

(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2004-4414

(P2004-4414A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087	G03G 9/08 331	2H005
C08G 18/70	C08G 18/70	4J002
C08L 67/00	C08L 67/00	4J034
C08L 75/02	C08L 75/02	
G03G 9/08	G03G 9/08	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-195303 (P2002-195303)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成14年7月3日 (2002.7.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-202093 (P2001-202093)	(74) 代理人	100074505 弁理士 池浦 敏明
(32) 優先日	平成13年7月3日 (2001.7.3)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	富田 正実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2001-282033 (P2001-282033)	(72) 発明者	江本 茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平成13年9月17日 (2001.9.17)	(72) 発明者	山下 裕士 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-81405 (P2002-81405)		
(32) 優先日	平成14年3月22日 (2002.3.22)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーを提供する。

【解決手段】変性されたポリエステル(i)を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径(D_v)が3~10μmであり、個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)が1.05~1.25であることを特徴とする乾式トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

変性されたポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が 3 ~ 10 μm であり、個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v / D_p) が 1.05 ~ 1.25 であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】

該トナーの平均円形度が 0.96 ~ 1.00 であり、かつ円形度 0.95 未満のトナーの含有量が、重量基準で全トナーに対し 30% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の乾式トナー。

【請求項 3】

該トナーバインダーが、未変性ポリエステル (i_i) を含有し、該変性ポリエステル (i) と該未変性ポリエステル (i_i) との重量比 (i) / (i_i) が、5 / 95 ~ 80 / 20 であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 4】

変性ポリエステル (i) をトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、該トナーの平均円形度が 0.96 ~ 1.00 であり、かつ円形度 0.95 未満のトナーの含有量が、重量基準で全トナーに対し 30% 以下であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 5】

該変性ポリエステル (i) が、ウレア結合を有する変性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 6】

該変性ポリエステル (i) 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 (A) とアミン類 (B) との反応により得られるウレア結合を有する変性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 7】

該変性されたポリエステル (i) を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解 / 又は分散させ、水系媒体中で分散する工程を経由して得られたトナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 8】

プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解 / 又は分散し、水系媒体中で分散する工程を経由して得られたトナーであって、該プレポリマーは該工程中に変性ポリエステル (i) に変換されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 9】

該トナーバインダーのピーク分子量が、1000 ~ 30000 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 10】

該トナーバインダーの酸価が、1 ~ 30 mg KOH / g であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 11】

該トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が、50 ~ 70 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の乾式トナーの製造方法において、変性ポリエステル (i) を含有するトナー組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、次いで、水系媒体中に分散させることを特徴とする乾式トナーの製造方法。

【請求項 13】

該変性ポリエステル (i) が、工程中において、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) とを反応させて得られるウレア結合を有する変性エステルであることを特徴とする請求項 12 に記載の乾式トナーの製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

感光体と現像手段を一体に支持し、画像形成装置に着脱自在に設置することのできるプロセスカートリッジにおいて、該現像手段は、トナーを保持し、該トナーは請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 15】

トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】

トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写手段と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング手段とを有する画像形成装置において、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用される乾式トナー、その製造方法、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置に関する。更に詳しくは、直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用乾式トナー、その製造方法、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置に関する。更に、直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用乾式トナー、その製造方法、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

30

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】

これらの乾式トナーは、紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必

40

50

要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0004】

高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉砕法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉砕され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

10

【0005】

さらに、フルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉砕トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

20

【0006】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、
1 多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭57-109825号公報）、
2 ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、
3 ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

30

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、
4 着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、
5 ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。

さらに、
6 特開平11-133666号公報には、ウレア結合で変性されたポリエステル樹脂を用いた略球形の乾式トナーが開示されている。

【0007】

しかし、
1 ~ 3 1 ~ 3 1 ~ 3 に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、
1 および 2 1 および 2 に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、
3 3 に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。
4 および 5 4 および 5 に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、
4 4 に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。
5 5 に開示されているトナーは、低温定着性ではより優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

40

50

【 0 0 0 8 】

6 に開示されているトナーは、ウレア結合によって伸長されたポリエステルを用いることによってトナーの粘弾性を適宜調節でき、フルカラートナーとしての適正な光沢性と離型性を両立することができる点で優れていた。特に定着ローラーが使用中に電荷を帯び、転写媒体上の未定着画像上のトナーが静電的に散ったり、定着ローラーに付着してしまう、いわゆる静電オフセットは、ウレア結合成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により緩和することができた。しかし、以上のような利点はあるものの、実際に使用する際には、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生しやすくなり、いわゆるトナーとしての寿命が短いといった課題が残されている。

10

また、高画質画像を得るためにトナーの流動性、転写性を改善することを目的に、W a d e l l の実用球形度で表現された形状のトナーでは、その平均的な形状でしか表現できず、不定形粒子の混入による画質の低下までは防ぎ得ないものであった。

特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 6 においては、実用球形度の平均値が 0 . 9 ~ 1 . 0 0 の範囲にあれば良いとされているが、円形度 0 . 9 5 未満の含有率が 3 0 重量 % 以下であることが肝要である。

不定形粒子の発生は有機溶剤を除去する工程で、粒子が収縮するために発生し易い。それを防ぐには、乳化後、有機溶剤を除去した後に樹脂の軟化点以上で離型剤の融点以下の温度で加熱する事によって防ぐことができる。この工程は固体の微粒子分散剤を溶解除去した後に行なうことが望ましい。

20

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつトナーとして寿命の長い乾式トナー及びその製造方法を提供するとともに、該トナーを用いるプロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置を提供することをその課題とする。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

30

即ち、本発明によれば、以下に示す乾式トナー、その製造方法、プロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置が提供される。

【 0 0 1 1 】

(1) 変性されたポリエステル (i) を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径 (D v) が 3 ~ 1 0 μ m であり、個数平均粒径 (D p) との比 (D v / D p) が 1 . 0 5 ~ 1 . 2 5 であることを特徴とする乾式トナー。

40

(2) 該トナーの平均円形度が 0 . 9 6 ~ 1 . 0 0 であり、かつ円形度 0 . 9 5 未満のトナーの含有量が、重量基準で全トナーに対し 3 0 % 以下であることを特徴とする前記 (1) に記載の乾式トナー。

(3) 該トナーバインダーが、未変性ポリエステル (i i) を含有し、該変性ポリエステル (i) と該未変性ポリエステル (i i) との重量比 (i) / (i i) が、 5 / 9 5 ~ 8 0 / 2 0 であることを特徴とする前記 (1) ~ (2) のいずれかに記載の乾式トナー。

(4) 変性ポリエステル (i) をトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、該トナーの平均円形度が 0 . 9 6 ~ 1 . 0 0 であり、かつ円形度 0 . 9 5 未満のトナーの含有量が、重量基準で全トナーに対し 3 0 % 以下であることを特徴とする乾式トナー。

(5) 該変性ポリエステル (i) が、ウレア結合を有する変性ポリエステルであることを

50

特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の乾式トナー。

(6) 該変性ポリエステル(i)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(A)とアミン類(B)との反応により得られるウレア結合を有する変性ポリエステルであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の乾式トナー。

(7) 該変性されたポリエステル(i)を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解/又は分散させ、水系媒体中で分散する工程を経由して得られたトナーであることを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載の乾式トナー。

(8) プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解/又は分散し、水系媒体中で分散する工程を経由して得られたトナーであって、該プレポリマーは該工程中に変性ポリエステル(i)に変換されることを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載の乾式トナー。

10

(9) 該トナーバインダーのピーク分子量が、1000~30000である前記(1)~(8)のいずれかに記載の乾式トナー。

(10) 該トナーバインダーの酸価が、1~30mg KOH/gであることを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載の乾式トナー。

(11) 該トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が、50~70であることを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載の乾式トナー。

(12) 前記(1)~(11)のいずれかに記載の乾式トナーの製造方法において、変性ポリエステル(i)を含有するトナー組成物を、有機溶剤に溶解又は分散させ、次いで、水系媒体中に分散させることを特徴とする乾式トナーの製造方法。

20

(13) 該変性ポリエステル(i)が、工程中において、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)とを反応させて得られるウレア結合を有する変性エステルであることを特徴とする前記(12)に記載の乾式トナーの製造方法。

(14) 感光体と現像手段を一体に支持し、画像形成装置に着脱自在に設置することのできるプロセスカートリッジにおいて、該現像手段は、トナーを保持し、該トナーは前記(1)~(11)のいずれかに記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

(15) トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、前記(1)~(11)のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

30

(16) トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写手段と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング手段とを有する画像形成装置において、前記(1)~(11)のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、変性されたポリエステル(i)を少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、下記特性(I)及び/又は(II)を有する乾式トナーである。

40

(特性I)

体積平均粒径(Dv)が3~10 μ mであり、個数平均粒径(Dp)との比(Dv/Dp)が1.05~1.25であること。

(特性II)

トナーの平均円形度が0.96~1.00であり、かつ円形度0.95未満のトナーの含有量が、重量基準で全トナーに対し30%以下であること。

【0013】

前記特性(I)のトナーの使用により、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、画像形成装置(現像装置)における長期の攪拌において

50

も、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、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、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0014】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径（ D_v ）が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

10

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合に、トナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径/個数平均粒子径（ D_v/D_p ）が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.05より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電出来なかったり、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

20

【0015】

トナーにおいて、特定の形状と形状の分布を有すること（特性II）は重要であり、平均円形度が0.96未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状、すなわち本発明で言う円形度が0.95未満の粒子が30%を越える量で含まれるトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。

【0016】

ここに平均円形度は、下記式で定義される各粒子の円形度の平均値である。

$$\text{円形度} = A / 4 B^2$$

A：粒子の投影面積

B：粒子の投影像の周囲の長さ

各粒子の円形度は、東亜医用電子（株）製のフロー式粒子像の分析装置「FPIA-1000」を用いて行った。

円形度は、粒子周囲の形状の単純さないし複雑さを表わす形状指数であり、粒子周囲の形状が滑らかで円に近いほど、1.00に近づく。

そして、その円形度が1に近づくにつれて、その粒子の球形度が高くなることを示す。

【0017】

具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスフオン酸塩）を0.1～0.5ml加え、さらに測定試料を0.1～0.5g程度加える。

40

試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

この平均円形度が0.96以上で0.95未満の粒子が30%以下含まれるトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である。平均円形度が0.98～1.00で、円形度が0.95未満の粒子が10%以下であるトナーは、好ましいトナーである。

図1に前記フロー式粒子像分析装置の構造説明図を示す。

【0018】

不定形の粒子は、感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また、突起先端部に電荷が

50

集中することから、ファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。

そのため、静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは、球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こった。

また、残されたトナーは、次の現像工程のために除去しなければならず、クリーナ装置が必要であったり、トナーイールド（画像形成に使用されるトナーの割合）が低かったりする不具合が生じていた。

【0019】

上記したように、ウレア結合等を有する変性ポリエステル（以下、変性ポリエステルということがある）は、その高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にフルカラートナーの定着特性（適性光沢度、定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性）を確保するために好都合である。

10

また、ポリエステルプレポリマーの末端を変性したものは未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができる。

さらに、変性ポリエステルをバインダー樹脂として用いた特定の円形度と円形度分布を持つトナーを用いると、感光体や中間転写体との付着力を下げることもできる。

【0020】

通常、文字部、ライン部、ドットのエッジや中央等の現像剤が多く付着した部分が転写媒体により圧縮され、感光体や中間転写体との付着性が高まり、転写電界では移動できなくなり転写抜けが起こることとなる。

20

しかし、変性ポリエステルをバインダー樹脂として用いた特定の円形度と円形度分布を持つトナーを用いると、現像されたトナー成分は、細密充填構造に近い構造で積層されており、転写媒体により圧縮されても、体積変化は少ないので、感光体や中間転写体との付着性は変化せず、転写電界で均一に移動するため転写抜けが起こらないものとなる。

【0021】

さらに、感光体や中間転写体でトナー上の電荷は円形に近く、突起が存在しないため、凝集しにくく、鏡像力を弱めることができる。

また、感光体や転写媒体との接触点が不定形粒子よりも少いためファンデルワールス力による付着力が下がり、たとえトナー層が可とう性の低い、固い転写媒体により強く圧縮されたとしても、転写時の抜けが起こらなかつたり、転写残トナーが極端に少なくなることが見出された。

30

【0022】

しかし、そのトナー層の中に、不定形に近い粒子がある程度混在すると、現像されたトナーの積層構造が乱されるために、転写性は敏感に反応し、満足した転写抜けの防止や転写残トナーの減少は実現できない。

こればかりでなく、通常は、転写抜けを防ぐために、外添剤を多くしてトナー表面の被覆率を上げて、感光体等との付着力を下げるという手段が採られているが、逆に、転写の際にトナー同士の静電的反発力に敏感に反応することによって、現像剤が飛散し、転写媒体上へ移動した画像のぼけ、チリが生じるという弊害が生じる。

40

【0023】

本発明では、変性ポリエステルをバインダー樹脂として用いているため、その変性成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により、トナー同士の静電的反発力が弱まる結果、凝集力が高まり、トナーが飛散せず、転写抜けと画像のぼけ、チリの問題を同時に解決できるという卓越した効果が奏せられるのである。

さらに、変性ポリエステルをバインダー樹脂として用いた特定の円形度と円形度分布を持つフルカラー用トナーを用いて、多数回感光体上に現像し、順次、中間転写体や転写媒体に重ねて転写した画像を形成させたときに、転写性と画像のぼけ、チリが最も目立つハーフトーンの均一再現性に有効であることをも見出されたのである。

【0024】

50

(変性ポリエステル)

本明細書において言う変性されたポリエステル(変性ポリエステル)(i)とは、ポリエステル樹脂中に酸やアルコールのモノマーユニットに含まれる官能基とエステル結合以外の結合基が存在したり、また、ポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外の結合で反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したり、伸長反応させたもの等が含まれる。

【0025】

さらに、活性水素基が複数存在する化合物を用いることにより、ポリエステル末端同士を結合させたものも含まれる(ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど)

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合を起こして側鎖に炭素-炭素結合のグラフト成分を導入したり、二重結合同士を橋かけしたのも含まれる(スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステルの主鎖中に構成の異なる樹脂成分を共重合させたり、末端のカルボキシル基や水酸基と反応させたもの、例えば、末端がカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基によって変性されたシリコーン樹脂と共重合させたもの等も含まれる(シリコーン変性ポリエステルなど)。

以下、変性ポリエステルについてさらに詳述する。

【0026】

(ポリスチレン変性ポリエステルの合成例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸200部およびフマル酸70部、ジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてスチレン200部、過酸化ベンゾイル1部、ジメチルアニリン0.5部を加えと2時間反応を行い、酢酸エチルを蒸留除去し、重量平均分子量92000のポリスチレングラフト変性ポリエステル(1)を得た。

【0027】

(ウレア変性ポリエステル)

ウレア変性されたポリエステルとしては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0028】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。

【0029】

ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);ビスフェノール類

10

20

30

40

50

(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

【0030】

3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

10

【0031】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

【0032】

ジカルボン酸(2-1)としては、アルケレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

20

【0033】

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

30

【0034】

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

【0035】

ポリイソシアネート(3)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レートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香族脂肪族ジイソシアネート(, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたものの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

40

【0036】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成

50

成分の含有量は、通常 0.5 ~ 40 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量%である。0.5 重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0037】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5 ~ 3個、さらに好ましくは、平均1.8 ~ 2.5個である。1分子当たり1個未満では、変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0038】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1 ~ B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

ジアミン(B1)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。

3価以上のポリアミン(B2)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(B3)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(B4)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(B5)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。

B1 ~ B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1 ~ B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0039】

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

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NC O]と、アミン類(B)中のアミノ基[NH x]の当量比[NC O]/[NH x]として、通常1/2 ~ 2/1、好ましくは1.5/1 ~ 1/1.5、さらに好ましくは1.2/1 ~ 1/1.2である。[NC O]/[NH x]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

本発明においては、変性されたポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0 ~ 10/90であり、好ましくは80/20 ~ 20/80、さらに好ましくは、60/40 ~ 30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0040】

本発明の変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万 ~ 1000万、さらに好ましくは3万 ~ 100万である。1万未満では

10

20

30

40

50

耐ホットオフセット性が悪化する。変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（未変性ポリエステル）（*ii*）を併用する場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

変性ポリエステル（*i*）単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0041】

（未変性ポリエステル）

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

未変性ポリエステル（*ii*）としては、前記（*i*）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（*i*）と同様である。（*i*）と（*ii*）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（*i*）のポリエステル成分と（*ii*）のポリエステル成分は類似の組成が好ましい。（*ii*）を併用する場合の（*i*）と（*ii*）の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。（*i*）の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0042】

未変性ポリエステル（*ii*）のピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。（*ii*）の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。（*ii*）の酸価は、通常、1~30mg KOH/g、好ましくは5~20mg KOH/gである。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0043】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点（ T_g ）は通常50~70、好ましくは55~65である。50未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。変性ポリエステル樹脂の存在により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0044】

トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度（ $T_{G'}$ ）が、通常100以上、好ましくは110~200である。100未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

【0045】

トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度（ T ）が、通常180以下、好ましくは90~160である。180を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T の差（ $T_{G'} - T$ ）は0以上が好ましい。さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは20以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T と T_g の差は0~100が好ましい。さらに好ましくは10~90であり、特に好ましくは20~80である。

【0046】

（着色剤）

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマキユリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)等が挙げられる。

【0047】

さらに、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(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、リトボン等が挙げられる。

【0048】

本発明では、前記着色剤は単独又は混合物の形態で用いることができる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

【0049】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0050】

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

【0051】

(離型剤)

本発明のトナーは、トナーバインダー、着色剤とともにワックス(離型剤)を含有させることもできる。本発明においては、ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど);長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど);カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど);ポリアルカノールエステル(トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど);ポリアルカン酸アミド(エチレンジアミンジベヘニルアミドなど);ポリアルキルアミド(トリメリット酸トリステアリルアミドなど);およびジアルキルケトン(ジステアリルケトンなど)などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40~160であり、好ましくは50~120、さらに好ましくは60~90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20高い温度での測定値として、5~1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10~100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0~40重量%であり、好ましくは3~30重量%である。

【0052】

(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 VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0053】

10

20

30

40

50

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

【0054】

(外添剤)

本発明のトナーに対しては、着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するために外添剤を添加することができる。この外添剤としては、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、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5重量%であることが好ましく、特に0.01~2.0重量%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、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0055】

本発明のトナーには、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。

【0056】

このような外添剤は、その表面処理を行って、その疎水性を上げ、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。この場合の表面処理剤としては、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ものとして挙げられる。

【0057】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにクリーニング性向上剤を用いることができる。こ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 $1\text{ }\mu\text{ m}$ のものが好ましい。

【0058】

(トナーの製造方法)

本発明の乾式トナーの製法を例示する。

まず、トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。

次いで $40 \sim 140$ にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらにこの(A)にアミン類(B)を $0 \sim 140$ にて反応させ、ウレア基で変性されたウレア変性ポリエステルを得る。

(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用い

10

20

30

40

50

ることにもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（3）に対して不活性なものが挙げられる。

ウレア結合で変性されていない非ウレア変性ポリエステル（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（i）の反応完了後の溶液に溶解し、混合すればよい。

【0059】

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。10
本発明の場合、以下で述べる水系媒体中でのトナー製造方法の使用が好ましい。

【0060】

（溶融混練粉砕法）

変性ポリエステル樹脂を含むバインダー樹脂、帯電制御剤および顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。

【0061】

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

この粉砕工程が終了した後に、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5～20 μmの現像剤を製造する。

【0062】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

外添剤の混合は、一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

【0063】

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。40

得られたトナーを球形化するにはトナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶性溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。また、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0064】

（水系媒体中でのトナー製造法）

本発明のトナーは、変性ポリエステル又はポリエステルプレポリマーを含むトナー組成物 50

を有機溶剤中に溶解ないし分散させ、水系媒体中に分散させる工程を含む方法で製造することができる。この方法において、ポリエステルプレポリマーを用いる場合においては、その工程中に、そのプレポリマーを変性ポリエステルに変換させる。

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。

【0065】

プレポリマーとしては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）を用いることができる。このプレポリマーは、水系媒体中で（B）と反応させる。 10

水系媒体中で変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で変性ポリエステル又はプレポリマー（A）を分散させて分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。 20

【0066】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散粒子の粒径を2～20 μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。高温なほうが、変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）を含む分散液の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。 30

【0067】

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

【0068】

有機溶剤中にトナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として界面活性剤を用いることができる。このような界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導體、ポリアミン脂肪酸誘導體、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、脂肪酸アミド誘導體、多価アルコール誘導體などの非イオン界面活性剤の他、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。 40

【0069】

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酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、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。

10

【0070】

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。

20

【0071】

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

30

【0072】

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、ヒドロキシシアパタイトなども用いる事が出来る。

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、シアノアクリル酸、シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、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ル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンな

40

50

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。

【0073】

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

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0074】

微粒子状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、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0075】

さらに、トナー組成物の水系分散液の粘度を低くするために、変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)が可溶の溶剤を添加することもできる。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その蒸発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。

【0076】

プレポリマー(A)を含む水系分散液の場合、プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、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。伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150、好ましくは40~98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0077】

得られたトナーの粒度分布が広い場合には、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体

中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0078】

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

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。

10

【0079】

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。

【0080】

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

20

【0081】

また、特性（II）における円形度0.95未満の含有量が重量基準で全トナーに対して30%以下にするには、乳化後、有機溶剤を除去した後に樹脂の軟化点以上で離型剤の融点以下の温度で加熱する事によって不定形粒子の発生を防ぐことにより行なうことができる。なお、この工程は固体の微粒子分散剤を溶解除去した後に行なうことが望ましい。

【0082】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを2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良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。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 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm 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1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

30

40

50

【0083】

以下、本発明を図面を参照して説明する。

図2は画像形成装置の1つの例についての要部断面構成図である。この例では、画像形成装置として、電子写真式複写機を例示している。図1において、1は潜像担持体としての感光体ドラムであり、図面の矢印方向に回転し、その周囲には帯電器2が配置されており、原稿から読み取った画像に対応したレーザ光3が露光手段として照射される。さらに感光体1の周囲には現像装置4と、給紙手段7と、転写装置5と、クリーニング装置6および除電ランプ9が配置されている。上記画像形成装置4は、さらに現像ローラ41および42と、パドル状攪拌部材43と、攪拌部材44と、ドクター45と、トナー補給部46と、補給ローラ47を備えている。またクリーニング手段6はクリーニングブラシ61とクリーニングブレード62を備えている。なお、上記装置4の上下に配置されている番号81と82の部材は画像形成装置を着脱あるいは支持するためのガイドレールである。クリーニング装置のクリーニング・ブレード61に関しても、その寿命を検知することが可能である。クリーニング・ブレード61は作像中は常に感光体に当接し、感光体の回転に伴って磨耗する。クリーニング・ブレードが磨耗すると、感光体面の残留トナー除去機能が低下し、複写画像品質が劣化する。また、磨耗しなくともトナーが真球に近く流動性が粉碎型トナーに比べ改善されると転写性は向上するもののクリーニングにおいては設置されたブレードを通り抜けクリーニング不良が発生しやすく重合トナーの問題とされる。この問題に対し本発明のトナーを用いることにより、良好にクリーニングすることができる。

10

20

【0084】

以上に示すような画像形成装置は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図3に示すものが挙げられる。

【0085】

【実施例】

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、部は重量部を示す。

30

【0086】

実施例1

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフォロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(1)を得た。

40

上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230で8時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(a)を得た。

ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(1)を得た。そのTgは62で酸価は10mgKOH/gであった。

【0087】

50

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81、溶融粘度25cps)20部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ヒドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。体積平均粒径(Dv)は6.2 μ m、個数平均粒径(Dp)は5.2 μ mで、Dv/Dpは1.19であった。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表1に示す。

10

【0088】

実施例2

(トナーバインダーの合成)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334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334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を得た。そのピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10mgKOH/gであった。

20

【0089】

(トナーの作成)

溶解温度および分散温度を50に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(2)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は5.2 μ m、個数平均粒径(Dp)は4.4 μ mで、Dv/Dpは1.18であった。評価結果を表1に示す。

30

【0090】

比較例1

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、ピーク分子量4,000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のTgは57であった。

【0091】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、体積平均粒径6 μ mの比較トナー(1)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は6.3 μ m、個数平均粒径(Dp)は5.4 μ mで、Dv/Dpは1.17であった。評価結果を表1に示す。

40

【0092】

【表1】

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	帯電量 ($-\mu\text{c/g}$)	
				初期	3万枚 プリント後
実施例1	0.41	140°C	220°C	23	21
実施例2	0.40	150°C	230°C以上	21	19
比較例1	0.36	130°C	160°C	25	16

10

【0093】

実施例3

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル(1)30部と変性されていないポリエステル(a)970部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(3)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(3)を得た。そのピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10mg KOH/gであった。

【0094】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(3)に変える以外は実施例1と同様にし、着色剤をカーボンブラック8部に変える以外は実施例2と同様に本発明のトナー(3)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は5.4 μm 、個数平均粒径(Dp)は4.6 μm で、Dv/Dpは1.17であった。評価結果を表2に示す。

20

【0095】

実施例4

(トナーバインダーの合成)

ウレア変性ポリエステル(1)500部と変性されていないポリエステル(a)500部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(4)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(4)を得た。そのピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10mg KOH/gであった。

30

【0096】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(4)に変え、カーボンブラック8部をトナー材料として用いる以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(4)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は6.8 μm 、個数平均粒径(Dp)は5.6 μm で、Dv/Dpは1.21であった。評価結果を表2に示す。

【0097】

比較例2

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、酸価7mg KOH/gの変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナー

40

50

バインダー(2)を得た。

比較トナーバインダー(2)のTgは58であった。

【0098】

(トナーの作成)

比較トナーバインダー(2)100部、カーボンブラック8部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機)で混練した。ついでジェット粉砕機微粉砕した後、気流分級機で分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー(2)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は7.2μm、個数平均粒径(Dp)は6.3μmで、Dv/Dpは1.14であった。評価結果を表2に示す。

10

【0099】

【表2】

トナーNo.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	帯電量 (-μc/g)	
				初期	3万枚 プリント後
実施例3	0.41	120℃	230℃	20	18
実施例4	0.42	120℃	230℃以上	24	21
比較例2	0.30	150℃	210℃	16	10

20

【0100】

実施例5

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル(1)750部と変性されていないポリエステル(a)250部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(5)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(5)を得た。ピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10mgKOH/gであった。

30

【0101】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(5)に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(5)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は4.5μm、個数平均粒径(Dp)は3.7μmで、Dv/Dpは1.22であった。評価結果を表3に示す。

【0102】

実施例6

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル(1)850部と変性されていないポリエステル(a)150部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(6)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(6)を得た。ピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10mgKOH/gであった。

40

【0103】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(6)に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(6)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は5.8μm、個数平均粒径(Dp)は4.9μmで、Dv/Dpは1.18であった。評価結果を表3に示す。

50

【0104】

比較例3

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびテレフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、ピーク分子量12,000の比較トナーバインダー(3)を得た。Tgは62、酸価は10mg KOH/gであった。

【0105】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(3)100部、酢酸エチル200部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例5と同様にトナー化し、比較トナー(3)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は6.5μm、個数平均粒径(Dp)は4.9μmで、Dv/Dpは1.33であった。評価結果を表3に示す。

【0106】

【表3】

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	帯電量 (-μc/g)	
				初期	3万枚 プリント後
実施例5	0.41	150℃	230℃	20	19
実施例6	0.42	150℃	230℃以上	22	18
比較例3	0.31	130℃	160℃	20	10

【0107】

実施例7

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230で2時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量800の変性されていないポリエステル(b)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(b)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(7)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(7)を単離した。Tgは45であった。

【0108】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(7)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(7)を得た。本トナーの体積平均粒径(Dv)は6.5μm、個数平均粒径(Dp)は5.6μmで、Dv/Dpは1.16であった。評価結果を表4に示す。

【0109】

実施例8

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230で4時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2000の変性されていないポリエステル(c)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(c)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(8)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(8)を単離した。T

g は 5.2 であった。

【0110】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(8)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(8)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は5.6 μm、個数平均粒径(D_p)は4.9 μmで、D_v/D_pは1.14であった。評価結果を表4に示す。

【0111】

実施例9

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で10時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量30000の変性されていないポリエステル(d)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(d)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(9)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(9)を得た。Tgは69℃であった。

【0112】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(9)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(9)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は7.7 μm、個数平均粒径(D_p)は6.2 μmで、D_v/D_pは1.24であった。評価結果を表4に示す。

【0113】

実施例10

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で12時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量35000の変性されていないポリエステル(e)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(e)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(10)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(10)を得た。酸価は10 mg KOH/g、Tgは73℃であった。

【0114】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(10)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(10)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は8.5 μm、個数平均粒径(D_p)は6.9 μmで、D_v/D_pは1.23であった。評価結果を表4に示す。

【0115】

実施例11

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物924部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量50000の変性されていないポリエステル(f)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(f)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(11)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(11)を得た。Tgは62℃、酸価は0.5 mg KOH/gであった。

【0116】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(11)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(11)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は6.0 μm、個数平均粒径

(D_p)は4.9 μm で、 D_v / D_p は1.22であった。評価結果を表4に示す。

【0117】

実施例12

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物824部、テレフタル酸276部を常圧下、230で8時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(g)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(g)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(12)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(12)を得た。Tgは62、酸価は2 mg KOH/gであった。

10

【0118】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(12)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(12)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は4.7 μm 、個数平均粒径(D_p)は3.9 μm で、 D_v / D_p は1.21であった。評価結果を表4に示す。

【0119】

実施例13

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230で8時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応した後、160まで冷却して、これに32部の無水トリメリット酸を加えて2時間反応し、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(h)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(h)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(13)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(13)を得た。Tgは62、酸価は25 mg KOH/gであった。

20

【0120】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(13)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(13)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は6.6 μm 、個数平均粒径(D_p)は5.4 μm で、 D_v / D_p は1.22であった。評価結果を表4に示す。

30

【0121】

実施例14

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230で8時間重縮合し、次いで10~15 mmHgの減圧で5時間反応した後、160まで冷却して、これに48部の無水トリメリット酸を加えて2時間反応し、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(i)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(i)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(14)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。その一部を減圧乾燥し、トナーバインダー(14)を得た。Tgは62、酸価は35 mg KOH/gであった。

40

【0122】

(トナーの作成)

トナーバインダー(1)をトナーバインダー(14)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー(14)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は8.2 μm 、個数平均粒径(D_p)は6.9 μm で、 D_v / D_p は1.19であった。評価結果を表4に示す。

【0123】

実施例15

50

(トナーの作成)

トナーバインダー(1) 100部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級した後、ターボミル(ターボ工業製)で処理する事により粒子に球形化を施し、更に気流分級機で分級を行ないトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合してトナー(15)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は7.1μm、個数平均粒径(D_p)は5.9μmで、D_v/D_pは1.20であった。評価結果を表4に示す。

【0124】

実施例16

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸250部、テレフタル酸24部、およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行い重量平均分子量12000のイソシアネート基含有プレポリマー(1)を得た。

【0125】

(ケチミン化合物の製造例)

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

【0126】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.4部、ポリエステル(a)64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1)2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(16)を得た。本トナーの体積平均粒径(D_v)は6.8μm、個数平均粒径(D_p)は5.6μmで、D_v/D_pは1.21であった。評価結果を表4に示す。

【0127】

実施例17

実施例1に使用したウレア変性ポリエステル(1)の代わりに、(ポリスチレン変性ポリエステル(1)の合成例)で示した、ポリスチレングラフト変性ポリエステル(1)を用い、実施例1と同様にトナー(17)を作成した。本トナーの体積平均粒径(D_v)は6.2μm、個数平均粒径(D_p)は5.9μmで、D_v/D_pは1.05であった。評価結果を表4に示す。

【0128】

【表4】

10

20

30

40

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	帯電量 ($-\mu\text{C/g}$)	
				初期	3万枚 プリント後
実施例7	0.41	140°C	220°C	23	21
実施例8	0.40	150°C	230°C	21	19
実施例9	0.36	150°C	230°C以上	25	26
実施例10	0.44	160°C	230°C以上	22	20
実施例11	0.37	140°C	220°C	25	22
実施例12	0.39	140°C	220°C	24	22
実施例13	0.40	130°C	220°C	22	19
実施例14	0.44	125°C	220°C	20	20
実施例15	0.43	140°C	220°C	21	19
実施例16	0.41	140°C	220°C	22	20
実施例17	0.38	145°C	220°C	25	26

10

20

【0129】

[特性評価方法]

トナーの粒径(体積平均粒径、個数平均粒径)は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにて測定した。

【0130】

(1)粉体流動性

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

【0131】

(2)光沢発現温度(GLOSS)()

市販カラー複写機(PRETER550;リコー製)の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

【0132】

(3)ホットオフセット発生温度(HOT)()

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0133】

(4)定着下限温度()

定着ローラーとしてポリプロピレンテトラフルオロエチレン製ローラーを使用した(株)リコー製複写機MF-200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0134】

(5)ホットオフセット発生温度(HOT)()

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもって定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0135】

30

40

50

(6) 帯電量

作成したカラートナー5重量部と、以下記載のキャリア95重量部を、ブレンダーで10分間混合し、現像剤を作成する。

【0136】

(キャリア)

芯材(平均粒径50 μ mの球形フェライト粒子)

コート材構成材料(アミノシラン系カップリング材を分散したシリコーン樹脂) アミノシラン系カップリング材とシリコーン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温状態にて芯材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み0.2 μ mのもの。

10

現像剤の帯電量は、ブローオフ法により、エレクトロメーターを使用して測定した。本現像剤を、リコー製ブリテール650機に搭載し、更に、3万枚のプリント後の現像剤の帯電量を測定した。

帯電量の適正值は、トナーの十分な現像性を得る事と逆帯電トナーによる地汚れを防止する為に、絶対値で15~25(μ c/g)程度である。

【0137】

実施例18

(トナーバインダーの製造)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を設けた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、イソフタル酸276部及びジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧、230 $^{\circ}$ Cで8時間反応させ、さらに10~15mmHgの減圧下で5時間反応させた後、160 $^{\circ}$ Cまで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。

20

次いで、80 $^{\circ}$ Cまで冷却し、酢酸エチル中にて、イソフォロンジイソシアネート188部と2時間反応させ、イソシアネート含有プレポリマーを得た。

続いて、このプレポリマー267部とイソホロンジアミン14部を50 $^{\circ}$ Cで2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(A)を得た。

【0138】

上記と同様に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230 $^{\circ}$ Cで8時間重縮合し、次いで、10~15mmHgの減圧下で5時間反応させて、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(B)を得た。

30

ウレア変性ポリエステル(A)200部と変性されていないポリエステル(B)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダーの酢酸エチル/MEK溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダーを単離した。Tgは62 $^{\circ}$ Cであった。

【0139】

(トナーの製造)

ビーカー内に上記のトナーバインダーの酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81 $^{\circ}$ C、熔融粘度25cps)20部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60 $^{\circ}$ CにてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。

40

ビーカー内にイオン交換水706部、ヒドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ、均一に溶解した。

次いで、60 $^{\circ}$ Cに昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し、10分間攪拌した。

続いて、この混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、80 $^{\circ}$ Cまで昇温して溶剤を除去し、塩酸をpH2まで加え、ヒドロキシアパタイトを溶解除去した。この時点では不定形の粒子が非常に多く含まれていた。その後分散液を攪拌しながら75 $^{\circ}$ Cまで昇温し

50

、そのまま30分保った後、20 まで冷却した。

濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。

体積平均粒径(D_v)は6.2 μmで、平均円形度は0.962、円形度0.95以下の割合は15.8%であった。

次いで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、トナー(18)を得た。

評価結果を表5に示す。

【0140】

実施例19

〔トナーバインダーの製造〕

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334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334部イソフタル酸274部及び無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマーを得た。

次いで、このプレポリマー213部とイソホロンジアミン9.5部及びジブチルアミン0.5部を実施例18と同様に反応させ、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル(A)を得た。

ウレア変性ポリエステル(A)200部と変性されていないポリエステル(B)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダーの酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダーを単離した。T_gは65 であった。

【0141】

〔トナーの製造〕

溶解温度及び分散温度を50 に変えた以外は、実施例1と同様にして、トナー(19)を得た。

このトナーの体積平均粒径(D_v)は5.2 μm、平均円形度は0.985、円形度0.95以下の割合は5.8%であった。

評価結果を表5に示す。

【0142】

比較例4

〔トナーバインダーの製造〕

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部及びイソフタル酸166部を、ジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000のトナーバインダーを得た。

このトナーバインダーのT_gは57 であった。

【0143】

〔トナーの製造〕

ビーカー内に前記の上記トナーバインダー100部、酢酸エチル溶液200部及び銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50 にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。

次いで、実施例18と同様にしてトナー化し、体積平均粒径6 μmの比較トナー(4)を得た。

ただし、溶剤除去工程を98 で行い、800rpmで攪拌しながら行った。

光学顕微鏡によれば一部の粒子は凝集し、また、表面の凹凸が激しいものであった。

但し実施例18における酸処理、球形化処理は行なわなかった。

このトナーの体積平均粒径(D_v)は6.3 μm、平均円形度は0.935、円形度0.95以下の割合は35.2%であった。

【0144】

評価結果を表5に示す。

【表5】

10

20

30

40

	粉体流動性	GLOSS	HOT	画像濃度 (転写抜けランク)	
				初期	3万枚プリント後
実施例 18	0.40	140℃	220℃	1.52 (5)	1.45 (4)
実施例 19	0.42	150℃	230℃以上	1.63 (5)	1.62 (5)
比較例 4	0.35	130℃	160℃	1.12 (2)	0.96 (2)

【0145】

10

実施例 20

〔トナーの製造〕

着色剤をカーボンブラック 8 部に代えた以外は、実施例 19 と同様にしてトナーバインダーをトナー化し、トナー (20) を得た。

このトナーの体積平均粒径 (Dv) は 5.4 μm、平均円形度は 0.965、円形度 0.95 以下の割合は 24.9% であった。

評価結果を表 6 に示す。

【0146】

実施例 21

〔トナーバインダーの製造〕

20

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 363 部及びイソフタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 4300 の変性されていないポリエステル (B) を得た。

ウレア変性ポリエステル (A) 300 部と変性されていないポリエステル (B) 700 部を酢酸エチル / MEK (1 / 1) 3000 部に溶解、混合し、トナーバインダーの酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダーを単離した。Tg は 57 であった。

【0147】

〔トナーの製造〕

トナーバインダーの酢酸エチル / MEK 溶液 300 部及びカーボンブラック 8 部をトナー材料として用いた以外は、実施例 18 と同様にし、トナー (21) を得た。

30

このトナーの体積平均粒径 (Dv) は 6.8 μm、平均円形度は 0.986、円形度 0.95 以下の割合は 3.2% であった。

評価結果を表 6 に示す。

【0148】

比較例 5

〔トナーバインダーの製造〕

冷却管、攪拌機および窒素導入管を設けた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 166 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧、230 で 8 時間反応し、さらに、10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応した後、80 まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート 14 部を入れ、110 で 5 時間反応を行い、次いで、脱溶剤し、重量平均分子量 98000 のウレタン変性ポリエステルを得た。

40

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 363 部及びイソフタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 3800、水酸基価 25、酸価 7 の変性されていないポリエステル (B) を得た。

このウレタン変性ポリエステル 350 部と変性されていないポリエステル (B) 650 部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、トナーバインダーを得た。

このトナーバインダーの Tg は 58 であった。

【0149】

50

〔トナーの製造〕

上記トナーバインダー 100 部及びカーボンブラック 8 部を下記の方法でトナー化した。先ず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。次いで、ジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級し、トナー粒子を得た。続いて、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、比較トナー (5) を得た。このトナーの体積平均粒径 (D_v) は $7.2 \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.932、円形度 0.95 以下の割合は 54.8% であった。

【0150】

評価結果を表 6 に示す。

10

【表 6】

	粉体流動性	定着下限温度	HOT	画像濃度 (転写抜けランク)	
				初期	3 万枚プリント後
実施例 20	0.40	120℃	230℃	1.35 (4)	1.32 (4)
実施例 21	0.43	120℃	230℃以上	1.45 (5)	1.45 (5)
比較例 5	0.29	150℃	210℃	1.00 (2)	0.98 (1)

20

【0151】

実施例 22

〔プレポリマーの製造〕

冷却管、攪拌機および窒素導入管を設けた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 250 部、テレフタル酸 24 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧、230 で 8 時間反応し、さらに、10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら、5 時間反応した後、160 まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応させた。

次いで、80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行い、重量平均分子量 12000 のイソシアネート基含有プレポリマーを得た。

30

【0152】

〔ケチミン化合物の製造〕

攪拌棒および温度計設けた反応槽中に、イソホロンジアミン 30 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50 で 5 時間反応を行い、ケチミン化合物を得た。

【0153】

〔変性されていないポリエステル〕の製造〕

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部及びテレフタル酸 276 部を常圧下、230 で 6 時間重縮合し、次いで、10 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら、5 時間反応させて、ピーク分子量 6000 の変性されていないポリエステル (B) を得た。

40

【0154】

〔トナーの製造〕

ビーカー内に上記のプレポリマー 15.4 部、ポリエステル (c) 64 部及び酢酸エチル 78.6 部を入れ、攪拌し溶解した。

続いて、ペンタエリスリトールテトラベヘネート 20 部及び銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、60 にて、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。

最後に、ケチミン化合物 2.7 部を加え、溶解させた。これをトナー材料溶液とする。

ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工

50

業(株)製スーパータイト10)294部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。

次いで、60 に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し、10分間攪拌した。

続いて、この混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、80 まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。

塩酸をpH2まで加え、ハイドロキシアタイトを溶解除去した。この時点では不定形の粒子が非常に多く含まれていた。その後分散液を攪拌しながら75 まで昇温し、そのまま30分保った後、20 まで冷却した。

最後に、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、トナー(22)を得た。

このトナーの体積平均粒径(Dv)は4.5µm、平均円形度は0.995、円形度0.95以下の割合は1.2%であった。

評価結果を表7に示す。

10

20

30

40

50

【0155】

実施例23

〔プレポリマーの製造〕

実施例18と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物669部、イソフタル酸274部及び無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のプレポリマーを得た。

【0156】

〔トナーの製造〕

ビーカー内に上記のプレポリマー15.5部、ポリエステル64部、酢酸エチル78.8部を入れ、攪拌し溶解した。

次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート20部及び銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50 にて、TK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。

最後に、ケチミン化合物2.4部及びジブチルアミン0.036部を加え、溶解させた。これをトナー材料溶液とする。

このトナー材料溶液を用い、分散温度を50 に変えた以外は、実施例5と同様にしてトナー化し、トナー(23)を得た。

このトナーの体積平均粒径(Dv)は5.8µm、平均円形度は0.976、円形度0.95以下の割合は8.2%であった。

【0157】

評価結果を表7に示す。

比較例6

〔トナーバインダーの製造〕

ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部及びテレフタル酸166部を、ジブチルチンオキシド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量12,000のトナーバインダーを得た。

【0158】

〔トナーの製造〕

ビーカー内に上記のトナーバインダー100部、酢酸エチル200部及び銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50 にて、TK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させ、トナー材料溶液を得た。

次いで、実施例5と同様にトナー化し、比較トナー(6)を得た。

このトナーの体積平均粒径(Dv)は6.5µm、平均円形度は0.972、円形度0.95以下の割合は9.6%であった。

【0159】

評価結果を表 7 に示す。

【表 7】

	粉体流動性	GLOSS	HOT	画像濃度 (転写抜けランク)	
				初期	3 万枚プリント後
実施例 22	0. 4 1	1 5 0℃	2 3 0℃	1. 5 8 (5)	1. 6 2 (5)
実施例 23	0. 4 2	1 5 0℃	2 3 0℃以上	1. 4 5 (4)	1. 4 3 (5)
比較例 6	0. 3 7	1 3 0℃	1 6 0℃	1. 1 0 (4)	0. 8 5 (1)

10

【0160】

[評価方法]

トナーの粒径 (体積平均粒径、個数平均粒径) は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデル TA - II により測定した。

【0161】

(1) 粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて、かさ密度を測定した。

流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。

【0162】

(2) 光沢発現温度 (GLOSS)

市販カラー複写機 (PRETER 550 ; リコー製) の定着装置を用いて、定着評価した。

定着画像の 60° 光沢が 10% 以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

【0163】

(3) ホットオフセット発生温度 (HOT)

上記 GLOSS と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。

ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0164】

(4) 定着下限温度

定着ローラーとしてポリテトラフルオロエチレン製ローラーを使用した (株) リコー製複写機 MF - 200 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200 紙をセットし、複写テストを行った。

定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0165】

(5) ホットオフセット発生温度 (HOT)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。

ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもって定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0166】

(6) 画像濃度

製造したカラートナー 5 重量部と、以下記載のキャリア 95 重量部を、ブレンダーで 10 分間混合し、現像剤を製造した。

(キャリア)

芯材 (平均粒径 50 μm の球形フェライト粒子)

コート材構成材料 (アミノシラン系カップリング材を分散したシリコーン樹脂) アミノシラン系カップリング材とシリコーン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温

20

30

40

50

状態にて芯材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み $0.2 \mu\text{m}$ のもの。

帯電量は、トナーの十分な現像性を得ることと逆帯電トナーによる地汚れを防止するために、絶対値で $15 \sim 25 (\mu\text{c} / \text{g})$ 程度になるように攪拌時間と速度を調節し、現像剤を製造した。

この現像剤を、市販カラー複写機 (PRETER 550 ; リコー製) に入れ、画像占有率 7% の印字率で、リコー社製 6000 ペーパーを用いてランニングを実施した。

そのときの初期 10 枚目の画像と 3 万枚目の画像のべた部の画像濃度を X - R i t e 9 3 8 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定し、これを 4 個所で行い、平均を求めた。

また、転写抜けランクは、印字された文字部を光学顕微鏡により 100 倍に拡大し、観察して、ラインの抜けの状態を段階見本と比較しながら、5 段階で評価した。

10

【0167】

【発明の効果】

本発明によれば、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れると共に、良好な耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を有し、とりわけ、フルカラー複写機等に用いた場合に画像の光沢性及び耐ホットオフセット性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を不要とした乾式トナーが提供され、電子写真、静電記録、静電印刷等の分野に寄与するところはきわめて大きいものである。

【図面の簡単な説明】

20

【図 1】フロー式粒子像分析装置の説明図である。

【図 2】画像形成装置の 1 例についての要部断面構成図を示す。

【図 3】プロセスカートリッジの 1 つの例についての構成図を示す。

【符号の説明】

(図 2)

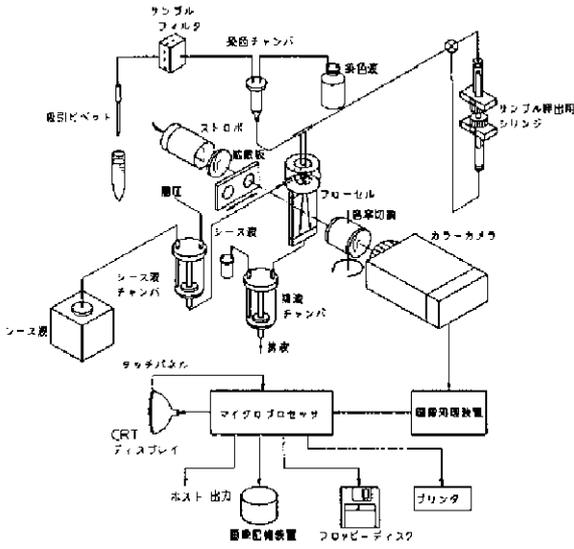
- 1 感光体ドラム
- 2 帯電器
- 3 レーザ光
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 9 除電ランプ

30

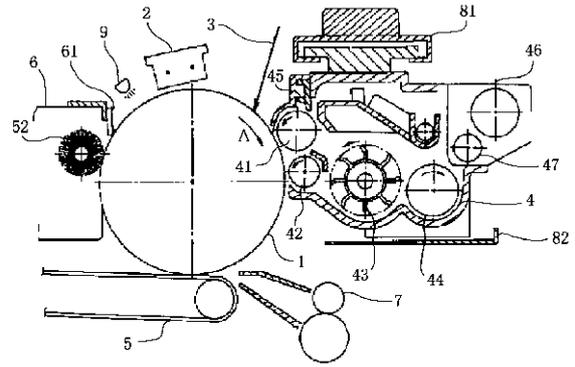
(図 3)

- 4 1 感光体
- 4 4 画像露光部
- 4 5 現像ローラ

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

トナーNo.	粉体流動性	GLOSS	HOT	帯電量 (-μC/g)	
				初期	3万枚 プリント後
実施例5	0.41	150℃	230℃	20	19
実施例6	0.42	150℃	230℃以上	22	18
比較例3	0.31	130℃	160℃	20	10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

(72)発明者 杉山 恒心

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA15 AB03 CA08 CA28 CA30 DA05 DA06 DA07 EA03
EA05 EA06 EA07 EA10 FB02
4J002 BN17W CF03X CK01W CK03W FD010 FD090 FD100 FD110 FD160 GH01
HA09
4J034 BA02 CA15 CB03 CC26 CC45 CC52 CC61 CC65 HA02 HA07
HA11 HB12 HC12 HC22 HC65 HC70 HC71 JA01 JA42 QA03
QB03 QC04 RA07