

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4984913号  
(P4984913)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F 1  
**G03G 9/087 (2006.01)** G03G 9/08 384  
 G03G 9/08 331

請求項の数 10 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2007-13757 (P2007-13757)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成19年1月24日 (2007.1.24)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2008-180874 (P2008-180874A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成20年8月7日 (2008.8.7)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成22年1月25日 (2010.1.25)		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	吉野 進
			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】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、

コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、

を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物が、前記結晶性樹脂および前記非結晶性樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂の重合に用いる触媒であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物が、Sn元素およびTi元素から選択されるいずれか一方の金属元素を含むことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

前記結晶性樹脂が、結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】

前記非結晶性樹脂が、非結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 6】

結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする静電荷像現像剤

## 【請求項 7】

トナー像形成手段を少なくとも備えた画像形成装置に対して脱着可能であり、前記トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納し、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とするトナーカートリッジ。

10

## 【請求項 8】

画像形成装置に対して脱着可能であり、

像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備え、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジ。

20

## 【請求項 9】

像保持体表面を帯電する帯電工程と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成工程と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写工程と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着工程と、を少なくとも含み、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 10】

30

像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備え、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、電子写真法により画像を形成するために用いられる静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の省エネルギー化への要求に対応するために、電子写真法を利用して画像を形成する複写機にもより省電力化が求められている。省電力化を図る上では、定着温度の低温度化が有効である。

これにより待機状態（直ぐに画像形成が可能な状態）における消費電力、特にエネルギー

50

ー消費量の大きい定着機における消費電力を抑制できるからである。また、定着温度の低温化により、定着機が室温から定着可能な状態な温度に到達するまでの時間がより短くなるため、完全停止状態（装置への電源供給が完全に停止されており、直ぐに画像が形成できない状態）から待機状態に移行するのに要する時間（所謂ウォームアップタイム）も短縮することも可能である。

また、これに対応して、従来よりも低温で定着が可能なトナーが種々検討されてきており、低温域での定着を可能とする上では、トナー用の結着樹脂として結晶性樹脂を用いることが一般的に知られている。しかしながら、実用上の観点からは、結着樹脂としては結晶性樹脂と共に非結晶性樹脂が併用される。例えば、コア層と、これを被覆するシェル層とから構成され、コア層の結着樹脂主成分として結晶性樹脂を用い、シェル層の結着樹脂

10

【特許文献1】特開2005-227672号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記に例示したように、低温での定着に対応したトナーの結着樹脂としては結晶性樹脂と共に非結晶性樹脂が併用される理由は、結晶性樹脂は一般的に非結晶性樹脂よりも低い電気抵抗を示すことから、結晶性樹脂に起因するトナーの帯電性の低下を抑制するためである。このため、結着樹脂としては結晶性樹脂と共に非結晶性樹脂を併用したトナーにおいては、トナーの表面に結晶性樹脂が顕著に露出することが無ければ、帯電処理によって

20

トナーは画像の形成に適したレベルに帯電することができる。しかしながら、本発明者が鋭意検討したところ、一旦、画像形成に適したレベルに帯電した後に数時間から十数時間以上放置すると、かぶり等が発生して画像の形成には不適なレベルにまで帯電量が大幅に低下してしまうことを確認した。

本発明は、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下が抑制できる静電荷像現像用トナー、並びに、これを用いた静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、

請求項1に係わる発明は、

結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、  
コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、  
を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

30

【0005】

請求項2に係わる発明は、

前記炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物が、前記結晶性樹脂および前記非結晶性樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂の重合に用いる触媒

40

であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0006】

請求項3に係わる発明は、

前記炭素数が5以上12以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物が、Sn元素およびTi元素から選択されるいずれか一方の金属元素を含むことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0007】

請求項4に係わる発明は、

前記結晶性樹脂が、結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナーである。

50

## 【 0 0 0 8 】

請求項 5 に係わる発明は、

前記非結晶性樹脂が、非結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーである。

## 【 0 0 0 9 】

請求項 6 に係わる発明は、

結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする静電荷像現像剤である。

10

## 【 0 0 1 0 】

請求項 7 に係わる発明は、

トナー像形成手段を少なくとも備えた画像形成装置に対して脱着可能であり、前記トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納し、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とするトナーカートリッジである。

## 【 0 0 1 1 】

請求項 8 に係わる発明は、

画像形成装置に対して脱着可能であり、

画像形成装置に対して脱着可能であり、

像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備え、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジである。

20

## 【 0 0 1 2 】

請求項 9 に係わる発明は、

像保持体表面を帯電する帯電工程と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成工程と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写工程と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着工程と、を少なくとも含み、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする画像形成方法である。

30

## 【 0 0 1 3 】

請求項 10 に係わる発明は、

像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備え、

前記現像剤が、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーを含むことを特徴とする画像形成装置である。

40

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 4 】

50

以上に説明したように本発明によれば、請求項 1 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下が抑制できる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

請求項 2 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下をより一層抑制できる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

請求項 3 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、炭素数が 5 以上 18 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を、トナーの結着樹脂重合用の触媒として利用できるため、結着樹脂中で炭素数が 5 以上 18 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物の分散性がより均一にでき、この場合、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下をより一層抑制できる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

10

請求項 4 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、特に用紙に対して低温定着性が優れた静電荷像現像用トナーを提供することができる。

請求項 5 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、結晶性ポリエステル樹脂と親和性に優れた非結晶性樹脂を用いることにより低温定着性が更に優れた静電荷像現像用トナーを提供することができる。

#### 【0015】

請求項 6 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下が抑制できる静電荷像現像剤を提供することができる。

20

#### 【0016】

請求項 7 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、完全停止状態) から直ぐに画像を形成しても、トナーの帯電量不足に起因するかぶりの発生等を抑制し、画像形成の初期から良好な品質の画像を得ることができるトナーカートリッジを提供することができる。

#### 【0017】

請求項 8 に記載の発明によれば本構成を有していない場合に比較して、完全停止状態) から直ぐに画像を形成しても、トナーの帯電量不足に起因するかぶりの発生等を抑制し、画像形成の初期から良好な品質の画像を得ることができるプロセスカートリッジを提供することができる。

30

請求項 9 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、完全停止状態) から直ぐに画像を形成しても、トナーの帯電量不足に起因するかぶりの発生等を抑制し、画像形成の初期から良好な品質の画像を得ることができる画像形成方法を提供することができる。

請求項 10 に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、完全停止状態) から直ぐに画像を形成しても、トナーの帯電量不足に起因するかぶりの発生等を抑制し、画像形成の初期から良好な品質の画像を得ることができる画像形成装置を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

40

#### 【0018】

< 静電荷像現像用トナー >

本発明の静電荷像現像用トナー（以下、「トナー」と称す場合がある）は、結晶性樹脂と、非結晶性樹脂と、炭素数が 5 以上 18 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物と、を少なくとも含むことを特徴とする。

但し、本発明のトナーは、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、及び炭素数が 5 以上 12 以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物を少なくとも含むコアと、コアを被覆するシェル層であって、非結晶性樹脂を少なくとも含むシェル層と、を有するトナーが採用される。

本発明のトナーは結晶性樹脂を含むため、低温域（110 以上 140 以下の範囲）

50

での定着も可能である。これは、結晶性樹脂が、融点を超えると著しく熔融粘度が低下するという性質を有するためである。この結晶性樹脂（特に重量分子量が5000以上の結晶性樹脂）は、非結晶性樹脂と比べて疎水性が高く（すなわち、溶解度パラメーターSP値が小さい）、親水性の高い（すなわち、溶解度パラメーターSP値が大きい）非結晶性樹脂とは親和性に乏しい。このため、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とは基本的には均一に混合し難く、これら2種類の樹脂を加熱混合したとしても相分離が起こりサイズの大きい結晶性樹脂のドメインが非結晶性樹脂からなるマトリックス中に形成される傾向にある。

#### 【0019】

一方、結晶性樹脂からなる大きなドメインが形成されたトナーについて、本発明者が鋭意検討したところ、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置すると帯電量が著しく低下する傾向があることがわかった。これは、ドメインが形成されるような場合には、トナー表面にもドメインが露出しており、このトナー表面に露出するドメインが導通路になって、トナーの電荷がキャリアや現像スリーブへ流出するためと思われる。このため、本発明者らは、結晶性樹脂からなる大きなドメインの形成を防ぐためには、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性を向上させることが極めて重要であると考えた。

#### 【0020】

ここで、本発明では、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性を向上させる物質として、炭素数が5以上18以下の範囲のアルキル基を有する有機金属化合物（以下、「相溶性向上剤」と称す場合がある）を用いる。相溶性向上剤が、これらの樹脂の相溶性を向上させる正確な理由は不明であるが、相溶性向上剤の疎水性を有するアルキル基部分が、疎水性の高い結晶性樹脂との親和性を発揮し、親水性を有するアルキル基以外の部分（特に、金属とアルキル基を含む有機基部分と）が形成するイオン結合（あるいはイオン結合性の高い結合）部分が、親水性の高い非結晶性樹脂との親和性を発揮するためであると推定される。それゆえ、トナー中に相溶性向上剤が存在することにより、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性が向上して、均一性が向上する上に、仮に結晶性樹脂のドメインが形成されたとしても、そのサイズをより小さくすることができる。

#### 【0021】

なお、相溶性向上剤が上述した機能を発揮するためには、相溶性向上剤は、トナー中の結晶性樹脂および非結晶性樹脂が存在する領域内に含まれている必要がある。従って、トナーを製造する場合における相溶性向上剤のトナー用原料への添加は、（1）結晶性樹脂および非結晶性樹脂が混合される過程で添加することもできるが、（2）結晶性樹脂および非結晶性樹脂が混合される以前に少なくとも一方の樹脂中に予め添加されていることがより好ましく、（3）結晶性樹脂および非結晶性樹脂が混合される以前に双方の樹脂中に予め添加されていることが最も好ましい。

#### 【0022】

この理由は、（1）～（3）の3つの態様により各々作製されたトナー中に含まれる相溶性向上剤の含有量が、3つの態様のいずれにおいても同じ量であると仮定した場合、（1）の場合では、結晶性樹脂および非結晶性樹脂からなる樹脂マトリックス中で相溶性向上剤が偏在しやすいため、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性の向上に寄与する相溶性向上剤の実効量が少なくなるのに対して、（2）の場合では、一方の樹脂中に相溶性向上剤が既に分散しているため、相溶性の向上に寄与する相溶性向上剤の実効量が（1）の場合よりも増加し、（3）の場合では相溶性の向上に寄与する相溶性向上剤の実効量が（1）や（2）の場合よりも更に増加するためである。なお、本発明のトナーの作製に際しては、必要に応じて、（2）または（3）に示す態様と（1）に示す態様とを組み合わせてもよい。

なお、上述した「結晶性樹脂および非結晶性樹脂が混合」とは、トナーの製造方法にもよるが、例えば混練粉碎法によりトナーを作製する場合には、2種類の樹脂が機械的に混合されることを意味し、凝集一法を利用する場合には、原料分散液中に存在する結晶性樹脂粒子と非結晶性樹脂粒子と（その他、必要に応じて利用される原料粒子と）が凝集して凝集粒子を形成する過程で混合する場合などを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0023】

また、以上に説明した観点から、相溶性向上剤は、トナー中の結晶性樹脂および非結晶性樹脂が存在する領域中にできる限り均一に分散していることが好ましい。相溶性向上剤がトナー中でどの程度均一に分散しているか否かは、例えば、トナーの断面をX線光電子分光法(XPS)により測定することにより評価できる。この場合、例えば、トナーの中心点および周辺部4点(トナー表面から中心点側へ1 $\mu$ m内側で、且つ、中心点に対して0、90、180、270度の位置)について、相溶性向上剤に含まれる金属イオンの1sスペクトルの面積強度を測定し、その平均値に対するばらつきの大きさを評価するなどの手法が利用できる。

## 【0024】

なお、トナー中の結晶性樹脂および非結晶性樹脂が存在する領域中における相溶性向上剤の分散状態をより均一にするためには、相溶性向上剤は、結晶性樹脂および非結晶性樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂の重合に用いる触媒としての機能も兼ねるものであることが好ましい。この場合、相溶性向上剤は、双方の樹脂の重合に用いる触媒としての機能を兼ねるものであることが更に好ましい。これは、樹脂重合後の粘度が高い状態で相溶性向上剤を樹脂中に分散させるよりも、相溶性向上剤が粘度の低い樹脂重合時の段階で触媒として利用されることにより、樹脂中に相溶性向上剤がより均一に分散させることができる。それゆえ、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下をより一層抑制できる。

なお、相溶性向上剤を樹脂重合時の触媒としても利用する場合、重合する樹脂の種類としては特に限定されるものではないが、結晶性樹脂および非結晶性樹脂の少なくとも一方がポリエステル樹脂であることが好ましく、双方がポリエステル樹脂であることがより好ましい。結晶性樹脂として結晶性ポリエステル樹脂を用いた場合、特に用紙に対する低温定着性により優れたトナーを得ることができる。また、非結晶性樹脂として非結晶性ポリエステル樹脂を用いた場合、結晶性ポリエステル樹脂との親和性に優れるためより低温定着性が更に優れたトナーを得ることができる。

## 【0025】

また、コア層と、これを被覆するシェル層とから構成され、コア層の結着樹脂主成分として結晶性樹脂を用い、シェル層の結着樹脂として非結晶性樹脂を用いた所謂コアシェル構造を有するトナーなどが一例として挙げられている(特許文献1参照)。このコアシェル構造を有するトナーにおいて、シェル層に非結晶性樹脂を用いると結晶性樹脂のトナー表面の露出が抑制されていくが、この場合も、コア層の結晶性樹脂とシェル層の非結晶性樹脂の相溶性が不十分では、シェルとコアの親和性がないことからシェルがはじかれる方向に作用し被覆されない個所が生じる。

しかし、本発明のトナーが、上述したコアシェル構造を有する場合、結晶性樹脂と非結晶性樹脂の相溶性が向上するので、トナーの作製に際してシェル層の形成も良好となり、結晶性樹脂ドメインを小さくすることができるだけでなく、コア層中の結晶性樹脂がトナー表面へ露出することも抑制することができる。

## 【0026】

次に、トナーを構成する各種の構成材料や、諸特性値、製造方法等についてより詳細に説明する。

## 【0027】

- 相溶性向上剤 -

相溶性向上剤を構成するアルキル基の炭素数は5以上18以下であることが必要であり、7以上12以下が好ましい。炭素数が5未満の場合、アルキル基と結晶性樹脂との親和性が低下し、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを相溶させることができなくなる。また、炭素数が18を超えると、相溶性向上剤全体として疎水性が高くなりすぎて、非結晶性樹脂との親和性が低下し、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを相溶させることができなくなる。このため、いずれの場合においても、トナーに帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置すると帯電量が著しく低下してしまう。

10

20

30

40

50

## 【0028】

また、トナーを後述する凝集合一法を利用して作製する場合、相溶性向上剤を構成するアルキル基の炭素数が5未満では、原料分散液中でトナー原料を凝集させて得られた凝集粒子の融合が不十分となったり、結晶性樹脂のトナー中での分散が不十分となるため結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶が不十分となる場合がある。

一方、トナーの作製に用いる結晶性樹脂や非結晶性樹脂が、ポリエステル樹脂であり、このポリエステル樹脂を重合する際の触媒として相溶性向上剤を利用する場合、相溶性向上剤を構成するアルキル基の炭素数が18を超えると、樹脂重合時にエステル化反応を促進する触媒としての効果が低下するため、得られるポリエステル樹脂の分子量制御が困難となり、分子量分布がブロードになる場合がある。

10

## 【0029】

相溶性向上剤を構成するアルキル基の分子構造としては特に限定されず、分岐構造、直鎖構造のいずれでもよいが、アルキル基が結晶性樹脂分子と絡まりやすくなり、より相溶性を向上させやすくなる観点からは直鎖構造であることが好ましい。

## 【0030】

なお、相溶性向上剤を構成する金属に対して結合及び/又は配位する有機基は、1つ以上4以下の範囲であればよく、相溶性向上剤が2つ以上の有機基を有する場合は、少なくとも1つの有機基に炭素数が5以上18以下のアルキル基が含まれていればよい。

また、相溶性向上剤を構成する金属としては、公知の有機金属化合物を構成する金属であれば特に限定されず、例えば、Sn、Ti、Al、Ca等が挙げられる。

20

なお、特開昭63-101856号公報、特開昭61-272758号公報、特開昭62-287260号公報、特開2005-215271号公報等には、錫やチタンを含む有機金属塩が、トナー用結着樹脂の樹脂重合用触媒として利用できることが記載されているが、樹脂重合用触媒としても利用できる可能性があるという観点からは、相溶性向上剤を構成する金属としてはSn又はTiが好ましく、特にSnが最も好ましい。

## 【0031】

以上の観点を考慮すれば、相溶性向上剤としては、例えば、ヘキサエチルジスズオキシサイド、ジドデシルスズオキシサイド；カルボン酸塩構造を含む錫化合物（例えば、ペンタン酸、ヘキサン酸、2,2-ジメチルプロパン酸、2-エチルヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、テトラデカン酸、ドデカン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸塩構造を含む錫化合物）；脂肪族モノカルボン酸チタン（例えば、オクタン酸チタン等）；脂肪族ジカルボン酸チタン（例えば、アジピン酸チタン、セバシン酸チタン等）；脂肪族トリカルボン酸チタン（例えば、ヘキサントリカルボン酸チタン、イソオクタントリカルボン酸チタン）；脂肪族ポリカルボン酸チタン（例えば、オクタンテトラカルボン酸チタン、デカンテトラカルボン酸チタン）；有機アルミニウム化合物（例えば、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム）等を挙げることができる。また、上記に列挙した有機金属において、金属種としては錫、チタン、アルミを挙げているが、価数が同じであれば勿論その他の金属であってもよい。

30

なお、以上に列挙した中でも2-エチルヘキサン酸スズ、ジオクタン酸スズ、ジステアリン酸スズが特に好ましい。また、相溶性向上剤は2種類以上を組み合わせ用いることもできる。

40

## 【0032】

また、トナーに含まれる相溶性向上剤の含有量は、0.001質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。含有量が、0.001質量%未満では、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性が不十分となる場合がある。なお、含有量の上限は特に限定されないが、実用上は5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

なお、相溶性向上剤が、結晶性樹脂や非結晶性樹脂がポリエステル樹脂であり、且つ、その重合時の触媒としても用いられるものである場合は、相溶性向上剤は重合に用いるモノマー全量に対して0.01質量%以上2質量%以下の範囲で用いられることが好ましく

50



、0.05質量%以上1質量%以下の範囲で用いられることがより好ましく、0.1質量%以上0.7質量%以下の範囲で用いられることが更に好ましい。

重合に用いるモノマー全量に対する相溶性向上剤の使用量が0.01質量%未満では、ポリエステル重合時の反応時間が長くなるとともに、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性を向上させる効果が得られにくくなる場合がある。これに加えて、ポリエステル樹脂の分子量分布もブロードになり、その結果得られるトナーの定着性も劣化する場合がある。一方、2質量%を超えると、得られるトナーの帯電特性に影響を及ぼすようになり、環境により帯電量が大きく変動してしまう場合がある。

#### 【0033】

- 結晶性樹脂 -

結晶性樹脂としては、公知の結晶性を有する樹脂であれば特に制限はなく、具体的には、結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ビニル系樹脂などが挙げられるが、低温域での定着を容易とする観点からは結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。

ここで、本願明細書において「結晶性樹脂」とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを指し、具体的には、昇温速度10/minで測定した際の吸熱ピークの半値幅が6以内であることを意味する。一方、「非結晶性樹脂」とは、吸熱ピークが存在してもその半値幅が6を超える樹脂や、明確な吸熱ピークが認められない樹脂を意味する。

なお、トナーを構成する結晶性樹脂や非結晶性樹脂、その他必要に応じて用いられる離型剤等の各材料の融点やガラス転移温度は、示差走査熱量計(島津製作所社製: DSC-50)を用い、昇温速度10/分の条件下で測定して求めた。この際、融点は、吸熱ピークの頂点における温度として求め、ガラス転移温度はベースラインの延長線と吸熱ピークの立ち上がりライン(ピークの頂点に対して低温側のライン)との延長線の交点における温度として求めた。

#### 【0034】

結晶性樹脂の融点は50以上130以下の範囲が好ましく、60以上90以下の範囲がより好ましい。融点が50未満ではトナーブロッキング性が悪化する場合があり、130より大きいと低温域での定着が困難となる場合がある。なお、結晶性樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明においては、最大のピークをもって融点とみなす。

また、結晶性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、5000以上100000以下の範囲であることが好ましく、10000以上50000以下の範囲であることが好ましい。一方、数平均分子量(Mn)は、GPC法による分子量測定で、2000以上10000以下の範囲であることが好ましい。

また、分子量分布Mw/Mnは1.5以上100以下の範囲であることが好ましく、2以上20以下の範囲であることが好ましい。

#### 【0035】

重量平均分子量や、数平均分子量が上記範囲より小さい場合には、低温域での定着性には優れるものの、樹脂として低く柔らかく、トナーのブロッキング等が発生し保存性が劣化する場合がある。これに対して、重量平均分子量や、数平均分子量が上記範囲を超える場合には、定着時にトナー中からの結晶性樹脂の染み出しが不十分になる為、ドキュメント保存性に悪影響を及ぼす可能性もある。

#### 【0036】

トナー中の結晶性樹脂の含有量は2質量%以上40質量%以下の範囲で含まれることが好ましく、3質量%以上20質量%以下の範囲で含まれることが好ましい。含有量が2質量%未満では低温域での定着が不十分となる場合があり、40質量%を超えるとトナーの機械的強度が不十分となり、像保持体表面へのフィルミングが発生しやすくなったり、得られた画像が容易に破壊されやすくなる場合がある。

#### 【0037】

10

20

30

40

50

- 非結晶性樹脂 -

非結晶性樹脂としては、公知の非結晶性を有する樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂材料を用いることができる。結着樹脂として結晶性樹脂と共に、非結晶性樹脂を併用することにより、トナーとして必要な強度や帯電性を確保することができる。

非結晶性樹脂としては、例えば、スチレン、バラクロロスチレン、  
- メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸エチルヘキシル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニル基を有するエステル類；マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチルなどの二重結合を有するカルボン酸類；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン等のオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の二重結合を有するカルボン酸類；などを単独で重合、または2種類以上を共重合したもの、さらにはこれらを混合したものを挙げるができる。

10

【0038】

さらにはエポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物やこれらの共存下でビニル系単量体を重合する際に得られるグラフト重合体等が挙げられる。なお、以上に列挙した非結晶性樹脂の中でも、低温域での定着が容易となる観点から特にポリエステル樹脂が好適である。

20

【0039】

非結晶性樹脂のガラス転移温度としては、40 以上80 以下の範囲であることが好ましく、貯蔵安定性とトナーの定着性のバランスの点からは、50 以上70 以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が40 未満であると、トナーが貯蔵中又は現像器中でブロッキング（トナーの粒子が凝集して塊になる現象）を起こす場合がある。一方、ガラス転移温度が80 を超えると、トナーの定着温度が高くなるため、低温域での定着が困難となる場合がある。

【0040】

また、非結晶性樹脂の重量平均分子量（Mw）は、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による分子量測定で、5000 以上100000 以下であることが好ましく、10000 以上50000 以下であることがより好ましく、数平均分子量（Mn）は2000 以上10000 以下であることが好ましい。更に、分子量分布Mw/Mnは1.5 以上100 以下であることが好ましく、2 以上20 以下であることがより好ましい。

30

重量平均分子量や、数平均分子量が上記範囲より小さい場合には、低温域での定着性には優れるものの、耐ホットオフセット性が劣化する場合がある。一方、重量平均分子量や、数平均分子量が上記範囲を超える場合には、耐ホットオフセット性は十分に確保できるものの、低温域での定着性が低下する場合がある。これに加えて、定着時にトナー中に存在する結晶性ポリエステル染料の染み出しを阻害する為、ドキュメント保存性に悪影響を及ぼす可能性もある。

40

【0041】

なお、結晶性樹脂や非結晶性樹脂の分子量分布は以下の条件で行った。まず、GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H（東ソー（株）社製6.0mmID×15cm）」を2本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。

50

## 【0042】

トナー中の非結晶性樹脂の含有量は50質量%以上90質量%以下の範囲で含まれることが好ましく、70質量%以上90質量%以下の範囲で含まれることが好ましい。含有量が50質量%未満ではトナーとしての強度や、帯電性を十分に確保することができない場合があり、90質量%を超えると低温域での定着が困難となる場合がある。

## 【0043】

- ポリエステル樹脂 -

結晶性樹脂や非結晶性樹脂としては、上述したようにポリエステル樹脂を用いることが好ましい。この場合、結着樹脂として用いられる結晶性樹脂および非結晶性樹脂の少なくとも一方がポリエステル樹脂であることが好ましいが、双方がポリエステル樹脂であることが特に好ましい。

10

## 【0044】

トナーに用いられるポリエステル樹脂としては特に限定されず、公知のポリエステル樹脂材料を用いることができる。

ポリエステル樹脂は多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とから重合される。なおトナーの作製に際して、ポリエステル樹脂としては市販品を使用してもよいし、必要に応じて重合したものを使用してもよい。

## 【0045】

多価カルボン酸成分としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、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、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸等の芳香族ジカルボン酸、などが挙げられ、さらに、これらの無水物やこれらの低級アルキルエステルも挙げられるがこの限りではない。

20

3価以上のカルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステルなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0046】

また、酸成分としては、前述の脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、従来から、トナー用のポリエステル樹脂の重合に際してはスルホン酸基を有するジカルボン酸成分が利用される場合もある。これはスルホン酸基を持つジカルボン酸は、顔料等の着色剤の分散を良好にできるためである。一方、ポリエステル樹脂中にスルホン酸基が存在するとトナーの帯電性が劣化する傾向にあるため、この点ではポリエステル樹脂はスルホン酸基を有さないことが好ましい。但し、ポリエステル樹脂がスルホン酸基を有さない場合には、特に、ポリエステル樹脂が結晶性樹脂である場合に、より疎水性が高くなるため、非結晶性樹脂との相溶性が低下してしまう。このため、従来、ポリエステル樹脂にスルホン酸基を導入するか否かは、いずれの場合においても一長一短があった。

30

しかしながら、本発明では、相溶性向上剤を用いているため、帯電性劣化の抑制に優れた特性を有するスルホン酸基を有さない結晶性ポリエステル樹脂を用いても、非結晶性樹脂との相溶性が確保できる。

40

## 【0047】

さらに、ポリエステル樹脂は、前述の脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、2重結合を持つジカルボン酸成分を含有することがより好ましい。2重結合を持つジカルボン酸は、2重結合を介して、ラジカル的に架橋結合させ得る点で定着時のホットオフセットを防ぐ為に好適に用いることができる。このジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、3-ヘキサエンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級エステル、酸無水物等も挙げられる。これらの中でもコストの点で、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 8 】

一方、多価アルコール成分としては、2価以上の多価アルコールが利用できる。ここで、2価の多価アルコールとしては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~4)オキサイド付加物(平均付加モル数1.5~6)、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。

また、3価以上の多価アルコールとしては、例えばソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 9 】

非結晶性ポリエステル樹脂を重合する場合は、前記した原料モノマーのなかでも、2価以上の2級アルコール及び/又は2価以上の芳香族カルボン酸化合物を用いることが好ましい。2価以上の2級アルコールとしては、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、グリセロール等が挙げられ、これらの中ではビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が好ましく、2価以上の芳香族カルボン酸化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及びトリメリット酸が好ましく、テレフタル酸及びトリメリット酸がより好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

結晶性ポリエステル樹脂を重合する場合は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを用いて重合することが好ましく、主鎖部分の炭素数が4以上20以下である直鎖型ジカルボン酸や、直鎖型脂肪族ジオールを用いることがより好ましい。

20

主鎖部分が分岐型では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が低下してしまう為、耐トナーブロッキング性、画像保存性、及び低温定着性が悪化してしまう場合がある。また、主鎖部分の炭素数が4未満であると、エステル結合基濃度が高いことから電気抵抗が低く、その影響がトナーの帯電性を劣化させる場合がある。一方、主鎖部分の炭素数が20を超えると実用上の材料の入手が困難となる場合がある。それゆえ、主鎖部分の炭素数としては14以下であることがより好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

結晶性ポリエステルの重合に好適に用いられる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。これらのうち、入手容易性を考慮すると、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸が好ましい。

30

## 【 0 0 5 2 】

結晶性ポリエステルの重合に好適に用いられる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-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 14-エイコサンデカンジオールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、入手容易性を考慮すると1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールが好ましい。

40

3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0053】

結晶性ポリエステル樹脂の重合に用いる多価カルボン酸成分のうち、脂肪族ジカルボン酸の含有量が80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。脂肪族ジカルボン酸の含有量が80モル%未満では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下する為、耐トナーブロッキング性、画像保存性及び、低温定着性が悪化してしまう場合がある。

また、結晶性ポリエステル樹脂の重合に用いる多価アルコール成分のうち、前記脂肪族ジオール成の含有量が80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることが好ましい。前記脂肪族ジオール成の含有量が80モル%未満では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下する為、耐トナーブロッキング性、画像保存性及び、低温定着性が悪化してしまう場合がある。

10

なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製等の目的で、酢酸、安息香酸等の1価の酸や、シクロヘキサノールベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用することができる。

## 【0054】

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、例えば、直接重縮合、エステル交換法等が挙げられ、モノマーの種類によって使い分けて製造する。

ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと多価カルボン酸を常法に従って縮合反応させることによって製造することができる。例えば、上記多価アルコールと多価カルボン酸、必要に応じて触媒を入れ、温度計、攪拌器、流下式コンデンサを備えた反応容器に配合し、不活性ガス(窒素ガス等)の存在下、150以上250以下の範囲で加熱し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の酸価に達した時点で反応を停止させ、冷却し、目的とする反応物を取得することによって製造することができる。

20

なお、ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、前述した相溶性向上剤を用いることもできる。

## 【0055】

ポリエステル樹脂の酸価(樹脂1gを中和するに必要なKOHのmg数)は、前記した分子量分布を得やすいことや、転相乳化法による樹脂粒子分散液を作製しやすいことや、得られるトナーの環境安定性(温度・湿度が変化した時の帯電性の安定性)を良好なものに保ちやすいことなどから、4mg KOH/g以上30mg KOH/g以下の範囲であることが好ましい。

30

ポリエステル樹脂の酸価は、原料の多価カルボン酸成分と多価アルコール成分との配合比と反応率により、ポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基を制御することによって調整することができる。あるいは、多価カルボン酸成分として無水トリメリット酸を使用することによってポリエステル樹脂の主鎖中にカルボキシル基を有するものが得られる。

## 【0056】

また、得られたポリエステル樹脂を用いて、凝集合一法によりトナーを作製する場合には、ポリエステル樹脂を溶液中に分散させた樹脂粒子分散液を調製する。

このようにして得られた樹脂粒子分散液の粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(LA-700堀場製作所製)で測定することができる。

40

## 【0057】

- 着色剤 -

本発明のトナーには、通常は着色剤が含まれていることが好ましい。但し、バーコードなどの暗号情報画像を形成する場合のように肉眼での視認できないことが要求される用途や、画像の光沢性の向上のために透明画像を形成する場合のように透明性が要求される用途などでは、着色剤は含まれていなくてもよい。

## 【0058】

着色剤としては公知の着色剤が使用できる。  
黒顔料としてはカーボンブラック、磁性粉等が使用できる。

50

黄色顔料としては、例えば、ハンザイエロー、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー NCG 等があげられる。

【0059】

赤色顔料としては、ベンガラ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、プリリアンカーミン 3 B、プリリアンカーミン 6 B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、ローダミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、エオキシソレッド、アリザリンレーキ等があげられる。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー、インダスレンブルー BC、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレレートなどがあげられる。

また、これらを混合し、更には固溶体の状態で使用できる。

【0060】

これらの着色剤は、公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザーやボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

また、トナーを凝集合一法を利用して作製する場合、これらの着色剤は、極性を有するイオン性界面活性剤を用い、既述したホモジナイザーを用いて水系溶媒中に分散し、着色剤粒子分散液として利用できる。

着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。トナー中に含まれる着色剤の含有量は、トナーに含まれる結着樹脂 100 質量部に対して 4 質量部以上 20 質量部以下の範囲内が好適である。

【0061】

- 離型剤 -

トナーには必要に応じて離型剤を添加することもできる。離型剤を用いる場合、離型剤はトナー中に 3 質量%以上 30 質量%以下の範囲で含まれることが好ましく、5 質量%以上 15 質量%以下の範囲が好ましい。3 質量%未満では十分な定着安定性が得られない場合があり、30 質量%より多いと感光体表面へのフィルミングが発生しやすくなり、定着画像が容易に破壊される不具合が生じる場合がある。

【0062】

使用できる離型剤としては、公知のトナー用の離型剤であれば特に限定されるものではなく、例えば、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、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の鉱物、石油系ワックス、天然ガス系ワックス及びそれらの変性物や、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示すシリコン類、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や、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、ミツロウの動物系ワックス、などを挙げることができる。

また、離型剤の改質助剤成分として、炭素数 10 以上 18 以下の高級アルコールやその混合物、及び炭素数 16 以上 22 以下の高級脂肪酸モノグリセライドやその混合物を併用することもできる。

【0063】

- その他の添加剤 -

トナーには、上記に列挙した成分以外にも必要に応じて、種々の添加剤を内添したり外添したりすることができる。この添加剤としては、例えば帯電制御剤や、流動性助剤、クリーニング助剤などを一例として挙げることができる。

例えば、帯電制御剤として、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべての無機粒子

10

20

30

40

50

を挙げることができる。これらの無機粒子は湿式でトナーに外添することができる。この場合、これら無機粒子はイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基等を用いて溶媒中に分散させて利用することができる。

また、後述する凝集合一法を利用して帯電制御剤を内添する場合には、帯電制御剤としては4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することが出来る。但し、凝集合一法において、トナー原料を凝集させたり、凝集させた凝集粒子を融合させる工程において、凝集粒子の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から、内添に利用する帯電制御剤としては水に溶解しにくい材料が好適である。

#### 【0064】

また、流動性付与やクリーニング性向上を目的として、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂粒子を流動性助剤やクリーニング助剤として、トナーの表面に外添することができる。なお、これら外添剤は、乾燥状態のトナー粒子にせん断をかけながらトナー粒子表面に添加することができる。

#### 【0065】

トナーに添加される無機酸化物粒子としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$  (但し  $n$  は1以上の整数)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  等を例示

することができる。これらのうち、特にシリカ粒子、チタニア粒子が好ましい。これら無機酸化物粒子は、表面が予め疎水化処理されていることが望ましい。この疎水化処理によりトナーの粉体流動性改善のほか、帯電の環境依存性、耐キャリア汚染性に対してより効果を発揮できる。

#### 【0066】

疎水化処理は、疎水化処理剤に無機酸化物粒子を浸漬等することにより行うことができる。疎水化処理剤としては特に制限はないが、例えば、シランカップリング剤、シリコンオイル、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、シランカップリング剤が好適に挙げられる。

#### 【0067】

シランカップリング剤としては、例えば、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれかのタイプを使用することも可能である。具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 $N, O$ - (ビストリメチルシリル) アセトアミド、 $N, N$ - (トリメチルシリル) ウレア、*tert*-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

疎水化処理剤の量としては、無機酸化物粒子の種類等により異なり一概に規定することはできないが、通常、無機酸化物粒子100質量部に対して、1質量部以上50質量部以下の範囲程度である。

#### 【0068】

- トナーの諸特性 -

10

20

30

40

50

トナーの体積平均粒径は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。体積平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 未満では帯電性が不十分になり、現像性が低下する場合があります、 $9\ \mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する場合があります。

また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ は $1.30$ 以下であることが好ましい。体積分布指標 $GSD_v$ が $1.30$ を超えた場合には、画像の解像性が低下する場合があります。

#### 【0069】

なお、本発明において、トナーの体積平均粒径や、体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ の値は、次のようにして測定し算出した。

まず、コールターマルチマイザー - II (ベックマン - コールター社製) を用いて測定されたトナーの体積基準の粒度分布を分割された粒度範囲 (チャンネル) に対し、個々のトナー粒子の体積について小径側から累積分布を描き、累積 $16\%$ となる粒径を、累積体積平均粒子径 $D_{16v}$ と定義し、累積 $50\%$ となる粒径を、累積体積平均粒子径 $D_{50v}$ と定義する。同様に、累積 $84\%$ となる粒径を、累積体積平均粒子径 $D_{84v}$ と定義する。

この際、体積平均粒径は、累積体積平均粒子径 $D_{50v}$ を意味し、体積平均粒度分布指標 ( $GSD_v$ ) は、 $(D_{84v} / D_{16v})^{0.5}$  として定義される。

なお、測定に際しては、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの $5$ 質量%水溶液 $2\ \text{mL}$ 中に測定試料を $0.5\ \text{mg}$ 乃至 $50\ \text{mg}$ 加える。これを電解液 $100\ \text{mL}$ 乃至 $150\ \text{mL}$ 中に添加する。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で $1$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパーチャー径として $100\ \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて $2\ \mu\text{m}$ 乃至 $60\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径の粒子の粒度分布を測定する。なお、サンプリングする粒子数は $50000$ 個である。

#### 【0070】

また、トナーの形状係数 $SF_1$ は、 $110$ 以上 $160$ 以下の範囲が好ましく、 $125$ 以上 $140$ 以下の範囲内であることが好ましい。

形状係数 $SF_1$ が $110$ 未満の場合には、一般に画像形成の際に転写工程で残存トナーが生じるため、この残存トナーの除去が必要となるが、残存トナーをブレード等によりクリーニングする際のクリーニング性を損ないやすく、結果として画像欠陥を生じる場合がある。一方、形状係数 $SF_1$ が $160$ を超える場合には、トナーを現像剤として使用する場合に、現像器内でのキャリアとの衝突によりトナーが破壊される場合がある。この際、結果として微粉が増加したり、これによってトナー表面に露出した離型剤成分により感光体表面等が汚染され帯電特性を損なうことがあるばかりでなく、微粉に起因するかぶりの発生等の問題を起こすことがある。

#### 【0071】

なお、形状係数 $SF_1$ とは下式(1)で定義される値を意味する。

$$\cdot \text{式(1)} \quad SF_1 = \left( \frac{\text{トナー粒子の絶対最大長}}{\text{トナー粒子の投影面積}} \right) \times \left( \frac{1}{4} \right) \times 100$$

なお、本発明において、式(1)に示されるトナー粒子の絶対最大長、トナー粒子の投影面積は光学顕微鏡 (ニコン製、Microphoto-FXA) を用いて倍率 $500$ 倍に拡大したトナー粒子像を撮影し、得られた画像情報をインターフェースを介して例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex III) に導入して画像解析を行うことにより求めた。

また、形状係数 $SF_1$ の値は、無作為にサンプリングした $1000$ 個のトナー粒子を測定して得られたデータを元に、平均値として算出した。

#### 【0072】

また、トナーの表面には結晶性樹脂ができるだけ露出していないことが望ましく、トナー表面における結晶性樹脂の露出状況は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて次のようにして確認できる。



まず、トナー粒子をビスフェノールA型液状エポキシ樹脂と硬化剤を用いて包埋したのち、切削用サンプルを作製する。次にダイヤモンドナイフを用いた切削機、例えばLEICAUltraMicroTome（日立テクノロジーズ社製）を用いて-100℃の下、切削サンプルを切削し、観察用サンプルを作製する。更に、この観察用サンプルを四酸化ルテニウム雰囲気下となっているデシケーター内に放置し、染色を行う。染色の判断は、同時に放置したテープの染色具合により判断できる。この様にして染色された観察サンプルをTEMにより倍率約5000倍前後で観察することができる。

なお、トナーサンプルは四酸化ルテニウムで染色されているため、非結晶性樹脂や結晶性樹脂、必要に応じてトナーに含まれる離型剤を、染色の濃淡の違いとして判別することができる。このため、トナー表面に結晶性樹脂が露出しているかどうかや、露出の程度を判別することができる。

10

但し、離型剤が構造的に長い炭素鎖部をもっていることから、トナーが離型剤を含む場合において、結晶性樹脂と離型剤とが相溶しきって、両者を分離して判別できないことがある。この場合は、結晶性樹脂と離型剤との相溶体が形成されたと判断し、この相溶体のトナー表面への露出具合により、トナー表面に結晶性樹脂がどの程度露出しているを判別することができる。

#### 【0073】

ここで、本発明のトナーが、下式で規定される結晶性樹脂の露出率（但し、上述した相溶体が形成される場合は、相溶体の露出率の平均値を意味する）は、10%以下であることが好ましく、3%以下であることが好ましく、0%に近ければ近いほど好ましい。

20

露出率=露出部の総和長÷トナー断面外周の総和長×100(%)

〔なお、上記式中、露出部の総和長は、無作為にサンプリングした10個のトナー粒子断面における露出部長さの合計値を意味し、トナー断面外周の総和長は、露出部の総和長を測定する際に用いた10個のトナー粒子断面における外周長さの合計値を意味する。〕

#### 【0074】

なお、露出率を確実に10%以下とするためには、本発明のトナーは、結晶性樹脂を少なくとも含むコア層と、このコア層を被覆し、且つ、非晶性樹脂を含むシェル層とを有するコアシェル構造を有するトナーであることが特に好適である。これは、コア層に含まれる結晶性樹脂の露出が抑制されるように、シェル層が形成されるためである。

#### 【0075】

30

- トナーの製造方法 -

次に、トナーの製造方法について説明する。トナーの製造に際しては、混練粉碎法等の乾式製法や、凝集合一法等の湿式製法などの公知のトナー製造方法であればいずれの製法でも利用できる。

なお、いずれの製法を利用する場合においても、結晶性樹脂と非結晶性樹脂と相溶性向上剤とが混合（例えば、せん断力などの機械力を利用した強制的混合や、溶液中での各成分の凝集力を利用した凝集による自発的混合など）した状態で、結晶性樹脂の融点または非結晶性樹脂のガラス転移温度のいずれか高い方の温度以上で加熱処理することが特に好ましい。これにより、相溶性向上剤がこれら2種類の樹脂中に熱拡散して結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性をより向上させることができるためである。

40

#### 【0076】

なお、相溶性向上剤は、トナー原料の製造段階も含めトナーを作製するプロセスにおいて任意のタイミングで添加できるが、既述したように結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを混合する前に予めこれらの樹脂中に分散含有されていることが好ましい。また、樹脂中でより均一に相溶性向上剤を分散させる観点からは、トナーは乾式製法よりも湿式製法で作製されることが好ましく、湿式製法の中でもトナー構造や、粒径・粒度分布、トナーの諸物性の制御がより容易な凝集合一法を利用することが更に好ましい。

#### 【0077】

以下に、トナーの好適な製造方法として凝集合一法を利用する場合を前提としてより詳細に説明するが、本発明のトナーの製造方法は凝集合一法にのみ限定されるものではない

50

。しかし、凝集合一法は結晶性樹脂からなる微小粒子(体積平均径：100～300nm)と非結晶性樹脂からなる微小粒子とに加え、必要に応じて用いられる他成分微小粒子も含めて凝集させ凝集粒子を形成するというプロセスを含む。このため、凝集粒子の形成工程(混合段階)を経ることにより、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とが凝集粒子の中で大まかに分散した状態となることが可能である。更にこの凝集粒子の表面に非結晶性樹脂の微小粒子を更に付着させて被覆させることにより、結晶性樹脂成分を相対的に凝集粒子の内側に配置することも可能である。これらの観点からは、凝集合一法は本発明のトナーの製造方法として好ましい。

この場合、本発明のトナーは、結晶性樹脂からなる粒子を分散した樹脂粒子分散液と、非結晶性樹脂からなる粒子を分散した樹脂粒子分散液とを少なくとも混合して得られた原料分散液中にて、凝集粒子を形成する凝集工程と、凝集粒子を加熱して融合する融合工程と、を少なくとも経て作製することができる。

なお、原料分散液の調製には、通常は、着色剤粒子を分散した着色剤粒子分散液や、離型剤を分散させた離型剤粒子分散液が含まれていることが好ましく、また、必要に応じてその他の成分を分散させた分散液を用いることもできる。

#### 【0078】

このトナー製造プロセスにおいて、相溶性向上剤のトナーへの添加方法としては、予め、結晶性樹脂や非結晶性樹脂に分散含有させておく方法(第1の添加方法)や、凝集工程で用いる原料分散液中に添加する方法(第2の添加方法)が利用でき、両者の方法を併用することもできる。

なお、上述した結晶性樹脂粒子と非結晶性樹脂粒子とを少なくとも用いた場合、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との互いの親和性が乏しいことから、融合工程において、これら2種類の樹脂がより混じりあうのではなく、両者がより分離して同一種類の樹脂同士で合する傾向にある。このため、凝集粒子を構成する疎水性/親水性の度合いが異なる2種類の樹脂粒子の界面で合が進行せず、融合後には樹脂組成が偏在して不均一となりやすい。更にこの傾向は、凝集工程で用いる2種類の樹脂の溶融粘度が互いに大きく異なる場合(具体的には、90における結晶性樹脂と非結晶性樹脂との粘度の相対的な比率が、一方の樹脂の粘度を基準(100%)とした時に、他方の樹脂の粘度が500%以上)や、トナーの作製に用いる2種類の樹脂同士の体積比率が近い場合(具体的には、結晶性樹脂：非結晶性樹脂=30：70～70：30の範囲内)により顕著になる傾向にある。

しかし、第1の添加方法や第2の添加方法、特に第1の添加方法を利用することにより、上述した融合工程における結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相分離の促進を抑制するのみならず、更には結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性を向上させることができる。

#### 【0079】

なお、凝集工程を経た後、融合工程を実施する前の凝集粒子が形成された原料分散液中に、非結晶性樹脂からなる粒子を分散した樹脂粒子分散液を添加して、凝集粒子をコア粒子として、このコア粒子に非結晶性樹脂粒子を付着させる付着工程を実施してもよい(以下、凝集工程を第1の凝集工程、付着工程を第2の凝集工程、第1の凝集工程で用いられる非結晶性樹脂を第1の非結晶性樹脂、第2の凝集工程で用いられる非結晶性樹脂を第2の非結晶性樹脂と称す場合がある)。

この場合、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを少なくとも含むコア層と、このコア層を被覆する非結晶性樹脂を含むシェル層とを有する所謂コアシェル構造を有するトナーを得ることができる。

#### 【0080】

なお、融合工程における加熱温度は、第2の凝集工程を実施しない場合は、(第1の)非結晶性樹脂のガラス転移温度以上に設定することができ、第2の凝集工程を実施する場合は、第1の非結晶性樹脂または第2の非結晶性樹脂のガラス転移温度のうち、いずれかより高いガラス転移温度以上に設定することができる。

そして、第2の凝集工程を実施する場合には、相溶性向上剤のトナーへの添加方法とし

10

20

30

40

50

ては、予め、結晶性樹脂、第1の非結晶性樹脂および第2の非結晶性樹脂から選択される少なくともいずれかの樹脂に分散含有させておく方法、第1の凝集工程で用いる原料分散液中に添加する方法、並びに、第2の凝集工程で用いる原料分散液中に添加する方法の少なくともいずれかを利用することができ、2種類以上を組み合わせる利用してもよい。

【0081】

次に、各工程についてより詳細に説明する。

第1の凝集工程においては、まず、結晶性樹脂からなる粒子を分散した樹脂粒子分散液と、非結晶性樹脂からなる粒子を分散した樹脂粒子分散液と、この他に必要に応じて着色剤粒子分散液や離型剤粒子分散液などを準備する。

なお、樹脂粒子分散液は、例えば、樹脂を溶解可能な溶媒に溶かして転相乳化によって調整することができる。また、着色剤粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤と反対極性イオン性界面活性剤を用いて、黒色、青色、赤色、黄色等の所望の色の着色剤粒子を溶媒中に分散させることにより調整することができる。

また、離型剤粒子分散液は、例えば、離型剤を、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられる装置により粒子化することにより調整することができる。

上記機械的手段により各成分を溶液中に分散させるための装置としては、マントンゴーリン高圧ホモジナイザ（ゴ-リン社）、連続式超音波ホモジナイザー（日本精機株式会社）、ナノマイザー（ナノマイザー社）、マイクロフルイダイザー（みずほ工業株式会社）、ハレル型ホモジナイザー、スラッシュャ（三井鉱山株式会社）、キャピトロン（株式会社コーロテック）などが挙げられる。

【0082】

次に、結晶性樹脂粒子分散液や非結晶性樹脂粒子分散液等の各種の分散液を混合し、結晶性樹脂粒子や（第1の）非結晶性樹脂粒子などのトナー原料成分をヘテロ凝集させ所望のトナー径にほぼ近い径を持つ凝集粒子（コア粒子）を形成する。

【0083】

続いて、必要に応じて付着工程を実施する。この場合、第1の凝集工程で得られたコア粒子の表面に、第2の非結晶性樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液を原料分散液に添加して、第2の非結晶性樹脂粒子を付着させ、コア粒子の表面に所望の厚みの被覆層を形成することによりコア粒子表面に第2の非結晶性樹脂粒子からなる被覆層が形成されたコア/シェル構造も持つ凝集粒子（コア/シェル凝集粒子）を得る。なお、この際用いる第2の非結晶性樹脂粒子は、第1の凝集工程において使用した非結晶性樹脂粒子と同じであってもよく、異なったものであってもよい。

【0084】

なお、第1の凝集工程および第2の凝集工程において用いられる結晶性樹脂粒子や、第1の非結晶性樹脂粒子、第2の非結晶性樹脂粒子、また、必要に応じて用いられるその他の分散液中に含まれる着色剤粒子や、離型剤粒子などの粒子径は、トナーの体積平均粒径および粒度分布を所望の値に調整するのを容易とするために、1 μm以下であることが好ましく、100 nm以上300 nm以下の範囲内であることがより好ましい。

【0085】

なお、第1の凝集工程において、原料分散液の調整に際して着色剤粒子分散液を用いる場合には、着色剤粒子分散液に含まれる2つの極性のイオン性界面活性剤（分散剤）の量のバランスを予めずらしておくことができる。例えば、硝酸カルシウム等の無機金属塩、もしくはポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体を用いてこれをイオンの中和し、結晶性樹脂粒子の融点、（第1の）非結晶性樹脂粒子のガラス転移温度の低い方の温度以下で加熱して凝集粒子（コア粒子）を作製することができる。

【0086】

この場合、第2の凝集工程においては、上記した2つの極性の分散剤のバランスのずれを補填する極性および量の分散剤で処理された第2の樹脂粒子分散液を、コア粒子を含む溶液中に添加し、さらに必要に応じてコア粒子または第2の凝集工程において用いられる

10

20

30

40

50

第2の非結晶性樹脂粒子のガラス転移温度以下でわずかに加熱してコア/シェル凝集粒子を作製することができる。なお、第1および第2の凝集工程は、段階的に複数回に分けて繰り返し実施したものであってもよい。

【0087】

次に、融合工程において、第1の凝集工程を経て得られた凝集粒子、あるいは、第1および第2の凝集工程を経て得られたコア/シェル凝集粒子を、溶液中にて加熱し、融合粒子を得る。この場合の加熱温度は、第1の凝集工程を経て得られた凝集粒子の場合は、第1の非結晶性樹脂のガラス転移温度以上に設定でき、第1および第2の凝集工程を経て得られたコア/シェル凝集粒子の場合は、第1の非結晶性樹脂のガラス転移温度および第2の非結晶性樹脂のガラス転移温度のうち、いずれかより高い温度を示すガラス転移温度以上に設定できる。

10

【0088】

融合工程終了後は、溶液中に形成された融合粒子を、公知の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を実施して、乾燥した状態の粒子(トナー粒子)を得る。

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

【0089】

なお、凝集一法でトナーを作製する場合に利用する樹脂粒子分散液は、樹脂の酸価を調整したりイオン性界面活性剤などを用いて乳化分散したり、転相乳化法を利用したり、または、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば樹脂をそれらの溶剤に解かして水中にイオン性の界面活性剤や高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により水中に粒子分散し、その後加熱又は減圧して溶剤を蒸散するなどの公知の乳化方法を利用して作製することができる。

20

これらの方法の中でも、分散液中に分散する樹脂粒子の粒度分布が狭くでき、且つ、体積平均粒径が0.08nm乃至0.40nmの範囲に調製しやすい転相乳化法が有効である。

【0090】

転相乳化法では、まず、樹脂を溶かす有機溶剤、更に両親媒性の有機溶剤の単独、又は混合溶剤に樹脂を溶かして油相を作製する。次に、その油相を攪拌しながら塩基性化合物を少量滴下し、更に攪拌しながら水を少しずつ滴下する。これにより、油相中に水滴が取り込まれる。その後、水の滴下量が一定量を超えると、油相中に水相が液滴として存在している状態が逆転し、油相が油滴として水相中に存在する状態となる。その後、減圧下で有機溶剤を揮発させて樹脂粒子分散液を得ることができる。

30

【0091】

ここで両親媒性の有機溶剤とは、20における水に対する溶解性が少なくとも5g/L以上、望ましくは10g/L以上であるものをいう。この溶解性が5g/L未満のものは、水性化処理速度を加速させる効果に乏しく、得られる樹脂粒子分散液の貯蔵安定性が劣る場合がある。

40

【0092】

なお、転相乳化に利用できる有機溶剤としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチ

50

ル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール、3 - メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等を例示することができる。これらの溶剤は単一でも、また2種以上を混合しても使用できる。

10

## 【0093】

また、塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、沸点が250以下の有機アミン化合物等が挙げられる。望ましい有機アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N - メチル - N, N - ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3 - エトキシプロピルアミン、3 - ジエチルアミノプロピルアミン、sec - ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3 - メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン等を挙げるこ

20

## 【0094】

塩基性化合物は、樹脂粒子分散液の作製に樹脂成分としてポリエステル樹脂を用いる場合に、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基に応じて、少なくとも部分中和し得る量、すなわち、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基に対して0.2倍当量以上9.0倍当量以下の範囲で添加することが好ましく、0.6倍当量以上2.0倍当量以下の範囲で添加することがより好ましい。

30

0.2倍当量未満では塩基性化合物を添加する効果が発揮されない場合があり、9.0倍当量を超えると、油相の親水性が過剰に増すためと推定されるが、樹脂粒子の粒径分布がブロードになり良好な樹脂粒子分散液を得ることができない。

## 【0095】

また、凝集一法でトナーを作製するに際し、乳化重合や、樹脂粒子の分散、顔料などの着色剤粒子の分散、離型剤の分散、トナー原料成分の凝集、または、乳化重合や各種成分の分散および凝集粒子の安定化などに用いる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤が利用でき、また、これらの界面活性剤にポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。なお、界面活性剤を溶液中に分散させる手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

40

## 【0096】

< 静電荷像現像剤 >

本発明の静電荷像現像剤（以下、「現像剤」と称す場合がある）は、本発明のトナーを含むものであれば特に限定されないが、基本的にはトナーのみから構成される1成分現像剤またはトナーとキャリアとを含む2成分現像剤のいずれかであることが好ましい。

2成分現像剤に用いられるキャリアとしては特に規定されず、公知のキャリアが利用できる。

50

キャリアの芯材としては例えば、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属や、これらの磁性金属とマンガン、クロム、希土類等との合金、また、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物等が挙げられるが、芯材表面性、芯材抵抗の観点から、フェライトが好ましく、特にマンガン、リチウム、ストロンチウム、マグネシウム等を含むフェライトが好ましい。

#### 【0097】

キャリアは、芯材の表面が樹脂で被覆されていることが好ましい。芯材を被覆する樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて選択することができる。

芯材の被覆に利用できる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、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、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン等のポリビニル系樹脂及びポリビニリデン系樹脂；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ーン樹脂又はその変性品；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；シリコーン樹脂；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂等のアミノ樹脂；エポキシ樹脂、等のそれ自体公知の樹脂が挙げられる。

これら樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、上記に列挙した樹脂の中でも、フッ素系樹脂及び/又はシリコーン樹脂を少なくとも使用することが好ましい。樹脂として、フッ素系樹脂及び/又はシリコーン樹脂を少なくとも使用すると、トナーや外添剤によるキャリア汚染（インパクション）を防止できる効果を高めることができる。

#### 【0098】

芯材を被覆する樹脂被膜中には、樹脂粒子及び/又は導電性粒子が分散含有されていることが好ましい。樹脂粒子としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子等が挙げられる。これらの中でも、比較的硬度を上げることが容易な観点から熱硬化性樹脂が好ましく、トナーに負帯電性を付与する観点からは、窒素を含む樹脂を用いた樹脂粒子が好ましい。尚、これらの樹脂粒子は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

樹脂粒子の平均粒径としては、0.1  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下程度が好ましく、0.2  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下の範囲である。樹脂粒子の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、樹脂被膜中での樹脂粒子の分散性が悪くなる場合があり、2  $\mu\text{m}$ を超えると樹脂被膜から樹脂粒子の脱落が生じ易く、本来の効果を発揮できなくなる場合がある。

#### 【0099】

導電性粒子としては、金、銀、銅等の金属粒子、カーボンブラック粒子、酸化チタン、酸化亜鉛等の半導電性酸化物粒子、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム粉末等の表面を酸化スズ、カーボンブラック、金属等で覆った粒子等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、製造安定性、コスト、導電性等の良好な点で、カーボンブラック粒子が好ましい。前記カーボンブラックの種類としては、特に制限はないが、DBP吸油量が50 ml / 100 g乃至250 ml / 100 g程度であるカーボンブラックが製造安定性に優れて好ましい。

#### 【0100】

芯材表面に樹脂被膜を形成する方法としては、特に制限はないが、例えば、架橋性樹脂粒子等の樹脂粒子及び/又は導電性粒子と、スチレンアクリル樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂被膜形成用の樹脂とを溶剤中に含む樹脂被膜形成用溶液を用いる方法等が挙げられる。

具体的には芯材を、樹脂被膜形成用溶液に浸漬する浸漬法、樹脂被膜形成用溶液を芯材の

表面に噴霧するスプレー法、芯材を流動エアにより浮遊させた状態で樹脂被膜形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニードコート法等が挙げられ、これらの中でも、ニードコート法が好ましい。

#### 【0101】

樹脂被膜形成用溶液に用いる溶剤としては、樹脂被膜形成用の樹脂のみを溶解することが可能なものであれば、特に制限はなく、それ自体公知の溶剤の中から選択することができ、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等が挙げられる。

樹脂被膜に樹脂粒子が分散されている場合において、その厚み方向及びキャリア表面の接線方向に、樹脂粒子が樹脂被膜中に均一に分散しているため、キャリアを長期間使用して樹脂被膜が摩耗したとしても、常にキャリア製造直後と同様な表面状態を保持でき、トナーに対し、良好な帯電付与能力を長期間にわたって維持することができる。

10

#### 【0102】

樹脂被膜に導電性粒子が分散されている場合においては、その厚み方向及びキャリア表面の接線方向に、導電性粒子が均一に分散しているため、キャリアを長期間使用して樹脂被膜が摩耗したとしても、常にキャリア製造直後と同様な表面状態を保持でき、キャリアの劣化を長期間防止することができる。

尚、樹脂被膜に樹脂粒子と導電性粒子とが分散されている場合においても、上述の効果を同時に奏することができる。

#### 【0103】

<画像形成方法、画像形成装置、トナーカートリッジおよびプロセスカートリッジ>

次に、本発明の現像剤を用いた画像形成方法について説明する。

本発明のトナーを用いた画像の形成方法としては、公知の電子写真法が利用できるが、具体的には像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、トナーを含む現像剤により前記静電潜像を現像してトナー像を形成するトナー像形成工程と、前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、前記トナー像を前記記録媒体に定着する定着工程とを含むものであることが好ましい。

20

なお、これらの工程以外にも電子写真法による画像形成方法に利用される公知の工程を組み合わせることができ、例えば、転写工程を終えた後の像保持体表面に残留するトナーをクリーニングするクリーニング工程やなどを含むものであってもよい。

30

本発明の画像形成方法では、本発明のトナーを用いているため、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置した状態（完全停止状態）から直ぐに画像を形成（具体的には完全停止状態から現像機稼働後2秒以上10秒以内の間に画像を形成）しても、トナーの帯電不足に起因するかぶりの発生等を抑制し、画像形成の初期から良好な品質の画像を得ることができる。

#### 【0104】

ここで、静電潜像形成工程とは、像保持体の表面を、帯電手段により帯電した後、レーザー光学系やLEDアレイなどで像保持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。前記帯電手段としては、例えば、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、像保持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、像保持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電器が好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよく制限を受けるものではない。なお、潜像形成工程は上述した態様のみ限定されるものではない。

40

#### 【0105】

前記トナー像形成工程とは、像保持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤保持体を接触若しくは近接させて、前記像保持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、像保持体表面にトナー像を形成する工程である。現像方式は、既

50

知の方式を用いて行うことができるが、現像剤が二成分現像剤である場合の現像方式としては、例えばカスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。なお、現像方式は上述した態様のみに限定されるものではない。

【0106】

前記転写工程とは、像保持体表面に形成されたトナー像を、記録媒体に転写する工程である。なお、転写工程は、紙等の記録媒体にトナー像を直接転写する方式の他に、ドラム状やベルト状の中間転写体に転写後、紙等の記録媒体に転写する方式でもよい。なお、転写方式は上述した態様のみに限定されるものではない。

【0107】

像保持体からのトナー像を紙等に転写する転写装置としては、例えばコロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を帯電する手段としては有効であるが、記録媒体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や像保持体の劣化を引き起こすので、弾性材料を有する導電性の転写ロールを像保持体に圧接して、用紙にトナー像を転写する接触転写方式が好ましい。なお、転写装置は上述した態様のみに限定されるものではない。

【0108】

前記クリーニング工程とは、ブレード、ブラシ、ロール等を像保持体表面に直接接触させ、像保持体表面に付着しているトナー、紙粉、ゴミなどを除去する工程である。

【0109】

最も一般的に採用されている方式として、ポリウレタン等のゴム製のブレードを像保持体に圧接させるブレードクリーニング方式である。これに対し、内部に磁石を固定配置し、その外周に回転可能な円筒状の非磁性体のスリーブを設け、そのスリーブ表面に磁性キャリアを保持させてトナーを回収する磁気ブラシ方式や、半導電性の樹脂繊維や動物の毛をロール状に回転可能にし、トナーと反対極性のバイアスをそのロールに印加してトナーを除去する方式でもよい。前者の磁気ブラシ方式では、クリーニングの前処理用コロトロンを設置してもよい。なお、クリーニング方式については上述した態様のみに限定されるものではない。

【0110】

前記定着工程とは、記録媒体表面に転写されたトナー像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置は、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱性の弾性材料を含む層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。トナー像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとにより形成される接触部にトナー像が形成された記録媒体を通過させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。また、定着装置を構成する定着部材としては、表面にフッ素樹脂成分、シリコン系樹脂に代表される低表面エネルギー材料を含むロール状の部材や無端ベルト状の部材が利用できる。但し、定着方式については上述した態様のみに限定されるものではない。

【0111】

なお、フルカラー画像を作製する場合には、複数の像保持体がそれぞれ各色の現像剤保持体を有しており、その複数の像保持体及び現像剤保持体それぞれによる潜像形成工程、トナー像形成工程、転写工程及びクリーニング工程からなる一連の工程により、同一の記録媒体表面に前記工程ごとの各色トナー像が順次積層形成され、その積層されたフルカラーのトナー像を、定着工程で熱定着する画像形成方法が好ましく用いられる。

そして、本実施形態の現像剤を、上記画像形成方法に用いることにより、例えば、小型、カラー高速化に適したタンデム方式においても、安定した現像、転写、定着性能を得ることができる。

10

20

30

40

50



## 【0112】

なお、以上に説明した画像形成方法を実施する画像形成装置の構成としては特に限定されるものではないが、像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備えたものであることが好ましい。

この場合、トナー像を転写した後の前記像保持体表面に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段など、その他公知の手段を含むものであってもよいをさらに含むことが好適である。

10

## 【0113】

また、上述した構成を有する画像形成装置においては、画像形成装置に対して脱着可能であり、トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納したトナーカートリッジを用いてもよい。さらに、画像形成装置に対して脱着可能であり、像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備えたプロセスカートリッジを用いてもよい。

なお、プロセスカートリッジは、上述したように像保持体とトナー像形成手段とを少なくとも含む装置本体に着脱自在の単一ユニットであるが、この他に、帯電手段や露光手段、クリーニング手段なども含まれていてもよい。

20

## 【0114】

トナー像を転写する記録媒体としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙、OHPシート、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等を使用することができる。

## 【0115】

なお、従来から用いられている結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを含むトナーは、結晶性樹脂を有するために低温域での定着が可能であるため、基本的には画像形成装置のウォームアップタイムも短縮することができる。しかし、トナー中に含まれる結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶性が低い場合には、既述したように、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置すると帯電量が著しく低下する。

この場合には、例えば、オフィス等において朝一番に画像形成装置の電源を入れて、一晩、装置が完全に停止した完全停止状態から定着機が定着可能な温度に達するまで時間（すなわち、ウォームアップタイプに相当する時間）で、現像器内のトナーを攪拌してもトナーの帯電量が十分に回復せず、この状態のままウォームアップタイプが過ぎた直後に画像を形成すると、かぶり等が発生してしまうことも予想される。

30

## 【0116】

特に、今後、より一層の省エネ化に対応するために、より低温域での定着に対応した画像形成装置では、定着機の加熱に必要な時間によって決定されるウォームアップタイプがより短くできるポテンシャルを有するにも関わらず、トナーの帯電量不足に起因するかぶりの発生を防止するために、定着機の加熱が終了した後もトナーの帯電量がかぶりが発生しない程度に回復するまでウォームアップ状態を維持しなければならず、実質的にウォームアップタイプが短縮できないという問題が生じる可能性もある。

40

## 【0117】

しかしながら、本発明のトナーは、帯電処理を行った後に数時間から十数時間以上放置しても帯電量の低下が抑制されるため、上述した問題を回避することが極めて容易である。なお、この観点からは、本発明のトナーはより低温での定着が可能であることが好ましく、具体的に言えば、本発明のトナーのガラス転移温度は63以下であることが好ましく、58以下であることが更に好ましい。なお、トナーのガラス転移温度の下限値は特に限定されるものではないが、トナーの保存性やブロッキング防止等の観点から50以上であることが好ましい。

なお、トナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計（島津製作所社製：DSC-50）

50

を用い、昇温速度3 /分の条件下で測定して求めた。この際、ガラス転移温度はベースラインの延長線とピークの立ち上がりライン（ピークの頂点に対して低温側のライン）との延長線の交点における温度として求めた。

【実施例】

【0118】

以下、本発明を実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0119】

<トナーの作製>

- 結晶性ポリエステル樹脂（A）の重合 -

加熱乾燥した三口フラスコに、デカンジカルボン酸100mol%と、ノナンジオール100mol%とで構成されるモノマー成分100質量%と、ジブチル錫オキサイド0.3質量%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・還流を行った。

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、結晶性ポリエステル樹脂（A）を重合した。

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）を行ったところ、得られた結晶性ポリエステル樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）は23300で数平均分子量（Mn）は7300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、明確な吸熱ピークを示し、吸熱ピーク温度は72.2 であった。

【0120】

- 結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（A）の調整 -

次いで結晶性ポリエステル樹脂（A）を用い、下記組成の樹脂粒子分散液を調整した。

- ・結晶性ポリエステル樹脂（A）：90質量部
- ・イオン性界面活性剤（ネオゲンRK、第一工業製薬）：1.8質量部
- ・イオン交換水：210質量部

以上の成分を100 に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで110 に加温して分散処理を1時間行い、平均粒径230nm、固形分量30質量%の樹脂粒子分散液（A）を得た。

【0121】

- 結晶性ポリエステル樹脂（B）の重合 -

加熱乾燥した三口フラスコに、セバシン酸ジメチル100mol%、1,6-ヘキサジオール100mol%とで構成されるモノマー成分100質量%と、ジオクタン酸スズ0.4質量%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・還流を行った。

その後、減圧下にて230 まで徐々に昇温を行い4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、結晶性ポリエステル樹脂（B）を重合した。

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）を行ったところ、得られた結晶性ポリエステル樹脂（B）の重量平均分子量（Mw）は21000で数平均分子量（Mn）は6300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、明確な吸熱ピークを示し、吸熱ピーク温度は65.2 であった。

【0122】

- 結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（B）の調整 -

次いで結晶性ポリエステル樹脂（B）を用い、下記組成の樹脂粒子分散液を調整した。

- ・結晶性ポリエステル樹脂（B）：90質量部
- ・イオン性界面活性剤（ネオゲンRK、第一工業製薬）：1.8質量部

・イオン交換水：210質量部

以上の成分を100に加熱して、IKA製ウルトララックスT50にて分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで110に加温して分散処理を1時間行い、平均粒径130nm、固形分量30質量%の樹脂粒子分散液(B)を得た。

【0123】

- 非結晶性ポリエステル樹脂(1)の重合 -

・ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物：30mol%

・ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物：70mol%

・テレフタル酸：80mol%

・フマル酸：20mol%

10

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量5リットルのフラスコに上記のモノマーを仕込み、1時間を要して温度を190まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー100質量%に対しジオクタン酸スズ1.0質量%を投入した。

さらに生成する水を留去しながら同温度から6時間を要して240まで温度を上げ、240でさらに2時間脱水縮合反応を継続し、ガラス転移温度が62、酸価が12.5mgKOH/g、重量平均分子量16300、数平均分子量4000である非結晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0124】

- 非結晶性ポリエステル樹脂(2)の重合 -

・ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物：80mol%

・トリメチロールプロパン：20mol%

・無水トリメリット酸：5mol%

・テレフタル酸：85mol%

・ドデセニルコハク酸：10mol%

20

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量5リットルのフラスコに上記無水トリメリット酸以外のモノマーを仕込み、1時間を要して温度を190まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー100質量%に対しジヘキサン酸スズ0.6質量%を投入した。

さらに生成する水を留去しながら同温度から6時間を要して240まで温度を上げ、240でさらに脱水縮合反応を継続し軟化点が110になるまで、反応をさせた。次いで、温度を190まで下げ無水トリメリット酸の5mol%を徐々に投入し、同温度で1時間反応を継続し、ガラス転移温度が63、酸価が17mgKOH/gで重量平均分子量が42000、数平均分子量8000である非結晶性ポリエステル樹脂(2)を得た。

30

【0125】

- 非結晶性ポリエステル樹脂(3)の重合 -

・ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物：30mol%

・ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物：70mol%

・テレフタル酸：45mol%

・フマル酸：40mol%

・ドデセニルコハク酸：15mol%

40

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量5リットルのフラスコに上記のモノマーを仕込み、1時間を要して温度を190まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー100質量%に対しジステアリン酸スズの0.8質量%を投入した。

さらに生成する水を留去しながら同温度から6時間を要して240まで温度を上げ、240でさらに3時間脱水縮合反応を継続し、ガラス転移温度が57、酸価14.6mgKOH/g、重量平均分子量が20000、数平均分子量6500の非結晶性ポリエステル樹脂(3)を得た。

50

## 【 0 1 2 6 】

- 非結晶性ポリエステル樹脂 ( 4 ) の重合 -
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 : 5 0 m o l %
- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物 : 5 0 m o l %
- ・無水トリメリット酸 : 2 m o l %
- ・テレフタル酸 : 7 5 m o l %
- ・ドデセニルコハク酸 : 2 3 m o l %

上記モノマーを用い、ジヘキサン酸スズの 0 . 6 質量% のかわりにオクタン酸チタンの 0 . 8 質量% を用いる以外は非結晶性ポリエステル樹脂 ( 2 ) と全く同様にして、ガラス転移温度が 5 8 、酸価 1 1 . 8 m g K O H / g 、重量平均分子量 3 0 0 0 0 、数平均分子量 5 5 0 0 の非結晶性ポリエステル樹脂 ( 4 ) を得た。

10

## 【 0 1 2 7 】

- 非結晶性ポリエステル樹脂 ( 5 ) の重合 -
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 : 2 0 m o l %
- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物 : 8 0 m o l %
- ・テレフタル酸 : 6 0 m o l %
- ・フマル酸 : 2 5 m o l %
- ・ドデセニルコハク酸 : 1 5 m o l %

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量 5 リットルのフラスコに上記のモノマーを仕込み、1 時間を要して温度を 1 9 0 まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー 1 0 0 質量% に対しヘキサエチルジスズオキサイドの 0 . 8 質量% を投入した。

20

さらに生成する水を留去しながら同温度から 6 時間を要して 2 4 0 まで温度を上げ、2 4 0 でさらに 4 時間脱水縮合反応を継続し、ガラス転移温度が 5 9 、酸価 1 3 . 6 m g K O H / g 、重量平均分子量が 1 6 0 0 0 、数平均分子量 4 2 0 0 の非結晶性ポリエステル樹脂 ( 5 ) を得た。

## 【 0 1 2 8 】

- 非結晶性ポリエステル樹脂 ( 6 ) の重合 -
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 : 2 0 m o l %
- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物 : 8 0 m o l %
- ・テレフタル酸 : 7 5 m o l %
- ・フマル酸 : 2 5 m o l %

30

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量 5 リットルのフラスコに上記モノマーを仕込み、1 時間を要して 1 9 0 まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー 1 0 0 質量% に対しジブチル錫オキサイドを 1 . 2 質量% を投入した。

さらに生成する水を留去しながら同温度から 6 時間を要して 2 3 0 まで温度を上げ、2 3 0 でさらに 2 時間脱水縮合反応を継続し、ガラス転移温度が 6 2 、酸価が 1 4 . 0 m g / K O H 、重量平均分子量 1 8 0 0 0 、数平均分子量 5 2 0 0 である非結晶性ポリエステル樹脂 ( 6 ) を得た。

40

## 【 0 1 2 9 】

- 非結晶性ポリエステル樹脂 ( 7 ) の重合 -
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 : 4 0 m o l %
- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物 : 6 0 m o l %
- ・テレフタル酸 : 5 5 m o l %
- ・フマル酸 : 4 5 m o l %

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えた内容量 5 リットルのフラスコに上記のモノマーを仕込み、1 時間を要して温度を 1 9 0 まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した後、仕込みモノマー 1 0 0 質量% に対しジ酢酸スズ 0 . 8 質量% を投入した。

50

さらに生成する水を留去しながら同温度から6時間を要して240℃まで温度を上げ、240℃でさらに3時間脱水縮合反応を継続し、ガラス転移温度が60℃、酸価13.6 mg KOH / g、重量平均分子量が15000、数平均分子量5500の非結晶性ポリエステル樹脂(7)を得た。

【0130】

- 非結晶性ポリエステル樹脂(8)の重合 -

非結晶性ポリエステル樹脂(1)の重合において、ジオクタン酸スズ1.0質量%からセバシン酸チタン1.0質量%に変えた以外は同様にして、ガラス転移温度が61℃、酸価が12.8 mg KOH / g、重量平均分子量14500、数平均分子量3800である非結晶性ポリエステル樹脂(8)を得た。

10

【0131】

- 非結晶性ポリエステル樹脂(9)の重合 -

非結晶性ポリエステル樹脂(1)の重合において、ジオクタン酸スズ1.0質量%からノナデカン酸スズ1.5質量%に変えた以外は同様にして、ガラス転移温度が62℃、酸価が11.5 mg KOH / g、重量平均分子量18500、数平均分子量4300である非結晶性ポリエステル樹脂(9)を得た。

【0132】

- 非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の調整 -

- ・非結晶性ポリエステル樹脂(1)：100質量部
- ・酢酸エチル：50質量部
- ・イソプロピルアルコール：15質量部

20

5Lのセパラブルフラスコに酢酸エチルを投入し、その後上記樹脂を徐々に投入して、スリーワンモーターで攪拌を施し、完全に溶解させて油相を得た。この攪拌されている油相に10質量%アンモニア水溶液を合計で3質量部となるようにスポイトで徐々に滴下し、更にイオン交換水230質量部を10ml/minの速度で徐々に滴下して転相乳化させ、更にエバポレータで減圧しながら脱溶剤を実施し、非結晶性ポリエステル樹脂(1)を含む樹脂粒子分散液(1)を得た。この分散液中に分散する樹脂粒子の体積平均粒径は150nmであった。なお、分散液の樹脂粒子濃度はイオン交換水で調整して30質量%とした。

【0133】

- 非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(2)～(9)の調整 -

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の調整において、非結晶性ポリエステル樹脂(1)を非結晶性ポリエステル樹脂(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)に変えた以外はそれぞれ同様実施し、非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)を得た。それぞれの体積平均粒径は表1に示す。

30

【0134】

【表 1】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
樹脂微粒子分散液									
体積平均粒径 (nm)	150	175	145	170	125	140	150	155	135
樹脂粒子濃度 (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30

10

20

30

40

## 【0135】

- 着色剤粒子分散液 1 の調製 -

- ・カーボンブラック（キャボット社製：リーガル330）：50質量部
- ・アニオン界面活性剤（日本油脂（株）製：ニュ・レックスR）：2質量部

50

・イオン交換水：198質量部

上記成分を混合し、ホモジナイザー（I K Aウルトラタラックス）により10分予備分散した後に、アルティマイザー（対抗衝突型湿式粉碎機：杉野マシン製）を用い圧力245 M p aで15分間分散処理を行い、着色剤粒子の中心粒径が354 nmで固形分が20.0質量%の着色剤粒子分散液1を得た。

【0136】

- 着色剤粒子分散液2の調製 -

・青色顔料（銅フタロシアニンB15：3：大日精化製）：50質量部

・イオン性界面活性剤（ネオゲンR K、第一工業製薬）：5質量部

・イオン交換水：195質量部

上記成分を混合し、ホモジナイザー（I K Aウルトラタラックス）により10分間分散した後に、アルティマイザー（対抗衝突型湿式粉碎機：杉野マシン製）を用い圧力245 M p aで15分間分散処理を行い、着色剤粒子の中心粒径が462 nmで固形分量が20.0質量%の着色剤粒子分散液2を得た。

【0137】

- 離型剤粒子分散液1の調整 -

・オレフィンワックス（融点：88）：90質量部

・イオン性界面活性剤（ネオゲンR K、第一工業製薬）：1.8質量部

・イオン交換水：210質量部

以上を100 に加熱して、I K A製ウルトラタラックスT50にて分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで110 に加温して分散処理を1時間行い、中心径180 nm、固形分量30質量%の離型剤粒子分散液1を得た。

【0138】

- 離型剤粒子分散液2の調整 -

・重合エステルワックス（融点：75）：90質量部

・イオン性界面活性剤（ネオゲンR K、第一工業製薬）：1.8質量部

・イオン交換水：210質量部

以上を100 に加熱して、I K A製ウルトラタラックスT50にて分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで110 に加温して分散処理を1時間行い、中心径230 nm、固形分量30質量%の離型剤粒子分散液2を得た。

【0139】

トナー1の作製

・非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（1）：166質量部

・結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（A）：50質量部

・着色剤粒子分散液2：25質量部

・離型剤粒子分散液1：40質量部

以上の成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックスT50で混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム0.20質量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら48 まで加熱した。48 で60分保持した後、ここに非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（1）を緩やかに60質量部を追加した。

その後、0.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内の溶液のpHを8.0にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら90 まで加熱し、3時間保持した。

【0140】

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施した。これを更に40 のイオン交換水1Lに再分散し、15分300 r p mで攪拌・洗浄した。

これを更に5回繰り返し、濾液のpHが7.5、電気伝導度7.0  $\mu$  S / c m tとなったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりNo5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで

10

20

30

40

50

真空乾燥を12時間継続して、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂等を含むコア層と、このコア層を被覆する非結晶性ポリエステル樹脂を含むシェル層とを有する所謂コアシェル構造を有するトナー1を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は5.9ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.22であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は136であった。

#### 【0141】

##### トナー2の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の166質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(2)の166質量部に、結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(A)の50質量部を結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(B)の50質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の60質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(2)の60質量部に変えた以外はトナー1の作製と同様にトナーを作製し、トナー2を得た。

10

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は6.3ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.24であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は132であった。

#### 【0142】

##### トナー3の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の166質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(3)の166質量部に、離型剤粒子分散液1の40質量部を離型剤粒子分散液2の40質量部に、変えた以外はトナー1の作製と同様にトナーを作製し、トナー3を得た。

20

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は6.2ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.20であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は130であった。

#### 【0143】

##### トナー4の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の166質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(4)の166質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の60質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(2)の60質量部に変えた以外はトナー1の作製と同様にトナーを作製し、トナー4を得た。

30

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は6.5ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.20であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は135であった。

#### 【0144】

##### トナー5の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)の166質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(5)の166質量部に変えた以外はトナー1の作製と同様にトナーを作製し、トナー5を得た。

40

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は5.8ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.24であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は130であった。

#### 【0145】

##### トナー6の作製

着色剤粒子分散液2の25質量部を着色剤粒子分散液1の25質量部に変えた以外はトナー1の作製と同様にトナーを作製し、トナー6を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は5.8ミクロン、体積平均粒度分布指標GSDvは1.23であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は136であった。

50



## 【 0 1 4 6 】

## トナー 7 の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 1 6 6 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 8 ) の 1 6 6 質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 6 0 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 8 ) の 6 0 質量部に変えた以外はトナー 1 の作製と同様にトナーを作製し、トナー 7 を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は 6 . 0 ミクロン、体積平均粒度分布指標 G S D v は 1 . 2 3 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 3 4 であった。

## 【 0 1 4 7 】

## トナー 8 の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 1 6 6 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 9 ) の 1 6 6 質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 6 0 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 9 ) の 6 0 質量部に変えた以外はトナー 1 の作製と同様にトナーを作製し、トナー 8 を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は 5 . 9 ミクロン、体積平均粒度分布指標 G S D v は 1 . 2 5 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 3 4 であった。

## 【 0 1 4 8 】

## トナー 9 の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 1 6 6 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 6 ) の 1 6 6 質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 6 0 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 6 ) の 6 0 質量部に変えた以外はトナー 1 の作製と同様にトナーを作製し、トナー 9 を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は 6 . 5 ミクロン、体積平均粒度分布指標 G S D v は 1 . 2 4 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 3 0 であった。

## 【 0 1 4 9 】

## トナー 1 0 の作製

非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 1 6 6 質量部を非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 7 ) の 1 6 6 質量部に、後から追加する非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液 ( 1 ) の 6 0 質量部を樹脂粒子分散液 ( 7 ) の 6 0 質量部に変えた以外はトナー 1 の作製と同様にトナーを作製し、トナー 1 0 を得た。

この時の粒子径を測定したところ体積平均粒径は 5 . 7 ミクロン、体積平均粒度分布指標 G S D v は 1 . 2 4 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 2 8 であった。

## 【 0 1 5 0 】

## &lt; 外添剤の添加 &gt;

トナー 1 のトナー 1 0 0 質量部と、平均粒子径 1 5 n m のデシルシラン処理の疎水性チタニア 0 . 8 部、平均粒子径 3 0 n m の疎水性シリカ ( N Y 5 0 、日本アエロジル社製 ) 1 . 3 部をヘンシェルミキサーを用い周速 3 2 m / s にて 1 0 分間ブレンドをおこなった後、4 5 μ m 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、外添トナー 1 を得た。トナー 2 ~ 1 0 についても同様に作製して外添トナー 2 ~ 1 0 を得た。

## 【 0 1 5 1 】

## &lt; キャリアの作製 &gt;

- ・フェライト粒子 ( 平均粒径 5 0 μ m 、体積電気抵抗  $1 0 ^ 8 \cdot \text{cm}$  ) : 1 0 0 質量部
- ・トルエン : 1 4 質量部
- ・パーフルオロオクチルエチルアクリレート / メチルメタクリレート共重合体 ( 共重合比 ( モル比 ) 2 0 : 8 0 、 M w = 5 万 ) : 1 . 6 質量部
- ・カーボンブラック ( V X C - 7 2 ; キャボット社製 ) : 0 . 1 2 質量部

10

20

30

40

50

・架橋メラミン樹脂粒子（数平均粒子径； $0.3\ \mu\text{m}$ ）：0.3質量部  
上記成分のうち、フェライト粒子を除く成分を10分間スターラーで分散し、被膜形成用液を調製し、この被膜形成用液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、60で30分間攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、フェライト粒子表面に樹脂被膜を形成して、キャリアを製造した。

【0152】

<現像剤の作製>

キャリアを94質量部と外添トナー1を6質量部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、 $177\ \mu\text{m}$ の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤1を作製した。外添トナー2~10も同様にして現像剤2~10を作製した。

10

【0153】

なお、各トナーの作製に用いた各種材料およびトナーのガラス転移温度（ $T_g$ ）について表2に示す。

【0154】

## 【 表 2 】

トナー	コア層					シェル層			トナーのガラス転移温度(°C)
	非結晶性ホリエステル樹脂類	左記樹脂重合時に添加した相溶性向上剤	結晶性ホリエステル樹脂類	左記樹脂重合時に添加した相溶性向上剤	着色剤	離型剤	非結晶性ホリエステル樹脂類	左記樹脂重合時に添加した相溶性向上剤	
1	(1)	ジオクタン酸ス*	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	56
2	(2)	ジヘキササン酸ス*	(B)	ジオクタン酸ス*	青色顔料	オレフィンワックス	(2)	ジヘキササン酸ス*	55
3	(3)	ジステアリン酸ス*	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	合成エステルワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	52
4	(4)	オクタン酸チタン	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(2)	ジヘキササン酸ス*	52
5	(5)	ヘキサエチルシンス*オキサド	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	56
6	(1)	ジオクタン酸ス*	(A)	ジブチルス*オキサド	カーボンブラック	オレフィンワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	54
7	(8)	セパシン酸チタン	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	56
8	(9)	ノナカン酸ス*	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(1)	ジオクタン酸ス*	60
9	(6)	ジブチルス*オキサド	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(6)	ジブチルス*オキサド	61
10	(7)	ジ酢酸ス*	(A)	ジブチルス*オキサド	青色顔料	オレフィンワックス	(7)	ジ酢酸ス*	59

## 【 0 1 5 5 】

＜ 評価 ＞

得られた現象剤 1 ~ 10 を市販の電子写真複写機 Docu Center Color a 450 (富士ゼロックス(株)製)にて評価した。

10

20

30

40

50

評価テストは、28 / 85 % RHの環境下で、A4サイズ用の紙（富士ゼロックス社製、J紙）に対して画像面積率5%相当の文字画像を1日かけて5000枚プリントした。そして5000枚プリント後に、装置の電源をOFFにして完全に停止させ、この状態で同一環境下にて24時間放置した。

装置が完全停止した状態で24時間放置した後に、装置の電源をONにして上記と同様の用紙に同様の文字画像を連続してプリントした。

なお、画像の形成は、定着温度を120、プロセススピードを160 mm/sに設定して実施した。また、5000枚のプリントを行う際は、完全停止状態の装置の電源をONにして、通常通りに装置をウォームアップさせてから実施した。

これに対して、24時間放置後の再プリントの実施に際しては、定着機の加熱が終了して定着可能となるまでの間は、現像器中のトナーが攪拌されて再帯電処理されないように現像器が作動しないよう制御し、定着機の加熱が終了すると同時に（この時点で現像器を始めて再稼働させて）プリントテストを実施した。

上記の一連のプリントテストにおいて、初期（5000枚中の10枚目）、5000枚後（5000枚中の5000枚目）、24時間放置後の再プリント時（再プリント開始後10枚目）について、画質を評価し、また、ほぼ同様のタイミングでトナーの帯電量等を評価した。結果を表3に示す。

【0156】

【表 3】

	現像剤		トナー		トナー表面の結晶性樹脂或いは結晶性樹脂と離型剤の相溶性露出率		初期		5000枚プリント後		5000枚プリント後、更に24時間放置後	
	現像剤	トナー	トナー表面の結晶性樹脂或いは結晶性樹脂と離型剤の相溶性露出率	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電低下率 (%)	画質
実施例 1	現像剤 1	1	4	-38.5	○	-40.6	○	-36.7	○	90.4	○	
実施例 2	現像剤 2	2	0	-35.8	○	-38.1	○	-37.0	○	97.1	○	
参考例 3	現像剤 3	3	2	-40.1	○	-42.6	○	-38.6	○	90.6	○	
実施例 4	現像剤 4	4	3	-45.3	○	-43.5	○	-40.0	○	92.0	○	
実施例 5	現像剤 5	5	8	-38.6	○	-42.0	○	-35.0	○	83.3	△	
実施例 6	現像剤 6	6	3	-37.6	○	-42.1	○	-38.2	○	90.7	○	
実施例 7	現像剤 7	7	2	-35.3	○	-37.8	○	-34.5	○	91.3	○	
比較例 1	現像剤 8	8	15	-37.5	○	-40.2	○	-27.0	○	67.2	×	
比較例 2	現像剤 9	9	20	-40.1	○	-43.6	○	-27.1	○	62.2	×	
比較例 3	現像剤 10	10	17	-38.2	○	-40.9	○	-26.5	○	64.8	×	

【0157】

なお、表 3 中に示す帯電量、帯電率低下、および、画質の評価方法および評価基準は以下の通りである。

【0158】

10

20

30

40

50

- 帯電量測定 -

5000枚プリントテスト時の最初の10枚をプリントし終えた時点(表3中の「初期」の欄)と、5000枚のプリントテスト終了直後(表3中の「5000枚後」の欄)と、24時間放置した後に再プリントテストのために装置に電源を入れる直前(表3中の「5000枚プリント後、更に24時間放置後」の欄)とについて、現像器中のマグスリーブ上の現像剤を採取し、25%、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。

【0159】

- 帯電低下率 -

帯電率低下は、下式に基づいて算出した。

帯電率低下 = (24時間放置した後に再プリントテストのために装置に電源を入れる直前のトナー帯電量) ÷ (5000枚のプリントテスト終了直後のトナー帯電量) × 100 (%)

【0160】

- 画質の評価 -

画質は、得られた印刷物の文字画像が形成された面を目視で観察し、以下の評価基準に従って評価した。

○ : 地カブリ、文字のにじみなく、問題なし

△ : 「△」評価の場合と比較するとより顕著な文字のにじみがあるが実用上の問題なし

× : 地カブリ、文字のにじみがあり、実用上使用不可である

10

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 水谷 則之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 高木 慎平  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 中嶋 真也  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 北川 聡一郎  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 田中 浩之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 上脇 聡  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 井口 猶二

- (56)参考文献 特開2007-011257(JP,A)  
特開2003-231744(JP,A)  
特開2005-215271(JP,A)  
特開2004-309746(JP,A)  
特開2006-133348(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087