

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5085246号
(P5085246)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

| | | | | | |
|--------------|--------------|------------------|------|------|-----|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| G03G | 9/08 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 365 |
| G03G | 9/087 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 381 |
| G03G | 9/10 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 331 |
| | | | G03G | 9/08 | 368 |
| | | | G03G | 9/10 | |

請求項の数 14 (全 32 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-237489 (P2007-237489) | (73) 特許権者 | 000006747 |
| (22) 出願日 | 平成19年9月13日(2007.9.13) | | 株式会社リコー |
| (65) 公開番号 | 特開2008-96992 (P2008-96992A) | | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 |
| (43) 公開日 | 平成20年4月24日(2008.4.24) | (74) 代理人 | 100116713 |
| 審査請求日 | 平成22年5月17日(2010.5.17) | | 弁理士 酒井 正己 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-250343 (P2006-250343) | (74) 代理人 | 100078994 |
| (32) 優先日 | 平成18年9月15日(2006.9.15) | | 弁理士 小松 秀岳 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (74) 代理人 | 100094709 |
| | | | 弁理士 加々美 紀雄 |
| | | (72) 発明者 | 粟村 順一 |
| | | | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号株式会 |
| | | | 社リコー内 |
| | | (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】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法ならびに該トナーを用いた画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂及び/又は結着樹脂前駆体、着色剤、離型剤、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物を溶解又は分散させ、前記溶解液又は分散液からなる油相を、水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、トナー粒子を造粒することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径が3~7 μmであり、該トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比D_v/D_nが1.00~1.30であり、該トナーが離型剤を1~10wt%含有し、該トナー中の離型剤量をA(wt%)、該トナーを(D_v/D_n-1)値が、3/4以下になるまで分級した場合のトナー中の離型剤量をB(wt%)とした時、B/Aが0.7~1.3であり、分級され除かれた微粉側成分トナー中の離型剤量をC(wt%)とした時C/Aが0.7~1.3であり、分級され除かれた粗粉側成分トナー中の離型剤量をD(wt%)とした時D/Aが0.7~1.3であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記溶解液又は分散液に変性ポリエステル系樹脂から成る結着樹脂前駆体を溶解させて得られる油相に、前記結着樹脂前駆体と伸長または架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を微粒子分散剤の存在する水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、前記乳化分散液中で前記結着樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、有機溶剤を除去することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

前記溶解液または分散液からなる油相において、前記有機物イオンで変性した層状無機鉱物が、該溶解液または分散液中の固形分中に 0.05 ~ 5.0 % 含有され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トナー。

【請求項 4】

該トナーの平均円形度が 0.93 ~ 0.97 であることを特徴としたトナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

該トナーの円形度が 0.950 以下の粒子が全トナー粒子の 20 ~ 80 % 含ま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トナー。

10

【請求項 6】

該トナーの 2 μm 以下の粒子が 1 ~ 20 個数 % 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トナー。

【請求項 7】

トナーに含まれる結着樹脂がポリエステル樹脂を含む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トナー。

【請求項 8】

該ポリエステル樹脂の結着樹脂中の含有量が 50 ~ 100 重量 % であることを特徴とする請求項 7 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】

該ポリエステル樹脂の THF 可溶分の重量平均分子量が 1,000 ~ 30,000 であることを特徴とする請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

20

【請求項 10】

該トナーの酸価が 0.5 ~ 40.0 (KOHmg/g) であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】

該トナーのガラス転移点が 40 ~ 70 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】

二成分系現像剤に使用されるトナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

【請求項 13】

有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂及び/又は結着樹脂前駆体、着色剤、離型剤、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物を溶解又は分散させ、前記溶解液又は分散液からなる油相を、水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、トナー粒子を造粒することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径が 3 ~ 7 μm であり、該トナーの体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v / D_n が 1.00 ~ 1.30 であり、該トナーが離型剤を 1 ~ 10 wt % 含有し、該トナー中の離型剤量を A (wt %)、該トナーを (D_v / D_n - 1) 値が、3 / 4 以下になるまで分級した場合のトナー中の離型剤量を B (wt %) とした時、B / A が 0.7 ~ 1.3 であり、分級され除かれた微粉側成分トナー中の離型剤量を C (wt %) とした時 C / A が 0.7 ~ 1.3 であり、分級され除かれた粗粉側成分トナー中の離型剤量を D (wt %) とした時 D / A が 0.7 ~ 1.3 であることを特徴とするトナーを製造する静電荷像現像用トナーの製造方法。

40

【請求項 14】

トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、市場からの高画質化の強い要求から、それに適した電子写真装置、それに使用するトナー現像剤の開発に拍車がかかっている。高画質化に対応したトナーとしては、粒径の揃ったトナーであることが必須である。トナーの粒径が揃い粒径分布がシャープになると、個々のトナー粒子の現像の際の挙動が揃って、微小ドット再現性が著しく向上する。しかしながら、従来より小粒径で粒子径の揃ったトナーではクリーニング性に関しては困難を生じる。特にブレードクリーニングでは均一かつ小粒径なトナーを安定的にクリーニングすることは困難である。そのような状況下、トナーの工夫によってクリーニング性を改善する方法が様々なかたちで提案されている。その中の一つとしてトナーを球形から異形にかえて対応する方法である。トナー形状を異形化することによって、トナーの粉体流動性を低下させ、ブレードクリーニングによってせき止めやすくするものである。ただし、トナーの異形の度合を大きくすぎると、現像の際などにトナーの挙動が不安定となり減少ドット再現性が悪化することになる。

【0003】

前述したようにトナーを異形化することで、確かにクリーニングに対するトナーの信頼性は向上するが、一方で定着の面で不具合が生じるようになった。すなわち、トナーの形状を異形化すると、定着前の転写材上のトナー層における、トナーの充填密度が小さくなり、定着の際にトナー層中での熱伝導度が遅くなり、低温定着性が悪化してしまう。特に、定着の際の圧が従来に比べ小さい場合は、更に熱伝導度が悪くなり低温定着が阻害されてしまうことになる。

特許文献1においては、W a d e l l 実用球形度が0.90～1.00のポリエステルからなるトナーを提案しているが、実質的に球形であるために、前述したトナーのクリーニング性の課題は解決されていない。

【0004】

重合トナー工法には、懸濁重合の他、異型化が比較的容易な乳化重合法や溶解懸濁法などもあるが、乳化重合工法においてもスチレンモノマーの完全除去や乳化剤、分散剤の除去はむずかしく、昨今特に環境問題がクローズアップされるに至ってはますますトナーに対する課題は大きくなってきている。また、トナーの形状においても、凹凸状にすることにより流動化剤として添加したシリカの凹部での付着が弱いことや、使用中の凹部へのシリカ移動が原因となって、トナーによる感光体汚染の問題や定着ローラへのトナー付着問題が発生しやすくなる。また、溶解懸濁法においては、低温定着が可能なポリエステル樹脂を使用できるメリットはあるが、オイルレス定着を達成するため、離型幅を広げるための高分子制御と生産の中で樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため、液粘度が上がり生産性上の問題が発生しやすくなる。そして、それらの問題はまだ解消されていない。特に溶解懸濁法においては、特許文献2の中で、トナー表面形状について球形且つ凹凸形状にすることによりクリーニングの改善を図っているが、規則性のない不定形トナーであるため帯電安定性に向け、さらに基本的な耐久品質や離型性確保するための高分子量設計ができておらず満足すべき品質のトナーは得られていない。

【0005】

トナーの帯電を制御するために、電化調整剤が多く添加されているが、結着樹脂としての熱可塑性樹脂に、着色剤及び必要に応じて用いられる添加剤を添加したものを熔融混練した後、粉碎及び分級することによりトナーを製造する方法、いわゆる粉碎法においては

(1) 粒子径を小さくするには限界があり高画質化が厳しくなること、(2) 混練 粉碎のため各粒子内では均一に分散できるものの、粒子内の材料の配置を制御することが不可能である。(3) 帯電制御剤を帯電性付与するために量を増加すると、フィルミング/定着性への副作用が発生してしまう。などの不具合が生じた。

近年、引用文献1~4に示すように層状無機鉱物における層間に存在するイオンの一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物が帯電制御剤として提案されている。これも上記の問題点を持っている。

【特許文献1】特開平11-133665号公報

【特許文献2】特開平9-15903号公報

【特許文献3】特表2003-515795号公報

【特許文献4】特表2006-500605号公報

【特許文献5】特表2006-503313号公報

【特許文献6】特表2003-202708号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は以下の通りである。

(1) 少ない量で帯電性に優れたオイルレス乾式トナーを提供する。

(2) フィルミング/低温定着性がなく帯電性安定性を両立させたオイルレス乾式トナーを提供する。

(3) 微小ドット再現性に優れた高品位な画質を得ることができるトナー及び画像形成装置を提供する。

(4) (1)~(3)の課題を同等に達成できるトナー及び画像形成装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前述した課題を解決すべく本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示すトナー及び画像形成するための方法が提供される。

(1) 有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂及び/又は結着樹脂前駆体、着色剤、離型剤、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物を溶解又は分散させ、前記溶解液又は分散液からなる油相を、水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、トナー粒子を造粒することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、該トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.30$ であり、該トナーが離型剤を $1 \sim 10 \text{wt}\%$ 含有し、該トナー中の離型剤量を $A (\text{wt}\%)$ 、該トナーを $(D_v/D_n - 1)$ 値が、 $3/4$ 以下になるまで分級した場合のトナー中の離型剤量を $B (\text{wt}\%)$ とした時、 B/A が $0.7 \sim 1.3$ であり、分級され除かれた微粉側成分トナー中の離型剤量を $C (\text{wt}\%)$ とした時 C/A が $0.7 \sim 1.3$ であり、分級され除かれた粗粉側成分トナー中の離型剤量を $D (\text{wt}\%)$ とした時 D/A が $0.7 \sim 1.3$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 前記溶解液又は分散液に変性ポリエステル系樹脂から成る結着樹脂前駆体を溶解させて得られる油相に、前記結着樹脂前駆体と伸長または架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を微粒子分散剤の存在する水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、前記乳化分散液中で前記結着樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、有機溶剤を除去することを特徴とする(1)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0008】

(3) 前記溶解液または分散液からなる油相において、前記有機物イオンで変性した層状無機鉱物が、該溶解液または分散液中の固形分中に $0.05 \sim 5.0\%$ 含有されることを特徴とする(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用トナー

(4) 該トナーの平均円形度が $0.93 \sim 0.97$ であることを特徴としたトナーであることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のトナー。

10

20

30

40

50

(5) 該トナーの円形度が 0.950 以下の粒子が全トナー粒子の 20 ~ 80 % 含まれることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0009】

(6) 該トナーの 2 μm 以下の粒子が 1 ~ 20 個数%であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 該結着樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 該ポリエステル樹脂の結着樹脂中の含有量が 50 ~ 100 重量%であることを特徴とする (7) に記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 該ポリエステル樹脂の THF 可溶分の重量平均分子量が 1,000 ~ 30,000 であることを特徴とする (8) に記載の静電荷像現像用トナー。 10

【0010】

(10) 該トナーの酸価が 0.5 ~ 40.0 (KOH mg / g) であることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 該トナーのガラス転移点が 40 ~ 70 であることを特徴とする (1) ~ (10) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 二成分系現像剤に使用されるトナーであることを特徴とする (1) ~ (11) のいずれかに記載のトナー。

【0011】

(13) 有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂及びノ又は結着樹脂前駆体、着色剤、離型剤、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物を溶解又は分散させ、前記溶解液又は分散液からなる油相を、水系媒体中に分散させて乳化分散液を得、トナー粒子を造粒することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径が 3 ~ 7 μm であり、該トナーの体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v / D_n が 1.00 ~ 1.30 であり、該トナーが離型剤を 1 ~ 10 wt % 含有し、該トナー中の離型剤量を A (wt %)、該トナーを (D_v / D_n - 1) 値が、3 / 4 以下になるまで分級した場合のトナー中の離型剤量を B (wt %) とした時、B / A が 0.7 ~ 1.3 であり、分級され除かれた微粉側成分トナー中の離型剤量を C (wt %) とした時 C / A が 0.7 ~ 1.3 であり、分級され除かれた粗粉側成分トナー中の離型剤量を D (wt %) とした時 D / A が 0.7 ~ 1.3 であることを特徴 20
とするトナーを製造する静電荷像現像用トナーの製造方法。 30

(14) トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、(1) ~ (12) のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【0012】

本発明は、下記の特徴を有する。

造粒中において層状無機鉱物が疎水性であるものの、層間イオンの種類や層間イオンの交換の量等によって、水相と油相（油相に関しては油相自体の極性によっても変化する）への親和性が変化すると考えられる。 40

本発明は、水系中でトナーを油相として造粒する上で、トナー粒子内部で表面付近に偏在して存在するのに好適なレベルに層間の有機イオンによる変性を行い、トナーの表面付近の偏在を可能としたものである。つまり該変性層状無機鉱物は、油滴中の表面側へ移動が発生し、トナー表面へ偏在しやすくなるという特性をもつ。層間の有機イオンでの変性量が少ないような場合は、層状無機鉱物の疎水性が不足し、層状無機鉱物の層間の剥離が困難になるためトナー中での分散が困難となり、表面の A 1 量として十分に観測されない。

【0013】

層状無機鉱物の有機イオンでの変性量を多くしたり、イオン種を変更したり、疎水性を上げるための表面処理を行った場合は、トナー内に均一に分散したりトナー中央部に偏在 50

したりする傾向を有す。

一般に帯電性はトナーの表面での荷電制御剤の影響が大きいと考えられおり、事実表面に変性層状無機鉱物を多く存在させることで十分な帯電性が得られる。

【0014】

しかし、帯電性を得ようとするため添加量を増やすと、副作用として、トナー表面の離型剤が減少することがわかった。また1種のトナーを分級し、粒径の異なるトナーを複製し、離型剤率を測定したところ、微粉側トナーの離型剤率<粗粉側トナーの離型剤率という傾向であり、粒径により離型剤含有量にバラツキがあった。つまり、微粉側のトナーでは離型剤が少なく、粗粉側では離型剤が多い状況であった。このため、粒径で離型剤含有量が大きく変化するトナーでは、定着性/スペント性が発生し、十分な品質が得られない。10

発明者の検討の結果、トナー中の離型剤量をA(wt%)、トナーの(D_v/D_{n-1})値が、3/4以下になるまで分級した場合のトナー中の離型剤量をB(wt%)とした時、B/Aが0.7~1.3であれば上記問題が発生しないことがわかった。ここで分級して得られた平均粒径については任意でよい。B/Aが1.0の時、トナー中の粒径に関わらず、均一に離型剤を含有しており、またB/Aが0.7未満及び1.3を超える場合は、微粉側のトナーでは離型剤が少なく、粗粉側では離型剤が多く、定着性/スペント性が発生し、十分な品質が得られない。このため、B/Aは0.7~1.3の範囲にする必要がある。

上記の分級はトナーの製造工程を示すのではなく、本発明トナーの指標を示すためのものである。なお、分級されて除かれた微粉側成分トナーの離型剤量をC(wt%)とし、20

同じく粗粉側成分トナーの離型剤量をD(wt%)としたとき、C/A及びD/Aも共に0.7~1.3であることが好ましい。

【0015】

また水系では変性層状無機鉱物が表面配向できるために変性層状無機鉱物が少ない量で機能を十分発揮することができ、これは定着性へ影響を最小限にすることができること、水系で造粒させることができるため、小粒径化が可能となること、が可能となる。油水相による分散/または乳化して造粒するトナーであるため、液体での分散が可能となることより変性層状無機鉱物が十分分散できる。

本発明において、トナー材料を含有する液体は、トナー材料が溶媒に溶解又は分散されていることが好ましい。溶媒は、有機溶媒を含有することが好ましい。なお、有機溶媒は、トナーの母粒子を形成する際又はトナーの母粒子を形成した後に除去することが好ましい。30

【0016】

有機溶媒は、目的に応じて適宜選択することができるが、除去が容易であることから、沸点が150未満であることが好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。40

【0017】

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

【0018】

トナー材料は、結着樹脂、離型剤、着色剤、変性層状無機鉱物が有する金属カチオンの少なくとも一部を有機物カチオンで変性した層状無機鉱物以外のものは目的に応じて適宜選択することができるが、通常、結着樹脂として、単量体、重合体、活性水素基を有する化合物及び活性水素基に対する反応性を有する重合体のいずれかを含有してよい。50

【0019】

層状無機鉱物は厚さ数 nmの層が重ね合わさってできている無機鉱物の事を言い、変性するとはその層間に存在するイオンに有機物イオンを導入することを言う。具体的には前記引用文献2、3、4に述べられている。これを広義にはインターカレーションという。

層状無機鉱物としては、スメクタイト族（モンモリロナイト、サボナイトなど）、カオリン族（カオリナイトなど）、マガディアイト、カネマイトが知られている。変性層状無機鉱物はその変性された層状構造により親水性が高い。その為、層状無機鉱物を変性すること無しに水系媒体中に分散して造粒するトナーに用いると、水系媒体中に層状無機鉱物移行し、トナーを異形化することが出来ないが、変性することにより、親水性が高くなって、造粒時に容易に異形化し、分散して微細化し、電荷調整機能を十分に発揮する。このとき、トナー材料中の変性層状無機鉱物の含有量は、0.05～5.0重量%であることが好ましい。

10

【0020】

本発明に用いる変性した層状無機鉱物は、スメクタイト系の基本結晶構造を持つものを有機カチオンで変性したものが望ましい。また、層状無機鉱物の2価金属の一部を3価の金属に置換することにより、金属アニオンを導入することが出来る。しかし、金属アニオンを導入すると親水性が高いため、金属アニオンの少なくとも一部を有機アニオンで変性した層状無機化合物が望ましい。

前記層状無機鉱物が有するイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物の、有機物イオン変性剤としては第4級アルキルアンモニウム塩、フォスフォニウム塩やイミダゾリウム塩などが挙げられるが、第4級アルキルアンモニウム塩が望ましい。前記第4級アルキルアンモニウムとしては、トリメチルステアリルアンモニウム、ジメチルステアリルベンジルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム、オレイルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムなどが挙げられる。

20

【0021】

前記有機物イオン変性剤としては分岐、非分岐または環状アルキル(C1～C44)、アルケニル(C1～C22)、アルコキシ(C8～C32)、ヒドロキシアルキル(C2～C22)、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を有する硫酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、またはリン酸塩が挙げられる。エチレンオキサイド骨格を持ったカルボン酸が望ましい。

30

【0022】

層状無機鉱物を少なくとも一部を有機物イオンで変性することにより、適度な疎水性を持ち、トナー組成物及び/又はトナー組成物前駆体を含む油相が非ニュートニアン粘性を持ち、トナーを異形化することが出来る。このとき、トナー材料中の一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物の含有量は、0.05～2重量%であることが好ましい。

一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物は、適宜選択することができるが、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、アタパルジャイト、セピオライト及びこれらの混合物等が挙げられる。中でも、トナー特性に影響を与えず、容易に粘度調整ができ、添加量を少量とすることができることから有機変性モンモリロナイト又はベントナイトが好ましい。

40

【0023】

一部を有機カチオンで変性した層状無機鉱物の市販品としては、Bentone 3、Bentone 38、Bentone 38V(以上、レオックス社製)、チクソゲルVP(United catalyst社製)、クレイトン34、クレイトン40、クレイトンXL(以上、サザンクレイ社製)等のクオタニウム18ベントナイト; Bentone 27(レオックス社製)、チクソゲルLG(United catalyst社製)、クレイトンAF、クレイトンAPA(以上、サザンクレイ社製)等のステアラルコニウムベントナイト; クレイトンHT、クレイトンPS(以上、サザンクレイ社製)等のクオタニウム18/ベンザルコニウムベントナイトが挙げられる。特に好ましいのはクレイトンAF、クレイトンAPAがあげられる。また一部を有機アニオンで変性した層状無機

50

鉱物としてはDHT-4A(協和化学工業社製)に下記一般式(1)で表される有機アニオンで変性させたものが特に好ましい。下記一般式(1)は例えばハイテノール330T(第一工業製薬社製)が挙げられる。

一般式(1) $R_1(OR_2)_nOSO_3M$

[式中、 R_1 は炭素数13を有するアルキル基、 R_2 は炭素数2から6を有するアルキレン基を表す。 n は2から10の整数を表し、 M は1価の金属元素を表す]

【0024】

変性層状無機鉱物を用いることにより、適度な疎水性を持つため、液滴界面に存在しやすくなることより、表面偏在し、帯電性を発揮出来る。

本発明のトナーにおいて、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)は、1.00~1.30であり、このことが高解像度、高画質のトナーを得ることを可能とする。更に、二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動を少なくするとともに、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を可能とする。 D_v/D_n が1.30を超えてしまうと、個々のトナー粒子の粒径のバラツキが大きく、現像の際などでトナーの挙動にバラツキが発生し、微小ドットの再現性を損なってしまうことになり、高品位な画像は得られなくなる。さらに好ましくは、 D_v/D_n は1.00~1.20の範囲であり、より良好な画像が得られる。

【0025】

本発明のトナーにおいて、その体積平均粒径 D_v は3.0~7.0 μm であることが好ましい。一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、前記の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は、微粉の含有率が大きく関係し、特に2 μm 以下の粒子が20%を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。逆に、トナーの粒子径が前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.30よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0026】

前述したように、小粒径で粒子径の揃ったトナーではクリーニング性に関しては困難を生じるため、円形度が0.950以下の粒子が全トナー粒子の20~80%あることが好ましい。

まず、トナー形状と転写性の関係について述べる。多色現像で転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。更に通常の不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び/又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して転写効率が悪化しやすい。フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0027】

ブレードクリーニングと転写効率のバランスの観点から、トナーの円形度が0.950以下の粒子が全トナー粒子の20~80%あることでクリーニングと転写性の両立が計られる。クリーニングと転写性はブレードの材質やブレードの当て方にも大きく関係し、ま

10

20

30

40

50

た、転写もプロセス条件で異なるので前記範囲の中でプロセスに応じた設計が可能となる。しかしトナー円形度が0.950以下の粒子が全トナー粒子の20%より低下するとブレードではクリーニングが困難になる。また円形度が0.950以下の粒子が全トナー粒子の80%を超えると、前述した転写性の悪化が見られる。この現象は、トナー形状が異形化し過ぎているため、転写の際のトナーの移動（感光体表面～転写紙、感光体表面～中間転写ベルト、第一の中間転写ベルト～第二の中間転写ベルト、等）がスムーズでなくなり、更にトナー粒子間でその挙動にバラツキを生じるため、均一かつ高い転写効率が得られなくなる。その他、帯電の不安定や粒子のもろさが発現しはじめる。さらに現像剤中での微粉化現象となり現像剤の耐久性低下の要因となってくる。このためトナーの円形度が0.950以下の粒子が全トナー粒子の20～80%あることが好ましい。

10

【0028】

（2 μm以下粒経、円形度）

本発明のトナーの2 μm以下粒子率及び円形度、平均円形度はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子株式会社製）により計測できる。

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100～150 ml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0.1～0.5 ml加え、更に測定試料を0.1～0.5 g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。

【0029】

20

（トナー粒径）

トナーの平均粒径及び粒度分布はカー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。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用いて、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研）及びPC9801パーソナルコンピューター（NEC製）接続し測定した。

【0030】

以下にその測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100～150 ml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0.1～5 ml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2～20 mg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100 μm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。

30

チャンネルとしては、2.00～2.52 μm未満；2.52～3.17 μm未満；3.17～4.00 μm未満；4.00～5.04 μm未満；5.04～6.35 μm未満；6.35～8.00 μm未満；8.00～10.08 μm未満；10.08～12.70 μm未満；12.70～16.00 μm未満；16.00～20.20 μm未満；20.20～25.40 μm未満；25.40～32.00 μm未満；32.00～40.30 μm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 μm以上乃至40.30 μm未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（ D_v ）及び個数分布から求めた個数平均粒径（ D_n ）とその比 D_v/D_n を求めた。

40

【0031】

本発明のさらなる検討によれば、耐熱保存性を維持しつつ、より低温定着性を効果的に発揮し、プレポリマーによる変性後の耐オフセット性を付与するには、該酸性基含有ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることが好ましい。これは、1,000未満ではオリゴマー成分が増加するため耐熱保存性が悪化し、30,000を超えると立体障害によりプレポリマーによる変性が不十分となり耐オフセット性が悪化するためである。

50

【 0 0 3 2 】

本発明による分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により次のように測定される。40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

10

【 0 0 3 3 】

また、該酸性基含有ポリエステル樹脂の酸価を1.0～50.0（KOHmg/g）にすることにより、塩基化合物添加による粒径コントロール、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、帯電安定性などのトナー特性をより高品位にすることが可能である。つまり、酸価が50.0（KOHmg/g）を超えると変性ポリエステルの伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、1.0（KOHmg/g）未満では、製造時の塩基化合物による分散安定効果が得られず、また変性ポリエステルの伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。

20

【 0 0 3 4 】

本発明のポリエステル樹脂の酸価の測定方法は、JIS K 0070に準拠した方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又はTHF等の溶媒を用いる。

酸価は具体的に次のような手順で決定される。

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

使用電極：DG113-SC（メトラー・トレド社製）

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：23

30

測定条件は以下のとおりである。

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

EQP titration

Titrant/Sensor

Titrant CH3ONa

Concentration [mol/L] 0.1

Sensor DG115

Unit of measurement mV

40

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

50

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 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 | |
| at potential No | 10 |
| 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 | |
| 【 0 0 3 5 】 | 20 |
| (酸 価 の 測 定 方 法) | |
| J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に 記 載 の 測 定 方 法 に 準 拠 し て 以 下 の 条 件 で 測 定 を 行 う 。 | |
| 試 料 調 整 : ポ リ エ ス テ ル 0 . 5 g (酢 酸 エ チ ル 可 溶 成 分 で は 0 . 3 g) を ト ル エ ン 1 2 | |
| 0 m l に 添 加 し て 室 温 (2 3) で 約 1 0 時 間 攪 拌 し て 溶 解 す る 。 更 に エ タ ノ ール 3 0 m | |
| l を 添 加 し て 試 料 溶 液 と す る 。 | |
| 測 定 は 上 記 記 載 の 装 置 に て 計 算 す る こ と が 出 来 る が 、 具 体 的 に は 次 の よ う に 計 算 す る 。 | |
| あ ら か じ め 標 定 さ れ た N / 1 0 苛 性 カ リ ~ ア ル コ ール 溶 液 で 滴 定 し 、 ア ル コ ール カ リ 液 | |
| の 消 費 量 か ら 次 の 計 算 で 酸 価 を 求 め る 。 | |
| 酸 価 = K O H (m l 数) × N × 5 6 . 1 / 試 料 重 量 | |
| (た だ し N は N / 1 0 K O H の フ ァ ク タ ー) | 30 |
| 【 0 0 3 6 】 | |
| 本 発 明 に お い て は 、 変 性 後 の ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 す な わ ち 結 着 樹 脂 の 主 成 分 の 耐 熱 保 存 性 | |
| 能 は 、 変 性 前 の ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の ガ ラ ス 転 移 点 に 依 存 す る た め 、 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の ガ | |
| ラ ス 転 移 点 を 3 5 ~ 6 5 に 設 計 す る こ と が 好 ま し い 。 つ ま り 、 3 5 未 満 で は 、 耐 熱 | |
| 保 存 性 が 不 足 し 、 6 5 を 超 え る と 低 温 定 着 に 悪 影 響 を 及 ぼ す 。 | |
| 【 0 0 3 7 】 | |
| 本 発 明 の ガ ラ ス 転 移 点 の 測 定 は 、 理 学 電 機 社 製 の R i g a k u T H R M O F L E X T | |
| G 8 1 1 0 に よ り 、 昇 温 速 度 1 0 / m i n の 条 件 に て 測 定 さ れ る 。 | |
| T g の 測 定 方 法 に つ い て 概 説 す る 。 T g を 測 定 す る 装 置 と し て 、 理 学 電 機 社 製 T G - D | |
| S C シ ス テ ム T A S - 1 0 0 を 使 用 し た 。 | 40 |
| ま ず 試 料 約 1 0 m g を ア ル ミ 製 試 料 容 器 に 入 れ 、 そ れ を ホ ル ダ ユ ニ ッ ト に の せ 、 電 気 炉 | |
| 中 に セ ッ ト す る 。 ま ず 、 室 温 か ら 昇 温 速 度 1 0 / m i n で 1 5 0 ま で 加 熱 し た 後 、 1 | |
| 5 0 で 1 0 m i n 間 放 置 、 室 温 ま で 試 料 を 冷 却 し て 1 0 m i n 放 置 、 窒 素 雰 囲 気 下 で 再 | |
| 度 1 5 0 ま で 昇 温 速 度 1 0 / m i n で 加 熱 し て D S C 測 定 を 行 っ た 。 T g は 、 T A S | |
| - 1 0 0 シ ス テ ム 中 の 解 析 シ ス テ ム を 用 い て 、 T g 近 傍 の 吸 熱 カ ー ブ の 接 線 と ベ ー ス ラ イ | |
| ン と の 接 点 か ら 算 出 し た 。 | |
| 【 0 0 3 8 】 | |
| 本 発 明 の さ ら な る 検 討 に よ れ ば 、 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 を 変 性 す る プ レ ポ リ マ ー は 低 温 定 着 | |
| 性 、 耐 高 温 オ フ セ ッ ト 性 を 実 現 す る た め に 重 要 な 結 着 樹 脂 成 分 で あり 、 そ の 重 量 平 均 分 子 | |
| 量 は 3 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 が 好 ま し い 。 す な わ ち 、 重 量 平 均 分 子 量 が 3 , 0 0 0 未 満 | 50 |

では反応速度の制御が困難となり、製造安定性に問題が生じ始める。また、重量平均分子量が20,000を超えた場合には十分な変性ポリエステルが得られずに、耐オフセット性に影響を及ぼし始める。

【0039】

本発明のさらなる検討によれば、トナー酸価は低温定着性、耐高温オフセット性に対して、結着樹脂酸価より重要な指標であることが判明した。本発明のトナー酸価は未変性ポリエステルの末端カルボキシル基に由来する。この未変性ポリエステルは、トナーとしての低温定着性（定着下限温度、ホットオフセット発生温度など）を制御するために、酸価を0.5～40.0（KOHmg/g）にする事が好ましい。つまり、トナー酸価が40.0（KOHmg/g）を超えると変性ポリエステルの伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、0.5（KOHmg/g）未満では、製造時の塩基化合物による分散安定効果が得られず、変性ポリエステルの伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。トナー酸価測定は、JIS K 0070に準拠した方法による。

10

【0040】

本発明のトナーのガラス転移点は低温定着性、耐熱保存性、高耐久性を得るために40～70が好ましい。つまり、ガラス転移点が40未満では現像機内でのブロッキングや感光体へのフィルミングが発生し易くなり、また、70を超えた場合には低温定着性が悪化しやすくなる。

【0041】

本発明のトナーは、有機溶媒中に少なくとも活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂からなるバインダー成分及び着色剤からなるトナー組成分を溶解又は分散させて形成した溶解又は分散物を、分散剤を含む水素媒体中で架橋剤及び/又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものである。

20

【0042】

本発明で用いる活性水素と反応可能な反応性変性ポリエステル系樹脂（RMPE）としては、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（A）などが挙げられる。このプレポリマー（A）としては、ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物で、かつ活性水素を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（PIC）と反応させたもの等が挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素を含む基としては、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。

30

前記反応性変性ポリエステル系樹脂に対する架橋剤としては、アミン類が用いられ、伸長剤としてはジイソシアネート化合物（ジフェニルメタンジイソシアネート等）が用いられる。後述に詳しく説明するアミン類は、活性水素と反応可能な変性ポリエステルに対する架橋剤や伸長剤として作用する。

【0043】

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（A）にアミン類（B）を反応させて得られるウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルはその高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性（定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性）を確保するのに好都合である。特にポリエステルプレポリマーの末端をウレア変性したものは未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができる。

40

【0044】

本発明で用いる好ましいポリエステルプレポリマーは、末端に酸基や水酸基等の活性水素基を有するポリエステルに、その活性水素と反応するイソシアネート基等の官能基を導入したものである。このプレポリマーからウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル（MPE）を誘導することができるが、本発明の場合、トナーバインダーとして用いる好

50

ましい変性ポリエステルは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）に対して、架橋剤及び/又は伸長剤としてアミン類（B）を反応させて得られるウレア変性ポリエステルである。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）は、ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）と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（PIC）と反応させることによって得ることができる。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。

【0045】

ポリオール（PO）としては、ジオール（DIO）および3価以上のポリオール（TO）が挙げられ、（DIO）単独、または（DIO）と少量の（TO）との混合物が好ましい。ジオール（DIO）としては、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（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）；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Sなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど）付加物などが挙げられる。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およびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（TO）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（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）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3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。

【0046】

ポリカルボン酸（PC）としては、ジカルボン酸（DIC）および3価以上のポリカルボン酸（TC）が挙げられ、DIC単独、およびDICと少量の（TC）との混合物が好ましい。ジカルボン酸（DIC）としては、アルケニレンジカルボン酸（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など）などが挙げられる。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。3価以上のポリカルボン酸（TC）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）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（PC）としては、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（PO）と反応させてもよい。ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）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。

【0047】

ポリイソシアネート（PIC）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（

10

20

30

40

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。

【0048】

ポリイソシアネート（PIC）の比率は、イソシアネート基〔NCO〕と、水酸基を有するポリエステルの水酸基〔OH〕の当量比〔NCO〕／〔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。〔NCO〕／〔OH〕が5を超えると低温定着性が悪化する。〔NCO〕のモル比が1未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホット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、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

10

【0049】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子当たり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分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0050】

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。ジアミン（B1）としては、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など）；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など）などが挙げられる。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。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、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

20

30

【0051】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、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。

40

【0052】

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を超えたり1／2未満では、ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0053】

本発明においては、トナーバインダーとして好ましく用いられるポリエステル系樹脂（ポリエステル）は、ウレア変性ポリエステル（UMPE）であるが、このポリエステル中

50

に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0054】

ウレア変性ポリエステル(UMPE)等の変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。ウレア変性ポリエステル(UMPE)等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(PE)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。UMPE等の変性ポリエステル単独の場合は、その数平均分子量は、通常2000～15000、好ましくは2000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0055】

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(UMPE)等の変性ポリエステルは単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル(PE)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。PEを併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。PEとしては、前記UMPEのポリエステル成分と同様なポリオールPOとポリカルボン酸PCとの重縮合物などが挙げられ、好ましいものもUMPEの場合と同様である。PEの重量平均分子量(Mw)は、10000～300000、好ましくは14000～200000である。そのMn(数平均分子量)は、1000～10000、好ましくは1500～6000である。また、UMPEに対しては、無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているもの、例えばウレタン結合で変性されているものも併用することができる。UMPEとPEは少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、UMPEのポリエステル成分とPEは類似の組成が好ましい。PEを含有させる場合のUMPEとPEの重量比は、通常5/95～80/20、好ましくは5/95～30/70、さらに好ましくは5/95～25/75、特に好ましくは7/93～20/80である。UMPEの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0056】

PEの水酸基価(mg KOH/g)は5以上であることが好ましく、PEの酸価(mg KOH/g)は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには紙への定着時紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性特に環境変動に対し悪化傾向がある。重合反応においては酸価がふれると造粒工程でのぶれにつながり乳化における制御が難しくなる。

【0057】

(水酸基価の測定方法)

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

【0058】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(Tg)は、通常40～70、好

10

20

30

40

50

ましくは40～60である。40未満ではトナーの耐熱性が悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂等の変性ポリエステルの共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0059】

(離型剤)

本発明において、離型剤はトナー中に1～10%含有される必要がある。1%未満であると、求める離型性が得られず、定着性が悪化する。また10%を超えた場合、フィルミング等問題がある。本発明のトナーに用いるワックスとしては、融点が50～120の低融点のワックスが、バインダー樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラーとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラーにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温耐オフセットに対し効果を示す。

尚、本発明におけるワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)による最大吸熱ピークとした。

本発明において使用できる離型剤として機能するワックス成分としては、以下の材料が使用できる。即ち、具体例としては、ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、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、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。またこれら天然ワックスの外に、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等が挙げられる。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及び、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)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

【0060】

(着色剤)

本発明で用いる着色剤としては、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、ポ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、クロームパーミリオン、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、ジオキサソバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnk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。

【0061】

本発明で用いる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またはマスター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。

【0062】

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。

【0063】

トナー粒子表面に帯電制御剤を付着固定化するために、着色剤と樹脂を含む粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する電子写真用トナーの製造方法が知られているが、本発明では、この方法において、容器内壁より突出した固定部材が存在しない容器中で、回転体の周速が40～150m/secで混合する工程が含まれることにより目的のトナー粒子が得られる。続いて使用したトナーについて説明する。

【0064】

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、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

10

20

30

40

50

系縮合物の E - 8 9 (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 - 3 0 2、TP - 4 1 5 (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 PSY VP 2 0 3 8、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 NEG VP 2 0 3 6、コピーチャージ NX VP 4 3 4 (以上、ヘキスト社製)、LRA - 9 0 1、ホウ素錯体である LR - 1 4 7 (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。

【 0 0 6 5 】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0 . 2 ~ 5 重量部の範囲がよい。1 0 重量部を越える場合には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。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【 0 0 6 6 】

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に外添剤が用いられているが、この外添剤としては、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 m μ ~ 2 μ m であることが好ましく、特に 5 m μ ~ 5 0 0 m μ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、2 0 ~ 5 0 0 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 . 0 1 ~ 5 重量%であることが好ましく、特に 0 . 0 1 ~ 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、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。中でも、流動性付与剤としては、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子を併用するのが好ましい。特に両微粒子の平均粒径が 5 0 m μ 以下のものを使用して攪拌混合を行なった場合、トナーとの静電力、ファンデルワールス力は格段に向上することより、所望の帯電レベルを得るために行なわれる現像機内部の攪拌混合によっても、トナーから流動性付与剤が脱離することなく、ホタルなどが発生しない良好な画像品質が得られて、さらに転写残トナーの低減が図られることが明らかになった。

【 0 0 6 7 】

酸化チタン微粒子は、環境安定性、画像濃度安定性に優れている反面、帯電立ち上がり特性の悪化傾向にあることより、酸化チタン微粒子添加量がシリカ微粒子添加量よりも多くなると、副作用の影響が大きくなることが考えられる。しかし、疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の添加量が 0 . 3 ~ 1 . 5 w t % の範囲では、帯電立ち上がり特性が大きく損なわれず、所望な帯電立ち上がり特性が得られ、すなわち、コピーの繰り返しを行なっても、安定した画像品質が得られて、トナー吹きも抑制できることが判った。

【 0 0 6 8 】

トナーバインダー用樹脂は以下の方法などで製造することができる。ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、1 5 0 ~ 2 8 0 に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで 4 0 ~ 1 4 0 にて、これにポリイソシアネート (PIC) を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得る。さらにこの A にアミン類 (B) を 0 ~ 1 4 0 にて反

10

20

30

40

50

応させ、ウレア結合で変性されたポリエステル（UMPE）を得る。この変性ポリエステルの数平均分子量は、1000～10000、好ましくは1500～6000である。PICを反応させる際およびAとBを反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；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）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（PIC）に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル（PE）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法でPEを製造し、これを前記UMPEの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

10

【0069】

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

（水系媒体中でのトナー製造法）

本発明で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）などが挙げられる。

本発明では、水系媒体中でイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）等の反応性変性ポリエステルをアミン（B）と反応させることにより、ウレア変性ポリエステル（UMPE）等を得ることができる。水系媒体中でウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）等の反応性変性ポリエステルからなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）等の反応性変性ポリエステルからなるトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）等の反応性変性ポリエステルと他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

20

30

【0070】

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2～20μm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。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

40

【0071】

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）等のポリエステルを含むトナー組成分100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。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、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。

【0072】

50

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体には、乳化、分散するための各種の分散剤が用いられる。このような分散剤には、界面活性剤、無機微粒子分散剤、ポリマー微粒子分散剤等が包含される。

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。

【0073】

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ンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-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-[オメガ-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-エチルスルホンニルグリシン塩、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。

【0074】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0075】

また、カチオン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一級、二級もしくは二級アミン酸、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、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いることができる。

【0076】

また、微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1 μ m、及び3 μ m、スチレン微粒子0.5 μ m及び2 μ m、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー1 μ m、(PB-200H(花王製)SGP(総研)、テクノポリマーSB(積水化成工業)、SGP-3G(総研)マイクロパール(積水ファインケミ

10

20

30

40

50

カル)) 等がある。

また、上記の無機分散剤、微粒子ポリマーと併用して使用可能な分散剤としては、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、 γ -シアノアクリル酸、 γ -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-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、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-メチロールアクリルアミド、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、エチレンイ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。

【0077】

さらに、トナー組成成分を含む分散媒体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)等のポリエステルが可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、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、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。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、変性ポリエステル(プレポリマー)のアミンによる伸長および/または架橋反応後、得られた反応物から、溶媒(溶剤)を常圧または減圧下で除去する。

【0078】

伸長および/または架橋反応時間は、例えば、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150、好ましくは40~98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。なお、伸長剤及び/又は架橋剤としては、前記したアミン類(B)が用いられる。

【0079】

本発明においては、伸長及び/又は架橋反応後の分散液(反応液)からの脱溶媒に先立ち、該分散液を、10~50で脱溶剤を行うのが好ましい。この溶剤除去前の液攪拌に

10

20

30

40

50

よりトナーが異形化する。一方、トナーの体積平均粒径 D_v と個数平均径(D_n)との比 D_v/D_n は、主に、例えば、水層粘度、油層粘度、樹脂微粒子の特性、添加量等を調整することによりコントロールすることができる。また、 D_v および D_n は例えば樹脂微粒子の特性、添加量、等を調整することによりコントロールすることができる。

【0080】

本発明のトナーは、2成分系現像剤として用いることができる。この場合には、磁性キャリアと混合して用いられれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、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、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのター

10

20

ポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0081】

本発明の画像形成方法を実施する態様について、図1を参照しながら説明する。図1に示すタンデム画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置である。タンデム画像形成装置は、複写装置本体150と、給紙テーブル200と、スキャナ300と、原稿自動搬送装置(ADF)400とを備えている。

30

【0082】

複写装置本体150には、無端ベルト状の中間転写体1050が中央部に設けられている。そして、中間転写体1050は、支持ローラ1014、1015及び1016に張架され、図1中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ1015の近傍には、中間転写体1050上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置1017が配置されている。支持ローラ1014と支持ローラ1015とにより張架された中間転写体1050には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段1018が対向して並置されたタンデム型現像器120が配置されている。タンデム型現像器120の近傍には、露光装置1021が配置されている。中間転写体1050における、タンデム型現像器120が配置された側とは反対側には、二次転写装置1022が配置されている。二次転写装置1022においては、無端ベルトである二次転写ベルト1024が一对のローラ1023に張架されており、二次転写ベルト1024上を搬送される転写紙と中間転写体1050とは互いに接触可能である。二次転写装置1022の近傍には定着装置1025が配置されている。定着装置1025は、無端ベルトである定着ベルト1026と、これに押圧されて配置された加圧ローラ1027とを備えている。

40

【0083】

なお、タンデム画像形成装置においては、二次転写装置1022及び定着装置1025

50

の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置 1028 が配置されている。

【0084】

次に、タンデム型現像器 120 を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。即ち、先ず、原稿自動搬送装置（ADF）400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 1032 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。

【0085】

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 1032 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 1032 上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ 300 が駆動し、第 1 走行体 1033 及び第 2 走行体 1034 が走行する。このとき、第 1 走行体 1033 により、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 1034 におけるミラーで反射し、結像レンズ 1035 を通して読取りセンサ 1036 で受光されてカラー原稿（カラー画像）が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報とされる。

【0086】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像手段 120 における各画像形成手段 1018（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段、及びシアン用画像形成手段）にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアン of 各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像手段 120 における各画像形成手段 1018（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段）は、図 2 に示すように、それぞれ、静電潜像担持体 1110（ブラック用静電潜像担持体 1010K、イエロー用静電潜像担持体 1010Y、マゼンタ用静電潜像担持体 1010M、及びシアン用静電潜像担持体 1010C）と、該静電潜像担持体 1110 を一様に帯電させる帯電装置 160 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像用に前記静電潜像担持体を露光（図 2 中、L）し、該静電潜像担持体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光装置と、該静電潜像を各カラートナー（ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー、及びシアントナー）を用いて現像して各カラートナーによるトナー画像を形成する現像装置 61 と、該トナー画像を中間転写体 1050 上に転写させるための転写帯電器 1062 と、クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 1014、1015 及び 1016 により回転移動される中間転写体 1050 上にそれぞれ、ブラック用静電潜像担持体 1010K 上に形成されたブラック画像、イエロー用静電潜像担持体 1010Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用静電潜像担持体 1010M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用静電潜像担持体 1010C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 1050 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。

【0087】

一方、給紙テーブル 200 においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つからシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写機本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 1049 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 142 を回転して手差しトレイ 1054 上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 1058 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 1053 に入れ、同じくレジストローラ 1049 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 104

10

20

30

40

50

9は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。そして、中間転写体1050上に合成された合成カラー画像(カラー転写像)にタイミングを合わせてレジストローラ1049を回転させ、中間転写体1050と二次転写装置1022との間にシート(記録紙)を送出させ、二次転写装置1022により該合成カラー画像(カラー転写像)を該シート(記録紙)上に転写(二次転写)することにより、該シート(記録紙)上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体1050上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置1017によりクリーニングされる。

【0088】

カラー画像が転写され形成された前記シート(記録紙)は、二次転写装置1022により搬送されて、定着装置1025へと送られ、定着装置1025において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像(カラー転写像)が該シート(記録紙)上に定着される。その後、該シート(記録紙)は、切換爪1055で切り換えて排出口ローラ1056により排出され、排紙トレイ1057上にスタックされ、あるいは、切換爪1055で切り換えてシート反転装置1028により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ1056により排出され、排紙トレイ1057上にスタックされる。

【発明の効果】

【0089】

本発明の乾式トナーは、低温定着性にすぐれ、ブレードクリーニングを使用する装置において転写残トナーが少なく、高画質で高い解像度の画像を与える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0090】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

なお、各実施例で用いたトナーを表1にまとめて示す。なお、表1-1の条件欄の数値は計算値である。

10

20

【表 1 - 1】

| | トナー | Dv | Dv/Dn | 平均円形度 | WAX量 (wt%) A | 条件 (Dv/Dn-1)*3/4 | 分級トナー粒径 | | |
|-------|------|-----|-------|-------|--------------------|---------------------|---------|------|------|
| | | | | | | | トナー① | トナー② | トナー③ |
| 実施例 1 | トナー1 | 5.1 | 1.13 | 0.96 | 4.1 | 0.098 | 3.5 | 6.2 | 7 |
| 実施例 2 | トナー2 | 4.4 | 1.15 | 0.95 | 6.5 | 0.113 | 3.1 | 4.1 | 8.2 |
| 実施例 3 | トナー3 | 6.5 | 1.18 | 0.97 | 2.3 | 0.135 | 4.3 | 7.3 | 9.1 |
| 実施例 4 | トナー4 | 5.7 | 1.26 | 0.97 | 8.9 | 0.195 | 3 | 4.2 | 9.8 |
| 比較例 1 | トナー5 | 7.6 | 1.24 | 0.97 | 4.3 | 0.180 | 3.5 | 6.5 | 10.2 |
| 比較例 2 | トナー6 | 5.7 | 1.12 | 0.98 | 0.5 | 0.090 | 3.4 | 6.2 | 7.4 |
| 比較例 3 | トナー7 | 5.3 | 1.21 | 0.93 | 10.4 | 0.158 | 4.1 | 7.5 | 9.5 |
| 比較例 4 | トナー8 | 4.5 | 1.18 | 0.94 | 5.1 | 0.135 | 3.2 | 4.6 | 9.3 |
| 比較例 5 | トナー9 | 4.7 | 1.19 | 0.96 | 7.3 | 0.143 | 4 | 5 | 8.3 |

※トナー②が、分級により(Dv/Dn-1)値が3/4にしたサンプル。

トナー①は、その際の微粉側成分、

トナー③は粗粉側成分

10

20

30

40

【表 1 - 2】

| | トナー | WAX 量 (wt%) A | 分級トナーWAX 量(wt%) | | | トナー① C/A | トナー② B/A | トナー③ D/A |
|-------|------|------------------|-----------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|
| | | | トナー①C | トナー②B | トナー③D | | | |
| 実施例 1 | トナー1 | 4.1 | 4 | 4.1 | 4 | 0.98 | 1 | 0.98 |
| 実施例 2 | トナー2 | 6.5 | 6 | 6.5 | 6.6 | 0.92 | 1 | 1.02 |
| 実施例 3 | トナー3 | 2.3 | 1.7 | 2 | 2.8 | 0.74 | 0.87 | 1.22 |
| 実施例 4 | トナー4 | 8.9 | 7.7 | 8 | 9.6 | 0.87 | 0.9 | 1.08 |
| 比較例 1 | トナー5 | 4.3 | 3.1 | 3.5 | 5.4 | 0.72 | 0.81 | 1.26 |
| 比較例 2 | トナー6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 |
| 比較例 3 | トナー7 | 10.4 | 6.3 | 9.9 | 13 | 0.61 | 0.95 | 1.25 |
| 比較例 4 | トナー8 | 5.1 | 2.8 | 5.2 | 10.5 | 0.55 | 1.02 | 2.06 |
| 比較例 5 | トナー9 | 7.3 | 5.9 | 7.2 | 9.8 | 0.81 | 0.99 | 1.34 |

【 0 0 9 1 】

実施例 1

(ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 6 9 0 部、テレフタル酸 2 5 6 部を常圧下、2 3 0 °C で 8 時間重縮合し、次いで 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で 5 時間反応した後 1 6 0 °C まで冷却し、これに 1 8 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応し変性されていないポリエステル (1) を得た。得られたポリエステル (1) は重量平均分子量 4 , 0 0 0、酸価 1 0 K O H m g / g、ガラス転移点 5 0 °C であった。

【 0 0 9 2 】

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 8 0 0 部、イソフタル酸 1 8 0 部、テレフタル酸 6 0 部、およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 °C で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、1 6 0 °C まで冷却して、これに 3 2 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。

次いで、8 0 °C まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 1 7 0 部と 2 時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー (1) を得た。

【 0 0 9 3 】

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン 3 0 部とメチルエチルケトン 7 0 部を仕込み、5 0 °C で 5 時間反応を行いケチミン化合物 (1) を得た。

【 0 0 9 4 】

(トナーの製造例)

前記のプレポリマー (1) 1 4 . 3 部、ポリエステル (1) 5 5 部、酢酸エチル 7 8 . 6 部を、攪拌し溶解した。次いで、離型剤であるパラフィン W A X 4 . 3 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、有機変性モンモリナイト 2 部を入れ、6 0 °C にて T K 式ホモミキサーで 1 2 0 0 0 r p m で 5 分攪拌した。ビーズミルで 3 0 分間 2 0 °C で分散した。これをトナー材料溶液 (1) とする。

次に、イオン交換水 3 0 6 部、リン酸三カルシウム 1 0 % 懸濁液 2 6 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 2 部を均一に溶解した。ついで T K 式ホモミキサーで 1 2 0 0 0 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) 及びケチミン化合物 (1) 2 . 7 部を加えウレア反応させた。粒径及び粒径分布を光学顕微鏡で観察しながら粒径が大

10

20

30

40

50

きい場合は攪拌回転数を14000rpmにあげさらに5分行う。小さい場合は攪拌を10000rpmに変更し再度実験する。ついで、この混合液を30で2時間300rpm攪拌収斂させ、異形化母体トナー粒子を得た。その後減圧下1.0時間かけ溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥しトナー母体粒子1を得た。

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

【0095】

実施例2

（トナーの製造例）

前記のプレポリマー（1）14.3部、ポリエステル（1）55部、酢酸エチル78.6部を、攪拌し溶解した。次いで、離型剤であるカルナバWAX7.0部、銅フタロシアニブルー顔料4部、有機変性モンモリナイト2部を入れ、60にてTK式ホモミキサーで12000rpmで5分攪拌した。ビーズミルで30分間20で分散した。これをトナー材料溶液（2）とする。

次に、イオン交換水306部、リン酸三カルシウム10%懸濁液265部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を均一に溶解した。ついでTK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液（2）及びケチミン化合物（1）2.7部を加えウレア反応させた。粒径及び粒径分布を光学顕微鏡で観察しながら粒径が大きい場合は攪拌回転数を14000rpmにあげさらに5分行う。小さい場合は攪拌を10000rpmに変更し再度実験する。ついで、この混合液を30で2時間300rpm攪拌収斂させ、異形化母体トナー粒子を得た。その後減圧下1.0時間かけ溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥しトナー母体粒子1を得た。

得られたトナー母粒子100部に対し、外添剤としての疎水性シリカ1.0部と、疎水化酸化チタン0.5部を添加し、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合処理し、トナー（2）を製造した。

【0096】

実施例3

WAXの添加量を、4.3部から2.3部に変更した以外は、実施例1と同様にして（トナー母粒子3）トナー（3）を製造した。

実施例4

WAXの添加量を、7.0部から9.0部に変更した以外は、実施例1と同様にして（トナー母粒子4）トナー（4）を製造した。

【0097】

比較例1

攪拌回転数を9000rpmに変更した以外は、実施例1と同様にして（トナー母粒子5）トナー（5）を製造した。

比較例2

WAXの添加量を、4.3部から0.5部に変更した以外は、実施例1と同様にして（トナー母粒子6）トナー（6）を製造した。

比較例3

WAXの添加量を、4.3部から10.5部に変更した以外は、実施例1と同様にして（トナー母粒子7）トナー（7）を製造した。

【0098】

比較例4

（プレポリマーの製造例）

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685部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸281部、無水トリメリット酸24部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧230で10時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で8時間

10

20

30

40

50

反応した。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] 414部、イソホロンジイソシアネート部、酢酸エチル1200部を入れ100で8時間反応し、プレポリマー(3)を得た。

【0099】

(ポリエステル製造例)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸335部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(2)を得た。得られたポリエステル(2)は重量平均分子量6,000、酸価20KOHmg/g、ガラス転移点55であった。

10

【0100】

(トナー製造例)

前記のプレポリマー(3)15.3部、ポリエステル(2)63.6部、トルエン40部および酢酸エチル40部を攪拌し溶解した。次いで、カルナバWAX5部、銅フタロシアンブルー顔料4部、有機変性モンモリナイト3.5部入れ、60にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、その後、ビーズミルにて30分間25で分散を行った。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネート1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(3)とする。イオン交換水406部、リン酸三カルシウム10%懸濁液294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついでTK式ホモキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(8)を投入し10分間攪拌した。ついで35で30分間、300rpmで攪拌収斂させ、その後溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥し母体粒子8を得た。実施例1同様にしてトナー(8)を得た。

20

比較例5

WAXの添加量を、5部から7.3部に変更した以外は、実施例1と同様にして(トナー母粒子9)トナー(9)を製造した。

【0101】

(ガラス転移点Tg())

ガラス転移点の測定は、理学電機社製のRigaku THERMOFLEX TG8110により、昇温速度10/minの条件にて測定される。

30

Tgの測定方法について概説する。Tgを測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-100を使用した。

まず試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。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、窒素雰囲気下で再度150まで昇温速度10/minで加熱してDSC測定を行った。Tgは、TAS-100システム中の解析システムを用いて、Tg近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【0102】

(画像濃度)

40

デジタルフルカラー複写機(リコー社製imagioColor2800)を用い、単色モードで50%画像面積の画像チャートを150,000枚ランニング出力した後、ベタ画像をリコー社製6000ペーパーに画像出力後、画像濃度をXRite(X-Rite社製)により測定を行なった。

これを4色単独に行ない平均を求めた。この値が、1.2未満の場合は「x」、1.2以上1.4未満の場合は「」、1.4以上1.8未満の場合は「」、1.8以上2.2未満の場合は「」とした。

【0103】

(画像粒状性、鮮鋭性)

デジタルフルカラー複写機(リコー社製imagioColor2800)を用い、単

50

色で写真画像の出力を行ない、粒状性、鮮鋭性の度合を目視にて評価した。良好なものから順に、「 \square 」はオフセット印刷並、「 \square 」はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、「 \square 」はオフセット印刷よりかなり悪い程度、「 \times 」は従来の電子写真画像程度（非常に悪い）、で評価した。

【0104】

（地汚れ）

デジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imagioColor 2800*）を用い、単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定を行なった。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れが良く、良好なものから「 \square 」、「 \square 」、「 \square 」、「 \times 」の順にランク付けした。

10

【0105】

（トナー飛散）

デジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imagioColor 2800*）を用い、の5万枚の連続印刷後、機内のトナーの汚染度合いを確認した。問題ないレベルを「 \square 」、トナーが見られるものの、使用上問題ないレベルのものを「 \square 」、著しく汚染しており、問題となるものを「 \times 」とした。

【0106】

（定着性評価）

定着ローラーとしてテフロン（登録商標）ローラーを使用した（株）リコー製複写機 MF2200 定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行なった。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）とホットオフセット温度（耐ホットオフセット温度）を求めた。従来の低温定着トナーの定着下限温度は140～150 程度である。なお、低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を120～150 mm/sec、面圧1.2 Kg f/cm²、ニップ幅3 mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を50 mm/sec、面圧2.0 Kg f/cm²、ニップ幅4.5 mmと設定した。各特性評価の基準は以下の通りである。

20

低温定着性（5段階評価）

良 : 140 未満、 \square : 140～149、 \square : 150～159、 \square : 160～170、 \times : 170 以上 悪

30

ホットオフセット性（5段階評価）

良 : 201 以上、 \square : 200～191、 \square : 190～181、 \square : 180～171、 \times : 170 以下 悪

【0107】

（耐熱保存性）

トナーを50 \times 8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

\times : 30%以上
 \square : 20～30%
 \square : 10～20%
 \square : 10%未満

40

【0108】

各実施例及び比較例の結果を表2に示す。

【表 2】

| | 画像濃度 | 粒状性 | 地汚れ | トナー飛散 | 定着下限 | ホットオフセット性 |
|-------|------|-----|-----|-------|------|-----------|
| 実施例 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 3 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 比較例 1 | × | × | △ | △ | × | ○ |
| 比較例 2 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | × |
| 比較例 3 | × | × | × | × | × | ○ |
| 比較例 4 | × | × | × | × | × | × |
| 比較例 5 | × | × | × | × | × | × |

10

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】画像形成装置の1例についての要部断面構成図を示す。

20

【図2】図1に示す画像形成装置の部分拡大図を示す。

【符号の説明】

【0110】

- 1010K ブラック用静電潜像担持体
- 1010Y イエロー用静電潜像担持体
- 1010M マゼンタ用静電潜像担持体
- 1010C シアン用静電潜像担持体
- 1014 支持ローラ
- 1015 支持ローラ
- 1016 支持ローラ
- 1017 中間転写クリーニング装置
- 1018 画像形成手段
- 1021 露光装置
- 1022 二次転写装置
- 1023 ローラ
- 1024 二次転写ベルト
- 1025 定着装置
- 1026 定着ベルト
- 1027 加圧ローラ
- 1028 シート反転装置
- 1032 コンタクトガラス
- 1033 第1走行体
- 1034 第2走行体
- 1035 結像レンズ
- 1036 読取りセンサ
- 1049 レジストローラ
- 1050 中間転写体
- 1053 手差し給紙路
- 1054 手差しトレイ
- 1055 切換爪

30

40

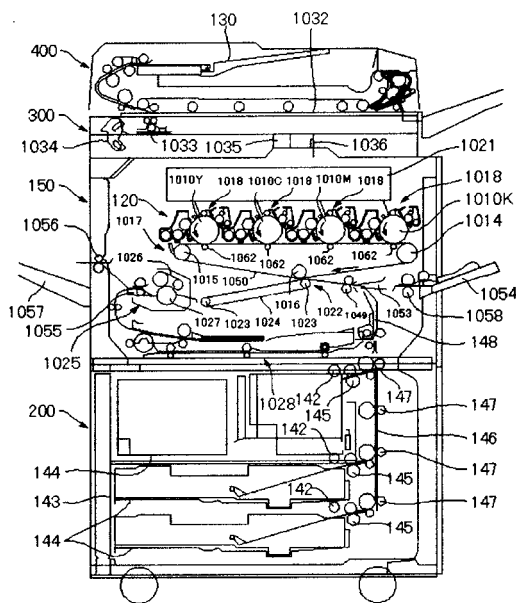
50

- 1 0 5 6 排出ローラ
- 1 0 5 7 排出トレイ
- 1 0 5 8 分離ローラ
- 6 1 現像装置
- 1 0 6 2 転写帯電器
- 6 3 クリーニング装置
- 6 4 除電器
- 1 2 0 タンデム型現像器
- 1 3 0 原稿台
- 1 4 2 給紙ローラ
- 1 4 3 ペーパーバンク
- 1 4 4 給紙カセット
- 1 4 5 分離ローラ
- 1 4 6 給紙路
- 1 4 7 搬送ローラ
- 1 4 8 給紙路
- 1 5 0 複写装置本体
- 1 6 0 帯電装置
- 2 0 0 給紙テーブル
- 3 0 0 スキャナ
- 4 0 0 原稿自動搬送装置 (A D F)

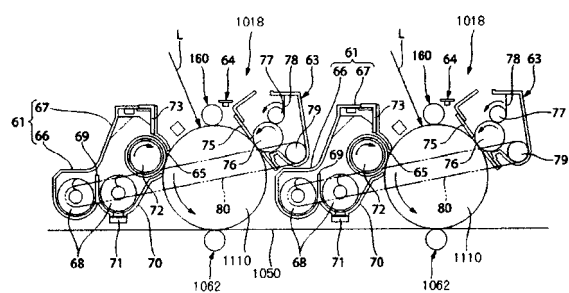
10

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 雅英
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 澤田 豊志
東京都大田区中馬込1丁目3番6号株式会社リコー内
- (72)発明者 瀬下 卓弥
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 鈴木 智美
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2006-293311(JP,A)
特開2007-034280(JP,A)
特開2007-199655(JP,A)
特開平07-261452(JP,A)
特開平08-082950(JP,A)
特開2005-049858(JP,A)
特開2006-047743(JP,A)
特開平04-313761(JP,A)
特開平08-006295(JP,A)
特表2003-515795(JP,A)
特開2003-202708(JP,A)
特開2004-004207(JP,A)
特開2004-309718(JP,A)
特開2006-220866(JP,A)
特開2004-198554(JP,A)
特開2005-173017(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08