

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-352116

(P2005-352116A)

(43) 公開日 平成17年12月22日(2005. 12. 22)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 9/087

F I

G03G 9/08 331

G03G 9/08 381

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2004-172356 (P2004-172356)

(22) 出願日 平成16年6月10日 (2004. 6. 10)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 林 繁

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー、及びその製造方法、電子写真用現像剤、画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性と低温定着性とを両立し、さらに機械強度も高い電子写真用トナー、及びその製造方法、電子写真用現像剤、画像形成方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有する電子写真用トナーであって、前記熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ20[μm]のフィルムにしたときの視感反射率Yが1.5[%]となる、熔融混合温度： T_0 []及び熔融混合時間： t_0 [分]を求める工程、及び、(2)次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度： $T_0 \sim T_0 + 20$ []、熔融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 10$ [分]の条件で熔融混合する工程により得られる電子写真用トナー、及びその製造方法、トナーとキャリアからなる電子写真用現像剤、及び該現像剤を用いる画像形成装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有する電子写真用トナーであって、

前記熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合した混合ポリエステル系樹脂を含み、該結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の熔融混合が、下記(1)及び(2)の工程によりなされることを特徴とする電子写真用トナー。

(1) 予め、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ $20 [\mu\text{m}]$ のフィルムにしたときの視感反射率 Y が $1.5 [\%]$ となる、熔融混合温度: $T_0 [^\circ\text{C}]$ 及び熔融混合時間: $t_0 [\text{分}]$ を求める。

(2) 次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度: $T_0 \sim T_0 + 20 [^\circ\text{C}]$ 、熔融混合時間: $t_0 \sim t_0 + 10 [\text{分}]$ の条件で熔融混合する。

【請求項 2】

キャリアとトナーとからなる電子写真用現像剤であって、

前記トナーが請求項 1 に記載の電子写真用トナーであることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 3】

潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成手段と、現像剤担持体に担持された現像剤を用い、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー画像を被転写体表面に転写する転写手段と、被転写体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着手段と、を含む画像形成装置であって、

前記現像剤は、請求項 1 に記載の電子写真用トナーを含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、該熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合した混合ポリエステル系樹脂を含む電子写真用トナーの製造方法であって、

下記(1)及び(2)の工程により前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合して混合ポリエステル系樹脂を調製する熔融混合工程を、少なくとも有することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

(1) 予め、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ $20 [\mu\text{m}]$ のフィルムにしたときの視感反射率 $Y [\%]$ が 1.5% となる、熔融混合温度: $T_0 [^\circ\text{C}]$ 及び熔融混合時間: $t_0 [\text{分}]$ を求める。

(2) 次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度: $T_0 \sim T_0 + 20 [^\circ\text{C}]$ 、熔融混合時間: $t_0 \sim t_0 + 10 [\text{分}]$ の条件で熔融混合する。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真プロセスを利用した電子写真装置に利用し得る電子写真用トナー、及びその製造方法、電子写真用現像剤、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式や静電記録方式等によって、カラー画像を形成するカラー画像形成

10

20

30

40

50

装置において、記録媒体表面にカラー画像を形成する、例えば、カラーコピーをとる場合には、次のような画像形成工程の操作が行われる。

カラー原稿に照明を当て、その反射光像をカラーレスキャナーにより色分解して読み取り、画像処理装置で所定の画像処理や色補正を施し、得られる複色色の画像信号に基づいて、例えば半導体レーザーなどを変調し、当該半導体レーザーから画像信号に応じて変調されたレーザー光線を出射する。このレーザー光線を、S e、アモルファスシリコンなどの無機感光体、またはフタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料などを電荷発生層として用いた有機感光体表面に、一色ずつ複数回照射することで、複数の静電潜像を形成する。これら無機または有機感光体表面に形成される複数の静電潜像をその都度、例えばイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、およびブラック（K）の4色のトナーで順次現像する。そして、現像されたトナー像を無機または有機感光体から用紙等の記録媒体表面に転写し、熱定着ロール等からなる定着装置で加熱定着することにより、記録媒体表面にカラー画像の形成が行われる。

10

前記電子写真方式は専らコピーやオフィスプリンター・ファクシミリとして用いられているが、近年、写真画像プリントや軽印刷の如き、高付加価値プリント用途にも用いられ始めている。

【0003】

ところで、カラー画像の光沢度に対する好みは、画像の種類や使用目的等によって異なり、多種多様であるが、人物や風景などの写真画像プリントの場合には、一般に、鮮明な画像を得るという観点から、高光沢な画像が好まれる傾向にある。また、軽印刷用途においては高光沢のコート紙が用いられることが多く、コート紙同等の高光沢が求められる傾向にある。

20

トナーに用いられる結着樹脂の種類や加熱定着の方式等により、加熱定着する際のトナーの粘度が変化し、カラー画像の光沢度が変化することが知られている。

カラー画像形成装置において、高光沢な画像を得る技術としては、既に提案されており、これらの文献には、カラー複写機を用い、トナーの材質や定着条件等を選択することにより、高光沢な画像を得ることができる旨が記載されている（例えば、特許文献1～3参照。）。

【0004】

さらに、特許文献4には、トナー像をトナー受容層を設けた記録媒体上に形成、あるいは、トナー像とトナー像とが形成された記録媒体を、ベルトタイプの定着装置を用いて加熱溶融し、冷却剥離することで、銀塩写真のような高光沢の画像を形成する装置が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

30

【0005】

しかし、前記特許文献1～3に記載された技術の場合には、トナーの凹凸が画像表面に残り、銀塩写真や印刷のように平滑にならないため、滑らかな質感が得られないという問題点も有している。できる限り平滑にするためには、トナーをより流動させるべく、定着工程をより高温高圧かつ長時間とせざるを得ない。

【0006】

また、前記特許文献4の装置を用いる場合には、トナー受容層にトナーを埋め込むため、あるいは、トナー像に加えて嵩高いトナー像を定着するため、やはり定着工程を高温高圧かつ長時間とせざるを得ない。定着装置を通過する記録媒体の速度が速い場合、高濃度部と低濃度部との境界で段差が目立ち、特に高濃度部の中にある低濃度の小スポットは、穴が空いたようにへこんでしまうという問題点を有している。トナー受容層へのトナーの埋まり込み、あるいはトナー中の結着樹脂がトナー像の段差を埋めるのに必要な流動が十分に起こらないことに起因している。

40

さらに、上述の事由の他、写真画像プリントや軽印刷用とでは厚手のコート紙が記録媒体として用いられることが多く、定着工程において記録媒体に奪われる熱量も大きいといえる。

定着に要するエネルギーが大きいため、定着装置の温度および圧力の条件を実用的な範

50

囲で用いる限り、前記文献に記載された技術では、速いプリント速度と高光沢で均一な画像を得ることとを両立することができないという問題がある。

この問題を解決すべく画像作製におけるエネルギー消費量の低減を考えると、低温定着性は必須課題となるが、この低温定着性を満たすためには樹脂の分子量を小さくすること、ガラス転移点を下げることが有効な解決策となる。

【0007】

しかしながら、前記技術で用いられる電子写真用トナーは高温高湿環境下や長期間の保存によって定着されたトナー層が変形あるいはオフセットしてしまう耐久性の問題がある。

画像表面と裏面、画像表面同士、画像表面とアルバム材料等が重なった状態で、夏の自動車内や倉庫内において保管されたり、船底での輸送などの高温環境下において放置されると、ブロッキング（接着してはがれなくなる、または、はがれても表面が傷つく）という問題が生ずる懸念がある。この場合、高温化での耐久性、すなわち耐熱性を改善するには、ガラス転移点を上げること、分子量を高めることが有効となる。さらに、画像を折り曲げたりしたときの丈夫さ、すなわち、機械強度の向上も重要な課題である。機械強度を上げるには、分子量を高めることが有効な解決策となる。

【0008】

このように、機械強度と耐熱性の改善方向は、低温定着性の改善方向と相反することになる。特に、写真画像プリントや軽印刷の如き用途で高い光沢の画像を作る場合、定着温度をより高くする必要があるので、3つの要求をすべて満たすことはさらに困難になる。

【0009】

機械強度に関しては、従来の非晶性樹脂を用いたトナーは折り曲げに対する機械的な強度が低く、ひび割れを起こしやすいという問題を有している。近年、低温定着性に優れ、かつ保存性の良好なトナー用結着樹脂が求められている中、結晶性ポリエステル、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルの併用が検討されている（例えば、特許文献5及び6参照。）。

これらの技術は低温定着性とオフセットやブロッキングなどへの耐熱耐久性を両立する有効な技術と思われるが、長期的には、緩慢な結晶化の進行による脆化と光沢変動が発生してしまうという問題がある。結晶性樹脂を用いたトナーの場合、定着後はしなやかであっても、時間がたち、結晶化が進んでしまうと、結晶界面で剥離が起りやすくなり、材料によっては非晶性樹脂以上にひび割れが起りやすくなってしまう。

【0010】

電子写真方式の写真画像プリントや軽印刷の如き、高付加価値プリント用途を想定した場合、一様な光沢面に発生したひび割れは大変目立ち、プリントの価値を大きく損なってしまう。特に、厚手の紙に形成されたトナー嵩の高いカラー画像は、曲げの機械力が掛かった場合の応力が大きいため、僅かな外力でひび割れが発生してしまう。

【0011】

電子写真方式による写真画像プリントや軽印刷に、既存の銀塩写真やオフセット印刷と同等の品質を求めるならば、画像を形成するトナー像のひび割れの改善は大変重大な課題の一つであるといえる。

【特許文献1】特開平5 - 142963号公報

【特許文献2】特開平3 - 2765号公報

【特許文献3】特開昭63 - 259575号公報

【特許文献4】特開平5 - 158364号公報

【特許文献5】特開2001 - 222138号公報

【特許文献6】特開平11 - 249339号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、以上の技術課題を解決するためになされたものであって、耐熱性と低温定着

10

20

30

40

50

性とを両立し、さらに機械強度も高い電子写真用トナー、及びその製造方法、電子写真用現像剤、画像形成方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、特定の性質を有する結着樹脂からなる電子写真用トナーを用いて画像を形成することで、エネルギー消費量が小さく、かつ、高速の定着装置を用いても、温湿度の影響によるオフセットやひび割れ等の画質劣化を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

【0014】

10

< 1 > 熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有する電子写真用トナーであって、前記熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合した混合ポリエステル系樹脂を含み、該結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の熔融混合が、下記(1)及び(2)の工程によりなされることを特徴とする電子写真用トナーである。

(1) 予め、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ20[μm]のフィルムにしたときの視感反射率Yが1.5[%]となる、熔融混合温度： T_0 []及び熔融混合時間： t_0 [分]を求める。

(2) 次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度： $T_0 \sim T_0 + 20$ []、熔融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 10$ [分]の条件で熔融混合する。

20

【0015】

< 2 > 前記結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との熔融混合比は、質量比で、35:65~65:35の範囲であることを特徴とする< 1 >に記載の電子写真用トナーである。

< 3 > 前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度： $T_0 + 5 \sim T_0 + 10$ []、熔融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 5$ [分]の条件で熔融混合することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の電子写真用トナーである。

【0016】

30

< 4 > 前記結晶質ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分の少なくとも1つの成分は、非晶性ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分のうちの1つの成分と同一であることを特徴とする< 1 >~< 3 >の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

< 5 > 前記結晶質ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂は、それぞれ3種以上のモノマーを含むことを特徴とする< 1 >~< 4 >の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

【0017】

< 6 > 前記結晶質ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂は、それぞれが含むアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分の全てが一致することを特徴とする< 5 >に記載の電子写真用トナーである。

40

< 7 > 前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、85~98モル%の炭素数6~12の直鎖脂肪族成分を含み、前記結晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分は、全酸由来構成成分に対して90モル%以上のテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、又は2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する芳香族由来構成成分を含むことを特徴とする< 4 >~< 6 >の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

【0018】

< 8 > 前記非晶性ポリエステル樹脂が含むアルコール由来構成成分は、前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分が含む前記炭素数6~12の直鎖脂肪族と同じ直

50

鎖脂肪族を、全アルコール由来構成成分に対して10～30モル%含み、前記非晶性ポリエステル樹脂が含む酸由来構成成分は、前記結晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分が含むテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、又は2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する芳香族と同じ芳香族を、全酸由来構成成分に対して90モル%以上含むことを特徴とする<7>に記載の電子写真用トナーである。

【0019】

<9> 前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、85～98モル%の炭素数6～12の直鎖脂肪族成分と、2～15モル%の芳香族系ジオール由来成分とを含み、前記非晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、10～30モル%の前記炭素数6～12の直鎖脂肪族成分と同じ直鎖脂肪族成分と、70～90モル%の芳香族系ジオール由来成分とを含み、前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記非晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分は、同じ芳香族成分をそれぞれ含むことを特徴とする<1>～<8>の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

10

【0020】

<10> 前記結晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が16000～40000であり、前記非晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が8000～26000であることを特徴とする<1>～<9>の何れか1つに電子写真用トナーである。

<11> 前記結晶性ポリエステル樹脂は、個数平均分子量 $M_n(c)$ 及び樹脂酸価 $AV(c)$ が $(1.12 \times 10^4) / M_n(c) < AV(c) < (2.25 \times 10^5) / M_n(c)$ の関係を満たし、前記非晶性ポリエステル樹脂は、個数平均分子量 $M_n(a)$ 及び樹脂酸価 $AV(a)$ が $(5.61 \times 10^4) / M_n(a) < AV(a) < (2.25 \times 10^5) / M_n(a)$ の関係を満たすことを特徴とする<10>に記載の電子写真用トナーである。

20

【0021】

<12> 前記結晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が16000～28000であり、個数平均分子量 $M_n(c)$ 及び樹脂酸価 $AV(c)$ が $(8.96 \times 10^4) / M_n(c) < AV(c) < (1.34 \times 10^5) / M_n(c)$ の関係を満たし、前記非晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が8000～20000であり、個数平均分子量 $M_n(a)$ 及び樹脂酸価 $AV(a)$ が $(8.96 \times 10^4) / M_n(a) < AV(a) < (1.34 \times 10^5) / M_n(a)$ の関係を満たすことを特徴とする<10>又は<11>に記載の電子写真用トナーである。

30

【0022】

<13> 前記結晶性ポリエステル樹脂は、ビスフェノールS又はビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物を、全アルコール由来構成成分に対して2～15モル%の範囲で含むことを特徴とする<1>～<12>の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

<14> 前記非晶性ポリエステル樹脂は、ビスフェノールS又はビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物を、全アルコール由来構成成分に対して2～90モル%の範囲で含むことを特徴とする<1>～<13>の何れか1つに記載の電子写真用トナーである。

【0023】

<15> 熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有する電子写真用トナーであって、前記熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を溶融混合した混合ポリエステル系樹脂を含み、前記混合ポリエステル系樹脂を厚さ20[μm]のフィルムにしたときの視感反射率 $Y[\%]$ が1.5%以下であることを特徴とする電子写真用トナーである。

40

<16> キャリアとトナーとからなる電子写真用現像剤であって、

前記トナーが<1>～<15>の何れか1つに記載の電子写真用トナーであることを特徴とする電子写真用現像剤である。

【0024】

<17> 潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成装置と、現像剤担持体に担持さ

50

れた現像剤を用い、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像装置と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー画像を被転写体表面に転写する転写装置と、被転写体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着装置と、を含む画像形成装置であって、前記現像剤は、＜１＞～＜１５＞の何れか１つに記載の電子写真用トナーを含むことを特徴とする画像形成装置である。

【００２５】

＜１８＞ 熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、該熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合した混合ポリエステル系樹脂を含む電子写真用トナーの製造方法であって、下記（１）及び（２）の工程により前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合して混合ポリエステル系樹脂を調製する熔融混合工程を、少なくとも有することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法である。

10

（１） 予め、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ $20[\mu\text{m}]$ のフィルムにしたときの視感反射率 $Y[\%]$ が 1.5% となる、熔融混合温度： $T_0[]$ 及び熔融混合時間： $t_0[分]$ を求める。

（２） 次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度： $T_0 \sim T_0 + 20[]$ 、熔融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 10[分]$ の条件で熔融混合する。

【発明の効果】

20

【００２６】

本発明は、耐熱性とエネルギー消費量の小さい定着装置による低温定着性とを両立し、さらにひび割れなどに対する機械強度も高い電子写真用トナー、及びその製造方法、電子写真用現像剤、画像形成方法を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２７】

以下に本発明の電子写真用トナーについて詳細に説明する。

本発明の電子写真用トナーは、電子写真方式によりトナー像を被転写体表面に形成した後、そのトナー像の上ないしその周辺に転写定着するためのものであり、熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、前記熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合した混合ポリエステル系樹脂を含み、該結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の熔融混合が、下記（１）及び（２）の工程によりなされていることを特徴とする。

30

（１） 予め、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を熔融混合することにより得られる混合ポリエステル系樹脂を厚さ $20[\mu\text{m}]$ のフィルムにしたときの視感反射率 $Y[\%]$ が 1.5% となる、熔融混合温度： $T_0[]$ 及び熔融混合時間： $t_0[分]$ を求める。

（２） 次に、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を、熔融混合温度： $T_0 \sim T_0 + 20[]$ 、熔融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 10[分]$ の条件で熔融混合する。

40

【００２８】

本発明の電子写真用トナーにおいては、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の熔融混合が、前記（１）及び（２）の工程によりなされることにより、前記結晶性ポリエステル樹脂及び／又は非晶性ポリエステル樹脂を、熱分解、可塑化、或いは、結晶性ポリエステルの結晶が緩慢に成長することに由来する定着後の白濁や脆化等を起こさせずに分散させることができ、その結果、後述するように本発明における混合ポリエステル系樹脂の好ましい態様である前記視感反射率 $Y[\%]$ が 1.5% 以下の混合ポリエステル系樹脂が得られる。

前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の熔融混合は、前期（１）及び（２）の工程によりなされていれば限定されず、押出し式混練機を用いて混合する方法

50

が挙げられる。

【0029】

前記(2)の工程において、前記溶融混合温度が T_0 〔 〕未満であると、分散が不完全となり、耐熱性及び低温定着性の両立ができ、機械強度が高い電子写真用トナーが得られるという本発明の効果が得られずに、結晶性ポリエステルの結晶が緩慢に成長することに由来する定着後の白濁や脆化が起きてしまう。一方、前記溶融混合温度が $T_0 + 20$ 〔 〕を超えると、前記結晶性ポリエステル樹脂及び／又は非晶性ポリエステル樹脂が、熱分解、可塑化等を起こしてしまう。

前記(2)の工程における溶融混合温度は、 $T_0 + 5 \sim T_0 + 10$ 〔 〕であることが好ましい。

10

【0030】

前記(2)の工程において、前記溶融混合時間が t_0 〔分〕未満であると、分散が不完全となり、耐熱性及び低温定着性の両立ができ、機械強度が高い電子写真用トナーが得られるという本発明の効果が得られずに、結晶性ポリエステルの結晶が緩慢に成長することに由来する定着後の白濁や脆化が起きてしまう。一方、前記溶融混合時間が $t_0 + 10$ 〔分〕を超えると、前記結晶性ポリエステル樹脂及び／又は非晶性ポリエステル樹脂が、熱分解、可塑化等を起こしてしまう。

前記(2)の工程における溶融混合時間は、 $t_0 \sim t_0 + 5$ 〔分〕であることが好ましい。

【0031】

20

本発明における混合ポリエステル系樹脂は、前記視感反射率 Y 〔%〕が1.5%以下であることが好ましく、溶融混合温度： $T_0 \sim T_0 + 20$ 〔 〕、溶融混合時間： $t_0 \sim t_0 + 10$ 〔分〕の条件で溶融混合することにより、前記視感反射率 Y 〔%〕をより低く(理想的には0%)することが好ましい。前記視感反射率 Y 〔%〕が1.5%を超える場合、結晶性樹脂の分散が不十分であり、定着後しばらくすると白濁や脆化が起きてしまう。この白濁・脆化は定着後には現れないが、数分～数日のうちに発生し、画像の先鋭性・光沢感を損ねてしまう。

本発明における混合ポリエステル系樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の溶融混合が、前記(1)及び(2)の工程によりなされることにより、視感反射率 Y 〔%〕を1.5%以下にすることができる。

30

【0032】

ここで視感反射率 Y について説明する。

本発明における視感反射率 Y とは、測定対象となるポリエステル樹脂(本発明においては、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を溶融混合した混合ポリエステル系樹脂)を厚さ20〔 μm 〕のフィルムにしたときの、当該フィルムの視感反射率をいう。より具体的には、以下の通りに測定した値である。

まず、ポリエステル樹脂をフィルム(厚さ20〔 μm 〕)に成型する(以下、得られたフィルムを「樹脂フィルム」という場合がある。)。そして、当該樹脂フィルムを、表面と裏面の散乱成分を除くため、顕微鏡観察用の透明なカバーガラスではさみ、ガラスと樹脂フィルムの間を屈折率マッチング液(テトラデカン)で満たす。この試料をライトとラップ上において、0/45度の幾何学的測色条件を満たす測色器(例えば、X-ririe社製、X-ririe 968など)で反射測定する。このようにして測ったCIE XYZ表色系における Y の値が、視感反射率 Y である。測定すべきフィルムが透明で、かつカバーガラスも透明な場合、 Y はほとんど0となる。つまり、 Y の値は樹脂フィルム内部の散乱成分の強さと対応する。

40

【0033】

一方、球晶が成長して白濁した一般的な結晶性ポリエステル樹脂、あるいは溶融混合による結晶分散や共重合成分による結晶分散を行ったものの、分散が不足しているポリエステル樹脂を測定対象とする場合、樹脂の結晶分散による散乱強度が強く、視感反射率 Y の値は大きくなる。

50

また、ポリエステル樹脂の結晶分散が、溶融混合やビスフェノール S 等の共重合成分によって微細になればなるほど、この視感反射率 Y の値は小さくなる。従って、視感反射率 Y は、結晶分散サイズの指標となる。

【0034】

測定に供する樹脂フィルムの厚みとしては、正確に 20 [μm] であることが勿論好ましいが、前記測定に供する樹脂フィルムの散乱が 2 % 以下の場合には、視感反射率 Y の値は樹脂フィルムの厚みに比例するので、フィルムの厚みが正確に 20 [μm] でなくても、視感反射率 Y の測定値に、20 [μm] を掛け、測定に供する樹脂フィルムの厚み [μm] で割ることにより、視感反射率 Y を算出すればよい。

前記測定に供する樹脂フィルムの作製方法としては、均質で均一な厚みの膜を形成するという目的を損なわない限り、特に限定されない。例えば、ホットプレートなどの天板の上に、上面が平滑で離形性が良好な基材をおき、この基材上で測定対象となるポリエステル樹脂を溶かして、エリクセンやバーコーターなどで塗布し、前記基材から膜を剥離する方法により、前記測定に供する樹脂フィルムを得ることができる。

10

【0035】

また、適当な基材上に作製した膜を PET フィルムなどの透明フィルムに重ね、加熱加圧した後に前記基材を剥離して、他の透明フィルムに転写したものを試料として、視感反射率 Y を測定してもよい。この場合、測定された前記他の透明フィルムに転写した試料の視感反射率 Y_t から、前記他の透明フィルム自体の反射率 Y₀ を引き算すると、測定すべき樹脂フィルムの視感反射率 Y を算出することができる。

20

【0036】

既述の混合ポリエステル系樹脂における結晶質ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との混合比率（質量比）は、35 : 65 ~ 65 : 35 であることが好ましく、40 : 60 ~ 60 : 40 であることがより好ましく、45 : 55 ~ 55 : 45 であることが更に好ましい。前記混合比率が 35 : 65 ~ 65 : 35 であると、耐熱性、機械強度、溶融混合性の点で好ましい。

【0037】

本発明における結着樹脂は、熱可塑性樹脂として、既述の混合ポリエステル系樹脂以外の樹脂を更に含んでもよいが、全結着樹脂成分における混合ポリエステル系樹脂の含有量は、70 質量 % 以上であることが好ましく、80 質量 % 以上であることがより好ましく、90 質量 % 以上であることが更に好ましく、全てが混合ポリエステル樹脂であることが特に好ましい。

30

尚、前記ポリエステル系樹脂における結晶質ポリエステル樹脂又は非晶性ポリエステル樹脂は、主鎖に対して、他成分（第三成分）を融点調整等の目的で共重合させてもよく、この場合、他成分の共重合したポリマーの比率が 50 質量 % 以下であれば、本発明において、この共重合体も結晶質ポリエステル樹脂又は非晶性ポリエステル樹脂とする。前記他成分の共重合したポリマーにおける比率は、12.5 質量 % 以下であることが好ましく、2 質量 % 以下であることがより好ましい。

また、前記熱可塑性樹脂における結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂とも、1 種類でもよいが、2 種類以上を混合したものをを用いてもよい。

40

【0038】

前記混合ポリエステル系樹脂以外の樹脂熱可塑性樹脂としては、特に制限されることは無く、従来公知の樹脂を使用することができる。具体的には例えば、ポリエステル樹脂、スチレン / アクリル共重合体、スチレン / ブタジエン共重合体等を挙げることができる。

【0039】

< 熱可塑性樹脂 >

（結晶性ポリエステル樹脂）

前記結晶性ポリエステル樹脂は、融点が 80 ~ 130 であることが好ましく、80 ~ 100 であることがより好ましく、85 ~ 95 であることが更に好ましい。

また、重量平均分子量は 15000 ~ 50000 であることが好ましく、低温定着性、

50

機械強度の観点から16000～40000以下であることがより好ましい。

尚、本発明において、前記ポリエステル樹脂の融点の測定には、示差走査熱量計(DSC)を用い、室温から150℃まで毎分10℃の昇温速度で測定を行った時の吸熱ピークのトップの値から求めたものである。

ここで、本発明における「結晶性ポリエステル樹脂」の「結晶性」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ことを指す。また、前記結晶性ポリエステル主鎖に対して他成分を共重合したポリマーの場合、他成分が少量であり、示差走査熱量測定(DSC)においてポリエステル主鎖の明確な吸熱ピークを有するならば、この共重合体も結晶性ポリエステル樹脂とする。

【0040】

10

結晶性ポリエステル樹脂の柔軟性を高めるため、前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は炭素数6～12の直鎖脂肪族成分であることが好ましい。

前記アルコール由来構成成分となるためのアルコールとしては、脂肪族ジオールが好ましい。

前記脂肪族ジオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、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、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、1,20-エイコサンジオ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。また、前記脂肪族ジオールとしては、定着性と耐熱性の観点から、炭素数が6～12の直鎖脂肪族系のジオールであることが好ましく、炭素数が9のノナンジオールであることがより好ましい。

20

更に、前記炭素数6～12の直鎖脂肪族成分、特に脂肪族ジオールは、溶融混合性、低温定着性の観点から、全アルコール由来構成成分に対して、85～98モル%の範囲で含むことが好ましい。

【0041】

前記酸由来構成成分となるための酸としては、芳香族系、脂肪族系などの種々のジカルボン酸が挙げられるが、溶融混合性、機械強度、耐熱性の観点から芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

30

前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。中でもテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸が、低温定着性、機械強度の点で好ましく、溶融混合性を良好に保つという観点からすれば、全酸由来構成成分に対して芳香族成分が90モル%以上の範囲であることが好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼリン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸、など、或いはその低級アルキルエステルや酸無水物が挙げられるが、この限りではない。

40

【0042】

また、前記結晶性ポリエステル樹脂酸由来構成成分は、溶融混合性を高めるため、2～12.5モル%の比率で第三成分を共重合することが好ましい。前記第三成分の比率が2モル%未満であると、溶融混合性が低下し、混合温度を高める、或いは、混合時間を長くしなければならない場合があり、製造性が悪化し、耐熱性を悪化させる場合がある。一方、前記第三成分の比率が12.5モル%を超えると、溶融混合性は高まるものの、結晶性が低下して耐熱性が悪くなり、アルバム等にはさんでの保管や、紙自体を高温の倉庫や車

50

内に放置した状態での保管において、ブロッキング、オフセットなどの問題点を起こす場合がある。

【0043】

前記第三成分としては、溶融混合性を高める観点から、ビスフェノールA、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や水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物；等のジオール成分を用いることが好ましい。さらに、トナー製造性・耐熱性・透明性の観点から、ビスフェノールS、又はビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物；を用いることが特に好ましい。

10

耐熱性の観点から、全アルコール由来構成成分に対して、アルコール由来の第三成分が2～15モル%の範囲にあることが好ましく、更に好ましい範囲は3～8モル%の範囲である。

【0044】

また、前記第三成分として、溶融混合性の観点から酸由来構成成分を加えてもよい。酸由来構成成分を二種類以上加えることで結晶性が低下して溶融混合性が高まる。結晶性が低下することによる耐熱性悪化をなくすには、全酸由来構成成分に対するこの第三成分の比率は10%以下であるのが好ましい。

【0045】

20

前記結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができる。すなわち、二塩基酸と二価アルコールをエステル化反応もしくはエステル交換反応させることによりオリゴマーを得、次いで真空下で重縮合反応を行って合成することができる。また、例えば特公昭53-37920号公報に記載のように、ポリエステルの解重合法によっても得ることができる。また、二塩基酸としては、ジメチルテレフタレート等のジカルボン酸のアルキルエステルを少なくとも一方に用いてエステル交換反応を行なった後、重縮合反応を行なっても、ジカルボン酸を用いて直接エステル化、次いで重縮合反応を行なってもよい。

例えば、二塩基酸と二価アルコールを、大気圧下180～200 で2～5時間反応させ、水又はアルコールの留出を終了させて、エステル交換反応を完結させる。次いで、反応系内の圧力を1mmHg以下の高真空にすると共に、200～230 に昇温し、この温度にて1～3時間加熱して結晶性ポリエステル樹脂を得る。

30

【0046】

前記非晶性ポリエステル樹脂は、ガラス転移点が50～80 であることが好ましく、55～65 であることがより好ましい。また、重量平均分子量は8000～30000であることが好ましく、低温定着性と機械強度の観点から、重量平均分子量は8000～26000であることがより好ましく、8000～16000であることが更に好ましい。

前記非晶性ポリエステル樹脂としては、低温定着性、混合性の観点から、更に第三成分を共重合してもよい。

40

ここで、本発明における「非晶性ポリエステル樹脂」の「非晶性」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あり、明確な吸熱ピークを有さないことを指す。

【0047】

また、前記非晶性ポリエステル樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂と共通のアルコール由来構成成分あるいは酸由来構成成分を持つことが溶融混合性を高める上で好ましい。特に、結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分が炭素数6～12の直鎖脂肪族成分を含み、酸由来構成成分が主成分が前記テレフタル酸又はイソフタル酸又はナフタレンジカルボン酸に由来する芳香族系成分を含む場合、同じ直鎖脂肪族のアルコール由来構

50

成成分を全ジオールに対して10～30モル%の範囲で含み、同じ酸由来構成成分の芳香族系成分を全酸由来構成成分に対して90モル%以上含むことで、低温定着性を満たす上に、溶融混合性が高められ、低温で溶融混合でき、耐熱性の良好な混合物を得ることができる。

【0048】

更に、結晶性ポリエステル樹脂の第三成分としてアルコール由来構成成分である芳香族系成分を含む場合、同じ芳香族系成分を非晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分の主成分として、全アルコール由来構成成分に対してこの芳香族系成分を70～90モル%の範囲で含むことが、溶融混合性、耐熱性、低温定着性の観点から特に好ましい。

【0049】

前記非晶性ポリエステル樹脂の製造方法は、前記結晶性ポリエステル樹脂の製造方法と同様、特に制限はなく、前述のような一般的なポリエステル重合法で製造することができる。

前記酸由来構成成分としては、結晶性ポリエステルに関して挙げた種々のジカルボン酸を同様に用いることができる。前記アルコール由来構成成分としては、種々のジオールを用いることができるが、結晶性ポリエステルに関して挙げた脂肪族ジオールに加えて、ビスフェノールA、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や水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等を用いることができる。さらに、トナー製造性・耐熱性・透明性の観点から、ビスフェノールS、及びビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物を用いることが特に好ましい。この場合、ビスフェノールS、及びビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物は、前記アルコール由来構成成分成分に対して2～90モル%の範囲で含まれていることが好ましい。

また、非晶性ポリエステル樹脂の場合は酸由来構成成分、アルコール由来構成成分とも複数の成分を含んでもよく、特に、ビスフェノールSは非晶性の場合には耐熱性を高める効果をもつ。低温定着性の観点から、非晶性樹脂の組成によって、他の第三成分、例えばビスフェノールA誘導体などを併用するのが好ましい。

【0050】

前記結晶質ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分の少なくとも1つの成分は、非晶性ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分のうちの1つと同一であることが好ましい。また、前記結晶質ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分は、それぞれ3種以上のモノマーを含むこと

が好ましく、この場合、前記結晶質ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂におけるそれぞれのアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分の全てが一致することがより好ましい。

【0051】

ここで、前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分、酸由来構成成分の好ましい態様としては、低温定着性、耐熱性、溶融混合性、機械強度の観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、85～98モル%の炭素数6～12の直鎖脂肪族成分を含み、前記結晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分は、全酸由来構成成分に対して90モル%以上のテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、又は2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する芳香族由来構成成分を含む態様が挙げられる。

【0052】

また、上記態様において、低温定着性、耐熱性、溶融混合性などを満たす上で、非晶性ポリエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分及び酸由来構成成分は、前記結晶性ポ

10

20

30

40

50

リエステル樹脂におけるアルコール由来構成成分の主成分である炭素数 6 ~ 12 の直鎖脂肪酸族と同じ直鎖脂肪酸族を、全アルコール由来構成成分に対して 10 ~ 30 モル% 含み、前記非晶性ポリエステル樹脂における酸由来構成成分は、結晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分の主成分であるテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、又は 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸に由来する芳香族と同じ芳香族を、全酸由来構成成分に対して 90 モル% 以上含むことがより好ましい。

【0053】

更に、上記態様において、溶融混合性、耐熱性、低温定着性の観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、85 ~ 98 モル% の炭素数 6 ~ 12 の直鎖脂肪酸成分と、2 ~ 15 モル% の芳香族系ジオール由来成分とを含み、前記非晶性ポリエステル樹脂のアルコール由来構成成分は、全アルコール由来構成成分に対して、10 ~ 30 モル% の前記炭素数 6 ~ 12 の直鎖脂肪酸成分と同じ直鎖脂肪酸成分と、70 ~ 90 モル% の芳香族系ジオール由来成分とを含み、前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記非晶性ポリエステル樹脂の酸由来構成成分は、同じ芳香族成分をそれぞれ含むことが好ましい。

10

【0054】

前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、低温定着性、機械強度の観点から、結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量が 16000 ~ 40000 (好ましくは 17000 ~ 40000) であり、非晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量が 8000 ~ 26000 (好ましくは 8000 ~ 16000) であることが好ましい。

20

【0055】

また、本発明の電子写真用トナーにおいて、帯電性を損ねずに、水系での湿式製法にとるトナー製造性を高める観点で、前記結晶性ポリエステル樹脂の個数平均分子量 $M_n(c)$ 及び樹脂酸価 $AV(c)$ は、 $(1.12 \times 10^4) / M_n(c) < AV(c) < (2.25 \times 10^5) / M_n(c)$ の関係を満たし、前記非晶性ポリエステル樹脂は、個数平均分子量 $M_n(a)$ 及び樹脂酸価 $AV(a)$ が $(5.61 \times 10^4) / M_n(a) < AV(a) < (2.25 \times 10^5) / M_n(a)$ の関係を満たすことが好ましい。

上述の $M_n(c)$ 及び $AV(c)$ の関係と $M_n(a)$ 及び $AV(a)$ の関係とを満たすことにより、乳化凝集法により本発明の電子写真用トナーを製造する場合、より均一かつ安定した樹脂乳化物が得られる。

30

ここで、樹脂酸価 AV は、JIS 規格 K0070「化学製品の酸価，けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」に規定されている方法、詳しくは樹脂を溶媒に溶解した後にフェノールフタレインを指示薬とし、KOH アルコール溶液で中和滴定することで求めることができる。

【0056】

また、合成条件や分子量によっては、上述の個数平均分子量と樹脂酸価との関係を達成するために、樹脂分子鎖末端に多価の酸を付加するなどの樹脂合成後の酸価付与処理が必要となることがある。

そこで、製造性を考慮すると、酸価付与処理の不要な条件が望ましいといえる。酸価処理が不要かつ、好ましい形状の乳化物が得られる条件として、前記結晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が 16000 ~ 28000 であり、個数平均分子量 $M_n(c)$ 及び樹脂酸価 $AV(c)$ が $(8.96 \times 10^4) / M_n(c) < AV(c) < (1.34 \times 10^5) / M_n(c)$ の関係を満たし、前記非晶性ポリエステル樹脂は、重量平均分子量が 8000 ~ 20000 であり、個数平均分子量 $M_n(a)$ 及び樹脂酸価 $AV(a)$ が $(8.96 \times 10^4) / M_n(a) < AV(a) < (1.34 \times 10^5) / M_n(a)$ の関係を満たすことがより好ましい。

40

【0057】

< 着色剤 >

本発明の電子写真用トナーにおける着色剤としては、特に制限はなく、公知の着色剤が

50

挙げられ、目的に応じて適宜選択することができる。顔料を1種単独で用いてもよいし、同系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。また異系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。前記着色剤としては、具体的には、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；ベンガラ、アニリンブラック、紺青、酸化チタン、磁性粉等の無機顔料；ファストイエロー、モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、プリリアントカーミン（3B、6B等）、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料等が挙げられる。

10

【0058】

また、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、デュボンオイルレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ピグメントレッド、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンプルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンプルー、ピグメントブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、パラブラウンなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤に透明度を低下させない程度にカーボンブラック等の黒色顔料、染料を混合してもよい。また、分散染料、油性染料等も用いることができる。

20

【0059】

本発明の電子写真用トナーにおける前記着色剤の含有量としては、前記結着樹脂100質量部に対して、1～30質量部が好ましいが、定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲で、かかる数値範囲の中でもできるだけ多い方が好ましい。前記着色剤の含有量を多くすると、同じ濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止に有効な点で有利である。

30

尚、前記着色剤の種類を適宜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、ブラックトナー等の各色トナーが得られる。

【0060】

<その他の成分>

本発明の電子写真用トナーは、前記結着樹脂及び着色剤を必須構成成分とするが、更に従来公知の一般的なトナーに用いられ得るその他の成分を適宜用いることもできる。当該その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択でき、例えば、無機微粒子、有機微粒子、帯電制御剤、離型剤等の公知の各種添加剤等が挙げられる。

【0061】

前記無機微粒子は、一般にトナーの流動性を向上させる目的で使用される。前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレール、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の微粒子が挙げられる。これらの中でも、シリカ微粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ微粒子が特に好ましい。

40

前記無機微粒子の平均1次粒子径（数平均粒子径）としては、1～1000nmが好ましく、その添加量（外添）としては、トナー100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。

【0062】

50

前記有機微粒子は、一般にクリーニング性や転写性を向上させる目的で使用される。前記有機微粒子としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルジフロリド等の微粒子が挙げられる。

【0063】

前記帯電制御剤は、一般に帯電性を向上させる目的で使用される。前記帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0064】

前記離型剤は、一般に離型性を向上させる目的で使用される。前記離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；脂肪酸エステル、モンタン酸エステル、カルボン酸エステル等のエステル系ワックスなどが挙げられる。本発明において、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0065】

これらの離型剤の添加量としては、トナー全量に対して、0.5～50質量%であることが好ましく、より好ましくは1～30質量%、更に好ましくは5～15質量%である。前記離型剤の添加量が0.5質量%未満であると、離型剤添加の効果が得られない場合があり、前記離型剤の添加量が50質量%を超えると、帯電性に影響が現れやすくなったり、現像機内部においてトナーが破壊されやすくなり、離型剤のキャリアへのスペント化が生じ、帯電が低下しやすくなる等の影響が現れ、定着時の画像表面への染み出しが不十分になり易くなり、画像中に離型剤が在留しやすくなってしまうため、透明性が悪化してしまう場合がある。

20

【0066】

本発明の電子写真用トナーは、その表面が表面層によって覆われていてもよい。該表面層は、トナー全体の力学特性、溶融粘弾性特性に大きな影響を与えないことが好ましい。例えば、非溶融、或いは高融点の表面層がトナーを厚く覆っていると、結晶性ポリエステル樹脂を用いたことによる低温定着性を十分に発揮し得なくなる。

30

従って、表面層の膜厚は薄いことが好ましく、具体的には、0.001～0.5 μm の範囲内であることが好ましい。

0.001～0.5 μm の薄い表面層を形成するためには、結着樹脂、着色剤の他、必要に応じて添加される無機微粒子、その他の材料を含む粒子の表面を化学的に処理する方法が好適に使用される。

【0067】

前記表面層を構成する成分としては、シランカップリング剤、イソシアネート類、あるいは、ビニル系モノマー等が挙げられ、また、当該成分には、極性基が導入されていることが好ましく、化学的に結合することにより、トナーと紙等の被転写体との接着力が増加する。

40

前記極性基としては、分極性の官能基であれば如何なるものでもよく、例えば、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アミド基、イミド基、エステル基、スルホン基等が挙げられる。

【0068】

前記化学的に処理する方法としては、例えば、過酸化物等の強酸化物質、オゾン酸化、プラズマ酸化等により酸化する方法、極性基を含む重合性モノマーをグラフト重合により結合させる方法等が挙げられる。化学的処理により、結晶性樹脂の分子鎖に共有結合で極性基が強固に結合することになる。

50

また、本発明においては、トナーの粒子表面に、さらに帯電性の物質を化学的若しくは物理的に付着させてもよい。また、金属、金属酸化物、金属塩、セラミック、樹脂、カーボンブラック等の微粒子を、帯電性、導電性、粉体流動性、潤滑性等を改善する目的で外添してもよい。

【0069】

<トナーとしての物性>

本発明の電子写真用トナーは、当該トナー全体としての粘度が $103\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる温度 T_m が、 $80\sim110$ の範囲であることが好ましい。温度 T_m が 80 未満であると、耐熱性が十分でない場合があり、高温で放置するとブロッキング等の問題を生ずることがある。一方、温度 T_m が 110 を超えると、定着により平滑で光沢の高い画像表面を得ることが困難となる場合がある。特に、定着された画像表面において、高濃度部と低濃度部との境界に段差が残ってしまう場合がある。

10

【0070】

本発明の電子写真用トナーの体積平均粒子径としては、 $6.0\sim16.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $12.0\sim16.0\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。更に必要に応じて風力分級機等を用いた分級工程を経て粒度分布をシャープにしてもよい。

前記体積平均粒子径は、例えば、コールターカウンター[TA-II]型(コールター社製)を用いて、 $50\mu\text{m}$ のアーチャー径で測定することができる。この時、測定は、測定対象となるトナーを電解質水溶液(アイソトン水溶液)に分散させ、超音波により30秒以上分散させた後に行う。

20

【0071】

[トナーの製造方法]

本発明の電子写真用トナーの製造方法は、熱可塑性樹脂を含む結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、該熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を溶融混合した混合ポリエステル系樹脂を含む電子写真用トナーの製造方法であって、前記(1)及び(2)の工程により前記結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を溶融混合して混合ポリエステル系樹脂を調製する溶融混合工程を、少なくとも有することを特徴とする。

本発明の電子写真用トナーの製造方法は、前記(1)及び(2)の工程を有すれば、他の工程は特に限定されないが、粉碎が困難なため湿式製法を採用することが好ましい。公知の湿式製法としては、液中乾燥法、乳化凝集法、溶融懸濁法、溶解懸濁法等が挙げられるが、本発明の電子写真用トナーにおいては、溶融混合による混和状態を保持するという意味で、有機溶剤を使用しない方法が好ましい。よって、本発明の電子写真用トナーは水系での溶融懸濁法と乳化凝集法、あるいは樹脂を溶解しない分散媒(例えば、シリコンオイルや流動パラフィンなど)を用いた溶融懸濁法と乳化凝集法が好ましい。製造性・安全性および環境負荷の観点から、水層で行うのが最も好ましい。

30

【0072】

溶媒を使用せずに水系でポリエステル樹脂の懸濁粒子や乳化粒子を実用可能な収率で得るには、ポリエステル樹脂分子構造中に例えばスルホン酸に由来するイオン性の親水基を導入したり、分散助剤や界面活性剤を多量に用いる必要があり、トナー化した際の帯電性・環境安定性に課題を残すことがあった。

40

また、本発明の電子写真用トナーに用いるポリエステル樹脂は、ビスフェノールSに由来する親水基を含有させることが好ましい。ビスフェノールSは水への親和性が高く、水層での湿式製法において分散助剤の使用量を低減できる。また、前記の親水基が非イオン性のため、トナーの環境安定性も高く、水層湿式造粒性とトナー帯電性の両立に有利である。

【0073】

以下、本発明の電子写真用トナーを製造する方法の一例として、溶融懸濁法による製造方法について説明する。

前記溶融懸濁法は、混合ポリエステル系樹脂を主成分とする結着樹脂、及び着色剤等の

50

混練物を、水系分散媒中で回転羽根を有する乳化機を用いて分散懸濁して、粒子形成された分散懸濁液を調製する分散懸濁工程を、少なくとも有している。

かかる分散懸濁工程において、分散機を用いて水系分散媒中に前記混練物を分散し、加熱して結着樹脂の粘性を下げて剪断力を与えることで該混練物の懸濁液（分散粒子の分散液）を得る。前記分散機としては、例えば、ホモジナイザー、ホモミキサー、加圧ニーダー、エクストルーダー、メディア分散機等が挙げられる。

【0074】

得られた分散粒子の分散液は、ろ過などの前記固液分離工程により分散粒子を分離して、必要に応じて洗浄工程や乾燥工程を経て、トナー粒子が製造される。

なお、前記分散懸濁工程において、懸濁液の安定化や水系分散媒の増粘のため、分散剤を使用することもできる。使用可能な分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウムの等の水溶性高分子等が挙げられる。

10

【0075】

次に、本発明の電子写真用トナーを製造する方法の他の一例として、乳化凝集法による製造方法について説明する。

前記乳化凝集法としては、少なくとも、前記混合ポリエステル系樹脂を含む結着樹脂を乳化し乳化粒子を形成する乳化工程と、該乳化粒子の凝集体を形成する凝集工程と、該凝集体を熱融合させる融合工程と、を有する。

20

前記乳化工程における乳化粒子は、溶剤を用いた分散懸濁によっても作製できるが、本発明の電子写真用トナーにおいては、溶剤を実質的に用いずに水中で乳化粒子を作製するのが好ましい。乳化粒子の大きさとしては、その平均粒子径（体積平均粒子径）で、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.03 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.03 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。

【0076】

なお、乳化工程において、乳化粒子の安定化のため、分散剤を使用することもできる。使用可能な分散剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機塩；等を用いることができる。

30

【0077】

前記凝集工程においては、得られた乳化粒子を、前記混合ポリエステル系樹脂の融点の一手手前の温度で加熱して凝集し凝集体を形成する。乳化粒子の凝集体の形成は、攪拌下、乳化液のpHを酸性にすることによって為される。当該pHとしては、 $2 \sim 6$ の範囲が好ましく、 $2.5 \sim 5$ の範囲がより好ましく、 $2.5 \sim 4$ の範囲がさらに好ましい。

40

【0078】

前記乳化粒子の凝集体の形成の際には、凝集剤を使用するのも有効である。ここで使用可能な凝集剤としては、前記分散剤に用いる界面活性剤と逆極性の界面活性剤、無機金属塩の他、2価以上の金属錯体を好適に用いることができる。特に、金属錯体を用いた場合には界面活性剤の使用量を低減でき、帯電特性が向上するため特に好ましい。

【0079】

前記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。その中でも特に、アルミニウム塩およびその重合体が好適であ

50

る。よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が1価より2価、2価より3価、3価より4価の方が、また、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合体の方が、より適している。

【0080】

前記融合工程においては、前記凝集工程と同様の攪拌下で、凝集体の懸濁液のpHを3～7の範囲にすることにより、凝集の進行を止め、前記ポリエステル樹脂の融点以上の温度で加熱を行うことにより凝集体を融合させる。このときの加熱温度としては、前記ポリエステル樹脂の融点以上であれば問題無い。また、このときの加熱時間としては、融合が十分に為される程度行えばよく、0.5～10時間程度行えばよい。このようにして、融合粒子が分散した分散液が得られる。

10

【0081】

前記融合工程において得られた融合粒子の分散液は、ろ過などの固液分離工程により融合粒子を分離して、必要に応じて洗浄工程や乾燥工程を経て、トナー粒子が製造される。

以上の乳化凝集法の場合には、前記架橋工程を、凝集工程、前記融合工程あるいは前記融合工程の後に導入してもよい。前記架橋工程を、凝集工程、融合工程あるいは融合工程の後に導入する場合は、重合開始剤を溶解または乳化させた液を、粒子分散液（樹脂粒子分散液等）に加える。かかる重合開始剤には、重合度を制御する目的で、公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を添加してもよい。重合開始剤は乳化工程前にあらかじめポリマーに混合しておいてもよいし、凝集工程で凝集塊に取り込ませてもよい

【0082】

20

[電子写真用現像剤]

以上説明した本発明の電子写真用トナーは、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤として使用することができる。本発明の電子写真用現像剤は、本発明の電子写真用トナーとキャリアとからなる二成分現像剤である。以下、本発明の電子写真用現像剤（以下、単に「本発明の現像剤」という場合がある。）について説明する。

本発明の現像剤に使用し得るキャリアとしては、特に制限はなく、有色トナー、無色トナーの別なく、従来公知のキャリアを用いることができる。例えば芯材表面に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアを挙げることができる。またマトリックス樹脂に導電材料などが分散された樹脂分散型キャリアであってもよい。

【0083】

30

前記キャリアに使用される被覆樹脂・マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

前記導電材料としては、金、銀、銅といった金属やカーボンブラック、更に酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

40

また前記キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、キャリアを磁気ブラシ法に用いるためには、磁性材料であることが好ましい。

前記キャリアの芯材の体積平均粒径としては、10～500μmであることが好ましく、30～100μmであることがより好ましい。

【0085】

また前記キャリアの芯材の表面に樹脂被覆するには、前記被覆樹脂、および必要に応じて各種添加剤を適当な溶媒に溶解した被覆層形成用溶液により被覆する方法が挙げられる。前記溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂、塗布適性等を勘

50

案して適宜選択すればよい。

具体的な樹脂被覆方法としては、キャリアの芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリアの芯材表面に噴霧するスプレー法、キャリアの芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードーコーター中でキャリアの芯材と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードーコーター法が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

本発明の現像剤における既述の本発明の電子写真用トナーと前記キャリアとの混合比（質量比）としては、トナー：キャリア＝１：１００～３０：１００の範囲が好ましく、３：１００～２０：１００の範囲がより好ましい。

10

【 0 0 8 7 】

[画像形成方法]

次に、本発明の画像形成装置について、詳細に説明する。

感光体表面に静電潜像を形成する潜像形成手段と、現像剤担持体に担持された現像剤を用い、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像を現像して画像を形成する現像手段と、前記潜像保持体表面に形成された画像を被転写体表面に転写する転写手段と、被転写体表面に転写された画像を熱定着する定着手段と、を含む画像形成方法であり、前記現像剤として本発明の電子写真用トナーを含む現像剤を用いるものである。

本発明の画像形成装置は、本発明の電子写真用トナーを含む現像剤を用いることにより、耐熱性と低温定着性とを両立し、さらに機械強度も高い画像が得られる画像形成装置となる。

20

【 0 0 8 8 】

また、中間転写体を備え、感光体のトナー像を一旦中間転写体に転写した後、中間転写体から被転写体表面にトナー像を２次転写手段で転写する構成も好ましい。

前記感光体としては、特に制限はなく従来公知のものが問題なく採用され、単層構造のものであってもよいし、多層構造で機能分離型のものであってもよい。また、材質としては、セレン、アモルファスシリコン等の無機感光体であってよいし、有機感光体（いわゆるOPC）であってよい。

【 0 0 8 9 】

前記潜像形成手段は、感光体表面に帯電する帯電手段及び帯電された感光体を露光して表面に潜像を形成する露光手段を有していることが好ましく、前記帯電手段としては、例えば、導電性または半導電性のローラー、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触帯電手段、コロナ放電を利用したコロトロン帯電やスコロトロン帯電などの非接触型の帯電手段等、それ自体公知の手段を使用することができる。

30

前記露光手段としては、半導体レーザーおよび走査装置の組み合わせ、光学系からなるレーザーROS、あるいは、LEDヘッドなど、従来公知の露光手段を使用することができる。また、均一で、解像度の高い露光像を作るという好ましい態様を実現させるためには、レーザーROSまたはLEDヘッドを使うことが好ましい。

更に、画像信号形成手段を有していることが好ましく、該画像信号形成手段としては、画像を被転写体表面の所望の位置に形成し得るような信号を形成できる限り、従来公知のいずれの手段を使うこともできる。

40

【 0 0 9 0 】

前記現像手段としては、前記感光体表面の潜像に、均一で解像度の高い画像を形成できるといった機能を有する限り、一成分系、二成分系を問わず従来公知の現像手段を使用することができるが、粒状性が良好で、滑らかな調子再現ができるという観点から、二成分系の現像手段が好ましい。

【 0 0 9 1 】

前記転写手段としては、例えば、電圧を印加した導電性または半導電性のローラー、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を用いて、感光体と被転写体または中間転写体との間に電界を作り、帯電したトナー粒子からなるトナー像を転写する手段、コロナ放電を利用し

50

たコロトロン帯電器やスコロトロン帯電器などで被転写体または中間転写体の裏面をコロナ帯電して、帯電したトナー粒子からなるトナー像を転写する手段など、従来公知の手段を使用することができる。

【0092】

前記中間転写体としては、絶縁性または半導電性のベルト材料、絶縁性または半導電性の表面を持つドラム形状のものを使うことができる。連続した画像形成時において、安定的に転写性を維持し、装置を小型化できるという観点から、半導電性のベルト材料が好ましい。このようなベルト材料としては、カーボンファイバーなどの導電性のフィラーを分散した樹脂材料からなるベルト材料が知られている。この樹脂としては、例えばポリイミド樹脂が好ましい。

10

【0093】

前記2次転写手段としては、例えば、電圧を印加した導電性または半導電性のローラー、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を用いて、中間転写体と被転写体との間に電界を作り、帯電したトナー粒子からなるトナー像を転写する手段、コロナ放電を利用したコロトロン帯電器やスコロトロン帯電器などで中間転写体の裏面をコロナ帯電して、帯電したトナー粒子からなるトナー像を転写する手段など、公知の手段を使うことができる。

以上のように、被転写体表面に画像を形成することができる。

得られた画像が表面に形成された被転写体は、通常、連続的に定着手段に搬送される。定着手段および定着手段に搬送する搬送手段としては、それ自体公知の搬送手段を使うことができる。

20

【0094】

また、使用される被転写体としては、特に制限は無く、一般的なコピー用紙、普通紙は勿論、OHP用紙の如き樹脂シートでも構わない。その他、本発明の電子写真用トナーを用いる電子写真方式画像形成装置により画像形成をすることが可能な、シート状の全ての媒体が、本発明に言う被転写体の対象となる。

【0095】

以下、本発明の画像形成装置の1例を図1を用いて具体的に説明する。図1は、本発明の画像形成装置の1例を説明するための概略構成図である。図1に示される画像形成装置は、大きく分けると、画像を形成するための画像形成手段(符号2~16)と、得られた画像を転写定着するための定着装置(符号25、30、31)とに分けられ、両者が搬送装置19により連結されている。

30

本例では、先ず、読み取り対象である原稿1に、照明2により光を照射し、反射した光をカラーキャナ3により読み取る。読み取られた信号は、画像処理装置(画像信号形成装置)4に送られ、イエローY、マゼンタM、シアンCおよびブラックKの各色に色分解されて、露光を制御する画像信号が、露光装置(露光手段)である光学系(ROS)6に送られる。

【0096】

光学系(ROS)6では、各色成分ごとにレーザーダイオード5が発光し、有機感光体(感光体)8表面に、各色成分ごとの像様の光Xが照射される。一方、有機感光体8は、矢印A方向に回転しながら、まず、表面が帯電器(帯電手段)7により一様に帯電されたのち、既述の光学系(ROS)6による露光が行われ、現像器(現像手段)9~11による現像に供される。

40

例えば、イエローY色を例にとると、画像処理装置4によりイエローY色成分に色分解された光が、光学系(ROS)6により有機感光体8表面に照射される。有機感光体8表面は予め帯電器7により一様に帯電しており、光の照射を受けた部位が逆極に帯電して、潜像を形成する。そして、イエロー現像器9により、イエローY色のトナーで有機感光体8表面の潜像が現像される。さらに、有機感光体8が矢印A方向に回転して、中間転写ベルト(中間転写体)13表面に、転写コロトロン14の静電引力により転写される。転写後の有機感光体8は、矢印A方向への更なる回転により表面が帯電器7により一様に帯電され、次色の画像形成に備える。

50

【 0 0 9 7 】

イエロー Y 色に引き続き、マゼンタ M、シアン C およびブラック K の各色についても同様の操作が行われ、マゼンタ現像器 1 0、シアン現像器 1 1 およびブラック現像器 1 2 により順次潜像が現像され、中間転写ベルト 1 3 に積層される。中間転写ベルト 1 3 は、各色の転写時には、有機感光体 8 の回転に連れて矢印 B 方向に回転し、転写が終了すると逆方向に回転して元の位置に戻って、次の色が転写されるときには、その前に転写されたトナー像の上に積層される。そして、全 4 色が積層されると、矢印 B 方向にそのまま回転し、転写ロール (2 次転写手段) 1 5 , 1 6 に挟まれたニップ部に送られる。当該ニップ部には、画像を形成しようとする被転写体である用紙 1 7 が、矢印 C 方向に、中間転写ベルト 1 3 と面で接触した状態で挿通され、転写ロール 1 5 , 1 6 の静電的な作用により、用紙 1 7 表面に、積層されたトナー像が転写される。

【 0 0 9 8 】

トナー像が転写された用紙 1 7 は、搬送装置 1 9 により、定着手段 2 5 に搬送される。

本例の定着手段 2 5 は、加熱ロール 3 0 及び加圧ロール 3 1 とを備える。

加熱ロール 3 0 には加圧ロール 3 1 が圧接されている。本例においては、図示しない加圧手段により所定の荷重がかかり、図示しない駆動源によって矢印 C 方向に回転駆動される加熱ロール 3 0 により、所定の移動速度で矢印 D 方向に回転駆動される。

トナー像が形成された用紙 1 7 が搬送装置 1 9 により搬送されて、以上のような構成の定着手段 2 5 に導入される。

【 0 0 9 9 】

表面にトナー像が形成 (転写) された用紙 1 7 が、加熱ロール 3 0 と、これに圧接する加圧ロール 3 1 との圧接部 (ニップ部) に、トナー像が加熱ロール 3 0 側に面するようにして導入される。

その後、加熱ロール 3 0 と加圧ロール 3 1 との圧接部において、トナー像が本例においては実質的に 1 2 0 ~ 1 3 0 程度の温度に加熱され熔融され定着される。更に用紙 1 7 自身の腰 (剛性) によって加熱ロール 3 0 から用紙 1 7 が剥離される。

以上、本発明の画像形成方法について、好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の構成を具備する限り、従来公知の知見から、あるいは、本発明のために新たに発見ないし発明した技術により、本発明の構成を置き換えることができる。

【 実施例 】

【 0 1 0 0 】

先ず、以下の実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 6 で用いられる熱可塑性樹脂である結晶性ポリエステル樹脂 A ~ E 及び非晶性ポリエステル樹脂 F ~ K を予め作製する。

(結晶性ポリエステル樹脂 A の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 A の作製方法について記載する。尚、以下において、T P A はテレフタル酸ジメチル、N D は 1 , 9 - ノナンジオール、B P S はビスフェノール S エチレンオキサイド付加物である。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 1 9 4 質量部と、1 , 9 - ノナンジオール 1 5 2 質量部と、ビスフェノール S エチレンオキサイド付加物 1 6 . 9 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0 . 1 5 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 1 8 0 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 2 3 0 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 A を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 A の組成比率

T A P / N D / B P S = 1 0 0 / 9 5 / 5 (モル比)

【 0 1 0 1 】

得られた結晶性ポリエステル樹脂 A は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (溶剤 : テトラヒドロフラン、以下同様) による分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平

均分子量 (Mw) が 23000 であり、数平均分子量 (Mn) が 12000 であった。

また、結晶性ポリエステル樹脂 A の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は 92 であった。

【0102】

(結晶性ポリエステル樹脂 B の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 B の作製方法について記載する。尚、以下において、BPA はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物である。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 194 質量部と、1,9-ノナンジオール 152 質量部と、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 15.8 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 230 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 B を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 B の組成比率

$$\text{TPA} / \text{ND} / \text{BPA} = 100 / 95 / 5 \text{ (モル比)}$$

【0103】

得られた結晶性ポリエステル樹脂 B は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平均分子量 (Mw) が 22000 であり、数平均分子量 (Mn) が 10900 であった。

また、結晶性ポリエステル樹脂 B の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は 94 であった。

【0104】

(結晶性ポリエステル樹脂 C の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 C の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 194 質量部と、1,9-ノナンジオール 144 質量部と、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 31.6 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 230 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 C を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 C の組成比率

$$\text{TPA} / \text{ND} / \text{BPA} = 100 / 90 / 10 \text{ (モル比)}$$

【0105】

得られた結晶性ポリエステル樹脂 C は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平均分子量 (Mw) が 22000 であり、数平均分子量 (Mn) が 11000 であった。

また、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は 90 であった。

【0106】

(結晶性ポリエステル樹脂 D の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 D の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 194 質量部と、1,9-ノナンジオール 160 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

10

20

30

40

50

その後、減圧下にて230℃まで徐々に昇温を行い2時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂Dを得た。

- ・ 結晶性ポリエステル樹脂Dの組成比率

TPA/ND = 100/100 (モル比)

【0107】

得られた結晶性ポリエステル樹脂Dは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定(ポリスチレン換算)で、重量平均分子量(Mw)が24000であり、数平均分子量(Mn)が13000であった。

また、結晶性ポリエステル樹脂Dの融点(Tm)を、前述の測定方法により、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は95℃であった。

【0108】

(結晶性ポリエステル樹脂Eの作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂Eの作製方法について記載する。

加熱乾燥した三口フラスコに、テレフタル酸ジメチル194質量部と、1,9-ノナンジオール152質量部と、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物15.8質量部と、エチレングリコール136質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド0.15質量部と、を入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180℃で5時間攪拌を行った。反応により生成したメタノールと過剰なエチレングリコールを減圧して留去し、その後、減圧下にて220℃まで徐々に昇温を行い2時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂Eを得た。

- ・ 結晶性ポリエステル樹脂Eの組成比率

TPA/ND/BPA = 100/95/5 (モル比)

【0109】

得られた結晶性ポリエステル樹脂Eは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定(ポリスチレン換算)で、重量平均分子量(Mw)が43000であり、数平均分子量(Mn)が22000であった。

また、結晶性ポリエステルEの融点(Tm)を、前述の測定方法により、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は96℃であった。

ここで、作製した結晶性ポリエステルA～Eを表1に示す。

【0110】

【表1】

	組成	モル比	Mw	Mn	Tm
結晶性ポリエステル樹脂A	TPA/ND/BPS	100/95/5	23000	12000	92
結晶性ポリエステル樹脂B	TPA/ND/BPA	100/95/5	22000	10900	94
結晶性ポリエステル樹脂C	TPA/ND/BPA	100/90/10	22000	11000	90
結晶性ポリエステル樹脂D	TPA/ND	100/100	24000	13000	95
結晶性ポリエステル樹脂E	TPA/ND/BPA	100/95/5	43000	22000	96

【0111】

(非晶性ポリエステル樹脂Fの作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂Fの作製方法について記載する。

加熱乾燥した三口フラスコに、テレフタル酸ジメチル194質量部と、1,9-ノナンジオール40質量部と、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物221質量部と、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物17質量部と、触媒としてジブチル錫オキサ

ド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 230 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 F を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 F の組成比率

$T P A / N D / B P A / B P S = 100 / 25 / 70 / 5$ (モル比)

【0112】

得られた結晶性ポリエステル樹脂 F は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、得られた重量平均分子量 (Mw) が 12500 であり、数平均分子量 (Mn) が 5800 であった。

また、非晶性ポリエステル樹脂 F の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が確認された。階段状の吸熱変化量の中間点をとったガラス転移点 (Tg) は 55 であった。

【0113】

(非晶性ポリエステル樹脂 G の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 G の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 194 質量部と、1,9-ノナンジオール 40 質量部と、ビスフェノール S エチレンオキサイド付加物 254 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 230 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 G を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 G の組成比率

$T P A / N D / B P S = 100 / 25 / 75$

【0114】

得られた非晶性ポリエステル樹脂 G は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平均分子量 (Mw) が 12500 であり、数平均分子量 (Mn) が 5800 であった。

また、非晶性ポリエステル樹脂 G の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が確認された。階段状の吸熱変化量の中間点をとったガラス転移点 (Tg) は 50 であった。

【0115】

(非晶性ポリエステル樹脂 H の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 H の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 194 質量部と、1,9-ノナンジオール 40 質量部と、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 237 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.15 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 180 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 230 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 H を得た。

・ 結晶性ポリエステル樹脂 H の組成比率

$T P A / N D / B P A = 100 / 25 / 75$

【0116】

得られた非晶性ポリエステル樹脂 H は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、得られた非晶性ポリエステル樹脂 H の重量平均分子量 (Mw) が 13000 であり、数平均分子量 (Mn) が 6000 であった。

また、非晶性ポリエステル樹脂 H の融点 (Tm) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が

10

20

30

40

50

確認された。階段状の吸熱変化量の間接点をとったガラス転移点 (T g) は 5 8 であつた。

【 0 1 1 7 】

(非晶性ポリエステル樹脂 I の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 I の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 1 9 4 質量部と、ビスフェノール S エチレンオキサイド付加物 3 3 8 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0 . 1 5 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 1 8 0 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 2 3 0 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 I を得た。 10

・ 結晶性ポリエステル樹脂 I の組成比率

$$T P A / B P S = 1 0 0 / 1 0 0$$

【 0 1 1 8 】

得られた非晶性ポリエステル樹脂 I は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平均分子量 (M w) が 1 2 0 0 0 であり、数平均分子量 (M n) が 5 6 0 0 であつた。

また、非晶性ポリエステル樹脂 I の融点 (T m) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (D S C) を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が確認された。階段状の吸熱変化量の間接点をとったガラス転移点 (T g) は 9 8 であつた。 20

【 0 1 1 9 】

(非晶性ポリエステル樹脂 J の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 J の作製方法について記載する。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 1 9 4 質量部と、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 3 1 6 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0 . 1 5 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 1 8 0 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 2 3 0 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 J を得た。 30

・ 結晶性ポリエステル樹脂 J の組成比率

$$T P A / B P A = 1 0 0 / 1 0 0$$

【 0 1 2 0 】

得られた非晶性ポリエステル樹脂 J は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定 (ポリスチレン換算) で、重量平均分子量 (M w) が 1 3 0 0 0 であり、数平均分子量 (M n) が 6 0 0 0 であつた。

また、非晶性ポリエステル C の融点 (T m) を、前述の測定方法により、示差走査熱量計 (D S C) を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が確認された。階段状の吸熱変化量の間接点をとったガラス転移点 (T g) は 8 2 であつた。

【 0 1 2 1 】

(非晶性ポリエステル樹脂 K の作製)

以下に結晶性ポリエステル樹脂 K の作製方法について記載する。尚、以下において、C H D M はシクロヘキサジメタールである。

加熱乾燥した 3 口フラスコに、テレフタル酸ジメチル 1 9 4 質量部と、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 2 5 3 質量部と、シクロヘキサジメタノール 2 8 . 8 質量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド 0 . 1 5 質量部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて 1 8 0 で 5 時間攪拌を行った。

その後、減圧下にて 2 3 0 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させて下記組成比率の結晶性ポリエステル樹脂 K を得た。 50

・ 結晶性ポリエステル樹脂 K の組成比率

TPA / BPA / CHDM = 100 / 80 / 20

【0122】

得られた非晶性ポリエステル樹脂 K は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定（ポリスチレン換算）で、重量平均分子量（Mw）が13000であり、数平均分子量（Mn）が6000であった。

また、非晶性ポリエステル樹脂 K の融点（Tm）を、前述の測定方法により、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱変化が確認された。階段状の吸熱変化量の中間点をとったガラス転移点（Tg）は65であった。

10

ここで、作製した非晶性ポリエステル樹脂 F ~ K の一覧を表 2 に示す。

【0123】

【表 2】

	組成	モル比	Mw	Mn	Tg
非晶性ポリエステル樹脂F	TPA/ND/BPA/BPS	100/25/70/5	12500	5800	55
非晶性ポリエステル樹脂G	TPA/ND/BPS	100/25/75	12500	5800	50
非晶性ポリエステル樹脂H	TPA/ND/BPA	100/25/75	13000	6000	58
非晶性ポリエステル樹脂I	TPA/BPS	100/100	12000	5600	98
非晶性ポリエステル樹脂J	TPA/BPA	100/100	13000	6000	82
非晶性ポリエステル樹脂K	TPA/BPA/CHDM	100/80/20	13000	6000	65

20

【0124】

< 実施例 1 >

（混合ポリエステル系樹脂の作製）

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 F 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度：T₀ [] 及び溶融混合時間：t₀ [分]（本実施例では 5 分）を求めた。具体的には、押出し式混練機に、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 F 50 質量部を投入して、溶融混合時間を 5 分に固定し、160 から 220 まで 5 ずつサンプルごとに温度を上げて、混合ポリエステル系樹脂を作製し、得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度 T₀ を後記手順で求めた。その結果、t₀ = 5 [分]、T₀ = 185 [] であった。

30

【0125】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 F 50 質量部に、以下の着色剤をそれぞれ添加し、それを温度 190 [] に設定した押し出し式混練機に投入し、10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂（熱可塑性樹脂）をそれぞれ得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 Tm は 90 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

40

- ・ イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・ マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・ シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンプール 4 質量部
- ・ ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0126】

視感反射率 Y の測定は以下の手順で実施した。

測定しようとする混合ポリエステル系樹脂を富士ゼロックス（株）製のカラー用 OHP

50

シート上に、厚みが $20\ \mu\text{m}$ となるように塗布して透明画像を作成した。

この透明画像の表面と裏面に顕微鏡観察用のカバーガラスを重ね、透明画像とカバーガラスとの隙間をテトラデカンで満たした。

これをライトトラップ上において、X - r i t e 9 6 8 で測色して Y' を測定した。

一方、混合ポリエステル系樹脂を塗布していない OHP フィルムの表面と裏面に顕微鏡観察用のカバーガラスを重ね、画像とカバーガラスとの隙間をテトラデカンで満たし、同様の手順で Y_0 を測定した。

Y は $Y' - Y_0$ で算出した。

また、樹脂の粘度は、回転平板型レオメータ（レオメトリックス社製：R D A I I）を用いて、角速度 $1\ \text{rad/s}$ のもとで測定した。

10

【0127】

（溶融分散造粒）

得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる（以下、「4色の」という。）混合ポリエステル系樹脂それぞれを、98 に加熱した3質量%カルボキシメチルセルロース水溶液に対して5質量%となる量を添加し、ウルトラタラックス T 5 0（I K A - L a b o r t e h n i k 製）を用い、回転数 $4000\ \text{rpm}$ で1時間、分散を行った。

これをさらに常温に戻し、3倍に希釈した後、0.2 M - 水酸化ナトリウム水溶液で $\text{pH} 9.5$ とし、攪拌機により回転数 $200\ \text{rpm}$ で1時間攪拌し、4色の分散液をそれぞれ得た。

20

【0128】

得られた4色の分散液をそれぞれについて、ろ過した後、ろ紙上の粒子を水洗し、さらに0.2 M - 硝酸を用いて $\text{pH} 4.0$ とした液中で、攪拌機により回転数 $200\ \text{rpm}$ で1時間攪拌した。その後、粒子を再びろ過により回収し、十分に水洗し、減圧、凍結乾燥を行った。

乾燥した分散粒子を風力式分級機で分級することで、平均粒径 d_{50} が $6\ \mu\text{m}$ である4色の微粒子（イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナー）をそれぞれ作製した。

尚、トナーの平均粒径はコールターカウンタを用いて測定して、重量平均の d_{50} を適用した。

30

【0129】

（現像剤）

得られた4色の微粒子それぞれ100質量部に、下記の2種類の無機微粒子AおよびBを高速混合機で付着させて、実施例1の4色（イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック）のトナーからなるトナーJ1を得た。

・無機微粒子A： SiO_2 （シランカップリング剤で表面を疎水化处理、平均粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ 、添加量1.0質量部）

・無機微粒子B： TiO_2 （シランカップリング剤で表面を疎水化处理、平均粒径 $0.02\ \mu\text{m}$ 、屈折率2.5、添加量1.0質量部）

さらに、上記得られた4色のトナーJ1をそれぞれ8質量部に対して、A c o l o r 6 3 5（富士ゼロックス（株）製）用のブラック現像剤と同じキャリア100質量部をそれぞれ混合して、実施例1の、4色（イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック）の二成分現像剤からなる二成分現像剤D1を作製した。

40

【0130】

- 画像出力 -

図1に示す画像形成装置を用い、前記二成分現像剤D1によって、被転写体（富士ゼロックス社製カラーペーパー（J紙））に画像（各色 C i n 100 の評価用画像およびポートレート画像）を形成した。尚、加熱ロール30及び加圧ロール31は、アルミニウム製の心材の上に2mm厚みのシリコンゴム層を設けたものを用い、それらの中央に熱源としてハロゲンランプを配している。ロール表面の温度は双方ともに $100 \sim 170$ の間

50

で変化させた。定着速度は 30 mm / 秒とした。

【0131】

< 実施例 2 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 2 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 2 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0132】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 G 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度 : T_0 [] 及び溶融混合時間 : t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 G 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μ m のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 170$ [] であった。

【0133】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 G 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 190 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 105 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂 : ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂 : ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂 : フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂 : カーボンブラック 5 質量部

【0134】

< 実施例 3 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 3 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 3 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0135】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度 : T_0 [] 及び溶融混合時間 : t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μ m のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 170$ [] であった。

【0136】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 A 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 190 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 85 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂 : ベンジジンイエロー 5 質量部

- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0137】

< 実施例 4 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 4 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 4 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0138】

10

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 185$ [] であった。

【0139】

20

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 190 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 90 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0140】

30

< 実施例 5 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 5 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 5 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0141】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 40 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 60 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 40 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 60 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 190$ [] であった。

40

【0142】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 40 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 60 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 190 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエ

50

ステル系樹脂の融点 T_m は 95 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0143】

< 実施例 6 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 6 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 6 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0144】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 60 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 40 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 60 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 40 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 180$ [] であった。

【0145】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 60 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 40 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 190 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 90 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0146】

< 実施例 7 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 7 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 7 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0147】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 C 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 C 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 165$ [] であった。

【0148】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 C 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 180 [] に設定した押し出し式混練機で

10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 85 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0149】

< 実施例 8 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 8 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 8 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0150】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 200$ [] であった。

【0151】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 200 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 90 であり、視感反射率 Y は 1.5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0152】

< 実施例 9 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 9 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 9 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0153】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5 % となる溶融混合温度: T_0 [] 及び溶融混合時間: t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 50 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 200$ [] であった。

【0154】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 H 5 0 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 2 1 0 [] に設定した押し出し式混練機で 1 0 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 9 0 であり、視感反射率 Y は 1 . 5 % 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【 0 1 5 5 】

10

< 実施例 1 0 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 1 0 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 1 0 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【 0 1 5 6 】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 I 5 0 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1 . 5 % となる溶融混合温度 : T_0 [] 及び溶融混合時間 : t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押し出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 I 5 0 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 2 0 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 1 9 5$ [] であった。

20

【 0 1 5 7 】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 B 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 I 5 0 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 2 0 0 [] に設定した押し出し式混練機で 1 0 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 1 0 5 であり、視感反射率 Y は 1 . 5 % 以下であった。

30

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【 0 1 5 8 】

< 実施例 1 1 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 1 1 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 1 1 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

40

【 0 1 5 9 】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 K 5 0 質量部を以下の条件でそれぞれ溶融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1 . 5 % となる溶融混合温度 : T_0 [] 及び溶融混合時間 : t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押し出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 D 5 0 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 K 5 0 質量部を 5 分間溶融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ 2 0 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分]

50

〕及び T_0 〔 〕を求めた。その結果 $t_0 = 5$ 〔分〕、 $T_0 = 220$ 〔 〕であった。

【0160】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂D50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂K50質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度220〔 〕に設定した押し出し式混練機で10〔分〕熔融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は105 であり、視感反射率 Y は1.5%以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー5質量部
- ・マジェンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド4質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー4質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック5質量部

10

【0161】

<実施例12>

実施例1における二成分現像剤D1の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例1と同様にして、二成分現像剤D12を作製し、二成分現像剤D1の代わりに、二成分現像剤D12を用いたこと以外、実施例1と同様にして画像を形成した。

【0162】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂D50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂J50質量部を以下の条件でそれぞれ熔融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が1.5%となる熔融混合温度： T_0 〔 〕及び熔融混合時間： t_0 〔分〕(本実施例では5分)を求めた。具体的には、押し出し式混練機を用いて実施例1と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂D50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂J50質量部を5分間熔融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ20 μm のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 〔分〕及び T_0 〔 〕を求めた。その結果 $t_0 = 5$ 〔分〕、 $T_0 = 210$ 〔 〕であった。

20

【0163】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂D50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂J50質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度210〔 〕に設定した押し出し式混練機で10〔分〕熔融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は95 であり、視感反射率 Y は1.5%以下であった。

30

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー5質量部
- ・マジェンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド4質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー4質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック5質量部

【0164】

<実施例13>

実施例1における二成分現像剤D1の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例1と同様にして、二成分現像剤D13を作製し、二成分現像剤D1の代わりに、二成分現像剤D13を用いたこと以外、実施例1と同様にして画像を形成した。

40

【0165】

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂E50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂J50質量部を以下の条件でそれぞれ熔融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が1.5%となる熔融混合温度： T_0 〔 〕及び熔融混合時間： t_0 〔分〕(本実施例では5分)を求めた。具体的には、押し出し式混練機を用いて実施例1と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂E50質量部及び非晶性ポリエステル樹脂J50質量部を5分間

50

熔融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 190$ [] であった。

【0166】

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 E 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 J 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 210 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 105 であり、視感反射率 Y は 1.5% 以下であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

10

【0167】

< 比較例 1 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製した混合ポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 1 4 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 1 4 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0168】

20

(混合ポリエステル系樹脂の作製)

予め、前記結晶性ポリエステル樹脂 E 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 J 50 質量部を以下の条件でそれぞれ熔融混合し、得られた混合ポリエステル系樹脂の視感反射率 Y が 1.5% となる熔融混合温度： T_0 [] 及び熔融混合時間： t_0 [分] (本実施例では 5 分) を求めた。具体的には、押し出し式混練機を用いて実施例 1 と同様の手順で、前記結晶性ポリエステル樹脂 E 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 J 50 質量部を 5 分間熔融混合し、混合ポリエステル系樹脂を得た。得られた混合ポリエステル系樹脂それぞれについて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のフィルムのときの視感反射率 Y を前記手順で測定し、 t_0 [分] 及び T_0 [] を求めた。その結果 $t_0 = 5$ [分]、 $T_0 = 190$ [] であった。

【0169】

30

次に、前記結晶性ポリエステル樹脂 E 50 質量部及び非晶性ポリエステル樹脂 J 50 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 185 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いる混合ポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたそれぞれの混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 115 であった。

- ・イエロートナー用混合ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用混合ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用混合ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用混合ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0170】

40

< 比較例 2 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製したポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 1 5 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 1 5 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0171】

(ポリエステル系樹脂の作製)

前記非晶性ポリエステル樹脂 A 100 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 185 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いるポリエステル系樹脂を得た

50

- 。尚、得られた混合ポリエステル系樹脂の融点 T_m は 85 であつた。
- ・イエロートナー用ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
 - ・マジェンタトナー用ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
 - ・シアントナー用ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
 - ・ブラクトナー用ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0172】

< 比較例 3 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製したポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 16 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 16 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。 10

【0173】

(ポリエステル系樹脂の作製)

前記非晶性ポリエステル樹脂 D 100 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 185 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いるポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたポリエステル系樹脂の融点 T_m は 95 であつた。

- ・イエロートナー用ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

20

【0174】

< 比較例 4 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製したポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 17 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 17 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0175】

(ポリエステル系樹脂の作製)

前記非晶性ポリエステル樹脂 D 100 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 185 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いるポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたポリエステル系樹脂の融点 T_m は 105 であつた。

30

- ・イエロートナー用ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マジェンタトナー用ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラクトナー用ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0176】

< 比較例 5 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記の様に作製したポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 18 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 18 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。 40

【0177】

(ポリエステル系樹脂の作製)

前記非晶性ポリエステル樹脂 J 100 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 185 [] に設定した押し出し式混練機で 10 [分] 熔融混合して、イエロートナー、マジェンタトナー、シアントナー、及びブラクトナーに用いるポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたポリエステル系樹脂の融点 T_m は 135 であつた。

- ・イエロートナー用ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部

50

- ・マゼンタトナー用ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0178】

< 比較例 6 >

実施例 1 における二成分現像剤 D 1 の作製において、混合ポリエステル系樹脂を下記のように作製したポリエステル系樹脂に変更した以外実施例 1 と同様にして、二成分現像剤 D 1 9 を作製し、二成分現像剤 D 1 の代わりに、二成分現像剤 D 1 9 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして画像を形成した。

【0179】

10

(ポリエステル系樹脂の作製)

前記非晶性ポリエステル樹脂 K 1 0 0 質量部に以下の着色剤をそれぞれ添加し、温度 1 8 5 [°C] に設定した押し出し式混練機で 1 0 [分] 溶融混合して、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーに用いるポリエステル系樹脂を得た。尚、得られたポリエステル系樹脂の融点 T_m は 1 1 5 °C であった。

- ・イエロートナー用ポリエステル系樹脂：ベンジジンイエロー 5 質量部
- ・マゼンタトナー用ポリエステル系樹脂：ピグメントレッド 4 質量部
- ・シアントナー用ポリエステル系樹脂：フタロシアニンブルー 4 質量部
- ・ブラックトナー用ポリエステル系樹脂：カーボンブラック 5 質量部

【0180】

20

以下に各実施例及び比較例における混合ポリエステル系樹脂又はポリエステル系樹脂を作製する際の溶融混合条件を表 3 に示す。

【0181】

【表 3】

	視感反射率が1.5%となる条件		溶融混合条件	
	t ₀ [分]	T ₀ [°C]	時間[分]	温度[°C]
実施例1	5	185	10	190
実施例2	5	170	10	190
実施例3	5	170	10	190
実施例4	5	185	10	190
実施例5	5	190	10	190
実施例6	5	180	10	190
実施例7	5	165	10	180
実施例8	5	200	10	200
実施例9	5	200	10	210
実施例10	5	195	10	200
実施例11	5	220	10	220
実施例12	5	210	10	210
実施例13	5	190	10	210
比較例1	5	190	10	185
比較例2	--	--	--	--
比較例3	--	--	--	--
比較例4	--	--	--	--
比較例5	--	--	--	--
比較例6	--	--	--	--

10

20

【0182】

30

< 評価試験 >

前記実施例および比較例のトナー及びカラー画像について、以下の評価試験を行った。その結果を表4に示す。

【0183】

(製造性評価)

- 分散性 -

各実施例或いは比較例のトナーの作製において、主成分として用いた混合ポリエステル系樹脂又はポリエステル系樹脂を、分散装置（ウルトラタラックスT50）に入れて分散させて分散液を得た際（ろ紙によるろ過の直前の状態）、分散せずに分散装置の容器壁面や底面に付着していた残渣の、当初分散装置に入れた混合ポリエステル系樹脂又はポリエ

40

- ：20質量%未満
 ：20質量%以上、40質量%未満
 ×：40質量%以上

【0184】

(耐久性評価)

- 機械強度 -

実施例及び比較例において得られた評価用画像を半径の異なる金属ロールに巻きつけ、

50

ひび割れを発生しない最小半径を測定し、該測定した最小半径から下記基準で機械強度を評価した。

- ：最小半径が 10 mm 未満。
- ：最小半径が 10 mm 以上 30 mm 未満。
- ×：30 mm 以上。

【0185】

- 耐熱性 -

実施例及び比較例において得られた評価用画像の表面と表面を接触させ重ね、30 g 重 / cm^2 の加重を付加した状態で、一定温度に保たれた恒温層に入れ、3日間経過した後、約 22 の室温に戻して重ね合わされた表面と表面を剥離した。温度を変化させながらこの試験を繰り返し、画像表面が破壊した温度から下記基準で耐熱性を評価した。 10

- ：画像表面が破壊した温度が 60 以上。
- ：画像表面が破壊した温度が 45 以上 60 未満。
- ×：画像表面が破壊した温度が 45 未満。

【0186】

< 低温定着性試験 >

- 定着性 -

実施例及び比較例において、未だ定着していない評価用画像を、定着温度を 130 に設定した A color フルカラー複写機（富士ゼロックス（株）製）用定着機により、画像を定着させた後、各定着画像の画像面を谷折りにし、折れ目部の画像のはがれ度合いを目視で観察し、下記基準で定着性を評価した。尚、画像にはがれがみられる定着温度が 130 以下であれば、低温定着性に優れるといえる。 20

- ：折れ目部の画像にはがれがみられなかった。
- ：折れ目部の画像にのみはがれがみられた。
- ×：折れ目を開いた際、画像が広く剥落した。

【0187】

- 剥離性 -

定着の際の定着画像から下記基準で剥離性を評価した。

- ：加熱ロールに張り付くことなく通紙した。
- ：加熱ロールに一旦張り付いたが、ロールに巻き付く前に剥離した。 30
- ×：加熱ロールに巻き付いた。

【0188】

- 固化速度 -

固化速度は下記基準で評価した。

- ：画像形成装置から出力された評価用画像が完全に固化していて、手で触っても指紋等がつかない。
- ：画像形成装置から出力された評価用画像が完全に固化していないものの、画像表面に欠陥なく出力でき、次の出力画像が重なっても画像表面の平滑性に問題がなかった。
- ×：画像形成装置から出力された画像が評価用固化しておらず、画像表面にが平滑でなく、光沢ムラを生じていた。或いは、剥離ロールを過ぎてもベルトに画像がくっついていて剥離できなかった。 40

【0189】

【表 4】

	<製造性評価> 分散性	<耐久性評価>		<低温定着性評価>		
		機械強度	耐熱性	定着性	剥離性	固化速度
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	△	△
実施例3	○	○	○	○	○	○
実施例4	△	○	○	○	△	△
実施例5	△	△	○	○	○	○
実施例6	△	○	○	○	△	△
実施例7	△	○	△	○	○	○
実施例8	△	△	△	○	△	△
実施例9	△	○	△	○	○	○
実施例10	△	△	○	○	○	○
実施例11	△	△	△	○	△	○
実施例12	△	△	△	△	△	△
実施例13	△	○	△	△	△	○
比較例1	△	×	○	×	×	×
比較例2	×	○	×	○	○	×
比較例3	×	○	×	△	×	×
比較例4	×	○	×	○	×	×
比較例5	△	×	○	×	×	○
比較例6	△	×	×	×	×	○

10

20

【0190】

30

(評価結果)

以上の結果より下記のことわかる。

実施例1～実施例13で得られた画像は、分散性を損なわないで、機械強度、耐熱性、低温定着性をすべて満たす画像が得られていることを示している。特に、実施例1～3では、分散性も良好であった。

比較例1で得られた画像は、低温定着性が悪かった。また、定着温度を上げて得た定着画像はわずかな曲げでひび割れを起こした。

比較例2で得られた画像は、加熱ロールから剥離できたものの、次の画像が出力されて重なったときに表面層が固化しきれておらず、画像表面の光沢ムラを生じた。

比較例3で得られた画像は、加熱ロールから剥離できなかった。加熱ロールを通過したあとで、手でベルトから画像をはがしたところ、画像表面が平滑にならず、光沢ムラが生じた。

40

比較例4で得られた画像は、加熱ロールから剥離できなかった。加熱ロールを通過したあとで、手でベルトから画像をはがしたところ、画像表面が平滑にならず、光沢ムラが生じた。

比較例5で得られた画像は、定着性が悪かった。また、定着温度を上げて得た定着画像はわずかな曲げでひび割れを起こした。

比較例6で得られた画像は、定着性及び耐熱性が悪かった。また、定着温度を上げて得た定着画像はわずかな曲げでひび割れを起こした。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 1 9 1 】

【 図 1 】 本発明の画像形成装置の 1 例を説明するための概略構成図である。

【 符号の説明 】

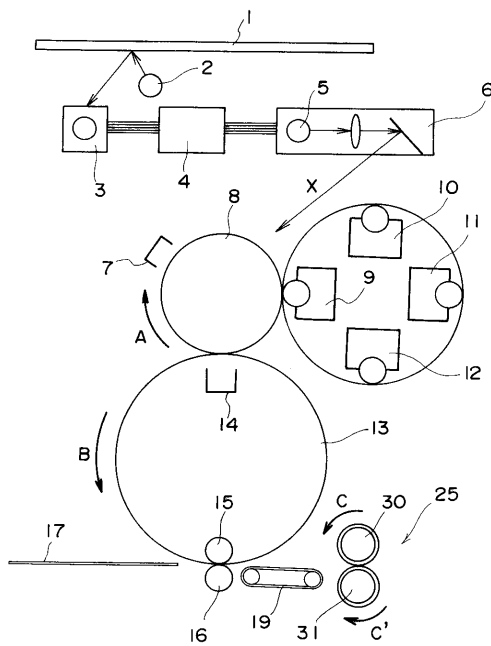
【 0 1 9 2 】

- 1 : 原稿
- 2 : 照明
- 3 : カラースキャナ
- 4 : 画像処理装置
- 5 : レーザダイオード
- 6 : 光学系 (R O S)
- 7 : 帯電器
- 8 : 有機感光体
- 9 : イエロー現像器
- 10 : マゼンタ現像器
- 11 : シアン現像器
- 12 : ブラック現像器
- 13 : 中間転写ベルト
- 14 : 転写コロトロン
- 15 , 16 : 転写ロール
- 17 : 用紙
- 19 : 搬送装置
- 25 : 定着手段
- 30 : 加熱ロール
- 31 : 加圧ロール

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 井手 収

神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB04 CA08