

(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2007-199655
(P2007-199655A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 368	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 384	2H134
G03G 21/10 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 374	
審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-166327 (P2006-166327)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成18年6月15日 (2006.6.15)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31) 優先権主張番号	特願2005-379321 (P2005-379321)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
(32) 優先日	平成17年12月28日 (2005.12.28)	(74) 代理人	100119437 弁理士 吉村 康男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	斉藤 彰法 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	江本 茂 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】 静電荷像現像用トナー及び現像剤、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 微小ドット再現性、低温定着性・クリーニング性に優れた高品位な画質を得ることができトナー、現像剤、該トナーの製造方法、画像形成装置及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 結着樹脂成分、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、層間のイオンを有機物イオンで変性した層状無機鉱物を含むトナー原料を、有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料の有機溶媒溶解液または分散液の25におけるCasson降伏値が1~100Paであり、前記プレポリマーと反応性化合物を該水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比D_v/D_nが1.00~1.30、形状係数SF-1が140~200であ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】

少なくとも結着樹脂成分、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、少なくとも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むトナー原料を有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料の有機溶媒溶解液または分散液の 25 における Casson 降伏値が、1 ~ 100 Pa であり、該溶解液又は分散液を水系媒体中に分散しつつ及び / 又は分散した後、前記プレポリマーと反応性化合物を該水系媒体中で架橋反応及び / 又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v / D_n が 1.00 ~ 1.30 であり、該トナーの形状係数 $SF - 1$ が 140 ~ 200 であることを特徴とするトナー。

10

【請求項 2】

前記少なくとも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が、有機変性クレイであることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

外添剤として疎水性無機微粒子又は有機微粒子が添加され、少なくともその一種が疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子であり、該疎水性無機微粒子の添加量は、前記トナー原料中の前記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の含有量に対して 10% ~ 150% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

20

【請求項 4】

前記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は、前記トナー原料有機溶媒液中に溶解又は分散される前記トナー原料中での含有量が、0.05 ~ 10% であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記外添剤の平均粒子径が 0.005 μm ~ 1 μm であ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静電荷像現像用トナー。

30

【請求項 6】

前記トナーのトナー粒子の体積平均粒径が 3 ~ 7 μm 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静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

前記トナーのトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v / D_n が、1.20 以下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静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

前記トナーのトナー粒子の形状係数 $SF - 1$ が 150 ~ 180 であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

40

【請求項 9】

前記トナーのトナー粒子の形状が紡錘形であ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】

前記トナー中の 2 μm 以下のトナー粒子が 1 ~ 10 個数% であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】

前記結着樹脂成分がポリエステル樹脂を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】

50

結着樹脂中でのポリエステル樹脂の含有量が50～100重量%であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】

前記ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする請求項11又は12に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】

前記ポリエステル樹脂は、酸性基含有ポリエステル樹脂であり、該酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】

前記酸性基含有ポリエステル樹脂のガラス転移点が35～65であることを特徴とする請求項14に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】

前記反応性化合物が、活性水素基含有化合物であり、前記プレポリマー(Pe1)が、活性水素基と反応可能な部位を有する重合体であり、該活性水素基と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量が3,000～20,000であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】

前記トナーの酸価が0.5～40.0(KOHmg/g)であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】

前記トナーのガラス転移点が40～70であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】

請求項1乃至18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二成分系現像剤。

【請求項20】

少なくとも結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー(Pe1)、該プレポリマー(Pe1)と伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、少なくとも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むトナー原料を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、25におけるCasson降伏値が1～100Paであるトナー原料有機溶媒液を形成し、前記トナー原料有機溶媒液を水系媒体中に分散しつつ及び/又は分散した後、前記プレポリマー(Pe1)と反応性化合物を該水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液を邪魔板や突起物のない攪拌槽で攪拌した後、該分散液から溶媒を10～50で除去することにより、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比Dv/Dnが1.00～1.30であり、形状係数SF-1が140～200であるトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項21】

前記少なくとも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が、有機変性クレイであることを特徴とする請求項20に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項22】

外添剤として疎水性無機微粒子又は有機微粒子を添加する工程を含み、少なくとも該外添剤の一種が疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子であり、該疎水性無機微粒子の添加量は、前記トナー原料中の前記少なくとも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の含有量に対して10%～150%であることを特徴とする請求項20又は21に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項23】

10

20

30

40

50

トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー又は請求項 19 に記載の現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 24】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像し可視像を形成する現像手段と、前記静電潜像担持体上に形成された可視像を記録媒体上に転写する転写手段と、を少なくとも有して構成される画像形成装置であって、前記現像手段が請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー又は請求項 19 に記載の現像剤を使用するものであることを特徴とする画像形成装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンタ及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、市場からの高画質化の強い要求から、それに適した電子写真装置、それに使用するトナー現像剤の開発に拍車がかかっている。

20

【0003】

高画質化に対応したトナーとしては、粒径の揃ったトナーであることが必須である。トナーの粒径が揃い粒径分布がシャープになると、個々のトナー粒子の現像の際の挙動が揃って、微小ドット再現性が著しく向上するからである。

【0004】

しかしながら、従来より、小粒径で粒子径の揃ったトナーではクリーニング性に関しては困難を生じる。特にブレードクリーニングでは均一かつ小粒径なトナーを安定的にクリーニングすることは無理である。

30

【0005】

そのような状況下、トナーの工夫によってクリーニング性を改善する方法が様々なかたちで提案されている。

【0006】

その方法の一つとして、トナーを球形から異形に変えて対応する方法がある。トナー形状を異形化することによって、トナーの粉体流動性を低下させ、ブレードクリーニングによってせき止めやすくするものである。ただし、トナーの異形の度合を大きくすぎると、現像の際などにトナーの挙動が不安定となり微小ドット再現性が悪化することになる。

【0007】

上記のようにトナーを異形化することで、確かにクリーニングに対するトナーの信頼性は向上するが、一方で定着の面で不具合が生じるようになった。すなわち、トナーの形状を異形化すると、定着前の転写材上のトナー層における、トナーの充填密度が小さくなり、定着の際にトナー層中での熱伝導度が遅くなり、低温定着性が悪化してしまう。特に、定着の際の圧が従来に比べ小さい場合は、更に熱伝導度が悪くなり低温定着が阻害されてしまうことになる。

40

【0008】

特許文献 1 (特開平 11 - 133665 号公報) においては、Wadell 实用球形度が 0.90 ~ 1.00 のポリエステルからなるトナーを提案しているが、実質的に球形であるために、前述したトナーのクリーニング性の課題は解決されていない。

【0009】

50

重合トナー工法には、懸濁重合の他、異型化が比較的容易な乳化重合法や溶解懸濁法などもある。

【0010】

乳化重合法においては、スチレンモノマーの完全除去や乳化剤、分散剤の除去はむずかしく、昨今特に環境問題がクローズアップされるに至っては、ますますトナーに対する課題は大きくなってきている。また、トナー粒子の形状においても、凹凸状にすることにより流動化剤として添加したシリカのトナー粒子表面の凹部での付着が弱いことや、使用中の凹部へのシリカ移動が原因となって、トナーによる感光体汚染の問題や定着ローラへのトナー付着問題が発生しやすくなる。

【0011】

また、溶解懸濁法においては、低温定着が可能なポリエステル樹脂を使用できるメリットはあるが、オイルレス定着を達成するため、離型幅を広げるための高分子の分子量制御と生産の中で樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため、液粘度が上がり生産性上の問題が発生しやすくなる。そして、それらの問題はまだ解消されていない。

【0012】

特に溶解懸濁法においては、特許文献2（特開平9-15903号公報）の中で、トナー粒子の表面形状について球形且つ凹凸形状にすることによりクリーニングの改善を図っているが、規則性のない不定形トナーであるため帯電安定性に向け、さらに基本的な耐久品質や離型性確保するための高分子量設計ができておらず満足すべき品質のトナーは得られていない。

【0013】

特許文献3の特開平11-149180号公報、特許文献4の特開2000-292981号公報においては、イソシアネート基含有プレポリマーを伸長反応および/または架橋反応させたトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、プレポリマーの水系媒体中でのアミン類による伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーおよびその製法が提案されているが、これらトナーにおいては、転写性とクリーニング性の両立が図れない。

【0014】

特許文献5の特開2003-91100号公報には、O/W型乳化分散液の油滴中に含まれるポリエステル系結着樹脂前駆体（例えばイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）と、アミンのようなウレタン反応性化合物と間の伸長/架橋反応による生成結着樹脂成分を含むトナーの該O/W型乳化液中での造粒過程で、抑制された量の（非過剰量）の帯電制御剤をトナー粒子表面に固定化することによって、小径かつ球状のポリエステルトナーの画像解像度、階調性、低温定着性と耐ホットオフセット性体、色調及び透過像鮮明度を犠牲にすることなく、高転写効率、低転写残トナー量が達成されるトナーが開示されている。

【0015】

また、特許文献6の特開2003-98770号公報には、O/W型乳化分散液の油滴中に含まれるポリエステル系結着樹脂前駆体（例えばイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）と、アミンのようなウレタン反応性化合物と間の伸長/架橋反応による生成結着樹脂成分を含む結果、トナー粒子が急激な印加圧に 응답した変形を生じ難く原球形を保持できるトナー粒子のトナーを製造でき、したがって、これを用いたトナー像の中間転写時及び二次転写時に、ニップ圧を瞬時に印加し除く迅速転写（小型軽量の高速転写手段）で、高転写効率、低転写残トナー量が達成される技術が開示されている。

しかしながら、これら特許文献5、6記載の技術は、主に、トナー像の良好な転写を志向したものであって、高画質画像形成能、帯電安定性、粉体流動性に加えて、環境安定性、低温定着性、クリーニング性の両立（併立）を主目的とするものではない。

【0016】

一般的には、有機変性クレイを用いた場合、帯電の安定性が劣り、特に環境面での変動

10

20

30

40

50

が大きくなってしまいうため、環境変動による画像濃度変動が発生し易いという難点がある。これに対して、特許文献7（特願2005-379321号明細書）記載の技術は、有機変性クレイを用いつつ、良好なクリーニング性を有し、基本的な耐久品質や離型性確保ができるトナーを志向したものである。

【0017】

【特許文献1】特開平11-133665号公報

【特許文献2】特開平9-15903号公報

【特許文献3】特開平11-149180号公報

【特許文献4】特開2000-292981号公報

【特許文献5】特開2003-91100号公報

【特許文献6】特開2003-98770号公報

【特許文献7】特願2005-379321号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の課題は以下の通りである。

(1) 微小ドット再現性に優れた高品位な画質を得ることができるトナー及び画像形成装置を提供する。

(2) 特にクリーニングにおいて高い信頼性が得られるトナー及び画像形成装置を提供する。

(3) 低温定着性に優れたトナー及び画像形成装置を提供する。

(4) (1)～(3)の課題を同等に達成できるトナー及び画像形成装置を提供する。

(5) 転写効率に優れ、且つ転写残トナーが少なく高品位な画像が得られる乾式トナー及び画像形成装置を提供する。

(6) 電安定性と低温定着性を両立させたオイルレス乾式トナーを提供する。

(7) 消費電力が少なく且つ、カラー画像に必要な高転写性とOHP透過性を高い次元で両立させる新規なトナーを提供する。

(8) 過酷な環境下でも安定した現像性、転写性を有し、画像濃度変動が少ない乾式トナー及び画像形成装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、前述した課題を解決すべく、鋭意検討を重ね、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示すトナー及び画像形成するための方法及び装置が提供される。

(1) 「少なくとも結着樹脂成分、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、少なくとも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むトナー原料を有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料の有機溶媒溶解液または分散液の25におけるCasson降伏値が、1～100Paであり、該溶解液又は分散液を水系媒体中に分散しつつ及び/又は分散した後、前記プレポリマーと反応性化合物を該水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、該トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比D_v/D_nが1.00～1.30であり、該トナーの形状係数SF-1が140～200であることを特徴とするトナー」、

(2) 「前記少なくとも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が、有機変性クレイであることを特徴とする前記第(1)項に記載のトナー」、

(3) 「外添剤として疎水性無機微粒子又は有機微粒子が添加され、少なくともその一種が疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子であり、該疎水性無機微粒子の

10

20

30

40

50

添加量は、前記トナー原料中の前記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の含有量に対して10%～150%であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

(4)「前記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は、前記トナー原料有機溶媒液中に溶解又は分散される前記トナー原料中での含有量が、0.05～10%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(5)「前記外添剤の平均粒子径が0.005 μ m～1 μ mであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(6)「前記トナーのトナー粒子の体積平均粒径が3～7 μ mであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(7)「前記トナーのトナー粒子の体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比D_v/D_nが、1.20以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(8)「前記トナーのトナー粒子の形状係数SF-1が150～180であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載のトナー」、

(9)「前記トナーのトナー粒子の形状が紡錘形であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載のトナー」、

(10)「前記トナー中の2 μ m以下のトナー粒子が1～10個数%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載のトナー」、

(11)「前記結着樹脂成分がポリエステル樹脂を含むものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(12)「結着樹脂中でのポリエステル樹脂の含有量が50～100重量%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(13)「前記ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする前記第(11)項又は第(12)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

(14)「前記ポリエステル樹脂は、酸性基含有ポリエステル樹脂であり、該酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)であることを特徴とする前記第(11)項乃至第(13)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(15)「前記酸性基含有ポリエステル樹脂のガラス転移点が35～65 であることを特徴とする前記第(14)項に記載の静電荷像現像用トナー」、

(16)「前記反応性化合物が、活性水素基含有化合物であり、前記プレポリマー(Pe1)が、活性水素基と反応可能な部位を有する重合体であり、該活性水素基と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量が3,000～20,000であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(15)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(17)「前記トナーの酸価が0.5～40.0(KOHmg/g)であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(16)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(18)「前記トナーのガラス転移点が40～70 であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(17)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー」、

(19)「前記第(1)項乃至第(18)項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二成分系現像剤」、

(20)「少なくとも結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー(Pe1)、該プレポリマー(Pe1)と伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、少なくとも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むトナー原料を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、25 におけるCasson降伏値が1～100Paであるトナー原料有機溶媒液を形成し、前記トナー原料有機溶媒液を水系媒体中に分散しつつ及び/又は分散した後、前記プレポリマー(Pe1)と反応性化合物を該水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液

10

20

30

40

50

を邪魔板や突起物のない攪拌槽で攪拌した後、該分散液から溶媒を10～50で除去することにより、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比D_v/D_nが1.00～1.30であり、形状係数SF-1が140～200であるトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法」、

(21)「前記少なくとも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が、有機変性クレイであることを特徴とする前記第(20)項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法」、

(22)「外添剤として疎水性無機微粒子又は有機微粒子を添加する工程を含み、少なくとも該外添剤の一種が疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子であり、該疎水性無機微粒子の添加量は、前記トナー原料中の前記少なくとも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の含有量に対して10%～150%であることを特徴とする前記第(20)項又は第(21)項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法」、

(23)「トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、前記第(1)項乃至第(18)項のいずれかに記載のトナー又は前記第(19)項に記載の現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法」、

(24)「静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像し可視像を形成する現像手段と、前記静電潜像担持体上に形成された可視像を記録媒体上に転写する転写手段と、を少なくとも有して構成される画像形成装置であって、前記現像手段が前記第(1)項乃至第(18)項のいずれかに記載のトナー又は前記第(19)項に記載の現像剤を使用するものであることを特徴とする画像形成装置」。

【発明の効果】

【0020】

本発明の乾式トナーは、低温定着性に優れ、ブレードクリーニングを使用する装置において転写残トナーが少なく、高画質で高い解像度の画像を与えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

<トナー>

以下、本発明のトナー、現像剤、トナー製造方法、画像形成装置及び画像形成方法について、詳細に説明する。まず、本発明のトナーについて詳細に説明する。

(体積平均粒径)

本発明のトナーにおいて、そのトナー粒子の体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)は、1.00～1.30であり、このことが高解像度、高画質のトナーを得ることを可能とする。更に、二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支(現像による消費と、消費分の逐次補充)が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動を少なくすると(対照的に粉碎トナーの場合は、風選過程で不可避免的に混在する粗大粒径のトナー粒子の方がより高消費率の結果、超微細トナー粒子含有率が上昇、等の理由で、長期のランの間に顕著な組成変動が生じる)ともに、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性を可能とする。D_v/D_nが1.30を超えてしまうと、個々のトナー粒子の粒径のバラツキが大きく、現像の際などでトナーの挙動にバラツキが発生し、微小ドットの再現性を損なってしまうことになり、高品位な画像は得られなくなる。さらに好ましくは、D_v/D_nは1.00～1.20の範囲であり、より良好な画像が得られる。

【0022】

本発明のトナーにおいて、その体積平均粒径(D_v)は3.0～7.0μmであることが好ましい。一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利

10

20

30

40

50

である。また、前記の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は、微粉の含有率が大きく関係し、特に $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が10%を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。逆に、トナーの粒子径が前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.30よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

10

【0023】

(トナー形状係数SF-1)

前述したように、小粒径で粒子径の揃ったトナーではクリーニング性に関しては困難を生じるため、トナーの形状係数SF-1の範囲は140~200であることが好ましい。

まず、トナー形状と転写性の関係について述べる。多色現像で転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。更に通常の不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び/又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して転写効率が悪化しやすい。フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

20

【0024】

ブレードクリーニングと転写効率のバランスの観点から、トナーの形状係数SF-1は140~200、好ましくは150~180でクリーニング性と転写性の両立が計られる。クリーニングと転写性はブレードの材質やブレードの当て方にも大きく関係し、また、転写もプロセス条件で異なるので前記したSF-1の範囲の中でプロセスに応じた設計が可能となる。しかしSF-1が140より低下するとブレードではクリーニングが困難になる。またSF-1が200を超えると、前述した転写性の悪化が見られる。この現象は、トナー形状が異形化し、転写の際のトナーの移動(感光体表面~転写紙、感光体表面~中間転写ベルト、第一の中間転写ベルト~第二の中間転写ベルト、等)がスムーズでなくなり、更にトナー粒子間でその挙動にバラツキを生じるためでもあり、均一かつ高い転写効率が得られなくなる。その他、帯電の不安定や粒子のもろさが発現しはじめる。さらに現像剤中での微粉化現象となり現像剤の耐久性低下の要因となってくる。

30

【0025】

(形状)

トナー粒子の形状は、形状係数SF-1が140~200の範囲内で、紡錘形であることが好ましい。紡錘形は、表面の大きな凸凹が少ないために、球形に次いで転写性に優れている。転写性とトレードオフの関係にあるクリーニング性に関して良好であり、非常にバランスの取れた形状であると言える。

40

【0026】

(トナー工法)

粉碎トナーの場合、不定形(特定の整った形状でなく、丸みもない形状)で、かつトナーの形状係数SF-1が140を超えているが、一般にトナーの粒度分布がブロードであるため、 Dv/Dn を1.30以下にするには効率が悪い工法である。重合法でトナーを得る場合には、たとえば懸濁重合、乳化重合ではまたポリエステル系のトナー化は難しく更なる低温定着の要請に対しては対応できない。

【0027】

50

特開平11-149180号公報、2000-292981号公報でイソシアネート基含有プレポリマーを伸長反応および/または架橋反応させたトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該プレポリマー(A)の水系媒体中でのアミン類(B)による伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーおよびその製法が提案されているが、本発明のトナー形状が得られていないために、転写性とクリーニング性の両立が図れていない。

【0028】

そこで本発明では、O/W型エマルションの油相に、結着剤樹脂成分と共に含まれるプレポリマー(Pe1)とアミン類(B)のような反応性化合物との反応を用いるトナーの製法においてその反応後のトナー液から溶剤を蒸発させる工程条件等を制御することにより、紡錘状であり表面は凹凸の少ないトナーを得ることが可能になった。具体的には、紡錘形状でかつ、その形状係数SF-1が140~200で、そのSF-2が100~130の範囲内のトナーを容易に得ることができ、かつ外添剤として疎水性無機微粒子又は有機微粒子が添加され、少なくともその一種が酸化チタン微粒子もしくはアルミナ微粒子であり、この疎水性無機微粒子が、前記油相(所定のトナー原料を有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料有機溶媒液の相)中のトナー原料(固形分)に添加される、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の添加量に対して10%~150%添加されることにより環境変動時の画像濃度変化を大きく抑えることが可能となった。従来より行なわれている懸濁重合、乳化重合では、本発明の場合とは脱溶剤工程が異なり、形状制御が難しい。

【0029】

以下、本発明のトナーの性状に関する測定方法を示す。

(トナー形状の測定方法)

本発明に用いられる円形度である形状係数SF-1、SF-2は、日立製作所製FE-SEM(S-4200)により測定して得られたトナー粒子のSEM像を300個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介してニレコ社製画像解析装置(Luzex AP)に導入し解析を行ない、下式より算出し得られた値をSF-1、SF-2と定義した。SF-1、SF-2の値は上記Luzexにより求めた値が好ましいが、同様の解析結果が得られるのであれば特に上記FE-SEM装置、画像解析装置に限定されない。この場合、トナー粒子相互の密着、重なりを防ぎ、個々独立したトナー粒子像を得るため、トナーは、それに適した不溶性液体媒体(例えば水)中に希釈状態で、よく分散させることが必要である。

【0030】

$$SF-1 = (L^2 / A) \times (/ 4) \times 100$$

$$SF-2 = (P^2 / A) \times (1 / 4) \times 100$$

(ここで、Lはトナーの絶対最大長、Aはトナーの投影面積、Pはトナーの最大周長を表わす。)

【0031】

真球であればSF-1、SF-2のいずれも100となり、100より値が大きくなるにつれて球形から不定形になる。また特にSF-1はトナー全体の形状(楕円や球等)を表わし、SF-2は表面の凹凸程度を示す形状係数である。

【0032】

(トナー粒径)

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター法による。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、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(いずれもコールター社製)が挙げられる。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用いて、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科技研)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)接続し測定した。

【0033】

以下にその測定方法について述べる。

10

20

30

40

50

まず、電解水溶液 100 ~ 150 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 ~ 5 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% NaCl 水溶液を調製したもので、例えば ISOTON-11（コルター社製）が使用できる。

【0034】

ここで、更に測定試料を 2 ~ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 100 μm 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。

【0035】

チャンネルとしては、2.00 ~ 2.52 μm 未満；2.52 ~ 3.17 μm 未満；3.17 ~ 4.00 μm 未満；4.00 ~ 5.04 μm 未満；5.04 ~ 6.35 μm 未満；6.35 ~ 8.00 μm 未満；8.00 ~ 10.08 μm 未満；10.08 ~ 12.70 μm 未満；12.70 ~ 16.00 μm 未満；16.00 ~ 20.20 μm 未満；20.20 ~ 25.40 μm 未満；25.40 ~ 32.00 μm 未満；32.00 ~ 40.30 μm 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00 μm 以上乃至 40.30 μm 未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（ D_v ）及び個数分布から求めた個数平均粒径（ D_n ）とその比 D_v / D_n を求めた。

【0036】

（2 μm 以下粒径）

本発明のトナーの 2 μm 以下粒子率及び円形度はフロー式粒子像分析装置 FPIA-2000（東亜医用電子株式会社製）により計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 100 ~ 150 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 ~ 0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1 ~ 0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000 ~ 1 万個 / μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0037】

本発明のさらなる検討によれば、耐熱保存性を維持しつつ、より低温定着性を効果的に発揮し、プレポリマー（Pe1）の変性後（延長/架橋後）の全バインダーの耐オフセット性を付与するには、結着樹脂（プレポリマー（Pe1）及び反応性化合物以外の前記トナー原料成分）に含まれる酸性基含有ポリエステル樹脂の THF 可溶分の重量平均分子量が 1,000 ~ 30,000 であることが好ましい。これは、1,000 未満ではオリゴマー成分が増加するため耐熱保存性が悪化し、30,000 を超えると立体障害によりプレポリマー（Pe1）の変性（伸長/架橋）が不十分となり耐オフセット性が悪化するためである。

【0038】

本発明による分子量は GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により次のように測定される。

【0039】

40 のヒートチャンパー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒として THF を毎分 1 ml の流速で流し、試料濃度として 0.05 ~ 0.6 重量% に調製した樹脂の THF 試料溶液を 50 ~ 200 μl 注入して測定する。

【0040】

試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いる

10

20

30

40

50

のが適当である。また、検出器には R I (屈折率) 検出器を用いる。

【 0 0 4 1 】

また、該酸性基含有ポリエステル樹脂の酸価を 1 . 0 ~ 5 0 . 0 (K O H m g / g) にすることにより、塩基化合物添加による粒経コントロール、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、帯電安定性などのトナー特性をより高品位にすることが可能である。

【 0 0 4 2 】

つまり、酸価が 5 0 . 0 (K O H m g / g) を超えると変性ポリエステル (プレポリマー (P e 1)) の伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、1 . 0 (K O H m g / g) 未満では、製造時の塩基化合物による分散安定効果が得られず、また変性ポリエステルプレポリマー (P e 1) の伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。

10

【 0 0 4 3 】

本発明のポリエステル樹脂の酸価の測定方法は、J I S K 0 0 7 0 に準拠した方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又は T H F 等の溶媒を用いる。

【 0 0 4 4 】

酸価は具体的に次のような手順で決定される。

測定装置：電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator (メトラー・トレド社製)

使用電極：D G 1 1 3 - S C (メトラー・トレド社製)

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン 1 2 0 m l とエタノール 3 0 m l の混合溶媒を使用する。

測定温度：2 3

20

【 0 0 4 5 】

測定条件は以下のとおりである。

攪拌

速度 [%] 25

時間 [s] 15

EQP 滴定

滴定剤 / センサ

滴定剤 CH3ONa

濃度 [mol/L] 0.1

センサ DG115

計測単位 mV

単位容量の予備標定

単位容量 [mL] 1.0

待時間 [s] 0

滴定剤追加 ダイナミック

dE(set) [mV] 8.0

dV(min) [mL] 0.03

dV(max) [mL] 0.5

40

測定モード 平衡制御モード

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t(min) [s] 2.0

t(max) [s] 20.0

識別

閾値 100.0

最勾配ジャンプのみ No

範囲 No

傾向 None

50

限界

最大容量 [mL]	10.0
電位	No
勾配	No
後続複数EQP	Yes
n =	1
併合滴定条件	No

評価

評価法	Standard
ポテンシャル 1	No
ポテンシャル 2	No
再評価の中止	No

10

【0046】

(酸価の測定方法)

JIS K0070 - 1992 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行なう。

試料としてのポリエステル 0.5 g (酢酸エチル可溶成分では 0.3 g) をトルエン 120 ml に添加して室温 (23) で約 10 時間攪拌して溶解する。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とする。

【0047】

20

測定は上記記載の装置にて計算することができるが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料重量

(ただし N は N / 10 KOH のファクター)

【0048】

本発明においては、変性後のポリエステル樹脂すなわち結着樹脂の主成分の耐熱保存性能は、変性前のポリエステル樹脂 (プレポリマー (Pe1)) のガラス転移点に依存するため、変性前ポリエステル樹脂 (プレポリマー (Pe1)) のガラス転移点を 35 ~ 65 に設計することが好ましい。つまり、35 未満では、耐熱保存性が不足し、65 を超えると低温定着に悪影響を及ぼす。

30

【0049】

本発明のガラス転移点 (Tg) の測定は、理学電機社製の Rigaku THERMOFLUX TG8110 により、昇温速度 10 / min の条件にて測定される。

【0050】

Tg の測定方法について概説する。Tg を測定する装置として、理学電機社製 TG-DSC システム TAS - 100 を使用した。

【0051】

まず試料約 10 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度 10 / min で 150 まで加熱した後、150 で 10 min 間放置、室温まで試料を冷却して 10 min 放置、窒素雰囲気下で再度 150 まで昇温速度 10 / min で加熱して DSC 測定を行なった。Tg は、TAS - 100 システム中の解析システムを用いて、Tg 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

40

【0052】

本発明のさらなる検討によれば、変性ポリエステル樹脂に変性 (伸張/架橋) されるプレポリマー (Pe1) は低温定着性、耐高温オフセット性を実現するために重要な結着樹脂成分原料であり、その重量平均分子量は 3,000 ~ 20,000 が好ましい。すなわち、重量平均分子量が 3,000 未満では反応速度の制御が困難となり、製造安定性に問題が生じ始める。また、重量平均分子量が 20,000 を超えた場合には十分な変性ポリ

50

エステルが得られずに、耐オフセット性に影響を及ぼし始める。

【0053】

本発明のさらなる検討によれば、トナー酸価は低温定着性、耐高温オフセット性に対して、結着樹脂酸価より重要な指標であることが判明した。本発明のトナー酸価は、その余の結着樹脂成分として併用される未変性ポリエステル末端カルボキシル基に由来する。

【0054】

この未変性ポリエステルは、トナーとしての低温定着性（定着下限温度、ホットオフセット発生温度など）を制御するために、酸価を0.5～40.0（KOHmg/g）にすることが好ましい。つまり、トナー酸価が40.0（KOHmg/g）を超えると変性ポリエステル系樹脂（プレポリマー（Pe1））の伸長または架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性に影響が見られ、また、0.5（KOHmg/g）未満では、製造時の塩基化合物による分散安定効果が得られず、変性ポリエステル系樹脂（プレポリマー（Pe1））の伸長または架橋反応が進みやすく、製造安定性に問題が生じるためである。

10

【0055】

JIS K0070に準拠した方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又はTHF等の溶媒を用いる。

【0056】

酸価は具体的に次のような手順で決定される。

測定装置：電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator（メトラー・トレド社製）

使用電極：DG113-SC（メトラー・トレド社製）

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：23

20

【0057】

測定条件は以下のとおりである。

攪拌

速度 [%] 25

時間 [s] 15

EQP 滴定

滴定剤/センサ

滴定剤 CH3ONa

濃度 [mol/L] 0.1

センサ DG115

計測単位 mV

単位容量の予備標定

単位容量 [mL] 1.0

待時間 [s] 0

滴定剤追加 ダイナミック

dE(set) [mV] 8.0

dV(min) [mL] 0.03

dV(max) [mL] 0.5

測定モード 平衡制御モード

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t(min) [s] 2.0

t(max) [s] 20.0

識別

閾値 100.0

最勾配ジャンプのみ No

範囲 No

30

40

50

傾向	None
限界	
最大容量 [mL]	10.0
電位	No
勾配	No
後続複数EQP	Yes
n = 1	
併合滴定条件	No
評価	
評価法	Standard
ポテンシャル 1	No
ポテンシャル 2	No
再評価の中止	No

10

【0058】

(酸価の測定方法)

JIS K 0070 - 1992 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行なう。

試料としてのトナー 0.5 g (酢酸エチル可溶成分では 0.3 g) をトルエン 120 ml に添加して室温 (23) で約 10 時間攪拌して溶解する。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とする。

20

【0059】

測定は上記記載の装置にて計算することができるが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料重量
(ただし N は N / 10 KOH のファクター)

【0060】

本発明のトナーのガラス転移点 (Tg) は低温定着性、耐熱保存性、高耐久性を得るために 40 ~ 70 が好ましい。つまり、ガラス転移点が 40 未満では現像機内でのブロッキングや感光体へのフィルミングが発生し易くなり、また、70 を超えた場合には低温定着性が悪化しやすくなる。

30

【0061】

< トナーの製造 >

本発明のトナーは、少なくとも活性水素基含有化合物と、活性水素基と反応可能な変性ポリエステル系樹脂 (プレポリマー (Pe1)) からなるバインダー成分原料及び着色剤を含むトナー原料 (トナー組成分) を有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料有機溶媒液を水系媒体中で分散し、該バインダー成分原料を、該トナー原料有機溶媒液を分散してなる該水系媒体中で架橋剤及び / 又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものである。

【0062】

< ポリエステル樹脂 >

本発明で用いる活性水素基と反応可能な部位を有する反応性変性ポリエステル系樹脂 (RMPE) (前記「活性水素基と反応可能な部位を有するプレポリマー (Pe1)」の典型例) としては、例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) などが挙げられる。

40

【0063】

プレポリマー (A) としては、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステル (プレポリマー (Pe2) の典型例) をさらにポリイソシアネート (PIC) と反応させたもの等が挙げられる。上記ポリエステル (プレポリマー (Pe2) の有する活性水素を含む基としては、水酸基 (アルコール性水

50

素基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0064】

後述に詳しく説明するアミン類(B)は、活性水素基と反応可能な変性ポリエステル(プレポリマー(Pe1))に対する架橋剤や伸長剤として作用する。

【0065】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)にアミン類(B)を反応させて得られるウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル(プレポリマー(Pe1)とは別のトナー用原料である前記結着樹脂成分と共に、トナーバインダーを構成するもの)はその高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性(定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性)を確保するのに好都合である。特にポリエステルプレポリマー(Pe1)の末端をウレア変性したものは前記未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができる。

【0066】

本発明で用いる好ましいポリエステルプレポリマー(Pe1)は、末端に酸基や水酸基等の活性水素基を有するポリエステル(前記プレポリマー(Pe2))に、その活性水素基と反応するイソシアネート基等の官能基を導入したものである。このプレポリマー(Pe1)からウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル(MPE)を誘導することができるが、本発明の場合、トナーバインダーとして用いる好ましい変性ポリエステルは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)に対して、架橋剤及び/又は伸長剤(反応性化合物)としてアミン類(B)を反応させて得られるウレア変性ポリエステルである。

【0067】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)は、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(PIC)と反応させることによって得ることができる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0068】

ポリオール(PO)としては、ジオール(DIO)および3価以上のポリオール(TO)が挙げられ、(DIO)単独、または(DIO)と少量の(TO)との混合物が好ましい。

【0069】

ジオール(DIO)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エーテルグリコールなど);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;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。

【0070】

10

20

30

40

50

3価以上のポリオール（ＴＯ）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価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シサイド付加物などが挙げられる。

【0071】

ポリカルボン酸（ＰＣ）としては、ジカルボン酸（ＤＩＣ）および3価以上のポリカルボン酸（ＴＣ）が挙げられ、ＤＩＣ単独、およびＤＩＣと少量の（ＴＣ）との混合物が好ましい。

【0072】

ジカルボン酸（ＤＩＣ）としては、アルケレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

【0073】

3価以上のポリカルボン酸（ＴＣ）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（ＰＣ）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（ＰＯ）と反応させてもよい。

【0074】

ポリオール（ＰＯ）とポリカルボン酸（ＰＣ）の比率は、水酸基〔ＯＨ〕とカルボキシル基〔ＣＯＯＨ〕の当量比〔ＯＨ〕／〔ＣＯＯＨ〕として、通常2／1～1／1、好ましくは1.5／1～1／1、さらに好ましくは1.3／1～1.02／1である。

【0075】

ポリイソシアネート（ＰＩＣ）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香族脂肪族ジイソシアネート（，，，-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0076】

ポリイソシアネート（ＰＩＣ）の比率は、イソシアネート基〔ＮＣＯ〕と、水酸基を有するポリエステルの水酸基〔ＯＨ〕の当量比〔ＮＣＯ〕／〔ＯＨ〕として、通常5／1～1／1、好ましくは4／1～1.2／1、さらに好ましくは2.5／1～1.5／1である。〔ＮＣＯ〕／〔ＯＨ〕が5を超えると低温定着性が悪化する。〔ＮＣＯ〕のモル比が1未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0077】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）中のポリイソシアネート（３）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量％、好ましくは1～30重量％、さらに好ましくは2～20重量％である。0.5重量％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量％を超えると低温定着性が悪化する。

【0078】

イソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、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.

10

20

30

40

50

8 ~ 2 . 5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0079】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B 1)、3 価以上のポリアミン (B 2)、アミノアルコール (B 3)、アミノメルカプタン (B 4)、アミノ酸 (B 5)、および B 1 ~ B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) などが挙げられる。

【0080】

ジアミン (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4 , 4 ' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

【0081】

3 価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。 (B 1) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 (B 1) ~ (B 5) のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。

【0082】

これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、 (B 1) および (B 1) と少量の (B 2) の混合物である。

【0083】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、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、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0084】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [N C O] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [N H x] の当量比 [N C O] / [N H x] として、通常 1 / 2 ~ 2 / 1、好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1 . 5、さらに好ましくは 1 . 2 / 1 ~ 1 / 1 . 2 である。 [N C O] / [N H x] が 2 を超えたり 1 / 2 未満では、ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0085】

本発明においては、トナーバインダーとして好ましく用いられるポリエステル系樹脂 (ポリエステル) は、ウレア変性ポリエステル (U M P E) であるが、この変性ポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。

【0086】

ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 1 0 0 / 0 ~ 1 0 / 9 0 であり、好ましくは 8 0 / 2 0 ~ 2 0 / 8 0、さらに好ましくは、6 0 / 4 0 ~ 3 0 / 7 0 である。ウレア結合のモル比が 1 0 % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0087】

ウレア変性ポリエステル (U M P E) 等の変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。

【0088】

ウレア変性ポリエステル (U M P E) 等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万 ~ 1 0 0 0 万、さらに好ましくは 3 万 ~ 1 0 0 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

10

20

30

40

50

【0089】

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(PE)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。UMPE等の変性ポリエステル単独の場合は、その数平均分子量は、通常2000~20000、好ましくは2000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0090】

本発明においては、前記のように、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(UMPE)等の変性ポリエステルは単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル(PE)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。PEを併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。

【0091】

PEとしては、前記UMPEのポリエステル成分と同様なポリオールPOとポリカルボン酸PCとの重縮合物などが挙げられ、好ましいものもUMPEの場合と同様である。

【0092】

PEの重量平均分子量(Mw)は、10000~300000、好ましくは14000~200000である。そのMn(数平均分子量)は、1000~10000、好ましくは1500~6000である。

【0093】

また、UMPEに対しては、無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているもの、例えばウレタン結合で変性されているものも併用することができる。

【0094】

UMPEとPEは少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、UMPEのポリエステル成分とPEは類似の組成が好ましい。

【0095】

PEを含有させる場合のUMPEとPEの重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。UMPEの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0096】

PEの水酸基価(mg KOH/g)は5以上であることが好ましく、PEの酸価(mg KOH/g)は通常1~30、好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには紙への定着時紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性特に環境変動に対し悪化傾向がある。重合反応においては酸価がふれると造粒工程でのぶれにつながり乳化における制御が難しくなる。

【0097】

PEの水酸基価及び酸価は具体的に次のような手順で決定される。

測定装置：電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator(メトラー・トレド社製)

使用電極：DG113-SC(メトラー・トレド社製)

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：23

【0098】

測定条件は以下のとおりである。

攪拌

10

20

30

40

50

速度 [%]	25	
時間 [s]	15	
EQP 滴定		
滴定剤 / センサ		
滴定剤	CH3ONa	
濃度 [mol/L]	0.1	
センサ	DG115	
計測単位	mV	
単位容量の予備標定		
単位容量 [mL]	1.0	10
待時間 [s]	0	
滴定剤追加	ダイナミック	
dE(set) [mV]	8.0	
dV(min) [mL]	0.03	
dV(max) [mL]	0.5	
測定モード	平衡制御モード	
dE [mV]	0.5	
dt [s]	1.0	
t(min) [s]	2.0	
t(max) [s]	20.0	20
識別		
閾値	100.0	
最勾配ジャンプのみ	No	
範囲	No	
傾向	None	
限界		
最大容量 [mL]	10.0	
電位	No	
勾配	No	
後続複数EQP	Yes	30
n =	1	
併合滴定条件	No	
評価		
評価法	Standard	
ポテンシャル 1	No	
ポテンシャル 2	No	
再評価の中止	No	

【 0 0 9 9 】

(酸価の測定方法)

J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行なう 40

。試料としてのポリエステル 0.5 g (酢酸エチル可溶成分では 0.3 g) をトルエン 120 ml に添加して室温 (23) で約 10 時間攪拌して溶解する。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とする。

【 0 1 0 0 】

測定は上記記載の装置にて計算することができるが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料重量

(ただし N は N / 10 KOH のファクター)

【0101】

(水酸基価の測定方法)

試料0.5gを100mlのメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。その後100 ± 5 の浴中に浸して加熱する。1～2時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で10分間以上加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。この液を前記電極を用いてN/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行ないOH価を求める(JISK0070-1966に準ずる。)

【0102】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(Tg)は、通常40～70、好ましくは40～60である。40未満ではトナーの耐熱性が悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。

【0103】

ウレア変性ポリエステル樹脂等の変性ポリエステルの共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0104】

(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)

本発明のトナーに用いる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は、少なくとも結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する反応性化合物、着色剤、離型剤、該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むトナー原料を有機溶媒中に溶解又は分散させてなるトナー原料有機溶媒液の25におけるCasson降伏値を、1～100Paにするものでなければならない。

【0105】

Casson降伏値が1Pa未満では、目標の形状が得にくく、100Paを超えると製造性が悪化する。

【0106】

また、該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は、該トナー原料有機溶媒液中の固形分(前記トナー原料)中に0.05～10%含有されることが好ましい。0.05%未満では目標のCasson降伏値が得られず、10%を超えると、定着性能が悪化する。

【0107】

前記Casson降伏値は、ハイシェア粘度計などを用いて測定することができる。

測定条件は下記の通りである。

装置：AR2000(TAインスツルメンツ社製)

シア-ストレス120Pa/5分

ジオメトリー：40mmスチールプレート

ジオメトリーギャップ：1mm

解析ソフト：TA DATA ANALYSIS(TAインスツルメンツ社製)

【0108】

(少なくとも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)

本発明においては、少なくとも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が用いられるが、その典型例の1つとして「有機変性クレイ」が挙げられる。さらに、この中には、例えば、クレイ等の層状化合物がアニオン性で、有機カチオンで変性された「有機変性クレイ」と、層状化合物がハイドロタルサイトでこれがカチオン性で、有機アニオンで変性された「有機変性ハイドロタルサイト」が包含される。

本発明のトナーに用いる有機変性クレイは、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。

有機カチオンで変性される層状無機鉱物としては、モンモリロナイト又はベントナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどが挙げられる。

前記層状無機鉱物が有する金属カチオンの少なくとも一部を有機カチオンで変性した層状無機鉱物の、有機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、ジメチルオクタデシルアンモニウム、オレイルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムなどが挙げられる。

前記層状無機鉱物が有する金属カチオンの少なくとも一部を有機カチオンで変性した層状無機鉱物としては、ELEMENTIS社製のBENTONE 3 4、BENTONE 5 2、BENTONE 3 8、BENTONE E 2 7、BENTONE 5 7、BENTONE SD 1、BENTONE SD 2、BENTONE SD 3等、SCP社製のCRAYTONE 3 4、CRAYTONE 4 0、CRAYTONE HT、CRAYTONE 2 0 0 0、CRAYTONE AF、CRAYTONE APA、CRAYTONE HY等、HOJUN社製のエスペン、エスペンE、エスペンC、エスペンNZ、エスペンNZ 7 0、エスペンW、エスペンN 4 0 0、エスペンNX、エスペンNX 8 0、エスペンNO 1 2 S、エスペンNE Z、エスペンNO 1 2、エスペンWX、エスペンNE等、クニミネ工業社製のクニビス1 1 0、クニビス1 2 0、クニビス1 2 7等が挙げられる。

【0109】

(離型剤)

本発明のトナーに用いるワックスとしては、融点が50~120の低融点のワックスが、バインダー樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型材を塗布することなく高温耐オフセットに対し効果を示す。

【0110】

なお、本発明におけるワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)による最大吸熱ピークとした。

【0111】

本発明において使用できる離型剤として機能するワックス成分としては、以下の材料が使用できる。即ち、具体例としては、ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。

【0112】

また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリn-ステアリルメタクリレート、ポリn-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体(例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

【0113】

(着色剤)

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイ

エロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾ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、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、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、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトポン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0114】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、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-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体など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、単独あるいは混合して使用できる。

【0115】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウ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、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0116】

トナー粒子表面に帯電制御剤を付着固定化するために、着色剤と樹脂を含む粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する電子写真用トナーの製造方法が知られているが、本発明では、この方法において、容器内壁より突出した固定部材が存在しない容器中で、回転体の周速が40～150 m/secで混合する工程が含まれることにより目的のトナー粒子が得られる。続いて使用したトナーについて説明する。

【0117】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0118】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0119】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性、環境安定性を補助するために外添剤が用いられているが、この外添剤としては、無機微粒子または有機微粒子を好ましく用いることができる。

【0120】

この無機微粒子の一次粒子径は、5 μ m～2 μ mであることが好ましく、特に5 μ m～500 μ mであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500 m^2/g であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナー原料中の有機カチオンで変性した層状無機鉱物の添加量にもよるが、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～3.0重量%であることが好ましく、そのうち酸化チタン、アルミナ微粒子についてはトナー原料中の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、例えば有機変性クレイの添加量に対して10%～150%となる添加量とすることが好ましい。

【0121】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウ

10

20

30

40

50

ム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、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。中でも、環境安定性付与剤として疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子を使用するのが好ましく、さらに流動性付与剤、環境安定性付与剤として、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子を併用するのがより好ましい。このとき疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子はトナー原料中の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の添加量に対して10%～150%添加することが好ましく、特に15%～100%添加することが好ましい。10%未満であると環境安定性付与が十分でなく、良好な画質が得られない。150%を超えると帯電量が過剰に低下してしまうため、帯電不良、地汚れを引き起こしてしまう。

10

【0122】

特に両微粒子の平均粒径が50 μ m以下のものを使用して攪拌混合を行なった場合、トナーとの静電力、ファンデルワールス力は格段に向上することより、所望の帯電レベルを得るために行なわれる現像機内部の攪拌混合によっても、トナーから流動性付与剤が脱離することなく、また、外気環境が大きく変動した場合でも帯電量の変動が小さいため、ホタルなどが発生しない良好な画像品質が得られて、さらに転写残トナーの低減が図られることが明らかになった。

20

【0123】

有機微粒子としてはポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等が挙げられる。場合によっては無機微粒子と有機微粒子を併用して使用しても良い。

【0124】

<トナーバインダー用樹脂>

トナーバインダー用樹脂は以下の方法などで製造することができる。

【0125】

ポリオール(P_O)とポリカルボン酸(P_C)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステル(プレポリマー(P_{e2}))を得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(P_IC)を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)を得る。さらにこのAにアミン類(B)を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステル(U_MP_E)を得る。

30

【0126】

この変性ポリエステルの数平均分子量は、1000～10000、好ましくは1500～6000である。

【0127】

P_ICを反応させる際およびAとBを反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；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)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(P_IC)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(P_E)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法でP_Eを製造し、これを前記U_MP_Eの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

40

【0128】

<トナーの製造方法>

50

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0129】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、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(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

【0130】

本発明では、水系媒体中でイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)等の反応性変性ポリエステルをアミン(B)と反応させることにより、ウレア変性ポリエステル(U M P E)等を得ることができる。水系媒体中でウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー(A)等の反応性変性ポリエステルからなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー(A)等の反応性変性ポリエステルからなるトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

【0131】

プレポリマー(A)等の反応性変性ポリエステルと他のトナー原料(組成分)である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうが好ましい。

【0132】

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0133】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~3000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150(加圧下)、好ましくは40~98である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0134】

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)等のポリエステルを含むトナー組成分100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。

【0135】

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0136】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体には、乳化、分散するための各種の分散剤が用いられる。このような分散剤には、界面活性剤、無機微粒子分散剤、ポリマー微粒子分散剤等が包含される。

【0137】

10

20

30

40

50

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0138】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果を上げることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられ、商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0139】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0140】

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸価チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いることができる。

【0141】

また、微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1 μ m、及び3 μ m、スチレン微粒子0.5 μ m及び2 μ m、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー1 μ m、(PB-200H(花王製)SGP(総研)、テクノポリマーSB(積水化成工業)、SGP-3G(総研)ミクロパール(積水ファインケミカル))等がある。

【0142】

また、上記の無機分散剤、微粒子ポリマーと併用して使用可能な分散剤としては、高分

10

20

30

40

50

子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、
 -シアノアクリル酸、
 -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0143】

得られた乳化分散体(反応物)から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行なうことで紡錘形のトナー粒子が作製できる。

【0144】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできる。

【0145】

さらに、トナー組成成分を含む分散媒体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)等のポリエステルが可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。

【0146】

該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、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を単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の少なくとも一部として、液状モノマー、液状オリゴマーを用いることができる。

【0147】

プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、変性ポリエステル(プレポリマー(Pe1))のアミンによる伸長および/または架橋反応後、得

られた反応物から、溶媒（溶剤）を常圧または減圧下で除去する。

【0148】

この溶媒除去条件により、トナーのSF-1、SF-2の形成状態を適宜調整できる。くぼみを適切な径に調整するためには、前述した分散剤の他、脱溶剤条件を設定することが必要で、その条件としては、水系媒体中に乳化分散させた液の油相中の固形分（トナー原料）を5～50%にし、脱溶剤温度が10～50でさらに脱溶剤時間をトナーの脱溶剤時の滞留時間として30分位以内にする必要がある。これは油相中に含有される溶剤が短時間で蒸発するため、低温化で比較的油相が硬くかつ、弾性的な油相に不均衡な体積収縮が起こったと考えられる。

【0149】

油相中の固形分が50%超の場合は蒸発溶剤が少なく体積収縮の起こる条件が低下し5%未満については生産性が著しく低下する。時間についても長くなると体積収縮が発生しにくくなるので球形化しSF-1は小さく球形化してくる。しかし上記の条件は絶対的な条件ではなく、温度、脱溶剤時間をバランスさせることも必要になる。

【0150】

伸長および/または架橋反応時間は、例えば、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150、好ましくは40～98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。なお、伸長剤及び/又は架橋剤としては、前記したアミン類（B）が用いられる。

【0151】

本発明においては、伸長及び/又は架橋反応後の分散液（反応液）からの脱溶媒に先立ち、該分散液を内部に邪魔板や壁表面に突起物のない攪拌槽で攪拌する形状制御工程を設け、ここで強い攪拌力で液攪拌を行なった後、10～50で脱溶媒を行なうのが好ましい。この溶剤除去前の液攪拌によりトナー形状SF-1が制御可能となる。

【0152】

水系媒体中に乳化分散させさらに伸張反応させた乳化液を脱溶剤前に邪魔板や突起物がない攪拌槽にて温度30～50の強い攪拌力で攪拌しトナー形状が紡錘状であることを確認した後、脱溶剤温度10～50で脱溶剤を行なう。本条件は絶対的な条件ではないので条件を適宜選択する必要があるが、乳化分散後伸張反応させた後攪拌槽にて強い攪拌力でシェアーを与えることにより紡錘状の形状が作られる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等が乳化液（油相を含む水系媒体）の粘度を下げることによりさらに強い攪拌力により球形から紡錘状に変化していったものと推察される。

【0153】

一方、トナー粒子の体積平均粒径 D_v と個数平均径（ D_n ）との比 D_v/D_n は、主に、例えば、水層粘度、油層粘度、樹脂微粒子の特性、添加量等を調整することによりコントロールすることができる。また、 D_v および D_n は例えば樹脂微粒子の特性、添加量等を調整することによりコントロールすることができる。

【0154】

< 現像剤 >

本発明のトナーは、2成分系現像剤として用いることができる。この場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。

【0155】

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ

10

20

30

40

50

アクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、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、およびシリコン樹脂等が使用できる。

【0156】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μ m以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μ mよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0157】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0158】

<画像形成装置及び画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、トナーを用いる従来の画像形成方法において、該トナーとして本発明のトナーを用いる方法である。

本発明の画像形成装置は、トナーを用いる従来の画像形成装置において、該トナーとして本発明のトナーを用いる装置である。

【0159】

以下、本発明を図面を参照して説明する。

図1は画像形成装置の1つの例についての要部断面構成図である。この例では、画像形成装置として、電子写真式複写機を例示している。

図1において、(1)は潜像担持体としての感光体ドラムであり、図面の矢印方向に回転し、その周囲には帯電器(2)が配置されており、原稿から読み取った画像に対応したレーザ光(3)が露光手段として照射される。さらに感光体(1)の周囲には現像装置(4)と、給紙ローラ(7)と、転写装置(5)と、クリーニング装置(6)および除電ランプ(9)が配置されている。

上記現像装置(4)は、さらに現像ローラ(41)および(42)と、パドル状攪拌部材(43)と、攪拌部材(44)と、ドクター(45)と、トナー補給部(46)と、補給ローラ(47)を備えている。またクリーニング手段(6)はクリーニングブラシ(52)とクリーニングブレード(61)を備えている。なお、上記現像装置(4)の上下に配置されている(81)、(82)の部材は現像装置(4)を着脱あるいは支持するためのガイドレールである。

【0160】

クリーニング装置のクリーニング・ブレード(61)に関しても、その寿命を検知することが可能である。クリーニング・ブレード(61)は作像中は常に感光体に当接し、感光体の回転に伴って磨耗する。クリーニング・ブレードが磨耗すると、感光体面の残留トナー除去機能が低下し、複写画像品質が劣化する。また、磨耗しなくともトナーが真球に近く流動性が粉碎型トナーに比べ改善されると転写性は向上するもののクリーニングにおいては設置されたブレードを通り抜けクリーニング不良が発生しやすく重合トナーの問題とされる。この問題に対し本発明のトナーを用いることにより、良好にクリーニングすることができる。

【実施例】

【0161】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない

10

20

30

40

50

。以下、部は重量部を示す。なお、各実施例で用いたトナーを表1にまとめて示す。

【0162】

(実施例1)

[ポリエステル(1)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸256部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応した後160℃まで冷却し、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応し変性されていないポリエステル(1)を得た。得られたポリエステル(1)は重量平均分子量4,000、酸価10KOHmg/g、ガラス転移点50℃であった。

10

【0163】

[プレポリマー(1)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物800部、イソフタル酸180部、テレフタル酸60部、およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー(1)を得た。

20

【0164】

[ケチミン化合物(1)の製造]

攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行ないケチミン化合物(1)を得た。

【0165】

(トナーの製造例)

[トナー材料有機溶媒液(1)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)14.3部、ポリエステル(a)55部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、離型剤であるライスWAX(融点83℃)10部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、有機変性モンモリナイト2.5部を入れ、60℃にてTK式ホモキサーで12000rpmで5分攪拌した。ビーズミルで30分間20℃で分散した。これをトナー材料有機溶媒液(1)とする。トナー材料有機溶媒液(1)の25℃におけるCasson降伏値は11Paであった。

30

【0166】

[プレポリマー(Pe1)の伸張/架橋1]

次に、ビーカー内にイオン交換水306部、リン酸三カルシウム10%懸濁液265部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ、均一に溶解した。ついでTK式ホモキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料有機溶媒液(1)及びケチミン化合物(1)2.7部を加えウレア反応させた。

【0167】

[トナー(1)の製造]

粒径及び粒径分布を光学顕微鏡で観察しながら粒径が大きい場合は攪拌回転数を14000にあげさらに5分行なう。小さい場合は攪拌を10000rpmに変更し再度実験する。ついで、この混合液を攪拌棒および温度計付の丸底コルベンに500g計量して移し、45℃まで昇温して、2時間200～400回転の早い攪拌を行ない紡錘状の母体トナー粒子を得た。紡錘形が不足の場合は攪拌時間の延長を行なう。その後減圧下1.0時間かけ溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、紡錘形の母体粒子を得た。

40

【0168】

次に、得られた母体粒子100部及び帯電制御剤(オリエント化学社製 ポントロンE-84)0.25部をQ型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を50m/secに設定し、2分間運転、1分間休止を5サイクル行ない、合計の処理時

50

間を10分間とした。

【0169】

さらに、疎水性シリカ(130nm、HMDS疎水化処理)を0.5、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)0.5部と、疎水化酸化チタン(SMT150AI、クラリアントジャパン社製)0.5部をヘンシェルミキサーにて周速を15m/secとして1分間混合1分間休止を5サイクル行ない混合し、本発明のトナー(1)を得た。

【0170】

(実施例2)

[プレポリマー(2)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物856部、イソフタル酸200部、テレフタル酸20部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で250で6時間反応し、さらに50~100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160まで冷却して、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー(2)を得た。

10

【0171】

[ケチミン化合物(1)の製造]

攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50で5時間反応を行ないケチミン化合物(1)を得た。

20

【0172】

[トナー材料有機溶媒液(2)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.4部、ポリエステル(a)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス(分子量1800、酸価2.5、針進入度1.5mm/40)を20部、銅フタロシアニンブルー顔料3部、有機変性スメクタイト2.5部入れ、85にてTK式ホモミキサーで10000rpmで攪拌し、ビーズミルにて実施例1と同様にして分散して、トナー材料有機溶媒液(2)を得た。トナー材料有機溶媒液(2)の25におけるCasson降伏値は12Paであった。

30

【0173】

[トナー(2)の製造]

以後実施例1と同様に操作を行って母体トナー粒子(2)を得た。

次に、前記母体粒子及び帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロンE-89)を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー(2)を作製した。

【0174】

(実施例3)

[プレポリマー(3)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物685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部、テレフタル酸281部、無水トリメリット酸24部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧230で10時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で8時間反応した。次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]414部、イソホロンジイソシアネート部、酢酸エチル1200部を入れ100で8時間反応し、プレポリマー(3)を得た。

40

【0175】

[ポリエステル(2)の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物690部、テレフタル酸335部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210で10時間縮合反応した。次いで10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時

50

間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル(2)を得た。得られたポリエステル(2)は重量平均分子量6,000、酸価20KOHmg/g、ガラス転移点55であった。

【0176】

[トナー材料有機溶媒液(3)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(3)15.3部、ポリエステル(2)63.6部、トルエン40部および酢酸エチル40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ライスWAX10部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、有機変性モンモリナイト3部入れ、60にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、その後、ビーズミルにて30分間25で分散を行なった。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネート1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料有機溶媒液(3)とする。トナー材料有機溶媒液(3)の25におけるCasson降伏値は10Paであった。

10

【0177】

[トナー(3)の製造]

ビーカー内にイオン交換水406部、リン酸三カルシウム10%懸濁液294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60に昇温し、TK式ホモキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(2)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに500g移し、50まで30分で昇温して、ウレタン化反応をさせ、25分間300rpmで攪拌し、その後溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、本発明の紡錘形の母体粒子を得た。実施例1同様にしてトナー(3)を得た。

20

【0178】

(実施例4)

[プレポリマー(4)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物755部、イソフタル酸195部、テレフタル酸15部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で220で8時間反応し、さらに50~100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160まで冷却して、これに10部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー(4)を得た。

30

【0179】

[再度、ケチミン化合物(1)の製造]

攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50で5時間反応を行ないケチミン化合物(1)を得た。

【0180】

[トナー材料有機溶媒液(4)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.4部、ポリエステル(2)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス(分子量1800、酸価2.5、針進入度1.5mm/40)を20部、銅フタロシアニンブルー顔料3部、有機変性スメクタイト2.7部を入れ、85にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、均一に分散させた後、ビーズミルにて15で50分間分散させた。これをトナー材料有機溶媒液(4)とする。トナー材料有機溶媒液(4)の25におけるCasson降伏値は13Paであった。

40

【0181】

[トナー(4)の製造]

ビーカー内にイオン交換水465部、炭酸ナトリウム10%懸濁液245部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部を入れ均一に溶解した。ついで40に昇温し、TK式ホモキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(4)を投入し10分間攪拌した後、ケチミン化合物(1)2.7部を加え伸長反応させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、40で2時間300rpmで攪

50

拌して紡錘状の母体トナー粒子を生成させた。その後40で1時間で脱溶剤し、濾別、洗淨、乾燥した後、紡錘形の母体粒子を(4)を得た。この時の乳化分散液の濃度は13%であった。実施例1と同様にしてトナー(4)を得た。

【0182】

(実施例5)

[再度、プレポリマー(4)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物755部、イソフタル酸195部、テレフタル酸15部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で220で8時間反応し、さらに50~100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160まで冷却して、これに10部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー(4)を得た。

10

【0183】

[再度、ケチミン化合物(1)の製造]

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50で5時間反応を行ないケチミン化合物(1)を得た。

【0184】

[再度、トナー材料有機溶媒液(4)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.4部、ポリエステル(2)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス(分子量1800、酸価2.5、針進入度1.5mm/40)を20部、銅フタロシアニンブルー顔料3部、有機変性スメクタイト2.7部を入れ、85にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に分散させた後、ビーズミルにて15で50分間分散させた。これをトナー材料有機溶媒液(4)とする。トナー材料有機溶媒液(4)の25におけるCasson降伏値は13Paであった。

20

【0185】

[トナー(5)の製造]

ビーカー内にイオン交換水465部、炭酸ナトリウム10%懸濁液245部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部を入れ均一に溶解した。ついで40に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料有機溶媒液(4)を投入し10分間攪拌した後、ケチミン化合物(1)2.7部を加え伸長反応させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、40で2時間300rpmで攪拌して紡錘状の母体トナー粒子を生成させた。その後40で1時間で脱溶剤し、濾別、洗淨、乾燥した後、紡錘形の母体粒子を(4)を得た。この時の乳化分散液の濃度は13%であった。次に、得られた母体粒子100部及び帯電制御剤(オリエント化学社製ポントロンE-84)0.25部をQ型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を50m/secに設定し、2分間運転、1分間休止を5サイクル行ない、合計の処理時間を10分間とした。

30

【0186】

さらに、疎水性シリカ(130nm、HMDS疎水化処理)を0.5、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)0.7部と、疎水化酸化チタン(STT-30A、チタン工業社製)0.7部をヘンシェルミキサーにて周速を15m/secとして1分間混合1分間休止を5サイクル行ない混合し、本発明のトナー(1)を得た。

40

【0187】

(実施例6)

[再度、プレポリマー(4)の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物755部、イソフタル酸195部、テレフタル酸15部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で220で8時間反応し、さらに50~100m

50

m H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、160 まで冷却して、これに 10 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80 まで冷却し、酢酸エチル中にイソホロンジイソシアネート 170 部と 2 時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー(4)を得た。

【0188】

[再度、ケチミン化合物(1)の製造]

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 30 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50 で 5 時間反応を行ないケチミン化合物(1)を得た。

【0189】

[再度、トナー材料有機溶媒液(4)の製造]

ビーカー内に前記のプレポリマー(1) 15.4 部、ポリエステル(2) 50 部、酢酸エチル 95.2 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス(分子量 1800、酸価 2.5、針進入度 1.5 mm/40)を 20 部、銅フタロシアニンブルー顔料 3 部、有機変性スメクタイト 2.7 部を入れ、85 にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に分散させた後、ビーズミルにて 15 で 50 分間分散させた。これをトナー材料有機溶媒液(4)とする。トナー材料有機溶媒液(4)の 25 における Casson 降伏値は 13 Pa であった。

【0190】

[トナー(6)の製造]

ビーカー内にイオン交換水 465 部、炭酸ナトリウム 10% 懸濁液 245 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部を入れ均一に溶解した。ついで 40 に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料有機溶媒液(4)を投入し 10 分間攪拌した後、ケチミン化合物(1) 2.7 部を加え伸長反応させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルペンに移し、40 で 2 時間 300 rpm で攪拌して紡錘状の母体トナー粒子を生成させた。その後 40 で 1 時間で脱溶剤し、濾別、洗浄、乾燥した後、紡錘形の母体粒子を(4)を得た。この時の乳化分散液の濃度は 13% であった。次に、得られた母体粒子 100 部及び帯電制御剤(オリエント化学社製 ポントロン E-84) 0.25 部を Q 型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を 50 m/sec に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 5 サイクル行ない、合計の処理時間を 10 分間とした。

【0191】

さらに、疎水性シリカ(130 nm、HMDS 疎水化処理)を 0.7、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製) 0.8 部と、疎水化酸化アルミナ微粒子(14 nm、HMDS 疎水化処理品) 0.6 部をヘンシェルミキサーにて周速を 15 m/sec とし 1 分間混合 1 分間休止を 5 サイクル行ない混合し、本発明のトナー(1)を得た。

【0192】

(比較例 1)

[比較トナーバインダー(比較 1)の合成]

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 395 部およびイソフタル酸 166 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、比較トナーバインダー(比較 1)を得た。

【0193】

[比較用のトナー(7)の作成]

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(比較 1) 100 部、酢酸エチル溶液 180 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、分散剤としてハイドロキシパタイト 10% 液(日本化学工業(株)製 スーパータイト 10)とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを入れ、50 にて TK 式ホモミキサーで 10000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例 1 と同様にトナー化した。脱溶剤工程においてゆっくり攪拌をあげて

10

20

30

40

50

8時間かけて脱溶剤を行なった。トナー粒子100部に疎水性シリカ(130nm、HMDS疎水化処理)を0.5、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)0.5部と、疎水化酸化チタン(SMT150AI、クラリアントジャパン社製)0.5部をヘンシェルミキサーにて周速を15m/secとして1分間混合1分間休止を5サイクル行ない混合し、トナー(7)を得た。

【0194】

(比較例2)

[比較トナーバインダー(比較2)の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110で5時間反応を行ない、次いで脱溶剤し、ウレタン変性ポリエステルを得た。

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(比較2)を得た。

【0195】

[比較用のトナー(8)の作成]

比較トナーバインダー(2)100部、帯電制御剤としてサリチル酸クロム錯体(オリエント化学社製E-81)2部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級した。トナー粒子100部に疎水性シリカ(130nm、HMDS疎水化処理)を0.5、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)0.5部と、疎水化酸化チタン(SMT150AI、クラリアントジャパン社製)0.5部をヘンシェルミキサーにて周速を15m/secとして1分間混合1分間休止を5サイクル行ない混合し、トナー(8)を得た。

【0196】

(比較例3)

[比較用のトナー(9)の作成]

ポリエステル樹脂(ビスフェノール系樹脂、花王社製)	90部
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64)	
カーボンブラック(BP1300、キャボット社製)	10部
ライスワックス(融点82)	10部
ジエチルエーテル/ジクロロメタン混合溶液(50:50)	300g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。

【0197】

得られた分散液を、アラビアゴムの2%水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において80に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら4時間保持した。それにより平均粒子径6.0μmの凹部を有する規則性のない不定形粒子を得た。この状態の懸濁液の温度を98に上昇し、その温度で1時間保持して、ほぼ同一粒子径のままで球形化し実施例1同様にQミキサーで帯電制御剤を加えてさらに、疎水性シリカ(130nm、HMDS疎水化処理)を0.5、ついで、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)0.5部と、疎水化酸化チタン(SMT150AI、クラリアントジャパン社製)0.5部をヘンシェルミキサーにて周速を15m/secとして1分間混合1分間休止を5サイクル行ない混合し、トナー(9)を得た。

【0198】

(比較例4)

[比較用のトナー(10)の作成]

10

20

30

40

50

〔混合工程〕

スチレン - n - ブチルアクリレート樹脂 90部
 (共重合比55:45、 $M_n = 3100$ 、 $M_w = 8200$ 、溶液重合により作製)
 カーボンブラック(キャボット社製) 5部
 ポリプロピレン(分子量約8000、三井石油化学社製) 5部

上記成分をバンパリーミキサー(神戸製鋼社製)により、混練して分散物とした。この分散物100部を酢酸エチル400部中に投入し、これを20において2時間攪拌することにより、スチレン - n - ブチルアクリレート樹脂を溶解した〔トナー配合物混合溶液〕500部を得た。

【0199】

10

〔分散懸濁工程〕

樹脂微粒子 22部
 (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、 $0.10\mu\text{m}$ 、 $T_g 57$)
 カルボキシメチルセルロース 0.03部
 (エーテル化度0.75、平均重合度850、第一工業製薬社製)
 イオン交換水 99.97部

上記成分を超音波分散機に導入し、これを攪拌して生成した溶液を、水系媒体とした。得られた水系媒体220gをホモジナイザー(IKA社製)により10000rpmで攪拌している中に、上記〔トナー配合物混合溶液〕100gをゆっくりと投入し、その後2分間攪拌して停止し、分散懸濁溶液320gを得た。

20

〔溶剤除去工程〕

分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を攪拌しながら50に昇温した。3時間50に保ちその後室温まで冷却した。

〔洗浄、脱水工程〕

溶剤除去工程で得られた微粒子懸濁液の200gに、10規定塩酸40gを添加し、さらに吸引濾過によりイオン交換水を用いて4回の洗浄を繰り返した。

〔乾燥、篩分工程〕

脱水工程で得られた微粒子ケーキを真空乾燥機で乾燥し、 $45\mu\text{m}$ メッシュで篩分した。

〔外添剤混合工程〕

30

実施例1と同様にして、トナー(10)を得た。

【0200】

前記実施例1~6及び比較例1~4で得たトナーの性状を表1に示す。

また、実施例1~6及び比較例1~4で得たトナーの性能評価結果を表2に示す。

【0201】

【表 1】

	粒度分布			SF1	SF2	酸価 [KOHmg/g]	ガラス転移点 [°C]
	Dv [μm]	Dv/Dn	2 μm以下 粒子率				
トナー (1)	6.0	1.14	3.3	154	116	7.4	55
トナー (2)	5.3	1.25	4.3	159	106	7.6	52
トナー (3)	5.0	1.13	3.8	172	121	18.3	57
トナー (4)	6.1	1.10	2.5	166	116	17.2	50
トナー (5)	6.1	1.10	2.5	166	116	17.2	50
トナー (6)	6.1	1.10	2.5	166	116	17.2	50
トナー (7)	7.2	1.39	14.8	158	147	18.0	56
トナー (8)	7.4	1.46	9.8	159	152	7.0	59
トナー (9)	5.8	1.26	13.0	130	118	11.8	58
トナー (10)	7.0	1.05	0.6	142	124	—	80

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	画像濃度	画像粒状性 鮮鋭性	地汚れ	トナリ飛散	クレンジング性	帯電安定性 高温高湿	帯電安定性 低温低湿	粉体流動性	定着下限[°C]	ホットオフセット [°C]	耐熱保存性
実施例 1	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	140:○	210:◎	○
実施例 2	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	130:◎	210:◎	○
実施例 3	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	130:◎	210:◎	○
実施例 4	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	140:○	210:◎	○
実施例 5	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	140:○	210:◎	○
実施例 6	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	140:○	210:◎	○
比較例 1	◎	◎	×	×	○	△	△	△	130:◎	180:△	○
比較例 2	○	○	○	○	○	×	×	×	140:○	190:□	△
比較例 3	△	△	×	×	×	○	○	×	150:□	180:△	×
比較例 4	—	—	—	—	—	△	△	△	160:△	220:◎	◎

実施例及び比較例におけるトナー評価項目及び評価方法を下記に示す。

【0204】

(酸価 (mg KOH / g))

JISK0070に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等を用いる。

【0205】

酸価は具体的に次のような手順で決定される。

測定装置：電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator (メトラー・トレド社製)

使用電極：DG113-SC (メトラー・トレド社製)

解析ソフト：LabX Light Version 1.00.000

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：23

10

【0206】

測定条件は以下のとおりである。

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

EQP titration

Titration/Sensor

Titration CH30Na

Concentration [mol/L] 0.1

Sensor DG115

Unit of measurement mV

Predispensing to volume

Volume [mL] 1.0

Wait time [s] 0

Titration addition Dynamic

dE(set) [mV] 8.0

dV(min) [mL] 0.03

dV(max) [mL] 0.5

Measure mode Equilibrium controlled

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t(min) [s] 2.0

t(max) [s] 20.0

Recognition

Threshold 100.0

Steepest jump only No

Range No

Tendency None

Termination

at maximum volume [mL] 10.0

at potential No

at slope No

after number EQPs Yes

n = 1

comb. termination conditions No

Evaluation

Procedure Standard

Potential 1 No

20

30

40

50

Potential 2 No
Stop for reevaluation No

(酸価の測定方法)

J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行なう。

試料としてのトナー 0.5 g (酢酸エチル可溶成分では 0.3 g) をトルエン 120 ml に添加して室温 (23) で約 10 時間攪拌して溶解する。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とする。

測定は上記記載の装置にて計算することができるが、具体的には次のように計算する。

あらかじめ標定された N / 10 苛性カリ ~ アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。 10

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料重量

(ただし N は N / 10 KOH のファクター)

【 0 2 0 7 】

(ガラス転移点 Tg ())

ガラス転移点の測定は、理学電機社製の R i g a k u T H R M O F L E X T G 8 1 1 0 により、昇温速度 10 / min の条件にて測定される。

Tg の測定方法について概説する。Tg を測定する装置として、理学電機社製 T G - D S C システム T A S - 1 0 0 を使用した。

まず試料約 10 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度 10 / min で 150 まで加熱した後、150 で 10 min 間放置、室温まで試料を冷却して 10 min 放置、窒素雰囲気下で再度 150 まで昇温速度 10 / min で加熱して D S C 測定を行なった。Tg は、T A S - 1 0 0 システム中の解析システムを用いて、Tg 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。 20

【 0 2 0 8 】

(画像濃度)

デジタルフルカラー複写機 (リコー社製 i m a g i o C o l o r 2 8 0 0) を用い、単色モードで 50 % 画像面積の画像チャートを 150,000 枚ランニング出力した後、ベタ画像をリコー社製 6000 ペーパーに画像出力後、画像濃度を X R i t e (X - R i t e 社製) により測定を行なった。これを 4 色単独に行ない平均を求めた。この値が、1.2 未満の場合は「 x」、1.2 以上 1.4 未満の場合は「」、1.4 以上 1.8 未満の場合は「」、1.8 以上 2.2 未満の場合は「」とした。 30

【 0 2 0 9 】

(画像粒状性、鮮鋭性)

デジタルフルカラー複写機 (リコー社製 i m a g i o C o l o r 2 8 0 0) を用い、を用い、単色で写真画像の出力を行ない、粒状性、鮮鋭性の度合を目視にて評価した。良好なものから順に、「」はオフセット印刷並、「」はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、「」はオフセット印刷よりかなり悪い程度、「 x」は従来の電子写真画像程度 (非常に悪い)、で評価した。 40

【 0 2 1 0 】

(地汚れ)

デジタルフルカラー複写機 (リコー社製 i m a g i o C o l o r 2 8 0 0) を用い、を用い、単色モードで 50 % 画像面積の画像チャートを 30,000 枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定を行なった。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れが良く、良好なものから「」、「」、「」、「 x」の順にランク付けした。

【 0 2 1 1 】

(トナー飛散)

デジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imagioColor 2800*）を用い、の5万枚の連続印刷後、機内のトナーの汚染度合いを確認した。問題ないレベルを「○」、トナーが見られるものの、使用上問題ないレベルのものを「△」、著しく汚染しており、問題となるものを「×」とした。

【0212】

（クリーニング性）

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 RD514 型で測定し、ブランクとの差が 0.01 以下のものを ○（良好）、それを越えるものを ×（不良）として評価した。

【0213】

（帯電安定性）

（I）高温高湿環境帯電安定性

温度 40℃、湿度 90% の環境において、単色モードで 7% 画像面積の画像チャートをデジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imagioColor 2800*）にて 100,000 枚ランニング出力する間に、1000 枚ごとに現像剤を一部サンプリングしてブローオフ法により帯電量を測定して、帯電安定性を評価した。帯電量の変化が $5 \mu\text{C/g}$ 以下の場合には ○、 $10 \mu\text{C/g}$ 以下の場合には △、 $10 \mu\text{C/g}$ を超える場合には × とした。

（II）低温低湿環境帯電安定性

温度 10℃、湿度 15% の環境において、単色モードで 7% 画像面積の画像チャートをデジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imagioColor 2800*）にて 100,000 枚ランニング出力する間に、1000 枚ごとに現像剤を一部サンプリングしてブローオフ法により帯電量を測定して、帯電安定性を評価した。帯電量の変化が $5 \mu\text{C/g}$ 以下の場合には ○、 $10 \mu\text{C/g}$ 以下の場合には △、 $10 \mu\text{C/g}$ を超える場合には × とした。

（I）及び（II）のブローオフ法による帯電量測定は次のように行なった。

温度 20℃、湿度 50% の試験室で各トナー 10g とフェライトキャリア 100g とを内容積の 3 割までステンレス製ポットに入れ、100rpm の攪拌速度で 10 分攪拌し、現像剤の帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を [東芝ケミカル（株）製：TB-200] にて測定した。

【0214】

（粉体流動性）

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。以下の 4 段階で評価した。

- × : 0.25 未満
- △ : 0.25 ~ 0.30
- : 0.30 ~ 0.35
- ◎ : 0.35 以上

【0215】

（定着性評価）

定着ローラとしてテフロン（登録商標）ローラを使用した（株）リコー製複写機 MF2200 定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200 紙をセットし複写テストを行なった。定着温度を変化させてコールドオフセット温度（定着下限温度）とホットオフセット温度（耐ホットオフセット温度）を求めた。従来の低温定着トナーの定着下限温度は 140 ~ 150℃ 程度である。なお、低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を 120 ~ 150 mm/sec、面圧 1.2 Kg f/cm^2 、ニップ幅 3 mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を 50 mm/sec、面圧 2.0 Kg f/cm^2 、ニップ幅 4.5 mm と設定した。各特性評価の基準は以下の通りである。

・低温定着性（5 段階評価）

良 : 140℃ 未満、△ : 140 ~ 149℃、○ : 150 ~ 159℃、◎ : 160 ~ 170℃、× : 170℃ 以上 悪

・ホットオフセット性（5 段階評価）

良 : 201℃ 以上、△ : 200 ~ 191℃、○ : 190 ~ 181℃、◎ : 180 ~

10

20

30

40

50

171、x:170 以下 悪

【0216】

(耐熱保存性)

トナーを50 x 8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金网上的の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

- x:30%以上
- :20~30%
- :10~20%
- :10%未満

10

【図面の簡単な説明】

【0217】

【図1】画像形成装置の一例の要部断面構成図を示すものである。

【符号の説明】

【0218】

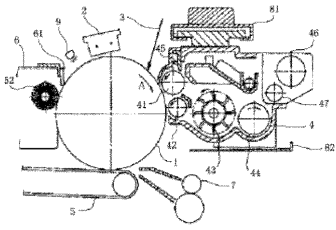
- 1 感光体ドラム
- 2 帯電器
- 3 レーザ光
- 4 現像装置
- 41 現像ローラ
- 42 現像ローラ
- 43 パドル状攪拌部材
- 44 攪拌部材
- 45 ドクター
- 46 トナー補給部
- 47 補給ローラ
- 5 転写装置
- 52 クリーニングブラシ
- 6 クリーニング装置
- 61 クリーニングブレード
- 7 給紙ローラ
- 81 ガイドレール
- 82 ガイドレール
- 9 除電ランプ

20

30

【図1】

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 G 9/08 3 7 2	
	G 0 3 G 9/08	
	G 0 3 G 21/00 3 1 8	
(72)発明者	渡邊 真弘	
	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	山田 雅英	
	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内	
(72)発明者	大木 正啓	
	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	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	若松 慎一	
	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	鈴木 智美	
	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	澤田 豊志	
	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	瀬下 卓弥	
	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内	
(72)発明者	長友 庸泰	
	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	小島 智之	
	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)	2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AB03 CA08 CA14 CA17 CB07 EA05	
	EA06 EA07 EA10	
	2H134 GA01 GB02 HD01 KH01	