

(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2010-44161

(P2010-44161A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

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

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2008-206975 (P2008-206975)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年8月11日 (2008.8.11)		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
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AB03 CA08 EA05 EA06
			EA07 FA01

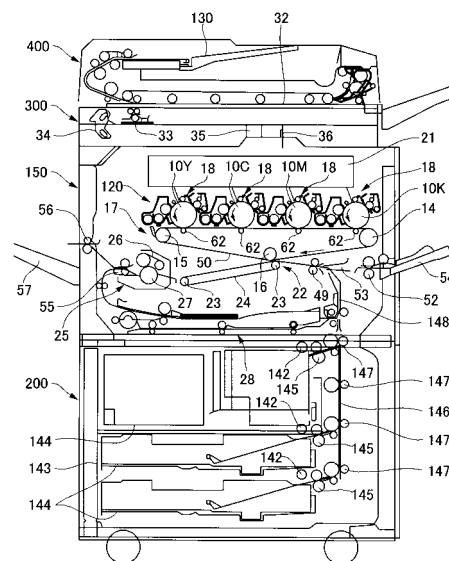
(54) 【発明の名称】 トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ、トナー入り容器

(57) 【要約】

【課題】優れた低温定着性と耐オフセット性能を両立することができ、良好な高精細画像を形成することができるトナーを提供すること。

【解決手段】少なくとも活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分と、酢酸エチル可溶ポリエステル成分とを有機溶剤に溶解ないし分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中で乳化ないし分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、該活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分とが反応して生成する酢酸エチル不溶ポリエステル成分を含むトナーであって、前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分は、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮重合させてなる重量平均分子量が10000～100000のポリエステル樹脂からなること。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶剤に、少なくとも活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分と、該有機溶剤に可溶なポリエステル成分とを溶解ないし分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中で乳化ないし分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、該活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分とが反応して生成する該有機溶剤に不溶なポリエステル成分を含むトナーであって、

前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分は、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも 1 種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮合重合させてなる重量平均分子量が 10000～100000 のポリエステル樹脂からなることを特徴とするトナー。

10

【請求項 2】

前記有機溶剤に不溶なポリエステル成分が、伸長反応による分子量が増加したゲル成分を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分がイソシアネート基を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分における遊離イソシアネート基の含有量が、1.5 質量%以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のトナー。

20

【請求項 5】

前記有機溶剤が酢酸エチルであり、前記有機溶剤に可溶なポリエステル成分が酢酸エチル可溶ポリエステル成分であり、前記有機溶剤に不溶なポリエステル成分が酢酸エチル不溶ポリエステル成分であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

前記脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも 1 種のジオール化合物が、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び 1,6-ヘキサンジオールのいずれかであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のトナー。

30

【請求項 7】

前記芳香族ジオール化合物が、ビスフェノール A のエチレンオキサイド 2 mol 付加物、又はプロピレンオキサイド 2 mol 付加物であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】

前記脂肪族ジオール及び前記脂環族ジオールから選択される少なくとも 1 種のジオール化合物と前記芳香族ジオール化合物の mol 比率が 9.5/0.5～6/4であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】

前記酸成分が、テレフタル酸、又はイソフタル酸であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載のトナー。

40

【請求項 10】

前記触媒が、Ti 系触媒であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】

前記トナーの体積平均粒径 (D_v) が、3～8 μm であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】

前記トナーの体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_n) が、1.25 以下であることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載のトナー。

50

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

【請求項 14】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、該静電潜像を請求項 1 から 12 のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像工程と、該可視像を記録媒体に転写する転写工程と、該記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】

静電潜像担持体と、該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、該静電潜像を請求項 1 から 12 のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、該記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置。

10

【請求項 16】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を請求項 1 から 12 のいずれか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少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 17】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載のトナーが充填されていることを特徴とするトナー入り容器。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法による静電荷像を現像するためのトナー、該トナーを用いた現像剤、画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ、及びトナー入り容器に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成は、一般には、光導電性物質を用いて作製された感光体に種々の手段により電氣的潜像を形成する。次に、潜像を現像剤を用いて現像した後、該現像剤による像を必要に応じて紙等に転写し、次いで、加熱、加圧、又は溶剤蒸気等により定着して行われる。

30

【0003】

電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた液体現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然、又は合成樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散して作製される乾式現像剤（以下、「トナー」と称することもある）を用いる乾式現像方式があり、近年においては、乾式現像方式が広く使用されている。

【0004】

前記乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。また、近年は、トナーの低温定着化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。1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（demand-side Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表されている。30cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～30ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラ等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。

40

【0005】

50

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させること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-アクリル系樹脂に変えて、低温定着性に優れ、耐熱保存性も比較的良好なポリエステル樹脂の使用が試みられている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、及び特許文献6等参照）。また、低温定着性改善を目的としてバインダー中に特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加する試み（特許文献7参照）、結晶性ポリエステルを用いる試み（特許文献8参照）、等があるが、ポリエステル樹脂の分子構造、分子量について最適化されているとはいえない。

【0006】

また、これら従来公知の技術を適用してもDSMプログラムの仕様を達成することは不可能であり、従来の技術領域より更に進んだ低温定着技術の確立が必要である。

そこで、更なる低温定着化のため、樹脂そのものの熱特性を制御することが必要となるが、ガラス転移温度（ T_g ）を下げすぎると耐熱保存性の悪化を招き、分子量を小さくして樹脂の $T_{1/2}$ 温度を下げすぎるとホットオフセット発生温度を低下させる等の問題がある。このため、樹脂そのものの熱特性を制御することにより低温定着性に優れ、かつ、ホットオフセット発生温度の高いトナーを得るには至っていない。

【0007】

次に、静電荷像の現像に使用されるトナーの製造方法には、大別して粉砕法と重合法とがある。前記粉砕法では、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、分級することによりトナーを製造している。この粉砕法によれば、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、材料の選択に制限がある。すなわち、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、トナー重量平均粒径を小さくせざるを得ず、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の微粉と $15\mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、トナー収率が非常に低くなるという欠点がある。また、前記粉砕法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難であり、その結果、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0008】

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するため、重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。例えば、懸濁重合法や乳化重合凝集法によってトナー粒子を得ることが行われている（特許文献9参照）。

しかし、これらの製造方法では、低温定着性に優位なポリエステル樹脂をトナーにすることは困難であった。

この点を解決するため、例えば、ポリエステル樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特許文献10参照）、イソシアネート反応を利用したトナー（特許文献11参照）等が提案されている。しかし、いずれの提案においても低温定着性とトナー生産性を満足できるものではなかった。

【0009】

更に、水系媒体中で造粒するトナーにより低温定着性を解決するものとして、特許文献12、特許文献13などが以下のように提案されているが、いずれもまだ検討すべき余地がある。

【0010】

（特許文献12）

活性水素基を有する化合物（A）、活性水素基と反応可能な部位を有する重合体（B）、着色剤、離型剤を含むトナー用組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させて得た有機溶媒液を、水系媒体中で液滴状に分散させ、（A）と（B）を反応させた後、もしくは反応さ

10

20

30

40

50

せながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーで、(B)の重量平均分子量が5～20万、最大ピークを示す分子量が2～4万である。

【0011】

(特許文献13)

樹脂(K)と有機溶剤とを含有する油性混合液(I)と、水系媒体(II)との水性分散液から溶剤が除去されて得られる樹脂粒子であって、(K)が、ポリオール成分とポリカルボン酸成分が重縮合されたポリエステル樹脂(K1)で、(K1)のテトラヒドロフラン可溶分の数平均分子量が1000～9500、ポリオール成分が85～100モル%の炭素数2～6の脂肪族ジオールもしくは70～100モル%の1,2-プロピレングリコールからなる樹脂粒子。

10

【0012】

【特許文献1】特開昭60-90344号公報

【特許文献2】特開昭64-15755号公報

【特許文献3】特開平2-82267号公報

【特許文献4】特開平3-229264号公報

【特許文献5】特開平3-41470号公報

【特許文献6】特開平11-305486号公報

【特許文献7】特開昭62-63940号公報

【特許文献8】特許第2931899号公報

【特許文献9】特許第2537503号公報

20

【特許文献10】特開平9-34167号公報

【特許文献11】特開平11-149180号公報

【特許文献12】特開2007-264619号公報

【特許文献13】特開2007-238954号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記従来における問題点に鑑みてなされたもので、優れた低温定着性と耐オフセット性能を両立することができ、かつまた、良好な高精細画像を形成することができるトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ及びトナー入り容器を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、有機溶剤に、少なくとも活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分と、該有機溶剤に可溶なポリエステル成分とを溶解ないし分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中で乳化ないし分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、該活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分とが反応して生成する該有機溶剤に不溶なポリエステル成分を含むトナーであって、

前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分は、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮合重合させてなる重量平均分子量が10000～100000のポリエステル樹脂からなることを特徴とする。

40

【0015】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のトナーにおいて、前記有機溶剤に不溶なポリエステル成分が、伸長反応による分子量が増加したゲル成分を含むことを特徴とする。

【0016】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載のトナーにおいて、前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分がイソシアネート基を含有することを特徴とする。

50

【0017】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のトナーにおいて、前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分における遊離イソシアネート基の含有量が、1.5質量%以下であることを特徴とする。

【0018】

請求項5に記載の発明は、請求項1から4のいずれかに記載のトナーにおいて、前記有機溶剤が酢酸エチルであり、前記有機溶剤に可溶なポリエステル成分が酢酸エチル可溶ポリエステル成分であり、前記有機溶剤に不溶なポリエステル成分が酢酸エチル不溶ポリエステル成分であることを特徴とする。

【0019】

請求項6に記載の発明は、請求項1から5のいずれかに記載のトナーにおいて、前記脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物が、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び1,6-ヘキサンジオールのいずれかであることを特徴とする。

【0020】

請求項7に記載の発明は、請求項1から6のいずれかに記載のトナーにおいて、前記芳香族ジオール化合物がビスフェノールAのエチレンオキサイド2mol付加物、又はプロピレンオキサイド2mol付加物であることを特徴とする。

【0021】

請求項8に記載の発明は、請求項1から7のいずれかに記載のトナーにおいて、前記脂肪族ジオール及び前記脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と前記芳香族ジオール化合物のmol比率が9.5/0.5~6/4であることを特徴とする。

【0022】

請求項9に記載の発明は、請求項1から8のいずれかに記載のトナーにおいて、前記酸成分が、テレフタル酸、又はイソフタル酸であることを特徴とする。

【0023】

請求項10に記載の発明は、請求項1から9のいずれかに記載のトナーにおいて、前記触媒が、Ti系触媒であることを特徴とする。

【0024】

請求項11に記載の発明は、請求項1から10のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーの体積平均粒径(D_v)が、3~8μmであることを特徴とする。

【0025】

請求項12に記載の発明は、請求項1から11のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーの体積平均粒径(D_v)/個数平均粒径(D_n)が、1.25以下であることを特徴とする。

【0026】

請求項13に記載の発明は、請求項1から12のいずれかに記載のトナーを含む現像剤であることを特徴とする。

【0027】

請求項14に記載の発明は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、該静電潜像を請求項1から12のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像工程と、該可視像を記録媒体に転写する転写工程と、該記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であることを特徴とする。

【0028】

請求項15に記載の発明は、静電潜像担持体と、該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、該静電潜像を請求項1から12のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、該記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置で

10

20

30

40

50

あることを特徴とする。

【0029】

請求項16に記載の発明は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を請求項1から12のいずれか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少なくとも有するプロセスカートリッジであることを特徴とする。

【0030】

請求項17に記載の発明は、請求項1から12のいずれかに記載のトナーが充填されているトナー入り容器であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、優れた低温定着性と耐オフセット性能を両立することができ、しかも良好な高精細画像を形成することができるトナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明を詳細に説明する。

(トナー)

本発明は、有機溶剤に、少なくとも活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分と、該有機溶剤に可溶なポリエステル成分とを溶解ないし分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中で乳化ないし分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、該活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分とが反応して生成する該有機溶剤に不溶なポリエステル成分を含むトナーであって、

前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分が、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮合重合させてなる重量平均分子量が10000～100000のポリエステル樹脂からなることによって、優れた低温定着性と耐オフセット性能を両立することができ、しかも高精細な画像を形成することができるトナーを得たものである。

【0033】

ここで、前記有機溶剤に可溶なポリエステル成分及び前記有機溶剤に不溶なポリエステル成分における、有機溶剤に可溶又は不溶とは、有機溶剤30重量部、ポリエステル成分70重量部を攪拌溶解した後、目視にて不溶成分の有無により判断される。

なお後記のように、本発明では有機溶剤として酢酸エチルが好ましく用いられることから、この場合には、前記“有機溶剤に可溶なポリエステル成分”は「酢酸エチル可溶ポリエステル成分」であり、前記“有機溶剤に不溶なポリエステル成分”は「酢酸エチル不溶ポリエステル成分」である。以降は、主として、有機溶剤として酢酸エチルを用いることを前提にして説明を進めることにする。

【0034】

本発明において、活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分は、上述のように、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮合重合させてなる重量平均分子量が10000～100000のポリエステル樹脂からなる。

【0035】

上記脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び1,6-ヘキサジオール等が挙げられ、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。

【0036】

また、上記芳香族ジオール化合物としては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2mol付加物及びプロピレンオキサイド2mol付加物から選択される少なくとも1種で

10

20

30

40

50

あり、1種単独で使用してもよいし、2種を併用してもよい。

【0037】

上記脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と上記芳香族ジオール化合物のmol比率は9.5/0.5~6/4である。

【0038】

上記酸成分としては、テレフタル酸及びイソフタル酸のいずれかが好適である。

【0039】

また、上記触媒としては、Ti系触媒が好ましく、例えば、チタンテトラブトキシド、などが挙げられる。

【0040】

そして、生成するポリエステル樹脂（以後、前駆ポリエステル樹脂という）の重量平均分子量は10000~100000が好ましく、15000~50000がより好ましい。重量平均分子量が10000未満であると、低温定着性が発現しなくなり、10000を超えると、粒子製造が困難となることがある。

【0041】

分子量の測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いる。GPCによる分子量分布の測定は、例えば以下の様に行うことができる。

即ち、まず、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させる。この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.05~0.6質量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200μl注入して測定する。前記試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。前記検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. 又は東洋ソーダ工業株式会社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、及び 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる事が好ましい。なお、前記検出器としてはRI（屈折率）検出器を用いることができる。

【0042】

上記前駆ポリエステル樹脂のガラス転移温度としては、30~60℃が好ましく、40~50℃がより好ましい。また、該前駆ポリエステル樹脂の水酸基価としては、10mg KOH/g以上が好ましく、20~40mg KOH/gがより好ましい。また、該前駆ポリエステル樹脂の酸価としては、0~10mg KOH/gが好ましく、0~5mg KOH/gがより好ましい。

ここで、前記酸価は、JIS K0070に規定の方法、また、前記水酸基価は、JIS K0070に規定の方法により測定することができる。

【0043】

前記前駆ポリエステル樹脂は、例えば、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、酸成分、及びチタン系触媒を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10~15mmHgの減圧で5時間反応させることにより得られる。得られた前駆ポリエステル樹脂は、イソシアネート基含有化合物と反応させることにより、酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステルとなる。

酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステルにおけるイソシアネート基含有量は、1.5質量%以下が好ましく、0.8~1.5質量%がより好ましい。前記遊離イソシアネート基含有量が1.5質量%を超えると、ポリエステル樹脂とイソシアネート基の反応が不十分であるため、酢酸エチル不溶ポリエステル成分が形成されないことがある。

【0044】

ここで、前記遊離イソシアネート基含有量（NCO%）は、例えば、JIS K1603に準拠した方法により測定することができる。

【0045】

前記酢酸エチル不溶ポリエステル成分は、伸長反応による分子量が増加したゲル成分を含むことがホットオフセット性の点で好ましい。

前記ゲル成分は、ソックスレー抽出残分より算出した。詳細を以下に示す。

- a) 正確な重量を測定したソックスレー抽出用円筒濾紙内にトナー 0.5 g を精秤する。
- b) 平底フラスコ (300 ml) に酢酸エチル 200 g を入れる。
- c) ソックスレー抽出管内に (a) の円筒濾紙を装着する。
- d) 平底フラスコ-ソックスレー抽出管-冷却管を接続しマントルヒーターで平底フラスコを加熱する。
- e) フラスコ内の酢酸エチルが沸騰開始から 7 時間抽出操作を行う。
- f) 抽出後の円筒濾紙を酢酸エチルで充分洗浄した後、恒量を得るまで乾燥させる。
- g) (a) で測定したサンプル重量、円筒濾紙重量及び (f) で測定した重量より、ゲル分量を算出する。

10

【0046】

前記酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステル成分としては、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーが特に好適なものとして挙げられる。

【0047】

イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーに用いられるポリイソシアネート (PIC) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、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、これらのフェノール誘導体、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。前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、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-ジイソシアナトメチルカプロエート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、テトラメチルヘキサジイソシアネート等が挙げられる。前記脂環式ポリイソシアネートとしては、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等が挙げられる。前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、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、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート等が挙げられる。これらは、1 種単独でも使用することができ、2 種以上を併用してもよい。

20

30

【0048】

前記ポリイソシアネート (PIC) と、前記前駆ポリエステル成分とを反応させる際の混合比率としては、該ポリイソシアネート (PIC) におけるイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、該前駆ポリエステル成分における水酸基 $[\text{OH}]$ との混合当量比 ($[\text{NCO}] / [\text{OH}]$) が、通常、 $5/1 \sim 2/1$ であるのが好ましく、 $4/1 \sim 2.5/1$ であるのがより好ましく、 $3/1 \sim 2.1/1$ であるのが特に好ましい。前記イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ が、5 を超えると、耐オフセット性が悪化することがあり、2 未満であると、低温定着性が悪化することがある。

40

【0049】

次に、トナー材料としては、前記ポリエステル成分の他に、活性水素基含有化合物、酢酸エチル可溶ポリエステル成分、離型剤、着色剤、更に必要に応じて、樹脂微粒子、帯電制御剤などのその他の成分を含む。

【0050】

— 活性水素基含有化合物 —

50

前記活性水素基含有化合物は、前記水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分との反応により酢酸エチル不溶ポリエステル成分生成のための伸長剤、架橋剤等として作用する。

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有してい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、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステルが前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーからなる場合には、該イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーと伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、アミン類が好適である。

【0051】

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジアミン、3価以上のポリアミン、アミノアルコール等、が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の3価以上のポリアミンとの混合物が特に好ましい。

【0052】

前記ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン、等が挙げられる。該芳香族ジアミンとしては、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等が挙げられる。該脂環式ジアミンとしては、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、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等が挙げられる。該脂肪族ジアミンとしては、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等が挙げられる。前記3価以上のポリアミンとしては、例えば、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。前記アミノアルコールとしては、例えば、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。

【0053】

前記アミン類と、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーとの混合比率としては、前記イソシアネート基含有プレポリマー中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、前記アミン類(B)中のアミノ基 $[\text{NHx}]$ の混合当量比 $([\text{NCO}]/[\text{NHx}])$ が、 $1/3 \sim 3/1$ であるのが好ましく、 $1/2 \sim 2/1$ であるのがより好ましく、 $1/1.5 \sim 1.5/1$ であるのが特に好ましい。前記混合当量比 $([\text{NCO}]/[\text{NHx}])$ が、 $1/3$ 未満であると、低温定着性が低下することがあり、 $3/1$ を超えると、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0054】

—酢酸エチル可溶ポリエステル成分—

前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物、等が挙げられる。該酢酸エチル可溶ポリエステル成分は、その一部が前記酢酸エチル不溶ポリエステル成分と相溶していること、即ち、互いに相溶可能な類似の構造であるのが、低温定着性、耐ホットオフセット性の点で好ましい。

【0055】

前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分の重量平均分子量(Mw)としては、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による分子量分布で、 $1000 \sim 30000$ が好ましく、 $1500 \sim 15000$ がより好ましい。前記重量平均分子量(Mw)が、 1000 未満であると、耐熱保存性が悪化する。一方、前記重量平均分子量(Mw)が 30000 を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0056】

前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分のガラス転移温度としては、通常 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ であり、 $35 \sim 70^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $35 \sim 50^\circ\text{C}$ が更に好ましい。前記ガラス転移温度が、 30°C 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、 70°C を超えると

、低温定着性が不十分となることがある。

前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分の水酸基価としては、5 mg KOH / g が以上が好ましく、10～120 mg KOH / g がより好ましく、20～80 mg KOH / g が更に好ましい。前記水酸基価が、5 mg KOH / g 未満であると、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがある。

前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分の酸価としては、1.0～50.0 mg KOH / g が好ましく、1.0～45.0 mg KOH / g がより好ましく、15.0～45.0 mg KOH / g が更に好ましい。一般に前記トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分を前記トナーに含有させる場合、前記酢酸エチル不溶ポリエステル成分と該酢酸エチル可溶ポリエステル成分との混合質量比としては、5 / 95～75 / 25 が好ましく、10 / 90～25 / 75 がより好ましい。前記酢酸エチル可溶ポリエステル成分の混合質量比が95を超えると、耐ホットオフセツト性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがあり、25 未満であると、光沢性が悪化することがある。

【0057】

—その他の成分—

前記その他の成分としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、着色剤、離型剤、帯電制御剤、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸、等が挙げられる。

【0058】

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から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、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バ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、ピラズロンレッド、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、アントラキノンプルー、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、アントラキノニバイオレット、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。

【0059】

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、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、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0060】

前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

【0061】

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使用してもよい。該樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、スチレン又はその置換体の重合体、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、脂肪族炭化水素樹脂、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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0062】

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、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、等が挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、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-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、等が挙げられる。

【0063】

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を添加することが好ましい。また、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ことができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、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又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶剤成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

【0064】

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ワックス類、等が好適に挙げられる。前記ワックス類としては、例えば、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カルボニル基含有ワックスが好ましい。前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、等が挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、カルナバワックス、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が挙げられる。前記ポリアルカノールエステルとしては、例えばトリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとし

ては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリスチアールアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアールケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。前記ポリオレフィンワックスとしては、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が挙げられる。前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックス等が挙げられる。

【0065】

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、40～160℃が好ましく、50～120℃がより好ましく、60～90℃が特に好ましい。前記融点が、40℃未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、160℃を超えると低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。前記離型剤の溶融粘度としては、該ワックスの融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、10～100cpsがより好ましい。前記溶融粘度が、5cps未満であると離型性が低下することがあり、1000cpsを超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

【0066】

前記離型剤の前記トナーにおける含有量に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。前記含有量が、40質量%を超えると、トナー流動性が悪化することがある。

【0067】

帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、トリフェニルメタン系染料、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、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（以上、日本カーリット社製）、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、等が挙げられる。前記帯電制御剤は、前記マスターバッチと共に溶融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、あるいは前記トナーの各成分と共に前記有機溶剤に直接、溶解乃至分散させる際に添加してもよく、あるいはトナー粒子製造後にトナー表面に固定させてもよい。

【0068】

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等で異なり一概に規定する事ができないが、例えば、前記結着樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.2～5質量部がより好ましい。該含有量が0.1質量部未満であると、帯電制御性が得られない事があり、10質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなり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、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。

【0069】

ー樹脂微粒子ー

前記樹脂微粒子としては、水系媒体中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限

10

20

30

40

50

はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などが挙げられるが、これらの中でも、ビニル系樹脂が特に好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されているのが好ましい。なお、前記ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、などが挙げられる。また、前記樹脂微粒子としては、少なくとも2つの不飽和基を有する単量体を含んでなる共重合体を用いることもできる。

【0070】

前記樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、該樹脂微粒子の水性分散液として得るのが好ましい。該樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、（1）前記ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、（2）前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、（3）前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、（4）予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、（5）予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、該樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、（6）予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、（7）予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法、（8）予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、などが好適に挙げられる。

【0071】

前記トナーとしては、例えば、公知の懸濁重合法、乳化凝集法、乳化分散法、などにより製造されるトナーが挙げられるが、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステル成分とを含むトナー材料を有機溶剤に溶解させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中に分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステル成分とを反応

させて接着性基材を粒子状に生成させ、前記有機溶剤を除去して得られるトナーが好適に挙げられる。

【0072】

ートナー溶液ー

前記トナー溶液の調製は前記トナー材料を前記有機溶剤に溶解させることにより行う。

【0073】

ー有機溶剤ー

前記有機溶剤としては、前記トナー材料を溶解乃至分散可能な溶媒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、除去の容易性の点で沸点が150℃未満の揮発性のものが好ましく、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等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、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。前記有機溶剤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、例えば、前記トナー材料100質量部に対し、40～300質量部が好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部が更に好ましい。

【0074】

ー分散液ー

前記分散液の調製は、前記トナー溶液を水系媒体中に分散させることにより行う。前記トナー溶液を前記水系媒体中に分散させると、該水系媒体中に、前記トナー溶液からなる分散体（油滴）が形成される。

【0075】

ー水系媒体ー

前記水系媒体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事ができ、例えば、水、該水と混和可能な溶剤、これらの混合物、等が挙げられるがこれらの中でも、水が特に好ましい。前記水と混和可能な溶剤としては、前記水と混和可能であれば特に制限はなく、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、セルソルブ類、低級ケトン類、等が挙げられる。前記アルコールとしては、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等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0076】

前記トナー溶液は、前記水系媒体中で攪拌しながら分散させるのが好ましい。前記分散の方法としては特に制限はなく、公知の分散機等を用いて適宜選択することができ、該分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速剪断式分散機、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、前記分散体（油滴）の粒径を2～20μmに制御することができる点で、高速剪断式分散機が好ましい。前記高速剪断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度などの条件については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記回転数としては、1000～3000rpmが好ましく、5000～20000rpmがより好ましく、前記分散時間としては、バッチ方式の場合は、0.1～5分が好ましく、前記分散温度としては、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、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

【0077】

前記水系媒体相の調製は、例えば、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させることにより行うことができる。該樹脂微粒子の該水系媒体中の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.5～10質量%が好ましい。

【0078】

前記トナー溶液の調製は、前記有機溶剤中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステル成分、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等のトナー材料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。

【0079】

なお、前記トナー材料の中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステル成分（プレポリマー）以外の成分は、前記水系媒体相調製において、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させる際に該水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、前記トナー溶液を前記水系媒体相に添加する際に、該トナー溶液と共に前記水系媒体相に添加してもよい。

10

【0080】

前記分散液の調製は、先に調製した前記トナー溶液を、先に調製した前記水系媒体相中に乳化・分散させることにより行うことができる。そして、該乳化・分散の際、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル成分の前駆ポリエステルとを伸長反応乃至架橋反応させる。不溶性ポリエステル（例えば、前記ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル前駆ポリエステル成分（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）を含む前記トナー溶液を、前記活性水素基含有化合物（例えば、前記アミン類）と共に、前記水系媒体相中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、前記トナー溶液を、予め前記活性水素基含有化合物を添加した前記水系媒体中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、あるいは前記トナー溶液を、前記水系媒体中に添加混合させた後で、前記活性水素基含有化合物を添加し、分散体を形成し、該水系媒体相中で粒子界面から両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、前述の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子において濃度勾配を設けることもできる。

20

【0081】

前記乳化・分散により、前記接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル前駆ポリエステル成分と前記活性水素基含有化合物との組合せに応じて適宜選択することができ、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましく、反応温度としては、0～150℃が好ましく、40～98℃がより好ましい。

30

【0082】

前記水系媒体相中において、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル前駆ポリエステル成分（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）を含む前記分散体を安定に形成する方法としては例えば、前記水系媒体相中に、前記活性水素基含有化合物と反応可能な酢酸エチル不溶ポリエステル前駆ポリエステル成分（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等の前記トナー材料を前記有機溶剤に溶解乃至分散させて調製した前記トナー溶液を添加し、剪断力により分散させる方法、等が挙げられる。なお、前記分散の方法の詳細は上述した通りである。

40

【0083】

前記分散液の調製においては必要に応じて、前記分散体（前記トナー溶液からなる油滴）を安定化させ、所望の形状を得つつ粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。前記分散剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

50

【0084】

前記界面活性剤としては、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、等が挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、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、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に挙げられる。該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、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(炭素数6～11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3～4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(炭素数6～8)-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(炭素数11～20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7～13)又はその金属塩、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(炭素数6～10)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(炭素数6～10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(炭素数6～16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。該フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113(以上、旭硝子株式会社製)；フローラドFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(以上、住友3M株式会社製)；ユニダインDS-101、DS-102(以上、ダイキン工業株式会社製)；メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(以上、大日本インキ化学工業株式会社製)；エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204(以上、トーケムプロダクツ社製)；フタージェントF-100、F150(以上、ネオス社製)等が挙げられる。

10

20

【0085】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、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、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、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が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル(炭素数6～10個)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四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-121(旭硝子株式会社製)；フローラドFC-135(住友3M株式会社製)；ユニダインDS-202(ダイキン工業株式会社製)、メガファックF-150、F-824(以上、大日本インキ化学工業株式会社製)；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。

30

40

【0086】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

【0087】

前記両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【0088】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、炭酸カルシ

50

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、等が挙げられる。前記高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、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、ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。前記酸類としては、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、無水マレイン酸等が挙げられる。前記水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、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ル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。前記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としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。前記ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。前記アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、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酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。前記クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記ポリオキシエチレン系としては、例えば、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が挙げられる。前記セルロース類としては、例えば、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が挙げられる。

10

20

30

【0089】

前記分散液の調製においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。

該分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。

【0090】

前記分散液の調製においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。

40

【0091】

得られた分散液（乳化スラリー）から、有機溶剤を除去する。該有機溶剤の除去は、（１）反応系全体を徐々に昇温させて、前記油滴中の前記有機溶剤を完全に蒸発除去する方法、（２）乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の非水溶性有機溶剤を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。

【0092】

前記有機溶剤の除去が行われると、トナー粒子が形成される。該トナー粒子に対し、洗

50

浄、乾燥等を行うことができ、更にその後、所望により分級等を行うことができる。該分級は、例えば、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行うことができ、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

【0093】

こうして、得られたトナー粒子を、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、更に機械的衝撃力を印加することにより、該トナー粒子の表面から該離型剤等の粒子が脱離するのを防止することができる。前記機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、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て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。この方法に用いる装置としては、例えば、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エアー圧力を下げた装置、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（川崎重工業株式会社製）、自動乳鉢等が挙げられる。

【0094】

前記トナーは、以下の様な体積平均粒径（ D_v ）、体積平均粒径（ D_v ）/個数平均粒径（ D_n ）、ガラス転移温度（ T_g ）、等を有していることが好ましい。

【0095】

前記トナーの体積平均粒径（ D_v ）としては、例えば、 $3 \sim 8 \mu m$ が好ましく、 $4 \sim 7 \mu m$ がより好ましく、 $5 \sim 6 \mu m$ が更に好ましい。ここで、体積平均粒径は、 $D_v = (\sum (n D^3) / \sum n)^{1/3}$ （式中、 n は粒子個数、 D は粒子径である）と定義される。前記体積平均粒径が、 $3 \mu m$ 未満であると、二成分現像剤では現像器における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、又、一成分現像剤では、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ため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、 $8 \mu m$ を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0096】

前記トナーにおける体積平均粒径（ D_v ）と個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_v / D_n ）としては、 1.25 以下が好ましく、 $1.05 \sim 1.25$ がより好ましい。一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力の低下を招いたり、一成分現像剤として用いた場合には、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為のブレード等の部材へのトナーの融着が発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。一方、体積平均粒子径/個数平均粒子径が 1.05 より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、又、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【0097】

前記体積平均粒径、及び、前記体積平均粒径と個数平均粒子径との比（ D_v / D_n ）は、例えば、バックマン・コールター社製の粒度測定器「マルチサイザーII」を用いて測定することができる。

【0098】

前記トナーのガラス転移温度は $40 \sim 70^\circ C$ が好ましい。前記ガラス転移温度が $40^\circ C$

未満であると、耐熱保存性が不足し、70℃を超えると、低温定着性に悪影響を及ぼすことがある。ここで、前記トナーのガラス転移温度は、例えば、理学電機社製TG-DS-CシステムTAS-100を使用して測定することができる。

【0099】

前記トナーの着色としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択する事ができ、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーから選択される少なくとも1種とすることができ、各色のトナーは前記着色剤の種類を適宜選択することにより得ることができるが、カラートナーであるのが好ましい。

【0100】

(現像剤)

本発明の現像剤は、本発明の前記トナーを少なくとも含有してなり、キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、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ー等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。本発明の前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、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ためのブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像器の長期の使用(攪拌)においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。また、本発明の前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像器における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

【0101】

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、該芯材を被覆する樹脂層とを有するものが好ましい。

【0102】

前記芯材の材料としては、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が、例えば、50~90emu/gのマンガーンストロンチウム(Mn-Sr)系材料、マンガーンマグネシウム(Mn-Mg)系材料などが好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉(100emu/g以上)、マグネタイト(75~120emu/g)等の高磁化材料が好ましい。また、トナーが穂立ち状態となっている感光体への当りを弱くでき高画質化に有利である点で、銅-ジンク(Cu-Zn)系(30~80emu/g)等の弱磁化材料が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

【0103】

前記芯材の粒径としては、平均粒径(体積平均粒径(D_{50}))で、10~200μmが好ましく、40~100μmがより好ましい。前記平均粒径(体積平均粒径(D_{50}))が、10μm未満であると、キャリア粒子の分布において、微粉系が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなってキャリア飛散を生じることがあり、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は、特にベタ部の再現が悪くなることもある。

【0104】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、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ルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0105】

前記アミノ系樹脂としては、例えば、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベ

ンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。前記ポリビニル系樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂等が挙げられる。前記ハロゲン化オレフィン樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。

【0106】

前記樹脂層には、必要に応じて導電粉等を含有させてもよく、該導電粉としては、例えば金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、等が挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0107】

前記樹脂層は、例えば、前記シリコン樹脂等を溶剤に溶解させて塗布溶液を調製した後、該塗布溶液を前記芯材の表面に公知の塗布方法により均一に塗布し、乾燥した後、焼付を行うことにより形成することができる。前記塗布方法としては、例えば浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、などが挙げられる。

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート、などが挙げられる。

前記焼付としては、特に制限はなく、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロウェーブを用いる方法、などが挙げられる。

【0108】

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、 $0.01\sim5.0$ 質量%が好ましい。前記量が、 0.01 質量%未満であると、前記芯材の表面に均一な前記樹脂層を形成することができないことがあり、 5.0 質量%を超えると、前記樹脂層が厚くなり過ぎてキャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られないことがある。

【0109】

前記現像剤が前記二成分現像剤である場合、前記キャリアの該二成分現像剤における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $90\sim98$ 質量%が好ましく、 $93\sim97\%$ がより好ましい。

【0110】

本発明の現像剤は、本発明の前記トナーを含有しているので、優れた低温定着性と耐オフセット性能を両立することができ、しかも良好な高精細画像を形成することができる。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。

【0111】

(画像形成方法)

次に本発明のトナーを使用する画像形成方法について述べる。

本発明の画像形成方法は、静電荷像形成工程、現像工程、転写工程及び定着工程を少なくとも有し、必要に応じて、適宜選択したその他の工程、例えば、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等をさらに有してもよい。

【0112】

静電荷像形成工程は、静電荷像担持体（感光体）上に静電荷像を形成する工程である。静電荷像は、例えば、帯電装置を用いて、感光体の表面に電圧を印加することにより、一様に帯電させた後、露光装置を用いて、像様に露光することにより形成することができる。

【0113】

感光体は、その材質、形状、構造、大きさ等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、形状は、ドラム状であることが好ましい。なお、感光体としては、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（OPC）等が挙げられるが、長寿命性の点で、アモルファスシリコン感光体が好ましい。

【0114】

帯電装置は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のロール、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等が挙げられる。また、帯電装置は、感光体に対して、接触又は非接触の状態で配置され、直流電圧及び交流電圧を重ね印加することによって、感光体の表面を帯電するものが好ましい。

また、帯電装置は、感光体に対して、ギャップテープを介して非接触に近接配置された帯電ローラであり、帯電ローラに直流電圧及び交流電圧を重ね印加することによって、感光体の表面を帯電するものが好ましい。

【0115】

露光装置は、帯電装置により帯電された感光体の表面に、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るが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系等が挙げられる。なお、透明支持体を用いた感光体の場合では、感光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。

【0116】

現像工程は、現像装置を用いて、本発明のトナーにより静電荷像を現像して可視像を形成する工程である。

【0117】

現像装置は、本発明のトナーを用いて現像することができる限り、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が、例えば、本発明のトナーからなる現像剤を収容し、静電荷像に現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像剤担持体を少なくとも有するものが挙げられ、現像剤入り容器を着脱自在に備えていることが好ましい。現像装置は、単色用現像装置及び多色用現像装置のいずれであってもよく、例えば、現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラを有するもの等が挙げられる。現像装置内では、例えば、トナーとキャリアが混合攪拌され、その際の摩擦によりトナーが帯電し、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。マグネットローラは、感光体の近傍に配置されているため、マグネットローラの表面に形成された磁気ブラシを構成するトナーの一部は、電気的な吸引力によって、感光体の表面に移動する。その結果、静電荷像がトナーにより現像されて、感光体の表面に可視像が形成される。なお、トナーを感光体の表面に移動させる際には、交番電界を印加することが好ましい。

【0118】

転写工程は、転写装置を用いて、可視像を被転写体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、中間転写体上に可視像を一次転写した後、可視像を被転写体上に二次転写する態様が好ましい。さらに、トナーとして、好ましくはフルカラートナーを用い、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工程と、複合転写像を被転写体上に転写する第二次転写工程を有する態様が好ましい。可視像は、例えば、転写帯電器を用いて、感光体を帯電することにより転写することができる。

【0119】

転写装置は、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一次転写装置と、複合転写像を被転写体上に転写する二次転写装置を有する態様が好ましい。転写装置（一次転写装置、二次転写装置）は、感光体上に形成された可視像を被転写体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有することが好ましい。転写装置は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。転写器としては、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、粘着転写器等が挙げられる。

【0120】

中間転写体は、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、転写ベルト等が挙げられる。

【0121】

被転写体は、特に制限はなく、公知の記録媒体の中から適宜選択することができる。

【0122】

定着工程は、定着装置を用いて、被転写体に転写された可視像を定着させる工程であり、各色のトナーに対して、被転写体に転写する毎に定着させてもよいし、各色のトナーを積層した状態で一度に同時に定着させてもよい。

10

【0123】

定着装置は、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、公知の定着部材を用いて加熱加圧定着させるものが好ましい。定着部材は、ローラ状又はベルト状であることが好ましく、例えば、加熱ローラ及び加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラ、加圧ローラ及び無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。このとき、加熱温度は、通常、80～200℃であることが好ましい。

【0124】

本発明において、定着装置としては、発熱体を具備する加熱体、加熱体と接触するフィルム及びフィルムを介して加熱体と圧接する加圧部材を有し、フィルム及び加圧部材の間に、未定着画像が形成された被転写体を通過させて加熱加圧定着する手段を用いることができる。

20

【0125】

なお、目的に応じて、定着装置と共に、又は定着装置に代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【0126】

除電工程は、除電装置を用いて、感光体に除電バイアスを印加して除電を行う工程である。

【0127】

除電装置は、特に制限はなく、感光体に除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が挙げられる。

30

【0128】

クリーニング工程は、クリーニング装置を用いて、感光体上に残留するトナーを除去する工程である。

【0129】

クリーニング装置は、特に制限はなく、感光体上に残留するトナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から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、ウェブクリーナ等が挙げられる。

【0130】

リサイクル工程は、リサイクル装置を用いて、クリーニング工程で除去されたトナーを現像装置にリサイクルさせる工程である。

40

【0131】

リサイクル装置は、特に制限はなく、例えば、公知の搬送手段等が挙げられる。

【0132】

制御工程は、制御装置を用いて、各工程を制御する工程である。

【0133】

制御装置としては、各工程の動きを制御することができる限り、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、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0134】

50

次に、図 1 を参照しながら、本発明の画像形成方法について、説明する。図 1 に示す画像形成装置は、感光体 10 と、帯電装置 20 と、露光装置 30 と、現像装置 40 と、中間転写体 50 と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置 60 と、除電装置 70 と、転写装置 80 を備える。なお、帯電装置 20 としては、帯電ローラ、除電装置 70 としては、除電ランプ、転写装置 80 としては、転写ローラが用いられている。

【0135】

中間転写体 50 は、無端ベルトであり、その内側に配置された 3 個の支持ローラ 51 で張架され、矢印方向に移動可能に設計されている。3 個の支持ローラ 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）を印加することが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 は、その近傍に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、被転写体 95 に可視像を転写（二次転写）するための二次転写バイアスを印加することが可能な転写装置 80 が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 上の可視像に電荷を付与するためのコロナ帯電器 58 が、中間転写体 50 の回転方向において、感光体 10 及び中間転写体 50 の接触部並びに中間転写体 50 及び被転写体 95 の接触部の間に配置されている。

なお、被転写体 95 としては、転写紙が用いられている。

【0136】

現像装置 40 は、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の現像ユニット 45 K、イエローの現像ユニット 45 Y、マゼンタの現像ユニット 45 M 及びシアンの現像ユニット 45 C から構成されている。なお、現像ユニット 45 K は、現像剤収容部 42 K、現像剤供給ローラ 43 K 及び現像ローラ 44 K を備えており、現像ユニット 45 Y は、現像剤収容部 42 Y、現像剤供給ローラ 43 Y 及び現像ローラ 44 Y を備えており、現像ユニット 45 M は、現像剤収容部 42 M、現像剤供給ローラ 43 M 及び現像ローラ 44 M を備えており、現像ユニット 45 C は、現像剤収容部 42 C、現像剤供給ローラ 43 C 及び現像ローラ 44 C 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、一部が感光体 10 と接触している。

【0137】

この画像形成装置においては、帯電装置 20 が感光体 10 を一様に帯電させた後、露光装置 30 が感光体 10 上に像様に露光を行い、静電荷像を形成する。次に、感光体 10 上に形成された静電荷像を、現像装置 40 が現像剤を供給して現像して可視像を形成する。

可視像は、支持ローラ 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、さらに被転写体 95 上に転写（二次転写）される。その結果、被転写体 95 上には、転写像が形成される。なお、感光体 10 上に残存したトナーは、クリーニング装置 60 により除去され、感光体 10 の帯電は、除電ランプ 70 により除去される。

【0138】

次に、図 2 を参照しながら、本発明の画像形成方法の他の態様について、説明する。図 2 に示す画像形成装置は、図 1 に示す画像形成装置における現像装置 40 の代わりに、感光体 10 の周囲に、ブラックの現像ユニット 45 K、イエローの現像ユニット 45 Y、マゼンタの現像ユニット 45 M 及びシアンの現像ユニット 45 C が直接対向して配置されていること以外は、図 2 に示す画像形成装置と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。

なお、図 2 においては、図 1 に示す画像形成装置と同一の構成については、同一符号を付してその説明を省略する。また、後述する図 3 及び図 4 についても同様とする。

【0139】

次に、図 3 を参照しながら、本発明の画像形成方法の他の態様について、説明する。図 3 に示す画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置である。この画像形成装置は、複写装置本体 150、給紙テーブル 200、スキャナ 300 及び原稿自動搬送装置（ADF）400 を備えている。

【0140】

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、時計回りに回転することが可能とされている。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、マゼンタ及びブラックの 4 つの画像形成ユニット 18 が対向して並置された画像形成手段 120 が配置されている。画像形成手段 120 の近傍には、露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 における、画像形成手段 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 が一对の支持ローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される記録紙と中間転写体 50 とは互いに接触することが可能である。二次転写装置 22 の近傍には、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 及びこれに押圧されて配置された加圧ローラ 27 を備えている。なお、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、記録紙の両面に画像を形成するために、記録紙を反転させるための反転装置 28 が配置されている。

10

【0141】

次に、画像形成手段 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。まず、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、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て、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。

20

【0142】

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 が駆動し、第一走行体 33 及び第二走行体 34 が走行する。このとき、第一走行体 33 により、光源からの光が照射され、原稿面からの反射光を第二走行体 34 におけるミラーで反射する。さらに、結像レンズ 35 を通して、読み取りセンサ 36 で受光されて原稿が読み取られ、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。次に、各画像情報は、画像形成手段 120 における各画像形成ユニット 18 にそれぞれ伝達され、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色の可視像が形成される。

30

【0143】

図 4 に示すように、画像形成ユニット 18 は、それぞれ、感光体 10、感光体 10 を一様に帯電させる帯電装置（符号なし）、露光装置 21 により、各画像情報に基づいて、各画像様に感光体 10 を露光することにより形成された静電荷像を、各トナー（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、各トナーによる可視像を形成する現像装置（符号なし）、可視像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帯電器（符号なし）、クリーニング装置（符号なし）及び除電装置（符号なし）を備えており、各画像情報に基づいて、各色の可視像を形成することが可能である。次に、各色の可視像は、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、順次転写（一次転写）され、各色の可視像が重ね合わされて複合転写像が形成される。

40

【0144】

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 49 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 142 を回転させ、手差しトレイ 54 上の記録紙を繰り出し、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 49 は、一般には、接地されて使用されるが、記録紙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 上に形成された複合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

50

せ、中間転写体 50 及び二次転写装置 22 の間に、記録紙を送出させ、二次転写装置 22 により複合転写像を記録紙上に転写（二次転写）することにより、記録紙上にカラー画像が形成される。なお、中間転写体 50 上に残留したトナーは、クリーニング装置 17 により除去される。

【0145】

カラー画像が形成された記録紙は、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、複合転写像が記録紙上に加熱加圧定着される。その後、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、切換爪 55 で切り換えて反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を形成した後、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。

10

【0146】

（プロセスカートリッジ）

本発明のプロセスカートリッジは、静電荷像が形成される静電荷像担持体と、静電荷像担持体上に形成された静電荷像を、本発明のトナーを用いて現像する現像装置を、少なくとも一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在である。なお、本発明のプロセスカートリッジは、必要に応じて、適宜選択したその他の手段をさらに一体に支持してもよい。

【0147】

図 5 に、本発明のプロセスカートリッジの一例を示す。このプロセスカートリッジは、感光体 101 を内蔵し、帯電手段 102、露光手段 103、現像手段 104、クリーニング手段 107 及び転写手段 108 を有する。これらの各部材は、前述する画像形成装置と同様のものを用いることができる。

20

【0148】

（トナー入り容器）

本発明のトナー入り容器は、本発明の前記トナー又は前記現像剤を容器中に収容してなる。前記容器としては、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、例えば、トナー容器本体とキャップとを有してなるものなどが好適なものとして挙げられる。

前記容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質などについ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、前記形状としては、円筒状などが好ましく、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トナーが排出口側に移動可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、などが特に好ましい。

30

前記トナー容器本体の材質としては、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、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適なものとして挙げることができ、これらの中でも、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、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂、などが好適に使用される。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取り扱い性に優れ、上述の本発明の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てトナーの補給に好適に使用することができる。

40

【実施例】

【0149】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り質量基準である。下記実施例及び比較例において、トナーの体積平均粒子径（ D_v ）及び粒度分布（ D_v/D_n ）、NCO%、酸価、水酸基価、ガラス転移温度（ T_g ）の測定は、以下のように行った。

【0150】

<体積平均粒径（ D_v ）及び粒度分布（ D_v/D_n ）>

50

トナーの体積平均粒径及び粒度分布は、粒度測定器（「コールターカウンター T A I I」；コールターエレクトロニクス社製）を用い、アパーチャー径が $100\text{ }\mu\text{m}$ の条件で測定した。これらの結果から（体積平均粒径／個数平均粒径）を算出した。

【0151】

＜遊離イソシアネート基含有量（NCO％）の測定＞

NCO％は、J I S K 1 6 0 3 に準拠した方法により測定した。

【0152】

＜酸価の測定方法＞

酸価の測定方法は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又は T H F 等の溶媒を用いる。

10

【0153】

＜水酸基価の測定方法＞

水酸基価の測定方法は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又は T H F 等の溶媒を用いる。

【0154】

＜ガラス転移温度（T_g）＞

ガラス転移温度（T_g）を測定する装置として理学電機社製 T G - D S C システム T A S - 1 0 0 を使用した。まず、試料 10mg をアルミニウム製試料容器に入れ、それをホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 150°C まで加熱した後、 150°C で 10 分間放置、室温まで試料を冷却して 10 分放置、窒素雰囲気下で再度 150°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して D S C 測定を行った。T_g は、T A S - 1 0 0 システム中の解析システムを用いて、T_g 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

20

【0155】

＜酢酸エチル不溶ポリエステル成分のゲル分量＞

前記ソックスレーを用いる方法により算出した。

【0156】

〔実施例 1〕

－有機微粒子エマルジョンの合成－

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器中に、水 6 8 3 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 R S - 3 0、三洋化成工業株式会社製）1 1 部、スチレン 8 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 0 部、及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転／分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。これを加熱して、系内温度 75°C まで昇温し 5 時間反応させた。次いで、1 % 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部を加え、 75°C にて 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン－メタクリル酸－アクリル酸ブチル－メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液を得た。これを「微粒子分散液 1」とする。得られた「微粒子分散液 1」に含まれる微粒子の体積平均粒径を、レーザー光散乱法を用いた粒径分布測定装置（「L A - 9 2 0」、堀場製作所製）により測定したところ、 105nm であった。また、「微粒子分散液 1」の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のガラス転移温度（T_g）は 59°C であり、重量平均分子量（M_w）は 1 5 万であった。

30

40

【0157】

－水相の調製－

水 9 9 0 部、「微粒子分散液 1」8 3 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 4 8 . 5 % 水溶液（エレミノール M O N - 7、三洋化成工業株式会社製）3 7 部、及び酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを「水相 1」とする。

【0158】

－低分子ポリエステルの合成－

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオ

50

キサイド 2 モル付加物 2 2 9 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 2 9 部、テレフタル酸 2 0 8 部、アジピン酸 4 6 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を仕込み、常圧下、2 3 0 °C にて 8 時間反応した。次いで、1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧下で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 4 4 部を入れ、1 8 0 °C、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 1] を得た。

得られた [低分子ポリエステル 1] のガラス転移温度 (T_g) は 4 3 °C、重量平均分子量 (M_w) は 6 7 0 0、数平均分子量は 2 5 0 0、酸価は 2 5 であった。

【0159】

— マスターバッチ (MB) の調製 —

水 1 2 0 0 部、カーボンブラック (Printex 35、デグサ社製) 5 4 0 部 [DBP 吸油量 = 4 2 ml / 1 0 0 mg、pH = 9. 5]、ポリエステル樹脂 (三洋化成工業株式会社製、RS 8 0 1) 1 2 0 0 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合した。得られた混合物を 2 本ロールを用いて 1 5 0 °C にて 3 0 分間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して、カーボンブラックマスターバッチを得た。これを [マスターバッチ 1] とする。

【0160】

— プレポリマー 1 の合成 —

(1) 冷却管、攪拌機、及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 1 5 2 部、テレフタル酸 1 6 6 部、及びチタンテトラブトキシド 0. 5 部を入れ、常圧下、2 3 0 °C にて 8 時間反応させ、次いで、1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 1 時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体 1] を得た。

(2) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 mol 付加物 3 1 6 部、テレフタル酸 3 3 2 部、及びチタンテトラブトキシド 0. 5 部を入れ、常圧下、2 3 0 °C にて 8 時間反応させ、次いで、1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 1 時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体 2] を得た。

(3) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記 [中間体ポリエステル前駆体 1] 3 1 7. 3 部、前記 [中間体ポリエステル前駆体 2] 7 6. 5 部を入れ、常圧下 2 3 0 °C にて 8 時間反応させ、更に、1 0 ~ 1 5 mmHg 減圧で 5 時間反応させ、[中間体ポリエステル 1] を得た。得られた [中間体ポリエステル 1] は、重量平均分子量 2 3 0 0 0、ガラス転移温度 (T_g) は 4 2 °C、酸価は 0. 3、水酸基価は 1 6. 5 であった。

(4) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記 [中間体ポリエステル 1] 2 5 0 部、イソホロンジイソシアネート 1 8 部、酢酸エチル 2 5 0 部を入れ、1 0 0 °C で 5 時間反応させ、[プレポリマー 1] を得た。

得られた [プレポリマー 1] のイソシアネート質量% は、0. 6 1 % であった。

【0161】

— 油相の調製 —

攪拌棒、及び温度計の付いた反応容器中に、[低分子ポリエステル 1] 3 7 8 部、カルナバックス 1 1 0 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84、オリエント化学工業社製) 2 2 部、及び酢酸エチル 9 4 7 部を仕込み、攪拌下 8 0 °C に昇温し 8 0 °C で時間保持した後、1 時間かけて 3 0 °C まで冷却した。次いで、反応容器に [マスターバッチ 1] 5 0 0 部、及び酢酸エチル 5 0 0 部を仕込み、1 時間混合して溶解物を得た。これを [原料溶解液 1] とする。

次に、[原料溶解液 1] 1 3 2 4 部を反応容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコムル、アイメックス社製) を用いて、送液速度: 1 kg / hr、ディスク周速度: 6 m / 秒、0. 5 mm ジルコニアビーズ充填量: 8 0 体積%、パス数: 3 回の条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 3 2 4 部を加え、上記と同条件のビーズミルを用いてパス数: 1 回で、分散液を得た。これを [顔料及びワックス分散液 1] とする。得られた [顔料及びワックス分散液 1] の固形分濃度 (1 3 0 °C、3 0 分) は 5 0 % であった。

【0162】

ー乳化ー

〔顔料及びワックス分散液1〕749部、〔プレポリマー1〕115部、及びイソホロンジアミン1.3部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化社製）を用いて5000rpmで1分間混合した。その後、容器に〔水相1〕1200部を加えTKホモミキサー、回転数13000rpmで20分間混合し水系媒体分散液を得た。これを〔乳化スラリー1〕とする。

【0163】

ー脱有機溶媒ー

攪拌機、及び温度計の付いた容器中に、〔乳化スラリー1〕を投入し、30℃にて8時間脱溶剤した後、45℃にて4時間熟成を行い、有機溶媒が留去された分散液を得た。これを〔分散スラリー1〕とする。得られた〔分散スラリー1〕は、体積平均粒径5.15μm、個数平均粒径4.51μmであった（マルチサイザーIIで測定）。

【0164】

ー洗浄及び乾燥ー

〔分散スラリー1〕100部を減圧濾過した後、以下のようにして、洗浄及び乾燥を行った。

（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（12000rpmで10分間）後濾過した。

（2）（1）の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（12000rpmで30分間）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（12000rpmで10分間）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（12000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い、濾過ケーキを得た。

この濾過ケーキを循環乾燥機にて45℃にて48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、トナーを得た。これを〔トナー1〕とする。

【0165】

〔実施例2〕

実施例1において、〔プレポリマー1〕の代わりに、以下のようにして合成した〔プレポリマー2〕を用いた以外は、実施例1と同様にして、〔トナー2〕を作製した。

【0166】

ープレポリマー2の合成ー

（1）冷却管、攪拌機、及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152部、テレフタル酸166部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応し、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応し、〔中間体ポリエステル前駆体1〕を得た。

（2）冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物316部、テレフタル酸332部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、〔中間体ポリエステル前駆体2〕を得た。

（3）冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記〔中間体ポリエステル前駆体1〕170.0部、前記〔中間体ポリエステル前駆体2〕245部を入れ、常圧下230℃にて8時間反応させ、更に、10～15mmHg減圧で5時間反応させ、〔中間体ポリエステル2〕を得た。得られた〔中間体ポリエステル2〕は、重量平均分子量22000、ガラス転移温度（Tg）は48℃、酸価は0.4、水酸基価は16.8であった。

（4）冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記〔中間体ポリエステル2〕250部、イソホロンジイソシアネート18部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応し、〔プレポリマー2〕を得た。

得られた〔プレポリマー2〕のイソシアネート質量%は、0.63%であった。

10

20

30

40

50

【0167】

〔実施例3〕

実施例1において、[プレポリマー1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー3]を用いた以外は、実施例1と同様にして、[トナー3]を作製した。

【0168】

ープレポリマー3の合成ー

(1) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ネオペンチルグリコール176.3部、テレフタル酸166部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体3]を得た。

10

(2) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物316部、テレフタル酸332部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応し、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応し、[中間体ポリエステル前駆体2]を得た。

(3) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル前駆体3]344.0部、前記[中間体ポリエステル前駆体2]76.5部を入れ、常圧下230℃にて8時間反応させ、更に、10～15mmHg減圧で5時間反応し、[中間体ポリエステル3]を得た。得られた[中間体ポリエステル3]は、重量平均分子量23000、ガラス転移温度(Tg)は40℃、酸価は0.4、水酸基価は16.4であった。

(4) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[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18部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応し、[プレポリマー3]を得た。

20

得られた[プレポリマー3]のイソシアネート質量%は、0.62%であった。

【0169】

〔実施例4〕

実施例1において、[プレポリマー1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー4]を用いた以外は、実施例1と同様にして、[トナー4]を作製した。

【0170】

ープレポリマー4の合成ー

(1) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、1,4-ブタンジオール180部、テレフタル酸166部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体4]を得た。

30

(2) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物316部、テレフタル酸332部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体2]を得た。

(3) 冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル前駆体4]349部、前記[中間体ポリエステル前駆体2]76.5部を入れ、常圧下230℃にて8時間反応させ、更に、10～15mmHg減圧で5時間反応させ、[中間体ポリエステル4]を得た。得られた[中間体ポリエステル4]は、重量平均分子量23000、ガラス転移温度(Tg)は38℃、酸価は0.4、水酸基価は16.5であった。

40

(4) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル4]250部、イソホロンジイソシアネート18部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応し、[プレポリマー4]を得た。

得られた[プレポリマー4]のイソシアネート質量%は、0.60%であった。

【0171】

〔実施例5〕

実施例1において、[プレポリマー1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー5]を用いた以外は、実施例1と同様にして、[トナー5]を作製した。

50

【0172】

ープレポリマー5の合成ー

(1) 冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、1, 6-ヘキサンジオール 236部、テレフタル酸166部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体5]を得た。

(2) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物316部、テレフタル酸332部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体2]を得た。

10

(3) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル前駆体5]538.2部、前記[中間体ポリエステル前駆体2]61.3部を入れ、常圧下230℃にて8時間反応させ、更に、10～15mmHg減圧で5時間反応させ、[中間体ポリエステル5]を得た。得られた[中間体ポリエステル5]は、重量平均分子量23000、ガラス転移温度(T_g)は39℃、酸価は0.4、水酸基価は16.5であった。

(4) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル5]250部、イソホロンジイソシアネート18部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応し、[プレポリマー5]を得た。

得られた[プレポリマー5]のイソシアネート質量%は、0.62%であった。

20

【0173】

〔実施例6〕

実施例1において、[プレポリマー1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー6]を用いた以外は、実施例1と同様にして、[トナー6]を作製した。

ープレポリマー6の合成ー

(1) 冷却管、攪拌機、及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152部、テレフタル酸166部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体1]を得た。

(2) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中にビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物316部、テレフタル酸332部、及びチタンテトラブトキシド0.5部を入れ、常圧下、230℃にて8時間反応させ、次いで、10～15mmHgの減圧で1時間反応させ、[中間体ポリエステル前駆体2]を得た。

30

(3) 冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記[中間体ポリエステル前駆体1]317.3部、前記[中間体ポリエステル前駆体2]76.5部を入れ、常圧下230℃で8時間反応させ、更に10～15mmHg減圧で10時間反応させ、[中間体ポリエステル6]を得た。得られた[中間体ポリエステル6]は重量平均分子量52000、ガラス転移温度(T_g)44℃、酸価0.1、水酸基価は12.5であった。

(4) 冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に前記[中間体ポリエステル6]250部、イソホロンジイソシアネート14部、酢酸エチル250部を入れ、100℃で5時間反応させ、[プレポリマー6]を得た。

40

得られた[プレポリマー6]のイソシアネート質量%は、0.51%であった。

【0174】

〔比較例1〕

実施例1において、[プレポリマー1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー7]を用い、イソホロンジアミン1.3部を3.2部とした以外は、実施例1と同様にして、[トナー7]を作製した。

【0175】

ープレポリマー7の合成ー

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

50

キサイド 2 モル付加物 6 8 2 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 8 1 部、テレフタル酸 2 8 3 部、無水トリメリット酸 2 2 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 °C で 8 時間反応させ、さらに 1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 5 時間反応させ、[中間体ポリエステル 7]を得た。[中間体ポリエステル 7]は、数平均分子量 2 1 0 0、重量平均分子量 9 5 0 0、Tg 5 5 °C、酸価 0. 5、水酸基価 5 1 であった。次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 7] 4 1 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 9 部、酢酸エチル 5 0 0 部を入れ 1 0 0 °C で 5 時間反応し、[プレポリマー 7]を得た。得られた[プレポリマー 7]のイソシアネート質量%は、1. 5 3 % であった。

【0 1 7 6】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、[プレポリマー 1]の代わりに、以下のようにして合成した[プレポリマー 8]を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、[トナー 8] を作製した。

【0 1 7 7】

ープレポリマー 8 の合成ー

冷却管、攪拌機、及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 4 6 3 部、テレフタル酸 6 5 7 部、無水トリメリット酸 9 6 部、及びチタンテトラブトキシド 2 部を入れ、常圧下、2 3 0 °C にて 8 時間反応し、次いで、1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 5 時間反応し、[中間体ポリエステル 8]を得た。得られた[中間体ポリエステル 8]は、重量平均分子量 2 8 0 0 0、ガラス転移温度 (Tg) は 3 6 °C、酸価は 0. 5、水酸基価は 1 6. 5 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、前記 [中間体ポリエステル 8] 2 5 0 部、イソホロンジイソシアネート 1 8 部、酢酸エチル 2 5 0 部を入れ、1 0 0 °C にて 5 時間反応し、[プレポリマー 8]を得た。得られた[プレポリマー 8]のイソシアネート質量%は、0. 6 1 % であった。

【0 1 7 8】

次に、得られた実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の各トナーについて、以下のようにして、耐熱保存性、定着性、帯電特性及び経時安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0 1 7 9】

<耐熱保存性>

各トナーについて、5 0 °C × 8 時間保管後、4 2 メッシュのふるいにて 2 分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の 4 段階で評価した。

〔評価基準〕

× : 3 0 % 以上

△ : 2 0 % 以上 3 0 % 未満

○ : 1 0 % 以上 2 0 % 未満

◎ : 1 0 % 未満

【0 1 8 0】

<定着性>

画像形成装置 (株式会社リコー製、i m a g i o N e o 4 5 0) を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙 (株式会社リコー製、タイプ 6 2 0 0 及び N B S リコー社製、複写印刷用紙 < 1 3 5 >) にベタ画像で、1. 0 ± 0. 1 m g / c m² の各トナーが現像されるように調整を行い、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行って、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。なお、定着下限温度は得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0 1 8 1】

<帯電特性>

(1) 1 5 秒攪拌 Q / M

シリコーン樹脂コートフェライトキャリア (平均粒径 5 0 μ m) . . . 1 0 0 質量部

10

20

30

40

50

各トナー・・・４質量部

を内容積の３割までステンレス製ポットに入れ、１００ｒｐｍの攪拌速度で１５秒攪拌し、ブローオフ法より求めた。

(２) １０分攪拌Ｑ／Ｍ

前記(１)と同様に１０分攪拌した時の帯電量を求めた。

【０１８２】

<経時安定性>

経時安定性評価は１０万枚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、細線の再現度合いにより判断した。(作製したトナー５質量部と平均粒径が５０μｍのシリコーン樹脂被覆フェライトキャリア９５質量部をブレンダーで１０分間混合して現像剤を作製し、市販カラー複写機(ＰＲＥＴＥＲ ５５０；リコー社製)に入れて評価を行った。)

10

- ・細線同士が重なっており、分離識別できず・・・×
- ・細線同士が重なっているが、分離識別できる・・・△
- ・細線同士が分離識別できるが線のにじみ等が僅かにみとめられる・・・○
- ・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・・・◎

【０１８３】

【表 1】

アルコール成分	脂族ジオール	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
		プロピレングリコール	プロピレングリコール	ネオペンチルグリコール	1,4-ブタンジオール	1,6-ヘキサンジオール	プロピレングリコール	—	プロピレングリコール
酸成分	芳香族ジオール	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物	ビスフェノールA EO付加物 と、ビスフェノールAPO付加物	—
		テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸
トナー粒子径	体積平均 粒子径(Dv)	5.15	5.32	5.51	5.13	5.26	5.11	5.61	5.22
	個数平均 粒子径(Dn)	4.51	4.68	4.71	4.44	4.55	4.45	4.89	4.55
ゲル分(%)	Dv/ Dn	1.14	1.14	1.17	1.16	1.16	1.15	1.15	1.15
		8.7	8.1	8.3	8.5	8.8	9.2	10.8	7.5
耐熱保存性	定着下限温度(°C)	120	125	120	120	120	120	145	120
		○	○	○	○	○	○	◎	△
帯電性	15秒値	25.1	24.8	23.1	22.9	26.3	25.9	25.8	24.1
	600秒値	22.6	21.5	20.9	20.3	22.9	22.1	22.5	22.5
経時安定性		○	◎	○	○	○	○	◎	△

【0184】

注) 表中、「ビスフェノールAEO付加物」は、ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物を表わす。また「ビスフェノールAPO付加物」は、ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物を表わす。

【0185】

上表より、実施例の、活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル成分が、酸成分と、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物と、芳香族ジオール化合物とを触媒の存在下で縮合重合された場合は、定着下限温度が低く、かつ、耐熱保存性が良好なトナーが得られることが明らかである。これに対して、比較例の、脂肪族ジオール及び脂環族ジオールから選択される少なくとも1種のジオール化合物のみ用いた場合は、耐熱保存性は良好であるものの定着下限温度が高く、また、芳香族ジオール化合物のみ用いた場合は、定着下限温度は良好であるものの耐熱保存性が良好にならないこと、のみならず経時安定性も良くないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

10

【0186】

【図1】本発明のトナーが使用される画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明のトナーが使用される画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【図3】本発明のトナーが使用されるタンデム型画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図4】図4のタンデム型画像形成装置の一部拡大図である。

【図5】本発明のトナーが使用されるプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【0187】

20

- 10 感光体（感光体ドラム）
- 10K ブラック用感光体
- 10Y イエロー用感光体
- 10M マゼンタ用感光体
- 10C シアン用感光体
- 14 支持ローラ
- 15 支持ローラ
- 16 支持ローラ
- 17 中間転写クリーニング装置
- 18 画像形成手段
- 20 帯電ローラ
- 21 露光装置
- 22 二次転写装置
- 23 ローラ
- 24 二次転写ベルト
- 25 定着装置
- 26 定着ベルト
- 27 加圧ローラ
- 28 シート反転装置
- 30 露光装置
- 32 コンタクトガラス
- 33 第1走行体
- 34 第2走行体
- 35 結像レンズ
- 36 読取りセンサ
- 40 現像装置
- 41 現像ベルト
- 42K 現像剤収容部
- 42Y 現像剤収容部
- 42M 現像剤収容部

30

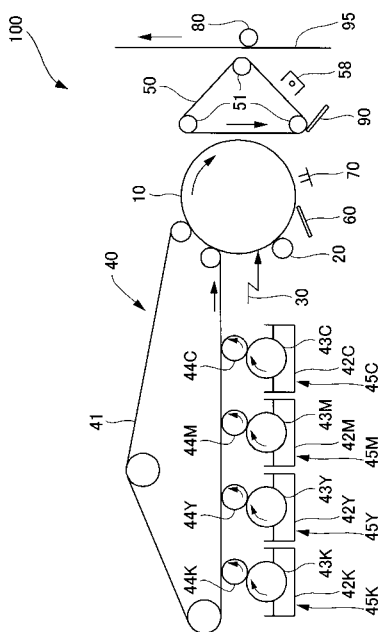
40

50

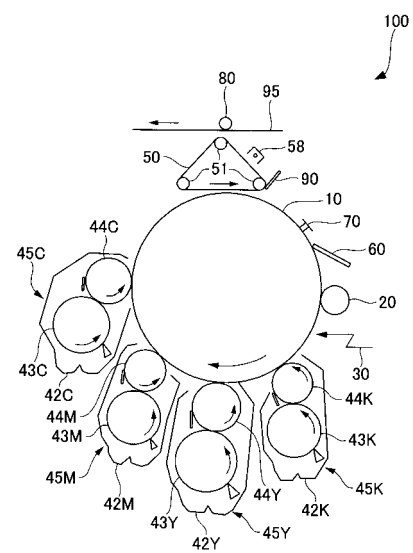
4 2 C	現像剤収容部	
4 3 K	現像剤供給ローラ	
4 3 Y	現像剤供給ローラ	
4 3 M	現像剤供給ローラ	
4 3 C	現像剤供給ローラ	
4 4 K	現像ローラ	
4 4 Y	現像ローラ	
4 4 M	現像ローラ	
4 4 C	現像ローラ	
4 5 K	ブラック用現像器	10
4 5 Y	イエロー用現像器	
4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	手差し給紙路	
5 4	手差しトレイ	
5 5	切換爪	20
5 6	排出ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	30
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 0 1	感光体	
1 0 2	帯電手段	
1 0 3	露光	
1 0 4	現像手段	
1 0 5	記録媒体	
1 0 7	クリーニング手段	
1 0 8	転写手段	40
1 2 0	タンデム型現像器	
1 3 0	原稿台	
1 4 2	給紙ローラ	
1 4 3	ペーパーバンク	
1 4 4	給紙カセット	
1 4 5	分離ローラ	
1 4 6	給紙路	
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	50

- 200 給紙テーブル
 300 スキャナ
 400 原稿自動搬送装置 (ADF)

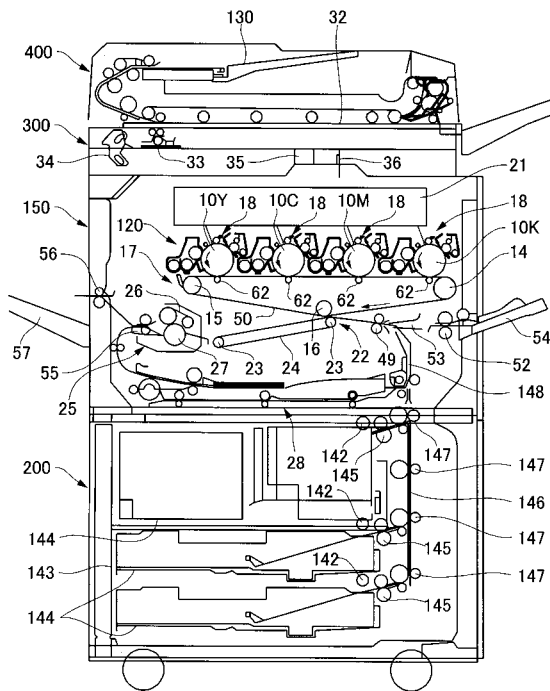
【図 1】



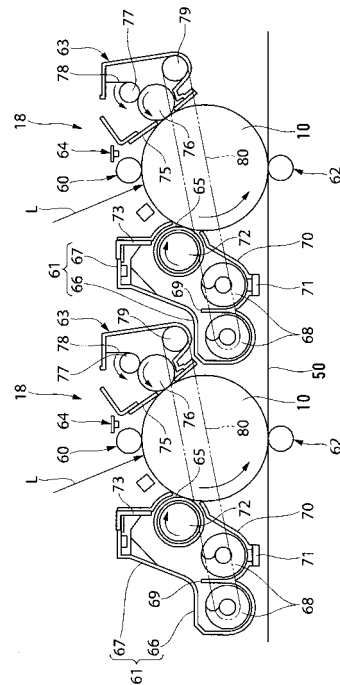
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

