

(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2010-55032

(P2010-55032A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(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 9/08 365	
	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 374	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2008-222843 (P2008-222843)	(71) 出願人	000005049
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008. 8. 29)		シャープ株式会社
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(74) 代理人	100075557
			弁理士 西教 圭一郎
		(74) 代理人	100072235
			弁理士 杉山 毅至
		(72) 発明者	加本 貴則
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		Fターム(参考)	2H005 AA06 AA08 AB03 CA08 CA14 CB08 DA06 EA05 FA01

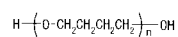
(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法およびトナー、二成分現像剤、現像装置、画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 低温定着可能なトナーを安定して製造できるトナーの製造方法および該製造方法によって製造されるトナーならびに該トナーを用いた二成分現像剤、現像装置、画像形成装置を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基を少なくとも1つ含み、アルコール成分として下記化学式(1)で示される化合物を含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を水媒体へ分散させた水分散液を用いてトナーを製造する。該水分散液と着色剤粒子水分散液とワックス粒子水分散液とを混合し、凝集させ、さらに非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液を加えて凝集させる。凝集物を含む混合液を加熱、洗浄してトナーを得る。

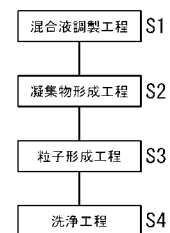
【化4】



… (1)

(式中のnは、n = 2 ~ 50の整数)

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

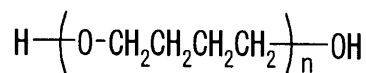
着色剤粒子を含有する着色剤粒子水分散液と、ワックス粒子を含有するワックス粒子水分散液と、親水基であるカルボキシル基を少なくとも 1 つ含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液とを少なくとも混合して混合液を調製する混合液調製工程と、

前記混合液に凝集剤として多価金属塩を添加して、前記着色剤粒子と前記ワックス粒子と前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子とを凝集させて凝集物を形成し、該凝集物を含む混合液に非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合してさらに凝集させる凝集物形成工程と、

前記凝集物形成工程終了後の混合液を加熱して、該混合液中の凝集物の粒子径および形状を均一化する粒子形成工程とを含み、

前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、アルコール成分として化学式 (1) で示される化合物を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【化 1】



… (1)

(式中の n は、n = 2 ~ 50 の整数)

【請求項 2】

前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂はアルコール成分として 1 , 4 - ブタンジオールを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】

前記結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液は、有機溶媒による膨潤または溶解を行った後に水系に転相する転相乳化によって、界面活性剤を用いずに調製されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 4】

前記非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、親水基であるカルボキシル基を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、体積平均粒子径が 0 . 3 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のトナーの製造方法によって製造されることを特徴とするトナー。

【請求項 7】

着色剤成分および結晶性ポリエステル樹脂成分が表層に少なく、内部に多く存在することを特徴とする請求項 6 に記載のトナー。

【請求項 8】

トナー粒子の表面に平均粒子径が 0 . 2 μ m 以下の無機粒子が 1 種類以上外添されることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のトナー。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のトナーと、キャリアとを含むことを特徴とする二成分現像剤。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のトナーを含む現像剤、または請求項 11 に記載の二成分現像剤を用いて現像を行うことを特徴とする現像装置。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の現像装置を備えることを特徴とする画像形成装置。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナーの製造方法およびトナー、二成分現像剤、現像装置、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

最近のOA機器の目覚ましい発達にともなって、電子写真方式を利用して印刷を行うコピー機、プリンタおよびファクシミリ装置などが広く普及している。電子写真方式を利用した画像形成装置は、一般に、帯電部、露光部、現像部、転写部、クリーニング部および定着部を備える。

10

【0003】

帯電部は、感光体の表面を暗所で均一に帯電する。露光部は、帯電した感光体に原稿像を投射することによって、光の当たった部分の電荷を除去し感光体の表面に静電潜像を形成する。現像部は、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを供給することによってトナー画像（可視像）を形成する。転写部は、感光体表面に形成されたトナー画像に紙およびシートなどの記録媒体を接触させ、トナー画像と接触している記録媒体の面とは反対側からコロナ放電を行い、トナーとは逆の極性の電荷を記録媒体に与えることによって、トナー画像を記録媒体に転写する。定着部は、加熱および加圧などの手段によって記録媒体に転写されたトナー画像を定着する。クリーニング部は、記録媒体に転写されずに感光体の表面に残ったトナーを回収する。電子写真方式を利用した画像形成装置は、これらの各部の働きによって記録媒体上に所望の画像を形成する。

20

【0004】

また近年、プロセスの高速化、省エネルギー化の流れに伴い、電子写真方式の画像形成装置に用いられるトナーは低温での定着が可能であることが望まれている。低温定着可能なトナーとして、融点の低い結晶性ポリエステルを添加する方法が提案されており、その製造方法には、乾式法および湿式法がある。特に湿式法によるトナーの製造方法は精力的に研究されており、例えば、特許文献1～7に示すような7つの製造方法が知られている。

【0005】

30

【特許文献1】特開2001-305796号公報

【特許文献2】特開2006-84843号公報

【特許文献3】特開2007-248666号公報

【特許文献4】特開2006-106679号公報

【特許文献5】特開2006-265416号公報

【特許文献6】特開2008-33057号公報

【特許文献7】特開2005-128176号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

湿式法による結晶性ポリエステルを用いた低融点トナーの製造方法では、結晶性ポリエステルが安定して水中に分散しないという問題があり、その問題の解消が課題となっている。特許文献1～7に記載のトナーの製造方法では、それぞれ異なる方法によってこの課題を解決しようとしている。

【0007】

特許文献1に記載の方法では、分散安定性の高いスルホ基を含む結晶性ポリエステルを用いることを必須とし、乳化する際には界面活性剤を用いて水中へ分散させている。また、特許文献2に記載の方法も、スルホ基を含む結晶性ポリエステルを用いることを必須とし、その結晶性ポリエステルの溶融して強制的に水中に乳化させている。また、特許文献3に記載の方法も、スルホ基を含む結晶性ポリエステルを用いることを必須とし、その結

50

晶性ポリエステルを有機溶媒に溶解させ、剪断力を加えながら溶解液と水とを混合して乳化させている。

【0008】

特許文献1～3に記載の方法は、スルホ基を含む結晶性ポリエステルを用いることで分散の安定化を図っている。しかし、トナー中にスルホ基が多く含まれると、帯電特性の環境依存性が高くなる、すなわち環境特性が悪化するという問題が発生するので、トナー中の結晶性ポリエステルの使用量が限られてしまう。この問題に対して、非結晶性ポリエステル等によるカプセル化を行うことで、分散安定性を高めつつ、環境特性を悪化させない方法が例示されている。しかし、カプセル化を行っても結晶性ポリエステルの完全には被覆することは製法上非常に困難であり、環境特性が悪化するという本質的な問題は解消されていない。

10

【0009】

特許文献4に記載の方法では、界面活性剤を用いることによって乳化を行なっている。また、特許文献5に記載の方法では、水中に分散させたモノマーから、乳化重合によって結晶性ポリエステルの調製することで乳化を行なっている。どちらの方法も、スルホ基を含む結晶性ポリエステルを用いることは必須としないが、界面活性剤を用いることが必須である。よって、トナーを製造すると、そのトナー中に界面活性剤を取り込んでしまい、製造されたトナーの環境特性が悪化するという問題が生じる。また製造されたトナー中に取り込まれた界面活性剤を除去することは非常に困難である。

20

【0010】

特許文献6に記載の方法では、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルとを混合し、有機溶媒に溶解させて、転相乳化を行なっている。この方法は、両ポリエステルの混合して溶解させることで分散安定性を高めているが、転相乳化後も結晶性ポリエステル粒子と非結晶ポリエステル粒子とが絡み合った状態で分散しており、結晶性ポリエステルの結晶性が得られなくなってしまう。

【0011】

特許文献7に記載の方法では、結晶性ポリエステルの加熱溶解して、アルカリ溶液中に分散させている。この方法は、環境特性を悪化させる官能基を含む結晶性ポリエステルの必要とせず、また界面活性剤を用いることなく乳化を行う。しかし、加熱溶解では結晶性ポリエステル粒子同士の絡み合いが十分に解けないので、分散粒子径が大きくなってしまい、分散安定性が低くなってしまったり、製造されたトナーの粒子径が大きくなってしまったりする。また、結晶性ポリエステルの縮合が起きて、ポリエステルの分子量が大きくなってしまいうこともある。さらに、加熱溶解による分散の方法では、分散粒子の粒度分布が広くなり、製造されたトナーの大きさにばらつきが生じてしまっていて、十分に高精細な画像を形成することができない。

30

【0012】

以上のように、結晶性ポリエステルを用いたトナーの製造方法における分散性の課題を解決しようと試みがなされているが、従来の方法では課題の解決に伴って他の問題が生じており、課題が十分に解決されているとは言えない。

【0013】

本発明の目的は、結晶性ポリエステルを含む低温定着可能なトナーを安定的に製造できるトナーの製造方法およびトナー、二成分現像剤、現像装置ならびに画像形成装置を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、着色剤粒子を含有する着色剤粒子水分散液と、ワックス粒子を含有するワックス粒子水分散液と、親水基であるカルボキシル基を少なくとも1つ含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液とを少なくとも混合して混合液を調製する混合液調製工程と、

前記混合液に凝集剤として多価金属塩を添加して、前記着色剤粒子と前記ワックス粒子

50

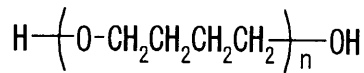
と前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子とを凝集させて凝集物を形成し、該凝集物を含む混合液に非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合してさらに凝集させる凝集物形成工程と、

前記凝集物形成工程終了後の混合液を加熱して、該混合液中の凝集物の粒子径および形状を均一化する粒子形成工程とを含み、

前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、アルコール成分として化学式(1)で示される化合物を含むことを特徴とするトナーの製造方法である。

【0015】

【化2】



10

… (1)

(式中のnは、n = 2 ~ 50の整数)

【0016】

また本発明は、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂はアルコール成分として1,4-ブタンジオールを含むことを特徴とする。

【0017】

また本発明は、前記結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液は、有機溶媒による膨潤または溶解を行った後に水系に転相する転相乳化によって、界面活性剤を用いずに調製されることを特徴とする。

20

【0018】

また本発明は、前記非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、親水基であるカルボキシル基を含むことを特徴とする。

【0019】

また本発明は、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、体積平均粒子径が0.3 μm以下であることを特徴とする。

【0020】

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

30

【0021】

また本発明は、着色剤成分および結晶性ポリエステル樹脂成分が表層に少なく、内部に多く存在することを特徴とする。

【0022】

また本発明は、トナー粒子の表面に平均粒子径が0.2 μm以下の無機粒子が1種類以上外添されることを特徴とする。

【0023】

また本発明は、前記トナーと、キャリアとを含むことを特徴とする二成分現像剤である。

【0024】

また本発明は、前記トナーを含む現像剤、または前記二成分現像剤を用いて現像を行うことを特徴とする現像装置である。

40

【0025】

また本発明は、前記現像装置を備えることを特徴とする画像形成装置である。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、着色剤粒子を含有する着色剤粒子水分散液と、ワックス粒子を含有するワックス粒子水分散液と、親水基であるカルボキシル基を少なくとも1つ含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液とを少なくとも混合して混合液を調製する混合液調製工程と、前記混合液に凝集剤として多価金属

50

塩を添加して、前記着色剤粒子と前記ワックス粒子と前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子とを凝集させて凝集物を形成し、該凝集物を含む混合液に非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合してさらに凝集させる凝集物形成工程と、前記凝集物形成工程終了後の混合液を加熱して、該混合液中の凝集物の粒子径および形状を均一化する粒子形成工程とを含み、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、アルコール成分として化学式(1)で示される化合物を含むトナーの製造方法が提供される。前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂は、アルコール成分として化学式(1)で示される化合物を含んでいるので、安定して水中に分散することができ、該樹脂粒子を用いる前記製造方法によれば、安定してトナーを製造することができる。また該樹脂粒子は、カルボキシル基を含むことで環境特性を悪化させる官能基の含有率を減らすことができるので、該樹脂粒子水分散液を用いる前記製造方法によれば、環境特性が良好なトナーを製造することができる。

10

【0027】

また本発明によれば、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂はアルコール成分として1,4-ブタンジオールを含む。前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂はアルコール成分として1,4-ブタンジオールを含んでいるので、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を用いる前記製造方法によれば、結晶性が高く、軟化した際の粘度が小さいトナーを製造することができる。また該樹脂粒子は、アルコール成分として1,4-ブタンジオールを含むことで、安定して水中に分散するので、該樹脂粒子の水分散液を用いる前記製造方法によれば、安定してトナーを製造することができる。

【0028】

また本発明によれば、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液は、有機溶媒による膨潤または溶解を行った後に水系に転相する転相乳化によって、界面活性剤を用いずに調製される。前記調製は転相乳化によって前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を分散させているので、前記水分散液中の分散粒子の粒度分布を広くすることなく、平均粒子径を大きくすることなく、また、前記結晶性自己分散型ポリエステルの分子量変化を起こすことなく、結晶性および分散安定性の高い結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液を得ることができる。また、前記調製は界面活性剤を用いないので、前記水分散液を用いる前記製造方法によれば、環境特性が良好なトナーを製造することができる。

20

【0029】

また本発明によれば、前記非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、親水基であるカルボキシル基を含む。該樹脂粒子は、カルボキシル基を含むことで環境特性を悪化させる官能基の含有率を減らすことができるので、該樹脂粒子の水分散液を用いる前記製造方法によれば、環境特性が良好なトナーを製造することができる。

30

【0030】

また本発明によれば、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は体積平均粒子径が0.3 μ m以下である。該樹脂粒子の体積平均粒子径を0.3 μ m以下に制御することで、凝集物を所望のサイズに制御しやすくすることができるので、該樹脂粒子を含む水分散液を用いる前記製造方法によれば、粒子径のばらつきが小さく、体積平均粒子径の小さなトナーを製造することができる。

40

【0031】

また本発明によれば、前記製造方法によって製造されるトナーが提供される。前記製造方法によって得られるトナーは軟化点が低いので、低温で定着することができる。また、環境特性が良好であるので、環境が変化しても安定して画像を形成することができる。

【0032】

また本発明によれば、前記トナーは、着色剤成分および結晶性自己分散型ポリエステル樹脂成分の少なくとも一方が表面付近に少なく、内部に多く存在する。該トナーは、着色剤成分が表面付近よりも内部に多く存在するので、着色剤の異なるトナー間の帯電量の差を少なくすることができる。また、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂成分が表面付近よりも内部に多く存在するので、トナーの保存性を高めることができる。

50

【 0 0 3 3 】

また本発明によれば、前記トナー粒子の表面に平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の無機粒子が 1 種類以上外添される。該表面に平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の無機粒子を 1 種類以上外添されるので、前記トナーは流動性が向上し、長期間安定して使用することができる。

【 0 0 3 4 】

また本発明によれば、前記トナーと、キャリアとを含む二成分現像剤が提供される。該二成分現像剤は、低温定着性に優れ、環境特性が良好なトナーを用いているので、低温定着が可能であり、高速プロセスにも対応でき、また、環境が変化しても安定して画像を形成することができる。

【 0 0 3 5 】

また本発明によれば、前記トナーを含む現像剤、または前記二成分現像剤を用いて現像を行う現像装置が提供される。該現像装置は、低温定着性に優れ、環境特性が良好なトナーを含む現像剤を用いて現像を行うので、低温定着が可能であり、高速プロセスにも対応でき、また、環境が変化しても安定して画像を形成することができる。

【 0 0 3 6 】

また本発明によれば、前記現像装置を備える画像形成装置が提供される。該画像形成装置は、前記現像装置を備えるので、低温定着が可能であり、高速プロセスにも対応でき、また、環境が変化しても安定して画像を形成することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 7 】

1、トナーの構成材料

(1) 着色剤

着色剤としては、染料および顔料が挙げられるが、その中でも顔料を用いることが好ましい。顔料は染料に比べて耐光性および発色性に優れるので、顔料を用いることによって耐光性および発色性に優れるトナーを得ることができる。着色剤の具体例としては、たとえば、イエロートナー用着色剤（カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントイエロー 1、C . I . ピグメントイエロー 5、C . I . ピグメントイエロー 12、C . I . ピグメントイエロー 15、および C . I . ピグメントイエロー 17、C . I . ピグメントイエロー 74、C . I . ピグメントイエロー 93、C . I . ピグメントイエロー 180、C . I . ピグメントイエロー 185 などの有機系顔料、黄色酸化鉄および黄土などの無機系顔料、C . I . アシッドイエロー 1 などのニトロ系染料、C . I . ソルベントイエロー 2、C . I . ソルベントイエロー 6、C . I . ソルベントイエロー 14、C . I . ソルベントイエロー 15、C . I . ソルベントイエロー 19、および C . I . ソルベントイエロー 21 などの油性染料など）、マゼンタトナー用着色剤（カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントレッド 49、C . I . ピグメントレッド 57、C . I . ピグメントレッド 81、C . I . ピグメントレッド 122、C . I . ソルベントレッド 19、C . I . ソルベントレッド 49、C . I . ソルベントレッド 52、C . I . ベーシックレッド 10、および C . I . ディスパーズレッド 15 など）、シアントナー用着色剤（カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 16、C . I . ソルベントブルー 55、C . I . ソルベントブルー 70、C . I . ダイレクトブルー 25、および C . I . ダイレクトブルー 86 など）、およびブラックトナー用着色剤（チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ガスファーネスブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、およびアセチレンブラックなどのカーボンブラック）などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記以外にも、紅色顔料、緑色顔料などを使用できる。これらの着色剤は、1 種を単独で使用してもよく、また色の異なる 2 種以上を併用して使用してもよい。また、着色剤を 2 種以上併用する場合、同系色の着色剤を併用してもよいし、複数系統の色の着色剤を併用してもよい。着色剤の含有量は、要求されるトナーの特性に応じて、広い範囲から選択することができ、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂および非結晶性自己分散型ポリエス

10

20

30

40

50

テル樹脂の両ポリエステル樹脂の合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 20 重量部であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1 ~ 15 重量部である。0.1 重量部を下回ると、形成された画像の画像濃度が優れたものになり難く、20 重量部を超えると、形成された画像中において着色剤の分散性が確保しにくくなる。

【0039】

(2) 結晶性自己分散型ポリエステル樹脂

本発明では、親水基であるカルボキシル基を少なくとも 1 つ含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂が用いられる。結晶性自己分散型ポリエステル樹脂とは、結晶性を持ち、かつ水中に自己分散するポリエステル樹脂のことである。結晶性を持つとは、融点 (Tm) を持つということであり、具体的には示差走査型熱量計 (DSC) を用いて、-100 ~ 300 まで 20 /min で昇温し、次に -100 まで 50 /min で降温し、続いて -100 ~ 300 まで 20 /min で昇温する二度の昇温過程においてどちらかに融解ピークを示すことをいう。また、結晶性でない樹脂のことを非結晶性樹脂と呼ぶ。自己分散するとは、水中で界面活性剤等の他の物質を添加することなく分散状態になることをいう。本発明の結晶性ポリエステル樹脂には 1 つ以上のカルボキシル基が含まれており、カルボキシル基は親水基であるため、親水基を含まない樹脂に比べて、極性を持つ水中へは比較的安定して分散する。

10

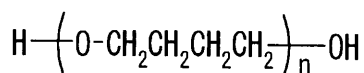
【0040】

また、本発明の結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子はアルコール成分として下記化学式 (1) で示される化合物を含む。

20

【0041】

【化 3】



… (1)

(式中の n は、n = 2 ~ 50 の整数)

【0042】

一般に、エステルは酸とアルコールとの縮合 (脱水) 反応によって生成されるが、本発明において、アルコール成分として含むとは、アルコールの脱水によって得られる化合物が樹脂分子中に含まれるということである。酸成分という言葉も同じ意味で用いる。

30

【0043】

本発明の結晶性自己分散型ポリエステル樹脂は、カルボキシル基と、アルコール成分として (1) の化学式で示される化合物とを含むことによって、安定して水中に分散することができる。本発明においては、そのようなポリエステル樹脂であれば特に限定されることなく用いることができ、酸として多価カルボン酸類を用い、アルコールとして多価アルコール類を用いて重縮合したポリエステル樹脂を用いることができる。

【0044】

多価カルボン酸類としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジプロピオン酸、アントラセンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸および p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸およびシトラコン酸などの脂肪族不飽和多価カルボン酸、フェニレンジアクリル酸などの芳香族不飽和多価カルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸が挙げられ、これらを単独または複数選択的に用いることができる。

40

50

【 0 0 4 5 】

重縮合に用いる酸全体の中で、多価カルボン酸類の含有量は70mol%以上、好ましくは80mol%以上、特に好ましくは90mol%以上であり、多価カルボン酸類としては芳香族多価カルボン酸が好ましい。さらに、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸とイソフタル酸とが含まれていることが好ましい。テレフタル酸の含有量は、40～95mol%であることが好ましく、より好ましくは60～95mol%であり、特に好ましくは、70～90mol%である。また、イソフタル酸の含有量は、5～60mol%であることが好ましい。さらに、テレフタル酸およびイソフタル酸の含有量の総和が、80mol%以上が好ましく、90mol%以上がさらに好ましい。また、本発明において、多価カルボン酸類として、上記のトリメリット酸、トリメシン酸およびピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸が単独または複数選択的に含まれていることが特に好ましく、その含有量は、0.5～8mol%であることが好ましく、0.5～6mol%が特に好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

重縮合に用いる酸としては、モノカルボン酸類を含有しているものであってもよい。モノカルボン酸類としては、芳香族モノカルボン酸が好ましい。芳香族モノカルボン酸としては、たとえば安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、これらの低級アルキルエステル、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャルブチル安息香酸およびターシャルブチルナフタレンカルボン酸などを挙げることができる。重縮合に用いる酸にモノカルボン酸類が含まれる場合、その含有量は、酸成中2～25mol%が好ましく、より好ましくは5～20mol%である。

20

【 0 0 4 7 】

多価アルコール類としては、たとえば、脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコールおよび芳香族多価アルコールなどを挙げることができる。脂肪族多価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンおよびペンタエリスリトールなどのトリオール、テトラオールなどを挙げることができる。脂環族多価アルコールとしては、たとえば、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノールなどを挙げることができる。芳香族多価アルコールとしては、たとえば、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物などを挙げることができる。さらに、ポリエステルポリオールとしては、たとえば、ε-カプロラクトンなどのラクトンを開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどを挙げることができる。

30

40

【 0 0 4 8 】

特に重縮合に用いるアルコールとして1,4-ブタンジオールが含まれていることが好ましい。1,4-ブタンジオールは、結晶性を高め、トナーの軟化粘度を下げる働きがあるため、より容易に定着することができるトナーを製造できる。また、アルコール成分として1,4-ブタンジオールを含む結晶性ポリエステル樹脂は、1,4-ブタンジオールを含まない樹脂よりも安定して水中に分散する。

50

【 0 0 4 9 】

重縮合に用いるアルコール全体の中で、多価アルコール類の含有量は50mol%以上、好ましくは70mol%以上、さらには好ましくは80mol%以上、特に好ましくは90mol%以上であり、多価アルコール類としては脂肪族ジオールおよび脂環族ジオールの少なくとも一方が含まれることが好ましい。脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオールが好ましい。それらの中でも、エチレングリコールおよびプロピレングリコールであることが好ましい。脂環族ジオール類としてはトリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールが好ましい。特に、本発明においては、エチレングリコールおよびプロピレングリコールの少なくとも一方が50mol%以上、好ましくは60mol%以上、さらに好ましくは70mol%以上で含有することが好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

また、重縮合に用いるアルコールとして、多価アルコール類に、モノアルコール類が含まれてもよい。モノアルコール類としては、脂肪族アルコール、芳香族アルコールおよび脂環族アルコールなどを挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子の数平均分子量は2000~80000であることが好ましい。また、結晶性自己分散型ポリエステルの融点は、80℃以上であることが好ましい。より好ましくは90℃以上であり、さらに好ましくは100℃以上である。融点が80℃未満になると、水中への分散を容易にしやすくなるが、トナー保存性が低下するおそれがあり、好ましくない。

20

【 0 0 5 2 】

本発明に用いるポリエステル樹脂は、水分散性、耐水性の双方を満たすために親水基濃度が5~30mg KOH/gであることが好ましい。さらに好ましくは6~25mg KOH/gであり、特に好ましくは7~20mg KOH/gである。親水基濃度が5mg KOH/gを下回ると、分散安定性が低くなり、また30mg KOH/gを超えると、トナーが吸湿性を帯びるため、環境特性が悪化するおそれがある。

【 0 0 5 3 】

(3) 非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂としては、公知のものを使用できるが、酸とアルコールとを重縮合して得られ、酸に主として多価カルボン酸類を用い、アルコールに主として多価アルコール類を用いて重縮合したポリエステル樹脂が好ましい。重縮合に用いる酸、アルコールに関しては結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の場合と同じものを用いることができ、同様の条件の酸、アルコールを用いて重縮合することが望ましい。また、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂は、主鎖に親水基を含み、親水基を含む構成単位が、カルボキシル基を含むことが好ましく、親水基を含む構成単位が、スルホ基を含まないことがより好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子の数平均分子量は2000~80000であることが好ましい。また、非結晶性自己分散型ポリエステルのガラス転移温度は、40℃以上であることが好ましく、50~80℃がより好ましい。ガラス転移温度が40℃より低い場合には、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を用いて形成したトナーは、ブロッキングする傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる。また、ガラス転移温度が80℃より高いと、オフセットしやすく、特にカラーのように色を重ねて印刷する場合はその問題はより顕著である。非結晶性自己分散型ポリエステルの軟化点は、80~150℃であることが好ましい。軟化点が80℃より低い場合には、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を用いて形成したトナーは、ブロッキングを起こし、特に長期間の保存安定性において問題が生じる。軟化点が150℃より高い場合には、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を用いて形成したトナーは、定着性に問題をきたすと共に、定着ロールを高温に加熱する必要があるため、定着ロールの材質および転写される基材の材質が制

40

50

限される。

【0055】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂は、原材料である2価以上の多価カルボン酸と2価以上の多価アルコールを主に重縮合して得られるものであるが、その目的は、ポリエステル樹脂の分子量を大きくすることによって製造されるトナーの保存性を高めるためであり、樹脂をゲル化させることが目的ではない。樹脂のゲル化は、重合装置からの樹脂の取り出しを困難とし、生産性を著しく低下させる。本発明において用いられる非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂は、実質的にはゲル化が無く、より具体的には、クロロホルム不溶分が0.5重量%以下、好ましくは0.25重量%以下であり、かつ、酸価が20mg KOH/g以下、好ましくは15mg KOH/g以下である。

10

【0056】

(4) ワックス

本発明のトナーには、着色剤、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の他に、ワックスが含有される。ワックスとしては、公知のワックスを用いることができ、たとえば、カルナウバワックスおよびライスワックスなどの天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックスおよびフィッシャーとロブッシュワックスなどの合成ワックス、モンタンワックスなどの石炭系ワックス、アルコール系ワックスおよびエステル系ワックスなどが挙げられる。ワックスは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。ワックス粒子は、混合液調製工程S1において混合液に混合するが、この際、予め水中にワックスを混合し乳化して調製したワックス粒子水分散液を混合液に混合することが好ましい。トナー成分にワックスが含まれる場合、その含有量は、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂および非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の両ポリエステル樹脂の合計100重量部に対して0.5~20重量部が好ましく、1~10重量部がさらに好ましい。

20

【0057】

(5) その他

本発明のトナーには、着色剤、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂、ワックスの他に、帯電制御剤などのその他のトナー添加成分が含有されてもよい。帯電制御剤は、トナーに好ましい帯電性を付与するために添加される。帯電制御剤としては、正電荷制御用または負電荷制御用の帯電制御剤を使用でき、たとえば、ニグロシン染料、塩基性染料、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン、ニグロシン染料およびその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、グアニジン塩、およびアミジン塩などの正電荷制御用の帯電制御剤と、たとえば、オイルブラックおよびスピロンブラックなどの油性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩（金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど）、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、ならびに樹脂酸石鹼などの負電荷制御用の帯電制御剤が挙げられる。帯電制御剤は1種を単独で使用でき、または2種以上を併用できる。帯電制御剤の使用量は、好ましくは結晶性自己分散型ポリエステル樹脂および非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の両ポリエステル樹脂の合計100重量部に対して0.5重量部以上5重量部以下であり、より好ましくは0.5重量部以上3重量部以下である。帯電制御剤が5重量部よりも多く含まれると、キャリアが汚染されてしまい、トナー飛散が発生し、帯電制御剤の含有量が0.5重量部未満であると、トナーに十分な帯電特性を付与することができない。

30

40

【0058】

2、トナーの製造方法

図1は、本発明のトナーの製造方法を示す工程図である。本発明の実施の形態におけるトナーの製造方法では、混合液調整工程S1と、凝集物形成工程S2と、粒子形成工程S3と、洗浄工程S4とがこの順に行われる。混合液調製工程S1では、着色剤、ワックス、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂などのトナー成分を水に混合して混合液を調製する

50

。凝集物形成工程 S 2 では、凝集剤を含む水溶液を上記混合液に加えて、水媒体中で凝集物を形成させ、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂水分散液を加えてさらに凝集させる。粒子形成工程 S 3 では、凝集物を含む水媒体を加熱して、凝集物を粒子状にする。洗浄工程 S 4 では、粒子状にした凝集物を洗浄して乾燥する。

【 0 0 5 9 】

[混合液調製工程 S 1]

混合液調製工程 S 1 では、着色剤、ワックス、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を、攪拌機（乳化機または分散機）を用いて個別に水に分散させることによって、着色剤粒子を含有する着色剤粒子水分散液、ワックス粒子を含有するワックス粒子水分散液、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液をそれぞれ調製し、得られた着色剤水分散液とワックス粒子水分散液と結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液とを混合、攪拌することによってトナー成分を含む混合液を得る。好ましくは、固形分濃度で 8 0 ~ 9 9 重量 % の結晶性自己分散型ポリエステル樹脂、0 . 1 ~ 2 0 重量 % の着色剤を含むように結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液と着色剤水分散液とを混合し、攪拌機を用いて室温で 1 ~ 5 時間攪拌することによって、調製した混合液を得る。さらに、水に乳化させた天然および合成ワックス粒子の少なくとも一方を含有するワックス粒子水分散液を上記混合液に混合する。その量は固形分濃度で 0 . 1 ~ 2 0 重量 % である。

10

【 0 0 6 0 】

着色剤を含有する着色剤粒子水分散液は、アニオン系界面活性剤および非イオン性界面活性剤の少なくとも一方からなる分散剤により着色剤粒子を水中に分散して調製することが好ましく、そうすることにより、トナー中の着色剤の分散粒子径を小さくでき、よりトナーの特性が優れたトナーを製造できる。分散剤としてはアニオン系界面活性剤および非イオン性界面活性剤が好ましく、アニオン系界面活性剤が特に好ましい。このような分散剤を用いて分散することにより、トナー中の着色剤の分散粒子径を小さくでき、より特性の優れたトナーを製造できる。なお、不要な分散剤は洗浄工程により除去することが可能である。

20

【 0 0 6 1 】

結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を製造する方法は特に限定されないが、有機溶媒に溶解させて水中に転相する転相乳化法、結晶性ポリエステル樹脂が十分に溶融する温度まで加熱し、アルカリ性の水に混合分散して乳化する方法、界面活性剤等を用いて機械的に分散する方法などが挙げられ、界面活性剤を用いずに有機溶媒で膨潤または溶解させて乳化する転相乳化法を用いることが好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を有機溶媒で膨潤または溶解させる際の温度は 4 0 ~ 2 5 0 が好ましく、5 0 ~ 2 2 0 がより好ましく、6 0 ~ 2 2 0 がさらに好ましく、7 0 ~ 2 0 0 が最も好ましい。4 0 未満では、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の溶解もしくは膨潤が不十分になることがあるため、分子鎖同士の絡み合いを解くことが十分にできず、また 2 5 0 を超えると、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の分解を招く恐れが高まるためである。

40

【 0 0 6 3 】

4 0 ~ 2 5 0 の温度範囲で加熱することにより結晶性自己分散型ポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しうる有機溶媒としては、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサン、1 , 3 - ジオキサン、1 , 3 - ジオキソラン、1 , 2 - ヘキサジオール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトールブチルカルビトール、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、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。このうち、メチルエチルケトンやブチルセロソルブ、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

50

ノブチルエーテルなどが好ましい。

【0064】

結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は親水基としてカルボキシル基を含むため、有機溶媒中における分散安定化のためにカルボキシル基を部分的に、あるいは全面的に塩基性物質で中和する。中和に使用できる塩基性物質としては、アンモニアやトリエチルアミンなどに代表されるアミン類、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどに代表される無機塩基類の使用が可能であるが、トナー中の残存や、環境特性の悪化といった懸念を無くすために、揮発性アミン化合物の使用が好ましい。また、これらの有機塩基性化合物から選ばれる2種以上の併用は決して妨げられるものではない。

【0065】

このようにしてできあがった結晶性自己分散型ポリエステル樹脂溶液に水を添加して攪拌することにより水系に転相する。水は一度に添加せず、溶液の温度を保ったまま少しずつ添加することが安定な水分散液を製造する上で好ましい。

【0066】

結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液の調整に用いた有機溶媒は、水分散液が得られた後、必要に応じて除去することができる。ただしその場合、前述した有機溶媒のうち、沸点が100未満のものを選択することが好ましい。なお、本発明の水分散液とは少量の有機溶媒を含有してもよい。

【0067】

結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液中の分散粒子の体積平均粒子径は、トナーの製造に大きく影響するので非常に重要であり、0.3 μm 以下が好ましい。さらに好ましくは0.01~0.2 μm であり、特に好ましくは0.01~0.1 μm である。粒子径が0.3 μm を超えると、分散安定性が低くなる。また、凝集粒子が粗大化し、所望とするトナー粒子径に粒子化できなくなる。また、1 μm 以上の粗大粒子は全粒子中の1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは、0.2%以下である。1 μm 以上の粗大粒子が1%を超えて存在すると、トナーの粒度分布が広がるため好ましくない。

【0068】

[凝集物形成工程S2]

凝集物形成工程S2では、着色剤粒子、ワックス粒子、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子などのトナー成分を含む混合液に、所定量の凝集剤(多価金属塩)を加え攪拌混合することによって、トナー成分を含む凝集物(好ましくは、体積平均粒子径が10 μm 以下)を形成する。凝集物の体積平均粒子径が10 μm 以下であることにより、高精細かつ高解像の画像を形成できるトナーを得ることができる。凝集物の体積平均粒子径が10 μm を超えると、十分に高精細で高解像度化された画像を形成できるトナーを得ることができないおそれがある。体積平均粒子径は、加える多価金属塩の濃度または攪拌速度、混合液の温度により調整することができる。

【0069】

多価金属塩としては、公知のものが使用できるが、金属が、マグネシウム、アルミニウムまたはカルシウムのものを用いることが好ましい。

【0070】

この工程S2は、室温で行うことが好ましいが、結晶性自己分散型ポリエステルのガラス転移温度(Tg)付近まで加熱してもかまわない。さらに言えば、この工程S2では、攪拌機を用いて機械的な剪断力によって混合液を攪拌することが、粒径および形状の均一な粒子状に凝集物を形成することが容易となる観点から好ましい。攪拌機としては、公知の乳化機および分散機を用いることができるが、トナー成分および水性媒体をバッチ式または連続式で受け入れることができ、加熱手段を有し、トナー成分および水性媒体を加熱下で混合することによって、着色剤を含む結着樹脂粒子であるトナーを生成させ、トナーをバッチ式または連続式で放出することのできる装置が好ましい。また、乳化機および分散機は、トナーと水性媒体との混合物に剪断力を付与できるものであることが、形成された凝集物を粒径および形状の均一な粒子に形成することがより容易となる上で好まし

10

20

30

40

50

い。さらに乳化機および分散機は、攪拌手段および回転手段の少なくともどちらかを有し、トナーと水性媒体とを攪拌下または回転下で混合できるものであることが好ましい。乳化機および分散機は、トナーと水性媒体とを混合するための混合容器が保温手段を有するものであることが好ましい。

【0071】

具体的には、たとえば、ウルトラタラックス（商品名：I K A ジャパン株式会社製）、ポリトロンホモジナイザー（商品名：キネマティカ社製）およびT K オートホモミクサー（商品名：特殊機化工業株式会社製）、マックスブレンド（商品名：住友重機株式会社製）などのパッチ式乳化機、エパラマイルダー（商品名：（株）荏原製作所製）、T K パイプラインホモミクサー（商品名：特殊機化工業株式会社製）、T K ホモミックラインフ
ロー（商品名：特殊機化工業株式会社製）、フィルミックス（商品名：特殊機化工業株式
会社製）、コロイドミル（商品名：神鋼バンテック株式会社製）、スラッシャー（商品名
：三井三池化工機株式会社製）、トリゴナル湿式微粉碎機（商品名：三井三池化工機株式
会社製）、キャビトロン（商品名：株式会社ユーロテック製）およびファインフローミル
（商品名：太平洋機工株式会社製）などの連続式乳化機、クレアミックス（商品名：エム
・テック株式会社製）およびフィルミックス（商品名：特殊機化工業株式会社製）など
が挙げられる。

10

【0072】

さらに、この凝集物形成工程S 2において、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子
を含有する非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液を所定量混合する。好まし
くは結晶性自己分散型ポリエステル樹脂および非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の両
ポリエステル樹脂の合計100重量部に対して、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂が
20重量部以上80重量部以下となるように混合する。

20

【0073】

この非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する非結晶性ポリエステル樹脂粒
子水分散液を製造する方法は特に限定されないが、有機溶媒に溶解させて水中に転相する
転相乳化法、非結晶性ポリエステル樹脂が十分に溶融する温度まで加熱し、アルカリ性の
水に混合分散して乳化する方法、界面活性剤等を用いて機械的に分散する方法などが挙げ
られ、界面活性剤を用いずに有機溶媒で膨潤または溶解させて乳化する転相乳化法を用い
ることが好ましい。

30

【0074】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を有機溶媒で膨潤または溶解させる際の温度は4
0～250 が好ましく、50～220 がより好ましく、60～220 がさらに好ま
しく、70～200 が最も好ましい。40 未満では、非結晶性自己分散型ポリエステ
ル樹脂の溶解もしくは膨潤が不十分になることがあるため、分子鎖同士の絡み合いを解く
ことが十分にできず、また250 を超えると、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂の
分解を招く恐れが高まるためである。

【0075】

40～250 の温度範囲で加熱することにより非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂
が溶解もしくは膨潤しうる有機溶媒としては、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミ
ド、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオ
キサン、1, 3 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、1, 2 - ヘキサジオール、メチ
ルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、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、トリエチ
レングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。このうち、メチルエチルケトンや
ブチルセロソルブ、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などが好ましい。

40

【0076】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は親水基としてカルボキシル基を含むため、
有機溶媒中における分散安定化のためにカルボキシル基を部分的に、あるいは全面的に塩

50

基性物質で中和する。中和に使用できる塩基性物質としては、アンモニアやトリエチルアミンなどに代表されるアミン類、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどに代表される無機塩基類の使用が可能であるが、トナー中の残存や、環境特性の悪化といった懸念を無くすために、揮発性アミン化合物の使用が好ましい。また、これらの有機塩基性化合物から選ばれる２種以上の併用は決して妨げられるものではない。

【 0 0 7 7 】

このようにしてできあがった非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂溶液に水を添加して攪拌することにより水系に転相する。水は一度に添加せず、溶液の温度を保ったまま少しずつ添加することが安定な水分散液を製造する上で好ましい。

【 0 0 7 8 】

非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液の調整に用いた有機溶媒は、水分散液が得られた後、必要に応じて除去することができる。ただしその場合、前述した有機溶媒のうち、沸点が 100 未満のものを選択することが好ましい。なお、本発明の水分散液とは少量の有機溶媒を含有してもよい。

【 0 0 7 9 】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液中の分散粒子の体積平均粒子径は、トナーの製造に大きく影響するので非常に重要であり、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $0.01\sim 0.2\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ である。粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ を超えると、分散安定性が低くなる。また、凝集粒子が粗大化し、所望とするトナー粒子径に粒子化できなくなる。また、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子は全粒子中の 1 % 以下、好ましくは 0.5 % 以下、より好ましくは、0.2 % 以下である。 $1\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が 1 % を超えて存在すると、トナーの粒度分布が広がるため好ましくない。

【 0 0 8 0 】

非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合後、さらに凝集を行う際には、凝集剤として前記多価金属塩を加えてもよい。また、非結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子の凝集後には、凝集物同士の再凝集を防ぐために界面活性剤を添加したり pH を 8 以上に調製すべく水酸化ナトリウム等を添加したりしてもよい。

【 0 0 8 1 】

[粒子形成工程 S 3]

粒子形成工程 S 3 では、得られた凝集物を含む水媒体を加熱することによって、凝集物を粒径および形状がほぼ均一に整った粒子にする。この場合、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂のガラス転移温度以上まで加熱し、粒子径が $1\sim 10\ \mu\text{m}$ となるように調節することが好ましく、このようにすることによって、粒径および形状がほぼ均一なトナー粒子を容易に得ることができる。

【 0 0 8 2 】

[洗浄工程 S 4]

洗浄工程 S 4 では、トナー（凝集物）を含む混合液を室温まで冷却し、混合液を濾過して上澄み液を除去し、分離したトナーを水で洗浄する。洗浄には、導電率 $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水を用いることが好ましく、トナーを洗浄した水の上澄み液が導電率 $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまでトナーを洗浄することが好ましい。このような純水は、たとえば活性炭法、イオン交換法、蒸留法、逆浸透法などの公知の方法によって得ることができ、複数の方法を組み合わせてもよい。洗浄時の純水の温度は、再凝集の観点から樹脂のガラス転移温度以下が好ましい。純水を用いたトナーの洗浄はバッチ式で行ってもよいし、連続式で行ってもよい。純水を用いたトナーの洗浄は、トナーの帯電性に影響を与えるような不純物および凝集に関与しなかった不要な凝集剤などのトナー成分以外の不要な成分を取り除くために行われ、それによって不要な成分を含まないトナーを容易に製造することができる。さらに、純水による洗浄工程中に、pH 6 以下の水で洗浄する工程を 1 回以上含めてもよく、これにより不純物の除去がより十分に行われる。その後、このようにして洗浄されたトナーを濾過によって洗浄水と分離し、たとえば真空乾燥機を用いて乾燥する。

【0083】

3、トナー

乾燥して得られたトナーは、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂成分および着色剤成分の少なくとも一方が表面付近に少なく、内部に多く存在するものであるものが得られやすく、特に両方の成分が内部に多く存在するトナーが望ましい。着色剤成分を表面付近に少なくすることで、着色剤の相違による帯電量の差を小さくすることができ、結晶性自己分散型ポリエステル樹脂成分を表面付近に少なくすることで、トナーの保存性を高めることができる。

【0084】

本発明のトナーには、外添剤を添加してトナー粒子の表面改質を施してもよい。外添剤としては、公知の外添剤を用いることができ、たとえば、シリカおよび酸化チタンなどの水分散性の無機粒子が挙げられる。これらの無機粒子は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、1種または2種以上を併用することができる。さらに、外添剤にシリコン樹脂などを添加して表面改質を施してもよい。外添剤の添加量は、トナー粒子100重量部に対して1～10重量部が好ましい。

【0085】

トナーの体積平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\sim 9\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $3\sim 8\mu\text{m}$ が特に好ましい。体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える場合、トナーの製造方法上、粒度分布が広がっており、帯電性のばらつきが大きく、画像を乱す原因となる。

【0086】

4、二成分現像剤

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても二成分系現像剤としても使用することができる。一成分系現像剤として使用する場合、キャリアを用いず、トナーのみで使用し、ブレードおよびファークラスを用い、現像スリーブで摩擦帯電させてスリーブ上にトナーを付着させることで搬送して画像形成を行う。

【0087】

また、二成分系現像剤として使用する場合、キャリアとともにトナーを用いる。キャリアとしては、公知のものを使用でき、たとえば鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガンおよびクロムなどからなる単独または複合フェライトおよびキャリアコア粒子を被覆物質で表面被覆したものなどが挙げられる。被覆物質としては、公知のものを使用でき、たとえばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料、塩基性染料のレーキ物、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などが挙げられ、トナー成分に応じて選択するのが好ましい。また、被覆物質は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。キャリアの平均粒径は、 $10\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 80\mu\text{m}$ である。

【0088】

5、現像装置ならびに画像形成装置

図2は、本発明の実施の一形態である画像形成装置100の構成を模式的に示す概略図である。画像形成装置100は、複写機能、プリンタ機能およびファクシミリ機能を併せ持つ複合機であり、伝達される画像情報に応じて、記録媒体上にフルカラーまたはモノクロの画像を形成する。すなわち、画像形成装置100においては、コピーモード（複写モード）、プリンタモードおよびFAXモードという3種の印刷モードを有しており、図示しない操作部からの操作入力、パーソナルコンピュータ、携帯端末装置、情報記憶媒体、メモリ装置を用いた外部機器からの印刷ジョブの受信などに応じて、図示しない制御部により、印刷モードが選択される。画像形成装置100は、トナー像形成部2と、転写部3と、定着部4と、記録媒体供給部5と、排出部6とを含む。

【0089】

トナー像形成部2を構成する各部材および転写部3に含まれる一部の部材は、カラー画

像情報に含まれるブラック (b)、シアン (c)、マゼンタ (m) およびイエロー (y) の各色の画像情報に対応するために、それぞれ 4 つずつ設けられる。ここでは、各色に応じて 4 つずつ設けられる各部材は、各色を表すアルファベットを参照符号の末尾に付して区別し、総称する場合は参照符号のみで表す。

【 0 0 9 0 】

トナー像形成部 2 は、感光体ドラム 1 1 と、帯電部 1 2 と、露光ユニット 1 3 と、現像装置 1 4 と、クリーニングユニット 1 5 とを含む。帯電部 1 2、現像装置 1 4 およびクリーニングユニット 1 5 は、感光体ドラム 1 1 まわりに、この順序で配置される。帯電部 1 2 は、クリーニングユニット 1 5 よりも鉛直方向下方の位置に、現像装置 1 4 と鉛直方向において等しい位置に配置される。

10

【 0 0 9 1 】

感光体ドラム 1 1 は、図示しない駆動部により、軸線回りに回転駆動可能に支持され、図示しない、導電性基体と、導電性基体の表面に形成される感光層とを含む。導電性基体は種々の形状を採ることができ、たとえば、円筒状、円柱状、薄膜シート状などが挙げられる。これらの中でも円筒状が好ましい。導電性基体は導電性材料によって形成される。導電性材料としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、アルミニウム、銅、真鍮、亜鉛、ニッケル、ステンレス鋼、クロム、モリブデン、バナジウム、インジウム、チタン、金、白金などの金属、これらの 2 種以上の合金、合成樹脂フィルム、金属フィルム、紙などのフィルム状基体にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化錫、金、酸化インジウムなどの 1 種または 2 種以上からなる導電性層を形成してなる導電性フィルム、導電性粒子および導電性ポリマーの少なくとも一方を含有する樹脂組成物などが挙げられる。なお、導電性フィルムに用いられるフィルム状基体としては、合成樹脂フィルムが好ましく、ポリエステルフィルムが特に好ましい。また、導電性フィルムにおける導電性層の形成方法としては、蒸着、塗布などが好ましい。

20

【 0 0 9 2 】

感光層は、たとえば、電荷発生物質を含む電荷発生層と、電荷輸送物質を含む電荷輸送層とを積層することにより形成される。その際、導電性基体と電荷発生層または電荷輸送層との間には、下引き層を設けるのが好ましい。下引き層を設けることによって、導電性基体の表面に存在する傷および凹凸を被覆して、感光層表面を平滑化し、繰り返し使用時における感光層の帯電性の劣化を防止し、低温および低湿の少なくとも一方の環境下における感光層の帯電特性を向上させるといった利点が得られる。また最上層に感光体表面保護層を設けた耐久性の大きい三層構造の積層感光体であっても良い。

30

【 0 0 9 3 】

電荷発生層は、光照射により電荷を発生する電荷発生物質を主成分とし、必要に応じて公知の結着樹脂、可塑剤、増感剤などを含有する。電荷発生物質としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ペリレンイミド、ペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、キナクリドン、アントラキノンなどの多環キノ系顔料、金属および無金属フタロシアニン、ハロゲン化無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクエアリウム色素、アズレニウム色素、チアピリリウム色素、カルバゾール骨格、スチリルスチルベン骨格、トリフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、オキサジアゾール骨格、フルオレノン骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格またはジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料などが挙げられる。これらの中でも、無金属フタロシアニン顔料、オキシチタニルフタロシアニン顔料、フローレン環およびフルオレノン環の少なくとも一方を含有するビスアゾ顔料、芳香族アミンからなるビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料などは高い電荷発生能を有し、高感度の感光層を得るのに適する。電荷発生物質は 1 種を単独で使用できまたは 2 種以上を併用できる。電荷発生物質の含有量は特に制限はないが、電荷発生層中の結着樹脂 1 0 0 重量部に対して好ましくは 5 ~ 5 0 0 重量部、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 重量部である。

40

【 0 0 9 4 】

電荷発生層用の結着樹脂もこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、メラミン

50

樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合樹脂、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ポリアリレート、ポリアミド、ポリエステルなどが挙げられる。結着樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

【0095】

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

10

【0096】

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

20

30

【0097】

電荷輸送層用の結着樹脂としては、この分野で常用されかつ電荷輸送物質を均一に分散できるものを使用でき、たとえば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラル、ポリアミド、ポリエステル、ポリケトン、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、これらの共重合樹脂などが挙げられる。これらの中でも、成膜性、得られる電荷輸送層の耐摩耗性、電気特性などを考慮すると、ビスフェノールZをモノマー成分として含有するポリカーボネート(以後「ビスフェノールZ型ポリカーボネート」と称す)、ビスフェノールZ型ポリカーボネートと他のポリカーボネートとの混合物などが好ましい。結着樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

40

【0098】

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

【0099】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂ならびに必要なに応じて酸化防止剤、可塑剤

50

および増感剤などをそれぞれ適量、これらの成分を溶解または分散し得る適切な有機溶媒に溶解または分散して電荷輸送層用塗液を調製し、この電荷輸送層用塗液を電荷発生層表面に塗布し、乾燥することにより形成できる。このようにして得られる電荷発生層の膜厚は特に制限されないが、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 40 \mu\text{m}$ である。なお、1つの層に、電荷発生物質と電荷輸送物質とが存在する感光層を形成することもできる。その場合、電荷発生物質および電荷輸送物質の種類、含有量、結着樹脂の種類、その他の添加剤などは、電荷発生層および電荷輸送層を別々に形成する場合と同様でよい。

【0100】

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

10

【0101】

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

20

【0102】

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

30

【0103】

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

【0104】

現像ローラ20aは、感光体ドラム11との圧接部または最近接部において感光体11表面の静電潜像にトナーを供給するローラ状部材である。トナーの供給に際しては、現像ローラ20a表面にトナーの帯電電位とは逆極性の電位が現像バイアス電圧 (以下単に「現像バイアス」とする) として印加される。これによって、現像ローラ20a表面のトナーが静電潜像に円滑に供給される。さらに、現像バイアス値を変更することによって、静電潜像に供給されるトナー量 (トナー付着量) を制御できる。

40

【0105】

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

50

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

【0106】

本発明のトナーを含む現像剤、または本発明の二成分現像剤を用いて現像する現像装置は、トナーの低温定着性を確保しつつ、保存安定性も維持することができ、現像槽内での攪拌などのストレスに対しても、安定した性能を維持することができ、感光体上に高品質なトナー画像を形成することができる。

【0107】

クリーニングユニット 15 は、記録媒体にトナー像を転写した後に、感光体ドラム 11 の表面に残留するトナーを除去し、感光体ドラム 11 の表面を清浄化する。クリーニングユニット 15 には、たとえば、クリーニングブレードなどの板状部材が用いられる。なお、本発明の画像形成装置においては、感光体ドラム 11 として、主に有機感光体ドラムが用いられ、有機感光体ドラムの表面は樹脂成分を主体とするものであるため、帯電装置によるコロナ放電によって発生するオゾンの化学的作用によって表面の劣化が進行しやすい。ところが、劣化した表面部分はクリーニングユニット 15 による擦過作用を受けて摩耗し、徐々にではあるが確実に除去される。したがって、オゾンなどによる表面の劣化の問題が実際上解消され、長期間にわたって、帯電動作による帯電電位を安定に維持することができる。本実施の形態ではクリーニングユニット 15 を設けるが、それに限定されず、ク

10

20

【0108】

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

【0109】

転写部 3 は、感光体ドラム 11 の上方に配置され、中間転写ベルト 25 と、駆動ローラ 26 と、従動ローラ 27 と、中間転写ローラ 28（b、c、m、y）と、転写ベルトクリーニングユニット 29 と、転写ローラ 30 とを含む。中間転写ベルト 25 は、駆動ローラ 26 と従動ローラ 27 とによって張架されてループ状の移動経路を形成する無端ベルト状部材であり、矢符 B の方向に回転駆動する。中間転写ベルト 25 が、感光体ドラム 11 に接しながら感光体ドラム 11 を通過する際、中間転写ベルト 25 を介して感光体ドラム 11 に対向配置される中間転写ローラ 28 から、感光体ドラム 11 表面のトナーの帯電極性とは逆極性の転写バイアスが印加され、感光体ドラム 11 の表面に形成されたトナー像が中間転写ベルト 25 上へ転写される。フルカラー画像の場合、各感光体ドラム 11 で形成される各色のトナー画像が、中間転写ベルト 25 上に順次重ねて転写されることによって、フルカラートナー像が形成される。

30

【0110】

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

40

【0111】

転写ベルトクリーニングユニット 29 は、中間転写ベルト 25 を介して従動ローラ 27

50

に対向し、中間転写ベルト 25 の外周面に接触するように設けられる。感光体ドラム 11 との接触によって中間転写ベルト 25 に付着するトナーが転写ローラ 30 に付着すると、記録媒体の裏面を汚染する原因となるので、転写ベルトクリーニングユニット 29 が中間転写ベルト 25 表面のトナーを除去し回収する。転写ローラ 30 は、中間転写ベルト 25 を介して駆動ローラ 26 に圧接し、図示しない駆動部によって軸線回りに回転駆動可能に設けられる。転写ローラ 30 と駆動ローラ 26 との圧接部（転写ニップ部）において、中間転写ベルト 25 に担持されて搬送されて来るトナー像が、後述する記録媒体供給部 5 から送給される記録媒体に転写される。トナー像を担持する記録媒体は、定着部 4 に送給される。

【0112】

10

転写部 3 によれば、感光体ドラム 11 と中間転写ローラ 28 との圧接部において感光体ドラム 11 から中間転写ベルト 25 に転写されるトナー像が、中間転写ベルト 25 の矢符 B 方向への回転駆動によって転写ニップ部に搬送され、そこで記録媒体に転写される。

【0113】

定着部 4 は、転写部 3 よりも記録媒体の搬送方向下流側に設けられ、定着ローラ 31 と加圧ローラ 32 とを含む。定着ローラ 31 は図示しない駆動部によって回転駆動可能に設けられ、記録媒体に担持される未定着トナー像を構成するトナーを加熱して溶融させ、記録媒体に定着させる。定着ローラ 31 の内部には図示しない加熱部が設けられる。加熱部は、定着ローラ 31 表面が所定の温度（加熱温度）になるように定着ローラ 31 を加熱する。加熱部には、たとえば、ヒータ、ハロゲンランプなどを使用できる。加熱部は、後記する定着条件制御手段によって制御される。定着条件制御手段による加熱温度の制御については、後に詳述する。

20

【0114】

定着ローラ 31 表面近傍には温度検知センサが設けられ、定着ローラ 31 の表面温度を検知する。温度検知センサによる検知結果は、後記する制御部の記憶部に書き込まれる。加圧ローラ 32 は定着ローラ 31 に圧接するように設けられ、加圧ローラ 32 の回転駆動に従動回転可能に支持される。加圧ローラ 32 は、定着ローラ 31 によってトナーが溶融して記録媒体に定着する際に、トナーと記録媒体とを押圧することによって、トナー像の記録媒体への定着を補助する。定着ローラ 31 と加圧ローラ 32 との圧接部が定着ニップ部である。

30

【0115】

定着部 4 によれば、転写部 3 においてトナー像が転写された記録媒体が、定着ローラ 31 と加圧ローラ 32 とによって挟持され、定着ニップ部を通過する際に、トナー像が加熱下に記録媒体に押圧されることによって、トナー像が記録媒体に定着され、画像が形成される。

【0116】

記録媒体供給部 5 は、自動給紙トレイ 35 と、ピックアップローラ 36 と、搬送ローラ 37 と、レジストローラ 38、手差給紙トレイ 39 を含む。自動給紙トレイ 35 は画像形成装置の鉛直方向下部に設けられ、記録媒体を貯留する容器状部材である。記録媒体には、普通紙、カラーコピー用紙、オーバーヘッドプロジェクタ用シート、葉書などがある。ピックアップローラ 36 は、自動給紙トレイ 35 に貯留される記録媒体を 1 枚ずつ取り出し、用紙搬送路 S1 に送給する。搬送ローラ 37 は互いに圧接するように設けられる一対のローラ部材であり、記録媒体をレジストローラ 38 に向けて搬送する。レジストローラ 38 は互いに圧接するように設けられる一対のローラ部材であり、搬送ローラ 37 から送給される記録媒体を、中間転写ベルト 25 に担持されるトナー像が転写ニップ部に搬送されるのに同期して、転写ニップ部に送給する。

40

【0117】

手差給紙トレイ 39 は、手動動作によって記録媒体を画像形成装置内に取り込む装置であり、手差給紙トレイ 39 から取り込まれる記録媒体は、搬送ローラ 37 によって用紙搬送路 S2 内を通過し、レジストローラ 38 に送給される。記録媒体供給部 5 によれば、自

50

動給紙トレイ 35 または手差給紙トレイ 39 から 1 枚ずつ供給される記録媒体を、中間転写ベルト 25 に担持されるトナー像が転写ニップ部に搬送されるのに同期して、転写ニップ部に送給する。

【0118】

排出部 6 は、搬送ローラ 37 と、排出ローラ 40 と、排出トレイ 41 とを含む。搬送ローラ 37 は、用紙搬送方向において定着ニップ部よりも下流側に設けられ、定着部 4 によって画像が定着された記録媒体を排出ローラ 40 に向けて搬送する。排出ローラ 40 は、画像が定着された記録媒体を、画像形成装置の鉛直方向上面に設けられる排出トレイ 41 に排出する。排出トレイ 41 は、画像が定着された記録媒体を貯留する。

【0119】

画像形成装置は、図示しない制御部を含む。制御部は、たとえば、画像形成装置の内部空間における上部に設けられ、記憶部と演算部と制御部とを含む。制御部の記憶部には、画像形成装置の上面に配置される図示しない操作パネルを介する各種設定値、画像形成装置内部の各所に配置される図示しないセンサなどからの検知結果、外部機器からの画像情報などが入力される。また、各種手段を実行するプログラムが書き込まれる。各種手段とは、たとえば、記録媒体判定手段、付着量制御手段、定着条件制御手段などである。記憶部には、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、リードオンリメモリ (ROM)、ランダムアクセスメモリ (RAM)、ハードディスクドライブ (HDD) などが挙げられる。外部機器には、画像情報の形成または取得が可能であり、かつ画像形成装置に電氣的に接続可能な電気・電子機器を使用でき、たとえば、コンピュータ、デジタルカメラ、テレビ、ビデオレコーダ、DVD (Digital Versatile Disc) レコーダ、HDDVD (High Definition Digital Versatile Disc)、ブルーレイディスクレコーダ、ファクシミリ装置、携帯端末装置などが挙げられる。演算部は、記憶部に書き込まれる各種データ (画像形成命令、検知結果、画像情報など) および各種手段実行のプログラムを取り出し、各種判定を行う。制御部は、演算部の判定結果に応じて該当装置に制御信号を送付し、動作制御を行う。制御部および演算部は中央処理装置 (CPU、Central Processing Unit) を備えるマイクロコンピュータ、マイクロプロセッサなどによって実現される処理回路を含む。制御部は、前述の処理回路とともに主電源を含み、電源は制御部だけでなく、画像形成装置内部における各装置にも電力を供給する。

【0120】

本発明の画像形成装置を用いることにより、長期的に安定して画像を形成することができる。

【実施例】

【0121】

以下に本発明の実施例および比較例を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0122】

[非結晶性ポリエステル樹脂の合成]

(非結晶性ポリエステル樹脂 a1)

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブに、ジメチルテレフタレート 137 重量部、ジメチルイソフタレート 55 重量部、エチレングリコール 68 重量部、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 (平均分子量 350) 175 重量部および触媒としてテトラブトキシチタネート 0.1 重量部を仕込み、150 ~ 220 で 180 分間加熱してエステル交換反応を行い、次いで、240 に昇温した後、反応系の圧力を徐々に減じて 30 分後に 10 mmHg とし、70 分間反応を続けた。その後、オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を 200 に保ち無水トリメリット酸を 2 重量部加え、70 分間反応を行い、非結晶性ポリエステル樹脂 a1 を得た。非結晶性ポリエステル樹脂 a1 の酸成分はジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、無水トリメリット酸であるため、非結晶性ポリエステル樹脂 a1 はカルボキシル基を含み、スルホ基を含まない。得られた非結晶性ポリエステル樹脂 a1 の酸価を測定したところ 2.3 KOHmg であっ

た。

【 0 1 2 3 】

(非結晶性ポリエステル樹脂 a 2)

温度計、攪拌機を備えたオートクレープ中に、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸メチルエステル 38 重量部、ジメチルテレフタレート 96 重量部、ジメチルイソフタレート 58 重量部、エチレングリコール 136 重量部および触媒としてテトラブトキシチタネート 0.1 重量部を仕込み、150 ~ 220 で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240 に昇温した後、反応系の圧力を徐々に減じて30分後に10 mmHg とし、70分間反応を続けた。その後、オートクレープ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200 に保ち無水トリメリット酸を10重量部加え、70分間反応を行い、非結晶性ポリエステル樹脂 a 2 を得た。非結晶性ポリエステル樹脂 a 2 の酸成分は1, 5 - ナフタレンジカルボン酸メチルエステル、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、無水トリメリット酸であるため、非結晶性ポリエステル樹脂 a 2 はカルボキシル基を含み、スルホ基を含まない。得られた非結晶性ポリエステル樹脂 a 2 の酸価を測定したところ14 KOH mgであった。

10

【 0 1 2 4 】

(非結晶性ポリエステル樹脂 a 3)

温度計、攪拌機を備えたオートクレープ中に、ジメチルテレフタレート 112 重量部、ジメチルイソフタレート 76 重量部、5ナトリウムスルホジメチルイソフタレート 6 重量部、エチレングリコール 96 重量部、プロピレングリコール 50 重量部、テトラブトキシチタネート 0.1 重量部、を仕込み180 ~ 230 で120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで反応系を250 まで昇温し、系の圧力1 ~ 10 mmHg として60分間反応を続けた結果、非結晶性ポリエステル樹脂 a 3 を得た。非結晶性ポリエステル樹脂 a 3 の酸成分はジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、5ナトリウムスルホジメチルイソフタレートであるため、非結晶性ポリエステル樹脂 a 3 はカルボキシル基、スルホ基をとともに含む。得られた非結晶性ポリエステル樹脂 a 3 の酸価を測定したところ0.1 mg KOH / gであった。

20

【 0 1 2 5 】

得られた非結晶性ポリエステル樹脂 a 1 ~ a 3 のガラス転移温度および数平均分子量を表1に示す。なお、ガラス転移温度はDSC (示差走査熱量計) 測定、数平均分子量は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィ) 測定によりそれぞれ求めた。

30

【 0 1 2 6 】

【表1】

	ガラス転移温度(℃)	数平均分子量
非結晶性ポリエステル樹脂 a 1	64	3800
非結晶性ポリエステル樹脂 a 2	65	3500
非結晶性ポリエステル樹脂 a 3	58	3100

40

【 0 1 2 7 】

[非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液の調製]

(非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液 A 1)

温度計、コンデンサおよび攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルのセバブルフラスコに、上記非結晶性ポリエステル樹脂 a 1 を100重量部、ブタノール 48 重量部、メチルエチルケトン 12 重量部およびイソプロパノール 20 重量部を投入し、70 で攪拌して溶解した。さらに、非結晶性ポリエステル樹脂 a 1 の酸価に等量となるように1Nのアンモニア水溶液を1重量部加え、70 を保持し30分間攪拌した後、攪拌しながら70の水300部を添加し非結晶性ポリエステル樹脂 a 1 の水分散液を得た。さらに、得られた水分散液を蒸留用フラスコに入れ、留分温度100 に達するまで蒸留した後冷却し、

50

脱イオン水にて固形分を調整し最終的に脱溶剤された固形分濃度30%の非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A1を得た。この非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A1中の分散粒子の平均粒子径は0.095 μ mであった。なお、分散粒子の平均粒子径の測定は、マイクロトラックUPA-ST150(日機装社製)にて行なった。

【0128】

(非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A2)

温度計、コンデンサおよび攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルのセバブルフラスコに、上記非結晶性ポリエステル樹脂a2を34重量部およびブタノール10重量部を投入し、90で攪拌して溶解した後、80まで冷却した。さらに非結晶性ポリエステル樹脂a2の酸価に等量となるように1Nのアモニア水溶液を1.5重量部加え、80を保持し30分間攪拌した後、攪拌しながら80の水56重量部を添加し非結晶性ポリエステル樹脂a2の水分散液を得た。さらに、得られた水分散液1000重量部を蒸留用フラスコに入れ、留分温度100に達するまで蒸留した後冷却し、最終的に脱溶剤された固形分濃度33%の非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A2を得た。このときの非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A2中の分散粒子の平均粒子径は0.05 μ mであった。

10

【0129】

(非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A3)

非結晶性ポリエステル樹脂a3を用いたこと以外は、上記非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A1の調整と同様にして非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A3を得た。このときの非結晶性ポリエステル水分散液A3中の分散粒子の平均粒子径は0.2 μ mであった。

20

【0130】

(非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A4)

非結晶性ポリエステル樹脂a1を用い、攪拌条件を変更した以外は上記非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A1の調整と同様にし、非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A4を得た。このときの非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液A4中の分散粒子の平均粒子径は0.32 μ mであった。

【0131】

[結晶性ポリエステルの合成]

(結晶性ポリエステル樹脂b1の合成)

攪拌機、温度計、加熱ヒータ、冷却装置、溜出用冷却器を装備した反応缶内に、テレフタル酸980重量部、アジピン酸590重量部、エチレングリコール770重量部、1,4-ブタンジオール680重量部、イルガノックス1330(Ciba-Geigy社製)3重量部およびテトラブチルチタネート1重量部を仕込み、230まで昇温しつつ4時間かけてエステル化反応を行った。エステル化反応終了後、反応缶内にn=14の場合の化学式(1)の化合物(三菱化学社製、PTMG1000)100重量部を加え、その後、系内を240まで昇温しながら60分かけて10mmHgまで減圧し、さらに1mmHg以下の真空下まで減圧して240で60分間重縮合反応を行った。その後、系内に窒素を流し、真空破壊することで重縮合反応を終了させた。その後、系内に窒素を充填したまま内温が220になるまで冷却した。冷却後、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリレート90重量部を投入し、再度窒素を充填して220で30分間酸付加反応を行った。反応終了後、ポリエステル樹脂を取り出し、冷却することにより結晶性ポリエステル樹脂b1を得た。結晶性ポリエステル樹脂b1の酸成分はテレフタル酸、アジピン酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリレートであり、アルコール成分はエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、PTMG1000であるため、結晶性ポリエステル樹脂b1は、カルボキシル基を含み、アルコール成分として化学式(1)の化合物および1,4-ブタンジオールを含む。数平均分子量21000、融点(Tm)は110であった。

30

40

【0132】

50

(結晶性ポリエステル樹脂 b 2 の合成)

テレフタル酸 963 重量部、アジピン酸 146 重量部、セバシン酸 627 重量部、5 スルホナイトイソフタル酸ナトリウム 30 重量部、エチレングリコール 248 重量部、1, 4 - ブタンジオール 495 重量部、イルガノックス 1330 (Ciba - Geigy 社製) 3 重量部およびテトラブチルチタネート 1 重量部を仕込み、230 まで昇温しつつ 4 時間かけてエステル化反応を行った。エステル化反応終了後、反応缶内に $n = 14$ の場合の化学式 (1) の化合物 (三菱化学社製、PTMG 1000) 500 重量部を加え、その後、系内を 240 まで昇温しながら 60 分かけて 10 mmHg まで減圧し、さらに 1 mmHg 以下の真空下まで減圧して 240 で 60 分間重縮合反応を行った。その後、系内に窒素を流し、真空破壊することで重縮合反応を終了させた。その後、系内に窒素を充填したまま内温が 220 になるまで冷却した。冷却後、トリメリット酸 39 重量部、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート 45 重量部を投入し、再度窒素を充填して 220 で 30 分間酸付加反応を行った。反応終了後、ポリエステル樹脂を取り出し、冷却することにより結晶性ポリエステル樹脂 b 2 を得た。結晶性ポリエステル樹脂 b 2 の酸成分はテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、5 スルホナイトイソフタル酸ナトリウム、トリメリット酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートであり、アルコール成分はエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、PTMG 1000 であるため、結晶性ポリエステル樹脂 b 2 は、カルボキシル基およびスルホ基を含み、アルコール成分として化学式 (1) の化合物および 1, 4 - ブタンジオールを含む。数平均分子量 25000、 T_m は 105 であった。

10

20

【0133】

(結晶性ポリエステル樹脂 b 3 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂 b 1 の合成から化学式 (1) の化合物である PTMG 1000 を除いて、その他は同様に合成を行った。よって、結晶性ポリエステル樹脂 b 3 は、カルボキシル基を含み、アルコール成分として 1, 4 - ブタンジオールを含む。数平均分子量は 13000、 T_m は 105 であった。

【0134】

(結晶性ポリエステル樹脂 b 4 の合成)

セバシン酸 2020 重量部、エチレングリコール 620 重量部、イルガノックス 1330 (Ciba - Geigy 社製) 3 重量部およびテトラブチルチタネート 1 重量部を仕込み、230 まで昇温しつつ 4 時間かけてエステル化反応を行った。さらに、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート 45 重量部を投入し、再度窒素を充填して 220 で 30 分間酸付加反応を行った。反応終了後、ポリエステル樹脂を取り出し、冷却することにより結晶性ポリエステル樹脂 b 4 を得た。結晶性ポリエステル樹脂 b 4 の酸成分はセバシン酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートであり、アルコール成分はエチレングリコールであるため、結晶性ポリエステル樹脂 b 4 はカルボキシル基を含む。数平均分子量 15000、 T_m は 65 であった。

30

【0135】

(結晶性ポリエステル樹脂 b 5 の合成)

結晶性ポリエステル樹脂 b 1 の合成から 1, 4 - ブタンジオールの代わりにエチレングリコール用いて、その他は同様に合成を行った。よって、結晶性ポリエステル樹脂 b 5 は、カルボキシル基を含み、アルコール成分として化学式 (1) の化合物を含む。数平均分子量は 17000、 T_m は 75 であった。

40

【0136】

[ポリエステル樹脂粒子水分散液の調整]

(結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液 B 1 ~ B 5、B 7)

温度計、コンデンサ、攪拌羽根を備えた三つ口のセパラブルフラスコに結晶性ポリエステル樹脂 b 1 を 270 重量部、メチルエチルケトン 180 重量部、イソプロピルアルコール 60 重量部を仕込み 70 にて溶解した。次いで塩基としてアンモニアを 5 重量部加えた後、70 のイオン交換水 630 重量部を加え、水分散させた後、蒸留用フラスコにて

50

留分温度が100 に達するまで蒸留し、冷却後に水を加えて固形分濃度を30%の結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B1とした。得られた結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B1に存在する分散粒子の平均粒子径は0.1 μm であった。同様の条件により、結晶性ポリエステル樹脂b2～b5の水分散液B2～B5を調製した。分散粒子の平均粒子径はそれぞれ0.116 μm 、0.110 μm 、0.120 μm 、0.240 μm であった。

【0137】

また、結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B1の調整において、攪拌条件だけを変更して調整したものをB7とした。分散粒子の平均粒子径は0.31 μm であった。

【0138】

10

(結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B6)

結晶性ポリエステル樹脂b1を100重量部に、界面活性剤(ネオゲンSF)10重量部添加し、水300重量部を加え、ホモジナイザー(ポリトロン社製、PT3000)に投入し60 に加温しながら20分間攪拌して分散を行い、結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B6とした。このときの分散粒子の平均粒子径は0.15 μm であった。

【0139】

(ポリエステル樹脂粒子水分散液B8)

結晶性ポリエステル樹脂b1を130重量部、非結晶性ポリエステル樹脂a1を130重量部、メチルエチルケトン180重量部とイソプロピルアルコール60重量部との混合溶媒に、70 にて溶解した。次いで塩基としてアンモニアを5重量部加えた後、70 のイオン交換水630重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が100 に達するまで蒸留し、冷却後に水を加えて固形分濃度を30%のポリエステル樹脂粒子水分散液B8とした。得られたポリエステル樹脂粒子水分散液B8に存在する分散粒子の平均粒子径は0.18 μm であった。

20

【0140】

(結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B9)

結晶性ポリエステル樹脂b1を100重量部、高圧ホモジナイザーにて120 に加熱しながらアンモニアを5重量部を含むイオン交換水630重量部を加え乳化を行って結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液B9とした。このときの分散粒子の平均粒子径は0.4 μm であった。

30

【0141】

これらポリエステル樹脂粒子水分散液の保存性試験を行った。保存性試験は、ポリエステル樹脂粒子水分散液(B1～B9)を50 に3日間保存し、平均粒子径に40%以上の変化の見られる場合、もしくは沈殿が生じる場合を×とした。結果を表2に示す。

【0142】

【表 2】

	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9
保存性 試験	○	○	×	×	×	○	×	○	×
粒子径	0.11	0.12	沈殿有	沈殿有	沈殿有	0.16	沈殿有	0.18	沈殿有

10

20

30

40

50

【0143】

[着色剤粒子水分散液の調整]

(シアン着色剤粒子水分散液)

シアン着色剤 (BASF社製: Eupolen Blue 69-1501) 50重量部、アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンR) 5重量部およびイオン交換水 223重量部をホモジナイザー (ポリトロン社製、PT3000) に投入し室温で20分間攪拌して着色剤を分散し、加えて超音波ホモジナイザー (日本精機社製) で20分間分散して、分散粒子の平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ のシアン着色剤粒子水分散液を得た。なお、シアン着色剤粒子水分散液および後述の他の着色剤粒子水分散液中の分散粒子の平均粒子径の測定は、マイクロトラックUPA-ST150 (日機装社製) にて行なった。

【0144】

(マゼンタ着色剤粒子水分散液)

マゼンタ着色剤 (Eupolen Red 47-9001) 50重量部、アニオン性

界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲン R）5 重量部およびイオン交換水 2 2 3 重量部をホモジナイザー（ポリトロン社製、PT 3 0 0 0）に投入し室温で 2 0 分間攪拌して着色剤を分散し、加えて超音波ホモジナイザーで 2 0 分間分散して、分散粒子の平均粒子径が 0 . 2 μ m のマゼンタ着色剤粒子水分散液を得た。

【 0 1 4 5 】

（イエロー着色剤粒子水分散液）

イエロー着色剤（BASF 社製：Eupolen Yellow 09 - 6 1 0 1）5 0 重量部、アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲン R）5 重量部およびイオン交換水 2 2 3 重量部をホモジナイザー（ポリトロン社製、PT 3 0 0 0）に投入し室温で 2 0 分間攪拌して着色剤を分散し、加えて超音波ホモジナイザーで 2 0 分間分散して、分散粒子の平均粒子径が 0 . 1 μ m のイエロー着色剤粒子水分散液を得た。

10

【 0 1 4 6 】

（ブラック着色剤粒子水分散液）

カーボンブラック（キャボット社製、モーガル L）5 0 重量部、非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール 4 0 0）5 重量部およびイオン交換水 2 2 3 重量部をホモジナイザー（ポリトロン社製、PT 3 0 0 0）に投入し室温で 2 0 分間攪拌して着色剤を分散して、分散粒子の平均粒子径が 0 . 1 5 μ m のブラック着色剤粒子水分散液を得た。

【 0 1 4 7 】

〔ワックス粒子水分散液の調整〕

パラフィンワックス（日本精蠟社製、HN P 1 0、融点 7 2 ）5 0 重量部、アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲン R）5 重量部およびイオン交換水 1 6 1 重量部をジャケットつきステンレスビーカーに投入し、ホモジナイザー（ポリトロン社製、PT 3 0 0 0）にて 9 5 で加熱しながら 3 0 分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー（日本精機社製）に移して 9 0 で 2 0 分間分散処理を行い、分散粒子の平均粒子径が 0 . 4 μ m のワックス粒子水分散液を得た。なお、ワックス粒子水分散液中の分散粒子の平均粒子径の測定は、マイクロトラック U P A - S T 1 5 0（日機装社製）にて行なった。

20

【 0 1 4 8 】

〔実施例 1〕

（混合液調製工程）

表 3 に示す固形分濃度（重量 %）で、シアン着色剤粒子水分散液、結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液 B 1 およびワックス粒子水分散液を混合し、混合液を得た。

30

【 0 1 4 9 】

（凝集物形成工程）

得られた混合液 1 0 0 重量部を、プロペラ式攪拌機を用いて 1 5 0 0 r p m で攪拌しながら、0 . 1 重量 % の硫酸マグネシウム水溶液 1 2 0 重量部を少量ずつ滴下し、その後、この混合液を 1 時間攪拌した。そうすることによって、水媒体中に凝集物が形成された。このとき、7 5 まで加温し、光学顕微鏡で、粒子形状がブドウの房状から少し丸みをおびるまで形状の制御を行った。その後、温度を室温まで降下させ、非結晶性ポリエステル樹脂水分散液 A 1 を混合し、0 . 1 重量 % の硫酸マグネシウム水溶液 2 1 重量部を少量ずつ滴下し、その後、この混合液を 1 時間攪拌した。そうすることによって、水媒体中にトナーである凝集物が形成された。このように、加える多価金属塩の量を調整することで、凝集物の粒子径を調整した。

40

【 0 1 5 0 】

（粒子形成工程）

凝集物形成工程を経た凝集物を含む水媒体を 7 5 まで加熱して、さらに 3 0 分間攪拌を継続し、さらに 9 4 にて 2 0 分攪拌し、凝集物の粒径および形状の均一化を行った。このように、粒子形成工程の温度と時間とを調整することで凝集物の形状を調整した。

【 0 1 5 1 】

（洗浄工程）

次に、凝集物を含む水媒体の上澄み液を除去し、凝集物を純水にて 3 回洗浄（上澄み液

50

を3回交換)した後、pH2に調整したHCl水溶液で洗浄し、さらに純水にて3回洗浄した後、ろ過し、真空乾燥機を用いて乾燥して、トナーを調製した。なお、洗浄に用いる純水は、超純水製造装置(ADVANTEC社製:Ultra Pure Water System CPW-102)を用いて水道水から調製した $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を使用した。水のpHおよび導電率はラコムテスター(井内盛栄堂製:EC-PHCON10)を用いて測定した。その後、上記方法で得られたトナーの100重量部に対して、シランカップリング剤で処理した平均一次粒径20nmのシリカ粒子0.7重量部を混合(外添)することによって、実施例1のトナーを得た。

【0152】

[実施例2～6、比較例1～7]

表3に示す固形分濃度(重量%)で、着色剤粒子水分散液、ワックス粒子水分散液、結晶性ポリエステル樹脂水分散液、非結晶性ポリエステル樹脂水分散液を用いて凝集物を形成する以外は、実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例2～6および比較例1～7のトナーを得た。なお、実施例5に関しては、混合液調製工程において非結晶性ポリエステル樹脂水分散液A2を少量加え、凝集物形成工程において非結晶性ポリエステル樹脂水分散液A1を加えている。また、比較例4に関しては、凝集物形成工程において非結晶性ポリエステル樹脂水分散液を加えていないということである。

【0153】

【表 3】

		固形分濃度 (重量%)													
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 粒 子 水 分 散 液	A 1	3 0	—	2 5	3 0	2 8	—	—	3 0	—	—	3 5	1 0	—	
	A 2	—	3 5	—	—	2	—	3 0	—	—	—	—	—	—	
	A 3	—	—	—	—	—	—	—	—	3 0	—	—	—	—	
	A 4	—	—	—	—	—	3 0	—	—	—	—	—	—	—	
	B 1	6 0	5 5	6 5	—	6 0	—	—	—	—	—	—	—	3 0	
	B 2	—	—	—	—	—	—	6 0	—	6 0	9 0	—	—	—	
	B 5	—	—	—	6 0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B 6	—	—	—	—	—	—	—	6 0	—	—	6 0	—	—	
	B 7	—	—	—	—	—	6 0	—	—	—	—	—	—	—	
B 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8 0	—		
B 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6 0		
着 色 剤	シア	5	—	—	—	5	—	5	—	—	—	5	—	—	
	マゼン	—	5	—	—	—	5	—	5	—	—	—	5	—	
	イエロー	—	—	5	—	—	—	—	—	5	—	—	—	5	
	ブラック	—	—	—	5	—	—	—	—	—	5	—	—	—	
ワックス	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	5	5	5	

【 0 1 5 4 】

[評価方法]

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 7 のトナーについて、体積平均粒子径、変動係数、平均円形度、画像濃度、モトル、環境評価、定着性および帯電量の各評価とこれらの総合評価を、下記に示す評価方法によって行い、その結果を表 4 に示した。なお、表 4 中および下記の「○」記号は各項目において評価が非常に優れていることを意味する。

【 0 1 5 5 】

(体積平均粒子径および変動係数)

トナー粒子の平均粒子径および変動係数は、コールターマルチサイザー III (コールター社製) を用いて測定し、その変動係数に基づいて下記の基準により評価した。測定粒子数は 5 0 0 0 0 カウントとし、アパーチャ径は 1 0 0 μm とした。なお、表 4 中の体積平均粒子径の単位は μm である。また体積平均粒子径およびその標準偏差に基づき、トナー

の変動係数を、下記式によって算出した。

変動係数 $CV(\%) = (\text{標準偏差} / \text{体積平均粒子径}) \times 100$

- ：変動係数が 25 % 以下
- ：変動係数 25 % ~ 30 %
- ×：変動係数 30 % 以上

【0156】

(平均円形度)

トナー粒子の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置(東亜医用電子社製：FPIA-2000)を用いて測定を行った。なお、平均円形度は、フロー式粒子像分析装置によって検出された粒子の投影像において、下記式によって定義され、1以下の値となる。

10

平均円形度 = (投影像と同じ面積をもつ円の周囲長) / (投影像の周囲長)

【0157】

(画像濃度)

画像濃度は、分光測色濃度計(日本平版印刷機材社製：X-Rite 938)を用いて評価画像の光学濃度を測定し、その光学濃度に基づいて下記の基準により評価した。なお、評価画像は、デジタルフルカラー複合機(シャープ社製：AR-C150)の現像装置を非磁性一成分現像用に改造した装置に現像剤であるトナー粒子を用いて、フルカラー専用紙(シャープ社製：PP106A4C)上にトナー粒子の付着量が 0.6 mg/cm^2 になるように調整して印字させ、外部定着機を用いて作成した。

- ：光学濃度が 1.2 以上
- ×：光学濃度が 1.2 未満

20

【0158】

(モトル)

モトルは、デジタルフルカラー複合機(シャープ社製：AR-C150)の現像装置を改造した装置に現像剤であるトナー粒子を用いて、各紙上にトナー粒子の付着量が 0.6 mg/cm^2 になるように調整して印字させ、外部定着機を用いて定着した。評価は目視で行った。スピードは 200 mm/sec で行った。

- a：モトルがなく良い
- b：少しモトルが見られるが、目立たない
- c：モトルがあるが実用上問題なし
- d：モトルが見える。
- e：モトルが目立つ
- ：aまたはb
- ：c
- ×：dまたはe

30

【0159】

(環境評価)

トナー 70 g を、上記デジタルフルカラー複合機を用い、上記と同じ回転数で、それぞれの環境下((a)温度 5、湿度 10%、(b)温度 35、湿度 80%)において回転させ、そのときのトナーの帯電量を測定し、下記の式によって算出した相対比率に基づいて下記の基準により評価した。

40

相対比率(%) = ((b)の場合における帯電量 / (a)の場合における帯電量) $\times 100$

【0160】

- ：相対比率が 65 % 以上
- ：相対比率が 65 % ~ 50 %
- ×：相対比率が 50 % 以下

【0161】

(定着性)

定着性はデジタルフルカラー複合機(シャープ社製：AR-C150)の現像装置を改

50

造した装置に現像剤であるトナー粒子を用いて、各紙上にトナー粒子の付着量が 1.2 mg/cm^2 になるように調整して印字させ、外部定着機を用いて定着した。定着スピード 200 mm/sec 、温度 150°C で定着させたときのオフセットの発生を目視により確認した。

- ：オフセットが見られない
- △：オフセットが少し見られる
- ×：オフセットが目立つ

【0162】

（帯電量）

トナー粒子の帯電量は、帯電量測定装置（商品名：210HS-2A、トレック・ジャパン株式会社製）を用いて測定し、下記の基準により評価した。具体的には、上記デジタルフルカラー複合機内の現像層中の現像剤を、金属製の容器に入れ、吸引機によって吸引圧 250 mmHg で吸引し、現像剤の重量と、容器に接続されたコンデンサー極板間の電位差とからトナー帯電量を求めた。

10

- ：帯電量が $25 \mu\text{C/g}$ 以上
- ×：帯電量が $25 \mu\text{C/g}$ 未満

【0163】

（総合）

総合評価は、各評価に×および△が1つもないものを○とし、×がなくて1つ以上△があるものを△とし、1つ以上×があるものを×とした。

20

【0164】

【表 4】

	体積平均 粒子径	変動 係数	平均 円形度	画像 濃度	モトル	環境 評価	定着性	帯電量	総 合
実施例 1	5.8	22	0.96	1.3	○	70	○	28	○
実施例 2	5.6	22	0.97	1.3	○	67	○	31	○
実施例 3	6.5	24	0.97	1.3	△	68	○	27	△
実施例 4	6.9	28	0.97	1.3	△	66	△	29	△
実施例 5	6.2	23	0.96	1.2	△	55	○	28	△
実施例 6	7.1	26	0.96	1.3	△	60	○	29	△
比較例 1	6.2	21	0.96	1.2	○	45	○	25	×
比較例 2	6.0	23	0.97	1.4	○	40	○	29	×
比較例 3	7.8	21	0.95	1.3	×	40	○	26	×
比較例 4	6.0	22	0.97	1.3	○	41	×	15	×
比較例 5	6.0	22	0.97	1.2	○	40	×	27	×
比較例 6	6.2	22	0.97	1.3	△	60	×	27	×
比較例 7	7.2	35	0.97	1.3	×	65	○	25	×

【0165】

(表2について)

表2からわかるように、アルコール成分として化学式(1)の化合物を含むポリエステル樹脂を含まない結晶性ポリエステル樹脂水分散液B3、B4は分散安定性が低くなっている。また、アルコール成分として1,4-ブタンジオールを含むポリエステル樹脂を含まない結晶性ポリエステル樹脂水分散液B5も分散安定性が低くなっている。さらに、ポリエステル樹脂水分散液中の分散粒子の平均粒子径が0.3μm以上である結晶性ポリエステル樹脂水分散液B7、B9も分散安定性が低くなっている。

【0166】

(表4について)

実施例2と比較例1とを比較すると、比較例1では環境特性が悪化していることがわかる。これは比較例1のトナー中にスルホ基を含むからである。実施例1と同様にスルホ基を含まない実施例2、3も環境特性が良好である。環境特性の良好なトナーを製造するために、スルホ基が少ない結晶性ポリエステル樹脂を用いることが好ましいことがわかる。

【0167】

実施例1と実施例5とを比較すると、実施例5では環境特性が悪化していることがわかる。これは実施例5では混合液調製工程において非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合したので、着色剤粒子が表面付近にも分布してしまい、その着色剤粒子が帯電特性に影響を与えてしまったからである。また、比較例1と比較例4とを比較すると、比較例4では定着性が悪化していることがわかる。これは比較例5では非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を加えていないので、トナーの軟化点温度が低下し、高温オフセットが発生したからである。よって、環境特性が良好で、定着性の高いトナーを製造するために、凝集物形成工程において非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を加えることが好ましいことがわかる。

10

【0168】

実施例1と実施例4とを比較すると、実施例4では定着性が悪化していることがわかる。これは実施例4ではアルコール成分として1,4-ブタンジオールを含む結晶性ポリエステル樹脂が含まれていないので、製造されたトナーの結晶性が低くなったからである。定着性の高いトナーを製造するために、アルコール成分として1,4-ブタンジオールを含む結晶性ポリエステル樹脂を含む結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることが好ましいことがわかる。

【0169】

実施例1と比較例6とを比較すると、比較例6では定着性が悪化していることがわかる。これは比較例6では結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを混合して転相乳化を行うことで水分散液を調製したので、製造されたトナーの結晶性が低くなったからである。定着性の高いトナーを製造するために、結晶性ポリエステル樹脂のみを転相乳化により水媒体に分散させた結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることが好ましいことがわかる。

20

【0170】

実施例1と比較例2とを比較すると、比較例2では環境特性が悪化していることがわかる。これは比較例2では界面活性剤を用いて分散させた結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いたので、トナー中に界面活性剤が取込まれたからである。環境特性が良好なトナーを製造するために、界面活性剤を用いずに結晶性ポリエステル樹脂を転相乳化により水媒体に分散させた結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることが好ましいことがわかる。

30

【0171】

実施例1と比較例7とを比較すると、比較例7では、粒度分布が広くなり、平均粒子径が大きくなっていることがわかる。これは比較例では結晶性ポリエステル樹脂を加熱溶解することにより水媒体へ分散させた水分散液を用いたので、水分散液中の分散粒子の粒度分布が広く、平均粒子径が大きい結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることになったからである。粒子径が小さく、ばらつきの小さいトナーを製造するために、界面活性剤を用いずに結晶性ポリエステル樹脂を転相乳化により水媒体に分散させた結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることが好ましいことがわかる。

40

【0172】

比較例1と比較例3とを比較すると、比較例3では環境特性が悪化していることがわかる。これは比較例3ではスルホ基を含む非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いからである。環境特性が良好なトナーを得るために、スルホ基が少ない非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが好ましいことがわかる。

【0173】

実施例1と実施例6とを比較すると、実施例6では、粒度分布が広くなり、平均粒子径が大きくなっていることがわかる。これは実施例6では分散粒子径が $0.3\mu\text{m}$ より大きな結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いたからである。粒子径が小さく、ばらつきの小さいトナーを製造するために、分散粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を用いることが好ましいことがわかる。

50

【 0 1 7 4 】

以上より、カルボキシル基を少なくとも１つ含み、アルコール成分として化学式（１）の化合物と、１，４－ブタンジオールとを含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂を、転相乳化法により水媒体へと分散させた水分散液と、着色剤粒子水分散液と、ワックス粒子水分散液とを混合し凝集させた後に、カルボキシル基を少なくとも１つ含む非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を加えてさらに凝集させて凝集物を形成し、その凝集物からトナーを製造することが望ましいことがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 7 5 】

【 図 １ 】 本発明のトナーの製造方法を示す工程図である。

10

【 図 ２ 】 本発明の実施の一形態である画像形成装置 １ ０ ０ の構成を模式的に示す概略図である。

【 図 ３ 】 本発明の実施の一形態である現像装置 １ ４ の構成を模式的に示す概略図である。

【 符号の説明 】

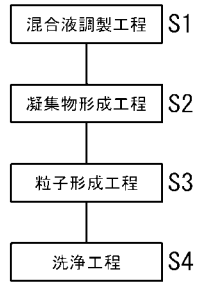
【 0 1 7 6 】

- ２ トナー像形成部
- ３ 転写部
- ４ 定着部
- ５ 記録媒体供給部
- ６ 排出部
- １ １ 感光体ドラム
- １ ２ 帯電部
- １ ３ 露光ユニット
- １ ４ 現像装置
- １ ５ クリーニングユニット
- ２ ０ 現像槽
- ２ １ トナーホッパ
- ３ １ 定着ローラ
- ３ ２ 加圧ローラ
- １ ０ ０ 画像形成装置

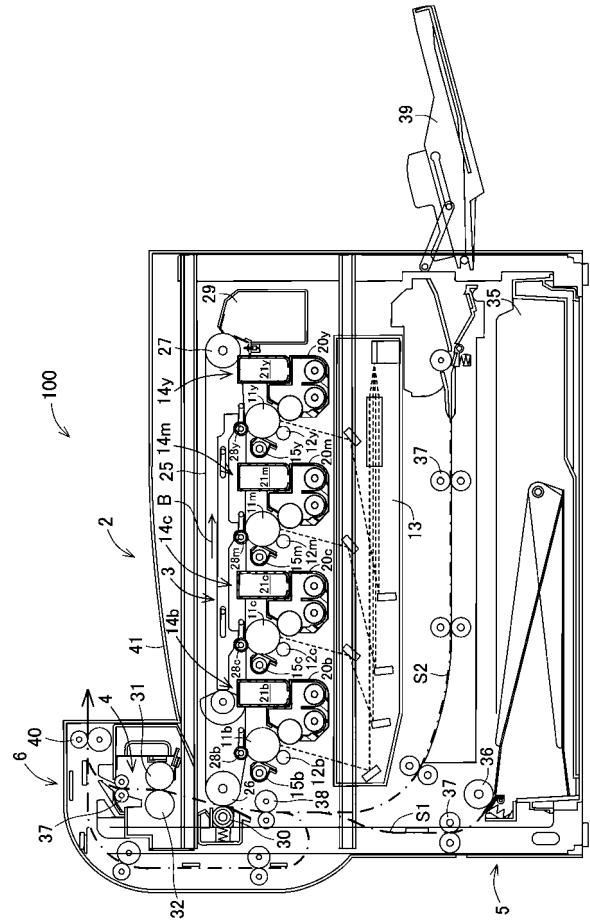
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

