

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5594591号
(P5594591)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/09 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 6 1

請求項の数 8 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2010-221241 (P2010-221241)
 (22) 出願日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2012-78423 (P2012-78423A)
 (43) 公開日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)
 審査請求日 平成25年8月13日 (2013. 8. 13)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 (74) 代理人 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (74) 代理人 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (72) 発明者 鈴木 一己
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 森田 電也
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー、並びに該トナーを用いた現像剤、画像形成装置、画像形成方法、プロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂成分及び着色剤を有機溶媒中に含んでなる油相が水系媒体中に分散された O/W 型分散液から、有機溶媒を除去することによって得られたトナーであって、該結着樹脂成分は、非結晶性ポリエステル及び / 又はその前駆体と、定着補助剤となる結晶性ポリエステルとを少なくとも含むものであり、前記結晶性ポリエステルがトナー中にドメインとして存在していて、

かつ、前記非結晶性ポリエステル中の着色剤質量%が3質量%以上7質量%以下であり、前記結晶性ポリエステルドメイン中への着色剤質量%のほうが前記非結晶性ポリエステル中の着色剤質量%よりも大きい

ことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】

前記結晶性ポリエステルの DSC における吸熱ピークが 60 以上 110 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用のトナー。

【請求項 3】

イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーからなるトナーセットであって、前記イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーは請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のトナーであり、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの着色剤が、それぞれ C . I . ピグメントイエロー 185、C . I . ピグメントレッド 122 と C . I . ピグメントレッド 269 の混合物、C . I . ピグメ

ントブルー 15 : 3、カーボンブラックであることを特徴とするトナーセット。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする現像剤。

【請求項 5】

請求項 3 に記載のトナーセットを用いたことを特徴とする現像剤セット。

【請求項 6】

少なくとも像担持体と、像担持体表面を帯電させる帯電手段と、該帯電された像担持体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写手段と、該転写されたトナー像を定着部材により定着させる定着手段とを含む電子写真式画像形成装置であって、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用い、像担持体上への単色トナー付着量が 0.4 mg/cm^2 以下であることを特徴とする電子写真式画像形成装置。

10

【請求項 7】

少なくとも像担持体表面を帯電させる帯電工程と、該帯電された像担持体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写工程と、該転写されたトナー像を定着部材により定着させる定着工程とを含む電子写真式画像形成方法であって、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用い、像担持体上への単色トナー付着量が 0.4 mg/cm^2 以下であることを特徴とする電子写真式画像形成方法。

【請求項 8】

20

像担持体と、該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 ~ 2 のいずれかに記載の電子写真用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に関し、特に、結晶性ポリエステルを用いたトナー並びに現像剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子写真、静電記録、静電印刷等による画像形成は、一般に、静電潜像担持体（以下、「感光体」、「電子写真感光体」と称することもある）上に静電潜像を形成し、該静電潜像を現像剤で現像して可視像（トナー像）とした後、該可視像を紙等の記録媒体上に転写し、定着することにより定着像とする一連のプロセスにより行なわれる。

前記現像剤としては、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤と、トナーとキャリアとからなる二成分現像剤とがある。

【0003】

前記電子写真法における定着の方式としては、エネルギー効率のよさの点から、加熱ローラを直接記録媒体上のトナー像に圧接して定着する加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。前記加熱ヒートローラ方式は、定着のために多大な電力が必要となる。

40

そこで、省エネルギー化を図る観点から、加熱ローラの消費電力を削減することが種々検討されている。例えば、画像を出力しないときには加熱ローラ用のヒータの出力を弱め、画像出力時にヒータの出力を上げて加熱ローラの温度を上昇させる方式が一般によく用いられている。しかしこの場合、スリープ時から加熱ローラの温度を定着に必要な温度に上昇させるためには、数 10 秒間程度の待機時間が必要となり、ユーザーにとってはこの待機時間がストレスになる。

また、画像を出力しないときには、ヒータを完全にオフにすることで、消費電力を抑えることが望まれている。これらの要求を達成するためには、トナー自体の定着温度を下げ

50

、使用可能時のトナーの定着温度を低下させることが必要である。

【 0 0 0 4 】

前記現像剤に用いられるトナーでは、電子写真技術の発展に伴って、優れた低温定着性及び保存性（耐ブロッキング性）が要求されており、従来よりトナー用結着樹脂として一般に用いられてきたスチレン系樹脂に比べて記録媒体等との親和性が高く、低温定着性に優れたポリエステル樹脂を用いることが種々試みられている。

例えば、分子量等の物性を規定した線状ポリエステル樹脂を含有したトナー（特許文献1の特開2004-245854号公報参照）、酸成分としてロジン類を使用した非線状架橋型ポリエステル樹脂を含有したトナー（特許文献2の特開平4-70765号公報参照）、などが提案されている。

10

【 0 0 0 5 】

近年、画像形成装置の更なる高速化及び省エネルギー化を図る上で、従来のトナー用結着樹脂では市場の要求に対しては未だ不十分であり、定着工程での定着時間の短縮化、及び定着手段による加熱温度の低温化により、十分な定着強度を維持することが非常に困難になっている。

前記特許文献2のようなロジン類を使用したポリエステル樹脂を含有するトナーは、低温定着性に優れるとともに、粉碎性に優れるため、粉碎法でのトナー生産性を向上できるという利点がある。

また、アルコール成分に炭素数3の分岐鎖型のアルコールである1,2-プロパンジオールを用いることで、炭素数2以下のアルコールと対比して耐オフセット性を維持したまま低温定着性を向上させることが可能となり、炭素数4以上の分岐鎖型アルコールと対比してガラス転移温度の低下に伴う保存性の低下防止に有効である。

20

このようなポリエステル樹脂をトナー用結着樹脂として用いることで、低温での定着が可能となり、かつ保存性が向上するという効果が奏される。

しかしながら、省エネルギーに対する要求は、今後ますます厳しくなる傾向があり、低温定着性に優れるポリエステル樹脂を用いることによって、従来に比べて低温定着性は改善される傾向にあるが、近い将来においてポリエステル樹脂を用いるだけでは、省エネルギーに対する要求に充分対応することは困難である。

【 0 0 0 6 】

先に、我々は、定着補助成分として加熱時に樹脂と相溶可能な該樹脂の可塑剤をトナー中に導入することにより、低温定着性を向上させる技術を提案（特許文献3の特開2006-208609号公報参照）した。

30

すなわち、前記特許文献3では、定着補助成分をトナー中に結晶ドメインとして存在させることにより、耐熱保存性と低温定着性を両立させるトナーを提案している。

また、特許文献4の特開2009-109971号公報、特許文献5の特開2006-337872号公報では、結晶性ポリエステル樹脂を導入することにより、耐熱保存性と低温定着性を両立させるトナーを提案している。

【 0 0 0 7 】

しかし定着補助成分を用いたトナーは製造時に該補助成分が結着樹脂と相溶しトナーの耐熱保存性が不安定になり、製造条件に多くの制約が必要となる。

40

更に、近年、省資源化の視点より低温定着化以外にもトナーの高着色化が進められており各色トナーの着色剤含有比が増加する傾向が強まっており、可塑剤、結晶性ポリエステルなどの定着補助成分をドメインとして存在させるそれらのトナーは着色剤比の増加により低光沢な画像や光沢のパラつきが大きくなる、色再現範囲が低下するといった副作用が確認されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

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

50

即ち、本発明は、低温定着性に優れ、耐オフセット性が良好であり、定着装置及び画像を汚染することがなく、さらに光沢安定性に優れ、色再現範囲の良好な高品質画像を形成することができるトナー、並びに、該トナーを用いた現像剤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】

【0009】

本発明者らは鋭意検討した結果、着色剤増加による低光沢については非結晶結着樹脂に含まれる着色剤比が増大し弾性が必要以上に増加してしまうこと、色再現範囲の低下は加熱定着時に低粘度となった定着補助成分が十分に結着樹脂と相溶せず着色剤が均一に延展されない為引き起こされることが原因であるとの調査結果に基づき、以下に記載する発明

10

【0010】

即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 少なくとも結着樹脂成分及び着色剤を有機溶媒中に含んでなる油相が水系媒体中に分散されたO/W型分散液から、有機溶媒を除去することによって得られたトナーであって、

該結着樹脂成分は、非結晶性ポリエステル及び/又はその前駆体と、定着補助剤となる結晶性ポリエステルとを少なくとも含むものであり、前記結晶性ポリエステルがトナー中にドメインとして存在して

いて、
かつ、前記非結晶性ポリエステル中の着色剤質量%が3質量%以上7質量%以下であり、
前記結晶性ポリエステルドメイン中への着色剤質量%のほうが前記非結晶性ポリエステル中の着色剤質量%よりも大きい

20

ことを特徴とする電子写真用トナー。

(2) 前記結晶性ポリエステルのDSCにおける吸熱ピークが60 以上110 以下であることを特徴とする前記(1)に記載の電子写真用のトナー。

(3) イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーからなるトナーセットであって、前記イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーは前記(1)～(2)のいずれかに記載のトナーであり、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの着色剤が、それぞれC.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントレッド122とC.I.ピグメントレッド269の混合物、C

30

.I.ピグメントブルー15:3、カーボンブラックであることを特徴とするトナーセット。

(4) 前記(1)～(2)のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする現像剤。

(5) 前記(3)に記載のトナーセットを用いたことを特徴とする現像剤セット。

(6) 少なくとも像担持体と、像担持体表面を帯電させる帯電手段と、該帯電された像担持体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写手段と、該転写されたトナー像を定着部材により定着させる定着手段とを含む電子写真式画像形成装置であって、前記(1)～(2)のいずれかに記載の電子写真用トナーを用い、像担持体上への単色トナー付着量が0.4 m

40

g / cm²以下であることを特徴とする電子写真式画像形成装置。

(7) 少なくとも像担持体表面を帯電させる帯電工程と、該帯電された像担持体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写工程と、該転写されたトナー像を定着部材により定着させる定着工程とを含む電子写真式画像形成方法であって、前記(1)～(2)のいずれかに記載の電子写真用トナーを用い、像担持体上への単色トナー付着量が0.4 m g / cm²以下であることを特徴とする電子写真式画像形成方法。

(8) 像担持体と、該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)～(2)のいずれかに記載の電子写真用トナー

50

であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、低温定着性に優れ、耐オフセット性が良好であり、定着装置及び画像を汚染することがなく、さらに光沢安定性に優れ、色再現範囲の良好な高品質画像を形成することができるトナー、並びに、該トナーを用いた現像剤を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】結晶性ポリエステル(DSC)測定例である。

【図2】本発明に係る電子写真画像形成装置の一例を示す構成概略図である。

10

【図3】本発明に係る電子写真画像形成装置における画像形成部の一例を示す構成概略図である。

【図4】本発明に係る電子写真画像形成装置における現像部の一例を示す構成概略図である。

【図5】本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す構成概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のトナーは、有機溶媒中に、少なくとも着色剤と、結着樹脂成分を含んでなる油相を水系媒体中に分散させ、得られたO/W型分散液から有機溶媒を除去する工程を含む製造法によって得られるトナーであり、該結着樹脂成分は、非結晶性ポリエステル樹脂及び/又はその前駆体と、定着補助剤となる結晶性ポリエステル樹脂とを少なくとも含むものであり、前記定着補助剤がトナー中にドメインとして存在するトナーであって、少なくとも前記着色剤が前記結晶性ポリエステルドメイン内部に分散されていることを特徴とする電子写真用トナーである。

20

【0014】

加圧定着時に低粘度化する結晶性ポリエステルに着色剤を分散させてあるため画像での着色剤の拡散性が良好であり、着色剤が高濃度で分散された非結晶性樹脂のように加熱時の弾性が必要以上に上昇することなく安定した画像光沢と色再現性を得ることが可能となる。

【0015】

30

以下に本発明を達成するに好適に用いられるトナー材料の一例を挙げる。

[非結晶性ポリエステル]

本発明の非結晶性ポリエステルを構成するモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

2価のアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、又は、ビスフェノールAにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状エーテルが重合して得られるジオール、などが挙げられる。

40

【0016】

ポリエステル樹脂を架橋させるためには、3価以上のアルコールを併用することが好ましい。

前記3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントロール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、例えば、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、などが挙げられる。

【0017】

50

ポリエステル系重合体を形成する酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸等の不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物等の不飽和二塩基酸無水物、などがあげられる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメット酸、ピロメット酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - プタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシ - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、又はこれらの無水物、部分低級アルキルエステル、などが挙げられる。

【0018】

非結晶性ポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン(THF)に可溶分のGPCによる分子量分布で、重量平均分子量(Mw)が $8.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ である樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。重量平均分子量(Mw)が 8.0×10^3 以下では残留溶媒値は小さくすることが可能だがオフセット性、保存性に問題があり、重量平均分子量(Mw)が 5.0×10^4 より大きい場合残留溶媒値を200ppm以下とすることが困難となる。

非結晶性ポリエステル樹脂の酸価としては、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $5 \text{ mg KOH/g} \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $10 \text{ mg KOH/g} \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることが最も好ましい。

【0019】

本発明において、酸価は、JIS K0070 - 1992に準拠した方法を用いて測定される。

具体的には、まず、試料0.5g(酢酸エチル可溶分では0.3g)をトルエン120mlに添加して、23℃で約10時間攪拌することにより溶解させる。

次に、エタノール30mlを添加して試料溶液とする。なお、試料が溶解しない場合は、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。

さらに、電位差自動滴定装置DL-53 Titrator(メトラ・トレド社製)及び電極DG113-SC(メトラ・トレド社製)を用いて、23℃で酸価を測定し、解析ソフトLabX Light Version 1.00.000を用いて解析する。

なお、装置の校正には、トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を用いる。

このとき、測定条件は、水酸基価の場合と同様である。

酸価は、以上のようにして測定することができるが、具体的には、予め標定された0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、滴定量から、式

$$\text{酸価} [\text{KOH mg/g}]$$

$$= \text{滴定量} [\text{ml}] \times N \times 56.1 [\text{mg/ml}] / \text{試料質量} [\text{g}]$$

(ただし、Nは、0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液のファクター)により酸価を算出する。

【0020】

本発明のトナーに使用できる非結晶性ポリエステルとしては、ポリエステル系樹脂成分の他にビニル重合体成分を含有してもよい。前記ビニル重合体成分及びポリエステル系樹脂成分の少なくともいずれか中に、これらの両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含む樹脂も使用することができる。ポリエステル系樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物、などが挙げられる。ビニル重合体成分を

構成するモノマーとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

また、ポリエステル系重合体、ビニル重合体とその他の結着樹脂を併用する場合、全体の結着樹脂の酸価が $0.1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ を有する樹脂を 60 質量% 以上有するものが好ましい。

【0021】

トナーの結着樹脂及び結着樹脂を含む組成物は、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度 (T_g) が $35 \sim 80$ であるのが好ましく、 $40 \sim 75$ であるのがより好ましい。 T_g が 35 より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなることがある。また、 T_g が 80 を超えると、定着性が低下することがある。

10

【0022】

(結着樹脂前駆体)

結着樹脂前駆体としては、変性ポリエステル系樹脂からなる結着樹脂前駆体が好ましく、イソシアネートやエポキシなどにより変性されたポリエステルプレポリマーを挙げることができる。これは、活性水素基を持つ化合物(アミン類など)と伸長反応し、離型幅(定着下限温度とホットオフセット発生温度の差)の向上に効果をおよぼす。

このポリエステルプレポリマーの合成方法としては、ベースとなるポリエステル樹脂に、従来公知のイソシアネート化剤やエポキシ化剤などを反応させることで容易に合成することができる。

20

【0023】

イソシアネート化剤としては、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。

また、エポキシ化剤としては、エピクロロヒドリンなどをその代表例として挙げることができる。

30

【0024】

イソシアネート化剤の比率は、イソシアネート基 $[NCO]$ と、ベースとなるポリエステルの水酸基 $[OH]$ の当量比 $[NCO]/[OH]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ 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、このポリエステルプレポリマー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。

このポリエステルプレポリマー中のイソシアネート化剤の含有量は、通常 $0.5 \sim 40$ 質量%、好ましくは $1 \sim 30$ 質量%、さらに好ましくは $2 \sim 20$ 質量%である。 0.5 質量%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 質量%を超えると低温定着性が悪化する。

40

また、このポリエステルプレポリマー中の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 $1.5 \sim 3$ 個、さらに好ましくは、平均 $1.8 \sim 2.5$ 個である。1分子あたり1個未満では、伸長反応後のウレア変性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。

前記結着樹脂前駆体は、重量平均分子量が 1×10^4 以上 3×10^5 以下であることが好ましい。

【0025】

(結着樹脂前駆体と伸長または架橋する化合物)

50

結着樹脂前駆体と伸長または架橋する化合物としては、活性水素基を有する化合物が挙げられ、その代表として、アミン類を挙げることができる。

アミン類としては、ジアミン化合物、3価以上のポリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノメルカプタン化合物、アミノ酸化合物、および、これらのアミノ基をブロックした化合物などが挙げられる。

ジアミン化合物としては、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。

10

3価以上のポリアミン化合物としては、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。

アミノアルコール化合物としては、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化合物としては、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。

アミノ酸化合物としては、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。

これらのアミノ基をブロックした化合物としては、前記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、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類のうち好ましいものは、ジアミン化合物およびジアミン化合物と少量のポリアミン化合物の混合物である。

20

【0026】

本発明において、前記結着樹脂成分として非結晶性の未変性ポリエステル樹脂を用いることができる。

変性ポリエステル系樹脂からなる結着樹脂前駆体を架橋及び／又は伸長反応させて得られる変性ポリエステル樹脂と未変性のポリエステル樹脂は、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。これにより、低温定着性及び耐ホットオフセット性を向上させることができる。

このため、変性ポリエステル樹脂と未変性のポリエステル樹脂のポリオールとポリカルボン酸は、類似の組成であることが好ましい。

30

【0027】

[結晶性ポリエステル]

本発明のトナー中の結晶性ポリエステル樹脂は、結晶性を持つがゆえに、吸熱ピーク温度付近において急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。つまり、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、溶融開始温度では急激な粘度低下（シャープメルト性）を起こし、定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性を兼ね備えたトナーを設計することができる。

結晶性ポリエステルとして、鋭い吸熱曲線を有しかつ、60～110の範囲で吸熱ピークを示すものを用いることで、トナーの低温定着性と耐熱保存性を同時に、より満たすことが可能となる。更には結晶性ポリエステルの吸熱ピーク温度が、65～75であれば、よりトナーの低温定着性と耐熱保存性を向上させることが可能となる。

40

尚、前記吸熱ピークは、後述のDSC測定における昇温1回目における吸熱ピークである。

【0028】

また、吸熱ショルダー1（後述の図1中のT2-cs1，吸熱ショルダー温度（1））、2（後述の図1中のT2-cs2，吸熱ショルダー温度（2）参照。）と吸熱ピーク（T2-cp）の差を小さくすることで、結晶性ポリエステル分子中の組成、分子量ばらつきが小さくなる等の理由のため、吸熱ピーク付近の温度で、すばやく結晶性ポリエステルの粘度低下が生じやすくなるので、トナーの低温定着性を向上させることが可能となる。

また、吸熱ピークと吸熱ショルダー温度（1）の差を10未満にすることで、結晶性

50

ポリエステル中の低熱特性成分を低減し、耐熱保存性、耐ブロッキング性を向上させることができる。更には6未満であると、より耐熱保存性、耐ブロッキング性を向上させることができる。

また、吸熱ピークと吸熱ショルダー温度(2)の差を10未満にすることで、結晶性ポリエステル中の高熱特性成分を低減し、低温定着性を向上させることができる。

更には吸熱ピークと吸熱ショルダー温度(2)の差を6未満にすることで、より低温定着性を向上させることができる。

【0029】

吸熱ピーク温度の調整は結晶性ポリエステルのモノマー構成、重量平均分子量で調整することが可能である。

また、吸熱ショルダー温度と吸熱ピークの温度差を小さくするためには、結晶性ポリエステルの結晶性を高めるモノマー構成、具体的には例えば、酸・アルコールのモノマー構成をより類似した化合物で構成することにより分子鎖中での同一構造の重なり合い確率を上げることで調整することができる。

また、それ以外にも、結晶性ポリエステルの数平均分子量と重量平均分子量の差を小さくすることでも調整できる。

【0030】

結晶性ポリエステル樹脂は、例として、アルコール成分として炭素数2~12の飽和脂肪族ジオール化合物、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、およびこれらの誘導体と、少なくとも酸性分として二重結合(C=C結合)を有する炭素数2~12のジカルボン酸、もしくは、炭素数2~12の飽和ジカルボン酸、特にフマル酸、1,4-ブタン二酸、1,6-ヘキサン二酸、1,8-オクタン二酸、1,10-デカン二酸、1,12-ドデカン二酸およびこれらの誘導体を用いて合成される結晶性ポリエステルが好ましい。

中でも、吸熱ピーク温度と吸熱ショルダー温度の差をより小さくする点で、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールのいずれか一種類のアルコール成分と、フマル酸、1,4-ブタン二酸、1,6-ヘキサン二酸、1,8-オクタン二酸、1,10-デカン二酸、1,12-ドデカン二酸のいずれか一種類のジカルボン酸成分のみで構成されることが好ましい。

【0031】

このような、結晶性に多大に寄与する鎖状炭化水素基含有材料に関して念のため付言すれば、例えば石油分野で、パラフィン系原油は、ナフテン系原油に比し、粘度(又はパラフィン分のその余の原油成分(例えばナフテン成分)への溶解度)の温度依存性がきわめて高いので、40~60の高温では粘度が低く流動性は良好であるけれども、熱帯地域以外で少しの温度低下によってもパイプライン輸送が非常に困難(又は加熱のため高コスト)になるという問題があるので、これを解決するため、予め、原油を冷却することにより原因物質としてのパラフィンを結晶として綿状に析出させ、ワックス分として分離除去する所謂「ウインターリング」と称する操作を行うことがよく知られているが、このようなパラフィンワックス類似の成分は、耐ホットオフセット性を阻害し、また、ポリエステル構造部位を有さないこともあって、非結晶のポリエステル樹脂との相溶性に欠け、かつ、紙質への親和性(定着性)に欠けるので、トナー分野では、ほとんど参考技術として採用することができない。

【0032】

ただ、かような知られた技術の存在は、吸熱ピーク温度の調整は結晶性ポリエステルのモノマー構成、重量平均分子量で調整することが可能との前記説明内容の合理性を物語るものであり、どのような種類の直鎖型と、分鎖型、脂環族型又は芳香族型とのポリオール及びポリカルボン酸をどの程度ずつ用いて、本発明における吸熱ピーク温度($T_2 - c_p$)、DSC昇温二回目より算出される吸熱ショルダー温度(1)($T_2 - c_{s1}$)、DS

10

20

30

40

50

C昇温二回目より算出される吸熱ショルダー温度(2)(T_{2-cs2})を調節すべきかのための方策の一つとし、分子量による調節を他の一つとすることにより、当業者が容易に実施可能であることを示すものと言うことができる。

【0033】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、紙と樹脂との親和性の観点から、目的とする低温定着性を達成するためにはその酸価が5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上であることが好ましく、一方、ホットオフセット性を向上させるには45mg KOH/g以下のものであることが好ましい。

更に、結晶性高分子の水酸基価については、所定の低温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには0~50mg KOH/g、より好ましくは5~50mg KOH/gのものが好ましい。

10

【0034】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂の分子構造は、溶液や固体によるNMR測定その他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができるが、簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ もしくは $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有するものを例としてあげることができる。

【0035】

分子量については、上記の分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が悪化するという観点から、鋭意検討した結果、
o-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布で、横軸を $\log(M)$ 、縦軸を質量%で表わした分子量分布図のピーク位置が3.5~4.0の範囲にあり、ピークの半値幅が1.5以下であり、重量平均分子量(M_w)で3000~30000、数平均分子量(M_n)で1000~10000、 M_w/M_n が1~10であることが好ましい。

20

更には、重量平均分子量(M_w)で5000~15000、数平均分子量(M_n)で2000~10000、 M_w/M_n が1~5であることが好ましい。

【0036】

(結晶性高分子材料に添加可能な他の物性制御用成分)

また、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性、軟化点および耐ホットオフセット性、等を制御する方法として、ポリエステル合成時にアルコール成分にグリセリン等の3価以上の多価アルコールや、酸成分に無水トリメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を追加して縮重合を行なった非線状ポリエステルなどを設計、使用するなどの方法が挙げられる。

30

【0037】

図1に、結晶性ポリエステルのDSC測定例を示す。

本発明において、結晶性ポリエステル、非結晶性ポリエステル、トナーの吸熱ピーク温度、吸熱ショルダー温度は、例えば、例えば、DSCシステム(示差走査熱量計)(「DSC-60」、島津製作所社製)を用いて測定することができる。

まず、ポリエステル樹脂約5.0mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。

次いで、窒素雰囲気下、0 から昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて 150°C まで加熱する。その後、 150°C から降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて0℃まで冷却させ、更に昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて 150°C まで加熱し、示差走査熱量計(「DSC-60」、島津製作所社製)を用いてDSC曲線を計測する。

40

得られたDSC曲線から、DSC-60システム中の解析プログラムを用いて、1回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、解析プログラム中の『吸熱ショルダー温度』を用いて、対象試料の昇温1回目における吸熱ショルダー1'(図1中の T_{1-cs1})、吸熱ショルダー2'(図1中の T_{1-cs2})を、2回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、『吸熱ショルダー温度』を用いて、対象試料の昇温2回目における吸熱ショルダー1、吸熱ショルダー2を求めることができる。

また、得られたDSC曲線から、DSC-60システム中の解析プログラムを用いて、

50

解析プログラム中の『吸熱ピーク温度』を用いて、1回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温1回目における吸熱ピークを、2回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、解析プログラム中の『吸熱ピーク温度』を用いて、対象試料の昇温2回目における吸熱ピークを求めることができる。

【0038】

また、トナーに含有される結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルは、質量比で10：90～35：65が好ましい。

【0039】

[着色剤]

前記着色剤としては、特に制限はなく、通常使用される樹脂を適宜選択して使用することができるが、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(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、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BS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、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、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボ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、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びこれらの混合物、などが挙げられる。

【0040】

プロセスカラートナーとして用いる場合、好適に使用される着色剤としては、ブラックではカーボンブラック、シアンではC.I.ピグメントブルー15：3、マゼンタではC.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド269及びC.I.ピグメントレッド81：4、イエローではC.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185が単独もしくは混合され用いられる。

特に、色相、画像保存性の寒天より特に好ましいのはブラックではカーボンブラック、シアンではC.I.ピグメントブルー15：3、マゼンタではC.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド269の混合物、イエローではC.I.ピグメントイエロー185であり、前記4色のトナーセットで用いることが好ましい。

C.I.ピグメントレッド122(P.R.122)、C.I.ピグメントレッド269(P.R.269)の混合物としては、P.R.122：P.R.269が5：95～80：20の混合物が好ましい。5：95未満であると色相がマゼンタ色として外れてし

10

20

30

40

50

まい、80:20を超えると着色力が十分でなく、トナー中に含まれる着色剤比が大きくなってしまう。

【0041】

前記着色剤の含有量としては、各着色剤の着色力にもよるが、トナーに対して3~12質量%が好ましい。3質量%未満であると着色力が十分でなく単色トナー付着量が多くなり資源に無駄が生じる。12質量%より多いとトナーの帯電性に影響が大きくなり安定したトナー帯電量を維持することが困難となる。5~10質量%がより好ましい。

また、着色剤の含有量は非結晶性ポリエステル中7質量%以下であり、前記結晶性ポリエステルドメイン中への着色剤質量%のほうが前記非結晶性ポリエステル中の着色剤質量%よりも大きいことが好ましい。また、非結晶性ポリエステル中3~7質量%がより好ましい。3質量%未満であると着色力が十分でなく、7質量%より多いと定着温度域での樹脂弾性が増加し十分な延展性を得られなくなり、光沢バラツきの発生、低光沢な画像となる傾向となる。

【0042】

本発明における結晶性ポリエステルに着色剤を分散させる手段としては、オープンロール混練機を用いたマスターバッチとすることが好ましい。

更に該マスターバッチをビーズミルを用いて有機溶媒若しくは非結晶ポリエステルワニスに分散させトナー油相中に投入することにより、トナー中にドメインとして着色剤が分散された結晶性ポリエステルを内包させることができる。

【0043】

該結晶性ポリエステルマスターバッチ分散体の分散径は2 μ m以下が好ましく、更に好ましくは1 μ m以下である。分散径が2 μ mより大きいとトナー内部に該マスターバッチを内包させることが困難となるだけでなく、非結晶性ポリエステルとの界面が小さくなることから定着補助剤としての機能も低下する。

また該分散径は0.3 μ m以上が好ましく、更に好ましくは0.5 μ m以上である。分散径が小さすぎると結晶性ポリエステルマスターバッチの分散体は有機溶媒もしくは非結晶性ポリエステルワニスに溶解しやすくなる。溶解しトナー油相中で非結晶性ポリエステルと相溶した結晶性ポリエステルはトナーのガラス転移点を低下させ、耐熱保存性を損なう。

【0044】

結晶性ポリエステルに着色剤を分散した結晶性ポリエステルマスターバッチを用いると着色剤を分散していない結晶性ポリエステルよりも有機溶媒若しくは非結晶ポリエステルワニスへの溶解性が低下し、前述したトナー製造工程での油相中の結晶性ポリエステルと非結晶ポリエステルの相溶による不具合も発生しにくくなる利点も確認されている。

【0045】

非結晶ポリエステルへの着色剤の分散手段は結晶性ポリエステル同様、オープンロール混練機、2本ロール、3本ロールなどでのマスターバッチとした後、有機溶媒若しくは非結晶ポリエステルワニスにマスターバッチを溶解する手段や、予め有機溶媒に溶解させた非結晶ポリエステルワニスに顔料を湿式分散を施すこともあり、分散する装置としてはビーズミル、ナノマイザ（吉田機械興業社製）などが好適に使用される。

結晶性ポリエステルマスターバッチの着色剤/樹脂比はトナー全体の着色剤/樹脂比よりも大きいことが好ましい。

【0046】

（離型剤）

離型剤は、融点が50~120のワックスであることが好ましい。

このようなワックスは、定着ローラとトナー界面の間で離型剤として効果的に作用することができるため、定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しなくても高温耐オフセット性を向上させることができる。

なお、ワックスの融点は、示差走査熱量計であるTG-DSCシステムTAS-100（理学電機社製）を用いて、最大吸熱ピークを測定することにより求められる。

【0047】

離型剤としては、以下に示す材料を用いることができる。

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；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。

また、これらの天然ワックス以外の離型剤としては、フィッシャー・トロブシュワックス、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；低分子量の結晶性高分子である、ポリメタクリル酸 n - ステアリル、ポリメタクリル酸 n - ラウリル等のポリアクリレートのホモポリマー又はコポリマー（例えば、アクリル酸 n - ステアリル - メタクリル酸エチル共重合体等）等の側鎖に長鎖アルキル基を有する結晶性高分子も離型剤として用いることができる。

10

トナーにおける離型剤の含有率は、好ましくは2質量%以上20質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以上12質量%以下である。2質量%未満であると離型性が十分でなく、20質量%より多いとトナー帯電性能や現像機部品や感光体への汚染、スベントが発生しやすくなる。

【0048】

20

（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全て使用でき、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 VP2
038、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。

30

【0049】

帯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質量部に対して、0.1～10質量部の範
囲で用いられる。好ましくは、0.2～5質量部の範囲がよい。10質量部を越える場合
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。

40

これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えてもよいし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0050】

（有機溶媒）

有機溶媒としては、非結晶性ポリエステルを溶解して均一溶液を形成し、少なくとも常

50

温以下では結晶性ポリエステルを1%以上溶解しないものを用いるのが好ましい。

具体例としてトルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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。

【0051】

(外添剤)

本発明のトナーは、流動性や現像性、帯電性を補助するために外添剤を含有することが好ましい。外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5 nm ~ 2 μmであることが好ましく、特に5 nm ~ 500 nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20 ~ 500 m²/gであることが好ましい。

10

この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01 ~ 5質量%であることが好ましく、特に0.01 ~ 2.0質量%であることが好ましい。

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、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。

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

20

【0052】

このような流動化剤は、表面処理を行なって、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ことができる。

例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0053】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μmのものが好ましい。

30

【0054】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に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(登録商標)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。

40

【0055】

トナー粒子を形成する、結着樹脂前駆体、着色剤、離型剤、結晶性ポリエステル分散液、帯電制御剤、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、これらの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より好ましい。

【0056】

トナー組成物100質量部に対する水系媒体の使用量は、通常100 ~ 1000質量部である。100質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

50

が得られない。1000質量部を超えると経済的でない。

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。

【0057】

ポリエステルプレポリマーと活性水素基を有する化合物を反応させる方法としては、水系媒体中でトナー組成物を分散する前に活性水素基を有する化合物を加えて反応させてもよいし、水系媒体中に分散した後に活性水素基を有する化合物を加えて粒子界面から反応を起こしてもよい。この場合、製造されるトナー表面に優先的にポリエステルプレポリマーによる変性したポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0058】

トナー組成物が分散された油相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として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。

【0059】

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あげることができる。

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ンイ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)カルボン酸及びその金属塩、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-エチルスルホンイルグリシン塩、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る。

【0060】

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。

【0061】

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、二級もしくは三級アミン酸、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、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)、

10

20

30

40

50

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。

【0062】

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、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

また、高分子系保護コロイドもしくは、水に不溶な有機微粒子により分散液滴を安定化させてもよい。

例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸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-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ェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル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。

【0063】

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ものを用いた場合は、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が、反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0064】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ポリエステルプレポリマーが反応し変性した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。

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。

ポリエステルプレポリマー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、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0065】

伸長および/または架橋反応時間は、ポリエステルプレポリマーと活性水素基を有する化合物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30分～24時間である。反応温度は、通常、0～100℃、好ましくは10～50℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することもできる。

具体的にはトリエチルアミンなどの3級アミンやイミダゾールなどを挙げることができる。

【0066】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。

乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

【0067】

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

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行なってもよいが、液体中に行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましい。

【0068】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。

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（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0069】

本発明のトナー（トナー）は一成分系現像剤または二成分系現像剤として用いることができる。

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いればよく、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100質量部に対してトナー1～10質量部が好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm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。

磁性キャリアの被覆材料としては、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、エポキシ樹脂等が挙げられる。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

10

20

30

40

50

、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、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。

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 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系現像剤（磁性トナーあるいは非磁性トナー）としても用いることができる。

【0070】

前述のように本発明の画像形成方法は、少なくとも像担持体表面を帯電させる帯電工程と、該帯電された像担持体上に形成した静電潜像を、前記トナーからなる現像剤（一成分現像剤）または前記トナーとキャリアからなる現像剤（二成分現像剤）を用いて現像する現像工程と、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写工程と、該転写されたトナー像を定着部材により定着させる定着工程とを含むことを特徴とするものである。像担持体上への単色トナーの付着量は $0.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。 $0.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ より単色付着量が大きいと、トナーの適正な着色剤含有量が少なくなる場合が多く、不具合が生じにくい、トナーの使用量が多くなり環境面で好ましくない。

本発明の画像形成方法により、画像濃度ムラや低下、地肌汚れなどの少ない画像を継続的に安定して形成することができ、またOHPにおいては乱反射などが少なく透過性のよい画像とすることができる。

【0071】

図2は、本発明に係る電子写真式画像形成装置の一実施の形態であるカラー画像形成装置の内部構成図の一例を示す。この具体例はタンデム型間接転写方式の電子写真複写装置であるが、本発明の画像形成装置は二成分現像剤を用いた電子写真方式の全てに適用されるものであり、本具体例に限ったものではない。図中符号100は複写装置本体、200は複写装置本体100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（読取り光学系）、400はさら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の中央位置には、横方向へ延びる無端ベルト状の中間転写体10を設ける。そして、図示例では中間転写体を3つの支持ローラ14、15、16に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。この図示例では、3つの支持ローラの中で、第2の支持ローラ15の左に、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置17を設ける。また、3つの支持ローラの中で第1の支持ローラ14と第2の支持ローラ15間に張り渡した中間転写体10上には、その搬送方向に沿って、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの4つの画像形成手段18を横に並べて配置してタンデム画像形成部20を構成する。タンデム画像形成部20の直上には、図に示すように、さらに露光装置21を設ける。

一方、中間転写体10を挟んでタンデム画像形成部20と反対の側には、2次転写装置22を備える。2次転写装置22は、図示例では、2つのローラ23間に、無端ベルトである2次転写ベルト24を掛け渡して構成し、中間転写体10を介して第3の支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写体10上の画像をシートに転写する。2次転写装置22の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置25を設ける。定着装置25は、無

端ベルトである定着ベルト 26 に加圧ローラ 27 を押し当てて構成する。上述した 2 次転写装置 22 は、画像転写後のシートをこの定着装置 25 へと搬送するシート搬送機能も備えている。なお、図示例では、このような 2 次転写装置 22 および定着装置 25 の下に、上述したタンデム画像形成部 20 と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置 28 を備える。

【0072】

さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置 400 の原稿台 30 上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 32 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じてそれで押さえる。不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置 400 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 32 上へと移動させた後、他方コンタクトガラス 32 上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ 300 を駆動し、第 1 走行体 33 および第 2 走行体 34 を走行する。そして、第 1 走行体 33 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さらに反射して第 2 走行体 34 に向け、第 2 走行体 34 のミラーで反射して結像レンズ 35 を通して読取りセンサ 36 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 14、15、16 のうちの 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、中間転写体 10 を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段 18 でその感光体 40 を回転して各感光体 40 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、中間転写体 10 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体 10 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 200 の給紙ローラ 42 の 1 つを選択回転し、ペーパーバンク 43 に多段に備える給紙カセット 44 の 1 つからシートを繰り出し、分離ローラ 45 で 1 枚ずつ分離して給紙路 46 に入れ、搬送ローラ 47 で搬送して複写機本体 100 内の給紙路 48 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。そして、中間転写体 10 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 49 を回転し、中間転写体 10 と 2 次転写装置 22 との間にシートを送り込み、2 次転写装置 22 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、2 次転写装置 22 で搬送して定着装置 25 へと送り込み、定着装置 25 で熱と圧力とを加えて転写画像を定着した後、切換爪 55 で切り換えて排出ローラ 56 で排出し、排紙トレイ 57 上にスタックする。または、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 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、排出ローラ 56 で排紙トレイ 57 上に排出する。一方、画像転写後の中間転写体 10 は、中間転写体クリーニング装置 17 で、画像転写後に中間転写体 10 上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成部 20 による再度の画像形成に備える。

【0073】

さて、上述したタンデム画像形成部 20 において、個々の画像形成手段 18 は、ドラム状の感光体 40 のまわりに、帯電装置 60、現像装置 61、1 次転写装置 62などを備えている。感光体クリーニング装置 63 は少なくともブレードクリーニング部材を持つ。また、現像装置 61 は、図 3 に示すように現像剤容器 65 内に、現像剤攪拌・搬送手段としてのトナー補給側攪拌スクリュー 66、現像剤担持体側攪拌スクリュー 67、現像剤担持体（現像ローラ）68、ドクタブレード 77 を備える。第一の現像剤攪拌室 86 の容器外壁には図示しない補給口を設けて図示しないトナー補給装置からトナーが供給される。トナー補給側の攪拌スクリュー 66 は、トナー補給装置から補給されたトナーと現像剤容器 65 内の現像剤（磁性粒子とトナーとを有する二成分現像剤）とを攪拌、搬送する。また、第二の現像剤攪拌室 87（現像剤担持体側）の攪拌スクリュー 67 は、現像剤容器 65 内の現像剤を攪拌、搬送する。（以後、第二の現像剤攪拌室を現像側攪拌室と呼ぶ。）補給側攪拌室と現像側攪拌室は図 4 に示すように仕切り板 80 で仕切られており、両端部に現像剤の受け渡し開口部がある。現像側攪拌室の現像剤は現像スリーブに汲み上げられ、ドクタブレードによって量を規制され潜像担持体である感光体との摺擦部に供給される。この時、ドクタブレードにより現像剤は最も大きな摺擦力を与えられる。

【 0 0 7 4 】

図 5 に本発明の現像方法を用いるプロセスカートリッジの概略構成を示す。図 5 において、210 はプロセスカートリッジ全体を示し、211 は感光体、212 は帯電手段、213 は現像手段、214 はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体 211、帯電装置手段 212、現像手段 213 及びクリーニング手段 214 等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【 0 0 7 5 】

本発明の現像方法を用いるプロセスカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザビーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受ける。こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は現像手段によりトナーで現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、少なくともブレードクリーニング部材を持つクリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

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。

以下、部は質量部を示す。

【 0 0 7 7 】

[結晶性ポリエステルマスターバッチの作成]

イエローマスターバッチ A

C . I . ピグメントイエロー 185 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部、結晶性ポリエステル A (花王社製 R N - 2 4 8 吸熱ピーク 6 7 M w 2 0 0 0 0 主成分セバシン酸・1, 6 - ヘキサンジオール) 4 0 0 部、イオン交換水 3 0 部をポリエチレン袋に投入し十分混合した後、該混合物をオープンロール混練機 (ニーデックス 日本コークス工業社製) でフロントロール供給側 9 0 、排出側 5 0 、バックロール供給側 3 0 、排出側 2 0 、フロントロール回転数 3 5 r p m、バックロール回転数 3 1 r p m、ギャップ 0 . 2 5 m m にて 2 回通しで混練した後、パルペライザー (ホソカワミクロン株式会社製) で粉砕して、イエローマスターバッチ A を調製した。

【 0 0 7 8 】

マゼンタマスターバッチ A

イエローマスターバッチ A の C . I . ピグメントイエロー 185 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントレッド 122 (D I C 社製 R T S) 5 0 部、C . I . ピグメントレッド 269 (D I C 社製 K 1 0 2 2) 5 0 部とする他はイエローマスターバッチ A と同様にマゼンタマスターバッチ A を作成した。

【 0 0 7 9 】

シアンマスターバッチ A

イエローマスターバッチ A の C . I . ピグメントイエロー 185 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントブルー 15 : 3 (東洋インキ社製 7 5 3 1) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ A と同様にシアンマスターバッチ A を作成した。

【 0 0 8 0 】

ブラックマスターバッチ A

イエローマスターバッチ A の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部をカーボンブラック (C A B O T 社製 E 4 0 0 R) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ A と同様にブラックマスターバッチ A を作成した。

【 0 0 8 1 】

イエローマスターバッチ B

C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部、結晶性ポリエステル B (花王社製 R N C 1 0 0 吸熱ピーク 1 0 3 M w 1 4 0 0 0 主成分フマル酸・1, 6 - ヘキサンジオール) 4 0 0 部、イオン交換水 3 0 部をポリエチレン袋に投入し十分混合した後、該混合物をオープンロール混練機 (ニーデックス 日本コークス工業社製) でフロントロール供給側 9 0 、排出側 5 0 、バックロール供給側 3 0 、排出側 2 0 、フロントロール回転数 3 5 r p m 、バックロール回転数 3 1 r p m 、ギャップ 0 . 2 5 m m にて 2 回通しで混練した後、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、イエローマスターバッチ B を調製した。

10

【 0 0 8 2 】

マゼンタマスターバッチ B

イエローマスターバッチ B の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (D I C 社製 R T S) 5 0 部、C . I . ピグメントレッド 2 6 9 (D I C 社製 K 1 0 2 2) 5 0 部とする他はイエローマスターバッチ B と同様にマゼンタマスターバッチ B を作成した。

【 0 0 8 3 】

シアンマスターバッチ B

イエローマスターバッチ B の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (大日精化社製 4 9 2 0) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ B と同様にシアンマスターバッチ B を作成した。

20

【 0 0 8 4 】

ブラックマスターバッチ B

イエローマスターバッチ B の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部をカーボンブラック (デグサ社製 ナイペックス 6 0 0) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ B と同様にブラックマスターバッチ B を作成した。

【 0 0 8 5 】

[結晶性ポリエステルマスターバッチの分散]

前記で作成したマスターバッチそれぞれをトナーに添加するには、マスターバッチの微細化が必要である。

マスターバッチ 1 0 0 部、酢酸エチル 4 0 0 部を混合し、ボールミル (1 0 m m ジルコニアビーズ) を用いて最大径 1 0 0 μ m 以下となるまで分散した後、アシザワ社製ラボスター L M Z 0 6 (1 m m ジルコニアビーズ、冷却水温度 1 0 以下) にて分散した。いずれのマスターバッチも分散時間 4 時間で平均粒径 1 . 0 \pm 0 . 3 μ m の各色のマスターバッチ分散体を得ることができた。

30

【 0 0 8 6 】

[非結晶性ポリエステルマスターバッチの作成]

イエローマスターバッチ C

水 1 0 0 部、および P Y 1 8 5 (D 1 1 5 5 : B A S F 社製) 1 0 0 部、および非結晶性ポリエステル A (ビスフェノール A 、エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、アジピン酸、トリメリット酸、テレフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 5 8 、M w 7 6 0 0) 4 0 0 部を混合攪拌した。該混合物をオープンロール混練機 (ニーデックス 日本コークス工業社製) でフロントロール供給側 1 0 0 、排出側 8 0 、バックロール供給側 4 0 、排出側 3 0 、フロントロール回転数 3 5 r p m 、バックロール回転数 3 1 r p m 、ギャップ 0 . 2 5 m m にて 2 回通しで混練した後、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、イエローマスターバッチ C を調製した。

40

50

【 0 0 8 7 】

マゼンタマスターバッチ C

イエローマスターバッチ C の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (D I C 社製 R T S) 5 0 部、 C . I . ピグメントレッド 2 6 9 (D I C 社製 K 1 0 2 2) 5 0 部とする他はイエローマスターバッチ D と同様にマゼンタマスターバッチ C を作成した。

【 0 0 8 8 】

シアンマスターバッチ C

イエローマスターバッチ C の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (東洋インキ社製 7 5 3 1) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ C と同様にシアンマスターバッチ C を作成した。

10

【 0 0 8 9 】

ブラックマスターバッチ C

イエローマスターバッチ C の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 1 0 0 部をカーボンブラック (C A B O T 社製 E 4 0 0 R) 1 0 0 部とする他はイエローマスターバッチ C と同様にブラックマスターバッチ C を作成した。

各色のマスターバッチ C 1 0 0 部と酢酸エチル 1 0 0 部を混合溶解し、それぞれのマスターバッチ溶解液 C を作成した。

20

【 0 0 9 0 】

イエローマスターバッチ D

C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 4 0 部、アミド変性ポリエステル (試作品 # 3 1 4 T g 6 0 、 M w 1 0 0 0 0 : D I C 社製) 1 6 0 部、及び酢酸エチル 2 0 0 部を混合溶解攪拌した。該混合溶解物をナノマイザ (吉田機械興業社 N M 2 - 2 0 0 0 A R) において 2 0 0 M P a で 5 パス分散し湿式イエローマスターバッチ D を作成した。

【 0 0 9 1 】

マゼンタマスターバッチ D

イエローマスターバッチ D の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 4 0 部を C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (D I C 社製 R T S) 2 0 部、 C . I . ピグメントレッド 2 6 9 (D I C 社製 K 1 0 2 2) 2 0 部とする他はイエローマスターバッチ D と同様にマゼンタマスターバッチ D を作成した。

30

【 0 0 9 2 】

シアンマスターバッチ D

イエローマスターバッチ D の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 4 0 部を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (東洋インキ社製 7 5 3 1) 4 0 部とする他はイエローマスターバッチ D と同様にシアンマスターバッチ D を作成した。

【 0 0 9 3 】

ブラックマスターバッチ D

イエローマスターバッチ D の C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (B I S F 社製 D 1 1 5 5) 4 0 部をカーボンブラック (C A B O T 社製 E 4 0 0 R) 4 0 部とする他はイエローマスターバッチ D と同様にブラックマスターバッチ D を作成した。

40

各マスターバッチの酢酸エチル溶解分散液 (固形分 2 0 %) をそれぞれ各色のマスターバッチ液 A 、マスターバッチ液 B 、マスターバッチ液 C 、マスターバッチ液 D とした。

【 0 0 9 4 】

[ワックス分散液の調製]

次に、結着樹脂としての樹脂、およびワックスを添加した下記組成からなる分散液を調製した。

結着樹脂として非結晶性ポリエステル A (ビスフェノール A 、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、アジピン酸、トリメリット酸、テレフタル酸で構成さ

50

れた非結晶性ポリエステル、 T_g 58 M_w 7600) 100質量部、パラフィンワックス (HPE-11、日本精鑑(株)製) 90質量部、マレイン酸変性パラフィンワックス (P-166、中京油脂(株)製) 10質量部を、酢酸エチル 300質量部に、着色剤分散液調製時と同じく、攪拌羽を有するミキサーを使用して、10分間攪拌を行い、分散させた後、ダイノミルを用いて8時間分散を施した。ワックスの粒径は $0.5\mu m \pm 0.2$ だった。

【0095】

[結晶性ポリエステル分散液の調製]

金属製 2 L 容器に前記結晶性ポリエステル A を 100 g、酢酸エチル 300 g を入れ、75 で加熱溶解させた後、氷水浴中で 27 / 分の速度で急冷した。これにガラスビーズ (3 mm) 500 ml を加え、バッチ式サンドミル装置 (カンペハピオ社製) で 10 時間粉碎を行ない、結晶性ポリエステル分散液 A を得た。粒径は $0.7\mu m \pm 0.2\mu m$ だった。

同様に結晶性ポリエステル B を用い、結晶性ポリエステル分散液 B を得た。粒径は $0.7\mu m \pm 0.2\mu m$ だった。

【0096】

実施例 1

実施例 1 のトナー組成液の調製

イエローマスターバッチ液 A 75 部

イエローマスターバッチ液 C 40 部

ワックス分散液 25 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、 T_g 63、 M_w 30000)

62 部

酢酸エチル

12 部

を混合攪拌し、イエロートナー組成液 1 を得た。

【0097】

同様に

マゼンタマスターバッチ液 A 75 部

マゼンタマスターバッチ液 C 50 部

ワックス分散液 25 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、 T_g 63、 M_w 30000)

58 部

酢酸エチル

8 部

を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液 1 を得た。

【0098】

同様に

シアンマスターバッチ液 A 75 部

シアンマスターバッチ液 C 20 部

ワックス分散液 25 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、 T_g 63、 M_w 30000)

70 部

10

20

30

40

50

酢酸エチル 20部
を混合攪拌し、シアントナー組成液1を得た。

【0099】

同様に

ブラックマスターバッチ液A 75部

ブラックマスターバッチ液C 50部

ワックス分散液 25部

非結晶性ポリエステルB

(ビスフェノールA、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、
テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、Tg 63、
Mw 30000)

58部

酢酸エチル

8部

を混合攪拌し、ブラクトナー組成液1を得た。

【0100】

[樹脂微粒子エマルジョンの調製]

攪拌棒、および温度計をセットした反応容器内に、水683質量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業株式会社製)11質量部、スチレン79質量部、メタクリル酸79質量部、アクリル酸ブチル105質量部、ジビニルベンゼン13質量部、および過硫酸アンモニウム1質量部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌し、白色の乳濁液を得た。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。更に、1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30質量部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液]を得た。

得られた[微粒子分散液]をレーザー回折式粒度分布測定器(LA-920、堀場製作所製)で測定したところ、体積平均粒径が105nmであった。[微粒子分散液]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。樹脂分のガラス転移温度(Tg)は95℃、数平均分子量140,000、質量平均分子量980,000であった。

【0101】

[水系媒体相の調製]

イオン交換水306質量部、樹脂微粒子分散液60質量部、およびドデシルベンゼンサルホン酸ナトリウム4質量部を混合攪拌し、均一に溶解させて水系媒体相(水系媒体)を調製した。

【0102】

[乳化乃至分散液の調製]

前記水系媒体200質量部を容器内に入れ、TK式ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用い、回転数10,500rpmで攪拌し、これに前記各色トナー組成液1を100質量部を添加し、2分間混合した後体積平均粒径Dv6.0μm、体積平均粒径/個数平均粒径が1.15±0.2となるよう回転数4500rpmにて任意の時間収斂させて、乳化乃至分散液(乳化・分散液:乳化スラリー)を調製した。

【0103】

有機溶剤の除去

攪拌機、および温度計をセットしたコルベン内に、前記乳化スラリー100質量部を仕込み、攪拌周速20m/分で攪拌しながら30℃にて12時間脱溶剤した。

【0104】

洗浄および乾燥

前記分散スラリー100質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水100質量部を添加し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)で混合(回転数12,000rpmにて10分間)した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質

10

20

30

40

50

量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて１０分間）した後、濾過する操作を２回行った。得られた濾過ケーキに１０質量％水酸化ナトリウム水溶液２０質量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて３０分間）した後減圧濾過した。

得られた濾過ケーキにイオン交換水３００質量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて１０分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水３００質量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて１０分間）した後濾過する操作を２回行った。更に得られた濾過ケーキに１０質量％塩酸２０質量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて１０分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水３００質量部を添加し、Ｔ

10

Ｋ式ホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍにて１０分間）した後濾過する操作を２回行い、最終濾過ケーキを得た。

【０１０５】

各トナー母体粒子１００部に対し、疎水化シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００　粒径１０ｎｍ：Wacker Chemie GmbH社製）１．５部、疎水化酸化チタニア（ＭＴ－１５０ＡＩ　粒径１５μｍ　テイカ社製）１．０部を添加しヘンシェルミキサーにて外添処理して実施例１のトナーセット１を得た。

【０１０６】

20

実施例２

実施例２のトナー組成液の調整

イエローマスターバッチ液Ｂ	１２５部
イエローマスターバッチ液Ｄ	２０部
ワックス分散液	２５部
非結晶性ポリエステルＢ	
（ビスフェノールＡ、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、Ｔｇ６３、	
Ｍｗ３００００）	

６２部

30

を混合攪拌し、イエロートナー組成液２を得た。

【０１０７】

同様に

マゼンタマスターバッチ液Ｂ	１２５部
マゼンタマスターバッチ液Ｄ	１５部
ワックス分散液	２５部
非結晶性ポリエステルＢ	
（ビスフェノールＡ、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、Ｔｇ６３、	
Ｍｗ３００００）	

５８部

40

を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液２を得た。

【０１０８】

同様に

シアンマスターバッチ液Ｂ	１２５部
ワックス分散液	２５部
非結晶性ポリエステルＢ	
（ビスフェノールＡ、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、Ｔｇ６３、	
Ｍｗ３００００）	

50

7 0 部

を混合攪拌し、シアントナー組成液 2 を得た。

【 0 1 0 9 】

同様に

ブラックマスターバッチ液 B 1 2 5 部

ブラックマスターバッチ液 D 1 5 部

ワックス分散液 2 5 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、

テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、 10

M w 3 0 0 0 0)

5 8 部

を混合攪拌し、ブラックトナー組成液 2 を得た。

【 0 1 1 0 】

[乳化乃至分散液の調製]

前記水系媒体 2 0 0 質量部を容器内に入れ、T K 式ホモミキサー (特殊機化工業株式会社製) を用い、回転数 1 0 , 5 0 0 r p m で攪拌し、これに前記各色トナー組成液 2 を 1 3 0 質量部を添加し、2 分間混合した後体積平均粒径 D v 6 . 0 μ m、体積平均粒径 / 個数平均粒径が 1 . 1 5 ± 0 . 2 となるよう回転数 4 5 0 0 r p m にて任意の時間収斂させて、乳化乃至分散液 (乳化・分散液 : 乳化スラリー) を調製した。 20

以下、有機溶剤の除去工程以降はトナーセット 1 と同様に実施例 2 のトナーセット 2 を得た。

【 0 1 1 1 】

実施例 3

実施例 3 のトナー組成液の調整

イエローマスターバッチ液 A 7 5 部

イエローマスターバッチ液 D 4 0 部

ワックス分散液 2 5 部

非結性ポリエステル A 5 2 部

酢酸エチル 1 2 部 30

を混合攪拌し、イエロートナー組成液 3 を得た。

【 0 1 1 2 】

同様に

マゼンタマスターバッチ液 A 7 5 部

マゼンタマスターバッチ液 D 5 0 部

ワックス分散液 2 5 部

非結晶性ポリエステル A 4 8 部

酢酸エチル 8 部

を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液 3 を得た。

【 0 1 1 3 】

同様に

シアンマスターバッチ液 A 7 5 部

シアンマスターバッチ液 D 2 0 部

ワックス分散液 2 5 部

非結晶性ポリエステル A 6 0 部

酢酸エチル 2 0 部

を混合攪拌し、シアントナー組成液 3 を得た。

【 0 1 1 4 】

同様に

ブラックマスターバッチ液 A 7 5 部 50

ブラックマスターバッチ液 D	5 0 部
ワックス分散液	2 5 部
非結晶性ポリエステル A	4 8 部
酢酸エチル	8 部

を混合攪拌し、ブラクトナー組成液 3 を得た。

【 0 1 1 5 】

〔ウレア変性ポリエステルの合成〕

冷却管、攪拌機、および窒素導入管の付いた反応容器内に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 6 8 2 質量部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 8 1 質量部、テレフタル酸 2 8 3 質量部、無水トリメリット酸 2 2 質量部、およびジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕込み、常圧下、2 3 0 にて 8 時間反応させた。次いで、1 0 ~ 1 5 m H g の減圧下で、5 時間反応させて、中間体ポリエステルの合成した。

10

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量 (M n) が 2 , 1 0 0 、質量平均分子量が 9 , 6 0 0 、ガラス転移温度 (T g) が 5 5 、酸価が 0 . 5 m g K O H / g 、水酸基価が 4 9 m g K O H / g であった。

次に、冷却管、攪拌機、および窒素導入管の付いた反応容器内に、前記中間体ポリエステル 4 1 1 質量部、イソホロンジイソシアネート 8 9 質量部、および酢酸エチル 5 0 0 質量部を仕込み、1 0 0 にて 5 時間反応させて、ウレア変性ポリエステル (前記非結晶性ポリエステル前駆体) を合成した。

得られたウレア変性ポリエステルの遊離イソシアネート含有量は、1 . 6 0 質量%であり、ウレア変性ポリエステルの固形分濃度 (1 5 0 、4 5 分間放置後) は 5 0 質量%であった。

20

【 0 1 1 6 】

〔ケチミン (前記活性水素基を有する化合物) の合成〕

攪拌棒、および温度計をセットした反応容器内に、イソホロンジアミン 3 0 質量部、およびメチルエチルケトン 7 0 質量部を仕込み、5 0 にて 5 時間反応を行い、ケチミン化合物 (前記活性水素基含有化合物) を合成した。

得られたケチミン化合物 (前記活性水素基含有化合物) のアミン価は 4 2 3 であった

【 0 1 1 7 】

〔乳化乃至分散液の調製〕

30

ビーカー内に、前記ウレア変性ポリエステル液 1 0 部、各トナー組成液 3 を 9 0 部を入れ、攪拌し溶解させたウレア変性トナー組成液 3 を作成した。

前記水系媒体 2 0 0 質量部を他の容器内に入れ、T K 式ホモミキサー (特殊機化工業株式会社製) を用い、回転数 1 0 , 5 0 0 r p m で攪拌し、これに前記各色のウレア変性トナー組成液 3 を 1 0 0 質量部を添加し、2 分間混合した後体積平均粒径 D v 6 . 0 μ m 、体積平均粒径 / 個数平均粒径が 1 . 1 5 ± 0 . 2 となるよう回転数 4 5 0 0 r p m にて任意の時間収斂させて、乳化乃至分散液 (乳化・分散液 : 乳化スラリー) を調製した。

以下、有機溶剤の除去工程以降はトナーセット 1 と同様に実施例 3 のトナーセット 3 を得た。

【 0 1 1 8 】

40

比較例 1

比較例 1 のトナー組成液 4 の調整

イエローマスターバッチ液 C	7 0 部
ワックス分散液	2 5 部
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部
非結晶性ポリエステル B	

(ビスフェノール A 、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、M w 3 0 0 0 0)

5 0 部

50

酢酸エチル	2 1 部	
を混合攪拌し、イエロートナー組成液 4 を得た。		
【 0 1 1 9 】		
同様に		
マゼンタマスターバッチ液 C	8 0 部	
ワックス分散液	2 5 部	
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部	
非結晶性ポリエステル B		
(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、M w 3 0 0 0 0)		10
	4 6 部	
酢酸エチル	1 7 部	
を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液 4 を得た。		
【 0 1 2 0 】		
同様に		
シアンマスターバッチ液 C	5 0 部	
ワックス分散液	2 5 部	
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部	
非結晶性ポリエステル B		20
(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、M w 3 0 0 0 0)		
	5 8 部	
酢酸エチル	2 9 部	
を混合攪拌し、シアントナー組成液 4 を得た。		
【 0 1 2 1 】		
同様に		
ブラックマスターバッチ液 C	8 0 部	
ワックス分散液	2 5 部	30
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部	
非結晶性ポリエステル B		
(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、M w 3 0 0 0 0)		
	4 6 部	
酢酸エチル	1 7 部	
を混合攪拌し、ブラックトナー組成液 4 を得た。		
各色トナー組成液 4 を以下の工程はトナーセット 1 と同様にトナーセット 4 を得た。		
【 0 1 2 2 】		40
比較例 2		
比較例 2 のトナー組成液 5 の調整		
イエローマスターバッチ液 D	7 0 部	
ワックス分散液	2 5 部	
結晶性ポリエステル分散液	6 0 部	
非結晶性ポリエステル B		
(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、M w 3 0 0 0 0)		
	4 2 部	50

を混合攪拌し、イエロートナー組成液 5 を得た。

【 0 1 2 3 】

同様に

マゼンタマスターバッチ液 D 8 0 部

ワックス分散液 2 5 部

結晶性ポリエステル分散液 6 0 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、
テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、
M w 3 0 0 0 0)

10

3 8 部

を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液 5 を得た。

【 0 1 2 4 】

同様に

シアンマスターバッチ液 D 5 0 部

ワックス分散液 2 5 部

結晶性ポリエステル分散液 6 0 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、
テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、
M w 3 0 0 0 0)

20

5 0 部

を混合攪拌し、シアントナー組成液 5 を得た。

【 0 1 2 5 】

同様に

ブラックマスターバッチ液 D 8 0 部

ワックス分散液 2 5 部

結晶性ポリエステル分散液 6 0 部

非結晶性ポリエステル B

(ビスフェノール A、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、
テレフタル酸、イソフタル酸で構成された非結晶性ポリエステル、T g 6 3 、
M w 3 0 0 0 0)

30

3 8 部

を混合攪拌し、ブラックトナー組成液 5 を得た。

各色トナー組成液 5 を以下の工程はトナーセット 2 と同様にトナーセット 5 を得た。

【 0 1 2 6 】

比較例 3

比較例 3 のトナー組成液 6 の調整

イエローマスターバッチ液 D 7 0 部

ワックス分散液 2 5 部

結晶性ポリエステル分散液 4 8 部

非結晶性ポリエステル A 4 0 部

酢酸エチル 2 1 部

40

を混合攪拌し、イエロートナー組成液 6 を得た。

【 0 1 2 7 】

同様に

マゼンタマスターバッチ液 D 8 0 部

ワックス分散液 2 5 部

結晶性ポリエステル分散液 4 8 部

非結晶性ポリエステル A 3 6 部

50

酢酸エチル 1 7 部

を混合攪拌し、マゼンタトナー組成液 6 を得た。

【 0 1 2 8 】

同様に

シアンマスターバッチ液 D	5 0 部
ワックス分散液	2 5 部
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部
非結晶性ポリエステル A	4 8 部
酢酸エチル	2 9 部

を混合攪拌し、シアントナー組成液 6 を得た。

10

【 0 1 2 9 】

同様に

ブラックマスターバッチ液 D	8 0 部
ワックス分散液	2 5 部
結晶性ポリエステル分散液	4 8 部
非結晶性ポリエステル A	3 6 部
酢酸エチル	1 7 部

を混合攪拌し、ブラックトナー組成液 6 を得た。

各色トナー組成液 6 を以下の工程はトナーセット 3 と同様にトナーセット 6 を得た。

【 0 1 3 0 】

[各トナーの着色剤、結晶性ポリエステルのトナー内分散状態の確認]

20

作成したそれぞれのトナーを外添剤処理前にエポキシ樹脂にて包埋したのちウルトラソニックで薄片を作成し、その薄片を T E M 観察した。実施例 1 ~ 3 において、結晶性ポリエステルマスターバッチ中の着色剤は結晶性ポリエステルドメイン中に保持されていることが確認された。またそのドメインの大きさは分散液作成後の分散径とほぼ同値であった。

【 0 1 3 1 】

得られたトナーにおける結晶性ポリエステル、非結晶性ポリエステル、着色剤の処方について、表 1 に示す。

【表 1】

		全顔料	結晶性ポリ エステル	非結晶性ポ リエステル	WAX	プレポリマー	結晶性PES中 の顔料量	結晶性PES着 色剤含有比	非結晶性PES 中の顔料量	非結晶性PES 中の顔料比
実施例1	Y	7	12	83	5	0	3	20%	4	4.6%
	M	8	12	83	5	0	3	20%	5	5.7%
	C	5	12	83	5	0	3	20%	2	2.4%
	B	8	12	83	5	0	3	20%	5	5.7%
実施例2	Y	7	20	75	5	0	5	20%	2	2.6%
	M	8	20	75	5	0	5	20%	3	3.8%
	C	5	20	75	5	0	5	20%	0	0.0%
	B	8	20	75	5	0	5	20%	3	3.8%
実施例3	Y	7	12	73	5	10	3	20%	4	5.2%
	M	8	12	73	5	10	3	20%	5	6.4%
	C	5	12	73	5	10	3	20%	2	2.7%
	B	8	12	73	5	10	3	20%	5	6.4%
比較例1	Y	7	12	83	5	0	0	0%	7	7.8%
	M	8	12	83	5	0	0	0%	8	8.8%
	C	5	12	83	5	0	0	0%	5	5.7%
	B	8	12	83	5	0	0	0%	8	8.8%
比較例2	Y	7	20	75	5	0	0	0%	7	8.5%
	M	8	20	75	5	0	0	0%	8	9.6%
	C	5	20	75	5	0	0	0%	5	6.3%
	B	8	20	75	5	0	0	0%	8	9.6%
比較例3	Y	7	12	73	5	10	0	0%	7	8.8%
	M	8	12	73	5	10	0	0%	8	9.9%
	C	5	12	73	5	10	0	0%	5	6.4%
	B	8	12	73	5	10	0	0%	8	9.9%

〔各トナーの耐熱保存性の評価〕

トナーを50で8時間保管した後、42メッシュの篩で2分間篩い、金網上の残存率を測定した。このとき、耐熱保存性が良好なトナー程、残存率は小さい。

なお、耐熱保存性は、残存率が10%未満である場合を、残存率が10%以上20%未満である場合を、残存率が20%以上30%未満である場合を、30%以上である場合を×として、判定した。

【0133】

上記により得られた各トナーを下記キャリアと混合して現像剤を製造した。

〔キャリアの作製〕

芯材として体積平均粒径35 μ mの球形フェライト粒子に、コート材としてのシリコン樹脂とメラミン樹脂の混合物を被覆してキャリアを作製した。

〔現像剤の製造〕

上記各トナー10質量部と上記キャリア90質量部とをターブラミキサーで混合し、二成分現像剤セット1から6を製造した。

【0134】

<評価>

上記それぞれの二成分現像剤について、タンデム型カラー画像形成装置（「Imagio Neo C350」、株式会社リコー製）の定着ユニットからシリコンオイル塗布機構を取り去り、オイルレス定着方式に改造して、温度および線速を調整可能にチューニングした装置と、王子製紙社製PODグロスペーパーとを用い、定着温度範囲、150定着での各色のID及び彩度*c、光沢度を評価した。

【0135】

〔定着温度範囲〕

ベタ付着量を0.6mg/cm²未定着画像をタイプ6200紙（リコー社製）に作成したサンプルを以下の条件で定着ユニットに通紙してコールドオフセット温度（定着下限温度）及びホットオフセット温度（定着上限温度）を求めた。

紙送りの線速度を150mm/秒、面圧を2.0kgf/cm²、ニップ幅を3mm、定着温度110から10毎に昇温とした。

【0136】

〔ID及び彩度*c、光沢度〕

ベタ付着量を0.35mg/cm²未定着画像を、王子製紙社製PODグロスペーパーに作成したサンプルを以下の条件で定着ユニットに通紙して定着したベタ画像をX-RITE 938にて反射濃度（ID）及び彩度*cを計測した。

紙送りの線速度を150mm/秒、面圧を2.0kgf/cm²、ニップ幅を3mm、定着温度150とした。

更に前記サンプルを光沢度計VG-7000（日本電色社製）で60度光沢を計測した。

なお、光沢度は、50%以上である場合を、30%以上50%未満である場合を、20%以上30%未満である場合を、20%未満である場合を×として、判定した。

【0137】

各トナーの、定着温度範囲、ID及び彩度、及び耐熱保存性を表2に記す。実施例のトナーは比較例に挙げた従来の結晶性ポリエステルを用いたトナーと同等以上の低温定着性を維持しつつ、高光沢高着色力高彩度化を実現している。更に、耐熱保存性も明らかに向上することも確認された。

【表 2】

		定着下限温度	定着上限温度	ID	彩度	光沢度	耐熱保存性
実施例1	イエロートナー1	115	180	2.08	104.9	◎	◎
	マゼンタトナー1	115	180	2.05	78.2	◎	◎
	シアントナー1	115	180	1.72	64.2	◎	◎
	ブラックトナー1	115	180	2.01	-	◎	◎
実施例2	イエロートナー2	120	180	2.02	104.2	◎	◎
	マゼンタトナー2	120	180	2.03	77.6	◎	◎
	シアントナー2	120	180	1.69	63.7	◎	◎
	ブラックトナー2	120	180	2.00	-	◎	◎
実施例3	イエロートナー3	115	200	2.02	104.4	◎	◎
	マゼンタトナー3	115	200	2.00	77.6	◎	◎
	シアントナー3	115	200	1.71	63.8	◎	◎
	ブラックトナー3	115	200	2.01	-	◎	◎
比較例1	イエロートナー4	115	180	1.78	102.2	△	△
	マゼンタトナー4	120	180	1.67	73.2	×	○
	シアントナー4	115	180	1.58	62.2	○	△
	ブラックトナー4	120	180	1.72	-	×	○
比較例2	イエロートナー5	120	180	1.69	100.3	×	△
	マゼンタトナー5	130	180	1.62	71.6	×	○
	シアントナー5	125	180	1.42	61.9	×	×
	ブラックトナー5	130	180	1.62	-	×	○
比較例3	イエロートナー6	120	200	1.75	101.6	△	△
	マゼンタトナー6	125	200	1.62	72.2	×	○
	シアントナー6	115	200	1.48	61.9	○	△
	ブラックトナー6	125	200	1.68	-	×	○

【符号の説明】

【 0 1 3 8 】

- 1 4 支持ローラ
- 1 5 支持ローラ
- 1 6 支持ローラ
- 1 7 中間転写体クリーニング装置
- 1 8 画像形成手段
- 2 0 画像形成部
- 2 1 露光装置
- 2 2 二次転写装置
- 2 3 ローラ
- 2 4 二次転写ベルト
- 2 5 定着装置
- 2 6 定着ベルト
- 2 7 加圧ローラ
- 2 8 シート反転装置
- 3 0 原稿台
- 3 2 コンタクトガラス
- 3 3 第1走行体
- 3 4 第2走行体
- 3 5 結像レンズ
- 3 6 読取りセンサ
- 4 0 感光体（感光体ドラム）
- 4 2 給紙ローラ
- 4 3 ペーパーパンク

10

20

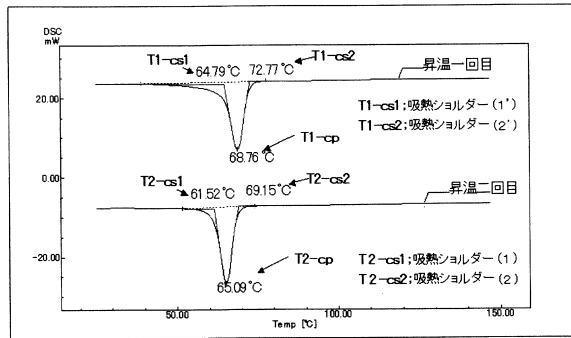
30

40

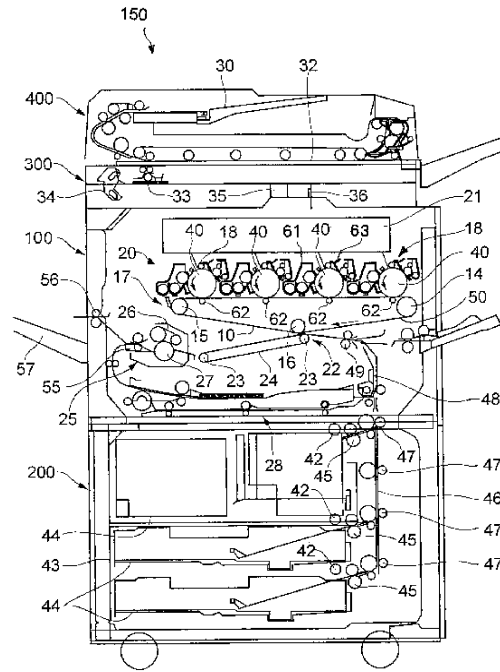
50

4 4	給紙カセット	
4 5	分離ローラ	
4 6	給紙路	
4 7	搬送ローラ	
4 8	給紙路	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	定電流源	10
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
6 1	現像装置	
6 2	1次転写装置	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 5	現像剤容器	
6 6	トナー補給側攪拌スクリュウ	
6 7	現像剤担持体側攪拌スクリュウ	
6 8	現像剤担持体	20
7 7	ドクターブレード	
8 0	仕切り板	
8 6	第一の現像剤攪拌室	
8 7	第二の現像剤攪拌室	
1 0 0	複写装置本体	
2 0 0	給紙テーブル	
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	
【先行技術文献】		
【特許文献】		30
【 0 1 3 9 】		
【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 2 4 5 8 5 4 号公報		
【特許文献 2】特開平 4 - 7 0 7 6 5 号公報		
【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 2 0 8 6 0 9 号公報		
【特許文献 4】特開 2 0 0 9 - 1 0 9 9 7 1 号公報		
【特許文献 5】特開 2 0 0 6 - 3 3 7 8 7 2 号公報		

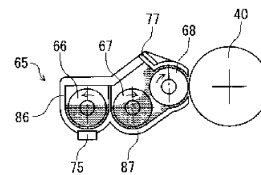
【図 1】



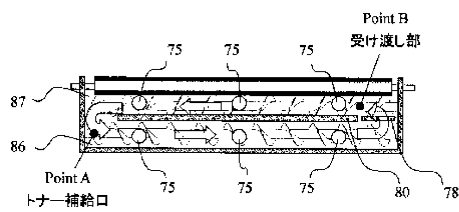
【図 2】



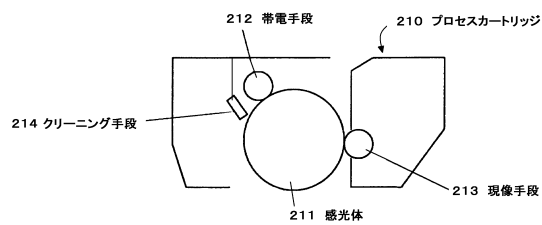
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 阪下 真悟
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2009-053504(JP,A)
特開2008-281884(JP,A)
特開2007-034280(JP,A)
特開2006-209094(JP,A)
特開2006-018018(JP,A)
特開2010-091838(JP,A)
特開2008-112165(JP,A)
特開2006-145703(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16