

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6822059号
(P6822059)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日(2021.1.12)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/087	325
			G03G	9/097	365

請求項の数 7 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2016-206646 (P2016-206646)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成28年10月21日(2016.10.21)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2018-66926 (P2018-66926A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成30年4月26日(2018.4.26)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	令和1年7月16日(2019.7.16)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	大沼 航
			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	永田 幸介
			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	斉藤 彰法
			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】 トナー、現像剤、トナー収容ユニット、画像形成装置、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、ウレア変性ポリエステル樹脂、及び分散樹脂を含有してなるトナーであって、

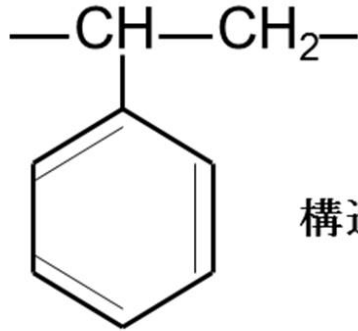
前記分散樹脂が、スチレンアクリル部とポリエステル部とを有する樹脂であり、

前記ポリエステル部が、2,3-ブタンジオール由来の構造を有し、

前記スチレンアクリル部が、下記構造式(1a)で表される構造と、下記構造式(1b)で表される構造とを有し、

前記構造式(1b)中のnが4~10であり、Rが水素原子又はメチル基であり、

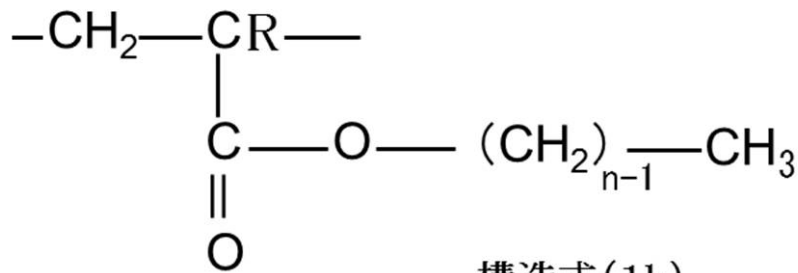
【化1】



構造式(1a)

10

【化2】



構造式(1b)

20

前記結晶性ポリエステル樹脂のSP（溶解パラメータ）値（ $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ）をSP（1）、前記トナー中に最も多く含有されている前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値をSP（2）、前記分散樹脂のスチレンアクリル部のSP値をSP（A）、前記分散樹脂のポリエステル部のSP値をSP（B）としたとき、下記式（1）から式（2）の関係を満たすことを特徴とするトナー。

$$|SP(1) - SP(A)| \leq 0.5 \dots (1)$$

$$0 \leq SP(2) - SP(B) \leq 0.5 \dots (2)$$

【請求項2】

30

前記分散樹脂のSP値をSP（3）としたとき、下記式（3）から式（5）の関係を満たす請求項1に記載のトナー。

$$9.7 \leq SP(1), SP(A) \leq 10.4 \dots (3)$$

$$10.7 \leq SP(2), SP(B) \leq 11.5 \dots (4)$$

$$10.4 \leq SP(3) \leq 10.7 \dots (5)$$

【請求項3】

前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数2～8の直鎖脂肪族ジオールに由来する構成単位を有する請求項1から2のいずれかに記載のトナー。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

40

【請求項5】

請求項1から3のいずれかに記載のトナーを収容した、トナー収容ユニット。

【請求項6】

静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する、トナーを備える現像手段と、

前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着手段とを含み、

前記トナーが、請求項1から3のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

50

【請求項 7】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、
前記静電潜像担持体上に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する現像工程と、
前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、
前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着工程とを含み、
前記トナーが、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、トナー、現像剤、トナー収容ユニット、画像形成装置、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、トナーには、出力画像の高品質化のための小粒径化、及び耐高温オフセット性、省エネルギー化のための低温定着性、並びに製造後の保管時や運搬時における高温高湿に耐える耐熱保存性が要求されている。特に、定着時における消費電力は画像形成工程における消費電力の多くを占めるため、低温定着性の向上は非常に重要である。

20

【0003】

従来、混練粉砕法で作製されたトナーが使用されてきた。混練粉砕法で作製されたトナーは、小粒径化が困難であると共に、その形状が不定形かつ粒径分布がブロードであることから出力画像の品質が十分ではないこと、定着エネルギーが高いことなどの問題点があった。また、定着性向上のためにワックス（離型剤）を添加している場合、混練粉砕法で作製されたトナーは、粉砕の際にワックスの界面で割れるために、ワックスがトナー表面に多く存在してしまう。そのため、離型効果が出る一方で、キャリア、感光体及びブレードへのトナーの付着（フィルミング）が起こりやすくなり、全体的な性能としては、満足のものではないという問題点があった。

【0004】

30

そこで、混練粉砕法による上述の問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。重合法で製造されたトナーは、小粒径化が容易であり、粒度分布も粉砕法で製造されたトナーの粒度分布に比べてシャープであり、さらに、離型剤の内包化も可能である。重合法によるトナーの製造方法としては、低温定着性の改良及び耐高温オフセット性の改良を目的として、トナーバインダーとして、ウレタン変性されたポリエステル伸長反応物からトナーを製造する方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性及び転写性に優れると共に、耐熱保存性、低温定着性及び耐高温オフセット性のいずれにも優れたトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献 2、3 参照）。また、安定した分子量分布のトナーバインダーを製造し、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立させるための、熟成工程を有するトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献 4、5 参照）。

40

【0006】

高いレベルの低温定着性を得る目的で、結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂、及び離型剤を含有し、樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有するトナーが提案されている（例えば、特許文献 6 参照）。

また、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤及びグラフト重合体を含有するトナーが提案されている（例えば、特許文献 7 参照）。

【0007】

50

そこで、フィルミングがなく、高いレベルの低温定着性、耐熱保存性、耐高温オフセット性を得る目的で、グラフト変性ポリマーを含有するトナーが提案されている。(例えば、特許文献 8 参照)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、従来、近年要求される高いレベルのトナー、つまりフィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーという観点からは、十分満足のいくトナーが得られているとはいえず、研究の余地があった。

本発明は、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

本発明のトナーは、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、及び分散樹脂を含有してなるトナーであって、前記分散樹脂が、スチレンアクリル部とポリエステル部とを有する樹脂であり、前記結晶性ポリエステルの S P (溶解パラメータ) 値 ($\text{cal}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$) を S P (1)、前記非晶質ポリエステルの S P 値を S P (2)、前記分散樹脂のスチレンアクリル部の S P 値を S P (A)、前記分散樹脂のポリエステル部の S P 値を S P (B) としたとき、下記式 (1) から式 (2) の関係を満たすことを特徴とする。

20

$$|SP(1) - SP(A)| \leq 0.5 \dots (1)$$

$$0 \leq SP(2) - SP(B) \leq 0.5 \dots (2)$$

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】図 1 は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

(トナー)

本発明のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、及び分散樹脂を少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

また、前記分散樹脂は、スチレンアクリル部とポリエステル部とを有する樹脂である。

本発明者らが従来技術について検討した結果、上記特許文献 4、及び 5 に記載のトナーは、近年要求される高いレベルの低温定着性を満足するものではないことがわかった。また、上記特許文献 6 ~ 8 に記載のトナーは、耐熱保存性、耐高温オフセット性、及び低温定着性は得られるものの、ポリエステル樹脂、離型剤の分散性が十分ではなく、表面偏在を防げていないことから、フィルミングが発生するという問題がある。そして、上記特許文献 6 ~ 8 に記載のトナーは、近年要求される、高いレベルの耐熱保存性、耐ストレス性を十分満足するものではないことがわかった。

40

そこで、本発明者らは、フィルミングがなく、さらに近年要求される、高いレベルの低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を満足するトナーを得るために、さらなる検討を重ねた結果、以下の関係を満足するトナーが有効であることを見出した。

【0013】

前記結晶性ポリエステルの S P (溶解パラメータ) 値 ($\text{cal}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$) を S P (1)、前記非晶質ポリエステルの S P 値を S P (2)、前記分散樹脂のス

50

チレンアクリル部のSP値をSP(A)、前記分散樹脂のポリエステル部のSP値をSP(B)としたとき、下記式(1)から式(2)の関係を満たす。

$$|SP(1) - SP(A)| \leq 0.5 \dots (1)$$

$$0 \leq SP(2) - SP(B) \leq 0.5 \dots (2)$$

また、前記分散樹脂のSP値をSP(3)としたとき、下記式(3)から式(5)の関係を満たす。

$$9.7 \leq SP(1), SP(A) \leq 10.4 \dots (3)$$

$$10.7 \leq SP(2), SP(B) \leq 11.5 \dots (4)$$

$$10.4 \leq SP(3) \leq 10.7 \dots (5)$$

【0014】

上記式(1)から式(2)の関係を満たすことで、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー中での分散性を改良することができる。

さらに、上記式(3)から式(5)の関係を満たすことで、前記結晶性ポリエステル樹脂がより均一にトナー内部に微分散することが可能となる。

従って、上記式(1)から式(2)、特に好ましくは、上記式(1)から式(5)を満たすトナーは、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミングを防止し、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を改良し、かつ低温定着性を満足することができる。

【0015】

[$|SP(1) - SP(A)| > 0.5$]の場合、前記分散樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じやすくなる。

[$SP(2) - SP(B) > 0.5$]の場合、前記分散樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じやすくなる。

[$0 > SP(2) - SP(B)$]の場合、前記分散樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じやすくなる。

【0016】

さらに、[$9.7 \leq SP(1)$]であれば、以下に記載する[$9.7 > SP(1)$]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[$9.7 > SP(1)$]であると、前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質樹脂とのSP値の差が大きくなり、極性の相互作用により、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面付近に偏在してしまい、低温定着性、耐熱保存性、耐ストレス性が悪化する恐れがある。

特に、トナーにストレスをかけると、表面に偏在している結晶性ポリエステル樹脂が起因となって、トナー同士が凝集してしまう、トナーにキャリアが埋没してしまう。トナーが凝集したり、トナーにキャリアの埋没してしまうと、耐ストレス性試験の結果(帯電量)が悪化する。結晶性ポリエステル樹脂の表面偏在量が多くなると耐ストレス性が悪化するおそれがある。

【0017】

[$10.7 \leq SP(3)$]であれば、以下に記載する[$10.7 < SP(3)$]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[$10.7 < SP(3)$]の場合、前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質樹脂のSP値差が大きくなり、極性の相互作用により、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面付近に偏在してしまい、低温定着性、耐熱保存性、耐ストレス性が悪化する恐れがある。

【0018】

[$10.4 \leq SP(1)$]であれば、以下に記載する[$10.4 < SP(1)$]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[$10.4 < SP(1)$]の場合

10

20

30

40

50

、前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質ポリエステル樹脂の相溶性が高くなり、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂はトナー内部に分散するが、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度が下がり、耐熱保存性が悪化してしまう恐れがある。

【0019】

[10.4 SP(3)]であれば、以下に記載する[10.4 > SP(3)]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[10.4 > SP(3)]の場合、前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質ポリエステル樹脂の相溶性が高くなり、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂はトナー内部に分散するが、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度が下がり、耐熱保存性が悪化してしまう恐れがある。

【0020】

<非晶質ポリエステル樹脂>

前記非晶質ポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られる。

なお、本発明において非晶質ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られるものを指し、ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、後述するプレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び/又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記非晶質ポリエステル樹脂には属さない。

【0021】

前記多価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物;エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】

前記多価カルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸;ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸;トリメリット酸、ピロメリット酸;それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~8)エステル等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

前記非晶質ポリエステル樹脂と、後述するプレポリマー並びにこのプレポリマーを架橋及び/又は伸長反応させて得られる樹脂とは、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。これらが相溶していることにより、低温定着性及び耐高温オフセット性を向上させることができる。このため、非晶質ポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分と、後述するプレポリマーを構成する多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分とは、類似の組成であることが好ましい。

【0024】

前記非晶質ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、現像器内での攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合があり、分子量が高すぎる場合、トナーの熔融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合があることから、GPC測定において、重量平均分子量(Mw)2,500~10,000、数平均分子量(Mn)1,000~4,000、Mw/Mn1.0~4.0であることが好ましい。

さらには、重量平均分子量(Mw)3,000~6,000、数平均分子量(Mn)1,500~3,000、Mw/Mn1.0~3.5であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0025】

前記非晶質ポリエステル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1\text{ mg KOH/g} \sim 50\text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $5\text{ mg KOH/g} \sim 30\text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。前記酸価が、 1 mg KOH/g 以上であることにより、トナーが負帯電性となりやすく、さらには、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上させることができる。前記酸価が、 50 mg KOH/g 以下であることにより、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性が低下することがない。

【0026】

前記非晶質ポリエステル樹脂の水酸基価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 5 mg KOH/g 以上であることが好ましい。

10

【0027】

前記非晶質ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 T_g が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、現像器内での攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合があり、 T_g が高すぎる場合、トナーの溶融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合があることから、 $40 \sim 70$ が好ましく、 $45 \sim 60$ がより好ましい。

【0028】

前記非晶質ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、50質量部～95質量部が好ましく、60質量部～90質量部がより好ましい。前記含有量が、50質量部以上であると、トナー中の顔料、離型剤の分散性が悪化し、画像のかぶり、乱れを生じやすくなることがあるという問題を有効に防止できる。95質量部以下であると、結晶性ポリエステルの含有量が少なくなることにより、低温定着性が劣るという問題を有効に防止することができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、高安定、低温定着性の全てに優れる点で有利である。

20

【0029】

前記非晶質ポリエステル樹脂の分子構造は、溶液や固体によるNMR測定その他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのC-H(面外変角振動)に基づく吸収を有しないものを非晶質ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

30

【0030】

<結晶性ポリエステル樹脂>

結晶性ポリエステル樹脂は、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位を有していることが好ましい。

前記飽和脂肪族ジオールとしては、炭素数2～8の直鎖脂肪族ジオールであることが好ましい。これにより、前記結晶性ポリエステル樹脂が均一にトナー内部に微分散することが可能となり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミングを防止し、耐ストレス性を改良し、かつトナーの低温定着性を達成することができる。

40

【0031】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、高い結晶性をもつために、定着開始温度付近において急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。このような特性を有する前記結晶性ポリエステル樹脂を前記トナーに用いることで、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、溶融開始温度では急激な粘度低下(シャープメルト性)を起こし定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性とを兼ね備えたトナーが得られる。また、離型幅(定着下限温度とホットオフセット発生温度との差)についても、良好な結果を示す。

【0032】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られる。

50

なお、本発明において結晶性ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られるものを指し、結晶性ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、後述するプレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び/又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂には属さない。

【0033】

<<多価アルコール成分>>

前記多価アルコール成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール、3価以上のアルコールが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオールが挙げられる。前記飽和脂肪族ジオールとしては、直鎖型飽和脂肪族ジオール、分岐型飽和脂肪族ジオールが挙げられるが、これらの中でも、直鎖型飽和脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が2~8である直鎖型飽和脂肪族ジオールがより好ましい。前記飽和脂肪族ジオールが分岐型であると、前記結晶性ポリエステルの結晶性が低下し、融点が低下してしまうことがある。また、主鎖部分の炭素数が2以上であれば、芳香族ジカルボン酸と縮重合させる場合に、融解温度が高くなり、低温定着が困難となることがあるという問題を有効に防止することができる。一方、炭素数が8以下であれば、実用上、材料の入手が容易である。

【0034】

前記飽和脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、前記結晶性ポリエステルの結晶性が高く、シャープメルト性に優れる点で、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールが好ましい。

前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

<<多価カルボン酸成分>>

前記多価カルボン酸成分としては、セバシン酸を用いるが、目的に応じて他の2価のカルボン酸、3価以上のカルボン酸を併用することができる。

前記2価のカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、マロン酸、メサコン酸等の二塩基酸等の芳香族ジカルボン酸；などが挙げられ、さらに、これらの無水物やこれらの低級アルキルエステルも挙げられる。

【0036】

前記3価以上のカルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステルなどが挙げられる。

また、多価カルボン酸成分としては、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、スルホン酸基を持つジカルボン酸成分が含まれていてもよい。さらに、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、2重結合を持つジカルボン酸成分を含有してもよい。

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0037】

なお、前記結晶性ポリエステル樹脂の成分として、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、テレフル酸及びそれらの誘導体などを用いた場合、結晶性ポリエステル樹脂は得られるものの、得られる結晶性ポリエステル樹脂のSP値は概して高くなり、前記トナーにおける前記式(1)、前記式(3)の関係を満たすことは困難となる。

【0038】

前記結晶性ポリエステル樹脂の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60以上80未満であることが好ましい。前記融点が、60以上であれば、結晶性ポリエステル樹脂が低温で溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が低下することがあるという問題を有効に防止することができる。80未満であると、定着時の加熱によるポリエステル樹脂の溶融が不十分で、低温定着性が低下することがあるという問題を有効に防止することができる。

10

前記融点は、示差走査熱量計(DSC)測定におけるDSCチャートの吸熱ピーク値により測定することができる。

【0039】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、かつ分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が悪化するという観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分が、GPC測定において、重量平均分子量(Mw)3,000~30,000、数平均分子量(Mn)1,000~10,000、Mw/Mn1.0~1.0であることが好ましい。

20

さらには、重量平均分子量(Mw)5,000~15,000、数平均分子量(Mn)2,000~10,000、Mw/Mn1.0~5.0であることが好ましい。

【0040】

前記結晶性ポリエステル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、紙と樹脂との親和性の観点から、所望の低温定着性を達成するためには、5mg KOH/g以上が好ましく、10mg KOH/g以上がより好ましい。一方、耐高温オフセット性を向上させるには、45mg KOH/g以下が好ましい。

【0041】

前記結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、所望の温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには、0mg KOH/g~50mg KOH/gが好ましく、5mg KOH/g~50mg KOH/gがより好ましい。

30

【0042】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子構造は、溶液や固体によるNMR測定その他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 又は $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有するものを結晶性ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

【0043】

前記結晶性ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、2質量部~20質量部が好ましく、5質量部~15質量部がより好ましい。前記含有量が、2質量部以上であれば、結晶性ポリエステル樹脂によるシャープメルト化が不十分なため低温定着性が劣るという問題を有効に防止することができる。20質量部以下であれば、耐熱保存性の悪化する、及び画像のかぶりが生じやすくなるという問題を有効に防止することができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、高安定、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

40

【0044】

前記結晶性ポリエステル樹脂の粒子径としては、0.1 μm ~2.0 μm が好ましい。

50

前記結晶性ポリエステル樹脂の粒子径が大きくなると、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー表面への露出が多くなり、フィルミングが悪化することがある。

前記結晶性ポリエステル樹脂の粒子径は、トナー断面を走査型電子顕微鏡（SEM）などにより観察することで測定できる。

【0045】

<分散樹脂>

前記分散樹脂は、スチレンアクリル部とポリエステル部とを有する樹脂である。ここで、スチレンアクリル部とは、スチレンアクリル系樹脂の原料モノマーに由来する構成単位を有するスチレンアクリル系樹脂成分をいい、ポリエステル部とは、ポリエステル系樹脂の原料モノマーに由来する構成単位を有するポリエステル系樹脂成分をいう。

前記分散樹脂は、ポリエステル系樹脂成分（ポリエステル樹脂ユニット）とスチレンアクリル系樹脂成分（スチレンアクリル系樹脂ユニット）とが部分的に化学結合して成る複合樹脂である。

分散樹脂がポリエステル系樹脂ユニットを有することにより、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー中での分散性を改良することができる。このことにより、前記結晶性ポリエステル樹脂が均一にトナー内部に微分散することが可能となり、前記結晶性ポリエステル樹脂と、前記離型剤のフィルミングを防止し、耐ストレス性を改良し、かつトナーの低温定着性を達成することができる。

前記分散樹脂に含まれるスチレンアクリル系樹脂ユニットは、スチレン樹脂成分とアクリル樹脂成分とを含むことで、非晶質ポリエステル樹脂との親和性が高くなり、前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が向上し、前記結晶性ポリエステル樹脂がトナー内部で微分散しやすくなる。

【0046】

分散樹脂としては、ポリエステル系樹脂ユニット及びスチレンアクリル系樹脂ユニットの二つの重合系樹脂の原料モノマーの混合物に加えて、さらに原料モノマーの一つとして該二つの重合系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得るモノマー（両反応性モノマー）を混合して得られた樹脂が好ましい。

【0047】

両反応性モノマーは、分子内に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、第1級アミノ基および第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましく、このような両反応性モノマーを用いることにより、分散相となる樹脂の分散性を向上させることができる。両反応性モノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、フマル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸等が挙げられ、これらのなかではアクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸が好ましい。

【0048】

両反応性モノマーの使用量は、ポリエステル系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましい。なお、本発明において、両反応性モノマーはその性能の特異性から、ポリエステル系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマーとは別のモノマーとして扱う。

【0049】

本発明において、分散樹脂を、以上の原料モノマー混合物及び両反応性モノマーを用いて、該二つの重合反応を行わせることにより得る際には、重合反応の進行及び完結が時間的に同時である必要はなく、それぞれの反応機構に応じて反応温度及び時間を適当に選択し、反応を進行、完結させればよい

【0050】

例えば、本発明における分散樹脂の製造方法では、ポリエステル系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー、重合開始剤等の触媒等を混合し、まず、主として50～180 でラジカル重合反応により縮重合反応が可能な官能基を有する付加重合系樹脂成分を得、次いで反応温度を190～270 に上昇させた後、主と

10

20

30

40

50

して縮重合反応によりポリエステル系樹脂成分の形成を行わせることが好ましい。

【0051】

分散樹脂の軟化点は、80～170、好ましくは90～160、より好ましくは95～155であるのが望ましい。

【0052】

前記結晶性ポリエステル樹脂と前記分散樹脂の質量比には特に制限はないが、前記結晶性ポリエステル樹脂：前記分散樹脂の比が50/100～200/100が好ましい。

【0053】

分散樹脂を構成するポリエステル系樹脂の原料モノマーとしては、結晶性ポリエステル樹脂の原料モノマーと同様のものを用いることができるがカルボン酸成分として、コハク酸系誘導体を用いられていることが好ましい。

分散樹脂を構成するスチレンアクリル系樹脂の原料モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体を用いられる。

スチレン誘導体の含有量は、スチレンアクリル系樹脂の原料モノマー中、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

【0054】

スチレン誘導体以外に用いられ得るスチレンアクリル系樹脂の原料モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

【0055】

これらの中では、トナーの低温定着性及び帯電安定性の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、上記の観点から、1～22が好ましく、8～18がより好ましい。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数を言う。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)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、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0056】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電安定性の観点から、スチレンアクリル系樹脂の原料モノマー中、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

【0057】

前記分散樹脂の前記スチレンアクリル部は、下記構造式(1a)で表される構造のスチレンユニット部、及び下記構造式(1b)で表される構造の(メタ)アクリルユニット部を有していることが好ましい。

【化1】



10

【化2】



20

特に、前記構造式(1b)中のnは4～10であり、Rは水素原子又はメチル基であるとよい。

前記構造式(1)で[4 n]であれば、以下に記載する[4 > n]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[4 > n]の場合、前記分散樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じやすくなる。

30

前記構造式(1)で[10 n]であれば、以下に記載する[10 < n]の場合に生じる恐れのある問題を有効に防止することができる。[10 < n]の場合、前記分散樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じやすくなる。

【0058】

<その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、離型剤、着色剤、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、活性水素基含有化合物、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などが挙げられる。

40

【0059】

<<離型剤>>

前記離型剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

ロウ類及びワックス類の離型剤としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。

【0060】

50

また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。

さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド系化合物；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。

これらの中でも、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの炭化水素系ワックスが好ましい。

【0061】

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60 以上95 未満が好ましい。

【0062】

前記離型剤として、融点が60 以上95 未満の炭化水素系ワックスを用いることがより好ましい。このような離型剤は、定着ローラとトナー界面との間で離型剤として効果的に作用することができるため、定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しなくても耐高温オフセット性を向上させることができる。

特に、炭化水素系ワックスは、前記結晶性ポリエステル樹脂との相溶性がほとんど無く、互いに独立して機能することができるため、結晶性ポリエステルの結着樹脂としての軟化効果、離型剤のオフセット性を損なうことがないため、好ましい。

前記離型剤の融点が60 以上であると、低温で離型剤が溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が劣るといった問題を有効に防止することができる。前記離型剤の融点が95 未満であると、定着時の加熱による離型剤の溶融が不十分で、十分なオフセット性が得られないという問題を有効に防止することができる。

【0063】

前記離型剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、2質量部～10質量部が好ましく、3質量部～8質量部がより好ましい。前記含有量が、2質量部以上であれば、定着時の耐高温オフセット性、及び低温定着性が劣るといった問題を有効に防止することができる。10質量部以下であれば、耐熱保存性が悪化すること、及び画像のかぶりなどが生じやすくなるという問題を有効に防止することができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質化、及び定着安定性を向上させる点で有利である。

【0064】

<<着色剤>>

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、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、ベ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、ピグメントスカーレット

10

20

30

40

50

3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、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、ビ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 (R S、 B C)、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、リトボンなどが挙げられる。

10

前記着色剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、1 質量部 ~ 15 質量部が好ましく、3 質量部 ~ 10 質量部がより好ましい。

【 0 0 6 5 】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練される樹脂としては、例えば、前記分散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等のスチレン又は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 - プタジエン共重合体、スチレン - イソブレン共重合体、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等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る。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

20

30

【 0 0 6 6 】

前記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し、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。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を行い、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エットケーキをそのまま用いること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。

40

【 0 0 6 7 】

< < 活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体 (プレポリマー) > >

活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体 (「プレポリマー」と称することがある。) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用しても

50

よい。

これらの中でも、溶融時の高流動性及び透明性の点で、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0068】

前記プレポリマーが有する活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、イソシアネート基、エポキシ基、カルボンキシル基、 $-COCl$ で示される官能基、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、イソシアネート基が好ましい。

【0069】

前記プレポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。しかし、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に、定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構が無い場合でも、良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合を生成することが可能なイソシアネート基等を有するポリエステル樹脂が好ましい。

10

【0070】

<<<イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂>>>

前記イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂（以下、「イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー」と称することがある）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオールとポリカルボン酸を重縮合することにより得られる活性水素基を有するポリエステル樹脂とポリイソシアネートとの反応生成物、などが挙げられる。

20

【0071】

- ポリオール -

前記ポリオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール、三価以上のアルコール、ジオールと三価以上のアルコールの混合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジオール、ジオールと少量の三価以上のアルコールとの混合物が好ましい。

【0072】

前記ジオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；などが挙げられる。なお、前記アルキレングリコールの炭素数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2~12が好ましい。

30

これらの中でも、炭素数が2~12であるアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物と炭素数が2~12のアルキレングリコールとの混合物がより好ましい。

40

【0073】

前記三価以上のアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、三価以上の脂肪族アルコール、三価以上のポリフェノール類、三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物、などが挙げられる。

前記三価以上の脂肪族アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択す

50

ることができ、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、などが挙げられる。

前記三価以上のポリフェノール類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリスフェノール P A、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、などが挙げられる。

前記三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物としては、三価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの、などが挙げられる。

前記ジオールと前記三価以上のアルコールを混合して用いる場合、ジオールに対する三価以上のアルコールの質量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.01質量%~10質量%が好ましく、0.01質量%~1質量%がより好ましい。

10

【0074】

- ポリカルボン酸 -

前記ポリカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジカルボン酸、ジカルボン酸と少量の三価以上のポリカルボン酸との混合物が好ましい。

20

【0075】

前記ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、二価のアルカン酸、二価のアルケン酸、芳香族ジカルボン酸、などが挙げられる。

前記二価のアルカン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

前記二価のアルケン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが炭素数4~20の二価のアルケン酸が好ましい。前記炭素数4~20の二価のアルケン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、マレイン酸、フマル酸、などが挙げられる。

30

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。前記炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、などが挙げられる。

【0076】

前記三価以上のカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、三価以上の芳香族カルボン酸、などが挙げられる。

前記三価以上の芳香族カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数9~20の三価以上の芳香族カルボン酸が好ましい。前記炭素数9~20の三価以上の芳香族カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、などが挙げられる。

40

【0077】

前記ポリカルボン酸として、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、及びジカルボン酸と三価以上のカルボン酸との混合物のいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステルを用いることもできる。

前記低級アルキルエステルとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、などが挙げられる。

前記ジカルボン酸と前記三価以上のカルボン酸とを混合して用いる場合、ジカルボン酸

50

に対する三価以上のカルボン酸の質量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～1質量%がより好ましい。

【0078】

前記ポリオールと前記ポリカルボン酸とを重縮合させる際の、前記ポリカルボン酸のカルボキシル基に対するポリオールの水酸基の当量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～2が好ましく、1～1.5がより好ましく、1.02～1.3が特に好ましい。

【0079】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリオール由来の構成単位の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%～40質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.5質量%以上であれば、耐高温オフセット性が低下し、トナーの耐熱保存性と低温定着性との両立が困難となるという問題を有効に防止することができる。40質量%以下であれば、低温定着性が低下するという問題を有効に防止することができる。

【0080】

- ポリイソシアネート -

前記ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの、などが挙げられる。

【0081】

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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-ジイソシアナトカプロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルヘキサレンジイソシアネート、などが挙げられる。

【0082】

前記脂環式ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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、などが挙げられる。

【0083】

前記芳香族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナト-ジフェニルエーテル、などが挙げられる。

【0084】

前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルヘキサレンジイソシアネート、などが挙げられる。

前記イソシアヌレート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリス(イソシアナトアルキル)イソシアヌレート、トリス(イソシアナトシクロアルキル)イソシアヌレート、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0085】

10

20

30

40

50

前記ポリイソシアネートと、水酸基を有するポリエステル樹脂を反応させる場合、前記ポリエステル樹脂の水酸基に対する前記ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～5が好ましく、1.2～4がより好ましく、1.5～3が特に好ましい。前記当量比が、1以上であれば、耐オフセット性が低下するという問題を有効に防止することができる。5以下であれば、低温定着性が低下するという問題を有効に防止することができる。

【0086】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリイソシアネート由来の構成単位の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%～40質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が特に好ましい。前記含有量が、0.5質量%以上であれば、耐高温オフセット性の低下を防止でき、40質量%以下であれば、低温定着性の低下を防止できる。

10

【0087】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーが一分子当たり有するイソシアネート基の平均数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1以上が好ましく、1.2～5がより好ましく、1.5～4が特に好ましい。前記平均数が、1以上であれば、ウレア変性ポリエステル系樹脂の分子量が低くなり、耐高温オフセット性が低下するという問題を有効に防止することができる。

【0088】

20

前記多価アルコール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50モル%以上含有し、特定の水酸基価と酸価を有するポリエステル樹脂に対する、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーの質量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5/95～25/75が好ましく、10/90～25/75がより好ましい。前記質量比が、5/95以上であれば、耐高温オフセット性の低下を防止でき、25/75以下であれば、低温定着性や画像の光沢性の低下を防止できる。

【0089】

<< 活性水素基含有化合物 >>

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

30

【0090】

前記活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0091】

前記活性水素基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体がイソシアネート基を含有するポリエステル樹脂である場合には、該ポリエステル樹脂と伸長反応、架橋反応等により高分子量化できる点で、アミン類が好ましい。

40

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジアミン、三価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、これらのアミノ基をブロックしたもの、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の三価以上のアミンとの混合物が好ましい。

【0092】

前記ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン、などが挙げられる。前記芳香族

50

ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、などが挙げられる。前記脂環式ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、などが挙げられる。前記脂肪族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、などが挙げられる。

【0093】

前記三価以上のアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、などが挙げられる。

10

【0094】

前記アミノアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

前記アミノメルカプタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

【0095】

前記アミノ酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

20

前記アミノ基をブロックしたのものとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物、などが挙げられる。

【0096】

<<帯電制御剤>>

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。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、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タンゲステンの単体又は化合物、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ボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロン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、オリエン化学工業株式会社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業株式会社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-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。

30

【0097】

前記帯電制御剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.2質量部～5質量部がより好ましい。前記含有量が、10質量部以下であれば、トナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招くという問題を有効に防止することができる。これらの帯電制御剤は、マスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えてもよいし、トナー表面にトナー粒子作製後固定化させてもよい。

40

【0098】

<<外添剤>>

50

前記外添剤としては、酸化物微粒子の他に、無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができる。疎水化処理された無機微粒子の平均粒径は、1 nm ~ 100 nmが好ましく、5 nm ~ 70 nmがより好ましい。

また、疎水化処理された無機微粒子は、20 nm以下の無機微粒子を少なくとも1種類以上含み、かつ30 nm以上の無機微粒子を少なくとも1種類含むことが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0099】

前記外添剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（例えばチタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー、などが挙げられる。

10

【0100】

好適な外添剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子があげられる。シリカ微粒子としては、例えばR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（いずれも、日本アエロジル社製）などが挙げられる。また、チタニア微粒子としては、例えばP-25（日本アエロジル社製）、STT-30、STT-65C-S（いずれも、チタン工業株式会社製）、TAF-140（富士チタン工業株式会社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A（いずれも、テイカ株式会社製）、などが挙げられる。

【0101】

疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、例えばT-805（日本アエロジル株式会社製）、STT-30A、STT-65S-S（いずれも、チタン工業株式会社製）、TAF-500T、TAF-1500T（いずれも、富士チタン工業株式会社製）、MT-100S、MT-100T（いずれも、テイカ株式会社製）、IT-S（石原産業株式会社製）、などが挙げられる。

20

【0102】

疎水化処理された酸化物微粒子、疎水化処理されたシリカ微粒子、疎水化処理されたチタニア微粒子、疎水化処理されたアルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理して得ることができる。またシリコンオイルを必要ならば熱を加えて無機微粒子に処理した、シリコンオイル処理酸化物微粒子、無機微粒子も好適である。

30

【0103】

前記シリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコンオイル、メチルスチレン変性シリコンオイル等が使用できる。無機微粒子としては、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、酸化鉄、酸化銅、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。これらの中でも、シリカと二酸化チタンが特に好ましい。

40

【0104】

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーに対し0.1質量% ~ 5質量%が好ましく、0.3質量% ~ 3質量%がより好ましい。

50

前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100nm以下が好ましく、3nm以上70nm以下がより好ましい。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくく、またこの範囲より大きいと、感光体表面を不均一に傷つける場合がある。

【0105】

<<流動性向上剤>>

前記流動性向上剤は、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できるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。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、シリコンオイル、変性シリコンオイル、等が挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

10

【0106】

<<クリーニング性向上剤>>

前記クリーニング性向上剤は、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に前記トナーに添加されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01 μ m~1 μ mのものが好適である。

20

【0107】

<<磁性材料>>

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライトなどが挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0108】

<トナーの特性>

[トナーの酸価]

前記トナーの酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、低温定着性(定着下限温度)、ホットオフセット発生温度等を制御する点から、0.5mg KOH/g~40mg KOH/gであることが好ましい。前記酸価が、0.5mg KOH/g以上であれば、製造時の塩基による分散安定性を向上させる効果が得られなくなったり、前記プレポリマーを用いた場合に伸長反応及び/又は架橋反応が進行しやすくなったりして、製造安定性が低下するという問題を有効に防止することができる。前記酸価が、40mg KOH/g以下であれば、前記プレポリマーを用いた場合に伸長反応及び/又は架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性が低下するという問題を有効に防止することができる。

30

【0109】

[トナーのガラス転移温度(Tg)]

前記トナーのガラス転移温度(Tg)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、DSC測定において昇温一回目に算出されるガラス転移温度(Tg1st)が、45以上65未満であることが好ましく、50以上60以下であることがより好ましい。これにより、低温定着性、耐熱保存性及び高耐久性を得ることができる。前記Tg1stが、45以上であれば、現像機内でのプロッキングや感光体へのフィルミングの発生を防止することができ、65未満であれば、低温定着性の低下を防止することができる。

40

また、前記トナーのDSC測定において昇温二回目に算出されるガラス転移温度(Tg2nd)は、20以上40未満であることが好ましい。前記Tg2ndが20以上

50

であれば、現像機内でのブロッキングや感光体へのフィルミングを防止することができ、40 未満であれば、低温定着性の低下を防止することができる。

【0110】

[トナーの体積平均粒径]

前記トナーの体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3 μm以上7 μm以下であることが好ましい。また、個数平均粒径に対する体積平均粒径の比は1.2以下であることが好ましい。また、体積平均粒径が2 μm以下である成分を1個数%以上10個数%以下含有することが好ましい。

【0111】

<トナー及びトナー構成成分の各種特性の算出方法及び分析方法>

10

<<SP値>>

前記SP値(溶解パラメータ/Solubility Parameter)について説明する。

前記SP値とは、溶解パラメータ(溶解度パラメータとも溶解性パラメータともいう)と言われるもので、どれだけ互いが溶けやすいかということを数値化したものである。前記SP値は、互いの分子間の引き合う力、すなわち凝集エネルギー密度CED(Cohesive Energy Density)の平方根で表される。なお、前記CEDとは、1 mLのものを蒸発させるのに要するエネルギー量である。

【0112】

本発明における前記SP値($\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)の計算は、Fedors法により下記式(I)を用いて行うことができる。

20

$$\text{SP値(溶解パラメータ)} = (\text{CED値})^{1/2} = (E/V)^{1/2} \quad \cdot \cdot \text{式(I)}$$

前記式(I)において、Eは分子凝集エネルギー(cal/mol)、Vは分子容(cm^3/mol)であり、原子団の蒸発エネルギーを e_i 、モル体積を v_i としたとき、各々下式(II)、式(III)で表される。

$$E = e_i \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(II)}$$

$$V = v_i \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(III)}$$

【0113】

SP値の計算方法は諸説あるが、本発明においては一般的に用いられているFedorsの方法を用いる。

30

本計算方法、各原子団の蒸発エネルギー e_i 及びモル体積 v_i の諸データは、「接着の基礎理論」(井本稔著、高分子刊行会発行、第5章)に記載のデータを用いる。

また、 $-\text{CF}_3$ 基等示されていないものに関しては、R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci. 14, 147 (1974)を参照する。

なお、参考までに、式(I)で示されるSP値を(J/cm^3)^{1/2}に換算する場合には2.046を、SI単位(J/m^3)^{1/2}に換算する場合には、2,046を乗ればよい。

例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記分散樹脂それぞれを合成・混合した場合、これらのSP値は、上記のようにして、容易に算出できる。

40

【0114】

通常、重合途中でモノマーを追加し樹脂骨格を変化させた樹脂などでは、仕込み組成比からのSP値の算出は困難となる。また、トナーに含まれる成分についても、一般にその組成が不明であることが多くSP値の算出は困難である。

ところが、前記Fedors法によるSP値の算出は、樹脂などを構成するモノマーの種類と比率とを特定すれば算出が可能となる。

例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記分散樹脂などを混合したものについて、GPCにより分離を行い、その分離した各成分について後述の分析手法を採ることで、前記SP値の算出が可能となる。

【0115】

50

すなわち、THF（テトラヒドロフラン）を移動相としたGPC測定において、溶出液についてフラクションコレクターなどにより分取を行い、溶出曲線の全面積分のうちの所望の分子量部分に相当するフラクションをまとめる。

このまとめた溶出液をエバポレーターなどにより濃縮・乾燥した後、固形分を重クロロホルム又は重THFなどの重溶媒に溶解させ、¹H-NMR測定を行い、各元素の積分比率から、溶出成分における樹脂の構成モノマー比率を算出することができる。

また、他の手法としては、溶出液を濃縮後、水酸化ナトリウムなどにより加水分解を行い、分解生成物を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）などにより定性定量分析することでも構成モノマー比率を算出することができる。

【0116】

前記Fedors法によるSP値の算出は、樹脂を構成するモノマーの種類と比率とを特定すれば算出が可能となるが、本発明におけるSP値は、上記分析によりモノマー種が特定された場合、比率が高いものから順に各々の組成比を加算していき、その総和が全体の90モル%に達した時点でのモノマー構成から算出したものである（すなわち、残余のモノマーについてはSP値の算出に加算しないこととした）。

【0117】

<<トナーの成分分析>>

前記トナーを分析して前記SP値を算出する際などの分析手段を示す。

まず、トナー1gを100mLのTHF中に投入し、25の条件下、30分間攪拌しながら可溶分が溶解した溶解液を得る。

これを目開き0.2μmのメンブランフィルターにてろ過し、トナー中のTHF可溶分を得る。

次いで、これをTHFに溶解してGPC測定用の試料とし、前述の各樹脂の分子量測定に用いるGPCに注入する。

一方、GPCの溶出液排出口にフラクションコレクターを配置して、所定のカウントごとに溶出液を分取しておき、溶出曲線の溶出開始（曲線の立ち上がり）から面積率で5%毎に溶出液を得る。

次いで、各溶出分について、1mLの重クロロホルムに30mgのサンプルを溶解させ、基準物質として0.05体積%のテトラメチルシラン（TMS）を添加する。

溶液を5mm径のNMR測定用ガラス管に充填し、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製JNM-AL400）を用い、23～25の温度下、128回の積算を行い、スペクトルを得る。

トナーに含まれる前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記分散樹脂のモノマー組成、及び構成比率は得られたスペクトルのピーク積分比率から求めることができる。

【0118】

例えば、以下のようにピークの帰属を行い、それぞれの積分比から構成モノマーの成分比率を求める。

ピークの帰属は、例えば、

8.25ppm付近：トリメリット酸のベンゼン環由来（水素1個分）

8.07ppm～8.10ppm付近：テレフタル酸のベンゼン環由来（水素4個分）

7.1ppm～7.25ppm付近：ビスフェノールAのベンゼン環由来（水素4個分）

6.8ppm付近：ビスフェノールAのベンゼン環由来（水素4個分）及びフマル酸の二重結合由来（水素2個分）

5.2ppm～5.4ppm付近：ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のメチン由来（水素1個分）

3.7ppm～4.7ppm付近：ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のメチレン由来（水素2個分）及びビスフェノールAエチレンオキシド付加物のメチレン

10

20

30

40

50

由来（水素 4 個分）

1.6 ppm 付近：ビスフェノール A のメチル基由来（水素 6 個分）とすることができる。

これらの結果から、前記式（I）により前記結晶性ポリエステル樹脂、前記分散樹脂の SP 値を算出することができる。

【0119】

<< 酸価、水酸基価の測定方法 >>

水酸基価は、JIS K0070 - 1966 に準拠した方法を用いて測定することができる。

具体的には、まず、試料 0.5 g を 100 mL のメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 5 mL を加える。次に、 100 ± 5 の温浴中で 1 時間～2 時間加熱した後、フラスコを温浴から取り出して放冷する。さらに、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。次に、無水酢酸を完全に分解させるために、再びフラスコを温浴中で 10 分以上加熱して放冷した後、有機溶剤でフラスコの壁を十分に洗う。

さらに、電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator（メトラー・トレド社製）及び電極 DG113-SC（メトラー・トレド社製）を用いて、23 で水酸基価を測定し、解析ソフト LabX Light Version 1.00.000 を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン 120 mL とエタノール 30 mL の混合溶媒を用いる。

このとき、測定条件は、以下の通りである。

【0120】

〔測定条件〕

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

EQP titration

Titrant / Sensor

Titrant CH_3ONa

Concentration [mol/L] 0.1

Sensor DG115

Unit of measurement mV

Predispensing to volume

Volume [mL] 1.0

Wait time [s] 0

Titrant addition Dynamic

dE (set) [mV] 8.0

dV (min) [mL] 0.03

dV (max) [mL] 0.5

Measure mode Equilibrium controlled

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t (min) [s] 2.0

t (max) [s] 20.0

Recognition

Threshold 100.0

Steepest jump only No

Range No

Tendency None

Termination

at maximum volume [mL] 10.0

10

20

30

40

50

at potential No
 at slope No
 after number EQPs Yes
 n = 1
 comb. termination conditions No
 Evaluation
 Procedure Standard
 Potential 1 No
 Potential 2 No
 Stop for reevaluation No

10

【0121】

酸価は、JIS K0070-1992に準拠した方法を用いて測定することができる。

具体的には、まず、試料0.5g(酢酸エチル可溶分では0.3g)をトルエン120mLに添加して、23で約10時間攪拌することにより溶解させる。次に、エタノール30mLを添加して試料溶液とする。なお、試料が溶解しない場合は、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。さらに、電位差自動滴定装置DL-53 Titrator(メトラー・トレド社製)及び電極DG113-SC(メトラー・トレド社製)を用いて、23で酸価を測定し、解析ソフトLabX Light Version 1.00.000を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン120mLとエタノール30mLの混合溶媒を用いる。

20

このとき、測定条件は、上記した水酸基価の場合と同様である。

【0122】

酸価は、以上のようにして測定することができるが、具体的には、予め標定された0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、滴定量から、酸価[mg KOH/g] = 滴定量[mL] × N × 56.1[mg/mL] / 試料質量[g] (ただし、Nは、0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液のファクター)により酸価を算出する。

【0123】

<< 融点、及びガラス転移温度(Tg)の測定方法 >>

本発明における融点、ガラス転移温度(Tg)は、例えば、DSCシステム(示差走査熱量計)(「DSC-60」、島津製作所社製)を用いて測定することができる。

30

具体的には、対象試料の融点、ガラス転移温度は、下記手順により測定できる。

まず、対象試料約5.0mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、0から昇温速度10/minにて150まで加熱する。その後、150から降温速度10/minにて0まで冷却させ、更に昇温速度10/minにて150まで加熱し、示差走査熱量計(「DSC-60」、島津製作所社製)を用いてDSC曲線を計測する。

得られるDSC曲線から、DSC-60システム中の解析プログラム『吸熱ショルダー温度』を用いて、一回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温一回目におけるガラス転移温度を求めることができる。また、『吸熱ショルダー温度』を用いて、二回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温二回目におけるガラス転移温度を求めることができる。

40

また、得られるDSC曲線から、DSC-60システム中の解析プログラム『吸熱ピーク温度』を用いて、一回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温一回目における融点を求めることができる。また、『吸熱ピーク温度』を用いて、二回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温二回目における融点を求めることができる。

【0124】

本発明では、対象試料としてトナーを用いた際の一回目昇温時におけるガラス転移温度をTg1st、同二回目昇温時におけるガラス転移温度をTg2ndとする。

50

また本発明では、各構成成分の二回目昇温時における融点、 T_g を各対象試料の融点、 T_g とする。

【0125】

<<粒度分布の測定方法>>

前記トナーの体積平均粒径(D_4)と個数平均粒径(D_n)、その比(D_4/D_n)は、例えば、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)等を用いて測定することができる。本発明ではコールターマルチサイザーIIを使用した。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100mL~150mL中に分散剤として界面活性剤(好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル(非イオン性の界面活性剤))を0.1mL~5mL加える。ここで、電解水溶液とは1級塩化ナトリウムを用いて1質量%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2mg~20mg加える。試料を懸濁した電解水溶液は、超音波分散器で約1分間~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100 μ m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_4)、個数平均粒径(D_n)を求めることができる。

チャンネルとしては、2.00 μ m以上2.52 μ m未満; 2.52 μ m以上3.17 μ m未満; 3.17 μ m以上4.00 μ m未満; 4.00 μ m以上5.04 μ m未満; 5.04 μ m以上6.35 μ m未満; 6.35 μ m以上8.00 μ m未満; 8.00 μ m以上10.08 μ m未満; 10.08 μ m以上12.70 μ m未満; 12.70 μ m以上16.00 μ m未満; 16.00 μ m以上20.20 μ m未満; 20.20 μ m以上25.40 μ m未満; 25.40 μ m以上32.00 μ m未満; 32.00 μ m以上40.30 μ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 μ m以上40.30 μ m未満の粒子を対象とする。

【0126】

<トナーの製造方法>

前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーは、少なくとも前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記離型剤、前記分散樹脂、及び前記着色剤を含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。

このような前記トナーの製造方法の一例としては、公知の溶解懸濁法が挙げられる。

また、前記トナーの製造方法の他の一例として、前記活性水素基含有化合物と該活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体との伸長反応及び/又は架橋反応により生成するもの(以下、「接着性基材」と称することがある)を生成しながら、トナー母粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化乃至分散、有機溶媒の除去等を行う。

【0127】

- 水系媒体(水相)の調製 -

前記水系媒体の調製は、例えば、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。前記樹脂粒子の水系媒体中の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%~10質量%が好ましい。前記樹脂粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、たとえば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイドなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい、これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

【0128】

前記水系媒体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、水と混和可能な溶媒、これらの混合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、水が好ましい。

10

20

30

40

50

前記水と混和可能な溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セロソルブ類、低級ケトン類、などが挙げられる。前記アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、などが挙げられる。前記低級ケトン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、などが挙げられる。

【0129】

- 油相の調製 -

前記トナー材料を含有する油相の調製は、有機溶媒中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記離型剤、前記分散樹脂、及び前記着色剤などを含むトナー材料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。

10

【0130】

前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、除去が容易である点で、沸点が150 未満の有機溶媒が好ましい。

前記沸点が150 未満の有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

これらの中でも、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

【0131】

- 乳化乃至分散 -

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

30

【0132】

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

40

【0133】

前記接着性基材を生成させるための反応条件（反応時間、反応温度）としては、特に制限はなく、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体との組み合わせに応じて、適宜選択することができる。

前記反応時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましい。

前記反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0 ～ 150 が好ましく、40 ～ 98 がより好ましい。

50

【0134】

前記水系媒体中において、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー等の活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系媒体相中に、トナー材料を溶媒に溶解乃至分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法、などが挙げられる。

【0135】

前記分散のための分散機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。

10

これらの中でも、分散体（油滴）の粒子径を $2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ に制御することができる点で、高速せん断式分散機が好ましい。

前記高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。

前記回転数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1,000\ \text{rpm} \sim 30,000\ \text{rpm}$ が好ましく、 $5,000\ \text{rpm} \sim 20,000\ \text{rpm}$ がより好ましい。

前記分散時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、バッチ方式の場合、 $0.1\ \text{分} \sim 5\ \text{分}$ が好ましい。

前記分散温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、加圧下において、 $0 \sim 150$ が好ましく、 $40 \sim 98$ がより好ましい。なお、一般に、前記分散温度が高温である方が分散は容易である。

20

【0136】

前記トナー材料を乳化乃至分散させる際の、水系媒体の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料 100 質量部に対して、 50 質量部 $\sim 2,000$ 質量部が好ましく、 100 質量部 $\sim 1,000$ 質量部がより好ましい。

前記水系媒体の使用量が、 50 質量部以上であれば、前記トナー材料の分散状態が悪くなって、所定の粒子径のトナー母粒子が得られないという問題を有効に防止することができる。 $2,000$ 質量部以下であれば、生産コストをおさえることができる。

30

【0137】

前記トナー材料を含有する油相を乳化乃至分散する際には、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にすると共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

【0138】

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、などを用いることができる。

40

前記陰イオン界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、などが挙げられる。

これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好ましい。

【0139】

前記接着性基材を生成させる際の伸長反応及び/又は架橋反応には、触媒を用いることができる。

前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、

50

ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート、などが挙げられる。

【0140】

- 有機溶媒の除去 -

前記乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の有機溶媒を除去する方法、などが挙げられる。

前記有機溶媒が除去されると、トナー母粒子が形成される。トナー母粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。前記分級は、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離、などにより、微粒子部分を取り除くことにより行っ

10

【0141】

前記得られたトナー母粒子は、前記外添剤、前記帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、機械的衝撃力を印加することにより、トナー母粒子の表面から前記外添剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、などが挙げられる。

前記方法に用いる装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、などが挙げられる。

20

【0142】

（現像剤）

本発明の現像剤は、少なくとも前記トナーを含み、必要に応じてキャリア等の適宜選択されるその他の成分を含む。

このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上すること

30

から、二成分現像剤が好ましい。前記現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

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

前記トナーを二成分系現像剤に用いる場合には、前記キャリアと混合して用いればよい。前記二成分現像剤中の前記キャリアの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、90質量%～98質量%が好ましく、93質量%～97質量%がより好ましい。

40

【0143】

<キャリア>

前記キャリアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、芯材を被覆する樹脂層を有するものが好ましい。

【0144】

- 芯材 -

前記芯材の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、50emu/g～90emu/gのマンガニウム系材料、マンガニウム系材料、

50

マグネシウム系材料、などが挙げられる。また、画像濃度を確保するためには、 100 emu/g 以上の鉄粉、 $75\text{ emu/g} \sim 120\text{ emu/g}$ のマグネタイト等の高磁化材料を用いることが好ましい。また、穂立ち状態となっている現像剤の感光体に対する衝撃を緩和でき、高画質化に有利であることから、 $30\text{ emu/g} \sim 80\text{ emu/g}$ の銅 - 亜鉛系等の低磁化材料を用いることが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0145】

前記芯材の体積平均粒子径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。前記体積平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じるという問題を有効に防止することができる。150 μm 以下であれば、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特に、ベタ部の再現が悪くなることがあるという問題を有効に防止することができる。

【0146】

- 樹脂層 -

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリハロゲン化オレフィン、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリルモノマーの共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとフルオロ基を有さないモノマーの共重合体等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0147】

前記アミノ系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

前記ポリビニル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、などが挙げられる。

前記ポリスチレン系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリスチレン、スチレン - アクリル共重合体、などが挙げられる。

前記ポリハロゲン化オレフィンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ塩化ビニル、などが挙げられる。

前記ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、などが挙げられる。

【0148】

前記樹脂層は、必要に応じて、導電粉等を含有してもよい。前記導電粉としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、などが挙げられる。前記導電粉の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0149】

前記樹脂層は、シリコーン樹脂等を溶媒に溶解させて塗布液を調製した後、塗布液を芯材の表面に公知の塗布方法を用いて塗布、乾燥した後、焼き付けを行うことにより形成することができる。

前記塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例え

10

20

30

40

50

ば、浸漬塗工法、スプレー法、ハケ塗り法、などを用いることができる。

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルセロソルブ、などが挙げられる。

前記焼き付けは、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロ波を用いる方法、などが挙げられる。

【0150】

前記キャリア中の樹脂層の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.01質量%～5.0質量%が好ましい。前記含有量が、0.01質量%以上であれば、芯材の表面に均一な樹脂層を形成することができないという問題を有効に防止することができる。5.0質量%以下であれば、樹脂層が厚いためにキャリア同士の融着が起こり、キャリアの均一性が低下するという問題を有効に防止することができる。

10

【0151】

(トナー収容ユニット)

本発明におけるトナー収容ユニットとは、トナーを収容する機能を有するユニットに、トナーを収容したものをいう。ここで、トナー収容ユニットの態様としては、例えば、トナー収容容器、現像器、プロセスカートリッジが挙げられる。

トナー収容容器とは、トナーを収容した容器をいう。

20

現像器は、トナーを収容し現像する手段を有するものをいう。

プロセスカートリッジとは、少なくとも静電潜像担持体(像担持体ともいう)と現像手段とを一体とし、トナーを収容し、画像形成装置に対して着脱可能であるものをいう。前記プロセスカートリッジは、更に帯電手段、露光手段、クリーニング手段の中から選ばれる少なくとも一つを備えてもよい。

本発明のトナー収容ユニットを、画像形成装置に装着して画像形成することで、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有する前記トナーの特徴を活かした画像形成を行うことができる。

【0152】

(画像形成装置、及び画像形成方法)

30

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有する。

本発明に関する画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

前記画像形成方法は、前記画像形成装置により好適に行うことができ、前記静電潜像形成工程は、前記静電潜像形成手段により好適に行うことができ、前記現像工程は、前記現像手段により好適に行うことができ、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。

本発明の画像形成装置は、より好ましくは、静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する、トナーを備える現像手段と、前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着手段とを含む。

40

また、本発明の画像形成方法は、より好ましくは、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像担持体上に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する現像工程と、前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着工程とを含む。

前記現像手段、及び前記現像工程において、前記トナーが使用される。好ましくは、前記トナーを含有し、更に必要に応じて、キャリアなどのその他の成分が含有された現像剤

50

を用いることにより、前記トナー像を形成するとよい。

【0153】

次に、本発明の画像形成装置の一の態様について、図1を参照しながら説明する。図1に示すカラー画像形成装置100Aは、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10（以下「感光体10」と称することがある）と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像器40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

【0154】

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって、矢印方向に移動可能に設計されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。また、中間転写体50の近傍には、記録媒体としての転写紙95に現像像（トナー画像）を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ80が、中間転写体50に対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー画像に電荷を付与するためのコロナ帯電器58が、該中間転写体50の回転方向において、感光体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と転写紙95との接触部との間に配置されている。

【0155】

現像器40は、前記現像剤担持体としての現像ベルト41と、現像ベルト41の周囲に併設したブラック（Bk）現像ユニット45K、イエロー（Y）現像ユニット45Y、マゼンタ（M）現像ユニット45M、及びシアン（C）現像ユニット45Cとから構成されている。なお、ブラック現像ユニット45Kは、現像剤収容部42Kと現像剤供給ローラ43Kと現像ローラ44Kとを備えている。イエロー現像ユニット45Yは、現像剤収容部42Yと現像剤供給ローラ43Yと現像ローラ44Yとを備えている。マゼンタ現像ユニット45Mは、現像剤収容部42Mと現像剤供給ローラ43Mと現像ローラ44Mとを備えている。シアン現像ユニット45Cは、現像剤収容部42Cと現像剤供給ローラ43Cと現像ローラ44Cとを備えている。また、現像ベルト41は、無端ベルトであり、複数のベルトローラに回転可能に張架され、一部が静電潜像担持体10と接触している。

以下、画像形成方法の具体的な態様について説明する。

画像処理部（以下、「IPU」という）に送られた画像データは、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（ブラック）の4色の各画像信号を作成する。

次に画像処理部でY、M、C、Kの各画像信号は、書き込み部へ伝達される。上記書き込み部はY、M、C、K用の4つのレーザービームをそれぞれ変調・走査して、帯電部によって感光体ドラム上を帯電した後に順次各感光体ドラム上に、静電潜像を作る。ここでは、例えば第1の感光体ドラムがKに、第2の感光体ドラムがYに、第3の感光体ドラムがMに、第4の感光体ドラムがCに対応している。

次に、現像付着手段としての現像ユニットによって各色のトナー像が上記感光体ドラム上に作られる。また、給紙部によって給紙された転写紙は、転写ベルト上を搬送され、転写チャージャによって順次に上記感光体ドラム上のトナー像が転写紙上に転写される。

この転写工程終了後、上記転写紙は定着ユニットに搬送されて、この定着ユニットで、上記転写されたトナー像は転写紙上に定着される。

転写工程終了後、上記感光体ドラム上に残留したトナーは、クリーニング部によって除去される。

【実施例】

【0156】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。「%」は、特に明示しない限り「質量%」を、「部」は、「質量部」を表す。

【0157】

10

20

30

40

50

(製造例 1 - 1)

<結晶性ポリエステル樹脂 1 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、セバシン酸 2, 120 g、1, 9 - ノナンジカルボン酸 0.021 g、1, 6 - ヘキサンジオール 1.200 g、を入れた。180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8.3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 1 を得た。

結晶性ポリエステル樹脂 1 の S P 値は 9.85、融点は 68.5 であった。結晶性ポリエステル樹脂 1 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 30,000、Mn が 6,900、Mw / Mn が 4.4 であった。

10

【0158】

(製造例 1 - 2)

<結晶性ポリエステル樹脂 2 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、セバシン酸 2, 120 g、1, 9 - ノナンジカルボン酸 0.021 g、1, 2 - エタンジオール 1.200 g、を入れた。180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8.3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 2 を得た。

結晶性ポリエステル樹脂 2 の S P 値は 10.20、融点は 69.0 であった。結晶性ポリエステル樹脂 2 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 15,000、Mn が 4,900、Mw / Mn が 3.1 であった。

20

【0159】

(製造例 1 - 3)

<結晶性ポリエステル樹脂 3 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、1, 10 - デカンジカルボン酸 2, 020 g、1, 8 - オクタンジオール 1, 000 g、1, 4 - ブタンジオール 1, 420 g、及びヒドロキノン 3.9 g を入れた。180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8.3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 3 を得た。

結晶性ポリエステル樹脂 3 の S P 値は 9.60、融点は 68.0 であった。結晶性ポリエステル樹脂 3 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 15,000、Mn が 4,900、Mw / Mn が 3.1 であった。

30

【0160】

(製造例 1 - 4)

<結晶性ポリエステル樹脂 4 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、1, 10 - デカンジカルボン酸 2, 120 g、1, 10 - デカンジオール 1, 900 g、及びヒドロキノン 3.9 g を入れた。180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8.3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 4 を得た。

40

結晶性ポリエステル樹脂 4 の S P 値は 9.70、融点は 71.0 であった。結晶性ポリエステル樹脂 4 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 16,000、Mn が 5,000、Mw / Mn が 3.2 であった。

【0161】

結晶性ポリエステル樹脂 1 ~ 4 の特性値を表 1 にまとめた。

【表 1】

	樹脂No.	SP(1)	融点 (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn
製造例 1-1	結晶性 ポリエステル 樹脂1	9.85	68.5	30000	6900	4.4
製造例 1-2	結晶性 ポリエステル 樹脂2	10.20	69	15000	4900	3.1
製造例 1-3	結晶性 ポリエステル 樹脂3	9.60	68	15000	4900	3.1
製造例 1-4	結晶性 ポリエステル 樹脂4	9.70	71	16000	5000	3.2

10

【 0 1 6 2 】

(製造例 2 - 1)

< 非晶質ポリエステル樹脂 1 の合成 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物 4 9 9 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 2 2 9 部、イソフタル酸 1 0 0 部、テレフタル酸 1 0 8 部、アジピン酸 4 6 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れた。常圧で 2 3 0 で 1 0 時間反応させ、さらに 1 0 mmHg ~ 1 5 mmHg の減圧で 5 時間反応させた後、反応容器に無水トリメリット酸 3 0 部を入れ、1 8 0 、常圧で 3 時間反応させ、非晶質ポリエステル樹脂 1 を得た。

20

非晶質ポリエステル樹脂 1 の SP 値は 1 1 . 3 0 であった。

非晶質ポリエステル樹脂 1 は、重量平均分子量 5 , 5 0 0 、数平均分子量 1 , 8 0 0 、Tg 5 0 、酸価 2 0 mg KOH / g であった。

【 0 1 6 3 】

(製造例 2 - 2)

< 非晶質ポリエステル樹脂 2 の合成 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物 2 2 9 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 2 9 部、イソフタル酸 7 0 部、テレフタル酸 9 8 部、フマル酸 4 6 部、ドデセニルコハク酸 2 4 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れた。容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、2 3 0 で 1 2 時間共縮重合反応させ、その後、2 3 0 で徐々に減圧して、非晶質ポリエステル樹脂 2 を得た。

非晶質ポリエステル樹脂 2 の SP 値は 1 0 . 8 2 であった。

非晶質ポリエステル樹脂 2 は、重量平均分子量 1 7 , 4 0 0 、数平均分子量 6 , 7 0 0 、Tg 6 1 、酸価 1 4 mg KOH / g であった。

40

【 0 1 6 4 】

非晶質ポリエステル樹脂の特性値を表 2 にまとめた。

【表 2】

	樹脂No.	SP(2)	T _g (°C)	M _w	M _n	M _w /M _n
製造例 2-1	非晶質 ポリエステル 樹脂1	11.3	50	5500	1800	3
製造例 2-2	非晶質 ポリエステル 樹脂2	10.82	61	17400	6700	2.6

10

【0165】

(製造例3-1)

<分散樹脂1の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、2、3-ブタンジオール7.2g、1,2-プロパンジオール6.08g、テレフタル酸18.59g、2-エチルヘキサン酸錫(II)0.18gを入れた。容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180で1時間保温した後に180から230まで10/h rで昇温し、その後230で10時間縮重合反応させ、さらに230、8.0kPaにて1時間反応を行った。160まで冷却した後、アクリル酸ラウリル1.0g、スチレン8.50g、2-エチルヘキシルアクリレート1.48g、及びジブチルパーオキサイドを滴下ポートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、210に昇温した後、無水トリメリット酸4.61gを投入し、210にて2時間反応を行い、210、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、分散樹脂1を得た。

20

分散樹脂1のSP値は10.31、分散樹脂1のスチレンアクリル部のSP値は9.83、分散樹脂1のポリエステル部のSP値は10.76であった。

分散樹脂1は、重量平均分子量79,000、数平均分子量2,800、T_g49.5であった。

【0166】

(製造例3-2)

<分散樹脂2の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、2、3-ブタンジオール7.2g、1,2-プロパンジオール6.08g、テレフタル酸18.59g、2-エチルヘキサン酸錫(II)0.18gを入れた。容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180で1時間保温した後に180から230まで10/h rで昇温し、その後230で10時間縮重合反応させ、さらに230、8.0kPaにて1時間反応を行った。160まで冷却した後、アクリル酸オクチル1.0g、スチレン8.50g、2-エチルヘキシルアクリレート1.48g、及びジブチルパーオキサイドを滴下ポートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、210に昇温した後、無水トリメリット酸4.61gを投入し、210にて2時間反応を行い、210、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、分散樹脂2を得た。

40

分散樹脂2のSP値は10.60、分散樹脂2のスチレンアクリル部のSP値は10.34、分散樹脂2のポリエステル部のSP値は10.73であった。

分散樹脂2は、重量平均分子量26,000、数平均分子量3,400、T_g61.6であった。

【0167】

(製造例3-3)

<分散樹脂3の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、2、3-

50

ブタンジオール 7.2 g、1,2-プロパンジオール 6.08 g、テレフタル酸 18.59 g、2-エチルヘキサン酸錫 (II) 0.18 g を入れた。容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180 で1時間保温した後に180 から230 まで10 /hrで昇温し、その後230 で10時間縮重合反応させ、さらに230、8.0 kPaにて1時間反応を行った。160 まで冷却した後、アクリル酸ブチル 1.0 g、スチレン 8.50 g、2-エチルヘキシルアクリレート 1.48 g、及びジブチルパーオキシドを滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、210 に昇温した後、無水トリメリット酸 4.61 g を投入し、210 にて2時間反応を行い、210、10 kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、分散樹脂 3 を得た。

10

分散樹脂 3 の SP 値は 10.63、分散樹脂 3 のスチレンアクリル部の SP 値は 10.11、分散樹脂 3 のポリエステル部の SP 値は 10.82 であった。

分散樹脂 3 は、重量平均分子量 120,000、数平均分子量 3,000、Tg 58.5 であった。

【0168】

分散樹脂の特性値を表 3 にまとめた。

【表 3】

	樹脂No.	SP(3)	SP(A)	SP(B)	Tg(°C)	Mw	Mn
製造例 3-1	分散樹脂1	10.31	9.83	10.76	49.5	79000	2800
製造例 3-2	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73	61.6	26000	3400
製造例 3-3	分散樹脂3	10.63	10.11	10.82	58.5	120000	3000

20

【0169】

(製造例 4 - 1)

<結晶性ポリエステル樹脂分散液 1 の調製>

金属製 2 L 容器に、結晶性ポリエステル樹脂 1 を 100 部、及び酢酸エチル 200 部を入れ、75 で加熱溶解させた後、氷水浴中で 27 /分の速度で急冷した。これにガラスビーズ (3 mm) 500 mL を加え、バッチ式サンドミル装置 (カンペハピオ社製) で 10 時間粉碎を行い、結晶性ポリエステル樹脂分散液 1 を得た。

【0170】

(製造例 4 - 2)

<結晶性ポリエステル樹脂分散液 2 の調製>

製造例 4 - 1 において、結晶性ポリエステル樹脂 1 を結晶性ポリエステル樹脂 2 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂分散液 2 を得た。

40

【0171】

(製造例 4 - 3)

<結晶性ポリエステル樹脂分散液 3 の調製>

製造例 4 - 1 において、結晶性ポリエステル樹脂 1 を結晶性ポリエステル樹脂 3 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂分散液 3 を得た。

【0172】

(製造例 4 - 4)

<結晶性ポリエステル樹脂分散液 4 の調製>

製造例 4 - 1 において、結晶性ポリエステル樹脂 1 を結晶性ポリエステル樹脂 4 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂分散液 4 を得た。

50

【 0 1 7 3 】

(実施例 1)

<トナー 1 の調製>

- 油相の調製 -

- - プレポリマーの合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 6 8 2 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 8 1 部、テレフタル酸 2 8 3 部、無水トリメリット酸 2 2 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れた。常圧で 2 3 0 で 8 時間反応させ、さらに 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧で 5 時間反応させ、[中間体ポリエステル 1] を得た。

10

[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2 , 1 0 0 、重量平均分子量 9 , 5 0 0 、 T_g 5 5 、酸価 0 . 5 m g K O H / g 、水酸基価 5 1 m g K O H / g であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 4 1 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 9 部、及び酢酸エチル 5 0 0 部を入れ 1 0 0 で 5 時間反応させ、[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質量%は、1 . 5 3 % であった。

【 0 1 7 4 】

- - ケチミンの合成 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 1 7 0 部、及びメチルエチルケトン 7 5 部を仕込み、5 0 で 5 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。

20

[ケチミン化合物 1] のアミン価は 4 1 8 m g K O H / g であった。

【 0 1 7 5 】

- - マスターバッチ (M B) の合成 - -

水 1 , 2 0 0 部、カーボンブラック (P r i n t e x 3 5 デクサ製) [D B P 吸油量 = 4 2 m L / 1 0 0 m g 、 $pH = 9 . 5$] 5 4 0 部、及び非晶質ポリエステル樹脂 2 を 1 , 2 0 0 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合した。混合物を 2 本ロールを用いて 1 5 0 で 3 0 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。

【 0 1 7 6 】

- - 顔料・W A X 分散液の作製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、[非晶質ポリエステル樹脂 1] 3 7 8 部、離型剤としてパラフィンワックス 5 0 部 (日本精錬社製、H N P - 9 、炭化水素系ワックス、融点 7 5 . 0 、 SP 値 8 . 8)、C C A (サリチル酸金属錯体 E - 8 4 : オリエント化学工業社製) 2 2 部、及び酢酸エチル 9 4 7 部を仕込んだ。攪拌下 8 0 に昇温し、8 0 のまま 5 時間保持した後、1 時間で 3 0 に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 5 0 0 部、及び酢酸エチル 5 0 0 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

30

[原料溶解液 1] 1 , 3 2 4 部を容器に移し、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 1 k g / h r 、ディスク周速度 6 m / 秒、0 . 5 m m

40

ジルコニアビーズを 8 0 体積% 充填、3 パスの条件で、分散を行った。次いで、[非晶質ポリエステル樹脂 1] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 , 0 4 2 . 3 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・W A X 分散液 1] を得た。

[顔料・W A X 分散液 1] の固形分濃度 (1 3 0 、3 0 分) は 5 0 % であった。

【 0 1 7 7 】

[顔料・W A X 分散液 1] 6 6 4 部、[プレポリマー 1] 1 0 9 . 4 部、[結晶性ポリエステル樹脂分散液 1] 7 3 . 9 部、[分散樹脂 3] 7 3 . 9 部、及び [ケチミン化合物 1] 4 . 6 部を容器に入れ、T K ホモミキサー (特殊機化製) で 5 , 0 0 0 r p m で 1 分間混合し、[油相 1] を得た。

【 0 1 7 8 】

50

- 有機微粒子エマルジョン（微粒子分散液）の合成 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水 683 部、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（エレミノール RS - 30：三洋化成工業社製）11 部、スチレン 138 部、メタクリル酸 138 部、及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75 まで昇温し、5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部を加え、75 で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン - メタクリル酸 - 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）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。

〔微粒子分散液 1〕を LA - 920（HORIBA 社製）で測定した体積平均粒径は、0.14 μm であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

10

【0179】

- 水相の調製 -

水 990 部、〔微粒子分散液 1〕83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（エレミノール MON - 7：三洋化成工業社製）37 部、及び酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とした。

【0180】

- 乳化・脱溶剤 -

前記〔油相 1〕が入った容器に、〔水相 1〕1,200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔乳化スラリー 1〕を得た。

20

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 時間脱溶剤した後、45 で 4 時間熟成を行い、〔分散スラリー 1〕を得た。

【0181】

- 洗浄・乾燥 -

〔分散スラリー 1〕100 部を減圧濾過した後、

(1)：濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

(2)：(1)の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。

(3)：(2)の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

30

(4)：(3)の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過する、という前記(1)～(5)の操作を 2 回行い〔濾過ケーキ 1〕を得た。

〔濾過ケーキ 1〕を循環乾燥機にて 45 で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い〔トナー 1〕を得た。

【0182】

得られたトナー中の各成分の SP 値、SP 値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)の n における関係について、下記表 4 から表 7 に示す。

【0183】

40

< 評価 >

得られたトナーについて以下の方法により現像剤を作製し、以下の評価を行った。結果を表 8 に示す。

<< 現像液の作製 >>

- キャリアの作製 -

トルエン 100 部に、シリコン樹脂オルガノストレートシリコン 100 部、(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン 5 部、及びカーボンブラック 10 部を添加した。ホモミキサーで 20 分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径 50 μm の球状マグネタイト 1,000 部の表面に樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。

50

- 現像剤の作製 -

ボールミルを用いて、前記トナー 1 を 5 部と、前記キャリア 9 5 部とを混合し、現像剤を作製した。

【 0 1 8 4 】

<< 低温定着性、及び耐高温オフセット性 >>

定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機 MF 2 2 0 0（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ 6 2 0 0 紙（株式会社リコー社製）に複写テストを行った。

具体的には、定着温度を変化させてコールドオフセット温度（定着下限温度）及び高温オフセット温度（定着上限温度）を求めた。

定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 1 2 0 mm / 秒 ~ 1 5 0 mm / 秒、面圧を 1 . 2 k g f / c m ²、ニップ幅を 3 mm とした。

また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 5 0 mm / 秒、面圧を 2 . 0 k g f / c m ²、ニップ幅を 4 . 5 mm とした。

【 0 1 8 5 】

<< 耐熱保存性 >>

5 0 mL のガラス容器にトナー 1 0 g を充填し、トナー粉体の見掛け密度の変化が無くなるまで十分にタッピングした。容器に蓋をし、5 0 の恒温槽に 2 4 時間放置した後、2 4 に冷却し、針入度試験（J I S K 2 2 3 5 - 1 9 9 1）により、針入度（mm）を測定した。下記基準で耐熱保存性を評価した。なお、針入度が大きい程、耐熱保存性が優れていることを意味し、針入度が 1 5 mm 未満であるものは、使用上、問題が発生する可能性が高い。

〔評価基準〕

- ：針入度が 2 5 mm 以上
- ：針入度が 2 0 mm 以上 2 5 mm 未満
- ：針入度が 1 5 mm 以上 2 0 mm 未満
- ×：針入度が 1 5 mm 未満

【 0 1 8 6 】

<< フィルミング >>

画像形成装置 MF 2 8 0 0（株式会社リコー製）を用いて、1 0 , 0 0 0 枚画像を形成させた後の感光体を目視で検査し、トナー成分、主に離型剤の感光体への固着が生じていないかを下記評価基準により評価した。

- ：感光体へのトナー成分の固着が確認されない
- ：感光体へのトナー成分の固着が確認できるが、実用上、問題になるレベルではない
- ：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上問題の出るレベルである
- ×：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上大きく問題のあるレベルである

【 0 1 8 7 】

<< 耐ストレス性 >>

トナー 0 . 2 5 g とキャリア 4 . 7 5 g とを、底面直径 2 5 mm、高さ 3 0 mm のステンレス容器に入れた。円周方向に 3 0 0 r p m の回転を 2 0 分間与え、トナーとキャリアとを攪拌し、接触させた。ここで、キャリアとしては、平均粒径 3 5 μ m のフェライト粒子（株式会社リコー製）を用いた。

この攪拌させたトナーを帯電量測定装置 TB - 2 0 0（株式会社東芝製）によりブローオフ法で単位面積当たりの帯電量（Q / S）を測定した。

具体的には、上記帯電量測定装置の 4 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを装着した試料部に測定サンプルを装填し、常温常湿環境（2 0 、 5 5 % R H）で、ブロー圧 5 0 k P a（0 . 5 k g f / c m ²）の窒素ガスを 1 0 秒間ブローして電荷を測定した。

〔評価基準〕

- ：帯電量の絶対値が 2 2 0 μ C / m ² 以上 2 6 0 μ C / m ² 未満
- ：帯電量の絶対値が 1 7 0 C / m ² 以上 2 2 0 μ C / m ² 未満

10

20

30

40

50

：帯電量の絶対値が $120 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上 $170 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満

×：帯電量の絶対値が $50 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上 $120 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満

この評価により、トナーにストレスをかけた際の、トナー同士の凝集度、キャリアの埋没状態を総合的に評価することができる。

【0188】

(実施例2)

<トナーの調製>

実施例1において、[非晶質ポリエステル樹脂1]を[非晶質ポリエステル樹脂2]に代えた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

10

【0189】

(実施例3)

<トナーの調製>

実施例2において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液2]に代えた以外は、実施例2と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

20

【0190】

(実施例4)

<トナーの調製>

実施例2において、[分散樹脂3]を[分散樹脂1]に代えた以外は、実施例2と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

【0191】

(実施例5)

<トナーの調製>

実施例4において、[分散樹脂1]を[分散樹脂2]に代えた以外は、実施例4と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

30

【0192】

(実施例6)

<トナーの調製>

実施例5において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液2]に代えた以外は、実施例5と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

40

【0193】

(比較例1)

<トナーの調製>

実施例1において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液3]に、[分散樹脂3]を[分散樹脂1]に代えた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

50

【0194】

(比較例2)

<トナーの調製>

比較例1において、[分散樹脂1]を[分散樹脂3]に代えた以外は、比較例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

【0195】

(比較例3)

<トナーの調製>

比較例2において、[非晶質ポリエステル樹脂1]を[非晶質ポリエステル樹脂2]に、[分散樹脂3]を[分散樹脂2]に代えた以外は、比較例2と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

10

【0196】

(比較例4)

<トナーの調製>

比較例1において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液3]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]に、代えた以外は、比較例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

20

【0197】

(比較例5)

<トナーの調製>

比較例1において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液3]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液2]に、[分散樹脂1]を[分散樹脂2]に代えた以外は、比較例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

30

【0198】

(比較例6)

<トナーの調製>

比較例3において、[結晶性ポリエステル樹脂分散液3]を[結晶性ポリエステル樹脂分散液4]に代えた以外は、比較例3と同様にして、トナーを得た。得られたトナー中の各成分のSP値、SP値の関係、及び分散樹脂の構造式(1b)のnにおける関係について、下記表4から表7に示す。得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表8に示す。

【0199】

40

【表4】

	結晶性ポリエステル樹脂 樹脂No.	SP(1)	非晶質ポリエステル樹脂 樹脂No.	SP(2)	分散樹脂 樹脂No.	SP(3)	SP(A)	SP(B)
実施例1	結晶性ポリエステル樹脂1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂1	11.3	分散樹脂3	10.63	10.11	10.82
実施例2	結晶性ポリエステル樹脂1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂3	10.63	10.11	10.82
実施例3	結晶性ポリエステル樹脂2	10.2	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂3	10.63	10.11	10.82
実施例4	結晶性ポリエステル樹脂1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂1	10.31	9.83	10.76
実施例5	結晶性ポリエステル樹脂1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73
実施例6	結晶性ポリエステル樹脂2	10.2	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73
比較例1	結晶性ポリエステル樹脂3	9.6	非晶質ポリエステル樹脂1	11.3	分散樹脂1	10.31	9.83	10.76
比較例2	結晶性ポリエステル樹脂3	9.6	非晶質ポリエステル樹脂1	11.3	分散樹脂3	10.63	10.11	10.82
比較例3	結晶性ポリエステル樹脂3	9.6	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73
比較例4	結晶性ポリエステル樹脂1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂1	11.3	分散樹脂1	10.31	9.83	10.76
比較例5	結晶性ポリエステル樹脂2	10.2	非晶質ポリエステル樹脂1	11.3	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73
比較例6	結晶性ポリエステル樹脂4	9.7	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	分散樹脂2	10.6	10.34	10.73

10

20

【0200】

【表5】

	式1		式2	
	$ SP(1) - SP(A) \leq 0.5$		$0 \leq SP(2) - SP(B) \leq 0.5$	
	$ SP(1) - SP(A) $	充足性	$SP(2) - SP(B)$	充足性
実施例1	0.26	○	0.48	○
実施例2	0.26	○	0.00	○
実施例3	0.09	○	0.00	○
実施例4	0.02	○	0.06	○
実施例5	0.49	○	0.09	○
実施例6	0.14	○	0.09	○
比較例1	0.23	○	0.54	×
比較例2	0.51	×	0.48	○
比較例3	0.74	×	0.09	○
比較例4	0.02	○	0.54	×
比較例5	0.14	○	0.57	×
比較例6	0.64	×	0.09	○

30

40

【0201】

【表 6】

	式3	式4	式5
	$9.7 \leq SP(1), SP(A) \leq 10.4$	$10.7 \leq SP(2), SP(B) \leq 11.5$	$10.4 \leq SP(3) \leq 10.7$
	充足性	充足性	充足性
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	○	○	○

10

【 0 2 0 2 】

【表 7】

	構造式(1)中のn	
	n	充足性
実施例1	4	○
実施例2	4	○
実施例3	4	○
実施例4	12	×
実施例5	8	○
実施例6	8	○
比較例1	12	×
比較例2	4	○
比較例3	8	○
比較例4	12	×
比較例5	8	○
比較例6	8	○

20

30

【 0 2 0 3 】

【表 8】

	低温 定着性	耐高温 オフセット性	耐熱 保存性	フィルミング	耐ストレス性
	定着下限	定着上限			
実施例1	113	170	◎	◎	◎
実施例2	113	170	◎	◎	◎
実施例3	113	170	○	○	◎
実施例4	113	170	○	○	△
実施例5	113	170	◎	○	○
実施例6	113	170	○	○	○
比較例1	118	165	△	○	×
比較例2	118	165	△	○	△
比較例3	118	165	×	△	△
比較例4	113	170	△	○	×
比較例5	113	170	△	○	△
比較例6	118	170	○	×	△

【 0 2 0 4 】

上記の通り、実施例 1 から 6 では、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、耐ストレス性、及びフィルミングの全てに優れたトナーが得られた。また、結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、分散樹脂、分散樹脂のスチレンアクリル部、分散樹脂のポリエステル部の S P 値を調整することで、耐熱保存性、耐ストレス性、フィルミングが向上したトナーが得られた。

比較例 1 では、式(2)を満たしておらず、さらに式(3)、式(5)、構造式(1)中の n 数も満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく、耐熱保存性、耐ストレス性が大きく悪化したと推測される。

比較例 2 では、式(1)を満たしておらず、さらに式(3)も満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく、耐熱保存性、耐ストレス性が悪化したと推測される。

比較例 3 では、式(1)を満たしておらず、さらに式(3)も満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面に偏在し、耐熱保存性が大きく悪化したと推測される。

比較例 4 では、式(2)を満たしておらず、さらに式(5)、構造式(1)中の n 数も満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく、耐熱保存性、耐ストレス性が大きく悪化したと推測される。

比較例 5 では、式(2)を満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく、耐熱保存性、耐ストレス性が悪化したと推測される。

比較例 6 では、式(1)を満たしておらず、極性の相互作用により、前記非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面に偏在し、フィルミングが大きく悪化したと推測される。

【 0 2 0 5 】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 少なくとも結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、及び分散樹脂を含有してなるトナーであって、

前記分散樹脂が、スチレンアクリル部とポリエステル部とを有する樹脂であり、

前記結晶性ポリエステル樹脂の S P (溶解パラメータ) 値 ($ca 1^{1/2} / cm^{3/2}$)

10

20

30

40

50

)をSP(1)、前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値をSP(2)、前記分散樹脂のステレンアクリル部のSP値をSP(A)、前記分散樹脂のポリエステル部のSP値をSP(B)としたとき、下記式(1)から式(2)の関係を満たすことを特徴とするトナーである。

$$|SP(1) - SP(A)| \leq 0.5 \dots (1)$$

$$0 \leq SP(2) - SP(B) \leq 0.5 \dots (2)$$

<2> 前記分散樹脂のSP値をSP(3)としたとき、下記式(3)から式(5)の関係を満たす前記<1>に記載のトナーである。

$$9.7 \leq SP(1), SP(A) \leq 10.4 \dots (3)$$

$$10.7 \leq SP(2), SP(B) \leq 11.5 \dots (4)$$

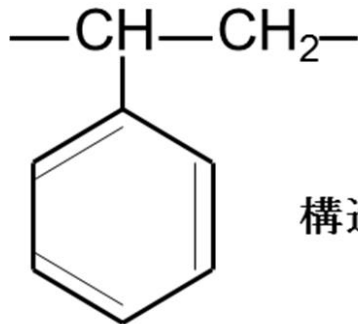
$$10.4 \leq SP(3) \leq 10.7 \dots (5)$$

<3> 前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数2~8の直鎖脂肪族ジオールに由来する構成単位を有する前記<1>から<2>のいずれかに記載のトナーである。

<4> 前記分散樹脂が、

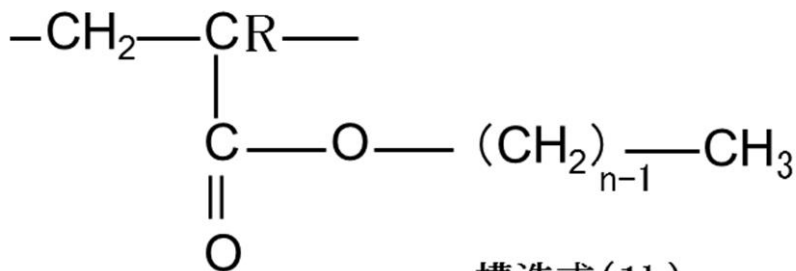
下記構造式(1a)で表される構造と、下記構造式(1b)で表される構造とを有し、前記構造式(1b)中のnが4~10であり、Rが水素原子又はメチル基である前記<1>から<3>のいずれかに記載のトナーである。

【化3】



構造式(1a)

【化4】



構造式(1b)

<5> 前記<1>から<4>のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。

<6> 前記<1>から<4>のいずれかに記載のトナーを収容した、トナー収容ユニットである。

<7> 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する、トナーを備える現像手段と、

前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着手段とを含み、

前記トナーが、前記<1>から<4>のいずれかに記載のトナーであることを特徴とす

10

20

30

40

50

る画像形成装置である。

< 8 > 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、

前記静電潜像担持体上に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する現像工程と、

前記静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、

前記記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定着工程とを含み、

前記トナーが、前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【0206】

前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のトナー、前記< 5 >に記載の現像剤、前記< 6 >に記載のトナー収容ユニット、前記< 7 >に記載の画像形成装置、前記< 8 >に記載の画像形成方法によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

10

【符号の説明】

【0207】

10 静電潜像担持体

20 帯電手段

30 露光手段

40 現像手段

50 中間転写体

60 クリーニング手段

70 除電手段

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0208】

【特許文献1】特開平11-133665号公報

【特許文献2】特開2002-287400号公報

【特許文献3】特開2002-351143号公報

【特許文献4】特許第2579150号公報

【特許文献5】特開2001-158819号公報

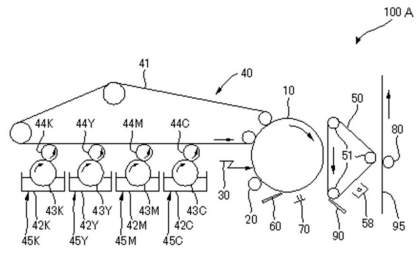
【特許文献6】特開2004-46095号公報

【特許文献7】特開2007-271789号公報

【特許文献8】特開2012-53196号公報

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 山東 秀行
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2012-053196(JP,A)
特開2012-063559(JP,A)
特開2017-072758(JP,A)
特開2015-045849(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097