

(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2010-39173

(P2010-39173A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| G03G 9/087 (2006.01) | G03G 9/08 381 | 2H005 |
| G03G 9/08 (2006.01) | G03G 9/08 331 | |
| G03G 9/09 (2006.01) | G03G 9/08 341 | |
| | G03G 9/08 361 | |
| | G03G 9/08 384 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 39 頁) | | |

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-201675 (P2008-201675) | (71) 出願人 | 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 |
| (22) 出願日 | 平成20年8月5日(2008.8.5) | (74) 代理人 | 100116713 弁理士 酒井 正己 |
| | | (74) 代理人 | 100078994 弁理士 小松 秀岳 |
| | | (74) 代理人 | 100094709 弁理士 加々美 紀雄 |
| | | (72) 発明者 | 渡邊 真弘 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 |
| | | (72) 発明者 | 若松 慎一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、現像剤、トナー入り容器、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂を使用した水系造粒によって得られるトナーであって、優れた色再現性を有するトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する油相を水系媒体中で懸濁、造粒するトナーにおいて、該トナーが酸価が20 mg KOH / g 以上50 mg KOH / g 以下、アミン価が1以上50以下を有するポリエステル誘導体である高分子分散剤を有し、該結着樹脂が、ジオール成分と酸成分とからなり、該ジオール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50モル%以上含有し、水酸基価が25 mg KOH / g 以上45 mg KOH / g 以下、酸価が15 mg KOH / g 以上25 mg KOH / g 以下であるポリエステル樹脂を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する油相を水系媒体中で懸濁、造粒するトナーにおいて、該トナーが、酸価が 20 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下、アミン価が 1 以上 50 以下を有するポリエステル誘導体である高分子分散剤を有し、該結着樹脂が、ジオール成分と酸成分とからなり、該ジオール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を 50 モル % 以上含有し、水酸基価が 25 mg KOH / g 以上 45 mg KOH / g 以下、酸価が 15 mg KOH / g 以上 25 mg KOH / g 以下であるポリエステル樹脂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】

前記高分子分散剤を、前記着色剤に対して 5 質量 % 以上 45 質量 % 以下の割合で含有してな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】

前記高分子分散剤の融点 (A) と前記結着樹脂の Tg (B) が下記式を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

$$B - 15 () \quad A () \quad B + 30 ()$$

【請求項 4】

前記着色剤をトナー中に 3 質量 % 以上 15 質量 % 以下の割合で含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記着色剤がイエロー顔料であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

前記イエロー顔料が、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 185 の少なくともいずれかを含有することを特徴とする請求項 5 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

前記着色剤がマゼンタ顔料であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

前記マゼンタ顔料が、Pigment Red 184、Pigment Red 269、Pigment Red 122、Pigment Violet 19 の少なくともいずれかを含有することを特徴とする請求項 7 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】

前記マゼンタ顔料が Pigment Red 269 と Pigment Red 122 を含有し、Pigment Red 269 と Pigment Red 122 の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5 であることを特徴とする請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】

前記マゼンタ顔料が Pigment Red 269 と Pigment Violet 19 を含有し、Pigment Red 269 と Pigment Violet 19 の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5 であることを特徴とする請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】

前記マゼンタ顔料が Pigment Red 269 とキナクリドン顔料を含有し、Pigment Red 269 とキナクリドン顔料の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5 であり、キナクリドン顔料は Pigment Red 122 と Pigment Violet 19 を含有し Pigment Red 122 と Pigment Violet 19 の含有率が質量比で 90 : 10 ~ 10 : 90 であることを特徴とする請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】

前記着色剤がシアン顔料であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記シアン顔料が、銅フタロシアニンであるPigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、及びハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンの少なくともいずれかを含有することを特徴とする請求項 12 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】

前記ハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンが水酸化アルミニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項 13 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】

前記シアン顔料が、銅フタロシアニンとハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンを含有し、銅フタロシアニンとハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンの含有比率が質量比で 50 : 50 ~ 90 : 10であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 16】

前記トナーは、前記ポリエステル樹脂、前記高分子分散剤で分散された着色剤と共に活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を溶媒に溶解させた油相を、水系媒体中で懸濁し、乳化分散液とし、前記乳化分散液中で前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を架橋反応及び/又は伸長反応させて造粒されていることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 17】

電子写真方式の画像形成に用いる現像剤において、前記現像剤は、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを有することを特徴とする現像剤。

20

【請求項 18】

電子写真方式の画像形成に用いる現像剤を収納するトナー入り容器において、前記トナー入り容器は、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されていることを特徴とするトナー入り容器。

【請求項 19】

静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体表面を帯電させる帯電装置と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光装置と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像装置と、前記可視像を記録媒体に転写する転写装置と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着装置とを少なくとも有する画像形成装置において、前記トナーが、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置。

30

【請求項 20】

少なくとも、静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像装置とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、前記トナーが、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 21】

静電潜像担持体表面を帯電させる帯電工程と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法において、前記トナーが、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー、現像剤、トナー入り容器、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法がある。

【0003】

粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級することによりトナーを製造している。

粉砕法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、広範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径5 μm 以下、特に3 μm 以下の微粉と20 μm 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉砕法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。また、トナーに添加した着色剤が、得られたトナー表面に露出してしまうため、トナー表面の帯電が不均一となって、トナーの帯電分布を拡げ、現像特性が低下するという問題がある。従って、これらの問題のため、混練粉砕法では、高性能化の要求に対し充分対応できないのが現状である。

【0004】

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行なわれている。

【0005】

しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。

【0006】

また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。さらに、トナーの作製と同時に樹脂の重合を行なうため、従来トナーに用いていた材料を使用できない場合が多い。従来材料を使用して重合を行なうことができるものでも、樹脂や着色剤などの添加剤の影響を受けて粒径のコントロールが十分にできない場合があり、この方法には材料選択の自由度が小さいといった問題がある。特に問題となるのは、従来混練粉砕法で優れた定着性能やカラー適性を発現していたポリエステル樹脂が基本的に使用できず、そのため、小型化、高速化、カラー化などに充分対応することができない点である。このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許文献1参照）。

【0007】

しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れ不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくな

10

20

30

40

50

ってしまう。また、トナー表面に着色剤成分をほとんど露出しない乳化重合法でも、着色剤が凝集し易いために、着色剤をトナー中に均一に添加、分散することが難しく、トナーにより着色剤の入り方に差が生じるため、帯電の不均一性を生じ、長期間使用した場合の安定性が低下するという問題もある。また、カラー出力の場合、現像性や転写性のわずかな悪化がカラーバランスや階調性の悪化を引き起こし問題となる。さらに、トナー中の着色剤は一般に、親水性であって樹脂と相溶しないため、その界面で透過光を乱反射し、OHPなどの透過性を阻害する。従って、着色剤の分散が悪いとOHPでの透過性が悪化するという問題もある。

【0008】

特許文献2には、結着樹脂を可溶化する第1の有機溶媒中に脂肪酸で表面処理された顔料及び顔料分散剤を溶解及び/又は分散して顔料分散液を調製する工程と、結着樹脂を可溶化する第2の有機溶媒中に結着樹脂及び前記顔料分散液を混合して油性成分を調製する工程と、水性媒体中に該油性成分を懸濁させ微粒化する工程と、得られた懸濁物から溶媒を除去することにより得られたトナーが開示されている。しかし、脂肪酸は、トナーの帯電性をコントロールするアミノ基を有するものでない。

10

【0009】

特許文献3に顔料分散剤としてポリマー分散剤を使用した例がある。特許文献3はポリマー分散剤の酸価、及びアミン価を規定することで、オフセット性、帯電性、保存性に優れ、かつ良好な発色性、OHP透過性を有するトナーが開示されている。しかし、水系で懸濁、造粒しトナーを作製する場合、ポリマー分散剤の酸価、アミン価を規定するのみでは十分ではなく、トナー作製中に顔料の凝集が起こり、トナーの発色性、トナーを定着した後の透明性が悪化する。

20

【0010】

また、特許文献3は顔料分散助剤として顔料誘導体であるシナジストを添加している。シナジストは、顔料に極性基を導入することで顔料分散剤との相互作用を良好にし、顔料分散性を向上することが出来る。しかし、水系でトナーを作る、いわゆるケミカルトナーにシナジストを用いた場合、顔料がトナー表面に移行する、又は顔料がトナー作製中に水相へ抜けるといった問題が生じる。これらの理由は定かではないが、一般的にシナジストは顔料の表面に吸着すると考えられており、シナジストは顔料に極性基を導入することで顔料分散剤との相互作用を強くすると考えられている。シナジストの極性基は一般的に親水性を持っていると考えられるため、トナー作製中に顔料がトナー表面へ以降、又は水相への抜けが生じると考えられる。これらの現象が起こると、着色力、彩度の低下、及び/または定着特性の悪化、さらには顔料の他部材への汚染を引き起こす。

30

【0011】

さらに、特に、カラー出力機では、定着器のオイル供給装置を不要とし、トナーの中にオイルの代わりにする離型剤を添加するオイルレスのトナーが常識となっているが、離型剤は、着色剤ほど微粒化できないため、さらに均一に添加、分散することが難しく、離型剤の分散が悪いと帯電性、現像性、保存性、OHP透過性を阻害するという問題もある。

【0012】

銅フタロシアニン顔料は、鮮やかな青色の色調と優れた諸堅牢性をもった優れた顔料の一つであり、従来よりプロセス印刷の三原色の一つとして使用されている。しかしながら、刷版を用いる従来の印刷方式に加えて、電子写真記録方式、インキジェット記録方式、熱転写記録方式を始め、種々の画像記録方式において着色剤として顔料の使用が拡大している。これらの記録方式では、画像の形成に際し、より優れた色再現性を実現するために、シアン色の銅フタロシアニン顔料に代えて、青緑色の色調をもつ顔料及びそれを使用した鮮明で透明な画像記録剤の要求が高まっている。また、社団法人日本印刷学会、及び社団法人日本印刷産業機械工業会、更にISO/TC130国内委員会で制定されたISO/Japan Colorがある(非特許文献1)。これには、標準インキ、標準用紙を用いた色が制定されている。標準用紙の中でもっとも色再現領域が広いアート紙上でのシアン色の色は通常銅フタロシアニン単独で再現することは困難であり、通常塩素化銅フタロシアニン顔

40

50

料を混合して使用される。

【0013】

青緑色の顔料は、一般的には銅フタロシアニン顔料と塩素化銅フタロシアニン顔料との混合により調製されている。この混合顔料の改良タイプとして特許文献4には、高塩素化銅フタロシアニン顔料と低塩素化銅フタロシアニン顔料とから得られる固溶体顔料（青緑色）が記載されている。又、特許文献5には、銅フタロシアニンの合成段階で、銅フタロシアニンに結合する塩素原子数を調整した中塩素化銅フタロシアニン顔料（青緑色）が記載されている。

しかし、塩素化銅フタロシアニン顔料は顔料中に塩素を含んでおり、近年の脱ハロゲンに対応することが出来ない。

10

【0014】

また、特許文献6に銅フタロシアニンとアルミニウムフタロシアニンの混合により塩素化銅フタロシアニン顔料を使用しない例が記載されている。

静電荷像現像用トナーに適用した場合、シアン色の青緑化は達成できるが、単純に2種の顔料を混合しただけでは、彩度が悪化し銅フタロシアニン顔料単独で使用したときと比較し、色再現領域が大幅に減少する。また、銅フタロシアニンとアルミニウムフタロシアニンの顔料製造過程で混合し、彩度の悪化を抑える工夫もされているが、水系造粒法でトナーを得る方法に適用しても十分な色再現領域が得られず、また着色力も十分得られない。

以上のように、高性能化の要求に充分に対応できる電子写真用トナーは、いまだ得られていない。

20

【特許文献1】特許第2537503号公報

【特許文献2】特開2001-66827号公報

【特許文献3】特許第3661422号公報

【特許文献4】特開平5-263006号公報

【特許文献5】特開平9-68607号公報

【特許文献6】特開2001-89682号公報

【非特許文献1】ISO/Japan Color オフセット枚様印刷色標準 Japan Color色再現印刷2001 解説書（社団法人 日本印刷学会・ISO/TC130国内委員会発行）

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、本発明の目的は、結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂を使用した水系造粒によって得られるトナーであって、優れた色再現性を有するトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂を使用した水系造粒によって得られるトナーであって、前記ポリエステル樹脂が構成モノマーとしてプロピレンオキサイドを付加したビスフェノールを有し、特定の水酸基価と酸化を有するポリエステル樹脂であり、特定の酸価、及びアミン価を持った高分子分散剤を使用することにより優れた色再現性を有するトナーとすることができることを見出し本発明に至った。

40

即ち、本発明は下記の構成よりなる。

【0017】

(1) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する油相を水系媒体中で懸濁、造粒するトナーにおいて、該トナーが、酸価が20mg KOH/g以上50mg KOH/g以下、アミン価が1以上50以下を有するポリエステル誘導体である高分子分散剤を有し、該結着樹脂が、ジオール成分と酸成分とからなり、該ジオール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50モル%以上含有し、水酸基価が25mg KOH/g以上45

50

mg KOH / g 以下、酸価が 15 mg KOH / g 以上 25 mg KOH / g 以下であるポリエステル樹脂を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 前記高分子分散剤を、前記着色剤に対して 5 質量% 以上 45 質量% 以下の割合で含有してなることを特徴とする前記(1)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0018】

(3) 前記高分子分散剤の融点(A)と前記結着樹脂のTg(B)が下記式を満たすことを特徴とする前記(1)または(2)に記載の静電荷像現像用トナー。

$$B - 15 () \quad A () \quad B + 30 ()$$

(4) 前記着色剤をトナー中に 3 質量% 以上 15 質量% 以下の割合で含有してなることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

10

【0019】

(5) 前記着色剤がイエロー顔料であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記イエロー顔料が、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 185の少なくともいずれかを含有することを特徴とする前記(5)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0020】

(7) 前記着色剤がマゼンタ顔料であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 前記マゼンタ顔料が、Pigment Red 184、Pigment Red 269、Pigment Red 122、Pigment Violet 19の少なくともいずれかを含有することを特徴とする前記(7)に記載の静電荷像現像用トナー。

20

(9) 前記マゼンタ顔料がPigment Red 269とPigment Red 122を含有し、Pigment Red 269とPigment Red 122の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5であることを特徴とする前記(8)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0021】

(10) 前記マゼンタ顔料がPigment Red 269とPigment Violet 19を含有し、Pigment Red 269とPigment Violet 19の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5であることを特徴とする前記(8)に記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 前記マゼンタ顔料がPigment Red 269とキナクリドン顔料を含有し、Pigment Red 269とキナクリドン顔料の含有率が質量比で 80 : 20 ~ 95 : 5であり、キナクリドン顔料はPigment Red 122とPigment Violet 19を含有しPigment Red 122とPigment Violet 19の含有率が質量比で 90 : 10 ~ 10 : 90であることを特徴とする前記(8)に記載の静電荷像現像用トナー。

30

【0022】

(12) 前記着色剤がシアン顔料であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 前記シアン顔料が、銅フタロシアニンであるPigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、及びハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンの少なくともいずれかを含有することを特徴とする前記(12)に記載の静電荷像現像用トナー。

40

(14) 前記ハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンが水酸化アルミニウムフタロシアニンであることを特徴とする前記(13)に記載の静電荷像現像用トナー。

(15) 前記シアン顔料が、銅フタロシアニンとハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンを含有し、銅フタロシアニンとハロゲンフリーアルミニウムフタロシアニンの含有比率が質量比で 50 : 50 ~ 90 : 10であることを特徴とする前記(13)又は(14)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】

(16) 前記トナーは、前記ポリエステル樹脂、前記高分子分散剤で分散された着色剤と共に活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を溶媒に溶解させた油相を、

50

水系媒体中で懸濁し、乳化分散液とし、前記乳化分散液中で前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を架橋反応及び/又は伸長反応させて造粒されていることを特徴とする前記(1)~(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(17) 電子写真方式の画像形成に用いる現像剤において、前記現像剤は、前記(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを有することを特徴とする現像剤。

【0024】

(18) 電子写真方式の画像形成に用いる現像剤を収納するトナー入り容器において、前記トナー入り容器は、前記(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されていることを特徴とするトナー入り容器。

(19) 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体表面を帯電させる帯電装置と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光装置と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像装置と、前記可視像を記録媒体に転写する転写装置と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着装置とを少なくとも有する画像形成装置において、前記トナーが、(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置。

【0025】

(20) 少なくとも、静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像装置とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、前記トナーが、前記(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

(21) 静電潜像担持体表面を帯電させる帯電工程と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法において、前記トナーが、前記(1)~(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【0026】

以下の詳細かつ具体的な説明からよく理解されるように、この発明によれば、結着樹脂が、ジオール成分と酸成分からなり、該ジオール成分としてビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を一定以上含有し、特定の水酸基価と酸価とを有するポリエステル樹脂であり、且つ一定の酸価とアミン価を持つポリエステル誘導体である高分子分散剤を組み合わせることで、特定のイエロー、マゼンタ、シアン顔料の分散性、顔料分散の安定性が向上し、Japan Color色の再現性が向上するとともに、粒子作製の効率があがるだけでなく、顔料分散剤を使用した際に弊害となる帯電性悪化、及びトナーの保存性が良化することができる。これにより樹脂の選択性が広く、かつ、ワックス等の他の添加剤を加えることによる顔料分散系の崩壊を防ぐことができ、また、同時にトナー構成樹脂を可溶させる有機溶媒中に樹脂および着色剤を溶解または分散させた油相成分を水性媒体中に分散させて、粒子を造粒することで、着色剤と油相成分および着色剤と水性媒体の親和性の差異によって、着色剤微粒子がトナー粒子内に均一に分散してトナー表面の着色剤露出量が低減されるという極めて優れた効果が発揮される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

次に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する油相を水系媒体中で懸濁、造粒するトナーにおいて、該トナーが、酸価が20mg KOH/g以上50mg KOH/g以下、アミン価が1以上50以下を有するポリエステル誘導体である高分子分散剤を有し、該結着樹脂が、ジオール成分と酸成分とからなり、該ジオール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50mol%以上含有し、水酸基価が25mg KOH/g以上45mg KOH/g以下、酸価が15mg KOH/g以上25

10

20

30

40

50

mg KOH / g 以下であるポリエステル樹脂を有する。着色剤は高分子分散剤で分散した後、油相に含有させることが好ましい。

【0028】

本発明のトナーは、イエロー、マゼンタ、シアン顔料等の着色剤の分散に特定のモノマーを含有するポリエステル樹脂と所定の酸価、アミン価を持つポリエステル誘導体である高分子分散剤を組み合わせるにより優れた着色力、Japan Color色を十分な彩度を持ったトナーを提供することが出来る。

高分子分散剤のアミン価が高すぎる場合、トナーの帯電特性に悪影響を及ぼす。高分子分散剤のアミン価付与成分がトナーの帯電特性に影響を与えていると考えられ、特に負帯電性トナーに対して影響が大きい。これより、顔料分散性と帯電特性より適度なアミン価を持つことが必要である。本発明においては、高分子分散剤のアミン価は1以上50以下であり、10以上35以下が好ましい。

アミン価の調整としては、1～3級アミンを有するジオール化合物を用いて調整を行う。このような化合物としてはN,N-ビス-2-ヒドロキシプロピルアニリン、N,N'-ビスヒドロキシイソプロピル-2-メチルピペラジンがある。

【0029】

高分子分散剤の酸価については、50 mg KOH / g を超えた場合、後述の活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応する際に阻害する場合がある。活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体は、架橋又は伸長剤として活性水素基を有する化合物を使用する。活性水素基を有する化合物は塩基性の物質であり、高分子分散剤の酸価が高い場合、架橋又は伸長剤が高分子分散剤の酸性基と結合し、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体との反応を阻害する。これによりトナーの定着特性、特にホットオフセット性の悪化が見られる。また、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体が低分子量成分を有する場合、トナーの保存性の悪化が生じる。また、高分子分散剤の酸価が20 mg KOH / g より低い場合、結着樹脂との相溶性が不十分となりトナー中の顔料分散性の悪化が見られる。したがって、本発明においては、高分子分散剤の酸価は、20 mg KOH / g 以上50 mg KOH / g 以下であり、20 mg KOH / g 以上37 mg KOH / g 以下が好ましい。

【0030】

高分子分散剤は特定の酸価とアミン価を有するポリエステル誘導体であり、骨格となるポリエステルは前記ポリエステルと同様のモノマーが使用できる。顔料と親和性を持たせるために、エポキシ基を有するモノマーとの組合せが好ましい。この場合、触媒として3級アミンを使用することが好ましい。更に酸価の調整としては、ポリエステルとエポキシ基を有するモノマーとの反応が終了した後に、1級アミンを添加し、酸価の調整が可能である。即ち、顔料分散を良くするためには酸価をある程度高くする必要がある。

【0031】

さらに、高分子分散剤は、上述した特性を満たすためにトナー中の含有量を最適にする必要がある。高分子分散剤のトナー中の含有量が少ない場合は顔料分散性の悪化を及ぼし、トナー中の含有量が多い場合は、上述した保存性、帯電特性、定着特性の悪化が現れる。

トナー中の高分子分散剤の含有量は、着色剤に対して5質量%以上45質量%以下が好ましい。

【0032】

前記ポリエステル樹脂は顔料の分散性の観点より、ビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物をポリエステル樹脂を重合するときに用いるジオール成分に対して50モル%以上含有することが好ましい。更に好ましいのは70モル%以上、更に好ましいのは80モル%以上である。ジオール成分としてプロピレンオキサイド付加物が一定以上含有したポリエステル樹脂と所定の酸価、アミン価を有するポリエステル誘導体である高分子分散剤を組み合わせたときに顔料分散性が優れ、またトナーの色再現性が向上する。この理由は定かでないが、恐らくポリエステル樹脂と高分子分散剤の親和性が高まり顔料を安定

10

20

30

40

50

化すると考えられる。

【0033】

ビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物以外のアルコール類、及び酸類は、ポリエステル樹脂のガラス転移点、分子量、軟化点等を考慮して任意に選択できる。水酸基価、酸価は3価以上のアルコール、酸を添加することで任意に調整が出来る。

ビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物以外のジオール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。なお、アルキレングリコールの炭素数は、2～12であることが好ましい。これらの中でも、炭素数が2～12であるアルキレングリコール又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物と炭素数が2～12のアルキレングリコールの混合物が特に好ましい。

10

20

【0034】

また、三価以上のアルコールも使用が出来る、三価以上のアルコールとしては、三価以上の脂肪族アルコール、三価以上のポリフェノール類、三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物等を用いることができる。三価以上の脂肪族アルコールの具体例としては、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、ソルビトール等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類の具体例としては、トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物の具体例としては、三価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等が挙げられる。

30

【0035】

酸成分としてはポリカルボン酸が挙げられる。ポリカルボン酸は、目的に応じて適宜選択することができ、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物等を用いることができるが、ジカルボン酸又はジカルボン酸と少量の三価以上のポリカルボン酸の混合物が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

ジカルボン酸の具体例としては、二価のアルカン酸、二価のアルケン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。二価のアルカン酸の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。二価のアルケン酸の炭素数は、4～20であることが好ましく、具体的には、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の炭素数は、8～20であることが好ましく、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、炭素数が4～20の二価のアルケン酸又は炭素数が8～20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

40

【0036】

三価以上のカルボン酸としては、三価以上の芳香族カルボン酸等を用いることができる。三価以上の芳香族カルボン酸の炭素数は、9～20であることが好ましく、具体的には、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸及びジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物のいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステルを用いることもできる。低級アルキルエステルの具体例としては、メチルエステル、エチルエステル

50

、イソプロピルエステル等が挙げられる。

【0037】

ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸を混合して用いる場合、ジカルボン酸に対する三価以上のカルボン酸の質量比は、0.01～10%であることが好ましく、0.01～1%がより好ましい。

ポリオールとポリカルボン酸を重縮合させる際の混合比は、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対するポリオールの水酸基の当量比は、通常、1～2であることが好ましく、1～1.5がより好ましく、1.02～1.3が特に好ましい。

【0038】

着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用できるが、特に特定のシアン顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料を用いた際に、分散性、顔料分散の安定性が向上し、Japan Color色の再現性が向上するとともに、粒子作製の効率があがるだけでなく、顔料分散剤を使用した際に弊害となる帯電性悪化、及びトナーの保存性が良化することができる。

【0039】

本発明に関わるシアン顔料は次の物が使用できる。銅フタロシアニン顔料としてはPigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4を単独、若しくは併用して用いることが好ましく、また耐光性、水系造粒で作製されるトナーに関しては、トナー製造中に水相への抜けが起こらないPigment Blue 15:3がもっとも好ましい。

本発明に関わるアルミニウムフタロシアニンはハロゲンフリー、及び水酸化アルミニウムフタロシアニンがもっとも好ましい。ハロゲン含有アルミニウムフタロシアニン顔料は、耐光性が良いが、近年のハロゲンフリーには対応できず、また水酸化アルミニウムにすることでハロゲン含有アルミニウムフタロシアニンと同程度の耐光性、色再現性が得られることから水酸化アルミニウムフタロシアニンが好ましい。

【0040】

銅フタロシアニンと水酸化アルミニウムフタロシアニンを含有し、質量比は50：50～90：10であることが好ましい。

特に、銅フタロシアニンと水酸化アルミニウムフタロシアニンのトナー中への含有量の質量比率が、銅フタロシアニン：水酸化アルミニウムフタロシアニン＝50：50～90：10の範囲を満足するように配合することで上記の如きトナーの諸特性が大幅に改善され、更にJapanColorマゼンタ色（アート紙）を普通紙で再現することが可能となる。

【0041】

銅フタロシアニン顔料とアルミニウムフタロシアニン顔料はトナー粒子作製中に混合して用いることも出来るが、それぞれの顔料の特性を十分に引き出すためには、顔料製造過程で混合することが望ましい。顔料製造過程、特にソルベントソルトミリングで混合することがそれぞれの顔料の特性を引き出すため、また顔料製造中のコンタミネーションを防止する観点から望ましい工程である。

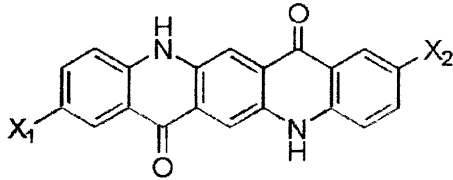
【0042】

本発明に係るマゼンタ顔料は次の物が使用できる。モノアゾ顔料としては、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 31、C.I.Pigment Red 146、C.I.Pigment Red 147、C.I.Pigment Red 150、C.I.Pigment Red 176、C.I.Pigment Red 184、又はC.I.Pigment Red 269（それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による）を単独、もしくは併用して用いることが好ましく、C.I.Pigment Red 184、Pigment Red 269がより好ましい。またPigment Red 269がトナー粒子中での分散性やトナーの色調や帯電性等の観点からさらに好ましい。

【0043】

本発明に係る前記モノアゾ顔料は、下記式で示されるキナクリドン顔料と併用することは非常に好ましい実施形態の一つである。

【化 1】



[X_1 、及び X_2 は、水素原子又はハロゲン原子、或いはアルキル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

上記式で示されるキナクリドン顔料としては、C.I. Pigment Red 122、Pigment Violet 19が挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

10

【 0 0 4 4 】

特に、モノアゾ顔料とキナクリドン顔料のトナー中への含有量の質量比率が、キナクリドン顔料：モノアゾ顔料 = 20 : 80 ~ 5 : 95 の範囲を満足するように配合することで上記の如きトナーの諸特性が大幅に改善され、更にJapan Color 2001マゼンタ色(アート紙)を普通紙で再現することが可能となる。

モノアゾ顔料とキナクリドン顔料のトナー中への含有量の質量比率が、キナクリドン顔料：モノアゾ顔料 = 20 : 80 ~ 5 : 95 であり、キナクリドン顔料がPigment Red 122とPigment Violet 19を含有し、Pigment Red 122とPigment Violet 19の含有率が質量比で90 : 10 ~ 10 : 90であることがさらに好ましい。Pigment Red 122は彩度、色相がマゼンタ顔料として最適であるが、着色力が弱い。Pigment Violet 19は着色力が高いが、彩度がPigment Red 122と比べると劣る。これより、Pigment Red 122とPigment Violet 19を組み合わせることで、優れた着色力、彩度が達成できる。これは、Pigment Red 122とPigment Violet 19が同じキナクリドン顔料であるためと考えられる。

20

【 0 0 4 5 】

本発明に関わるイエロー顔料としては、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 185を単独、もしくは併用して用いることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

次に、本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法について述べる。本発明の静電潜像現像用トナーは、前記ポリエステル樹脂、前記高分子分散剤で分散された着色剤と共に活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を溶媒に溶解させた油相を、水系媒体中で懸濁し、乳化分散液とし、前記乳化分散液中で前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を架橋反応及び/又は伸長反応させて造粒されることが好ましい。トナー成分である着色剤が、予め高分子分散剤によって分散されていれば、特に制限はない。

30

【 0 0 4 7 】

本発明においては、油相を調整する前に、着色剤を予め高分子分散剤によって分散させた着色剤分散液を作製し、これを結着樹脂等と混合することが好ましい。着色剤分散液の作製に際しては、まず、高分子分散剤を着色剤に付着させる。着色剤の付着は、通常の手振り攪拌装置を使用して行う。具体的には、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した適当な容器に色材、高分子分散剤を投入し、この容器を好ましい温度範囲、例えば20 ~ 160 の温度範囲に保ち、攪拌する方法が使用でき、粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。これらの攪拌装置により、着色剤の凝集を解き、着色剤の平均粒径が0.5 μm 程度以下、好ましくは0.3 μm 程度以下になるまで、着色剤を分散させ、攪拌負荷をかけて高分子分散剤を着色剤に付着させる。これを、溶剤で希釈して、着色剤分散液とするのである。

40

【 0 0 4 8 】

また、本発明においては、着色剤分散液と結着樹脂等とを混合する際に、着色剤が凝集

50

しないように、高速剪断等により再度分散させておくのが好ましい。分散は、各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトラタックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の高速剪断機構を備えた分散機により行うことができる。油相液調整の際に、油相液中、 $1\ \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 程度以下にまで、着色剤を分散しておくことが好ましい。

【0049】

油相に含有させる前記結着樹脂の重量平均分子量は、 $1000\sim30000$ であることが好ましく、 $1500\sim15000$ がより好ましい。重量平均分子量が、 1000 未満であると、耐熱保存性が低下することがある。このため、重量平均分子量が 1000 未満である成分の含有量は、 $8\sim28$ 質量%であることが好ましい。一方、重量平均分子量が 30000 を超えると、低温定着性が低下することがある。

10

前記結着樹脂のガラス転移温度は、通常、 $30\sim70$ であり、 $35\sim60$ がより好ましく、 $35\sim55$ がさらに好ましい。ガラス転移温度が 30 未満であると、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、 70 を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0050】

前記結着樹脂の水酸基価は、 $25\ \text{mg KOH/g}$ 以上 $45\ \text{mg KOH/g}$ 以下が好ましく、 $30\sim40\ \text{mg KOH/g}$ がより好ましい。水酸基価が、 $25\ \text{mg KOH/g}$ 未満であると、顔料分散性、及び結着樹脂のガラス転移点と重量平均分子量の両立しにくくなることがある。水酸基価が $45\ \text{mg KOH/g}$ より大きい場合は、顔料分散性の悪化が発生する。

20

前記結着樹脂の酸価は、 $15\ \text{mg KOH/g}$ 以上 $25\ \text{mg KOH/g}$ 以下であることが好ましく、 $15\sim23\ \text{mg KOH/g}$ がより好ましい。トナー材料溶解液である油相を水系媒体中に分散する場合に粒子を形成しやすくなる。さらに、顔料分散性に優れる。

【0051】

高分子分散剤の使用量は顔料に対して、 5 質量%以上 45 質量%以下が好ましい。顔料分散の観点からは 10 質量%以上 45 質量%以下が好ましく、トナーの帯電特性、高温放置安定性の観点からは 10 質量%以上 35 質量%がより好ましい。

高分子分散剤の融点としては、トナーの高温放置時の保存性の観点からトナーに使用する結着樹脂の T_g ()以上が好ましいが、顔料分散性を考慮すると結着樹脂の $T_g - 15$ ()以上、 $T_g + 30$ ()以下が好ましい。より好ましいのは $T_g \pm 0$ ()以上 $T_g + 30$ ()以下である。

30

【0052】

水系媒体は、公知のものの中から適宜選択することができる。具体的には、水、水と混和可能な溶媒、これらの混合物等が挙げられるが、これらの中でも、水が特に好ましい。水と混和可能な溶媒としては、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セロソルブ類、低級ケトン類等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。低級ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

40

【0053】

本発明において、少なくとも結着樹脂と着色剤を含むトナー材料を含有する油相は、トナー材料が溶媒に溶解又は分散されていることが好ましい。溶媒は、有機溶媒を含有することが好ましい。なお、有機溶媒は、トナーの母粒子を形成する際又はトナーの母粒子を形成した後除去することが好ましい。

有機溶媒は、目的に応じて適宜選択することができるが、除去が容易であることから、沸点が 150 未満であることが好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、 $1,2$ -ジクロロエタン、 $1,1,2$ -トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。中

50

でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0054】

有機溶媒の使用量は、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100質量部に対して、40～300質量部であることが好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部がさらに好ましい。

【0055】

トナー材料は、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有し、活性水素基を有する化合物及び活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体をさらに含有することが好ましく、必要に応じて、離型剤、帯電制御剤等のその他の成分をさらに含有してもよい。

10

【0056】

トナー材料を含有する油相における着色剤と有機溶媒の混合割合は、目的に応じて適宜選択することができ、5:95～50:50であることが好ましい。着色剤の配合量がこの範囲より少なくなると、トナーの製造時に有機溶媒の量が多くなり、トナーの製造効率が低下することがあり、この範囲より多くなると、顔料の分散が不十分となることがある。

【0057】

トナー中の着色剤の含有量は、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、3～15質量%であり、5～12質量%が好ましい。着色剤の含有量が、3質量%未満であると、トナーの着色力が低下し、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起り、着色力の低下及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

20

トナー中の着色剤の含有量は、着色剤が固有の金属元素を含む場合、蛍光X線で求めることが出来る。この場合、通常定量分析と同様にトナー構成成分中に着色剤をある一定量混合し、これを検量線とすることで定量が可能である。固有の金属元素を有しない着色剤の場合も同様に通常定量分析と同様な手段が使用可能である。例えば、着色剤が溶解可能な溶媒でトナーを溶解し、高速液体クロマトグラフィーで定量が可能である。また、この場合予めトナー構成成分中にある一定量着色剤を混合し検量線を作成しておくことで定量が可能である。

30

【0058】

トナー材料を含有する油相を用いて水系媒体中でトナー材料を乳化又は分散させる際には、攪拌しながらトナー材料を含有する油相を水系媒体中に分散させることが好ましい。

分散には、公知の分散機等を適宜用いることができる。分散機の実例としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機等が挙げられる。中でも、分散体(油滴)の粒子径を2～20 μm に制御することができることから、高速せん断式分散機が好ましい。

高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。回転数は、1000～30000rpmであることが好ましく、5000～20000rpmがより好ましい。分散時間は、バッチ方式の場合は、0.1～5分であることが好ましく、分散温度は、加圧下において、0～150であることが好ましく、40～98がより好ましい。なお、一般に、分散温度が高温である方が分散は容易である。

40

【0059】

トナーの母粒子を形成する方法は、公知の方法の中から適宜選択することができる。具体的には、溶解懸濁法を用いてトナーの母粒子を形成する方法、結着樹脂を生成しながら、トナーの母粒子を形成する方法等が挙げられるが、これらの中でも、結着樹脂を生成しながら、トナーの母粒子を形成する方法が好ましい。ここで、結着樹脂とは、紙等の記録媒体に対する接着性を有する基材である。

結着樹脂を生成しながら、トナーの母粒子を形成する方法は、トナー材料が活性水素基

50

を有する化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を含有し、水系媒体中で、活性水素基を有する化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させることにより結着樹脂を生成しながら、トナーの母粒子を形成する方法である。

このようにして得られるトナーは、必要に応じて適宜選択される離型剤、帯電制御剤等のその他の成分をさらに含有してもよい。

【0060】

活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体は、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂等が好適に用いられる。

活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂は、活性水素基に対する反応性を有する重合体としてのイソシアネート基を有するポリエステルが好ましい。なお、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂と活性水素基を有する化合物を反応させる際にアルコール類を添加することにより、ウレタン結合を形成してもよい。このようにして生成するウレア結合に対するウレタン結合のモル比（イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーが有するウレタン結合と区別するため）は、0～9であることが好ましく、1/4～4であることがより好ましく、2/3～7/3が特に好ましい。この比が9より大きいと、耐ホットオフセット性が低下することがある。

【0061】

活性水素基を有する化合物は、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体が水系媒体中で伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

活性水素基の具体例としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等が挙げられる。なお、活性水素基は、単独であってもよいし、二種以上の混合物であってもよい。

【0062】

活性水素基を有する化合物は、目的に応じて適宜選択することができるが、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体がイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーである場合には、ポリエステルプレポリマーと伸長反応、架橋反応等により高分子量化できることから、アミン類が好適である。

アミン類は、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的には、ジアミン、三価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプトン、アミノ酸及びこれらのアミノ基をブロックしたもの等が挙げられるが、ジアミン及びジアミンと少量の三価以上のアミンの混合物が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0063】

ジアミンとしては、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられる。芳香族ジアミンの具体例としては、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。脂環式ジアミンの具体例としては、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等が挙げられる。脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。三価以上のアミンの具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等が挙げられる。アミノアルコールの具体例としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。アミノメルカプトンの具体例としては、アミノエチルメルカプトン、アミノプロピルメルカプトン等が挙げられる。アミノ酸の具体例としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。アミノ基をブロックしたものの具体例としては、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物等が挙げられる。

【0064】

なお、活性水素基を有する化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体の伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いることができる。反

10

20

30

40

50

応停止剤を用いると、接着性基材の分子量等を所望の範囲に制御することができる。反応停止剤の具体例としては、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等のモノアミン及びこれらのアミノ基をブロックしたケチミン化合物等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

アミン類のアミノ基の当量に対するポリエステルプレポリマーのイソシアネート基の当量の比は、 $1/3 \sim 3$ であることが好ましく、 $1/2 \sim 2$ がより好ましく、 $2/3 \sim 1.5$ が特に好ましい。この比が、 $1/3$ 未満であると、低温定着性が低下することがあり、 3 を超えると、ウレア変性ポリエステル系樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が低下することがある。

10

【 0 0 6 6 】

活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体（以下「プレポリマー」と称することがある）は、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びこれらの誘導体等が挙げられる。中でも、熔融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

プレポリマーが有する活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、イソシアネート基、エポキシ基、カルボンキシル基、化学構造式



で示される官能基等が挙げられるが、中でも、イソシアネート基が好ましい。プレポリマーは、このような官能基の一つを有してもよいし、二種以上を有してもよい。

20

【 0 0 6 7 】

プレポリマーとしては、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に、定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構の無い場合でも良好な離型性及び定着性を確保できることから、ウレア結合を生成することが可能なイソシアネート基等を有するポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

イソシアネート基を含有するポリエステルプレポリマーは、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、ポリオールとポリカルボン酸を重縮合することにより得られる活性水素基を有するポリエステル樹脂と、ポリイソシアネートの反応生成物等が挙げられる。

30

【 0 0 6 8 】

ポリオールは、目的に応じて適宜選択することができ、ジオール、三価以上のアルコール、ジオールと三価以上のアルコールの混合物等を用いることができるが、ジオール又はジオールと少量の三価以上のアルコールの混合物が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。なお、アルキレングリコールの炭素数は、 $2 \sim 12$ であることが好ましい。これらの中でも、炭素数が $2 \sim 12$ であるアルキレングリコール又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物と炭素数が $2 \sim 12$ のアルキレングリコールの混合物が特に好ましい。

40

50

【0069】

三価以上のアルコールとしては、三価以上の脂肪族アルコール、三価以上のポリフェノール類、三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物等を用いることができる。三価以上の脂肪族アルコールの具体例としては、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、ソルビトール等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類の具体例としては、トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物の具体例としては、三価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものが挙げられる。

10

ジオールと三価以上のアルコールを混合して用いる場合、ジオールに対する三価以上のアルコールの質量比は、0.01~10%であることが好ましく、0.01~1%がより好ましい。

【0070】

ポリカルボン酸は、目的に応じて適宜選択することができ、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物等を用いることができるが、ジカルボン酸又はジカルボン酸と少量の三価以上のポリカルボン酸の混合物が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0071】

ジカルボン酸の具体例としては、二価のアルカン酸、二価のアルケン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。二価のアルカン酸の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。二価のアルケン酸の炭素数は、4~20であることが好ましく、具体的には、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の炭素数は、8~20であることが好ましく、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、炭素数が4~20の二価のアルケン酸又は炭素数が8~20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

20

【0072】

三価以上のカルボン酸としては、三価以上の芳香族カルボン酸等を用いることができる。三価以上の芳香族カルボン酸の炭素数は、9~20であることが好ましく、具体的には、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

30

ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸及びジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物のいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステルを用いることもできる。低級アルキルエステルの具体例としては、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸を混合して用いる場合、ジカルボン酸に対する三価以上のカルボン酸の質量比は、0.01~10%であることが好ましく、0.01~1%がより好ましい。

【0073】

ポリオールとポリカルボン酸を重縮合させる際の混合比は、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対するポリオールの水酸基の当量比は、通常、1~2であることが好ましく、1~1.5がより好ましく、1.02~1.3が特に好ましい。

40

【0074】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリオール由来の構成単位の含有量は、0.5~40質量%であることが好ましく、1~30質量%がより好ましく、2~20質量%が特に好ましい。この含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が低下し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量%を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0075】

ポリイソシアネートは、目的に応じて適宜選択することができるが、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネー

50

業社製)を用いることができる。このとき、10種類程度の標準試料を用いることが好ましい。なお、検出器としては、屈折率検出器を用いることができる。

【0082】

油相における前記ジオール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50モル%以上含有し、特定の水酸基価と酸価を有するポリエステル樹脂に対するイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーの質量比は、5/95~25/75であることが好ましく、10/90~25/75がより好ましい。質量比が、5/95未満であると、耐ホットオフセット性が低下することがあり、25/75を超えると、低温定着性や画像の光沢性が低下することがある。

【0083】

したがって、トナーに含有される接着性基材の具体例としては、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物(ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物混合比率が50モル%以上)及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物(ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物混合比率が50モル%以上)及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物(ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物混合比率が50モル%以上)及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸/ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物(ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物混合比率が50モル%以上)及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェ

10

20

30

40

50

ノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物：ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸、トリメリット酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをアミノ基をケトン類でブロックしたケチミン化合物でウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物（ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物混合比率が 50 モル % 以上）及びテレフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸の重縮合物との混合物等が挙げられる。

【0084】

本発明において、トナーは、離型剤、帯電制御剤、樹脂微粒子、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸等をさらに含有することができる。

離型剤は、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、カルボニル基を有するワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素等を用いることができるが、カルボニル基を有するワックスが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0085】

カルボニル基を有するワックスの具体例としては、カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレート等の複数のアルカン酸残基を有するエステル；トリメリット酸トリステアリル、マレイン酸ジステアリル等の複数のアルカノール残基を有するエステル；ジベヘニルアミド等の複数のアルカン酸残基を有するアミド；トリメリット酸トリステアリルアミド等の複数のモノアミン残基を有するアミド；ジステアリルケトン等のジアルキルケトン等が挙げられるが、複数のアルカン酸残基を有するエステルが特に好ましい。ポリオレフィンワックスの具体例としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。長鎖炭化水素の具体例としては、パラフィンワックス、サゾールワックス等が挙げられる。

【0086】

離型剤の融点は、40 ~ 160 であることが好ましく、50 ~ 120 がより好ましく、60 ~ 90 が特に好ましい。融点が 40 未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、160 を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こすことがある。

離型剤の溶融粘度は、ワックスの融点より 20 高い温度において、5 ~ 1000 cps が好ましく、10 ~ 100 cps がより好ましい。溶融粘度が 5 cps 未満であると、離型性が低下することがあり、1000 cps を超えると、耐ホットオフセット性及び低温定着性を向上させる効果が得られなくなることがある。

トナー中の離型剤の含有量は、0 ~ 40 質量 % であることが好ましく、3 ~ 30 質量 % がより好ましい。含有量が 40 質量 % を超えると、トナーの流動性が低下することがある。

【0087】

帯電制御剤は、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色又は白色に近い材料を用いることが好ましい。具体的には、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、フッ素変性四級アンモニウム塩を含む四級アンモニウム塩、アルキルアミド、リンの単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系界面活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0088】

帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、市販品としては、四級アンモニウム塩のボン トロン P - 51、オキシナフトエ酸系金属錯体の E - 82、サリチル酸系金属錯体の E -

10

20

30

40

50

84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体のLR-147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子等が挙げられる。

【0089】

帯電制御剤は、マスターバッチと共に溶融混練された後に溶解又は分散してもよく、トナーの各成分と共に溶媒中で溶解又は分散してもよく、トナーを製造した後にトナーの表面に固定してもよい。

トナー中の帯電制御剤の含有量は、結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、結着樹脂に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%がより好ましい。含有量が、0.1質量%未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、10質量%を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、現像ローラーとの静電引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【0090】

樹脂粒子は、水系媒体中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂であってもよい。具体的には、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。中でも、微細な球状の樹脂粒子の水性分散液が得られやすいことから、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選択される一種以上の樹脂であることが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0091】

なお、ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合することにより得られる樹脂であり、具体的には、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0092】

また、樹脂粒子としては、複数の不飽和基を有するモノマーを重合することにより得られる共重合体を用いることもできる。複数の不飽和基を有するモノマーは、目的に応じて適宜選択することができ、具体的には、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩エレミノールRS-30（三洋化成工業社製）、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等が挙げられる。

【0093】

樹脂粒子は、公知の方法を用いて重合することにより得ることができるが、樹脂粒子の水性分散液として用いることが好ましい。樹脂粒子の水性分散液の調製方法としては、ビニル樹脂の場合、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法を用いてビニルモノマーを重合することにより、樹脂粒子の水性分散液を製造する方法；ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加又は縮合系樹脂の場合、モノマー、オリゴマー等の前駆体又はその溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂粒子の水性分散液を製造する方法、モノマー、オリゴマー等の前駆体又はその溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法；樹脂を機械回転式、ジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎、分級することにより、樹脂粒子を得た後、適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液を

10

20

30

40

50

霧状に噴霧することにより樹脂粒子を得た後、樹脂粒子を適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液に貧溶剤を添加するか、溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより、樹脂粒子を析出させ、溶媒を除去して樹脂粒子を得た後、樹脂粒子を適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液を、適当な分散剤の存在下で水性媒体中に分散させた後、加熱、減圧等により溶剤を除去する方法、樹脂の溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法等が挙げられる。

【0094】

無機粒子は、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、具体的には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

10

【0095】

無機粒子の一次粒子径は、5 nm ~ 2 μmであることが好ましく、5 nm ~ 500 nmがより好ましい。また、無機粒子のBET法による比表面積は、20 ~ 500 m²/gであることが好ましい。

トナー中の無機粒子の含有量は、0.01 ~ 5.0質量%であることが好ましく、0.01 ~ 5.0質量%がより好ましい。

20

【0096】

流動性向上剤を用いて表面処理すると、トナー表面の疎水性が向上し、高湿度下においても流動特性や帯電特性の低下を抑制することができる。流動性向上剤の具体例としては、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイル等が挙げられる。

【0097】

クリーニング性向上剤をトナーに添加すると、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤が除去されやすくなる。クリーニング性向上剤の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子等のソープフリー乳化重合を用いて得られる樹脂粒子等が挙げられる。樹脂粒子は、粒度分布が狭いことが好ましく、体積平均粒子径が0.01 ~ 1 μmであることが好ましい。

30

【0098】

磁性材料は、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、鉄粉、マグネタイト、フェライト等が挙げられる。中でも、色調の点で白色の磁性材料が好ましい。

【0099】

トナーの製造方法の一例として、接着性基材を生成しながら、トナー母粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体相の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化又は分散、接着性基材の生成、溶媒の除去、活性水素基に対する反応性を有する重合体の合成、活性水素基を有する化合物の合成等を行う。

40

水系媒体の調製は、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。樹脂粒子の水系媒体中の添加量は、0.5 ~ 10質量%が好ましい。

【0100】

トナー材料を含有する油相の調製は、溶媒中に、活性水素基を有する化合物、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、高分子分散剤で分散された着色剤、離型剤、帯電制御剤、前記ポリエステル樹脂等のトナー材料を、溶解又は分散させることにより行うことができる。

なお、トナー材料の中で、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、ポリエステル樹脂以外の成分は、樹脂粒子を水系媒体に分散させる際に水系媒体中

50

に添加混合してもよいし、トナー材料を含有する油相を水系媒体に添加する際に、水系媒体に添加してもよい。

トナー材料の乳化又は分散は、トナー材料を含有する油相を、水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、トナー材料を乳化又は分散させる際に、活性水素基を有する化合物と活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより、接着性基材が生成する。

【0101】

ウレア変性ポリエステル系樹脂等の接着性基材は、例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー等の活性水素基に対する反応性を有する重合体を含有する油相を、アミン類等の活性水素基を含有する化合物と共に、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する油相を、予め活性水素基を有する化合物を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する油相を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、活性水素基を有する化合物を添加し、水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的にウレア変性ポリエステル樹脂が形成され、トナー中にウレア変性ポリエステル樹脂の濃度勾配を設けることもできる。

10

【0102】

接着性基材を生成させるための反応条件は、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体と活性水素基を有する化合物の組み合わせに応じて適宜選択することができる。反応時間は、10分間～40時間であることが好ましく、2時間～24時間がより好ましい。反応温度は、0～150であることが好ましく、40～98がより好ましい。

20

【0103】

水系媒体中において、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー等の活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、水系媒体相中に、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、離型剤、帯電制御剤、前記ポリエステル樹脂等のトナー材料を溶媒に溶解又は分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法等が挙げられる。

30

【0104】

分散は、公知の分散機等を用いて行うことができ、分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機等が挙げられるが、分散体の粒子径を2～20 μm に制御することができることから、高速せん断式分散機が好ましい。

高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。回転数は、1000～3000rpmであることが好ましく、5000～20000rpmがより好ましい。分散時間は、バッチ方式の場合、0.1～5分であることが好ましく、分散温度は、加圧下において、0～150であることが好ましく、40～98がより好ましい。なお、分散温度は、高温である方が一般に分散が容易である。

40

【0105】

トナー材料を乳化又は分散させる際の、水系媒体の使用量は、トナー材料100質量部に対して、50～2000質量部であることが好ましく、100～1000質量部がより好ましい。この使用量が、50質量部未満であると、トナー材料の分散状態が悪くなって、所定の粒子径のトナー母粒子が得られないことがあり、2000質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

【0106】

トナー材料を含有する油相を乳化又は分散する工程においては、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にする共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いること

50

が好ましい。

分散剤は、目的に応じて適宜選択することができ、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド等が挙げられるが、界面活性剤が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0107】

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができる。

陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に用いられる。フルオロアルキル基を有する陰イオン界面活性剤としては、炭素数が2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[α -フルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[α -フルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(以上、旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(以上、住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102(以上、ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(以上、大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204(以上、トーケムプロダクツ社製)、フタージェント100、150(以上、ネオス社製)等が挙げられる。

【0108】

陽イオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。陽イオン界面活性剤の市販品としては、サーフロンS-121(旭硝子社製)；フロラードFC-135(住友3M社製)；ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)；エクトップEF-132(ト-ケムプロダクツ社製)；フタージェントF-300(ネオス社製)等を用いることが好ましい。

【0109】

非イオン界面活性剤としては、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

両性界面活性剤の具体例としては、アラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【0110】

難水溶性の無機化合物分散剤の具体例としては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。

【0111】

高分子系保護コロイドとしては、カルボキシル基を有するモノマー、水酸基を有する（メタ）アクリル酸アルキル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニル、アミドモノマー、酸塩化物のモノマー、窒素原子又はその複素環を有するモノマー等を重合することにより得られるホモポリマー又はコポリマー、ポリオキシエチレン系樹脂、セルロース類等が挙げられる。なお、上記のモノマーを重合することにより得られるホモポリマー又はコポリマーは、ビニルアルコール由来の構成単位を有するものも含む。

【0112】

カルボキシル基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、
シアノアクリル酸、
シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレ
イン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体の
具体例としては、アクリル酸
-ヒドロキシエチル、メタクリル酸
-ヒドロキシエチル
、アクリル酸
-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸
-ヒドロキシプロピル、アクリル
酸
-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸
-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロ
ロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエ
チレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、グリセ
リンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。ビニルエーテル
の具体例としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエー
テル等が挙げられる。カルボン酸ビニルの具体例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビ
ニル、酪酸ビニル等が挙げられる。アミドモノマーの具体例としては、アクリルアミド、
メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メ
チロールメタクリルアミド等が挙げられる。酸塩化物のモノマーの具体例としては、アク
リル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等が挙げられる。窒素原子又はその複素環を有す
るモノマーの具体例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール
、エチレンジイミン等が挙げられる。ポリオキシエチレン系樹脂の具体例としては、ポリオ
キシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシ
プロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレン
アルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウ
リルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸フェニル、ポリオキシエチレン
ペラルゴン酸フェニル等が挙げられる。セルロース類の具体例としては、メチルセルロ
ース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

【0113】

分散剤の具体例としては、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が
挙げられる。分散剤として、リン酸カルシウムを用いた場合は、塩酸等でカルシウム塩を
溶解させて、水洗する方法、酵素で分解する方法等を用いて、リン酸カルシウム塩を除去
することができる。

【0114】

接着性基材を生成させる際の伸長反応及び/又は架橋反応には、触媒を用いることがで
きる。触媒の具体例としては、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート等が
挙げられる。

【0115】

乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、反応系全体を徐々に昇
温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴
中の有機溶媒を除去する方法等が挙げられる。

有機溶媒が除去されると、トナー母粒子が形成される。トナー母粒子に対しては、洗浄
、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。分級は、液中でサイクロ
ン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行ってよいし、
乾燥後に分級操作を行ってもよい。

【0116】

得られたトナー母粒子は、離型剤、帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、

10

20

30

40

50

機械的衝撃力を印加することにより、トナー母粒子の表面から離型剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。

機械的衝撃力を印加する方法としては、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢等が挙げられる。

【0117】

本発明のトナーは、表面が平滑であるため、転写性、帯電性等の諸特性に優れ、高品質な画像を形成することができる。また、本発明のトナーが、活性水素基を有する化合物と、活性水素基に対する反応性を有する重合体を水系媒体中で反応させることにより得られる接着性基材を含有すると、転写性、定着性等の諸特性にさらに優れる。このため、本発明のトナーは、各種分野において使用することができ、電子写真法による画像形成に、好適に使用することができる。

【0118】

本発明のトナーの体積平均粒子径は、3～8 μm であることが好ましく、4～7 μm がより好ましい。体積平均粒子径が3 μm 未満であると、二成分現像剤では、現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがある。また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナー融着が発生することがある。体積平均粒子径が8 μm を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0119】

本発明のトナーの個数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比は、1.00～1.25であることが好ましく、1.05～1.25がより好ましい。これにより、二成分現像剤では、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤では、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着を抑制し、現像装置の長期使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性が得られるため、高画質の画像を得ることができる。この比が1.25を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合に、トナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0120】

体積平均粒子径及び個数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比は、粒度測定器マルチサイザーIII（ベックマン・コールター社製）を用いて、以下のようにして測定することができる。まず、約1質量%塩化ナトリウム水溶液等の電解質水溶液100～150ml中に、分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤を0.1～5ml添加する。次に、測定試料を約2～20mg添加する。試料が懸濁した電解質水溶液に、超音波分散機を用いて約1～3分間分散処理を行った後、100 μm のアーチャーを用いて、トナーの体積及び個数を測定し、体積分布及び個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの体積平均粒子径及び個数平均粒子径を求めることができる。

【0121】

本発明のトナーの針入度は、15mm以上であることが好ましく、20～30mmがより好ましい。針入度が15mm未満であると、耐熱保存性が悪化する。なお、針入度は、針入度試験（JIS K 2235-1991）により測定することができる。

具体的には、50mlのガラス容器にトナーを充填し、50 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に20時間放置した後、トナーを室温まで冷却して、針入度試験を行う。なお、針入度の値が大きい程、耐熱保存性が優れることを示している。

10

20

30

40

50

【0122】

本発明のトナーは、低温定着性と耐オフセット性を両立させる観点から、定着下限温度が低く、オフセット未発生温度が高いことが好ましい。このためには、定着下限温度が140未満であると共に、オフセット未発生温度が200以上であることが好ましい。ここで、定着下限温度は、画像形成装置を用いて複写テストを行い、得られた画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着温度の下限である。また、オフセット未発生温度は、所定量のトナーで現像されるように調整した画像形成装置を用いて、オフセットの発生しない温度を測定することにより求めることができる。

【0123】

トナーの熱特性は、フローテスター特性とも言われ、軟化温度、流出開始温度、1/2法軟化点等として評価される。これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、高架式フローテスターCFT500型(島津製作所製)を用いて測定することができる。

本発明のトナーの軟化温度は、30以上であることが好ましく、50~90がより好ましい。軟化温度が、30未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

本発明のトナーの流出開始温度は、60以上であることが好ましく、80~120がより好ましい。流出開始温度が、60未満であると、耐熱保存性及び耐オフセット性の少なくとも一方が低下することがある。

【0124】

本発明のトナーの1/2法軟化点は、90以上であることが好ましく、100~170がより好ましい。1/2法軟化点が、90未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

本発明のトナーのガラス転移温度は、40~70であることが好ましく、45~65がより好ましい。ガラス転移温度が40未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が十分でないことがある。なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量計DSC-60(島津製作所製)等を用いて測定することができる。

【0125】

本発明のトナーを用いて形成される画像の濃度は、1.35以上であることが好ましく、1.40以上がより好ましく、1.45以上がさらに好ましい。画像濃度が、1.35未満であると、画像濃度が低く、特に文字が視認性が悪化することがある。画像濃度は、タンデム型カラー電子写真装置*imagio Neo C285*(リコー社製)を用いて、定着ローラの表面温度を 160 ± 2 として、リコーフルカラーPPC用紙TYPE6000<70W>A4T目(リコー製)に現像剤の付着量が $0.30 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ であるベタ画像を形成し、得られたベタ画像における任意の5箇所画像濃度を、X-Rite社製色差計938*Spectrodensitometer*(測定光源CIE-D50、測定モードStatus A density)を用いて測定し、その平均値を算出することにより、求めることができる。

【0126】

本発明のトナーの色は、目的に応じて適宜選択することができ、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーからなる群より選択される一種以上とすることができ、各色のトナーは、着色剤を適宜選択することにより得ることができる。

【0127】

本発明の現像剤は、本発明のトナーを含有し、キャリア等の適宜選択されるその他の成分をさらに含有してもよい。このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。

【0128】

本発明の現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナー

10

20

30

40

50

の粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

本発明の現像剤を二成分現像剤として用いる場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

【0129】

キャリアは、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、芯材を被覆する樹脂層を有するものが好ましい。

芯材の材料は、公知のものの中から適宜選択することができ、50～90 emu/gのマンガン-ストロンチウム系材料、マンガン-マグネシウム系材料等が挙げられる。また、画像濃度を確保するためには、100 emu/g以上の鉄粉、75～120 emu/gのマグネタイト等の高磁化材料を用いることが好ましい。また、穂立ち状態となっている現像剤の感光体に対する衝撃を緩和でき、高画質化に有利であることから、30～80 emu/gの銅-亜鉛系等の低磁化材料を用いることが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0130】

芯材の体積平均粒子径は、10～150 μmであることが好ましく、40～100 μmがより好ましい。体積平均粒子径が10 μm未満であると、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じることがあり、150 μmを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特に、ベタ部の再現が悪くなることがある。

【0131】

樹脂層の材料は、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリハロゲン化オレフィン、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリルモノマーの共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとフルオロ基を有さないモノマーの共重合体等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0132】

アミノ系樹脂の具体例としては、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、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。ポリビニル系樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体等が挙げられる。ポリハロゲン化オレフィンの具体例としては、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

【0133】

樹脂層は、必要に応じて、導電粉等を含有してもよい。導電粉の具体例としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられる。導電粉の平均粒子径は、1 μm以下であることが好ましい。平均粒子径が1 μmを超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

樹脂層は、シリコーン樹脂等を溶媒に溶解させて塗布液を調製した後、塗布液を芯材の表面に公知の塗布方法を用いて塗布、乾燥した後、焼き付けを行うことにより形成することができる。塗布方法としては、浸漬塗工法、スプレー法、ハケ塗り法等を用いることができる。溶媒は、目的に応じて適宜選択することができ、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルセロソルブ等が挙げられる。焼き付け

10

20

30

40

50

は、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロ波を用いる方法等が挙げられる。

【0134】

キャリア中の樹脂層の含有量は、0.01～5.0質量%であることが好ましい。この含有量が0.01質量%未満であると、芯材の表面に均一な樹脂層を形成することができないことがあり、5.0質量%を超えると、樹脂層が厚いためにキャリア同士の融着が起こり、キャリアの均一性が低下することがある。

二成分現像剤中のキャリアの含有量は、90～98質量%であることが好ましく、93～97質量%がより好ましい。

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に用いることができる。

【0135】

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナーを有する。なお、本発明のトナー入り容器は、本発明の現像剤を有する場合を含む。

トナー入り容器の容器は、公知のものの中から適宜選択することができ、容器本体とキャップを有するもの等が好適に用いられる。

容器本体の大きさ、形状、構造、材質等は、目的に応じて適宜選択することができる。形状は、円筒状等であることが好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、スパイラル部の一部又は全てが蛇腹機能を有しているもの等が好ましい。このような容器本体は、回転させることにより内容物であるトナーを排出口側に移行させることができる。

容器本体の材質は、寸法精度がよい材料であることが好ましく、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂等の樹脂が挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取り扱い性に優れ、プロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーを補給することができる。

【0136】

本発明のプロセスカートリッジは、本発明の現像剤を有する現像手段及び静電潜像担持体（以下、像担持体とも称す）を有し、必要に応じて適宜選択されるその他の手段をさらに有してもよい。これにより、像担持体上に担持された静電潜像を、現像剤を用いて現像し、可視像を形成することができる。

現像手段は、本発明のトナー入り容器と、現像剤を担持して搬送する現像剤担持体を有することが好ましく、さらに、担持するトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有してもよい。

本発明のプロセスカートリッジは、画像形成装置本体に着脱自在に備えることができる。

【0137】

本発明の画像形成方法は、本発明の現像剤を用いて画像を形成する。このため、高画質が効率よく得られる。

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程を有することが好ましく、必要に応じて、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等の工程をさらに有してもよい。

本発明の現像剤を用いて画像を形成する画像形成装置は、像担持体と、静電潜像形成手段と、本発明の現像剤を有する現像手段と、転写手段と、定着手段を有することが好ましく、必要に応じて、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等の手段をさらに有してもよい。

【0138】

静電潜像形成工程は、像担持体上に静電潜像を形成する工程である。像担持体の材質、形状、構造、大きさ等は、公知のものの中から適宜選択することができる。材質は、アモ

10

20

30

40

50

ルファスシリコン、セレン等の無機物質、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機物質等が挙げられるが、長寿命であることからアモルファスシリコンが好ましい。また、形状は、ドラム状であることが好ましい。静電潜像は、像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより形成することができ、静電潜像形成手段により行うことができる。静電潜像形成手段は、像担持体の表面を一様に帯電させる帯電手段である帯電器と、像担持体の表面を露光する露光手段である露光器を有することが好ましい。

【0139】

帯電は、帯電器を用いて像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。帯電器は、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器等が挙げられる。

10

【0140】

露光は、露光器を用いて像担持体の表面を露光することにより行うことができる。露光器は、目的に応じて適宜選択することができるが、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系等の各種露光器を用いることができる。なお、像担持体の裏面側から露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【0141】

現像工程は、静電潜像を、本発明の現像剤を用いて現像することにより、可視像を形成する工程である。可視像は、現像剤を用いて形成することができる。現像剤は、公知のものの中から適宜選択することができ、本発明の現像剤を収容し、静電潜像に現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を有することが好ましい。なお、現像器としては、本発明のトナー入り容器を備えた現像器を用いることが好ましい。現像器は、乾式現像方式であってもよいし、湿式現像方式であってもよい。また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよい。具体的には、現像剤を摩擦攪拌することにより帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラを有する現像器等が挙げられる。現像器に収容される現像剤は、本発明の現像剤であるが、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

20

【0142】

二成分現像剤を有する現像器内では、トナーとキャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦によりトナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。マグネットローラは、像担持体の近傍に配置されているため、マグネットローラの表面に形成された磁気ブラシを構成するトナーの一部は、電気的な吸引力によって像担持体の表面に移動する。その結果、静電潜像がトナーにより現像されて像担持体の表面にトナーによる可視像が形成される。

30

【0143】

転写工程は、可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、中間転写体上に可視像を一次転写した後、可視像を記録媒体上に二次転写することが好ましい。このとき、用いられるトナーは、通常、二色以上であり、フルカラートナーを用いることが好ましい。このため、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程を有することがより好ましい。

40

【0144】

転写は、転写手段を用いて像担持体を帯電することにより行うことができる。転写手段は、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段を有することが好ましい。なお、中間転写体は、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、転写ベルト等を用いることができる。

【0145】

転写手段は、像担持体上に形成された可視像を記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を有することが好ましい。転写手段は、一つであってもよいし、複数であってもよい。転写器

50

の具体例としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器等が挙げられる。なお、記録媒体は、公知の記録媒体の中から適宜選択することができる、記録紙等を用いることができる

【0146】

定着工程は、定着手段を用いて記録媒体に転写された可視像を定着させる工程であり、各色のトナーが記録媒体に転写される毎に定着してもよいし、各色のトナーを積層した状態で一度に定着してもよい。定着手段は、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段を用いることができる。加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 であることが好ましい。なお、目的に応じて、定着手段と共に、又は、これらに代えて、公知の光定着器を用いてもよい。

10

【0147】

除電工程は、像担持体に除電バイアスを印加することにより除電する工程であり、除電手段を用いて行うことができる。除電手段は、公知の除電器の中から適宜選択することができる、除電ランプ等を用いることができる。

【0148】

クリーニング工程は、像担持体上に残留するトナーを除去する工程であり、クリーニング手段を用いて行うことができる。クリーニング手段は、公知のクリーナーの中から適宜選択することができる、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等を用いることができる。

20

【0149】

リサイクル工程は、クリーニング工程により除去したトナーを現像手段でリサイクルする工程であり、リサイクル手段を用いて行うことができる。リサイクル手段は、目的に応じて適宜選択することができる、公知の搬送手段等を用いることができる。

制御手段は、各工程を制御する工程であり、制御手段を用いて行うことができる。制御手段は、目的に応じて適宜選択することができる、シーケンサー、コンピュータ等の機器を用いることができる。

【実施例】

【0150】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中、各例における「部」および「%」はいずれも質量基準によるものであり、「モル」はモル比を意味する。

30

【0151】

(合成例1)

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却管、ガス導入管、温度計を備えた4ツ口の500mlセパラブルフラスコに、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物4部、ジメチロールブタン酸10部、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン44部、メチルエチルケトン60部を仕込み、フラスコ内を乾燥窒素で置換し、攪拌しながら80 まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート62部を10分で滴下し、6時間反応させた。反応物を65 に冷却し、水319部、25%のアンモニア水11部を添加し、昇温して、溶剤であるメチルエチルケトン60部、及びアルカリ性の水330部を脱溶剤した。酸価が31mg KOH/g、アミン価が25の高分子分散剤Aを得た。

40

【0152】

ここで、本発明における酸価(AV)、水酸基価(OHV)、アミン価とは、具体的に次のような手順で決定される。

測定装置：電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator (メトラー・トレド社製)

使用電極：DG113-SC (メトラー・トレド社製)

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：23

50

【 0 1 5 3 】

測定条件は以下のとおりである。

Stir
 Speed [%] 25
 Time [s] 15
 EQP titration
 Titrant/Sensor
 Titrant CH3ONa
 Concentration [mol/L] 0.1
 Sensor DG115 10
 Unit of measurement mV
 Predispensing to volume
 Volume [mL] 1.0
 Wait time [s] 0
 Titrant addition Dynamic
 dE(set) [mV] 8.0
 dV(min) [mL] 0.03
 dV(max) [mL] 0.5
 Measure mode Equilibrium controlled
 dE [mV] 0.5 20
 dt [s] 1.0
 t(min) [s] 2.0
 t(max) [s] 20.0
 Recognition
 Threshold 100.0
 Steepest jump only No
 Range No
 Tendency None
 Termination
 at maximum volume [mL] 10.0 30
 at potential No
 at slope No
 after number EQPs Yes
 n = 1
 comb. termination conditions No
 Evaluation
 Procedure Standard
 Potential 1 No
 Potential 2 No
 Stop for reevaluation No 40

【 0 1 5 4 】

(酸価の測定方法)

J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行う。

試料調整：試料 0.5 g をトルエン 120 ml に添加して室温 (23) で約 10 時間攪拌して溶解する。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とする。

測定は上記記載の装置にて計算することが出来るが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料質量

(ただし N は N / 10 KOH のファクター)

【0155】

(水酸基価の測定方法)

試料0.5gを100mlのメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。その後100 ± 5 の浴中に浸して加熱する。1～2時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で10分間以上加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。この液を前記電極を用いてN/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行いOH価を求める(JISK0070-1966に準ずる)。

【0156】

(アミン価の測定方法)

試料調整：試料0.5gをトルエン120mlに添加して室温(23)で約10時間攪拌して溶解する。更にエタノール30mlを添加して試料溶液とする。

測定は上記記載の装置にて計算することが出来るが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定されたN/10塩酸～アルコール溶液で滴定し、塩酸～アルコール液の消費量からアミン価を求める。

【0157】

(軟化点Tm、ガラス転移点Tgの測定)

本発明における軟化点Tmとは、示差走査型熱量測定(DSC)において、そのDSC曲線の最大吸熱量を示したピークトップで決定される。本発明におけるガラス転移点TgはDSC微分曲線のピークトップで決定される。

また測定は島津製作所製TA-60WS、及びDSC-60を用い、次に示す測定条件で測定した。

【0158】

測定条件

サンプル容器：アルミニウム製サンプルパン(フタあり)

サンプル量：5mg

リファレンス：アルミニウム製サンプルパン(アルミナ10mg)

雰囲気：窒素(流量50ml/min)

温度条件

開始温度：20

昇温速度：10 /min

終了温度：150

保持時間：なし

降温速度：10 /min

終了温度：20

保持時間：なし

昇温速度：10 /min

終了温度：150

【0159】

測定した結果は前記島津製作所製データ解析ソフト(TA-60、バージョン1.52)を用いて解析を行った。軟化点Tmの解析方法は2度目の昇温のDSC曲線の最大ピークを示す点を中心として±5 の範囲を指定し、解析ソフトのピーク解析機能を用いてピーク温度を求める。次にDSC曲線で前記ピーク温度+5、及び-5 の範囲で解析ソフトのピーク解析機能をもちいてDSC曲線の最大吸熱温度を求める。ここで示された温度がワックスのTmに相当する。ガラス転移点Tgの解析方法は2度目の昇温のDSC微分曲線であるDrDSC曲線の最大ピークを示す点を中心として±5 の範囲を指定する。次にDSC曲線で前記ピーク温度+5、及び-5 の範囲で解析ソフトの解析ソフトの接線交点解析機能をもちいてDSC曲線の温度を求める。ここで示された温度がガラス転移点Tgに相当する。

【0160】

10

20

30

40

50

(合成例 2 ~ 7)

合成例 1 の原材料部数を表 1 に示した原材料部数に変更した以外は合成例 1 と同様にして高分子分散剤 B ~ G を得た。

【表 1】

| | 高分子分散剤 | | | | | | |
|--------------------------|--------|----|----|----|----|----|----|
| | A | B | C | D | E | F | G |
| ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ジブチロールブタン酸 | 10 | 20 | 9 | 16 | 3 | 30 | 16 |
| N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン | 44 | 46 | 38 | 51 | 35 | 40 | 55 |
| イソホロンジイソシアネート | 62 | 62 | 62 | 62 | 55 | 62 | 62 |
| 高分子分散剤の酸価[mgKOH/g] | 31 | 48 | 25 | 35 | 15 | 55 | 30 |
| 高分子分散剤のアミン価[mgKOH/g] | 25 | 28 | 20 | 42 | 22 | 20 | 45 |
| 融点[°C] | 65 | 35 | 45 | 52 | 48 | 38 | 55 |

10

【0161】

(重合例 1)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、表 2 で示した原料組成の多価アルコールと、二価カルボン酸を及びジブチルスズオキサイド 2 部を投入し、常圧下、230 で 8 時間反応させた。次に、10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応させた後、反応槽中に表 2 に示した量の無水トリメリット酸を添加し、常圧下、180 で所定時間反応させて、結着樹脂であるポリエステル樹脂を合成した。得られたポリエステル樹脂物性値を表 2 に示す。尚、表 2 中の原料の量は質量部を示す。

20

【0162】

【表 2】

| | 多価アルコール | | | 二価カルボン酸 | | 多価カルボン酸 | 物性 | | ガラス転移温度 (T _g) [°C] |
|----------|--|---|----------------|---------|-------|-----------|------|----|--------------------------------------|
| | ビスフェノールA プロピオンオキサ イド3モル付加物 (BPA-PO) | ビスフェノールA エチレンオキサ イド2モル付加物 (BPA-EO) | BPA-PO mol% | テレフタル酸 | アジピン酸 | 無水トリメリット酸 | 水酸基価 | 酸価 | |
| ポリエステル1 | 800 | 0 | 100 | 208 | 46 | 44 | 42 | 24 | 56 |
| ポリエステル2 | 440 | 308 | 55 | 208 | 46 | 44 | 33 | 19 | 51 |
| ポリエステル3 | 560 | 205 | 70 | 208 | 46 | 44 | 35 | 23 | 47 |
| ポリエステル4 | 800 | 0 | 100 | 208 | 46 | 28 | 41 | 15 | 52 |
| ポリエステル5 | 800 | 0 | 100 | 208 | 46 | 33 | 27 | 18 | 50 |
| ポリエステル6 | 700 | 0 | 100 | 208 | 46 | 44 | 27 | 24 | 53 |
| ポリエステル7 | 360 | 445 | 45 | 208 | 46 | 44 | 40 | 25 | 48 |
| ポリエステル8 | 0 | 685 | 0 | 208 | 46 | 44 | 35 | 22 | 46 |
| ポリエステル9 | 0 | 550 | 0 | 208 | 46 | 42 | 23 | 25 | 51 |
| ポリエステル10 | 616 | 226 | 70 | 208 | 46 | 44 | 48 | 16 | 43 |
| ポリエステル11 | 448 | 164 | 70 | 208 | 46 | 40 | 23 | 23 | 56 |
| ポリエステル12 | 560 | 205 | 70 | 208 | 46 | 20 | 35 | 12 | 45 |
| ポリエステル13 | 560 | 205 | 70 | 208 | 46 | 55 | 35 | 27 | 59 |

30

【0163】

(分子量の測定)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定装置:GPC-8220GPC(東ソー社製)

カラム:TSK gel SuperHZM H 15cm 3連(東ソー社製)

温度:40

溶媒:THF

流速:0.35ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

試料の前処理:試料をテトラヒドロフランTHF(安定剤含有 和光純薬製)に0.15wt%で溶解後0.2µmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。前記THF試料溶液を100µl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARD の Std. No S-7300、S-210、S

40

50

- 390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

【0164】

（実施例1）

（顔料分散液の作製例）

攪拌棒をセットした容器中に、ポリエステル樹脂1を250部、高分子分散剤A100部、及び酢酸エチル1625部を仕込み、ポリエステル樹脂1が溶解するまで攪拌を行った。次に容器中に銅フタロシアニン顔料（Pigment Blue 15:3、山陽色素社製）150部、及び水酸化アルミニウムフタロシアニン顔料（山陽色素社製）100部を添加し、攪拌を1時間行い、顔料混合溶液を得た。

10

得られた顔料混合溶液を、ビーズミルのウルトラビスコムル（アイメックス社製）を用いて、0.3mmジルコニアビーズを80体積%充填し、送液速度が1kg/時、ディスク周速度が8m/秒の条件で5パスして、顔料分散液Aを得た。

【0165】

（原料溶解液の作製例）

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、ポリエステル樹脂1を378部、カルナバックス110部、サリチル酸金属錯体E-84（オリエント化学工業社製）22部及び酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下、80℃まで昇温し、80℃で5時間保持した後、1時間かけて30℃まで冷却し原料溶解液を得た。

20

得られた原料溶解液を反応容器に移し、ビーズミルのウルトラビスコムル（アイメックス社製）を用いて、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填し、送液速度が1kg/時、ディスク周速度が6m/秒の条件で3パスして、カルナバックスを分散させ、ワックス分散液を得た。

次に、ポリエステル樹脂1の65質量%酢酸エチル溶液1324部にワックス分散液、更に顔料分散液290部を添加し、T.K.ホモディスパー（特殊機化工業社製）を用いて、30分間攪拌し、トナー材料の分散液を得た。

【0166】

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルスズオキシド2部を仕込み、常圧下、230℃で8時間反応させた。次に、10～15mmHgの減圧下で、5時間反応させて、中間体ポリエステル樹脂を合成した。

30

得られた中間体ポリエステル樹脂は、数平均分子量が2100、重量平均分子量が9500、ガラス転移温度が55℃、酸価が0.5mgKOH/g、水酸基価が51mgKOH/gであった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル樹脂410部、イソホロンジイソシアネート89部及び酢酸エチル500部を仕込み、100℃で5時間反応させて、プレポリマーを合成した。得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53質量%であった。

【0167】

40

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン170部及びメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応させ、ケチミン化合物を合成した。得られたケチミン化合物のアミン価は、418mgKOH/gであった。

反応容器中に、トナー材料の分散液749部、プレポリマー115部及びケチミン化合物2.9部を仕込み、TK式ホモミキサー（特殊機化製）を用いて5000rpmで1分間混合して、油相混合液を得た。

【0168】

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水683部、反応性乳化剤（メタクリル酸のエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩）エレミノールRS-30（三洋化成工業社製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル1

50

10部及び過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400rpmで15分間攪拌し、乳濁液を得た。乳濁液を加熱して、75℃まで昇温して5時間反応させた。次に、1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30部を添加し、75℃で5時間熟成して、樹脂粒子分散液を調製した。

水990部、樹脂粒子分散液83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5質量%水溶液エレミノールMON-7(三洋化成工業社製)37部、高分子分散剤カルボキシメチルセルロースナトリウムの1質量%水溶液セロゲンBS-H-3(第一工業製薬社製)135部及び酢酸エチル90部を混合攪拌し、水系媒体を得た。

【0169】

水系媒体1200部に、油相混合液867部を加え、TK式ホモキサーを用いて、13000rpmで20分間混合して、分散液(乳化スラリー)を調製した。

次に、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、乳化スラリーを仕込み、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

【0170】

分散スラリー100質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水100部を添加し、TK式ホモキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過した。

得られた濾過ケーキに10質量%塩酸を加えて、pHを2.8に調整し、TK式ホモキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過した。

さらに、得られた濾過ケーキにイオン交換水300部を添加し、TK式ホモキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回を行い、最終濾過ケーキを得た。

得られた最終濾過ケーキを、循風乾燥機を用いて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、トナー母粒子を得た。

得られたトナー母粒子100部に対し、外添剤としての疎水性シリカ1.0部と、疎水酸化チタン0.5部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)を用いて混合処理し、トナー1を製造した。

尚、トナー中における着色剤の含有量は10質量%であった。

【0171】

(実施例2~6)

ポリエステル樹脂1を表3に示すポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー2~6を製造した。

(実施例7)

銅フタロシアニン顔料150部をマゼンタ顔料Pigment Red 269(大日精化社製)225部へ、アルミニウムフタロシアニン100部をマゼンタ顔料Pigment Red 122(チバジャパン社製)25部に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー7を製造した。

(実施例8)

銅フタロシアニン顔料150部、アルミニウムフタロシアニン100部をイエロー顔料Pigment Yellow 74(東洋インキ社製)250部に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー8を製造した。

【0172】

(実施例9)

高分子分散剤Aを高分子分散剤Bに変更した以外は実施例1と同様にしてトナー9を得た。

(実施例10)

高分子分散剤Aを100部から12.5部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー10を製造した。

(実施例11、12)

高分子分散剤Aを表3に示す高分子分散剤に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー11、トナー12を製造した。

【0173】

10

20

30

40

50

(比較例 1 ~ 7)

ポリエステル樹脂 1 を表 3 に示すポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例 1 と同様にトナー 13 ~ 19 を製造した。

(比較例 8 ~ 9)

高分子分散剤 A を表 3 に示す高分子分散剤に変更した以外は、実施例 1 と同様にトナー 20 ~ 21 を製造した。

(比較例 10)

高分子分散剤 A を PB711 (味の素ファインテクノ(株)社製) (酸価: - (検出限界以下、アミン価: 45 mg KOH / g)) に変更した以外は、実施例 1 と同様にトナー 22 を製造した。

10

(比較例 11)

銅フタロシアニン顔料 150 部をマゼンタ顔料 Pigment Red 269 (大日精化社製) 225 部へ、アルミニウムフタロシアニン 100 部をマゼンタ顔料 Pigment Red 122 (チバジャパン社製) 25 部に変更した以外は、比較例 1 と同様にトナー 23 を製造した。

(比較例 12)

銅フタロシアニン顔料 150 部、アルミニウムフタロシアニン 100 部をイエロー顔料 Pigment Yellow 74 (東洋インキ社製) 250 部に変更した以外は、比較例 1 と同様にトナー 24 を製造した。

【0174】

得られたトナーを用い、以下のように評価を行った。

20

(色特性評価)

トナーの定着画像は、以下のようにして作成した。リコー製 imagio Neo C285 定着ローラの表面温度を 160 ± 2 として、評価を行った。定着画像作成に用いた紙はリコーフルカラー PPC 用紙 TYPE 6000 < 70W > A4T 目 (リコー製) を用いた。

このようにして得られた定着画像について、色再現性 (色彩値) を評価した。色再現性の評価は、定着画像の CIE の L^* 、 a^* 、 b^* を測定した。具体的には、ISO / CD 13655 に基づき、X-Rite 社製色差計 938 Spectrodentimeter (測定光源 CIE - D50) を用いて測定を行った。

これより、 L^* a^* b^* 表色系による彩度を下記式 (1) (JIS Z 8729) によって求め、また同時に着色力 (測定モード Status A density) の評価を行った。

30

$$\text{式 (1)} \quad C_{ab}^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

(着色力評価)

トナーの着色力は上記定着画像を X-Rite 社製色差計 938 Spectrodentimeter (測定光源 CIE - D50) を用いて画像濃度の測定を行った。

【0175】

(総合評価)

総合評価は以下の基準で評価した。

判定基準

: 着色力が 1.35 以上 且つ

彩度がシアン: 63 以上、マゼンタ: 75 以上、イエロー: 91 以上

40

: 着色力が 1.35 以上 且つ

彩度がシアン: 60 以上 63 未満、マゼンタ: 70 以上 75 未満、

イエロー: 85 以上 91 未満

x: 着色力が 1.35 未満 且つ

彩度が シアン 60 未満、マゼンタ 70 未満、イエロー 85 未満

【0176】

【表 3】

| | トナー | トナー色 | 結着樹脂種 | 高分子分散剤種 | 彩度 | 着色力 | 総合評価 |
|-------|-------|------|----------|----------|------|------|------|
| 実施例1 | トナー1 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種A | 63.5 | 1.45 | ◎ |
| 実施例2 | トナー2 | シアン | ポリエステル2 | 高分子分散剤種A | 64.8 | 1.42 | ◎ |
| 実施例3 | トナー3 | シアン | ポリエステル3 | 高分子分散剤種A | 63.4 | 1.44 | ◎ |
| 実施例4 | トナー4 | シアン | ポリエステル4 | 高分子分散剤種A | 62.9 | 1.41 | ○ |
| 実施例5 | トナー5 | シアン | ポリエステル5 | 高分子分散剤種A | 64.2 | 1.46 | ◎ |
| 実施例6 | トナー6 | シアン | ポリエステル6 | 高分子分散剤種A | 63.5 | 1.45 | ◎ |
| 実施例7 | トナー7 | マゼンタ | ポリエステル1 | 高分子分散剤種A | 77.1 | 1.42 | ◎ |
| 実施例8 | トナー8 | イエロー | ポリエステル1 | 高分子分散剤種A | 97.5 | 1.44 | ◎ |
| 実施例9 | トナー9 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種B | 62.2 | 1.39 | ○ |
| 実施例10 | トナー10 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種A | 63.1 | 1.37 | ◎ |
| 実施例11 | トナー11 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種C | 60.8 | 1.41 | ○ |
| 実施例12 | トナー12 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種D | 61.5 | 1.39 | ○ |
| 比較例1 | トナー13 | シアン | ポリエステル7 | 高分子分散剤種A | 58.9 | 1.25 | × |
| 比較例2 | トナー14 | シアン | ポリエステル8 | 高分子分散剤種A | 56.3 | 1.29 | × |
| 比較例3 | トナー15 | シアン | ポリエステル9 | 高分子分散剤種A | 55.1 | 1.26 | × |
| 比較例4 | トナー16 | シアン | ポリエステル10 | 高分子分散剤種A | 52.9 | 1.22 | × |
| 比較例5 | トナー17 | シアン | ポリエステル11 | 高分子分散剤種A | 53.5 | 1.31 | × |
| 比較例6 | トナー18 | シアン | ポリエステル12 | 高分子分散剤種A | - | - | - |
| 比較例7 | トナー19 | シアン | ポリエステル13 | 高分子分散剤種A | - | - | - |
| 比較例8 | トナー20 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種E | 49.2 | 0.92 | × |
| 比較例9 | トナー21 | シアン | ポリエステル1 | 高分子分散剤種F | 50.1 | 1.11 | × |
| 比較例10 | トナー22 | シアン | ポリエステル1 | PB711 | 53.8 | 1.19 | × |
| 比較例11 | トナー23 | マゼンタ | ポリエステル7 | 高分子分散剤種A | 54.6 | 1.28 | × |
| 比較例12 | トナー24 | イエロー | ポリエステル7 | 高分子分散剤種A | 52.9 | 1.27 | × |

10

20

【0177】

これより、実施例のトナーは、彩度、着色力、色相差に優れていることがわかる。また、比較例1～5のトナーは顔料分散性が不十分であるため、トナーの色特性の悪化が見られる。比較例6はポリエステル樹脂の酸価が低いため、また比較例7はポリエステル樹脂の酸価が高いため、トナーを作製することが出来なかった。これより、トナーでの色特性評価が出来なかった。

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 強

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 渡邊 政樹

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA05 AA21 AB03 AB06 CA08 CA17 CA21 CA22 EA03
EA07