

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-54669

(P2010-54669A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

|              |              |                  |             |             |            |              |
|--------------|--------------|------------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| (51) Int.Cl. |              | F I              |             |             |            | テーマコード (参考)  |
| <b>G03G</b>  | <b>9/08</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>G03G</b> | <b>9/08</b> | <b>365</b> | <b>2H005</b> |
| <b>G03G</b>  | <b>9/09</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>G03G</b> | <b>9/08</b> | <b>361</b> |              |
| <b>G03G</b>  | <b>9/087</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G03G</b> | <b>9/08</b> | <b>381</b> |              |
|              |              |                  | <b>G03G</b> | <b>9/08</b> | <b>384</b> |              |

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 40 頁)

|           |                              |          |                     |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-217875 (P2008-217875) | (71) 出願人 | 000006747           |
| (22) 出願日  | 平成20年8月27日 (2008.8.27)       |          | 株式会社リコー             |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号    |
|           |                              | (72) 発明者 | 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 | 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 | 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              |
|           |                              | (72) 発明者 | 霧田 直人               |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 |
|           |                              |          | 会社リコー内              |

最終頁に続く

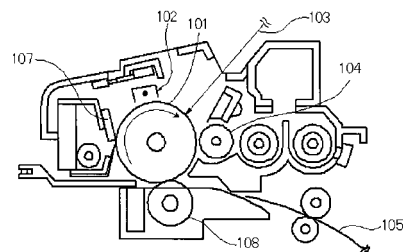
(54) 【発明の名称】 トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジ

## (57) 【要約】

【課題】水系造粒工程を含む製造法で得られるトナーにおいて、特定の顔料分散剤を使用することで顔料分散性を向上させ、色再現範囲を広げ、オフセット性、帯電性、及び保存性に優れ、OHP透過性を有し、オフセット印刷よりも鮮明な画質を普通紙で実現可能にしたトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、顔料、及び顔料分散剤を含むトナー材料を含有してなり、前記顔料分散剤の酸価が0.01mg KOH/g以上1mg KOH/g以下であり、かつアミン価が0.01mg KOH/g以上1mg KOH/g以下であり、前記トナー材料を含む油相を水系媒体に分散乃至乳化して造粒されたことを特徴とするトナー。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも結着樹脂、顔料、及び顔料分散剤を含むトナー材料を含有してなり、前記顔料分散剤の酸価が  $0.01 \text{ mg KOH/g}$  以上  $1 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、かつアミン価が  $0.01 \text{ mg KOH/g}$  以上  $1 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、前記トナー材料を含む溶解乃至分散液を水系媒体に分散乃至乳化して造粒されたことを特徴とするトナー。

**【請求項 2】**

前記顔料分散剤が、ポリエステル系顔料分散剤を含有する請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 3】**

前記顔料分散剤が、ポリウレタン系顔料分散剤を含有する請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 4】**

前記顔料分散剤が、ポリウレア系顔料分散剤を含有する請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 5】**

前記顔料分散剤の融点が、 $20 \sim 80$  である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 6】**

前記顔料分散剤の含有量が、顔料  $100$  質量部に対して  $1$  質量部以上  $50$  質量部以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 7】**

前記トナー材料が、さらにワックスを含有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 8】**

前記ワックスがパラフィンワックスであることを特徴とする請求項 7 に記載のトナー。

**【請求項 9】**

前記ワックスがマイクロクリスタリンワックスであることを特徴とする請求項 7 に記載のトナー。

**【請求項 10】**

前記ワックスの融点が  $60 \sim 100$  であることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 11】**

前記ワックスの融点が  $70 \sim 90$  であることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 12】**

変性ポリエステル系樹脂からなる結着樹脂前駆体を含む分散液、及び微粒子分散剤を添加した油相を水系媒体中に投入し、前記結着樹脂前駆体と伸長乃至架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を前記水系媒体中に分散させて乳化分散液とし、前記乳化分散液中で前記結着樹脂前駆体を架橋乃至伸長反応させて造粒される請求項 1 から 11 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 13】**

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  $1.00 \sim 1.30$  であり、該トナーの形状係数  $SF - 1$  が  $110 \sim 150$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のトナー。

**【請求項 14】**

請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載のトナーを含有する現像剤。

**【請求項 15】**

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であって、

10

20

30

40

50

前記トナーが、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】

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、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、

前記トナーが、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 17】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジであって、

前記トナーが、請求項 1 から 13 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【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トナー、並びに該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真装置や静電記録装置等による画像は、一般に印刷に見慣れたユーザーからすると、未だ満足できるレベルではないと見られている。このため、写真、印刷に迫る高精細性、高解像度を満足するさらなる高画質化が求められている。この電子写真画像の高画質化には、より小粒径で且つ狭い粒径分布を持つトナーの開発が欠かせない。

トナーとしては、従来、電子写真装置に粉碎トナーが使用されている。これは、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散し、得られた固体の組成物を粉碎、分級することにより製造されている。このような製造法では、高範囲の粒径分布を有するトナーが形成され易い。したがって良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、粒径  $5\mu\text{m}$  以下の微粉と  $20\mu\text{m}$  以上の粗粉を分級により除去しなければならない。従ってこの粉碎法によるトナーは収率が低い。特にカラートナーの場合、粉碎法によるトナーでは、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。したがって配合剤が不均一に分散され、これを粉碎しても、得られるトナーは流動性、現像性、耐久性、画像品質などに問題を有する。

【0003】

一方、近年、例えば懸濁重合法、乳化重合法（以上、重合湿式造粒法とすることがある）、ポリマー懸濁法（非重合湿式造粒法とすることがある）などによる湿式造粒法のトナーが知られている。

【0004】

これらの湿式造粒法の製造法のうち、懸濁重合法によるトナーは、重合性単量体および重合開始剤と着色剤などのトナー組成物を、分散剤の存在する水系媒体中に懸濁し、重合させて得られる。この方法によって製造されたトナーの問題点として、使用できる原材料がスチレン・アクリル樹脂等に限定され、特にフルカラートナーに好適なポリエステルを適用できない。また、低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させるための分子量分布の 2 山化（2 ピーク化）や、微妙な制御が困難であること、製造されるトナー粒子の形状が球形であり、画像形成過程においてクリーニング不良が起こりやすいという問題がある。

また乳化重合法によるトナーは、重合性単量体と重合開始剤を、界面活性剤を含む水中

10

20

30

40

50

で乳化して重合させ、得られた微小粒子を凝集・融着させて得られる。このトナーは不定形の粒子であり、前記したクリーニング性において懸濁重合トナーよりも優れている。しかし、懸濁重合トナーと同様、ポリエステルが使用し難い。さらに分子量の制御の困難性、使用する界面活性剤のトナー粒子形成後にこの界面活性剤が不要になるため除去が必要である。トナー表面の部分だけでも界面活性剤を除去しにくく、また、表面の界面活性剤を除去し得たとしてもトナー粒子内部に多量残存し、トナーの帯電の不安定性、帯電量分布のブロード化のみでなく、地汚れの原因ともなる。また、少量残存した場合には感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染し、本来の帯電能力の低下を引き起こすなど、問題がある。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、ポリマー懸濁法は、結着樹脂としてのポリマーおよびその他のトナー組成物を低沸点有機溶媒に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化させて液滴化した後に低沸点有機溶媒（揮発性溶剤）を除去する方法でありこの方法は重合反応を伴わない水中造粒法である。この方法はポリエステルを使用できる点で優れるが、結着樹脂を含むトナー組成物を溶剤に分散または溶解させる工程を含む。このため、高分子量の樹脂、架橋型の樹脂などを使用することができず、定着特性を満足に制御できないという問題がある。

#### 【 0 0 0 6 】

また、電子写真方式の画像形成においてフルカラー画像を印刷並みに高画質化するためには、トナーによる広い色再現性が求められる。これは、透明性、耐光性、耐熱性に優れた着色剤をトナー中に高分散せしめることによって初めて達成されるものである。

しかし、上記した重合あるいは非重合湿式造粒法では、前記粉砕法における混練工程のような媒体の粘度が高く、高剪断力を印加してトナー材料を均一に混合させる工程を含んでいない。このため、均一で細かい着色剤の分散の達成は困難である。また、造粒工程の初期には均一分散状態が得られたとしても、液体中で着色剤の分散の安定性が悪化し、造粒工程で再凝集したり、あるいは着色剤がトナー油滴と水との界面に偏在して、色再現性や画像濃度が著しく悪化したり、また顔料が界面に偏在するためトナーの帯電性や安定性を損なうといった問題がある。

#### 【 0 0 0 7 】

このように、電子写真式の画像が印刷様の画像に向上するために、トナー中の顔料の均一分散性の確保が必要である。このような発明としてたとえば特許文献 1 には、色材がシナージストと高分子分散剤とによって分散されたトナーの発明が開示されている。この公報には、顔料と高分子分散剤の相互作用を高めるために、顔料誘導体などをシナージストとして加えることが開示されている。この公報に記載のシナージストは高分子分散剤と相互作用を発現させるためにイオン性官能基を有しており、これによって顔料がトナーの表面に偏在したり、顔料が水相へ移行するのを促進してしまい、トナーの着色力低下や色再現性低下を引き起こすという問題がある。

また特許文献 2 には、マスターバッチ中に顔料分散剤を添加して顔料の分散性を向上させる発明が開示されている。しかし、この発明をそのまま適用しても水系でトナー材料を乳化乃至分散させて良好なトナーを得るには未だ不満足である。

#### 【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 3 1 5 7 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 1 2 6 1 6 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 9 】

本発明は上記したような水系における水系造粒工程を含む製造法によって得られるトナーにおいて、上記した問題点に鑑みてなされたものであって、水系造粒工程を含む製造法で得られるトナーにおいて、特定の顔料分散剤を使用することで顔料分散性を向上させ、色再現範囲を広げ、オフセット性、帯電性、及び保存性に優れ、OHP 透過性を有し、オ

10

20

30

40

50

フセット印刷よりも鮮明な画質を普通紙で実現可能にしたトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

(1) 少なくとも結着樹脂、顔料、及び顔料分散剤を含むトナー材料を含有してなり、前記顔料分散剤の酸価が  $0.01 \text{ mg KOH/g}$  以上  $1 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、かつアミン価が  $0.01 \text{ mg KOH/g}$  以上  $1 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、前記トナー材料を含む溶解乃至分散液を水系媒体に分散乃至乳化して造粒されたことを特徴とするトナー。 10

(2) 前記顔料分散剤が、ポリエステル系顔料分散剤を含有する前記(1)に記載のトナー。

(3) 前記顔料分散剤が、ポリウレタン系顔料分散剤を含有する前記(1)に記載のトナー。

(4) 前記顔料分散剤が、ポリウレア系顔料分散剤を含有する前記(1)に記載のトナー。

(5) 前記顔料分散剤の融点が、 $20 \sim 80$  である前記(1)～(4)のいずれかに記載のトナー。

(6) 前記顔料分散剤の含有量が、顔料  $100$  質量部に対して  $1$  質量部以上  $50$  質量部以下である前記(1)～(5)のいずれかに記載のトナー。 20

(7) 前記トナー材料が、さらにワックスを含有する前記(1)～(7)のいずれかに記載のトナー。

(8) 前記ワックスがパラフィンワックスであることを特徴とする前記(7)に記載のトナー。

(9) 前記ワックスがマイクロクリスタリンワックスであることを特徴とする前記(7)に記載のトナー。

(10) 前記ワックスの融点が  $60 \sim 100$  であることを特徴とする前記(7)～(9)のいずれかに記載のトナー。

(11) 前記ワックスの融点が  $70 \sim 90$  であることを特徴とする前記(7)～(9)のいずれかに記載のトナー。 30

(12) 変性ポリエステル系樹脂からなる結着樹脂前駆体を含む分散液、及び微粒子分散剤を添加した油相を水系媒体中に投入し、前記結着樹脂前駆体と伸長乃至架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を前記水系媒体中に分散させて乳化分散液とし、前記乳化分散液中で前記結着樹脂前駆体を架橋乃至伸長反応させて造粒される前記(1)～(11)のいずれかに記載のトナー。

(13) 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  $1.00 \sim 1.30$  であり、該トナーの形状係数  $SF-1$  が  $110 \sim 150$  であることを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載のトナー。

(14) 前記(1)～(13)のいずれかに記載のトナーを含有する現像剤。

(15) 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であって、 40

前記トナーが、前記(1)～(13)のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする。

(16) 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、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、

前記トナーが、前記(1)～(13)のいずれかに記載のトナーであることを特徴とす 50

る。

( 1 7 ) 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジであって、

前記トナーが、前記( 1 ) ~ ( 1 3 ) のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、従来における諸問題を解決することができ、トナー中において特定の顔料分散剤を使用することで分散性を良好にし、色再現範囲が広がり、オフセット性、帯電性、及び保存性に優れ、OHP透過性を有し、環境及び人体に対して安全であり、オフセット印刷よりも鮮明な画質を普通紙で実現できるトナー、並びに該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

< 顔料分散剤 >

トナー製造の際に使用される顔料分散剤が酸価、アミン価を有すると、顔料分散剤にイオン結合性官能基を有するのが一般的である。顔料分散剤には、従来、これらのイオン結合性官能基が顔料表面に吸着などにより顔料の分散性を良好にするものとされている。本発明のような水系で造粒して得られるトナーでは、顔料分散剤上の前記したようなイオン結合性官能基は水とも親和性が高いので、顔料分散剤と吸着等されている顔料がトナーから水相に移るか、または顔料がトナー表面に偏在する。その結果トナーの着色力が低下したり、又、トナーの色再現性の低下が起こる惧れがある。

20

本発明のトナーに使用される顔料分散剤は実質的にイオン性官能基を持たないため、前述した問題が発生しない。また、トナー材料を溶解し、水相で乳化乃至は分散する製法でも、イオン性官能基を持たない顔料分散剤を使用して製造されたトナーは顔料の分散性も向上している。

すなわち本発明のトナーに使用される顔料分散剤はイオン性の基を実質的に持たないものである。より詳細には本発明のトナーに使用される顔料分散剤の酸価は、1 mg KOH / g 以下であり、かつ、顔料分散剤のアミン価が、1 mg KOH / g 以下である。たとえば本発明のトナーに使用される顔料分散剤の酸価は、0 . 0 1 mg KOH / g 以上 1 mg KOH / g 以下であり、かつ、顔料分散剤のアミン価が、0 . 0 1 mg KOH / g 以上 1 mg KOH / g 以下であることが好ましい。前記顔料分散剤の酸価およびアミン価が 1 mg KOH / g を超えると、トナー表面に顔料が偏在することがある。このトナー表面の顔料偏在すると顔料間の相互作用が強くなり顔料の分散安定性が悪くなる。またトナー表面の粘度が内部よりも高くなり、溶剤の除去工程の際にトナー表面での追従性が悪いいため不定形化したトナーが得られると推定される。このように本発明では、実質的にイオン結合性官能基を有していない顔料分散剤を用いることによってトナーが得られるので、トナーの表面付近への顔料の偏在を防ぎ、上記した不具合の無いトナーが得られる。

30

40

本発明に使用される顔料分散剤は、上述した特性を満たすためにトナー中の含有量を最適にすることが好ましい。前記顔料分散剤のトナー中の含有量が少ない場合は顔料分散性が悪化し、トナー中の含有量が多い場合は、上述した保存性、帯電特性、定着特性が悪化する惧れがある。

【 0 0 1 3 】

本発明に使用される顔料分散剤は、使用する結着樹脂に応じた最適な高分子分散剤が存在し、結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用した場合には、ポリエステル系高分子分散剤の使用が最もよい。これは結着樹脂と高分子分散剤のエステル基の化学的な相互作用に起因するものと考えられる。また、ポリウレタン系高分子分散剤も好ましい。これは、エステル基とウレタン基の相互作用が良好であるためと推定できる。また、ポリウレア系高

50

分子分散剤も同様にエステル基とウレア基の相互作用が良好のためと推定できる。

【0014】

前記顔料分散剤の融点は、20 ~ 80 が好ましく、30 ~ 75 がより好ましい。前記融点が、20 未満であると、トナーのブロッキング性が悪化することがあり、80 を超えると、低温定着性を悪化させることがある。

本発明で使用される顔料分散剤の添加量は、顔料100質量部に対して1質量部以上100質量部以下が好ましく、5質量部~50質量部がより好ましい。前記添加量が、顔料100質量部に対して1質量部未満であると、添加効果が少なく顔料を十分に分散して、安定化させることができないことがあり、100質量部を超えると、結着樹脂を可塑化したり、帯電特性が悪化したりなど、電子写真の品質面で悪化するとともにコスト的にも不利に働くことがある。

10

【0015】

<水系造粒工程>

本発明のトナーは、トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中に乳化乃至分散させて、造粒して得られる。

前記トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく用いることができ、目的に応じて適宜選択することができ、単量体、重合体、活性水素基含有化合物、及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体のいずれかと、顔料、顔料分散剤を少なくとも含み、更に必要に応じて、離型剤（ワックス類）、帯電制御剤などのその他の成分を含んでいる。

20

前記トナー材料の溶解乃至分散液は、有機溶剤を含むのが好ましい。即ち、前記トナー材料を前記有機溶剤に溶解乃至分散させて前記溶解乃至分散液を調製するのが好ましい。

また、前記有機溶剤を含む場合には、該有機溶剤はトナーの造粒時乃至造粒後に除去するのが好ましい。

【0016】

前記有機溶剤としては、前記トナー材料を溶解乃至分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除去の容易性の点で沸点が150

未満の揮発性のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

前記有機溶剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記トナー材料100質量部に対し40~300質量部が好ましく、60~140質量部がより好ましく、80~120質量部が更に好ましい。

【0017】

(水系媒体)

前記水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、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。

40

前記水と混和可能な溶剤としては、水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類、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等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

50

(乳化乃至分散)

前記トナー材料の溶解乃至分散液の前記水系媒体中への乳化乃至分散は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を前記水系媒体中で攪拌しながら分散させるのが好ましい。

前記分散の方法としては特に制限はなく、公知の分散機等を用いて適宜選択することができる。この分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速剪断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。これらの中でも、前記分散体(油滴)の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ に制御することができる点で、高速剪断式分散機が好ましい。

【0019】

前記高速剪断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度などの条件については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記回転数としては、 $1,000 \sim 30,000 \text{ rpm}$ が好ましく、 $5,000 \sim 20,000 \text{ rpm}$ がより好ましい。前記分散時間としては、バッチ方式の場合、 $0.1 \sim 5$ 分間が好ましい。前記分散温度としては、加圧下において $0 \sim 150$  が好ましく、 $40 \sim 98$  がより好ましい。なお、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

10

【0020】

(造粒)

前記造粒は、懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法等を用いてトナーを造粒する方法、後述する接着性基材を生成しつつ該接着性基材による粒子を得ることによりトナーを造粒する方法などが挙げられる。これらの中でも、前記接着性基材を生成しつつトナーを造粒する方法が好ましい。

20

前記懸濁重合法は、油性重合開始剤、重合性単量体中に着色剤、離型剤等を分散し、界面活性剤、その他固体分散剤等が含まれる水系媒体中で後に述べる乳化法によって乳化分散する。その後重合反応を行い粒子化した後に、本発明におけるトナー粒子表面に無機微粒子を付着させる湿式処理を行えばよい。その際、余剰にある界面活性剤等を洗浄除去したトナー粒子に処理を施すことが好ましい。

【0021】

前記重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、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、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、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアミノ基を有すアクリレート、メタクリレートなどを一部用いることによってトナーの粒子表面に官能基を導入できる。

30

【0022】

また、使用する分散剤として酸基や塩基性基を有すものを選ぶことによって、トナーの粒子表面に分散剤を吸着残存させ、官能基を導入することができる。

【0023】

前記乳化重合法としては、水性重合開始剤、重合性単量体を水中で界面活性剤を用いて乳化し、通常の乳化重合の手法によりラテックスを合成する。別途顔料、離型剤等を水系媒体中分散した分散体を用意し、混合の後にトナーサイズまで凝集させ、加熱融着させることによりトナーを得る。その後、後述する無機微粒子の湿式処理を行えばよい。ラテックスとして懸濁重合法に使用されうる単量体と同様なものを用いてトナーの粒子表面に官能基を導入できる。

40

【0024】

前記接着性基材を生成しつつトナーを造粒する方法は、前記トナー材料が活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を含み、造粒が、水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材による粒子を得ることにより行われる。

このような造粒方法を用いて形成されるトナーは、接着性基材を含み、更に必要に応じ

50

て適宜選択した、顔料、顔料分散剤、離型剤、帯電制御剤等のその他の成分を含んでなる。

# 【 0 0 2 5 】

( 顔 料 )

本発明のトナーに用いられる顔料としては、公知の顔料が使用できる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー ( 1 0 G、5 G、G )、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー ( G R、A、R N、R )、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー ( G、G R )、パーマネントイエロー ( N C G )、パルカンファストイエロー ( 5 G、R )、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー B G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、バラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド ( F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H )、ファストスカーレット V D、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ピグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー ( R S、B C )、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

10

20

30

# 【 0 0 2 6 】

たとえば顔料として銅フタロシアニン顔料とアルミニウムフタロシアニン顔料はトナー粒子作製中に混合して用いる場合、それぞれの顔料の特性を十分に引き出すために、顔料製造過程で混合することが好ましい。顔料製造過程、特にソルベントソルトミリングで混合することがそれぞれの顔料の特性を引き出すため、また顔料製造中のコンタミネーションを防止する観点から好ましい。

これら顔料の含有量はトナーに対して通常 1 ~ 1 5 w t %、好ましくは 3 ~ 1 0 w t % である。

40

# 【 0 0 2 7 】

また、顔料は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練される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 - α - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメ

50

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、ウレタン、ウレア変性ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族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。

#### 【 0 0 2 8 】

マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と前記した顔料とを高剪断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。

この際、顔料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。

#### 【 0 0 2 9 】

また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる水を含んだ顔料の水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、顔料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顔料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剪断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 3 0 】

( 接着性基材 )

前記接着性基材は、紙等の記録媒体に対し接着性を示し、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を前記水系媒体中で反応させてなる接着性ポリマーを少なくとも含み、更に公知の結着樹脂から適宜選択される結着樹脂を含んでいてもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

このようにして得られるトナーは、顔料及び顔料分散剤を含有し、必要に応じて適宜選択される離型剤、帯電制御剤等のその他の成分を更に含有してもよい。

#### 【 0 0 3 2 】

前記接着性基材の質量平均分子量は、3,000以上であることが好ましく、5,000 ~ 1,000,000がより好ましく、7,000 ~ 500,000が特に好ましい。質量平均分子量が、3,000未満であると、耐ホットオフセット性が低下することがある。

#### 【 0 0 3 3 】

前記接着性基材のガラス転移温度は、40 ~ 65 であることが好ましく、45 ~ 65 がより好ましい。前記ガラス転移温度が、40 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、65 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。なお、接着性基材として、架橋反応又は伸長反応したポリエステル樹脂を含有するトナーは、ガラス転移温度が低くても良好な保存性を有する。

前記接着性基材は、目的に応じて適宜選択されるが、ポリエステル系樹脂等が好適に用いられる。

#### 【 0 0 3 4 】

前記結着樹脂前駆体は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択されるが、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂等が好適に用いられる。

#### 【 0 0 3 5 】

前記活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂は、活性水素基に対する反応性を有する重合体としてのイソシアネート基を有するポリエステルが好ましい。なお、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂と活性水素基を有する化合物を反応させる際にアルコール類を添加することにより、ウレタン結合を形成してもよい。このようにして生成するウレア結合に対するウレタン結合のモル比(イソシアネート基を有するポリ

10

20

30

40

50

エステルプレポリマーが有するウレタン結合と区別するため)は、0～9であることが好ましく、1/4～4であることがより好ましく、2/3～7/3が特に好ましい。この比が9より大きいと、耐ホットオフセット性が低下することがある。

#### 【0036】

前記接着性基材の具体例としては、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをエチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸/ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物；ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレタ化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物等が挙げられる。なお上記ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物およびビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物中の2モルは例示であり、その他の数値(たとえば3モル付加物など)のものであってもよい。

#### 【0037】

前記活性水素基を有する化合物は、活性水素基に対する反応性を有する重合体が水系媒体中で伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

#### 【0038】

前記活性水素基の具体例としては、水酸基(アルコール性水酸基及びフェノール性水酸

10

20

30

40

50

基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等が挙げられる。なお、活性水素基は、単独であってもよいし、二種以上の混合物であってもよい。

【0039】

前記活性水素基を有する化合物は、目的に応じて適宜選択することができるが、活性水素基に対する反応性を有する重合体がイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーである場合には、ポリエステルプレポリマーと伸長反応、架橋反応等により高分子量化できることから、アミン類が好適である。

【0040】

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的には、ジアミン、三価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸及びこれらのアミノ基をブロックしたもの等が挙げられるが、ジアミン及びジアミンと少量の三価以上のアミンの混合物が好ましい。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。

10

【0041】

前記ジアミンとしては、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられる。芳香族ジアミンの具体例としては、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。脂環式ジアミンの具体例としては、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等が挙げられる。脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。三価以上のアミンの具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等が挙げられる。アミノアルコールの具体例としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。アミノメルカプタンの具体例としては、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等が挙げられる。アミノ酸の具体例としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。アミノ基をブロックしたものの具体例としては、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物等が挙げられる。

20

なお、活性水素基を有する化合物と、活性水素基に対する反応性を有する重合体の伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いることができる。反応停止剤を用いると、接着性基材の分子量等を所望の範囲に制御することができる。反応停止剤の具体例としては、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等のモノアミン及びこれらのアミノ基をブロックしたケチミン化合物等が挙げられる。

30

アミン類のアミノ基の当量に対するポリエステルプレポリマーのイソシアネート基の当量の比は、1/3~3であることが好ましく、1/2~2がより好ましく、2/3~1.5が特に好ましい。この比が、1/3未満であると、低温定着性が低下することがあり、3を超えると、ウレア変性ポリエステル系樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が低下することがある。

【0042】

活性水素基に対する反応性を有する重合体(以下「プレポリマー」と称することがある)は、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びこれらの誘導体等が挙げられる。中でも、溶融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

40

前記プレポリマーが有する活性水素基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、化学構造式-COC-で示される官能基等が挙げられるが、中でも、イソシアネート基が好ましい。プレポリマーは、このような官能基の一つを有してもよいし、二種以上を有してもよい。

【0043】

プレポリマーとしては、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイル

50

レス低温定着特性、特に、定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構の無い場合でも良好な離型性及び定着性を確保できることから、ウレア結合を生成することが可能なイソシアネート基等を有するポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0044】

前記イソシアネート基を含有するポリエステルプレポリマーは、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、ポリオールとポリカルボン酸を重縮合することにより得られる活性水素基を有するポリエステル樹脂と、ポリイソシアネートの反応生成物等が挙げられる。

#### 【0045】

前記ポリオールは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ジオール、三価以上のアルコール、ジオールと三価以上のアルコールの混合物等を用いることができるが、ジオール又はジオールと少量の三価以上のアルコールの混合物が好ましい。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。

10

#### 【0046】

ジオールの具体例としては、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-ヘキサジオール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；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等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。なお、アルキレングリコールの炭素数は、2～12であることが好ましい。これらの中でも、炭素数が2～12であるアルキレングリコール又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物又はビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物と炭素数が2～12のアルキレングリコールの混合物が特に好ましい。

20

#### 【0047】

三価以上のアルコールとしては、三価以上の脂肪族アルコール、三価以上のポリフェノール類、三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物等を用いることができる。三価以上の脂肪族アルコールの具体例としては、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、ソルビトール等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類の具体例としては、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等が挙げられる。三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物の具体例としては、三価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等が挙げられる。

30

#### 【0048】

ジオールと三価以上のアルコールを混合して用いる場合、ジオールに対する三価以上のアルコールの質量比率は、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～1質量%がより好ましい。

40

#### 【0049】

前記ポリカルボン酸は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物等を用いることができるが、ジカルボン酸又はジカルボン酸と少量の三価以上のポリカルボン酸の混合物が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

#### 【0050】

ジカルボン酸の具体例としては、二価のアルカン酸、二価のアルケン酸、芳香族ジカル

50

ボン酸等が挙げられる。二価のアルカン酸の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。二価のアルケン酸の炭素数は、4～20であることが好ましく、具体的には、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の炭素数は、8～20であることが好ましく、具体的には、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等が挙げられる。これらの中でも、炭素数が4～20の二価のアルケン酸又は炭素数が8～20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

三価以上のカルボン酸としては、三価以上の芳香族カルボン酸等を用いることができる。三価以上の芳香族カルボン酸の炭素数は、9～20であることが好ましく、具体的には、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸及びジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物のいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステルを用いることもできる。低級アルキルエステルの具体例としては、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸を混合して用いる場合、ジカルボン酸に対する三価以上のカルボン酸の質量比率は、0.0質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～1質量%がより好ましい。

#### 【0051】

ポリオールとポリカルボン酸を重縮合させる際の混合比は、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対するポリオールの水酸基の当量比は、通常、1～2であることが好ましく、1～1.5がより好ましく、1.02～1.3が特に好ましい。

#### 【0052】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリオール由来の構成単位の含有量は、0.5質量%～40質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が特に好ましい。前記含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が低下し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量%を超えると、低温定着性が低下することがある。

#### 【0053】

ポリイソシアネートは、目的に応じて適宜選択することができるが、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの等が挙げられる。

#### 【0054】

脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトカプロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、テトラメチルヘキサジイソシアネート等が挙げられる。脂環式ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナト-ジフェニルエーテル等が挙げられる。芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、 $\alpha, \alpha, \alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。イソシアヌレート類の具体例としては、トリス(イソシアナトアルキル)イソシアヌレート、トリス(イソシアナトシクロアルキル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ポリイソシアネートと、水酸基を有するポリエステル樹脂を反応させる場合、ポリエステル樹脂の水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比は、通常、1

10

20

30

40

50

～ 5 であることが好ましく、1 . 2 ～ 4 がより好ましく、1 . 5 ～ 3 が特に好ましい。当量比が 5 を超えると、低温定着性が低下することがあり、1 未満であると、耐オフセット性が低下することがある。

【 0 0 5 5 】

イソシアネート基を含有するポリエステルプレポリマー中のポリイソシアネート由来の構成単位の含有量は、0 . 5 質量 % ～ 4 0 質量 % であることが好ましく、1 質量 % ～ 3 0 質量 % がより好ましく、2 質量 % ～ 2 0 質量 % が更に好ましい。前記含有量が、0 . 5 質量 % 未満であると、耐ホットオフセット性が低下することがあり、4 0 質量 % を超えると、低温定着性が低下することがある。

【 0 0 5 6 】

ポリエステルプレポリマーが一分子当たり有するイソシアネート基の平均数は、1 以上であることが好ましく、1 . 2 ～ 5 がより好ましく、1 . 5 ～ 4 が更に好ましい。この平均数が、1 未満であると、ウレア変性ポリエステル系樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が低下することがある。

活性水素基に対する反応性を有する重合体の質量平均分子量は、1 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 が好ましく、1 5 0 0 ～ 1 5 0 0 0 がより好ましい。前記質量平均分子量が、1 0 0 0 未満であると、耐熱保存性が低下することがあり、3 0 0 0 0 を超えると、低温定着性が低下することがある。

【 0 0 5 7 】

前記質量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) を用いてテトラヒドロフラン可溶分を測定することにより求めることができる。

ここで、前記 G P C 測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。まず、4 0 のヒートチャンパー中でカラムを安定させる。この温度でカラム溶媒として、テトラヒドロフランを毎分 1 m l の流速で流し、試料濃度を 0 . 0 5 質量 % ～ 0 . 6 質量 % に調整したテトラヒドロフラン溶液を 5 0 ～ 2 0 0  $\mu$  l 注入して測定する。なお、分子量の測定に当たっては、数種の標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準試料としては、分子量が  $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^2$ 、 $4 \times 10^2$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$  及び  $4.48 \times 10^6$  の単分散ポリスチレン ( P r e s s u r e C h e m i c a l 社製又は東洋ソーダ工業株式会社製 ) を用いることができる。このとき、1 0 種類程度の標準試料を用いることが好ましい。なお、検出器としては、屈折率検出器を用いることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明において、結着樹脂は、目的に応じて適宜選択することができ、ポリエステル樹脂等を用いることができるが、変性されていない未変性ポリエステル樹脂が好ましい。これにより、低温定着性及び光沢性を向上させることができる。

前記未変性ポリエステル樹脂としては、ポリオールとポリカルボン酸の重縮合物等が挙げられる。前記未変性ポリエステル樹脂は、その一部がウレア変性ポリエステル系樹脂と相溶していること、即ち、互いに相溶可能な類似の構造であることが、低温定着性及び耐ホットオフセット性の点で好ましい。

【 0 0 5 9 】

前記未変性ポリエステル樹脂の質量平均分子量は、1 , 0 0 0 ～ 3 0 , 0 0 0 であることが好ましく、1 , 5 0 0 ～ 1 5 , 0 0 0 がより好ましい。前記質量平均分子量が、1 , 0 0 0 未満であると、耐熱保存性が低下することがある。このため、前記質量平均分子量が 1 , 0 0 0 未満である成分の含有量は、8 質量 % ～ 2 8 質量 % であることが好ましい。一方、前記質量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 を超えると、低温定着性が低下することがある。

【 0 0 6 0 】

前記未変性ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、3 0 ～ 7 0 が好ましく、3 5 ～ 6 0 がより好ましく、3 5 ～ 5 5 が更に好ましい。前記ガラス転移温度が、3 0

10

20

30

40

50

未満であると、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、70 を超えると、低温定着性が低下することがある。

未変性ポリエステル樹脂の水酸基価は、5 mg KOH / g 以上であることが好ましく、10 mg KOH / g ~ 120 mg KOH / g がより好ましく、20 mg KOH / g ~ 80 mg KOH / g が更に好ましい。前記水酸基価が、5 mg KOH / g 未満であると、耐熱保存性と低温定着性とが両立しにくくなることがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価は、1.0 mg KOH / g ~ 50.0 mg KOH / g であることが好ましく、1.0 mg KOH / g ~ 30.0 mg KOH / g がより好ましい。これにより、トナーは、負帯電しやすくなる。

#### 【0061】

トナーが未変性ポリエステル樹脂を含有する場合、未変性ポリエステル樹脂に対するイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーの質量比は、5 / 95 ~ 25 / 75 であることが好ましく、10 / 90 ~ 25 / 75 がより好ましい。前記質量比が、5 / 95 未満であると、耐ホットオフセット性が低下することがあり、25 / 75 を超えると、低温定着性や画像の光沢性が低下することがある。

本発明のトナーは、上記成分以外にも、離型剤、帯電制御剤、樹脂微粒子、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸等を更に含有することができる。

#### 【0062】

(離型剤)

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスが特に優れている。ワックスによる他部材への汚染防止の観点から、マイクロクリスタリンワックスがより優れている。

#### 【0063】

前記ワックス(離型剤)の融点は、パラフィンワックスの場合、60 ~ 90 が好ましく、マイクロクリスタリンワックスの場合、70 ~ 100 が優れている。ワックスの融点が低い場合、ワックス揮発分が多くなり、周辺機器への汚染を引き起こし、融点が高すぎる場合は、低温定着性の悪化、また製造時の製造性悪化を引き起こす。

#### 【0064】

前記離型剤の溶融粘度は、ワックスの融点より20 高い温度において、5 ~ 1000 cps が好ましく、10 ~ 100 cps がより好ましい。前記溶融粘度が5 cps 未満であると、離型性が低下することがあり、1000 cps を超えると、耐ホットオフセット性及び低温定着性を向上させる効果が得られなくなることがある。

#### 【0065】

前記離型剤のトナーにおける含有量は、40 質量%以下であることが好ましく、3 ~ 30 質量%がより好ましい。前記含有量が40 質量%を超えると、トナーの流動性が低下することがある。

#### 【0066】

(帯電制御剤)

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色又は白色に近い材料を用いることが好ましい。具体的には、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、フッ素変性四級アンモニウム塩を含む四級アンモニウム塩、アルキルアミド、リンの単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系界面活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0067】

前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、市販品としては、四級アンモニウム塩の

10

20

30

40

50

ボントロン P - 5 1、オキシナフトエ酸系金属錯体の E - 8 2、サリチル酸系金属錯体の E - 8 4、フェノール系縮合物の E - 8 9（以上、オリエント化学工業社製）、四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP - 3 0 2、TP - 4 1 5（以上、保土谷化学工業社製）、四級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2 0 3 8、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2 0 3 6、コピーチャージ N X V P 4 3 4（以上、ヘキスト社製）、L R A - 9 0 1、ホウ素錯体の LR - 1 4 7（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子等が挙げられる。

前記帯電制御剤は、マスターバッチと共に溶融混練された後に溶解乃至分散してもよく、トナーの各成分と共に溶媒中で溶解乃至分散してもよく、トナーを製造した後にトナーの表面に固定してもよい。

#### 【 0 0 6 8 】

トナー中の帯電制御剤の含有量は、結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、結着樹脂に対して、0 . 1 質量 % ~ 1 0 質量 % であることが好ましく、0 . 2 質量 % ~ 5 質量 % がより好ましい。前記含有量が、0 . 1 質量 % 未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、1 0 質量 % を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、現像ローラとの静電引力が増大し、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。

#### 【 0 0 6 9 】

（樹脂粒子）

前記樹脂粒子は、水系媒体中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂であってもよい。具体的には、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。中でも、微細な球状の樹脂粒子の水性分散液が得られやすいことから、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選択される一種以上の樹脂であることが好ましい。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。

#### 【 0 0 7 0 】

なお、ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合することにより得られる樹脂であり、具体的には、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等が挙げられる。

#### 【 0 0 7 1 】

また、樹脂粒子としては、複数の不飽和基を有するモノマーを重合することにより得られる共重合体を用いることもできる。複数の不飽和基を有するモノマーは、目的に応じて適宜選択することができ、具体的には、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩エレミノール RS - 3 0（三洋化成工業社製）、ジビニルベンゼン、1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート等が挙げられる。

#### 【 0 0 7 2 】

前記樹脂粒子は、公知の方法を用いて重合することにより得ることができるが、樹脂粒子の水性分散液として用いることが好ましい。樹脂粒子の水性分散液の調製方法としては、ビニル樹脂の場合、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法を用いてビニルモノマーを重合することにより、樹脂粒子の水性分散液を製造する方法；ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加又は縮合系樹脂の場合、モノマー、オリゴマー等の前駆体又はその溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂粒子の水性分散液を製造する方法、モノマー、オリゴマー等の前駆体又はその溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転

10

20

30

40

50

相乳化する方法；樹脂を機械回転式、ジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎、分級することにより、樹脂粒子を得た後、適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液を霧状に噴霧することにより樹脂粒子を得た後、樹脂粒子を適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液に貧溶剤を添加するか、溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより、樹脂粒子を析出させ、溶媒を除去して樹脂粒子を得た後、樹脂粒子を適当な分散剤の存在下で水中に分散させる方法、樹脂の溶液を、適当な分散剤の存在下で水性媒体中に分散させた後、加熱、減圧等により溶剤を除去する方法、樹脂の溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法等が挙げられる。

#### 【0073】

（無機粒子）

前記無機粒子は、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、具体的には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0074】

前記無機粒子の一次粒子径は、 $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ がより好ましい。また、無機粒子のBET法による比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

トナー中の無機粒子の含有量は、 $0.01\text{ 質量}\% \sim 5.0\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $0.01\text{ 質量}\% \sim 5.0\text{ 質量}\%$ がより好ましい。

#### 【0075】

（流動性向上剤）

流動性向上剤とは、表面処理を行って疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止する剤のことであり、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、等が挙げられる。シリカ、酸化チタンなどは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

#### 【0076】

（クリーニング性向上剤）

前記クリーニング性向上剤をトナーに添加すると、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤が除去されやすくなる。クリーニング性向上剤の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子等のソープフリー乳化重合を用いて得られる樹脂粒子等が挙げられる。樹脂粒子は、粒度分布が狭いことが好ましく、体積平均粒子径が $0.01\text{ }\mu\text{ m} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましい。

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

#### 【0077】

<トナーの製造方法>

前記重合法によるトナーの製造方法としては、接着性基材を生成しながら、トナーの粒子を形成する方法が挙げられ、これを以下に示す。このような方法においては、水系媒体相の調製、トナー材料を含有する液体の調製、トナー材料の乳化又は分散、接着性基材の生成、溶媒の除去、活性水素基に対する反応性を有する重合体の合成、活性水素基を有する化合物の合成等を行う。

水系媒体の調製は、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。樹

10

20

30

40

50

脂粒子の水系媒体中の添加量は、0.5質量%～10質量%が好ましい。

トナー材料を含有する液体の調製は、溶媒中に、活性水素基を有する化合物、活性水素基に対する反応性を有する重合体、顔料、離型剤、顔料分散剤、帯電制御剤、未変性ポリエステル樹脂等のトナー材料を、溶解又は分散させることにより行うことができる。

なお、トナー材料の中で、活性水素基に対する反応性を有する重合体以外の成分は、樹脂粒子を水系媒体に分散させる際に水系媒体中に添加混合してもよいし、トナー材料を含有する液体を水系媒体に添加する際に、水系媒体に添加してもよい。

トナー材料の乳化又は分散は、トナー材料を含有する液体を、水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、トナー材料を乳化又は分散させる際に、活性水素基を有する化合物と活性水素基に対する反応性を有する重合体を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより、接着性基材が生成する。

ウレア変性ポリエステル系樹脂等の接着性基材は、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等の活性水素基に対する反応性を有する重合体を含有する液体を、アミン類等の活性水素基を含有する化合物と共に、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する液体を、予め活性水素基を有する化合物を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する液体を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、活性水素基を有する化合物を添加し、水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的にウレア変性ポリエステル樹脂が形成され、トナー中にウレア変性ポリエステル樹脂の濃度勾配を設けることもできる。

#### 【0078】

接着性基材を生成させるための反応条件は、活性水素基に対する反応性を有する重合体と活性水素基を有する化合物の組み合わせに応じて適宜選択することができる。反応時間は、10分間～40時間であることが好ましく、2時間～24時間がより好ましい。反応温度は、150以下であることが好ましく、40～98がより好ましい。

水系媒体中において、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー等の活性水素基と反応可能な重合体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、水系媒体相中に、活性水素基に対する反応性を有する重合体、顔料、顔料分散剤、離型剤、帯電制御剤、未変性ポリエステル樹脂等のトナー材料を溶媒に溶解又は分散させて調製した液体を添加し、せん断力により分散させる方法等が挙げられる。

#### 【0079】

分散は、公知の分散機等を用いて行うことができ、分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機等が挙げられるが、分散体の粒子径を2～20μmに制御することができることから、高速せん断式分散機が好ましい。

高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。回転数は、1,000～30,000rpmであることが好ましく、5,000～20,000rpmがより好ましい。分散時間は、バッチ方式の場合、0.1～5分であることが好ましく、分散温度は、加圧下において、150以下であることが好ましく、40～98がより好ましい。なお、分散温度は、高温である方が一般に分散が容易である。

#### 【0080】

トナー材料を乳化又は分散させる際の、水系媒体の使用量は、トナー材料100質量部に対して、50質量部～2000質量部であることが好ましく、100質量部～1000質量部がより好ましい。前記使用量が、50質量部未満であると、トナー材料の分散状態が悪くなって、所定の粒子径のトナー母体粒子が得られないことがあり、2000質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

#### 【0081】

トナー材料を含有する液体を乳化又は分散する工程においては、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にする共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤（乳化・分散剤）を用いることが好ましい。

前記乳化・分散剤は、目的に応じて適宜選択することができ、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド等が挙げられるが、界面活性剤が好ましい。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。

#### 【００８２】

前記界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができる。

前記陰イオン界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に用いられる。前記フルオロアルキル基を有する陰イオン界面活性剤としては、炭素数が２～１０のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、３-[ $\omega$ -フルオロアルキル（：炭素数６～１１（以下、 $C_6 \sim C_{11}$ などと記載する））オキシ]-１-アルキル（ $C_3 \sim C_4$ ）スルホン酸ナトリウム、３-[ $\omega$ -フルオロアルカノイル（ $C_6 \sim C_8$ ）- $N$ -エチルアミノ]-１-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（ $C_{11} \sim C_{20}$ ）カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（ $C_7 \sim C_{13}$ ）又はその金属塩、パーフルオロアルキル（ $C_4 \sim C_{12}$ ）スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、 $N$ -プロピル- $N$ -(２-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（ $C_6 \sim C_{10}$ ）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（ $C_6 \sim C_{10}$ ）- $N$ -エチルスルホングリシン塩、モノパーフルオロアルキル（ $C_6 \sim C_{16}$ ）エチルリン酸エステル等が挙げられる。

#### 【００８３】

前記フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えばサーフロンＳ-１１１、Ｓ-１１２、Ｓ-１１３（以上、旭硝子社製）、フロラードＦＣ-９３、ＦＣ-９５、ＦＣ-９８、ＦＣ-１２９（以上、住友３Ｍ社製）、ユニダインＤＳ-１０１、ＤＳ-１０２（以上、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（以上、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（以上、トーケムプロダクツ社製）、フタージェント１００、１５０（以上、ネオス社製）、などが挙げられる。

#### 【００８４】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル（ $C_6 \sim C_{10}$ ）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等好ましい。陽イオン界面活性剤の市販品としては、例えばサーフロンＳ-１２１（旭硝子社製）；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-ケムプロダクツ社製）；フタージェントＦ-３００（ネオス社製）等を用いることが好ましい。

#### 【００８５】

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

10

20

30

40

50

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

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えばリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。

高分子系保護コロイドとしては、例えばカルボキシル基を有するモノマー、水酸基を有する（メタ）アクリル酸アルキル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニル、アミドモノマー、酸塩化物のモノマー、窒素原子又はその複素環を有するモノマー等を重合することにより得られるホモポリマー又はコポリマー、ポリオキシエチレン系樹脂、セルロース類等が挙げられる。なお、上記のモノマーを重合することにより得られるホモポリマー又はコポリマーは、ビニルアルコール由来の構成単位を有するものも含む。

10

#### 【 0 0 8 6 】

前記カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$  - シアノアクリル酸、 $\alpha$  - シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えばアクリル酸 $\beta$  - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$  - ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$  - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$  - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$  - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$  - 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レート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。ビニルエーテルの具体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。カルボン酸ビニルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。アミドモノマーとしては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。酸塩化物のモノマーとしては、例えばアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等が挙げられる。窒素原子又はその複素環を有するモノマーとしては、例えばビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンジイミン等が挙げられる。ポリオキシエチレン系樹脂としては、例えばポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸フェニル、ポリオキシエチレンペラルゴン酸フェニル等が挙げられる。セルロース類としては、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

20

30

#### 【 0 0 8 7 】

トナー材料を乳化又は分散させる際に、必要に応じて、分散剤を用いることができる。

前記分散剤としては、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。分散剤として、リン酸カルシウムを用いた場合は、塩酸等でカルシウム塩を溶解させて、水洗する方法、酵素で分解する方法等を用いて、リン酸カルシウム塩を除去することができる。

40

接着性基材を生成させる際の伸長反応及び / 又は架橋反応には、触媒を用いることができる。触媒の具体例としては、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート等が挙げられる。

#### 【 0 0 8 8 】

乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の有機溶媒を除去する方法等が挙げられる。

有機溶媒が除去されると、トナー母体粒子が形成される。トナー母体粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、更に分級等を行うことができる。分級は、液中でサイク

50

ロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。

得られたトナー母体粒子は、着色剤、離型剤、帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、機械的衝撃力を印加することにより、トナー母体粒子の表面から離型剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。

機械的衝撃力を印加する方法としては、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢等が挙げられる。

10

#### 【0089】

本発明のトナーは、各種分野において使用することができるが、電子写真法による画像形成に、好適に使用することができる。

本発明のトナーの体積平均粒径は、 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ がより好ましい。前記体積平均粒径が、 $3\mu\text{m}$ 未満であると、二成分現像剤では、現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがある。また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナー融着が発生することがある。一方、前記体積平均粒子径が、 $8\mu\text{m}$ を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

20

#### 【0090】

本発明のトナーの個数平均粒子径（ $D_n$ ）に対する体積平均粒子径（ $D_v$ ）の比（ $D_v/D_n$ ）は、 $1.00 \sim 1.25$ であることが好ましく、 $1.05 \sim 1.25$ がより好ましい。これにより、二成分現像剤では、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が得られる。また、一成分現像剤では、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なると共に、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着を抑制し、現像装置の長期使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性が得られるため、高画質の画像を得ることができる。この比が $1.25$ を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合に、トナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

30

#### 【0091】

ここで、前記体積平均粒子径及び個数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比は、粒度測定器マルチサイザーⅢⅢ（ベックマン・コールター社製）を用いて、以下のようにして測定することができる。まず、約1質量%塩化ナトリウム水溶液等の電解質水溶液100～150ml中に、分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤を0.1～5ml添加する。次に、測定試料を約2～20mg添加する。試料が懸濁した電解質水溶液に、超音波分散機を用いて約1～3分間分散処理を行った後、 $100\mu\text{m}$ のアーチャーを用いて、トナーの体積及び個数を測定し、体積分布及び個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの体積平均粒子径及び個数平均粒子径を求めることができる。

40

#### 【0092】

トナーの針入度は、15mm以上であることが好ましく、20mm～30mmがより好ましい。前記針入度が15mm未満であると、耐熱保存性が悪化する。

ここで、前記針入度は、針入度試験（JIS K 2235 - 1991）により測定することができる。具体的には、50mlのガラス容器にトナーを充填し、50の恒温槽に20時間放置した後、トナーを室温まで冷却して、針入度試験を行う。なお、針入度の値が大きい程、耐熱保存性が優れることを示している。

#### 【0093】

50

本発明のトナーは、低温定着性と耐オフセット性を両立させる観点から、定着下限温度が低く、オフセット未発生温度が高いことが好ましい。このためには、定着下限温度が140 未満であると共に、オフセット未発生温度が200 以上であることが好ましい。ここで、定着下限温度は、画像形成装置を用いて複写テストを行い、得られた画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着温度の下限である。また、オフセット未発生温度は、所定量のトナーで現像されるように調整した画像形成装置を用いて、オフセットの発生しない温度を測定することにより求めることができる。

#### 【0094】

トナーの熱特性は、フローテスター特性とも言われ、軟化温度、流出開始温度、1/2法軟化点等として評価される。これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、高架式フローテスターCFT500型（島津製作所製）を用いて測定することができる。

トナーの軟化温度は、30 以上であることが好ましく、50 ~ 90 がより好ましい。前記軟化温度が、30 未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

本発明のトナーの流出開始温度は、60 以上であることが好ましく、80 ~ 120 がより好ましい。流出開始温度が、60 未満であると、耐熱保存性及び耐オフセット性の少なくとも一方が低下することがある。

本発明のトナーの1/2法軟化点は、90 以上であることが好ましく、100 ~ 170 がより好ましい。1/2法軟化点が、90 未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

#### 【0095】

本発明のトナーのガラス転移温度は、40 ~ 70 であることが好ましく、45 ~ 65 がより好ましい。前記ガラス転移温度が、40 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量計DSC-60（島津製作所製）等を用いて測定することができる。

本発明のトナーを用いて形成される画像の濃度は、1.40以上であることが好ましく、1.45以上がより好ましく、1.50以上が更に好ましい。前記画像濃度が、1.40未満であると、画像濃度が低く、高画質が得られないことがある。前記画像濃度は、タンドム型カラー画像形成装置（imagio Neo 450、株式会社リコー製）を用いて、定着ローラの表面温度を $160 \pm 2$  として、複写紙タイプ 6200（株式会社リコー製）に現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ であるベタ画像を形成し、得られたベタ画像における任意の5箇所の画像濃度を、分光計938 スペクトロデンシトメータ（X-ライト社製）を用いて測定し、その平均値を算出することにより、求めることができる。

#### 【0096】

本発明のトナーの色は、目的に応じて適宜選択することができ、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーからなる群より選択される一種以上とすることができ、各色のトナーは、着色剤を適宜選択することにより得ることができる。

#### 【0097】

（現像剤）

本発明の現像剤は、本発明のトナーを含有し、キャリア等の適宜選択されるその他の成分を更に含有してもよい。このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等を使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。

本発明の現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

## 【0098】

本発明の現像剤を二成分現像剤として用いる場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

前記キャリアは、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、芯材を被覆する樹脂層を有するものが好ましい。

芯材の材料は、公知のものの中から適宜選択することができ、 $50\text{emu/g} \sim 90\text{emu/g}$ のマンガニウム - ストリチウム系材料、マンガニウム - マグネシウム系材料等が挙げられる。また、画像濃度を確保するためには、 $100\text{emu/g}$ 以上の鉄粉、 $75 \sim 120\text{emu/g}$ のマグネタイト等の高磁化材料を用いることが好ましい。また、穂立ち状態となっている現像剤の感光体に対する衝撃を緩和でき、高画質化に有利であることから、 $30 \sim 80\text{emu/g}$ の銅 - 亜鉛系等の低磁化材料を用いることが好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記芯材の体積平均粒子径は、 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $40\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ がより好ましい。前記体積平均粒子径が、 $10\mu\text{m}$ 未満であると、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じることがあり、 $150\mu\text{m}$ を超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特に、ベタ部の再現が悪くなることがある。

## 【0099】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、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、ポリハロゲン化オレフィン、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、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリルモノマーの共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとフルオロ基を有さないモノマーの共重合体等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0100】

前記アミノ系樹脂の具体例としては、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、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。前記ポリビニル系樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン - アクリル共重合体等が挙げられる。ポリハロゲン化オレフィンの具体例としては、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

## 【0101】

前記樹脂層は、必要に応じて、導電粉等を含有してもよい。前記導電粉の具体例としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられる。導電粉の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記平均粒子径が $1\mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

前記樹脂層は、シリコーン樹脂等を溶媒に溶解させて塗布液を調製した後、塗布液を芯材の表面に公知の塗布方法を用いて塗布、乾燥した後、焼き付けを行うことにより形成することができる。塗布方法としては、浸漬塗工法、スプレー法、ハケ塗り法等を用いることができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルセロソルブ等が挙げられる。焼き付けは、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロ波を用いる方法等が挙げられる。

## 【0102】

キャリア中の樹脂層の含有量は、0.01質量%～5.0質量%であることが好ましい。前記含有量が、0.01質量%未満であると、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、樹脂層が厚いためにキャリア同士の融着が起こり、キャリアの均一性が低下することがある。

二成分現像剤中のキャリアの含有量は、90質量%～98質量%であることが好ましく、93質量%～97質量%がより好ましい。

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に用いることができる。

#### 【0103】

(トナー入り容器)

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナーを有する。なお、本発明のトナー入り容器は、本発明の現像剤を有する場合を含む。

前記トナー入り容器の容器は、公知のものの中から適宜選択することができ、容器本体とキャップを有するもの等が好適に用いられる。

容器本体の大きさ、形状、構造、材質等は、目的に応じて適宜選択することができる。形状は、円筒状等であることが好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、スパイラル部の一部又は全てが蛇腹機能を有しているもの等が好ましい。このような容器本体は、回転させることにより内容物であるトナーを排出口側に移行させることができる。

容器本体の材質は、寸法精度がよい材料であることが好ましく、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂等の樹脂が挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取り扱い性に優れ、プロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーを補給することができる。

#### 【0104】

(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、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記現像手段としては、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。

前記プロセスカートリッジは、各種電子写真方式の画像形成装置に着脱可能に備えさせることができ、後述する本発明の画像形成装置に着脱可能に備えさせるのが好ましい。

#### 【0105】

ここで、前記プロセスカートリッジは、例えば、図1に示すように、静電潜像担持体101を内蔵し、帯電手段102、現像手段104、転写手段108、クリーニング手段107を含み、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。図1中、103は露光手段による露光、105は記録媒体をそれぞれ示す。

次に、図1に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについて示すと、静電潜像担持体101は、矢印方向に回転しながら、帯電手段102による帯電、露光手段(不図示)による露光103により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。この静電潜像は、現像手段104で現像され、得られた可視像は転写手段108により、記録媒体105に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の静電潜像担持体表面は、クリーニング手段107によりクリーニングされ、更に除電手段(不図示)により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

#### 【0106】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程と

10

20

30

40

50

を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

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

#### 【0107】

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体（以下、「電子写真感光体」、「感光体」、「像担持体」と称することがある）としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、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等が好ましい。

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

#### 【0108】

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

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

#### 【0109】

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

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

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

#### 【0110】

- 現像工程及び現像手段 -

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

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

前記現像手段は、例えば、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、本発明の前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられ、前記トナー入り容器を備えた現像器などがより好ましい。

#### 【0111】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

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

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

#### 【0112】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。該現像剤に含まれるトナーは、本発明の前記トナーである。

10

#### 【0113】

##### - 転写工程及び転写手段 -

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

20

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

#### 【0114】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

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

30

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

#### 【0115】

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色の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。

前記定着装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、などが挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、80 ～ 200 が好ましい。

40

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

#### 【0116】

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

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

#### 【0117】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去する工程

50

であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【0118】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

【0119】

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

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0120】

次に本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一態様について、図2を参照しながら説明する。

図2は、本発明に係る画像形成装置の一実施形態の構成を示す概略図である。図中符号100は複写装置本体であり、200はそれを載せる給紙テーブル、300は複写装置本体100上に取り付けるスキャナ、400は更にその上に取り付ける原稿自動搬送装置(ADF)である。

複写装置本体100には、静電潜像担持体としての感光体40の周囲に帯電、現像、クリーニング等の電子写真プロセスを実行する各手段を備えた画像形成手段18を、4つ並列にしたタンデム型画像形成装置20が備えられている。タンデム型画像形成装置20の上部には、画像情報に基づいて感光体40をレーザー光により露光し潜像を形成する露光装置21が設けられている。また、タンデム型画像形成装置20の各感光体40と対向する位置には、無端状のベルト部材からなる中間転写ベルト10が設けられている。中間転写ベルト10を介して感光体40と相対する位置には、感光体40上に形成された各色のトナー像を中間転写ベルト10に転写する一次転写手段62が配置されている。

また、中間転写ベルト10の下方には、中間転写ベルト10上に重ね合わされたトナー像を、給紙テーブル200より搬送されてくる転写紙に一括転写する二次転写装置22が配置されている。二次転写装置22は、2つのローラ23間に、無端ベルトである二次転写ベルト24を掛け渡して構成され、中間転写ベルト10を介して支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写ベルト10上のトナー像を転写紙に転写する。二次転写装置22の脇には、転写紙上の画像を定着する定着装置25が設けられている。定着装置25は、無端ベルトである定着ベルト254に加圧ローラ252を押し当てて構成する。

上述した二次転写装置22は、画像転写後の転写紙をこの定着装置25へと搬送するシート搬送機能も備えている。もちろん、二次転写装置22として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合は、このシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

なお、図示例では、二次転写装置22及び定着装置25の下に、上述したタンデム画像形成装置20と平行に、転写紙の両面に画像を記録すべく転写紙を反転する反転装置28を備える。

画像形成手段18の現像装置4には、上記のトナーを含んだ現像剤を用いる。現像装置4は、現像剤担持体が現像剤を担持、搬送して、感光体40との対向位置において交互電界を印加して感光体40上の潜像を現像する。交互電界を印加することで現像剤を活性化させ、トナーの帯電量分布をより狭くすることができ、現像性を向上させることができる。

また、感光体40と現像装置、共に一体に支持され、画像形成装置本体に対し着脱可能

10

20

30

40

50

に形成されるプロセスカートリッジとすることができる。このプロセスカートリッジは、この他に帯電手段、クリーニング手段を含んで構成してもよい。

【 0 1 2 1 】

また、図 3 は、本発明の定着装置の一実施形態として定着ベルトを備える構成を示す概略図である。この定着装置 2 5 は、加熱ローラ 2 5 3、定着ローラ 2 5 1、定着ローラ 2 5 1 に圧接する加圧手段である加圧ローラ 2 5 2 と、加熱ローラ 2 5 3 と定着ローラ 2 5 1 との間に掛け渡された定着手段である定着ベルト 2 5 4 とからなっている。

定着ローラ 2 5 1、加圧ローラ 2 5 2 は、図 3 に示す定着装置 2 5 の定着ローラ 2 5 1、加圧ローラ 2 5 2 とほぼ同様にして、金属製の芯金の外周に、耐熱弾性材料からなる弾性層を備える。弾性層の厚みは適宜調整される。また、弾性層の表層には、転写紙及びトナーの離型性をよくするために、フッ素系樹脂等からなる離型層を設ける。芯金内部には、それぞれハロゲンヒータが配置されている。また、加圧ローラ 2 5 3 は、定着ベルト 2 5 4 を挟んで定着ローラ 2 5 1 に向けて図示しないバネ等の加圧部材により押圧されており、弾性層を変形させることにより定着ローラ 2 5 1 との間で、一定時間トナーを加圧・加熱できるニップ部を形成する。

定着ベルト 2 5 4 は、基体には、耐熱性樹脂や、金属から形成された無端状のベルト状基体が用いられる。耐熱性樹脂の材質としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられ、金属ベルトの材質としては、ニッケル、アルミニウム、ステンレス等が挙げられる。樹脂と重層を形成してもよく、特に、ポリイミド樹脂にニッケルを電鍍したベルトが強度と弾性を有し、耐久性があるので好ましい。厚さは 1 0 0 μ m 以下の薄肉のものが好ましい。定着ベルト 2 5 4 は、転写紙、トナーと加圧接触するため、高離型性シリコンゴム等からなる弾性層と摩擦係数が小さいフッ素系樹脂で耐熱離型層を有する構成になっている。

加熱ローラ 2 5 3 は、掛け回されている定着ベルト 2 5 4 を張架して、更に、加熱するための部材である。このため、加熱ローラ 2 5 3 の内部に、ハロゲンランプ、ニクロム線等の熱源が設けられている。また、加熱ローラ 2 5 3 は、アルミニウム、炭素鋼、ステンレス鋼等の中空金属円筒の薄肉ローラであるが、熱伝導性が良好な厚さ 1 ~ 4 mm のアルミニウム製円筒を用いることで、軸方向での温度分布を小さくすることができる。更に、加熱ローラ 2 5 3 の表面には、定着ベルト 2 5 4 との摩擦を防止するために、アルマイト処理の表面処理が施されている。

定着ベルト 2 5 4 を挟んで加熱ローラ 2 5 3 の外周面には、熱電対、サーミスタ等となり、定着ベルト 2 5 4 外周面の温度を検知する温度センサ 2 5 5 が配置されている。温度センサからの検知信号に応じて図示しない温度制御装置により加熱ローラ 2 5 3 等の内部におけるヒータの動作を制御する。

【 0 1 2 2 】

次に、タンデム型現像器 1 2 0 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（A D F）4 0 0 の原稿台 1 3 0 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 4 0 0 を開いてスキャナ 3 0 0 のコンタクトガラス 3 2 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 4 0 0 を閉じる。

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置 4 0 0 に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス 3 2 上へと移動して後、他方コンタクトガラス 3 2 上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ 3 0 0 を駆動し、第一走行体 3 3 及び第二走行体 3 4 を走行する。そして、第一走行体 3 3 で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光を更に反射して第二走行体 3 4 に向け、第二走行体 3 4 のミラーで反射して結像レンズ 3 5 を通して読み取りセンサ 3 6 に入れ、原稿内容を読み取る。

また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ 1 4、1 5、1 6 の 1 つを回転駆動して他の 2 つの支持ローラを従動回転し、中間転写ベルト 1 0 を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段 1 8 でその感光体 4 0 を回転して各感光体 4 0 上にそれぞれ、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写ベルト 1 0 の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写ベル

ト 1 0 上に合成カラー画像を形成する。

一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル 2 0 0 の給紙ローラ 4 2 の 1 つを選択回転し、ペーパーバンク 4 3 に多段に備える給紙カセット 4 4 の 1 つからシートを繰り出し、分離ローラ 4 5 で 1 枚ずつ分離して給紙路 4 6 に入れ、搬送ローラ 4 7 で搬送して複写機本体 1 0 0 内の給紙路 4 8 に導き、レジストローラ 4 9 に突き当てて止める。

又は、給紙ローラ 5 0 を回転して手差しトレイ 5 1 上のシートを繰り出し、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。

そして、中間転写ベルト 1 0 上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転し、中間転写ベルト 1 0 と二次転写装置 2 2 との間にシートを送り込み、二次転写装置 2 2 で転写してシート上にカラー画像を記録する。

画像転写後のシートは、二次転写装置 2 2 で搬送して定着装置 2 5 へと送り込み、定着装置 2 5 で熱と圧力とを加えて転写画像を定着した後、切換爪 5 5 で切り換えて排出口ローラ 5 6 で排出し、排紙トレイ 5 7 上にスタックする。又は、切換爪 5 5 で切り換えてシート反転装置 2 8 に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 5 6 で排紙トレイ 5 7 上に排出する。

一方、画像転写後の中間転写ベルト 1 0 は、中間転写ベルトクリーニング装置 1 7 で、画像転写後に中間転写ベルト 1 0 上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置 2 0 による再度の画像形成に備える。

本発明の画像形成装置、画像形成方法、及びプロセスカートリッジは、本発明の前記トナーを用いているので、オフセット印刷よりも鮮明な画質を普通紙で形成することができる。

#### 【実施例】

#### 【0 1 2 3】

以下、本発明のトナーを実施例により説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されて解釈されない。なお、実施例中、各例における「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものであり、「モル」はモル比を意味する。

また、以下に記載の「酸価及びアミン価」、「ワックスの融点」、「樹脂の質量平均分子量」、及び「トナーの体積平均粒径」は、次のようにして測定した。

#### 【0 1 2 4】

##### < 酸価及びアミン価の測定 >

ここで、酸価 ( A V )、アミン価は、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 D L - 5 3 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：L a b X L i g h t V e r s i o n 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

測定条件は、以下の通りである。

```

Stir
    Speed[%]  25
    Time[s]   15
EQP  titration
      Titrant/Sensor
      Titrant  CH3ONa
      Concentration[mol/L]  0.1
      Sensor   DG115
          Unit of measurement  mV
      Predispensing to volume
          Volume[mL]  1.0
  
```

10

20

30

40

50

Wait time[s] 0  
 Titrant addition Dynamic  
     dE(set)[mV] 8.0  
     dV(min)[mL] 0.03  
     dV(max)[mL] 0.5  
 Measure mode Equilibrium controlled  
     dE[mV] 0.5  
     dt[s] 1.0  
     t(min)[s] 2.0  
     t(max)[s] 20.0  
 Recognition  
     Threshold 100.0  
 Steepest jump only No  
     Range No  
     Tendency None  
 Termination  
     At maximum volume[mL] 10.0  
     At potential No  
     At slope No  
     After number EQPs Yes  
     n=1  
     comb. Termination conditions No  
 Evaluation  
     Procedure Standard  
     Potential 1 No  
     Potential 2 No  
     Stop for reevaluation No

10

20

## 【 0 1 2 5 】

- 酸価およびアミン価の測定方法 -

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った。

30

試料調製：トナー 0.5 g をトルエン 120 ml に添加して室温（23℃）で約 10 時間攪拌して溶解した。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とした。

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した。

予め標定された 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式で酸価を求めた。

酸価 = KOH (ml 数) × N × 56.1 / 試料質量 (N は、N / 10 KOH のファクター)

## 【 0 1 2 6 】

- アミン価の測定方法 -

40

試料調製：トナー 0.5 g をトルエン 120 ml に添加して室温（23℃）で約 10 時間攪拌して溶解した。更にエタノール 30 ml を添加して試料溶液とした。

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して求めた。

予め標定された N / 10 の塩酸～アルコール溶液で滴定し、塩酸～アルコール液の消費量からアミン価を求めた。

## 【 0 1 2 7 】

< ワックスの融点 (Tm) の測定 >

ワックスの軟化点 (Tm) は、示差走査型熱量測定 (DSC) において、その DSC 曲線の最大吸熱量を示したピークトップで決定される。また、測定は島津製作所製 TA - 6

50

0 W S、及び D S C - 6 0 を用い、次に示す測定条件で測定した。

- 測定条件 -

サンプル容器：アルミニウム製サンプルパン（フタあり）

サンプル量：5 m g

リファレンス：アルミニウム製サンプルパン（アルミナ 1 0 m g）

雰囲気：窒素（流量 5 0 m l / m i n）

温度条件

開始温度：2 0

昇温速度：1 0 / m i n

終了温度：1 5 0

保持時間：なし

降温速度：1 0 / m i n

終了温度：2 0

保持時間：なし

昇温速度：1 0 / m i n

終了温度：1 5 0

10

測定した結果は前記島津製作所製データ解析ソフト（T A - 6 0、バージョン 1 . 5 2）を用いて解析を行った。解析方法は 2 度目の昇温の D S C 微分曲線である D r D S C 曲線の最大ピークを示す点を中心として  $\pm 5$  の範囲を指定し、解析ソフトのピーク解析機能を用いてピーク温度を求める。次に、D S C 曲線で前記ピーク温度 + 5、及び - 5 の範囲で解析ソフトのピーク解析機能を用いて D S C 曲線の最大吸熱温度を求める。ここで示された温度がワックスの融点（T m）に相当する。

20

【0 1 2 8】

< 樹脂の質量平均分子量の測定 >

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）測定装置：G P C - 8 2 2 0 G P C（東ソー株式会社製）

カラム：T S K g e l S u p e r H Z M—H 1 5 c m 3 連（東ソー株式会社製）

温度：4 0

溶媒：T H F

流速：0 . 3 5 m l / m i n

30

試料：0 . 1 5 % の試料を 0 . 4 m l 注入

試料の前処理：トナーをテトラヒドロフラン T H F（安定剤含有、和光純薬株式会社製）に 0 . 1 5 % で溶解後 0 . 2  $\mu$  m フィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。前記 T H F 試料溶液を 1 0 0  $\mu$  l 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工株式会社製 S h o w d e x S T A N D A R D の S t d . N o . S - 7 3 0 0、S - 2 1 0、S - 3 9 0、S - 8 7 5、S - 1 9 8 0、S - 1 0 . 9、S - 6 2 9、S - 3 . 0、S - 0 . 5 8 0、トルエンを用いた。

40

検出器には R I（屈折率）検出器を用いた。

【0 1 2 9】

< 数平均分子量（M n） >

数平均分子量及び重量平均分子量は、テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフ（G P C）による分子量分布から数平均分子量（M n）及び重量平均分子量（M w）を測定した。

具体的には、4 0 のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラム溶媒としてテトラヒドロフランを毎分 1 m l の流速で流し、試料濃度として 0 . 0 5 ~ 0 . 6 質量 % に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を 5 0 ~ 2 0 0  $\mu$  l 注入して測定した。

50

前記試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、分子量が  $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^2$ 、 $4 \times 10^2$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、及び  $48 \times 10^6$  のもの（東洋ソーダ工業社製）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た。なお、前記検出器としては RI（屈折率）検出器を用いた。

#### 【0130】

< トナーの体積平均粒径 >

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

#### 【0131】

< トナーの形状係数  $SF-1$  >

トナーの形状係数  $SF-1$  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）に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を  $SF-1$  と定義した。 $SF-1$  の値は 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。

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

ここで、 $L$  はトナーの絶対最大長であり、 $A$  はトナーの投影面積である。

真球であれば 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）を示す形状係数となる。

#### 【0132】

（合成例 1）

- 顔料分散剤 A の合成 -

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却管、ガス導入管、及び温度計を備えた 4 ツ口の  $500 \text{ ml}$  セパラブルフラスコに、ジメチロールブタン酸 8 部、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）アニリン 24 部、メチルエチルケトン 60 部を仕込み、フラスコ内を乾燥窒素で置換し、攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート 62 部を 10 分で滴下し、6 時間反応させた。反応物を  $65^\circ\text{C}$  に冷却し、水 319 部、25% のアンモニア水 11 部を添加し、昇温して、溶剤であるメチルエチルケトン 60 部、及びアルカリ性の水 330 部を脱溶剤した。以上により、融点が  $65^\circ\text{C}$ 、酸価が  $0.2 \text{ mg KOH/g}$ 、アミン価が  $0.3 \text{ mg KOH/g}$  の顔料分散剤 A を作製した。

#### 【0133】

（合成例 2）

- 未変性ポリエステル樹脂 A の合成 -

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 エチレンオキシド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピオンオキシド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部及びジブチルスズオキシド 2 部を投入し

、常圧下、230 で8時間反応させた。次に、10～15 mmHgの減圧下で5時間反応させた後、反応槽中に無水トリメリット酸44部を添加し、常圧下、180 で2時間反応させて、未変性ポリエステル樹脂Aを合成した。

得られた未変性ポリエステル樹脂Aは、数平均分子量が2500、質量平均分子量が6700、ガラス転移温度が44、酸価が25 mg KOH / gであった。

#### 【0134】

(合成例3)

- 顔料分散剤Bの合成 -

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却管、ガス導入管、及び温度計を備えた4ツ口の500 mlセパラブルフラスコに、ジメチロールブタン酸8部、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン24部、メチルエチルケトン60部を仕込み、フラスコ内を乾燥窒素で置換し、攪拌しながら80 まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート62部を10分で滴下し、4時間反応させた。反応物を65 に冷却し、水319部、25%のアンモニア水11部を添加し、昇温して、溶剤であるメチルエチルケトン60部、及びアルカリ性の水330部を脱溶剤した。以上により、融点が65、酸価が0.2 mg KOH / g、アミン価が0.3 mg KOH / gの顔料分散剤Bを作製した。

10

#### 【0135】

(合成例4)

- 顔料分散剤Cの合成 -

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却管、ガス導入管、及び温度計を備えた4ツ口の500 mlセパラブルフラスコに、ジメチロールブタン酸8部、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン24部、メチルエチルケトン60部を仕込み、フラスコ内を乾燥窒素で置換し、攪拌しながら80 まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート62部を10分で滴下し、12時間反応させた。反応物を65 に冷却し、水319部、25%のアンモニア水11部を添加し、昇温して、溶剤であるメチルエチルケトン60部、及びアルカリ性の水330部を脱溶剤した。以上により、融点が65、酸価が0.2 mg KOH / g、アミン価が0.3 mg KOH / gの顔料分散剤Cを作製した。

20

#### 【0136】

〔実施例1〕

(トナー1の作製)

30

- 顔料分散液Aの作製 -

攪拌棒をセットした容器中に、未変性ポリエステル樹脂A 250部、顔料分散剤A 100部、及び酢酸エチル1625部を仕込み、未変性ポリエステル樹脂が溶解するまで攪拌を行った。次に容器中にマゼンタ顔料C.I. Pigment Red 269 (山陽色素社製Permanent Carimine 3810) 250部を添加し、攪拌を1時間行い、顔料混合溶液を得た。

得られた顔料混合溶液を、ビーズミルのウルトラビスコミル(アイメックス社製)を用いて、0.3 mmジルコニアビーズを80体積%充填し、送液速度が1 kg / 時、ディスク周速度が8 m / 秒の条件で5パスして、顔料分散液Aを作製した。

#### 【0137】

- 原料溶解液の作製 -

40

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器中に、未変性ポリエステル樹脂A 378部、パラフィンワックス(日本精蠟社製HNP-9 融点75) 110部、サリチル酸金属錯体E-84(オリエント化学工業株式会社製) 22部、及び酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下、80 まで昇温し、80 で5時間保持した後、1時間かけて30 まで冷却し、原料溶解液を得た。

得られた原料溶解液を反応容器に移し、ビーズミルのウルトラビスコミル(アイメックス社製)を用いて、0.5 mmジルコニアビーズを80体積%充填し、送液速度が1 kg / 時、ディスク周速度が6 m / 秒の条件で3パスして、カルナウバワックス(融点80～86)を分散させ、ワックス分散液を得た。

次に、未変性ポリエステル樹脂Aの65%酢酸エチル溶液1324部にワックス分散液

50

、更に顔料分散液 A 290部を添加し、T・K・ホモディスパー（特殊機化工業株式会社製）を用いて、30分間攪拌し、トナー材料の分散液を得た。

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 682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 283部、無水トリメリット酸 22部及びジブチルスズオキシド 2部を仕込み、常圧下、230 で 8 時間反応させた。次に、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樹脂を合成した。

得られた中間体ポリエステル樹脂は、数平均分子量が 2100、質量平均分子量が 9500、ガラス転移温度が 55、酸価が 0.5 mg KOH / g、水酸基価が 51 mg KOH / g 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樹脂 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部を仕込み、100 で 5 時間反応させて、プレポリマーを合成した。得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53% であった。

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン 170部及びメチルエチルケトン 75部を仕込み、50 で 5 時間反応させ、ケチミン化合物を合成した。得られたケチミン化合物のアミン価は、418 mg KOH / g であった。

反応容器中に、トナー材料の分散液 749部、プレポリマー 115部及びケチミン化合物 2.9部を仕込み、TK 式ホモミキサー（特殊機化株式会社製）を用いて 5000 rpm で 1 分間混合して、油相混合液を得た。

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器中に、水 683部、反応性乳化剤（メタクリル酸のエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩）エレミノール RS - 30（三洋化成工業株式会社製）11部、スチレン 83部、メタクリル酸 83部、アクリル酸ブチル 110部、及び過硫酸アンモニウム 1部を仕込み、400 rpm で 15 分間攪拌し、乳濁液を得た。

得られた乳濁液を加熱して、75 まで昇温して 5 時間反応させた。次に、1 質量% 過硫酸アンモニウム水溶液 30部を添加し、75 で 5 時間熟成して、樹脂粒子分散液を調製した。

#### 【0138】

- 水系媒体の作製 -

水 990部、樹脂粒子分散液 83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液エレミノール MON - 7（三洋化成工業株式会社製）37部、高分子分散剤カルボキシメチルセルロースナトリウムの 1% 水溶液セロゲン BS - H（第一工業製薬株式会社製）135部、及び酢酸エチル 90部を混合攪拌し、水系媒体を得た。

#### 【0139】

- トナーの作製 -

水系媒体 1200部に、油相混合液 867部を加え、TK 式ホモミキサーを用いて、13000 rpm で 20 分間混合して、分散液（乳化スラリー）を調製した。

次に、攪拌機、及び温度計をセットした反応容器中に、乳化スラリーを仕込み、30 で 8 時間脱溶剤した後、45 で 4 時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

分散スラリー 100部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 100部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて 12000 rpm で 10 分間混合した後、濾過した。

得られた濾過ケーキに 10% 塩酸を加えて、pH を 2.8 に調整し、TK 式ホモミキサーを用いて 12000 rpm で 10 分間混合した後、濾過した。

更に、得られた濾過ケーキにイオン交換水 300部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて 12000 rpm で 10 分間混合した後、濾過する操作を 2 回を行い、最終濾過ケーキを得た。

得られた最終濾過ケーキを、循風乾燥機を用いて 45 で 48 時間乾燥し、目開き 75  $\mu$ m メッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。得られたトナー母体粒子の体積平均粒径は 5.7  $\mu$ m であった。

10

20

30

40

50

得られたトナー母体粒子 100 部に対し、外添剤として、疎水性シリカ 1.0 部と、疎水酸化チタン 0.5 部を添加し、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合処理し、トナー 1 を作製した。トナー 1 の評価を表 1 に示す。

【0140】

〔実施例 2〕

（トナー 2 の作製）

前記顔料分散液 A においてマゼンタ顔料を大日精化工業社製のシアニンプルー 4920 に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、トナー 2 を作製した。トナー 2 の評価を表 1 に示す。

【0141】

〔実施例 3〕

（トナー 3 の作製）

前記顔料分散液 A においてマゼンタ顔料を C. I. Pigment Yellow 74（BASF 社製 Sico Yellow FR 1252）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、トナー 3 を作製した。トナー 3 の評価を表 1 に示す。

【0142】

〔実施例 4〕

（トナー 4 の作製）

前記顔料分散液の作成を、以下に記す「- 顔料分散液の作成 -」に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、トナー 4 を作製した。トナー 4 の評価を表 1 に示す。

- 顔料分散液の作製 -

水 1200 部、銅フタロシアニン顔料 360 部、顔料分散剤 A 72 部、及び未変性ポリエステル樹脂 540 部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合した。二本ロールを用いて、得られた混合物を 150 で 30 分混練した後、圧延冷却し、バルペライザー（ホソカワミクロン株式会社製）で粉碎して、マスターバッチを調製した。

前記マスターバッチ 500 部、及び酢酸エチル 1625 部を仕込み、溶解するまで攪拌を行い、顔料分散液を作製した。

【0143】

〔実施例 5〕

顔料分散剤 A を顔料分散剤 B へ変更した以外は実施例 1 と同様にトナーを作成した。トナー 5 の評価を表 1 に示す。

【0144】

〔実施例 6〕

顔料分散剤 A を顔料分散剤 C へ変更した以外は実施例 1 と同様にトナーを作成した。トナー 6 の評価を表 1 に示す。

【0145】

〔比較例 1〕

（トナー 5 の作製）

前記顔料分散液 A において、顔料分散剤 A をポリエステル系顔料分散剤（ディスパロン DA-725、楠本化成株式会社製、酸価 20 mg KOH / g、アミン価 40 mg KOH / g、融点 36）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、トナー 5 を作製した。トナー 7 の評価を表 1 に示す。

【0146】

〔比較例 2〕

（トナー 6 の作製）

顔料分散液 A において顔料分散剤 A をポリエステル系顔料分散剤（ディスパロン DA-725、楠本化成株式会社製、酸価 20 mg KOH / g、アミン価 40 mg KOH / g、融点 36）に変えた以外は、実施例 2 と同様にして、トナー 6 を作製した。トナー 8 の評価を表 1 に示す。

【0147】

10

20

30

40

50

## 〔比較例 3〕

## (トナー 7 の作製)

顔料分散液 A において顔料分散剤 A をポリエステル系顔料分散剤 ( ディスパロン D A - 7 2 5 、 楠本化成株式会社製、酸価 2 0 m g K O H / g 、アミン価 4 0 m g K O H / g 、融点 3 6 ) に変えた以外は、実施例 3 と同様にして、トナー 7 を作製した。トナー 9 の評価を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 8 】

## &lt; 色特性評価 &gt;

タンデム型画像形成装置 ( 株式会社リコー製、i m a g i o N e o 4 5 0 ) に図 3 に示すベルト加熱定着装置を搭載した改造機を用いて評価を行った。なお、ベルト加熱定着装置におけるベルトの基体は厚み 1 0 0  $\mu$  m のポリイミド、中間弾性層が厚み 1 0 0  $\mu$  m のシリコーンゴム、表面のオフセット防止層が厚み 1 5  $\mu$  m の P F A 、定着ローラがシリコーン発泡体、加圧ローラの金属シリンダーが S U S で厚さ 1 m m 、加圧ローラのオフセット防止層が P F A チューブ + シリコーンゴムで厚さ 2 m m 、加熱ローラが厚さ 2 m m のアルミニウム、面圧  $1 \times 10^5$  P a の構成のものを用いた。

## 【 0 1 4 9 】

トナーの定着画像は、以下のようにして作成した。定着画像の作成にはリコーフルカラー P P C 用紙 T Y P E 6 0 0 0 < 7 0 W > A 4 サイズ T 目 ( 株式会社リコー製 ) を用いた。トナー付着量は  $0.3 \text{ m g} / \text{cm}^2$ 、定着温度 1 6 0 で評価を行った。その時の 6 0 ° 光沢は 5 ~ 1 5 であった。

得られた定着画像について、色再現性 ( 色彩値 ) を評価した。色再現性の評価は、定着画像の C I E の  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  を測定した。具体的には、I S O / C D 1 3 6 5 5 に基づき、X - R i t e 社製色差計 9 3 8 S p e c t r o d e n t i t o m e t e r ( 測定光源 C I E - D 6 5 ) を用いて測定を行った。

これより、 $L^* a^* b^*$  表色系による色差を下記式 ( 1 ) ( J I S Z 8 7 3 0 )、及び彩度を下記式 ( 2 ) ( J I S Z 8 7 2 9 ) によって求めた。

式 ( 1 ) は、 $\Delta E^* a b = [ ( \Delta L^* )^2 + ( \Delta a^* )^2 + ( \Delta b^* )^2 ]^{1/2}$  である。ここで、 $\Delta E^* a b$  は、 $L^* a^* b^*$  表色系による色差を表しており、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  は J I S Z 8 7 2 9 に規定する  $L^* a^* b^*$  表色系における不達の物体色の C I E 明度  $L^*$  の差及び色座標  $a^*$ 、 $b^*$  の差である。基準となる色は I S O / J a p a n C o l o r オフセット枚様印刷色標準 J a p a n C o l o r 色再現印刷 2 0 0 1 解説書記載のアート紙標準色を使用した。一般的に  $\Delta E^* a b$  が 3 以上の差があると、人が見たときに色差が有ると認識される。

式 ( 2 ) は、 $C^* a b = [ ( a^* )^2 + ( b^* )^2 ]^{1/2}$  である。

トナーの着色力は、上記定着画像を X - R i t e 社製色差計 9 3 8 S p e c t r o d e n t i t o m e t e r ( 測定光源 C I E - D 6 5 ) を用いて画像濃度の測定を行った。

## 【 0 1 5 0 】

## 【表 1】

|      | トナーNo. | SF-1 | 彩度    | 着色力  | $\Delta E^*_{ab}$ |
|------|--------|------|-------|------|-------------------|
| 実施例1 | トナー1   | 144  | 75.8  | 1.48 | 0.5               |
| 実施例2 | トナー2   | 138  | 65.8  | 1.46 | 4.8               |
| 実施例3 | トナー3   | 135  | 101.8 | 1.43 | 3.5               |
| 実施例4 | トナー4   | 141  | 74.3  | 1.45 | 0.4               |
| 実施例5 | トナー5   | 148  | 73.1  | 1.41 | 2.1               |
| 実施例6 | トナー6   | 151  | 73.8  | 1.42 | 1.6               |
| 比較例1 | トナー7   | 162  | 65.2  | 1.15 | 8.2               |
| 比較例2 | トナー8   | 155  | 58.3  | 1.09 | 6.8               |
| 比較例3 | トナー9   | 168  | 88.3  | 1.22 | 5.9               |

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 1 】

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 6 のトナーは、彩度、着色力、及び色相差に優れていることが分かった。

これに対し、比較例 1 ～ 3 のトナーは、顔料分散性が不十分であるため、トナーの色特性の悪化が認められた。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 1 5 2 】

【 図 1 】 本発明のプロセカートリッジの一例を示す概略図である。

【 図 2 】 本発明の画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

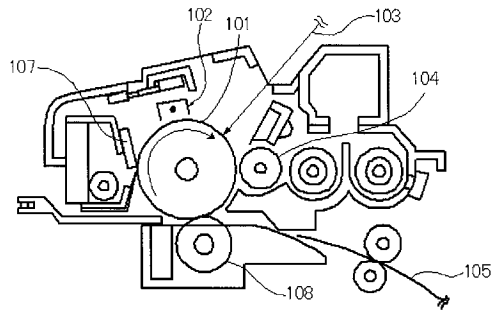
【 図 3 】 本発明で用いられる定着装置の一実施形態として定着ベルトを備える構成を示す概略図である。 10

## 【 符号の説明 】

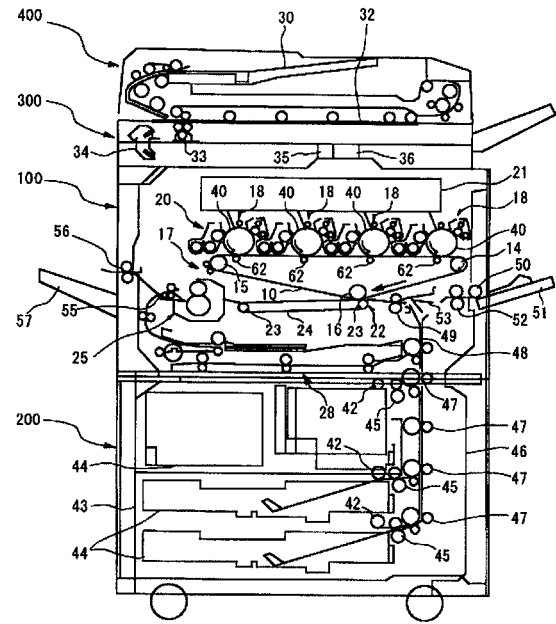
## 【 0 1 5 3 】

|       |                |    |
|-------|----------------|----|
| 1 0   | 中間転写ベルト（中間転写体） |    |
| 1 8   | 画像形成手段         |    |
| 2 1   | 露光装置           |    |
| 2 5   | 定着装置           |    |
| 4 0   | 感光体（静電潜像担持体）   |    |
| 2 2   | 二次転写装置         |    |
| 6 2   | 一次転写手段         | 20 |
| 1 0 0 | 複写装置本体         |    |
| 1 0 1 | 感光体            |    |
| 1 0 2 | 帯電手段           |    |
| 1 0 3 | 露光手段による露光      |    |
| 1 0 4 | 現像手段           |    |
| 1 0 5 | 記録媒体           |    |
| 1 0 7 | クリーニング手段       |    |
| 1 0 8 | 転写手段           |    |
| 2 0 0 | 給紙テーブル         |    |
| 2 5 1 | 定着ローラ          | 30 |
| 2 5 2 | 加圧ローラ          |    |
| 2 5 3 | 加熱ローラ          |    |
| 2 5 4 | 定着ベルト          |    |
| 2 5 5 | 塗布ローラ          |    |
| 2 5 6 | 定着ローラクリーニングローラ |    |
| 2 5 7 | 加圧ローラクリーニングローラ |    |
| 2 5 8 | 温度センサ          |    |
| 3 0 0 | スキャナ           |    |
| 4 0 0 | 原稿自動搬送装置       |    |

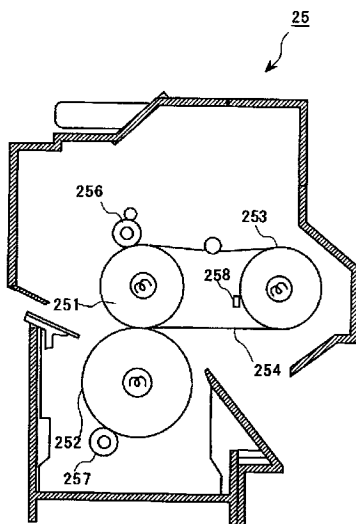
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 杉本 強  
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 渡邊 政樹  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- F ターム(参考) 2H005 CA08 CA14 EA03 EA05 EA07 EA10 FA01