

(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2010-32564

(P2010-32564A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 6 5	2 H 0 0 5
G 0 3 G 9/087 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 3 1	
	G 0 3 G 9/08 3 8 1	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2008-191521 (P2008-191521)	(71) 出願人	000005049
(22) 出願日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		シャープ株式会社
		(74) 代理人	100075557
			弁理士 西教 圭一郎
		(74) 代理人	100072235
			弁理士 杉山 毅至
		(72) 発明者	有好 智
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	川瀬 徳隆
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AA06 AB04 CA08 EA10 FA01

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法およびトナー、現像剤、現像装置ならびに画像形成装置

(57) 【要約】

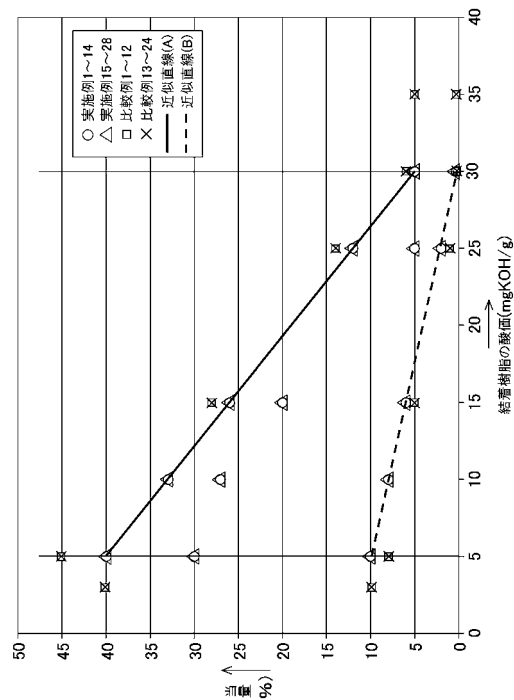
【課題】 地球環境保全に対して配慮され、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立することができ、かつ高い耐加水分解性を備えるトナーの製造方法およびトナー、現像剤、現像装置ならびに画像形成装置を提供する

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤およびオキサゾリン化合物を含むトナーの製造方法は、結着樹脂の酸価が5mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基が結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応して、結着樹脂を架橋し、結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合である当量%が、下記式(1)を満たす。

$$-0.39x + 11.9 \leq y \leq -1.4x + 47 \quad \dots (1)$$

(式中、xは結着樹脂の酸価を示し、yは当量%を示す。)

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤およびオキサゾリン化合物を含むトナーの製造方法であって、

結着樹脂の酸価は、 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、

オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基は、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応して、結着樹脂を架橋し、

結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合である当量%が、下記式 (1) を満たすことを特徴とするトナーの製造方法。

$$-0.39x + 11.9 \leq y \leq -1.4x + 47 \quad \dots (1) \quad 10$$

(式中、 x は結着樹脂の酸価を示し、 y は当量%を示す。)

【請求項 2】

オキサゾリン化合物は、分子中に 2 つ以上のオキサゾリン基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】

少なくとも結着樹脂および着色剤を混合して混合物を得る前混合工程と、

前記混合物を溶融混練して溶融混練物を得る溶融混練工程と、

前記溶融混練物を粉碎して粉碎物を得る粉碎工程と、

前記粉碎物を分級する分級工程とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナーの製造方法。 20

【請求項 4】

溶融混練工程で、オキサゾリン化合物を用いて結着樹脂を架橋させることを特徴とする請求項 3 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載のトナーの製造方法によって製造されることを特徴とするトナー。

【請求項 6】

結着樹脂は、少なくともポリエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 7】

結着樹脂は、少なくともバイオマス樹脂を含むことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のトナー。

【請求項 8】

請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 つに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

【請求項 9】

前記トナーとキャリアとから成る 2 成分現像剤であることを特徴とする請求項 8 に記載の現像剤。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の現像剤を用いて、像形成体に形成される潜像を現像してトナー像を形成することを特徴とする現像装置。 40

【請求項 11】

請求項 10 に記載の現像装置を備えることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 12】

像形成体と前記現像装置とを含み、像形成体表面にトナー像を形成するトナー像形成手段と、

トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、

定着ローラと、定着ローラの外周面を押圧する加圧手段とで形成される圧接部にトナー像が転写された記録媒体を通過させることによって、トナー像に含まれるトナーを熱溶融して記録媒体に前記トナー像を定着させる定着手段とを備えることを特徴とする請求項 11 に記載の画像形成装置。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式または静電印刷方式などの画像形成装置において、像形成体表面の潜像の現像に用いられるトナーの製造方法およびトナー、前記トナーを含む現像剤、ならびに前記現像剤を用いる現像装置、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

潜像を顕像化するトナーは、種々の画像形成プロセスに用いられており、たとえば電子写真方式の画像形成プロセスに用いられる。

10

【0003】

電子写真方式の画像形成プロセスを利用する画像形成装置においては、たとえば、潜像形成体である感光体ドラム表面の感光層を均一に帯電させる帯電工程、帯電状態にある感光体ドラム表面に原稿像の信号光を投射して静電潜像を形成する露光工程、感光体ドラム表面の静電潜像に電子写真用トナーを供給して顕像化する現像工程、紙およびＯＨＰシートなどのメディアに感光体ドラム表面のトナー像を転写する転写工程、加熱および加圧などによってメディア上にトナー像を定着させる定着工程、ならびにトナー像転写後の感光体ドラム表面に残留するトナーなどをクリーニングブレードによって除去して感光体ドラム表面を清浄化するクリーニング工程を実行してメディア上に所望の画像を形成する。メディアへのトナー像の転写は、中間転写媒体を介して行われることもある。

20

【0004】

電子写真用トナーは、たとえば、結着樹脂および着色剤を主成分とし、必要に応じて、離型剤、帯電制御剤などを添加して混合したトナー原料を溶融混練し、冷却して固化させた後、粉碎および分級する混練粉碎法、または懸濁重合法および乳化重合凝集法などに代表される重合法などによって得られる。

【0005】

近年、地球環境保全の観点から、様々な分野において多くの取り組みが成されており、廃棄物の削減による環境負荷の低減はその１つである。現在、数多くの製品の原材料が石油から製造されており、石油から製造される原材料を製造する際に必要な熱量を削減すること、および前記原材料から製造された製品の焼却の際に発生する二酸化炭素などを削減することは地球温暖化抑制の観点から重要である。

30

【0006】

そのため、地球温暖化防止につながる新たな取り組みとして、バイオマスと呼ばれる植物由来の資源を利用することが大いに注目されている。バイオマスを燃焼させる際に発生する二酸化炭素は、もともと植物が光合成によって取り込んだ大気中の二酸化炭素なので、全体で見ると大気中の二酸化炭素の収支はゼロでありその総量は変化しない。このように、大気中の二酸化炭素の増減に影響を与えない性質はカーボンニュートラルと呼ばれており、カーボンニュートラルである植物由来の原料を使用することで大気中の二酸化炭素量を固定することができる。このようなバイオマスから作られるプラスチックは、バイオマス樹脂、バイオマスポリマー、バイオマスプラスチック、非石油系高分子材料など、様々な名称で呼ばれており、これらの原料となるモノマーはバイオマスモノマーと呼ばれている。

40

【0007】

電子写真の分野においても、地球環境に配慮した取り組みとして、具体的には、環境安全性、廃棄物削減、省エネルギー化などが進められ、バイオマスを含む結着樹脂の使用などが提案されている。しかしながら、バイオマスポリマーは、加水分解性が高いので、バイオマスポリマーを含むトナーは経時安定性に乏しく、初期の性能を維持することが困難という問題がある。高温高湿環境下においては、特にバイオマスポリマーの加水分解が顕著となる。

【0008】

50

省エネルギー化も様々な角度から検討され、定着工程でトナーが定着される温度を下げることに伴う定着エネルギーの低減が有効であり、定着エネルギーの低減のため、トナーにおいてはトナーの低融点化が求められる。トナーの低融点化のためには、トナーに含まれる結着樹脂の設計が特に重要である。また、トナーの低融点化は、コピー機およびファクシミリの高速化に関する動向においても必要不可欠である。

【0009】

紙およびOHPシートなどのメディアの上に転写されたトナーを定着する方法としては、たとえば、ヒートロールなどに代表される接触加熱型定着器を用いる定着方法が挙げられる。この定着方法におけるトナーの定着性は、低温オフセットが発生する温度から高温オフセットが発生する温度までの定着非オフセット域の幅によって表すことができ、前述のトナーの低融点化とは、低温オフセット発生温度を下げることであり、低温定着化とも呼ばれる。

10

【0010】

このような現状に鑑み、酸価を有する結着樹脂とオキサゾリン基を有する成分とを含有させ、結着樹脂中のカルボキシル基とオキサゾリン基とを反応させて架橋構造をもたらし、特定の温度における貯蔵弾性率 G' を制御した乾式トナーが特許文献1に開示されている。特許文献1に開示の乾式トナーは、低温定着性および耐高温オフセット性に優れ、定着画像上のかぶりが少なく、耐ブロッキング性に優れ、感光体へのトナー融着や定着ローラへの被定着シートの巻き付きを起こさない。

20

【0011】

【特許文献1】特開2000-292969号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献1に開示の乾式トナーは、架橋による樹脂物性への影響が不明確であり、オキサゾリン基を有する成分の添加量によっては、樹脂の分子量のバランスが変化し、低温定着性が悪化するおそれがある。

【0013】

トナーに対する要求を満たす結着樹脂としては、たとえば、架橋構造にした樹脂、高分子量体と低分子量体とから成る樹脂などが挙げられるが、トナーの耐高温オフセット性を向上させるために、架橋成分または高分子量体の比率を上げると、樹脂の溶融粘度が上がり、トナーの低温定着性が不十分となる。また、低温定着性を向上させるために、低分子量体の比率を上げると、樹脂の溶融粘度は下がるものの、トナーの弾性が低下し、耐高温オフセット性が低下してしまう。トナーを低融点化し、高温での耐オフセット性を維持する、すなわち、低温定着に最適な分子量分布を得るためには、高分子量体と低分子量体との配合バランスが重要である。

30

【0014】

本発明の目的は、架橋による樹脂物性への影響を考慮することによって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立することができ、かつ高い耐加水分解性を備えるトナーの製造方法およびトナー、現像剤、現像装置ならびに画像形成装置を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤およびオキサゾリン化合物を含むトナーの製造方法であって、

結着樹脂の酸価は、 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、

オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基は、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応して、結着樹脂を架橋し、

結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合である当量%が、下記式(1)を満たすことを特徴とするトナーの製造方法である。

$$-0.39x + 11.9 \leq y \leq -1.4x + 47 \quad \dots (1)$$

50

(式中、 x は結着樹脂の酸価を示し、 y は当量%を示す。)

【0016】

また本発明は、オキサゾリン化合物は、分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有する化合物であることを特徴とする。

【0017】

また本発明は、少なくとも結着樹脂および着色剤を混合して混合物を得る前混合工程と、

前記混合物を溶融混練して溶融混練物を得る溶融混練工程と、

前記溶融混練物を粉碎して粉碎物を得る粉碎工程と、

前記粉碎物を分級する分級工程とを含むことを特徴とする。

10

【0018】

また本発明は、溶融混練工程で、オキサゾリン化合物を用いて結着樹脂を架橋させることを特徴とする。

【0019】

また本発明は、前記トナーの製造方法によって製造されることを特徴とするトナーである。

【0020】

また本発明は、結着樹脂は、少なくともポリエステル樹脂を含むことを特徴とする。

また本発明は、結着樹脂は、少なくともバイオマス樹脂を含むことを特徴とする。

【0021】

20

また本発明は、前記トナーを含むことを特徴とする現像剤である。

また本発明は、前記トナーとキャリアとから成る2成分現像剤であることを特徴とする。

【0022】

また本発明は、前記現像剤を用いて、像形成体に形成される潜像を現像してトナー像を形成することを特徴とする現像装置である。

【0023】

また本発明は、前記現像装置を備えることを特徴とする画像形成装置である。

また本発明は、像形成体と前記現像装置とを含み、像形成体表面にトナー像を形成するトナー像形成手段と、

30

トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、

定着ローラと、定着ローラの外周面を押圧する加圧手段とで形成される圧接部にトナー像が転写された記録媒体を通過させることによって、トナー像に含まれるトナーを熱溶融して記録媒体に前記トナー像を定着させる定着手段とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤およびオキサゾリン化合物を含むトナーの製造方法は、結着樹脂の酸価が 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基は、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応して、結着樹脂を架橋し、結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合である当量%が式(1)を満たす。オキサゾリン化合物が結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応することによって、結着樹脂の耐加水分解性を向上させることができる。また結着樹脂に含まれる樹脂を架橋することによって、架橋しない場合と比較して、結着樹脂の溶融粘度を上げ、耐高温オフセット性を向上させることができる。当量%が式(1)を満たすことで、結着樹脂の酸価に応じてオキサゾリン化合物の添加量を規定することになり、これによって結着樹脂同士の架橋度を制御することができるので、トナーの低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性を向上させることができる。したがって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立し、かつカルボキシル基の末端封鎖による高い耐加水分解性を兼ね備えたトナーを得ることができる。

40

【0025】

50

また本発明によれば、オキサゾリン化合物として分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有する化合物を使用する。これによって、結着樹脂に含まれるカルボキシル基を封鎖して耐加水分解性を一層向上させることができ、また結着樹脂を架橋させて耐高温オフセット性を一層向上させることができる。

【0026】

また本発明によれば、トナーの製造方法は、前混合工程と、溶融混練工程と、粉碎工程と、分級工程とを含む溶融混練粉碎法である。これによって、種々のトナーの製造方法の中でも最も簡易な設備でトナーを製造することができ、コスト面において有利にトナーを製造することができる。

【0027】

また本発明によれば、溶融混練工程でオキサゾリン化合物を用いて結着樹脂を架橋させる。溶融混練工程で、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基とオキサゾリン化合物とを反応させることによる結着樹脂の架橋、および前混合工程で得られた混合物の溶融混練を同時に行うことによって、架橋が予め行なわれた結着樹脂や高分子量の結着樹脂を溶融混練する場合に比べて、溶融混練によるせん断力で結着樹脂中の架橋成分や高分子量成分が切断されることを抑制することができるので、混練条件による混練物のロットばらつきなどがなく、均一な溶融混練物を作製することができる。

【0028】

また本発明によれば、トナーは、本発明のトナーの製造方法によって製造される。本発明のトナーの製造方法は、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基をオキサゾリン化合物で封鎖し、結着樹脂の酸価に応じてオキサゾリン化合物の添加量を調整するので、前記製造方法で製造されることによって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立でき、さらに高い耐加水分解性を兼ね備えるトナーを実現することができる。このようなトナーを用いて画像を形成することによって、湿度に左右されず、長期間にわたって定着不良のない良好な画像を安定して形成することができる。

【0029】

また本発明によれば、結着樹脂は、少なくともポリエステル樹脂を含む。これによって、シャープメルトな特性と耐久性とを兼ね備えることができ、低温定着性を向上させることができる。またポリエステル樹脂は、透過性に優れるので、結着樹脂がポリエステル樹脂を含むことによって、発色性に優れ、また他の色のトナーとの重ね合わせによって作製される二次色の発色性に優れるカラートナーとすることができる。

【0030】

また本発明によれば、結着樹脂は、バイオマス樹脂を含む。これによって、地球環境保全に配慮したカーボンニュートラルなトナーとすることができる。

【0031】

また本発明によれば、現像剤は本発明のトナーを含む。これによって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立し、かつ高い耐加水分解性を備える現像剤とすることができる。

【0032】

また本発明によれば、現像剤は本発明のトナーとキャリアとから成る2成分現像剤である。本発明のトナーは、トナーの低温定着性を確保しつつ、保存安定性を維持することができるので、現像槽内での攪拌などのストレスに対して安定した性能を維持する2成分現像剤が得られる。このような2成分現像剤を用いることによって、紙などのメディアへの接着性が高く、良好な画像を安定して形成することができる。

【0033】

また本発明によれば、本発明の現像剤を用いて潜像を現像するので、像形成体に良好なトナー像を安定して形成することができる。したがって、良好な画像を安定して形成することができる。

【0034】

また本発明によれば、前述のように良好なトナー像を形成可能な本発明の現像装置を備

10

20

30

40

50

えた画像形成装置が実現される。このような画像形成装置で画像を形成することによって、長期間にわたって良好な画像を安定して形成することができる。

【0035】

また本発明によれば、潜像が形成される像形成体と、像形成体表面にトナー像を形成するトナー像形成手段と、トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、定着ローラと、定着ローラの外周面を押圧する加圧手段とで形成される圧接部にトナー像が転写された記録媒体を通過させることによって、トナー像に含まれるトナーを熱溶融して、トナー像を記録媒体に定着させる定着手段とを備える画像形成装置によって画像を形成することで、低温定着性と耐熱安定性とを両立させたトナーの物性を効果的に引き出すことができ、長期間にわたって良好な画像を安定して形成することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

1、トナーの製造方法

本発明の第1の実施形態は、少なくとも結着樹脂、着色剤およびオキサゾリン化合物を含有するトナーの製造方法である。前記トナーの製造方法において、結着樹脂の酸価は、 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基は、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応して、結着樹脂を架橋し、結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合である当量%が、下記式(1)を満たす。

$$-0.39x + 11.9 \leq y \leq -1.4x + 47 \quad \dots (1)$$

20

(式中、 x は結着樹脂の酸価を示し、 y は当量%を示す。)

【0037】

オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基が結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応することによって、結着樹脂の耐加水分解性を向上させることができる。また結着樹脂に含まれる樹脂を架橋することによって、架橋しない場合と比較して、結着樹脂の溶融粘度を上げ、耐高温オフセット性を向上させることができる。当量%が式(1)を満たすことで、結着樹脂の酸価に応じてオキサゾリン化合物の添加量を規定することになり、これによって結着樹脂同士の架橋度を制御することができるので、トナーの低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性を向上させることができる。したがって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立し、かつカルボキシル基の末端封鎖による高い耐加水分解性を兼ね備えたトナーを得ることができる。

30

【0038】

本実施形態における架橋とは、結着樹脂に含まれる1つ以上のカルボキシル基と、オキサゾリン化合物に含まれる1つ以上のオキサゾリン基とが反応すること、もしくは結着樹脂に含まれるカルボキシル基と、オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基とが反応することによって、複数の結着樹脂の高分子鎖が橋かけされた状態になることを意味する。

【0039】

図1は、本実施形態のトナーの製造方法における手順の一例を示すフローチャートである。図1に示すように、本実施形態のトナーの製造方法は、結着樹脂、着色剤、離型剤、および帯電制御剤などのトナー原料を混合して混合物を作製する前混合工程(ステップS1)と、混合物を溶融混練して溶融混練物を作製する溶融混練工程(ステップS2)と、溶融混練物を粉碎して粉碎物を作製する粉碎工程(ステップS3)と、粉碎物から過粉砕粉および粗粉を除去する分級工程(ステップS4)とを含む。本実施形態のトナーの製造方法が、これらの工程を含む溶融混練粉碎法であることによって、種々のトナーの製造方法の中でも最も簡易な設備でトナーを製造することができ、コスト面において有利にトナーを製造することができる。

40

【0040】

以下に、ステップS1～ステップS4の各製造工程について詳細に説明する。

(1) 前混合工程

50

ステップ S 1 の前混合工程では、少なくとも結着樹脂および着色剤を混合する。本実施形態のトナーの製造方法で製造されるトナーには、結着樹脂、オキサゾリン化合物および着色剤が必須の成分として含まれ、さらに、離型剤、帯電制御剤などのトナー添加剤を含有させてもよい。前混合工程 S 1 では、混合機を用いて、結着樹脂および着色剤、ならびに必要なに応じて用いられる離型剤、帯電制御剤などのその他のトナー添加成分を乾式混合する。

【0041】

乾式混合に用いられる混合機としては、公知のものを使用でき、たとえば、ヘンシェルミキサ（商品名：FMミキサ、三井鉱山株式会社製）、スーパーミキサ（商品名、株式会社カワタ製）、メカノミル（商品名、岡田精工株式会社製）などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル（商品名、ホソカワミクロン株式会社製）、ハイブリダイゼーションシステム（商品名、株式会社奈良機械製作所製）、コスモシステム（商品名、川崎重工業株式会社製）などが挙げられる。

10

【0042】

本実施形態では、結着樹脂として、酸価が 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下の樹脂を用いる。酸価がこのような範囲内の結着樹脂を用いることによって、定着性に優れ、帯電安定性に優れたトナーを得ることができる。酸価が 5 mg KOH/g 未満であると、酸価に起因するカルボキシル基などの官能基と紙などのメディアとの親和性が減少し、定着強度が低下するので、定着性が低下する。酸価が 30 mg KOH/g を超えると、酸価に起因する官能基によってトナーの吸湿性が上がるので、使用環境によって帯電量が変化する。具体的には、高温高湿環境下において帯電量が低下する。結着樹脂の酸価の測定は、日本工業規格（JIS）K0070-1992に記載の電位差滴定法または中和滴定法に準拠して行う。

20

【0043】

<トナー原料>

（結着樹脂）

結着樹脂としては、酸価が上述の範囲であれば特に限定されるものではなく、一般的な熱可塑性樹脂を使用することができ、たとえば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、同一種の樹脂において、分子量および単量体組成などの各物性のうちいずれか1つまたは複数の物性が異なる樹脂を2種以上併用して使用してもよい。また、本実施形態において結着樹脂中の各種樹脂の比率は、特に制限されるものではない。

30

【0044】

ポリエステル樹脂としては、特に制限されず公知のものを使用でき、たとえば、多塩基酸類と多価アルコール類との縮重合物が挙げられる。多塩基酸類とは、多塩基酸、および多塩基酸の誘導体たとえば多塩基酸の酸無水物またはエステル化物などのことである。多価アルコール類とは、ヒドロキシル基を2個以上含有する化合物のことであり、アルコール類およびフェノール類のいずれをも含む。

【0045】

多塩基酸類としては、ポリエステル樹脂のモノマーとして常用されるものを使用でき、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸およびナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸およびアジピン酸などの脂肪族カルボン酸類が挙げられる。多塩基酸類は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。

40

【0046】

多価アルコール類としてもポリエステル樹脂のモノマーとして常用されるものを使用でき、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールおよびグリセリンなどの脂肪族多価アルコール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールおよび水添ビスフェノールAなどの脂環式多価アルコール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびビスフェ

50

ノールAのプロピレンオキサイド付加物などの芳香族系ジオール類が挙げられる。「ビスフェノールA」とは、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンのことである。ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物としては、たとえばポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物としては、たとえばポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。多価アルコール類は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。

【0047】

ポリエステル樹脂は、縮重合反応によって合成することができる。たとえば、有機溶媒中または無溶媒下で、触媒の存在下に多塩基酸類と多価アルコール類とを重縮合反応、具体的には脱水縮合反応させることによって合成することができる。このとき、多塩基酸類の一部に、多塩基酸のメチルエステル化物を用い、脱メタノール重縮合反応を行なってもよい。多塩基酸類と多価アルコール類との重縮合反応は、生成するポリエステル樹脂の酸価および軟化温度が、合成しようとするポリエステル樹脂における値となったところで終了させればよい。この重縮合反応において、多塩基酸類と多価アルコール類との配合比および反応率などの反応条件を適宜変更することによって、たとえば、得られるポリエステル樹脂の末端に結合するカルボキシル基の含有量、ひいては得られるポリエステル樹脂の酸価を調整することにより、軟化温度などの他の物性値を調整することもできる。

【0048】

アクリル樹脂としても特に制限されず、公知のものを使用でき、たとえばアクリル系モノマーの単独重合体およびアクリル系モノマーとビニル系モノマーとの共重合体が挙げられる。その中でも、酸性基を有するアクリル樹脂が好ましい。アクリル系モノマーとしては、アクリル樹脂のモノマーとして常用されるものを使用でき、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシルおよびアクリル酸ドデシルなどのアクリル酸エステル系単量体、ならびにメタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシルおよびメタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸エステル系単量体などが挙げられる。これらのアクリル系モノマーは、置換基を有していてもよい。置換基を有するアクリル系モノマーとしては、たとえば、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシル基を有するアクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系単量体などが挙げられる。アクリル系モノマーは、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。ビニル系モノマーとしても公知のものを使用でき、たとえば、スチレンおよびα-メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、臭化ビニル、塩化ビニルおよび酢酸ビニルなどの脂肪族ビニル単量体、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどのアクリロニトリル系単量体などが挙げられる。ビニル系モノマーは、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。

【0049】

アクリル系樹脂は、たとえば、アクリル系モノマーの1種もしくは2種以上、またはアクリル系モノマーの1種もしくは2種以上とビニル系モノマーの1種もしくは2種以上とを、ラジカル重合開始剤の存在下に、溶液重合法、懸濁重合法または乳化重合凝集法などで重合させることによって製造することができる。酸性基を有するアクリル樹脂は、たとえば、アクリル系モノマーまたはアクリル系モノマーとビニル系モノマーとを重合させるに際し、酸性基または親水性基を含有するアクリル系モノマーおよび酸性基または親水性基を有するビニル系モノマーのいずれか一方または両方を用いることによって製造することができる。

【0050】

ポリウレタン樹脂としても特に制限されず、公知のものを使用でき、たとえば、ポリオールとポリイソシアネートとの付加重合物が挙げられる。その中でも、酸性基または塩基性基を有するポリウレタン樹脂が好ましい。酸性基または塩基性基を有するポリウレタン樹脂は、たとえば、酸性基または塩基性基を有するポリオールと、ポリイソシアネートとを付加重合反応させることによって合成することができる。酸性基または塩基性基を有するポリオールとしては、たとえば、ジメチロールプロピオン酸、N-メチルジエタノールアミンなどのジオール類、ポリエチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオールなどの3価以上のポリオール類などが挙げられる。ポリオールは1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。ポリイソシアネートとしては、たとえば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。ポリイソシアネートは、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。

10

【0051】

エポキシ樹脂としても特に制限されず、公知のものを使用でき、たとえば、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとから合成されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールとホルムアルデヒドとの反応生成物であるフェノールノボラックとエピクロヒドリンとから合成されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールとホルムアルデヒドとの反応生成物であるクレゾールノボラックとエピクロヒドリンとから合成されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。その中でも、酸性基または塩基性基を有するエポキシ樹脂が好ましい。酸性基または塩基性基を有するエポキシ樹脂は、たとえば、前述のエポキシ樹脂をベースとし、このベースのエポキシ樹脂にアジピン酸、無水トリメリット酸などの多価カルボン酸またはジブチルアミン、エチレンジアミンなどのアミンを付加または付加重合させることによって製造することができる。

20

【0052】

これらの結着樹脂の中でもポリエステル樹脂を用いることが好ましい。ポリエステル樹脂はアクリル樹脂などの他の樹脂に比べて軟化温度($T_1 / 2$)が低いので、ポリエステル樹脂を用いることによって、より低い温度で定着することのできる低温定着性に優れるトナーを得ることができる。またポリエステル樹脂は透過性に優れるので、ポリエステル樹脂を用いることによって、発色性に優れ、また他の色のトナーとの重ね合わせによって作製される二次色の発色性に優れるカラートナーを得ることができる。

30

【0053】

(バイオマス樹脂)

本実施形態において、結着樹脂は、バイオマス樹脂を含むことが好ましい。結着樹脂がバイオマス樹脂を含むことによって、地球環境保全に配慮したカーボンニュートラルなトナーとすることができる。

【0054】

本実施形態において、バイオマス樹脂とは、大気中の二酸化炭素から植物が光合成によって取り込んだ炭素原子を骨格とした化合物を、原料として含む樹脂である。このため、バイオマス樹脂を燃焼させて二酸化炭素が発生したとしても、実質的に大気中の二酸化炭素の量が増加するわけではなく、大気中の二酸化炭素の総量は変化しない。したがって、バイオマス樹脂を含有するトナーは、環境汚染を抑制することができるトナーであるといえる。

40

【0055】

しかしながら、このようなバイオマス樹脂は、加水分解性が高い。そのため、バイオマス樹脂を含むトナーは経時安定性に乏しく、初期の性能を維持することが困難になるという問題があるが、本実施形態のトナーの製造方法でバイオマス樹脂を含むトナーを製造すると、オキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基がバイオマス樹脂に含まれる末端カルボキシル基と反応するので、バイオマス樹脂の耐加水分解性を向上させることができ、初期の性能を維持することができる。

【0056】

50

バイオマス樹脂は、それ自体をポリマーとして使用できる天然物系樹脂と、バイオマス由来のポリマーまたはモノマーを化学的に重合させる化学合成系樹脂と、微生物の体内で重合される微生物産生系樹脂とに大別される。

【0057】

天然物系樹脂としては、たとえば、酢酸セルロース、エステル化澱粉、キトサン、フィブロイン、コラーゲン、ゼラチン、天然ゴムなどが挙げられる。

【0058】

化学合成系樹脂としては、ポリ乳酸、ポリグリコール、ポリメチレンテレフタレート、ポリブチレンサクシネート等が挙げられる。

【0059】

微生物産生系樹脂としては、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシアルカノエート、バクテリアセルロース、ポリグルタミン酸等が挙げられる。

【0060】

バイオマス樹脂としては特に制限されず、たとえば、ポリ乳酸、ポリメチレンテレフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシアルカノエート、コハク酸、イタコン酸や1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオールなどをモノマーとして合成されるポリエステル樹脂等が使用でき、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0061】

以下に、酸価以外の結着樹脂の物性について述べるが、結着樹脂は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよいので、混合した結着樹脂の物性が以下の各物性となるように、各種樹脂の物性を選択することができる。

【0062】

結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、得られるトナーの定着性および保存安定性を考慮すると、 40°C 以上 80°C 以下であることが好ましい。 30°C 未満であると、保存安定性が不十分になるので、画像作製装置内部でのトナーの熱凝集が起りやすくなり、現像不良が発生するおそれがある。また高温オフセット現象が発生し始める温度（以後、「高温オフセット開始温度」と称する）が低下してしまう。「高温オフセット現象」とは、加熱ローラなどの定着部材で加熱および加圧してトナーを記録媒体に定着させる際に、トナーが過熱されることによってトナー粒子の凝集力がトナーと定着部材との接着力を下回ってトナー層が分断され、トナーの一部が定着部材に付着して取去られる現象のことである。また 80°C を超えると、定着性が低下するため定着不良が発生するおそれがある。

【0063】

結着樹脂の軟化温度 ($T_{1/2}$) は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、 150°C 以下であることが好ましく、さらには 60°C 以上 120°C 以下であることが好ましい。 60°C 未満であると、トナーの保存安定性が低下し、画像作製装置内部でトナーの熱凝集が起りやすくなり、トナーを安定して像形成体に供給することができず、現像不良が発生するおそれがある。また画像作製装置の故障が誘発されるおそれもある。 120°C を超えると、混練工程において結着樹脂が溶融しにくくなるため、トナー原料の混練が困難になり、混練物中における着色剤、離型剤および帯電制御剤などの分散性が低下するおそれがある。またトナーを記録媒体に定着させる際に、トナーが溶融または軟化しにくくなるので、トナーの記録媒体への定着性が低下し、定着不良が発生するおそれがある。

【0064】

結着樹脂の分子量は、特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、重量平均分子量 (M_w) で5000以上500000以下であることが好ましい。 5000 未満であると、結着樹脂の機械的強度が低下し、得られるトナー粒子が現像装置内部での攪拌などによって粉碎されやすくなり、トナー粒子の形状が変化し、たとえば帯電性能にばらつきが生じるおそれがある。また500000を超えると、溶融されにくくなるため、混練工程における混練が困難になり、混練物中における着色剤、離型剤および帯電制御剤などの分

10

20

30

40

50

散性が低下するおそれがある。またトナーの定着性が低下し、定着不良が発生するおそれがある。ここで、結着樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ（Gel Permeation chromatography；略称GPC）によって測定されるポリスチレン換算の値である。

【0065】

（オキサゾリン化合物）

オキサゾリン化合物としては、分子内にオキサゾリン基を有し、結着樹脂のカルボキシル基との反応によって、アミドエステル結合を形成するものであれば、特に限定されるものではないが、たとえば、オキサゾリン環を1、または2個以上有する化合物等が挙げられる。オキサゾリン環を1個有する化合物としては、たとえば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】

オキサゾリン環を2個以上有する化合物としては、たとえば、2, 2'-ビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-ビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2, 2'-ビス（5-メチル-2-オキサゾリン）、2, 2'-ビス（5, 5'-ジメチルオキサゾリン）、2, 2'-ビス（4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2-オキサゾリン）、1, 2-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）エタン、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ブタン、1, 6-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ヘキサン、1, 8-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）シクロヘキサン、1, 2-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 2-ビス（5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 3-ビス（5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 4-ビス（5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 4-ビス（4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼンなどのビスオキサゾリン化合物、および、これらのビスオキサゾリン化合物のオキサゾリン基2化学当量と多塩基性カルボン酸（たとえばマレイン酸、琥珀酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、クロレンド酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など）のカルボキシル基1化学当量とを反応させて得られる末端オキサゾリン基を有する化合物などを挙げることができる。

【0067】

また、オキサゾリン化合物は、オキサゾリン環を開環させないで付加重合などの重合体から得られる1分子中に少なくとも2つ以上のオキサゾリン基を有するポリマー化した化合物でも良い。具体的に例示すると市販品では、エポクロス（日本触媒株式会社製）WS-500、WS-700、K-1010E、K-2010E、K-1020E、K-2020E、K-1030E、K-2030E、RPS-1005などが挙げられる。

【0068】

本実施形態に用いられるオキサゾリン化合物としては、分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有する化合物を用いることが好ましい。これによって、結着樹脂に含まれるカルボキシル基を封鎖して耐加水分解性を一層向上させることができ、また結着樹脂を架橋させて耐高温オフセット性を一層向上させることができる。

【0069】

オキサゾリン化合物は、結着樹脂の酸価に応じて添加される。結着樹脂の酸価に応じてオキサゾリン化合物を添加するため、式（1）が用いられるが、式（1）は、以下のようにして求める。

【0070】

当量%の値を一定にして結着樹脂の酸価を変えたトナーを複数作製し、定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性を評価する。また、結着樹脂の酸価を一定にして当量%を変えたトナーを複数作製し、定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性を評価する。定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価方法および評価基準は、後述の実施例に記載する。当量%とは、結着樹脂のカルボキシル基の当量に対するオキサゾリン基の当量の割合であり、下記式(2)で求められる。

【0071】

【数1】

$$\text{当量\%} = \frac{\text{結着樹脂中のオキサゾリン基の当量}}{\text{結着樹脂中のカルボキシル基の当量}} \times 100 \quad \dots (2)$$

10

【0072】

式(2)は、下記式(3)のように書き換えることができる。

【0073】

【数2】

$$\text{当量\%} = \frac{(\text{水酸化カリウムの分子量}) \times (\text{オキサゾリン化合物の添加量}) \times 10^5}{(\text{結着樹脂の量}) \times (\text{結着樹脂の酸価}) \times (\text{オキサゾリン化合物の当量})} \quad \dots (3)$$

20

【0074】

定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価結果が良好または可となるトナーにおいて、x軸を結着樹脂の酸価とし、y軸を当量%としてプロットする。結着樹脂の各酸価の値と、それぞれの酸価に対する当量%の値の最大値とを用いて、最小二乗法によって近似直線(A)を算出する。また、結着樹脂の各酸価の値と、それぞれの酸価に対する当量%の値の最小値とを用いて、最小二乗法によって近似直線(B)を算出する。近似直線(A)は、下記数式(A)で表わされ、近似直線(B)は、下記数式(B)で表わされる。

$$y = -1.4x + 47 \quad \dots (A)$$

30

$$y = -0.39x + 11.9 \quad \dots (B)$$

【0075】

x軸の値が5以上30以下であり、近似直線(A)と近似直線(B)とで囲まれる範囲では、定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価結果が良好または可であり、結着樹脂の酸価と当量%とをこの範囲にすればよいことがわかる。

【0076】

以上のことから、最終的に下記式(1)が求められる。

$$-0.39x + 11.9 \leq y \leq -1.4x + 47 \quad \dots (1)$$

(式中、xは結着樹脂の酸価を示し、yは当量%を示す。)

【0077】

(着色剤)

着色剤としては、染料および顔料が挙げられる。その中でも、顔料を用いることが好ましい。顔料は染料に比べて耐光性および発色性に優れるので、顔料を用いることによって耐光性および発色性に優れるトナーを得ることができる。着色剤の具体例としては、以下に記すように、たとえば、イエロートナー用着色剤、マゼンタトナー用着色剤、シアントナー用着色剤、およびブラックトナー用着色剤などが挙げられる。以下では、カラーインデックス(Color Index)を「C. I.」と略記する。

【0078】

イエロートナー用着色剤としては、たとえば、カラーインデックスによって分類されるC. I. ピグメントイエロー1、C. I. ピグメントイエロー5、C. I. ピグメントイ

50

エロー 12、C. I. ピグメントイエロー 15、および C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 74、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I. ピグメントイエロー 180、C. I. ピグメントイエロー 185 などの有機系顔料、黄色酸化鉄および黄土などの無機系顔料、C. I. アシッドイエロー 1 などのニトロ系染料、C. I. ソルベントイエロー 2、C. I. ソルベントイエロー 6、C. I. ソルベントイエロー 14、C. I. ソルベントイエロー 15、C. I. ソルベントイエロー 19、および C. I. ソルベントイエロー 21 などの油溶性染料などが挙げられる。

【0079】

マゼンタトナー用着色剤としては、たとえば、カラーインデックスによって分類される C. I. ピグメントレッド 49、C. I. ピグメントレッド 57、C. I. ピグメントレッド 81、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ソルベントレッド 19、C. I. ソルベントレッド 49、C. I. ソルベントレッド 52、C. I. ベーシックレッド 10、および C. I. ディスパーズレッド 15 などが挙げられる。

【0080】

シアントナー用着色剤としては、たとえば、カラーインデックスによって分類される C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ソルベントブルー 55、C. I. ソルベントブルー 70、C. I. ダイレクトブルー 25、および C. I. ダイレクトブルー 86 などが挙げられる。

【0081】

ブラックトナー用着色剤としては、たとえば、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ガスファーネスブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、およびアセチレンブラックなどのカーボンブラックが挙げられる。これら各種カーボンブラックの中から、得ようとするトナーの設計特性に応じて、適切なカーボンブラックを適宜選択すればよい。

【0082】

これらの顔料以外にも、紅色顔料、緑色顔料などを使用できる。着色剤は 1 種を単独で使用できまたは 2 種以上を併用できる。また、同色系のものを 2 種以上用いることができ、異色系のものをそれぞれ 1 種または 2 種以上用いることもできる。

【0083】

着色剤は、マスターバッチとして使用されることが好ましい。着色剤のマスターバッチは、たとえば、合成樹脂の溶融物と着色剤とを混練することによって製造することができる。合成樹脂としては、トナーの結着樹脂と同種の樹脂またはトナーの結着樹脂に対して良好な相溶性を有する樹脂が使用される。合成樹脂と着色剤との使用割合は特に制限されないけれども、好ましくは合成樹脂 100 重量部に対して 30 重量部以上 100 重量部以下である。マスターバッチは、たとえば粒径 2～3 mm 程度に造粒されて用いられる。

【0084】

本発明のトナーにおける着色剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは結着樹脂 100 重量部に対して 4 重量部以上 20 重量部以下である。着色剤の配合量が前記範囲の値であることにより、着色剤の添加によるフィラー効果を抑え、かつ、高着色力を有するトナーを得ることができる。着色剤の配合量が 20 重量%を超えると、着色剤のフィラー効果によって、トナーの定着性が低下するおそれがある。

【0085】

これらの着色剤は、1 種を単独で使用してもよく、また色の異なる 2 種以上を併用して使用してもよい。また同色系の複数の着色剤を併用することもできる。マスターバッチを用いる場合、本発明のトナーにおける着色剤の含有量が前記範囲になるように、マスターバッチの使用量を調整することが好ましい。着色剤を前記範囲で用いることによって、十分な画像濃度を有し、発色性が高く画像品位に優れる良好な画像を形成することができる。

【0086】

(離型剤および帯電制御剤)

10

20

30

40

50

本発明のトナーには、結着樹脂、着色剤の他に、離型剤、帯電制御剤などのその他のトナー添加成分が含有されてもよい。

【0087】

離型剤は、トナーを記録媒体に定着させる際にトナーに離型性を付与するために添加される。したがって、離型剤を使用しない場合と比較して高温オフセット開始温度を高め、耐高温オフセット性を向上させることができる。またトナーを定着させる際の加熱によって離型剤を溶融させ、定着開始温度を低下させ、耐高温オフセット性を向上させることができる。

【0088】

離型剤としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえばワックスなどが挙げられる。ワックスとしては、パラフィンワックス、カルナバワックスおよびライスワックスなどの天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックスおよびフィッシュヤートロプッシュワックスなどの合成ワックス、モンタンワックスなどの石炭系ワックスなどの石油系ワックス、アルコール系ワックス、ならびにエステル系ワックスなどが挙げられる。

【0089】

離型剤は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。離型剤の配合量は特に制限されず、結着樹脂、着色剤などの他の成分の種類および含有量、作製しようとするトナーに要求される特性などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択することができるが、好ましくは、結着樹脂100重量部に対して、3重量部以上10重量部以下である。離型剤の配合量が3重量部未満であると、低温定着性および耐ホットオフセット性の向上効果が充分に発揮されないおそれがある。離型剤の配合量が10重量部を超えると、混練物中における離型剤の分散性が低下し、一定の性能を有するトナーを安定して得ることができなくなるおそれがある。またトナーが感光体などの像形成体の表面に皮膜（フィルム）状に融着するフィルミングと呼ばれる現象が発生しやすくなるおそれがある。

【0090】

離型剤の融点（ T_m ）は、50℃以上150℃以下であることが好ましく、さらには、80℃以下であることが好ましい。融点が50℃未満であると、現像装置内において離型剤が溶融してトナー粒子同士が凝集したり、感光体表面へのフィルミングなどの不良を引き起こしたりするおそれがあり、融点が150℃を超えると、トナーを記録媒体に定着するときに離型剤が充分に溶出することができず、耐高温オフセット性の向上効果が充分に発揮されないおそれがある。ここで、離型剤の融点とは、示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry：略称DSC）によって得られるDSC曲線の融解に相当する吸熱ピークの温度のことである。

【0091】

帯電制御剤は、トナーに好ましい帯電性を付与するために添加される。帯電制御剤としては、正電荷制御用または負電荷制御用の帯電制御剤を使用できる。たとえば、ニグロシン染料、塩基性染料、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン、ニグロシン染料およびその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、グアニジン塩、およびアミジン塩などの正電荷制御用の帯電制御剤と、たとえば、オイルブラックおよびスピロブラックなどの油性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩（金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど）、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、ならびに樹脂酸石鹼などの負電荷制御用の帯電制御剤が挙げられる。帯電制御剤は1種を単独で使用でき、または2種以上を併用できる。相溶性の帯電制御剤の使用量は、好ましくは結着樹脂100重量部に対して0.5重量部以上5重量部以下であり、より好ましくは結着樹脂100重量部に対して0.5重量部以上3重量部以下である。帯電制御剤が5重量部よりも多く含まれると、キャリアが汚染されてしまい、トナー飛散が発生し、非相溶性の帯電制御剤の含有量が0.5重量部未満であると、ト

ナーに十分な帯電特性を付与することができない。

【0092】

カラートナーにおいては無色の帯電制御剤を使用するのが望ましく、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩が好ましい。

【0093】

(2) 溶融混練工程

ステップS2の溶融混練工程では、前混合工程S1で作製された混合物を溶融混練して溶融混練物を作製する。混合物の溶融混練は、結着樹脂の軟化温度以上、結着樹脂の熱分解温度未満の温度に加熱して行われ、結着樹脂を溶融または軟化させて結着樹脂中に結着樹脂以外のトナー原料を分散させる。

【0094】

(混練機)

混練機としては公知のものを使用でき、たとえば、ニーダ、二軸押出機、二本ロールミル、三本ロールミル、ラボプラスミルなどの混練機を用いることができ、このような混練機としては、たとえば、TEM-100B（商品名、東芝機械株式会社製）、PCM-65/87、PCM-30（以上いずれも商品名、株式会社池貝製）などの1軸または2軸のエクストルューダ、ニーデックス（商品名、三井鉱山株式会社製）などのオープンロール方式の混練機などが挙げられる。トナー原料混合物は、複数の混練機を用いて溶融混練されても構わない。混練条件は使用する各種トナー原料に合わせて、適宜調整することができる。

【0095】

本実施形態では、溶融混練工程S2でオキサゾリン化合物を用いて結着樹脂を架橋させることが好ましい。溶融混練工程S2で、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基とオキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基とを反応させることによる結着樹脂の架橋、および前混合工程S1で得られた混合物の溶融混練を同時に行なうことによって、架橋が予め行なわれた結着樹脂や高分子量の結着樹脂を溶融混練する場合に比べて、溶融混練によるせん断力で結着樹脂中の架橋成分や高分子量成分が切断されることを抑制することができるので、混練条件による混練物のロットばらつきなどがなく、均一な溶融混練物を作製することができる。

【0096】

(3) 粉碎工程

ステップS3の粉碎工程では、溶融混練工程にて得られた溶融混練物を冷却して固化させた後、粉碎して粉碎物を作製する。冷却固化された溶融混練物は、まずハンマーミルまたはカッティングミルなどによって、たとえば体積平均粒径100 μ m以上5mm以下程度の粗粉碎物に粗粉碎される。その後、得られた粗粉碎物は、たとえば体積平均粒径の15 μ m以下の粉碎物にまでさらに微粉碎される。粗粉碎物の微粉碎には、たとえば、超音速ジェット気流を利用して粉碎するジェット式粉碎機、高速で回転する回転子（ロータ）と固定子（ライナ）との間に形成される空間に粗粉碎物を導入して粉碎する衝撃式粉碎機などを用いることができる。

【0097】

冷却固化された溶融混練物は、ハンマーミルまたはカッティングミルなどによる粗粉碎を経ることなく、直接ジェット式粉碎機または衝撃式粉碎機などにより粉碎されてもよい。

【0098】

(4) 分級工程

ステップS4の分級工程では、粉碎工程で作製された粉碎物から分級機によって、過粉碎トナー粒子および粗大トナー粒子を除去する。過粉碎トナー粒子および粗大トナー粒子は、他のトナーの製造に再利用するために回収して使用することもできる。

【0099】

分級には、遠心力または風力による分級によって過粉碎トナー粒子および粗大トナー粒

10

20

30

40

50

子を除去できる公知の分級機を使用することができ、たとえば、超音速ジェット気流を利用して粉碎するジェット式粉碎機または高速で回転する回転子（ロータ）と固定子（ライナ）との間に形成される空間に粗粉碎物を導入して粉碎する衝撃式粉碎機などを使用することができる。

【0100】

分級は分級条件を適宜調整して、分級後に得られるトナー粒子の体積平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下となるように行われることが好ましい。特に高画質画像を得るためには、粉碎物の体積平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、さらに画質の向上を図るためには、粉碎物の体積平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。粉碎物の体積平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満であると、トナーの粒径が小さくなり過ぎ、高帯電化および低流動化が起こるおそれがある。この高帯電化および低流動化が発生すると、感光体にトナーを安定して供給することができなくなり、地肌かぶりおよび画像濃度の低下などが発生するおそれがある。粉碎物の体積平均粒径が $15\mu\text{m}$ を超えると、トナーの粒径が大きいので、高精細な画像を得ることができない。またトナーの粒径が大きくなると、比表面積が減少し、トナーの帯電量が小さくなる。トナーの帯電量が小さくなると、トナーが感光体に安定して供給されず、トナー飛散による機内汚染が発生するおそれがある。

【0101】

（外添剤）

以上のようにして製造されたトナー粒子には、たとえば、粉体流動性向上、摩擦帯電性向上、耐熱性、長期保存性改善、クリーニング特性改善および感光体表面磨耗特性制御などの機能を担う外添剤を混合してもよい。外添剤としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末およびアルミナ微粉末などが挙げられる。これらの無機微粉末は、疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物などの処理剤で処理されていることが好ましく、1種を単独で使用でき、または2種以上を併用できる。外添剤としては、一次粒子の個数平均粒子径が 10nm ～ 500nm のものをを用いることが好ましい。このような粒径の外添剤を用いることによって、トナーの流動性向上効果が一層発揮されやすくなる。外添剤の添加量としては、トナーに必要な帯電量、外添剤を添加することによる感光体の摩耗に対する影響、トナーの環境特性などを考慮して、トナー粒子100重量部に対し5重量部以下が好適である。

【0102】

2、トナー

上述のトナーの製造方法によって、本発明の第2の実施形態であるトナーを製造する。第2の実施形態のトナーは、結着樹脂に含まれる末端カルボキシル基をオキサゾリン化合物に含まれるオキサゾリン基で封鎖され、結着樹脂の酸価に応じてオキサゾリン化合物の添加量を調整されるので、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立でき、さらに高い耐加水分解性を兼ね備えることができる。このようなトナーを用いて画像を形成することによって、湿度に左右されず、長期間にわたって定着不良のない良好な画像を安定して形成することができる。

【0103】

3、現像剤

本発明の第3の実施形態である現像剤は第2の実施形態であるトナーを含む。これによって、耐高温オフセット性と低温定着性とを両立し、かつ高い耐加水分解性を備える現像剤とすることができる。

【0104】

必要に応じてトナー粒子に外添剤が外添されるトナーは、そのまま1成分現像剤として使用することができ、またキャリアと混合して2成分現像剤として使用することができる。2成分現像剤として使用すると、第2の実施形態であるトナーは、トナーの低温定着性

を確保しつつ、保存安定性を維持することができるので、現像槽内での攪拌などのストレスに対して安定した性能を維持することができる。このような2成分現像剤を用いることによって、紙などのメディアへの接着性が高く、良好な画像を安定して形成することができる。

【0105】

(キャリア)

キャリアとしては、磁性を有する粒子を使用することができる。磁性を有する粒子の具体例としては、たとえば、鉄、フェライトおよびマグネタイトなどの金属、これらの金属とアルミニウムまたは鉛などの金属との合金などが挙げられる。これらの中でも、フェライトが好ましい。

10

【0106】

また磁性を有する粒子に樹脂を被覆した樹脂被覆キャリア、または樹脂に磁性を有する粒子を分散させた樹脂分散型キャリアなどをキャリアとして用いてもよい。磁性を有する粒子を被覆する樹脂としては特に制限はないけれども、たとえば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂、およびフッ素含有重合体系樹脂などが挙げられる。また樹脂分散型キャリアに用いられる樹脂としても特に制限されないけれども、たとえば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、およびフェノール樹脂などが挙げられる。

【0107】

キャリアの形状は、球形または扁平形状が好ましい。

20

また、キャリアの体積平均粒子径は特に制限されないけれども、高画質化を考慮すると、好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは50 μm 以下である。

【0108】

キャリアの体積平均粒子径を50 μm 以下にすることにより、トナーとキャリアの接触機会が増え、個々の小径トナーも適正に帯電、制御できるために、トナー小粒径化による課題である非画像部カブリが発生せず、且つ高画質な画像を達成することが出来る。

【0109】

さらにキャリアの抵抗率は、好ましくは $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。キャリアの抵抗率は、キャリアを0.50 cm^2 の断面積を有する容器に入れてタッピングした後、容器内に詰められた粒子に1 kg/cm^2 の荷重を掛け、荷重と底面電極との間に1000 V/cm の電界が生ずる電圧を印加したときの電流値を読取ることから得られる値である。抵抗率が低いと、現像スリーブにバイアス電圧を印加した場合にキャリアに電荷が注入され、感光体にキャリア粒子が付着し易くなる。またバイアス電圧のブレイクダウンが起こり易くなる。

30

【0110】

キャリアの磁化強さ（最大磁化）は、好ましくは10～60 emu/g 、さらに好ましくは15～40 emu/g である。磁化強さは現像ローラの磁束密度にもよるけれども、現像ローラの一般的な磁束密度の条件下においては、10 emu/g 未満であると磁気的な束縛力が働かず、キャリア飛散の原因となるおそれがある。また磁化強さが60 emu/g を超えると、キャリアの穂立ちが高くなり過ぎる非接触現像では、像形成体と非接触状態を保つことが困難になる。また接触現像ではトナー像に掃き目が現れ易くなるおそれがある。

40

【0111】

2成分現像剤におけるトナーとキャリアとの使用割合は特に制限されず、トナーおよびキャリアの種類に応じて適宜選択できるけれども、樹脂被覆キャリア（密度5～8 g/cm^3 ）に例をとれば、現像剤中に、トナーが現像剤全量の2～30重量%、好ましくは2～20重量%含まれるように、トナーを用いればよい。また2成分現像剤において、トナーによるキャリアの被覆率は、40～80%であることが好ましい。

【0112】

4、画像形成装置

50

図 2 は、本発明の第 4 の実施形態である画像形成装置 1 の構成を模式的に示す断面図である。画像形成装置 1 は、複写機能、プリンタ機能およびファクシミリ機能を併せ持つ複合機であり、伝達される画像情報に応じて、記録材にフルカラーまたはモノクロの画像を形成する。すなわち、画像形成装置 1 は、コピアモード（複写モード）、プリンタモードおよび FAX モードという 3 種の印刷モードを有しており、図示しない操作部からの操作入力、パーソナルコンピュータ、携帯端末装置、情報記録記憶媒体、メモリ装置を用いた外部機器からの印刷ジョブの受信などに応じて、後述する制御部によって、印刷モードが選択される。

【0113】

画像形成装置 1 は、トナー像形成手段 2 と、転写手段 3 と、定着手段 4 と、記録材供給手段 5 と、排出手段 6 とを含む。トナー像形成手段 2 を構成する各部材および転写手段 3 に含まれる一部の部材は、カラー画像情報に含まれるブラック（b）、シアン（c）、マゼンタ（m）およびイエロー（y）の各色の画像情報に対応するために、それぞれ 4 つずつ設けられる。ここでは、各色に応じて 4 つずつ設けられる各部材は、各色を表すアルファベットを参照符号の末尾に付して区別し、総称する場合は参照符号のみで表す。

【0114】

トナー像形成手段 2 は、感光体ドラム 11 と、帯電手段 12 と、露光ユニット 13 と、現像手段 14 と、クリーニングユニット 15 とを含む。帯電手段 12、現像手段 14 およびクリーニングユニット 15 は、感光体ドラム 11 まわりに、この順序で配置される。帯電手段 12 は、現像手段 14 およびクリーニングユニット 15 よりも鉛直方向下方に配置される。帯電手段 12 および露光ユニット 13 は、潜像形成手段に相当する。

【0115】

像形成体である感光体ドラム 11 は、図示しない駆動手段によって、軸線回りに回転駆動可能に支持され、図示しない、導電性基体と、導電性基体の表面に形成される感光層とを含む。導電性基体は種々の形状を採ることができ、たとえば、円筒状、円柱状、薄膜シート状などが挙げられる。これらの中でも円筒状が好ましい。導電性基体は導電性材料によって形成される。導電性材料としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、アルミニウム、銅、真鍮、亜鉛、ニッケル、ステンレス鋼、クロム、モリブデン、バナジウム、インジウム、チタン、金、白金などの金属およびこれらの 2 種以上の合金、合成樹脂フィルム、金属フィルムまたは紙などのフィルム状基体にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化錫、金、酸化インジウムなどの 1 種または 2 種以上からなる導電性層を形成してなる導電性フィルム、ならびに導電性粒子および／または導電性ポリマーを含有する樹脂組成物などが挙げられる。導電性フィルムに用いられるフィルム状基体としては、合成樹脂フィルムが好ましく、ポリエステルフィルムが特に好ましい。導電性フィルムにおける導電性層の形成方法としては、蒸着、塗布などが好ましい。

【0116】

感光層は、たとえば、電荷発生物質を含む電荷発生層と、電荷輸送物質を含む電荷輸送層とを積層することにより形成される。導電性基体と電荷発生層または電荷輸送層との間には、下引き層を設けるのが好ましい。下引き層を設けることによって、導電性基体の表面に存在する傷および凹凸を被覆して、感光層表面を平滑化する、繰り返し使用時における感光層の帯電性の劣化を防止する、低温および／または低湿環境下における感光層の帯電特性を向上させるといった利点を得られる。また最上層に感光体表面保護層を設けた耐久性の大きい三層構造の積層感光体であってもよい。

【0117】

電荷発生層は、光照射により電荷を発生する電荷発生物質を主成分とし、必要に応じて公知の結着樹脂、可塑剤、増感剤などを含有する。電荷発生物質としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ペリレンイミド、ペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、キナクリドン、アントラキノンなどの多環キノン系顔料、金属および無金属フタロシアニン、ハロゲン化無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクエアリウム色素、アズレニウム色素、チアピリリウム色素、カルバゾール骨格、スチリルスチル

ベン骨格、トリフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、オキサジアゾール骨格、フルオレノン骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格またはジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料などが挙げられる。これらの中でも、無金属フタロシアニン顔料、オキソチタニルフタロシアニン顔料、フローレン環および／またはフルオレノン環を含有するビスアゾ顔料、芳香族アミンからなるビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料などは高い電荷発生能を有し、高感度の感光層を得るのに適する。電荷発生物質は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。電荷発生物質の含有量は特に制限はないけれども、電荷発生層中の結着樹脂100重量部に対して好ましくは5重量部以上500重量部以下、さらに好ましくは10重量部以上200重量部以下である。

【0118】

電荷発生層用の結着樹脂としてもこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリアミドおよびポリエステルなどが挙げられる。結着樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

【0119】

電荷発生層は、電荷発生物質および結着樹脂ならびに必要なに応じて可塑剤、増感剤などのそれぞれ適量を、これらの成分を溶解または分散し得る適切な有機溶媒に溶解または分散して電荷発生層塗液を調製し、この電荷発生層塗液を導電性基体表面に塗布し、乾燥することによって形成できる。このようにして得られる電荷発生層の膜厚は特に制限されないが、好ましくは0.05 μm以上5 μm以下、さらに好ましくは0.1 μm以上2.5 μm以下である。

【0120】

電荷発生層の上に積層される電荷輸送層は、電荷発生物質から発生する電荷を受け入れて輸送する能力を有する電荷輸送物質および電荷輸送層用の結着樹脂を必須成分とし、必要に応じて公知の酸化防止剤、可塑剤、増感剤、潤滑剤などを含有する。電荷輸送物質としてはこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-γ-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、ピラゾリン誘導体、フェニルヒドラゾン類、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン系化合物、テトラフェニルジアミン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、スチルベン系化合物、3-メチル-2-ベンゾチアゾリン環を有するアジン化合物などの電子供与性物質、フルオレノン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、インデノチオフェン誘導体、フェナンスレンキノン誘導体、インデノピリジン誘導体、チオキサントン誘導体、ベンゾ[c]シンノリン誘導体、フェナジンオキサイド誘導体、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、プロマニル、クロラニルおよびベンゾキノンなどの電子受容性物質などが挙げられる。電荷輸送物質は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。電荷輸送物質の含有量は特に制限されないけれども、好ましくは電荷輸送物質中の結着樹脂100重量部に対して10重量部以上300重量部以下、さらに好ましくは30重量部以上150重量部以下である。

【0121】

電荷輸送層用の結着樹脂としては、この分野で常用されかつ電荷輸送物質を均一に分散できるものを使用でき、たとえば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、ポリケトン、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、これらの共重合樹脂などが挙げられる。これらの中でも、成膜性、得られる電荷輸送層の耐摩耗性、電気特性などを考慮すると、ビスフェノールZをモノマー成分として含有するポリカーボネート（以後「ビスフェノールZ型ポリカーボネート」と称

10

20

30

40

50

す)、ビスフェノールZ型ポリカーボネートと他のポリカーボネートとの混合物などが好ましい。結着樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

【0122】

電荷輸送層には、電荷輸送物質および電荷輸送層用の結着樹脂と共に、酸化防止剤が含まれるのが好ましい。酸化防止剤としてもこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ビタミンE、ハイドロキノン、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール、パラフェニレンジアミン、アリールアルカンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、ならびに有機燐化合物などが挙げられる。酸化防止剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。酸化防止剤の含有量は特に制限されないけれども、電荷輸送層を構成する成分の合計量の0.01重量%以上10重量%以下、好ましくは0.05重量%以上5重量%以下である。

10

【0123】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂ならびに必要に応じて酸化防止剤、可塑剤、増感剤などのそれぞれ適量を、これらの成分を溶解または分散し得る適切な有機溶媒に溶解または分散して電荷輸送層用塗液を調製し、この電荷輸送層用塗液を電荷発生層表面に塗布し、乾燥することによって形成できる。このようにして得られる電荷輸送層の膜厚は特に制限されないが、好ましくは10~50 μm 、さらに好ましくは15~40 μm である。

【0124】

なお、1つの層に、電荷発生物質と電荷輸送物質とが存在する感光層を形成することもできる。その場合、電荷発生物質および電荷輸送物質の種類、含有量、結着樹脂の種類、その他の添加剤などは、電荷発生層および電荷輸送層を別々に形成する場合と同様でよい。

20

【0125】

本実施の形態では、前述のような、電荷発生物質および電荷輸送物質を用いる有機感光層を形成してなる感光体ドラムを用いるけれども、それに代えて、シリコンなどを用いる無機感光層を形成してなる感光体ドラムを使用できる。

【0126】

帯電手段12は、感光体ドラム11を臨み、感光体ドラム11の長手方向に沿って感光体ドラム11表面から間隙を有して離隔するように配置され、感光体ドラム11表面を所定の極性および電位に帯電させる。帯電手段12には、たとえば、帯電ブラシ型帯電器、チャージャー型帯電器、鋸歯型帯電器、イオン発生装置などを使用できる。本実施の形態では、帯電手段12は感光体ドラム11表面から離隔するように設けられるけれども、それに限定されない。たとえば、帯電手段12として帯電ローラを用い、帯電ローラと感光体ドラムとが圧接するように帯電ローラを配置してもよく、帯電ブラシ、磁気ブラシなどの接触帯電方式の帯電器を用いてもよい。

30

【0127】

露光ユニット13は、露光ユニット13から出射される各色情報の光が、帯電手段12と現像手段14との間を通過して感光体ドラム11の表面に照射されるように配置される。露光ユニット13は、画像情報を該ユニット内でブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色情報の光に分岐し、帯電手段12によって一様な電位に帯電された感光体ドラム11表面を各色情報の光で露光し、その表面に静電潜像を形成する。露光ユニット13には、たとえば、レーザ照射部および複数の反射ミラーを備えるレーザスキャニングユニットを使用できる。他にもLEDアレイ、液晶シャッタと光源とを適宜組み合わせたユニットを用いてもよい。

40

【0128】

クリーニングユニット15は、記録材にトナー像を転写した後に、感光体ドラム11の表面に残留するトナーを除去し、感光体ドラム11の表面を清浄化する。クリーニングユニット15には、たとえば、クリーニングブレードなどの板状部材が用いられる。本発明の画像形成装置1において、感光体ドラム11として、主に有機感光体ドラムが用いられ

50

、有機感光体ドラムの表面は樹脂成分を主体とするものであるため、帯電装置によるコロナ放電によって発生するオゾンの化学的作用によって表面の劣化が進行しやすい。ところが、劣化した表面部分はクリーニングユニット 15 による擦過作用を受けて摩耗し、徐々にではあるが確実に除去される。したがって、オゾンなどによる表面の劣化の問題が実際上解消され、長期間にわたって、帯電動作による帯電電位を安定に維持することができる。本実施の形態ではクリーニングユニット 15 を設けるけれども、それに限定されず、クリーニングユニット 15 を設けなくてもよい。

【0129】

トナー像形成手段 2 によれば、帯電手段 12 によって均一な帯電状態にある感光体ドラム 11 の表面に、露光ユニット 13 から画像情報に応じた信号光を照射して静電潜像を形成し、これに現像手段 14 からトナーを供給してトナー像を形成し、このトナー像を中間転写ベルト 25 に転写した後に、感光体ドラム 11 表面に残留するトナーをクリーニングユニット 15 で除去する。この一連のトナー像形成動作が繰り返し実行される。

【0130】

転写手段 3 は、感光体ドラム 11 の上方に配置され、中間転写ベルト 25 と、駆動ローラ 26 と、従動ローラ 27 と、中間転写ローラ 28 と、転写ベルトクリーニングユニット 29、転写ローラ 30 とを含む。

【0131】

中間転写ベルト 25 は、駆動ローラ 26 と従動ローラ 27 とによって張架されてループ状の移動経路を形成する無端ベルト状部材であり、矢符 B の方向に回転駆動する。中間転写ベルト 25 が、感光体ドラム 11 に接しながら感光体ドラム 11 を通過する際、中間転写ベルト 25 を介して感光体ドラム 11 に対向配置される中間転写ローラ 28 から、感光体ドラム 11 表面のトナーの帯電極性とは逆極性の転写バイアスが印加され、感光体ドラム 11 の表面に形成されたトナー像が中間転写ベルト 25 上へ転写される。フルカラー画像の場合、各感光体ドラム 11 で形成される各色のトナー画像が、中間転写ベルト 25 上に順次重ねて転写されることによって、フルカラートナー像が形成される。

【0132】

駆動ローラ 26 は図示しない駆動手段によってその軸線回りに回転駆動可能に設けられ、その回転駆動によって、中間転写ベルト 25 を矢符 B 方向へ回転駆動させる。従動ローラ 27 は駆動ローラ 26 の回転駆動に従動回転可能に設けられ、中間転写ベルト 25 が弛まないように一定の張力を中間転写ベルト 25 に付与する。中間転写ローラ 28 は、中間転写ベルト 25 を介して感光体ドラム 11 に圧接し、かつ図示しない駆動手段によってその軸線回りに回転駆動可能に設けられる。中間転写ローラ 28 は、前述のように転写バイアスを印加する図示しない電源が接続され、感光体ドラム 11 表面のトナー像を中間転写ベルト 25 に転写する機能を有する。

【0133】

転写ベルトクリーニングユニット 29 は、中間転写ベルト 25 を介して従動ローラ 27 に対向し、中間転写ベルト 25 の外周面に接触するように設けられる。感光体ドラム 11 との接触によって中間転写ベルト 25 に付着するトナーは、記録材の裏面を汚染する原因となるので、転写ベルトクリーニングユニット 29 が中間転写ベルト 25 表面のトナーを除去し回収する。

【0134】

転写ローラ 30 は、中間転写ベルト 25 を介して駆動ローラ 26 に圧接し、図示しない駆動手段によって軸線回りに回転駆動可能に設けられる。転写ローラ 30 と駆動ローラ 26 との圧接部、すなわち転写ニップ部において、中間転写ベルト 25 に担持されて搬送されるトナー像が、後述する記録材供給手段 5 から送給される記録材に転写される。トナー像を担持する記録材は、定着手段 4 に送給される。

【0135】

転写手段 3 によれば、感光体ドラム 11 と中間転写ローラ 28 との圧接部において感光体ドラム 11 から中間転写ベルト 25 に転写されるトナー像が、中間転写ベルト 25 の矢

10

20

30

40

50

符 B 方向への回転駆動によって転写ニップ部に搬送され、そこで記録材に転写される。

【0136】

定着手段 4 は、転写手段 3 より記録材の搬送方向下流側に設けられ、定着ローラ 3 1 と加圧ローラ 3 2 とを含む。定着ローラ 3 1 は図示しない駆動手段によって回転駆動可能に設けられ、記録材に担持される未定着トナー像を構成するトナーを加熱して溶融させ、記録材に定着させる。定着ローラ 3 1 の内部には図示しない加熱手段が設けられる。加熱手段は、定着ローラ 3 1 表面が所定の温度（加熱温度）になるように定着ローラ 3 1 を加熱する。加熱手段には、たとえば、ヒータ、ハロゲンランプなどを使用できる。加熱手段は、後記する定着条件制御手段によって制御される。定着条件制御手段による加熱温度の制御については、後に詳述する。定着ローラ 3 1 表面近傍には温度検知センサが設けられ、定着ローラ 3 1 の表面温度を検知する。温度検知センサによる検知結果は、後記する制御手段の記憶部に書き込まれる。

10

【0137】

加圧ローラ 3 2 は定着ローラ 3 1 に圧接するように設けられ、加圧ローラ 3 2 の回転駆動に従動回転可能に支持される。加圧ローラ 3 2 は、定着ローラ 3 1 によってトナーが溶融して記録材に定着する際に、トナーと記録材とを押圧することによって、トナー像の記録材への定着を補助する。定着ローラ 3 1 と加圧ローラ 3 2 との圧接部が定着ニップ部である。

【0138】

定着手段 4 によれば、転写手段 3 においてトナー像が転写された記録材が、定着ローラ 3 1 と加圧ローラ 3 2 とによって挟持され、定着ニップ部を通過する際に、トナー像が加熱下に記録材に押圧されることによって、トナー像が記録材に定着され、画像が形成される。

20

【0139】

記録材供給手段 5 は、自動給紙トレイ 3 5 と、ピックアップローラ 3 6 と、搬送ローラ 3 7 と、レジストローラ 3 8、手差給紙トレイ 3 9 を含む。自動給紙トレイ 3 5 は画像形成装置 1 の鉛直方向下部に設けられ、記録材を貯留する容器状部材である。記録材には、普通紙、カラーコピー用紙、オーバーヘッドプロジェクタ用シート、葉書などがある。ピックアップローラ 3 6 は、自動給紙トレイ 3 5 に貯留される記録材を 1 枚ずつ取り出し、用紙搬送路 S 1 に送給する。搬送ローラ 3 7 は互いに圧接するように設けられる一対のローラ部材であり、記録材をレジストローラ 3 8 に向けて搬送する。レジストローラ 3 8 は互いに圧接するように設けられる一対のローラ部材であり、搬送ローラ 3 7 から送給される記録材を、中間転写ベルト 2 5 に担持されるトナー像が転写ニップ部に搬送されるのに同期して、転写ニップ部に送給する。手差給紙トレイ 3 9 は、手動動作によって記録材を画像形成装置 1 内に取り込む装置であり、手差給紙トレイ 3 9 から取り込まれる記録材は、搬送ローラ 3 7 によって用紙搬送路 S 2 内を通過し、レジストローラ 3 8 に送給される。記録材供給手段 5 によれば、自動給紙トレイ 3 5 または手差給紙トレイ 3 9 から 1 枚ずつ供給される記録材を、中間転写ベルト 2 5 に担持されるトナー像が転写ニップ部に搬送されるのに同期して、転写ニップ部に送給する。

30

【0140】

排出手段 6 は、搬送ローラ 3 7 と、排出ローラ 4 0 と、排出トレイ 4 1 とを含む。搬送ローラ 3 7 は、用紙搬送方向において定着ニップ部よりも下流側に設けられ、定着手段 4 によって画像が定着された記録材を排出ローラ 4 0 に向けて搬送する。排出ローラ 4 0 は、画像が定着された記録材を、画像形成装置 1 の鉛直方向上面に設けられる排出トレイ 4 1 に排出する。排出トレイ 4 1 は、画像が定着された記録材を貯留する。

40

【0141】

画像形成装置 1 は、図示しない制御手段を含む。制御手段は、たとえば、画像形成装置 1 の内部空間における上部に設けられ、記憶部と演算部と制御部とを含む。制御手段の記憶部には、画像形成装置 1 の上面に配置される図示しない操作パネルを介する各種設定値、画像形成装置 1 内部の各所に配置される図示しないセンサなどからの検知結果、外部機

50

器からの画像情報などが入力される。また、各種手段を実行するプログラムが書き込まれる。各種手段とは、たとえば、記録材判定手段、付着量制御手段、定着条件制御手段などである。記憶部には、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、リードオンリメモリ（ROM）、ランダムアクセスメモリ（RAM）、ハードディスクドライブ（HDD）などが挙げられる。

【0142】

外部機器には、画像情報の形成または取得が可能であり、かつ画像形成装置に電氣的に接続可能な電気・電子機器を使用でき、たとえば、コンピュータ、デジタルカメラ、テレビ、ビデオレコーダ、DVDレコーダ、HDDVD、ブルーレイディスクレコーダ、ファクシミリ装置、携帯端末装置などが挙げられる。

10

【0143】

演算部は、記憶部に書き込まれる各種データ、すなわち、画像形成命令、検知結果、画像情報など、および各種手段のプログラムを取り出し、各種判定を行う。制御部は、演算部の判定結果に応じて該当装置に制御信号を送付し、動作制御を行う。制御部および演算部は中央処理装置（Central Processing Unit；CPU）を備えるマイクロコンピュータ、マイクロプロセッサなどによって実現される処理回路を含む。制御手段は、前述の処理回路とともに主電源を含み、電源は制御手段だけでなく、画像形成装置内部における各装置にも電力を供給する。

【0144】

図3は、図2に示す現像装置20の構成を模式的に示す概略断面図である。現像手段14は、現像槽20とトナーホッパ21とを含む。現像槽20は感光体ドラム11表面を臨むように配置され、感光体ドラム11の表面に形成された静電潜像にトナーを供給して現像し、可視像であるトナー像を形成する容器状部材である。現像槽20は、その内部空間にトナーを収容しかつ現像ローラ110、供給ローラ111、攪拌ローラ112などのローラ部材またはスクリュ部材を収容して回転自在に支持する。現像槽20の感光体ドラム11を臨む側面には開口部114が形成され、この開口部114を介して感光体ドラム11に対向する位置に現像ローラ110が回転駆動可能に設けられる。

20

【0145】

現像ローラ110は、感光体ドラム11との圧接部または最近接部において感光体11表面の静電潜像にトナーを供給するローラ状部材である。トナーの供給に際しては、現像ローラ110表面にトナーの帯電電位とは逆極性の電位が現像バイアス電圧（以下単に「現像バイアス」とする）として印加される。これによって、現像ローラ110表面のトナーが静電潜像に円滑に供給される。さらに、現像バイアス値を変更することによって、静電潜像に供給されるトナー量（トナー付着量）を制御できる。

30

【0146】

供給ローラ111は現像ローラ110を臨んで回転駆動可能に設けられるローラ状部材であり、現像ローラ110周辺にトナーを供給する。攪拌ローラ112は供給ローラ111を臨んで回転駆動可能に設けられるローラ状部材であり、トナーホッパ21から現像槽20内に新たに供給されるトナーを供給ローラ111周辺に送給する。

【0147】

トナーホッパ21は、その鉛直方向下部に設けられるトナー補給口113と、現像槽20の鉛直方向上部に設けられるトナー受入口115とが連通するように設けられ、現像槽20のトナー消費状況に応じてトナーを補給する。またトナーホッパ21を用いず、各色トナーカートリッジから直接トナーを補給するよう構成しても構わない。

40

【0148】

このように、本発明の現像装置14は、本発明の現像剤を用いて潜像を現像するので、感光体ドラム11に良好なトナー像を安定して形成することができる。したがって、良好な画像を安定して形成することができる。また、前述のように良好なトナー像を形成可能な本発明の現像装置14を備えて画像形成装置1が実現される。このような画像形成装置1で画像を形成することによって、長期間にわたって良好な画像を安定して形成すること

50

ができる。

【0149】

本発明の画像形成装置1は、潜像が形成される感光体ドラム11と、感光体ドラム11表面にトナー像を形成するトナー像形成手段と、トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、定着ローラと、定着ローラの外周面を押圧する加圧手段とで形成される圧接部にトナー像が転写された記録媒体を通過させることによって、トナー像に含まれるトナーを熱溶解して、トナー像を記録媒体に定着させる定着手段とを備えて画像形成装置1が実現される。このような画像形成装置1で画像を形成することによって、低温定着性と耐熱安定性とを両立させたトナーの物性を効果的に引き出すことができ、長期間にわたって良好な画像を安定して形成することができる。

10

【実施例】

【0150】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例および比較例におけるトナーの体積平均粒径および変動係数CV、結着樹脂のガラス転移温度(T_g)、結着樹脂の軟化温度(T_{1/2})、結着樹脂の分子量および分子量分布指数(M_w/M_n)、結着樹脂の酸価、結着樹脂のTHF不溶分、離型剤の融点(T_m)は、次のようにして測定した。

【0151】

〔トナーの体積平均粒径〕

電解液(商品名:ISOTON-11、ベックマン・コールター社製)50mlに、試料20mgおよびアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム(分散剤、キシダ化学社製)1mlを添加し、超音波分散器(商品名:UH-50、STM社製)にて超音波周波数20kHzで3分間超音波分散処理したものを測定用試料とした。この測定用試料について、粒度分布測定装置(商品名:Multisizer III、ベックマン・コールター社製)を用い、アパーチャ径100μm、測定粒子数50000カウントの条件下に試料粒子の体積粒度分布を測定し、測定結果から累積体積分布における大粒径側からの累積体積が50%になる粒径d₅₀を測定した。

20

【0152】

〔結着樹脂のガラス転移温度(T_g)〕

示差走査熱量計(商品名:Diamond DSC、パーキンエルマージャパン株式会社製)を用い、日本工業規格(JIS)K7121-1987に準じ、試料0.01gを昇温速度毎分10℃(10℃/min)で加熱してDSC曲線を測定した。得られたDSC曲線のガラス転移に相当する吸熱ピークの低温側のベースラインを高温側に延長した直線とピークの低温側の曲線に対して勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度(T_g)として求めた。

30

【0153】

〔結着樹脂の軟化温度(T_{1/2})〕

流動特性評価装置(商品名:フローテスターCFT-500C、株式会社島津製作所製)を用い、試料1gをシリンダに挿入し、ダイから押出されるように荷重10kgf/cm²(0.980665MPa)を与えながら、昇温速度毎分6℃(6℃/min)で加熱し、ダイから試料の半分が流出したときの温度を軟化温度として求めた。ダイには、口径1mm、長さ1mmのものをを用いた。

40

【0154】

〔結着樹脂の分子量および分子量分布指数(M_w/M_n)〕

GPC装置(商品名:HLC-8220GPC、東ソー株式会社製)を用い、温度40℃において、試料の0.25重量%のテトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)溶液を試料溶液とし、試料溶液の注入量を200μLとして、分子量分布曲線を求めた。得られた分子量分布曲線のピークの頂点の分子量をピークトップ分子量として求めた。また得られた分子量分布曲線から、重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_nを求め、数平均分子量M_nに対する重量平均分子量M_wの比である分子量分布指数(M_w/M_n;以後、

50

単に「 M_w/M_n 」とも表記する)を求めた。なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

【0155】

〔結着樹脂の酸価〕

日本工業規格(JIS) K0070-1992に記載の中和滴定法によって結着樹脂の酸価を測定した。THF 50 mLに、試料として結着樹脂 5 gを溶解させ、指示薬としてフェノールフタレインのエタノール溶液を数滴加えた後、0.1モル/Lの水酸化カリウム(KOH)水溶液で滴定を行なった。試料溶液の色が無色から紫色に変化した点を終点とし、終点に達するまでに要した水酸化カリウム水溶液の量と滴定に供した試料の重量とから、酸価(mg KOH/g)を算出した。

10

【0156】

〔結着樹脂のTHF不溶分〕

試料である結着樹脂 1 gを円筒濾紙に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF 100 mLを用いて6時間加熱還流して、試料中のTHFに可溶性成分をTHFによって抽出した。抽出されたTHF可溶分を含む抽出液から溶媒を除去した後、THF可溶分を100℃で24時間乾燥し、得られたTHF可溶分の重量X(g)を秤量した。求めたTHF可溶分の重量X(g)と、測定に用いた試料の重量(1 g)とから、下記式(4)に基づいて、結着樹脂中のTHFに不溶性成分であるTHF不溶分の割合P(重量%)を算出した。以下、この割合PをTHF不溶分と称する。

$$P(\text{重量}\%) = [\{1(\text{g}) - X(\text{g})\} / 1(\text{g})] \times 100 \quad \dots (4)$$

20

【0157】

〔離型剤の融点(Tm)〕

示差走査熱量計(商品名: Diamond DSC、パーキンエルマージャパン株式会社製)を用い、日本工業規格(JIS) K7121-1987に準じ、試料である離型剤 0.01 gを温度20℃から200℃まで1分間当たり10℃の割合で昇温させ、次いで200℃から20℃まで1分間当たり50℃の割合で降温させた後、再度、温度20℃から200℃まで1分間当たり10℃の割合で昇温させることにより得られるDSC曲線の融解熱のピークについて、ピークの頂点の温度を融点(Tm)として求めた。

【0158】

(結着樹脂の作製)

ポリエステル樹脂A(ガラス転移温度(Tg): 60℃、軟化温度($T_{1/2}$): 125℃、重量平均分子量72500、 $M_w/M_n = 1.5$ 、2、酸価3、THF不溶分5%) 90.0重量部およびポリ乳酸樹脂(商品名: テラマックTE-2000C、ユニチカ株式会社製、融点(Tm): 170℃) 10.0重量部を、攪拌装置および加熱装置を備えた容器に入れ、攪拌しながら220℃まで昇温して、樹脂を溶融させた。所望の酸価になるまで、加熱攪拌を続けて、結着樹脂B(ガラス転移温度(Tg): 60℃、軟化温度($T_{1/2}$): 110℃、ピークトップ分子量12500、 $M_w/M_n = 5.2$ 、酸価5 mg KOH/g、THF不溶分0%)を得た。攪拌条件および加熱条件を変更したこと以外は結着樹脂Bの作製方法と同様にして、結着樹脂C, D, E, F, Gを得た。結着樹脂A~Gの物性を表1にまとめた。結着樹脂Aは、前記ポリエステル樹脂Aである。

30

40

【0159】

【表 1】

	ガラス転移温度 T _g (°C)	軟化温度 T _{1/2} (°C)	重量平均分子量 M _w	M _w /M _n	酸価 (mg KOH/g)	THF 不溶分 (%)
結着樹脂 A	60	125	72500	15.2	3	5
結着樹脂 B	55	110	12500	5.2	5	0
結着樹脂 C	54	108	10500	8.3	10	3
結着樹脂 D	54	109	10300	8.2	15	3
結着樹脂 E	53	108	9750	7.8	25	2
結着樹脂 F	52	107	9800	7.9	30	2
結着樹脂 G	52	105	9500	7.5	35	2

10

【0160】

(実施例 1)

〔前混合工程〕

結着樹脂 B 87.5 重量% (100 重量部) と、着色剤として K E T . B L U E 1 1 1 (商品名: 銅フタロシアニン 15:3、クラリアント社製) 5.0 重量% (5.7 重量部) と、離型剤としてパラフィンワックス (商品名: H N P - 1 0、日本精蠟株式会社製、融点 (T_m): 75°C) 5.0 重量% (5.7 重量部) と、帯電制御剤 (商品名: C o p p y C h a r g e N 4 P V P 2 4 8 1、クラリアントジャパン株式会社製) 1.5 重量% (1.7 重量部) と、オキサゾリン化合物 (商品名: エボクロス K - 2 0 3 0 E、
オキサゾリン化合物の当量: 550 g/mol、固形分 40 wt%、株式会社日本触媒製) 1.0 重量% (1.2 重量部) とを含有するトナー原料をヘンシェルミキサ (商品名: F M 2 0 C、三井鉱山株式会社製) にて 3 分間混合し、原料混合物を得た。

20

【0161】

〔溶融混練工程〕

原料混合物 20.0 kg を、オープンロール型連続混練機 (商品名: M O S 3 2 0 - 1 8 0 0、三井鉱山株式会社製) で溶融混練した。このときのオープンロールの設定条件は、加熱ロールの供給側温度が 140°C、排出側温度が 70°C、冷却ロールの供給側温度が 80°C、排出側温度が 25°C であった。加熱ロールおよび冷却ロールとしては、ともに直径が 320 mm、有効長が 1550 mm であるロールを用い、供給側および排出側におけるロール間ギャップをいずれも 0.3 mm とした。加熱ロールの回転数を 75 rpm、冷却ロールの回転数を 65 rpm とし、トナー原料の供給量を 30 kg/h とした。室温まで冷却して実施例 1 の溶融混練物を得た。

30

【0162】

〔粉碎工程〕

溶融混練物を室温まで冷却した後、カッターミル (商品名: V M - 1 6、オリエント株式会社製) で粗粉碎した。

【0163】

〔分級工程〕

続いて、粗粉碎によって得られた粗粉碎物をカウンタージェットミル (商品名: A F G、ホソカワミクロン株式会社製) によって微粉碎した後、ロータリー式分級機 (商品名: T S P セパレータ、ホソカワミクロン株式会社製) によって過粉碎トナーを分級除去した。その後、トナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ (商品名: R - 9 7 4、日本アエロジル株式会社製) 0.2 重量部と、疎水性チタン (商品名: T - 8 0 5、日本アエロジル株式会社製) 0.3 重量部とを添加し、ヘンシェルミキサ (商品名: F M ミキサ、三井鉱山株式会社製) で混合することによって実施例 1 のトナーを得た。得られたトナーの体積平均粒径は 6.7 μm であった。

40

【0164】

(実施例 2 ~ 28, 比較例 1 ~ 24)

オキサゾリン化合物の添加量、オキサゾリン化合物の種類または結着樹脂の種類のうち

50

の少なくとも1つが異なること以外は実施例1と同様にして実施例2～28および比較例1～24のトナーを得た。

【0165】

実施例2～28および比較例1～24で用いられた結着樹脂の種類およびオキサゾリン化合物の添加量は表2および表3にそれぞれ記載する通りである。

【0166】

実施例1～14および比較例1～12では、当量が550 (g/mol)であるオキサゾリン化合物（商品名：エポクロスK-2030E、株式会社日本触媒製）を用い、実施例15～28および比較例13～24では、当量が220 (g/mol)であるオキサゾリン化合物（商品名：エポクロスWS-700）を用いた。

10

【0167】

実施例1～28および比較例1～24で得られたトナーに用いられた結着樹脂の種類および酸価、実施例1～28および比較例1～24で添加されたオキサゾリン化合物の添加量、ならびに実施例1～28および比較例1～24で得られたトナーの当量%を表2および表3にまとめた。

【0168】

【表 2】

実施例	結着樹脂	結着樹脂の量 (重量部)	結着樹脂の酸価 (mg KOH/g)	結着樹脂中の カルボキシシル基の当量 (mol/g)	オキサゾリン 化合物の添加量 (重量部)	結着樹脂中の オキサゾリン基の当量 (mol/g)	当量%
実施例 1	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.49	8.91×10^{-4}	10
実施例 2	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	1.47	2.67×10^{-3}	30
実施例 3	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	1.96	3.56×10^{-3}	40
実施例 4	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	0.78	1.42×10^{-3}	8
実施例 5	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	2.65	4.82×10^{-3}	27
実施例 6	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	3.23	5.87×10^{-3}	33
実施例 7	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	0.88	1.60×10^{-3}	6
実施例 8	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	2.94	5.35×10^{-3}	20
実施例 9	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	3.82	6.95×10^{-3}	26
実施例 10	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	0.49	8.91×10^{-4}	2
実施例 11	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	1.23	2.24×10^{-3}	5
実施例 12	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	2.94	5.35×10^{-3}	12
実施例 13	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.09	1.64×10^{-4}	0.3
実施例 14	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	1.47	2.67×10^{-3}	5
実施例 15	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.20	8.91×10^{-4}	10
実施例 16	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.59	2.67×10^{-3}	30
実施例 17	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.78	3.56×10^{-3}	40
実施例 18	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	0.31	1.42×10^{-3}	8
実施例 19	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	1.06	4.82×10^{-3}	27
実施例 20	結着樹脂 C	100	10	1.8×10^{-2}	1.29	5.87×10^{-3}	33
実施例 21	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	0.35	1.60×10^{-3}	6
実施例 22	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	1.18	5.35×10^{-3}	20
実施例 23	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	1.53	6.95×10^{-3}	26
実施例 24	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	0.20	8.91×10^{-4}	2
実施例 25	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	0.49	2.24×10^{-3}	5
実施例 26	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	1.18	5.35×10^{-3}	12
実施例 27	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.04	1.64×10^{-4}	0.3
実施例 28	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.59	2.67×10^{-3}	5

【0169】

10

20

30

40

【表 3】

比較例	結着樹脂	結着樹脂の量 (重量部)	結着樹脂の酸価 (m g KOH/g)	結着樹脂中の カルボキシル基の当量 (m o l / g)	オキサゾリン 化合物の添加量 (重量部)	結着樹脂中の オキサゾリン基の当量 (m o l / g)	当量%
比較例 1	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.39	7.09×10^{-4}	8
比較例 2	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	2.21	4.02×10^{-3}	45
比較例 3	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	0.74	1.35×10^{-3}	5
比較例 4	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	4.12	7.49×10^{-3}	28
比較例 5	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	0.25	4.55×10^{-4}	1
比較例 6	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	3.43	6.24×10^{-3}	14
比較例 7	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.06	1.09×10^{-4}	0.2
比較例 8	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	1.76	3.20×10^{-3}	6
比較例 9	結着樹脂 A	100	3	5.3×10^{-3}	0.29	5.27×10^{-4}	10
比較例 1 0	結着樹脂 A	100	3	5.3×10^{-3}	1.18	2.15×10^{-3}	40
比較例 1 1	結着樹脂 G	100	35	6.2×10^{-2}	0.10	1.82×10^{-4}	0.3
比較例 1 2	結着樹脂 G	100	35	6.2×10^{-2}	1.72	3.13×10^{-3}	5
比較例 1 3	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.16	7.09×10^{-4}	8
比較例 1 4	結着樹脂 B	100	5	8.9×10^{-3}	0.88	4.02×10^{-3}	45
比較例 1 5	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	0.30	1.35×10^{-3}	5
比較例 1 6	結着樹脂 D	100	15	2.7×10^{-2}	1.65	7.49×10^{-3}	28
比較例 1 7	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	0.10	4.55×10^{-4}	1
比較例 1 8	結着樹脂 E	100	25	4.5×10^{-2}	1.37	6.24×10^{-3}	14
比較例 1 9	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.02	1.09×10^{-4}	0.2
比較例 2 0	結着樹脂 F	100	30	5.3×10^{-2}	0.70	3.20×10^{-3}	6
比較例 2 1	結着樹脂 A	100	3	5.3×10^{-3}	0.12	5.27×10^{-4}	10
比較例 2 2	結着樹脂 A	100	3	5.3×10^{-3}	0.47	2.15×10^{-3}	40
比較例 2 3	結着樹脂 G	100	35	6.2×10^{-2}	0.04	1.82×10^{-4}	0.3
比較例 2 4	結着樹脂 G	100	35	6.2×10^{-2}	0.69	3.13×10^{-3}	5

< 2 成分現像剤の作製 >

キャリアに対する実施例 1～28 および比較例 1～24 のトナーと、体積平均粒径 $4.5\ \mu\text{m}$ のフェライトコアキャリアとを用いて、キャリアに対する前記トナーの被覆率が 60 % となるように、V 型混合器混合機（商品名：V-5、株式会社特寿工作所製）にて 20 分間それぞれ混合して 2 成分現像剤を作製した。

【0171】

実施例 1～28 および比較例 1～24 で得られたトナーについて、定着性、加水分解性、保存安定性、帯電安定性、光透過性の評価を行なった。

【0172】

〔定着性〕

実施例 1～28 および比較例 1～24 のトナーを含む 2 成分現像剤をカラー複合機（商品名：MX-2700、シャープ株式会社製）を改造したものに充填し、べた画像部における未定着状態でのトナーの記録用紙への付着量が $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調整して、記録媒体である記録用紙（商品名：PPC 用紙 SF-4AM3、シャープ株式会社製）に、縦 20 mm、横 50 mm の長方形のべた画像部を含むサンプル画像を用いて未定着画像を形成した。前記カラー複合機の定着部を用いて作製した外部定着器で、この未定着画像を定着させた。定着プロセス速度は $124\ \text{mm}/\text{秒}$ とし、定着ローラの温度を $130\ ^\circ\text{C}$ から $10\ ^\circ\text{C}$ 刻みで上げていき、低温オフセットも高温オフセットも起こらない温度域を求め、それを定着非オフセット域とした。オフセットの定義としては、定着時にトナーが記録用紙に定着せずに定着ローラに付着したままローラが一周した後に記録用紙に付着することとし、オフセットが発生する温度のうち、定着非オフセット域の上限の温度より高い温度で発生するオフセットを高温オフセットとし、定着非オフセット域の下限の温度より低い温度で発生するオフセットを低温オフセットとする。

【0173】

定着性の評価基準は、次のとおりである。

○：良好。定着非オフセット域が $50\ ^\circ\text{C}$ 以上である。

△：可。定着非オフセット域が $30\ ^\circ\text{C}$ を超えて $50\ ^\circ\text{C}$ 未満である。

×：不可。定着非オフセット域が $30\ ^\circ\text{C}$ 以下である。

【0174】

〔耐加水分解性〕

実施例 1～28 および比較例 1～24 で得られたトナー $0.5\ \text{g}$ をそれぞれ成型用治具（ $25\ \text{mm}\ \Phi$ ）に入れ、簡易成形器（商品名：テーブルプレス TB-50H、NP a システム社製）で、室温 $25\ ^\circ\text{C}$ 、圧力 $30\ \text{MPa}$ で 1 分間プレスして、プレート状のサンプルを作製した。 $80\ ^\circ\text{C}/85\ \% \text{RH}$ の恒温恒湿槽中で 24 時間保管した後のサンプルと初期のサンプルとの重量平均分子量（Mw）を測定した。耐加水分解性の評価には、分子量保持率（%）を用い、分子量保持率（%）は、測定した前記重量平均分子量（Mw）を下記式（5）に代入して求めた。

$$\text{分子量保持率（\%）} = \left(\frac{\text{24 時間後の重量平均分子量}}{\text{初期の重量平均分子量}} \right) \times 100 \quad \dots (5)$$

【0175】

耐加水分解性の評価基準は、次のとおりである。

○：良好。分子量保持率が 90 % 以上である。

△：可。分子量保持率が 80 % 以上 90 % 未満である。

×：不可。分子量保持率が 80 % 未満である。

【0176】

〔保存安定性〕

実施例 1～28 および比較例 1～24 で得られたトナー $30\ \text{g}$ を $50\ \text{ml}$ のポリ瓶にそれぞれ入れ、同様のサンプルをもう 1 本ずつ用意した。1 本のサンプルのトナーの嵩密度をそれぞれ測定し、初期の嵩密度とした。もう 1 本をポリ瓶の蓋を閉めた状態で $50\ ^\circ\text{C}/10\ \% \text{RH}$ の恒温恒湿槽にそれぞれ入れ、72 時間後に取り出し、72 時間後のトナーの

嵩密度を測定した。嵩密度は、J I S 5 1 0 1 - 1 2 - 1 に基づいて、測定を行なった。保存性の評価には、嵩密度保持率（％）を用いた。嵩密度保持率（％）は、初期の嵩密度と、72時間後の嵩密度を下記式（6）に代入して求めた。初期の嵩密度と、72時間後の嵩密度とを比較し、変動の少ないトナーほど保存性が良好である。

$$\text{嵩密度保持率（％）} = (\text{72時間後の嵩密度} / \text{初期の嵩密度}) \times 100 \cdots (6)$$

【0177】

保存安定性の評価基準は、次のとおりである。

○：良好。嵩密度保持率が90％以上である。

△：可。嵩密度保持率が80％以上90％未満である。

×：不可。嵩密度保持率が80％未満である。

10

【0178】

〔帯電安定性〕

実施例1～28および比較例1～24で得られたトナー5重量部と体積平均粒径45 μmのフェライトコアキャリア95重量部とをそれぞれ混合し、温度10℃、相対湿度20％の低温低湿環境（LL）、および温度35℃、相対湿度80％の高温高湿環境中に24時間放置した後に、卓上ボールミル（東京硝子器械株式会社製）で30分間攪拌を行ない、2成分現像剤を作製した。得られた2成分現像剤は、帯電量測定装置（商品名：210HS-2A、トレック・ジャパン株式会社製）を用いて、ボールミル内から採集したキャリア粒子とトナーとの混合物を、底部に500メッシュの導電性スクリーンを具備した金属製の容器に入れ、吸引機によってトナーのみを吸引圧250mmHgで吸引し、吸引前の混合物の重量と吸引後の混合物の重量との重量差と、容器に接続されたコンデンサー極板間の電位差とからトナーの帯電量を求めた。低温低湿環境下での帯電量と高温高湿環境下での帯電量のとの比率である帯電量比（HHの帯電量／LLの帯電量）を計算した。

20

【0179】

帯電安定性の評価基準は、次のとおりである。

○：良好。帯電量比が80％以上である。

△：可。帯電量比が70％以上80％未満である。

×：不可。帯電量比が70％未満である。

【0180】

〔トナーの光透過性〕

30

定着性評価と同様の2成分現像剤をカラー複合機（商品名：MX-2700、シャープ株式会社製）を改造したものに充填し、OHPシート上にトナー付着量1.7mg/cm²になるように画像を作製した。HAZEメーターを用いて、得られた画像のHAZE値を測定した。HAZE値は小さい程、光透過性がよいことを示しており、20未満が良好、15以下は極めて透明性が高く、光透過性が良好であり、25以上になれば、カラートナーとしての実用性に欠けると判断した。

【0181】

光透過性の評価基準は、次のとおりである。

○：良好。HAZE値が20未満である。

△：可。HAZE値が20以上25未満である。

×：不可。HAZE値が25以上である。

40

【0182】

実施例1～28で得られたトナーについて定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性、光透過性の評価結果を表4および表5にまとめた。

【0183】

【表 4】

	定着性				耐加水分解性		保存安定性		帯電安定性		光透過性	
	低温オフセット 発生温度 (°C)	高温オフセット 発生温度 (°C)	定着非オフセット 温度 (°C)	評価	分子量保持率 (%)	評価	高密度保持率 (%)	評価	帯電量比 (%)	評価	H A Z 値	評価
実施例 1	170	220	50	○	82	△	96	○	87	○	16	○
実施例 2	170	230	60	○	98	○	97	○	88	○	17	○
実施例 3	170	240	70	○	99	○	98	○	86	○	18	○
実施例 4	170	220	50	○	82	△	96	○	86	○	16	○
実施例 5	170	230	60	○	98	○	98	○	87	○	18	○
実施例 6	170	240	70	○	99	○	99	○	86	○	19	○
実施例 7	170	220	50	○	81	△	97	○	84	○	16	○
実施例 8	170	230	60	○	94	○	98	○	85	○	18	○
実施例 9	170	240	70	○	99	○	98	○	85	○	19	○
実施例 10	170	220	50	○	81	△	96	○	83	○	16	○
実施例 11	170	230	60	○	89	△	97	○	82	○	17	○
実施例 12	170	240	70	○	92	○	98	○	83	○	18	○
実施例 13	170	220	50	○	81	△	95	○	80	○	14	○
実施例 14	170	240	70	○	86	△	97	○	81	○	17	○
実施例 15	170	220	50	○	83	△	95	○	86	○	16	○
実施例 16	170	230	60	○	98	○	97	○	87	○	17	○
実施例 17	170	240	70	○	99	○	97	○	87	○	18	○
実施例 18	170	220	50	○	84	△	96	○	85	○	16	○
実施例 19	170	230	60	○	98	○	98	○	86	○	18	○
実施例 20	170	240	70	○	99	○	99	○	86	○	19	○
実施例 21	170	220	50	○	82	△	96	○	84	○	16	○
実施例 22	170	230	60	○	95	○	98	○	84	○	18	○
実施例 23	170	240	70	○	99	○	99	○	84	○	19	○
実施例 24	170	220	50	○	81	△	96	○	81	○	16	○
実施例 25	170	230	60	○	88	△	97	○	82	○	17	○
実施例 26	170	240	70	○	93	○	98	○	81	○	18	○
実施例 27	170	220	50	○	82	△	95	○	80	○	14	○
実施例 28	170	240	70	○	87	△	97	○	80	○	17	○

【0184】

比較例 1～24 で得られたトナーについて定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安

10

20

30

40

50

定性および光透過性の評価結果を表 5 にまとめた。
【 0 1 8 5 】

【表 5】

	定着性			耐加水分解性		保存安定性		帯電安定性		光透過性
	低温オフセット 発生温度 (°C)	高温オフセット 発生温度 (°C)	定着非オフセット域 (°C)	分子量保持率 (%)	評価	嵩密度保持率 (%)	評価	帯電量比 (%)	評価	
比較例 1	170	210	40	79	×	95	○	87	○	16
比較例 2	200	230	30	98	○	98	○	87	○	18
比較例 3	170	210	40	78	×	96	○	84	○	16
比較例 4	200	230	30	99	○	99	○	85	○	19
比較例 5	170	210	40	76	×	95	○	76	△	16
比較例 6	200	230	30	95	○	99	○	77	△	19
比較例 7	170	210	40	75	×	95	○	74	△	14
比較例 8	200	230	30	88	△	97	○	76	△	18
比較例 9	180	210	30	82	△	95	○	87	○	15
比較例 10	180	210	30	95	○	96	○	87	○	17
比較例 11	170	220	50	70	×	87	△	67	×	14
比較例 12	170	240	70	77	×	88	△	69	×	17
比較例 13	170	210	40	79	×	96	○	87	○	16
比較例 14	200	230	30	98	○	97	○	86	○	18
比較例 15	170	210	40	79	×	95	○	85	○	16
比較例 16	200	230	30	99	○	97	○	84	○	19
比較例 17	170	210	40	78	×	95	○	76	△	16
比較例 18	200	230	30	95	○	97	○	78	△	19
比較例 19	170	210	40	79	×	94	○	74	△	14
比較例 20	200	230	30	89	△	95	○	76	△	17
比較例 21	180	210	30	83	△	96	○	85	○	15
比較例 22	180	210	30	96	○	96	○	88	○	17
比較例 23	170	220	50	71	×	83	△	63	×	14
比較例 24	170	240	70	77	×	85	△	64	×	18

表 4 および表 5 に示した結果から、実施例 1 ～ 28 のトナーは、比較例 1 ～ 24 のトナーと比較して以下のように優れていることが明らかである。

【0187】

実施例 1 ～ 28 のトナーは、結着樹脂の酸価が 5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、当量%が式 (1) を満たすので、定着性、耐加水分解性、保存安定性、光透過性、帯電安定性において、良好な結果を示した。

【0188】

比較例 1, 3, 5, 7, 13, 15, 17, 19 は、結着樹脂の酸価に対してオキサゾリン化合物の添加量が充分ではなく、すなわち、架橋点が充分ではないために、トナーとしての弾性が不足し、耐高温オフセット性において、良好な結果が得られなかった。また、架橋点が充分ではないために、耐加水分解性において、良好な結果が得られなかった。

10

【0189】

比較例 2, 4, 6, 8, 14, 16, 18, 20 は、結着樹脂の酸価に対してオキサゾリン化合物の添加量が多すぎたので、結着樹脂が架橋されすぎ、低温定着性において、良好な結果が得られなかった。

【0190】

比較例 9, 10, 21, 22 は、結着樹脂の酸価が充分ではないために紙との親和性が充分ではなく、低温オフセットにおいて、良好な結果が得られなかった。また、架橋点が充分ではないので、高温オフセットにおいて、良好な結果が得られなかった。

【0191】

20

比較例 11, 12, 23, 24 においては、結着樹脂の酸価が高すぎるので、帯電安定性において、良好な結果が得られなかった。

【0192】

以上の結果に基づいて、結着樹脂の酸価を x 軸、当量%を y 軸とし、実施例 1 ～ 28 および比較例 1 ～ 24 のすべてにおいて、定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価結果がすべて良好または可となるものを○、前記評価結果に 1 つでも不良が含まれるものを×としてプロットした。定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価結果がすべて良好または可となる上限値および下限値を用いて、近似直線 (A) および近似直線 (B) を求めた。図 4 は、実施例 1 ～ 28 および比較例 1 ～ 24 で得られたトナーをプロットし、近似直線 (A) および近似直線 (B) を示す図である。

30

【0193】

図 4 の結果から、x 軸の値が 5 以上 30 以下であり、かつ近似直線 (A) と近似直線 (B) とで囲まれる範囲では、定着性、耐加水分解性、保存安定性、帯電安定性および光透過性の評価結果が良好または可であり、結着樹脂の酸価と当量%とをこの範囲にすればよいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0194】

【図 1】本実施形態のトナーの製造方法における手順の一例を示すフローチャートである。

40

【図 2】本発明の実施形態である画像形成装置 1 の構成を模式的に示す概略図である。

【図 3】図 2 に示す現像装置 20 の構成を模式的に示す断面図である。

【図 4】実施例 1 ～ 28 および比較例 1 ～ 24 で得られたトナーをプロットし、近似直線 (A) および近似直線 (B) を示す図である。

【符号の説明】

【0195】

- 1 画像形成装置
- 2 トナー像形成手段
- 3 転写手段
- 4 定着手段

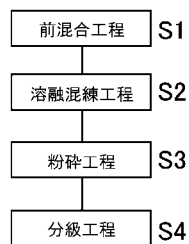
50

- 5 記録材供給手段
- 6 排出手段
- 1 1 感光体ドラム
- 1 2 帯電手段
- 1 3 露光ユニット
- 1 4 現像手段
- 1 5 クリーニングユニット
- 2 5 中間転写ベルト
- 2 6 駆動ローラ
- 2 7 従動ローラ
- 2 8 中間転写ローラ
- 2 9 転写ベルトクリーニングユニット
- 3 0 転写ローラ
- 3 1 定着ローラ
- 3 2 加圧ローラ
- 3 5 自動給紙トレイ
- 3 6 ピックアップローラ
- 3 7 搬送ローラ
- 3 8 レジストローラ
- 3 9 手差給紙トレイ
- 4 0 排出ローラ
- 4 1 排出トレイ

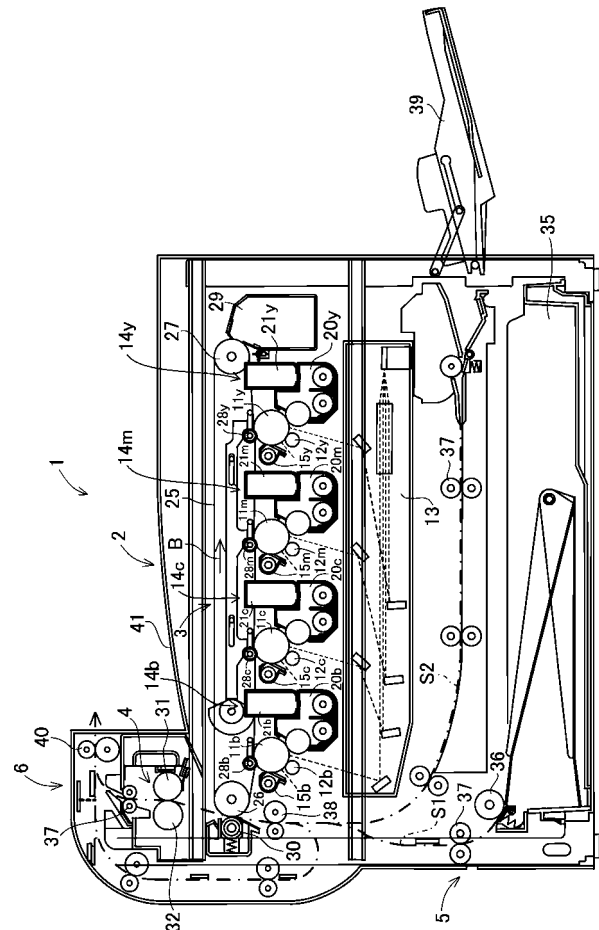
10

20

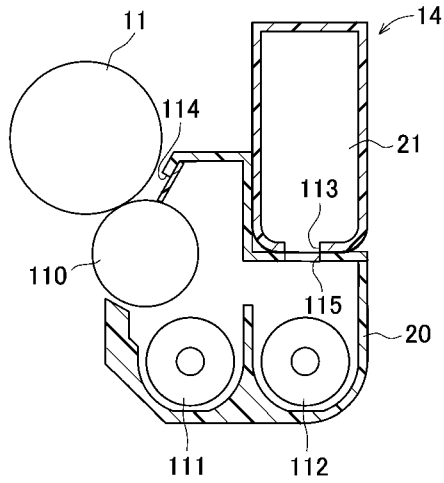
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

