン現像ユニット
- 4 9 レジストローラ
- 5 0 中間転写ベルト
- 5 1 ローラ
- 5 2 分離ローラ
- 5 3 手差し給紙路
- 5 4 手差しトレイ
- 5 5 切換爪
- 5 6 排出口ローラ
- 5 7 排紙トレイ
- 5 8 コロナ帯電装置
- 6 0 クリーニング装置
- 6 1 現像装置
- 6 2 転写ローラ
- 6 3 クリーニング装置
- 6 4 除電ランプ
- 7 0 除電ランプ
- 8 0 転写ローラ

- 90 クリーニング装置
- 95 転写紙
- 100A、100B、100C 画像形成装置
- 120 画像形成ユニット
- 130 原稿台
- 142 給紙ローラ
- 143 ペーパーバンク
- 144 給紙カセット
- 145 分離ローラ
- 146 給紙路
- 147 搬送ローラ
- 148 給紙路
- 150 複写装置本体
- 160 帯電ローラ
- 200 給紙テーブル
- 300 スキャナ
- 400 原稿自動搬送装置 (ADF)

## 請求の範囲

- [請求項1] 結着樹脂を含有するトナーであって、  
前記トナーは、THF不溶分を10質量%～40質量%含み、  
前記トナーのTHF可溶分のGPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）による分子量分布において、10,000～16,000の間にメインピークを有し、かつ、該メインピークの半値幅が分子量60,000～90,000であり、  
前記トナーのTHF可溶分において、GPCによる分子量2,000以下の成分が、15.0質量%～25.0質量%であり、かつ、分子量100,000以上の成分が、10.0質量%以下であることを特徴とするトナー。
- [請求項2] 前記分子量分布において、12,000～15,000の間にメインピークを有し、該メインピークの半値幅が分子量65,000～80,000である請求項1に記載のトナー。
- [請求項3] 前記トナーは、THF不溶分を30質量%～40質量%含む請求項1から2のいずれかに記載のトナー。
- [請求項4] 離型剤を更に含有し、  
示差走査熱量測定（DSC）において、2回目の昇温における前記離型剤の吸熱開始温度が50℃以上75℃以下である請求項1から3のいずれかに記載のトナー。
- [請求項5] 前記離型剤の前記吸熱開始温度が、55℃以上70℃以下である請求項4に記載のトナー。
- [請求項6] アゾ鉄化合物を更に含有する請求項1から3のいずれかに記載のトナー。
- [請求項7] 前記アゾ鉄化合物が下記構造式（1）で表される請求項6に記載のトナー。

[化1]



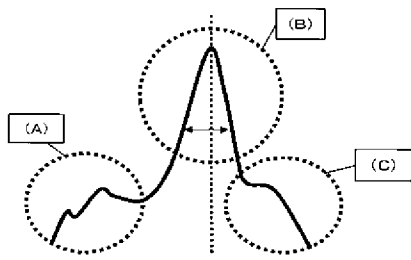
(前記構造式 (1) 中、A<sup>+</sup>は、アンモニウムイオンを表す。)

[請求項8] 一成分現像用トナーである請求項1から7のいずれかに記載のトナー。

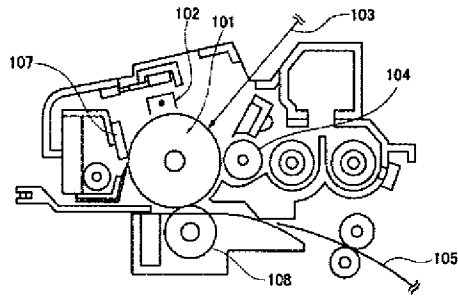
[請求項9] 請求項1から8のいずれかに記載のトナーを収容したことを特徴とするトナー収容ユニット。

[請求項10] 静電潜像担持体と、  
前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、  
前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、  
前記トナーが、請求項1から8のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

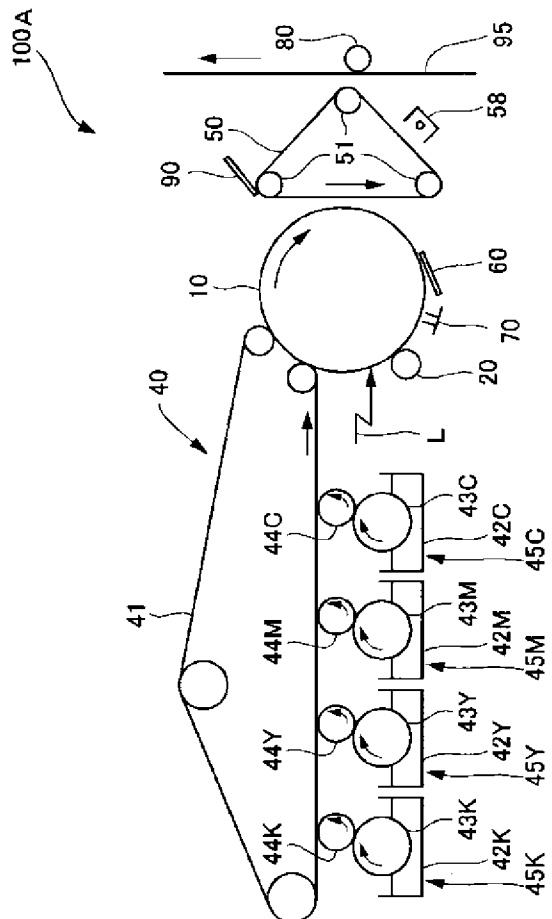
[図1]



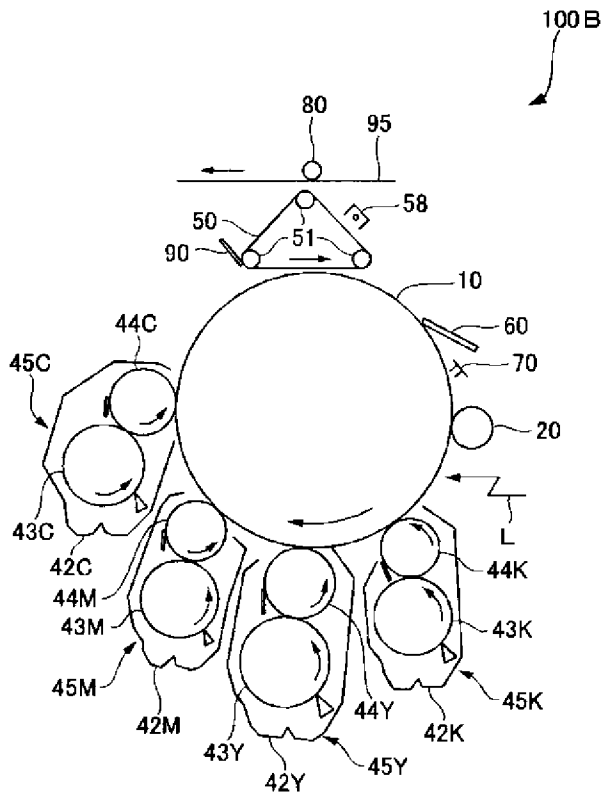
[図2]



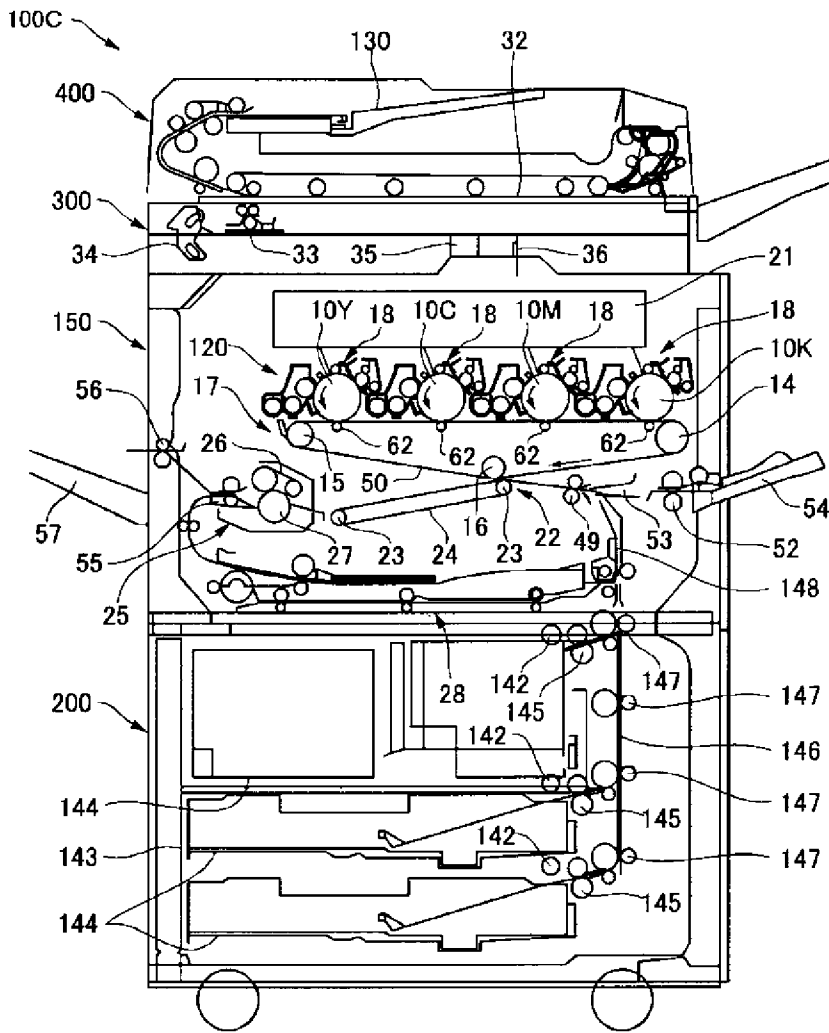
[図3]



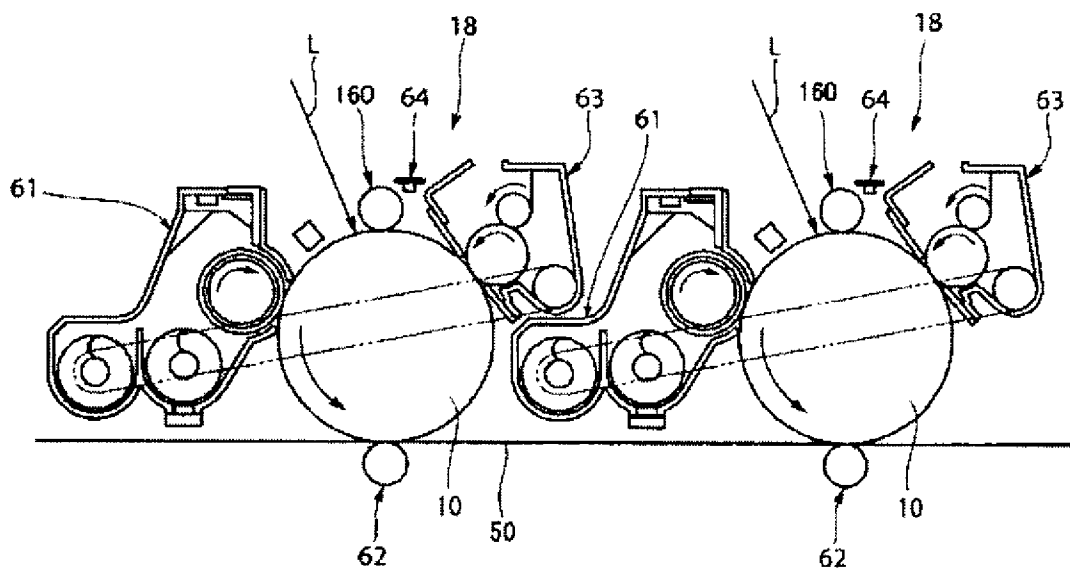
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/007056

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(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)  
G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-227678 A (Canon Inc.), 15 August 2000 (15.08.2000), paragraphs [0241] to [0320]; example 15 & EP 961175 A2 paragraphs [0330] to [0448]; example 15 & US 6232027 B1 & DE 69929552 T	1-10
A	JP 2003-215844 A (Canon Inc.), 30 July 2003 (30.07.2003), claims; paragraphs [0203] to [0276]; examples 1 to 9, 11 to 17 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2017 (11.05.17)	Date of mailing of the international search report 23 May 2017 (23.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-134891 A (Canon Inc.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; paragraphs [0084] to [0137]; example 4 & US 2005/0106485 A1 claims 1 to 9; paragraphs [0122] to [0198]; example 4 & US 2011/0256480 A1 & EP 1522901 A2 & CN 1605946 A	1-10
A	JP 2004-151443 A (Canon Inc.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims; paragraphs [0244] to [0268]; examples 1 to 4; comparative example 1 (Family: none)	1-10
A	JP 11-282198 A (Canon Inc.), 15 October 1999 (15.10.1999), claims; paragraphs [0208] to [0355]; toner 15 & EP 926565 A1 claims 1 to 55; paragraphs [0202] to [0348]; toner 15 & US 5968701 A & DE 69818208 T & SG 70143 A & HK 1018817 A & CN 1236908 A	1-10
A	JP 2012-47771 A (Canon Inc.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; paragraphs [0131] to [0189]; examples 1 to 12 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-40712 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), paragraphs [0171] to [0203]; fig. 9 to 14; toners TM-1, TM-2, TM-3, TM-4 (Family: none)	1-10
A	JP 10-87837 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 April 1998 (07.04.1998), paragraphs [0037] to [0090]; examples 1, 3 to 4, 10; comparative examples 2 to 4 (Family: none)	1-10
A	WO 2007/034813 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), paragraphs [0096], [0157] to [0203]; examples 3, 23 & US 2009/0269691 A1 paragraphs [0094] to [0096], [0178] to [0248]; examples 3, 23 & US 2014/0288262 A1 & EP 1947518 A1 & CN 101313253 A & KR 10-2008-0049118 A & ES 2390284 T & TW 200722941 A	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5422218 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE), 06 June 1995 (06.06.1995), claims 1 to 11; examples 2 to 4; comparative examples 6 to 8 (Family: none)	1-10
P,A	JP 2016-170342 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 September 2016 (23.09.2016), claims; paragraphs [0064] to [0091] & WO 2016/147579 A1 claims; paragraphs [0065] to [0092]	1-10
P,A	JP 2016-170343 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 September 2016 (23.09.2016), claims; paragraphs [0070] to [0114] (Family: none)	1-10
P,A	JP 2016-170345 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 September 2016 (23.09.2016), claims; paragraphs [0073] to [0115] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(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. G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

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 1971-2017年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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）

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 2000-227678 A (キヤノン株式会社) 2000.08.15, 段落[0241]-[0320], 実施例 15 & EP 961175 A2, 段落[0330]-[0448], 実施例 15 & US 6232027 B1 & DE 69929552 T	1-10
A	JP 2003-215844 A (キヤノン株式会社) 2003.07.30, 特許請求の範囲, 段落[0203]-[0276], 実施例 1-9, 11-17 (ファミリーなし)	1-10

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.05.2017	国際調査報告の発送日 23.05.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 本田 博幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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 2005-134891 A (キヤノン株式会社) 2005. 05. 26, 特許請求の範囲, 段落[0084]-[0137], 実施例 4 & US 2005/0106485 A1, 請求項 1-9, 段落[0122]-[0198], 実施例 4 & US 2011/0256480 A1 & EP 1522901 A2 & CN 1605946 A	1-10
A	JP 2004-151443 A (キヤノン株式会社) 2004. 05. 27, 特許請求の範囲, 段落[0244]-[0268], 実施例 1-4, 比較例 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-282198 A (キヤノン株式会社) 1999. 10. 15, 特許請求の範囲, 段落[0208]-[0355], トナー15 & EP 926565 A1, 請求項 1-55, 段落[0202]-[0348], トナー15 & US 5968701 A & DE 69818208 T & SG 70143 A & HK 1018817 A & CN 1236908 A	1-10
A	JP 2012-47771 A (キヤノン株式会社) 2012. 03. 08, 特許請求の範囲, 段落[0131]-[0189], 実施例 1-12 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-40712 A (松下電器産業株式会社) 2002. 02. 06, 段落[0171]-[0203], 図 9-14, トナーTM-1, TM-2, TM-3, TM-4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-87837 A (三井東圧化学株式会社) 1998. 04. 07, 段落[0037]-[0090], 実施例 1, 3-4, 10, 比較例 2-4 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2007/034813 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2007. 03. 29, 段落[0096], [0157]-[0203], 実施例 3, 23 & US 2009/0269691 A1, 段落[0094]-[0096], [0178]-[0248], 実施例 3, 23 & US 2014/0288262 A1 & EP 1947518 A1 & CN 101313253 A & KR 10-2008-0049118 A & ES 2390284 T & TW 200722941 A	1-10
A	US 5422218 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 1995. 06. 06, 請求項 1-11, 実施例 2-4, 比較例 6-8 (ファミリーなし)	1-10

C (続き) . 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
P, A	JP 2016-170342 A (株式会社リコー) 2016. 09. 23, 特許請求の範囲, 段落[0064]-[0091] & WO 2016/147579 A1, 請求項, 段落[0065]-[0092]	1-10
P, A	JP 2016-170343 A (株式会社リコー) 2016. 09. 23, 特許請求の範囲, 段落[0070]-[0114] (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2016-170345 A (株式会社リコー) 2016. 09. 23, 特許請求の範囲, 段落[0073]-[0115] (ファミリーなし)	1-10