

(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2015-194702

(P2015-194702A)

(43) 公開日 平成27年11月5日(2015.11.5)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331	2H500
C08G	63/16	(2006.01)	C08G	63/16		4J029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2015-1157 (P2015-1157)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成27年1月6日 (2015.1.6)	(74) 代理人	100116481 弁理士 岡本 利郎
(31) 優先権主張番号	特願2014-54435 (P2014-54435)	(72) 発明者	宮明 杏実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(32) 優先日	平成26年3月18日 (2014.3.18)	(72) 発明者	山下 裕士 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	朝比奈 大輔 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】 電子写真用トナー、プロセスカートリッジ、現像剤、画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 トナーの低温定着性と耐熱保存性を高いレベルで両立できるシャープメルト性を有し、夏場のような高温高湿下においても品質を損なわない電子写真用トナーの提供。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂として、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分と、アルコール成分とを縮重合させたポリエステルセグメントを有するポリエステル樹脂を含むトナーであって、次の要件 [1] ~ [3] を満足する電子写真用トナー。

[1] 該トナーに、温度 40 相対湿度 80% の条件下で圧力 100 g f をかけた時の変形率が 1.0 ~ 5.0 % である。

[2] 該トナーの、タッピングモード A F M によって観察される位相像を、前記位相像における位相差の最大値と最小値との中間値で二値化処理して得られる二値化像が、位相差の大きい部位からなる第一の位相差像と、位相差の小さい部位からなる第二の位相差像とを有し、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中に分散された構造をとり、前記第一の位相差像の分散径が 100 nm 以下である。

[3] 該トナーの、D S C 測定における 1 s t . ヒーティングの吸熱量 Q 1 が、10 ~ 50 J / g であり、かつ、D S C 測定における 2 n d . ヒーティングの吸熱量 Q 2 と前記 Q 1 との比「Q 2 / Q 1」が 0.65 以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも結着樹脂として、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分と、アルコール成分とを縮重合させたポリエステルセグメントを有するポリエステル樹脂を含むトナーであって、次の要件 [1] ~ [3] を満足することを特徴とする電子写真用トナー。

[1] 該トナーに、温度 40 相対湿度 80 % の条件下で圧力 100 g f をかけた時の変形率が 1.0 ~ 5.0 % である。

[2] 該トナーの、タッピングモード AFM によって観察される位相像を、前記位相像における位相差の最大値と最小値との中間値で二値化処理して得られる二値化像が、位相差の大きい部位からなる第一の位相差像と、位相差の小さい部位からなる第二の位相差像とを有し、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中に分散された構造をとり、前記第一の位相差像の分散径が 100 nm 以下である。

[3] 該トナーの、DSC 測定における 1st . ヒーティングの吸熱量 Q_1 が、10 ~ 50 J / g であり、かつ、DSC 測定における 2nd . ヒーティングの吸熱量 Q_2 と前記 Q_1 との比「 Q_2 / Q_1 」が 0.65 以下である。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂は、前記ポリエステルセグメントと、結晶性ポリエステルセグメントとを有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂は、前記ポリエステルセグメントと、結晶性ポリエステルセグメントとがウレタン結合又はウレア結合を介して結合した共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】

前記結着樹脂として更に変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナーを充填したプロセスカートリッジ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナーを含有する現像剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナーを使用する画像形成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真用トナー、これを用いたプロセスカートリッジ、現像剤及び画像形成装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、電子写真方式の画像形成装置等において、電氣的又は磁氣的に形成された潜像は電子写真用トナー（以下、「トナー」と称することもある）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、次いで、該潜像をトナーにより現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、紙等の転写材上に定着される。トナー画像を転写紙上に定着する定着工程においては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ローラ定着方式や加熱ベルト定着方式といった熱定着方式が広く一般に用いられている。

【0003】

近年では、画像形成装置の高速化、省エネルギー化に対する市場からの要求が益々大きくなり、低温定着性に優れ、高品位な画像を提供できるトナーが求められている。トナーの低温定着性を達成するためにはトナーの結着樹脂の軟化温度を低くする必要があるが、

10

20

30

40

50

結着樹脂の軟化温度が低いと、定着時にトナー像の一部が定着部材の表面に付着し、これがコピー用紙上に転移する、いわゆるオフセット（以下、ホットオフセットとも呼ぶ）が発生しやすくなる。また、トナーの耐熱保存性が低下し、特に高温環境下においてトナー粒子同士が融着する、いわゆるブロッキングが発生する。その他に、現像器内においてもトナーが現像器内部やキャリアに融着して汚染する問題や、トナーが感光体表面にフィルミングしやすくなる問題があった。

【0004】

これらの問題を解決できる技術として、トナーの結着樹脂に結晶性樹脂を用いることが知られている。結晶性樹脂は結晶化状態から融点で急激に軟化する特性を持つため、融点以下における耐熱保存性を担保しながら、トナーの定着温度を大きく下げることが可能である。即ち、低温定着性と耐熱保存性を高品質で両立することができる。しかしながら、低温定着性が発現する融点を有する結晶性樹脂は、韌性に優れる一方で軟質であり、塑性変形しやすい。このため、単純に結晶性樹脂を結着樹脂として用いるだけでは、トナーの機械的耐久性が非常に乏しく、画像形成装置内でのトナーの変形や凝集、固着、装置内部材のトナー汚染など、様々な問題が発生する。

10

【0005】

このため、結着樹脂として、結晶性樹脂と非晶性樹脂を併用したトナーが従来から数多く提案されている。これらは、従来の非晶性樹脂のみからなるトナーに較べて、低温定着性と耐熱保存性の両立性に優れたものであるが、結晶性樹脂がトナー表面に露出すると、現像器内での攪拌ストレスにより、トナー粒子の凝集体が発生して転写抜けの原因となったり、トナーによるキャリア汚染や機内汚染、外添剤の埋没による帯電性や流動性の悪化が生じる問題があった。このため、結晶性樹脂の添加量が制限され、結晶性樹脂の利点を十分に活かせる技術ではなかった。

20

また、結晶性を有するセグメントと非晶性のセグメントを化学的に結合させた樹脂を用いたトナーも数多く提案されており、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルを結合させた樹脂を結着樹脂に用いたトナーも提案されている（特許文献1～3参照）。

【0006】

上記トナーはいずれも低温定着性と耐熱保存性の両立性に優れているが、結晶性セグメントに由来する軟質性が根本的に改善されたものではなく、トナーの機械的耐久性に関する課題が解決できるものではなかった。

30

また、結晶性樹脂を使用したトナーの大きな課題として、画像の耐擦性の問題がある。熱定着時に定着媒体上でトナーが溶融すると、トナー中の結晶性樹脂が再び結晶化するまでに時間を要するため、画像表面の硬度が速やかに回復できない。このため、定着後の排紙工程における排紙ローラや搬送部材等との接触、摺擦によって、画像表面に傷跡や光沢度の変化が発生するという問題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、トナーの低温定着性と耐熱保存性を高いレベルで両立できるシャープメルト性を有し、且つ、夏場のような高温高湿下においても品質を損なわない電子写真用トナーの提供を目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討した結果、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントのブロック共重合体を使用したトナーにおいて、高温高湿下での圧力に対する変形率を抑制することにより、前記課題を解決できることを見出した。

即ち、上記課題は、次の1)の発明によって解決される。

1) 少なくとも結着樹脂として、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分と、アルコール成分とを縮重合させたポリエステルセグメントを有するポリエステル樹脂を含むトナーであって、次の要件[1]～[3]を満足することを特徴とす

50

る電子写真用トナー。

〔 1 〕該トナーに、温度 4 0 相対湿度 8 0 % の条件下で圧力 1 0 0 g f をかけた時の変形率が 1 . 0 ~ 5 . 0 % である。

〔 2 〕該トナーの、タッピングモード A F M によって観察される位相像を、前記位相像における位相差の最大値と最小値との中間値で二値化処理して得られる二値化像が、位相差の大きい部位からなる第一の位相差像と、位相差の小さい部位からなる第二の位相差像とを有し、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中に分散された構造をとり、前記第一の位相差像の分散径が 1 0 0 n m 以下である。

〔 3 〕該トナーの、D S C 測定における 1 s t . ヒーティングの吸熱量 Q_1 が、1 0 ~ 5 0 J / g であり、かつ、D S C 測定における 2 n d . ヒーティングの吸熱量 Q_2 と前記 Q_1 との比「 Q_2 / Q_1 」が 0 . 6 5 以下である。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 9 〕

本発明によれば、トナーの低温定着性と耐熱保存性を高いレベルで両立できるシャープメルト性を有し、且つ、夏場のような高温高湿下においても品質を損なわない電子写真用トナーを提供できる。結晶性の樹脂を使用すると、高温高湿下でトナーが変形しやすくなり、トナー同士の凝集や外添剤の埋没が起こるが、本発明のトナーを用いることにより、機械的耐久性不足による現像機内でのトナー同士の凝集発生、キャリア汚染や機内汚染、外添剤の埋没による帯電性や流動性の悪化を抑えることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 〕

【図 1】本発明で用いる共重合体を用いたトナーの位相像の一例を示す図。

【図 2】図 1 の位相像に二値化処理を施した二値化像を示す図。

【図 3】画像ノイズか位相差像かの判別が難しい微小径画像の一例を示す図。

【図 4】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 5】本発明の画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【図 6】本発明の画像形成装置の更に他の例を示す概略構成図である。

【図 7】図 6 の部分拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 〕

30

以下、上記本発明 1) について詳しく説明するが、本発明 1) の実施の形態には、次の 2) ~ 7) も含まれるので、これらについても併せて説明する。

2) 前記ポリエステル樹脂は、前記ポリエステルセグメントと、結晶性ポリエステルセグメントとを有する共重合体であることを特徴とする 1) に記載の電子写真用トナー。

3) 前記ポリエステル樹脂は、前記ポリエステルセグメントと、結晶性ポリエステルセグメントとがウレタン結合又はウレア結合を介して結合した共重合体であることを特徴とする 1) に記載の電子写真用トナー。

4) 前記結着樹脂として更に変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする 1) ~ 3) のいずれかに記載の電子写真用トナー。

5) 1) ~ 4) のいずれかに記載の電子写真用トナーを充填したプロセスカートリッジ。

40

6) 1) ~ 4) のいずれかに記載の電子写真用トナーを含有する現像剤。

7) 1) ~ 4) のいずれかに記載の電子写真用トナーを使用する画像形成装置。

【 0 0 1 2 〕

本発明の電子写真用トナー（以下、トナーということもある）は、温度 4 0 相対湿度 8 0 % の条件下で圧力 1 0 0 g f をかけた時の変形率を 1 . 0 ~ 5 . 0 % とする。湿度の影響を受けるトナーは、高湿下で水を含むことにより可塑化し、変形しやすくなるため、変形率が大きくなればなる程、高湿度の影響を受けて変形しやすくなり、トナーの変形や凝集、外添剤の埋没などが起こりやすくなる。但し、全く変形しないと低温定着を阻害するため、下限は 1 . 0 % とする。上限は、好ましくは 4 . 0 % 以下である。

50

【0013】

結着樹脂の結晶性部分の量はDSC（示差走査熱量計）測定で得られる吸熱量で見積もることができ、該吸熱量が多いほど結晶性部分の量が多くなり耐湿性が良くなる。結晶性の樹脂の量が少なくなると、それだけ耐湿性が下がり、また低温定着しにくくなる。逆に結晶性の量が多くなりすぎると、トナーの抵抗が下がり、機械的強度に弱くなる傾向があるため、DSC測定における1st．ヒーティングの吸熱量 Q_1 は10～50 J/gとするが、好ましくは15～45 J/g、更に好ましくは20～40 J/gである。

低温定着と耐湿性の両方を良くするには、ワックス単独ではなく結晶性の樹脂を併用することが好ましい。その際の吸熱量は、ワックスとその他の結晶性樹脂を併せた熱量となる。ワックス単独の場合は、「 Q_2/Q_1 」は0.65よりも大きくなり、1.0に近づく。

10

【0014】

本発明では、結晶性セグメントの分子運動性を拘束可能な非晶性ポリエステルセグメントを選択し、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントのミクロ相分離構造をトナー内部で形成させ、非晶性ポリエステルセグメントを海、結晶性セグメントを島とする海島構造を微細化する制御を行っている。これにより、結晶性セグメントの融点以下では、非晶性ポリエステルセグメントの分子運動性の拘束により優れた機械的耐久性を有し、定着温度領域ではトナー全体が速やかに弾性緩和して変形し、画像排紙時には非晶性ポリエステルセグメントが結晶性セグメントの過度な分子運動を即時に抑制し、且つ、微細な海島構造により結晶性セグメントの画像表面への露出を防ぐことにより、速やかな画像の硬度回復が可能なトナーが得られる。

20

【0015】

しかし、組み合わせる樹脂の組成によっては、高温高湿下で吸湿し変形しやすくなることがある。

結晶性セグメント（A）と非晶性ポリエステルセグメント（B）の組み合わせでも、非晶性ポリエステルセグメントの酸モノマーとして芳香族系のカルボン酸を用いる場合に、アジピン酸やコハク酸などの直鎖型脂肪族ジカルボン酸を入れると、同程度のガラス転移温度（ T_g ）でも吸湿性が良くなることが分かった。

また、この結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントをブロック共重合化させる時に、それぞれの相性が良いと相溶しやすくなり、全体として T_g が下がる傾向がある。このとき、 T_g が常温よりも低くなると耐熱保存性に影響を与えるが、非晶性ポリエステルセグメント由来の T_g が低くなっても、結晶性セグメントによる拘束があるため、耐熱保存性は影響を受けにくくなっている。ただし、 T_g が低い領域では、湿度を上げた際に、どうしても吸湿しやすくなり可塑化しやすくなる。このため、低温定着性も維持しながら高湿下での保存性を維持するためには、 T_g を40以上にするのが好ましい。また、低温定着性と両立させるためには、 T_g を70以下にするのが好ましい。 T_g を40以上にするための手段としては、もともとの非結晶性セグメントの T_g を上げる、ブロック共重合化する際に相溶しにくい結晶性セグメントを選択する、アニールするなどが挙げられる。

30

【0016】

高温高湿下での影響を受けにくくするには、他にもトナーの分子量を上げることや、トナーの元々の硬さを上げることも効果がある。その中でも、結着樹脂にプレポリマーを用いることが好ましい。プレポリマーを入れることにより、低温定着性を維持しつつ、湿度の影響を受けにくくなる。

40

また、結着樹脂として結晶性の樹脂を含む場合に、結晶性部分の割合が大きいことも効果がある。結晶性の方が分子が動きにくく吸湿しにくい。前述したように、結晶性部分の量はDSC測定で得られる吸熱量で見積もることができ、DSC測定における1st．ヒーティングの吸熱量は10～50 J/gとする。結晶性ポリエステルセグメント由来の熱量は、DSC測定における1st．ヒーティングの吸熱量で8～40 J/gが好ましい。

【0017】

50

また、低温定着性とプロセス上の課題を両立させるため、前記結晶性セグメント(A)と非晶性ポリエステルセグメント(B)のモル比は、 $A/B = 10/90 \sim 40/60$ が好ましい。(A)の比率が大きくなると、低温定着性は良くなるが、画像の耐擦性が悪化する。また(A)の比率が小さくなると、低温定着性が悪化する。

トナーのDSC測定における1stヒートिंगの、結晶性セグメント(A)由来の融点は50 ~ 85が好ましい。融点が高すぎると、目的の定着温度でシャープメルトの効果が発揮されず、融点が低いと、保存性が悪くなる。

【0018】

< 結着樹脂 >

結着樹脂は、前記共重合体を含有し、更に、必要に応じてその他の樹脂を含有する。

10

- 共重合体 -

前記共重合体は、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントを有するが、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントとのブロック共重合体が好ましい。また、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントは、ウレタン結合により結合されていることが、高い定着上限温度を維持できる点で好ましい。

前記共重合体の融点には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50 ~ 75が好ましい。融点が50未満では前記共重合体が低温で溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、75を超えると、定着時の加熱による前記共重合体の溶融が不十分で、トナーの低温定着性が低下することがある。

【0019】

20

トナー中に前記共重合体が含まれているか否かは、例えば、次のようにして判断することができる。

まず、トナーを酢酸エチル、THF(テトラヒドロフラン)などの溶媒を用いて溶解する(ソックスレー抽出でも可)。次いで、冷却機能付き高速遠心分離装置を用いて、例えば20、10000rpm×10minの遠心操作に供し、可溶分と不溶分とに分離する。可溶分については再沈殿を複数回行って精製する。この処理により、高度に架橋された樹脂成分、顔料、ワックスなどを分離することができる。

次いで、得られた樹脂成分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定を行い、分子量及び分布、クロマトグラムを獲得する。このとき、得られたクロマトグラムが多峰性の場合、フラクションコレクターなどを活用して分画/分取を行い、得られた各フラクションについて製膜する。この操作によって各種樹脂成分を分離精製し、夫々を各種分析操作に供する。なお、各フラクションの製膜は、例えば、テフロン(登録商標)シャーレ上で減圧乾燥などを行って溶媒を揮散させることにより行う。

30

得られた精製膜については、まず、DSC測定を行ってTg、融点、結晶化挙動などを把握する。冷却降溫時に結晶化ピークが観られた場合、その温度域で24時間以上アニーリングして結晶成分を成長させる。結晶化は観られないが、融解ピークが観られた場合、融点-10程度の温度でアニーリングを行う。これにより、各種転移点及び結晶性骨格の存在を把握することができる。

【0020】

次に、SPM(走査型プローブ顕微鏡)観察、場合によってはTEM(透過型電子顕微鏡)観察も併用して相分離構造の有無を確認し、所謂マイクロ相分離構造が確認できた場合には、共重合体、又は高い分子内/分子間相互作用を有する系であるということになる。

40

更に、精製膜について、FT-IR(フーリエ変換型赤外分光)測定、NMR(核磁気共鳴)測定(1H, 13C)、GC/MS(ガスクロマトグラフィー質量分析)測定、場合によっては、分子構造をより詳細に分析できるNMR測定(2D)を行うことにより、その組成、構造及び各種特性を把握でき、例えば、ポリエステル骨格やウレタン結合の存在、それらの組成、組成比を確認することが出来る。

以上の測定、分析結果を総合的に判断することにより、トナー中に本発明で規定する共重合体が含まれているか否かを判断することができる。

【0021】

50

ここで、上記各種測定法の手順や条件の一例を示す。

< D S C 測定 の 一例 >

サンプル 5 m g を T A インスツルメンツ社製 T - Z e r o 簡易密閉パンに封入し、D S C (T A インスツルメンツ社製 Q 2 0 0 0) を用いて測定する。

測定は、窒素気流下、1 s t . ヒーティングとして、1 0 から 1 5 0 まで 1 0 / 分間で昇温し、5 分間保持した後、- 5 0 まで 1 0 / 分間で冷却し 5 分間保持する。

次いで、2 n d . ヒーティングとして、昇温速度 1 0 / 分間で昇温して熱変化を測定し、「吸発熱量」と「温度」のグラフを描き、定法に従って T g、冷結晶化、融点、結晶化温度などを求める。なお、T g は 1 s t . ヒーティングの D S C 曲線からミッドポイント法によって得た値を使用する。また昇温時に速度を 3 / m i n に変更し、± 0 . 5 のモジュレーションによりエンタルピー緩和成分を分離することも可能である。

【 0 0 2 2 】

< G P C 測定 の 一例 >

G P C 測定装置 (例えば、H L C - 8 2 2 0 G P C : 東ソー社製) を用いて測定することができ、フラクションコレクター付きのものが好ましい。

カラムとしては、T S K g e l S u p e r H Z M - H 1 5 c m 3 連 (東ソー社製) などが好適である。測定する樹脂は、T H F (安定剤含有、和光純薬工業社製) により 0 . 1 5 % 溶液にし、0 . 2 μ m フィルターで濾過した後、その濾液を試料として用いる。前記 T H F 試料溶液を測定装置に 1 0 0 μ L 注入し、4 0 の環境下で、流速 0 . 3 5 m L / 分間で測定する。

分子量の計算は、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線を用いて行う。前記単分散標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 S h o w d e x S T A N D A R D シリーズ及びトルエンを用いる。以下の 3 種類の単分散ポリスチレン標準試料の T H F 溶液を作製し上記の条件で測定を行い、ピークトップの保持時間を単分散ポリスチレン標準試料の光散乱分子量として検量線を作成する。

溶液 A : S - 7 4 5 0 2 . 5 m g , S - 6 7 8 2 . 5 m g , S - 4 6 . 5 2 . 5 m g , S - 2 . 9 0 2 . 5 m g , T H F 5 0 m L

溶液 B : S - 3 7 3 0 2 . 5 m g , S - 2 5 7 2 . 5 m g , S - 1 9 . 8 2 . 5 m g , S - 0 . 5 8 0 2 . 5 m g , T H F 5 0 m L

溶液 C : S - 1 4 7 0 2 . 5 m g , S - 1 1 2 2 . 5 m g , S - 6 . 9 3 2 . 5 m g , トルエン 2 . 5 m g , T H F 5 0 m L

検出器には R I (屈折率) 検出器を用いることが出来るが、フラクション分画などを行う際には、より感度の高い U V (紫外線) 検出器を使用してもよい。

【 0 0 2 3 】

< S P M 観察 の 一例 >

S P M (例えば A F M (原子間力顕微鏡)) を用いたタッピングモードによる位相像によって確認する。

本発明で用いるトナー用樹脂は、軟質で位相差が大きい像として観察される部位と、硬質で位相差が小さい像として観察される部位が微分散していることが好ましい。このとき、硬質で低位相差の部位からなる第二の位相差像が外相であり、軟質で高位相差の部位からなる第一の位相差像が内相で微分散された構造であることが重要である。

前記位相像を得るためのサンプルとしては、例えばライカ社製ウルトラミクロトーム U L T R A C U T U C T を用いて、以下の条件で樹脂のブロックを切断し切片を出したものをを用いることにより観察できる。

- ・切削厚み : 6 0 n m
- ・切削速度 : 0 . 4 m m / s e c
- ・ダイヤモンドナイフ (U l t r a S o n i c 3 5 °) 使用

前記 A F M 位相像を得るための代表的な装置としては、例えばアサイラムテクノロジー社製の M F P - 3 D が挙げられ、カンチレバーとして O M C L - A C 2 4 0 T S - C 3 を

10

20

30

40

50

用いて、以下の測定条件で観察することができる。

- ・ target amplitude : 0.5 V
- ・ target percent : - 5 %
- ・ amplitude set point : 315 mV
- ・ scan rate : 1 Hz
- ・ scan points : 256 × 256
- ・ scan angle : 0 °

【0024】

< TEM 観察の一例 >

10

〔手順〕

(1) 試料を RuO_4 水溶液の雰囲気曝して、2時間染色を施す。

(2) 試料をガラスナイフでトリミングした後、ウルトラマイクロトームを使用して下記条件で切片を作製する。

- 切削条件 -

- ・ 切削厚み : 75 nm
- ・ 切削速度 : 0.05 ~ 0.2 mm / sec
- ・ ダイヤモンドナイフ (Ultra Sonic 35 °) 使用

(3) メッシュ上に切片を固定し、 RuO_4 水溶液の雰囲気曝して5分間切片染色を施す。

20

〔観察条件〕

- ・ 使用装置 : 日本電子社製 透過型電子顕微鏡 JEM - 2100F
- ・ 加速電圧 : 200 kV
- ・ 形態観察 : 明視野法
- ・ 設定条件 : spot size : 3 , CLAP : 1 , OLAP : 3 ,
Alpha : 3

【0025】

< FT - IR 測定の一例 >

FT - IR 測定は、FT - IR スペクトロメータ (パーキンエルマー社製、商品名「Spectrum One」) を用いて、16 スキャン、分解能 : 2 cm^{-1} 、中赤外領域 ($400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) で行う。

30

【0026】

< NMR 測定の一例 >

サンプルを重クロロホルム中に可能な限り高濃度で溶解させた後、5 mm の NMR サンプルチューブに入れ、各種 NMR 測定に供する。測定装置は JEOL Resonance 社製の JNM - ECX - 300 を使用する。

測定温度は何れも 30 とし、 ^1H - NMR 測定は、積算回数 256 回、繰り返し時間 5.0 sec で行う。 ^{13}C 測定は、積算回数 10000 回、繰り返し時間 1.5 sec とする。得られるケミカルシフトから成分を帰属し、該当するピークの積分値をプロトン乃至カーボン数で除した数値から配合比を算出することが可能である。

40

更に詳細な構造解析を行う場合は、二量子フィルター ^1H - ^1H シフト相関二次元 NMR 測定 (DQF - COSY) などを行うことも可能であり、この場合は、積算回数 1000 回、繰り返し時間 2.45 sec 又は 2.80 sec で行い、得られたスペクトルから、そのカップリング状態、即ち反応サイトを特定することも出来るが、通常の ^1H 及び ^{13}C 測定で十分に判別可能である。

【0027】

< GC / MS 測定の一例 >

反応試薬を用いた反応熱分解 GC / MS 法を行う。なお、使用する反応試薬は水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の 10% メタノール溶液 (東京化成工業社製) であ

50

る。GC-MS装置は島津製作所製QP2010、データ解析ソフトは島津製作所製GCMSsolution、加熱装置はフロンティア・ラボ社製Py2020Dを使用する。

〔分析条件〕

- ・反応熱分解温度：300
- ・カラム：Ultra ALLOY-5、L=30m、ID=0.25mm、
Film=0.25 μ m
- ・カラム昇温：50（保持1分間）～10 /min～330（保持1分間）
- ・キャリアガス圧力：53.6kPa一定
- ・カラム流量：1.0mL/min
- ・イオン化法：EI法（70eV）
- ・質量範囲：m/z、29～700
- ・注入モード：Split（1：100）

10

【0028】

本発明では、前記共重合体を用いることにより、ミクロ相分離構造に代表される特有の高次構造を形成できる。

前記共重合体は、異種高分子鎖を共有結合で結合させたものである。一般に、異種高分子鎖は互いに非相溶である系が多く、水と油のように混ざり合うことはない。単純混合系では、異なる高分子鎖は独立して動けるのでマクロ相分離するが、共重合体の場合、異なる高分子鎖同士が連結されているため、マクロ相分離することができない。しかし、両者は、連結しているとはいえ、同種の高分子鎖同士で凝集して可能な限り離れようとするため、高分子鎖の大きさの程度で交互に、成分Aが多い部分と成分Bが多い部分という様に分かれるしかない。このため、成分Aと成分Bの相混合度、組成、及び長さ（分子量及び分布）、更に両者の配合比率などを変えると、相分離する形（構造）が変化し、例えば、A.K.Khandpur, S.Forster, and F.S.Bates, *Macromolecules*, 28(1995)8796-8806.などで例示されている様に、Sphere構造、Cylinder構造、Gyroid構造、Lamellar構造などの周期的秩序メソ構造を制御しうる。

20

【0029】

前記共重合体は、結晶性成分と非晶性成分とから成る。前記共重合体をミクロ相分離構造の状態から結晶化させた場合に、前記周期的秩序メソ構造を制御できれば、溶融体のミクロ相分離構造をテンプレートとすることにより、結晶相を数十nm～数百nmスケールで規則的配置とすることができる。そのため、これら高次構造を活用し、定着等の流動性が必要な場面では結晶部の固-液相転移現象に基づく十分な流動、及び変形性を持たせ、保存や定着後の機内搬送工程など、流動、及び変形性が不要な場面では結晶部を構造内に封じ込めることで運動性を拘束できる。

30

前記共重合体の分子構造、結晶性、ミクロ相分離構造などの高次構造については、従来公知の手法により容易に解析できる。具体的には、高分解能NMR測定（¹H、¹³C等）、DSC測定、広角X線回折測定、（熱分解）GC/MS測定、LC/MS（液体クロマトグラフ質量分析）測定、IR（赤外線吸収）スペクトル測定、AFM観察、TEM観察などにより確認することができる。

40

【0030】

- - 結晶性セグメント - -

前記結晶性セグメントとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。

- - - 結晶性ポリエステル樹脂 - - -

前記結晶性ポリエステル樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばポリオールとポリカルボン酸とから合成される重縮合ポリエステル樹脂、ラクトン開環重合体、ポリヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。中でも2価の脂肪族アルコール成分と2価の脂肪族カルボン酸成分とを構成成分に有する結晶性ポリエステル

50

樹脂が好ましい。

【0031】

- - - - ポリオール - - - -

前記ポリオールとしては、例えば、2価のジオール、3価～8価又はそれ以上のポリオールなどが挙げられる。

前記2価のジオールとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、直鎖型脂肪族アルコール、分岐型脂肪族アルコール等の脂肪族アルコール(2価の脂肪族アルコール)、炭素数4～36のアルキレンエーテルグリコール、炭素数4～36の脂環式ジオール、前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(以下、「アルキレンオキサイド」を「AO」と略記することがある)、ビスフェノール類のAO付加物、ポリラクトンジオール、ポリブタジエンジオール、カルボキシル基を有するジオール、スルホン酸基又はスルファミン酸基を有するジオール、これらの塩等のその他の官能基を有するジオールなどが挙げられる。これらの中でも、鎖炭素数が2～36の脂肪族アルコールが好ましく、鎖炭素数が2～36の直鎖型脂肪族アルコールがより好ましい。

これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記直鎖型脂肪族アルコールのジオール全体に対する含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましい。含有量が80モル%以上であると、樹脂の結晶性が向上し、低温定着性と耐熱保存性との両立性が良く、樹脂硬度が向上する傾向にある点で有利である。

【0032】

前記直鎖型脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶性が高く、シャープメルト性に優れる点で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが特に好ましい。

【0033】

前記分岐型脂肪族アルコールとしては、鎖炭素数が2～36の分岐型脂肪族アルコールが好ましい。前記分岐型脂肪族アルコールとしては、例えば、1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなどが挙げられる。

前記炭素数4～36のアルキレンエーテルグリコールとしては、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

前記炭素数4～36の脂環式ジオールとしては、例えば、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などが挙げられる。

【0034】

前記3価～8価又はそれ以上のポリオールとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、炭素数3～36の3価～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール；トリスフェノール類のAO付加物(付加モル数2～30)；ノボラック樹脂のAO付加物(付加モル数2～30)；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニル系モノマーとの共重合体等のアクリルポリオールなどが挙げられる。

前記炭素数3～36の3価～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリンなどが挙げられる。

これらの中でも、3価～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール及びノボラック樹脂のAO付加物が好ましく、ノボラック樹脂のAO付加物がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

- - - - ポリカルボン酸 - - - -

前記ポリカルボン酸としては、例えば、ジカルボン酸、3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸が挙げられる。

前記ジカルボン酸としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、脂肪族ジカルボン酸(2価の脂肪族カルボン酸)、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、直鎖型脂肪族ジカルボン酸、分岐型脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、直鎖型脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【 0 0 3 6 】

前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アルカンジカルボン酸、アルケニルコハク酸、アルケンジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

前記アルカンジカルボン酸としては、例えば、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸などが挙げられる。前記炭素数4～36のアルカンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸などが挙げられる。

前記アルケニルコハク酸としては、例えば、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などが挙げられる。

前記アルケンジカルボン酸としては、例えば、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸などが挙げられる。前記炭素数4～36のアルケンジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などが挙げられる。

前記脂環式ジカルボン酸としては、例えば、炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。前記炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸としては、例えば、ダイマー酸(2量リノール酸)などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。前記炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

前記3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、例えば、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸などが挙げられ、その例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

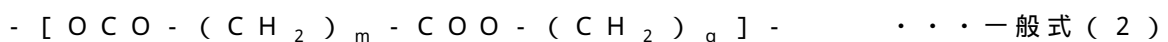
なお、前記ジカルボン酸又は前記3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物又は炭素数1～4のアルキルエステルを用いてもよい。前記炭素数1～4のアルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなどが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

前記ジカルボン酸の中でも、前記脂肪族ジカルボン酸を単独で用いることが好ましく、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、又はイソフタル酸を単独で用いることがより好ましい。また、前記脂肪族ジカルボン酸と共に前記芳香族ジカルボン酸を共重合したのも同様に好ましい。共重合する前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、これら芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルが好ましい。前記アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなどが挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸の共重合量は、20モル%以下が好ましい。

【 0 0 3 9 】

前記結晶性セグメントは、下記一般式(2)で表されるエステル結合を有することが、低温定着性の点から好ましい。



上記式中、*m*は、2～20の偶数を表し、*q*は、2～20の偶数を表す。*m*は4～10

10

20

30

40

50

が好ましく、qは4～10が好ましい。

【0040】

前記結晶性セグメントの融点には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50～85が好ましい。融点が50未満では、前記結晶性セグメントが低温で溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、75を超えると、定着時の加熱による前記結晶性セグメントの溶融が不十分で、トナーの低温定着性が低下することがある。融点が、前記好ましい範囲内であると、低温定着性及び耐熱保存性がより優れる点で有利である。

前記結晶性セグメントの水酸基価には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5～40mg KOH/gが好ましい。

10

前記結晶性セグメントの重量平均分子量(Mw)には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3000～30000が好ましく、5000～25000がより好ましい。なお、前記結晶性セグメントのMwは、例えば、GPCにより測定することができる。

前記結晶性セグメントの結晶性、分子構造等は、例えば、NMR測定、DSC測定、X線回折測定、GC/MS測定、LC/MS測定、IRスペクトル測定などにより確認することができる。

【0041】

- - 非晶性ポリエステルセグメント - -

前記非晶性ポリエステルセグメントは非晶性ポリエステル樹脂からなる。

20

- - - 非晶性ポリエステル樹脂 - - -

前記非晶性ポリエステル樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、ポリオールとポリカルボン酸とから合成される重縮合ポリエステル樹脂などが挙げられるが、低温定着性と高湿下での耐久性を両立させるためには、カルボン酸のモノマーとして芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸を含むことが好ましい。更に、低温定着性と保存性を両立させるためには、脂肪族ジカルボン酸の割合が、カルボン酸全体の5～30質量%であることが好ましい。

【0042】

- - - - ポリオール - - - -

前記ポリオールとしては、例えば、2価のジオール、3価～8価又はそれ以上のポリオールなどが挙げられる。

30

前記2価のジオールとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、直鎖型脂肪族アルコール、分岐型脂肪族アルコール等の脂肪族アルコール(2価の脂肪族アルコール)などが挙げられる。これらの中でも、鎖炭素数が2～36の脂肪族アルコールが好ましく、鎖炭素数が2～36の直鎖型脂肪族アルコールがより好ましい。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0043】

前記直鎖型脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオールなどが挙げられる。これらのうち、入手容易性を考慮するとエチレングリコール、1,3-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールが好ましい。これらの中でも、鎖炭素数が2～36の直鎖型脂肪族アルコールが好ましい。

40

【0044】

- - - - ポリカルボン酸 - - - -

前記ポリカルボン酸としては、例えば、ジカルボン酸、3価～6価又はそれ以上のポリ

50

カルボン酸が挙げられる。これらの中でもジカルボン酸が好ましい。

前記ジカルボン酸としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、直鎖型脂肪族ジカルボン酸、分岐型脂肪族ジカルボン酸などが挙げられるが、直鎖型脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

前記脂肪族ジカルボン酸の例としては、アルカンジカルボン酸、アルケニルコハク酸、アルケンジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

【0045】

前記アルカンジカルボン酸としては、例えば、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸などが挙げられ、具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸などが挙げられる。

前記アルケニルコハク酸としては、例えば、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などが挙げられる。

その中でも、低温定着性と高湿下での耐久性を両立させるため、炭素数2～6の直鎖のジカルボン酸を含むことが好ましい。

前記アルケンジカルボン酸としては、例えば、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸などが挙げられ、具体例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などが挙げられる。

前記脂環式ジカルボン酸としては、例えば、炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、具体例としては、ダイマー酸(2量リノール酸)などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、具体例としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

【0046】

前記3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、例えば、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸などが挙げられ、具体例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

なお、前記ジカルボン酸又は前記3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物又は炭素数1～4のアルキルエステルを用いてもよい。前記炭素数1～4のアルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなどが挙げられる。

【0047】

前記非晶性ポリエステルセグメントのT_gには特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50～70が好ましい。T_gが50未満では、耐熱保存性の低下、現像器内での攪拌等のストレスに対する耐久性の低下などにつながることもある。また、T_gが70を超えると低温定着性が悪化することもある。なお、前記非晶性ポリエステルセグメントのT_gは、例えば、DSC法により測定することができる。T_gが前記好ましい範囲内であると、低温定着性及び耐熱保存性がより優れる点で有利である。

前記非晶性ポリエステルセグメントの水酸基価には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5～40mg KOH/gが好ましい。

前記非晶性ポリエステルセグメントのM_wには特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3000～30000が好ましく、5000～25000がより好ましい。なお、M_wは、例えばGPCにより測定することができる。

また、前記非晶性ポリエステルセグメントの分子構造は、溶液や固体によるNMR測定その他、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。

【0048】

前記非晶性ポリエステルセグメントを構成するモノマーは、主鎖の炭素数が奇数であるモノマーを、前記非晶性ポリエステルセグメントに対して1～50質量%含有することが好ましく、3～40質量%含有することがより好ましく、5～30質量%含有することが

10

20

30

40

50

前記共重合体を製造する際のポリイソシアネートの使用量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記結晶性セグメント及び非晶性ポリエステルセグメントの水酸基の総モル数/ポリイソシアネートのイソシアネート基の総モル数(OH/NC O)が、0.35~0.7の範囲が好ましい。OH/NC Oが0.35未満では、前記非晶性ポリエステルセグメント及び結晶性セグメントの接合が不十分で、独立に存在する成分が多くなり、品質の安定性を担保することができなくなることがある。またOH/NC Oが0.7を超えると、共重合セグメントの分子量、及びウレタン基間の相互作用の影響が強くなりすぎてしまい、流動性が必要な場面で十分な流動、変形性を担保できなくなることがある。

【0053】

前記共重合体における非晶性ポリエステルセグメントと結晶性セグメントの質量比(非晶性ポリエステルセグメント/結晶性セグメント)に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、1.5~4.0が好ましい。質量比が1.5未満では結晶部の影響が強くなりすぎ、共重合体に特有のミクロ相分離構造を破壊し、全面ラメラ構造となる場合がある。そうすると定着等、流動性が必要なケースでは有効に寄与するが、保存や定着後の機内搬送工程など、流動、変形性が不要な場面では、その運動性を拘束できないことがある。また、質量比が4.0を超えると、非晶部の影響が強くなりすぎてしまうことがある。そうすると保存や定着後の機内搬送工程など、流動、変形性が不要な場面では有効に寄与するが、定着等、流動性が必要なケースでは十分な流動、変形性を担保できないことがある。

【0054】

前記共重合体における結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントのモル比(結晶性セグメント/非晶性ポリエステルセグメント)には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10/90~40/60が好ましい。モル比が前記好ましい範囲内であると、画像の硬度が速やかに回復できる点で有利である。

前記モル比を求める際の、結晶性セグメント及び非晶性ポリエステルセグメントのモル数は、以下の式により算出することができる。

$$\text{モル数} = \{ \text{樹脂の重量 (g)} \times \text{OHV} / 56.11 \} / 1000$$

(上記式中、OHVは水酸基価であり、その単位は、mg KOH/gである。)

【0055】

前記結着樹脂中の前記共重合体の含有量に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、50~100質量%が好ましく、70~100質量%がより好ましく、85~100質量%が特に好ましい。

【0056】

<その他の成分>

本発明のトナーには、前記結着樹脂の他に、結晶性樹脂、着色剤、離型剤、帯電制御剤、外添剤などの公知の種々の成分を加えることができる。

- 結晶性樹脂 -

前記結晶性樹脂は前記結着樹脂の一成分として加えるものであるが、その種類に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記共重合体で説明した結晶性セグメントなどが挙げられる。

【0057】

- 着色剤 -

前記着色剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、顔料などが挙げられる。

前記顔料としては、例えば、黒色顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料などが挙げられる。これらの中でも、イエロー顔料、マゼンタ顔料、及びシアン顔料のいずれかを含有することが好ましい。

前記黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイト、ニグロシン染料、鉄黒などが挙

10

20

30

40

50

げられる。

【0058】

前記イエロー顔料としては、例えば、シイ・アイ・ピグメントイエロー（C．I．Pigment Yellow）74、93、97、109、128、151、154、155、166、168、180、185、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、ポリアゾイエローなどが挙げられる。

前記マゼンタ顔料としては、例えば、キナクリドン系顔料、シイ・アイ・ピグメントレッド（C．I．Pigment Red）48：2、57：1、58：2、5、31、146、147、150、176、184、269等のモノアゾ顔料などが挙げられる。また、前記モノアゾ顔料に前記キナクリドン系顔料を併用してもよい。

前記シアン顔料としては、例えば、Cu-フタロシアニン顔料、Zn-フタロシアニン顔料、Al-フタロシアニン顔料などが挙げられる。

【0059】

前記着色剤の含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー100質量部に対して、1～15質量部が好ましく、3～10質量部がより好ましい。含有量が1質量部未満では、トナーの着色力が低下することがあり、15質量部を超えると、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。

【0060】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチと共に混練される樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-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のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】

前記マスターバッチは、例えば、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合し混練して得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために有機溶剤を用いることができる。また、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤と共に混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する、いわゆるフラッシング法と呼ばれる方法は、着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく好ましい。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

トナーにおいて、着色剤（特に顔料）は、トナー内部に存在していることが好ましく、トナー内部に分散していることがより好ましい。また、着色剤（特に顔料）はトナー表面に存在していないことが好ましい。

【0062】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチと共に混練される樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-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のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

- 離型剤 -

前記離型剤には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素などが挙げられる。これらは、1種を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、ジアルキルケトンなどが挙げられる。

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などが挙げられる。

10

【0063】

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などが挙げられる。

前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミドなどが挙げられる。

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テアリルアミドなどが挙げられる。

前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトンなどが挙げられる。

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。

20

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などが挙げられる。

前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックスなどが挙げられる。

【0064】

前記離型剤の融点には、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、50 ~ 100 が好ましく、60 ~ 90 がより好ましい。融点が50未満では、耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、100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。

前記離型剤の融点は、例えば、DSC (TA-60WS及びDSC-60、島津製作所製)を用いて次のようにして測定することができる。

30

まず、離型剤5.0mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、該試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、0から昇温速度10/minで150まで昇温し、その後、150から降温速度10/minで0まで降温した後、更に昇温速度10/minで150まで昇温してDSC曲線を計測する。得られたDSC曲線から、DSC-60システム中の解析プログラムを用いて、2ndヒートンにおける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。

【0065】

前記離型剤の溶融粘度は、100における測定値として、5~100mPa・secが好ましく、5~50mPa・secがより好ましく、5~20mPa・secが特に好ましい。溶融粘度が5mPa・sec未満では、離型性が低下することがあり、100mPa・secを超えると、耐ホットオフセット性、及び低温での離型性が低下することがある。

40

前記離型剤の含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー100質量部に対して、1~20質量部が好ましく、3~10質量部がより好ましい。含有量が1質量部未満では、耐ホットオフセット性が低下することがあり、20質量部を超えると、耐熱保存性、帯電性、転写性、耐ストレス性が低下することがある。

【0066】

- 帯電制御剤 -

前記帯電制御剤には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、

50

ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩などが挙げられる。具体的には、ニグロシン系染料のポントロン03、第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、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）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）などが挙げられる。

10

【0067】

前記帯電制御剤の含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.02~2質量部がより好ましい。含有量が0.01質量部未満では、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。また、5質量部を超えると、トナーの帯電性が大きすぎ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招くことがある。

【0068】

- 外添剤 -

前記外添剤には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリカ、脂肪酸金属塩、金属酸化物、疎水化処理された酸化チタン、フルオロポリマーなどが挙げられる。

20

前記脂肪酸金属塩としては、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が挙げられる。

前記金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなどが挙げられる。

【0069】

前記シリカの市販品としては、例えば、R972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（いずれも、日本アエロジル社製）などが挙げられる。

前記酸化チタンの市販品としては、例えば、P-25（日本アエロジル社製）、STT-30、STT-65C-S（いずれも、チタン工業社製）、TAF-140（富士チタン工業社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A（いずれも、テイカ社製）などが挙げられる。

30

前記疎水化処理された酸化チタンの市販品としては、例えば、T-805（日本アエロジル社製）、STT-30A、STT-65S-S（いずれも、チタン工業社製）、TAF-500T、TAF-1500T（いずれも、富士チタン工業社製）、MT-100S、MT-100T（いずれも、テイカ社製）、IT-S（石原産業社製）などが挙げられる。

疎水化処理の方法としては、例えば、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する方法などが挙げられる。

40

【0070】

前記外添剤の含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.3~3質量部がより好ましい。

前記外添剤の一次粒子の平均粒径には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100nm以下が好ましく、3~70nmがより好ましい。平均粒径が3nm未満では、外添剤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、100nmを超えると、感光体表面を不均一に傷つけることがある。

【0071】

50

トナーの体積平均粒径 (D_v) には特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1 \sim 16 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 11 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

トナーの体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) の比 $[(D_v)/(D_n)]$ には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、粒径均一性の観点から、 $1.0 \sim 1.4$ が好ましく、 $1.0 \sim 1.3$ がより好ましい。

【0072】

前記 (D_v) 及び (D_n) は、コールターカウンター法により測定できる。測定装置としては、コールターカウンター TA-II やコールターマルチサイザー II、コールターマルチサイザー III (いずれもコールター社製) が挙げられる。

以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ mL}$ 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を $0.1 \sim 5 \text{ mL}$ 加える。ここで、電解液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1 質量% NaCl 水溶液を調製したもので、例えば、ISOTON-IE (コールター社製) が使用できる。ここで、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行ない、上記測定装置により、アパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの (D_v) 及び (D_n) を求めることができる。

チャンネルとしては、 $2.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.52 \mu\text{m}$ 未満; $2.52 \mu\text{m}$ 以上 $3.17 \mu\text{m}$ 未満; $3.17 \mu\text{m}$ 以上 $4.00 \mu\text{m}$ 未満; $4.00 \mu\text{m}$ 以上 $5.04 \mu\text{m}$ 未満; $5.04 \mu\text{m}$ 以上 $6.35 \mu\text{m}$ 未満; $6.35 \mu\text{m}$ 以上 $8.00 \mu\text{m}$ 未満; $8.00 \mu\text{m}$ 以上 $10.08 \mu\text{m}$ 未満; $10.08 \mu\text{m}$ 以上 $12.70 \mu\text{m}$ 未満; $12.70 \mu\text{m}$ 以上 $16.00 \mu\text{m}$ 未満; $16.00 \mu\text{m}$ 以上 $20.20 \mu\text{m}$ 未満; $20.20 \mu\text{m}$ 以上 $25.40 \mu\text{m}$ 未満; $25.40 \mu\text{m}$ 以上 $32.00 \mu\text{m}$ 未満; $32.00 \mu\text{m}$ 以上 $40.30 \mu\text{m}$ 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 $2.00 \mu\text{m}$ 以上 $40.30 \mu\text{m}$ 未満の粒子を対象とする。

【0073】

< Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS、大振幅振動) 法により求められる特性について >

トナーは、定着などの流動性が必要な際には十分な運動性を有し、その後の機内搬送工程など、流動性が不要な際には十分に運動性が拘束されていることが好ましい。

本発明者らは、定着後の降温過程における系の運動性の拘束を、レオロジーの観点から俯瞰することが重要と考える。ただし、溶融体が冷却固化する過程において、大きな歪及び歪速度を受けることになるため、従来 of 平衡構造と線形粘弾性だけで特徴づけることはできず、大変形下での非線形粘弾性で議論することが必要となる。大変形下でのレオロジーの評価方法としては、剪断歪印加による方法と一軸伸長歪印加による方法が挙げられる。対象プロセスを考慮すると、前者 (剪断歪印加による方法) での評価が必要である。その手法としては、歪に対する応力値を弾性応力、及び粘性応力に分割して議論することができる LAOS 法が好適である。

【0074】

本発明者らは、鋭意検討の結果、画像形成プロセス上の課題解決において、 100 において LAOS 測定を行って得た最大弾性応力値 (ES_{100}) が定着過程を想定した値として活用しうることを見出した。また、 100 から 70 に降温したときの 70 における最大弾性応力値 (ES_{70}) が定着直後の搬送工程を想定した値として活用しうることを見出した。

【0075】

前記トナー用樹脂における、定着を想定した ES_{100} は 1000 Pa 以下である。前記 ES_{100} が 1000 Pa を超えると、外力を速やかに吸収して被着体形状に合わせて速やか且つ自由に変形するという低温定着に不可欠な特徴を失う。

10

20

30

40

50

他方、前記トナー用樹脂における、定着直後の搬送工程を想定したES70は、1000 PaPa以上である。前記ES70が1000 Pa未満では、溶融後に速やかに自己凝集などにより運動性を拘束できず、搬送工程で生じる外力（圧縮ずり、剥離など）に材料が抵抗できなくなる。

前記ES100は1～500 Paが好ましく、1～100 Paがより好ましい。前記ES100が、前記より好ましい範囲内であると、低温定着の点で有利である。

前記ES70は2000～200000 Paが好ましく、3000～200000 Paがより好ましい。前記ES70が前記より好ましい範囲内であると排紙耐擦性の点で有利である。

【0076】

トナーにおける、定着を想定したES100は、3000 Pa以下が好ましい。前記ES100が3000 Paを超えると、外力を速やかに吸収して被着体形状に合わせて速やか且つ自由に変形するという低温定着に不可欠な特徴を失うことがある。

他方、定着直後の搬送工程を想定した前記ES70は、5000 Pa以上が好ましい。前記ES70が5000 Pa未満では、溶融後に速やかに自己凝集などにより運動性を拘束できず、搬送工程で生じる外力（圧縮ずり、剥離など）に、材料が抵抗できなくなることがある。

前記ES100としては、1～3000 Paがより好ましく、1～2000 Paが特に好ましい。前記ES100が前記特に好ましい範囲内であると、低温定着の点で有利である。前記ES70としては、5000～200000 Paがより好ましく、10000～20000 Paが特に好ましい。前記ES70が前記特に好ましい範囲内であると、排紙耐擦性の点で有利である。

【0077】

<< LAOS法による測定 >>

前記LAOS法による測定は、例えば、TAインスツルメンツ社製ARES-G2を使用して、以下の方法で行うことができる。

サンプルは、トナー粉体又はトナー用樹脂粉0.2 gを、圧縮成形機により25 MPaの圧力を印加して直径1.0 mmのペレットとしたものを用いる。測定は、ペレットを直径8 mmのアルミディスボザブルパラレルプレートにセットして130 に昇温して可塑化させた後、所定ギャップまで圧縮し、ジオメトリからはみ出た溶融体を真鍮製のヘラなどでトリミングしてから行う。なお、測定ギャップは2 mm、各周波数は1 rad/sec、歪量は1.0～200%とする。測定温度は100 及び70 であり、100での計測終了後、同サンプルを70 に空冷して測定を行う。

【0078】

<パルスNMRにより求められる特性について>

本発明の骨子の一つは、結晶性セグメントと非晶性ポリエステルセグメントを化学的に結合させ、各セグメントの構造を制御することにより結晶性セグメントの分子運動を拘束する技術手段を見出したことにある。

分子運動性の尺度化には、パルスNMR（以下、「パルス法NMR」と称することができる）が有効である。パルス法NMRは、高分解能NMRとは異なり化学シフト情報（局所化学構造など）を与えない。その代わりに、分子運動性と密接な関係のある¹H核の緩和時間〔スピン-格子緩和時間（T₁）、及びスピン-スピン緩和時間（T₂）〕を迅速に測定できる手法であり、近年その使用が急速に広がっている。パルス法NMRにおける測定法としては、ハーンエコー法、ソリッドエコー法、CPMG法（カー・パーセル・メイブーム・ギル法）、90°パルス法などが挙げられ、何れも好適に用いることができる。本発明のトナーは、70、130 では中程度のスピン-スピン緩和時間（T₂）を有するので、ハーンエコー法が最も適しており、昇温時の50 では比較的早い緩和時間を有するため、ソリッドエコー法が最も適している。一般的にソリッドエコー法及び90°パルス法は、短いT₂の測定に適し、ハーンエコー法は中程度のT₂の測定に適し、CPMG法は長いT₂の測定に適している。

10

20

30

40

50

【0079】

本発明では、保存安定性に関する分子運動性の尺度として、50におけるスピン-スピン緩和時間 (t_{50}) を使用するとよい。また、定着時に関する分子運動性の尺度として、130におけるスピン-スピン緩和時間 (t_{130}) を使用するとよい。また、画像搬送時の耐擦性に関する分子運動性の尺度として、130から70まで降温したときの70におけるスピン-スピン緩和時間 (t_{70}) を使用するとよい

前記スピン-スピン緩和時間が特定の範囲を満たすと、定着等の流動性が必要な際には十分な運動性を有し、保存や機内搬送など、流動性が不要な際には十分に運動性が拘束されるので好ましい。

【0080】

前記トナー用樹脂の t_{50} 、 t_{130} 、及び t_{70} について説明する。

保存安定性に関する分子運動性の尺度である t_{50} は、1.0 msec 以下であることが好ましい。 t_{50} が 1.0 msec を超えると、50におけるトナーの運動性が高いため、外力による変形や凝集が発生し易くなり、夏場や船便での海外輸送及び保管に難を生じることがある。

定着特性に関する分子運動性の尺度である t_{130} は、8.0 msec 以上であることが好ましい。 t_{130} が 8.0 msec 未満では、加熱時における分子運動性が不十分であるため、トナーの流動、及び変形性が低下することがある。これにより、画像延展性の低下、及び印字対象物との接合低下などが起こり、その結果、光沢低下や画像剥離などの画質低下につながるためことがある。

画像搬送時の耐擦性に関する分子運動性の尺度である t_{70} は、1.5 msec 以下であることが好ましい。前記 t_{70} が 1.5 msec を超えると、分子運動性が十分に拘束される前に、定着後の排紙工程におけるローラや搬送部材等との接触、摺擦が起こり、画像表面に傷跡や光沢度の変化などが発生するため、好ましくない。

【0081】

前記トナー用樹脂の t_{50} は、0.001~0.7 msec がより好ましい。 t_{50} が前記範囲内であると、耐熱保存性や凝集による画像の白抜きの点で有利である。

前記トナー用樹脂の t_{130} は、8.0~30 msec がより好ましい。 t_{130} が前記範囲内であると、低温定着の点で有利である。

前記トナー用樹脂の t_{70} は、0.05~1.5 msec がより好ましい。 t_{70} が前記範囲内であると、排紙剥離性の点で有利である。

【0082】

トナーの t_{50} 、 t_{130} 、及び t_{70} について説明する。

保存安定性に関する分子運動性の尺度である t_{50} は、1.0 msec 以下であることが好ましい。 t_{50} が 1.0 msec を超えると、50におけるトナーの運動性が高いため、外力による変形や凝集が発生し易くなり、夏場や船便での海外輸送及び保管に難を生じることがある。

定着特性に関する分子運動性の尺度である t_{130} は 8.0 msec 以上であることが好ましい。 t_{130} が 8.0 msec 未満では、加熱時における分子運動性が不十分であるため、トナーの流動、及び変形性が低下することがある。これにより、画像延展性の低下、及び印字対象物との接合低下などが起こり、結果、光沢低下や画像剥離などの画質低下につながるためことがある。

画像搬送時の耐擦性に関する分子運動性の尺度である t_{70} は、2.0 msec 以下であることが好ましい。 t_{70} が 2.0 msec を超えると、分子運動性が十分に拘束される前に、定着後の排紙工程におけるローラや搬送部材等との接触、摺擦が起こり、画像表面に傷跡や光沢度の変化などが発生するため、好ましくない。

【0083】

トナーの t_{50} は、0.001~0.7 msec がより好ましい。 t_{50} が前記範囲内であると、耐熱保存性や凝集による画像の白抜きの点で有利である。

トナーの t_{130} は、8.0~30 msec がより好ましい。 t_{130} が前記範囲内で

10

20

30

40

50

あると、低温定着の点で有利である。

トナーの t_{70} は、 $0.05 \sim 1.5 \text{ msec}$ がより好ましい。 t_{70} が前記範囲内であると、排紙剥離性の点で有利である。

【0084】

<<パルス法 NMR を用いた測定>>

測定は、例えばブルカー・オブティクス社製「Minispec-MQ20」を用いて以下の方法で行うことができる。

観測核 ^1H 、共鳴周波数 19.65 MHz 、測定間隔 5 sec の条件で、ハーンエコー法のパルスシーケンス ($90^\circ \text{ x - Pi - } 180^\circ \text{ x}$) により減衰曲線を測定する。なお、 Pi は $0.01 \sim 100 \text{ msec}$ 、データポイント数は 100 点、積算回数は 32 回として、測定温度を $50 \quad 130 \quad 70$ の順に温度を変えて行う。

サンプルは、トナー粉体 0.2 g 又はトナー用樹脂粉 0.2 g を専用のサンプル管に入れ、磁場の適正範囲までサンプル管に挿入して測定する。この測定によって、各サンプルについて、(t_{50})、(t_{130})、及び(t_{70})を、それぞれ求める。

【0085】

<AFMにより求められる特性について>

前記トナー用樹脂は、タッピングモード AFM によって観察される位相像を、該位相像における位相差の最大値と最小値との中間値を閾値として二値化処理した二値化像としたときの、該二値化像における位相差の大きい部位からなる第一の位相差像と、位相差の小さい部位からなる第二の位相差像において、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中にドット状及び/又は周期的な構造をとる。また、前記第一の位相差像の分散相におけるドット状の構造の最大フェレ径の平均(分散径)、又は周期的な構造の最小フェレ径(幅)の平均は 100 nm 以下であり、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。前記分散径が 100 nm を超えると、ストレスによって付着性の強いユニットが露出しやすくなり、トナーフィルミング性が低下することがある。一方、前記分散径が 10 nm 未満では、応力緩和の程度が著しく弱まり、韌性に対する改善効果が不十分なことがある。前記分散径は、 $10 \sim 45 \text{ nm}$ が特に好ましい。

【0086】

本発明のトナーは、タッピングモード AFM によって観察される位相像を、該位相像における位相差の最大値と最小値の中間値で二値化処理した二値化像が、位相差の大きい部位からなる第一の位相差像と、位相差の小さい部位からなる第二の位相差像とを有し、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中に分散された構造をとる。また、前記第一の位相差像の分散相における最大フェレ径の平均(分散径)は 100 nm 以下とするが、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $20 \sim 60 \text{ nm}$ が更に好ましい。

ただし、場合によっては位相の小さい部位が線状につながっていて、境目が検出できないこともあるため、その際には線の幅が 100 nm 以下であればよい。

【0087】

なお、本発明において、前記第一の位相差像が前記第二の位相差像中に分散された構造をとるとは、前記二値化像において、ドメイン間の境界が規定でき、前記第一の位相差像の分散相におけるフェレ径が規定できることをいう。前記二値化像における前記第一の位相差像が、画像ノイズか位相差像かの判別が難しい微小粒径となる場合や、明確なフェレ径を規定できない場合は「分散された構造ではない」と判断する。前記第一の位相差像は画像ノイズに埋もれて、ドメイン間の境界が規定できない場合、フェレ径が規定できなくなる。

なお、ドメイン形状が縞状であり、最大フェレ径が 300 nm 以上の場合にのみ、最大フェレ径でなく、最小フェレ径をドメイン径とする。

【0088】

結着樹脂の強靱性を向上させるには、樹脂の内部に外部からの変形や圧力を緩和させる構造を導入させる必要がある。このための手段として、より柔らかい構造を導入することが挙げられる。しかし、この場合には、保管中にトナー粒子が融着するブロッキング、又

10

20

30

40

50

はその柔らかさに由来する画像の損傷及び付着が起こりやすい。強靱性と緩和性とを両立させるためには、この双方のトレードオフの関係を解決する必要がある。

本発明者らは、結着樹脂について、応力緩和に有効に作用し強靱性を向上しうる位相差の大きい部位からなる前記第一の位相差像を、位相差の小さい部位からなる前記第二の位相差像の相中に微細な構造を持って分散させる構成とすることにより、樹脂の靱性向上と緩和性とのトレードオフの関係を解消できることを見出した。

【0089】

<<AFMの測定方法>>

トナー又はトナー用樹脂の内部分散状態は、AFMにおけるタッピングモードによる位相像によって確認できる。AFMにおけるタッピングモードとは、Surface Science Letter, 290, 668 (1993)に記載されている方法である。この方法では、例えば、Polymer, 35, 5778 (1994)、Macromolecules, 28, 6773 (1995)等に説明が記載されているように、カンチレバーを振動させながら、試料表面の形状を測定する。このとき、試料表面の粘弾性的性質により、カンチレバーの振動元であるドライブと実際の振動との間に位相差が生じる。この位相差をマッピングしたものが位相像である。軟質な部位は位相の遅れが大きく、硬質部分は位相の遅れが小さく観察される。

トナー又はトナー用樹脂は、軟質で位相差が大きい像として観察される部位と、硬質で位相差が小さい像として観察される部位とが微分散していることが好ましい。このとき、硬質で低位相差の部位からなる前記第二の位相差像が外相で、軟質で高位相差の部位からなる前記第一の位相差像が内相で微分散された構造であることが、好ましい。

【0090】

後述する実施例では、以下の装置及び方法によりAFM測定を行った。

前記位相像を得るためのサンプルは、ライカ社製ウルトラマイクロトームULTRACUTUCTを用いて、以下の条件でトナー又はトナー用樹脂のブロックを切断して切片を出し作製した。これを用いて観察した。

- ・切削厚み：60nm
- ・切削速度：0.4mm/sec
- ・ダイヤモンドナイフ(Ultra Sonic 35°)使用

【0091】

前記AFM位相像を得るための代表的な装置としては、例えば、アサイラムテクノロジー社製のMFP-3Dが挙げられる。カンチレバーとしては、例えば、OMCL-AC240TS-C3が挙げられる。実施例ではこれらの装置を用いた。測定条件は次のとおりである。

- ・target amplitude: 0.5V
- ・target percent: -5%
- ・amplitude setpoint: 315mV
- ・scan rate: 1Hz
- ・scan points: 256x256
- ・scan angle: 0°

【0092】

前記第一の位相差像(即ち軟質ユニット)の最大フェレ径の平均の具体的な測定は、タッピングモードAFMにより得られた位相像における位相差の最大値と位相差の最小値との中間値で二値化処理した二値化像を作成して行う。前記二値化像は、上述したように、位相差の小さい部位が濃色、位相差の大きい部位が淡色のコントラストとなるよう位相像を撮影し、その後、位相像中の位相差の最大値と位相差の最小値の中間値を境界とした二値化処理を行うことで得られる。トナー断面の中で、300nm四方となるように位相像を10点選択し二値化を行なう。選択した10点の位相像の中に存在する第一の位相差像

におけるドット状の構造のフェレ径又は周期的な構造の最小幅を計測し、それらの平均値を算出する。ただし、明らかに画像ノイズと判断されるか又は画像ノイズか位相差像かの判別が難しい微小径画像（図3参照）については、平均径の算出からは除外する。具体的には、観測された位相差像中、最も大きい最大フェレ径をもつ前記第一の位相差像に対し、同一画像上に存在する面積比100分の1以下の前記第一の位相差像は平均径の計算には使用しないものとする。前記最大フェレ径とは、位相差像を2本の平行線で挟んだ際に最大となる平行線間距離のことである。

【0093】

参考までに、図1に、前記共重合体を用いたトナーの位相差像の一例を示す。この位相差像に前記二値化処理を施した二値化像を図2に示す。図2中、明るい領域は位相差が大きい部位からなる前記第一の位相差像（位相差の大きい像）であり、暗い領域は位相差が小さい部位からなる前記第二の位相差像（位相差の小さい像）に相当する。

10

【0094】

<共重合体の重量平均分子量（Mw）について>

前記共重合体のMwは、上記諸特性を成立させ、かつ低温定着性と耐熱保存性との両立性の観点から20000～150000であることが好ましい。

前記Mwが20000未満では、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、更に耐ホットオフセット性が低下することがある。また、前記Mwが150000を超えると、特に低温での定着時にトナーが十分に溶融せず、画像の剥がれが生じ易くなるため、トナーの低温定着性が低下することがある。

20

前記Mwは、GPC測定装置〔例えばHLC-8220GPC（東ソー社製）〕を用いて測定できる。カラムとしては、TSKgel SuperHZM-H 15cm 3連（東ソー社製）を使用する。測定する樹脂は、THF（安定剤含有、和光純薬工業社製）により0.15質量%溶液とし、0.2μmフィルターで濾過した後、その濾液を試料として用いる。前記THF試料溶液を測定装置に100μL注入し、40℃の環境下で流速0.35mL/分間で測定する。

【0095】

次に、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線を用いて分子量の計算を行う。前記単分散ポリスチレン標準試料としては、昭和電工社製のShowdexSTANDARDシリーズ及びトルエンを用いる。以下の3種類の単分散ポリスチレン標準試料のTHF溶液を作製し上記の条件で測定を行い、ピークトップの保持時間を単分散ポリスチレン標準試料の光散乱分子量として検量線を作成する。

30

溶液A：S-7450 2.5mg, S-678 2.5mg, S-46.5 2.5mg, S-2.90 2.5mg, THF 50mL

溶液B：S-3730 2.5mg, S-257 2.5mg, S-19.8 2.5mg, S-0.580 2.5mg, THF 50mL

溶液C：S-1470 2.5mg, S-112 2.5mg, S-6.93 2.5mg, トルエン 2.5mg, THF 50mL

検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0096】

<トナーの製造方法>

トナーの製造方法には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、湿式造粒法、粉碎法などが挙げられる。前記湿式造粒法としては、例えば溶解懸濁法、乳化凝集法などが挙げられる。混練による分子切断、及び高分子量樹脂と低分子量樹脂との均一混練の難しさから、結着樹脂の混練を伴わない溶解懸濁法、乳化凝集法が好ましく、トナー粒子中の樹脂均一性の観点から溶解懸濁法がより好ましい。

また、トナーは、特許第4531076号公報に示されるような粒子製造方法、即ち、トナーを構成する材料を液状又は超臨界状態の二酸化炭素に溶解させた後に、この液状又は超臨界状態の二酸化炭素を除去することによりトナー粒子を得る粒子製造方法によっても製造することができる。

40

50

【 0 0 9 7 】

- 溶解懸濁法 -

前記溶解懸濁法としては、例えば、トナー材料相調製工程と、水系媒体相調製工程と、乳化乃至分散液調製工程と、有機溶剤除去工程とを含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む方法などが挙げられる。

【 0 0 9 8 】

- トナー材料相（油相）調製工程 - -

前記トナー材料相調製工程は、少なくとも結着樹脂を含有し、更に必要に応じて着色剤、離型剤などを含有するトナー材料を有機溶剤中に溶解又は分散させてトナー材料の溶解乃至分散液（トナー材料相又は油相と呼ぶこともある。）を調製する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記有機溶剤には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、除去の容易性の点で沸点が150未満の揮発性のものが好ましい。その例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらの中でも、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。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には特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー材料100質量部に対して0～300質量部が好ましく、0～100質量部がより好ましく、25～70質量部が特に好ましい。

【 0 0 9 9 】

- 水系媒体相（水相）調製工程 - -

前記水系媒体相調製工程は、水系媒体相を調製できる工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。この工程では、水系媒体中に樹脂微粒子を含む水系媒体相を調製することが好ましい。

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

これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 1 0 0 】

前記水系媒体相の調製は、例えば、界面活性剤の存在下で樹脂微粒子を水系媒体に分散させることにより行う。水系媒体中に界面活性剤、樹脂微粒子などを適宜加えるのは、トナー材料の分散を良好にするためである。

界面活性剤と樹脂微粒子の水系媒体中への添加量に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、それぞれ、水系媒体に対して0.5～10質量%が好ましい。

前記界面活性剤には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルジアリアルエーテルジスルホン酸塩、ジアリアルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセリールポレイト脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

50

前記樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であれば特に限定されず、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。前記樹脂微粒子の材質としては、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、ケイ素系樹脂、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。これらは、1種を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、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得やすいことから、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

前記ビニル系樹脂としては、例えば、ビニル系モノマーを単独重合又は共重合したポリマーで、スチレン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸 - アクリル酸エステル重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸共重合体などが挙げられる。

前記樹脂微粒子の平均粒径には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5 ~ 200 nmが好ましく、20 ~ 300 nmがより好ましい。

前記水系媒体相の調製においては、分散剤としてセルロースを用いてもよい。前記セルロースとしては、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、カルボキシメチルセルロースナトリウムなどが挙げられる。

【0102】

- - 乳化乃至分散液調製工程 - -

前記乳化乃至分散液調製工程としては、前記トナー材料の溶解乃至分散液(トナー材料相)と前記水系媒体相とを混合して乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を調製する工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

乳化乃至分散の方法には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機などを用いて行うことができる。前記分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機などが挙げられる。

前記トナー材料相100質量部に対する前記水系媒体相の使用量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50 ~ 2000質量部が好ましく、100 ~ 1000質量部がより好ましい。使用量が50質量部未満では、トナー材料相の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られないことがある。また、使用量が2000質量部を超えると経済的でない。

【0103】

- - 有機溶剤除去工程 - -

前記有機溶剤除去工程としては、乳化乃至分散液から有機溶剤を除去し脱溶剤スラリーを得る工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

有機溶剤の除去は、(1)反応系全体を徐々に昇温させて、前記乳化乃至分散液の油滴中の有機溶剤を完全に蒸発除去する方法、(2)乳化乃至分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、乳化乃至分散液の油滴中の有機溶剤を完全に除去する方法などが挙げられる。

有機溶剤の除去が行われるとトナー粒子が形成される。

【0104】

- - その他の工程 - -

前記その他の工程としては、例えば、洗浄工程、乾燥工程などが挙げられる。

- - - 洗浄工程 - - -

前記洗浄工程としては、前記有機溶剤除去工程の後に、前記脱溶剤スラリーを水で洗浄する工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記水としては、例えば、イオン交換水などが挙げられる。

- - - 乾燥工程 - - -

前記乾燥工程としては、前記洗浄工程で得られたトナー粒子を乾燥する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0105】

10

20

30

40

50

- 粉砕法 -

前記粉砕法は、例えば、少なくとも結着樹脂を含有するトナー材料を溶融混練したものを、粉砕し、分級することにより、トナーの母体粒子を製造する方法である。

前記溶融混練は、前記トナー材料を混合して得られた混合物を溶融混練機に仕込んで行う。前記溶融混練機としては、例えば、一軸又は二軸の連続混練機、ロールミルによるバッチ式混練機などが挙げられる。具体的には、例えば、神戸製鋼所製KTK型二軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイシーケイ社製二軸押出機、池貝鉄工所製PCM型二軸押出機、プス社製コニーダーなどが挙げられる。この溶融混練は、結着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、溶融混練温度は結着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切断が激しく、低温過ぎると分散が進まないことがある。

10

【0106】

前記粉砕は、前記溶融混練で得られた混練物を粉砕する工程である。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所定粒径の粒子に調整する工程である。前記分級は、例えば、サイクロン、デカンター、遠心分離器などにより、微粒子部分を取り除くことにより行うことができる。

20

【0107】

(現像剤)

本発明の現像剤は、本発明のトナーを含有する。前記現像剤は、一成分現像剤として使用しても、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。中でも、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。

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。

30

また、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。

【0108】

< キャリア >

前記キャリアには特に制限はなく、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。

<< 芯材 >>

前記芯材としては、磁性を有する粒子であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、フェライト、マグネタイト、鉄、ニッケルが好ましい。また、近年著しく進む環境面への適応性を配慮した場合、前記フェライトとしては、従来の銅-亜鉛系フェライトではなく、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-ストロンチウムフェライト、マンガン-マグネシウム-ストロンチウムフェライト、リチウム系フェライトが好ましい。

40

【0109】

<< 樹脂層 >>

前記樹脂層の材質には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ系樹脂、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、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピ

50

レン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコン樹脂などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記シリコン樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコン樹脂；アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等で変性した変性シリコン樹脂などが挙げられる。

【0110】

前記シリコン樹脂としては、市販品を用いることができる。

前記ストレートシリコン樹脂としては、例えば、信越化学工業社製のKR271、KR255、KR152；東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410などが挙げられる。

前記変性シリコン樹脂としては、例えば、信越化学工業社製のKR206（アルキド変性シリコン樹脂）、KR5208（アクリル変性シリコン樹脂）、ES1001N（エポキシ変性シリコン樹脂）、KR305（ウレタン変性シリコン樹脂）；東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2115（エポキシ変性シリコン樹脂）、SR2110（アルキド変性シリコン樹脂）などが挙げられる。

なお、前記シリコン樹脂を単体で用いることも可能であるが、架橋反応する成分、帯電調整成分等を同時に用いることも可能である。

【0111】

前記キャリアにおける前記樹脂層を形成する成分の含有量は、0.01～5.0質量%が好ましい。含有量が0.01質量%未満では、芯材の表面に均一な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、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。

前記現像剤が二成分現像剤である場合のトナーの含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、キャリア100質量部に対して、2.0～12.0質量部が好ましく、2.5～10.0質量部がより好ましい。

【0112】

（画像形成装置、及び画像形成方法）

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体（以下、「感光体」と称することがある。）と、静電潜像形成手段と、現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有する。

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

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

【0113】

< 静電潜像担持体 >

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

前記アモルファスシリコン感光体としては、例えば、支持体を50～400に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD（化学気相成長、Chemical Vapor Deposition）法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を有する感光体を用いることができる。これらの中でも、プラズマCVD法、即ち、原料ガスを直流又は高周波あ

10

20

30

40

50

るいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上に a - S i 堆積膜を形成する方法が好適である。

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

【0114】

< 静電潜像形成手段、及び静電潜像形成工程 >

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

前記静電潜像形成工程としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させた後、像様に露光すればよく、前記静電潜像形成手段を用いて行うことができる。

【0115】

<< 帯電部材、及び帯電 >>

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

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

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

【0116】

前記帯電部材として前記磁気ブラシを用いる場合、該磁気ブラシは、例えば Zn - Cu フェライト等の各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。

前記帯電部材として前記ファーブラシを用いる場合、該ファーブラシの材質には、例えば、カーボン、硫化銅、金属又は金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電部材とすることができる。

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

【0117】

<< 露光部材、及び露光 >>

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

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

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

10

20

30

40

50

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

なお、本発明では、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。

【0118】

< 現像手段、及び現像工程 >

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

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

前記現像手段は、乾式現像方式のものでも湿式現像方式のものでもよい。また、単色用現像手段でも、多色用現像手段でもよい。

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

【0119】

前記現像手段内では、例えば、トナーとキャリアとが混合攪拌され、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。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体近傍に配置されているため、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トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体の表面に移動する。その結果、前記静電潜像がトナーにより現像されて該静電潜像担持体の表面にトナーによる可視像が形成される。

【0120】

< その他の手段、及びその他の工程 >

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

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

【0121】

< 転写手段、及び転写工程 >

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

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

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

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

なお、前記中間転写体には特に制限はなく、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る。例えば、転写ベルトなどが好適である。

【0122】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記感光体上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好まし

い。前記転写器としては、例えば、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器などが挙げられる。

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

【0123】

<<定着手段、及び定着工程>>

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

10

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

前記定着工程は、前記定着手段により行うことができる。

前記加熱加圧部材における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明では、目的に応じて、前記定着手段と共に、又はこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

前記定着工程における面圧には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、10 ~ 80 N/cm²であることが好ましい。

20

【0124】

<<クリーニング手段、及びクリーニング工程>>

前記クリーニング手段としては、前記感光体上に残留するトナーを除去できる手段であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナなどが挙げられる。

前記クリーニング工程としては、前記感光体上に残留するトナーを除去できる工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記クリーニング手段により行うことができる。

30

【0125】

<<除電手段、及び除電工程>>

前記除電手段としては、前記感光体に対し除電バイアスを印加して除電する手段であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除電ランプなどが挙げられる。

前記除電工程としては、前記感光体に対し除電バイアスを印加して除電する工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記除電手段により行うことができる。

【0126】

<<リサイクル手段、及びリサイクル工程>>

前記リサイクル手段としては、前記クリーニング工程により除去したトナーを前記現像装置にリサイクルさせる手段であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の搬送手段などが挙げられる。

前記リサイクル工程としては、前記クリーニング工程により除去したトナーを前記現像装置にリサイクルさせる工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記リサイクル手段により行うことができる。

40

【0127】

<<制御手段、及び制御工程>>

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御できる手段であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器

50

などが挙げられる。

前記制御工程としては、前記各工程の動きを制御できる工程であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記制御手段により行うことができる。

【0128】

次に、本発明の画像形成装置により画像を形成する態様例について、図4を参照しながら説明する。図4に示す画像形成装置100Aは、静電潜像担持体10と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像器40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって矢印方向に移動可能に設計されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。また、中間転写体50の近傍には、記録媒体としての転写紙95に現像像（トナー画像）を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ80が、中間転写体50に対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー画像に電荷を付与するためのコロナ帯電器58が、該中間転写体50の回転方向において、静電潜像担持体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と転写紙95との接触部との間に配置されている。

【0129】

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

【0130】

図4に示す画像形成装置100Aにおいて、例えば、帯電ローラ20が静電潜像担持体10を一様に帯電させる。露光装置30が静電潜像担持体10上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。静電潜像担持体10上に形成された静電潜像を、現像器40からトナーを供給して現像してトナー画像を形成する。該トナー画像が、ローラ51から印加された電圧により中間転写体50上に転写（一次転写）され、更に転写紙95上に転写（二次転写）される。その結果、転写紙95上には転写像が形成される。なお、静電潜像担持体10上の残存トナーは、クリーニング装置60により除去され、静電潜像担持体10における帯電は除電ランプ70により一旦、除去される。

【0131】

図5に、本発明の画像形成装置の他の例を示す。画像形成装置100Bは、現像ベルト41を設けずに、静電潜像担持体10の周囲に、ブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cが直接対向して配置されている以外は、図4に示す画像形成装置100と同様の構成を有する。

【0132】

図6に示す画像形成装置100Cは、複写装置本体150と、給紙テーブル200と、スキャナ300と、原稿自動搬送装置（ADF）400とを備えている。

複写装置本体150には、無端ベルト状の中間転写体50が中央部に設けられている。そして、中間転写体50は、支持ローラ14、15及び16に張架され、図6中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ15の近傍には、中間転写体50上の残留トナー

10

20

30

40

50

を除去するための中間転写体クリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14 と支持ローラ 15 とにより張架された中間転写体 50 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの 4 つの画像形成手段 18 が対向して並置されたタンデム型現像器 120 が配置されている。タンデム型現像器 120 の近傍には、露光部材である露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 における、タンデム型現像器 120 が配置された側とは反対側には、二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 24 が一對のローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される転写紙と中間転写体 50 とは互いに接触可能である。二次転写装置 22 の近傍には前記定着手段である定着装置 25 が配置されている。定着装置 25 は、無端ベルトである定着ベルト 26 と、これに押圧されて配置された加圧ローラ 27 とを備えている。 10

なお、タンデム画像形成装置では、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるための記録媒体反転装置 28 が配置されている。

【0133】

次に、タンデム型現像器 120 を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。即ち、先ず、原稿自動搬送装置（ADF）400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、又は原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 32 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 32 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 32 上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ 300 が駆動する。そして、第 1 走行体 33 及び第 2 走行体 34 が走行する。このとき、第 1 走行体 33 により、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 34 におけるミラーで反射し、結像レンズ 35 を通して読取りセンサ 36 で受光されてカラー原稿（カラー画像）が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報とされる。 20

【0134】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段、及びシアン用画像形成手段）にそれぞれ伝達される。そして、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18 は、図 7 に示すように、それぞれ、静電潜像担持体 10（ブラック用静電潜像担持体 10K、イエロー用静電潜像担持体 10Y、マゼンタ用静電潜像担持体 10M、及びシアン用静電潜像担持体 10C）と、該静電潜像担持体 10 を一様に帯電させる前記帯電部材である帯電装置 160 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記静電潜像担持体を露光（図 7 中、L）し、該静電潜像担持体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光装置と、該静電潜像を各カラートナー（ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー、及びシアントナー）を用いて現像して各カラートナーによるトナー画像を形成する前記現像手段である現像装置 61 と、該トナー画像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帯電器 62 と、クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えている。そして、各画像形成手段 18 は、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動される中間転写体 50 上にそれぞれ、ブラック用静電潜像担持体 10K 上に形成されたブラック画像、イエロー用静電潜像担持体 10Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用静電潜像担持体 10M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用静電潜像担持体 10C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 50 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。 30 40 50

【 0 1 3 5 】

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 1 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 1 つから記録媒体を繰り出す。記録媒体は、分離ローラ 1 4 5 で 1 枚ずつ分離されて給紙路 1 4 6 に送り出され、搬送ローラ 1 4 7 で搬送されて複写装置本体 1 5 0 内の給紙路 1 4 8 に導かれ、レジストローラ 4 9 に突き当てて止められる。あるいは、給紙ローラ 1 4 2 を回転して手差しトレイ 5 4 上の記録媒体を繰り出し、分離ローラ 5 2 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 5 3 に入れ、同じくレジストローラ 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、記録媒体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 5 0 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転させ、中間転写体 5 0 と二次転写装置 2 2 との間に記録媒体を送出させ、二次転写装置 2 2 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該記録媒体上に転写（二次転写）する。そうすることにより、該記録媒体上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 5 0 上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置 1 7 によりクリーニングされる。

10

【 0 1 3 6 】

カラー画像が転写され形成された前記記録媒体は、二次転写装置 2 2 により搬送されて、定着装置 2 5 へと送られ、定着装置 2 5 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像（カラー転写像）が該記録媒体上に定着される。その後、該記録媒体は、切換爪 5 5 で切り換えて排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされる。あるいは、記録媒体は、切換爪 5 5 で切り換えて記録媒体反転装置 2 8 により反転されて再び転写位置へと導かれ、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされる。

20

【 0 1 3 7 】

（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、静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成することができる現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有する。

前記プロセスカートリッジは、前記画像形成装置本体に着脱可能である。

【 実施例 】

30

【 0 1 3 8 】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は、特に明示しない限り「質量部」及び「質量%」を表す。

【 0 1 3 9 】

< トナーの変形率 >

幅 8 mm のペレット成型器を用いて、トナー 0 . 2 g からなる錠剤を作製した。錠剤の厚みは $2 \pm 0 . 3$ mm であった。

このペレットを TMA（S I I 社製、S S 7 1 0 0）にセットして、15 分間調湿した後、力の範囲を - 1 0 ~ - 1 0 0 0 mN とし、力を掛ける速さを 2 0 mN / m i n とし、測定した。測定は、T h e r m o 社製の H A A K E C 2 5 P を用いて環境温度 4 0 、相対湿度 8 0 % となるように設定して行った。変形率は次の式により求めた。

40

$$\text{変形率} = \frac{- 1 0 0 \text{ g f } (9 8 0 \text{ mN }) \text{ における変形量 (mm) } \div \text{ペレットの厚み (mm) } \times 1 0 0$$

【 0 1 4 0 】

（製造例 1）

< 非晶性ポリエステル樹脂 B 1 の製造 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール、ジカルボン酸としてテレフタル酸ジメチルとアジピン酸ジメチル（モル比 8 5 / 1 5）を、OH / C O O H = 2 . 0 となるように仕込み、全モノマ

50

一量に対して300ppmのチタンテトライソプロポキシドと共にメタノールを流出させながら反応させ、最終的に230に昇温して樹脂酸価が5以下になるまで反応させた。その後、20~30mmHgの減圧下でMwが10000になるまで反応させて線状ポリエステル樹脂〔非晶性ポリエステル樹脂B1〕を得た。

この樹脂は、酸価(AV)0.3mgKOH/g、水酸基価(OHV)28.4mgKOH/g、Tg50.5であった。

【0141】

(製造例2)

<非晶性ポリエステル樹脂B2の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール、ジカルボン酸としてテレフタル酸ジメチルとコハク酸ジメチル(モル比85/15)を、OH/COOH=2.0となるように仕込み、全モノマー量に対して300ppmのチタンテトライソプロポキシドとともにメタノールを流出させながら反応させ、最終的に230に昇温して樹脂酸価が5以下になるまで反応させた。その後、20~30mmHgの減圧下でMwが10000になるまで反応させて線状ポリエステル樹脂〔非晶性ポリエステル樹脂B2〕を得た。

この樹脂は、酸価(AV)0.26mgKOH/g、水酸基価(OHV)24.1mgKOH/g、Tg64.4であった。

【0142】

(製造例3)

<非晶性ポリエステル樹脂B3の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール、ジカルボン酸としてテレフタル酸ジメチルとアジピン酸ジメチル(モル比82/18)を、OH/COOH=1.2となるように仕込み、全モノマー量に対して300ppmのチタンテトライソプロポキシドと共にメタノールを流出させながら反応させ、最終的に230に昇温して樹脂酸価が5以下になるまで反応させた。その後、20~30mmHgの減圧下で4時間反応させて、線状ポリエステル樹脂〔非晶性ポリエステル樹脂B3〕を得た。

この樹脂は、酸価(AV)0.40mgKOH/g、水酸基価(OHV)27.0mgKOH/g、Tg41.2であった。

【0143】

(製造例4)

<非晶性ポリエステル樹脂B4の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール、ジカルボン酸としてテレフタル酸ジメチルを、OH/COOH=1.2となるように仕込み、全モノマー量に対して300ppmのチタンテトライソプロポキシドと共にメタノールを流出させながら反応させ、最終的に230に昇温して樹脂酸価が5以下になるまで反応させた。その後、20~30mmHgの減圧下で4時間反応させて、線状ポリエステル樹脂〔非晶性ポリエステル樹脂B4〕を得た。

この樹脂は、酸価(AV)0.37mgKOH/g、水酸基価(OHV)25.3mgKOH/g、Tg72.0であった。

【0144】

(製造例5)

<結晶性樹脂A1の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、1,4-ブタンジオールとセバシン酸を、OH/COOH=1.1となるように仕込み、全モノマー量に対して300ppmのチタンテトライソプロポキシドとともに水を流出させながら反応させ、最終的に230に昇温して樹脂酸価が5mgKOH/g以下になるまで反応させた。その後、10mmHg以下の減圧下で6時間反応させ、結晶性ポリエステル樹脂〔結晶性樹脂A1〕を得た。

10

20

30

40

50

この樹脂は、酸価 (AV) 0.38 mg KOH / g、水酸基価 (OHV) 22.6 mg KOH / g、Tm 63.8 であった。

【0145】

(製造例6)

<結晶性樹脂A2の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、1,4-ブタンジオールとドデカン二酸を、OH / COOH = 1.1となるように仕込み、全モノマー量に対して300 ppmのチタンテトライソプロポキシドとともに水を流出させながら反応させ、最終的に230 に昇温して樹脂酸価が5 mg KOH / g以下になるまで反応させた。その後、10 mmHg以下の減圧下で4時間反応させ、結晶性ポリエステル樹脂 [結晶性樹脂A2]を得た。

10

この樹脂は、酸価 (AV) 6.1 mg KOH / g、水酸基価 (OHV) 25.9 mg KOH / g、Tm 72.1 であった。

【0146】

(製造例7)

<ブロック共重合体C1~C3及びC5の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、[非晶性ポリエステル樹脂B1] 1400 gと[結晶性樹脂A1] 600 gを仕込み、60、10 mmHgで2時間減圧乾燥した。窒素解圧後、モレキュラーシーブス4Aで脱水処理を行った酢酸エチル2000部を投入し、窒素気流下で均一になるまで溶解させた。次いで、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート140 gを系に投入し、目視により均一になるまで攪拌した。その後、触媒として2-エチルヘキサン酸スズを100 ppm投入し、80 まで昇温させ、リフラックス下で5時間反応させた。次いで、減圧下で酢酸エチルを留去し、[ブロック共重合体C1]を得た。

20

また、[非晶性ポリエステル樹脂B1]を[非晶性ポリエステル樹脂B2][非晶性ポリエステル樹脂B3]に変えた点以外は同様にして、[ブロック共重合体C2][ブロック共重合体C3]を得た。

また、[結晶性樹脂A1]を[結晶性樹脂A2]に変えた点以外は同様にして、[ブロック共重合体C5]を得た。

【0147】

(製造例8)

<ブロック共重合体C4の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、[非晶性ポリエステル樹脂B4] 1600 gと、[結晶性樹脂A1] 400 gを仕込み、60、10 mmHgで2時間減圧乾燥した。窒素解圧後、モレキュラーシーブス4Aで脱水処理を行った酢酸エチル2000部を投入し、窒素気流下で均一になるまで溶解させた。次いで、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート140 gを系に投入し、目視により均一になるまで攪拌した。その後、触媒として2-エチルヘキサン酸スズを100 ppm投入し、80 まで昇温させ、リフラックス下で5時間反応させた。次いで、減圧下で酢酸エチルを留去し、[ブロック共重合体C4]を得た。

40

【0148】

(製造例9)

<ブロック共重合体C6の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、[非晶性ポリエステル樹脂B1] 1600 gと、[結晶性樹脂A1] 400 gを仕込み、60、10 mmHgで2時間減圧乾燥した。窒素解圧後、モレキュラーシーブス4Aで脱水処理を行った酢酸エチル2000部を投入し、窒素気流下で均一になるまで溶解させた。次いで、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート140 gを系に投入し、目視により均一になるまで攪拌した。その後、触媒として2-エチルヘキサン酸スズを100 ppm投入し、80 まで昇温させ、リフラックス下で5時間反応させた。次いで、減圧下で酢酸

50

エチルを留去し、[ブロック共重合体 C 6]を得た。

【0149】

(製造例10)

<着色剤マスターバッチ P 1 ~ P 6 の製造>

[ブロック共重合体 C 1] 100部、シアン顔料(C. I. Pigment blue 15:3) 100部、及びイオン交換水30部をよく混合して、オープンロール型混練機(ニーデックス/三井鉱山社製)により混練した。混練温度は、90 から混練を始め、その後、50 まで徐々に冷却し、樹脂と顔料の比率(質量比)が1:1である[着色剤マスターバッチ P 1]を製造した。

[ブロック共重合体 C 1]を[ブロック共重合体 C 2] ~ [ブロック共重合体 C 6]に変えた点以外は同様にして[着色剤マスターバッチ P 2] ~ [着色剤マスターバッチ P 6]を製造した。

10

【0150】

(製造例11)

<ワックス分散液の製造>

冷却管、温度計及び攪拌機を装備した反応容器に、パラフィンワックス[HNP-9(融点75)、日本精蝋社製]20部、及び酢酸エチル80部を入れ、78 に加熱して充分溶解し、攪拌しながら1時間かけて30 まで冷却した。次いで、ウルトラビスコムル(アイメックス社製)により、送液速度1.0Kg/hr、ディスク周速度:10m/秒間、0.5mmジルコニアビーズ充填量80体積%、パス数6回の条件で湿式粉碎し、酢酸エチルを加えて固形分濃度を調整し、固形分濃度20%の[ワックス分散液]を製造した。

20

【0151】

(実施例1)

- トナー1の製造 -

温度計及び攪拌機を装備した容器に、[ブロック共重合体 C 1]94部、及び酢酸エチル81部を入れ、樹脂の融点以上まで加熱してよく溶解させ、[ワックス分散液]25部と[着色剤マスターバッチ P 1]12部を加え、50 でTK式ホモキサー(特殊機化社製)により、回転数10000rpmで攪拌して均一に溶解、分散させ、[油相1]を得た。なお、[油相1]の温度は容器内で50 に保つようにした。

30

次に、攪拌機及び温度計をセットした別の容器内に、イオン交換水75部、分散安定用の有機樹脂微粒子(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ナトリウム塩の共重合体)の25%分散液(三洋化成工業社製)3部、カルボキシメチルセルロースナトリウム1部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7、三洋化成工業社製)16部及び酢酸エチル5部を、40 で混合攪拌して水相溶液を作製した。

この水相溶液に、50 に保った[油相1]50部を加え、45 ~ 48 で、TKホモキサー(特殊機化社製)により、回転数12000rpmで1分間混合して、[乳化スラリー1]を得た。

40

【0152】

攪拌機及び温度計をセットした容器内に、[乳化スラリー1]を投入し、50 で2時間脱溶剤して、トナー母粒子の[スラリー1]を得た。

この[スラリー1]100部を減圧濾過した後、次の(1)~(4)の洗浄処理を行って、[濾過ケーキ1]を得た。

(1)濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモキサーで混合(回転数6000rpmで5分間)した後、濾過した。

(2)前記(1)の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモキサーで混合(回転数6000rpmで10分間)した後、減圧濾過した。

(3)前記(2)の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモキサーで混合(回転数6000rpmで5分間)した後、濾過した。

50

(4) 前記(3)の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数6000rpmで5分間)した後、濾過する操作を2回行った。

得られた[濾過ケーキ1]を循風乾燥機により45℃で48時間乾燥させた。その後、目開き75μmメッシュで篩い、[トナー母体粒子1]を作製した。

次に、[トナー母体粒子1]100部に疎水性シリカ(HDK-2000、ワッカー・ケミー社製)1.0部、酸化チタン(MT-150AI、テイカ社製)0.3部を、ヘンシェルミキサーにより混合して、[トナー1]を製造した。

【0153】

- キャリア1の製造 -

芯材には、Mnフェライト粒子(重量平均径:35μm)5000部を用いた。

被覆材には、トルエン300部、ブチルセロソルブ300部、アクリル樹脂溶液(組成比:メタクリル酸:メタクリル酸メチル:2-ヒドロキシエチルアクリレート=5:9:3、固形分50%トルエン溶液、Tg38℃)60部、N-テトラメトキシメチルベンゾグアナミン樹脂溶液(重合度1.5、固形分77%トルエン溶液)15部及びアルミナ粒子(平均一次粒子径0.30μm)15をスターラーで10分間分散して調製されたコート液を用いた。

上記芯材とコート液を、流動床内で回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置に投入し、該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で220℃、2時間の条件で焼成し、[キャリア1]を得た。

【0154】

- 現像剤1の製造 -

[キャリア1]100部に対し、[トナー1]7部を、容器が回転して攪拌される型式のターブラーミキサー[ウィリー・エ・バックオフエン(WAB)社製]を用いて、48rpmで5分間均一混合し、二成分現像剤である[現像剤1]を得た。

【0155】

- 評価 -

上記[トナー1]及び[現像剤1]について、以下のようにして、品質評価を行った。[現像剤1]については、図6に示すタンデム型画像形成装置100Cの現像ユニットに装填して画像形成を行い、評価した。結果を表1及び表2に示す。

なお、熱定着直後の再結晶化時に生じる画像搬送傷は、画像形成装置100Cにおいては、排出口ラ56や、反転装置28内に配置された搬送口ラを記録媒体が通過する際に発生する。

【0156】

< 熱特性: DSC測定 >

各トナーサンプル5mgをTAインスツルメンツ社製T-Zero簡易密閉パンに封入し、DSC(TAインスツルメンツ社製Q2000)を用いて測定した。

測定は、窒素気流下、1stヒートイングとして、10℃から150℃まで10℃/分間で昇温し、5分間保持した後、-50℃まで10℃/分間で冷却し5分間保持する。

次いで、2ndヒートイングとして、昇温速度10℃/分間で昇温して熱変化を測定し、「吸発熱量」と「温度」のグラフを描き、定法に従ってTg、冷結晶化、融点、結晶化温度などを求める。Tgは1stヒートイングのDSC曲線からミッドポイント法によって得た値を使用した。吸熱量については、吸熱ピークが幾つかあるものについては、全てのピークの熱量の合計を吸熱量とし、1stヒートイングのDSC曲線から得られた熱量をQ1とし、2ndヒートイングのDSC曲線から得られた熱量をQ2とした。

【0157】

< 粒度分布: (Dv)及び(Dv)/(Dn) >

トナーの体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)の比[(Dv)/(Dn)]を段落0070で説明したコールターカウンター法により測定した。測定装置には、コールター社製のコールターカウンターTA-IIを用いた。

10

20

30

40

50

【0158】

<<低温定着性(定着下限温度)>>

転写紙(リコービジネスエキスパート社製、複写印刷用紙<70>)上に、転写後のトナーの付着量が $0.85 \pm 0.10 \text{ mg/cm}^2$ の紙全面ベタ画像(画像サイズ $3 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$)を作像し、定着ベルトの温度を変化させて定着を行い、得られた定着画像表面を描画試験器AD-401(上島製作所製)を用いて、ルビー針(先端半径 $260 \sim 320 \mu\text{mR}$ 、先端角 60°)、荷重 50 g で描画し、繊維(ハニコット#440、ハニロン社製)で描画表面を強く5回擦り、画像の削れが殆ど無くなる定着ベルト温度を定着下限温度とした。また、ベタ画像は転写紙上において、通紙方向先端から 3.0 cm の位置に作成した。なお、定着装置のニップ部を通過する速度は 280 mm/sec である。

10

定着下限温度は、低い程、低温定着性に優れるが、次の基準で評価した。

〔評価基準〕

- : 105 以下
- : 105 を超え、115 以下
- : 115 を超え、130 以下
- x: 130 を超える。

【0159】

<<定着性(耐ホットオフセット性・定着幅)>>

転写紙(リコー社製、タイプ6200)上に、転写後のトナー付着量が $0.85 \pm 0.10 \text{ mg/cm}^2$ の紙全面ベタ画像(画像サイズ $3 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$)を作像し、定着ベルトの温度を変化させて定着を行い、ホットオフセットの有無を目視評価して、ホットオフセットが発生しない上限温度と定着下限温度との差を定着幅とした。また、ベタ画像は転写紙上において、通紙方向先端から 3.0 cm の位置に作成した。なお、定着装置のニップ部を通過する速度は 280 mm/sec である。

20

定着幅は、広い程、耐ホットオフセット性に優れ、約50 が従来のフルカラートナーの平均的な温度幅であるが、次の基準で評価した。

〔評価基準〕

- : 100 を超える。
- : 55 を超え、100 以下
- : 30 を超え、55 以下
- x: 30 以下

30

【0160】

<<耐熱保存性(針入度)>>

50 mL のガラス容器に各トナーを充填し、 50°C の恒温槽に24時間放置した。このトナーを 24°C に冷却し、針入度試験(JISK2235-1991)により針入度(mm)を測定し、下記の基準で評価した。針入度の値が大きいほど耐熱保存性が優れていることを示し、 5 mm 未満の場合には、使用上問題が発生する可能性が高い。なお、上記針入度とは貫入深さ(mm)のことである。

40

〔評価基準〕

- : 針入度 28 mm 以上
- : 針入度 25 mm 以上、 28 mm 未満
- : 針入度 15 mm 以上、 25 mm 未満
- : 針入度 5 mm 以上、 15 mm 未満
- x: 針入度 5 mm 未満

【0161】

<<高温高湿下での保存性>>

トナー 2.5 g をガラス容器に入れ、蓋を開けた状態で温度 40°C 湿度 70% の恒温槽

50

に3日間放置し、その後、24℃まで冷却し、蓋を閉めて150回タッピングし、更に、温度50℃の恒温槽に24時間放置した。このトナーを24℃に冷却し、針入度試験（JISK 2235-1991）により針入度（mm）を測定し、下記の基準で評価した。針入度の値が大きいほど耐熱保存性が優れていることを示し、5mm未満の場合には、使用上問題が発生する可能性が高い。なお、上記針入度とは貫入深さ（mm）のことである。

〔評価基準〕

- ：針入度5mm以上
- △：針入度3mm以上、5mm未満
- ×：針入度3mm未満

10

【0162】

（実施例2）

- トナー2、現像剤2の製造 -

実施例1における[ブロック共重合体C1]を[ブロック共重合体C2]に変え、[着色剤マスターバッチP1]を[着色剤マスターバッチP2]に変えた点以外は、実施例1と同様にして[トナー2]及び[現像剤2]を製造し、品質評価を行った。

結果を表1及び表2に示す。

【0163】

（実施例3）

- トナー3、現像剤3の製造 -

実施例1における[ブロック共重合体C1]を[ブロック共重合体C5]に変え、[着色剤マスターバッチP1]を[着色剤マスターバッチP5]に変えた点以外は、実施例1と同様にして[トナー3]及び[現像剤3]を製造し、品質評価を行った。

結果を表1及び表2に示す。

20

【0164】

（実施例4）

- トナー4、現像剤4の製造 -

実施例1における[ブロック共重合体C1]を[ブロック共重合体C6]に変え、[着色剤マスターバッチP1]を[着色剤マスターバッチP6]に変えた点以外は、実施例1と同様にして[トナー4]及び[現像剤4]を製造し、品質評価を行った。

結果を表1及び表2に示す。

30

【0165】

（比較例1）

- トナー7、現像剤7の製造 -

実施例1における[ブロック共重合体C1]を[ブロック共重合体C3]に変え、[着色剤マスターバッチP1]を[着色剤マスターバッチP3]に変えた点以外は、実施例1と同様にして[トナー7]及び[現像剤7]を製造し、品質評価を行った。

結果を表1及び表2に示す。

【0166】

（比較例2）

- トナー8、現像剤8の製造 -

実施例1における[ブロック共重合体C1]を[ブロック共重合体C4]に変え、[着色剤マスターバッチP1]を[着色剤マスターバッチP4]に変えた点以外は、実施例1と同様にして[トナー8]及び[現像剤8]を製造し、品質評価を行った。

結果を表1及び表2に示す。

40

【0167】

（実施例5）

- プレポリマー1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エチレンオキサイド2モル付加物712部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81

50

部、テレフタル酸 285 部、無水トリメリット酸 22 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下、230 で 8 時間反応させた後、10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応させて、[中間体ポリエステル 1] を得た。この [中間体ポリエステル 1] の Tg は 57 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に [中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、及び酢酸エチル 500 部を入れ、100 で 5 時間反応させて、[プレポリマー 1] を得た。

- トナー 5、現像剤 5 の製造 -

温度計及び攪拌機を装備した容器に、[ブロック共重合体 C 1] 79 部、[結晶性樹脂 A 1] 5 部、及び酢酸エチル 61 部を入れ、樹脂の融点以上まで加熱してよく溶解させ、[ワックス分散液] 25 部と [着色剤マスターバッチ P 1] 12 部を加えて、50 で TK 式ホモキサ（特殊機化社製）により、回転数 10000 rpm で攪拌し均一に溶解させた。これに [プレポリマー 1] を 10 部分散させて [油相 5] を得た。この [油相 5] の温度は容器内で 50 に保つようにした。

10

実施例 1 における [油相 1] を [油相 5] に変えた点以外は、実施例 1 と同様にして、[トナー 5] 及び [現像剤 5] を製造し品質評価を行った。

結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0168】

(実施例 6)

20

- プレポリマー 2 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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、イソフタル酸、アジピン酸及び無水トリメリット酸を、OH/COOH = 1.5 となるように仕込んだ。ジカルボン酸成分は、イソフタル酸：アジピン酸 = 40 : 60 (モル比) とし、無水トリメリット酸が全モノマー量の 1 モル% となるように、チタンテトライソプロポキシド (全モノマー量に対して 1000 ppm) とともに投入した。その後、4 時間程度で 200 まで昇温し、次いで、2 時間かけて 230 に昇温し、流出水がなくなるまで反応させた。その後、更に、10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応させて、[中間体ポリエステル 2] を得た。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に [中間体ポリエステル 2] とイソホロンジイソシアネート (IPDI) をモル比 (IPDI のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 2.0 で投入し、酢酸エチルで 50% 酢酸エチル溶液となるように希釈した後、100 で 5 時間反応させて、[プレポリマー 2] を得た。

30

- トナー 6、現像剤 6 の製造 -

実施例 5 における [プレポリマー 1] を [プレポリマー 2] に変えた点以外は実施例 5 と同様にして [トナー 6] 及び [現像剤 6] を製造し品質評価を行った。

結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0169】

【表 1】

		変形率 (%)	トナーの熱特性					粒度分布		第一の位相差像の分散径 (nm)
			Tg (°C)	Tm (°C)	Q1 (J/g)	Q2 (J/g)	Q2/Q1	Dv (μm)	Dv/Dn	
実施例1	トナー1	3.5	48	56	38	10	0.26	5.3	1.15	50
実施例2	トナー2	1.5	52	58	32	10	0.31	5.2	1.15	50
実施例3	トナー3	1.0	47	67	44	27	0.61	5.4	1.15	60
実施例4	トナー4	4.3	48	56	20	10	0.50	5.4	1.15	30
実施例5	トナー5	1.0	49	56	34	11	0.32	5.2	1.15	50
実施例6	トナー6	2.8	41	56	34	10	0.29	5.3	1.14	50
比較例1	トナー7	6.2	38	56	21	11	0.52	5.2	1.15	50
比較例2	トナー8	2.3	56	60	28	10	0.36	5.3	1.14	50

【 0 1 7 0 】

【表 2】

	評価トナー／現像剤		品質評価結果			
			低温定着性	定着幅	耐熱保存性	高温高湿下での保存性
実施例1	トナー1	現像剤1	◎	○	◎	○
実施例2	トナー2	現像剤2	◎	○	◎◎	◎
実施例3	トナー3	現像剤3	○	○	◎◎	◎
実施例4	トナー4	現像剤4	◎	○	○	○
実施例5	トナー5	現像剤5	○	◎	◎◎	◎
実施例6	トナー6	現像剤6	◎	◎	◎	◎
比較例1	トナー7	現像剤7	◎	○	○	×
比較例2	トナー8	現像剤8	×	○	◎◎	◎

【符号の説明】

【 0 1 7 1 】

- 1 0 静電潜像担持体 (感光体ドラム)
- 1 0 K ブラック用静電潜像担持体
- 1 0 Y イエロー用静電潜像担持体
- 1 0 M マゼンタ用静電潜像担持体
- 1 0 C シアン用静電潜像担持体
- 1 4 支持ローラ
- 1 5 支持ローラ
- 1 6 支持ローラ
- 1 7 中間転写クリーニング装置
- 1 8 画像形成手段
- 2 0 帯電ローラ
- 2 1 露光装置
- 2 2 二次転写装置
- 2 3 ローラ

10

20

30

40

50

2 4	二次転写ベルト	
2 5	定着装置	
2 6	定着ベルト	
2 7	加圧ベルト	
2 8	記録媒体反転装置	
3 0	露光装置	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第1走行体	
3 4	第2走行体	
3 5	結像レンズ	10
3 6	読取りセンサ	
4 0	現像装置	
4 1	現像ベルト	
4 2 K	現像剤収容部	
4 2 Y	現像剤収容部	
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	20
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	30
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	
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
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	40
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	
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	画像形成装置	
1 0 0 B	画像形成装置	50

- 1 0 0 C 画像形成装置
- 1 1 0 プロセカートリッジ
- 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
- 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)
- L 露光

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0172】

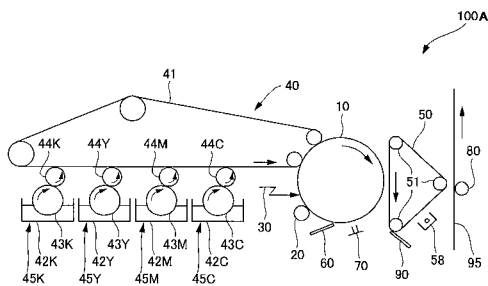
【特許文献1】特許第4569546号公報

【特許文献2】特許第4218303号公報

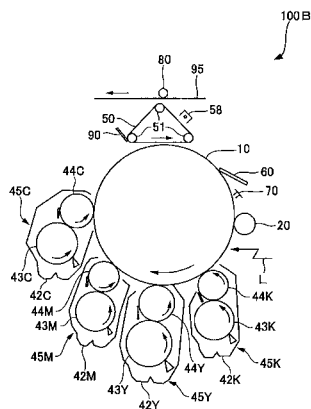
【特許文献3】特開2012-27212号公報

20

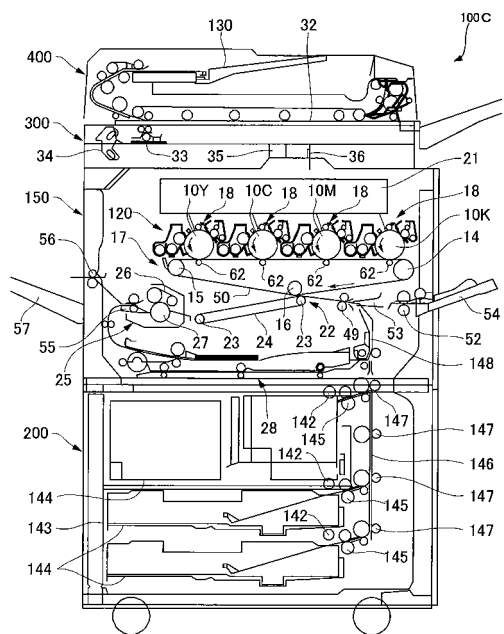
【図4】



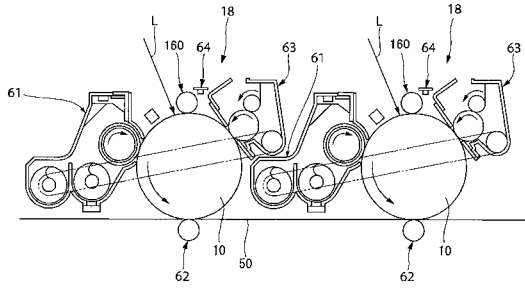
【図5】



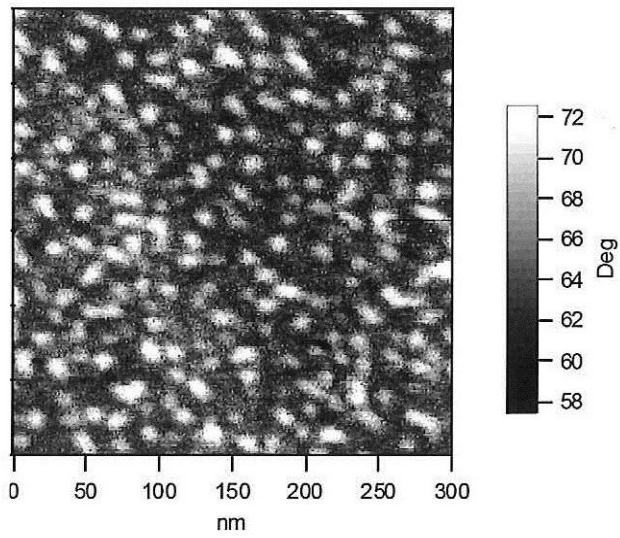
【図6】



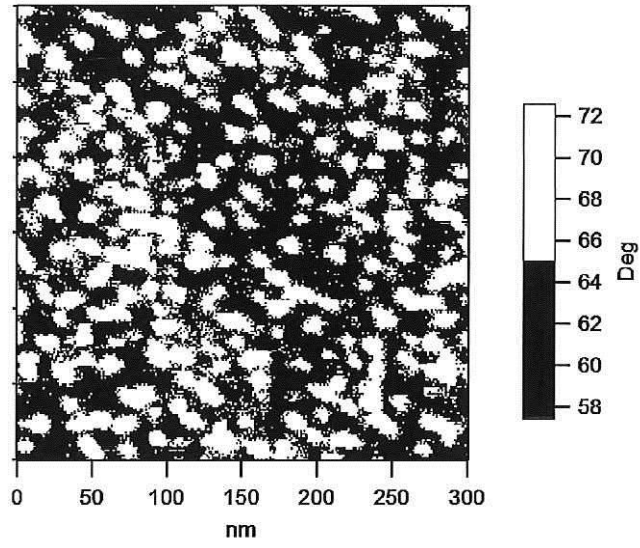
【 図 7 】



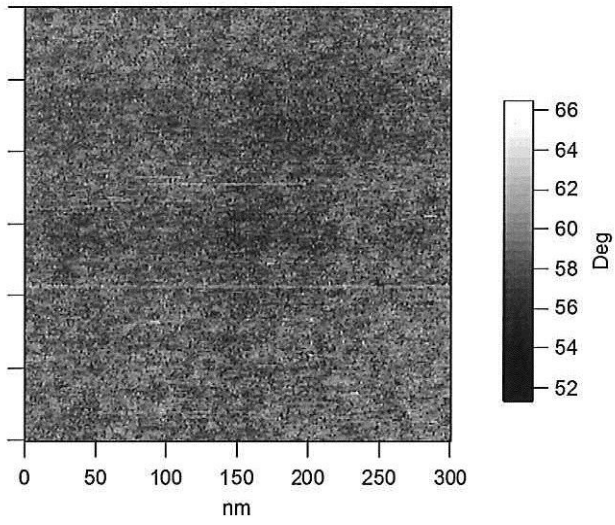
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 宮越 亮

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 関口 聖之

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) 2H500 AA01 BA10 CA06 CA14 CA26 EA11A EA39B EA44B EA61B EA65A

4J029 AA03 AB07 AE18 BA08 CA04 CA06 CB06A JB131 JF321