

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6251949号
(P6251949)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 63/58 (2006.01)	C O 8 G 63/58
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 3 1
G O 3 G 15/20 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 3 3
	G O 3 G 15/20 5 1 0

請求項の数 11 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2012-229315 (P2012-229315)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成24年10月16日(2012.10.16)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2014-80515 (P2014-80515A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成26年5月8日(2014.5.8)	(74) 代理人	110001519
審査請求日	平成27年10月16日(2015.10.16)		特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	長南 紫織
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	山崎 純明
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		審査官	大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂組成物、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置および画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

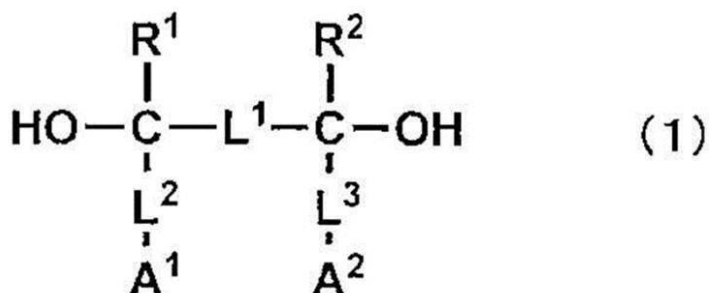
【請求項1】

ジカルボン酸と、下記一般式(1)で表されるロジンジオールと、2官能のエポキシ化合物と、の重合体であって、

下記一般式(1)で表わされるロジンジオールは、ロジン化合物と、前記ロジン化合物2mol当たりに対し1molを超える量の前記2官能のエポキシ化合物と、を反応させた反応体Rであり、且つ前記重合体は、前記ジカルボン酸と前記反応体Rとが重合されてなり、

前記重合体中において下記一般式(1)におけるA¹およびA²に相当する位置以外の部分に結合しているロジンエステル基と、前記重合体に結合していない未反応ロジン化合物との総量の、前記ロジン化合物と前記2官能のエポキシ化合物との総量に対する比を、前記ロジンエステル基が結合前に有していたカルボキシル基および前記未反応ロジン化合物が有するカルボキシル基に由来する酸価に換算したとき0.5mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂組成物。

【化 1】



10

(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。 A^1 および A^2 はロジンエステル基を表す。)

【請求項 2】

20

前記一般式(1)で表わされるロジンジオールは、ロジン化合物と2官能のエポキシ化合物とを2:1.01乃至2:1.2のモル比で反応させた反応体 R' であり、

且つ前記重合体は、前記ジカルボン酸と前記反応体 R' とが重合されてなる請求項1に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物。

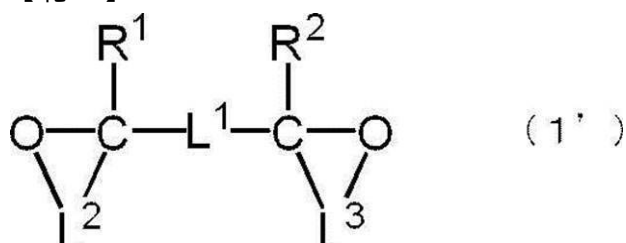
【請求項 3】

ジカルボン酸と、ロジン化合物と、前記ロジン化合物2mol当たりに対し1molを超える量の下記一般式(1')で表される2官能のエポキシ化合物と、の重合体であり、

前記重合体中において下記一般式(1')におけるエポキシ基が開環した開環エポキシ基における L^2 および L^3 の基以外の部分に結合しているロジンエステル基と、前記重合体に結合していない未反応ロジン化合物との総量の、前記ロジン化合物と前記2官能のエポキシ化合物との総量に対する比を、前記ロジンエステル基が結合前に有していたカルボキシ基および前記未反応ロジン化合物が有するカルボキシ基に由来する酸価に換算したとき0.5mg KOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂組成物。

30

【化 2】



40

(一般式(1')中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。)

【請求項 4】

50

前記重合体における前記ロジン化合物と前記 2 官能のエポキシ化合物とのモル比が 2 : 1 . 0 1 乃至 2 : 1 . 2 であり、

且つ前記重合体は、前記ロジン化合物及び前記 2 官能のエポキシ化合物を前記モル比で反応させた反応体と、前記ジカルボン酸と、が重合されてなる請求項 3 に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n とから求められる分子量分布 (M_w / M_n) が 1.2 以上である請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】

10

請求項 1 ~ 請求項 5 の何れか 1 項に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の静電荷像現像用トナーを収納し、
画像形成装置に着脱されるトナーカートリッジ。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の静電荷像現像剤を収納し、
像保持体の表面に形成された静電荷像を前記静電荷像現像剤により現像してトナー像を形成する現像装置を備え、
画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジ。

20

【請求項 10】

像保持体と、
前記像保持体の表面を帯電する帯電装置と、
前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成装置と、
請求項 7 に記載の静電荷像現像剤を収納し、前記静電荷像現像剤により前記静電荷像を現像してトナー像を形成する現像装置と、
前記トナー像を記録媒体に転写する転写装置と、
前記記録媒体に前記トナー像を定着する定着装置と、
を備える画像形成装置。

30

【請求項 11】

像保持体の表面を帯電する帯電工程と、
前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、
請求項 7 に記載の静電荷像現像剤により前記静電荷像を現像してトナー像を形成する現像工程と、
前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、
前記記録媒体に前記トナー像を定着する定着工程と、
を有する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー用ポリエステル樹脂組成物、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置および画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、ロジン (a) と二価アルコール (b1) と二塩基酸 (c1) とを重縮合して得られる数平均分子量 (M_n) が 1,000 から 4,000 で、重量平均分子量 (M_w) と M_n との比 (M_w / M_n) が 3.5 以下であるポリエステル樹脂 (R) と、平均

50

5 個以上のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物 (d) と多価アルコール (b2) と多塩基酸とを重縮合して得られる (Mn) が 3,000 以上で、(Mw) と (Mn) との比 (Mw/Mn) が 10 以上であるポリエステル樹脂 (S) とを含有する非磁性一成分静電荷現像トナー用樹脂組成物が開示されている。

【0003】

特許文献 2 には、結着樹脂がアルコール成分と、ロジン化合物をアルコール成分及びカルボン酸成分の総質量中 5 質量% 以上含有するカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステル樹脂 (A) と、特定のビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物を含有するアルコール成分と、カルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステル樹脂 (B) とを含有し、アビエチン酸の含有量が 0.01 質量% から 1 質量% であるトナーが開示されている。

10

【0004】

特許文献 3 には、重量平均分子量 (Mw) が 200,000 以上で重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn 比) が 15 以上であるバインダー樹脂とロジンまたはロジン変性樹脂を樹脂成分総量の 5 から 39 重量% 含有する静電潜像現像用トナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2007-292818 号公報

20

【特許文献 2】特開 2007-322926 号公報

【特許文献 3】特開 2004-226569 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、広い定着ラチチュードが得られるトナー用ポリエステル樹脂組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項 1 に係る発明は、

30

ジカルボン酸と、下記一般式 (1) で表されるロジンジオールと、2 官能のエポキシ化合物と、の重合体であって、

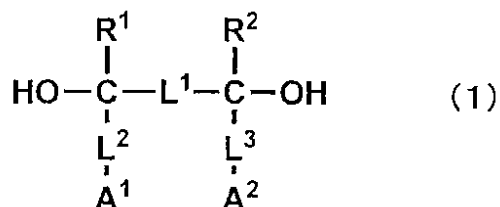
下記一般式 (1) で表わされるロジンジオールは、ロジン化合物と、前記ロジン化合物 2 mol 当たりに対し 1 mol を超える量の前記 2 官能のエポキシ化合物と、を反応させた反応体 R であり、且つ前記重合体は、前記ジカルボン酸と前記反応体 R とが重合されてなり、

前記重合体中において下記一般式 (1) における A¹ および A² に相当する位置以外の部分に結合しているロジンエステル基と、前記重合体に結合していない未反応ロジン化合物との総量の、前記ロジン化合物と前記 2 官能のエポキシ化合物との総量に対する比を、前記ロジンエステル基が結合前に有していたカルボキシル基および前記未反応ロジン化合物が有するカルボキシル基に由来する酸価に換算したとき 0.5 mg KOH/g 以下であるトナー用ポリエステル樹脂組成物である。

40

【0008】

【化 1】



【0009】

10

(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。 A^1 および A^2 はロジンエステル基を表す。)

【0010】

請求項2に係る発明は、

前記一般式(1)で表わされるロジンジオールは、ロジン化合物と2官能のエポキシ化合物とを2:1.01乃至2:1.2のモル比で反応させた反応体 R' であり、

20

且つ前記重合体は、前記ジカルボン酸と前記反応体 R' とが重合されてなる請求項1に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物である。

請求項3に係る発明は、

ジカルボン酸と、ロジン化合物と、前記ロジン化合物2mol当たりに対し1molを超える量の後述の一般式(1')で表される2官能のエポキシ化合物と、の重合体であり、

前記重合体中において下記一般式(1')におけるエポキシ基が開環した開環エポキシ基における L^2 および L^3 の基以外の部分に結合しているロジンエステル基と、前記重合体に結合していない未反応ロジン化合物との総量の、前記ロジン化合物と前記2官能のエポキシ化合物との総量に対する比を、前記ロジンエステル基が結合前に有していたカルボキシ基および前記未反応ロジン化合物が有するカルボキシ基に由来する酸価に換算したとき0.5mg KOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂組成物である。

30

請求項4に係る発明は、

前記重合体における前記ロジン化合物と前記2官能のエポキシ化合物とのモル比が2:1.01乃至2:1.2であり、

且つ前記重合体は、前記ロジン化合物及び前記2官能のエポキシ化合物を前記モル比で反応させた反応体と、前記ジカルボン酸と、が重合されてなる請求項3に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物である。

【0011】

請求項5に係る発明は、

40

重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n とから求められる分子量分布(M_w/M_n)が1.2以上である請求項1~請求項4の何れか1項に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物である。

【0012】

請求項6に係る発明は、

請求項1~請求項5の何れか1項に記載のトナー用ポリエステル樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナーである。

【0013】

請求項7に係る発明は、

請求項6に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤である。

50

【 0 0 1 4 】

請求項 8 に係る発明は、
請求項 6 に記載の静電荷像現像用トナーを収納し、
画像形成装置に着脱されるトナーカートリッジである。

【 0 0 1 5 】

請求項 9 に係る発明は、
請求項 7 に記載の静電荷像現像剤を収納し、
像保持体の表面に形成された静電荷像を前記静電荷像現像剤により現像してトナー像を
形成する現像装置を備え、
画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジである。

10

【 0 0 1 6 】

請求項 1 0 に係る発明は、
像保持体と、
前記像保持体の表面を帯電する帯電装置と、
前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成装置と、
請求項 7 に記載の静電荷像現像剤を収納し、前記静電荷像現像剤により前記静電荷像を
現像してトナー像を形成する現像装置と、
前記トナー像を記録媒体に転写する転写装置と、
前記記録媒体に前記トナー像を定着する定着装置と、
を備える画像形成装置である。

20

【 0 0 1 7 】

請求項 1 1 に係る発明は、
像保持体の表面を帯電する帯電工程と、
前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、
請求項 7 に記載の静電荷像現像剤により前記静電荷像を現像してトナー像を形成する現
像工程と、
前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、
前記記録媒体に前記トナー像を定着する定着工程と、
を有する画像形成方法である。

【 発明の効果 】

30

【 0 0 1 8 】

請求項 1 に係る発明によれば、ジカルボン酸および一般式 (1) で表されるロジンジオール
のみの重合体である場合に比べて、広い定着ラチチュードが得られるトナー用ポリエス
テル樹脂組成物が得られる。

請求項 2 に係る発明によれば、一般式 (1) で表わされるロジンジオールが、ロジン化
合物と 2 官能のエポキシ化合物とを 2 : 1 . 0 0 のモル比で反応させた反応体であり、且
つ前記重合体が、前記ジカルボン酸と前記反応体とが重合されてなる場合に比べて、広い
定着ラチチュードが得られるトナー用ポリエステル樹脂組成物が得られる。

請求項 5 に係る発明によれば、分子量分布 (M_w / M_n) が 1.2 以上でない場合に比べ
て、広い定着ラチチュードが得られるトナー用ポリエステル樹脂組成物が得られる。

40

【 0 0 1 9 】

請求項 6 に係る発明によれば、ジカルボン酸および一般式 (1) で表されるロジンジオ
ールのみの重合体であるポリエステルを含む場合に比べて、広い定着ラチチュードが得ら
れる静電荷像現像用トナーが得られる。

請求項 7 に係る発明によれば、ジカルボン酸および一般式 (1) で表されるロジンジオ
ールのみの重合体であるポリエステルを含むトナーを含有する場合に比べて、広い定着ラ
チチュードが得られる静電荷像現像剤が得られる。

請求項 8 ~ 1 1 に係る発明によればジカルボン酸および一般式 (1) で表されるロジン
ジオールのみの重合体であるポリエステルを含むトナーを用いる場合に比べて、定着性に
優れたトナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置および画像形成方法が

50

得られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】本実施形態に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】本実施形態に係るプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

〔トナー用ポリエステル樹脂組成物〕

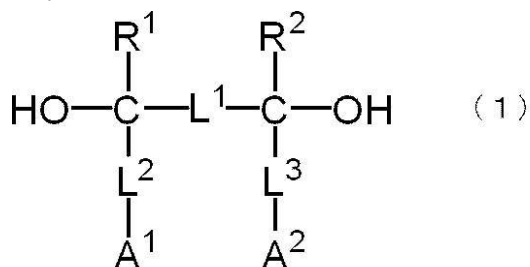
10

本実施形態に係るトナー用ポリエステル樹脂組成物（以下単に「トナー用ポリエステル」とも称す）は、ジカルボン酸と、下記一般式（1）で表されるロジンジオールと、2官能のエポキシ化合物と、の重合体である。

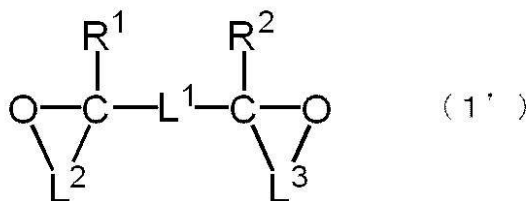
また、本実施形態に係る別の態様のトナー用ポリエステルは、ジカルボン酸と、ロジン化合物と、前記ロジン化合物 2 mol 当たりに対し 1 mol を超える量の下記一般式（1'）で表される 2 官能のエポキシ化合物と、の重合体である。

【 0 0 2 3 】

【化 2】



20



30

【 0 0 2 4 】

（一般式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。 A^1 および A^2 はロジンエステル基を表す。

40

一般式（1'）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。

【 0 0 2 5 】

本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、上記の構成とすることによって、広い定着

50

ラチチュードが得られる。

この理由は定かではないが、以下に示す理由によるものと考えられる。

【 0 0 2 6 】

本実施形態のポリエステルはジカルボン酸と前記一般式 (1) で表されるロジンジオールとの重縮合体であって、且つ 2 官能のエポキシ化合物により架橋重合された重合体である。2 官能のエポキシ化合物によって架橋されていることにより、様々な分子量の重合体が含まれた分子量分布の広いポリエステルが得られるものと考えられ、低分子量のものや高分子量のものを含むことによって、低温オフセットおよび高温オフセットが抑制されるものと考えられる。尚、ここでオフセットとは、定着ローラ等の定着用部材にトナー像からトナーが転移する現象をいい、低温オフセットとは、トナー像のトナーが十分に熱せられずに起こるオフセットをいう。また、高温オフセットとは、トナー像のトナーが過加熱されて起こるオフセットをいう。

10

その結果、低温オフセットおよび高温オフセットが抑制されるために、上記の構成を有さないトナー用ポリエステルに比べ、広い定着ラチチュードが得られるものと推察される。

【 0 0 2 7 】

また、架橋剤として 2 官能のエポキシ化合物を用いることで、他の架橋剤を用いた場合に比べ広い定着ラチチュードが得られるのは、以下に示す理由によるものと考えられる。

ロジンジオールの合成が終了した段階で、反応容器内には未反応の 2 官能エポキシ化合物と、方末端のみがロジン化合物と反応した 1 官能エポキシ化合物が存在する。1 官能のエポキシ化合物は架橋剤としてではなく、分子鎖の成長を止める抑止剤としての働きをする。そのため、分子量分布がより広い樹脂が得られ、定着ラチチュードが広がるものと考えられる。

20

【 0 0 2 8 】

また本実施形態のポリエステルは、分子量分布の広いポリエステルとするために低分子量のものや高分子量のものなど複数の樹脂を混ぜて用いる必要がないか、または複数の樹脂を混ぜて用いる場合であっても混合される樹脂の量を低減し得るため、トナーの生産性が向上する。

【 0 0 2 9 】

尚、本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、まずロジン化合物と過剰量の 2 官能のエポキシ化合物とを反応させて、一般式 (1) で表されるロジンジオールと残存した 2 官能エポキシ化合物との混合物を得、その後この混合物とジカルボン酸を重合することで得られる重合体であることが好ましい。

30

【 0 0 3 0 】

ロジンジオールの合成の際に、過剰量の 2 官能エポキシ化合物を添加して合成されることで、さらに広い定着ラチチュードが得られる。

上記構成とすることでさらに広い定着ラチチュードが得られるのは、以下に示す理由によるものと考えられる。ロジンジオールの合成が終了した段階で、反応容器内には未反応の 2 官能エポキシ化合物と、方末端のみがロジン化合物と反応した 1 官能エポキシ化合物が存在する。1 官能のエポキシ化合物は架橋剤としてではなく、分子鎖の成長を止める抑止剤としての働きをする。そのため、分子量分布がより広い樹脂が得られ、定着ラチチュードが広がるものと考えられる。

40

【 0 0 3 1 】

- ロジン化合物と 2 官能エポキシ化合物との比 -

尚、一般式 (1) で表されるロジンジオールを合成する際に用いるロジン化合物と 2 官能エポキシ化合物との比は、2 mol のロジン化合物に対し、2 官能のエポキシ化合物 1 . 0 1 mol 以上 1 . 2 mol 以下の範囲であることが好ましい。更には、2 官能のエポキシ化合物 1 . 0 3 mol 以上 1 . 1 5 mol 以下がより好ましく、1 . 0 5 mol 以上 1 . 1 mol 以下が更に好ましい。

2 mol のロジン化合物に対する 2 官能エポキシ化合物の比が 1 . 0 1 mol 以上であ

50

ることにより広い定着ラチチュードが得られ、一方 1 . 2 m o l 以下であることにより架橋が過度に進行して樹脂のガラス転移温度がトナー化に適した範囲を超えることが抑制される。

【 0 0 3 2 】

但し、本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、ロジン化合物と過剰でない 2 官能のエポキシ化合物とを反応させて一般式 (1) で表されるロジンジオールを得、その後架橋剤となる 2 官能のエポキシ化合物とジカルボン酸とを混合して重合することで得たものであってもよい。

【 0 0 3 3 】

- 分子量分布 (M_w / M_n) -

10

本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n とから求められる分子量分布 (M_w / M_n) が 1.2 以上であることが好ましく、更には 1.2 . 5 以上 2.0 以下がより好ましく、1.4 以上 1.8 以下が更に好ましい。

分子量分布が 1.2 以上であることにより広い定着ラチチュードが得られる。

【 0 0 3 4 】

尚、重量平均分子量 M_w および数平均分子量 M_n の測定は、「HLC - 8120GPC、SC - 8020 (東ソー (株) 製 6 . 0 mm I D × 15 cm)」を 2 本用い、溶離液として THF (テトラヒドロフラン) を用いて行った。実験条件としては、試料濃度 0 . 5 %、流速 0 . 6 ml / min、サンプル注入量 10 μ l、測定温度 40 、RI 検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー (株) 製「Polystyrene 標準試料 TSK standard」: 「A - 500」、「F - 1」、「F - 10」、「F - 80」、「F - 380」、「A - 2500」、「F - 4」、「F - 40」、「F - 128」、「F - 700」の 10 サンプルから作製した。

20

【 0 0 3 5 】

以下、本実施形態に係るトナー用ポリエステルを詳細に説明する。

【 0 0 3 6 】

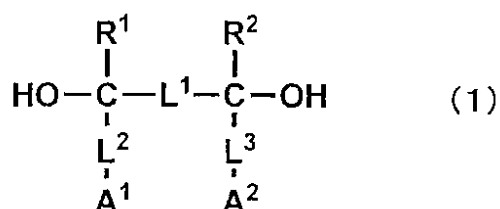
(ロジンジオール)

本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、下記一般式 (1) で表されるロジンジオールが重合に用いられる。

【 0 0 3 7 】

30

【化 3】



【 0 0 3 8 】

40

一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素、またはメチル基を表す。 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルホニル基、置換基を有してもよい鎖状アルキレン基、置換基を有してもよい環状アルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 L^1 と L^2 または L^1 と L^3 で環を形成してもよい。 A^1 および A^2 はロジンエステル基を表す。

【 0 0 3 9 】

L^1 、 L^2 および L^3 で表される鎖状アルキレン基としては、例えば、炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

50

L^1 、 L^2 および L^3 で表される環状アルキレン基としては、例えば、炭素数 3 以上 7 以下の環状アルキレン基が挙げられる。

【0041】

L^1 、 L^2 および L^3 で表されるアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基が挙げられる。

【0042】

鎖状アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基の置換基の例としては、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、アリール基などが挙げられ、直鎖、分岐または環状のアルキル基が望ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

【0043】

一般式(1)で表されるロジンジオールは、1分子中に2個のロジンエステル基を含有する。

なお、本実施形態において、ロジンエステル基とは、ロジンに含まれるカルボキシル基から水素原子を除いた残基をいう。

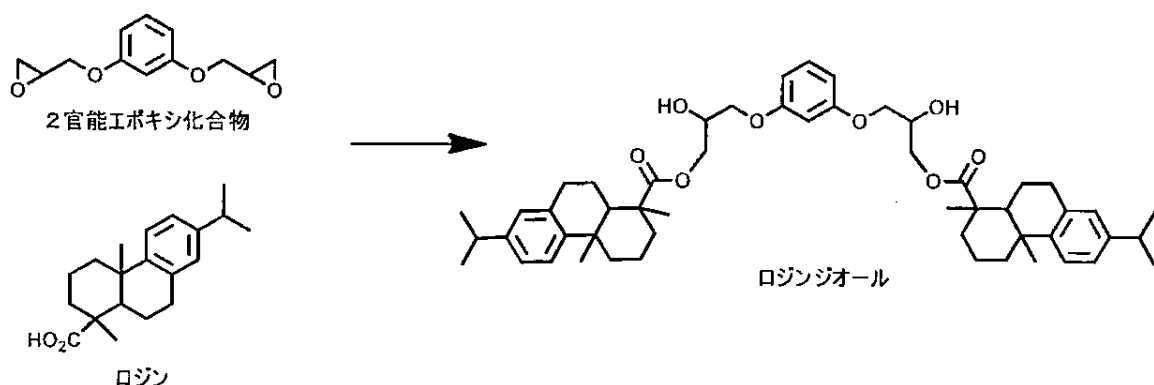
【0044】

一般式(1)で表されるロジンジオールは公知の方法によって合成することができ、例えば、ロジンと2官能エポキシ化合物との反応により合成される。

以下に、ロジンジオールの合成スキームを一例として示す。

【0045】

【化4】



【0046】

2官能エポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を2個含むものであり、芳香族系ジオールのジグリシジルエーテル、芳香族系ジカルボン酸のジグリシジルエーテル、脂肪族系ジオールのジグリシジルエーテル、脂環式ジオールのジグリシジルエーテル、脂環式エポキシド等が挙げられる。

【0047】

芳香族系ジオールのジグリシジルエーテルの代表例としては、芳香族ジオール成分としてビスフェノールA、ビスフェノールAのポリアルキレンオキシサイド付加物等のビスフェノールAの誘導体類、ビスフェノールF、ビスフェノールFのポリアルキレンオキシサイド付加物等のビスフェノールFの誘導体類、ビスフェノールS、ビスフェノールSのポリアルキレンオキシサイド付加物等のビスフェノールSの誘導体類、レソルシノール、*t*-ブチルカテコール、ピフェノールなどが挙げられる。

【0048】

芳香族系ジカルボン酸のジグリシジルエーテルの代表例としては、芳香族ジカルボン酸

成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などが挙げられる。

【0049】

脂肪族系ジオールのジグリシジルエーテルの代表例としては、脂肪族ジオール成分としてエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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などが挙げられる。

【0050】

脂環式ジオールのジグリシジルエーテルの代表例としては、脂環式ジオール成分として水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのポリアルキレンオキサイド付加物等の水添ビスフェノールAの誘導体類、シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

10

【0051】

脂環式エポキシドの代表例としては、リモネンジオキサイドが挙げられる。

【0052】

上記エポキシ基含有化合物は、例えば、ジオール成分とエピハロヒドリンの反応で得られるが、その量比によって重縮合させて、高分子量化してもよい。

【0053】

ロジンと2官能エポキシ化合物との反応は、主としてロジンのカルボキシル基と2官能エポキシ化合物のエポキシ基との開環反応により進む。その際、反応温度としては両構成成分の溶融温度以上、または混合が実現される温度であることが望ましく、具体的には60以上200以下の範囲が一般的である。反応に際し、エポキシ基の開環反応を促進する触媒を加えてもよい。

20

【0054】

触媒としては、エチレンジアミン、トリメチルアミン、2-メチルイミダゾールなどのアミン類、トリエチルアンモニウムブロマイド、トリエチルアンモニウムクロライド、ブチルトリメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィンなどを挙げられる。

【0055】

反応は種々の方法で行われ、例えば、一般的には回分式の場合は冷却管、攪拌装置、不活性ガス導入口、温度計等を備えた加熱する機能を有するフラスコにロジンと2官能エポキシ化合物を仕込み、加熱溶融し反応物をサンプリングすることによって反応進行を追跡する。反応の進行度は主として酸価の低下によって確認し、化学量論的な反応終点またはその近くに到達した時点をもって反応を完結する。

30

【0056】

ロジンと2官能エポキシ化合物との反応比率は特に制限はないが、ロジンと2官能エポキシ化合物のモル比は、2官能エポキシ化合物1モルに対してロジンを1.5モル以上2.5モル以下の範囲で反応させるのが望ましい。

【0057】

本実施形態で用いるロジンとは、樹木から得られる樹脂酸の総称であり、主成分は3環性ジテルペン類の1種であるアビエチン酸とその異性体類を含む天然物由来の物質である。具体的な成分としては、例えば、アビエチン酸の他にパラストリン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸などがあり、本実施形態で用いるロジンはこれらの混合物である。ロジンは採取方法による分類では、原料をパルプとするトールロジン、原料を生松脂とするガムロジン、および原料を松の切り株とするウッドロジンの3種に大別される。

40

本実施形態で用いるロジンは入手が容易であることからガムロジンやトールロジンが望ましい。これらのロジン類は精製することが望ましく、未精製のロジン類から樹脂酸の過酸化物から生起したと考えられる高分子量物や、未精製のロジン類に含まれていた不ケン化物を除去することにより精製ロジンが得られる。精製方法は特に限定されず、公知の各

50

種精製方法を選択してもよい。具体的には蒸留、再結晶、抽出等の方法が挙げられる。工業的には蒸留による精製を行うことが望ましい。蒸留は、通常、200 以上300 以下、6.67 kPa以下の圧力で蒸留時間を考慮して選択される。再結晶は、例えば、未精製ロジンを良溶媒に溶解し、ついで溶媒を留去して濃厚な溶液とし、この溶液に貧溶媒を添加することにより行う。良溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロホルムなどの塩素化炭化水素類、低級アルコール等のアルコール類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどの酢酸エステル類等が挙げられ、貧溶媒としてはn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、イソオクタン等の炭化水素系溶媒が挙げられる。抽出は、例えば、アルカリ水を用いて未精製のロジンをアルカリ水溶液となし、これに含まれる不溶性の不ケン化物を、有機溶媒を用いて抽出したのち、水層を中和することによって精製ロジンを得る方法である。

10

【0058】

本実施形態のロジンは、不均化ロジンでも良い。不均化ロジンとは、主成分としてアビエチン酸を含むロジンを不均化触媒の存在下で高温加熱することによって、分子内の不安定な共役二重結合を消失させたもので、主成分として、デヒドロアビエチン酸とジヒドロアビエチン酸との混合物である。

不均化触媒としては、パラジウムカーボン、ロジウムカーボン、白金カーボンなどの保持触媒、ニッケル、白金等の金属粉末、ヨウ素、ヨウ化鉄等のヨウ化物、リン系化合物等の各種公知のものが挙げられる。該触媒の使用量はロジンに対して通常0.01質量%以上5質量%以下、望ましくは0.01質量%以上1質量%以下であり、反応温度は100 以上300 以下、望ましくは150 以上290 以下である。なおデヒドロアビエチン酸量を制御する方法としては例えば、不均化ロジンからエタノールアミン塩として結晶化する方法(J. Org. Chem., 31, 4246 (1996))により単離したデヒドロアビエチン酸を上述の範囲となるように添加しても良い。

20

【0059】

本実施形態のロジンは水素化ロジンでも良い。水素化ロジンとは、主成分としてテトラヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸を含み、公知の水素化反応により分子内の不安定な共役二重結合を消失させて得られる。水素化反応は水素化触媒の存在下に通常10 Kg/cm²以上200 Kg/cm²以下、望ましくは50 Kg/cm²以上150 Kg/cm²以下の水素加圧下で、未精製ロジンを加熱することにより行なう。水素化触媒としては、パラジウムカーボン、ロジウムカーボン、白金カーボンなどの保持触媒、ニッケル、白金等の金属粉末、ヨウ素、ヨウ化鉄等のヨウ化物等の各種公知のものを例示しうる。該触媒の使用量は、ロジンに対して通常0.01質量%以上5質量%以下、望ましくは0.01質量%以上1.0質量%以下であり、反応温度は100 以上300 以下、望ましくは150 以上290 以下である。

30

これらの不均化ロジン、水素化ロジンは、不均化处理、または水素化处理の前後において、上記精製工程を設けても良い。

【0060】

また、本実施形態のロジンはロジンを重合して得られる重合ロジン、ロジンに不飽和カルボン酸を付加させた不飽和カルボン酸変性ロジン、フェノール変性ロジンでも良い。なお、不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。当該不飽和カルボン酸変性ロジンは、原料ロジン100重量部に対し、不飽和カルボン酸を通常1質量部以上30質量部以下程度用いて変性したものである。

40

【0061】

本実施形態におけるロジンは上記ロジンのうち精製ロジン、不均化ロジン、水素化ロジンが望ましく、これらを単独で用いても、いずれかの混合物でも良い。

【0062】

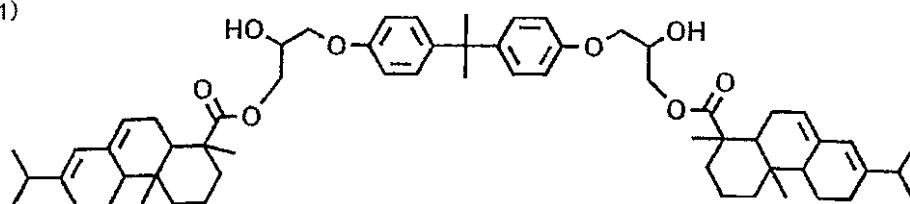
以下に、本実施形態で好適に用いうる一般式(1)で表されるロジンジオールの例示化合物を示すが、これらに限定されるものではない。

50

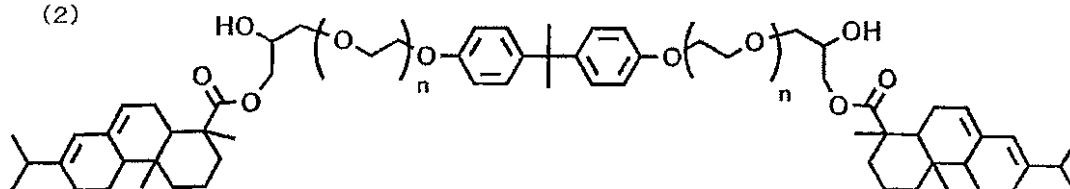
【 0 0 6 3 】

【 化 5 】

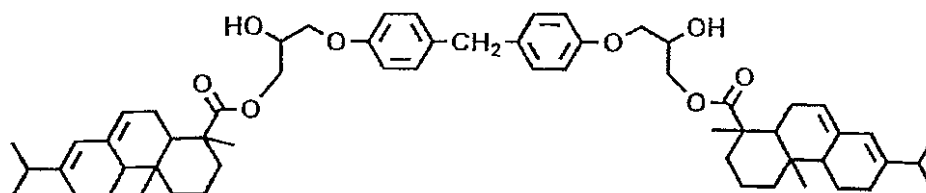
(1)



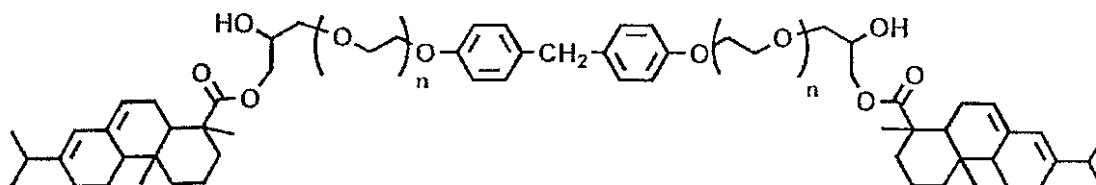
(2)



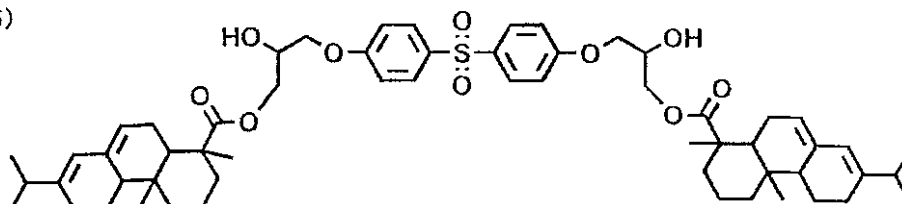
(3)



(4)



(5)



【 0 0 6 4 】

10

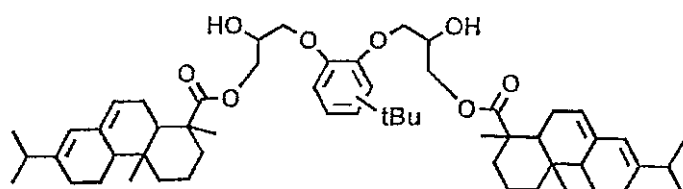
20

30

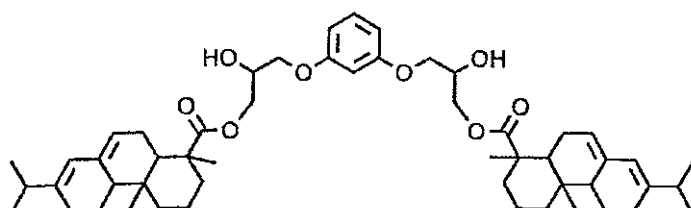
40

【化 6】

(6)

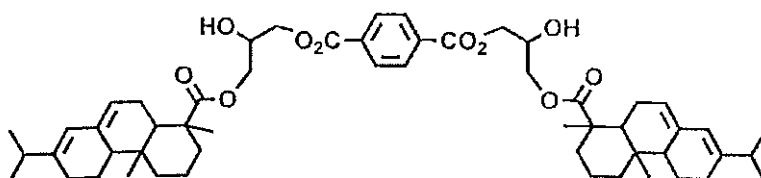


(7)

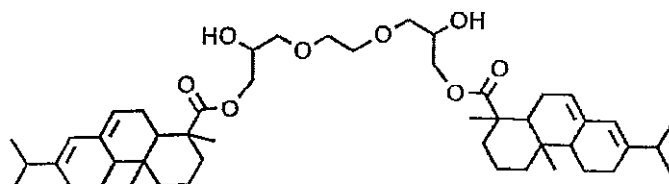


10

(8)

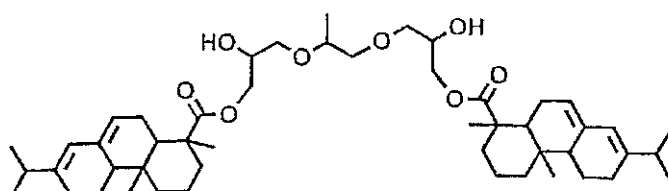


(9)



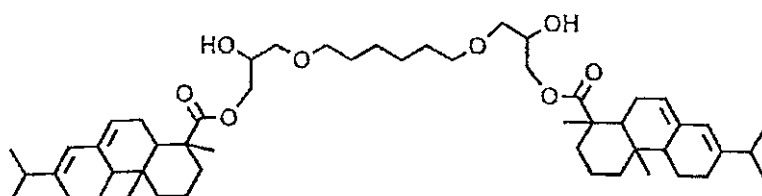
20

(10)

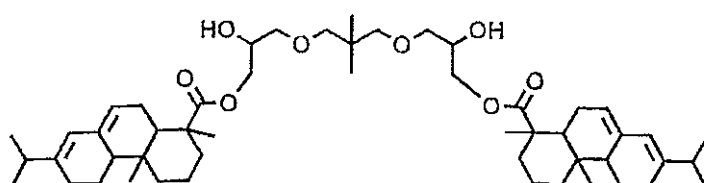


30

(12)



(13)

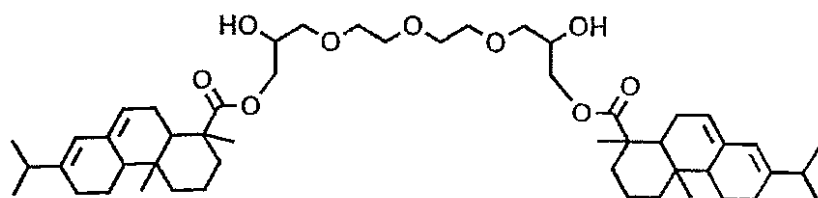


40

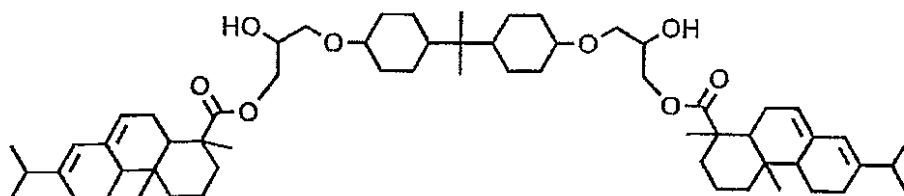
【 0 0 6 5 】

【化 7】

(14)

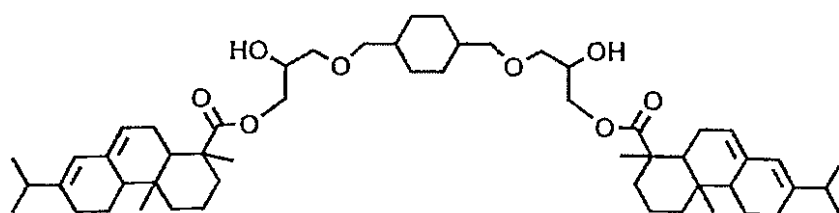


(15)



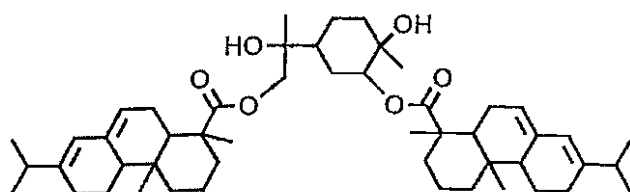
10

(16)

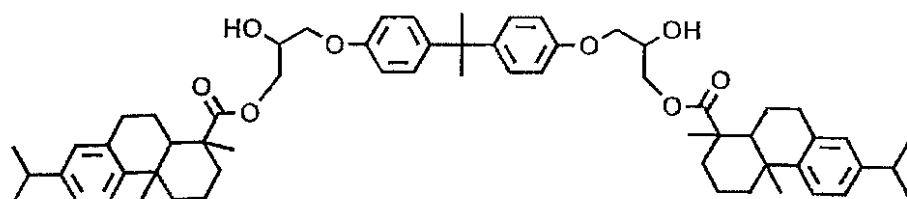


20

(17)

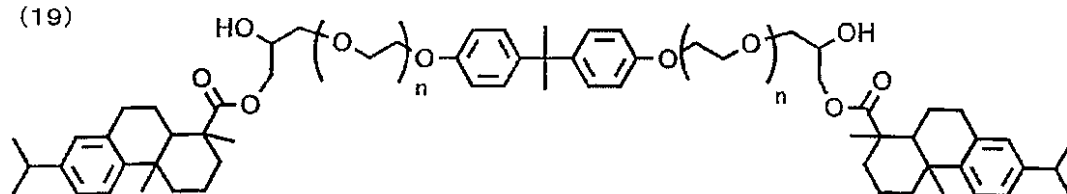


(18)



30

(19)

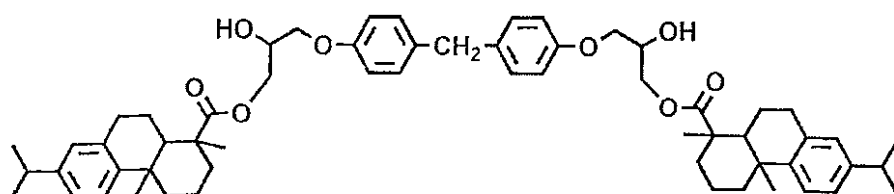


40

【 0 0 6 6 】

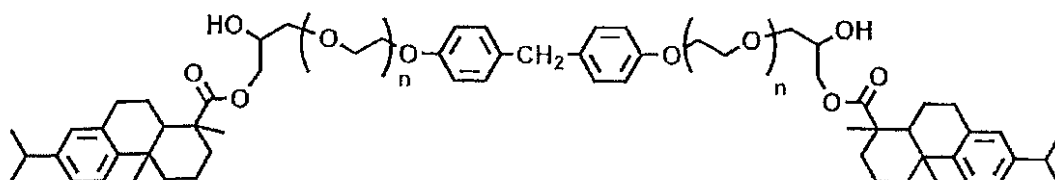
【化 8】

(20)



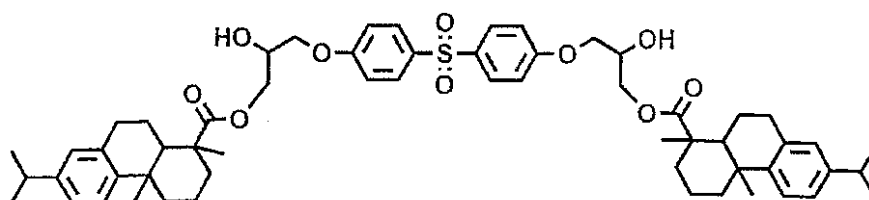
(21)

10



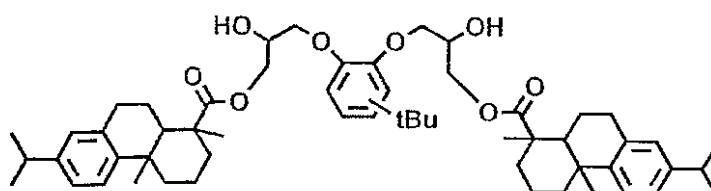
(22)

20

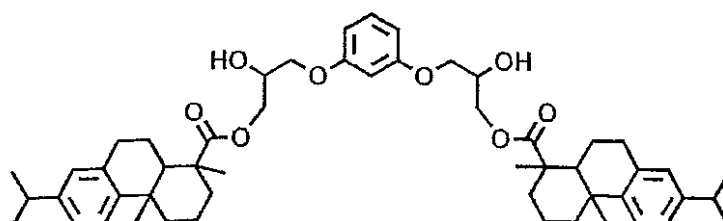


(23)

30

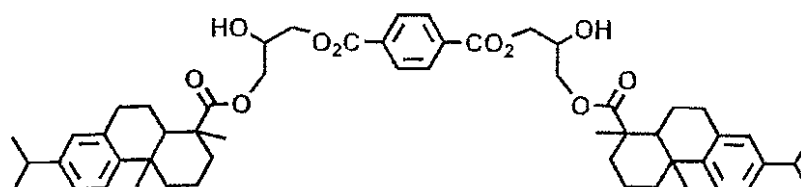


(24)



(25)

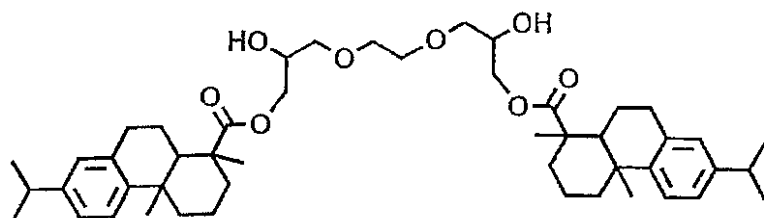
40



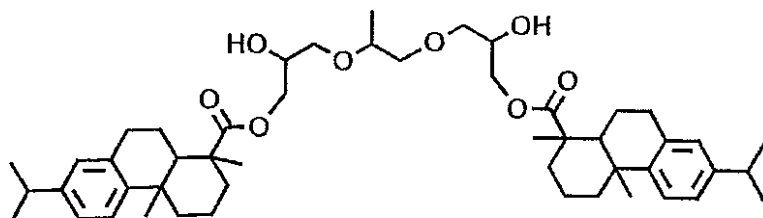
【 0 0 6 7 】

【化 9】

(26)

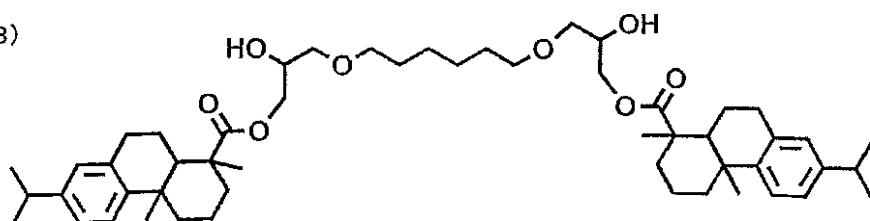


(27)



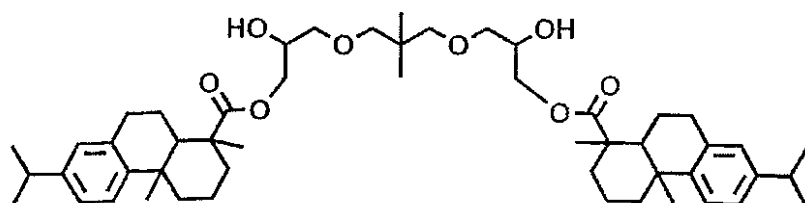
10

(28)

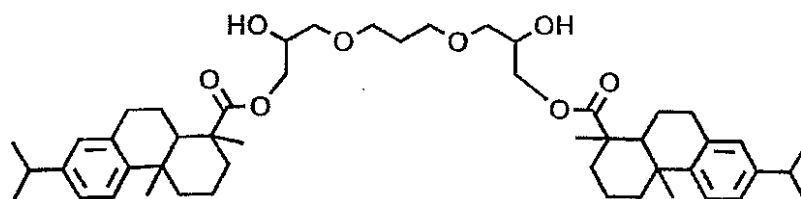


20

(29)

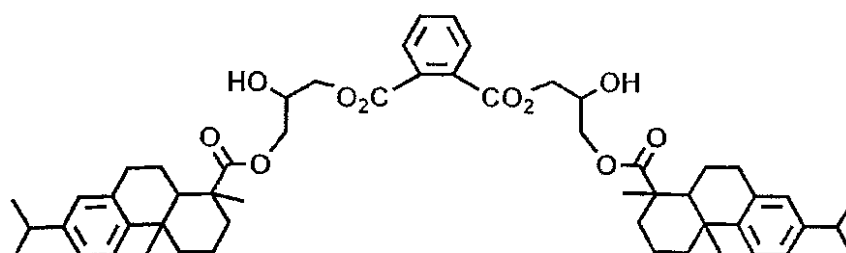


(30)



30

(31)

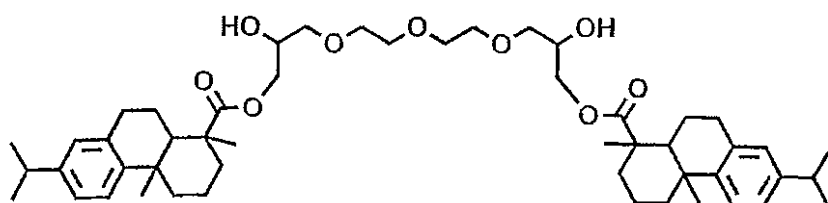


40

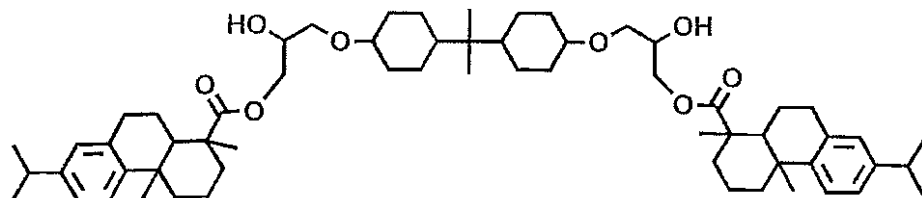
【 0 0 6 8 】

【化 1 0】

(32)

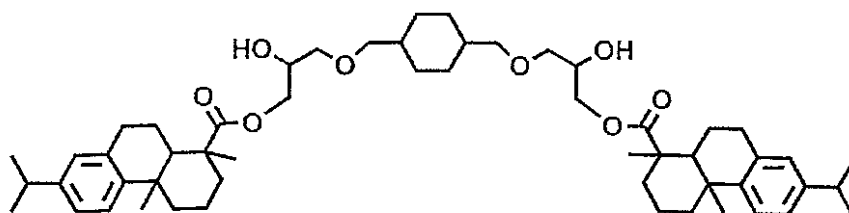


(33)



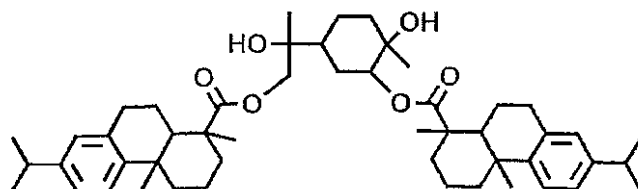
10

(34)



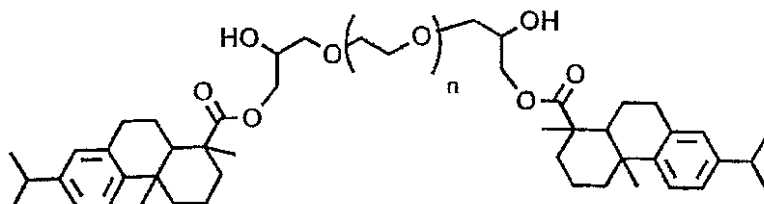
20

(35)

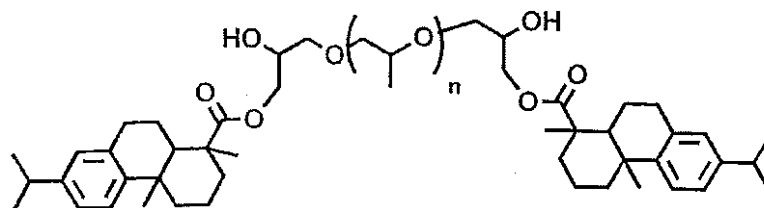


30

(36)



(37)

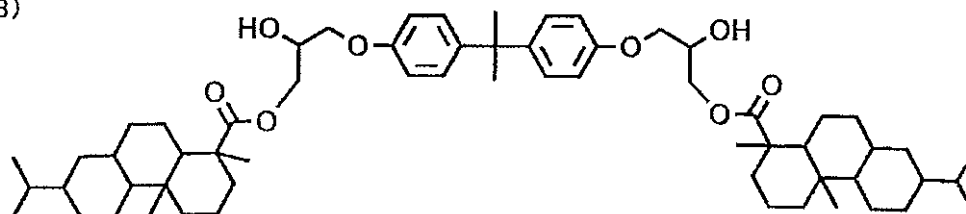


40

【 0 0 6 9】

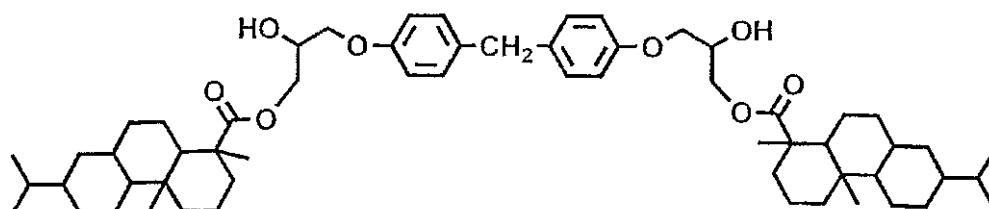
【化 1 1】

(38)

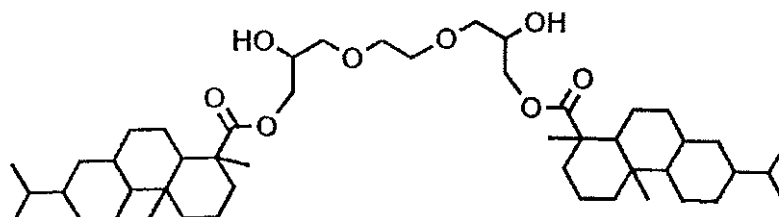


10

(39)

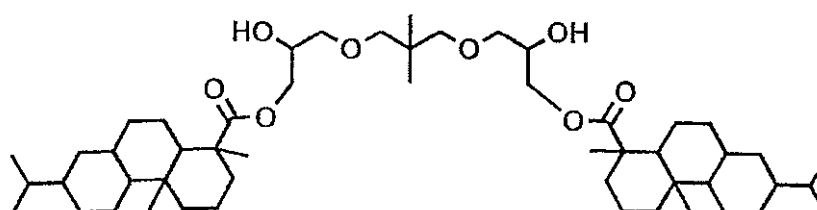


(40)



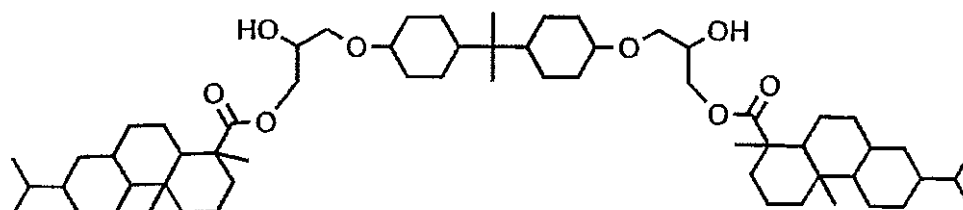
20

(41)



30

(42)



40

【 0 0 7 0 】

なお、上記ロジンジオールの例示化合物において、 n は 1 以上の整数を表す。

【 0 0 7 1 】

本実施形態においては、アルコール成分として、上記一般式 (1) で表されるロジンジオール以外のアルコールを併用してもよい。上記一般式 (1) で表されるロジンジオール

50

の含有量は、トナーの熱保管性および低温定着性の観点から、アルコール成分中10モル%以上100モル%以下が望ましく、20モル%以上90モル%以下がより望ましい。

【0072】

ロジンジオール以外のアルコールとして、脂肪族ジオールおよび芳香族ジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種を、トナー性能を落とさない範囲で用いてもよい。

脂肪族ジオールとして、具体的には、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオール、ダイマージオール、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパノエート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリブロピレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

芳香族ジオールとしては、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールAブチレンオキサイド付加物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

【0073】

(2官能エポキシ化合物)

本実施形態では、架橋剤として2官能エポキシ化合物が重合に用いられる。

【0074】

尚、本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、まずロジン化合物と過剰量の2官能のエポキシ化合物とを反応させて、一般式(1)で表されるロジンジオールと残存した2官能エポキシ化合物との混合物を得、その後この混合物とジカルボン酸を重合することで得られる重合体であることが好ましい。

【0075】

2官能エポキシ化合物としては、1分子中にエポキシ基を2個含むものであり、前記ロジンジオールの説明において列挙されたもの、即ち芳香族系ジオールのジグリシジルエーテル、芳香族系ジカルボン酸のジグリシジルエーテル、脂肪族系ジオールのジグリシジルエーテル、脂環式ジオールのジグリシジルエーテル、脂環式エポキシド等が挙げられる。

【0076】

本実施形態において、ジカルボン酸とジオールとの縮合物に対する2官能エポキシ化合物の添加量としては、1mol%以上4mol%以下が好ましく、2mol%以上3mol%以下が更に好ましい。

【0077】

(ジカルボン酸)

ジカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものが挙げられる。具体的には、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、分岐鎖を有する炭素数1以上20以下のアルキルコハク酸、分岐鎖を有する炭素数1以上20以下のアルケニル基を有するアルケニルコハク酸等の脂肪

族ジカルボン酸；それらの酸の無水物および、それらの酸のアルキル（炭素数 1 以上 3 以下）エステル等が挙げられる。

これらの中では、トナーの耐久性、定着性および着色剤の分散性の観点から芳香族カルボン酸化合物が望ましい。

【0078】

また、ジカルボン酸成分は、上記ジカルボン酸成分の中でも、少なくとも 1 種の不飽和ジカルボン酸を含むものが望ましい。

ジカルボン酸成分が少なくとも 1 種の不飽和ジカルボン酸を含むことによって、本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、重量平均分子量（ M_w ）が 40000 以上 150000 以下であり、分子量分布（ M_w / M_n ）が 1.2 以上 2.5 以下であるものとなり易い傾向にある。

10

これは、不飽和ジカルボン酸の不飽和基を起点としたラジカル重合が、重縮合反応と並行して進行するため、合成されたトナー用ポリエステルが 3 次元架橋形態となる傾向にあるためと考えられる。

【0079】

ここで、不飽和ジカルボン酸とは、1 分子中に少なくとも 1 個の不飽和基を有する化合物を示しており、この化合物は、酸無水物であってもよい。

具体的には、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およびトラウマチン酸などが挙げられ、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびイタコン酸が望ましく、フマル酸、マレイン酸および無水マレイン酸がより望ましい。

20

不飽和ジカルボン酸としてフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびイタコン酸を用いた場合、他の不飽和ジカルボン酸に比べてガラス転移温度を高くする傾向にあるので、熱保管性と共に低温定着性が実現され易いと考えられる。

【0080】

ジカルボン酸成分は、製造安定性の観点から、不飽和ジカルボン酸成分と、不飽和ジカルボン酸以外のジカルボン酸とを併用することがよい。

不飽和ジカルボン酸のジカルボン酸成分中の含有量は、カルボン酸成分中、5 モル%以上 80 モル%以下がよく、10 モル%以上 70 モル%以下が望ましく、25 モル%以上 60 モル%以下がより望ましい。

30

【0081】

（トナー用ポリエステルの作製）

本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、ジカルボン酸、一般式（1）で表されるロジンジオール、および 2 官能エポキシ化合物を原料として、公知慣用の製造方法によって調製される。尚、上記 2 官能エポキシ化合物は、一般式（1）で表されるロジンジオールを合成する際に、過剰量の 2 官能のエポキシ化合物を添加することで、予め添加しておくことが好ましい。

【0082】

反応方法としては、エステル交換反応または直接エステル化反応のいずれも適用される。また、加圧して反応温度を高くする方法、減圧法または常圧下で不活性ガスを流す方法によって重縮合を促進してもよい。上記反応によつては、アンチモン、チタン、スズ、亜鉛、アルミニウムおよびマンガンより選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物等、公知慣用の反応触媒が用いられ、反応が促進されてもよい。これら反応触媒の添加量は酸成分とアルコール成分の総量 100 質量部に対して、0.01 質量部以上 1.5 質量部以下が望ましく、0.05 質量部以上 1.0 質量部以下がより望ましい。反応温度は 180 以上 300 以下の温度で行うことがよい。

40

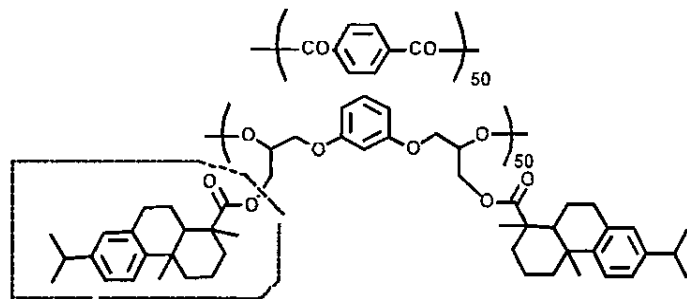
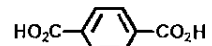
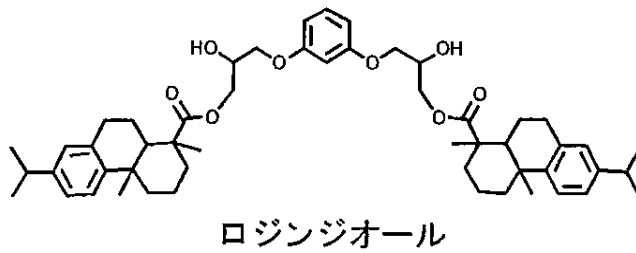
以下に、一般式（1）で表されるロジンジオールとジカルボン酸成分との反応スキームの一例を示す。

なお、ポリエステルを表す構造式のうち、点線で囲まれた部分が本実施形態に係るロジンエステル基に該当する。

50

【 0 0 8 3 】

【 化 1 2 】



ポリエステル樹脂

10

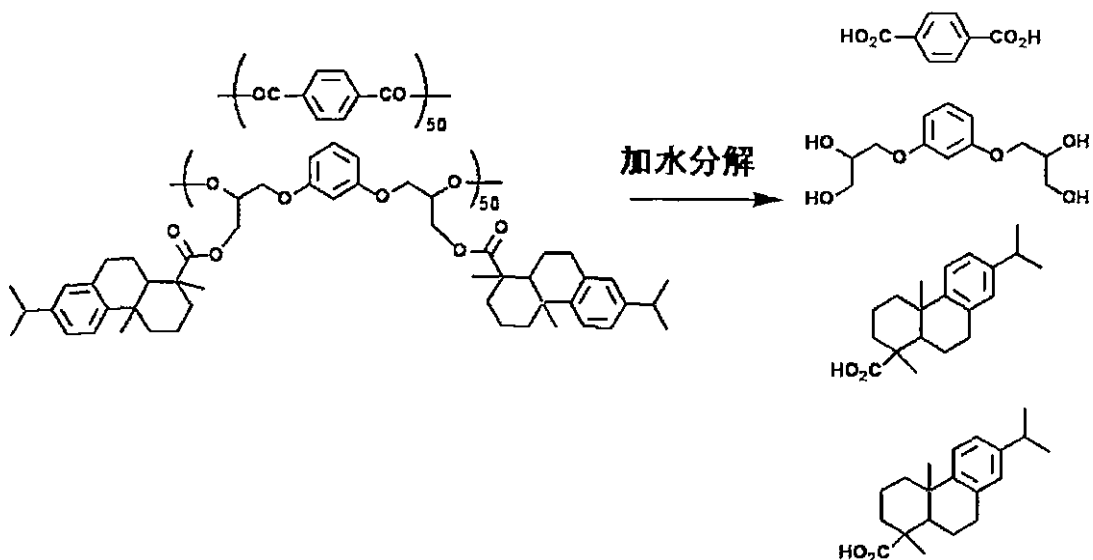
20

【 0 0 8 4 】

なお、本実施形態に係るトナー用ポリエステルを加水分解すると、下記モノマーに分解する。ポリエステルはジカルボン酸とジオールの 1 : 1 縮合物なので、分解物から樹脂の構成成分が推定される。

【 0 0 8 5 】

【 化 1 3 】



30

40

【 0 0 8 6 】

(トナー用ポリエステルの特性)

本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、重量平均分子量 (Mw) が 40000 以上 150000 以下であることが望ましく、45000 以上 100000 以下よりが望ましく、50000 以上 90000 以下がさらに望ましい。

重量平均分子量は、熱保管性の観点から、40000 以上であることがよい。

また、重量平均分子量は、低温定着性の観点から、150000 以下であることがよい

50

。

【0087】

数平均分子量 (M_n) は、上記観点から、2000以上7000以下がよく、3000以上6500以下が望ましく、3500以上6000以下がより望ましい。

【0088】

軟化温度は、トナーの定着性、保存性、および耐久性の観点から、80以上160以下が望ましく、90以上150以下がより望ましい。

軟化温度の測定は、高化式フローテスター CFT-500 (島津製作所社製) を用い、ダイスの細孔の径を0.5 mm、加圧荷重を0.98 MPa (10 Kg/cm^2)、昇温速度を1 / 分とした条件下で、 1 cm^3 の試料を熔融流出させたときの流出開始点から終了点の高さの1/2に相当する温度 (FT 1/2 降下温度) として求めた。

10

【0089】

ガラス転移温度は、定着性、保存性、および耐久性の観点から、35以上80以下がよく、40以上70以下が望ましい。

また、熱保管性は、ガラス転移温度が55以上で確保されと考えられる。

ガラス転移温度の測定は、「DSC-20」(セイコー電子工業(株)製) を使用し、試料10 mgを一定の昇温速度 (10 / min) で加熱して行った。

【0090】

軟化温度およびガラス転移温度は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整、または反応条件の選択により容易に調整される。

20

【0091】

酸価は、静電荷像現像用トナーの帯電性の観点から1 mg KOH / g 以上50 mg KOH / g 以下が望ましく、3 mg KOH / g 以上30 mg KOH / g 以下がより望ましい。

酸価の測定は、JIS K0070に従って行い、中和滴定法を用いて行った。即ち、適当量の試料を分取し、溶剤 (ジエチルエーテル/エタノール混合液) 100 ml、および、指示薬 (フェノールフタレイン溶液) 数滴を加え、水浴上で試料が溶けるまで十分に振り混ぜる。これに、0.1 mol / l 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬の薄い紅色が30秒間続いた時を終点とした。酸価をA、試料量をS (g)、滴定に用いた0.1 mol / l 水酸化カリウムエタノール溶液をB (ml)、fを0.1 mol / l 水酸化カリウムエタノール溶液のファクターとした時、 $A = (B \times f \times 5.611) / S$ として算出した。

30

【0092】

なお、本実施形態に係るトナー用ポリエステルは、変性されたポリエステルであってもよい。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルを包含する。

【0093】

[静電荷像現像用トナー]

本実施形態に係る静電荷像現像用トナーは、上記本実施形態に係るトナー用ポリエステルを含んで構成されている。

40

以下、本実施形態に係るトナーの詳細について説明する。

【0094】

本実施形態に係るトナーは、例えば、トナー粒子と、必要に応じて、外添剤と、を有して構成される。

【0095】

(トナー粒子)

トナー粒子について説明する。

トナー粒子は、結着樹脂と、必要に応じて、着色剤、離型剤およびその他添加剤と、を含んで構成される。

50

【0096】

- 結着樹脂 -

結着樹脂としては、非晶性樹脂が挙げられ、非晶性樹脂として上記本実施形態に係るトナー用ポリエステルが適用される。

結着樹脂としては、非晶性樹脂と共に結晶性樹脂を併用してもよい。

結着樹脂としては、上記本実施形態に係るトナー用ポリエステルと共に、当該本実施形態に係るトナー用ポリエステル以外のその他非晶性樹脂を併用してもよい。

但し、本実施形態に係るトナー用ポリエステルの含有量は、全結着樹脂100質量部に対して、70質量部以上が望ましく、90質量部以上がより望ましい。

【0097】

ここで、非晶性樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)を用いた熱分析測定において、明確な吸熱ピークではなく、階段状の吸熱変化のみを有するものであり、常温(例えば25)固体で、ガラス転移温度以上の温度において熱可塑化するものを指す。

一方、結晶性樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものをいう。

具体的には、例えば、結晶性樹脂とは、昇温速度10/minで測定した際の吸熱ピークの半値幅が10以内であることを意味し、非晶性樹脂とは、半値幅が10を超える樹脂や、明確な吸熱ピークが認められない樹脂を意味する。

【0098】

結晶性樹脂としては、結晶性ポリエステル、ポリアルキレン樹脂、長鎖アルキル(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられるが、加熱による粘度の急激な変化がより現れる点、さらに機械的強度と低温定着性との両立の観点から、結晶性ポリエステルが望ましい。

結晶性ポリエステルとしては、例えば、低温定着性を実現する観点から、脂肪族ジカルボン酸(その酸無水物および酸塩化物を含む)と脂肪族ジオールとの縮重合体であることがよい。

結晶性樹脂の含有量としては、全結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが望ましく、5質量部以上15質量部以下であることがより望ましい。

なお、本実施形態において低温定着とは、トナーを120程度以下で加熱して定着させることをいう。

【0099】

その他非晶性樹脂としては、公知の結着樹脂、例えば、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の他の樹脂が挙げられる。

【0100】

- 着色剤 -

着色剤としては、例えば、染料であっても顔料であってもかまわないが、耐光性や耐水性の観点から顔料が望ましい。

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンプール、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンプール、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、キナクリドン、ベンジシンイエロー、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド185、C.I.ピグメント・レッド238、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー74、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3等の公知の顔料を使用してもよい。

【0101】

着色剤としては、必要に応じて表面処理された着色剤を使用したり、顔料分散剤を使用

10

20

30

40

50

したりしてもよい。

着色剤の種類を選択することにより、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナー等が得られる。

【0102】

着色剤の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下の範囲が望ましい。

【0103】

- 離型剤 -

離型剤としては、例えば、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のパラフィンワックス；シリコーン樹脂；ロジン類；ライスワックス；カルナバワックス；等が挙げられる。これらの離型剤の融解温度は、50以上100以下が望ましく、60以上95以下がより望ましい。

【0104】

離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上15質量部以下が望ましく、1.0質量部以上12質量部以下がより望ましい。

離型剤の含有量が0.5質量%以上であれば、特にオイルレス定着において剥離不良の発生が防止される。離型剤の含有量が15質量%以下であれば、トナーの流動性が悪化することがなく、画質および画像形成の信頼性が向上する。

【0105】

- その他添加剤 -

帯電制御剤としては、公知のものを使用してもよいが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を用いてもよい。

【0106】

- トナー粒子の特性 -

トナー粒子は、単層構造のトナー粒子であってもよいし、芯部（コア粒子）と芯部を被覆する被覆層（シェル層）とで構成された所謂コア・シェル構造のトナー粒子であってもよい。

コア・シェル構造のトナー粒子は、例えば、結着樹脂（本実施形態に係るポリエステルおよび結晶性ポリエステル）と必要に応じて着色剤および離型剤等のその他添加剤とを含んで構成された芯部と、結着樹脂（本実施形態に係るポリエステル）を含んで構成された被覆層と、で構成されていることがよい。

【0107】

トナー粒子の体積平均粒径は、例えば2.0μm以上10μm以下であることがよく、望ましくは3.5μm以上7.0μm以下である。

なお、トナー粒子の体積平均粒径の測定法としては、分散剤として界面活性剤、望ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5質量%水溶液2ml中に、測定試料を0.5mg以上50mg以下加え、これを前記電解液100ml以上150ml以下中に添加した。この測定試料を懸濁させた電解液を超音波分散器で1分間分散処理を行い、コールターマルチサイザーII型（ベックマン・コールター社製）により、アパーチャー径が100μmのアパーチャーを用いて、粒径が2.0μm以上60μm以下の範囲の粒子の粒度分布を測定する。測定する粒子数は50,000とする。

得られた粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、小粒径側から体積累積分布を引いて、累積50%となる粒径を体積平均粒径D50vとする。

【0108】

トナー粒子の形状係数SF1は、例えば、110以上150以下であることがよく、望ましくは120以上140以下である。

ここで上記形状係数SF1は、下記式（1）により求められる。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\quad / 4) \times 100 \quad \cdots \quad \text{式(1)}$$

上記式（1）中、MLはトナー粒子の絶対最大長、Aはトナー粒子の投影面積を各々示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

なお、SF1は、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡（SEM）画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化され、例えば、以下のようにして算出される。すなわち、スライドガラス表面に散布した粒子の光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個の粒子の最大長と投影面積を求め、上記式（1）によって計算し、その平均値を求めることにより得られる。

【 0 1 1 0 】

（外添剤）

外添剤としては、例えば、無機粒子が挙げられ、該無機粒子として、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 等が挙げられる。

10

【 0 1 1 1 】

外添剤としての無機粒子の表面は、予め疎水化処理をしてもよい。疎水化処理は、例えば疎水化処理剤に無機粒子を浸漬する等して行う。疎水化処理剤は特に制限されないが、例えば、シラン系カップリング剤、シリコンオイル、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。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。

疎水化処理剤の量としては、通常、例えば、無機粒子100質量部に対して、1質量部以上10質量部程度である。

20

【 0 1 1 2 】

外添剤としては、樹脂粒子（ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）、メラミン樹脂等の樹脂粒子）、クリーニング活剤（例えば、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の粒子粉末）等も挙げられる。

【 0 1 1 3 】

外添剤の外添量としては、例えば、トナー粒子100質量部に対して0.01質量部以上5質量部以下であることがよく、望ましくは0.01質量部以上2.0質量部以下である。

【 0 1 1 4 】

（トナーの製造方法）

以下、本実施形態に係るトナーの製造方法について説明する。

トナー粒子は、乾式製法（例えば、混練粉碎法等）、湿式製法（例えば凝集合法、懸濁重合法、溶解懸濁造粒法、溶解懸濁法、溶解乳化凝集合法等）のいずれにより製造してもよい。これらの製法に特に制限はなく、周知の製法が採用される。

以下、凝集合法によりトナー粒子を得る方法を述べる。

【 0 1 1 5 】

具体的には、以下の通りである。

なお、以下の説明では、着色剤、および離型剤を含むトナー粒子を得る方法について説明するが、着色剤、離型剤は、必要に応じて用いられるものである。無論、着色剤、離型剤以外のその他添加剤を用いてもよい。

30

40

【 0 1 1 6 】

- 樹脂粒子分散液準備工程 -

まず、ポリエステル粒子（本実施形態に係るトナー用ポリエステルの粒子）が分散された樹脂粒子分散液と共に、例えば、着色剤粒子が分散された着色剤粒子分散液、離型剤粒子が分散された離型剤分散液を準備する。

【 0 1 1 7 】

ここで、樹脂粒子分散液は、例えば、ポリエステル粒子を界面活性剤により分散媒中に分散させることにより調製する。

【 0 1 1 8 】

50

樹脂粒子分散液に用いる分散媒としては、例えば水系媒体が挙げられる。

水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。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。

【０１１９】

界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、４級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも特に、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤が挙げられる。非イオン系界面活性剤は、アニオン界面活性剤またはカチオン界面活性剤と併用されてもよい。

10

界面活性剤は、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。

【０１２０】

樹脂粒子分散液において、ポリエステル粒子を分散媒に分散する方法としては、例えば、例えば回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的な分散方法が挙げられる。また、用いる樹脂粒子の種類によっては、例えば転相乳化法を用いて樹脂粒子分散液中に樹脂粒子を分散させてもよい。

なお、転相乳化法とは、分散すべき樹脂を、その樹脂が可溶性疎水性有機溶剤中に溶解せしめ、有機連続相（Ｏ相）に塩基を加えて、中和したのち、水媒体（Ｗ相）を投入することによって、Ｗ／ＯからＯ／Ｗへの、樹脂の変換（いわゆる転相）が行われて不連続相化し、樹脂を、水媒体中に粒子状に分散する方法である。

20

【０１２１】

樹脂粒子分散液中に分散するポリエステル粒子の体積平均粒径としては、例えば０．０１μm以上１μm以下の範囲が挙げられ、０．０８μm以上０．８μm以下であってもよく、０．１μm以上０．６μmであってもよい。

なお、樹脂粒子の体積平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）で測定される。以下、他に断りがないかぎり、粒子の体積平均粒径は同様に測定される。

【０１２２】

樹脂粒子分散液に含まれるポリエステル粒子の含有量としては、例えば、５質量％以上５０質量％以下が挙げられ、１０質量％以上４０質量％以下であってもよい。

30

【０１２３】

なお、樹脂粒子分散と同様にして、例えば、着色剤分散液、離型剤分散液も調製される。つまり、樹脂粒子分散における粒子の体積平均粒径、分散媒、分散方法、および粒子の含有量に関しては、着色剤分散液中に分散する着色剤粒子、および離型剤分散液中に分散する離型剤粒子についても同様である。

【０１２４】

- 凝集粒子形成工程 -

次に、樹脂粒子分散液と共に、着色剤粒子分散液と、離型剤分散液と、を混合する。

そして、混合分散液中で、ポリエステル粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とをヘテロ凝集させ目的とするトナー粒子の径に近い径を持つ、ポリエステル粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とを含む凝集粒子を形成する。

40

【０１２５】

具体的には、例えば、混合分散液に凝集剤を添加すると共に、混合分散液のpHを酸性（例えばpHが２以上５以下）に調整し、必要に応じて分散安定剤を添加した後、ポリエステル粒子のガラス転移温度（具体的には、例えば、ポリエステル粒子のガラス転移温度 - 30 以上ガラス転移温度 - 10 以下）の温度に加熱し、混合分散液に分散された粒子を凝集させて、凝集粒子を形成する。

凝集粒子形成工程においては、例えば、混合分散液を回転せん断型ホモジナイザーで攪拌下、室温（例えば25）で上記凝集剤を添加し、混合分散液のpHを酸性（例えばp

50

Hが2以上5以下)に調整し、必要に応じて分散安定剤を添加した後に、上記加熱を行ってもよい。

【0126】

凝集剤としては、例えば、混合分散液に添加される分散剤として用いる界面活性剤と逆極性の界面活性剤、例えば無機金属塩、2価以上の金属錯体が挙げられる。特に、凝集剤として金属錯体を用いた場合には、界面活性剤の使用量が低減され、帯電特性が向上する。

凝集剤の金属イオンと錯体もしくは類似の結合を形成する添加剤を必要に応じて用いてもよい。この添加剤としては、キレート剤が好適に用いられる。

【0127】

無機金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、および、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。

キレート剤としては、水溶性のキレート剤を用いてもよい。キレート剤としては、例えば、酒石酸、クエン酸、グルコン酸などのオキシカルボン酸、イミノジ酸(IDA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)などが挙げられる。

キレート剤の添加量としては、例えば、ポリエステル粒子100質量部に対して0.01質量部以上5.0質量部以下の範囲内が挙げられ、0.1質量部以上3.0質量部未満であってもよい。

【0128】

- 融合・合一工程 -

次に、凝集粒子が分散された凝集粒子分散液に対して、例えば、ポリエステル粒子のガラス転移温度以上(例えばポリエステル粒子のガラス転移温度より10から30 高い温度以上)に加熱して、凝集粒子を融合・合一し、トナー粒子を形成する。

【0129】

以上の工程を経て、トナー粒子が得られる。

なお、凝集粒子が分散された凝集粒子分散液を得た後、当該凝集粒子分散液と、ポリエステル粒子(本実施形態に係るポリエステルの粒子)が分散された樹脂粒子分散液と、をさらに混合し、凝集粒子の表面にさらにポリエステル粒子を付着するように凝集して、第2凝集粒子を形成する工程と、第2凝集粒子が分散された第2凝集粒子分散液に対して加熱をし、第2凝集粒子を融合・合一して、コア/シェル構造のトナー粒子を形成する工程と、を経て、トナー粒子を製造してもよい。

【0130】

ここで、融合・合一工程終了後は、溶液中に形成されたトナー粒子を、公知の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て乾燥した状態のトナー粒子を得る。

洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが望ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が望ましく用いられる。更に乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が望ましく用いられる。

【0131】

そして、本実施形態に係るトナーは、例えば、得られた乾燥状態のトナー粒子に、外添剤を添加し、混合することにより製造される。混合は、例えばVブレンダーやヘンシュルミキサー、レディーゲミキサーなどによっておこなうことがよい。更に、必要に応じて、振動篩分機、風力篩分機などを使ってトナーの粗大粒子を取り除いてもよい。

【0132】

[静電荷像現像剤]

本実施形態に係る静電荷像現像剤は、本実施形態に係るトナーを少なくとも含むものである。

10

20

30

40

50

本実施形態に係る静電荷像現像剤は、本実施形態に係るトナーのみを含む一成分現像剤であってもよいし、当該トナーとキャリアと混合した二成分現像剤であってもよい。

【0133】

キャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアが挙げられる。キャリアとしては、例えば、樹脂コートキャリア、磁性分散型キャリア、樹脂分散型キャリア等が挙げられる。

【0134】

二成分現像剤における、本実施形態に係るトナーと上記キャリアとの混合比（質量比）は、トナー：キャリア＝1：100乃至30：100程度の範囲が望ましく、3：100乃至20：100程度の範囲がより望ましい。

【0135】

[画像形成装置/画像形成方法]

次に、本実施形態に係る画像形成装置/画像形成方法について説明する。

本実施形態に係る画像形成装置は、像保持体と、像保持体の表面を帯電する帯電手段と、像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、静電荷像現像剤を収納し、静電荷像現像剤により静電荷像を現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に前記トナー像を定着する定着手段と、を有する。

そして、静電荷像現像剤として、上記本実施形態に係る静電荷像現像剤を適用する。

【0136】

なお、本実施形態に係る画像形成装置において、例えば、現像手段を含む部分が、画像形成装置に対して脱着されるカートリッジ構造（プロセスカートリッジ）であってもよく、該プロセスカートリッジとしては、例えば、本実施形態に係る静電荷像現像剤を収容し、現像手段を備えるプロセスカートリッジが好適に用いられる。

【0137】

本実施形態に係る画像形成方法は、像保持体の表面を帯電する帯電工程と、帯電した像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、静電荷像現像剤を収容し、静電荷像現像剤により静電荷像を現像してトナー像を形成する現像工程と、トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写されたトナー像を定着する定着工程と、を有する。

そして、静電荷像現像剤として、上記本実施形態に係る静電荷像現像剤を適用する。

【0138】

以下、本実施形態に係る画像形成装置の一例を示すが、これに限定されるわけではない。なお、図に示す主用部を説明し、その他はその説明を省略する。

【0139】

図1は、4連タンデム方式のカラー画像形成装置を示す概略構成図である。図1に示す画像形成装置は、色分解された画像データに基づくイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の各色の画像を出力する電子写真方式の第1乃至第4の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10K（画像形成手段）を備えている。これらの画像形成ユニット（以下、単に「ユニット」と称する場合がある）10Y、10M、10C、10Kは、水平方向に互いに予め定められた距離離間して並設されている。なお、これらユニット10Y、10M、10C、10Kは、画像形成装置本体に対して脱着するプロセスカートリッジであってもよい。

【0140】

各ユニット10Y、10M、10C、10Kの図面における上方には、各ユニットを通して中間転写体としての中間転写ベルト20が延設されている。中間転写ベルト20は、図における左から右方向に互いに離間して配置された駆動ローラ22および中間転写ベルト20内面に接する支持ローラ24に巻きつけて設けられ、第1のユニット10Yから第4のユニット10Kに向う方向に走行されるようになっている。尚、支持ローラ24は、図示しないバネ等により駆動ローラ22から離れる方向に力が加えられており、両者に巻

10

20

30

40

50

きつけられた中間転写ベルト20に張力が与えられている。また、中間転写ベルト20の像保持体側面には、駆動ローラ22と対向して中間転写体クリーニング装置30が備えられている。

また、各ユニット10Y、10M、10C、10Kの現像装置（現像手段）4Y、4M、4C、4Kのそれぞれには、トナーカートリッジ8Y、8M、8C、8Kに収められたイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーを含むトナーの供給がなされる。

【0141】

上述した第1乃至第4のユニット10Y、10M、10C、10Kは、同等の構成を有しているため、ここでは中間転写ベルト走行方向の上流側に配設されたイエロー画像を形成する第1のユニット10Yについて代表して説明する。尚、第1のユニット10Yと同等の部分に、イエロー（Y）の代わりに、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）を付した参照符号を付すことにより、第2乃至第4のユニット10M、10C、10Kの説明を省略する。

【0142】

第1のユニット10Yは、像保持体として作用する感光体1Yを有している。感光体1Yの周囲には、感光体1Yの表面を予め定められた電位に帯電させる帯電ローラ2Y、帯電された表面を色分解された画像信号に基づくレーザ光線3Yによって露光して静電荷像を形成する露光装置（静電荷像形成手段）3、静電荷像に帯電したトナーを供給して静電荷像を現像する現像装置（現像手段）4Y、現像したトナー画像を中間転写ベルト20上に転写する1次転写ローラ5Y（1次転写手段）、および1次転写後に感光体1Yの表面に残存するトナーを除去する感光体クリーニング装置（クリーニング手段）6Yが順に配置されている。

尚、1次転写ローラ5Yは、中間転写ベルト20の内側に配置され、感光体1Yに対向した位置に設けられている。更に、各1次転写ローラ5Y、5M、5C、5Kには、1次転写バイアスを印加するバイアス電源（図示せず）がそれぞれ接続されている。各バイアス電源は、図示しない制御部による制御によって、各1次転写ローラに印加する転写バイアスを可変する。

【0143】

以下、第1ユニット10Yにおいてイエロー画像を形成する動作について説明する。まず、動作に先立って、帯電ローラ2Yによって感光体1Yの表面が-600V乃至-800V程度の電位に帯電される。

感光体1Yは、導電性（20における体積抵抗率： 1×10^{-6} cm以下）の基体上に感光層を積層して形成されている。この感光層は、通常は高抵抗（一般の樹脂程度の抵抗）であるが、レーザ光線3Yが照射されると、レーザ光線が照射された部分の比抵抗が変化する性質を持っている。そこで、帯電した感光体1Yの表面に、図示しない制御部から送られてくるイエロー用の画像データに従って、露光装置3を介してレーザ光線3Yを出力する。レーザ光線3Yは、感光体1Yの表面の感光層に照射され、それにより、イエロー印字パターンの静電荷像が感光体1Yの表面に形成される。

【0144】

静電荷像とは、帯電によって感光体1Yの表面に形成される像であり、レーザ光線3Yによって、感光層の被照射部分の比抵抗が低下し、感光体1Yの表面の帯電した電荷が流れ、一方、レーザ光線3Yが照射されなかった部分の電荷が残留することによって形成される、いわゆるネガ潜像である。

このようにして感光体1Y上に形成された静電荷像は、感光体1Yの走行に従って予め定められた現像位置まで回転される。そして、この現像位置で、感光体1Y上の静電荷像が、現像装置4Yによって可視像（現像像）化される。

【0145】

現像装置4Y内には、例えば、少なくともイエロートナーとキャリアとを含む本実施形態に係る静電荷像現像剤が収容されている。イエロートナーは、現像装置4Yの内部で攪拌されることで摩擦帯電し、感光体1Y上に帯電した帯電荷と同極性（負極性）の電荷を

10

20

30

40

50

有して現像剤ロール（現像剤保持体）上に保持されている。そして感光体 1 Y の表面が現像装置 4 Y を通過していくことにより、感光体 1 Y 表面上の除電された潜像部にイエロートナーが静電的に付着し、潜像がイエロートナーによって現像される。イエローのトナー画像が形成された感光体 1 Y は、引続き予め定められた速度で走行され、感光体 1 Y 上に現像されたトナー画像が予め定められた 1 次転写位置へ搬送される。

【0146】

感光体 1 Y 上のイエロートナー画像が 1 次転写へ搬送されると、1 次転写ローラ 5 Y に 1 次転写バイアスが印加され、感光体 1 Y から 1 次転写ローラ 5 Y に向う静電気力がトナー画像に作用され、感光体 1 Y 上のトナー画像が中間転写ベルト 20 上に転写される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（-）と逆極性の（+）極性であり、例えば第 1 ユニット 10 Y では制御部に（図示せず）によって +10 μ A 程度に制御されている。

10

一方、感光体 1 Y 上に残留したトナーはクリーニング装置 6 Y で除去されて回収される。

【0147】

また、第 2 のユニット 10 M 以降の 1 次転写ローラ 5 M、5 C、5 K に印加される 1 次転写バイアスも、第 1 のユニットに準じて制御されている。

こうして、第 1 のユニット 10 Y にてイエロートナー画像の転写された中間転写ベルト 20 は、第 2 乃至第 4 のユニット 10 M、10 C、10 K を通して順次搬送され、各色のトナー画像が重ねられて多重転写される。

20

【0148】

第 1 乃至第 4 のユニットを通して 4 色のトナー画像が多重転写された中間転写ベルト 20 は、中間転写ベルト 20 と中間転写ベルト内面に接する支持ローラ 24 と中間転写ベルト 20 の像保持面側に配置された 2 次転写ローラ（2 次転写手段）26 とから構成された 2 次転写部へと至る。一方、記録媒体（被転写体）P が供給機構を介して 2 次転写ローラ 26 と中間転写ベルト 20 とが圧接されている隙間に予め定められたタイミングで給紙され、2 次転写バイアスが支持ローラ 24 に印加される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（-）と同極性の（-）極性であり、中間転写ベルト 20 から記録媒体 P に向う静電気力がトナー画像に作用され、中間転写ベルト 20 上のトナー画像が記録媒体 P 上に転写される。尚、この際の 2 次転写バイアスは 2 次転写部の抵抗を検出する抵抗検出手段（図示せず）により検出された抵抗に応じて決定されるものであり、電圧制御されている。

30

【0149】

この後、記録媒体 P は定着装置（ロール状定着手段）28 における一對の定着ロールの圧接部（ニップ部）へと送り込まれトナー画像が記録媒体 P 上へ定着され、定着画像が形成される。

【0150】

トナー画像を転写する記録媒体としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等を使用される普通紙、OHP シート等が挙げられる。

定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させるには、記録媒体の表面も平滑であることが望ましく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等が好適に使用される。

40

【0151】

カラー画像の定着が完了した記録媒体 P は、排出部へ向けて搬出され、一連のカラー画像形成動作が終了される。

なお、上記例示した画像形成装置は、中間転写ベルト 20 を介してトナー画像を記録媒体 P に転写する構成となっているが、この構成に限定されるものではなく、感光体から直接トナー画像が記録媒体に転写される構造であってもよい。

【0152】

[プロセスカートリッジ、トナーカートリッジ]

50

図2は、本実施形態に係る静電荷像現像剤を収容するプロセスカートリッジの好適な一例の実施形態を示す概略構成図である。プロセスカートリッジ200は、感光体107とともに、帯電ローラ108、現像装置111、感光体クリーニング装置113、露光のための開口部118、および、除電露光のための開口部117を取り付けレール116を用いて組み合わせ、そして一体化したものである。なお、図2において符号300は記録媒体を示す。

そして、このプロセスカートリッジ200は、転写装置112と、定着装置115と、図示しない他の構成部分とから構成される画像形成装置に対して着脱自在としたものである。

【0153】

10

図2で示すプロセスカートリッジ200では、帯電装置108、現像装置111、クリーニング装置113、露光のための開口部118、および、除電露光のための開口部117を備えているが、これら装置は選択的に組み合わせてもよい。本実施形態のプロセスカートリッジでは、感光体107のほかには、帯電装置108、現像装置111、クリーニング装置（クリーニング手段）113、露光のための開口部118、および、除電露光のための開口部117から構成される群から選択される少なくとも1種を備える。

【0154】

次に、本実施形態に係るトナーカートリッジについて説明する。本実施形態に係るトナーカートリッジは、画像形成装置に脱着され、少なくとも、画像形成装置内に設けられた現像手段に供給するための補給用の静電荷像現像トナーを収容するトナーカートリッジである。

20

【0155】

なお、図1に示す画像形成装置は、トナーカートリッジ8Y、8M、8C、8Kの着脱される構成を有する画像形成装置であり、現像装置4Y、4M、4C、4Kは、各々の現像装置（色）に対応したトナーカートリッジと、図示しないトナー供給管で接続されている。また、トナーカートリッジ内に収容されているトナーが少なくなった場合には、このトナーカートリッジが交換される。

【実施例】

【0156】

以下、実施例を挙げて本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態は以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。なお、実施例中において「部」および「%」は、特に断りのない限り「質量部」および「質量%」を意味する。

30

【0157】

[実施例1]

（ロジンジオール合成）

ロジン成分として蒸留による精製処理（蒸留条件：6.6kPa、220℃）を行ったガムロジン200部、2官能エポキシ化合物としてビスフェノールAジグリシジルエーテル（商品名JER828、三菱化学（株）製）89部（ロジン化合物2molに対する量：1.05mol、および反応触媒としてテトラエチルアンモニウムブロマイド（東京化成工業（株）製）0.4部を、攪拌装置、加熱装置、冷却管、温度計を備えたステンレス製反応容器に仕込み、130℃に温度を上げ、ロジンの酸基とエポキシ化合物のエポキシ基との開環反応を行った。同温度で4時間継続して行い、酸価が0.5mg KOH/gになった時点で反応を停止し、上記例示化合物で示されるロジンジオール（1）と残存した2官能エポキシ化合物（ビスフェノールAジグリシジルエーテル）との混合物を得た。

40

【0158】

（ポリエステル合成）

前記ロジンジオール（1）と残存した2官能エポキシ化合物との混合物250部、酸成分としてテレフタル酸（和光純薬工業（株）製）25部、ドデセニルコハク酸（東京化成工業（株）製）40部、フマル酸33部、および反応触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート（東京化成工業（株）製）0.7部を攪拌装置、加熱装置、温度計、分留装置、窒素

50

ガス導入管を備えたステンレス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、撹拌しながら230で7時間重縮合反応させ、目的の分子量、酸価に達したことを確認し、ポリエステル(1)を合成した。

なお、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)、酸価、ガラス転移温度(T_g)および軟化温度(F T 1 / 2 降下温度)については、既述の方法で測定を行った。

【0159】

(トナー粒子1)

下記組成の成分をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した。その後、風力式分級機(ターボクラシファイアー(TC-15N)、日清エンジニアリング社製)で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を3回繰り返し、体積平均粒径=8 μmのマゼンタ色のトナー粒子1を得た。

【0160】

・ポリエステル(1)

100質量部

・マゼンタ顔料(C.I.ピグメント レッド57)

3質量部

【0161】

(トナー)

トナー粒子1(100質量部)に、シリカ(商品名:R812(日本エアロジル社製))0.5質量部を加え、高速混合機によって混合し、トナーを得た。

【0162】

(現像剤)

上記トナーとメチルメタクリレート-スチレン共重合体で被覆した粒径50 μmのフェライトよりなるキャリアを用い、キャリア100質量部に対して、トナーを7質量部添加し、タンブラーシェーカーミキサーで混合して現像剤を得た。

なお、トナーとキャリアとを混合する際の環境条件は、夏場環境(30、相対湿度85%)および冬場環境(5、相対湿度10%)とした。

【0163】

(評価)

上記で作製したトナーおよび現像剤について、低温定着性(最低定着温度、定着性)および高温定着性(最高定着温度、定着性)を評価した。

結果は表2に示す。

【0164】

- 最低および最高定着温度 -

上記で作製した現像剤を、富士ゼロックス製DocuCentreColor500改造機(定着温度が可変である外部定着器にて定着するように改造したもの)に用いて、富士ゼロックス社製カラー用ペーパー(J紙)にトナー載り量13.5 g/m²となるよう調整して、画像形成を行った。画出しした後、外部定着器を用い、Nip幅6.5 mm下、定着速度180 mm/secにて定着した。

なお、最低定着温度および最高定着温度の評価を行うため、外部定着器の定着ロールの設定温度を90から+5おきに高めながら、画像を定着させた。各定着温度において画像が形成された用紙における、定着トナー像のソリッド部の中央の内側に折り目を入れ、定着トナー像が破壊された部分をティッシュペーパーで拭き取り、白抜けした線幅を測定し、その線幅が0.5 mm以下となる温度を最低定着温度(MFT)および最高定着温度とした。

また、得られた最低定着温度および最高定着温度から定着ラチチュードを算出した。

【0165】

- 定着性 -

上記で作製した現像剤を、前記同様の富士ゼロックス製DocuCentreColor500改造機に用いて、28/85%RHの環境下で、富士ゼロックス社製カラー用ペーパー(J紙)10000枚に、画像密度1%のプリントテストチャートを形成した。

なお、定着温度は、前記で得られた最低定着温度（MFT）から30 高い温度に設定した。

10000枚の画像形成を行った後、定着画像の表面を目視により観察し、紙送り用ロールのマーク筋のありなしを、下記基準により評価した。

評価結果は、B以上で、使用に問題がないとする。

【0166】

A：ロールマークの筋が全く見えない。

B：ロールマークの筋が9000枚まで見えないが、10000枚目で僅かに見える。

C：ロールマークの筋が5000枚から僅かに見える

D：ロールマークの筋が5000枚からはっきり見える。

10

【0167】

[実施例2]

実施例1において、ロジンジオール合成時に用いる2官能エポキシ化合物の量を、ロジン化合物2molに対して1.23mol用い、且つポリエステル合成における合成時間を6.5時間とした以外は、実施例1に記載の方法によりトナーおよび現像剤を得、評価を行った。

【0168】

[実施例3]

実施例1において、ロジンジオール合成時に用いる2官能エポキシ化合物の量を、ロジン化合物2molに対して1.02mol用い、且つポリエステルの合成における合成時間を8時間とした以外は、実施例1に記載の方法によりトナーおよび現像剤を得、評価を行った。

20

【0169】

[実施例4]

実施例1において、ロジンジオール合成時に用いる2官能エポキシ化合物の量をロジン化合物2molに対して1mol用い、且つポリエステルの合成時に更に0.015molの2官能エポキシを架橋剤として追加加入した以外は、実施例1に記載の方法によりトナーおよび現像剤を得、評価を行った。

【0170】

[比較例1]

30

実施例1において、ロジンジオール合成時に用いる2官能エポキシ化合物をロジン化合物2molに対して1.0mol用い、且つポリエステルの合成における合成時間を9時間とした以外は、実施例1に記載の方法によりトナーおよび現像剤を得、評価を行った。

【0171】

【表 1】

	ロジンジオール 合成時		ポリエス テル合成時	物性					
	ロジン 化合物	2 官能 エポキシ		Mw	Mn	Mw/Mn	酸価 [mgKOH/g]	T _g [°C]	FT1/2 降下温度 [°C]
実施例 1	2mol	1.05mol	0mol	50000	4000	12.5	15.0	62.5	107
実施例 2	2mol	1.23mol	0mol	59000	7000	8.4	11.5	63.1	110
実施例 3	2mol	1.02mol	0mol	55000	3900	14.1	12.7	59.9	105
実施例 4	2mol	1mol	0.015mol	50000	5100	9.8	14.6	63.0	112
比較例 1	2mol	1mol	0mol	40000	11400	3.5	10.8	68.2	124

【 0 1 7 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	評価			
	最低定着 温度 [°C]	最高定着 温度 [°C]	定着ラチ チュード	定着性
実施例 1	145	195	50	A
実施例 2	150	190	40	A
実施例 3	145	190	45	B
実施例 4	155	195	40	B
比較例 1	160	195	35	C

10

【符号の説明】

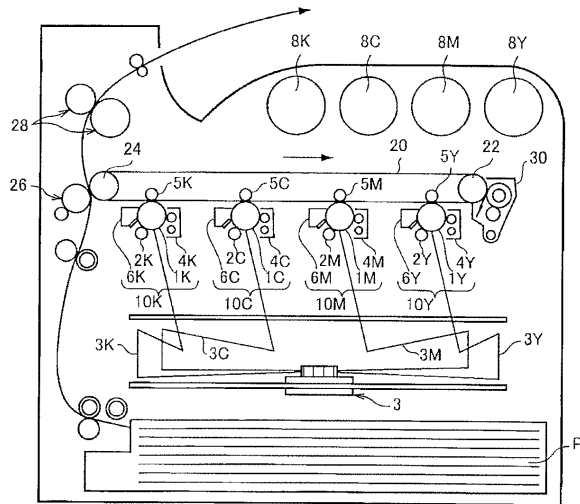
【 0 1 7 3 】

- 1 Y , 1 M , 1 C , 1 K , 1 0 7 感光体 (像保持体)
 2 Y , 2 M , 2 C , 2 K , 1 0 8 帯電ローラ
 3 Y , 3 M , 3 C , 3 K レーザ光線
 3 露光装置
 4 Y , 4 M , 4 C , 4 K , 1 1 1 現像装置 (現像手段)
 5 Y , 5 M , 5 C , 5 K 1 次転写ローラ
 6 Y , 6 M , 6 C , 6 K , 1 1 3 感光体クリーニング装置 (クリーニング手段)
 8 Y , 8 M , 8 C , 8 K トナーカートリッジ
 1 0 Y , 1 0 M , 1 0 C , 1 0 K ユニット
 2 0 中間転写ベルト
 2 2 駆動ローラ
 2 4 支持ローラ
 2 6 2 次転写ローラ (転写手段)
 2 8 , 1 1 5 定着装置 (定着手段)
 3 0 中間転写体クリーニング装置
 3 2 搬送ロール (排出ロール)
 1 1 2 転写装置
 1 1 6 取り付けレール
 1 1 7 除電露光のための開口部
 1 1 8 露光のための開口部
 2 0 0 プロセカートリッジ ,
 P , 3 0 0 記録媒体 (被転写体)

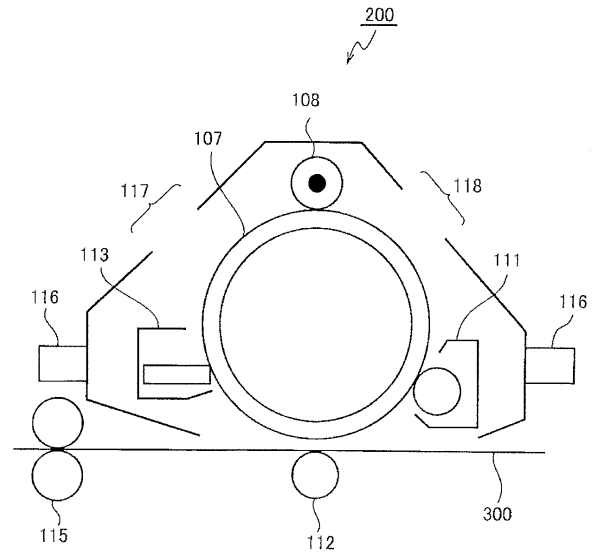
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 7 2 0 2 7 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 4 6 6 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 2 2 9 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 6 3