

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-2760

(P2010-2760A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 384	2H005
	G03G 9/08 331	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 28 頁)

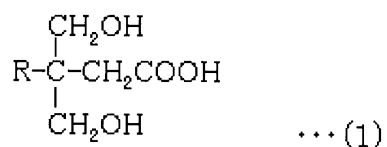
(21) 出願番号	特願2008-162361 (P2008-162361)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年6月20日 (2008.6.20)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(72) 発明者	山田 雅英
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	斉藤 彰法
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AB06 CA08 CA17 EA03
			EA05 EA06 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー、静電荷現像剤、トナーの製造方法、画像形成方法、画像形成装置およびプロセスカートリッジ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温定着性及び耐オフセット性に優れ、高精細画像を形成することが可能なトナーを提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に、少なくとも水酸基含有化合物、当該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤を溶解又は分散させた溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記水酸基含有化合物と反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去し、洗浄し、乾燥して得られるトナー粒子からなるトナーであり、前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は下記式(1)で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物とアルコール性水酸基を有する重合体とを反応させて得られるプレポリマーであることを特徴とする。



(上記式(1)中、Rは、炭素数2～18のアルキル基である。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

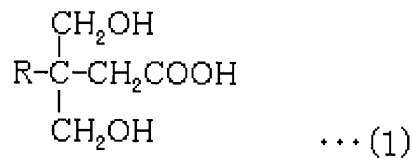
【請求項 1】

有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物、当該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤を含む溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記活性水素基を有する化合物と前記反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去し、洗浄し、乾燥して得られるトナー粒子からなるトナーであり、

前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は、下記式（１）で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物と、アルコール性水酸基を有する重合体とを反応させて得られるプレポリマーであることを特徴とするトナー。

10

【化 1】



（上記式（１）中、Rは、炭素数２～１８のアルキル基である。）

【請求項 2】

20

前記アルコール性水酸基を有する重合体が、水酸基含有ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記アルコール性水酸基を有する重合体のガラス転移温度(T_g)が、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 4】

前記アルコール性水酸基を有する重合体の水酸基価が $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記アルコール性水酸基を有する重合体の重量平均分子量が $10,000 \sim 50,000$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

30

【請求項 6】

前記トナー粒子のガラス転移点が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子の重量平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 8】

前記トナー粒子の重量平均粒径／個数平均粒径の比が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

40

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のトナーを用いた静電荷現像剤。

【請求項 10】

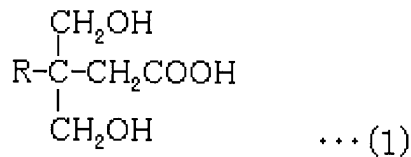
有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物、該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤を含む溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記活性水素基を有する化合物と前記反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去するトナーの製造方法であり、

前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は、下記式（１）で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物と、アルコール性水酸基を有する重合体とを反応させたプレポリマーであること

50

を特徴とするトナーの製造方法。

【化 2】



(上記式 (1) 中、R は、炭素数 2 ～ 18 の直鎖のアルキル基である。)

【請求項 11】

10

像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成方法において、前記トナーは請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成装置において、該トナーが請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 13】

少なくとも像担持体と、該像担持体上に形成された静電画像を請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のトナーを用いて現像し、可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在に配設可能であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、静電荷現像剤、トナーの製造方法、画像形成方法、画像形成装置およびプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成方法は、一般に光導電性物質を用いて作製された感光体上に、種々の手段を用いて形成された静電荷像を、現像剤を用いて現像した後、この現像を紙等の媒体に転写し、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等によって定着する方法である。

静電荷像の現像方式は、大別すると、2 つに分かれる。1 つは絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料が分散等されている液体現像剤を用いる液体現像方式である。もう 1 つは、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法等のように、天然又は合成樹脂にカーボンブラック等の着色剤が分散されている乾式現像剤(以下、トナーと称する)を用いる乾式現像方式がある。近年、このうちの乾式現像方式が広く使用されている。

30

【0003】

乾式現像方式で用いられている定着方式として、そのエネルギー効率の良さから、一般に加熱ヒートローラ方式が用いられている。近年、トナーの低温定着による省エネルギー化を図るため、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。

例えば 1999 年度の国際エネルギー機関 (IEA) の DSM (Demand-Side Management) プログラム中に、次世代複写機の技術調達プロジェクトがあり、その要求仕様が公表されている。これには、30 cpm (copies per minute) 以上の複写機について待機時間を 10 秒以内とし、複写速度で異なるが待機時の消費電力を 10 ～ 30 W とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネルギー化の達成が要求されている。この要求を達成する方法の一つとして、加熱ヒートローラなどの定着部材の熱容量を低下させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が挙げられるが、十分満足できるものではない。

40

【0004】

この要求を達成し、待機時間を極小にする為には、トナーの定着温度を低下させる事が必須の技術的達成事項であると考えられる。こうした低温定着化に対応すべく、従来多用されてきたスチレン-アクリル系樹脂から、低温定着性、耐熱保存性の良いポリエステル樹脂に代えられてきている。

50

また、低温定着性を改善する為に、結着樹脂として特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加したりする方法の発明、結晶性ポリエステルを用いる方法の発明などが知られている。しかし分子構造、分子量について最適化されているとは言えない。また、これらの方法の発明を適用してもDSMプログラムの仕様を達成することは不可能と言える。

【0005】

そこでトナーの低温定着化の為に、結着樹脂の熱特性を更に制御する必要がある。

しかしながらトナーに含まれる樹脂のガラス転移温度を下げすぎるとトナーの耐熱保存性が低下したり、またこの樹脂の分子量を小さくして溶融開始温度を下げすぎるとホットオフセットの発生温度が低下するという問題が発生する。この為、結着樹脂の熱特性制御により、低温定着性及び耐オフセット性に優れるトナーを得られるまでには至っていない（特許文献1参照）。

10

【0006】

一方、静電荷像を現像するために使用されるトナーの製造方法に視点を転じると、その方法を大別すれば粉砕法と重合法となる。

この粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤等を溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級して、トナーが製造される。この粉砕法を用いると、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料に制限がある。すなわち粉砕法では、溶融混合により得られた組成物を経済的に使用可能な装置により、粉砕し、分級可能でなければならない。この際に溶融混合により得られる上記組成物は、十分に脆くすることが要求されている。この脆い組成物の粉砕では、粒径分布が広がりやすい。良好な解像度と階調性のある複写画像を得るため、トナーの重量平均粒径を小さくする場合、具体的には粒径が4 μm以下の微粉と15 μm以上の粗粉は分級により除去されるが、トナーの収率が低下するという問題がある。また上記粉砕法では、着色剤、帯電制御剤等を熱可塑性樹脂中に均一に分散させることは困難である。その結果、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質等に悪影響を及ぼすという問題がある。

20

【0007】

一方、重合法によるトナーは、懸濁重合法や乳化重合凝集法（特許文献1参照）に分けられ、これらのトナーも製造されている。これら重合法によるトナーにより、粉砕法における問題点も徐々に克服されてきている。

30

【0008】

これらの重合法による製造では、低温定着性に優位なポリエステル樹脂のトナーをそのままでは製造できない。これらの問題を解決するために、ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中で有機溶媒を用いて球形化したトナー（特許文献2参照）、あるいはイソシアネート基を有するプレポリマーとアミン類を反応させることにより得られるトナー（特許文献3参照）も知られている。

しかしながら、低温定着性及び耐オフセット性に十分に優れるトナーを得るには未だ至っていない。

【0009】

【特許文献1】特許第2537503号公報

40

【特許文献2】特開平9-34167号公報

【特許文献3】特開平11-149180号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、高精細画像を形成することが可能なトナー及び該トナーを含有する現像剤などを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

50

上記課題を解決するため、本発明は以下の解決手段を有している。

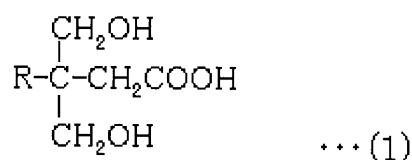
(1) 有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物、当該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤の溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記活性水素基を有する化合物と前記反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去し、洗浄し、乾燥して得られるトナー粒子からなるトナーであり、

前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は、下記式(1)で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物とアルコール性水酸基を有する重合体とを反応させて得られるプレポリマーであることを特徴とする。

10

【0012】

【化1】



【0013】

(上記式(1)中、Rは、炭素数2～18の直鎖のアルキル基である。)

(2) 前記アルコール性水酸基を有する重合体がポリエステル樹脂であることを特徴とする上記(1)記載のトナー。

20

(3) 前記アルコール性水酸基を有する重合体のガラス転移温度(T_g)が30～50℃であることを特徴とする(1)～(2)のいずれかに記載のトナー。

(4) 前記アルコール性水酸基を有する重合体の水酸基価が1～50mg KOH/g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。

(5) 前記アルコール性水酸基を有する重合体の重量平均分子量が10,000～50,000であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のトナー。

(6) 前記トナー粒子のガラス転移点が40～70℃であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のトナー。

(7) 前記トナー粒子の重量平均粒径が3～8μmであることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のトナー。

30

(8) 前記トナー粒子の重量平均粒径／個数平均粒径の比が1.25以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のトナー。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のトナーを用いた静電荷現像剤。

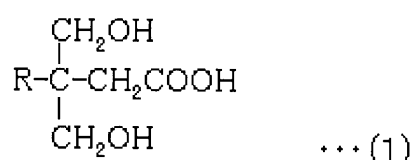
(10) 有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物、該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤を含む溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記活性水素基を有する化合物と反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去するトナーの製造方法であり、

前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は、下記式(1)で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物と、アルコール性水酸基を有する重合体を反応させて得られるプレポリマーであることを特徴とする。

40

【0014】

【化2】



【0015】

50

(上記式(1)中、Rは、炭素数2～18の直鎖のアルキル基である。)

(11) 像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成方法において、前記トナーは(1)～(8)のいずれかに記載のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

(12) 像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成装置において、該トナーは(1)～(8)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。

(13) 少なくとも像担持体と、該像担持体上に形成された静電画像を(1)～(8)のいずれか1項に記載のトナーを用いて現像し、可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在に配設可能であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、高精細画像を長期にわたり形成することが可能なトナー、静電荷現像剤および前記トナーの製造方法、このようなトナーを用いた画像形成方法、画像形成装置およびプロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のトナー等について、以下、実施の形態により、説明する。

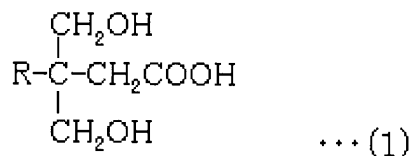
20

本発明のトナーは、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物、該化合物と反応可能な基を有する化合物、着色剤、離型剤を含む溶液又は分散液を水系媒体中で分散させ、前記活性水素基を有する化合物と前記反応可能な基を有する化合物とを反応させた後に、もしくは反応させながら、前記有機溶媒を除去し、洗浄し、乾燥して得られるトナー粒子からなるトナーであって、前記反応可能な基を有する化合物の該基はイソシアネート基であり、前記反応可能な基を有する化合物は、下記式(1)で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物と、アルコール性水酸基を有する重合体とを反応させて得られるプレポリマーであることを特徴とする。

【0018】

【化3】

30



【0019】

上記式(1)において、Rは炭素数2～18の直鎖のアルキル基である。

以下、本発明のトナーに使用される活性水素基を有する化合物等について、分説する。

【0020】

〔活性水素基を有する化合物〕

40

本発明において、活性水素基を有する化合物(A)としては、アミン類を挙げることができ、上記プレポリマー(B)との反応により、変性樹脂(変性ポリエステル樹脂)を得ることができる。この変性樹脂は、トナーバインダーとしてすぐれた性能を有する。

【0021】

上記アミン類としては、ジアミン(A1)、3価以上のポリアミン(A2)、アミノアルコール(A3)、アミノメルカプタン(A4)、アミノ酸(A5)、およびA1～A5のアミノ基をブロックしたもの(A6)等が挙げられる。ジアミン(A1)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等)；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、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等)；および脂肪族ジ

50

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等）等が挙げられる。3価以上のポリアミン（A 2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。アミノアルコール（A 3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。アミノメルカプタン（A 4）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等が挙げられる。アミノ酸（A 5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。A 1～A 5のアミノ基をブロックしたもの（A 6）としては、前記A 1～A 5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等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物等が挙げられる。

これらアミン類のうち好ましいものは、A 1、およびA 1と少量のA 2の組み合わせが挙げられる。

10

【0022】

〔プレポリマー（活性水素基を有する化合物と反応可能な基を有する化合物）〕

本発明のトナーで使用されるプレポリマーは、前記式（1）で示されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物Aであるイソシアネート化合物と、アルコール性水酸基を有する重合体Bとを反応させて得られる。このプレポリマーは前記活性水素基を有する化合物と反応可能な基として、イソシアネート基を有している。このプレポリマーが有するイソシアネート基数（平均値）は、通常、1以上であり、1.5～3が好ましく、1.8～2.5が更に好ましい。イソシアネート基数が1未満では伸長反応及び／又は架橋反応により得られる変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなって、耐オフセット性が低下することがある。

20

【0023】

〔ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物（イソシアネート化合物）〕

本発明のトナーで使用されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物であるイソシアネート化合物Aは、下記式（1）で表されるジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させて得られる。

【0024】

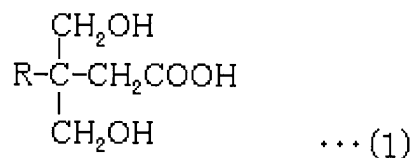
<ジオール化合物>

本発明のトナーで使用されるジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応物を得るために使用されるジオール化合物は、下記式（1）で表されるアルコール性水酸基を有する化合物である。

30

【0025】

〔化4〕



【0026】

上記式（1）において、Rは、以下に示す基である。

40

具体的には、Rとしては、炭素数2～18のアルキル基；たとえば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、イソオクチル基、ｔ－ブチル基、ｔ－ペンチル基、ｔ－オクチル基などの炭素数2～18の直鎖または分岐アルキル基などが挙げられる。

上記式（1）に示すジオール化合物のR基として、特に、炭素数2～18の直鎖アルキル基が好ましい。

【0027】

<ジイソシアネート化合物>

50

本発明で使用されるジイソシアネート化合物としては、
 ; 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 (α , α , α' , α' -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、併用したものなどを挙げることができる。

10

【0028】

イソシアネート化合物Aを得る反応における比率は、前記したジイソシアネート化合物中のイソシアネート基[NCO]と、前記式(1)のジオール化合物中のアルコール性水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~2/1、好ましくは4/1~2/1、さらに好ましくは2.5/1~2.3/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。また2より小さいと反応が進みにくく変性されにくくなる。

20

また、本発明では、ジオールとジイソシアネート化合物でイソシアネート化合物Aを得、このイソシアネート化合物Aと以下に説明するアルコール性水酸基を有する重合体(アルコール性水酸基を有するポリエステル)Bとを反応させてプレポリマーを得る。このプレポリマーを得る反応において、前記イソシアネート化合物Aと、アルコール性水酸基を有する重合体Bとを、上記した[NCO]/[OH]と同様の比率で反応させることができる。

【0029】

[アルコール性水酸基を有する重合体B]

本発明のトナーに使用されるプレポリマーは、前記したイソシアネート化合物Aと、アルコール性水酸基を有する重合体Bとを反応させて得られる。このアルコール性水酸基を有する重合体Bは、ポリエステル樹脂であり、より具体的にはアルコール性水酸基を有するポリエステル樹脂である。ポリエステル樹脂は、トナーの結着樹脂としての役割も有しており、以下の様な物性値のものが好適に使用できる。

30

前記アルコール性水酸基を有する重合体Bは、ガラス転移温度が30~50℃であることが好ましい。このアルコール性水酸基を有する重合体Bは、重量平均分子量が10,000~50,000であることが好ましい。その重合体の重量平均分子量が前記範囲にあって、ガラス転移温度が30~50℃であることが、より好ましい。またアルコール性水酸基を有する重合体Bの水酸基価は、1~50mg KOH/gであることが好ましい。

上記したアルコール性水酸基を有する重合体Bのガラス転移温度が30℃未満であると、耐オフセット性や耐熱保存性が低下することがあり、ガラス転移温度が50℃を超えると、低温定着性が低下することがある。またアルコール性水酸基を有する重合体Bの重量平均分子量が50,000を越え、ガラス転移温度が30℃未満であると、耐オフセット性や耐熱保存性が低下することがあり、重量平均分子量が10,000以下で、ガラス転移温度が50℃を超えると、低温定着性が低下することがある。

40

また前記アルコール性水酸基を有する重合体Bの水酸基価が50mg KOH/gを超えると、分子鎖の分岐が多くなり、耐ホットオフセット性の低下やトナー製造性の悪化を招く。一方、アルコール性水酸基を有する重合体(B)の水酸基価が1mg KOH/g未満では、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基との反応が進行しないため、得られたトナーの長期安定性が低下する事がある。

【0030】

前記アルコール性水酸基を有する重合体Bは、ポリオール[1]とポリカルボン酸[2

50

」との重縮合物である。その特性は、前記のものが好ましく選択され、この特性の範囲内であれば特にその化学的構造は限定されないが、好ましくは有機溶剤に可溶な公知のポリエステル樹脂が使用される。

このようなアルコール性水酸基を有する重合体 B に用いられるポリオール[1]としては、ジオールおよび3価以上のポリオールが挙げられ、該ジオール単独、またはジオールと少量の3価以上のポリカルボン酸との混合物を使用することが好ましい。

【0031】

ジオールとしては、

；炭素数2～18の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、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど）

；炭素数4～1000の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）

；炭素数5～18の脂環式ジオール（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）；炭素数12～23のビスフェノール類（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またはビスフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど）付加物（付加モル数は2～20）

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炭素数2～18のアルキレンオキサイド付加物である。特に好ましいものはビスフェノール類（特にビスフェノールA）のアルキレンオキサイド付加物（特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの2～3モル付加物）、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコール（特にエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール）との併用である。併用の場合、その比率は、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上である。

【0032】

3価以上のポリオールとしては、

；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～8価またはそれ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炭素数2～18のアルキレンオキサイド付加物（付加モル数は2～20）

などが挙げられる。

【0033】

ポリカルボン酸[2]としては、ジカルボン酸および3価以上のポリカルボン酸が挙げられ、ジカルボン酸単独、およびジカルボン酸と少量の3価以上のポリカルボン酸の混合物が好ましい。

【0034】

ジカルボン酸としては、

；炭素数2～20のアルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など）

；アルケレンジカルボン酸（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のアルケレンジカルボン酸（特にアジ

ピン酸およびドデセニルコハク酸) および炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸 (特にイソフタル酸およびテレフタル酸) である。

【0035】

3 価以上のポリカルボン酸としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (2) 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 (1) と反応させてもよい。

【0036】

前記ポリオール [1] とポリカルボン酸 [2] との比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] のモル比 [OH] / [COOH] として、通常 2 / 1 ~ 1 / 2、好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1.5、さらに好ましくは 1.3 / 1 ~ 1 / 1.3 である。

10

【0037】

本発明のトナーでは、前記したようにして反応させて得られたプレポリマーと、活性水素基を有する化合物とを有する溶液または分散液を水系媒体中で分散させて伸長反応及び / 又は架橋反応させる。

伸長反応及び / 又は架橋反応させる際の活性水素基を有する化合物であるアミン類中のアミノ基に対するイソシアネート基の当量比は、通常、0.5 ~ 2 であり、2 / 3 ~ 1.5 が好ましく、5 / 6 ~ 1.2 がさらに好ましい。この当量比が 2 よりも大きい場合、および 0.5 よりも小さい場合は、変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなって、耐オフセット性が低下することがある。なお伸長反応及び / 又は架橋反応させる際には、必要に応じて、停止剤を用いて変性ポリエステル樹脂の分子量を調整することもできる。この場合に用いることのできる停止剤としては、モノアミン (たとえばジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、モノアミンのブロック体 (たとえばケチミンなど) を挙げることができる。

20

【0038】

(結着樹脂)

本発明で使用されるプレポリマーと、活性水素基を有する化合物とが反応することにより、反応物である重合体 (変性ポリエステル重合体) の分子量が長大となり、この長大な分子が 3 次元的に絡みあうことにより不溶成分となる。本発明のトナーに含有される結着樹脂としては、このような不溶成分の架橋性結着樹脂のみでなく、非架橋性結着樹脂も配合することができる。このような非架橋性樹脂を結着樹脂として配合することにより相溶性も良好とすることができる。このような非架橋性樹脂としては、ポリエステル樹脂が好適に用いられる。このポリエステル樹脂の物性も前記したプレポリマーにおいて記載したポリエステルの諸物性と同様である。

30

【0039】

本発明のトナーは、上記したように、活性水素基を有する化合物と、この化合物と反応可能な基を有する化合物 (プレポリマー) とを反応させた後に、もしくは反応させながら、有機溶媒を除去し、洗浄し、乾燥して得られる。

【0040】

得られた本発明のトナーは、それを構成する各トナー粒子が、重量平均粒径 (D_v) で 3 ~ 8 μm の範囲にあることが好ましい。その個数平均粒径 (D_n) に対する重量平均粒径 (D_v) の比 (D_v / D_n) は、1.25 以下であり、1.00 ~ 1.25 であることが好ましく、1.10 ~ 1.25 が更に好ましい。これにより、耐熱保存性、低温定着性及び耐オフセット性に優れるトナーが得られる。この様なトナーをフルカラー複写機等に用いると、光沢性に優れる画像が得られる。又、この様なトナーを二成分現像剤あるいは一成分現像剤として用いると、長期間に亘るトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒径の変動を小さくする事ができ、現像装置における長期間の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。さらに、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、現像ローラー上のトナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を抑制することができ、現像装置の長期間の使用 (攪拌) においても、良好で安定した現像性及び画像が得

40

50

られる。

【0041】

一般的には、トナー（トナー粒子）の粒径が小さい程、高解像で高画質の画像形成に有利であると言われているが、逆にトナーの粒径が小さい程、転写性やクリーニング性に対して不利である。トナーの重量平均粒径が $3\mu\text{m}$ より小さいと、二成分現像剤では、現像装置における長期間の攪拌により、磁性キャリア表面にトナーが融着し、磁性キャリアの帯電能力が低下する事がある。また一成分現像剤では、現像ローラーへのトナーのフィルミングの発生、現像ローラー上の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の発生（すなわちクリーニング部剤等の付着による汚染の発生など）の恐れがある。

【0042】

また、トナーの重量平均粒径が $8\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を形成する事が難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われることにより、トナーの粒径の変動が大きくなることがある。 D_v/D_n 値が1.25よりも大きい場合も同様である。

本発明において、トナーの重量平均粒径及び個数平均粒径は、粒度測定器マルチサイザーⅠⅠⅠ（ベックマンコールター社製）を用いて、アパーチャー径 $100\mu\text{m}$ で測定し、解析ソフトBeckman Coulter Multisizer 3 Version3.51を用いて解析する事により得られる。

【0043】

以下に、具体的な測定方法を示す。

ガラス製100mlビーカーに界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩のネオゲンSC-A（第一工業製薬社製）の10重量%水溶液を0.5ml及びトナー0.5gを添加して、ミクロスパーテルでかき混ぜる。次に、イオン交換水80mlを添加した後、超音波分散器W-113MK-ⅠⅠ（本多電子社製）で10分間分散させ、得られたトナー分散液をマルチサイザーⅠⅠⅠを用いて測定する。この時、測定用溶液としては、アイソトンⅠⅠⅠ（ベックマンコールター社製）を用いる。なお測定時には、マルチサイザーⅠⅠⅠが示す濃度が $8\pm 2\%$ になる様にトナー分散液を滴下する。これにより、得られる粒径の誤差を小さくする事ができる。

【0044】

本発明のトナーにおいて使用される有機溶媒は、トナー組成物を溶解又は分散させる事が可能な溶媒であれば、特に限定されない。ただし除去が容易である事から、本発明のトナーにおいて使用される有機溶媒は、その沸点が 150°C 未満である事が好ましい。このような有機溶媒としては例えば、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、モノクロルベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらは、単独で、又、二種以上併用する事ができる。トナー組成物100重量部に対する前記有機溶媒の使用量は、通常、40～300重量部であり、60～140重量部が好ましく、80～120重量部が更に好ましい。

【0045】

[着色剤]

本発明のトナーに使用される着色剤としては、公知の染料及び顔料を使用することができ、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、p-クロロ-ο-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、ブリリアントカーンミン

10

20

30

40

50

B S、パーマネントレッド（F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H）、ファストスカーレット V D、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ボグメントスカーレット 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 1 0 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、クロムバーミリオン、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（RS,BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、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、リトボン等が挙げられ、単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いる事ができる。

トナー中の着色剤の含有量は、通常、1～15 重量%であり、3～10 重量%が好ましい。

【0046】

本発明において使用される着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いる事もできる。マスターバッチに用いられる樹脂又はマスターバッチと共に混練される樹脂としては、変性又は未変性ポリエステル樹脂；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-ビニルナフタレン共重合体、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- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、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、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、これらは単独で、又は二種以上組み合わせて用いる事ができる。

【0047】

マスターバッチは高せん断力をかけて樹脂と着色剤を混合混練する事により得られる。この時、着色剤と樹脂の相互作用を高める為に有機溶媒を用いる事ができる。又、着色剤及び水を含有する水性ペーストを樹脂及び有機溶媒と共に混合混練し着色剤を樹脂側に移行させ、水と有機溶媒を除去する、いわゆるフラッシング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。尚混合混練する際には 3 本ロールミル等の高せん断分散装置を用いる事ができる。

【0048】

本発明において離型剤としては、公知のものを使用する事ができ、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス；パラフィンワックス、サゾールワックス等の長鎖炭化水素；カルボニル基を有するワックス等が挙げられる。中でも、カルボニル基を有するワックスが好ましい。

カルボニル基を有するワックスとしては、カルナウバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレート等のポリアルカン酸エステル；トリメリット酸トリステアリル、マレイン酸ジステアリル等のポリアルカノールエステル；エチレンジアミンジベヘニルアミド等のポリアルカン酸アミド；トリメリット酸トリステアリルアミド等のポリアルキルアミド；ジステアリルケトン等のジアルキルケトン等が挙げられる。中でも、ポリアルカン酸エステルが好ましい。

本発明において、離型剤の融点は、通常、40～160℃であり、50～120℃が好ましく、60～90℃がさらに好ましい。融点が40℃未満であると、耐熱保存性が低下する事があり、160℃を超えると、低温における定着時にコールドオフセットが発生することがある。

また、離型剤の溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsであることが好ましく、10～1000cpsがさらに好ましい。溶融粘度が1000cpsを超えると、耐オフセット性及び低温定着性を向上させる効果が小さくなることがある。

トナー中の離型剤の含有量は、通常、0～40重量％であり、3～30重量％が好ましい。

【0049】

本発明において、トナーには、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、公知のものを使用することができ、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、リン又はリン化合物、タングステン又はタングステン化合物、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的には、ニグロシン系染料のボントロン03、4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、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体のLR-147（日本カーリット社製）、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を有する高分子化合物が挙げられる。

【0050】

本発明において、帯電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含むトナーの製造方法等によって決定され、一義的に限定されないが、結着樹脂に対して、0.1～10重量％であることが好ましく、0.2～5重量％がさらに好ましい。帯電制御剤の使用量が10重量％を超える場合には、トナーの帯電性が大きくなり、主帯電制御剤の効果を減退させることがある。さらに、現像ローラーとの静電的引力が増大し、現像剤の流動性が低下したり、画像濃度が低下したりすることがある。帯電制御剤は、マスターバッチ及び樹脂と共に、溶融混練した後、溶解分散させてもよいし、有機溶媒中に、溶解又は分散させる際に添加してもよいし、トナー母体粒子の表面に固定化させてもよい。

【0051】

本発明のトナーは、流動性、現像性、帯電性を補助する為に、外添剤として、無機粒子を含有する事が好ましい。無機粒子の一次粒子径は、5nm～2μmである事が好ましく、5～500nmが特に好ましい。また、無機粒子のBET法による比表面積は、20～500m²/gであることが好ましい。無機粒子の使用量は、トナーの母体粒子に対して

10

20

30

40

50

、0.01～5重量%であることが好ましく、0.01～2重量%が特に好ましい。

無機粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。

【0052】

この他の外添剤の例として、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ナイロン等の重縮合系、熱硬化性樹脂等の高分子粒子が挙げられる。

10

【0053】

このような外添剤は、表面処理を行うと、表面の疎水性を向上させることができ、高湿度下においても、トナーの流動性や帯電性の低下を抑制することができる。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0054】

本発明のトナーは、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しやすくする為、クリーニング性向上剤を含有する事ができる。クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等のソープフリー乳化重合等によって製造された高分子粒子等が挙げられる。高分子粒子は、体積平均粒径が0.01～1μmである事が好ましく、粒度分布が狭い事が更に好ましい。

20

【0055】

本発明において、トナーは以下の方法で製造する事ができるが、これらに限定されない。

まず、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物、当該化合物と反応可能な基を有する重合体の化合物、着色剤及び離型剤を含有する組成物の溶液又は分散液を水系媒体中で分散させた後に、前記活性水素基を有する化合物と前記反応可能な基を有する化合物とを、伸長反応及び／又は架橋反応させることにより、トナーの母体粒子の分散液が得られる。

30

【0056】

上記した水系媒体は水単独でもよいが水と混和可能な溶媒を併用する事もできる。この様な溶媒としてはメタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトン類等が挙げられる。

【0057】

水性相に、活性水素基を有する化合物と、反応可能な基を有する化合物とを含有する分散体を安定に形成する方法としては、有機溶媒に溶解又は分散させた活性水素基を有する化合物と、前記反応可能な基を有する化合物とを水性相（水系媒体）に加えて、せん断力により分散させる方法等が挙げられる。他のトナー組成物（以下、トナー原料と呼ぶことがある）である着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、結着樹脂等は、水性相で分散体を形成する際に混合してもよいが、予めトナー原料を混合して、有機溶媒に溶解又は分散させた後、水性相に加えて分散させる事が好ましい。又本発明においては、トナー原料は、必ずしも、水性相でトナー母体粒子を形成する時に混合しておく必要はなく、トナー母体粒子を形成させた後、添加してもよい。例えば、着色剤を含まないトナー母体粒子を形成した後、公知の染着の方法で着色剤を添加する事もできる。

40

【0058】

前記したせん断力により分散させる方法（分散方法）は特に限定されないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の方法を適用する事がで

50

きる。分散体の粒径を2～20 μm にする為には高速せん断式が好ましい。高速せん断式の分散機を使用する場合、回転数は特に限定されないが通常、1,000～30,000 rpmであり、5,000～20,000 rpmが好ましい。分散時間は特に限定されないが、パッチ方式の場合は通常、0.1～5分である。分散時の温度(加圧下)は通常、0～150℃であり、40～98℃が好ましい。温度が0℃未満であるとトナー組成物粘度が高くなり分散困難となる事がある。

【0059】

水系媒体の使用量は、トナー組成物100重量部に対して、通常、50～2000重量部であり、100～1000重量部が好ましい。水系媒体の使用量が50重量部未満であると、トナー組成物の分散状態が悪くなる事がある。また、水系媒体の使用量が2000重量部を超えると、経済的でない。

10

【0060】

本発明において、水系媒体は必要に応じて、分散剤を含有することが好ましい。これにより、粒度分布を狭くすると共に、分散安定性を向上させることができる。

上記分散剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等の陰イオン性界面活性剤、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、イミダゾリン等のアミン塩型の陽イオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型の陽イオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン性界面活性剤、アラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ビス(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

20

【0061】

また、分散剤として、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いると、添加量を少なくすることができるため、好ましい。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イルグルタミン酸ジナトリウム、3-(ω -フルオロアルキル(炭素数6～11:以下炭素数6～11などの表記を、 $C_6 \sim C_{11}$ などと記載する)オキシ)-1-アルキル($C_3 \sim C_4$)スルホン酸ナトリウム、3-(ω -フルオロアルカノイル($C_6 \sim C_8$)-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($C_{11} \sim C_{20}$)カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸($C_7 \sim C_{13}$)及びその金属塩、パーフルオロアルキル($C_4 \sim C_{12}$)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($C_6 \sim C_{10}$)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($C_6 \sim C_{10}$)-N-エチルスルホンイルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル($C_6 \sim C_{16}$)エチルリン酸エステル等が挙げられる。市販品としては、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F100、F150(ネオス社製)等が挙げられる。

30

40

【0062】

また、フルオロアルキル基を有するカチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級又は3級アミン酸、パーフルオロアルキル($C_6 \sim C_{10}$)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族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等が挙げら

50

れる。市販品としては、サーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）等が挙げられる。

また、分散剤としては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等の水に難溶の無機粒子を用いることができる。

【0063】

さらに、分散剤としては、樹脂粒子を用いてもよい。樹脂粒子としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の酸類；アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の水酸基を有する（メタ）アクリル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等のビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルアルコールとカルボキシル基を有する化合物のエステル類；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及びこれらのメチロール化合物；アクリル酸塩化物、メタクリル酸塩化物等の酸塩化物類；ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子又はその複素環を有するもの；等の単独又は共重合体；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ノ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ノニルフェニルエステル等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等のセルロース類等が挙げられる。

【0064】

なお分散剤として、リン酸カルシウム等の酸又はアルカリに溶解可能な化合物を用いる場合は、例えば、リン酸カルシウムを塩酸等の酸を用いて溶解させた後、水洗する等の方法によって、トナーの母体粒子からリン酸カルシウムを除去する事ができる。その他に、酵素による分解等によっても除去する事ができる。

【0065】

分散剤を使用する場合には、トナーの母体粒子の表面に分散剤が残存する状態で、トナーとして、使用することもできるが、前記プレポリマーを伸長反応及び/又は架橋反応させた後に、洗浄除去する方がトナーの帯電性の面から好ましい。

【0066】

プレポリマーと活性水素基を有する化合物との伸長反応及び/又は架橋反応の反応時間は重合体が有する活性水素基と反応する事が可能な官能基と活性水素基の反応性により適宜選択されるが、通常、10分～40時間であり、2～24時間が好ましい。また、反応温度は、通常、0～150℃であり、40～98℃が好ましい。

【0067】

トナーの母体粒子の分散液から有機溶媒を除去する為には、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を蒸発除去する方法を用いる事ができる。また、トナーの母体粒子の分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の有機溶媒を除去してトナーの母体粒子を形成すると共に、分散剤を蒸発除去する事も可能である。乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等の加熱気体が挙げられ、特に使用される有機溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレードライヤー、ベルトドライヤー、ロータ

リーキルン等を用いる事により、短時間処理で目的品質を得ることができる。

【0068】

本発明において、トナー母体粒子の分散液の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級することにより、粒度分布を調整することができる。乾燥処理前に分級する方法としては、サイクロン、デカンター、遠心分離等が挙げられる。これにより、所望の粒度分布以外の微粒子を取り除くことができる。また、乾燥処理後にトナー母体粒子を分級してもよいが、乾燥処理前に分級する方が効率の面で好ましい。

本発明において、分散剤は、トナー母体粒子の分散液から除去することが好ましいが、分級と同時にを行うことが好ましい。

10

【0069】

本発明のトナーは、トナー母体粒子と、離型剤の粒子、帯電制御剤の粒子、流動化剤の粒子、着色剤の粒子等の異種粒子を混合することにより、製造する事ができる。このとき、得られた混合物に機械的衝撃力を与える事により、トナー母体粒子の表面に異種粒子を固定化、融合化させることができ、トナーの表面からの異種粒子の脱離を抑制することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法等が挙げられる。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢等が挙げられる。

20

なお、本発明においては、トナーの母体粒子をそのままトナーとして使用することもできる。

【0070】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合することにより、二成分系現像剤として、用いることができ、現像剤中のトナーの含有量は、磁性キャリア100重量部に対して、1～10重量部であることが好ましい。

磁性キャリアとしては、平均粒径20～200 μm の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉等の公知のものを使用することができ、表面に樹脂が被覆されていてもよい。

30

【0071】

被覆樹脂としては、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等のアミノ系樹脂；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、ポリビニルブチラル等ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂；ポリスチレン樹脂、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、ポリブチレンテレフタレート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；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単量体の共重合体、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非フッ化単量体とのターポリマー等のフッ素系樹脂；シリコン樹脂等が挙げられる。

40

【0072】

また、被覆樹脂中には必要に応じて導電粉等が含まれていてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられる。なお、導電粉の平均粒径は、1 μm 以下であることが好ましい。平均粒径が1 μm よりも大きくなると電気抵抗の制御が困難になる事がある。

また、本発明のトナーは、磁性キャリアを使用しない磁性一成分現像剤又は非磁性一成分現像剤として用いることができる。

【0073】

50

本発明のトナーは、一成分現像剤あるいは二成分現像剤のいずれで用いる場合においても、トナー容器に充填される。そしてトナーが充填されたトナー容器は、画像形成装置と別途に流通され、ユーザー等が画像形成装置に装着して画像形成に供される。

前記トナー充填の容器は、従来のボトル型あるいはカートリッジ型に限られない。

また、画像形成装置は電子写真法によって画像を形成するための装置であればよく、例えば複写機、プリンターが包含される。

【0074】

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。

10

【0075】

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。

20

【0076】

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)の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行な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。

30

【0077】

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。

【0078】

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ときは、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ときは直ちに、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。

40

【0079】

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

50

一用画像形成手段、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、及びシアンの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(1010)(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(1010)を一樣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。

【0080】

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(1049)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。

【0081】

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)へと送出され、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。

10

20

30

40

50

【0082】

[プロセスカートリッジ]

本発明のトナーを用いた現像剤は、例えば図3に示すようなプロセスカートリッジを備えた画像形成装置に使用することができる。

本発明においては、少なくとも像担持体と、該像担持体上に形成された静電画像を請求項1～8のいずれか1項に記載のトナーを用いて現像し、可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在に配設可能であることを特徴とする。

【0083】

図3に示すプロセスカートリッジは、感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段を備えている。動作を説明すると、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）又は印刷物（プリント）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【実施例】

【0084】

以下、実施例により、本発明をさらに説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、部、％は、特にことわりの無い限り、それぞれ、重量部、重量％を意味する。

【0085】

(製造例1)

有機微粒子の合成

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸のエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩エレミノールRS-30（三洋化成工業社製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110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、白色の乳濁液を得た。次に、系内の温度を75℃まで昇温し、5時間反応させた。更に1重量％過硫酸アンモニウム水溶液30部加え75℃で5時間熟成し、ビニル系樹脂（スチレン、メタクリル酸、アクリル酸ブチル及びメタクリル酸のエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液（樹脂粒子分散液）を得た。樹脂粒子分散液をLA-920で測定する事により得られる樹脂粒子の体積平均粒径は、105nmであった。樹脂粒子分散液の一部を乾燥して樹脂分を単離したところ、樹脂分のガラス転移温度は、59℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0086】

(製造例2)

水相作成

水990部、樹脂粒子分散液83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5重量％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部を混合攪拌する事により、乳白色の水系媒体を得た。

【0087】

(製造例3)

ポリエステル樹脂の合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229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529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド2部を

入れ、常圧で230℃で8時間反応し、更に10～15mmHgの減圧下に5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ180℃、常圧で2時間反応し[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25mg KOH/gであった。

【0088】

(製造例4)

中間体ポリエステルの合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、プロピレングリコール463部、テレフタル酸657部、無水トリメリット酸96部及びチタンテトラブトキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、更に10～15mmHgの減圧で5時間反応して[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、重量平均分子量28000、Tg36℃、酸価0.5mg KOH/g、水酸基価16.5mg KOH/gであった。

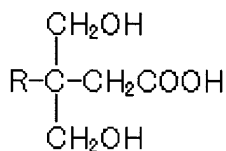
トナー作成に使用したジオール化合物(R基が直鎖アルキル基であるジオール化合物)について、下記表1にまとめた。なおR基は全て直鎖アルキル基(R=2はエチル基、R=4はn-ブチル基、R=10はn-デシル基、R=16はn-ヘキサデシル基)であった。

【0089】

【表1】

	ジオール化合物(1)	ジオール化合物(2)	ジオール化合物(3)	ジオール化合物(4)
R=	2	4	10	16
mw	162	190	274	358

構造式



【0090】

(製造例5)

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、ジオール化合物(1)を16部、酢酸エチル61部を入れジオール化合物(1)が完全に溶解した後、イソホロンジイソシアネート46部を加え80℃で5時間反応させイソシアネート化合物(1)を得た。

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]100部、酢酸エチル120部、イソシアネート化合物(1)38.6部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー1]を得た。

得られた[プレポリマー1]のイソシアネート重量%は、0.74%であった。

【0091】

(製造例6)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に表1に示すジオール化合物(2)を20部、酢酸エチル65部を入れ、ジオール化合物(2)が完全に溶解した後、イソホロンジイソシアネート46部を加え、80℃で5時間反応させてイソシアネート化合物(2)を得た。

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]100部、酢酸エチル120部、イソシアネート化合物(2)41.2部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー2]を得た。

得られた[プレポリマー2]のイソシアネート重量%は、0.74%であった。

【0092】

(製造例7)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に表1に示すジオール化合物(3)を27部、酢酸エチル72部を入れ、ジオール化合物(3)が完全に溶解した後、イソホロンジイソシアネート46部を加え80℃で5時間反応させ、イソシアネート化合物(3)を得た。

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]100部、酢酸エチル120部、イソシアネート化合物(3)45.6部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー3]を得た。

得られた[プレポリマー3]のイソシアネート重量%は、0.74%であった。

10

【0093】

(製造例8)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に表1に示すジオール化合物(4)を34部、酢酸エチル79部を入れ、ジオール化合物(4)が完全に溶解した後、イソホロンジイソシアネート46部を加え80℃で5時間反応させ、イソシアネート化合物(4)を得た。

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]100部、酢酸エチル120部、イソシアネート化合物(4)50部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー4]を得た。

得られた[プレポリマー4]のイソシアネート重量%は、0.74%であった。

20

【0094】

(製造例9)

中間体ポリエステルの合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、エチレングリコール428部、テレフタル酸745部、無水トリメリット酸109部及びチタンテトラブトキシド2部を入れ、常圧下230℃で8時間反応し、更に10～15mmHgの減圧下に5時間反応して、[中間体ポリエステル2]を得た。[中間体ポリエステル2]は、重量平均分子量31,000、Tg38℃、酸価0.5mg KOH/g、水酸基価15.8mg KOH/gであった。

【0095】

(製造例10)

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2]100部、酢酸エチル120部、イソシアネート化合物(1)37部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー5]を得た。

得られた[プレポリマー5]のイソシアネート重量%は、0.71%であった。

30

【0096】

(製造例11)

マスターバッチの製造

水1200部、カーボンブラック(Printex 35 [DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5]:デグカ社製)540部、[低分子ポリエステル1]1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して[マスターバッチ1]を得た。

40

【0097】

(製造例12)

油相の作成

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナウバワックス110部、CCA(サリチル酸金属錯体E-84:オリエント化学工業)22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合して、[原料溶解液1]を得た。

50

得られた[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用い、送液速度1Kg/h、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填し、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度(130℃、30分)は50%重量であった。

【0098】

〔実施例1〕

[顔料・WAX分散液1]749部、[プレポリマー1]115部、イソホロンジアミン1.6部を容器に入れ、TKホモキサー(特殊機化社製)の5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモキサーの回転数13,000rpmで20分間混合して[乳化スラリー1]を得た。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。[分散スラリー1]は、体積平均粒径5.3μm、個数平均粒径4.4μm(マルチサイザーIIIで測定)であった。

[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ホモキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後、濾過した。
- 2): 上記1)の濾過ケーキに蒸留水100部を加え、TKホモキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。
- 3): 上記2)で減圧濾過して得られた濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後、濾過した。
- 4): 上記3)で減圧濾過して得られた濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行って、[濾過ケーキ1]を得た。[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩ってトナー母体を得た。

得られたトナー母体100部に疎水性シリカR972(日本アエロジル社製)0.5部と、疎水化酸化チタンMT150AI(チタン工業社製)0.5部をヘンシェルミキサーにて混合してトナー1を得た。

【0099】

〔実施例2〕

実施例1において[プレポリマー1]を、[プレポリマー2]に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー2を得た。

【0100】

〔実施例3〕

実施例1において[プレポリマー1]を、[プレポリマー3]に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー3を得た。

【0101】

〔実施例4〕

実施例1において[プレポリマー1]を、[プレポリマー4]に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー4を得た。

【0102】

〔実施例5〕

実施例1において[プレポリマー1]を、[プレポリマー5]に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー5を得た。

【0103】

(製造例13)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中にプロピレングリコールに50部、テレフタル酸350部、無水トリメリット酸52部及びチタンテトラブトキシド2部を入れ、常圧下に230℃で8時間反応し、更に10~15mmHgの減圧下に5時間反応

して[中間体ポリエステル3]を得た。[中間体ポリエステル3]は、重量平均分子量8,200、Tg34℃、酸価0.5、水酸基価49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3]250部、イソホロンジイソシアネート52.3部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応して、[プレポリマー6]を得た。

得られた[プレポリマー6]のイソシアネート重量%は1.67%であった。

【0104】

〔比較例1〕

実施例1において[プレポリマー1]を、[プレポリマー6]に変更し、活性水素基を有する化合物であるイソホロンジアミンを3.7部に変更した以外は実施例1と同様にしてトナー6を得た。

【0105】

(評価方法)

・イソシアネート基の含有量

イソシアネート基の含有量は、JIS K1603に規定に従って測定した。

【0106】

・酸価

酸価は、JIS K0070に規定に従って測定した。但し、サンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン、THF等の溶媒を用いて求める。

【0107】

・水酸基価の測定方法

水酸基価の測定方法は、JIS K0070に規定に従って測定した。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等の溶媒を用いて求める。

【0108】

・トナーの粒径

トナーの粒径として、重量平均粒径(D_w)及び個数平均粒径(D_n)を用いる。

粒度測定器マルチサイザーIII(ベックマンコールター社製)を用いて、アパーチャー径100μmで測定し、解析ソフトとしてBeckman Coulter Multisizer 3 Ver.3.51を用いて解析する事により得られる。

以下に、具体的な測定方法を示す。ガラス製100mlビーカーに、界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩のネオゲンSC-A(第一工業製薬社製)の10重量%水溶液を0.5ml及びトナー0.5gを添加して、ミクロスパーテルでかき混ぜる。次に、イオン交換水80mlを添加した後、超音波分散器W-113MK-II(本多電子社製)で10分間分散させ、得られたトナー分散液をマルチサイザーIIIを用いて測定した。この時測定用溶液としては、アイソトンIII(ベックマンコールター社製)を用いた。なお、測定時には、マルチサイザーIIIが示す濃度が8±2%になるように、トナー分散液を滴下した。

チャンネルとしては、2.00μm以上2.52μm未満、2.52μm以上3.17μm未満、3.17μm以上4.00μm未満、4.00μm以上5.04μm未満、5.04μm以上6.35μm未満、6.35μm以上8.00μm未満、8.00μm以上10.08μm未満、10.08μm以上12.70μm未満、12.70μm以上16.00μm未満、16.00μm以上20.20μm未満、20.20μm以上25.40μm未満、25.40μm以上32.00μm未満及び32.00μm以上40.30μm未満の13チャンネルを使用し、粒径が2.00~40.30μmの粒子を対象とした。

【0109】

・分子量

分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)を用いて、以下の条件で測定した。

装置：GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム：KF801~807(ショウデックス社製)

温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

流速：1.0 ml/分

試料：0.05～0.6重量%の試料を0.1 ml 注入

以上の条件に設定して測定した樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用し、トナーの重量平均分子量などを算出した。

【0110】

・ガラス転移温度 T_g

ガラス転移温度 T_g は、TG-DSCシステムTAS-100（理学電機社製）を用いて測定した。

まず、試料約10 mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットに載せて電気炉中にセットする。次に室温から昇温速度10℃/分で150℃まで加熱した後、150℃で10分間放置し室温まで試料を冷却して10分間放置し、窒素雰囲気下に再度150℃まで昇温速度10℃/分で加熱する事によりDSCによる測定を行った。 T_g はTAS-100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。

【0111】

・耐熱保存性

トナーを50℃で8時間保管した後、42メッシュの篩で2分間篩い、金網上の残存率を測定する事により、耐熱保存性を評価した。なお、金網上の残存率が10%未満であるものを◎、10以上20%未満であるものを○、20%以上30%未満であるものを△、30%以上であるものを×として判定した。

【0112】

・定着性

imagio Neo 450（リコー社製）を用い、普通紙及び厚紙の転写紙タイプ6200（リコー社製）及び複写印刷用紙<135>（NBSリコー社製）にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行って、普通紙でオフセットの発生しない定着上限温度及び厚紙で定着下限温度を測定した。なお、定着下限温度とは、現像された画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロールの温度である。

【0113】

・帯電量

平均粒径が50 μm のシリコン樹脂被覆フェライトキャリア100部及びトナー4部をステンレス製ポットの内容積の3割まで入れ、100 rpmで15秒間及び10分間攪拌した後の帯電量（帯電量1及び2）を、ブローオフ法により求めた。

【0114】

・クリーニング性、異常画像

作製したトナー5部と上記記載のキャリア95部とをブレンダーで10分間混合し、現像剤を作製した。

クリーニング性はこの現像剤を市販カラー複写機（PRETER 550；リコー社製）に入れ、画像占有率5%の印字率でリコー社製6000ペーパーを用いて3万枚ランニングした後に、全面4色重ねフルカラーベタ画像を10枚連続出力させ、10枚目に現像中に停止させ、感光体上のクリーニングブレード以降のトナーをテープ転写し、テープの汚れ度合いを4段階の段階見本と比較して評価した。

◎：すり抜けのトナーが無い、またはあっても下記「○レベル」のようにテープ転写し、白紙に貼ることにより、テープの汚れ度合いを肉眼で判別する方法では観測できない。実使用可能。

○：スジの発生は無いが、すり抜けるトナーの発生が感光体上に上記の方法で認められるが、実使用は可能なレベル。

△：幅1 mm以下のスジがA4横サイズの画像上に1～10本発生。実使用不可。

×：全面スジ発生。実使用不可。

10

20

30

40

50

【0115】

また異常画像はクリーニング性評価と同様に10万枚後のランニングの後に30℃、湿度90%の環境下で細線評価用画像を出力させ、細線の再現度合いを以下に記載のランク付けによって感光体上の無機微粒子によるフィルミングを判断した。4段階評価でランクの数字が多いほど優秀である。

- ・細線同士が重なっており、分離識別できず・・・・・・・・・ランク1
- ・細線同士が重なっているが、分離識別できる・・・・・・・・・ランク2
- ・細線同士が分離識別できるが線のにじみ、ボケが見られる・・・・・・・・・ランク3
- ・細線同士が分離識別でき、線のにじみ、ボケがまったく見られず・・・・・・・・・ランク4

【0116】

(評価結果)

作成したトナー評価結果を表2に示す。

【0117】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
体積平均粒子径	5.3	5.3	5.6	5.1	5.4	5.3
個数平均粒子径	4.5	4.6	4.8	4.5	4.6	4.6
Dv/Dn	1.18	1.15	1.17	1.13	1.17	1.15
Tg(℃)	45.1	45.2	45.1	45.3	45.3	45.2
耐熱保存性	◎	◎	◎	◎	◎	○
定着下限(℃)	135	135	130	135	135	155
定着上限(℃)	205	200	200	205	205	190
帯電15秒(-μC/g)	33.2	33.8	34.1	34.5	31.9	35.4
帯電10分(-μC/g)	27.8	27.6	27.6	26.5	27.2	28.1
クリーニング性	○	○	○	○	○	△
異常画像	ランク4	ランク4	ランク4	ランク4	ランク4	ランク1

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す要部概略構成断面図である。

【図2】図1の画像形成装置の部分拡大図である。

【図3】本発明のプロセカートリッジの一例を示す概略構成断面図である。

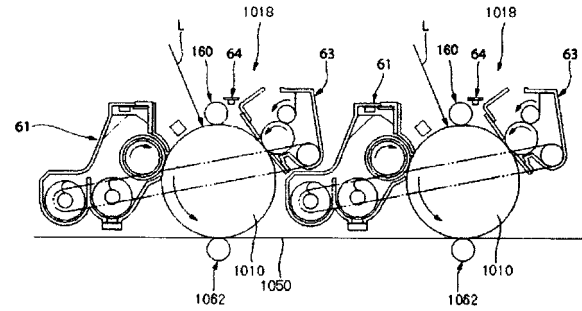
【符号の説明】

【0119】

- 1 感光体（感光体ドラム）
- 2 帯電器
- 4 現像手段
- 7 クリーニング部材（クリーニング手段）
- 61 現像装置
- 63 クリーニング装置
- 64 除電器
- 120 タンデム型現像器
- 130 原稿台
- 142 給紙ローラ
- 143 ペーパーバンク
- 144 給紙カセット
- 145 分離ローラ
- 146 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)	
1 0 1 0	静電潜像担持体	
1 0 1 0 K	ブラック用静電潜像担持体	
1 0 1 0 Y	イエロー用静電潜像担持体	10
1 0 1 0 M	マゼンタ用静電潜像担持体	
1 0 1 0 C	シアン用静電潜像担持体	
1 0 1 4	支持ローラ	
1 0 1 5	支持ローラ	
1 0 1 6	支持ローラ	
1 0 1 7	中間転写クリーニング装置	
1 0 1 8	画像形成手段	
1 0 2 1	露光装置	
1 0 2 2	二次転写装置	
1 0 2 3	ローラ	20
1 0 2 4	二次転写ベルト	
1 0 2 5	定着装置	
1 0 2 6	定着ベルト	
1 0 2 7	加圧ローラ	
1 0 2 8	シート反転装置	
1 0 3 2	コンタクトガラス	
1 0 3 3	第 1 走行体	
1 0 3 4	第 2 走行体	
1 0 3 5	結像レンズ	
1 0 3 6	読取りセンサ	30
1 0 4 9	レジストローラ	
1 0 5 0	中間転写体	
1 0 5 3	手差し給紙路	
1 0 5 4	手差しトレイ	
1 0 5 5	切換爪	
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	
1 0 6 2	転写帯電器	

【図 2】



【 図 3 】

