

(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2011-237663

(P2011-237663A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(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	372	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2010-109997 (P2010-109997)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成22年5月12日 (2010.5.12)		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	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	阪下 真悟
			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
			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、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、広い定着幅を有し、低温定着性に優れると共に、帯電安定性にも優れたトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、及び画像形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】少なくとも第一の結着樹脂(A)、第二の結着樹脂(B)、着色剤、及び離型剤を含有するトナーであって、

該第一の結着樹脂(A)が、有機溶媒中で活性水素基含有化合物(A1)と、該化合物(A1)と反応可能な部位を有する樹脂(A2)とを反応させてなり、

該樹脂(A2)が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂(a)に前記活性水素基含有化合物(A1)と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなることを特徴とするトナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも第一の結着樹脂（A）、第二の結着樹脂（B）、着色剤、及び離型剤を含有するトナーであって、

該第一の結着樹脂（A）が、有機溶媒中で活性水素基含有化合物（A1）と、該化合物（A1）と反応可能な部位を有する樹脂（A2）とを反応させてなり、

該樹脂（A2）が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（a）に前記活性水素基含有化合物（A1）と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記トナーが、結着樹脂由来の THF 不溶分を含有することを特徴とする請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】

前記第二の結着樹脂（B）が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（b）であ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】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（b）が、光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格を有し、

該光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格が、モノマー成分換算で光学純度 $X(\%) = |X(L\text{体}) - X(D\text{体})|$ [ただし、 $X(L\text{体})$ は光学活性モノマー換算での L 体比率（モル%）、 $X(D\text{体})$ は光学活性モノマー換算での D 体比率（モル%）を表す] が 80% 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のトナー。

【請求項 5】

前記トナーが、更に表面に第三の結着樹脂（C）からなる樹脂微粒子（c）を付着させてなる構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）が、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を有する直鎖状のポリエステルジオールであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）のポリヒドロキシカルボン酸骨格が、L-ラクチドと D-ラクチドの混合物を開環重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）のポリヒドロキシカルボン酸骨格が、メソ型 DL-ラクチドを開環重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】

前記トナーが、有機溶媒中に、少なくとも、活性水素基を有する化合物（A1）と、該化合物（A1）と反応可能な部位を有する樹脂（A2）と、第二の結着樹脂（B）と、着色剤と、離型剤とを溶解乃至分散させ、

該溶解乃至分散物を水系媒体中で分散乃至乳化させて、前記活性水素基を有する化合物（A1）と、前記化合物（A1）と反応可能な部位を有する樹脂（A2）とを架橋乃至伸長反応させた後乃至反応途中で、

該分散乃至乳化液から前記有機溶媒を除去して得られることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のトナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 11】

更にキャリアを含有することを特徴とする請求項 10 に記載の現像剤。

【請求項 12】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、

前記静電潜像を請求項 10 又は 11 に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像工程と、

前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、

前記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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、複写機、静電印刷、ファクシミリ、プリンタ、静電記録等の電子写真方式の画像形成に用いられるトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式の画像形成装置、静電記録装置等において、電気的又は磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成した後、トナーを用いて潜像を現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の記録媒体上に転写された後、加熱等の方法で定着される。

20

【0003】

前記加熱定着方式の画像形成装置においては、トナーを熱溶融させて紙等の記録媒体上に定着させる過程で多くの電力が必要となるため、省エネルギー化を図る観点から、トナーについては低温定着性が重要な特性の一つとなっている。

【0004】

トナーの低温定着化を達成するためには、トナーの大半を占める結着樹脂の熱特性を制御することが必要であり、例えば、結着樹脂の分子量や、ガラス転移温度（ T_g ）を低下させることで低温定着性は向上する傾向にあるが、その代償として、定着上限温度が低下し、定着幅が狭くなるといった問題が発生する。一般に、トナーの低温定着性と定着幅は、トレードオフの関係にあり、これらの特性を両立させることがトナー開発における一つの大きな課題となっている。

30

【0005】

前記課題に対しては多くの検討がなされており、例えば、特許文献 1 では、結着樹脂として、低温定着性の良好な低分子量成分と、イソシアネート基を持つプレポリマーと称される化合物とポリアミン類との反応により生成する、定着上限温度を高くする高分子量成分を併用したトナーが提案されている。この方法によれば、ある一定のレベルまでは低温定着性と広い定着幅を両立し得るが、最近の省エネルギーに対する高い要求に対してはまだ不十分である。また、前記反応により生成する高分子量成分は正帯電性を帯び易く、現在主流の負帯電性トナーとして用いる場合に、十分な負帯電性が得られないといった問題が発生している。

40

【0006】

このように、広い定着幅を有し、低温定着性に優れると共に、帯電安定性にも優れたトナーを得るための技術は未だ不十分であり、更なる改良が望まれているのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明は、広い定着幅を有し、低温定着性に優れると共に、帯電安定性にも優れたトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、及び画像形成方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、少なくとも第一の結着樹脂（Ａ）、第二の結着樹脂（Ｂ）、着色剤、及び離型剤を含有するトナーであって、該第一の結着樹脂（Ａ）が、有機溶媒中で活性水素基含有化合物（Ａ１）と、該化合物（Ａ１）と反応可能な部位を有する樹脂（Ａ２）とを反応させてなり、該樹脂（Ａ２）が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（ａ）に前記活性水素基含有化合物（Ａ１）と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなる樹脂であることにより、前記課題を効果的に達成できることを見出した。

10

また、第二の結着樹脂（Ｂ）が、光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有し、その光学純度を適正な範囲に規定することで、透明性に優れた画像が得られることを見出した。

【0009】

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、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、

< 1 > 少なくとも第一の結着樹脂（Ａ）、第二の結着樹脂（Ｂ）、着色剤、及び離型剤を含有するトナーであって、

該第一の結着樹脂（Ａ）が、有機溶媒中で活性水素基含有化合物（Ａ１）と、該化合物（Ａ１）と反応可能な部位を有する樹脂（Ａ２）とを反応させてなり、

20

該樹脂（Ａ２）が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（ａ）に前記活性水素基含有化合物（Ａ１）と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなることを特徴とするトナーである。

< 2 > 前記トナーが、結着樹脂由来のＴＨＦ不溶分を含有することを特徴とする前記< 1 >記載のトナー。

< 3 > 前記第二の結着樹脂（Ｂ）が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（ｂ）であることを特徴とする前記< 1 >又は< 2 >に記載のトナーである。

< 4 > 前記非結晶性ポリエステル樹脂（ｂ）が、光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格を有し、

30

該光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格が、モノマー成分換算で光学純度 $X(\%) = |X(L体) - X(D体)|$ 〔ただし、 $X(L体)$ は光学活性モノマー換算でのＬ体比率（モル％）、 $X(D体)$ は光学活性モノマー換算でのＤ体比率（モル％）を表す〕が８０％以下であることを特徴とする前記< 3 >に記載のトナーである。

< 5 > 前記トナーが、更に表面に第三の結着樹脂（Ｃ）からなる樹脂微粒子（ｃ）を付着させてなる構造を有することを特徴とする前記< 1 >乃至< 4 >のいずれかに記載のトナーである。

< 6 > 前記非結晶性ポリエステル樹脂（ａ）が、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を有する直鎖状のポリエステルジオールであることを特徴とする前記< 1 >乃至< 5 >のいずれかに記載のトナーである。

40

< 7 > 前記非結晶性ポリエステル樹脂（ａ）のポリヒドロキシカルボン酸骨格が、Ｌ-ラクチドとＤ-ラクチドの混合物を開環重合して得られたものであることを特徴とする前記< 1 >乃至< 6 >のいずれかに記載のトナーである。

< 8 > 前記非結晶性ポリエステル樹脂（ａ）のポリヒドロキシカルボン酸骨格が、メソ型ＤＬ-ラクチドを開環重合して得られたものであることを特徴とする前記< 1 >乃至< 6 >のいずれかに記載のトナーである。

< 9 > 前記トナーが、有機溶媒中に、少なくとも、活性水素基を有する化合物（Ａ１）と、該化合物（Ａ１）と反応可能な部位を有する樹脂（Ａ２）と、第二の結着樹脂（Ｂ）と、着色剤と、離型剤とを溶解乃至分散させ、

該溶解乃至分散物を水系媒体中で分散乃至乳化させて、前記活性水素基を有する化合物

50

(A 1)と、前記化合物(A 1)と反応可能な部位を有する樹脂(A 2)とを架橋乃至伸長反応させた後乃至反応途中で、

該分散乃至乳化液から前記有機溶媒を除去して得られることを特徴とする前記< 1 >乃至< 8 >のいずれかに記載のトナーである。

< 10 >前記< 1 >乃至< 9 >のいずれかに記載のトナーを含有することを特徴とする現像剤である。

< 11 >更にキャリアを含有することを特徴とする前記< 10 >に記載の現像剤である。

< 12 >静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、

前記静電潜像を前記< 10 >又は< 11 >に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像工程と、

前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、

前記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である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、幅広い定着幅を有し、低温定着性に優れると共に、帯電安定性にも優れたトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、及び画像形成方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図2】図2は、画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の例を示す概略説明図である。

【図3】図3は、画像形成装置(タンデム型カラー画像形成装置)により本発明の画像形成方法を実施する一例を示す概略説明図である。

【図4】図4は、図3に示す画像形成装置における一部拡大概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のトナーを構成する材料について説明する。なお、いわゆる当業者は特許請求の範囲内における本発明を変更・修正して他の実施形態を成すことは容易であり、これらの変更・修正はこの特許請求の範囲に含まれるものであり、以下の説明は本発明における最良の形態の例であって、この特許請求の範囲をなんら限定するものではない。

【0013】

(トナー)

本発明のトナーは、少なくとも第一の結着樹脂(A)、第二の結着樹脂(B)、着色剤、及び離型剤を含有するトナーであって、該第一の結着樹脂(A)が、有機溶媒中で活性水素基含有化合物(A 1)と、該化合物(A 1)と反応可能な部位を有する樹脂(A 2)とを反応させてなり、該樹脂(A 2)が、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂(a)に前記活性水素基含有化合物(A 1)と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなることを特徴とし、更に、必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0014】

第一の結着樹脂(A)

本発明のトナーに含まれる前記第一の結着樹脂(A)は、有機溶媒中で活性水素基含有化合物(A 1)と、該化合物(A 1)と反応可能な部位を有する樹脂(A 2)とを反応させてなる。以下、該樹脂(A 2)をプレポリマー(A 2)と称する。

【0015】

活性水素基含有化合物(A 1)

前記活性水素基含有化合物(A 1)としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン、ポリオール、ポリメルカプタン、及び水などが挙げられる。これら

10

20

30

40

50

のうち好ましいものは、ポリアミン、ポリオール、及び水であり、更に好ましいものは、ポリアミン、及び水であり、特に好ましいものは、ブロック化されたポリアミン類、及び水である。

【 0 0 1 6 】

ポリアミンとしては、脂肪族ポリアミン類 (C 2 ~ C 1 8) : [1] 脂肪族ポリアミン { C 2 ~ C 6 アルキレンジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、ポリアルキレン (C 2 ~ C 6) ポリアミン [ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス (ヘキサメチレン) トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど] } ; [2] これらのアルキル (C 1 ~ C 4) またはヒドロキシアルキル (C 2 ~ C 4) 置換体 [ジアルキル (C 1 ~ C 3) アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど] ; [3] 脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン [3, 9 - ビス (3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなど] ; [4] 芳香環含有脂肪族アミン類 (C 8 ~ C 1 5) (キシリレンジアミン、テトラクロル - p - キシリレンジアミンなど)、脂環式ポリアミン (C 4 ~ C 1 5) : 1, 3 - ジアミノシクロヘキサンイソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4' - メチレンジシクロヘキサンジアミン (水添メチレンジアニリン) など、複素環式ポリアミン (C 4 ~ C 1 5) : ピペラジン、N - アミノエチルピペラジン、1, 4 - ジアミノエチルピペラジン、1, 4 - ビス (2 - アミノ - 2 - メチルプロピル) ピペラジンなど、芳香族ポリアミン類 (C 6 ~ C 2 0) : [1] 非置換芳香族ポリアミン [1, 2 - 、1, 3 - および 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 4' - および 4, 4' - ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン (ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス (3, 4 - ジアミノフェール) スルホン、2, 6 - ジアミノピリジン、m - アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリアミン、ナフチレンジアミンなど] ; [2] 核置換アルキル基 [メチル、エチル、n - および i - プロピルブチルなどの C 1 ~ C 4 アルキル基] を有する芳香族ポリアミン、たとえば 2, 4 - および 2, 6 - トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ビス (O - トルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3 - ジメチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジメチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジイソプロピル - 2, 5 - ジアミノベンゼン、2, 4 - ジアミノメシチレン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、2, 3 - ジメチル - 1, 4 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジメチル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3, 5, 5 - テトラメチルベンジジン、3, 3, 5, 5 - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 5 - ジエチル - 3' - メチル - 2', 4 - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 2, 2' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4 - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、3, 3, 5, 5 - テトラエチル - 4, 4 - ジアミノベンゾフェノン、3, 3, 5, 5 - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3, 5, 5 - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンなど]、およびこれらの異性体の種々の割合の混合物 : [3] 核置換電子吸引基 (C 1, Br, I, F などのハロゲン ; メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基 ; ニトロ基など) を有する芳香族ポリアミン [メチレンビス - o - クロロアニリン、4 - クロロ - o - フェニレンジアミン、2 - クロル - 1, 4 - フェニレンジアミン、3 - アミノ - 4 - クロロアニリン、4 - ブロモ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2, 5 - ジクロル - 1, 4 - フェニレンジアミン、5 - ニトロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、3 - ジメトキシ - 4 - アミノアニリン ; 4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジブromo - ジフェニルメタン、3, 3 - ジクロロベンジジン、3, 3 - ジメトキシベンジジン、ビス (4 - アミノ - 3 - クロロフェニル) オキシド、ビス (4 - アミノ - 2 - クロロフェニル) プロパン、ビス (4 - アミノ - 2 - クロロ

10

20

30

40

50

フェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィドビス(4-アミノフェニル)テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド、4,4-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4,4-メチレンビス(2-ブロモアニリン)、4,4-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど〕;〔4〕2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記〔1〕~〔3〕の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部または全部が-NH-R' (R'はアルキル基たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基)で置き換ったもの〕〔4,4-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕、ポリアミドポリアミン:ジカルボン酸(ダイマー酸など)と過剰の(酸1モル当り2モル以上の)ポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど)との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、ポリエーテルポリアミン:ポリエーテルポリオール(ポリアルキレングリコールなど)のシアノエチル化物の水素化物などが挙げられる。これらの中でも、特に好ましいものは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、及びそれらの混合物である。

10

【0017】

ポリアミンが脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合の例としては、前記ポリアミン類と炭素数3~8のケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、炭素数2~8のアルデヒド化合物(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)から得られるアルジミン化合物、エナミン化合物、およびオキサゾリジン化合物などが挙げられる。

20

【0018】

前記ポリオールとしては、ジオール、及び3価以上のポリオールが挙げられ、ジオール単独、またはジオールと少量のポリオールの混合物が好ましい。

前記ジオールとしては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど);脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど);上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物(通常1~10モル付加);上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物(通常2~10モル付加)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

30

【0019】

前記3価以上のポリオールとしては、3~6価およびそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

40

【0020】

前記ポリメルカプタンとしては、エチレンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

【0021】

必要により活性水素基含有化合物(A1)と共に反応停止剤を用いることができる。反

50

応停止剤を活性水素基含有化合物（A 1）と一定の比率で併用することにより、前記プレポリマー（A 2）と活性水素基含有化合物（A 1）とを反応させて得られる樹脂の分子量を所定の値に調整することが可能である。

反応停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど）；モノアミンをブロックしたもの（ケチミン化合物など）；モノオール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノールなど）；モノメルカプタン（ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど）；モノイソシアネート（ラウリルイソシアネートフェニルイソシアネートなど）；モノエポキシサイド（ブチルグリシジルエーテルなど）などが挙げられる。

10

【0022】

活性水素基含有化合物（A 1）の比率は、活性水素基含有化合物（A 1）中の活性水素含有基 [A 1] と、プレポリマー（A 2）中の反応性基の当量 [A 2] との当量の比 [A 2] / [A 1] として、好ましくは $1/2 \sim 2/1$ 、さらに好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、とくに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。なお、活性水素基含有化合物（A 1）が水である場合は水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

【0023】

プレポリマー（A 2）

前記プレポリマー（A 2）は、前記活性水素基含有化合物（A 1）と反応可能な部位を有し、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に有する非結晶性ポリエステル樹脂（a）に前記活性水素基含有化合物（A 1）と反応可能な部位を有する化合物を反応させてなる樹脂である。

20

【0024】

ここでいう非結晶性ポリエステル樹脂（a）とは具体的には、乳酸やヒドロキシアルキルカルボン酸などの重縮合物を繰返し単位として構造に含む樹脂である。これらの樹脂は樹脂骨格主鎖に高濃度にエステル基を有し、かつ、短鎖のアルキル鎖を側鎖に有する。従来の芳香族鎖を主鎖とするポリエステル樹脂に比べて、分子量あたりのエステル基の濃度が高く、非結晶状態では高い透明性を有するとともに、カルボン酸に代表される有機酸や水酸基などの官能基がわずかでありながらも各種の着色剤と高い親和性を得ることができる。

30

【0025】

前記ポリヒドロキシカルボン酸骨格は、ヒドロキシカルボン酸が（共）重合した骨格を有し、ヒドロキシカルボン酸を直接脱水縮合する方法、あるいは、対応する環状エステルを開環重合する方法で形成できる。重合法は、重合されるポリヒドロキシカルボン酸の分子量を大きくするという観点から環状エステルの開環重合が好ましい。

【0026】

前記ポリヒドロキシカルボン酸骨格を形成するモノマーとしては、トナーの透明性と熱特性の観点から、脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましく、さらに好ましくは炭素数2～6のヒドロキシカルボン酸であり、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸などが挙げられるが、特に好ましくは乳酸である。

40

【0027】

前記ポリヒドロキシカルボン酸骨格を形成する原材料としてヒドロキシカルボン酸以外に、ヒドロキシカルボン酸の環状エステルを用いる事も可能であり、その場合には重合して得られる樹脂のヒドロキシカルボン酸骨格は、環状エステルを構成するヒドロキシカルボン酸が重合した骨格となる。例えば、ラクチドを用いて得られる樹脂のポリヒドロキシカルボン酸骨格は、乳酸が重合した骨格になる。

【0028】

前記ポリヒドロキシカルボン酸骨格を形成する際に、ジオール（11）を添加して共重合することで、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有するポリエステルジオール（a11）が得られる。ジオールとして好ましいものは、1,2-プロパンジオール、1,3-ブ

50

ロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ビスフェノール類（ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など）のアルキレンオキサイド（アルキレンオキサイドを以下 A O と略記する、具体例としてはエチレンオキサイド（以下 E O と略記）、プロピレンオキサイド（以下 P O と略記）、ブチレンオキサイド（以下 B O と略記）などが挙げられる）付加物（付加モル数 2 ~ 30）、およびこれらの併用であり、さらに好ましくは、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ビスフェノール A の A O 付加物であり、特に好ましくは 1, 3 - プロパンジオールである。

【0029】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）が、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する直鎖状のポリエステルジオールを含有すると、低温定着性が更に向上し、好ましい。

10

【0030】

前記活性水素基含有化合物（A1）と反応可能な部位としては、該化合物（A1）の有する活性水素基と反応するものであれば特に制限はないが、イソシアネート基、又はエポキシ基であることが好ましい。該イソシアネート基は、ブロック化剤によりブロックされたブロック化イソシアネート基であってもよい。

前記ブロック化剤としては、オキシム類〔アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム等〕；ラクタム類〔 - ブチロラクタム、 - カプロラクタム、 - バレロラクタム等〕；炭素数 1 ~ 20 の脂肪族アルコール類〔エタノール、メタノール、オクタノール等〕；フェノール類〔フェノール、 - クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル、アセト酢酸エチル等〕；塩基性窒素含有化合物〔N, N - ジエチルヒドロキシルアミン、2 - ヒドロキシピリジン、ピリジン N - オキサイド、2 - メルカプトピリジン等〕；およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

20

【0031】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）にイソシアネート基、又はエポキシ基を含有させる方法としては、該非結晶性ポリエステル樹脂（a）の末端に残存した水酸基に、ポリイソシアネート化合物、又はポリエポキシ化合物等の前記活性水素基含有化合物（A1）と反応可能な部位を有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。反応は公知の反応により行うことができる。

30

前記ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、1, 3 - および / または 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - トリレンジイソシアネート（TDI）、2, 4' - および / または 4, 4' - ジフェニルメタレンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート（水添 MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等が挙げられ、これらのうち、好ましいものは、HDI、IPDI であり、もっとも好ましくは、IPDI である。

前記ポリエポキシ化合物としては、ジエポキシ化合物が好ましく、具体的には、ポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル化物など）；ジエンオキサイド（ペンタジエンジオキサイド、ヘキサジエンジオキサイドなど）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリグリシジルエーテルである。

40

【0032】

前記非結晶性ポリエステル樹脂（a）とポリイソシアネート化合物を反応させる場合、ポリイソシアネート化合物の比率が、イソシアネート基〔NCO〕と、水酸基含有ポリエステルの水酸基〔OH〕の当量比〔NCO〕 / 〔OH〕として、好ましくは 5 / 1 ~ 1 /

50

1、さらに好ましくは4 / 1 ~ 1 . 2 / 1、とくに好ましくは2 . 5 / 1 ~ 1 . 5 / 1である。

【0033】

前記プレポリマー（A2）中の1分子あたりに含有する反応性基は、通常1個以上、好ましくは、平均1 . 5 ~ 3個、さらに好ましくは、平均1 . 8 ~ 2 . 5個である。上記範囲にすることで、活性水素基含有化合物（A1）と反応させて得られる第一の結着樹脂（A）の分子量が高くなる。

【0034】

前記プレポリマー（A2）の数平均分子量Mnは、好ましくは500 ~ 30,000、さらに好ましくは1,000 ~ 20,000、とくに好ましくは2,000 ~ 10,000であり、重量平均分子量Mwは、1,000 ~ 50,000、好ましくは2,000 ~ 40,000、さらに好ましくは4,000 ~ 20,000である。

前記プレポリマー（A2）の粘度は、100において、好ましくは2,000ポイズ以下、さらに好ましくは1,000ポイズ以下である。2,000ポイズ以下にすることで、少量の有機溶媒で粒度分布のシャープなトナー母体粒子が得られる点で好ましい。

【0035】

（THF不溶分）

また、本発明のトナーは結着樹脂由来のTHF不溶分を有することが好ましい。

トナーにTHF不溶分を適量含ませることによりホットオフセットが向上し定着幅を広げることが可能となる。THF不溶分はカラートナーにおいては、ホットオフセットには効果があるものの光沢性やOHPの透明性については確実にマイナスであるが、THF不溶分の量を適正化すると共に、透明性に優れたポリヒドロキシカルボン酸骨格を有する結着樹脂を使用することで定着幅と光沢性・透明性との両立が可能となる。トナーのTHF不溶分の調整は、プレポリマー（A2）の伸長、及び／又は架橋を第二の結着樹脂（B）の酸価によって制御することにより調整することが出来る。測定方法については下記に示す。

【0036】

< THF不溶解分測定方法 >

樹脂又はトナー約1 . 0 g（A）を秤量する。これにTHF約50 gを加えて20で24時間静置する。これを、まず遠心分離で分けJIS規格（P3801）5種Cの定量用紙を用いてろ過する。このろ液の溶剤分を真空乾燥し樹脂分のみ残査量（B）を計測する。この残査量がTHF溶解分である。THF不溶解分（%）は下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

トナーの場合樹脂以外のTHF不溶解成分量（W1）とTHF溶解成分量（W2）は別途公知の方法例えばTG法による熱減量法で調べておき下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分}(\%) = (A - B - W2) / (A - W1 - W2) \times 100$$

【0037】

第二の結着樹脂（B）

本発明のトナーに含まれる第二の結着樹脂（B）としては、特に制限はなく、公知のトナー用結着樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリスチレン、ポリp-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単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-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-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロルメタア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-ビニルメチルエーテル共重合体、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-イソプロピル共重合体、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、ポリチメルメタクリレート樹脂、ポリブチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン

樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン樹脂、変性ロジン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂が好ましく、特に、少なくともポリヒドロキシカルボン酸骨格を主鎖の一部に含有する非結晶性ポリエステル樹脂 (b) が最も好ましい。

【0038】

前記非結晶性ポリエステル樹脂 (b) のポリヒドロキシカルボン酸骨格を形成するモノマーとしては、前記非結晶性ポリエステル樹脂 (a) と同様なものが好ましく、特に、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の光学異性体をなすものが好ましい。非結晶性ポリエステル樹脂 (b) としては、これら光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有し、前記光学活性モノマーからなるポリヒドロキシカルボン酸がモノマー成分換算で光学純度 $X(\%) = |X(L体) - X(D体)|$ [ただし、 $X(L体)$ は光学活性モノマー換算での L 体比率 (モル%)、 $X(D体)$ は光学活性モノマー換算での D 体比率 (モル%) を表す] が 80% 以下である事がよい。さらに好ましくは 60% 以下である。この範囲であると、溶媒溶解性、樹脂の透明性が向上する。

10

【0039】

乳酸を例にとると、乳酸モノマーには L 体と D 体とがあるが、D 体比率を上記の範囲とすることで非結晶性のポリ乳酸骨格を形成する。さらに、この樹脂には他のヒドロキシ酸、たとえば、先に示したモノマーを共存させて樹脂を得ることができる。一方で、乳酸モノマーに他のヒドロキシアルキルカルボン酸を混合すると樹脂のガラス転移温度が低下するため、樹脂に所望な熱的性質を付与するために、適宜併用することが可能である。また、結晶性や透明性損なわない範囲で他の骨格の樹脂を共重合することも可能である。たとえば、各種のジオール、ジカルボン酸類、グリセリンやグリコール酸などの多価アルコール、酸などをリンゴ酸、酒石酸などの多価ヒドロキシ酸を併用することで、樹脂の組成を変更することも可能である。

20

【0040】

これらの樹脂を得るためには、たとえば、乳酸などのモノマーや、その他の組成物を混合しこれを適切な触媒と必要に応じてアルコールなどの存在下、直接脱水重合する方法、同様に、モノマーの脱水で得られる二量体であるラクチドを経て開環重合する方法、リパーゼなどの酵素反応を利用して合成する方法など、公知のいかなる方法で作成しても良い。

30

【0041】

非結晶性樹脂を得るには、モノマーとして L 体と D 体のモノマーを適量併用しラセミ体を得ることで達成できる。ラクチドを用いる場合、L - ラクチド、D - ラクチドをそれぞれ混合し、用いることもできるが、メソ - ラクチドを開環重合することや、D 体、L 体いずれかのラクチドとメソ - ラクチドを混合して用いることでも非結晶性樹脂を得ることができる。

【0042】

前記非結晶性ポリエステル樹脂 (b) の重量平均分子量 (以下、 M_w と略記) としては、耐熱保存性と低温定着性の観点から、7000 ~ 70,000 が好ましく、さらに好ましくは 10,000 ~ 40,000、最も好ましくは 15,000 ~ 35,000 である。

40

また、前記非結晶性ポリエステル樹脂 (b) のガラス転移温度については 50 以上 70 以下が好ましく、55 以上 65 以下がより好ましい。ガラス転移温度が、50 未満では耐熱保存性が不十分となることがあり、70 を超えると低温定着性が不十分となることがある。

【0043】

ここで、前記光学純度 X の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばポリエステル骨格を有する高分子乃至トナーを純水と 1 N 水酸化ナトリウム及びイソプロピルアルコールの混合溶媒に添加し、70 で加熱攪拌して

50

加水分解をする。次いで、ろ過して液中の固形分を除去した後硫酸を加えて中和して、ポリエステル樹脂から分解された L - 及び / 又は D - 乳酸を含有する水性溶液を得る。該水性溶液を、キラル配位子交換型のカラム SUMICHIRAL OA - 5000 (株式会社住化分析センター製) を用いた高速液体クロマトグラフ (HPLC) で測定し、L - 乳酸由来のピーク面積 S (L) と D - 乳酸由来のピーク面積 S (D) を算出した。該ピーク面積から光学純度 X を次のようにして求めることができる。

$$X(L \text{ 体}) \% = 100 \times S(L) / (S(L) + S(D))$$

$$X(D \text{ 体}) \% = 100 \times S(D) / (S(L) + S(D))$$

$$\text{光学純度 } X \% = |X(L \text{ 体}) - X(D \text{ 体})|$$

【0044】

第一の結着樹脂 (A) と第二の結着樹脂 (B) の比率は、質量比で第一の結着樹脂 (A) / 第二の結着樹脂 (B) が、75 / 25 ~ 90 / 10 が好ましく、80 / 20 ~ 85 / 15 がより好ましい。

【0045】

第三の結着樹脂 (C) からなる樹脂微粒子 (c)

本発明のトナーに含まれる前記第三の結着樹脂 (C) からなる樹脂微粒子 (c) としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から選択することができるが、ガラス転移温度が 55 以上 80 以下のポリエステル樹脂からなる樹脂微粒子であることが好ましい。ガラス転移温度が 55 未満の場合耐熱保存性が不十分になることがあり、80 を超えると低温定着性が不十分になることがある。従って、55 未満の場合や 80 を超える場合は低温定着性と耐熱保存性の両立が難しくなることがある。

【0046】

前記樹脂微粒子 (c) の体積平均粒径は、10 nm 以上 300 nm 以下が好ましく、30 nm 以上 120 nm 以下がより好ましい。また、重量平均分子量は 9,000 以上 45,000 以下が好ましい。

【0047】

着色剤

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、特に制限はなく、公知の着色剤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 (10 G、5 G、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 (5 G、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 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、バ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 6 B、ポグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、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

10

20

30

40

50

、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン等が挙げられる。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。

【0048】

前記トナーの着色剤の色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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。

10

【0049】

前記黒色用のものとしては、例えばファーンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、銅、鉄(C.I.ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C.I.ピグメントブラック1)等の有機顔料等が挙げられる。

【0050】

マゼンタ用着色顔料としては、例えばC.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、48:1、49、50、51、52、53、53:1、54、55、57、57:1、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、177、179、202、206、207、209、211; C.I.ピグメントバイオレット19; C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

20

【0051】

シアン用着色顔料としては、例えばC.I.ピグメントブルー2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、60; C.I.バットブルー6; C.I.アシッドブルー45又フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料、グリーン7、グリーン36等が挙げられる。

【0052】

イエロー用着色顔料としては、例えばC.I.ピグメントイエロー0-16、1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、55、65、73、74、83、97、110、151、154、180; C.I.バットイエロー1、3、20、オレンジ36等が挙げられる。

30

【0053】

トナー中における着色剤の含有量は、1質量%~15質量%が好ましく、3質量%~10質量%がより好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力が低下することがあり、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。

【0054】

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。このような樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリ乳酸、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、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、パラフィンワックス等が挙げられる。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、本発明における結着樹脂との相溶性の点から、ポリエステル、ポリ乳酸が好ましい。

40

【0055】

50

前記マスターバッチは、高せん断力をかけて、樹脂と着色剤を混合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、有機溶媒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。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媒と共に混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水及び有機溶媒を除去する方法である。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を用いることができる。

【0056】

離型剤

本発明のトナーに用いられる離型剤としては、特に制限はなく、公知のものが全て使用できるが、特に脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、ポリエチレンワックス、モンタンワックス及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。カルナウバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が 5 mg KOH/g 以下であり、トナーバインダー中に分散した時の粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウバワックス同様、微結晶であり、酸価が $5\sim 14\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は $10\sim 30\text{ mg KOH/g}$ が好ましい。その理由は本発明のトナー結着樹脂に対してこれらのワックスは適度に微分散するため後述するようにオフセット防止性と転写性・耐久性ともに優れたトナーとすることが容易なためである。これらワックス類は1種又は2種以上を併用して用いることができる。

10

20

【0057】

その他の離型剤としては、固形シリコンワックス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。

【0058】

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、 $40\sim 120$ が好ましく、 $70\sim 90$ がより好ましい。前記融点が 40 未満であると、耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、 120 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。

30

前記離型剤の融点は、例えば、示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、DSC 210）を用いて 200 まで昇温し、その温度から降温速度 10 /分で 0 まで冷却したサンプルを昇温速度 10 /分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点として求めることができる。

【0059】

前記離型剤の溶融粘度としては、該離型剤の融点より 20 高い温度での測定値として、 $5\sim 1,000\text{ cps}$ が好ましく、 $10\sim 100\text{ cps}$ がより好ましい。前記溶融粘度が、 5 cps 未満であると、離型性が低下することがあり、 $1,000\text{ cps}$ 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。

40

【0060】

前記離型剤の前記トナーにおける含有量としては、トナー樹脂成分に対し、 $1\sim 20$ 質量%が好ましく、 $3\sim 10$ 質量%がより好ましい。 1 質量%未満ではオフセット防止効果が不十分であり 20 質量%を超えると転写性、耐久性が低下する。

【0061】

前記離型剤の導入方法は、樹脂内部に混練分散する方法、溶解懸濁法や乳化重合法のようなケミカルトナーでは溶媒または、モノマー滴中に分散ないし溶解させて導入する方法、水中に分散した離型剤を粒子中に凝集合一して取り込む方法、粒子表面に化学的に付加する方法等いずれの方法も可能である。

【0062】

帯電制御剤

50

また、トナーに適切な帯電能を付与するために、必要に応じて帯電制御剤をトナーに含有させることも可能である。

帯電制御剤としては、公知の帯電制御剤がいずれも使用可能である。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。

【0063】

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（いずれも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（いずれも保土谷化学工業株式会社製）、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（いずれもヘキスト社製）；LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット株式会社製）；キナクリドン、アゾ系顔料；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。

【0064】

前記帯電制御剤は、着色剤と樹脂とを複合化したマスターバッチと共に熔融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、前記トナーの各成分と共に前記有機溶媒に直接、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。中でも、帯電制御剤としては含フッ素四級アンモニウム塩を粒子表面に付与する方法は好ましく用いられる。

【0065】

前記帯電制御剤の含有量は、結着樹脂の種類、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるものであり、一義的に限定されるものではないが、前記結着樹脂に対し0.01質量%～5質量%が好ましく、0.02質量%～2質量%がより好ましい。前記添加量が、5質量%を超えると、トナーの帯電性が大きすぎ、帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電氣的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招くことがあり、0.01質量%未満であると、帯電立ち上り性や帯電量が十分でなく、トナー画像に影響を及ぼしやすいことがある。

【0066】

異型化剤

また、トナーの形状を異型化する目的で、必要に応じてトナーに異型化剤を含有させることも可能である。

前記異型化剤としては、特に制限はないが、層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物を含有することが好ましい。該変性層状無機鉱物としては、スメクタイト系の基本結晶構造を持つものを有機カチオンで変性したものが望ましい。また、層状無機鉱物の2価金属の一部を3価の金属に置換することにより、金属アニオンを導入することが出来る。しかし、金属アニオンを導入すると親水性が高いため、金属アニオンの少なくとも一部を有機アニオンで変性した層状無機化合物が望ましい。

【0067】

前記変性層状無機鉱物の、有機物カチオン変性剤としては第4級アルキルアンモニウム塩、フォスフォニウム塩やイミダゾリウム塩などが挙げられるが、第4級アルキルアンモニウム塩が望ましい。前記第4級アルキルアンモニウムとしては、トリメチルステアリルアンモニウム、ジメチルステアリルベンジルアンモニウム、オレイルビス（2-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シエチル)メチルアンモニウム等が挙げられる。

【0068】

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

【0069】

層状無機鉱物を少なくとも一部を有機物イオンで変性することにより、適度な疎水性を持ち、トナー組成物を含む油相が非ニュートニアン粘性を持ち、トナーを異型化することが出来る。このとき、トナー材料中の一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物の含有量は、0.05～10質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましい。

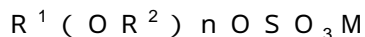
【0070】

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

【0071】

一部を有機カチオンで変性した層状無機鉱物の市販品としては、Bentone 3、Bentone 38、Bentone 38V(以上、レオックス社製)、チクソゲルVP(United catalyst社製)、クレイトン34、クレイトン40、クレイトンXL(以上、サザンクレイ社製)等のクオタニウム18ベントナイト;Bentone 27(レオックス社製)、チクソゲルLG(United catalyst社製)、クレイトンAF、クレイトンAPA(以上、サザンクレイ社製)等のステアラルコニウムベントナイト;クレイトンHT、クレイトンPS(以上、サザンクレイ社製)等のクオタニウム18/ベンザルコニウムベントナイトが挙げられる。特に好ましいのはクレイトンAF、クレイトンAPAがあげられる。また一部を有機アニオンで変性した層状無機鉱物としてはDHT-4A(協和化学工業社製)に下記一般式(1)で表される有機アニオンで変性させたものが特に好ましい。下記一般式(1)は例えばハイテノール330T(第一工業製薬社製)が挙げられる。

一般式(1)



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

【0072】

外添剤

本トナーは流動性改質や帯電量調整、電気特性の調整などの目的として各種の外添剤を添加することが出来る。外添剤としては、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、例えば、シリカ微粒子、疎水化されたシリカ微粒子、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)又はこれらの疎水化物、フルオロポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、疎水化されたシリカ微粒子、チタニア粒子、疎水化されたチタニア微粒子、が好適に挙げられる。

【0073】

前記疎水化されたシリカ微粒子としては、例えばHDK H2000、HDK H2000/4、HDK H2050EP、HVK21、HDK H1303(いずれも、ヘキスト社製);R972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812(いずれも日本アエロジル株式会社製);H2000(クラリアントジャパン社製)などが挙げられる。前記チタニア微粒子としては、例えばP-25(日本アエロジル株式会社

製) ; S T T - 3 0、S T T - 6 5 C - S (いずれも、チタン工業株式会社製) ; T A F - 1 4 0 (富士チタン工業株式会社製) ; M T - 1 5 0 W、M T - 5 0 0 B、M T - 6 0 0 B、M T - 1 5 0 A (いずれも、テイカ株式会社製) などが挙げられる。前記疎水化された酸化チタン微粒子としては、例えば T - 8 0 5 (日本アエロジル株式会社製) ; S T T - 3 0 A、S T T - 6 5 S - S (いずれも、チタン工業株式会社製) ; T A F - 5 0 0 T、T A F - 1 5 0 0 T (いずれも、富士チタン工業株式会社製) ; M T - 1 0 0 S、M T - 1 0 0 T (いずれも、テイカ株式会社製) ; I T - S (石原産業株式会社製) などが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

前記疎水化されたシリカ微粒子、疎水化されたチタニア微粒子、疎水化されたアルミナ微粒子は、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシラン、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等のシランカップリング剤で処理して得ることができる。前記疎水化処理剤としては、例えばジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどの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、シリコーンワニスなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

また、無機微粒子にシリコーンオイルを必要ならば熱を加えて処理したシリコーンオイル処理無機微粒子も好適である。

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、窒化ケイ素などを挙げることができる。これらの中でも、シリカ、二酸化チタンが特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

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、メチルヒ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、アクリル又はメタクリル変性シリコーンオイル、 - 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。

【 0 0 7 7 】

前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、1 ~ 1 0 0 n m が好ましく、3 ~ 7 0 n m がより好ましい。前記平均粒径が 1 n m 未満であると、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ことがあり、1 0 0 n m を超えると、静電潜像担持体表面を不均一に傷つけてしまうことがある。前記外添剤としては、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 1 ~ 1 0 0 n m が好ましく、5 ~ 7 0 n m がより好ましい。また、疎水化処理された一次粒子の平均粒径が 2 0 n m 以下の無機微粒子を少なくとも 2 種類含み、かつ 3 0 n m 以上の無機微粒子を少なくとも 1 種類含むことがより好ましい。また、前記無機微粒子の B E T 法による比表面積は、2 0 ~ 5 0 0 m² / g であることが好ましい。

前記外添剤の添加量は、前記トナーに対し 0 . 1 ~ 5 質量 % が好ましく、0 . 3 ~ 3 質量 % がより好ましい。

【 0 0 7 8 】

前記外添剤として樹脂微粒子も添加することができる。例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン ; メタクリル酸エステル、アクリル酸

10

20

30

40

50

エステル共重合体；シリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロン等の重縮合系；熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子を併用することによってトナーの帯電性が強化でき、逆帯電のトナーを減少させ、地肌汚れを低減することができる。前記樹脂微粒子の添加量は、前記トナーに対し0.01～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。

【0079】

本発明のトナーが含有することができる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、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。

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を意味し、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を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0080】

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、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等が挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01 μ m～1 μ mのものが好適である。

【0081】

磁性材料

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

【0082】

トナーの製造方法

前記のトナーを製造する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、粉碎法、凝集法、溶解懸濁法、トナー材料を有機溶媒中に溶解乃至分散させ、該溶解乃至分散液を、樹脂微粒子を分散させた水系媒体中で分散乃至乳化させた後、有機溶媒を除去する方法、溶媒で溶解し脱溶媒して粉碎する方法、溶融スプレー法等が挙げられる。

【0083】

前記粉碎法は、例えば、トナー材料を溶融乃至混練し、粉碎、分級等することにより、前記トナーの母体粒子を得る方法である。なお、該粉碎法の場合、前記トナーの平均円形度を高くする目的で、得られたトナーの母体粒子に対し、機械的衝撃力を与えて形状を制御してもよい。この場合、前記機械的衝撃力は、例えば、ハイブリタイザー、メカノフュージョン等の装置を用いて前記トナーの母体粒子に付与することができる。

前記混練では、少なくとも第一の結着樹脂(A)、第二の結着樹脂(B)、着色剤、及び離型剤を含むトナー材料を混合し、該混合物を溶融混練機に仕込んで溶融混練する。該溶融混練機としては、例えば、一軸の連続混練機、二軸の連続混練機、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所製KTK型二軸押出機、東芝機械株式会社製TEM型押出機、ケイシーケイ社製二軸押出機、株式会社池貝製PCM型二軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが好ましい。具体的には、溶融混練温度は、バインダー樹脂の軟化点を参考にして行われ、該軟化点より高温過ぎると

10

20

30

40

50

切断が激しく、低温すぎると分散が進まないことがある。

【 0 0 8 4 】

前記粉砕では、前記混練で得られた混練物を粉砕する。この粉砕においては、まず、混練物を粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

前記分級は、前記粉砕で得られた粉砕物を分級して所定粒径の粒子に調整する。前記分級は、例えば、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る。

前記粉砕及び分級が終了した後に、粉砕物を遠心力等で気流中に分級し、所定の粒径のトナー母粒子を製造する。

前記トナー母粒子の表面に更に、第三の結着樹脂（C）からなる樹脂微粒子（c）を付着させる場合には、ハイブリタイザー、メカノフュージョン等の装置を用いることで付着させることが可能である。

必要に応じて、ヘンシェルミキサー等によりトナー母粒子の表面に前記外添剤粒子を被覆させても良い。

【 0 0 8 5 】

前記凝集法としては、第一の結着樹脂（A）、第二の結着樹脂（B）の微粒子分散液を作製する。別途、着色剤、離型剤等を水系媒体中で分散した分散体を用意し、混合の後にトナーサイズまで凝集させ、加熱融着させることによりトナー母粒子を得る。その後、必要に応じて、トナー母粒子の表面に第三の結着樹脂からなる樹脂微粒子を付着させる湿式処理を行い、更に、後述する無機微粒子の湿式処理を行えばよい。

【 0 0 8 6 】

これらの中でも、樹脂の選択性が高く、また、造粒性に優れ、粒径、粒度分布、形状の制御が容易であることから、前記のトナー材料を有機溶媒中に溶解乃至分散させ、該溶解乃至分散液を、樹脂微粒子を分散させた水系媒体中で分散乃至乳化させた後、有機溶媒を除去する方法が好ましい。すなわち、少なくとも活性水素基を有する化合物（A1）と、該化合物（A1）と反応可能な部位を有する樹脂（A2）と、第二の結着樹脂（B）、着色剤、及び離型剤を含むトナー材料を有機溶媒に溶解乃至分散させ、該溶解乃至分散液を、第三の結着樹脂（C）からなる樹脂微粒子（c）を分散させた水系媒体中で分散乃至乳化させて、前記活性水素基を有する化合物（A1）と、前記化合物（A1）と反応可能な部位を有する樹脂（A2）とを架橋乃至伸長反応させた後乃至反応途中で、前記有機溶媒を除去してトナー母粒子を得る方法が好ましい（製造方法（I））。

【 0 0 8 7 】

前記製造方法（I）において、水性媒体中に、水以外に後述の有機溶媒のうち水と混和性を有する有機溶媒（アセトン、メチルエチルケトン等）が含有されていてもよい。この混和性を有する有機溶媒としては、樹脂粒子の造粒を妨げることがないものであれば、特に制限はなく、また、この混和性の有機溶媒の含有量についても、同様である。例えば、水との合計量の40質量％以下を用いて、乾燥後の樹脂粒子中に残らないものが好ましい。

【 0 0 8 8 】

有機溶媒

前記製造方法（I）における前記トナー材料を溶解乃至分散させるための有機溶媒の具体例としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶媒、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリットシクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒、塩化メチル、臭化メチルヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテートエチルセロソルブアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリ

10

20

30

40

50

コールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノールエタノールn-プロパノールイソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールt-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコールベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、ジメチルホルムアミドジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチルピロリドン等の複素環式化合物系溶媒、これらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

【0089】

乳化剤又は分散剤

前記製造方法(I)において、構成成分の乳化/分散を目的として、乳化剤又は分散剤を用いてもよい。乳化剤又は分散剤としては、公知の界面活性剤、水溶性ポリマー等を用いることができる。また、乳化又は分散の助剤として、上記の有機溶媒及び可塑剤等を併用することができる。界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、1種単独又は2種以上の界面活性剤を併用してもよい。界面活性剤の具体例としては、以下に述べるもの等が挙げられる。

10

【0090】

アニオン界面活性剤

前記アニオン界面活性剤としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が用いられる。

20

【0091】

アニオン界面活性剤のカルボン酸又はその塩としては、炭素数8~22の飽和又は不飽和脂肪酸又はその塩が使用でき、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸及びリシノール酸並びにヤシ油、パーム核油、米ぬか油及び牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物等が挙げられる。このカルボン酸塩の塩としては、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩(モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等)などの塩が挙げられる。

【0092】

30

アニオン界面活性剤の硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩(炭素数8~18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩)、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩(炭素数8~18の脂肪族アルコールのEO又はPO1~10モル付加物の硫酸エステル塩)、硫酸化油(炭素数12~50の天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの)、硫酸化脂肪酸エステル(不飽和脂肪酸(炭素数6~40)の低級アルコール(炭素数1~8)エステルを硫酸化して中和したもの)及び硫酸化オレフィン(炭素数12~18のオレフィンを硫酸化して中和したもの)等が使用できる。硫酸エステル塩の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩(モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等)等が挙げられる。高級アルコール硫酸エステル塩としては、例えば、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール(例えば、商品名:ALFOL1214:CONDEA社製)の硫酸エステル塩及びオキシ法で合成されたアルコール(例えば、商品名:ドバノール23,25,45、ダイヤドール115、115H、135:三菱化学製:、商品名:トリデカノール:協和発酵製、商品名:オキシコール1213,1215,1415:日産化学製)の硫酸エステル塩等が挙げられる。高級アルキルエーテル硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールEO2モル付加物硫酸エステル塩及びオクチルアルコールEO3モル付加物硫酸エステル塩等が挙げられる。硫酸化油としては、例えば、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂及び羊脂などの硫酸化物の塩等が挙げら

40

50

れる。硫酸化脂肪酸エステルとしては、例えば、オレイン酸ブチル及びリシノレイン酸ブチル等の硫酸化物の塩等が挙げられる。硫酸化オレフィンとしては、例えば、商品名：ティール（シェル社製）等が挙げられる。

【0093】

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ~ 16 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数 8 ~ 16 の脂肪族アルコールの EO 又は PO 1 ~ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩等が使用できる。脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコールカルボキシメチルイヒナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドパノール 23 のカルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチルイヒナトリウム塩等が挙げられる。脂肪族アルコールの EO 又は PO 1 ~ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコール EO 又は PO 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコール EO 又は PO 4 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、及びトリデカノール EO 又は PO 5 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

10

【0094】

スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、イゲボン T 型及びその他芳香環含有化合物のスルホン酸塩等が使用できる。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。スルホコハク酸ジエステル塩としては、例えば、スルホコハク酸ジ - 2 - エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸塩及びスチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

20

【0095】

リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコール EO 付加物リン酸エステル塩等が挙げられる。高級アルコールリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩及びラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等が挙げられる。高級アルコール EO 付加物リン酸エステル塩としては、例えば、オレイルアルコール EO 5 モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

30

【0096】

カチオン界面活性剤

カチオン界面活性剤としては、第 4 級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミン塩型界面活性剤等が使用できる。

【0097】

第 4 級アンモニウム塩型界面活性剤としては、炭素数 3 ~ 40 の 3 級アミンと 4 級化剤（例えば、メチルクロライドメチルプロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド及びジメチル硫酸などのアルキル化剤並びに EO など）との反応等で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムプロマイドステアリルトリメチルアンモニウムプロマイドラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド及びステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

40

【0098】

アミン塩型界面活性剤としては、1 ~ 3 級アミンを無機酸（例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸、リン酸及び過塩素酸など）又は有機酸（酢酸、ギ酸、膠酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、炭素数 2 ~ 24 のアルキルリン酸、リンゴ酸及びクエン酸など）で中和すること等により得られる。第 1 級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数

50

8 ~ 40 の脂肪族高級アミン（例えば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン及び、ロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩又は有機酸塩及び低級アミン（炭素数 2 ~ 6）の高級脂肪酸（炭素数 8 ~ 40、ステアリン酸、オレイン酸など）塩などが挙げられる。第 2 級アミン塩型界面活性剤としては、例えば炭素数 4 ~ 40 の脂肪族アミンの EO 付加物などの無機酸塩又は有機酸塩が挙げられる。また、第 3 級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数 4 ~ 40 の脂肪族アミン（例えば、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンなど）、脂肪族アミン（炭素数 2 ~ 40）の EO（2 モル以上）付加物、炭素数 6 ~ 40 の脂環式アミン（例えば、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、N - メチルヘキサメチレンイミン、N - メチルモルホリン及び 1, 8 - ジアザビスクロ（5, 4, 0）- 7 - ウンデセンなど）、炭素数 5 ~ 30 の含窒素ヘテロ環芳香族アミン（例えば、4 - ジメチルアミノピリジン、N - メチルイミダゾール及び 4, 4' - ジピリジルなど）の無機酸塩又は有機酸塩及びトリエタノールアミンモノステアレ - ト、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの 3 級アミンの無機酸塩又は有機酸塩などが挙げられる。

10

【0099】

両性界面活性剤

両性界面活性剤としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などを使用できる。

20

【0100】

カルボン酸塩型両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤及びイミダゾリン型両性界面活性剤などが挙げられる。アミノ酸型両性界面活性剤としては、分子内にアミノ基とカルボキシル基を有する両性界面活性剤であり、例えば、下記一般式（3）で示される化合物等が挙げられる。

【0101】



[式中、R は、1 価の炭化水素基；n は、1 又は 2；m は、1 又は 2；M は、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカノールアミンカチオンなどである。]

30

【0102】

一般式（3）で表される両性活性剤としては、例えば、アルキル（炭素数 6 ~ 40）アミノプロピオン酸型両性界面活性剤（ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど）；アルキル（炭素数 4 ~ 24）アミノ酢酸型両性界面活性剤（ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど）などが挙げられる。

【0103】

ペタイン型両性界面活性剤は、分子内に第 4 級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、アルキル（炭素数 6 ~ 40）ジメチルペタイン（ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタインなど）、炭素数 6 ~ 40 のアミドペタイン（ヤシ油脂肪酸アミドプロピルペタインなど）、アルキル（炭素数 6 ~ 40）ジヒドロキシアルキル（炭素数 6 ~ 40）ペタイン（ラウリルジヒドロキシエチルペタインなど）などが挙げられる。

40

【0104】

イミダゾリン型両性界面活性剤としては、イミダゾリン環を有するカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、2 - ウンデシル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムペタインなどが挙げられる。

【0105】

その他の両性界面活性剤として、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチル

50

ジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルホタウリンなどのスルホベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

【0106】

非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤としては、A O付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤などが使用できる。

【0107】

A O付加型非イオン界面活性剤は、炭素数8～40の高級アルコール、炭素数8～40の高級脂肪酸又は炭素数8～40のアルキルアミン等に直接A O（炭素数2～20）を付加させるか、グリコールにA Oを付加させて得られるポリアルキレングリコールに高級脂肪酸などを反応させるか、又は多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にA Oを付加させるか、高級脂肪酸アミドにA Oを付加させることにより得られる。

10

【0108】

A Oとしては、例えばE O、P O及びB Oが挙げられる。これらのうち好ましいものは、E O及びE OとP Oのランダム又はブロック付加物である。A Oの付加モル数としては10～50モルが好ましく、このA Oのうち、50～100%がE Oであるものが好ましい。

【0109】

A O付加型非イオン界面活性剤としては、例えば、オキシアルキレンアルキルエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）（例えば、オクチルアルコールE O 20モル付加物、ラウリルアルコールE O 20モル付加物、ステアリルアルコールE O 10モル付加物、オレイルアルコールE O 5モル付加物、ラウリルアルコールE O 10モルP O 20モルブロック付加物など）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数2～24、高級脂肪酸の炭素数8～40）（例えば、ステアリル酸E O 10モル付加物、ラウリル酸E O 10モル付加物など）；ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数2～24、多価アルコールの炭素数3～40、高級脂肪酸の炭素数8～40）（例えば、ポリエチレングリコール（重合度20）のラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコール（重合度20）のオレイン酸ジエステルなど）；ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）（例えば、ノニルフェノールE O 4モル付加物、ノールフェノールE O 8モルP O 20モルブロック付加物、オクチルフェノールE O 10モル付加物、ビスフェノールA・E O 10モル付加物、スチレン化フェノールE O 20モル付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）及び（例えば、ラウリルアミンE O 10モル付加物、ステアリルアミンE O 10モル付加物など）；ポリオキシアルキレンアルカノールアミド（アルキレンの炭素数2～24、アミド（アシル部分）の炭素数8～24）（例えば、ヒドロキシエチラウリン酸アミドのE O 10モル付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのE O 20モル付加物など）が挙げられる。

20

30

【0110】

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルA O付加物、多価アルコールアルキルエーテル及び多価アルコールアルキルエーテルA O付加物等が使用できる。多価アルコールの炭素数としては3～24、脂肪酸の炭素数としては8～40、A Oの炭素数としては2～24である。

40

【0111】

多価アルコール脂肪酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレートペンタエリスリトールモノオレートソルビタンモノラウレートソルビタンモノステアレートソルビタンジラウレートソルビタンジオレート及びショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

【0112】

50

多価アルコール脂肪酸エステル A O 付加物としては、例えば、エチレングリコールモノオレート E O 1 0 モル付加物、エチレングリコールモノステアレート E O 2 0 モル付加物、トリメチロールプロパンモノステアレート E O 2 0 モル P O 1 0 モルランダム付加物、ソルビタンモノラウレート E O 1 0 モル付加物、ソルビタンジステアレート E O 2 0 モル付加物及びソルビタンジラウレート E O 1 2 モル P O 2 4 モルランダム付加物などが挙げられる。

【 0 1 1 3 】

多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド及びラウリルグリコシドなどが挙げられる。

10

【 0 1 1 4 】

多価アルコールアルキルエーテル A O 付加物としては、例えば、ソルビタンモノステアリルエーテル E O 1 0 モル付加物、メチルグリコシド E O 2 0 モル P O 1 0 モルランダム付加物、ラウリルグリコシド E O 1 0 モル付加物及びステアリルグリコシド E O 2 0 モル P O 2 0 モルランダム付加物などが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、セルロース系化合物（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びそれらのケン化物など）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム - アクリル酸エステル共重合体）、スチレン - 無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

20

【 0 1 1 6 】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A 2）の有する反応可能な部位と活性水素基含有化合物（A 1）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常 1 0 分～4 0 時間、好ましくは 2～2 4 時間である。反応温度は、通常、0～1 5 0、好ましくは 4 0～9 8 である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

30

【 0 1 1 7 】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

40

また有機溶媒を除去する方法として、ロータリーエバポレータ等でエアーを吹き込み除去させることが可能である。

【 0 1 1 8 】

その後、遠心分離により粗分離を行い、洗浄タンクにて乳化分散体を洗浄、温風乾燥機にて乾燥の工程を繰り返し、溶媒を除去、乾燥させてトナー母体を得ることができる。

その後、さらに熟成工程を入れることで、トナー内部の中空状態が制御でき、より好ま

50

しい。好ましくは30～55（より好ましくは40～50）で、5～36時間（より好ましくは10～24時間）で熟成させることがより好ましい。

【0119】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、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ができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0120】

また、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナー母体粒子に更に疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

添加剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。なお、添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次添加剤を加えていけばよい。この場合、混合機の回転数、転動速度、時間、温度等を変化させてもよい。又はじめに強い負荷を、次に、比較的弱い負荷を与えてもよいし、その逆でもよい。使用できる混合設備としては、例えば、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー等が挙げられる。次いで、250メッシュ以上の篩を通過させて、粗大粒子、凝集粒子を除去し、トナーが得られる。

【0121】

前記トナーは、その形状、大きさ等については、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、以下のような、平均円形度、体積平均粒径、体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）等を有していることが好ましい。

【0122】

前記平均円形度は、前記トナーの形状と投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値であり、例えば、0.900～0.980が好ましく、0.950～0.975がより好ましい。なお、前記平均円形度が0.94未満の粒子が15%以下であるものが好ましい。

前記平均円形度が、0.900未満であると、満足できる転写性やチリのない高画質画像が得られないことがあり、0.980を超えると、ブレードクリーニング等を採用している画像形成システムでは、感光体上及び転写ベルト等のクリーニング不良が発生し、画像上の汚れ、例えば、写真画像等の画像面積率の高い画像形成の場合において、給紙不良等で未転写の画像を形成したトナーが感光体上に転写残トナーとなって蓄積した画像の地汚れが発生してしまうことがあり、あるいは、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまうことがある。

【0123】

前記平均円形度は、フロー式粒子像分析装置（「FPIA-2100」、シスメックス社製）を用いて計測し、解析ソフト（FPIA-2100 Data Processing Program for FPIA version 00-10）を用いて解析を行った。具体的には、ガラス製100mlビーカーに10質量%界面活性剤（アルキルベンゼンスフォン酸塩、ネオゲンSC-A、第一工業製薬株式会社製）を0.1～0.5ml添加し、各トナー0.1～0.5g添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80mLを添加した。得られた分散液を超音波分散器（本多電子株式会社製）で3分間分散処理した。前記分散液を前記FPIA-2100を用いて濃度を5,000～15,000個/μLが得られるまでトナーの形状及び分布を測定した。本測定法は平均円形度の

10

20

30

40

50

測定再現性の点から前記分散液濃度が5, 000~15, 000個/μLにすることが重要である。前記分散液濃度を得るために前記分散液の条件、即ち、添加する界面活性剤量、トナー量を変更する必要がある。界面活性剤量は前述したトナー粒径の測定と同様にトナーの疎水性により必要量が異なり、多く添加すると泡によるノイズが発生し、少ないとトナーを十分に濡らすことができないため、分散が不十分となる。またトナー添加量は粒径により異なり、小粒径の場合は少なく、また大粒径の場合は多くする必要があり、トナー粒径が3 μm~10 μmの場合、トナー量を0.1 g~0.5 g添加することにより分散液濃度を5, 000個/μl~15, 000個/μlに合わせることが可能となる。

【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、例えば、3 μm~10 μmが好ましく、3 μm~8 μmがより好ましい。前記体積平均粒径が、3 μm未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、10 μm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径の変動が大きくなることがある。

【0125】

前記トナーにおける体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径/個数平均粒径）としては、1.00~1.25が好ましく、1.10~1.25がより好ましい。

前記体積平均粒径、及び前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径/個数平均粒径）は、粒度測定器（「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製）を用い、アパーチャー径100 μmで測定し、解析ソフト（Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51）にて解析を行った。具体的には、ガラス製100 mlビーカーに10質量%界面活性剤（アルキルベンゼンスフオン酸塩、ネオゲンSC-A、第一工業製薬株式会社製）を0.5 ml添加し、各トナー0.5 g添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80 mlを添加した。得られた分散液を超音波分散器（W-113 MK-II、本多電子株式会社製）で10分間分散処理した。前記分散液を前記マルチサイザーIIIを用い、測定用溶液としてアイソトンIII（ベックマンコールター社製）を用いて測定を行った。測定は装置が示す濃度が8±2%になるように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を8±2%にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

【0126】

（現像剤）

本発明の現像剤は、本発明の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等を使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

【0127】

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、現像剤担持体としての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層厚規制部材へのトナーの融着がなく、現像手段の長期の使用（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、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、現像手段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。

【0128】

（キャリア）

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（被覆層）とを有するものが好ましい。

【0129】

キャリア芯材

前記芯材としては、磁性を有する粒子であれば特に限定されるものではなく、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル等が好適に挙げられる。また、近年著しく進む環境面への適応性を配慮した場合には、フェライトであれば、従来の銅 - 亜鉛系フェライトではなく、例えば、マンガンフェライト、マンガン - マグネシウムフェライト、マンガン - ストロントリウムフェライト、マンガン - マグネシウム - ストロントリウムフェライト、リチウム系フェライト等を用いることが好適である。

また、芯材の抵抗を制御する目的や、製造安定性を高める目的等で、芯材の組成成分として、他の元素、例えば、Li、Na、K、Ca、Ba、Y、Ti、Zr、V、Ag、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Sb、Bi等の元素を一種以上配合させても良い。これらの配合量としては、総金属元素量の5原子%以下であることが好ましく、3原子%以下であることがより好ましい。

10

【0130】

被覆層

被覆層は、少なくとも結着樹脂を含有しており、必要に応じて無機微粒子等の他の成分を含有していても良い。

【0131】

[結着樹脂]

キャリアの被覆層を形成するための結着樹脂としては、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できるが、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）やその変性品、スチレン、アクリル樹脂、アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルアルコール、塩化ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルエーテル等を含む架橋性共重合体；オルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂又はその変性品（例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリイミド等による変性品）；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；ユリア樹脂；メラミン樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；エポキシ樹脂；アイオノマー樹脂；ポリイミド樹脂、及びこれらの誘導体等が挙げられる。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、アクリル樹脂と、シリコーン樹脂が特に好ましい。

20

【0132】

前記アクリル樹脂については、芯材及び被覆層に含有される微粒子との密着性が強く脆性が低いので、被覆層の剥離に対して非常に優れた性質を持ち、被覆層を安定的に維持することが可能であると共に、更に導電性粒子等の被覆層中に含有する粒子を強固に保持することが可能である。特に、被覆層膜厚よりも大きな粒径を有する粒子の保持には強力な効果を発揮することができる。

30

前記アクリル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）としては、20～100の範囲が好ましく、25～80の範囲がより好ましい。樹脂の T_g をこの範囲とすることによって、該結着樹脂は適度な弾性を持ち、現像剤の摩擦帯電時にキャリアが受ける衝撃を軽減させると考えられ、被覆層の剥離や磨耗が抑制される。

【0133】

また、被覆層を形成する結着樹脂を、アクリル樹脂とアミノ樹脂の架橋物とすることにより、適度な弾性を維持したまま、アクリル樹脂単独使用の場合に発生しがちな樹脂同士の融着、いわゆるブロッキングを防止することができるため、より一層好ましい。

40

【0134】

アミノ樹脂としては、従来知られているアミノ樹脂を用いることができるが、中でも、グアナミン、メラミンを用いることで、キャリアの帯電付与能力をも向上させることができるため、より好ましく用いられる。

また、適度にキャリアの帯電付与能力を制御する必要がある場合には、グアナミン及び/又はメラミンと、他のアミノ樹脂を併用しても差し支えない。このようなアミノ樹脂と架橋し得るアクリル樹脂としては、水酸基やカルボン酸基を有するものが好ましく、水酸

50

基を有するものがより好ましい。水酸基を有することにより、前述の芯材や微粒子との密着性を更に向上させることができ、微粒子の分散安定性についても向上させることができる。このときの水酸基価は好ましくは 10 mg KOH/g 以上であり、更に好ましくは 20 mg KOH/g 以上である。

【0135】

更に、前記結着樹脂が、シリコーン部位を構成単位として含むことにより、キャリア表面の表面エネルギー自体を低くすることができ、トナースペントの発生自体を抑制することができるため、キャリア特性をより長期にわたって維持することができる。

該シリコーン部位の構成単位としては、メチルトリシロキサン単位、ジメチルジシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位の少なくとも一種を含むことが好ましく、該シリコーン部分は、他のコート層樹脂と化学的に結合していても良く、ブレンド状態であっても良く、又は、多層状になっていても良い。

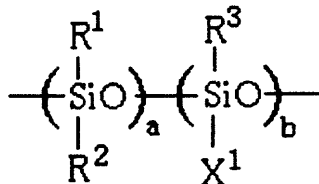
10

【0136】

ブレンドや多層状の構成とする場合には、シリコーン樹脂及び / 又はその変性体を使用することが好ましく、特に、少なくとも下記式 (2) の構成単位を持つシリコーン樹脂組成物を含むことにより、シリコーン樹脂もしくは他の樹脂の特異的な摩滅、磨耗、脱離といった不具合を抑制できる。

【化1】

式 (2)



20

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は同じもの又は異なったものでよい炭化水素基及び / 又はその誘導体、 X^1 は縮合反応基で表される組成物であり、 a 、 b は整数を表す。)

【0137】

この縮合反応基としては、 X^1 はヒドロキシル基、アルコキシ基、メチルエチルケトオキシム基等が挙げられ、大気中の水分や加熱によって該部位にて縮合反応が起こり、三次元網目構造をとりうる。これらのシリコーン樹脂としては、前記式 (2) で示される構成単位を有する、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン樹脂、およびアルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。

30

前記ストレートシリコーン樹脂としては、KR271、KR272、KR282、KR252、KR255、KR152 (信越化学工業社製)、SR2400、SR2405、SR2406 (東レダウコーニングシリコーン社製) などが挙げられる。また、上記変性シリコーン樹脂の具体例としては、エポキシ変性物：ES-1001N、アクリル変性シリコーン：KR-5208、ポリエステル変性物：KR-5203、アルキッド変性物：KR-206、ウレタン変性物：KR-305 (以上、信越化学工業社製)、エポキシ変性物：SR2115、アルキッド変性物：SR2110 (東レダウコーニングシリコーン社製) 等が挙げられる。

40

【0138】

なお、前記シリコーン樹脂は、単体で用いることも可能であるが、架橋反応性成分、帯電調整成分等を同時に用いることも可能である。該架橋反応性成分としては、シランカップリング剤等が挙げられる。該シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、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、アミノシランカップリング剤等が挙げられる。

【0139】

[アミノシランカップリング剤]

50

前記被覆層液に、必要に応じて更にアミノシランカップリング剤を含有することができる。アミノシランカップリング剤を含有させることにより、トナーに対するキャリアの帯電量を良好に制御することができる。アミノシランカップリング剤としては、例えば、下記化学式(3)に示す構造式で表されるものが好適である。

【化2】

化学式(3)

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MW 179.3
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	MW 221.4
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	MW 161.3
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	MW 191.3
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MW 194.3
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	MW 206.4
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MW 224.4
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	MW 219.4
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MW 291.6

10

20

【0140】

前記アミノシランカップリング剤の含有量は、被覆層全体の0.001質量%～30質量%が好ましく、0.001質量%～10質量%がより好ましい。含有量が0.001質量%未満であると、帯電性が環境の影響を受け易く、また製品収率が低下しやすくなることがあり、30質量%を超えると、被覆層が脆くなりやすく、被覆層の耐磨耗性が低下することがある。

【0141】

[微粒子]

前記被覆層には、必要に応じて微粒子を含有させてもよく、該微粒子としては、特に制限はなく、従来公知の材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、金属粉、酸化錫、酸化亜鉛、シリカ、酸化チタン、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、ホウ酸アルミニウム等の無機微粒子や、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ(パラ-フェニレンスルフィド)、ポリピロール、パリレン等の導電性高分子、カーボンブラック等の有機微粒子等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

30

前記微粒子は、更に、表面が導電性処理をされていてもよい。このような導電性処理の方法としては、微粒子の表面に、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、銀、又はこれらの合金、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等を固溶体や融着の形態として被覆させる方法等が挙げられる。これらの中でも、酸化スズ、酸化インジウム、スズをドーブした酸化インジウムを用いて導電性処理する方法が好ましい。

40

【0142】

前記微粒子の体積平均粒径としては、1μm以下であることが好ましい。該微粒子の体積平均粒径が1μmより大きい場合には、該微粒子を被覆層中に保持することが困難となり、微粒子の脱離等により被覆層の強度が低下することがあるため好ましくない。

なお、前記微粒子の体積平均粒径については、例えばレーザードップラー/動的光散乱式粒度分布装置等を用いて測定することができる。

【0143】

前記被覆層のキャリア中での含有率としては5質量%以上が好ましく、更には5質量%以上10質量%以下がより好ましい。

50

前記被覆層の厚さとしては、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

ここで、被覆層の厚さは、例えば、FIB（集束イオンビーム）でキャリア断面を作成後、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）を用いて50点以上のキャリア断面を観察し、求めた膜厚の平均値として算出することができる。

【0144】

キャリア被覆層の形成方法

キャリアへの被覆層の形成法としては、特に制限はなく、従来公知の被覆層形成方法が使用でき、結着樹脂又は結着樹脂前駆体を始めとする上述の被覆層用の原料を溶解した被覆層溶液を、芯材の表面に噴霧法又は浸漬法等を用いて塗布する方法が挙げられる。芯材表面に被覆層溶液を塗布し、塗布層が形成されたキャリアを加熱することにより、結着樹脂又は結着樹脂前駆体の重合反応を促進させることが好ましい。該加熱処理は、被覆層形成後、引き続きコート装置内で行っても良く、あるいは、被覆層形成後、通常の電気炉や焼成キルン等、別の加熱手段によって行っても良い。

加熱処理温度としては、使用する被覆層の構成材料によって異なるため、一概に決められるものではないが、 $120 \sim 350$ 程度が好ましく、被覆層構成材料の分解温度以下であることが特に好ましい。なお、該被覆層構成材料の分解温度としては、 220 程度までの上限温度であることが好ましく、加熱処理時間としては、 $5 \text{分} \sim 120 \text{分間}$ 程度であることが好ましい。

【0145】

キャリアの物性

前記キャリアの体積平均粒径は、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $20 \sim 65\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

前記キャリアの体積平均粒径が、 $10\mu\text{m}$ 未満では前記芯材粒子の均一性が低下することに起因するキャリア付着が発生することがあり好ましくなく、 $100\mu\text{m}$ を超える場合には画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないことがあり好ましくない。

前記体積平均粒径の測定方法としては、粒度分布を測定できる機器であれば特に制限はなく、例えば、マイクロトラック粒度分布計：モデルHRA9320 X100（日機装（株）製）を用いて測定することができる。

【0146】

前記キャリアの体積抵抗率は、 $9[\log(\cdot\text{cm})]$ 以上 $16[\log(\cdot\text{cm})]$ 以下であることが好ましく、 $10[\log(\cdot\text{cm})]$ 以上 $14[\log(\cdot\text{cm})]$ 以下であることがより好ましい。

前記体積抵抗率が $9[\log(\cdot\text{cm})]$ 未満の場合は非画像部でのキャリア付着が生じて好ましくなく、 $16[\log(\cdot\text{cm})]$ より大きい場合は現像時、エッジ部における画像濃度が強調される、いわゆるエッジ効果が顕著になり好ましくない。該体積抵抗率は必要に応じて、キャリアの被覆層の膜厚、前記導電性の微粒子の含有量を調整することで、該範囲内で任意に調整可能である。

【0147】

前記体積抵抗率の測定方法としては、電極間距離 0.2cm 、表面積 $2.5\text{cm} \times 4\text{cm}$ の電極1a、電極1bを収容したフッ素樹脂製容器からなるセルに、キャリアを充填し、落下高さ： 1cm 、タッピングスピード： $30 \text{回}/\text{min}$ 、タッピング回数： 10 回の条件でタッピングを行う。次に、両電極間に 1000V の直流電圧を印加し、 30 秒後の抵抗値 $r[\cdot]$ を、ハイレジスタンスメーター4329A（横川ヒューレットパカード（株）製：High Resistance Meter）により測定し、下記式の通り計算して体積抵抗率 $R[\log(\cdot\text{cm})]$ を算出することができる。

$$R = \text{Log} [r \times (2.5\text{cm} \times 4\text{cm}) / 0.2\text{cm}] \cdot \cdot \cdot \text{式}$$

【0148】

前記現像剤が二成分現像剤である場合には、該二成分現像剤におけるトナーとキャリアの混合割合は、キャリアに対するトナーの質量比が $2.0 \sim 12.0$ 質量%であることが

好ましく、2.5～10.0質量%であることがより好ましい。

【0149】

(現像剤入り容器)

本発明の現像剤は、容器に収容して用いることができる。

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、現像剤容器本体とキャップとを有してなるもの等が好適に挙げられる。

前記現像剤容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質等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、円筒状等が好ましく、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、等が特に好ましい。

前記現像剤容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、その中でも、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、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂等が好適に挙げられる。

前記現像剤入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する画像形成装置等に、着脱可能に取り付けて現像剤の補給に好適に使用することができる。

【0150】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に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、制御工程等を含む。

本発明に用いられる画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

【0151】

静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体(「電子写真感光体」、「感光体」と称することがある)としては、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、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、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(OPC)、等が挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

【0152】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、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により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0153】

前記帯電は、例えば、前記帯電器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。

前記帯電器としては、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、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。

前記帯電器としては、静電潜像担持体に接触乃至非接触状態で配置され、直流及び交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

また、前記帯電器が、静電潜像担持体に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、該帯電ローラに直流並びに交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

【0154】

前記露光は、例えば、前記露光器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。

前記露光器としては、前記帯電器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、等の各種露光器が挙げられる。

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。

【0155】

現像工程及び現像手段

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の前記現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の前記現像剤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、例えば、本発明の前記現像剤を収容し、前記静電潜像に該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適であり、前記現像剤入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

【0156】

前記現像器は、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記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とを有するもの等が好適に挙げられる。

前記現像器内では、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（感光体）近傍に配置されているため、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（感光体）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（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記現像剤である。

【0157】

転写工程及び転写手段

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、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く、前記トナーとして二色以上、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、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（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。前記転写手段としては、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。

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、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【0158】

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、前記静電潜像担持体（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

10

20

30

40

50

も有するのが好ましい。前記転写手段は１つであってもよいし、２以上であってもよい。

前記転写器としては、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。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【０１５９】

定着工程及び定着手段

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色の現像剤に対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色の現像剤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るが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、該加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた記録媒体を通過させて加熱定着する手段であることが好ましい。前記加熱加圧手段における加熱は、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、前記定着工程及び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。

【０１６０】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し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、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【０１６１】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記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、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【０１６２】

前記リサイクル工程は、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手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、各工程は制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段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。

【０１６３】

図１に、本発明で用いられる画像形成装置の第一例を示す。画像形成装置１００Ａは、感光体ドラム１０と、帯電ローラ２０と、露光装置（不図示）と、現像装置４０と、中間転写ベルト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、除電ランプ７０とを備える。

【０１６４】

中間転写ベルト５０は、内側に配置されている３個のローラ５１で張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。３個のローラ５１の一部は、中間転写ベルト５０に転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することが可能な転写バイ

10

20

30

40

50

アスローラとしても機能する。また、中間転写ベルト 50 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。さらに、転写紙 95 にトナー像を転写するための転写バイアス（二次転写バイアス）を印加することが可能な転写ローラ 80 が中間転写ベルト 50 と対向して配置されている。また、中間転写ベルト 50 の周囲には、中間転写ベルト 50 に転写されたトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電装置 58 が、中間転写ベルト 50 の回転方向に対して、感光体ドラム 10 と中間転写ベルト 50 の接触部と、中間転写ベルト 50 と転写紙 95 の接触部との間に配置されている。

【0165】

現像装置 40 は、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 45 K、イエロー現像ユニット 45 Y、マゼンタ現像ユニット 45 M 及びシアン現像ユニット 45 C から構成されている。なお、各色の現像ユニット 45 は、現像剤収容部 42、現像剤供給ローラ 43 及び現像ローラ 44 を備える。また、現像ベルト 41 は、複数のベルトローラで張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。さらに、現像ベルト 41 の一部が感光体ドラム 10 と接触している。

【0166】

次に、画像形成装置 100 A を用いて画像を形成する方法について説明する。まず、帯電ローラ 20 を用いて、感光体ドラム 10 の表面を一様に帯電させた後、露光装置（不図示）を用いて、感光体ドラム 10 に露光光 L を露光し、静電潜像を形成する。次に、感光体ドラム 10 上に形成された静電潜像を、現像装置 40 から供給されたトナーで現像してトナー像を形成する。さらに、感光体ドラム 10 上に形成されたトナー像が、ローラ 51 から印加された転写バイアスにより、中間転写ベルト 50 上に転写（一次転写）された後、転写ローラ 80 から印加された転写バイアスにより、転写紙 95 上に転写（二次転写）される。一方、トナー像が中間転写ベルト 50 に転写された感光体ドラム 10 は、表面に残留したトナーがクリーニング装置 60 により除去された後、除電ランプ 70 により除電される。

【0167】

図 2 に、本発明で用いられる画像形成装置の第二例を示す。画像形成装置 100 B 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 45 K、イエロー現像ユニット 45 Y、マゼンタ現像ユニット 45 M 及びシアン現像ユニット 45 C が直接対向して配置されている以外は、画像形成装置 100 A と同様の構成を有する。

【0168】

図 3 に、本発明で用いられる画像形成装置の第三例を示す。画像形成装置 100 C は、タンデム型カラー画像形成装置であり、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 とを備える。

複写装置本体 150 の中央部に設けられている中間転写ベルト 50 は、3 個のローラ 14、15 及び 16 に張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。ローラ 15 の近傍には、トナー像が記録紙に転写された中間転写ベルト 50 上に残留したトナーを除去するためのクリーニングブレードを有するクリーニング装置 17 が配置されている。ローラ 14 及び 15 により張架された中間転写ベルト 50 に対向すると共に、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画像形成ユニット 120 Y、120 C、120 M 及び 120 K が並置されている。また、画像形成ユニット 120 の近傍には、露光装置 21 が配置されている。さらに、中間転写ベルト 50 の画像形成ユニット 120 が配置されている側とは反対側には、二次転写ベルト 24 が配置されている。なお、二次転写ベルト 24 は、一対のローラ 23 に張架されている無端ベルトであり、二次転写ベルト 24 上を搬送される記録紙と中間転写ベルト 50 は、ローラ 16 と 23 の間で接触することができる。また、二次転写ベルト 24 の近傍には、一対のローラに張架されている無端ベルトである定着ベルト 26 と、定着ベルト 26 に押圧されて配置された加圧ローラ 27 とを備える定着装置 25 が配置されている。なお、二次転写ベルト 24 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場合に、記録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。

【 0 1 6 9 】

次に、画像形成装置 1 0 0 C を用いて、フルカラー画像を形成する方法について説明する。まず、原稿自動搬送装置 (A D F) 4 0 0 の原稿台 1 3 0 上に、カラー原稿をセットするか、原稿自動搬送装置 4 0 0 を開いてスキャナ 3 0 0 のコンタクトガラス 3 2 上に、カラー原稿をセットし、原稿自動搬送装置 4 0 0 を閉じる。スタートスイッチ (不図示) を押すと、原稿自動搬送装置 4 0 0 に原稿をセットした場合は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 3 2 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 3 2 上に原稿をセットした場合は、直ちに、スキャナ 3 0 0 が駆動し、光源を備える第 1 走行体 3 3 及びミラーを備える第 2 走行体 3 4 が走行する。このとき、第 1 走行体 3 3 から照射された光の原稿面からの反射光を第 2 走行体 3 4 で反射した後、結像レンズ 3 5 を介して、読み取りセンサ 3 6 で受光することにより、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が得られる。

10

【 0 1 7 0 】

各色の画像情報は、各色の画像形成ユニット 1 2 0 に伝達され、各色のトナー像が形成される。各色の画像形成ユニット 1 2 0 は、図 4 に示すように、それぞれ、感光体ドラム 1 0 と、感光体ドラム 1 0 を一様に帯電させる帯電ローラ 1 6 0 と、各色の画像情報に基づいて、感光体ドラム 1 0 に露光光 L を露光し、各色の静電潜像を形成する露光装置と、静電潜像を各色の現像剤で現像して各色のトナー像を形成する現像装置 6 1 と、トナー像を中間転写ベルト 5 0 上に転写させるための転写ローラ 6 2 と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置 6 3 と、除電ランプ 6 4 とを備える。

20

各色の画像形成ユニット 1 2 0 で形成された各色のトナー像は、ローラ 1 4 、 1 5 及び 1 6 に張架されて移動する中間転写体 5 0 上に順次転写 (一次転写) され、重ね合わされて複合トナー像が形成される。

【 0 1 7 1 】

一方、給紙テーブル 2 0 0 においては、給紙ローラ 1 4 2 の一つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 1 4 3 に多段に備える給紙カセット 1 4 4 の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ 1 4 5 で 1 枚ずつ分離して給紙路 1 4 6 に送出し、搬送ローラ 1 4 7 で搬送して複写機本体 1 5 0 内の給紙路 1 4 8 に導き、レジストローラ 4 9 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラを回転して手差しトレイ 5 4 上の記録紙を繰り出し、分離ローラ 5 2 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 5 3 に導き、レジストローラ 4 9 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、記録紙の紙粉を除去するためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。次に、中間転写ベルト 5 0 上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転させることにより、中間転写ベルト 5 0 と二次転写ベルト 2 4 との間に記録紙を送出させ、複合トナー像を記録紙上に転写 (二次転写) する。なお、複合トナー像を転写した中間転写ベルト 5 0 上に残留したトナーは、クリーニング装置 1 7 により除去される。

30

【 0 1 7 2 】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写ベルト 2 4 により搬送された後、定着装置 2 5 により複合トナー像が定着される。次に、記録紙は、切換爪 5 5 により搬送経路が切り換えられ、排出口ローラ 5 6 により排紙トレイ 5 7 上に排出される。あるいは、記録紙は、切換爪 5 5 により搬送経路が切り換えられ、シート反転装置 2 8 により反転され、裏面にも同様にして画像が形成された後、排出口ローラ 5 6 により排紙トレイ 5 7 上に排出される。

40

【 0 1 7 3 】

本発明の画像形成方法では、本発明のトナーを用いることにより、温度・湿度等の使用環境の変化に対して安定した品質の画像を長期にわたって提供することができる。

【 実施例 】

【 0 1 7 4 】

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。

50

【 0 1 7 5 】

(製造例 1)

< プレポリマー (a - 1) の製造 >

- ・ 1 , 3 - プロパンジオール 2 質量部
- ・ L - ラクチド 7 2 質量部
- ・ D - ラクチド 2 8 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 6 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、160 で8時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[中間体ポリエステル樹脂(1)]を得た。[中間体ポリエステル樹脂(1)]の数平均分子量は4,300、重量平均分子量は16,000、光学純度は44%であった。

10

【 0 1 7 6 】

- ・ 中間体ポリエステル樹脂 (1) 4 0 0 質量部
- ・ イソホロンジイソシアネート 9 5 質量部
- ・ 酢酸エチル 5 8 0 質量部

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、100 で8時間反応させ、[プレポリマー (a - 1)]を合成した。

【 0 1 7 7 】

(製造例 2)

< プレポリマー (a - 2) の製造 >

- ・ 1 , 3 - プロパンジオール 2 . 7 質量部
- ・ グリセリン 0 . 3 6 質量部
- ・ L - ラクチド 7 5 質量部
- ・ LD - メソラクチド 7 2 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 9 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、160 で8時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[中間体ポリエステル樹脂(2)]を得た。[中間体ポリエステル樹脂(2)]の数平均分子量は3,900、重量平均分子量は13,500、光学純度は51%であった。

30

【 0 1 7 8 】

- ・ 中間体ポリエステル樹脂 (2) 4 0 0 質量部
- ・ イソホロンジイソシアネート 9 5 質量部
- ・ 酢酸エチル 5 8 0 質量部

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、100 で8時間反応させ、[プレポリマー (a - 2)]を合成した。

【 0 1 7 9 】

(製造例 3)

< プレポリマー (a - 3) の製造 >

- ・ 1 , 3 - プロパンジオール 1 . 4 質量部
- ・ グリセリン 0 . 7 3 質量部
- ・ L - ラクチド 5 0 質量部
- ・ LD - メソラクチド 4 8 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 6 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、160 で8時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[中間体ポリエステル樹脂(3)]を得た。[中間体ポリエステル樹脂(3)]の数平均分子量は5,500、重量平均分子量は18,700、光学純度は51%であった。

50

40

【 0 1 8 0 】

- ・ 中間体ポリエステル樹脂 (3) 4 0 0 質量部
- ・ イソホロンジイソシアネート 9 5 質量部
- ・ 酢酸エチル 5 8 0 質量部

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、 1 0 0 で 8 時間反応させ、[プレポリマー (a - 3)] を合成した。

【 0 1 8 1 】

(製造例 4)

< プレポリマー (a - 4) の製造 >

- ・ グリセリン 3 . 1 質量部
- ・ L - ラクチド 7 0 質量部
- ・ LD - メソラクチド 6 0 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 5 質量部

10

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、 1 6 0 で 8 時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する [中間体ポリエステル樹脂 (4)] を得た。[中間体ポリエステル樹脂 (4)] の数平均分子量は 3 , 4 0 0 、重量平均分子量は 1 4 , 9 0 0 、光学純度は 5 4 % であった。

【 0 1 8 2 】

- ・ 中間体ポリエステル樹脂 (4) 4 0 0 質量部
- ・ エチレングリコールジグリシジルエーテル 9 5 質量部
- ・ 酢酸エチル 5 8 0 質量部

20

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、 9 0 で 8 時間反応させ、[プレポリマー (a - 4)] を合成した。

【 0 1 8 3 】

(製造例 5)

< プレポリマー (a - 5) の製造 >

- ・ ビスフェノール A のエチレンオキシド 2 モル付加物 7 2 0 質量部
- ・ ビスフェノール A のプロピレンオキシド 2 モル付加物 9 0 質量部
- ・ テレフタル酸 2 9 0 質量部
- ・ 無水トリメリット酸 2 5 質量部
- ・ ジブチルスズオキシド 2 質量部

30

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、常圧下、 2 3 0 で 8 時間反応させた後、 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧下で 7 時間反応させ、[中間体ポリエステル樹脂 (5)] を合成した。得られた [中間体ポリエステル樹脂 (5)] は、数平均分子量 (M n) が 2 , 5 0 0 、重量平均分子量 (M w) が 1 0 , 7 0 0 、ピーク分子量が 3 , 4 0 0 、ガラス転移点 (T g) が 5 7 、酸価が 0 . 4 m g K O H / g 、水酸基価 4 9 m g K O H / g であった。

【 0 1 8 4 】

- ・ 中間体ポリエステル樹脂 (5) 4 0 0 質量部
- ・ イソホロンジイソシアネート 9 5 質量部
- ・ 酢酸エチル 5 8 0 質量部

40

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器内に、上記の原材料を入れ、 1 0 0 で 8 時間反応させ、[プレポリマー (a - 5)] を合成した。得られた [プレポリマー (a - 5)] は、遊離イソシアネートの含有量が 1 . 4 2 質量% であった。

【 0 1 8 5 】

(製造例 6)

< 第二の結着樹脂 (b - 1) の製造 >

- ・ L - ラクチド 7 0 質量部
- ・ D - ラクチド 3 0 質量部

50

- ・ - カプロラクトン 5 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 3 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、190 で1時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[第二の結着樹脂(b-1)]を得た。[第二の結着樹脂(b-1)]の数平均分子量は9,200、重量平均分子量は37,000、光学純度は40%であった。

【0186】

(製造例7)

< 第二の結着樹脂(b-2)の製造 >

- ・ L - ラクチド 7 0 質量部
- ・ LD - メソラクチド 6 0 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 5 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、180 で2時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[第二の結着樹脂(b-2)]を得た。[第二の結着樹脂(b-2)]の数平均分子量は7,500、重量平均分子量は29,000、光学純度は54%であった。

【0187】

(製造例8)

< 第二の結着樹脂(b-3)の製造 >

- ・ 1,3 - プロパンジオール 2 質量部
- ・ L - ラクチド 5 0 質量部
- ・ LD - メソラクチド 4 8 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 6 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、160 で15時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[第二の結着樹脂(b-3)]を得た。[第二の結着樹脂(b-3)]の数平均分子量は8,200、重量平均分子量は34,000、光学純度は51%であった。

【0188】

(製造例9)

< 第二の結着樹脂(b-4)の製造 >

- ・ L - ラクチド 8 5 質量部
- ・ LD - メソラクチド 2 5 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 4 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れ、窒素雰囲気下、180 で2時間開環重合させた。その後、残留ラクチドを減圧留去し、ポリヒドロキシカルボン酸骨格を含有する[第二の結着樹脂(b-4)]を得た。[第二の結着樹脂(b-4)]の数平均分子量は8,800、重量平均分子量は36,000、光学純度は77%であった。

【0189】

(製造例10)

< 第二の結着樹脂(b-5)の製造 >

- ・ ビスフェノール A E O 2 モル付加物 1 0 質量部
- ・ テレフタル酸 8 質量部
- ・ アジピン酸 2 質量部
- ・ オクタン酸第 1 スズ 0 . 0 0 6 質量部

温度計、攪拌機および窒素挿入管の付いたオートクレーブ反応槽中に、上記の原材料を入れたトルエン溶液を入れて、200、8 k P aで15時間反応を行い、[第二の結着

10

20

30

40

50

樹脂 (b - 5)] を得た。

【 0 1 9 0 】

(製造例 1 1)

< 第三の結着樹脂からなる樹脂微粒子 (c - 1) の水分散液の製造 >

テレフタル酸 5 6 質量部、イソフタル酸 2 7 質量部、エチレングリコール 1 2 質量部、ネオペンチルグリコール 3 1 質量部からなる混合物をオートクレーブ反応槽中で、2 6 0 で 4 時間加熱してエステル化反応を行った。次いでテトラブチルチタネートを触媒として 0 . 0 5 質量部添加し、系の温度を 2 8 0 に昇温し、系内を徐々に減圧して 1 . 5 時間後に 1 3 P a とした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、2 時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、2 7 0 になったところでトリメリット酸 2 2 質量部を添加し、2 5 0 で 1 時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。これを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉砕し、篩を用いて目開き 1 ~ 6 m m の分画を採取し、粒状の [第三の結着樹脂 (C - 1)] を得た。

10

【 0 1 9 1 】

ジャケット付きの 1 L ガラス容器を備えた攪拌機 (特殊機化工業株式会社製、T . K . ロボミックス) に、[第三の結着樹脂 (C - 1)] 1 0 0 質量部、イソプロピルアルコール 6 0 質量部、1 . 6 質量部の 2 8 質量 % アンモニア水、及び 1 7 0 質量部の蒸留水を仕込み、7 0 0 0 r p m で攪拌した。次いで、ジャケットに熱水を通して加熱し、系内温度を 7 3 ~ 7 5 に保って更に 6 0 分間攪拌した。その後、ジャケット内に冷水を流し、回転速度を 5 0 0 0 r p m に下げて攪拌しつつ室温まで冷却して、乳白色の均一な [第三の結着樹脂 (C - 1) の水性分散体] を得た。

20

【 0 1 9 2 】

[第三の結着樹脂 (C - 1) の水性分散体] 3 0 0 質量部と蒸留水 8 0 質量部を 1 L の 2 口丸底フラスコに仕込み、メカニカルスターラーとリービヒ型冷却器を設置し、フラスコをオイルバスで加熱していき、水性媒体を留去した。約 1 6 0 質量部の水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、室温で冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を 6 0 0 メッシュ (あやたたみ織り) のフィルターで濾過を行い、濾液の固形分濃度を測定したところ、4 0 質量 % であった。この濾液を攪拌しながら蒸留水を添加し、固形分濃度が 3 0 質量 % になるように調整して、[樹脂微粒子 (c - 1) の水分散液] を得た。この [樹脂微粒子 (c - 1) の水分散液] 中に含まれる粒子の体積平均粒径は 1 0 7 n m であり、樹脂分の重量平均分子量は 1 3 , 5 0 0 、T g は 6 3 、酸価は 2 2 . 3 m g K O H / g であった。

30

【 0 1 9 3 】

(製造例 1 2)

< 第三の結着樹脂からなる樹脂微粒子 (c - 2) の水分散液の製造 >

冷却管、攪拌機及び窒素導入管のついた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 1 . 6 質量部、及びイオン交換水 4 8 6 質量部を入れ、攪拌しながら 8 0 に加熱して溶解させた。その後、この反応容器中に、過硫酸カリウム 2 . 8 質量部をイオン交換水 1 0 9 質量部に溶解させたものを加え、その 1 5 分後に、スチレン 1 8 0 質量部、アクリル酸ブチル 2 0 質量部の混合液を 9 0 分かけて滴下した。その後、さらに 6 0 分間 8 0 に保ち重合反応をさせた。その後、冷却して、[樹脂微粒子 (c - 2) の水分散液] を得た。この [樹脂微粒子 (c - 2) の水分散液] 中に含まれる粒子の体積平均粒径は 7 8 n m であり、樹脂分の重量平均分子量は 2 2 0 , 0 0 0 、T g は 8 5 であった。

40

【 0 1 9 4 】

[実施例 1 ~ 1 0 、比較例 1 ~ 3]

< トナーの製造 >

水相 (1) ~ (1 3) の調製

水 9 9 0 質量部、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 質量 % 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 質量部、及び酢酸工

50

チル 90 質量部、及び表 1 に従って選択した（製造例 11）～（製造例 12）にて製造した樹脂微粒子の水分散液 83 質量部を混合攪拌し、水相（1）～（13）を得た。

【0195】

【表 1】

水相	
	第三の結着樹脂
水相（1）	(C-1)
水相（2）	—
水相（3）	(C-1)
水相（4）	—
水相（5）	(C-1)
水相（6）	—
水相（7）	(C-2)
水相（8）	—
水相（9）	(C-2)
水相（10）	—
水相（11）	(C-2)
水相（12）	(C-1)
水相（13）	(C-1)

10

【0196】

20

マスターバッチ（1）の作製

- ・第二の結着樹脂（b-1） 100 質量部
- ・カーボンブラック（Printex 35、デグサ社製） 100 質量部
（DBP 吸油量：42 mL / 100 g、pH：9.5）
- ・水 50 質量部

上記の原材料を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合した。得られた混合物を、二本ロールを用いて 80 にて 30 分間混練後、圧延冷却し、バルペライザー（ホソカワミクロン株式会社製）で粉碎して [マスターバッチ（1）] を作製した。

【0197】

30

マスターバッチ（2）の作製

- ・第二の結着樹脂（b-5） 100 質量部
- ・カーボンブラック（Printex 35、デグサ社製） 100 質量部
（DBP 吸油量：42 mL / 100 g、pH：9.5）
- ・水 50 質量部

上記の原材料を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合した。得られた混合物を、二本ロールを用いて 80 にて 30 分間混練後、圧延冷却し、バルペライザー（ホソカワミクロン株式会社製）で粉碎して [マスターバッチ（2）] を作製した。

【0198】

ワックス分散液（1）の調製

- ・第二の結着樹脂（b-1） 300 質量部
- ・カルナウバワックス 90 質量部
（分子量 1,800、酸価 2.7 mg KOH / g、針入度 1.7 mm（40））
- ・酢酸エチル 1000 質量部

40

上記の原材料を仕込み、攪拌しながら 79 で溶解させた後に一気に 4 まで急冷した。これをビーズミル（ウルトラビスコムル、アイメックス株式会社製）を用いて、送液速度 1 kg / hr、ディスク周速度 6 m / 秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積 % 充填し、3 パスの条件で分散を行い、体積平均粒径 0.6 μm の [ワックス分散液（1）] を調製した。

【0199】

ワックス分散液（2）の調製

50

- ・ 第二の結着樹脂 (b - 5) 3 0 0 質量部
- ・ カルナウバワックス 9 0 質量部
- (分子量 1 , 8 0 0 、 酸価 2 . 7 m g K O H / g 、 針入度 1 . 7 m m (4 0))
- ・ 酢酸エチル 1 0 0 0 質量部

上記の原材料を仕込み、攪拌しながら 7 9 で溶解させた後に一気に 4 まで急冷した。これをビーズミル (ウルトラビスコムル、アイメックス株式会社製) を用いて、送液速度 1 k g / 時、ディスク周速度 6 m / 秒、0 . 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積 % 充填し、3 パスの条件で分散を行い、体積平均粒径 0 . 6 μ m の [ワックス分散液 (2)] を調製した。

【 0 2 0 0 】

10

油相 (1) ~ (1 3) の調製

次に、表 2 に示す原材料を、ビーズミル (ウルトラビスコムル、アイメックス株式会社製) を用いて、送液速度 1 k g / 時、ディスク周速度 6 m / 秒で、粒径が 0 . 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積 % 充填した条件で 3 パスし、油相 (1) ~ (1 3) を調製した。

【 0 2 0 1 】

【 表 2 】

油相							
	第二の結着樹脂		ワックス分散液		マスターバッチ		酢酸エチル
油相 (1)	(b - 1)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (2)	(b - 1)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (3)	(b - 2)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (4)	(b - 2)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (5)	(b - 3)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (6)	(b - 3)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (7)	(b - 4)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (8)	(b - 4)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (9)	(b - 5)	1 6 0 質量部	(2)	1 2 0 質量部	(2)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (1 0)	(b - 5)	1 6 0 質量部	(2)	1 2 0 質量部	(2)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (1 1)	(b - 5)	1 6 0 質量部	(2)	1 2 0 質量部	(2)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (1 2)	(b - 4)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部
油相 (1 3)	(b - 1)	1 6 0 質量部	(1)	1 2 0 質量部	(1)	1 2 質量部	8 0 質量部

20

30

【 0 2 0 2 】

トナー母体 (1) ~ (1 3) の作製

次に、[油相 (1)] 9 0 質量部、[プレポリマー (a - 1)] 8 質量部、イソホロンジアミン 1 . 4 質量部を容器に入れ、TK 式ホモミキサー (特殊機化工業株式会社製) を用いて、5 , 0 0 0 r p m で攪拌した ([油相 (1 *)]) 。別の容器内に、[水相 (1)] を 1 5 0 質量部入れ、TK 式ホモミキサーを用いて、1 2 , 0 0 0 r p m で攪拌しながら、上記の [油相 (1 *)] を添加し、1 0 分間混合して乳化スラリーを得た。更に、攪拌機及び温度計をセットしたコルベンに、乳化スラリー 1 0 0 質量部を仕込み、攪拌周速 2 0 m / 分で攪拌しながら、3 0 で 1 0 時間脱溶媒した後、洗浄、濾過、乾燥を行った。その後、目開き 7 5 μ m メッシュで篩い、[トナー母体 (1)] を作製した。

40

同様に、表 3 に従って、[トナー母体 (2)] ~ [トナー母体 (1 3)] を作製した。

【 0 2 0 3 】

【表 3】

	プレポリマー	油相	水相
トナー母体 (1)	(a-1)	油相 (1)	水相 (1)
トナー母体 (2)	(a-2)	油相 (2)	水相 (2)
トナー母体 (3)	(a-1)	油相 (3)	水相 (3)
トナー母体 (4)	(a-2)	油相 (4)	水相 (4)
トナー母体 (5)	(a-1)	油相 (5)	水相 (5)
トナー母体 (6)	(a-2)	油相 (6)	水相 (6)
トナー母体 (7)	(a-3)	油相 (7)	水相 (7)
トナー母体 (8)	(a-4)	油相 (8)	水相 (8)
トナー母体 (9)	(a-3)	油相 (9)	水相 (9)
トナー母体 (10)	(a-4)	油相 (10)	水相 (10)
トナー母体 (11)	(a-5)	油相 (11)	水相 (11)
トナー母体 (12)	(a-5)	油相 (12)	水相 (12)
トナー母体 (13)	—	油相 (13)	水相 (13)

10

【0204】

トナー (1) ~ (13) の作製

得られた [トナー母体 (1)] ~ [トナー母体 (13)] を 100 質量部と、外添剤としての疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン社製) 1.0 質量部を、ヘンシェルミキサー (三井鉱山株式会社製) を用いて、周速 30 m / 秒で 30 秒間混合し、1 分間休止する処理を 5 サイクル行った後、目開きが 35 μ m のメッシュで篩い、[トナー (1)] ~ [トナー (13)] を作製した。

20

【0205】

< キャリアの作製 >

- ・シリコーン樹脂 (オルガノストレートシリコーン) 100 質量部
- ・ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン 5 質量部
- ・カーボンブラック 10 質量部
- ・トルエン 100 質量部

上記の原材料を、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。その後、流動床型コーティング装置を用いて、体積平均粒径が 35 μ m の球状フェライト 1,000 質量部の表面に [樹脂層塗布液] を塗布して、[キャリア] を作製した。

30

【0206】

< 現像剤の作製 >

[トナー (1)] ~ [トナー (13)] のそれぞれを 5 質量部と、前記 [キャリア] 95 質量部とを混合して、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 の各現像剤を作製した。

【0207】

得られたトナーの体積平均粒径 (D_v) 及び個数平均粒径 (D_n) 並びに比 (D_v / D_n) を以下のように測定した。また、得られたトナーの THF 不溶分についても測定した。その結果を表 4 に示す。

次に、得られた各現像剤を用いて、以下のようにして定着性、耐熱保存性、環境安定性、画像濃度について評価を行い、総合評価を下した。その結果を表 5 に示す。

40

< 評価方法 >

< 体積平均粒径 (D_v) 及び個数平均粒径 (D_n) 並びに比 (D_v / D_n) の測定 >

トナーの粒度分布は、コールターマルチサイザーを用いて行った。即ち、測定装置としてはコールターマルチサイザー III (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機株式会社製) 及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は、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。測定法としては、この電解液としての水溶液 100 ~ 150 mL 中に分散剤として界面活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸塩) を 0.1 ~ 5 mL 加え、更に測定試料を 2 ~ 20 mg 加え、超音波分散器で約 1 ~ 3 分の分散処理を行った。更に、別のビーカーに電解水溶液 10

50

0 ~ 200 mL を入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターマルチサイザー I I I によりアパーチャーとして 100 μm アパーチャーを用い、50,000 個の粒子の平均を測定することにより行った。得られた体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) から両者の比 (D_v / D_n) を求めた。

【0208】

<< 定着性 >>

定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した電子写真方式の複写機（MF-200、株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、定着ベルトの温度を変化させて、普通紙及び厚紙の転写紙タイプ 6200（株式会社リコー製）及び複写印刷用紙 <135>（NBS リコー社製）に、トナーの付着量が $0.85 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を形成した。このとき、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また、厚紙でベタ画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる下限温度を定着下限温度とした。このようにして得た定着上限温度及び定着下限温度について、下記の評価基準に基づいて、評価した。

【0209】

〔定着上限温度の評価基準〕

- ：定着上限温度が 190 以上
- ：定着上限温度が 180 以上 190 未満
- ：定着上限温度が 170 以上 180 未満
- ×：定着上限温度が 170 未満

〔定着下限温度の評価基準〕

- ：定着下限温度が 110 未満
- ：定着下限温度が 110 以上 120 未満
- ：定着下限温度が 120 以上 130 未満
- ×：定着下限温度が 130 以上

【0210】

<< 環境安定性 >>

得られた現像剤を気温 23、相対湿度 50% の環境下（M/M 環境）にてボールミルで 5 分間攪拌した後に、現像剤 1.0 g を採取し、ブローオフ帯電量測定装置（京セラケミカル社製 TB-200）を用い、1 分間窒素ブローした後の測定値を帯電量として用いた。また、この測定を気温 40、相対湿度 90% の環境下（H/H 環境）、及び気温 10、相対湿度 30% の環境下（L/L 環境）の 2 つの条件にて各現像剤の帯電量を評価した。このようにして得た帯電量に基づいて下記式より環境変動率を算出し、算出した環境変動率について、下記の評価基準に基づいて、評価した。環境変動率が低いほど帯電性の安定な現像剤であると言える。

【数 1】

$$\text{環境変動率} = 2 \times \frac{([L/L] - [H/H])}{([L/L] + [H/H])} \times 100 (\%) \cdots \text{式(1)}$$

[L/L]・・・L/L 環境での帯電量を示す

[H/H]・・・H/H 環境での帯電量を示す

【0211】

〔評価基準〕

- ：環境変動率が 40% 未満
- ：環境変動率が 40% 以上 50% 未満
- ：環境変動率が 50% 以上 60% 未満
- ×：環境変動率が 60% 以上

【0212】

<< 画像濃度 >>

タンデム型カラー画像形成装置 (i m a g i o N e o 4 5 0、株式会社リコー製) を用いて、定着ローラの表面温度を 160 ± 2 にして、複写紙 T Y P E 6 0 0 0 < 7 0 W > (株式会社リコー製) に、トナーの付着量が $1.00 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を形成した。得られたベタ画像の任意の 6 箇所の画像濃度を、分光計 (9 3 8 スペクトロデンシトメータ、X - R i t e 社製) を用いて測定し、画像濃度 (平均値) を求め、得た画像濃度 (平均値) について、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

：画像濃度が 2 . 0 以上

：画像濃度が 1 . 7 0 以上 2 . 0 未満

×：画像濃度が 1 . 7 0 未満

10

【 0 2 1 3 】

< 総合評価 >

以上の評価結果から、総合的に判断して、下記基準により評価した。

〔評価基準〕

：非常に良好 (が三つであり、且つ × がない)

：良好 (が一つ又は二つであり、且つ × がない)

：不良 (がなく、且つ × がない)

×：極度に不良 (× が一つ以上)

【 0 2 1 4 】

【表 4】

20

		D _v (μm)	D _n (μm)	D _v /D _n	THF不溶分
実施例 1	トナー (1)	5 . 5	4 . 8	1 . 1 5	含有する
実施例 2	トナー (2)	5 . 3	4 . 6	1 . 1 5	含有する
実施例 3	トナー (3)	5 . 2	4 . 3	1 . 2 1	含有する
実施例 4	トナー (4)	5 . 2	4 . 4	1 . 1 8	含有する
実施例 5	トナー (5)	5 . 9	4 . 9	1 . 2 0	含有する
実施例 6	トナー (6)	5 . 3	4 . 7	1 . 1 3	含有する
実施例 7	トナー (7)	5 . 6	4 . 9	1 . 1 4	含有する
実施例 8	トナー (8)	5 . 1	4 . 6	1 . 1 1	含有する
実施例 9	トナー (9)	5 . 5	4 . 8	1 . 1 5	含有する
実施例 1 0	トナー (1 0)	5 . 8	4 . 7	1 . 2 3	含有する
比較例 1	トナー (1 1)	5 . 7	4 . 9	1 . 1 6	含有する
比較例 2	トナー (1 2)	5 . 4	4 . 7	1 . 1 5	含有する
比較例 3	トナー (1 3)	5 . 5	4 . 6	1 . 2 0	含有しない

30

【 0 2 1 5 】

【表 5】

		定着性		環境安定性	画像濃度	総合評価
		下限温度	上限温度			
実施例 1	トナー (1)	◎	◎	◎	○	◎
実施例 2	トナー (2)	◎	◎	○	○	○
実施例 3	トナー (3)	◎	◎	◎	○	◎
実施例 4	トナー (4)	◎	◎	○	○	○
実施例 5	トナー (5)	○	◎	◎	○	○
実施例 6	トナー (6)	◎	◎	○	○	○
実施例 7	トナー (7)	○	◎	◎	○	○
実施例 8	トナー (8)	◎	○	○	○	○
実施例 9	トナー (9)	△	○	◎	○	○
実施例 10	トナー (10)	△	○	◎	○	○
比較例 1	トナー (12)	×	○	○	△	×
比較例 2	トナー (13)	△	△	△	△	△
比較例 3	トナー (14)	◎	○	×	△	×

10

【0216】

表 5 より、実施例 1 ~ 10 の現像剤は、比較例 1 ~ 3 の現像剤と比較して、低温定着性と広い定着幅を両立させると共に、画像濃度、環境安定性についても良好な結果が得られた。

20

【符号の説明】

【0217】

- 10 静電潜像担持体 (感光体ドラム)
- 10K ブラック用静電潜像担持体
- 10Y イエロー用静電潜像担持体
- 10M マゼンタ用静電潜像担持体
- 10C シアン用静電潜像担持体
- 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 加圧ベルト
- 28 シート反転装置
- 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

30

40

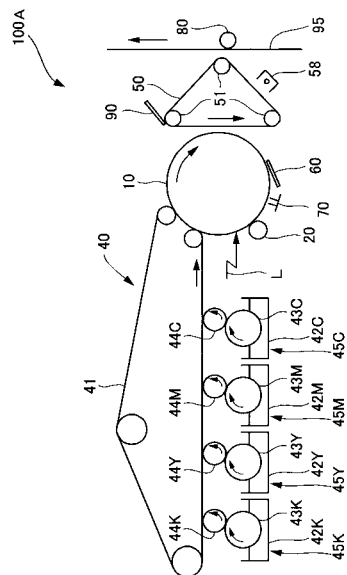
50

4 2 M	現像剤収容部	
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	10
4 5 K	ブラック現像ユニット	
4 5 Y	イエロー現像ユニット	
4 5 M	マゼンタ現像ユニット	
4 5 C	シアン現像ユニット	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写ベルト	
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	20
5 5	切換爪	
5 6	排出ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電装置	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像装置	
6 2	転写ローラ	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電ランプ	
7 0	除電ランプ	30
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0 A、1 0 0 B、1 0 0 C	画像形成装置	
1 2 0	画像形成ユニット	
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	40
1 4 6	給紙路	
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	
1 6 0	帯電装置	
2 0 0	給紙テーブル	
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	
【先行技術文献】		
【特許文献】		50

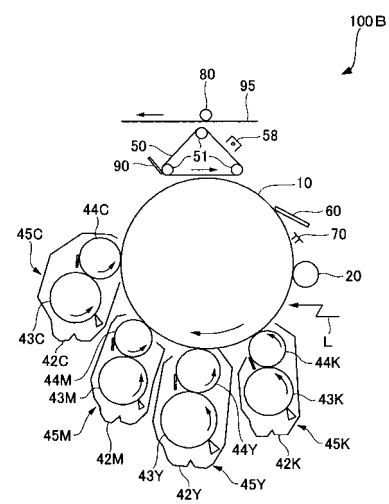
【 0 2 1 8 】

【 特 許 文 献 1 】 特 許 第 3 7 6 2 0 7 9 号 公 報

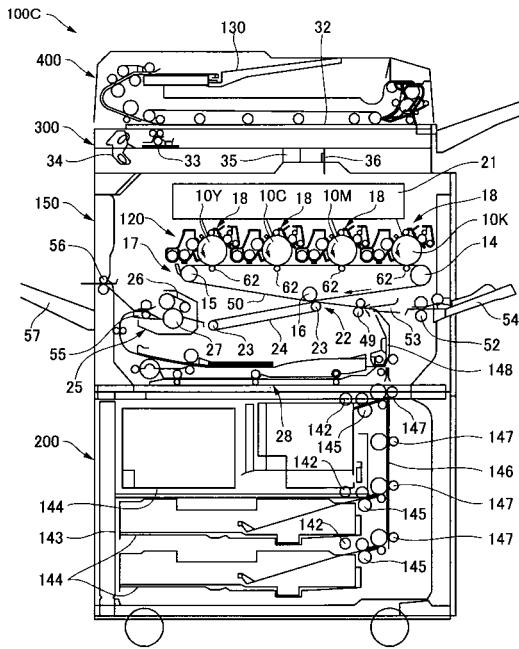
【 図 1 】



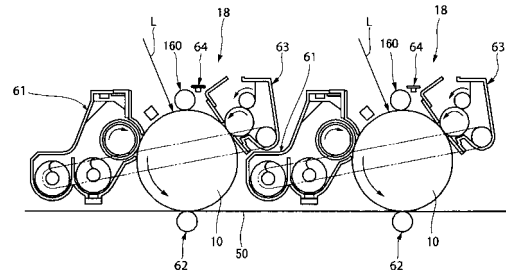
【 図 2 】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 井上 竜太
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 森屋 芳洋
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 左部 顕芳
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 中島 由紀子
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 山下 大樹
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 AA08 AB06 CA08 FA02