

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4660402号
(P4660402)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	311
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	325
G03G	15/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G	15/20	(2006.01)	G03G	9/08	381

請求項の数 15 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-71935 (P2006-71935)	(73) 特許権者	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18年3月16日(2006.3.16)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(65) 公開番号	特開2007-248793 (P2007-248793A)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(43) 公開日	平成19年9月27日(2007.9.27)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
審査請求日	平成20年12月17日(2008.12.17)	(72) 発明者	野▲崎▼ 剛 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	野▲崎▼ 千代志 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】 静電荷像現像用非磁性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

静電荷像現像用非磁性トナーであって、少なくとも着色剤、離型剤および結着樹脂(A)が含有されている芯部分と、該芯部分を覆う結着樹脂(B)からなる殻部分とからなる構造を有しており、結着樹脂(A)は、ポリオール成分として少なくとも脂肪族ジオールを含有し、ポリオール成分としてビスフェノールもしくはその誘導体を含まないポリエステル樹脂と、ポリオール成分として少なくとも脂肪族ジオールを含有し、ポリオール成分としてビスフェノールもしくはその誘導体を含まないポリエステル樹脂の末端にイソシアネート基を有する変性ポリエステル樹脂とアミン類との反応によって鎖伸長又はノ及び架橋された変性ポリエステル樹脂成分と、を含有する樹脂であり、結着樹脂(B)はビニル系共重合樹脂であり、芯部分に対する殻部分の重量比が0.05~0.5であり、該トナーの体積平均粒径が3~8μmであることを特徴とする静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項2】

前記ポリエステル樹脂はガラス転移温度(Tg)が40~60であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項3】

前記ポリエステル樹脂のポリオール成分が1,2-プロピレングリコールかつ/または1,3-ブチレングリコールであり、ポリエステル樹脂の平均分子量(Mw)が3000~20000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項 4】

前記結着樹脂（A）のガラス転移温度は前記結着樹脂（B）のガラス転移温度より低い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非磁性トナー。

【請求項 5】

前記トナー母体が、結着樹脂（A）を造粒して得られる芯部分の表面に結着樹脂（B）からなる樹脂微粒子を凝集させて殻部分を形成させる工程を経て造粒され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非磁性トナー。

【請求項 6】

前記結着樹脂（B）は、ビニル系共重合樹脂からなる微粒子が凝集及び/又は融着したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

10

【請求項 7】

前記結着樹脂（B）は重量平均分子量が 5 万以下で、ガラス転移温度が 40 ~ 80 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項 8】

帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項 9】

有機溶媒中に少なくともポリエステル樹脂、着色剤および離型剤を溶解又は分散させた後、該溶解物又は分散物を水系媒体中に分散させ芯粒子を造粒する工程と、少なくともビニル系共重合樹脂微粒子が分散された水系分散液と金属塩を添加して該芯粒子に該微粒子を付着させる工程と、を少なくとも含む製造方法によって製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成装置。

30

【請求項 13】

定着部材にローラーを用いることを特徴とする請求項 12 に記載の画像形成装置。

【請求項 14】

定着部材にオイル塗布をしないことを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の画像形成装置。

【請求項 15】

請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、感光体と、感光体を帯電する帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

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非磁性トナー、このトナーを用いた現像剤、トナー容器、および画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から電子写真に関する研究開発が様々な創意工夫と技術的アプローチにより行われてきている。電子写真法では、感光体表面を帯電、露光して形成した静電潜像に着色トナ

50

ーで現像してトナー像を形成し、該トナー像を転写紙等の被転写体に転写し、これを熱ロール等で定着して画像を形成している。トナーの定着方式としては、熱ロール定着方式等の接触加熱定着方式が広く採用されている。熱ロール定着方式に使用される定着装置は、加熱ロールと加圧ロールとを備えており、トナー像を担持した記録シートを、加熱ロールと加圧ロールとの圧接部（ニップ部）を通過させることにより、トナー像を溶融させて記録シートに定着させる。

また、加熱定着方式の場合、省エネルギー化のためには加熱温度はできる限り低い方が好ましいが、これを達成するためにトナーを構成する結着樹脂の熱特性を低く設計しすぎると、耐熱保管性が悪化し、ブロッキング等の問題が発生する。これを両立させるためには、結着樹脂にポリエステル樹脂を用いるのが有利である。ポリエステル樹脂はビニル系共重合樹脂と比較して、粘度が低く弾性が高いため、低温定着性に優れ耐熱保管性も良い。

【0003】

トナーに用いられるポリエステル樹脂としてはその多価アルコール成分としてビスフェノール系が一般的であるが、これを脂肪族または脂環式多価アルコールに変更することにより樹脂に柔軟性を持たせる方法が開示されている。つまり、剛直なビスフェノール系と比較して、脂肪族または脂環式多価アルコールは分子構造の自由度があるために柔軟性が上がるということになる。

また、低温定着性を達成するには記録シートとの密着性（画像耐性、定着強度）が重要であり、いかに低温でこれを実現するかがポイントとなる。ビスフェノール系に比較して脂肪族または脂環式多価アルコールは分子量が小さく（例えばエチレングリコールやプロピレングリコール等）、ポリエステル樹脂として同じ分子量なら含有エステル基数が多くなり、例えば紙の繊維の水酸基との相互作用が強くなり、画像耐性が向上する。

【0004】

特許文献1には、トナーの低温定着性及び保存性を良好に保持するために、結着樹脂として、ジオールとジカルボン酸類とを縮合重合してなるポリエステル成分（A）、及び、分岐鎖を有するジオール（好ましくは脂肪族ジオール又は脂環族ジオール）とジカルボン酸類（好ましくはテレフタル酸骨格を持つもの）とを縮合重合してなるポリエステルブロック成分（B）を構成成分として有するポリエステル樹脂を用いることが記載されている。

【0005】

特許文献2には、トナーの低温定着性及び保存性を良好に保持するために、結着樹脂として、ジカルボン酸成分とジオール成分とからなるポリエステル樹脂を主成分し、ジオール成分中に、分岐鎖を有するジオールを20～90モル%含有し、ポリエステル樹脂中のジカルボン酸成分の骨格が、テレフタル酸骨格80～99.9モル%、o-フタル酸骨格20～0.1モル%である樹脂を用いることが記載されている。

【0006】

特許文献3には、結着樹脂として、（a）テレフタル酸を主成分として含む酸成分と、（b）炭素数2～8の直鎖型アルキレングリコールを主成分とするジオール成分と、（c）3価以上の多価カルボン酸成分および/または多価アルコール成分の少なくとも1種からなり、上記テレフタル酸および炭素数2～8の直鎖型アルキレングリコールが全モノマー成分に対して50モル%以上、上記（c）成分が全酸成分に対して3モル%以下からなるポリエステル樹脂を用いることによって、従来のトナーに比べて高い高温オフセット開始温度と広い定着領域を有し、耐ブロッキング性の良好なトナーを得ている。

【0007】

特許文献4には、静電荷像現像用カラートナーの定着性、耐熱凝集性、耐オフセット性、カラー発色性を改良するために、結着樹脂として、多塩基酸成分がテレフタル酸を主成分とし、多価アルコール成分が1,4-シクロヘキサジメタノール（A）と下式（1）で表されるグリコール（B）とを主成分とし、該（A）：該（B）のモル比が35：65～65：35であり、且つ多価アルコール成分中該（A）と該（B）との合計を90モル

10

20

30

40

50

%以上含有し、ガラス転移温度 T_g が $55 \sim 75$ 、重量平均分子量 M_w が $5000 \sim 20000$ 、 100 における熔融粘度が $10^4 \sim 10^6$ ポイズ、環求法軟化点 SP が $90 \sim 120$ であることを特徴とするポリエステル樹脂を用いることが記載されている。

【0008】

特許文献5には、結着樹脂として、テレフタル酸、イソフタル酸、スルホン酸ナトリウム基を有する多価カルボン酸とエチレングリコ-ルおよび/またはその誘導体を $90 \text{ mol} \%$ 以上含有する多価アルコール類から得られる比重が 1.3 以上のポリエステル樹脂を用いることにより、熱環境下においてもブロッキングを生じない優れた保存安定性を有し、高度な耐塩ビ可塑剤性を示すトナーを得たことが記載されている。

特許文献6には、結着樹脂として、3価以上の多価単量体成分、芳香族ジカルボン酸成分及び分岐鎖を持つ脂肪族ジアルコールを全脂肪族ジアルコールの $50 \text{ mol} \%$ 以上含む脂肪族ジアルコールを含む単量体組成物を縮重合反応させて得られるポリエステルを用いることにより、長期間にわたり良好な定着特性、すなわち定着性、耐オフセット性、耐巻付き性を有するトナーが得られることが記載されている。

【0009】

以上のように脂肪族または脂環式多価アルコールを含有するポリエステル樹脂を用いれば低温定着性に優れる。しかしながら、単に熱特性を下げただけでは、耐熱保管性に対して厳しくなるため限界があった。また、通常ポリエステル樹脂の重合の際には有機スズ等触媒が用いられているが、環境性を考慮した場合は好ましくなく、チタン触媒、ビスマス触媒や無機スズ触媒などに変更する必要がある。これらを達成するにはビスフェノール系を多価アルコールとして用いた場合よりも脂肪族/脂環式アルコールを用いた方が有利である。

以上のように、低温定着性と耐熱保管性を両立し、対環境性にも優れたトナーはこれまで実現できていなかった。

【0010】

【特許文献1】特開2002-091082号公報

【特許文献2】特開2002-055483号公報

【特許文献3】特開平08-036274号公報

【特許文献4】特許第3128907号公報

【特許文献5】特開平05-100480号公報

【特許文献6】特許第2704282号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記諸問題に鑑みなされたものであり、低温定着性と耐熱保管性を両立し、対環境性にも優れた静電荷像現像用非磁性トナーならびに該トナーを用いた現像剤、トナー容器、および画像形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

(1) 静電荷像現像用非磁性トナーであって、少なくとも着色剤、離型剤および結着樹脂(A)が含有されている芯部分と、該芯部分を覆う結着樹脂(B)からなる殻部分とからなる構造を有しており、結着樹脂(A)は、ポリオール成分として少なくとも脂肪族ジオールを含有し、ポリオール成分としてビスフェノールもしくはその誘導体を含まないポリエステル樹脂と、ポリオール成分として少なくとも脂肪族ジオールを含有し、ポリオール成分としてビスフェノールもしくはその誘導体を含まないポリエステル樹脂の末端にイソシアネート基を有する変性ポリエステル樹脂とアミン類との反応によって鎖伸長又は/及び架橋された変性ポリエステル樹脂成分と、を含有する樹脂であり、結着樹脂(B)はビニル系共重合樹脂であり、芯部分に対する殻部分の重量比が $0.05 \sim 0.5$ であり、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像用非磁性トナー。

10

20

30

40

50

(2) 前記ポリエステル樹脂はガラス転移温度(T_g)が40～60であることを特徴とする上記(1)に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(3) 前記ポリエステル樹脂のポリオール成分が1,2-プロピレングリコールかつ/または1,3-ブチレングリコールであり、ポリエステル樹脂の平均分子量(M_w)が3000～20000であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(4) 前記結着樹脂(A)のガラス転移温度は前記結着樹脂(B)のガラス転移温度より低いことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(5) 前記トナー母体が、結着樹脂(A)を造粒して得られる芯部分の表面に結着樹脂(B)からなる樹脂微粒子を凝集させて殻部分を形成させる工程を経て造粒されることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(6) 前記結着樹脂(B)は、ビニル系共重合樹脂からなる微粒子が凝集及び/又は融着したものであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(7) 前記結着樹脂(B)は重量平均分子量が5万以下で、ガラス転移温度が40～80であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(8) 帯電制御剤を含有することを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(9) 有機溶媒中に少なくともポリエステル樹脂、着色剤および離型剤を溶解又は分散させた後、該溶解物又は分散物を水系媒体中に分散させ芯粒子を造粒する工程と、少なくともビニル系共重合樹脂微粒子が分散された水系分散液と金属塩を添加して該芯粒子に該微粒子を付着させる工程と、を少なくとも含む製造方法によって製造されることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナーを含有することを特徴とする現像剤。

(12) 上記(11)に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成装置。

(13) 定着部材にローラーを用いることを特徴とする上記(12)に記載の画像形成装置。

(14) 定着部材にオイル塗布をしないことを特徴とする上記(12)又は(13)に記載の画像形成装置。

(15) 上記(12)～(14)のいずれかに記載の画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、感光体と、感光体を帯電する帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、芯部分に少なくとも脂肪族ジオールもしくは脂環式ジオールを含有するポリエステル樹脂を含んでいるために低温定着性に優れ、さらにビニル系共重合樹脂によって殻部分を設けることにより問題であった耐熱保管性も解決できる。また、ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を芯部分に加えることにより粘弾性の調整が容易になり、主成分のポリエステル樹脂の熱特性をさらに低くすることが可能となって定着性がさらに向上する。また、ビニル系共重合樹脂で殻部分を構成することで、より帯電性が良好なトナーとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の静電荷像現像用非磁性トナーは、少なくとも着色剤、離型剤および結着樹脂(

10

20

30

40

50

A) および結着樹脂(B)が含有されており、結着樹脂(A)はポリエステル樹脂が主成分であり、結着樹脂(B)はビニル系共重合樹脂であり、トナー母体の(B)以外の重量に対する(B)の重量比が0.05~0.5であり、該結着樹脂(A)はポリオール成分として少なくとも脂肪族ジオールもしくは脂環式ジオールを含有したポリエステル樹脂であり、該トナーの体積平均粒径が3~8 μm であることを特徴とする静電荷像現像用非磁性トナーで、低温定着性に有利で、帯電量が良好で対環境性にも優れている。

【0015】

本発明のトナーの構造を図1に模式的に示す。

図1に示すように、本発明のトナー1は、少なくとも着色剤2、離型剤3および結着樹脂(A)が含有されている芯部分3と、該芯部分を覆う結着樹脂(B)からなる殻部分4を持つ構造を有しており、結着樹脂(A)はポリエステル樹脂が主成分であり、結着樹脂(B)はビニル系共重合樹脂である。即ち、トナーの主成分となる芯部分は、樹脂自体の特性として低温定着性と耐熱保管性の両立に有利なポリエステル樹脂であり、また、トナーの帯電性に大きく影響するトナーの表面部分である殻部分は、帯電性の制御に有利なビニル系共重合樹脂である。本発明のような芯-殻構造を有するトナーは、芯部分の低温定着性と殻部分の耐熱保管性の特徴を得ることができるが、芯部分のポリエステル樹脂に少なくとも脂肪族ジオールもしくは脂環式ジオールを含有するポリエステル樹脂を主成分に用いることにより、芯部分の低温定着性をさらに向上することができ、より柔軟で画像耐性にも優れたトナーを実現できる。

【0016】

ビニル系共重合樹脂が帯電性の制御に有利な理由は、(1)複数種のモノマーを混合して重合でき、かつモノマー種の選択の自由度が高く、例えばカルボン酸スルホン酸等の極性基を導入するのが容易である、(2)例えば乳化重合や懸濁重合では、モノマーの極性によってポリマー粒子内の構造化が可能であり、効率よく所望のモノマー種由来の官能基を粒子表面に偏在できる、などが挙げられる。

【0017】

従って、低温定着性などの定着特性と、帯電性が影響する現像性や転写性において良好なトナーが得られる。また、上記芯部分に対する殻部分の重量比は0.05~0.5であることが好ましく、0.07~0.4がより好ましく、0.1~0.3がさらに好ましい。芯部分と殻部分の重量比が0.05より小さいとビニル系共重合樹脂である結着樹脂(B)の効果が十分に発揮できず、また、0.5より大きいとポリエステル樹脂である結着樹脂(A)が少なくなり過ぎ、定着特性が悪化する。また、トナーの体積平均粒径が3~8 μm が好ましく、4~7 μm がより好ましい。トナーの体積平均粒径が3 μm より小さいと画像形成の各プロセスに支障が生じ、また8 μm より大きいと画像の解像度が悪化する。

【0018】

<ポリエステル樹脂>

本発明で使用されるポリエステル樹脂としては以下のポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物が挙げられ、いかなるものでも使用することができ、また数種のポリエステル樹脂を混合して使用しても良いが、ポリオール(1)として脂肪族ジオールもしくは脂環式ジオールを含有したポリエステル樹脂を主成分とすることが必要である。

【0019】

(ポリオールについて)

ポリオール(1)としては、脂肪族ジオールとして、アルキレングリコール(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-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(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エーテルグリコールなど);脂環式ジオールとして、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など;また、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール

10

20

30

40

50

5、3,3 - ジフルオロ - 4,4 - ジヒドロキシビフェニル、等の4,4 - ジヒドロキシビフェニル類；ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1 - フェニル - 1,1 - ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2,2 - ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2 - ビス(3,5 - ジフルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(別名：テトラフルオロビスフェノールA)、2,2 - ビス(3 - ヒドロキシフェニル) - 1,1,1,3,3,3 - ヘキサフルオロプロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類；ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)エーテル等のビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル類など)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。

10

【0020】

これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールなどの脂肪族ジオールおよび脂環式ジオールのアルキレンオキサイドである。特に好ましいのは炭素数2～12のアルキレングリコールである。また、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を併用すれば樹脂物性を調節することもでき、好ましく用いられる。

【0021】

(ポリカルボン酸)

ポリカルボン酸(2)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、3 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロテレフタル酸、2,4,5,6 - テトラフルオロイソフタル酸、2,3,5,6 - テトラフルオロテレフタル酸、5 - トリフルオロメチルイソフタル酸、2,2 - ビス(4 - カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2 - ビス(4 - カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2 - ビス(3 - カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4,4' - ビフェニルジカルボン酸、3,3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4,4' - ビフェニルジカルボン酸、2,2' - ビス(トリフルオロメチル) - 3,3' - ビフェニルジカルボン酸、ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物など)などが挙げられる。

20

30

【0022】

これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。さらに3価以上のポリカルボン酸としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)、また上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。尚、上記ポリカルボン酸は1種類単独または2種以上の併用が可能で、上記に限定されるものではない。

【0023】

(ポリオールとポリカルボン酸の比)

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

40

【0024】

(ポリエステル樹脂の分子量)

ピーク分子量は、通常1000～30000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、30000を超えると低温定着性が悪化する。

【0025】

<ビニル系共重合樹脂>

50

本発明で使用されるビニル系共重合樹脂の種類としては特に制限なく、いかなるものでも使用することができ、また数種のビニル系共重合樹脂を混合して使用しても良い。重量平均分子量としては50000以下が好ましく、30000以下がより好ましい。重量平均分子量が50000より大きいと低温定着性が悪化する。また、ガラス転移温度は40～80が好ましく、50～70がより好ましい。ガラス転移温度が80より高いと低温定着性が悪化し、40より低いと耐熱保管性が悪化する。

ビニル系共重合樹脂は、ビニル系モノマーを共重合したポリマーである。ビニル系モノマーとしては、下記(1)～(10)が挙げられる。

【0026】

(1) ビニル系炭化水素：

脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン。

脂環式ビニル系炭化水素：モノ-もしくはジ-シクロアルケンおよびアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、インデン等。

芳香族ビニル系炭化水素：スチレンおよびそのハイドロカルビル(アルキル、シクロアルキル、アラルキルおよび/またはアルケニル)置換体、例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；およびビニルナフタレン。

【0027】

(2) カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩：

炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸ならびにその無水物およびそのモノアルキル(炭素数1～24)エステル、例えば(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー。

【0028】

(3) スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；およびその炭素数2～24のアルキル誘導体、例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；スルホ(ヒドロキシ)アルキル-(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミド、例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル(炭素数3～18)アリルスルホコハク酸、ポリ(n=2～30)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[ポリ(n=5～15)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、

【0029】

(4) 燐酸基含有ビニル系モノマー及びその塩：

(メタ)アクリロイルオキシアルキル燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチ

10

20

30

40

50

ル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~24)ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸;ならびにそれらの塩等。

なお、上記(2)~(4)の塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは4級アンモニウム塩が挙げられる。

【0030】

(5) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー:

ヒドロキシルスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

10

【0031】

(6) 含窒素ビニル系モノマー:

アミノ基含有ビニル系モノマー:アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N,N-ジメチルアミノスチレン、メチル-N-アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフエニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、ならびにこれらの塩等。

20

【0032】

アミド基含有ビニル系モノマー;(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等。

30

ニトリル基含有ビニル系モノマー:(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等。

【0033】

4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー:ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)。

ニトロ基含有ビニル系モノマー:ニトロスチレン等。

40

【0034】

(7) エポキシ基含有ビニル系モノマー:

グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

【0035】

(8) ビニルエステル、ビニル(チオ)エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類:

ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル-4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニ

50

ルベンゾエート、エチル - - エトキシアクリレート、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等]、ジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、炭素数 2 ~ 8 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数 2 ~ 8 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等]等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー[ポリエチレングリコール(分子量 300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量 500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド 10 モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド 30 モル付加物(メタ)アクリレート等]、ポリ(メタ)アクリレート類[多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート:エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等。ビニル(チオ)エーテル、例えば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、ビニルブチルエーテル、ビニル - 2 - エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル - 2 - メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル - 2 - ブトキシエチルエーテル、3, 4 - ジヒドロ - 1, 2 - ピラン、2 - ブトキシ - 2' - ビニロキシジエチルエーテル、ビニル - 2 - エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン。ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン; ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p - ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキサイド等。

【0036】

(9) その他のビニル系モノマー:

イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、m - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート等。

【0037】

(10) フッ素原子元素含有ビニル系モノマー:

4 - フルオロスチレン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロスチレン、ペンタフルオロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロベンジル(メタ)アクリレート、ペルフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ペルフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 4 H - ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 7 H - ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、ペルフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2 - ペルフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリヒドロペルフルオロウンデシル(メタ)アクリレート、ペルフルオロノルボルニルメチル(メタ)アクリレート、1 H - ペルフルオロイソボルニル(メタ)アクリレート、2 - (N - ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル(メタ)アクリレート、2 - (N - エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル(メタ)アクリレート、並びに - フルオロアクリル酸から誘導された対応する化合物; ビス-ヘキサフルオロイソプロピル イタコネート、ビス-ヘキサフルオロイソプロピル マレエート、ビス-ペルフルオロオクチル イタコネート、ビス-ペルフルオロオクチル マレエート、ビス-トリフルオロエチル イタコネートおよびビス-トリフルオロエチル マレエート; ビニルヘプタフルオロブチレート、ビニルペルフルオロヘプタノエート、ビ

10

20

30

40

50

ニルペルフルオロノナノエートおよびビニルペルフルオロオクタノエート等。

【0038】

(ビニル系共重合体)

ビニル系モノマーの共重合体としては、上記(1)～(10)の任意のモノマー同士を、2つまたはそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えばスチレン-(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共重合体、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、スチレン-(メタ)アクリル酸、ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

10

【0039】

<ビニル系共重合樹脂微粒子>

トナー製造の際使用される、上記ビニル系共重合樹脂は、水系媒体中に分散されたビニル系共重合樹脂微粒子を使用するのがより好ましい。ビニル系共重合樹脂微粒子は一般的な乳化重合などによって容易に製造することができる。また、本発明のトナーにおける前記結着樹脂(B)は、ビニル系共重合樹脂からなる微粒子が凝集及び/又は融着したものであることがより好ましい。前記殻部分として微粒子が凝集したものをを用いることにより、より隙間無く前記芯部分を被覆することができ、また、融着したものであればさらに隙間なく被覆でき、トナー表面が滑らかで均一になり、帯電量分布が安定したり、転写性が向上するといった効果が出る。

20

【0040】

<変性ポリエステル樹脂>

本発明に使用される前記結着樹脂(A)は、オフセット防止などの目的で粘弾性調整のために、ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含有していても良い。該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂の含有割合は、前記結着樹脂(A)中、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。含有割合が20%より多くなると低温定着性が悪化する。該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂は、直接結着樹脂(A)に混合しても良いが、製造性の観点から、末端にイソシアネート基を有する比較的低分子量の変性ポリエステル樹脂(以下プレポリマーと表記することがある)と、これと反応するアミン類を結着樹脂(A)に混合し、造粒中/又は造粒後に鎖伸長又は/及び架橋反応して該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂となる方が好ましい。こうすることにより、粘弾性調整のための比較的高分子量の変性ポリエステル樹脂を芯部分に含有させることが容易となる。

30

【0041】

(プレポリマー)

前記イソシアネート基を有するプレポリマーとしては、前記ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。また、プレポリマー化されるポリエステルも、前記ポリオール(1)として脂肪族ジオールおよび脂環式ジオールを含有していることが好ましい。

40

【0042】

(ポリイソシアネート)

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど);脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど);芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど);芳香脂肪族ジイソシアネート(, ,

50

、'-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0043】

(イソシアネート基と水酸基の比)

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NC O]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NC O]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NC O]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NC O]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐オフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐オフセット性が悪化する。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

10

【0044】

(プレポリマー中のイソシアネート基の数)

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、鎖伸長及び/又は架橋後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐オフセット性が悪化する。

20

【0045】

(鎖伸長及び/又は架橋剤)

本発明において、鎖伸長及び/又は架橋剤として、アミン類を用いることができる。アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

【0046】

ジアミン(B1)としては、次のものが挙げられる。

芳香族ジアミン(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、テトラフルオロ-p-キシリレンジアミン、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミンなど)；

30

脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；

および脂肪族ジアミン(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、ドデカフルオロヘキシレンジアミン、テトラコサフルオロドデシレンジアミンなど)など

【0047】

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

40

アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0048】

(停止剤)

50

さらに、必要により鎖伸長及び/又は架橋反応は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステル分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0049】

(アミノ基とイソシアネート基の比率)

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2より大きかったり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

10

【0050】

<着色剤>

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトポン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

20

30

40

【0051】

<着色剤のマスタバッチ化>

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスタバッチとして用いることもできる。マスタバッチの製造またはマスタバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体;スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチ

50

レン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

10

【0052】

<マスターバッチ作製方法>

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

20

【0053】

<離型剤>

また、本発明に使用する離型剤としては、公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナウバワックス、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など）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

30

【0054】

本発明においては、トナー中のワックス含有量が、樹脂成分100重量%に対して5～15重量%であることがより好ましい。トナー全量に対するワックス量が5%未満だと、ワックスによる離型効果がなくなり、オフセット防止の余裕度がなくなることがある。一方、15%を超えると、ワックスは低温で溶融するため、熱エネルギー、機械エネルギーの影響を受けやすく、現像部での攪拌時などにワックスがトナー内部から染み出し、トナー規制部材や感光体に付着し、画像ノイズを発生させることがある。また、ワックスの示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時の吸熱ピークは、65～115でトナーの低温定着が可能になるが、融点が65未満では流動性が悪くなり、115より高いと定着性が悪くなる傾向がある。

40

【0055】

<帯電制御剤>

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、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

50

、四級アンモニウム塩（フッ素変性四級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のポントロン 03、第四級アンモニウム塩のポントロン P - 51、含金属アゾ染料のポントロン S - 34、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 - 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）、第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）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2036、コピーチャージ N X V P 434（以上、ヘキスト社製）、L R A - 901、ホウ素錯体である L R - 147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、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系の化合物が挙げられる。

10

【0056】

<外添剤>

（無機微粒子）

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5 nm ~ 2 μm であることが好ましく、特に 5 nm ~ 500 nm であることが好ましい。また、BET 法による比表面積は、20 ~ 500 m²/g であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの 0.01 ~ 5 重量% であることが好ましく、特に 0.01 ~ 2.0 重量% であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、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、ペンガラ、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、窒化ケイ素などを挙げることができる。

20

【0057】

（高分子系微粒子）

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

30

【0058】

（外添剤の表面処理）

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えば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、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

40

【0059】

（クリーニング助剤）

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が 0.01 から 1 μm のものが好ましい。

【0060】

<トナーの製造方法>

50

本発明のトナーの製造方法としてはこれに制限されるものではないが、以下の製造方法により好適に製造される。

本発明のトナーの製造方法は、有機溶媒中に少なくともポリエステル樹脂、着色剤および離型剤を溶解又は分散させた後、該溶解物又は分散物を水系媒体中に分散させ芯粒子を造粒する工程と、少なくともビニル系共重合樹脂微粒子が分散された水系分散液を添加して該芯粒子に該微粒子を付着させる工程と、を少なくとも含むことからなる。

より具体的には、以下の通りである。

【0061】

< 芯粒子の造粒 >

(有機溶媒)

ポリエステル樹脂、着色剤および離型剤を溶解又は分散させる有機溶媒としては、沸点が100未満の揮発性であることが、後の溶剤除去が容易になる点から好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、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などを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。ポリエステル樹脂、着色剤および離型剤は同時に溶解又は分散させても良いが、通常それぞれ単独で溶解又は分散され、その際使用する有機溶媒はそれぞれ異なっても同じでも良いが、後の溶媒処理を考慮すると同じ方が好ましい。

【0062】

(ポリエステル樹脂の溶解又は分散)

ポリエステル樹脂の溶解又は分散液は、樹脂濃度が40%~80%程度であることが好ましい。濃度が高すぎると溶解又は分散が困難になり、また粘度が高くなって扱いづらい。また、濃度が低すぎるとトナーの製造量が少なくなる。ポリエステル樹脂に前記末端にイソシアネート基を有する変性ポリエステル樹脂を混合する場合は、同じ溶解又は分散液に混合しても良いし、別々に溶解又は分散液を作製しても良いが、それぞれの溶解度と粘度を考慮すると、別々の溶解又は分散液を作製する方が好ましい。

【0063】

(着色剤の溶解又は分散)

着色剤は単独で溶解又は分散しても良いし、前記ポリエステル樹脂の溶解又は分散液に混合しても良い。また必要に応じて、分散助剤やポリエステル樹脂を添加しても良いし、前記マスターバッチを用いても良い。

【0064】

(離型剤の溶解又は分散)

離型剤としてワックスを溶解又は分散する場合、もしワックスが溶解しない有機溶媒を使用する場合は分散液として使用することになるが、分散液は一般的な方法で作製される。即ち、有機溶媒とワックスを混合し、ビーズミルの如き分散機で分散すれば良い。また、有機溶媒とワックスを混合した後、一度ワックスの融点まで加熱し、攪拌しながら冷却した後、ビーズミルの如き分散機で分散した方が、分散時間が短くて済むこともある。また、ワックスは複数種を混合して使用しても良いし、分散助剤やポリエステル樹脂を添加しても良い。

【0065】

(水系媒体)

用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられ

10

20

30

40

50

る。トナー組成物 100 重量部に対する水系媒体の使用量は、通常 50 ~ 2000 重量部、好ましくは 100 ~ 1000 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。また、2000 重量部を超えると経済的でない

【0066】

(無機分散剤および有機樹脂微粒子)

上記水系媒体中に、前記トナー組成物の溶解物または分散物を分散させる際、無機分散剤または有機樹脂微粒子をあらかじめ水系媒体中に分散させておくことにより、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。無機分散剤としては、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、ハイドロキシアパタイトなどが用いられる。有機樹脂微粒子を形成する樹脂としては、水性分散体を形成しうる樹脂であれば、いかなる樹脂であっても使用でき、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良いが、例えばビニル系樹脂、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、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、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。これらの樹脂は、2 種以上を併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすいという観点からビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用である。

10

【0067】

(有機樹脂微粒子の水系への分散方法)

樹脂を有機樹脂微粒子の水性分散液にする方法は、特に限定されないが、以下の (a) ~ (h) が挙げられる。

20

(a) ビニル系樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法。

(b) 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あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体 (モノマー、オリゴマー等) またはその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤を加えたりして硬化させて樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法。

(c) 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あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体 (モノマー、オリゴマー等) またはその溶剤溶液 (液体であることが好ましい。加熱により液状化しても良い。) 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。

30

(d) あらかじめ高分子化反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い。) により作製した樹脂を機械回転式またはジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

【0068】

(e) あらかじめ高分子化反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い。) により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

40

(f) あらかじめ高分子化反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い。) により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に溶剤を添加するか、またはあらかじめ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微粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

(g) あらかじめ高分子化反応 (付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い。) により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を

50

除去する方法。

(h) あらかじめ高分子化反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い。)により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂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。

【0069】

(界面活性剤)

また、トナー組成物が含まれる油性相を水系媒体中に乳化、分散させるために、必要に応じて、界面活性剤等を用いることもできる。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、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、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、イミダゾリンなどのアミン塩型や、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などの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、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)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0070】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸、及び、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)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、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などが挙げられる。また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2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などの脂肪族4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などが挙げられる。

【0071】

(保護コロイド)

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 β -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 α -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 α -ヒドロキシエチル、アクリル酸 α -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 α -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -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ル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロ-ルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えば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など、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、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あるいは

10

20

30

40

50

これらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンジミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、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ルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、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などのセルロース類などが使用できる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物をを用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

10

【0072】

(分散の方法)

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは20～80である。

20

【0073】

(脱溶)

得られた乳化分散体から有機溶剤を除去するために、公知の方法を使用することができる。例えば、常圧または減圧下で系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶剤を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。

あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶剤を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合わせて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

30

【0074】

<微粒子付着工程>

主にポリエステル樹脂からなる芯粒子に、ビニル系共重合樹脂からなる微粒子を該芯粒子に付着させる工程について説明する。この工程では少なくともビニル系共重合樹脂微粒子が分散された水系分散液を使用するのが好ましい。この分散液は通常の乳化重合法で容易に製造することができ、そのまま前記付着工程に用いても良い。芯粒子および微粒子のある程度の分散安定化のために、例えば界面活性剤などを添加しても良い。

40

微粒子は、有機溶媒を除去した後に微粒子分散液に投入する方法と、有機溶媒存在下に微粒子分散液を投入する方法のいずれでもよい。また、有機溶媒存在下に微粒子分散液を投入する場合には、その前に有機溶媒と水系溶媒の割合を適宜調整しても良い。また、芯粒子分散液又は微粒子分散液にアルコール等の親水性溶媒をあらかじめ添加しておいても良い。

また、微粒子分散液を投入する際は、芯粒子分散液を攪拌又はせん断しながら投入するのが好ましい。より均一に付着させるために、微粒子分散液を少しずつ添加しても良い。

付着した微粒子の状態を変化させる目的で、前記有機溶媒存在下での付着工程後、有機溶媒を除去した後に、加熱により付着した微粒子を融着させても良い。しかしながら、表面均一化の度合いの調整や、トナー粒子としての球形度調整の観点から、加熱温度および

50

加熱時間は適宜調整される。また、前記有機溶媒存在下での付着工程後、有機溶媒を除去した後に、さらに微粒子分散液を添加し、加熱により該微粒子を付着させても良い。この2段階の付着工程のそれぞれの微粒子添加量を調整することにより、付着微粒子の充填具合や表面性が変化する。

【0075】

前記付着させる工程では、より効率良く付着させるために、水酸化ナトリウムや塩酸などでpH調整を行っても良い。通常は付着の促進のために凝集剤として金属塩が添加され、原則として添加量と付着の速さには相関がある。しかしながら、金属塩は凝集の際にトナー内部に取り込まれ、洗浄工程を経た後においても内部に残留し、完全に除去するのは困難である。したがって、多量の金属塩を添加すると残留する金属量も多くなる。残留する金属量が多くなるとトナー含有水分量が多くなったり、温湿度の変化に敏感になり易く、帯電量の変化も大きくなるなどの現象が起こり、耐環境性が悪化するので好ましくない。塩を構成する二価の金属としては、カルシウム、マグネシウムが挙げられる。三価の金属としては、アルミニウムが挙げられる。塩を構成する陰イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。また、加熱して付着を促進しても良いが、該微粒子のガラス転移温度以下で付着させても良いし、ガラス転移温度以上でも良い。ただし、ガラス転移温度付近もしくはそれ以下の温度で付着させた場合は、微粒子同士の凝集又は/及び融着がほとんど進行しない場合があるので、その後でより高い温度に加熱することにより凝集又は/及び融着を促進させ、芯粒子の被覆の促進および殻部分の表面を均一化することが好ましい。しかしながら、表面均一化の度合いの調整や、トナー粒子としての球形度調整の観点から、加熱温度および加熱時間は適宜調整される。

10

20

【0076】

<伸長又は/及び架橋反応>

ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を導入する目的で、末端にイソシアネート基を有する変性ポリエステル樹脂およびこれと反応可能なアミン類を添加する場合は、水系媒体中にトナー組成物を分散する前に油相中でアミン類を混合しても良いし、水系媒体中にアミン類を加えても良い。上記反応に要する時間は、ポリエステルプレポリマーの有するイソシアネート基構造と、加えたアミン類との反応性により選択されるが、通常1分～40時間、好ましくは1～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは20～98℃である。この反応は、前記微粒子付着工程の前に行っても良いし、微粒子付着工程中に同時進行させても良い。また、微粒子付着工程が終了してからでも良い。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。

30

【0077】

<洗浄、乾燥工程>

水系媒体に分散されたトナー粒子を洗浄、乾燥する工程は、公知の技術が用いられる。即ち、遠心分離機、フィルタープレスなどで固液分離した後、得られたトナーケーキを常温～約40℃程度のイオン交換水に再分散させ、必要に応じて酸やアルカリでpH調整した後、再度固液分離するという工程を数回繰り返すことにより不純物や界面活性剤などを除去した後、気流乾燥機や循環乾燥機、減圧乾燥機、振動流動乾燥機などにより乾燥することによってトナー粉末を得る。この際、遠心分離などでトナーの微粒子成分を取り除いても良いし、また、乾燥後に必要に応じて公知の分級機を用いて所望の粒径分布にすることができる。

40

【0078】

<外添処理>

得られた乾燥後のトナー粉体と前記帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させ

50

る方法などがある。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）、自動乳鉢などがあげられる。

【0079】

<プロセスカートリッジ>

本発明の現像剤は、例えば図2に示すようなプロセスカートリッジを備えた画像形成装置に於いて使用することができる。

本発明においては、上述の感光体、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0080】

図2に示したプロセスカートリッジは、感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段を備えている。動作を説明すると、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレザビーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）又は印刷物（プリント）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0081】

トナーの分析及び評価は下記のように行った。尚、以下は一成分現像剤として評価を行ったが、本発明のトナーは、好適な外添処理と好適なキャリアを使用することにより、二成分現像剤としても使用することができる。

【0082】

<測定方法>

（粒子径）

次に、トナー粒子の粒度分布の測定方法について説明する。

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）があげられる。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を固形分にして2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と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径(D_v)、個数平均粒径(D_p)を求めることができる。

チャンネルとしては、例えば2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.70μm未満；12.70～16.00μm未満；16.00～20.20μm未満；20.20～25.40μm未満；25.40～32.00μm未満；32.00～40.30μm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00μm以上乃至40.30μm未満の粒子を対象とすることができる。

【0083】

(平均円形度)

形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値が平均円形度である。

この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000により平均円形度として計測した値である。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/μlとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

10

【0084】

(分子量)

使用するポリエステル樹脂やビニル系共重合樹脂などの分子量は、通常のGPC (gel permeation chromatography) によって以下の条件で測定した。

- ・装置：HLC-8220GPC (東ソー社製)
- ・カラム：TSK gel SuperHZM-M x 3
- ・温度：40
- ・溶媒：THF (テトラヒドロフラン)
- ・流速：0.35ml/分
- ・試料：濃度0.05～0.6%の試料を0.01ml注入

20

以上の条件で測定したトナー樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して重量平均分子量Mwを算出した。単分散ポリスチレン標準試料としては、 5.8×100 、 1.085×10000 、 5.95×10000 、 3.2×100000 、 2.56×1000000 、 2.93×10000 、 2.85×100000 、 1.48×1000000 、 8.417×1000000 、 7.5×10000000 のものを10点使用した。

【0085】

(ガラス転移点)

使用するポリエステル樹脂やビニル系共重合樹脂などのガラス転移点の測定としては、例えば示差走査熱量計 (例えばDSC-6220R:セイコーインスツル社) を用いて、まず、室温から昇温速度10 /minで150 まで加熱した後、150 で10min間放置、室温まで試料を冷却して10min放置、再度150 まで昇温速度10 /minで加熱して、ガラス転移点以下のベースラインと、ガラス転移点以上のベースラインの高さが1/2に相当する曲線部分から求めることができる。

30

【0086】

(微粒子粒径)

使用するビニル系共重合樹脂微粒子などの粒径は、例えばLA-920 (堀場製作所) 又はUPA-EX150 (日機装) などの測定装置を用いて、分散体のまま測定することができる。

40

(軟化点(T1/2)の測定)

フローテスター (CFT-500、島津製作所製) を用い、測定試料1.5gを秤量し、高さ1.0mm×直径1.0mmのダイを用いて、昇温速度3.0 /min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲60～140 の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出した時の温度を軟化点(T1/2)とした。

【0087】

<評価手法>

(定着分離評価)

外添処理を行ったトナー (現像剤) をリコー製ipsio CX2500を用いて、A

50

4 縦通紙で先端3mmに幅36mmのべた帯画像(付着量 11 g/m^2)を印字した未定着画像を作製した。この未定着画像を以下の定着装置を用いて、 $115 \sim 175$ の範囲で10刻みの定着温度で定着させ、分離可能/非オフセット温度域を求めた。当該温度域は、加熱ローラからの紙の分離が良好に行われ、オフセット現象が発生しない定着温度範囲をいう。使用ペーパー及び通紙方向は、分離性に不利な 45 g/m^2 紙のY目の縦通紙で行った。定着装置周速は 120 mm/sec であった。

【0088】

定着装置は、図3に示すようなフッ素系表層剤構成のソフトローラタイプのものである。詳しくは、加熱ローラ11は、外径40mmで、アルミ芯金13上にシリコンゴムからなる厚さ1.5mmの弾性体層14及びPFA(四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)表層15を有しており、アルミ芯金内部にヒーター16を備えている。加圧ローラ12は、外径40mmで、アルミ芯金17上にシリコンゴムからなる厚さ1.5mmの弾性体層18及びPFA表層19を有している。なお、未定着画像20が印字されたペーパー21は図のように通紙される。

: $115 \sim 175$ の全範囲で分離可能/非オフセットで、なおかつ定着画像耐性が十分であった。

: $115 \sim 175$ の全範囲で分離可能/非オフセットであったが、低温域での定着画像が引っかきやこすれにより容易にはがれたり傷ついたりしてしまった。

: 分離可能/非オフセット温度域が30以上50未満であった;

x: 分離可能/非オフセット温度域が30未満であった。

【0089】

(耐ストレス性評価)

外添処理を行ったトナー(現像剤)をリコー製*ipsio* CX2500を用いて、B/W比6%の所定のプリントパターンをN/N環境下(23、45%)で連続印字した。N/N環境下の50枚および2000枚連続印字後(耐久後)に、白紙パターン印字中の現像ローラ上のトナーを吸引し、電荷量をエレクトロメータで測定し、50枚後及び2000枚後の帯電量差を評価した。

: 帯電量差の絶対値が $10\text{ }\mu\text{C/g}$ 以下

: 帯電量差の絶対値が $10\text{ }\mu\text{C/g} \sim 15\text{ }\mu\text{C/g}$ の範囲内

x: 帯電量差の絶対値が $15\text{ }\mu\text{C/g}$ 以上

【0090】

(耐熱保存性)

トナーを50 x 8時間保管後、42メッシュの篩にて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性の指標とした。耐熱保存性は以下の4段階で評価した。

x: 30%以上

: 20~30%

: 10~20%

: 10%未満

【実施例】

【0091】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」とあるのはすべて質量部を意味する。

【0092】

<ポリエステル合成>

(ポリエステル1)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、1,2-プロピレングリコール178部、テレフタル酸240部、アジピン酸27部およびチタンテトラブトキシド3部を入れ、常圧230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸24部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[ポリエステル1]を得た。[ポリエステル1]は、数平均分子量1800、重量平均分

10

20

30

40

50

子量 3400、Tg 41 であった。

【0093】

(ポリエステル2)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、1,2-プロピレングリコール89部、1,3-ブチレングリコール105部、テレフタル酸220部、アジピン酸45部およびチタンテトラブトキシド3部を入れ、常圧230 で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸26部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[ポリエステル2]を得た。[ポリエステル2]は、数平均分子量2400、重量平均分子量4500、Tg 48 であった。

【0094】

(ポリエステル3)

冷却管、攪拌機およ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553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196部、テレフタル酸220部、アジピン酸45部およびチタンテトラブトキシド3部を入れ、常圧230 で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸26部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[ポリエステル3]を得た。[ポリエステル3]は、数平均分子量2900、重量平均分子量6200、Tg 43 であった。

【0095】

<ビニル系共重合樹脂微粒子の合成>

(ビニル系共重合樹脂微粒子V-1)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム1.6部、イオン交換水492部を入れ、80 に加熱した後、過硫酸カリウム2.5部をイオン交換水100部に溶解したものを加え、その15分後にスチレンモノマー152部、ブチルアクリレート38部、メタクリル酸10部、n-オクチルメルカプタン3.5部の混合液を90分かけて滴下し、その後さらに60分80 に保った。その後冷却して、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]の分散液を得た。この分散液の固形分濃度を測定すると25%であった。また、微粒子の平均粒径は50nmであった。分散液を少量シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得た固形物を測定したところ、数平均分子量11000、重量平均分子量18000、Tg 65 であった。

【0096】

(ビニル系共重合樹脂微粒子V-2)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム1.2部、イオン交換水492部を入れ、80 に加熱した後、過硫酸カリウム2.5部をイオン交換水100部に溶解したものを加え、その15分後にスチレンモノマー150部、ブチルアクリレート30部、メタクリル酸20部、n-オクチルメルカプタン3部の混合液を90分かけて滴下し、その後さらに60分80 に保った。その後冷却して、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-2]の分散液を得た。この分散液の固形分濃度を測定すると25%であった。また、微粒子の平均粒径は80nmであった。分散液を少量シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得た固形物を測定したところ、数平均分子量14000、重量平均分子量29000、Tg 69 であった。

【0097】

<プレポリマーの合成>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、1,2-プロピレングリコール366部、テレフタル酸566部、無水トリメリット酸44部およびチタンテトラブトキシド6部を入れ、常圧230 で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応し[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量3200、重量平均分子量12000、Tg 55 であった。

次に、冷却管、攪拌機およ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1]420部、イソホロンジイソシアネート80部、酢酸エチル500部を入れ100

10

20

30

40

50

で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.34%であった。

【0098】

<マスターバッチの合成>

カーボンブラック(キャボット社製 リーガル400R):40部、結着樹脂:ポリエステル樹脂(三洋化成RS-801 酸価10、Mw20000、Tg64):60部、水:30部をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130に設定した2本ロールにより45分間混練を行ない、パルペライザーで1mmの大きさに粉碎し、[マスターバッチ1]を得た。

【0099】

(実施例1)

<顔料・WAX分散液(油相)の作製>

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[ポリエステル1]126部、パラフィンワックス(融点72)42部、酢酸エチル438部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間で30に冷却した。次いで[マスターバッチ1]137部を加えて1時間混合した後、容器を移し替えて、ビーズミル(ウルトラビスコムル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、顔料、WAXの分散を行い、[原料溶解液1]を得た。次いで、[原料溶解液1]372部に[ポリエステル1]の70%酢酸エチル溶液261部を加えてスリーワンモーターで2時間攪拌し、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度(130、30分で測定)が50%となるように酢酸エチルを加えて調整した。

【0100】

<水相の調製>

イオン交換水838部、分散安定用の有機樹脂微粒子(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の25wt%水性分散液40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50%水溶液(エレミノールMON-7:三洋化成工業製)162部、造粘剤としてカルボキシメチルセルロースの1%水溶液202部、酢酸エチル108部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

【0101】

<乳化工程>

前記[顔料・WAX分散液1]全量に、アミン類としてイソホロンジアミン1.29部を加え、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[プレポリマー1]101部を加えTKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[水相1]1340部を加え、TKホモミキサーで、回転数8,000~13,000rpmで調整しながら20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30で8時間脱溶剤を行い、[分散スラリー1]を得た。

【0102】

<微粒子付着工程>

前記[分散スラリー1]に、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]の分散液を252部加え、65まで30分かけて加熱した。イオン交換水10部に塩化マグネシウム6水和物10部を溶解した液を少量ずつ加えながら65に保ち、微粒子がほぼ全量付着したことを確認後塩酸水溶液を加えてpH5に調整した後、80に加熱した。2時間後冷却し、[分散スラリー1-2]を得た。

【0103】

<洗浄 乾燥>

[分散スラリー1-2]1000部を減圧濾過した後、

10

20

30

40

50

(1) : 濾過ケーキにイオン交換水1000部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

(2) : (1)の濾過ケーキにイオン交換水1000部を加え、超音波振動を付与してTKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10\mu\text{C}/\text{cm}$ 以下となるようにこの操作を繰り返した。

(3) : (2)のリスラリー液のpHが4となる様に10%塩酸を加え、そのままスリーワンモーターで攪拌30分後濾過した。

(4) : (3)の濾過ケーキにイオン交換水1000部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10\mu\text{C}/\text{cm}$ 以下となるようにこの操作を繰り返し[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き $75\mu\text{m}$ メッシュで篩い、[トナー母体1]を得た。体積平均粒径(D_v)は $5.9\mu\text{m}$ 、個数平均粒径(D_p)は $5.3\mu\text{m}$ で、 D_v/D_p は1.11、平均円形度は0.974であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤1]を得た。

【0104】

(参考例1)

<顔料・WAX分散液(油相)の作製>

実施例1と同様にして[原料溶解液1]を得た。次いで、[原料溶解液1]372部に[ポリエステル1]の70%酢酸エチル溶液242部を加えてスリーワンモーターで2時間攪拌し、[顔料・WAX分散液2]を得た。[顔料・WAX分散液2]の固形分濃度(130、30分で測定)が50%となるように酢酸エチルを加えて調整した。

<水相の調製>

実施例1と同様にして[水相1]を得た。

<乳化工程>

前記[顔料・WAX分散液2]全量に、アミン類としてイソホロンジアミン0.5部を加え、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[水相1]1340部を加え、TKホモミキサーで、回転数8,000~13,000rpmで調整しながら20分間混合し[乳化スラリー2]を得た。

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー2]を投入し、30で8時間脱溶剤を行い、[分散スラリー2]を得た。

【0105】

<微粒子付着工程>

前記[分散スラリー2]に、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]の分散液を507部加え、65まで30分かけて加熱した。イオン交換水20部に塩化マグネシウム6水和物20部を溶解した液を少量ずつ加えながら65に保ち、微粒子がほぼ全量付着したことを確認後塩酸水溶液を加えてpH5に調整した後、80に加熱した。2時間後冷却し、[分散スラリー2-2]を得た。

この後の工程は実施例1と同様にして、[トナー母体2]を得た。体積平均粒径(D_v)は $5.8\mu\text{m}$ 、個数平均粒径(D_p)は $5.2\mu\text{m}$ で、 D_v/D_p は1.12、平均円形度は0.973であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤2]を得た。

【0106】

(参考例2)

<顔料・WAX分散液(油相)の作製>

実施例1と同様にして[原料溶解液1]を得た。次いで、[原料溶解液1]372部に[ポリエステル1]の70%酢酸エチル溶液303部を加えてスリーワンモーターで2時

10

20

30

40

50

間攪拌し、[顔料・WAX分散液3]を得た。[顔料・WAX分散液3]の固形分濃度(130、30分で測定)が50%となるように酢酸エチルを加えて調整した。

<水相の調製>

実施例1と同様にして[水相1]を得た。

<乳化工程>

前記[顔料・WAX分散液3]全量に、アミン類としてイソホロンジアミン0.5部を加え、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[水相1]1340部を加え、TKホモミキサーで、回転数8,000~13,000rpmで調整しながら20分間混合し[乳化スラリー3]を得た。

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー3]を投入し、30で8時間脱溶剤を行い、[分散スラリー3]を得た。

【0107】

<微粒子付着工程>

前記[分散スラリー3]に、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]の分散液を338部加え、65まで30分かけて加熱した。イオン交換水15部に塩化マグネシウム6水和物15部を溶解した液を少量ずつ加えながら65に保ち、微粒子がほぼ全量付着したことを確認後塩酸水溶液を加えてpH5に調整した後、80に加熱した。2時間後冷却し、[分散スラリー3-2]を得た。

この後の工程は実施例1と同様にして、[トナー母体3]を得た。体積平均粒径(D_v)は6.0 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.4 μm で、 D_v/D_p は1.11、平均円形度は0.972であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤3]を得た。

【0108】

(参考例3)

参考例2の[ポリエステル1]を[ポリエステル2]に変更すること以外は参考例2と同様にして[トナー母体4]を得た。体積平均粒径(D_v)は5.9 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.3 μm で、 D_v/D_p は1.11、平均円形度は0.972であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤4]を得た。

【0109】

(実施例2)

実施例1の[ポリエステル1]を[ポリエステル2]に変更すること以外は実施例1と同様にして[トナー母体5]を得た。体積平均粒径(D_v)は5.6 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.0 μm で、 D_v/D_p は1.12、平均円形度は0.973であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤5]を得た。

【0110】

(参考例4)

参考例2の[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]を[ビニル系共重合樹脂微粒子V-2]に変更すること以外は参考例2と同様にして[トナー母体6]を得た。体積平均粒径(D_v)は5.9 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.2 μm で、 D_v/D_p は1.13、平均円形度は0.971であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤6]を得た。

【0111】

(比較例1)

10

20

30

40

50

< 顔料・WAX分散液（油相）の作製 >

実施例 1 と同様にして [原料溶解液 1] を得た。次いで、[原料溶解液 1] 372 部に [ポリエステル 1] の 70% 酢酸エチル溶液 338 部を加えてスリーワンモーターで 2 時間攪拌し、[顔料・WAX 分散液 1] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度（130、30 分で測定）が 50% となるように酢酸エチルを加えて調整した。

< 水相の調製 >

実施例 1 と同様にして [水相 1] を得た。

< 乳化工程 >

前記 [顔料・WAX 分散液 1] 全量に、アミン類としてイソホロンジアミン 1.53 部を加え、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm にて 1 分間混合した後、[水相 1] 1340 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 8,000 ~ 13,000 rpm で調整しながら 20 分間混合し [乳化スラリー 7] を得た。

10

< 脱溶剤 >

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 7] を投入し、30 で 8 時間脱溶剤を行い、[分散スラリー 7] を得た。

< 洗浄 乾燥 >

[分散スラリー 7] を実施例 1 と同様にして、[トナー母体 7] を得た。体積平均粒径（ D_v ）は 5.5 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は 4.9 μm で、 D_v / D_p は 1.12、平均円形度は 0.975 であった。ついで、この母体トナー 100 部に 1 次粒径約 30 nm の疎水性シリカ 0.5 部と、1 次粒径約 10 nm の疎水性シリカ 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の [現像剤 7] を得た。

20

【 0 1 1 2 】

（比較例 2）

比較例 1 の [ポリエステル 1] を [ポリエステル 2] に変更すること以外は比較例 1 と同様にして [トナー母体 8] を得た。体積平均粒径（ D_v ）は 5.6 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は 5.0 μm で、 D_v / D_p は 1.12、平均円形度は 0.975 であった。ついで、この母体トナー 100 部に 1 次粒径約 30 nm の疎水性シリカ 0.5 部と、1 次粒径約 10 nm の疎水性シリカ 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の [現像剤 8] を得た。

【 0 1 1 3 】

30

（比較例 3）

比較例 1 の [ポリエステル 1] を [ポリエステル 3] に変更すること以外は比較例 1 と同様にして [トナー母体 9] を得た。体積平均粒径（ D_v ）は 5.7 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は 5.1 μm で、 D_v / D_p は 1.12、平均円形度は 0.970 であった。ついで、この母体トナー 100 部に 1 次粒径約 30 nm の疎水性シリカ 0.5 部と、1 次粒径約 10 nm の疎水性シリカ 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の [現像剤 9] を得た。

【 0 1 1 4 】

（比較例 4）

実施例 1 の [ポリエステル 1] を [ポリエステル 3] に変更すること以外は実施例 1 と同様にして [トナー母体 10] を得た。体積平均粒径（ D_v ）は 5.8 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は 5.2 μm で、 D_v / D_p は 1.12、平均円形度は 0.971 であった。ついで、この母体トナー 100 部に 1 次粒径約 30 nm の疎水性シリカ 0.5 部と、1 次粒径約 10 nm の疎水性シリカ 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の [現像剤 10] を得た。

40

【 0 1 1 5 】

（比較例 5）

< 顔料・WAX 分散液（油相）の作製 >

実施例 1 と同様にして [原料溶解液 1] を得た。次いで、[原料溶解液 1] 372 部に [ポリエステル 1] の 70% 酢酸エチル溶液 213 部を加えてスリーワンモーターで 2 時

50

間攪拌し、[顔料・WAX分散液11]を得た。[顔料・WAX分散液11]の固形分濃度(130、30分で測定)が50%となるように酢酸エチルを加えて調整した。

<水相の調製>

実施例1と同様にして[水相1]を得た。

<乳化工程>

前記[顔料・WAX分散液11]全量に、アミン類としてイソホロンジアミン0.5部を加え、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[水相1]1340部を加え、TKホモミキサーで、回転数8,000~13,000rpmで調整しながら20分間混合し[乳化スラリー11]を得た。

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー11]を投入し、30で8時間脱溶剤を行い、[分散スラリー11]を得た。

<微粒子付着工程>

前記[分散スラリー11]に、[ビニル系共重合樹脂微粒子V-1]の分散液を591部加え、65まで30分かけて加熱した。イオン交換水35部に塩化マグネシウム6水和物35部を溶解した液を少量ずつ加えながら65に保ち、微粒子がほぼ全量付着したことを確認後塩酸水溶液を加えてpH5に調整した後、80に加熱した。2時間後冷却し、[分散スラリー11-2]を得た。

この後の工程は実施例1と同様にして、[トナー母体11]を得た。体積平均粒径(D_v)は6.2 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.5 μm で、 D_v/D_p は1.13、平均円形度は0.970であった。ついで、この母体トナー100部に1次粒径約30nmの疎水性シリカ0.5部と、1次粒径約10nmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の[現像剤11]を得た。

製造した樹脂の物性を表1(a)に、現像剤の特性と評価結果を表1(b)にそれぞれまとめた。

【0116】

10

20

表1(a)

種類	略号	ポリオール	Mw	Tg
ポリエステル1	P-1	PG	3400	41°C
ポリエステル2	P-2	PG/BG	4500	48°C
ポリエステル3	P-3	BPA	6200	43°C
ビニル系共重合樹脂微粒子V-1	V-1	-	18000	65°C
ビニル系共重合樹脂微粒子V-2	V-2	-	29000	69°C
ブレポリマーとアミンの反応物	HP	PG	-	-

PG:1,2-プロピレングリコール

BG:1,3-ブチレングリコール

BPA:ビスフェノールA(エチレンオキシド)2付加物

表1(b)

現像剤	樹脂構成			トナー粒径			形状	熱特性		評価		
	芯部分	殻部分	殻(微粒子)/芯比	Dv	Dn	Dv/Dn		Tg(°C)	T1/2(°C)	定着OW	耐ストレス性	耐熱保管性
実施例1	1 P-1+HP	V-1	0.18	5.9	5.3	1.11	0.974	57	110	◎	○	◎
参考例1	2 P-1	V-1	0.43	5.8	5.2	1.12	0.973	59	122	○	○	◎
参考例2	3 P-1	V-1	0.25	6.0	5.4	1.11	0.972	55	117	◎	○	◎
参考例3	4 P-2	V-1	0.25	5.9	5.3	1.11	0.972	57	120	◎	○	◎
実施例2	5 P-2+HP	V-1	0.18	5.6	5.0	1.12	0.973	59	118	◎	○	◎
参考例4	6 P-1	V-2	0.25	5.9	5.2	1.13	0.971	58	119	○	○	◎
比較例1	7 P-1+HP	-	-	5.5	4.9	1.12	0.975	53	109	x	x	△
比較例2	8 P-2+HP	-	-	5.6	5.0	1.12	0.975	54	111	△	△	△
比較例3	9 P-3+HP	-	-	5.7	5.1	1.12	0.970	57	121	△	○	○
比較例4	10 P-3+HP	V-1	0.18	5.8	5.2	1.12	0.971	59	129	△	○	◎
比較例5	11 P-1	V-1	0.54	6.2	5.5	1.13	0.970	59	128	△	○	◎

【0117】

評価結果によると、本発明のトナーである実施例のトナーは頗る良い結果が得られた。しかしながら殻構造を有さない比較例1~3のトナーは、定着性(低温定着およびホットオフセットの両立)、耐ストレス性(顔料の露出)、耐熱保管性(ブロッキング)において満足な結果ではなかった。また比較例4、5のトナーは特に低温定着時の画像強度が悪く、満足な結果ではなかった。

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明のトナーは低温定着性と耐熱保管性を両立し、長期間に亘って良好な画像を形成することができるので、電子写真技術を応用した複写機、プリンタ等に使用する静電荷現像用トナーとして好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】本発明のトナーの構造を示す図である。

【図2】本発明の画像形成装置において用いるプロセスカートリッジの一例を示す図である。

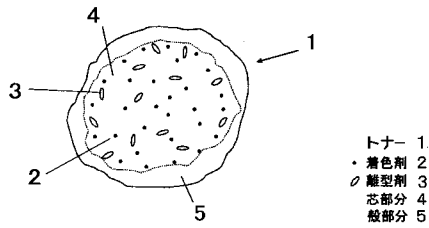
【図3】本発明の画像形成装置において用いる定着装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

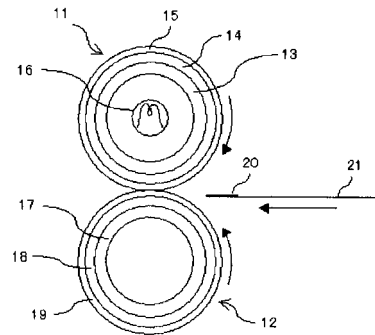
【0120】

- 11 加熱ローラ
- 12 加圧ローラ
- 13 アルミ芯金
- 14 弾性体層
- 15 表層
- 16 ヒーター
- 17 アルミ芯金
- 18 弾性体層
- 19 表層
- 20 未定着画像
- 21 ペーパー

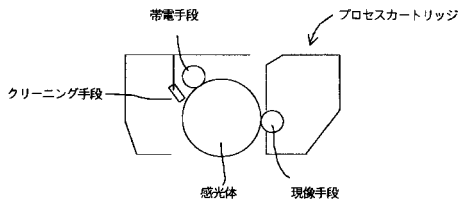
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 4 4
G 0 3 G 15/08 1 1 2
G 0 3 G 15/08 5 0 6 A
G 0 3 G 15/20 5 0 5

(72)発明者 中村 稔
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 山本 淳史
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2005-266565(JP,A)
特開2005-077603(JP,A)
特開2005-274964(JP,A)
特開2005-234410(JP,A)
特開2004-271919(JP,A)
特開2005-345862(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8