(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6642005号
(P6642005)
(45)発行日　令和2年2月5日(2020.2.5)　(24)登録日　令和2年1月8日(2020.1.8)

(51)Int.Cl.			F I		
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331
C08G	63/12	(2006.01)	C08G	63/12	
C08G	63/91	(2006.01)	C08G	63/91	

請求項の数 4　(全 48 頁)

(21)出願番号　特願2015-561238(P2015-561238)
(86)(22)出願日　平成27年1月6日(2015.1.6)
(86)国際出願番号　PCT/JP2015/050110
(87)国際公開番号　WO2015/118893
(87)国際公開日　平成27年8月13日(2015.8.13)
審査請求日　平成29年3月8日(2017.3.8)
(31)優先権主張番号　特願2014-19432(P2014-19432)
(32)優先日　平成26年2月4日(2014.2.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　永田　幸介
日本国　１４３－８５５５　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　中山　慎也
日本国　１４３－８５５５　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　杉本　強
日本国　１４３－８５５５　東京都大田区
中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナー、現像剤、及び画像形成装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
トナー用ポリエステル樹脂、及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）不溶分を含有するトナーであって、
前記トナー用ポリエステル樹脂が、トリメチロールプロパンを含むアルコールに由来する単位と、カルボン酸に由来する単位とを有し、下記式（１－１）、下記式（２）、及び下記式（３）を満たし（ただし、前記式（１－１）中の「３価以上の脂肪族アルコール」は、前記トリメチロールプロパンを意味し、「量」は、前記アルコールに由来する単位に対する前記トリメチロールプロパンに由来する単位のモル％である。）、
【数１】

$$800 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}\,(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数}) \times (\text{3価以上の脂肪族アルコール量})} \leqq 2000 \quad \cdots\text{式}(1-1)$$

８，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２０，０００・・・式（２）
２≦（トリメチロールプロパン量）≦４・・・式（３）
前記テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）不溶分が、ポリオールに由来する単位と、架橋成分に由来する単位と、ウレタン結合及びウレア結合の少なくともいずれかとを有する第２のポリエステル樹脂を含有し、
前記ポリオールに由来する単位が、炭素数３～１０の脂肪族ジオールに由来する単位を前記ポリオールに由来する単位に対して５０ｍｏｌ％以上含有し、
前記架橋成分に由来する単位が、３価の脂肪族アルコールに由来する単位を含有する

ことを特徴とするトナー。
【請求項２】
示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の昇温１回目のガラス転移温度〔Ｔｇ１ｓｔ（トナー）〕が、２０℃以上５０℃以下である請求項１に記載のトナー。
【請求項３】
請求項１から２のいずれかに記載のトナーと、キャリアとを含有することを特徴とする現像剤。
【請求項４】
静電潜像担持体と、
前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、
前記トナーが、請求項１から２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。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、トナー用ポリエステル樹脂、トナー、現像剤、及び画像形成装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、トナーには、出力画像の高品質化のための小粒径化、及び耐高温オフセット性、省エネルギー化のための低温定着性、並びに製造後の保管時や運搬時における高温高湿に耐えうる耐熱保存性が要求されている。特に、定着時における消費電力は画像形成工程における消費電力の多くを占めるため、低温定着性の向上は非常に重要である。
【０００３】
従来、混練粉砕法で作製されたトナーが使用されてきた。混練粉砕法で作製されたトナーは、小粒径化が困難であると共に、その形状が不定形かつ粒径分布がブロードであることから出力画像の品質が十分ではないこと、定着エネルギーが高いことなどの問題点があった。また、定着性向上のためにワックス（離型剤）を添加している場合、混練粉砕法で作製されたトナーは、粉砕の際にワックスの界面で割れるために、ワックスがトナー表面に多く存在してしまう。そのため、離型効果が出る一方で、キャリア、感光体及びブレードへのトナーの付着（フィルミング）が起こりやすくなり、全体的な性能としては、満足のいくものではないとう問題点があった。
【０００４】
そこで、混練粉砕法による上述の問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。前記重合法で製造されたトナーは、小粒径化が容易であり、粒度分布も粉砕法で製造されたトナーの粒度分布に比べてシャープであり、更に、離型剤の内包化も可能である。前記重合法によるトナーの製造技術としては、低温定着性の改良及び耐高温オフセット性の改良を目的として、トナーバインダーとして、ウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からトナーを製造する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【０００５】
また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性及び転写性に優れると共に、耐熱保存性、低温定着性及び耐高温オフセット性のいずれにも優れたトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献２及び３参照）。
【０００６】
また、安定した分子量分布のトナーバインダーを製造し、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立させるための、熟成工程を有するトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献４及び５参照）。
【０００７】

しかし、これらの提案の技術は、近年要求される高いレベルの低温定着性を満足するものでない。

【０００８】

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

【０００９】

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

【００１０】

これらの提案の技術は、結晶性ポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル樹脂に比べて急速に溶融するため低温定着化を成し得る。しかし、低温定着性と耐熱保存性との両立は可能であるが、高速機の場合においては、現像器内でトナーにかかるストレスがより大きくなり、トナー凝集体の発生、クリーニングドクター詰まりにより、出力されたトナー画像面におけるトナーの白抜け（転写白抜け）の問題が発生する。さらに、結晶性ポリエステル樹脂を含むトナーの場合、高温高湿環境においてトナーの凝集体が発生する問題もある。

【００１１】

更に、近年は、更なる高品質化の要求から、画像光沢の優れたトナーが求められている。

【００１２】

したがって、低温定着性、及び耐高温高湿保存性を同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、更にトナー画像の耐ブロッキング性、及び画像光沢が優れるトナーが得られるトナー用ポリエステル樹脂の提供が求められているのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１３】

【特許文献１】特開平１１－１３３６６５号公報
【特許文献２】特開２００２－２８７４００号公報
【特許文献３】特開２００２－３５１１４３号公報
【特許文献４】特許第２５７９１５０号公報
【特許文献５】特開２００１－１５８８１９号公報
【特許文献６】特開２００４－４６０９５号公報
【特許文献７】特開２００７－２７１７８９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、更にトナー画像の耐ブロッキング性、及び画像光沢が優れるトナーが得られるトナー用ポリエステル樹脂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】

【００１５】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、

アルコール成分に由来する骨格とカルボン酸成分に由来する骨格とを有し、

前記アルコール成分が、３価以上の脂肪族アルコールを含有し、

下記式（１）～（３）を満たすことを特徴とする。

【数１】

$$500 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数}) \times (\text{3価以上の脂肪族アルコール量})} \leqq 4000 \quad \cdots\text{式(1)}$$

４，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２５，０００・・・式（２）

０．５≦（３価以上の脂肪族アルコール量）≦６．５・・・式（３）

ただし、前記式（１）及び式（３）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量とは、前記アルコール成分に対する前記３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、更にトナー画像の耐ブロッキング性、及び画像光沢が優れるトナーが得られるトナー用ポリエステル樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】図１は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図２】図２は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

【図３】図３は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

【図４】図４は、図３の部分拡大図である。

【図５】図５は、プロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

（トナー用ポリエステル樹脂）

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、アルコール成分に由来する骨格とカルボン酸成分に由来する骨格とを有する。

前記アルコール成分は、３価以上の脂肪族アルコールを含有する。

前記トナー用ポリエステル樹脂は、下記式（１）～（３）を満たす。

【数２】

$$500 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数}) \times (\text{3価以上の脂肪族アルコール量})} \leqq 4000 \quad \cdots\text{式(1)}$$

４，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２５，０００・・・式（２）

０．５≦（３価以上の脂肪族アルコール量）≦６．５・・・式（３）

ただし、前記式（１）及び式（３）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量（以下、「分岐成分量」ということがある。）とは、前記アルコール成分に対する前記３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

【００１９】

ここで、前記３価以上の脂肪族アルコールが前記アルコール成分において２種以上の場合、前記「３価以上の脂肪族アルコールの価数」は、３価以上の脂肪族アルコールのモル分率から求められる平均価数である。例えば、前記３価以上の脂肪族アルコールにおいて、３価の脂肪族アルコールと、４価の脂肪族アルコールとが、各５０モル％含まれる場合、前記「３価以上の脂肪族アルコールの価数」は、３×０．５＋４×０．５＝３．５となる。また、例えば、前記３価以上の脂肪族アルコールにおいて、３価の脂肪族アルコールが６０モル％、及び６価の脂肪族アルコールが４０モル％含まれる場合、前記「３価以上の脂肪族アルコールの価数」は、３×０．６＋６×０．４＝４．２となる。

【００２０】

前記トナー用ポリエステル樹脂が、前記式（１）～（３）を満たしていることにより、トナーにおいて、低温定着性、耐ストレス性、及びトナー画像の耐ブロッキング性を向上させることができる。

【００２１】

前記式（１）の下記部分は、ポリエステル樹脂の分岐間の平均距離（以下、「分岐間距

離」ということがある。）を表している。

【数３】

$$\frac{\text{重量平均分子量}(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数})\times(\text{3価以上の脂肪族アルコール量})}$$

【００２２】

前記トナー用ポリエステル樹脂は、前記式（１）を満たし、下記式（１－１）を満たすことが好ましい。

【数４】

$$800 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数})\times(\text{3価以上の脂肪族アルコール量})} \leqq 2000 \quad \cdots\text{式}(1-1)$$

ただし、前記式（１－１）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量とは、前記アルコール成分に対する３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

【００２３】

前記分岐間距離が、４，０００を超えると、溶融粘性がほとんど下がらず、低温定着性に対して不利になる。前記分岐間距離が、５００未満であると、分岐間の距離が短くなることにより分子サイズが小さくなるため、トナーの耐ストレス性が低下する。また、高温状態から冷却された際に分子の絡み合いの開始が遅れ、出力したトナー画像の耐ブロッキング性が低下する。

【００２４】

分岐構造を有するポリエステル樹脂は、ガラス転移温度を維持したまま高温域における溶融粘性を下げることが可能となるため、低温定着性、及び耐熱保存性を向上させることが可能となる。一方で、内部に分岐成分量を増やすことにより緻密な３次元構造部分を有するため、大きなストレスがかかった場合でも変形が抑制されるため、トナーの耐ストレス性に優れるものと考えられる。

【００２５】

前記トナー用ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、前記式（２）を満たし、下記（２－１）を満たすことが好ましい。

８，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２０，０００・・・式（２－１）

前記トナー用ポリエステル樹脂の重量平均分子量が、４，０００未満であると、トナーの耐高温高湿保存性、及びトナーの耐ストレス性が悪化し、３０，０００を超えると、溶融粘性が高くなりすぎるため、トナーの低温定着性が発現できない。

【００２６】

前記トナー用ポリエステル樹脂は、前記式（３）を満たし、下記式（３－１）を満たすことが好ましい。

２．０≦（３価以上の脂肪族アルコール量）≦４．０・・・式（３－１）

ただし、前記式（３－１）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量は、アルコール成分に対する３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

前記「３価以上の脂肪族アルコール量」（分岐成分量）が、０．５ｍｏｌ％未満であると、トナーの耐高温高湿保存性、及び耐フィルミング性が劣り、６．５ｍｏｌ％を超えると、画像光沢、及び低温定着性が劣る。

【００２７】

前記トナー用ポリエステル樹脂の製造方法としては、３価以上の脂肪族アルコールを含有するアルコール成分と、カルボン酸成分とを反応させる方法が好ましい。そうすることで、分岐構造を有するポリエステル樹脂を形成できる。

【００２８】

前記トナー用ポリエステル樹脂のガラス転移温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３０℃～８０℃が好ましく、４０℃～７０℃がより好ましい。前記ガラス転移温度が、３０℃未満であると、トナーの保存安定性が低下し、トナー同士の凝集が発生してしまうことがあり、８０℃を超えると、ポリエステル樹脂の溶

融粘性が上昇するため、十分な低温定着性を発現できないことがある。

【００２９】

＜アルコール成分＞

前記アルコール成分としては、例えば、２価のアルコール、３価以上のアルコールなどが挙げられる。

前記アルコール成分は、３価以上の脂肪族アルコールを含有する。

【００３０】

前記２価のアルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール、オキシアルキレン基を有するジオール、脂環式ジオール、脂環式ジオールに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、ブチレンオキシド等）を付加したもの、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

【００３１】

前記脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオールなどが挙げられる。

前記オキシアルキレン基を有するジオールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

前記脂環式ジオールとしては、例えば、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなどが挙げられる。

前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳなどが挙げられる。

前記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものなどが挙げられる。

【００３２】

前記３価以上のアルコールとしては、例えば、前記３価以上の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

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

【００３３】

前記３価以上の脂肪族アルコールとしては、３価～４価の脂肪族アルコールが好ましい。

【００３４】

＜カルボン酸成分＞

前記カルボン酸成分としては、例えば、２価のカルボン酸、３価以上のカルボン酸などが挙げられる。また、これらの無水物を用いてもよいし、低級（炭素数１～３）アルキルエステル化物を用いてもよいし、ハロゲン化物を用いてもよい。

【００３５】

前記２価のカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

【００３６】

前記脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

【００３７】
前記３価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。
【００３８】
これらのカルボン酸成分は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００３９】
（トナー）
本発明のトナーは、本発明の前記トナー用ポリエステル樹脂（以下、「第１のポリエステル樹脂」と称することがある。）を少なくとも含有し、好ましくは、第２のポリエステル樹脂を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。
【００４０】
前記トナーの示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の昇温１回目のガラス転移温度〔Ｔｇ１ｓｔ（トナー）〕としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、２０℃以上５０℃以下が好ましい。
【００４１】
前記トナーの示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の昇温２回目のガラス転移温度〔Ｔｇ２ｎｄ（トナー）〕としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、５℃以上３５℃以下が好ましい。
【００４２】
従来のトナーであると、Ｔｇが５０℃以下程度になると、夏場や熱帯地方を想定したトナーの輸送時、及び保管環境での温度変化によりトナーの凝集が発生しやすくなる。その結果、トナーボトル中での固化、及び現像機内でのトナーの固着が発生する。また、トナーボトル内でのトナー詰りによる補給不良、及び現像機内でのトナー固着による画像異常が発生しやすくなる。
【００４３】
本発明の前記トナーは、従来のトナーよりＴｇが低い場合でも、トナー中の低Ｔｇ成分である前記第２のポリエステル樹脂が非線状であると、本発明の前記トナーは、耐熱保存性を保持することができる。特に、前記第２のポリエステル樹脂が凝集力の高いウレタン結合又はウレア結合を有する場合には、耐熱保存性を保持する効果がより顕著になる。
【００４４】
前記〔Ｔｇ１ｓｔ（トナー）〕が、２０℃未満であると、耐熱保存性の低下、現像機内でのブロッキング、及び感光体へのフィルミングが発生することがあり、５０℃を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。
【００４５】
前記トナーは、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）不溶分を含有することが好ましい。
前記ＴＨＦ不溶分は、前記第２のポリエステル樹脂を含有することが好ましい。
なお、前記第２のポリエステル樹脂は、前記トナー用ポリエステル樹脂（第１のポリエステル樹脂）とは異なる樹脂である。
【００４６】
前記第１のポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、４０質量部～７０質量部が好ましく、４５質量部～６５質量部がより好ましい。前記含有量が、４０量部未満であると、耐熱保存性、及び耐ストレス性が悪化することがあり、７０質量部を超えると、低温定着性が劣ることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、低温定着性、耐熱保存性、及び耐ストレス性の向上の点で有利である。
【００４７】
＜第２のポリエステル樹脂＞
前記第２のポリエステル樹脂としては、前記トナー用ポリエステル樹脂とは異なる樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【００４８】
前記第２のポリエステル樹脂は、例えば、その構成成分として、ジオール成分と、ジカルボン酸成分とを含有し、好ましくは架橋成分を含有する。
【００４９】
前記第２のポリエステル樹脂の構成成分は、ジオール成分及び架橋成分を含有することが好ましい。
前記ジオール成分は、炭素数３～１０の脂肪族ジオールを５０ｍｏｌ％以上含有することが好ましい。
前記架橋成分は、３価以上のカルボン酸及び３価以上のアルコールの少なくともいずれかを含有することが好ましく、３価以上のアルコールを含有することがより好ましく、３価以上の脂肪族アルコールを含有することが特に好ましい。
【００５０】
前記第２のポリエステル樹脂は、紙などの記録媒体への接着性がより優れる点から、ウレタン結合及びウレア結合の少なくともいずれかを有することが好ましく、ウレタン結合及びウレア結合を有することがより好ましい。また、前記第２のポリエステル樹脂が、ウレタン結合及びウレア結合のいずれかを有することにより、ウレタン結合又はウレア結合が擬似分岐点のような挙動を示し、前記第２のポリエステル樹脂のゴム的性質が強くなり、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性がより優れる。
【００５１】
－反応性前駆体－
前記第２のポリエステル樹脂は、反応性前駆体と硬化剤との反応により得られることが好ましい。
前記反応性前駆体としては、前記硬化剤と反応可能な基を有するポリエステル樹脂（以下、「プレポリマー」と称することがある。）であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記プレポリマーにおける前記硬化剤と反応可能な基としては、例えば、活性水素基と反応可能な基などが挙げられる。前記活性水素基と反応可能な基としては、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基などが挙げられる。これらの中でも、前記第２のポリエステル樹脂にウレタン結合又はウレア結合を導入可能な点で、イソシアネート基が好ましい。
【００５２】
前記プレポリマーは、非線状であることが好ましい。前記非線状とは、３価以上のアルコール及び３価以上のカルボン酸の少なくともいずれかによって付与される分岐構造を有することを意味する。
【００５３】
前記プレポリマーとしては、イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂が好ましい。
【００５４】
－－イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂－－
前記イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基を有するポリエステル樹脂とポリイソシアネートとの反応生成物などが挙げられる。前記活性水素基を有するポリエステル樹脂は、例えば、ジオール成分と、ジカルボン酸成分と、３価以上のアルコール及び３価以上のカルボン酸の少なくともいずれかとを重縮合することにより得られる。前記３価以上のアルコール及び前記３価以上のカルボン酸は、前記イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂に分岐構造を付与する。
【００５５】
－－－ジオール成分－－－
前記ジオール成分としては、例えば、脂肪族ジオール、オキシアルキレン基を有するジオール、脂環式ジオール、脂環式ジオールに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、ブチレンオキシド等）を付加したもの、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

【００５６】

前記脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオールなどが挙げられる。

前記オキシアルキレン基を有するジオールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

前記脂環式ジオールとしては、例えば、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなどが挙げられる。

前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳなどが挙げられる。

前記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものなどが挙げられる。

【００５７】

－－－ジカルボン酸成分－－－

前記ジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、これらの無水物を用いてもよいし、低級（炭素数１～３）アルキルエステル化物を用いてもよいし、ハロゲン化物を用いてもよい。

【００５８】

前記脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

【００５９】

－－－３価以上のアルコール－－－

前記３価以上のアルコールとしては、例えば、前記３価以上の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

また、前記３価以上のアルコールとしては、例えば、３価～４価のアルコールなどが挙げられる。

【００６０】

前記３価以上の脂肪族アルコールとしては、３価～４価の脂肪族アルコールが、低温定着性、耐高温高湿保存性、及び耐ストレス性を向上させる点で好ましい。

前記３価～４価の脂肪族アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【００６１】

－－－３価以上のカルボン酸－－－

前記３価以上のカルボン酸としては、例えば、３価～４価のカルボン酸などが挙げられる。前記３価～４価のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【００６２】

前記第２のポリエステル樹脂が、構成成分として、前記３価以上のカルボン酸、又は前記３価以上のアルコールを含むことで、ゴム弾性を発現し、耐ブロッキング性がより優れる。更には定着温度領域での樹脂の高い熱変形性を有しながら、ゴム弾性を発現するこ

とができ、トナーの低温定着性、耐ブロッキング性がより優れる。
【００６３】
また、前記３価～４価のカルボン酸、又は前記３価～４価のアルコールの中でも、前記３価～４価の脂肪族アルコールが、低温定着性がより優れる点で好ましい。
【００６４】
－－－ポリイソシアネート－－－
前記ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジイソシアネート、３価以上のイソシアネートなどが挙げられる。
【００６５】
前記ジイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたものなどが挙げられる。
【００６６】
前記脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトカプロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネートなどが挙げられる。
【００６７】
前記脂環式ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。
【００６８】
前記芳香族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルメタン、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’－ジイソシアナトジフェニル、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルジフェニル、４，４’－ジイソシアナト－３－メチルジフェニルメタン、４，４’－ジイソシアナト－ジフェニルエーテルなどが挙げられる。
【００６９】
前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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が挙げられる。
【００７０】
前記イソシアヌレート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリス（イソシアナトアルキル）イソシアヌレート、トリス（イソシアナトシクロアルキル）イソシアヌレートなどが挙げられる。
【００７１】
これらのポリイソシアネートは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００７２】
－硬化剤－
前記硬化剤としては、前記プレポリマーと反応するものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物などが挙げられる。
【００７３】
－－活性水素基含有化合物－－
前記活性水素基含有化合物における活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられる。これらは、１種単独

で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００７４】
前記活性水素基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ウレア結合を形成可能な点で、アミン類が好ましい。
【００７５】
前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン、３価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、これらのアミノ基をブロックしたものなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００７６】
これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の３価以上のアミンとの混合物が好ましい。
前記ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンなどが挙げられる。前記芳香族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。前記脂環式ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。前記脂肪族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。
前記３価以上のアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。
前記アミノアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。
前記アミノメルカプタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。
前記アミノ酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。
前記アミノ基をブロックしたものとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。
【００７７】
前記第２のポリエステル樹脂の分子構造は、溶液又は固体によるＮＭＲ測定の他、Ｘ線回折、ＧＣ／ＭＳ、ＬＣ／ＭＳ、ＩＲ測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、９６５±１０ｃｍ$^{-1}$及び９９０±１０ｃｍ$^{-1}$にオレフィンのδＣＨ（面外変角振動）に基づく吸収を有しないものを前記第２のポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。
【００７８】
前記第２のポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、５質量部～２５質量部が好ましく、１０質量部～２０質量部がより好ましい。前記含有量が、５質量部未満であると、低温定着性、及び耐高温オフセット性が悪化することがあり、２５質量部を超えると、耐熱保存性の悪化、及び定着後に得られる画像の光沢度が低下することがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、低温定着性、耐高温オフセット性、及び耐ブロッキング性の全てに優れる点で有利である。
【００７９】
＜その他の成分＞

前記その他の成分としては、例えば、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などが挙げられる。

【００８０】

＜＜結晶性ポリエステル樹脂＞＞

前記結晶性ポリエステル樹脂は、高い結晶性をもつために、定着開始温度付近において急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。このような特性を有する前記結晶性ポリエステル樹脂を前記第１のポリエステル樹脂と共に用いることで、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、溶融開始温度では前記結晶性ポリエステル樹脂の融解による急激な粘度低下（シャープメルト性）を起こす。融解による急激な粘度低下に伴い前記第１のポリエステル樹脂と相溶し、共に急激に粘度低下することで定着する。このことから、良好な耐熱保存性と低温定着性とを兼ね備えたトナーが得られる。また、離型幅（定着下限温度と耐高温オフセット発生温度との差）についても、良好な結果を示す。

【００８１】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られる。

【００８２】

なお、本発明において結晶性ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られるものを指す。ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、前記プレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び／又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂には属さない。また、前記結晶性ポリエステル樹脂は、前記第１のポリエステル樹脂、前記第２のポリエステル樹脂とは異なる樹脂である。

【００８３】

－多価アルコール－

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

【００８４】

前記ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオールなどが挙げられる。前記飽和脂肪族ジオールとしては、直鎖飽和脂肪族ジオール、分岐飽和脂肪族ジオールが挙げられるが、これらの中でも、直鎖飽和脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が２以上１２以下の直鎖飽和脂肪族ジオールがより好ましい。前記飽和脂肪族ジオールが分岐型であると、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が低下してしまうことがある。また、前記飽和脂肪族ジオールの炭素数が１２を超えると、実用上の材料の入手が困難となる。炭素数としては１２以下であることがより好ましい。

【００８５】

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

【００８６】

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

これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００８７】

－多価カルボン酸－

前記多価カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２価のカルボン酸、３価以上のカルボン酸が挙げられる。

【００８８】

前記２価のカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，９－ノナンジカルボン酸、１，１０－デカンジカルボン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸、１，１４－テトラデカンジカルボン酸、１，１８－オクタデカンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン－２，６－ジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸等の芳香族ジカルボン酸；などが挙げられ、更に、これらの無水物やこれらの低級（炭素数１～３）アルキルエステルも挙げられる。

【００８９】

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

【００９０】

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

これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００９１】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数４以上１２以下の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸と、炭素数２以上１２以下の直鎖飽和脂肪族ジオールとから構成されることが好ましい。

即ち、前記結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数４以上１２以下の飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、炭素数２以上１２以下の飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有することが好ましい。そうすることにより、結晶性が高く、シャープメルト性に優れることから、優れた低温定着性を発揮できる点で好ましい。

【００９２】

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

【００９３】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、かつ分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が低下する。この観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分が、ＧＰＣ測定において、重量平均分子量（Ｍｗ）２，０００～３０，０００、数平均分子量（Ｍｎ）５，０００～１０，０００、Ｍｗ／Ｍｎ１．０～１０であることが好ましい。分子量が２，０００以下である場合、残留オリゴマーにより耐熱保存性、高温高湿保存性が不十分となり、分子量が３，０００以上である場合低温定着性が損なわれる場合がある。

【００９４】

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

【００９５】

前記結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜

選択することができるが、所望の低温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには、０ｍｇＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、５ｍｇＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。

【００９６】

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

【００９７】

前記結晶性ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、３質量部～２０質量部が好ましく、５質量部～１５質量部がより好ましい。前記含有量が、３質量部未満であると、結晶性ポリエステル樹脂によるシャープメルト化が不十分なため低温定着性に劣ることがあり、２０質量部を超えると、耐熱保存性が低下すること、及び画像のかぶりが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、高画質、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【００９８】

＜＜離型剤＞＞

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

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

【００９９】

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

【０１００】

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

【０１０１】

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

【０１０２】

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、６０℃以上８０℃以下が好ましい。前記融点が、６０℃未満であると、低温で離型剤が溶融しやすくなり、耐熱保存性が劣る場合がある。前記融点が、８０℃を超えると、樹脂が溶融して定着温度領域にある場合でも、離型剤が充分溶融せずに定着オフセットを生じ、画像の欠損を生じる場合がある。

【０１０３】

前記離型剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、２質量部～１０質量部が好ましく、３質量部～８質量部がより好ましい。前記含有量が、２質量部未満であると、定着時の耐高温オフセ

ット性、及び低温定着性に劣ることがあり、１０質量部を超えると、耐熱保存性が低下すること、及び画像のかぶりなどが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、高画質化、及び定着安定性を向上させる点で有利である。

【０１０４】

＜＜着色剤＞＞

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、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、ブリリアントカーンミンＢＳ、パーマネントレッド（Ｆ２Ｒ、Ｆ４Ｒ、ＦＲＬ、ＦＲＬＬ、Ｆ４ＲＨ）、ファストスカーレットＶＤ、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ＧＸ、パーマネントレッドＦ５Ｒ、ブリリアントカーミン６Ｂ、ピグメントスカーレット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、ボンマルーンメジアム、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、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンＢ、ナフトールグリーンＢ、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトポンなどが挙げられる。

【０１０５】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練される樹脂としては、例えば、前記第１の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等のスチレン又はその置換体の重合体；スチレン－ｐ－クロロスチレン共重合体、スチレン－プロピレン共重合体、スチレン－ビニルトルエン共重合体、スチレン－ビニルナフタリン共重合体、スチレン－アクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリル酸エチル共重合体、スチレン－アクリル酸ブチル共重合体、スチレン－アクリル酸オクチル共重合体、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－メタクリル酸エチル共重合体、スチレン－メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン－α－クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ビニルメチルケトン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－アクリロニトリル－インデン共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる

。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【０１０６】
前記マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合し、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには３本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。
【０１０７】
前記着色剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、１質量部～１５質量部が好ましく、３質量部～１０質量部がより好ましい。
【０１０８】
＜＜帯電制御剤＞＞
前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、４級アンモニウム塩（フッ素変性４級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン０３、第四級アンモニウム塩のボントロンＰ－５１、含金属アゾ染料のボントロンＳ－３４、オキシナフトエ酸系金属錯体のＥ－８２、サリチル酸系金属錯体のＥ－８４、フェノール系縮合物のＥ－８９（以上、オリエント化学工業株式会社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のＴＰ－３０２、ＴＰ－４１５（以上、保土谷化学工業株式会社製）、ＬＲＡ－９０１、ホウ素錯体であるＬＲ－１４７（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物などが挙げられる。
【０１０９】
前記帯電制御剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、０．１質量部～１０質量部が好ましく、０．２質量部～５質量部がより好ましい。前記含有量が、１０質量部を超えると、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とがある。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えてもよいし、トナー表面にトナー粒子作製後固定化させてもよい。
【０１１０】
＜＜外添剤＞＞
前記外添剤としては酸化物微粒子の他に、無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、疎水化処理された一次粒子の平均粒径は１ｎｍ～１００ｎｍが好ましく、５ｎｍ～７０ｎｍの無機微粒子がより好ましい。
【０１１１】
また、疎水化処理された一次粒子の平均粒径が２０ｎｍ以下の無機微粒子を少なくとも１種類以上含み、かつ３０ｎｍ以上の無機微粒子を少なくとも１種類含むことが好ましい。
また、ＢＥＴ法による比表面積は、２０m^2／ｇ～５００m^2／ｇであることが好ましい。
【０１１２】
前記外添剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば

、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（例えばチタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマーなどが挙げられる。

【０１１３】

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

【０１１４】

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

【０１１５】

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

【０１１６】

前記シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、α－メチルスチレン変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

【０１１７】

前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、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、窒化ケイ素などが挙げられる。これらの中でも、シリカと二酸化チタンが特に好ましい。

【０１１８】

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

【０１１９】

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー１００質量部に対して、０．１質量部～５質量部が好ましく、０．３質量部～３質量部がより好ましい。

【０１２０】

＜＜流動性向上剤＞＞

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【０１２１】

＜＜クリーニング性向上剤＞＞

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子などが挙げられる。前記ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が０．０１μｍ～１μｍのものが好適である。

【０１２２】

＜＜磁性材料＞＞

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

【０１２３】

前記トナーの融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、６０℃以上８０℃以下が好ましい。

【０１２４】

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

【０１２５】

＜トナー及びトナー構成成分の各種特性の算出方法及び分析方法＞

前記第１のポリエステル樹脂、前記第２のポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、及び離型剤のＴｇ、酸価、水酸基価、分子量、及び融点は、それぞれ、それ自体について測定してもよい。また、実際のトナーからゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）等により分離を行い、その分離した各成分について後述の分析手法を採ることで、Ｔｇ、分子量、融点、構成成分の質量比を算出してもよい。

【０１２６】

ＧＰＣによる各成分の分離は、例えば、以下の方法により行うことができる。

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

【０１２７】

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

【０１２８】

また、他の手法としては、溶出液を濃縮後、水酸化ナトリウムなどにより加水分解を行い、分解生成物を高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）などにより定性定量分析することで構成モノマー比率を算出することができるが、この場合は、予め、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測

定法により得られた値と互換性を確認しておく、又は、両者の値に差があるときには差間の換算表を確認しておくのが好ましい。

【０１２９】

なお、前記トナーの製造方法が、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び／又は架橋反応により前記第２のポリエステル樹脂を生成しながら、トナー母体粒子を形成する場合には、実際のトナーからＧＰＣ等により分離を行い、前記第２のポリエステル樹脂のＴｇなどを求めてもよい。または別途、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び／又は架橋反応により前記第２のポリエステル樹脂を合成し、その合成した第２のポリエステル樹脂からＴｇなどを測定してもよい。

【０１３０】

＜＜トナー構成成分の分離手段＞＞

前記トナーを分析する際の各成分の分離手段の一例を詳細に示す。

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

これを目開き０．２μｍのメンブランフィルターにてろ過し、トナー中のＴＨＦ可溶分を得る。

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

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

次いで、各溶出分について、１ｍＬの重クロロホルムに３０ｍｇのサンプルを溶解させ、基準物質として０．０５体積％のテトラメチルシラン（ＴＭＳ）を添加する。

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

【０１３１】

トナーに含まれる前記第１のポリエステル樹脂、前記第２のポリエステル樹脂、及び前記結晶性ポリエステル樹脂などのモノマー組成、及び構成比率は得られたスペクトルのピーク積分比率から求めることができる。

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

ピークの帰属は、例えば、

８．２５ｐｐｍ付近：トリメリット酸のベンゼン環由来（水素１個分）、

８．０７ｐｐｍ～８．１０ｐｐｍ付近：テレフタル酸のベンゼン環由来（水素４個分）、

７．１ｐｐｍ～７．２５ｐｐｍ付近：ビスフェノールＡのベンゼン環由来（水素４個分）、

６．８ｐｐｍ付近：ビスフェノールＡのベンゼン環由来（水素４個分）及びフマル酸の二重結合由来（水素２個分）、

５．２ｐｐｍ～５．４ｐｐｍ付近：ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物のメチン由来（水素１個分）、

３．７ｐｐｍ～４．７ｐｐｍ付近：ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物のメチレン由来（水素２個分）及びビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物のメチレン由来（水素４個分）、

１．６ｐｐｍ付近：ビスフェノールＡのメチル基由来（水素６個分）、

とすることができる。

【０１３２】

これらの結果から、例えば、前記第１のポリエステル樹脂が９０％以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記第１のポリエステル樹脂として扱うことができる。

同様に前記第２のポリエステル樹脂が９０％以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記第２のポリエステル樹脂として扱うことができる。前記結晶性ポリエステル樹脂が９０％以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記結晶性ポリエステル樹脂として扱うことができる。

【０１３３】

＜＜水酸基価、酸価の測定方法＞＞

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

具体的には、まず、試料０．５ｇを１００ｍＬのメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬５ｍＬを加える。次に、１００±５℃の温浴中で１時間～２時間加熱した後、フラスコを温浴から取り出して放冷する。更に、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。次に、無水酢酸を完全に分解させるために、再びフラスコを温浴中で１０分間以上加熱して放冷した後、有機溶剤でフラスコの壁を十分に洗う。

更に、電位差自動滴定装置ＤＬ－５３　Ｔｉｔｒａｔｏｒ（メトラー・トレド社製）及び電極ＤＧ１１３－ＳＣ（メトラー・トレド社製）を用いて、２３℃で水酸基価を測定し、解析ソフトＬａｂＸ　Ｌｉｇｈｔ　Ｖｅｒｓｉｏｎ　１．００．０００を用いて解析する。

なお、装置の校正には、トルエン１２０ｍＬとエタノール３０ｍＬの混合溶媒を用いる。

このとき、測定条件は、以下の通りである。

〔測定条件〕

```
Ｓｔｉｒ
    Ｓｐｅｅｄ［%］　２５
    Ｔｉｍｅ［ｓ］　１５
ＥＱＰ　ｔｉｔｒａｔｉｏｎ
    Ｔｉｔｒａｎｔ／Ｓｅｎｓｏｒ
      Ｔｉｔｒａｎｔ　ＣＨ３ＯＮａ
      Ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ［ｍｏｌ／Ｌ］　０．１
      Ｓｅｎｓｏｒ　ＤＧ１１５
      Ｕｎｉｔ　ｏｆ　ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ　ｍＶ
    Ｐｒｅｄｉｓｐｅｎｓｉｎｇ　ｔｏ　ｖｏｌｕｍｅ
      Ｖｏｌｕｍｅ［ｍＬ］　１．０
      Ｗａｉｔ　ｔｉｍｅ［ｓ］　０
    Ｔｉｔｒａｎｔ　ａｄｄｉｔｉｏｎ　Ｄｙｎａｍｉｃ
      ｄＥ（ｓｅｔ）［ｍＶ］　　８．０
      ｄＶ（ｍｉｎ）［ｍＬ］　　０．０３
      ｄＶ（ｍａｘ）［ｍＬ］　　０．５
    Ｍｅａｓｕｒｅ　ｍｏｄｅ　Ｅｑｕｉｌｉｂｒｉｕｍ　ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ
      ｄＥ［ｍＶ］　　０．５
      ｄｔ［ｓ］　　１．０
      ｔ（ｍｉｎ）［ｓ］　２．０
      ｔ（ｍａｘ）［ｓ］　２０．０
    Ｒｅｃｏｇｎｉｔｉｏｎ
      Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ　１００．０
      Ｓｔｅｅｐｅｓｔ　ｊｕｍｐ　ｏｎｌｙ　Ｎｏ
      Ｒａｎｇｅ　　Ｎｏ
      Ｔｅｎｄｅｎｃｙ　　Ｎｏｎｅ
    Ｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ
      ａｔ　ｍａｘｉｍｕｍ　ｖｏｌｕｍｅ［ｍＬ］　１０．０
      ａｔ　ｐｏｔｅｎｔｉａｌ　Ｎｏ
```

at slope No
after number EQPs Yes
n=1
comb. termination conditions No
Evaluation
Procedure Standard
Potential1 No
Potential2 No
Stop for reevaluation No

【０１３４】

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

具体的には、まず、試料０．５ｇ（酢酸エチル可溶分では０．３ｇ）をトルエン１２０ｍＬに添加して、２３℃で約１０時間撹拌することにより溶解させる。次に、エタノール３０ｍＬを添加して試料溶液とする。なお、試料が溶解しない場合は、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。さらに、電位差自動滴定装置ＤＬ－５３ Ｔｉｔｒａｔｏｒ（メトラー・トレド社製）及び電極ＤＧ１１３－ＳＣ（メトラー・トレド社製）を用いて、２３℃で酸価を測定し、解析ソフトＬａｂＸ Ｌｉｇｈｔ Ｖｅｒｓｉｏｎ １．００．０００を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン１２０ｍＬとエタノール３０ｍＬの混合溶媒を用いる。

このとき、測定条件は、上記した水酸基価の場合と同様である。

酸価は、以上のようにして測定することができるが、具体的には、予め標定された０．１Ｎ水酸化カリウム／アルコール溶液で滴定し、滴定量から、酸価［ｍｇＫＯＨ／ｇ］＝滴定量［ｍＬ］×Ｎ×５６．１［ｍｇ／ｍＬ］／試料［ｇ］（ただし、Ｎは、０．１Ｎ水酸化カリウム／アルコール溶液のファクター）により酸価を算出する。

【０１３５】

＜＜融点、及びガラス転移温度（Ｔｇ）の測定方法＞＞

本発明における融点、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、例えば、ＤＳＣシステム（示差走査熱量計）（「Ｑ－２００」、ＴＡインスツルメント社製）を用いて測定することができる。

具体的には、対象試料の融点、ガラス転移温度は、下記手順により測定できる。

まず、対象試料約５．０ｍｇをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、－８０℃から昇温速度１０℃／ｍｉｎにて１５０℃まで加熱する（昇温１回目）。その後、１５０℃から降温速度１０℃／ｍｉｎにて－８０℃まで冷却させ、更に昇温速度１０℃／ｍｉｎにて１５０℃まで加熱（昇温２回目）する。この昇温１回目、及び昇温２回目のそれぞれにおいて、示差走査熱量計（「Ｑ－２００」、ＴＡインスツルメント社製）を用いてＤＳＣ曲線を計測する。

【０１３６】

得られるＤＳＣ曲線から、Ｑ－２００システム中の解析プログラムを用いて、１回目の昇温時におけるＤＳＣ曲線を選択し、対象試料の昇温１回目におけるガラス転移温度を求めることができる。また同様に、２回目の昇温時におけるＤＳＣ曲線を選択し、対象試料の昇温２回目におけるガラス転移温度を求めることができる。

【０１３７】

また、得られるＤＳＣ曲線から、Ｑ－２００システム中の解析プログラムを用いて、１回目の昇温時におけるＤＳＣ曲線を選択し、対象試料の昇温１回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。また同様に、２回目の昇温時におけるＤＳＣ曲線を選択し、対象試料の昇温２回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。

【０１３８】

本明細書では、対象試料としてトナーを用いた際の、１回目昇温時におけるガラス転移温度をＴｇ１ｓｔ、２回目昇温時におけるガラス転移温度をＴｇ２ｎｄとする。

【０１３９】

また、本明細書では、前記第１のポリエステル樹脂、前記第２のポリエステル樹脂、及び前記結晶性ポリエステル樹脂、更には前記離型剤等のその他構成成分のガラス転移温度、融点については、特に断りない場合、２回目昇温時における吸熱ピークトップ温度、Ｔｇを各対象試料の融点、Ｔｇとする。

【０１４０】

＜＜粒度分布の測定方法＞＞

前記トナーの体積平均粒径（Ｄ４）と個数平均粒径（Ｄｎ）、その比（Ｄ４／Ｄｎ）は、例えば、コールターカウンターＴＡ－ＩＩ、コールターマルチサイザーＩＩ（いずれもコールター社製）等を用いて測定することができる。本発明ではコールターマルチサイザーＩＩを使用した。以下に測定方法について述べる。

【０１４１】

まず、電解水溶液１００ｍＬ～１５０ｍＬ中に分散剤として界面活性剤（好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル（非イオン性の界面活性剤））を０．１ｍＬ～５ｍＬ加える。ここで、電解水溶液とは１級塩化ナトリウムを用いて１質量％ＮａＣｌ水溶液を調製したもので、例えばＩＳＯＴＯＮ－ＩＩ（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を２ｍｇ～２０ｍｇ加える。試料を懸濁した電解水溶液は、超音波分散器で約１分間～３分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして１００μｍアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの体積平均粒径（Ｄ４）、個数平均粒径（Ｄｎ）を求めることができる。

【０１４２】

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；３２．００μｍ以上４０．３０μｍ未満の１３チャンネルを使用し、粒径２．００μｍ以上４０．３０μｍ未満の粒子を対象とする。

【０１４３】

＜＜分子量の測定＞＞

トナーの各構成成分の分子量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定装置：ＧＰＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）

カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｈ　１５ｃｍ　３連（東ソー社製）

温度：４０℃

溶媒：ＴＨＦ

流速：０．３５ｍＬ／ｍｉｎ

試料：０．１５質量％の試料を０．４ｍＬ注入

試料の前処理：トナーをテトラヒドロフランＴＨＦ（安定剤含有　和光純薬製）に０．１５質量％で溶解後０．２μｍフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。前記ＴＨＦ試料溶液を１００μＬ注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、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製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製ＳｈｏｗｄｅｘＳＴＡＮＤＡＲＤのＳｔｄ．Ｎｏ　Ｓ－７３００、Ｓ－２１０、Ｓ－３９０、Ｓ－８７５、Ｓ－１９８０、Ｓ－１０．９、Ｓ－６２９、Ｓ－３．０、Ｓ－０．５８０を用いる。検出器にはＲＩ（屈折率）検出器を用いる。

【０１４４】
＜＜ＴＨＦ不溶分、及びＴＨＦ可溶分の抽出方法＞＞
前記トナーのＴＨＦ不溶分、及びＴＨＦ可溶分の抽出は以下の手順で行うことができる。トナー１ｇとＴＨＦ１００ｇとを混合した後１２時間還流する。その後、不溶分（固形分）と可溶分（液体成分）とに分取する。
前記可溶分のＴＨＦを脱溶剤した後に、４０℃、２０時間常圧で乾燥させ、更に２３℃、２０時間減圧乾燥させ、ＴＨＦ可溶分を得る。
前記不溶分の固形分を、４０℃、２０時間常圧で乾燥させ、更に２３℃、２０時間減圧乾燥させ、ＴＨＦ不溶分を得る。
【０１４５】
前記トナーの前記ＴＨＦ可溶分は、本発明の前記トナー用ポリエステル樹脂（前記第１のポリエステル樹脂）を含有し、前記ＴＨＦ不溶分は、前記第２のポリエステル樹脂を含有する。
【０１４６】
＜＜粘弾性の測定方法＞＞
前記トナーの前記貯蔵弾性率（Ｇ’）は、例えば、動的粘弾性測定装置（ＡＲＥＳ、ＴＡインスツルメント社製）を用いて測定できる。測定の際の周波数は、１Ｈｚである。
具体的には、測定試料を、直径８ｍｍ、厚み１ｍｍ～２ｍｍのペレットに成型し、直径８ｍｍのパラレルプレートに固定する。その後トナーＴｇ１ｓｔから１０℃～１５℃以内の温度でパラレルプレートに密着させ、１５ｍｉｎ間温度を保持する。その後、プレートのサンプルにかかる荷重を一定にしたまま３０℃まで冷却し、３０℃の状態で４８ｈ保持する。測定開始の際は歪み量０．１％（歪み量制御モード）にて、２００℃まで昇温速度２．０℃／分間で昇温させて、貯蔵弾性率を測定する。
【０１４７】
＜＜ＴＭＡ％測定方法＞＞
粒子状トナー５ｍｇを３ｍｍφの錠剤成型器（株式会社島津製作所製）によりタブレット化したものを、熱機械測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジーズ社製のＥＸＳＴＡＲ７０００）に供する。測定は、相対湿度７０％の条件下で０℃～８０℃まで２℃／分間で昇温し、圧縮モードで行う。このときの圧縮力は１００ｍＮとする。得られる試料温度と圧縮変位（変形率）とのグラフから、４０℃に対応する圧縮変位（変形率）をグラフから読み取り、この値をＴＭＡ％とする。
【０１４８】
＜トナーの製造方法＞
前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記トナーは、例えば、前記第１のポリエステル樹脂、前記第２のポリエステル樹脂、及び前記結晶性ポリエステル樹脂を含み、更に必要に応じて、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。
また、前記トナーは、前記非線状の反応性前駆体、前記第１のポリエステル樹脂、及び前記結晶性ポリエステル樹脂を含み、更に必要に応じて、前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。
このような前記トナーの製造方法の一例としては、公知の溶解懸濁法が挙げられる。
【０１４９】
前記トナーの製造方法の一例として、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び／又は架橋反応により前記第２のポリエステル樹脂を生成しながら、トナー母体粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化乃至分散、有機溶媒の除去を行う。
【０１５０】
＜＜水系媒体（水相）の調製＞＞
前記水系媒体の調製は、例えば、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。前記樹脂粒子の水系媒体中の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選

択することができるが、前記水系媒体１００質量部に対して、０．５質量部～１０質量部が好ましい。

【０１５１】

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

これらの中でも、水が好ましい。

【０１５２】

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

【０１５３】

＜＜油相の調製＞＞

前記トナー材料を含有する油相の調製は、前記非線状の反応性前駆体と、前記第１のポリエステル樹脂と、前記結晶性ポリエステル樹脂とを少なくとも含み、更に必要に応じて前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含むトナー材料を、有機溶媒中に溶解乃至分散させることにより行うことができる。

【０１５４】

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

【０１５５】

前記沸点が１５０℃未満の有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，２－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

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

【０１５６】

＜＜乳化乃至分散＞＞

前記トナー材料の乳化乃至分散は、前記トナー材料を含有する油相を、前記水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、前記トナー材料を乳化乃至分散させる際に、前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び／又は架橋反応させることにより前記第２のポリエステル樹脂が生成する。

【０１５７】

前記第２のポリエステル樹脂は、例えば、以下の（１）～（３）の方法により生成させることができる。

（１）前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤とを含む油相を、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び／又は架橋反応させることにより前記第２のポリエステル樹脂を生成させる方法。

（２）前記非線状の反応性前駆体を含む油相を、予め前記硬化剤を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び／又は架橋反応させることにより前記第２のポリエステル樹脂を生成させる方法。

（３）前記非線状の反応性前駆体を含む油相を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、水系媒体中に前記硬化剤を添加し、水系媒体中で粒子界面から前記硬化剤と前記非線状の反

応性前駆体とを伸長反応及び／又は架橋反応させることにより前記第２のポリエステル樹脂を生成させる方法。

【０１５８】

なお、粒子界面から前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び／又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的に前記第２のポリエステル樹脂が形成され、トナー中に前記第２のポリエステル樹脂の濃度勾配を設けることもできる。

【０１５９】

前記第２のポリエステル樹脂を生成させるための反応条件（反応時間、反応温度）としては、特に制限はなく、前記硬化剤と、前記非線状の反応性前駆体との組み合わせに応じて、適宜選択することができる。

【０１６０】

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

【０１６１】

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

【０１６２】

前記水系媒体中において、前記非線状の反応性前駆体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系媒体相中に、トナー材料を溶媒に溶解乃至分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

【０１６３】

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

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

【０１６４】

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

【０１６５】

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

【０１６６】

前記分散時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、バッチ方式の場合、０．１分間～５分間が好ましい。

【０１６７】

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

【０１６８】

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

【０１６９】

前記水系媒体の使用量が、５０質量部未満であると、前記トナー材料の分散状態が悪くなって、所定の粒子径のトナー母体粒子が得られないことがあり、２，０００質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

【０１７０】
前記トナー材料を含有する油相を乳化乃至分散する際には、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にすると共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。
【０１７１】
前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイドなどが挙げられる。
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
これらの中でも、界面活性剤が好ましい。
【０１７２】
前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。
【０１７３】
前記陰イオン界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどが挙げられる。
これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好ましい。
【０１７４】
前記第２のポリエステル樹脂を生成させる際の伸長反応及び／又は架橋反応には、触媒を用いることができる。
【０１７５】
前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレートなどが挙げられる。
【０１７６】
＜＜有機溶媒の除去＞＞
前記乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の有機溶媒を除去する方法などが挙げられる。
【０１７７】
前記有機溶媒が除去されると、トナー母体粒子が形成される。トナー母体粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。前記分級は、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離などにより、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。
【０１７８】
前記得られたトナー母体粒子は、前記外添剤、前記帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、機械的衝撃力を印加することにより、トナー母体粒子の表面から前記外添剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。
【０１７９】
前記機械的衝撃力を印加する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などが挙げられる。
【０１８０】
前記方法に用いる装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オングミル（ホソカワミクロン社製）、Ｉ式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉砕エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。
【０１８１】

（現像剤）
本発明の現像剤は、少なくとも前記トナーを含み、必要に応じてキャリア等の適宜選択されるその他の成分を含む。
このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。
【０１８２】
前記現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。
【０１８３】
前記現像剤を二成分現像剤として用いる場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の撹拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。
【０１８４】
＜キャリア＞
前記キャリアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、芯材を被覆する樹脂層を有するものが好ましい。
【０１８５】
＜＜芯材＞＞
前記芯材の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０ｅｍｕ／ｇ～９０ｅｍｕ／ｇのマンガン－ストロンチウム系材料、５０ｅｍｕ／ｇ～９０ｅｍｕ／ｇのマンガン－マグネシウム系材料などが挙げられる。また、画像濃度を確保するためには、１００ｅｍｕ／ｇ以上の鉄粉、７５ｅｍｕ／ｇ～１２０ｅｍｕ／ｇのマグネタイト等の高磁化材料を用いることが好ましい。また、穂立ち状態となっている現像剤の感光体に対する衝撃を緩和でき、高画質化に有利であることから、３０ｅｍｕ／ｇ～８０ｅｍｕ／ｇの銅－亜鉛系等の低磁化材料を用いることが好ましい。
【０１８６】
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【０１８７】
前記芯材の体積平均粒子径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１０μｍ～１５０μｍが好ましく、４０μｍ～１００μｍがより好ましい。前記体積平均粒子径が１０μｍ未満であると、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じることがあり、１５０μｍを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特に、ベタ部の再現が悪くなることがある。
【０１８８】
前記トナーを二成分系現像剤に用いる場合には、前記キャリアと混合して用いればよい。前記二成分現像剤中の前記キャリアの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記二成分現像剤１００質量部に対して、９０質量部～９８質量部が好ましく、９３質量部～９７質量部がより好ましい。
【０１８９】
本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に好適に用いることができる。
【０１９０】
（現像剤収容容器）
本発明に関する現像剤収容容器は、本発明の現像剤が収容されているが、容器としては、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができるが、容器本体とキャッ

プを有するもの等が挙げられる。

【０１９１】

また、容器本体の大きさ、形状、構造、材質等は、特に限定されないが、形状は、円筒状等であることが好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより、内容物である現像剤が排出口側に移行することが可能であり、スパイラル状の凹凸の一部又は全てが蛇腹機能を有することが特に好ましい。さらに、材質は、特に限定されないが、寸法精度がよいものであることが好ましく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリアセタール樹脂等の樹脂材料が挙げられる。

【０１９２】

現像剤収容容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れるため、後述するプロセスカートリッジ、画像形成装置等に着脱可能に取り付け、現像剤の補給に使用することができる。

【０１９３】

（画像形成装置、及び画像形成方法）

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

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

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

【０１９４】

＜静電潜像担持体＞

前記静電潜像担持体の材質、構造、大きさとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、その材質としては、例えば、アモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコンが好ましい。

【０１９５】

前記アモルファスシリコン感光体としては、例えば、支持体を５０℃～４００℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱ＣＶＤ（化学気相成長、Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ)法、光ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法等の成膜法によりａ－Ｓｉからなる光導電層を有する感光体を用いることができる。これらの中でも、プラズマＣＶＤ法、即ち、原料ガスを直流又は高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にａ－Ｓｉ堆積膜を形成する方法が好適である。

【０１９６】

前記静電潜像担持体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、円筒状が好ましい。前記円筒状の前記静電潜像担持体の外径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３ｍｍ～１００ｍｍが好ましく５ｍｍ～５０ｍｍがより好ましく、１０ｍｍ～３０ｍｍが特に好ましい。

【０１９７】

＜静電潜像形成手段及び静電潜像形成工程＞

前記静電潜像形成手段としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電部材と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光部材とを少なくとも有する手段などが挙げられる。

前記静電潜像形成工程としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程であ

れば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段を用いて行うことができる。

【０１９８】

＜＜帯電部材及び帯電＞＞

前記帯電部材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器などが挙げられる。

前記帯電は、例えば、前記帯電部材を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

【０１９９】

前記帯電部材の形状としては、ローラの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシ等どのような形態をとってもよく、前記画像形成装置の仕様や形態にあわせて選択することができる。

前記帯電部材としては、前記接触式の帯電部材に限定されるものではないが、帯電部材から発生するオゾンが低減された画像形成装置が得られるので、接触式の帯電部材を用いることが好ましい。

【０２００】

＜＜露光部材及び露光＞＞

前記露光部材としては、前記帯電部材により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザ光学系、液晶シャッタ光学系等の各種露光部材などが挙げられる。

前記露光部材に用いられる光源としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（ＬＥＤ）、半導体レーザ（ＬＤ）、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）等の発光物全般などが挙げられる。

また、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルター等の各種フィルターを用いることもできる。

前記露光は、例えば、前記露光部材を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【０２０１】

＜現像手段及び現像工程＞

前記現像手段としては、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記現像工程としては、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像して可視像を形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記現像手段により行うことができる。

【０２０２】

前記現像手段は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよい。また、単色用現像手段であってもよいし、多色用現像手段であってもよい。

前記現像手段としては、前記トナーを摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、内部に固定された磁界発生手段を有し、かつ表面に前記トナーを含む現像剤を担持して回転可能な現像剤担持体を有する現像装置が好ましい。

前記現像手段内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の

摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体近傍に配置されている。そのため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【０２０３】

＜その他の手段及びその他の工程＞

前記その他の手段としては、例えば、転写手段、定着手段、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段などが挙げられる。

前記その他の工程としては、例えば、転写工程、定着工程、クリーニング工程、除電工程、リサイクル工程、制御工程などが挙げられる。

【０２０４】

＜＜転写手段及び転写工程＞＞

前記転写手段としては、可視像を記録媒体に転写する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

前記転写工程としては、可視像を記録媒体に転写する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましい。

前記転写工程は、例えば、前記可視像を、転写帯電器を用いて前記感光体を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。

ここで、前記記録媒体上に二次転写される画像が複数色のトナーからなるカラー画像である場合に、前記転写手段により、前記中間転写体上に各色のトナーを順次重ね合わせて当該中間転写体上に画像を形成し、前記中間転写手段により、当該中間転写体上の画像を前記記録媒体上に一括で二次転写する構成とすることができる。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルトなどが好適に挙げられる。

【０２０５】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記感光体上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写器としては、例えば、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器などが挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ＯＨＰ用のＰＥＴベース等も用いることができる。

【０２０６】

＜＜定着手段及び定着工程＞＞

前記定着手段としては、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧部材が好ましい。前記加熱加圧部材としては、加熱ローラと加圧ローラとの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せなどが挙げられる。

前記定着工程としては、前記記録媒体に転写された可視像を定着させる工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着工程は、前記定着手段により行うことができる。

前記加熱加圧部材における加熱は、通常、８０℃～２００℃が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着手段と共にあるいはこれらに代えて

、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。
【０２０７】
前記定着工程における面圧としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１０Ｎ／ｃｍ^2～８０Ｎ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。
【０２０８】
＜＜クリーニング手段及びクリーニング工程＞＞
前記クリーニング手段としては、前記感光体上に残留する前記トナーを除去できる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナなどが挙げられる。
前記クリーニング工程としては、前記感光体上に残留する前記トナーを除去できる工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記クリーニング手段により行うことができる。
【０２０９】
＜＜除電手段及び除電工程＞＞
前記除電手段としては、前記感光体に対し除電バイアスを印加して除電する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除電ランプなどが挙げられる。
前記除電工程としては、前記感光体に対し除電バイアスを印加して除電する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記除電手段により行うことができる。
【０２１０】
＜＜リサイクル手段及びリサイクル工程＞＞
前記リサイクル手段としては、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像装置にリサイクルさせる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の搬送手段などが挙げられる。
前記リサイクル工程としては、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像装置にリサイクルさせる工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記リサイクル手段により行うことができる。
【０２１１】
＜＜制御手段及び制御工程＞＞
前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御できる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器などが挙げられる。
前記制御工程としては、前記各工程の動きを制御できる工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記制御手段により行うことができる。
【０２１２】
次に、本発明の画像形成装置により画像を形成する方法を実施する一の態様について、図１を参照しながら説明する。図１に示すカラー画像形成装置１００Ａは、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム１０（以下「感光体１０」と称することがある）と、前記帯電手段としての帯電ローラ２０と、前記露光手段としての露光装置３０と、前記現像手段としての現像器４０と、中間転写体５０と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置６０と、前記除電手段としての除電ランプ７０とを備える。
【０２１３】
中間転写体５０は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する３個のローラ５１によって、矢印方向に移動可能に設計されている。３個のローラ５１の一部は、中間転写体５０へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体５０の近傍には、クリーニングブレードを有するクリー

ニング装置９０が配置されている。また、中間転写体５０の近傍には、記録媒体としての転写紙９５に現像像（トナー画像）を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ８０が、中間転写体５０に対向して配置されている。中間転写体５０の周囲には、中間転写体５０上のトナー画像に電荷を付与するためのコロナ帯電器５８が、該中間転写体５０の回転方向において、感光体１０と中間転写体５０との接触部と、中間転写体５０と転写紙９５との接触部との間に配置されている。

【０２１４】

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

【０２１５】

図１に示すカラー画像形成装置１００において、例えば、帯電ローラ２０が感光体ドラム１０を一様に帯電させる。露光装置３０が感光体ドラム１０上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光体ドラム１０上に形成された静電潜像を、現像器４０からトナーを供給して現像してトナー画像を形成する。該トナー画像が、ローラ５１から印加された電圧により中間転写体５０上に転写（一次転写）され、更に転写紙９５上に転写（二次転写）される。その結果、転写紙９５上には転写像が形成される。なお、感光体１０上の残存トナーは、クリーニング装置６０により除去され、感光体１０における帯電は除電ランプ７０により一旦、除去される。

【０２１６】

図２に、本発明の画像形成装置の他の一例を示す。画像形成装置１００Ｂは、現像ベルト４１を設けずに、感光体ドラム１０の周囲に、ブラック現像ユニット４５Ｋ、イエロー現像ユニット４５Ｙ、マゼンタ現像ユニット４５Ｍ及びシアン現像ユニット４５Ｃが直接対向して配置されている以外は、図１に示す画像形成装置１００Ａと同様の構成を有する。

【０２１７】

図３に、本発明の画像形成装置の他の一例を示す。図２に示す画像形成装置は、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。

複写装置本体１５０には、無端ベルト状の中間転写体５０が中央部に設けられている。そして、中間転写体５０は、支持ローラ１４、１５及び１６に張架され、図３中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ１５の近傍には、中間転写体５０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１７が配置されている。支持ローラ１４と支持ローラ１５とにより張架された中間転写体５０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１８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、前記露光部材である露光装置２１が配置されている。中間転写体５０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２２が配置されている。二次転写装置２２においては、無端ベルトである二次転写ベルト２４が一対のローラ２３に張架されており、二次転写ベルト２４上を搬送される転写紙と中間転写体５０とは互いに接触可能である。二次転写装置２２の近傍には前記定着手段である定着装置２５が配置されている。定着装置２５は、無端ベルトである定着ベルト２６と、これに押圧されて配置された加圧ローラ２７とを備えている。

なお、タンデム画像形成装置においては、二次転写装置２２及び定着装置２５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２８が配置されている。

【０２１８】

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３２上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置４００を閉じる。

【０２１９】

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３２上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス３２上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ３００が駆動する。そして、第１走行体３３及び第２走行体３４が走行する。このとき、第１走行体３３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３４におけるミラーで反射し、結像レンズ３５を通して読取りセンサ３６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。

【０２２０】

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、タンデム型現像器１２０における各画像形成手段１８（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る。そして、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、タンデム型現像器１２０における各画像形成手段１８（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４に示すように、それぞれ、静電潜像担持体１０（ブラック用静電潜像担持体１０Ｋ、イエロー用静電潜像担持体１０Ｙ、マゼンタ用静電潜像担持体１０Ｍ、及びシアン用静電潜像担持体１０Ｃ）と、該静電潜像担持体１０を一様に帯電させる前記帯電手段である帯電装置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様に前記静電潜像担持体を露光（図４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前記現像手段である現像装置６１と、該トナー画像を中間転写体５０上に転写させるための転写帯電器６２と、クリーニング装置６３と、除電器６４とを備えている。そして、各画像形成手段１８は、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１４、１５及び１６により回転移動される中間転写体５０上にそれぞれ、ブラック用静電潜像担持体１０Ｋ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１０Ｙ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１０Ｍ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１０Ｃ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５０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。

【０２２１】

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）を繰り出す。シートは、分離ローラ１４５で１枚ずつ分離されて給紙路１４６に送り出され、搬送ローラ１４７で搬送されて複写機本体１５０内の給紙路１４８に導かれ、レジストローラ４９に突き当てて止められる。あるいは、給紙ローラ１４２を回転して手差しトレイ５４上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ５２で１枚ずつ分離して手差し給紙路５３に入れ、同じくレジストローラ４９に突き当てて止める。なお、レジストローラ４

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５０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４９を回転させ、中間転写体５０と二次転写装置２２との間にシート（記録紙）を送出させ、二次転写装置２２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。そうすることにより、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５０上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置１７によりクリーニングされる。

【０２２２】

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２２により搬送されて、定着装置２５へと送出され、定着装置２５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５５で切り換えて排出ローラ５６により排出され、排紙トレイ５７上にスタックされる。あるいは、シートは、切換爪５５で切り換えてシート反転装置２８により反転されて再び転写位置へと導かれ、裏面にも画像を記録した後、排出ローラ５６により排出され、排紙トレイ５７上にスタックされる。

【０２２３】

（プロセスカートリッジ）

本発明に関するプロセスカートリッジは、各種画像形成装置に着脱可能に成型されており、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、静電潜像担持体上に担持された静電潜像を本発明の現像剤で現像してトナー像を形成する現像手段を少なくとも有する。なお、本発明のプロセスカートリッジは、必要に応じて、他の手段をさらに有していてもよい。

【０２２４】

前記現像手段としては、本発明の現像剤を収容する現像剤収容容器と、現像剤収容容器内に収容された現像剤を担持すると共に搬送する現像剤担持体を少なくとも有する。なお、現像手段は、担持する現像剤の厚さを規制するため規制部材等をさらに有してもよい。

【０２２５】

図５に、本発明に関するプロセスカートリッジの一例を示す。プロセスカートリッジ１１０は、感光体ドラム１０、コロナ帯電器５２、現像器４０、転写ローラ８０及びクリーニング装置９０を有する。

【実施例】

【０２２６】

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

【０２２７】

下記実施例における各測定値は、本明細書中に記載の方法により測定した。なお、第１のポリエステル樹脂、第２のポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂などのＴｇ、Ｔｍ、分子量は、製造例で得られた各樹脂から測定した。

【０２２８】

（実施例Ａ）

＜第１のポリエステル樹脂Ａの製造＞

＜＜第１のポリエステル樹脂Ａ－１の合成＞＞

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した四つ口フラスコに、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物（ＢｉｓＡ－ＥＯ）、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物（ＢｉｓＡ－ＰＯ）、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、テレフタル酸、及びアジピン酸を、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物と、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物と、トリメチロールプロパンとが、モル比（ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物／トリメチロールプロパン）で３８．６／５７．９／３．５であり

、テレフタル酸とアジピン酸とが、モル比（テレフタル酸／アジピン酸）で８５／１５であり、水酸基とカルボキシル基とのモル比であるＯＨ／ＣＯＯＨが１．１２となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して５００ｐｐｍ）と共に常圧で２３０℃で８時間反応し、更に１０ｍｍＨｇ～１５ｍｍＨｇの減圧で４時間反応後、反応容器に無水トリメリット酸を全樹脂成分に対して１ｍｏｌ％になるよう入れ、１８０℃、常圧で３時間反応し、［第１のポリエステル樹脂Ａ－１］を得た。物性値を表１－１に記載した。

【０２２９】

＜＜第１のポリエステル樹脂Ａ－２～Ａ－１８の合成＞＞

酸成分、アルコール成分、ＯＨ／ＣＯＯ比、分岐成分種、及び分岐成分量を表１－１～表１－４に示す、酸成分、アルコール成分、ＯＨ／ＣＯＯ比、分岐成分種、及び分岐成分量に変えた以外は、［第１のポリエステル樹脂Ａ－１］の合成と同様にして、［第１のポリエステル樹脂Ａ－２］～［第１のポリエステル樹脂Ａ－１８］を得た。物性値を表１－１～表１－４に記載した。

なお、表１－１～表１－４において、分岐成分量とは、アルコール成分に対する３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。ただし、比較例１における分岐成分量は、カルボン酸成分に対するトリメリット酸のモル％である。

表１－１～表１－４において、分岐間距離とは、以下の式で計算される値である。

【数５】

$$\text{分岐間距離}=\frac{\text{Mw}}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数})\times(\text{3価以上の脂肪族アルコール量})}$$

ただし、上記式において、「３価以上の脂肪族アルコール量」は、アルコール成分に対するモル％である。

ただし、比較例１においては、上記式の「３価以上の脂肪族アルコール」を、トリメリット酸に読み替える。

【０２３０】

（ケチミンの合成）

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン１７０部、及びメチルエチルケトン７５部を仕込み、５０℃で５時間反応を行い、［ケチミン化合物１］を得た。

［ケチミン化合物１］のアミン価は４１８であった。

【０２３１】

（プレポリマーＢの製造）

＜反応性基を有する非線状のポリエステル樹脂Ｂ－１（プレポリマーＢ－１）の合成＞

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、アルコール成分として３－メチル－１，５－ペンタンジオールを９７モル％、及びトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）３モル％、酸成分としてアジピン酸を５０モル％、及びテレフタル酸５０モル％とし、水酸基とカルボキシル基とのモル比であるＯＨ／ＣＯＯＨ＝１．１となる様に、チタンテトライソプロポキシド（３００ｐｐｍ対樹脂成分）とともに投入した。その後、４時間程度で２００℃まで昇温し、次いで、二時間かけて２３０℃に昇温し、流出水がなくなるまで反応させた。その後、更に１０ｍｍＨｇ～１５ｍｍＨｇの減圧下で５時間反応させて［中間体ポリエステルＢ－１］を得た。

次に、冷却管、撹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Ｂ－１］とイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）とをモル比（ＩＰＤＩのイソシアネート基／中間体ポリエステルの水酸基）２．１で投入し、酢酸エチルで４８％酢酸エチル溶液となるように希釈した後、１００℃で５時間反応させて反応性基を有する非線状のポリエステル樹脂Ｂ－１［プレポリマーＢ－１］を得た。この樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は５，８００、重量平均分子量（Ｍｗ）は２６，０００、Ｔｇは－５℃であった。

【０２３２】

（結晶性ポリエステル樹脂Ｃの製造）
＜結晶性ポリエステル樹脂Ｃ－１の合成＞
窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した５Ｌの四つ口フラスコに、セバシン酸、及び１，６－ヘキサンジオールを、水酸基とカルボキシル基とのモル比であるＯＨ／ＣＯＯＨが０．９となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して５００ｐｐｍ）と共に、１８０℃で１０時間反応させた後、２００℃に昇温して３時間反応させ、更に８．３ｋＰａの圧力にて２時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂Ｃ－１を得た。物性値を表１－１～表１－４に記載した。

【０２３３】
（実施例１）
＜マスターバッチ（ＭＢ）の合成＞
水１，２００部、カーボンブラック（Ｐｒｉｎｔｅｘ３５、デクサ社製）〔ＤＢＰ吸油量＝４２ｍＬ／１００ｍｇ、ｐＨ＝９．５〕５００部、及び第１のポリエステル樹脂Ａ－１　５００部を加え、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業株式会社製）で混合し、混合物を２本ロールを用いて１５０℃で３０分間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉砕し、［マスターバッチ１］を得た。

【０２３４】
＜ＷＡＸ分散剤の合成＞
温度計及び撹拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン４８０部、低分子量ポリエチレン（三洋化成工業社製サンワックス１５１Ｐ：融点１０８℃、重量平均分子量１，０００）１００部を入れ、充分溶解し、窒素置換後、スチレン８０５部、アクリロニトリル５０部、アクリル酸ブチル４５部、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド３６部、及びキシレン１００部の混合溶液を１７０℃３時間で滴下し重合し、さらにこの温度で３０分間保持した。次いで脱溶剤を行い、［ＷＡＸ分散剤］を得た。
ＷＡＸ分散剤におけるアクリル樹脂の重量平均分子量は１６，０００であった。
ＷＡＸ分散剤は、重量平均分子量１８，０００、数平均分子量３，３００、Ｔｇ６５℃であった。

【０２３５】
＜ＷＡＸ分散液の作製＞
撹拌棒及び温度計をセットした容器に、離型剤としてパラフィンワックス（日本精鑞社製、ＨＮＰ－９、炭化水素系ワックス、融点７５℃）３００部、［ＷＡＸ分散剤］１５０部、及び酢酸エチル１，８００部を仕込み、撹拌下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、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度１ｋｇ／ｈｒ、ディスク周速度６ｍ／秒間、直径０．５ｍｍジルコニアビーズを８０体積％充填、３パスの条件で、分散を行ない［ＷＡＸ分散液１］を得た。

【０２３６】
＜結晶性ポリエステル樹脂分散液の作製＞
撹拌棒及び温度計をセットした容器に結晶性ポリエステル樹脂Ｃ－１を３０８部、及び酢酸エチル１，９００部を仕込み、撹拌下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、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度１ｋｇ／ｈｒ、ディスク周速度６ｍ／秒間、０．５ｍｍジルコニアビーズを８０体積％充填、３パスの条件で、分散を行ない［結晶性ポリエステル樹脂分散液１］を得た。

【０２３７】
＜油相の調製＞
［ＷＡＸ分散液１］１９０部、［プレポリマーＢ－１］３２部、［結晶性ポリエステル樹脂分散液１］２９０部、［第１のポリエステル樹脂Ａ－１］６５部、［マスターバッチ１］１００部及び［ケチミン化合物１］０．２部を容器に入れ、ＴＫホモミキサー（プライミクス株式会社製）で７，０００ｒｐｍで６０分間混合し、［油相１］を得た。

【０２３８】
＜有機微粒子エマルション（微粒子分散液）の合成＞
　撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水６８３部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールＲＳ－３０：三洋化成工業株式会社製）１１部、スチレン１３８部、メタクリル酸１３８部、及び過硫酸アンモニウム１部を仕込み、４００回転／分間で１５分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度７５℃まで昇温し、５時間反応させた。更に、１％過硫酸アンモニウム水溶液３０部加え、７５℃で５時間熟成してビニル系樹脂（スチレン－メタクリル酸－メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液［微粒子分散液１］を得た。
　［微粒子分散液１］をＬＡ－９２０（ＨＯＲＩＢＡ社製）で測定した体積平均粒径は、０．１４μｍであった。［微粒子分散液１］の一部を乾燥して樹脂分を単離した。
【０２３９】
＜水相の調製＞
　水９９０部、［微粒子分散液１］８３部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの４８．５％水溶液（エレミノールＭＯＮ－７：三洋化成工業株式会社製）３７部、及び酢酸エチル９０部を混合撹拌し、乳白色の液体を得た。これを［水相１］とした。
【０２４０】
＜乳化・脱溶剤＞
　［油相１］が入った容器に、［水相１］１，２００部を加え、ＴＫホモミキサーで、回転数８，０００ｒｐｍで２０分間混合し［乳化スラリー１］を得た。
　撹拌機及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。
【０２４１】
＜洗浄・乾燥＞
　［分散スラリー１］１００部を減圧濾過した後、
（１）：濾過ケーキにイオン交換水１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。
（２）：（１）の濾過ケーキに１０％水酸化ナトリウム水溶液１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで３０分間）した後、減圧濾過した。
（３）：（２）の濾過ケーキに１０％塩酸１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。
（４）：（３）の濾過ケーキにイオン交換水３００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過する、
という前記（１）～（４）の操作を２回行い［濾過ケーキ１］を得た。
　［濾過ケーキ１］を循風乾燥機にて４５℃で４８時間乾燥し、目開き７５μｍのメッシュで篩い［トナー１］を得た。
　得られたトナーの構成比及び物性を表１－１に示した。
【０２４２】
（実施例２）
　表１－１の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー２］を得た。
【０２４３】
（実施例３）
　表１－１の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー３］を得た。
【０２４４】
（実施例４）
　表１－１の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の

方法で［トナー４］を得た。
【０２４５】
（実施例５）
表１－１の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー５］を得た。
【０２４６】
（実施例６）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー６］を得た。
【０２４７】
（実施例６）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー６］を得た。
【０２４８】
（実施例７）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー７］を得た。
【０２４９】
（実施例８）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー８］を得た。
【０２５０】
（実施例９）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー９］を得た。
【０２５１】
（実施例１０）
表１－２の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１０］を得た。
【０２５２】
（実施例１１）
表１－３の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１１］を得た。
【０２５３】
（比較例１）
表１－３の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１２］を得た。
【０２５４】
（比較例２）
表１－３の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１３］を得た。
【０２５５】
（比較例３）
表１－３の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１４］を得た。
【０２５６】
（比較例４）
表１－３の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１５］を得た。
【０２５７】

（比較例５）
表１－４の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１６］を得た。
【０２５８】
（比較例６）
表１－４の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１７］を得た。
【０２５９】
（比較例７）
表１－４の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１８］を得た。
【０２６０】
（比較例８）
表１－４の材料組成、及び構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例１と同様の方法で［トナー１９］を得た。
【０２６１】
＜評価＞
得られたトナーについて以下の方法により現像剤を作製し、以下の評価を行った。結果を表１－１～表１－４に示す。
＜＜現像剤＞＞
－キャリアの作製－
トルエン１００部に、シリコーン樹脂オルガノストレートシリコーン１００部、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン５部、及びカーボンブラック１０部を添加し、ホモミキサーで２０分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径５０μｍの球状マグネタイト１，０００部の表面に前記樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。
【０２６２】
－現像剤の作製－
ボールミルを用いて、各トナーのそれぞれ５部と前記キャリア９５部とを混合し、実施例のトナーＮｏ．１～１１、比較用のトナーＮｏ．１２～１９にそれぞれ対応する現像剤Ｎｏ．１～現像剤Ｎｏ．１９を作製した。
【０２６３】
＜＜低温定着性、及び耐高温オフセット性＞＞
定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機Ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ２２００（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ６２００紙（株式会社リコー製）に複写テストを行った。
具体的には、定着温度を変化させてコールドオフセット温度（定着下限温度）及び高温オフセット温度（定着上限温度）を求めた。
定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を１２０ｍｍ／秒間～１５０ｍｍ／秒間、面圧を１．２ｋｇｆ／ｃｍ^2、ニップ幅を３ｍｍとした。
また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を５０ｍｍ／秒間、面圧を２．０ｋｇｆ／ｃｍ^2、ニップ幅を４．５ｍｍとした。
【０２６４】
＜＜光沢度＞＞
定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機ＭＦ２２００（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ６２００紙（株式会社リコー社製）に複写テストを行った。具体的には、低温定着性の評価の際に求めた定着下限温度＋２０℃に定着温度を設定し、紙送りの線速度を１２０ｍｍ／秒間～１５０ｍｍ／秒間、面圧を１．２ｋｇｆ／ｃｍ^2、ニップ幅を３ｍｍとした。複写テスト後の画像を光沢度計ＶＧ－７０００（日本電色株式会社製）で６０度光沢を計測した。以下の評価基準で評価し

た。
〔評価基準〕
◎：３０％以上
○：２５％以上３０％未満
△：２０％以上２５％未満
×：２０％未満
【０２６５】
＜＜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した。このとき、耐熱保存性が良好なトナー程、残存率は小さい。
なお、耐熱保存性の評価基準は以下のとおりとした。
〔評価基準〕
◎：残存率が１０％未満。
○：残存率が１０％以上２０％未満。
△：残存率が２０％以上３０％未満。
×：残存率が３０％以上。
【０２６６】
＜＜高温高湿保存性＞＞
トナー５ｇを４０℃、７０％の環境下に２週間保管した後、目開き１０６μｍのメッシュの篩で５分間篩い、金網上のトナー量を計量し、下記評価基準により評価した。
〔評価基準〕
◎：金網上のトナー量０ｍｇ。
○：金網上のトナー量０ｍｇ超２ｍｇ未満。
△：金網上のトナー量２ｍｇ以上５０ｍｇ未満。
×：金網上のトナー量５０ｍｇ以上。
【０２６７】
＜＜転写白抜け＞＞
現像剤Ｎｏ．１～Ｎｏ．１９をＩｍａｇｉｏ　ＭＰ　Ｃ２８０２（株式会社リコー製）に装着し、画像面積率５％のＡ４画像を１万枚の連続して印刷した。試験終了後、Ａ４紙に全面ベタ画像（トナー付着量は０．４ｍｇ／ｃｍ^2）を３枚出力し、目視で画像中の白抜け画像数を計測した。
３枚の白抜け画像数の総計により下記のランク付けを行った。
〔ランク〕
◎：３枚とも白抜け画像が目視でわからない。
○：３枚目の白抜け画像が光学顕微鏡で観察すると確認できるが、実用上問題になるレベルではない。
△：３枚あわせて白抜け画像が１～１０個目視で確認でき、実用上問題の出るレベル。
×：３枚あわせて白抜け画像が１０個超目視で確認でき、実用上大きく問題のあるレベル。
【０２６８】
＜＜画像の耐ブロッキング性＞＞
定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機ＭＦ２２００（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ６２００紙（株式会社リコー製）に複写テストを行った。具体的には、低温定着性の評価の際に求めた定着下限温度＋２０℃に定着温度を設定し、紙送りの線速度を１２０ｍｍ／秒間～１５０ｍｍ／秒間、面圧を１．２ｋｇｆ／ｃｍ^2、ニップ幅を３ｍｍとした。得られた定着画像と白紙を重ね合わせ、金属板で挟み込み、１０ｋＰａの圧力がかかるよう荷重を加えて、５０℃で２４時間保管した後、画像と白紙を引きはがしブロッキング性の判定を行った。
なお、画像ブロッキング性の評価基準は以下の通りとした。
〔評価基準〕

◎：画像の剥離が全く見られず、引きはがし時に音が発生しない
○：画像の剥離は見られないが、引きはがし時に音が発生する
△：画像と白紙が接着しており、引きはがす際に画像が少し欠損する
×：画像と白紙が接着しており、引きはがす際に画像が大きく欠損する

【０２６９】

【表１－１】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
トナーNo.			1	2	3	4	5
第1のポリエステル樹脂A		種	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4
		ジカルボン酸	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸55%/アジピン酸45%	テレフタル酸55%/アジピン酸45%	テレフタル酸30%/アジピン酸70%
		ジオール	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%
		分岐成分種	TMP	TMP	TMP	ソルビトール	TMP
		分岐成分量	3.5	3.5	3.5	6	3.5
		OH/COOH	1.12	1.12	1.04	1.06	1.06
		Tg(℃)	61	61	43	40	30
		Mw	13000	13000	21000	18000	18000
		分岐間距離	1238	1238	2000	500	1714
プレポリマーB		種	B-1	-	-	-	-
		ジカルボン酸	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	-	-	-	-
		ポリオール	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	-	-	-	-
		OH/COOH	1.1	-	-	-	-
		Tg(℃)	-5	-	-	-	-
		Mw	26,000	-	-	-	-
結晶性ポリエステル樹脂C		種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		ジカルボン酸	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%
		ジオール	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%
		OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
		Tm(℃)	67	67	67	67	67
		Mw	25000	25000	25000	25000	25000
構成比(質量%)	第1のポリエステル樹脂A		58	74	74	74	74
	第2のポリエステル樹脂B		16	0	0	0	0
	結晶性ポリエステル樹脂C		14	14	14	14	14
	離型剤		6	6	6	6	6
	着色剤		6	6	6	6	6
トナー物性	トナーTg 1st(℃)		40	55	35	32	22
トナー品質	定着性	定着下限(℃)	100	115	105	105	100
		定着上限(℃)	200	175	200	190	185
	画像光沢		◎	◎	○	○	○
	耐熱保存性		◎	◎	◎	◎	○
	高温高湿保存性		◎	◎	◎	○	○
	転写白抜け		◎	◎	◎	○	○
	画像の耐ブロッキング性		◎	◎	○	○	◎

【０２７０】

【表１－２】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
トナーNo.			6	7	8	9	10
第1のポリエステル樹脂A		種	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
		ジカルボン酸	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸95%/アジピン酸5%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%
		ジオール	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%
		分岐成分種	TMP	TMP	TMP	TMP	ペンタエリスリトール
		分岐成分量	3.5	3.5	3.5	5.0	3.5
		OH/COOH	1.06	1.2	1.04	1.12	1.12
		Tg(℃)	65	61	70	63	61
		Mw	18000	7500	21000	13000	13000
		分岐間距離	1714	714	2000	867	929
プレポリマーB		種	-	B-1	B-1	B-1	B-1
		ジカルボン酸	-	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%
		ポリオール	-	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%
		OH/COOH	-	1.1	1.1	1.1	1.1
		Tg(℃)	-	-5	-5	-5	-5
		Mw	-	26,000	26,000	26,000	26,000
結晶性ポリエステル樹脂C		種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		ジカルボン酸	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%
		ジオール	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%
		OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
		Tm(℃)	67	67	67	67	67
		Mw	25000	25000	25000	25000	25000
構成比(質量%)	第1のポリエステル樹脂A		74	58	58	58	58
	第2のポリエステル樹脂B		0	16	16	16	16
	結晶性ポリエステル樹脂C		14	14	14	14	14
	離型剤		6	6	6	6	6
	着色剤		6	6	6	6	6
トナー物性	トナーTg 1st(℃)		58	42	51	44	39
トナー品質	定着性	定着下限(℃)	115	95	110	105	105
		定着上限(℃)	190	190	200	200	200
	画像光沢		○	◎	○	○	○
	耐熱保存性		◎	◎	◎	◎	◎
	高温高湿保存性		◎	○	◎	◎	○
	転写白抜け		◎	○	◎	○	○
	画像の耐ブロッキング性		◎	◎	◎	○	○

【０２７１】

【表１－３】

			実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
トナーNo.			11	12	13	14	15
第1のポリエステル樹脂A		種	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
		ジカルボン酸	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%
		ジオール	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%
		分岐成分種	ソルビトール	TMA	TMP	TMP	-
		分岐成分量	3.5	3.5	0.5	7.0	-
		OH/COOH	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
		Tg(℃)	61	62	59	62	61
		Mw	13000	13000	13000	13000	13000
		分岐間距離	619	1238	8667	619	-
プレポリマーB		種	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		ジカルボン酸	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%
		ポリオール	3-ﾒﾁﾙ1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ97% /TMP 3%	3-ﾒﾁﾙ1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ97% /TMP 3%	3-ﾒﾁﾙ1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ97% /TMP 3%	3-ﾒﾁﾙ1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ97% /TMP 3%	3-ﾒﾁﾙ1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ97% /TMP 3%
		OH/COOH	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		Tg(℃)	-5	-5	-5	-5	-5
		Mw	26,000	26,000	26,000	26,000	26,000
結晶性ポリエステル樹脂C		種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		ジカルボン酸	ｾﾊﾞｼﾝ酸100%	ｾﾊﾞｼﾝ酸100%	ｾﾊﾞｼﾝ酸100%	ｾﾊﾞｼﾝ酸100%	ｾﾊﾞｼﾝ酸100%
		ジオール	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%
		OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
		Tm(℃)	67	67	67	67	67
		Mw	25000	25000	25000	25000	25000
構成比(質量%)	第1のポリエステル樹脂A		58	58	58	58	58
	第2のポリエステル樹脂B		16	16	16	16	16
	結晶性ポリエステル樹脂C		14	14	14	14	14
	離型剤		6	6	6	6	6
	着色剤		6	6	6	6	6
トナー物性	トナーTg 1st(℃)		40	43	39	44	42
トナー品質	定着性	定着下限(℃)	110	110	120	125	125
		定着上限(℃)	200	200	190	200	200
	画像光沢		○	△	◎	×	◎
	耐熱保存性		○	△	◎	△	◎
	高温高湿保存性		○	△	△	△	○
	転写白抜け		○	△	△	△	△
	画像の耐ブロッキング性		○	○	◎	×	◎

【０２７２】

【表１－４】

			比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
トナーNo.			16	17	18	19
第1のポリエステル樹脂A		種	A-15	A-16	A-17	A-18
		ジカルボン酸	テレフタル酸100%	テレフタル酸50%/アジピン酸50%	テレフタル酸95%/アジピン酸5%	テレフタル酸85%/アジピン酸15%
		ジオール	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%	BisA-EO 40%/BisA-PO 60%
		分岐成分種	TMP	TMP	TMP	TMP
		分岐成分量	0.6	3.5	0.4	6.0
		OH/COOH	1.26	1.01	1.24	1.2
		Tg(℃)	55	61	56	61
		Mw	3500	26000	4500	7500
		分岐間距離	1944	2476	3750	417
プレポリマーB		種	B-1	B-1	B-1	B-1
		ジカルボン酸	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%	アジピン酸50%/テレフタル酸50%
		ポリオール	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%	3-メチル1,5-ペンタンジオール97% /TMP 3%
		OH/COOH	1.1	1.1	1.1	1.1
		Tg(℃)	-5	-5	-5	-5
		Mw	26,000	26,000	26,000	26,000
結晶性ポリエステル樹脂C		種	C-1	C-1	C-1	C-1
		ジカルボン酸	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%	セバシン酸100%
		ジオール	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%	ヘキサンジオール100%
		OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90
		Tm(℃)	67	67	67	67
		Mw	25000	25000	25000	25000
構成比（質量%）	第1のポリエステル樹脂A		58	58	58	58
	第2のポリエステル樹脂B		16	16	16	16
	結晶性ポリエステル樹脂C		14	14	14	14
	離型剤		6	6	6	6
	着色剤		6	6	6	6
トナー物性	トナーTg 1st(℃)		41	41	42	41
トナー品質	定着性	定着下限(℃)	120	130	120	100
		定着上限(℃)	175	200	180	200
	画像光沢		◎	×	◎	◎
	耐熱保存性		○	◎	○	○
	高温高湿保存性		△	◎	△	△
	転写白抜け		×	◎	△	×
	画像の耐ブロッキング性		○	◎	◎	△

【０２７３】

表１－１～表１－４中、「構成比（質量%）」は、第１のポリエステル樹脂、第２のポリエステル樹脂Ｂ、結晶性ポリエステル樹脂Ｃ、離型剤、及び着色剤の総量に対する構成比（質量%）である。

「ＢｉｓＡ－ＥＯ」は、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物を表す。

「ＢｉｓＡ－ＰＯ」は、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物を表す。

「ＴＭＰ」は、トリメチロールプロパンを、「ＴＭＡ」は、トリメリット酸を表す。

【０２７４】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

＜１＞　アルコール成分に由来する骨格とカルボン酸成分に由来する骨格とを有し、

前記アルコール成分が、３価以上の脂肪族アルコールを含有し、

下記式（１）～（３）を満たすことを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂である。

【数６】

$$500 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコールの価数}) \times (\text{3価以上の脂肪族アルコール量})} \leqq 4000 \quad \cdots\text{式(1)}$$

４，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２５，０００・・・式（２）

０．５≦（３価以上の脂肪族アルコール量）≦６．５・・・式（３）

ただし、前記式（１）及び式（３）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量とは、前記アルコール成分に対する前記３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

＜２＞　下記式（１－１）を満たす前記＜１＞に記載のトナー用ポリエステル樹脂である。

【数７】

$$800 \leqq \frac{\text{重量平均分子量}\,(Mw)}{(\text{3価以上の脂肪族アルコ ールの価数}) \times (\text{3価以上の脂肪族アルコ ール量})} \leqq 2000 \quad \cdots\text{式(1－1)}$$

ただし、前記式（１－１）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量とは、アルコール成分に対する３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

＜３＞　３価以上の脂肪族アルコールが、３価～４価の脂肪族アルコールである前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載のトナー用ポリエステル樹脂である。

＜４＞　下記式（３－１）を満たす前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナー用ポリエステル樹脂である。

２．０≦（３価以上の脂肪族アルコール量）≦４．０・・・式（３－１）

ただし、前記式（３－１）中の前記３価以上の脂肪族アルコール量は、アルコール成分に対する３価以上の脂肪族アルコールのモル％である。

＜５＞　下記式（２－１）を満たす前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載のトナー用ポリエステル樹脂である。

８，０００≦重量平均分子量（Ｍｗ）≦２０，０００・・・式（２－１）

＜６＞　前記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有することを特徴とするトナーである。

＜７＞　示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の昇温１回目のガラス転移温度〔Ｔｇ１ｓｔ（トナー）〕が、２０℃以上５０℃以下である前記＜６＞に記載のトナーである。

＜８＞　示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の昇温２回目のガラス転移温度〔Ｔｇ２ｎｄ（トナー）〕が、５℃以上３５℃以下である前記＜６＞から＜７＞のいずれかに記載のトナーである。

＜９＞　テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）不溶分を含有し、

前記ＴＨＦ不溶分が、第２のポリエステル樹脂を含有し、

前記第２のポリエステル樹脂の構成成分が、ジオール成分及び架橋成分を含有し、

前記ジオール成分が、炭素数３～１０の脂肪族ジオールを５０ｍｏｌ％以上含有し、

前記架橋成分が、３価以上の脂肪族アルコールを含有する前記＜６＞から＜８＞のいずれかに記載のトナーである。

＜１０＞　第２のポリエステル樹脂が、ウレタン結合及びウレア結合の少なくともいずれかを有する前記＜９＞に記載のトナーである。

＜１１＞　前記＜６＞から＜１０＞のいずれかに記載のトナーと、キャリアとを含有することを特徴とする現像剤である。

＜１２＞　静電潜像担持体と、

前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、

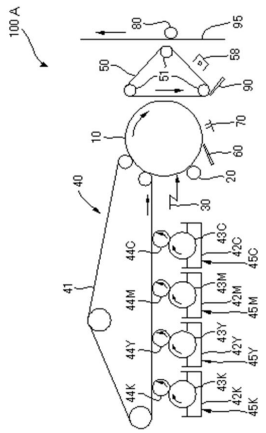
前記トナーが、前記＜６＞から＜１０＞のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置である。

【符号の説明】

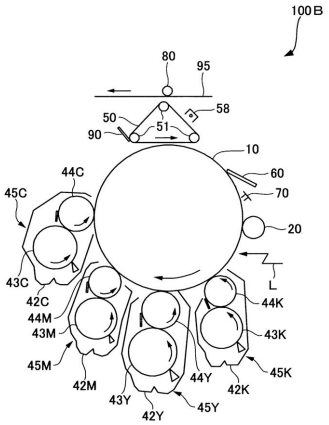
【０２７５】

１０　静電潜像担持体
２１　露光装置
２５　定着装置
６１　現像装置
１６０　帯電装置

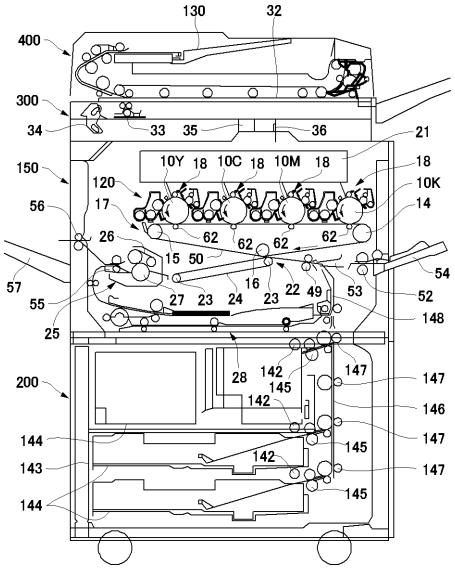
【図１】



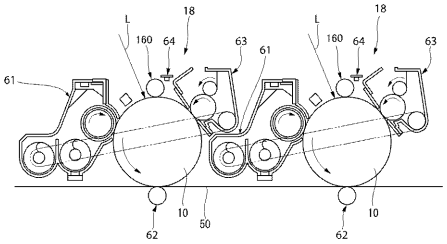
【図２】



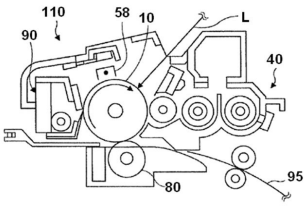
【図３】


130
32
400
300
34
33
35
36
21
10Y
18
10C
18
10M
18
18
150
120
10K
56
17
14
26
62
62
62
62
15
50
54
57
16
22
49
53
52
55
27
23
24
23
148
25
28
142
147
147
145
142
146
200
147
144
145
142
143
147
144
145

【図４】


L
18
160
64
63
61
61
L
18
160
64
63
10
62
50
10
62

【図５】


110
58
10
L
90
40
95
80

フロントページの続き

(72)発明者　山田　博
日本国　１４３－８５５５　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　千葉　晋
日本国　１４３－８５５５　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　長井　信祐
日本国　１４３－８５５５　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　雨森　涼香
日本国　１４３－８５５５　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　中落　臣諭

(56)参考文献　特開平０５－２８９４０１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／０５８２７９（WO，Ａ１）
米国特許第０５４８６４４４（ＵＳ，Ａ）
特開２００６－２８５１９５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０２２３３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４０４７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５２７４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５２７４３（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０１５０３７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２３７５６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０６０７０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０２０７５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第８７／００４８１１（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｇ９／００－９／１６
Ｃ０８Ｇ６３／００－６４／４２