

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5086739号
(P5086739)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 8 4
 G O 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 3 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2007-217825 (P2007-217825)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成19年8月24日 (2007. 8. 24)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2008-96976 (P2008-96976A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成22年3月10日 (2010. 3. 10)		弁理士 酒井 正己
(31) 優先権主張番号	特願2006-250923 (P2006-250923)	(74) 代理人	100078994
(32) 優先日	平成18年9月15日 (2006. 9. 15)		弁理士 小松 秀岳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	渡邊 真弘
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	山田 雅英
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、及びその製造方法、並びに該トナーを用いた現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、結着樹脂前駆体を溶解又は分散させた溶解液又は分散液を、水系媒体中に乳化/分散して、前記樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、分子量を増大させる反応を行い、得られた分散液から溶媒を除去した後、加熱熟成することにより造粒することにより、前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成された結着樹脂と、造粒に伴い分子量を増大させない樹脂であって重量平均分子量 Mw_{r1} が 4500 ~ 7000 の結着樹脂との少なくとも 2 種類の分子量成分の結着樹脂を有するトナーであって、トナーのテトラヒドロフラン (THF) でソクスレー抽出で抽出される成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による分子量分布において重量平均分子量 Mw_r が 8500 ~ 17000 であるトナーを製造することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】

前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成された結着樹脂が変性ポリエステル樹脂であり、前記造粒に伴い分子量を増大させない樹脂であって重量平均分子量 Mw_{r1} が 4500 ~ 7000 の結着樹脂が未変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】

前記変性ポリエステル樹脂は前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成され、前記反応は少なくともイソシアネート基が反応することを特徴とする請求項 2 に記載の

トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に好適に用いられるトナー及びその製造方法、並びに、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成は、一般に、感光体（静電荷像担持体）上に静電荷像を形成し、該静電荷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われる（特許文献1参照）。前記電子写真法における前記定着の方式としては、熱効率に優れ、かつダウンサイジング化を図ることが可能な点で、加熱ローラを直接、転写材上のトナー像に圧接して定着する熱ローラ定着方式が広く用いられている。

10

【0003】

しかし、該熱ローラ定着方式の場合、前記定着のための多大な電力が必要となるという問題がある。このため、省エネルギー化を図る観点から、前記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きており、例えば、該加熱ローラにおける、前記転写材上に転写された前記トナー像と接触する層の厚みを可能な限り薄くすることにより、熱エネルギー効率を高め、立ち上げ時間を大幅に短縮することが提案されている。ところが、この場合、前記加熱ローラの比熱容量が小さくなり、該加熱ローラ上の前記転写材が通った部分と通らなかった部分との温度差が大きくなるため、該加熱ローラへ熔融トナーが付着し、該加熱ローラが一周した後、前記転写材上の非画像部に該熔融トナーが定着されてしまう現象、即ちホットオフセット現象が生じ易くなるという問題がある。

20

【0004】

近年、更なる省エネルギー化を図る観点から、低温定着や高速複写を可能にする技術の開発が進められており、例えば、低軟化点の樹脂・ワックス等を用いて低温定着性に優れたトナーが検討されてきている。しかし、前記低温定着性に優れたトナーでは、熱的に弱いため、使用している機械から発生する熱や保存時の熱等によって固まってしまう現象、即ちブロッキング現象が生じ易くなり、耐熱保存性が十分でなく、また、定着温度幅を十分に確保するのが困難であるという問題がある。

30

【0005】

前記低温定着性と前記耐熱保存性とを両立させる観点から、種々の検討がなされてきている。例えば、前記低温定着性が良好であり、前記耐熱保存性も比較的良好なポリエステル樹脂を前記トナーに使用することも考えられるが、前記低温定着性と前記耐熱保存性とは二律背反の関係にあるため、前記ポリエステル樹脂を単に使用しただけでは、前記低温定着性と前記耐熱保存性とを良好なレベルに両立させることはできないという問題があった。

【0006】

40

また水中造粒トナーで水中造粒を行うときに結着樹脂の重合を行い、さらに重合後にTHFで抽出される重量平均分子量Mwの分子量を規定することで製造性、及び耐熱保存性低温定着性の両立を解決したトナーが開示されているが（特許文献2）、開示されている重量平均分子量Mwでは低温定着性には優れているが、低温定着とトレードオフになる耐熱保存性、特にホットオフセット性が不十分である。

【特許文献1】米国特許第2297691号

【特許文献2】特開2005-266614号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、優れた耐熱保存性、ホットオフセット性と低温定着性とを両立し、高画質が得られるトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法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】

【0008】

前記課題を解決するための手段としては、下記の通りである。即ち、

(1) 少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、結着樹脂前駆体を溶解又は分散させた溶解液又は分散液を、水系媒体中に乳化/分散して、前記樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、分子量を増大させる反応を行い、得られた分散液から溶媒を除去した後、加熱熟成することにより造粒することにより、前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成された結着樹脂と、造粒に伴い分子量を増大させない樹脂であって重量平均分子量 Mw_1 が 4500 ~ 7000 の結着樹脂との少なくとも2種類の分子量成分の結着樹脂を有するトナーであって、トナーのテトラヒドロフラン (THF) でソクスレー抽出で抽出される成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による分子量分布において重量平均分子量 Mw_1 が 8500 ~ 17000 であるトナーを製造することを特徴とするトナーの製造方法。

10

【0009】

(2) 前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成された結着樹脂が変性ポリエステル樹脂であり、前記造粒に伴い分子量を増大させない樹脂であって重量平均分子量 Mw_1 が 4500 ~ 7000 の結着樹脂が未変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のトナーの製造方法。

20

(3) 前記変性ポリエステル樹脂は前記造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成され、前記反応は少なくともイソシアネート基が反応することを特徴とする前記(2)に記載のトナーの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、優れた耐熱保存性と低温定着性とを両立し、高画質が得られるトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(トナー)

本発明のトナーは、少なくとも2種類の分子量成分の結着樹脂を有するトナーであって、前記トナーは水系媒体中で造粒され、一方の結着樹脂は前記造粒に伴い分子量を増大させる反応により生成され、前記トナーのテトラヒドロフラン (THF) でソクスレー抽出で抽出される成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による分子量分布において重量平均分子量 Mw_1 が 8500 ~ 17000 である。

40

【0013】

トナーの定着性能を大きく支配する樹脂の処方設計では、低分子量成分に定着下限を低温にするための機能を持たせ、高分子量成分・ゲル成分等に定着上限の耐ホットオフセット性能を確保する機能を持たせることが多い。

本発明は、耐ホットオフセット性能を確保するための結着樹脂の高分子量成分に関する

。本トナーは、水系で造粒するトナーであって、且つトナー組成物を有機溶媒に溶解/分散しこれら溶解液/分散液を水系媒体に分散/乳化する。この際、分散/乳化された粒子内で高分子量成分を形成する。この高分子量成分がある程度以上の高分子量成分、架橋成分、ゲル分を形成しないと、上述した耐ホットオフセット性能を確保することが困難であ

50

ることが予想される。しかしながら、トナーからソクスレー抽出される抽出成分（トナーを構成する結着樹脂のうちの可溶成分）の重量平均分子量 M_w が“小さい”ほど耐ホットオフセット性能に対し効果的なトナーであることが判明した。

【 0 0 1 4 】

本発明トナーの高分子量成分は、水系媒体で高分子量成分を形成する訳であるが、この高分子量化の反応が十分に進行しない場合、ソクスレーで抽出可能な成分となり、見かけの抽出された抽出成分は分子量が大きい傾向を示すこととなることと推測される。

本発明は、高分子量成分の反応が十分に進行することでソクスレー抽出では抽出されない高分子量成分、架橋成分、ゲル分を形成し、十分な耐ホットオフセット性能を確保するトナーである。

10

【 0 0 1 5 】

また、見かけのソクスレー抽出の分子量 M_w が、ほぼ低温定着性能を司る低分子量成分であり、低温定着を十分に発揮できる程度の低分子量であるので、定着性能の低温側と高温側の双方の性能レベルを向上させ、所謂定着可能温度領域を最大限に大きな温度幅を有することが可能となったものである。

【 0 0 1 6 】

前記見かけのソクスレー抽出の分子量 M_w の制御方法として、トナー組成物を溶剤に溶解又は分散液を水系媒体中に乳化／分散し、得られた乳化／分散液から溶剤を除去した後、熟成（例えば、攪拌下で 45、10 時間）を行う方法がある。熟成の温度、時間を変えることにより高分子量が生成する反応が制御できる。また、造粒に伴って分子量を増大させる反応が起こる高分子体の反応基濃度を変えることで制御できる。具体的には、前記造粒に伴って分子量を増大させる反応が起こる高分子体中の 1 分子鎖あたりの反応基を変えることで制御できる。この場合、好ましい反応基数として、1.5 ~ 3.0、さらに好ましい範囲として 2.0 ~ 2.5 が上げられる。反応基数の計算は、造粒に伴って分子量を増大させる反応が起こる高分子体の反応基を定量し、1 分子鎖の代用として M_n を用いることで計算が出来る。また、より正確な計算方法として、例えば反応基としてイソシアネート基を用いる場合、高分子にイソシアネート基を導入するにはジイソシアネートを用いて、ポリエステル中の水酸基にジイソシアネートの一端を反応させて得ることが出来る。これより、ポリエステルの水酸基から計算される反応基数を用いることで正確な反応基数が得られる。計算にはポリエステルの M_n （下記 GPC 条件で得られる M_n を使用）、ポリエステルの水酸基価（OHV）から算出できる。計算式を式 1 に示す。

20

30

$$\text{式 1 反応基数} = M_n / (56100 / \text{OHV})$$

【 0 0 1 7 】

前記ゲルパーメーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量 M_w の測定は以下のように行った。

（重量平均分子量 M_w の測定）

ゲルパーメーションクロマトグラフィ（GPC）測定装置：GPC - 8220 GPC
（東ソー社製）

カラム：TSK gel SuperHZM H 15cm 3連（東ソー社製）

温度：40

溶媒：THF

流速：0.35 ml/min

試料：0.15% の試料を 0.4 ml 注入

試料の前処理

<ソクスレー抽出>

トナー 0.3 g を秤量し、円筒濾紙（「No. 86R」；東洋濾紙製）に入れてソクスレー抽出器にかけた。ヒーター温度を 85 にセットし、抽出溶媒としてソクスレー用丸底フラスコにテトラヒドロフラン THF（安定剤含有 和光純薬製）200 ml を用いて、7 時間にわたって全還流抽出（ソクスレー抽出）を行った後、ロータリーエバポレーターで THF を留去せしめて、抽出物を得た。抽出物を THF（安定剤含有 和光純薬製）

40

50

に 0.15 wt% で溶解後ポア径が 0.45 μm の耐溶剤性メンブランフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。前記 THF 試料溶液を 100 μl 注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 Showdex STANDARD の Std. No. S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いた。

【0018】

ここで、本発明における水酸基価 (OHV) とは、具体的に次のような手順で決定される。

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

使用電極 : DG113-SC (メトラー・トレド社製)

解析ソフト : LabX Light Version 1.00.000

装置の校正 : トルエン 120 ml とエタノール 30 ml の混合溶媒を使用する。

測定温度 : 23

【0019】

測定条件は以下のとおりである。

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

EQP titration

Titrant/Sensor

Titrant CH3ONa

Concentration [mol/L] 0.1

Sensor DG115

Unit of measurement mV

Predispensing to volume

Volume [mL] 1.0

Wait time [s] 0

Titrant addition Dynamic

dE(set) [mV] 8.0

dV(min) [mL] 0.03

dV(max) [mL] 0.5

Measure mode Equilibrium controlled

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t(min) [s] 2.0

t(max) [s] 20.0

Recognition

Threshold 100.0

Steepest jump only No

Range No

Tendency None

Termination

at maximum volume [mL] 10.0

at potential No

at slope No

after number EQPs Yes

n = 1

10

20

30

40

50

comb. termination conditions No

Evaluation

Procedure Standard

Potential 1 No

Potential 2 No

Stop for reevaluation No

【 0 0 2 0 】

(水酸基価の測定方法)

試料 0.5 g を 100 ml のメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 5 ml を正しく加える。その後 100 ± 5 の浴中に浸して加熱する。2 時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で 30 分間加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。この液を前記電極を用いて N / 2 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行い OH 価を求める (J I S K 0 0 7 0 - 1 9 6 6 に準ずる。)。

10

【 0 0 2 1 】

- 結着樹脂 -

前記トナーに含有される結着樹脂は、紙等の記録媒体に対し接着性を示し、前記造粒に伴い分子量を増大させる反応により生成される重合体を含み、更に公知の結着樹脂から適宜選択した他の結着樹脂を含んでいてもよい。

前記結着樹脂の造粒に伴い分子量を増大させない重合体の重量平均分子量 $M_{w,r1}$ としては 4500 ~ 7000 が好ましく、5000 ~ 7000 が特に好ましい。前記重量平均分子量 M_w が、4500 未満であると、耐ホットオフセット性が悪化する。

20

【 0 0 2 2 】

前記結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、40 ~ 60 が好ましく、40 ~ 55 がより好ましい。前記ガラス転移温度 (T_g) が、40 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、60 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。

【 0 0 2 3 】

ここで、本発明におけるガラス転移点 (T_g) とは、具体的に次のような手順で決定される。測定装置として島津製作所製 TA - 60WS、及び DSC - 60 を用い、次に示す測定条件で測定した。

30

測定条件

サンプル容器：アルミニウム製サンプルパン (フタあり)

サンプル量：5 mg

リファレンス：アルミニウム製サンプルパン (アルミナ 10 mg)

雰囲気：窒素 (流量 50 ml / min)

温度条件

開始温度：20

昇温速度：10 / min

終了温度：150

保持時間：なし

降温速度：10 / min

終了温度：20

保持時間：なし

昇温速度：10 / min

終了温度：150

40

【 0 0 2 4 】

測定した結果は前記島津製作所製データ解析ソフト (TA - 60、バージョン 1.52) を用いて解析を行った。解析方法は 2 度目の昇温の DSC 微分曲線である DrDSC 曲線のもっとも低温側に最大ピークを示す点を中心として ± 5 の範囲を指定し、解析ソフ

50

トのピーク解析機能を用いてピーク温度を求める。次にDSC曲線で前記ピーク温度+5、及び-5の範囲で解析ソフトのピーク解析機能をもちいてDSC曲線の最大吸熱温度を求める。ここで示された温度がガラス転移点に相当する。

【0025】

前記トナーに含有される結着樹脂の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、等が特に好適に挙げられる。

前記ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

2種類の分子量成分の結着樹脂がポリエステル樹脂、及び変性ポリエステル樹脂であることが好ましく、変性ポリエステル樹脂は造粒に伴い分子量を増大させる反応によって生成され、前記反応はイソシアネート基が反応することが好ましい。

10

【0026】

即ち、本発明のトナーは、少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、結着樹脂前駆体を溶解又は分散させた溶解液又は分散液を、水系媒体中に乳化/分散して、前記樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、分子量を増大させる反応を行い、得られた分散液から溶媒を除去することにより造粒されるが、この際の有機溶媒中に溶解又は分散される結着樹脂としては、ポリエステル樹脂が好ましい。また、結着樹脂前駆体として、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を用い、活性水素基含有化合物と架橋反応及び/又は伸長反応させ、分子量を増大させる反応を行うことが好ましく、例えば、結着樹脂前駆体として、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー等のポリエステル誘導体を用い、イソシアネート基を活性水素基含有化合物と反応させて変性ポリエステルを生成することが好ましい。

20

【0027】

前記ポリエステル誘導体としては(1)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(2)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(3)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(4)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(5)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(6)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(7)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(8)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(9)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物及びテレフタル酸/ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体(10)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステル誘導体が好適に挙げられる。

30

40

【0028】

- - 活性水素基含有化合物 - -

前記活性水素基含有化合物は、前記水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)である場合には、該イソ

50

シアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) と伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、前記アミン類 (B) が好適である。

【0029】

前記アミン類 (B) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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)、前記 B1 ~ B5 のアミノ基をブロックしたものの (B6) 等、が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジアミン (B1)、ジアミン (B1) と少量の3価以上のポリアミン (B2) との混合物、が特に好ましい。

10

【0030】

前記ジアミン (B1) としては、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン、等が挙げられる。該芳香族ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。該脂環式ジアミンとしては、例えば、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等が挙げられる。該脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0031】

前記3価以上のポリアミン (B2) としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、等が挙げられる。

20

前記アミノアルコール (B3) としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、等が挙げられる。

前記アミノメルカプタン (B4) としては、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン、等が挙げられる。

前記アミノ酸 (B5) としては、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸、等が挙げられる。

前記 B1 ~ B5 のアミノ基をブロックしたものの (B6) としては、例えば、前記 (B1) から (B5) のいずれか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等) から得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物、等が挙げられる。

30

【0032】

なお、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体との伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いることができる。該反応停止剤を用いると、前記分子量を増大させる反応により生成する結着樹脂の分子量等を所望の範囲に制御することができる点で好ましい。該反応停止剤としては、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、ラウリルアミン等)、又はこれらをブロックしたものの (ケチミン化合物)、などが挙げられる。

【0033】

前記アミン類 (B) と、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) との混合比率としては、前記イソシアネート基含有プレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、前記アミン類 (B) 中のアミノ基 [NHx] の混合当量比 ([NCO] / [NHx]) が、1/3 ~ 3/1 であるのが好ましく、1/2 ~ 2/1 であるのがより好ましく、1/1.5 ~ 1.5/1 であるのが特に好ましい。

40

前記混合当量比 ([NCO] / [NHx]) が、1/3 未満であると、低温定着性が低下することがあり、3/1 を超えると、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0034】

前記プレポリマーにおける前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができるが、例えば、イソシアネ

50

ート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、等が挙げられる。

これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。

【0035】

前記プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)であるのが特に好ましい。

前記ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基、等が挙げられる。前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂(RMPE)としては、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)等が特に好適に挙げられる。

10

【0036】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物であり、かつ活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート(PIC)と反応させてなるもの、等が挙げられる。

前記活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基(アルコール性水酸基又は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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール性水酸基、が特に好ましい。

20

前記ポリオール(PO)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール(DIO)、3価以上のポリオール(TO)、ジオール(DIO)と3価以上のポリオール(TO)との混合物、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記ジオール(DIO)単独、又は前記ジオール(DIO)と少量の前記3価以上のポリオール(TO)との混合物、等が好ましい。

【0037】

前記ジオール(DIO)としては、例えば、アルキレングリコール、アルキレンエーテルグリコール、脂環式ジオール、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

30

前記アルキレングリコールとしては、炭素数2~12のものが好ましく、例えば、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-ヘキサンジオール等が挙げられる。前記アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。前記脂環式ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記脂環式ジオールに対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したも等が挙げられる。前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。前記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記ビスフェノール類に対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したも等が挙げられる。

40

【0038】

これらの中でも、炭素数2~12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数2~12のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

50

【 0 0 3 9 】

前記3価以上のポリオール(T O)としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3 価以上の多価脂肪族アルコール、3 価以上のポリフェノール類、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、等が挙げられる。

前記3価以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。前記3価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノール P A、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。前記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としては、例えば、前記3価以上のポリフェノール類に対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したもの等が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

前記ジオール(D I O)と前記3価以上のポリオール(T O)との混合物における、前記ジオール(D I O)と前記3価以上のポリオール(T O)との混合質量比(D I O : T O)としては、1 0 0 : 0 . 0 1 ~ 1 0 が好ましく、1 0 0 : 0 . 0 1 ~ 1 がより好ましい。

前記ポリカルボン酸(P C)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジカルボン酸(D I C)、3 価以上のポリカルボン酸(T C)、ジカルボン酸(D I C)と3 価以上のポリカルボン酸との混合物、等が挙げられる。

これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジカルボン酸(D I C)単独、又は D I C と少量の3 価以上のポリカルボン酸(T C)との混合物が好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

前記ジカルボン酸としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、等が挙げられる。

前記アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。前記アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数4 ~ 2 0 のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8 ~ 2 0 のものが好ましく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

30

これらの中でも、炭素数4 ~ 2 0 のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8 ~ 2 0 の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【 0 0 4 2 】

前記3価以上のポリカルボン酸(T O)としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。

前記芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9 ~ 2 0 のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

前記ポリカルボン酸(P C)としては、前記ジカルボン酸(D I C)、前記3価以上のポリカルボン酸(T C)、及び、前記ジカルボン酸(D I C)と前記3価以上のポリカルボン酸との混合物、から選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。前記低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

40

【 0 0 4 3 】

前記ジカルボン酸(D I C)と前記3価以上のポリカルボン酸(T C)との混合物における前記ジカルボン酸(D I C)と前記3価以上のポリカルボン酸(T C)との混合質量比(D I C : T C)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1 0 0 : 0 . 0 1 ~ 1 0 が好ましく、1 0 0 : 0 . 0 1 ~ 1 がより好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記ポリオール(P O)とポリカルボン酸(P C)とを重縮合反応させる際の混合比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記ポ

50

リオール（PO）における水酸基〔OH〕と、前記ポリカルボン酸（PC）におけるカルボキシル基〔COOH〕との当量比（〔OH〕／〔COOH〕）が、通常、2／1～1／1であるのが好ましく、1.5／1～1／1であるのがより好ましく、1.3／1～1.02／1であるのが特に好ましい。

【0045】

前記ポリオール（PO）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が特に好ましい。前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

10

【0046】

前記ポリイソシアネート（PIC）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらのフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの、などが挙げられる。

【0047】

前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、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、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。前記脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、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、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、',',','-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート等が挙げられる。

20

30

これらは、1種単独でも使用することができ、2種以上を併用してもよい。

【0048】

前記ポリイソシアネート（PIC）と、前記活性水素基含有ポリエステル樹脂（例えば水酸基含有ポリエステル樹脂）とを反応させる際の混合比率としては、該ポリイソシアネート（PIC）におけるイソシアネート基〔NCO〕と、該水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基〔OH〕との混合当量比（〔NCO〕／〔OH〕）が、通常、5／1～1／1であるのが好ましく、4／1～1.2／1であるのがより好ましく、3／1～1.5／1であるのが特に好ましい。前記イソシアネート基〔NCO〕が、5を超えると、低温定着性が悪化することがあり、1未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

40

前記ポリイソシアネート（PIC）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が更に好ましい。前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0049】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）の1分子あたりに含まれる

50

イソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1.2～5がより好ましく、1.5～4がより好ましい。前記イソシアネート基の平均数が、1未満であると、前記ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂(RMPE)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0050】

- 水系媒体 -

前記水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、水、該水と混和可能な溶剤、これらの混合物、等が挙げられる。

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

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。前記セルソルブ類としては、例えば、メチルセルソルブ等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】

- 結着樹脂 -

前記有機溶媒中に溶解又は分散させる結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂(未変性ポリエステル樹脂)等が挙げられる。

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナー中に含有させると、低温定着性及び光沢性を向上させることができる。

前記未変性ポリエステル樹脂としては、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂と同様のもの、即ちポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物、等が挙げられる。該未変性ポリエステル樹脂は、その一部が前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂(RMPE)と相溶していること、すなわち、互いに相溶可能な類似の構造であるのが、低温定着性、耐ホットオフセット性の点で好ましい。

【0052】

前記未変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による測定値で、4500～7000が好ましく、5000～7000がより好ましい。前記重量平均分子量(Mw)が、4500未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。一方、前記重量平均分子量(Mw)が7000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0053】

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

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価としては、0～40mg KOH/gが好ましく、0～30mg KOH/gがより好ましい。一般に前記トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。

【0054】

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナーに含有させる場合、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂(RMPE)と該未変性ポリエステル樹脂(PE)との混合質量比(RMPE/PE)としては、5/95～25/75が好ましく、10/90～25/75がより好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂(PE)の混合質量比が、95を超えると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがあり、25未満であると、光沢性が悪化することがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

- その他の成分 -

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、着色剤、離型剤、帯電制御剤、樹脂微粒子、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸、等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リ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、バ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、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、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。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 7 】

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

【 0 0 5 8 】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。該樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、スチレン又はその置換体の重合体、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、脂肪族炭化水素樹脂、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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニルトルエン、等が挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、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、等が挙げられる。

10

【 0 0 6 0 】

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、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又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶剤成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

20

【 0 0 6 1 】

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、ワックス類、等が好適に挙げられる。

前記ワックス類としては、例えば、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カルボニル基含有ワックスが好ましい。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、等が挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレート等が挙げられる。前記ポリアルカノールエステルとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリルアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

30

40

【 0 0 6 2 】

前記ポリオレフィンワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

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

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40 ~ 160 が好ましく、50 ~ 120 がより好ましく、60 ~ 90 が特に好ましい。前記融点が、40 未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、160 を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。

50

【 0 0 6 3 】

前記離型剤の溶融粘度としては、該ワックスの融点より20 高い温度での測定値として、5 ~ 1 0 0 0 c p s が好ましく、1 0 ~ 1 0 0 c p s がより好ましい。前記溶融粘度が、5 c p s 未満であると、離型性が低下することがあり、1 0 0 0 c p s を超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

前記離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0 ~ 4 0 質量% が好ましく、3 ~ 3 0 質量% がより好ましい。前記含有量が、4 0 質量% を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、第四級アンモニウム塩のボントロン P - 5 1、オキシナフトエ酸系金属錯体の E - 8 2、サリチル酸系金属錯体の E - 8 4、フェノール系縮合物の E - 8 9（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP - 3 0 2、TP - 4 1 5（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2 0 3 8、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2 0 3 6、コピーチャージ N X V P 4 3 4（以上、ヘキスト社製）、L R A - 9 0 1、ホウ素錯体である LR - 1 4 7（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物、等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

前記帯電制御剤は、前記マスターバッチと共に溶融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、あるいは前記トナーの各成分と共に前記有機溶媒に直接、溶解乃至分散させる際に添加してもよく、あるいはトナー粒子製造後にトナー表面に固定させてもよい。

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 ~ 1 0 質量部が好ましく、0 . 2 ~ 5 質量部がより好ましい。該含有量が、0 . 1 質量部未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、1 0 質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【 0 0 6 7 】

前記樹脂微粒子としては、水系媒体中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などが挙げられる。

これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂樹脂粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1 種で形成されているのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

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

また、前記樹脂微粒子としては、少なくとも2つの不飽和基を有する単量体を含んでなる共重合体を用いることもできる。

前記少なくとも2つの不飽和基を持つ単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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」;三洋化成工業製)、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールアクリレートなどが挙げられる。

【0069】

前記樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、該樹脂微粒子の水性分散液として得るのが好ましい。該樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、(1)前記ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(2)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(3)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液(液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、(4)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(5)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、該樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(6)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(7)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法、(8)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、などが好適に挙げられる。

【0070】

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0071】

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5nm~2µmが好ましく、5nm~500nm

10

20

30

40

50

mがより好ましい。また、前記無機微粒子のBET法による比表面積としては、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

前記無機微粒子の前記トナーにおける含有量としては、 $0.01 \sim 5.0$ 質量%が好ましく、 $0.01 \sim 2.0$ 質量%がより好ましい。

【0072】

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものを意味し、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、シリコンオイル、変性シリコンオイル、等が挙げられる。

10

【0073】

前記クリーニング性向上剤は、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前記トナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好適である。

【0074】

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

20

【0075】

本発明のトナーは、その形状、大きさ等の諸物性については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、以下のような、針入度、低温定着性、オフセット未発生温度、熱特性、画像濃度、平均円形度、重量（質量）平均粒径、BET比表面積等を有していることが好ましい。

【0076】

前記針入度としては、例えば、針入度試験（JIS K 2235 - 1991）で測定した針入度が、 15 mm 以上であることが必要であり、 $20 \sim 30 \text{ mm}$ がより好ましい。前記針入度が、 15 mm 未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

30

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

【0077】

前記低温定着性としては、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させる観点からは、定着下限温度が低くなるほど好ましく、また、オフセット未反応温度が高くなるほど好ましく、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させ得る温度領域としては、前記定着下限温度が 150 未満であり、前記オフセット未発生温度が 200 以上である。

なお、前記定着下限温度は、例えば、画像形成装置を用い、転写紙をセットし、複写テストを行い、得られ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定着下限温度としたものである。

40

【0078】

前記オフセット未発生温度は、例えば、画像形成装置を用いて、転写紙をセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各単色、及び中間色としてレッド、ブルー、及びグリーンのベタ画像を各単色で現像されるように調整し、定着ベルトの温度が可変となるように調整して、オフセットの発生しない温度を測定することによって求めることができる。

【0079】

前記熱特性は、フローテスター特性とも言われ、例えば、軟化温度（ T_s ）、流出開始

50

温度 (T_{fb})、1/2法軟化点 ($T_{1/2}$) などとして評価される。

これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、例えば、高架式フローテスター CFT500 型 (島津製作所製) を用いて測定したフローカーブから求めることができる。

前記軟化温度 (T_s) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、30 以上が好ましく、50 ~ 120 がより好ましい。前記軟化温度 (T_s) が、30 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

【0080】

前記流出開始温度 (T_{fb}) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、50 以上が好ましく、60 ~ 150 がより好ましい。前記流出開始温度 (T_{fb}) が、50 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

前記1/2法軟化点 ($T_{1/2}$) は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、60 以上が好ましく、80 ~ 170 がより好ましい。前記1/2法軟化点 ($T_{1/2}$) が、60 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

【0081】

トナーの熱特性を測定するフローテスターとしては、例えば島津製作所製の高架式フローテスター CFT500 型がある。このフローテスターのフローカーブは図1(a)および(b)に示されるデータになり、そこから各々の温度を読み取ることができる。図中、 T_s は軟化温度、 T_{fb} は流出開始温度であり、1/2法における溶融温度とあるのは $T_{1/2}$ 温度のことである。

【0082】

《測定条件》

荷重：10 kg / cm²
 昇温速度：3.0 / min
 ダイ口径：0.50 mm
 ダイ長さ：10.0 mm

【0083】

前記画像濃度は、分光計 (X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ) を用いて測定した濃度値が、例えば、1.90 以上が好ましく、2.00 以上がより好ましく、2.10 以上が特に好ましい。前記画像濃度が、1.90 未満であると、画像濃度が低く、高画質が得られないことがある。

【0084】

前記画像濃度は、例えば、imaggio Neo 450 (株式会社リコー製) を用いて、複写紙 (TYPE 6000 < 70W >; 株式会社リコー製) に現像剤の付着量が 1.00 ± 0.05 mg / cm² のベタ画像を定着ローラの表面温度が 160 ± 2 で形成し、得られたベタ画像における任意の6箇所の画像濃度を、分光計 (X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ) を用いて測定しその平均値を算出することにより、測定

【0085】

前記トナーの体積平均粒径としては、例えば、3 ~ 8 μ m が好ましい。前記体積平均粒径が、3 μ m 未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、プレート等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、8 μ m を超えると、高解像度高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0086】

前記トナーにおける体積平均粒径と個数平均粒子径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）としては、例えば、1.00～1.25が好ましく、1.10～1.25がより好ましい。前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）が、1.00未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、1.25を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0087】

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

【0088】

（トナーの製造方法）

前記トナーの製造方法は、上述した本発明のトナーを製造する方法であって、活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を少なくとも反応させて水系媒体中で接着性基材を生成させつつ粒子状のトナーを得る工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含む。

前記工程においては、例えば、水系媒体相の調製、有機溶媒相の調製、乳化・分散、その他（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）の合成、前記活性水素基含有化合物の合成等）を行う。

【0089】

前記水系媒体相の調製は、例えば、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させることにより行うことができる。該樹脂微粒子の該水系媒体中の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.5～10質量%が好ましい。

前記有機溶媒相の調製は、前記有機溶媒中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等のトナー原料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。

【0090】

なお、前記トナー原料の中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）、および未変性ポリエステル樹脂以外の成分は、前記水系媒体相調製において、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させる際に該水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、前記有機溶媒相を前記水系媒体相に添加する際に、該有機溶媒相と共に前記水系媒体相に添加してもよい。

【0091】

前記有機溶媒としては、前記トナー原料を溶解乃至分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、除去の容易性の点で沸点が150未満の揮発性のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン

10

20

30

40

50

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

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

【0092】

前記乳化・分散は、先に調製した前記有機溶媒相を、先に調製した前記水系媒体相中に乳化・分散させることにより行うことができる。そして、該乳化・分散の際、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを伸長反応乃至架橋反応させると、前記接着性基材が生成する。

【0093】

前記接着性基材（例えば、前記ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、（1）前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））を含む前記有機溶媒相を、前記活性水素基含有化合物（例えば、前記アミン類（B））と共に、前記水系媒体相中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、（2）前記有機溶媒相を、予め前記活性水素基含有化合物を添加した前記水系媒体相中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、あるいは（3）前記有機溶媒相を、前記水系媒体相中に添加混合させた後で、前記活性水素基含有化合物を添加し、分散体を形成し、該水系媒体相中で粒子界面から両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、前記（3）の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子において濃度勾配を設けることもできる。

【0094】

前記乳化・分散により、前記接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記活性水素基含有化合物との組合せに応じて適宜選択することができるが、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましく、反応温度としては、0～150℃が好ましく、40～98℃がより好ましい。

【0095】

前記水系媒体相中において、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））を含む前記分散体を安定に形成する方法としては、例えば、前記水系媒体相中に、前記有機溶媒に溶解乃至分散させた前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等の前記トナー原料を加えて、せん断力により分散させる方法、等が挙げられる。

【0096】

前記分散は、その方法としては特に制限はなく、公知の分散機等を用いて適宜選択することができるが、該分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、等が挙げられる。これらの中でも、前記分散体の粒径を2～20μmに制御することができる点で、高速せん断式分散機が好ましい。

前記高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記回転数としては、1,000～30,000rpmが好ましく、5,000～20,000rpmがより好ましく、前記分散時間としては、バッチ方式の場合は、0.1～5分が好ましく、

10

20

30

40

50

前記分散温度としては、加圧下において0～150 が好ましく、40～98 がより好ましい。なお、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

【0097】

前記乳化・分散において、前記水系媒体の使用量としては、前記トナー原料100質量部に対し、50～2,000質量部が好ましく、100～1,000質量部がより好ましい。前記使用量が、50質量部未満であると、前記トナー原料の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られないことがあり、2,000質量部を超えると、生産コストが高くなることもある。

前記乳化・分散においては、必要に応じて、粒度分布をシャープにし、安定に分散を行う観点から、分散剤を用いることが好ましい。前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

【0098】

前記界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、等が挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に挙げられる。該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、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(炭素数6～11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3～4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(炭素数6～8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(炭素数11～20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7～13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(炭素数4～12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(炭素数6～16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。該フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113(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(トケムプロダクツ社製)；フタージェントF-100、F150(ネオス社製)等が挙げられる。

【0099】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル(炭素数6～10個)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-121(旭硝

10

20

30

40

50

子社製) ; フロラードFC - 135 (住友3M社製) ; ユニダインDS - 202 (ダイキン工業社製) ; メガファックF - 150、F - 824 (大日本インキ社製) ; エクトップEF - 132 (トケムプロダクツ社製) ; フタージェントF - 300 (ネオス社製) 等が挙げられる。

【0100】

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

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

10

【0101】

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

前記高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、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、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。

【0102】

前記酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 β -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。前記水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸-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等が挙げられる。前記ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。前記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としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。前記アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。前記クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記ポリオキシエチレン系としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレン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等が挙げられる。前記セルロース類としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

20

30

40

【0103】

前記乳化・分散においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。

該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。該分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カ

50

ルシウム塩を除去することができる。

前記乳化・分散においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。

【0104】

前記乳化・分散において得られた乳化スラリーから、有機溶媒を除去する。該有機溶媒の除去は、(1)反応系全体を徐々に昇温させて、液滴中の前記有機溶媒を完全に蒸発除去する方法、(2)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、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。

10

前記有機溶媒の除去が行われると、トナー粒子が形成される。該トナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行うことができ、更にその後、所望により分級等を行うことができる。該分級は、例えば、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により行うことができ、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

こうして、得られたトナー粒子を、前記着色剤、離型剤、前記帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、更に機械的衝撃力を印加することにより、該トナー粒子の表面から該離型剤等の粒子が脱離するのを防止することができる。

【0105】

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、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て粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、例えば、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、等が挙げられる。

20

【0106】

(現像剤)

本発明の現像剤は、本発明のトナーを少なくとも含有してなり、前記キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

30

本発明のトナーを用いた前記一成分現像剤及び二成分現像剤の場合、優れた耐熱保存性、ホットオフセット性と低温定着性とを両立し、良好で安定した現像性及び高画質な画像が得られる。

【0107】

前記キャリアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、該芯材を被覆する樹脂層とを有するものが好ましい。

前記芯材の材料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、50~90emu/gのマンガン-ストロンチウム(Mn-Sr)系材料、マンガン-マグネシウム(Mn-Mg)系材料等が好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉(100emu/g以上)、マグネタイト(75~120emu/g)等の高磁化材料が好ましい。また、トナーが穂立ち状態となっている感光体への当りを弱くでき高画質化に有利である点で、銅-ジンク(Cu-Zn)系(30~80emu/g)等の弱磁化材料が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

40

前記芯材の粒径としては、体積平均粒径で、10~150μmが好ましく、40~100μmがより好ましい。

【0108】

前記平均粒径(体積平均粒径(D50))が、10μm未満であると、キャリア粒子の分布において、微粉系が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなってキャリア飛散を生じることがあり、150μmを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることが

50

あり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪くなることがある。

【0109】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、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、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0110】

前記アミノ系樹脂としては、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前記ポリビニル系樹脂としては、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等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂等が挙げられる。前記ハロゲン化オレフィン樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。

20

【0111】

前記樹脂層には、必要に応じて導電粉等を含有させてもよく、該導電粉としては、例えば、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、等が挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、1 μm以下が好ましい。前記平均粒子径が1 μmを超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0112】

前記樹脂層は、例えば、前記シリコーン樹脂等を溶剤に溶解させて塗布溶液を調製した後、該塗布溶液を前記芯材の表面に公知の塗布方法により均一に塗布し、乾燥した後、焼付を行うことにより形成することができる。前記塗布方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、等が挙げられる。

30

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート、等が挙げられる。

【0113】

前記焼付としては、特に制限はなく、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロウエーブを用いる方法、などが挙げられる。

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、0.01 ~ 5.0質量%が好ましい。

前記量が、0.01質量%未満であると、前記芯材の表面に均一な前記樹脂層を形成することができないことがあり、5.0質量%を超えると、前記樹脂層が厚くなり過ぎてキャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られないことがある。

40

【0114】

前記現像剤が前記二成分現像剤である場合、前記キャリアの該二成分現像剤における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、90 ~ 98質量%が好ましく、93 ~ 97質量%がより好ましい。

【0115】

本発明の現像剤は、前記トナーを含有しているので、画像形成時における定着性と耐熱保存性とをバランス良く両立することができ、高画質な画像を安定に形成することができる。

50

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に好適に用いることができ、以下の本発明のトナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に用いることができる。

【0116】

(トナー入り容器)

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナー乃至前記現像剤を容器中に収容してなる。

前記容器としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、トナー入り容器本体とキャップとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

前記トナー入り容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、円筒状等が好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより内容物であるトナーが排出口側に移行可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、等が特に好ましい。

【0117】

前記トナー入り容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、その中でも、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂、等が好適に挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する本発明のプロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーの補給に好適に使用することができる。

【0118】

(プロセスカートリッジ)

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

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

本発明のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置に着脱自在に備えさせることができ、後述する本発明の電子写真装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。他の工程を含む。

【0119】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

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

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

【0120】

前記静電潜像担持体(「光導電性絶縁体」、「感光体」と称することがある)としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシ

10

20

30

40

50

リコン等が好ましい。

【0121】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

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

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

10

【0122】

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

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

20

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

【0123】

- 現像工程及び現像手段 -

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

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

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

30

【0124】

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

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

40

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

【0125】

- 転写工程及び転写手段 -

50

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

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

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

10

【0126】

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

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

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

20

【0127】

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

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

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80～200が好ましい。

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

30

【0128】

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

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

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

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

40

【0129】

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

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

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

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく

50

、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0130】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の態様について、図2を参照しながら説明する。図2に示す画像形成装置100は、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10（以下「感光体10」という）と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

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

【0131】

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

【0132】

図2に示す画像形成装置100において、例えば、帯電ローラ20が感光体ドラム10を一様に帯電させる。露光装置30が感光体ドラム10上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像装置40からトナーを供給して現像して可視像（トナー像）を形成する。該可視像（トナー像）が、ローラ51から印加された電圧により中間転写体50上に転写（一次転写）され、更に転写紙95上に転写（二次転写）される。その結果、転写紙95上には転写像が形成される。なお、感光体10上の残存トナーは、クリーニング装置60により除去され、感光体10における帯電は除電ランプ70により一旦、除去される。

【0133】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図3を参照しながら説明する。図3に示す画像形成装置100は、図2に示す画像形成装置100において、現像ベルト41を備えてなく、感光体10の周囲に、ブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cが直接対向して配置されていること以外は、図2に示す画像形成装置100と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図3においては、図2におけるものと同じものは同符号で示した。

【0134】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図4を参照しながら説明する。図4に示すタンデム画像形成装置120は、タンデム型カラー

10

20

30

40

50

画像形成装置である。タンデム画像形成装置 120 は、複写装置本体 150 と、給紙テーブル 200 と、スキャナ 300 と、原稿自動搬送装置 (ADF) 400 とを備えている。

複写装置本体 150 には、無端ベルト状の中間転写体 50 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 50 は、支持ローラ 14、15 及び 16 に張架され、図 4 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 15 の近傍には、中間転写体 50 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14 と支持ローラ 15 とにより張架された中間転写体 50 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの 4 つの画像形成手段 18 が対向して並置されたタンデム型現像器 120 が配置されている。タンデム型現像器 120 の近傍には、露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 における、タンデム型現像器 120 が配置された側とは反対側には、二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 24 が一對のローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される転写紙と中間転写体 50 とは互いに接触可能である。二次転写装置 22 の近傍には定着装置 25 が配置されている。定着装置 25 は、無端ベルトである定着ベルト 26 と、これに押圧されて配置された加圧ローラ 27 とを備えている。

なお、タンデム画像形成装置 120 においては、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置 28 が配置されている。

【0135】

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

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

【0136】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18 (ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段) にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18 (ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段) は、図 5 に示すように、それぞれ、感光体 10 (ブラック用感光体 10 K、イエロー用感光体 10 Y、マゼンタ用感光体 10 M 及びシアン用感光体 10 C) と、該感光体を一様に帯電させる帯電器 20 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記感光体を露光 (図 5 中、L) し、該感光体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光器と、該静電潜像を各カラートナー (ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー) を用いて現像して各カラートナーによるトナー像を形成する現像器 61 と、該トナー像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帯電器 62 と、感光体クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像 (ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像) を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動される中間転写体 50 上にそれぞれ、ブラック用感光体 10 K 上に形成されたブラック画像、イエロー用感光体 10 Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用感光体 10 M 上に形成されたマゼンタ画像及びシ

アン用感光体 10C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 50 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。

【0137】

一方、給紙テーブル 200 においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つからシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写機本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 150 を回転して手差しトレイ 51 上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 52 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に入れ、同じくレジストローラ 49 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 49 は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。

10

【0138】

そして、中間転写体 50 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させ、中間転写体 50 と二次転写装置 22 との間にシート（記録紙）を送出させ、二次転写装置 22 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該シート（記録紙）上に転写（二次転写）することにより、該シート（記録紙）上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 50 上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置 17 によりクリーニングされる。

20

【0139】

カラー画像が転写され形成された前記シート（記録紙）は、二次転写装置 22 により搬送されて、定着装置 25 へと送出され、定着装置 25 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像（カラー転写像）が該シート（記録紙）上に定着される。その後、該シート（記録紙）は、切換爪 55 で切り換えて排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされ、あるいは、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

【0140】

本発明の画像形成装置及び画像形成方法では、耐熱保存性、低温定着性等に優れた本発明の前記トナーを用いるので、高画質が効率よく得られる。

30

【実施例】

【0141】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例 1）

- 結着樹脂生成工程 -

結着樹脂として、ポリエステル（1）を用い、以下のようにしてトナーを製造した。

- - ポリエステルの合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールエチレンオキサイド 2 モル付加物 70 質量部、ビスフェノール A プロピオンオキサイド 2 モル付加物 568 質量部、テレフタル酸 245 質量部、及びイソフタル酸 44 質量部を投入し、常圧窒素気流下にて、210 で 13 時間縮合反応した。更に 0 ~ 15 mmHg の減圧下で脱水しながら 5 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル（1）を得た。ポリエステル（1）の重量平均分子量 Mw_{r1} は 5700 であった。

40

【0142】

- - 中間体ポリエステルの合成（1） - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、プレピレングリコール 682 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 81 質量部、テレフタル酸 283 質量部、無水トリメリット酸 22 質量部、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕

50

込み、常圧下で、230 にて8時間反応させた。次いで、10～15 mHgの減圧下で、7時間反応させて、中間体ポリエステル(1)を合成した。

得られた中間体ポリエステル(1)は、数平均分子量(Mn)が5900、重量平均分子量(Mw)が21,500、ガラス転移温度(Tg)が43、酸価が0.5、水酸基価が22であった。

【0143】

- - プレポリマーの合成(1) - -

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル(1)410質量部、イソホロンジイソシアネート89質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、100 にて5時間反応させて、プレポリマー(1)(前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体)を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53質量%であった。

【0144】

- - マスターバッチ(MB)の調製 - -

着色剤としてのカーボンブラック(「リーガル400R」;キャボット社製)40質量部、ポリエステル(1)60質量部、及び水30質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合した。該混合物を二本ロールで130 にて45分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー(ホソカワミクロン社製)で直径1mmの大きさに粉碎して、マスターバッチを調製した。

【0145】

- - 微粒子分散液の調製 - -

下記方法により、微粒子分散液を調製した。

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、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ナトリウム塩(「エレミノールRS-30」;三洋化成工業製)11質量部、スチレン83質量部、メタクリル酸83質量部、アクリル酸ブチル110質量部、及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。該乳濁液を加熱して、系内温度75 まで昇温して5時間反応させた。次いで、1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30質量部を添加し、75 にて5時間熟成してビニル樹脂粒子(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液(微粒子分散液(1))を調製した。

得られた微粒子分散液(1)に含まれる微粒子の体積平均粒径を測定したところ、100nmであった。また、該微粒子分散液(1)の一部を乾燥して樹脂分を単離し、該樹脂分のガラス転移温度(Tg)を測定したところ、80 であり、数平均分子量(Mn)を測定したところ、1,700であり、重量平均分子量(Mw)を測定したところ、10,000であった。

【0146】

- - 有機溶媒相の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記ポリエステル(1)378質量部、カルナバワックス110質量部、及び酢酸エチル947質量部を仕込み、攪拌下、80 まで昇温し、80 のまま5時間保持した後、1時間かけて30 まで冷却した。次いで、反応容器中に、前記マスターバッチ500質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、1時間混合して原料溶解液を得た。

得られた原料溶解液1324質量部を反応容器に移し、ピーズミル(「ウルトラビスコムル」;アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアピーズを80体積%充填した条件で20パスして、前記カーボンブラック、及びカルナバワックスの分散を行った。次いで、該分散液に前記ポリエステル(1)の65質量%酢酸エチル溶液1324質量部を添加した。上記同様の条件のピーズミルで、3パスし、分散させ、有機溶媒相を調製した。

得られた有機溶媒相の固形分濃度は(130、30分)は、50質量%であった。

【 0 1 4 7 】

- - 乳化・分散 - -

反応容器中に、前記有機溶媒相 6 4 8 質量部、前記プレポリマー (1) 1 5 4 質量部、及びイソホロンジアミン (デグサジャパン社製) 3 . 5 質量部を仕込み、TK 式ホモミキサー (特殊機化製) を用いて 5 , 0 0 0 r p m にて 1 分間混合して、油相混合液を得た。

次に、反応容器中に、水 9 9 0 質量部、前記微粒子分散液 (1) 8 0 質量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 質量% 水溶液 (「エレミノール M O N - 7 R 」 ; 三洋化成工業製) 4 0 質量部、及び酢酸エチル 9 0 質量部を仕込み、TK 式ホモミキサー (特殊機化製) で、3 0 0 0 r p m にて 1 分間混合した。次いで、反応器中に、前記油相混合液 8 0 9 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで、回転数 9 , 0 0 0 r p m にて 2 0 分間混合して、乳化スラリーを調製した。

次に、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記乳化スラリーを仕込み、3 0 にて 8 時間脱溶剤した後、4 5 にて 1 0 時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

【 0 1 4 8 】

- - 洗浄・乾燥 - -

前記分散スラリー 1 0 0 質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合 (回転数 8 , 0 0 0 r p m にて 1 0 分間) した後濾過する操作を 3 回行い、最終濾過ケーキを得た。

ここで、得られた最終濾過ケーキを循環乾燥機にて 4 5 で 4 8 時間乾燥し、目開き 7 5 μ m メッシュで篩い、実施例 1 のトナー母体粒子を得た。

【 0 1 4 9 】

- - 外添剤処理 - -

得られた実施例 1 のトナー母体粒子 1 0 0 質量部に対し、外添剤としての疎水性シリカ 0 . 7 質量部と、疎水酸化チタン 0 . 3 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) を用いて混合処理し、実施例 1 のトナーを製造した。

【 0 1 5 0 】

(実施例 2)

実施例 1 の乳化・分散工程において熟成時間を 1 0 時間から 5 時間に変えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のトナーを製造した。

【 0 1 5 1 】

(実施例 3)

実施例 1 の乳化・分散工程において熟成時間を 1 0 時間から 1 5 時間に変えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 のトナーを製造した。

【 0 1 5 2 】

- - 中間体ポリエステル (2) の合成 (2) - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、プレピレングリコール 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、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕込み、常圧下で、2 3 0 にて 5 時間反応させた。次いで、1 0 ~ 1 5 m H g の減圧下で、4 時間反応させて、中間体ポリエステル (2) を合成した。

得られた中間体ポリエステル (2) は、数平均分子量 (M n) が 2 9 0 0 、重量平均分子量 (M w) が 1 1 , 5 0 0 、ガラス転移温度 (T g) が 4 5 、酸価が 0 . 5 、水酸基価が 3 2 であった。

- - プレポリマーの合成 (2) - -

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル (2) 4 1 0 質量部、イソホロンジイソシアネート 8 9 質量部、及び酢酸エチル 5 0 0 質量部を仕込み、1 0 0 にて 5 時間反応させて、プレポリマー (2) (前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体) を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1 . 4 6 質量% であった。

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

50

(比較例1)

実施例1の乳化・分散工程においてプレポリマー(1)の代わりにプレポリマー(2)に変えた以外は、実施例1と同様にして比較例2のトナーを製造した。

(比較例2)

実施例1の乳化・分散工程において熟成時間を10時間から0時間(熟成工程無し)に変えた以外は、実施例1と同様にして比較例2のトナーを製造した。

【0154】

<ソクスレー抽出>

サンプルとして、製造したトナー0.3gを秤量し、円筒濾紙(「No.86R」;東洋濾紙製)に入れてソクスレー抽出器にかけた。ヒーター温度を85にセットし、抽出溶媒としてソクスレー用丸底フラスコにテトラヒドロフランTHF(安定剤含有 和光純薬製)200mlを用いて、7時間にわたって全還流抽出(ソクスレー抽出)を行った後、ロータリーエバポレーターでTHFを留去せしめて、抽出物を得た。抽出物をTHFに溶解した溶液をポア径が0.45μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過した後、GPCによって分子量の測定を行った。

結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

	重量平均分子量 (Mwt)
実施例1	12000
実施例2	8500
実施例3	17000
比較例1	7500
比較例2	20000

【0156】

次に、外添剤処理済の実施例1及び比較例1~2の各トナー5質量%と、シリコーン樹脂で被覆した平均粒径40μmの銅-亜鉛フェライトキャリア95質量%とから常法により実施例1~3及び比較例1~2の各現像剤を製造した。

得られた各現像剤を用いて、以下のようにして、(a)定着性(オフセット未発生温度及び定着下限温度)、(b)耐熱保存性(針入度)、及び(c)総合評価を評価した。結果を表2に示す。

【0157】

(a)定着性(オフセット未発生温度及び定着下限温度)

図6に示すベルト式定着装置110を備えた画像形成装置を用いて、定着性(オフセット未発生温度及び定着下限温度)を評価した。

ベルト式定着装置110は、加熱ローラ121と、定着ローラ122と、加圧ローラ124と、定着ベルト123とを備えている。

定着ベルト123は、内部に回転可能に配置された加熱ローラ121と定着ローラ122とによって張架され、加熱ローラ121により所定の温度に加熱されている。加熱ローラ121は、内部には加熱源125が内蔵されており、加熱ローラ121の近傍に取り付けられた温度センサ127により温度調節自在に設計されている。定着ローラ122は、定着ベルト123の内側に、かつ定着ベルト123の内面に当接しながら回転可能に配置されている。加圧ローラ124は、定着ベルト123の外側に、かつ定着ベルト123の外面に、定着ローラ122を圧接するようにして当接し、回転可能に配置されている。

定着ベルト装置110では、まず、定着処理すべきトナー像が形成された記録媒体(シート)Pが加熱ローラ121まで搬送される。そして、内蔵されている加熱源125の働

きにより所定の温度に加熱された加熱ローラ 1 2 1 及び定着ベルト 1 2 3 によりシート P 上のトナー T が加熱されて熔融状態となる。この状態において、該シート P が定着ローラ 1 2 2 及び加圧ローラ 1 2 4 間に形成されたニップ部に挿入される。該ニップ部に挿入されたシート P は、定着ローラ 1 2 2 及び加圧ローラ 1 2 4 の回転に連動して回転する定着ベルト 1 2 3 の表面に当接され、加圧ローラ 1 2 4 の押圧力により前記ニップ部を通過する際に押圧され、トナー T がシート P 上に定着される。次いで、トナー T が定着されたシート P は、定着ローラ 1 2 2 及び加圧ローラ 1 2 4 間を通過し、定着ベルト 1 2 3 から剥離され、ガイド G を経てトレイ（不図示）に搬送される。なお、定着ベルト 1 2 3 はクリーニングローラ 1 2 6 で清浄化される。

【 0 1 5 8 】

図 6 に示すベルト式定着装置においては、定着ローラ 1 2 2、加圧ローラ 1 2 4、加熱ローラ 1 2 1 及び定着ベルト 1 2 3 により、ベルト張力 1 . 5 k g / 片、ベルト速度 3 5 0 m m / s e c 及びニップ部幅 1 3 m m の定着条件にて定着が行われた。

定着ローラ 1 2 2 は、直径 3 8 m m、アスカー C 硬度が約 3 0 度のシリコン発砲体製のローラである。加圧ローラ 1 2 4 は、直径 4 8 m m の芯金（鉄製、肉厚 1 m m）上に P F A チューブを被覆し、該 P F A 層の表面に厚さ 1 m m のシリコンゴム層を被覆した直径 5 0 m m、アスカー C 硬度が約 7 5 度のローラである。加熱ローラ 1 2 1 は、直径 3 0 m m、肉厚 2 m m のアルミニウム製のローラである。定着ベルト 1 2 3 は、ベルト直径 6 0 m m 及びベルト幅 3 1 0 m m であり、約 4 0 μ m 厚みのニッケル製ベルト基体表面に厚さ約 1 5 0 μ m のシリコンゴム製の離型層を有するローラに張架されている。

【 0 1 5 9 】

< オフセット未発生温度 >

図 6 に示すベルト定着装置を備えた画像形成装置を用いてオフセット未発生温度を測定した。即ち、画像形成は、カラー複写機（「プリテール 5 5 0」；株式会社リコー製）を用いて、転写紙（「タイプ 6 0 0 0 - 7 0 W」；株式会社リコー製）に、ブラックのベタ画像を、1 . 0 \pm 0 . 1 m g / c m² のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を定着ベルト（加熱ローラ）の温度を変えて図 6 のベルト定着装置を用いて定着し、オフセットの発生しない定着温度（オフセット未発生温度）を測定した。

【 0 1 6 0 】

< 定着下限温度 >

図 6 に示すベルト定着装置を備えた画像形成装置を用いて、画像は、カラー複写機（「プリテール 5 5 0」；株式会社リコー製）を用いて、転写紙（「タイプ 6 2 0 0」；株式会社リコー製）をセットし、複写テストを行った。得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ローラ温度をもって定着下限温度とした。なお、定着下限温度が 1 5 0 より高いものを不良と判断した。

【 0 1 6 1 】

(b) 耐熱保存性（針入度）

5 0 m l のガラス容器に各トナーを 1 0 g 充填し、5 0 の恒温槽に 2 0 時間放置した。このトナーを室温に冷却し、針入度試験（J I S K 2 2 3 5 - 1 9 9 1）により針入度を測定した。なお、前記針入度の値が大きいほど耐熱保存性が優れていることを示す。

【 0 1 6 2 】

(c) 総合評価

前記総ての性能評価の結果から、下記基準に基づき総合評価を行った。

〔 評価基準 〕

- : 総合的に優れている状態
- △ : 総合的に普通である状態
- × : 総合的に不良である状態

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

【表 2】

	定着下限 温度 [°C]	ホットオフ セット未発 生温度 [°C]	針入度 [mm]	総合評価
実施例1	125	200	24	○
実施例2	125	210	25	○
実施例3	125	195	22	○
比較例1	150	210	25	×
比較例2	125	170	10	×

10

【0164】

表2の結果より、実施例1～3のトナーは、トナー形成の前後のいずれにおいても、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐熱保存性の各品質の評価結果が良好であり、総合評価が良好()であることが確認された。また、高画質な画像が形成可能であることが認められた。

【産業上の利用可能性】

【0165】

本発明のトナーは、優れた耐熱保存性と低温定着性とを両立し、高画質な画像形成に好適に使用される。本発明のトナーを用いた本発明の現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法は、高画質な画像形成に好適に使用される。

20

【図面の簡単な説明】

【0166】

【図1】トナーの熱特性を示すフローテスターのフローカーブである。

【図2】本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図3】本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の例を示す概略説明図である。

【図4】本発明の画像形成装置(タンデム型カラー画像形成装置)により本発明の画像形成方法を実施する一例を示す概略説明図である。

30

【図5】図4に示す画像形成装置における一部拡大概略説明図である。

【図6】実施例で用いた画像形成装置のベルト式定着装置を示す概略説明図である。

【符号の説明】

【0167】

- 10 感光体(感光体ドラム)
- 10K ブラック用感光体
- 10Y イエロー用感光体
- 10M マゼンタ用感光体
- 10C シアン用感光体
- 14 支持ローラ
- 15 支持ローラ
- 16 支持ローラ
- 17 中間転写体クリーニング装置
- 18 画像形成手段
- 20 帯電ローラ(帯電器)
- 21 露光装置
- 22 二次転写装置
- 23 ローラ
- 24 二次転写ベルト
- 25 定着装置

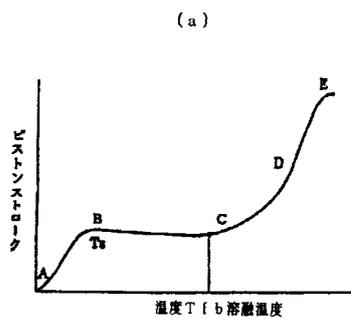
40

50

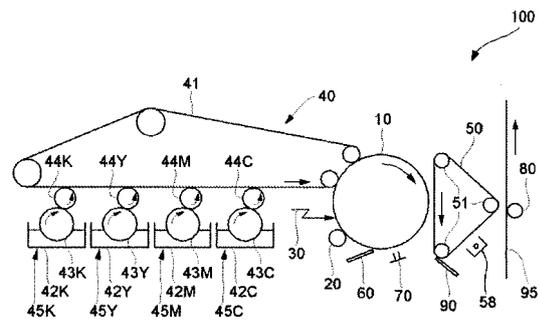
2 6	定着ベルト	
2 7	加圧ローラ	
2 8	シート反転装置	
3 0	露光装置	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第1走行体	
3 4	第2走行体	
3 5	結像レンズ	
3 6	読取りセンサ	
4 0	現像装置	10
4 1	現像ベルト	
4 2 K	現像剤収容部	
4 2 Y	現像剤収容部	
4 2 M	現像剤収容部	
4 2 C	現像剤収容部	
4 3 K	現像剤供給ローラ	
4 3 Y	現像剤供給ローラ	
4 3 M	現像剤供給ローラ	
4 3 C	現像剤供給ローラ	
4 4 K	現像ローラ	20
4 4 Y	現像ローラ	
4 4 M	現像ローラ	
4 4 C	現像ローラ	
4 5 K	ブラック用現像器	
4 5 Y	イエロー用現像器	
4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	30
5 2	分離ローラ	
5 3	定電流源	
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	40
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 1 0	ベルト式定着装置	
1 2 0	タンデム型現像器	
1 2 1	加熱ローラ	
1 2 2	定着ローラ	50

- 1 2 3 定着ベルト
- 1 2 4 加圧ローラ
- 1 2 5 加熱源
- 1 2 6 クリーニングローラ
- 1 2 7 温度センサ
- 1 3 0 原稿台
- 1 4 2 給紙ローラ
- 1 4 3 ペーパーバンク
- 1 4 4 給紙カセット
- 1 4 5 分離ローラ
- 1 4 6 給紙路
- 1 4 7 搬送ローラ
- 1 4 8 給紙路
- 1 5 0 複写装置本体
- 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)

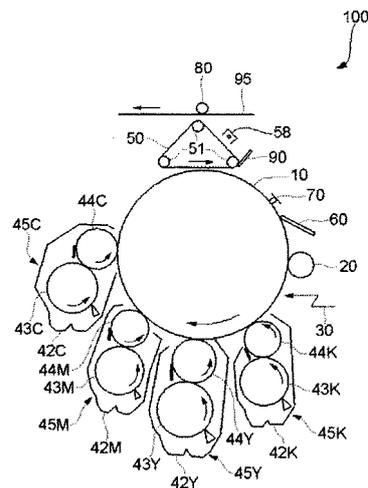
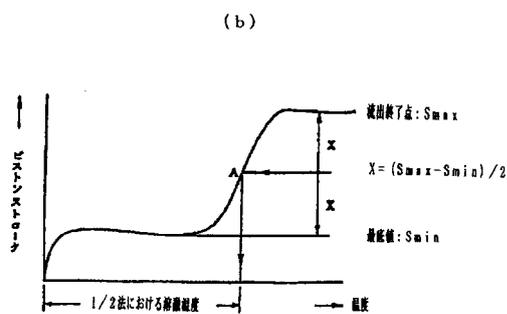
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 内野倉 理
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 長友 庸泰
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 小島 智之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2005-266745(JP,A)
特開2000-250265(JP,A)