

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5850314号
(P5850314)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
			G03G	9/08	381

請求項の数 10 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2011-234856 (P2011-234856)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成23年10月26日 (2011.10.26)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2013-92659 (P2013-92659A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成25年5月16日 (2013.5.16)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成26年10月3日 (2014.10.3)		弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	山本 淳史
			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	中山 慎也
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、該トナーを用いた現像剤、画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

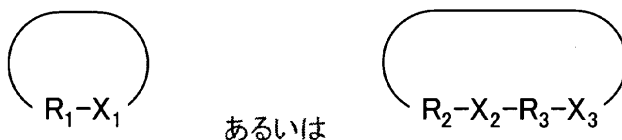
【請求項1】

少なくとも、14員環以上のラクトン化合物と結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂とを含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記14員環以上のラクトン化合物が、下記構造式で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【化1】

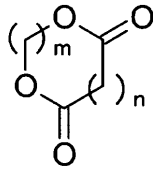


(R₁ , R₂ , R₃はそれぞれ独立して、2価の飽和炭化水素連結基を、 X₁ , X₂ , X₃はエステル結合部位を表す。)

【請求項3】

前記14員環以上のラクトン化合物が、下記構造式で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【化 2】



$$m+n \geq 10, \text{ かつ } m \geq 2, \text{ かつ } n \geq 2$$

【請求項 4】

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が主成分であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトナー。

10

【請求項 5】

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が、未変性の結晶性ポリエステルを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が、変性結晶性ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】

前記変性結晶性ポリエステル樹脂が、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項 6 に記載のトナー。

【請求項 8】

前記ウレタン結合を有するポリエステル樹脂が、結晶性ポリエステルとポリウレタンとのブロックポリマーであることを特徴とする請求項 7 に記載のトナー。

20

【請求項 9】

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を 2 種類以上含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電させる帯電手段と、帯電された静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、前記トナーが、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、及び該トナーを用いた現像剤、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式による画像形成装置を利用するプリンタや MFP は、近年環境に配慮したものが求められており、例えば、プリンタや MFP が消費する電力を抑えることで CO₂ 排出量を削減することや、原材料としてバイオマス材料を活用することでカーボンニュートラルに近づけることなどが試みられている。このような背景において、電子写真用トナーとしては定着温度を下げるのが望まれており、例えばトナーに用いられる結着樹脂として、定着時の加熱により瞬時に熔融するような結晶性ポリエステルに代表されるような結晶性樹脂を添加することが提案され既に知られている。

40

【0003】

しかし、今までの結晶性樹脂を用いられるトナーは現像機内でトナー同士の凝集物が発生しやすく、この凝集物が画像品位を低下させる原因になるという問題があった。凝集物の発生は結晶性樹脂が従来トナーに用いられる非結晶性樹脂よりも軟らかく、機械的ストレスなどにより局所的に変形をするためであると考えられる。

50

また、特に結晶性樹脂を主成分として用いられるトナーにおいては、定着後の画像を鉛筆などで擦ると容易に削れてしまうという問題があった。これもまた、結晶性樹脂の機械強度の低さに原因があるものと考えられる。

【0004】

例えば、特許文献1（特開2010-77419号公報）には、低温定着性及び耐ブロッキング性に優れた樹脂粒子を提供する目的で、特定の貯蔵弾性率および損失弾性率を有する結晶性微粒子について開示され、さらに用いられる結晶性樹脂としては、結晶性ポリエステル部と非結晶性ポリウレタン部とで構成されるブロック樹脂が使用できること開示されている。

前記結晶性樹脂を主成分として使用しているが、現像機内でトナー同士の凝集物の発生および定着後の画像の機械強度が低いという問題は解消できていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、結晶性樹脂が用いられたトナーにおいて現像機内でトナー同士の凝集物の発生を抑制することができ、またさらに結晶性樹脂が主成分として用いられたトナーにおいて定着後の画像強度を向上させることができるトナーを提供すること目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、比較的大きな14員環以上のラクトン化合物を含有させることにより、結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を用いても上記課題が解決されることを見出し本発明に至った。

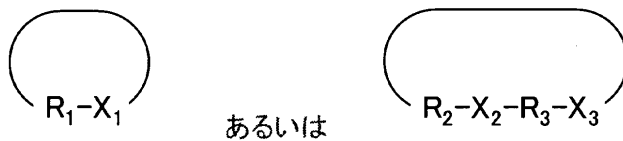
【0007】

即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 少なくとも、14員環以上のラクトン化合物と結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂とを含有することを特徴とするトナー。

(2) 前記14員環以上のラクトン化合物が、下記構造式で表される化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のトナー。

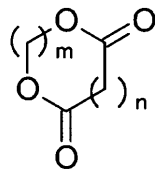
【化1】



(R_1 , R_2 , R_3 はそれぞれ独立して、2価の飽和炭化水素連結基を、 X_1 , X_2 , X_3 はエステル結合部位を表す。)

(3) 前記14員環以上のラクトン化合物が、下記構造式で表される化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のトナー。

【化2】



$$m+n \geq 10, \text{ かつ } m \geq 2, \text{ かつ } n \geq 2$$

(4) 前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が主成分であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のトナー。

(5) 前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が、未変性の結晶性ポリエステルを含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のトナー。

(6) 前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が、変性結晶性ポリエステル樹脂を

10

20

30

40

50

含有することを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のトナー。

(7)前記変性結晶性ポリエステル樹脂が、ウレタン結合を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする前記(6)に記載のトナー。

(8)前記ウレタン結合を有するポリエステル樹脂が、結晶性ポリエステルとポリウレタンとのブロックポリマーであることを特徴とする前記(7)に記載のトナー。

(9)前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を2種類以上含有することを特徴とする前記(1)~(8)のいずれかに記載のトナー。

(10)静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電させる帯電手段と、帯電された静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、前記トナーが、前記(1)~(9)のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、少なくとも14員環以上のラクトン化合物と結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を含有するトナーとすることにより、現像機内でトナー同士の凝集物の発生を抑制することができ、またさらに結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が主成分であるトナーにおいても、定着後の画像強度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の画像形成装置における二成分現像手段の一例を示す概略図である。

【図2】本発明にかかるプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

【図3】本発明のタンデム型画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図4】図3の各画像形成要素の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(トナー)

本発明のトナーは、少なくとも14員環以上のラクトン化合物と、結着樹脂として結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂とを含んでなり、更に必要に応じて、その他の成分を含む。

【0011】

結晶性樹脂を用いられるトナーにおける現像機内でトナー同士の凝集物の発生や、特に結晶性樹脂を主成分として用いられるトナーにおいて定着後の画像強度の低さは、結晶性部位の結晶化度が低い状態、つまり非結晶部分が多くなりその部分が容易に変形をするからであると考えられる。一般に、結晶性部位の結晶性を制御する目的で、種々の結晶核剤が検討されているが、トナーに用いられるためには、トナーの凝集や定着後の機械強度を改善できなければならないだけでなく、定着性の障害もあってはならない。

【0012】

発明者らが鋭意検討を行ったところ、結晶性ポリエステルユニット有する樹脂を結着樹脂として含有するトナーに、比較的大きな環構造を有するラクトン化合物を含有させると現像機内での凝集や画像強度の改善が見出され、本発明に至った。本発明の効果が発揮される原因としては、次のように考えられる。結晶性ポリエステルユニットは主鎖の多くがアルキレンとエステル結合で形成されている。一方ラクトン化合物もアルキレンとエステル結合からなるため構造が近く、さらにラクトン環構造であるため末端がないため、末端構造の少ないポリマーとの親和性が高く、トナー表面へのブリードアウトが起こりにくくなった。その結果、ラクトン化合物が結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂中に留まり効率的に核剤として機能し、樹脂の結晶化度を高めてトナーの機械強度が向上したため、現像機内での凝集や画像の強度が改善したものと考えられる。

【0013】

10

20

30

40

50

例えば、長鎖脂肪酸や長鎖アルコール、長鎖脂肪酸アミドをトナー中に添加すると、これらがトナー表面にブリードアウトして凝集を引き起こしてしまう。ブリードアウトしてしまう原因としては、脂肪酸やアルコール、酸アミドなどの構造が結着樹脂との親和性に乏しいためではないかと考えられる。また表面にブリードアウトする物質の融点が高い場合には定着時に溶融した結着樹脂の紙への濡れを阻害するため定着性が劣ってしまう。

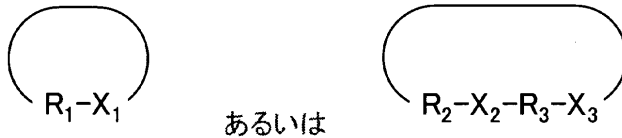
【0014】

(14員環以上のラクトン化合物)

本発明における14員環以上のラクトン化合物としては、14員環以上のものであり、環の一部にエステル結合を有するものが好ましく、下記構造式で表される化合物が挙げられる。

10

【化1】



(R_1, R_2, R_3 はそれぞれ独立して、2価の飽和炭化水素連結基を、 X_1, X_2, X_3 はエステル結合部位を表す。)

【0015】

20

環が小さい場合、環状化合物の融点が低くなりトナーを可塑化する効果が大きくなるため凝集発生や保存安定性低下を引き起こす原因となる。また相対的に化合物中のエステル結合の割合が大きくなるとトナー製造中やトナー保存中にブリードしてしまいトナー表面の水分吸着性が高まるため特に高温高湿下での保存安定性が低下する可能性がある。

また、環の大きさは好ましくは22員環以下であり、特に好ましくは18員環以下である。23員環以上になると、後述のトナー製造工程中で、トナー材料として有機溶媒中に分散あるいは溶解させるのが困難になる。

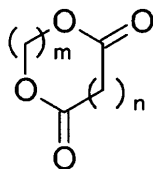
本発明における前記ラクトン化合物の含有量は、トナー全体の0.05~5質量%、好ましくは0.1~2質量%、より好ましくは0.2~1質量%、さらに好ましくは0.4~0.7質量%である。0.05質量%未満では本発明の効果が発現しにくく、また5質量%を超えるとトナーから露出しやすくなりトナー凝集を引き起こしたり、また定着阻害をしたりする可能性がある。

30

【0016】

14員環以上のラクトン化合物としては、特に以下のような構造が好ましい。

【化2】



$$m+n \geq 10, \text{ かつ } m \geq 2, \text{ かつ } n \geq 2$$

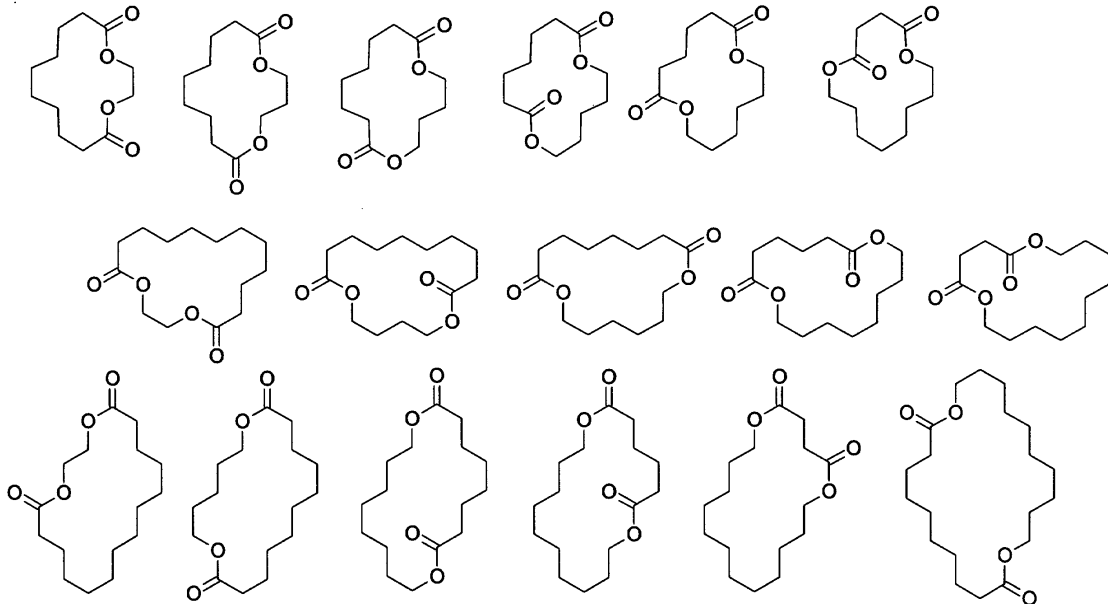
40

このような構造であると、結晶性ポリエステルユニットに近い構造単位を有することにより結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂との親和性が向上し、樹脂中に均一に微分散し結晶核の基点として機能するものと考えられる。

【0017】

前記ラクトン化合物としては具体的には、以下のようなものが挙げられる。

【化3】



10

【0018】

上記のような14員環以上のラクトン化合物を得るには、例えば希薄溶液中においてジカルボン酸あるいはジカルボン酸ジハライドとジオールを反応させて対応する環状化合物を合成する。希薄溶液とするのはジカルボン酸とジオールが多量化するのを防ぐためである。エステル化を行うのにあたり、公知のエステル化試薬を使用しても良い。エステル化試薬としては、2, 4, 6 - トリクロロ安息香酸クロライド、4 - トリフルオロメチル安息香酸無水物、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)安息香酸無水物、2 - メチル - 6 - ニトロ安息香酸無水物、2, 6 - ジメチル - 4 - ニトロ安息香酸無水物などが挙げられる。またこれらのエステル化試薬に適した酸あるいは塩基性の触媒を併用するのがよい。

20

【0019】

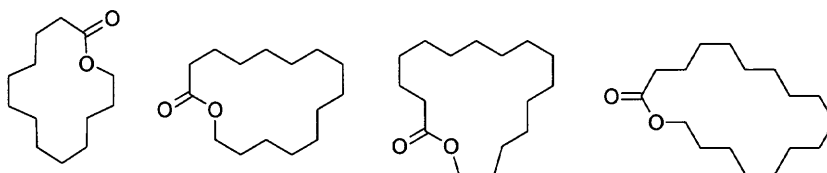
14員環以上のラクトン化合物としては、結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂との親和性の観点から結晶性ポリエステルユニットを構成する構造と同じ構造からなることが好ましい。

30

【0020】

また、14員環以上のラクトン化合物としてモノラクトン化合物を用いても良い。その具体的な例としては以下のとおりである。

【化4】



40

【0021】

< 結着樹脂 >

本発明のトナーは結着樹脂として、結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を含有する。結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を該結着樹脂に対して50質量%以上含有することが好ましく、目的に応じて、前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂と非結晶性樹脂を併用してもよく、実質的に結着樹脂の主成分が前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂であることが好ましい。

また、本発明のトナーは、結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を主成分とすることが好ましい。本発明においては「結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を主成分と

50

する」とは結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を50質量%以上含有することを言う。

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂のトナーに対する含有量としては、50質量%以上であることが好ましく、目的に応じて適宜選択することができるが、結晶性樹脂による優れた低温定着性と耐熱保存性の両立性を最大限に発現させる観点から、65質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上が特に好ましい。前記含有量が、50質量%未満の場合、結着樹脂の熱急峻性がトナーの粘弾特性上で発現できず、低温定着性と耐熱保存性の両立は難しい。

【0022】

本発明における「結晶性」とは、高化式フローテスターにより測定される軟化温度と、示差走査熱量計(DSC)により測定される融解熱の最大ピーク温度との比(軟化温度/融解熱の最大ピーク温度)が0.8~1.55である、熱により急峻に軟化する性状であり、この性状を有する樹脂を「結晶性樹脂」とする。

また、「非結晶性」とは、軟化温度と融解熱の最大ピーク温度との比(軟化温度/融解熱の最大ピーク温度)が1.55より大きく、熱により緩やかに軟化する性状であり、この性状を有する樹脂を「非結晶性樹脂」とする。

【0023】

なお、樹脂及びトナーの軟化温度は、高化式フローテスター(例えば、CFT-500D(島津製作所製))を用いて測定できる。試料として1gの樹脂を昇温速度6 /分間で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出し、温度に対するフローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化温度とした。

【0024】

樹脂及びトナーの融解熱の最大ピーク温度は、示差走査熱量計(DSC)(例えば、TA-60WS及びDSC-60(島津製作所製))を用いて測定できる。融解熱の最大ピーク温度の測定に供する試料は、前処理として、130 で溶融した後、130 から70 まで1.0 /分間の速度で降温し、次に70 から10 まで0.5 /分間の速度で降温する。ここで、一度DSCにより、昇温速度20 /分間で昇温して吸発熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される20 ~100 にある吸熱ピーク温度を「Ta*」とする。吸熱ピークが複数ある場合は、最も吸熱量が大きいピークの温度をTa*とする。その後、試料を(Ta*-10) で6時間保管した後、更に(Ta*-15) で6時間保管する。次いで、上記試料を、DSCにより、降温速度10 /分間で0 まで冷却した後、昇温速度20 /分間で昇温して吸発熱変化を測定して、同様のグラフを描き、吸発熱量の最大ピークに対応する温度を、融解熱の最大ピーク温度とした。

【0025】

<<結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂>>

前記結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂としては、結晶性ポリエステルユニットのみからなる結晶性ポリエステル樹脂(未変性の結晶性ポリエステル樹脂)を用いても良いが、樹脂特性改善や分子量調整特に高分子量樹脂を得やすいことなどから、変性結晶性ポリエステル樹脂を用いてもよい。変性結晶性ポリエステル樹脂としては、主鎖にウレタン結合及び/又はウレア結合を有する結晶性ポリエステル樹脂等が挙げられ、主鎖にウレタン結合を有する結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。

【0026】

主鎖にウレタン結合を有する結晶性ポリエステル樹脂としては、ウレタン結合部位が点在するような樹脂でもよいし、ポリウレタンユニットとして樹脂の主鎖に存在するようなブロックポリマーであっても良い。

前者のような樹脂の製造方法としては、あらかじめ末端がアルコールを有する未変性の結晶性ポリエステル樹脂を作成した後、イソシアネート化合物を添加して得られた未変性の結晶性ポリエステル樹脂のアルコール末端とイソシアネート化合物を反応させることに

10

20

30

40

50

よりウレタン結合を形成させる方法が挙げられる。なお、イソシアネート化合物としてイソシアネート基を2つ以上有するようなポリイソシアネート化合物を用いることで樹脂として末端にイソシアネート基を有する樹脂を得て、これをプレポリマーとして後工程で活性水素基を有する化合物と反応させることで伸長乃至架橋反応させても構わない。

【0027】

後者のような樹脂の製造方法としては、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることでポリウレタンを製造し、別途作成した末端がアルコールを有する未変性の結晶性ポリエステル樹脂と反応させることにより結晶性ポリエステルユニットとウレタンユニット結合を有するブロックポリマーを得る方法が挙げられる。なお、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物と末端にアルコールを有する未変性の結晶性ポリエステル樹脂との共存下で反応を行い、ポリウレタンユニット形成とユニット同士の結合形成を同時に行っても良い。また、本方法においても最終的に末端がイソシアネート基になるように反応組成を調整し、これをプレポリマーとして後工程で活性水素基を有する化合物と反応させることで伸長乃至架橋反応させても構わない。

10

【0028】

主鎖にウレア結合を有する結晶性ポリステル樹脂は、例えば末端にイソシアネート基を有する結晶性ポリエステル樹脂と活性水素基を有する化合物としてアミン化合物との反応により得ることができる。主鎖にウレア結合を有する結晶性ポリステル樹脂としては、あらかじめ末端がアルコールを有する未変性の結晶性ポリエステル樹脂を作成した後、イソシアネート化合物を添加して末端にイソシアネート基を有する結晶性ポリエステル樹脂を得て、これをプレポリマーとして後工程で活性水素基を有する化合物としてアミン化合物と反応させることで伸長乃至架橋反応させても構わない。

20

【0029】

<<< 結晶性ポリエステルユニット >>>

前記結晶性ポリエステルユニットとしては、例えば、ポリオールとポリカルボン酸とから合成される重縮合ポリエステルユニット、ラクトン開環重合体、ポリヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、ジオールとジカルボン酸との重縮合ポリエステルユニットが、結晶性発現の観点から好ましい。

【0030】

- ポリオール -

前記ポリオールとしては、例えば、ジオール、3価～8価又はそれ以上のポリオールなどが挙げられる。

30

前記ジオールとしては、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、直鎖型脂肪族ジオール、分岐型脂肪族ジオール等の脂肪族ジオール；炭素数4～36のアルキレンエーテルグリコール；炭素数4～36の脂環式ジオール；前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（以下AOと略記する）；ビスフェノール類のAO付加物；ポリラクトンジオール；ポリブタジエンジオール；カルボキシル基を有するジオール、スルホン酸基又はスルファミン酸基を有するジオール、及びこれらの塩等のその他の官能基を有するジオールなどが挙げられる。これらの中でも、鎖炭素数が2～36の脂肪族ジオールが好ましく、直鎖型脂肪族ジオールがより好ましい。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。

40

直鎖型脂肪族ジオールのジオール全体に対する含有量としては、80mol%以上が好ましく、90mol%以上がより好ましい。前記含有量が80mol%以上であると、樹脂の結晶性が向上し、低温定着性と耐熱保存性の両立性が良く、樹脂硬度が向上する傾向にある点で好ましい。

【0031】

前記直鎖型脂肪族ジオールとしては、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、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、

50

1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオールなどが挙げられる。これらのうち、入手容易性を考慮するとエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールが好ましい。

鎖炭素数が2 ~ 36の前記分岐型脂肪族ジオールとしては、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、1, 2 - プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオールなどが挙げられる。

10

【0032】

前記炭素数4 ~ 36のアルキレンエーテルグリコールとしては、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が挙げられる。

前記炭素数4 ~ 36の脂環式ジオールとしては、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、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（以下AOと略記する）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、エチレンオキサイド（以下EOと略記する）、プロピレンオキサイド（以下POと略記する）、ブチレンオキサイド（以下BOと略記する）等の付加物（付加モル数1 ~ 30）などが挙げられる。

20

前記ビスフェノール類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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等のAO（EO、PO、BO等）付加物（付加モル数2 ~ 30）などが挙げられる。

前記ポリラクトンジオールとしては、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 - カプロラクトンジオールなどが挙げられる。

【0033】

前記カルボキシル基を有するジオールとしては、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、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、2, 2 - ジメチロールブタン酸、2, 2 - ジメチロールヘプタン酸、2, 2 - ジメチロールオクタン酸等の炭素数6 ~ 24のジアルキロールアルカン酸などが挙げられる。

30

前記スルホン酸基又は前記スルファミン酸基を有するジオールとしては、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、N, N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）スルファミン酸及びN, N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）スルファミン酸PO2モル付加物等のスルファミン酸ジオール〔N, N - ビス（2 - ヒドロキシアルキル）スルファミン酸（アルキル基の炭素数1 ~ 6）及びそのAO付加物（AOとしてはEO又はPOなど、AOの付加モル数1 ~ 6）；ビス（2 - ヒドロキシエチル）ホスフェートなどが挙げられる。

これらの中和塩基を有するジオールの中和塩基としては、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、前記炭素数3 ~ 30の3級アミン（トリエチルアミン等）、アルカリ金属（ナトリウム塩等）などが挙げられる。

40

これらの中でも、炭素数2 ~ 12のアルキレングリコール、カルボキシル基を有するジオール、ビスフェノール類のAO付加物、及びこれらの併用が好ましい。

【0034】

また、必要により用いられる前記3価 ~ 8価又はそれ以上のポリオールとしては、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、アルカンポリオール及びその分子内もしくは分子間脱水物（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、ソルビタン、ポリグリセリン等）、糖類及びその誘導体（例えば、ショ糖、メチルグルコシド等）等の炭素数3 ~ 36の

50

3 価 ~ 8 価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール；トリスフェノール類（トリスフェノール P A 等）の A O 付加物（付加モル数 2 ~ 3 0 ）；ノボラック樹脂（フェノールノボラック、クレゾールノボラック等）の A O 付加物（付加モル数 2 ~ 3 0 ）；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと他のビニル系モノマーとの共重合体等のアクリルポリオールなどが挙げられる。これらの中でも、3 価 ~ 8 価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール及びノボラック樹脂の A O 付加物が好ましく、ノボラック樹脂の A O 付加物がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

- ポリカルボン酸 -

前記ポリカルボン酸としては、例えば、ジカルボン酸、3 価 ~ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸が挙げられる。

前記ジカルボン酸としては、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、直鎖型脂肪族ジカルボン酸、分岐型脂肪族ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；芳香族ジカルボン酸などが好適に挙げられる。これらの中でも、直鎖型脂肪族ジカルボン酸がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

前記脂肪族ジカルボン酸としては、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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸等の炭素数 4 ~ 3 6 のアルカンジカルボン酸；ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などのアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の炭素数 4 ~ 3 6 のアルケンジカルボン酸；ダイマー酸（2 量化リノール酸）等の炭素数 6 ~ 4 0 の脂環式ジカルボン酸などが好適に挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記芳香族ジカルボン酸としては、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、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、t - ブチルイソフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、4 , 4 ' - ビフェニルジカルボン酸等の炭素数 8 ~ 3 6 の芳香族ジカルボン酸などが好適に挙げられる。

【 0 0 3 8 】

また、必要により用いられる前記 3 価 ~ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数 9 ~ 2 0 の芳香族ポリカルボン酸などが挙げられる。

なお、前記ジカルボン酸又は前記 3 価 ~ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物又は炭素数 1 ~ 4 の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等）を用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

前記ジカルボン酸の中でも、前記脂肪族ジカルボン酸（好ましくは、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）を単独で用いることが特に好ましいが、前記脂肪族ジカルボン酸と共に前記芳香族ジカルボン酸（好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、t - ブチルイソフタル酸等；これら芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステル類等）を共重合したのも同様に好ましい。前記芳香族ジカルボン酸の共重合量としては、2 0 m o l % 以下が好ましい。

【 0 0 4 0 】

- ラクトン開環重合体 -

前記ラクトン開環重合体としては、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、ε - プロピオラクトン、γ - ブチロラクトン、ε - バレロラクトン、ε - カプロラクトン等の炭素数 3 ~ 1 2 のモノラクトン（環中のエステル基数 1 個）等のラクトン類を金属酸化物、有機金属化合物等の触媒を用いて、開環重合させて得られるラクトン開環重合体；開始剤としてグリコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等）を用い、前記炭素数 3 ~ 1 2 のモノラクトン類を開環重合させて得られる、末端にヒドロキシル基を有するラクトン開環重合体などが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記炭素数 3 ~ 12 のモノラクトンとしては、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、結晶性の観点から - カプロラクトンが好ましい。

また、前記ラクトン開環重合体としては、市販品を用いてもよく、該市販品としては、例えば、ダイセル株式会社製の PLACCEL シリーズの H1P、H4、H5、H7 等の高結晶性ポリカプロラクトンなどが挙げられる。

【0041】

- ポリヒドロキシカルボン酸 -

前記ポリヒドロキシカルボン酸の調製方法としては、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、グリコール酸、乳酸（L 体、D 体、ラセミ体等）等のヒドロキシカルボン酸を直接脱水縮合する方法；グリコリド、ラクチド（L 体、D 体、ラセミ体等）などのヒドロキシカルボン酸の 2 分子間若しくは 3 分子間脱水縮合物に相当する炭素数 4 ~ 12 の環状エステル（環中のエステル基数 2 ~ 3 個）を金属酸化物、有機金属化合物等の触媒を用いて、開環重合する方法などが挙げられるが、分子量の調整の観点から前記開環重合する方法が好ましい。

10

前記環状エステルの中でも、結晶性の観点から L - ラクチド、及び D - ラクチドが好ましい。また、これらのポリヒドロキシカルボン酸は、末端がヒドロキシル基やカルボキシル基となるように変性したものであってもよい。

【0042】

- イソシアネート化合物 -

ウレタン結合部位が点在するような樹脂を得るためのイソシアネート化合物としては、モノイソシアネート、ジイソシアネート、3 価以上のポリイソシアネートなどが挙げられる。

20

モノイソシアネートとしては、特に制限は無く目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物が挙げられる。

前記ジイソシアネートとしては、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、芳香族ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類、芳香脂肪族ジイソシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、NCO 基中の炭素を除く炭素数が、6 ~ 20 の芳香族ジイソシアネート、2 ~ 18 の脂肪族ジイソシアネート、4 ~ 15 の脂環式ジイソシアネート、8 ~ 15 の芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等）、これらの 2 種以上の混合物などが挙げられる。また、必要により、3 価以上のイソシアネートを併用してもよい。

30

【0043】

前記芳香族ジイソシアネート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1, 3 - 及び / 又は 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製 TDI、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製 MDI [粗製ジアミノフェニルメタン（ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）又はその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば 5 ~ 20 質量%）の 3 官能以上のポリアミンとの混合物）のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）]、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート、m - 及び p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

40

【0044】

前記脂肪族ジイソシアネート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘ

50

キサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジ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、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどが挙げられる。

【0045】

前記脂環式ジイソシアネート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-及び2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0046】

前記芳香脂肪族ジイソシアネート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、m-及びp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、, , '-テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)などが挙げられる。

【0047】

また、前記ジイソシアネートの変性物としては、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、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物などが挙げられる。具体的には、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI等の変性MDI、イソシアネート含有プレポリマー等のウレタン変性TDIなどのジイソシアネートの変性物；これらジイソシアネートの変性物の2種以上の混合物（例えば、変性MDIとウレタン変性TDIとの併用）などが挙げられる。

20

【0048】

これらのジイソシアネートの中でも、NCO基中の炭素を除く炭素数が、6~15の芳香族ジイソシアネート、4~12の脂肪族ジイソシアネート、4~15の脂環式ジイソシアネートが好ましく、TDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIが特に好ましい。

30

【0049】

<<<ポリウレタンユニット>>>

前記ポリウレタンユニットとしては、ジオール、3価~8価又はそれ以上のポリオール等のポリオールと、ジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成されるポリウレタンユニットなどが挙げられる。これらの中でも、前記ジオールと前記ジイソシアネートとから合成されるポリウレタンユニットが好ましい。

前記ジオール及び前記3価~8価又はそれ以上のポリオールとしては、前記ポリエステルユニットにおいて挙げた前記ジオール及び前記3価~8価又はそれ以上のポリオールと同様のものが挙げられる。

40

【0050】

- ポリイソシアネート -

前記ポリイソシアネートとしては、前述の例えば、ジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0051】

- 活性水素基を有する化合物 -

前記活性水素基を有する化合物としては、前記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、前記活性水素基と反応可能な官能基がイソシアネート基である場合には、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などを前記活性水素基として有する化

50

合物、水が挙げられる。これらの中でも、反応速度の観点から、アミノ基を有する化合物（即ち、アミン類）が、粒子の製造工程を水系媒体中で行う場合は副材料種の低減が可能な水が特に好ましい。

上記の水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などは、イソシアネート基と反応し、ウレタン結合、ウレア結合などを形成することにより、伸長乃至架橋が行われていく、一方、水分子は、イソシアネート基と反応してアミノ基を生成し、生成したアミノ基は未反応のイソシアネート基を反応していくことで、伸長乃至架橋が進行していく。

【0052】

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、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、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、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、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、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。また、これらのアミン類のアミノ基をケトン類（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）でブロックした、ケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物などが挙げられる。

【0053】

本発明のトナーは結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を2種以上含有することが好ましい。前記2種としては、分子量分布が異なるもの、変性の有無や樹脂の種類が異なるものが挙げられるが、第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂と、第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂よりも重量平均分子量（Mw）が大きい第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を少なくとも含む構成であることがより好ましい。第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂に低温定着性を付与し、第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂に耐ホットオフセット性を付与させることで、相反する特性を機能分離できるため、より定着可能な温度範囲が広いトナーが得られる。また、前記第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂は、前述のイソシアネート基を有する変性された結晶性ポリエステル樹脂を伸長させてなる樹脂であることが良く、前記結着樹脂中により分子量の高い結晶性樹脂を形成させることができる点で好ましい。その際、前記第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂は、前記第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂を、イソシアネート基等の活性水素基と反応可能な官能基を有する結晶性樹脂に変性させ、これをプレポリマーとして活性水素基を有する化合物と反応させてなる変性結晶性ポリエステル樹脂であること好ましく、結着樹脂中に第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂が均一に微分散し、より低温定着性や耐ホットオフセット性に優れたトナーが得られる。

【0054】

前記第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂の重量平均分子量は、定着性の観点から2,000~100,000が好ましく、さらに好ましくは5,000~60,000、特に好ましくは8,000~30,000である。2,000より小さい場合は耐ホットオフセット性が悪化する傾向にあり、100,000より大きい場合は低温定着性が悪化する傾向にある。

前記第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂の重量平均分子量は、前記第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂の重量平均分子量よりも大きいことが好ましく、耐ホットオフセット性の観点から10,000~1,000,000が好ましく、さらに好ましくは30,000~1000,000、特に好ましくは50,000~500,000である。10,000より小さい場合は耐ホットオフセット性が悪化する傾向にあり、2,000,000より大きい場合は低温定着性が悪化する傾向にある。

【0055】

前記第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂と前記第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂のMwの差は、5,000以上が好ましく、10,000以上がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。5,000より小さい場合は、トナーの定着幅が狭くなる傾向にあるため、好ましくない。

前記第一の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂(A)と前記第二の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂(B)との含有比率は、(A):(B)=95:5~70:30の範囲であることが好ましい。この範囲よりも(A)の比率が多い場合には、トナーの耐ホットオフセット性が悪化する傾向にあり、この範囲よりも(B)の比率が多い場合には、トナーの低温定着性が悪化する傾向にあるため、好ましくない。

【0056】

分子量測定

本発明において、樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて以下の条件で測定される。装置(一例):東ソー(株)製HLC-8120カラム(一例):TSKGELGMH62本〔東ソー(株)製〕測定温度:40 試料溶液:0.25質量%のTHF溶液溶液注入量:100 μ L 検出装置:屈折率検出器基準物質:東ソー製標準ポリスチレン(TSKstandardPOLYSTYRENE)12点(分子量500 1050 2800 5970 9100 18100 37900 96400 190000 355000 1090000 2890000)

10

【0057】

<<非結晶性樹脂>>

前記非結晶性樹脂としては、非結晶性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、例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-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-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロルメタア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-ビニルメチルエーテル共重合体、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-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリチメルメタクリレート樹脂、ポリブチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン樹脂、変性ロジン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂など、及び活性水素基と反応可能な官能基を有するように変性されたこれらの樹脂類が挙げられる。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。

20

30

【0058】

<着色剤>

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)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、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、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、プ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、プリリアントカーミン6B、

40

50

ポグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、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 (R S、 B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、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。

【 0 0 5 9 】

前記着色剤の色としては、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、黒色用の着色剤、マゼンダ、シアン、イエロー等のカラー用の着色剤などが挙げられる。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。

【 0 0 6 0 】

前記黒色用の着色剤としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック (C . I . ピグメントブラック 7) 類、銅、鉄 (C . I . ピグメントブラック 1 1)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック (C . I . ピグメントブラック 1) 等の有機顔料などが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

マゼンダ用着色剤としては、例えば C . I . ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6、1 7、1 8、1 9、2 1、2 2、2 3、3 0、3 1、3 2、3 7、3 8、3 9、4 0、4 1、4 8、4 8 : 1、4 9、5 0、5 1、5 2、5 3、5 3 : 1、5 4、5 5、5 7、5 7 : 1、5 8、6 0、6 3、6 4、6 8、8 1、8 3、8 7、8 8、8 9、9 0、1 1 2、1 1 4、1 2 2、1 2 3、1 6 3、1 7 7、1 7 9、2 0 2、2 0 6、2 0 7、2 0 9、2 1 1 ; C . I . ピグメントバイオレット 1 9 ; C . I . バットレッド 1、2、1 0、1 3、1 5、2 3、2 9、3 5 などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

シアン用の着色剤としては、例えば、C . I . ピグメントブルー 2、3、1 5、1 5 : 1、1 5 : 2、1 5 : 3、1 5 : 4、1 5 : 6、1 6、1 7、6 0 ; C . I . バットブルー 6 ; C . I . アシッドブルー 4 5 又フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1 ~ 5 個置換した銅フタロシアニン顔料、グリーン 7、グリーン 3 6 などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

イエロー用着色剤としては、例えば、C . I . ピグメントイエロー 0 - 1 6、1、2、3、4、5、6、7、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6、1 7、2 3、5 5、6 5、7 3、7 4、8 3、9 7、1 1 0、1 5 1、1 5 4、1 8 0 ; C . I . バットイエロー 1、3、2 0、オレンジ 3 6 などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

前記着色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、1 質量% ~ 1 5 質量% が好ましく、3 質量% ~ 1 0 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、1 5 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 6 5 】

10

20

30

40

50

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樹脂、ポリブチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシポリアル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、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。

【0066】

10

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、ポリスチレン樹脂、ポリp-クロロスチレン樹脂、ポリビニルトルエン樹脂などが挙げられる。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-p-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が挙げられる。

20

また、これらのマスターバッチ用樹脂は、本発明における結晶性樹脂であっても何ら問題ない。

【0067】

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乃至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。前記フラッシング法は、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乃至混練し、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。前記混合乃至混練には、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。

30

【0068】

<その他の成分>

本発明のトナーは、本発明の効果を損なわない範囲で、結着樹脂、着色剤の他に、離型剤、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などのその他の成分を必要に応じて含有していてもよい。

【0069】

<<離型剤>>

40

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、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、長鎖炭化水素等のワックス類が挙げられる。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、長鎖炭化水素が好ましい。

【0070】

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、ジアルキルケトンなどが挙げられる。

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

50

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などが挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミドなどが挙げられる。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などが挙げられる。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などが挙げられる。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。

【0071】

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などが挙げられる。

10

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

【0072】

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、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。

前記離型剤の融点は、例えば、示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、DSC 210）を用いて200まで昇温し、その温度から降温速度10/分間で0まで冷却したサンプルを昇温速度10/分間で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点として求めることができる。

20

【0073】

前記離型剤の熔融粘度としては、該ワックスの融点より20高い温度での測定値として、5cps～1,000cpsが好ましく、10cps～100cpsがより好ましい。前記熔融粘度が、5cps未満であると、離型性が低下することがあり、1,000cps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。

【0074】

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質量%～40質量%が好ましく、3質量%～30質量%がより好ましい。前記含有量が、40質量%を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

30

【0075】

<<帯電制御剤>>

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、そのような帯電制御剤としては、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、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、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩などが挙げられる。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。

40

【0076】

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-51、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（いずれもオリエン化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（いずれも保土谷化学工業株式会社製）、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

50

ージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（いずれもヘキスト社製）；LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット株式会社製）；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などが挙げられる。

【0077】

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、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。

【0078】

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、前記結着樹脂100質量部に対し、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.2質量部～5質量部がより好ましい。前記含有量が、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、10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。

【0079】

<<外添剤>>

前記外添剤としては、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、例えば、シリカ微粒子、疎水化されたシリカ微粒子、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等）；金属酸化物（例えば、酸化チタン、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等）、疎水化された金属酸化物微粒子、フルオロポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、疎水化されたシリカ微粒子、疎水化された酸化チタン微粒子、疎水化されたアルミナ微粒子が好適に挙げられる。

【0080】

前記シリカ微粒子としては、例えば、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21、HDK H1303（いずれもヘキスト社製）；R972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（いずれも日本アエロジル株式会社製）などが挙げられる。また、前記酸化チタン微粒子としては、例えば、P-25（日本アエロジル株式会社製）、STT-30、STT-65C-S（いずれもチタン工業株式会社製）、TAF-140（富士チタン工業株式会社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A（いずれもテイカ株式会社製）などが挙げられる。前記疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、例えば、T-805（日本アエロジル株式会社製）；STT-30A、STT-65S-S（いずれもチタン工業株式会社製）；TAF-500T、TAF-1500T（いずれも富士チタン工業株式会社製）；MT-100S、MT-100T（いずれもテイカ株式会社製）、IT-S（石原産業株式会社製）などが挙げられる。

前記疎水化されたシリカ微粒子、疎水化された酸化チタン微粒子、疎水化されたアルミナ微粒子を得るためには、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子等の親水性の微粒子をメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤で処理して得ることができる。

【0081】

また、前記外添剤として、シリコーンオイルで、必要ならば熱を加えて無機微粒子を処理したシリコーンオイル処理無機微粒子も好適である。

前記シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコ

10

20

30

40

50

ーンオイル、アクリル又はメタクリル変性シリコンオイル、 - メチルスチレン変性シリコンオイルなどが使用できる。

【0082】

前記無機微粒子としては、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、酸化鉄、酸化銅、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。これらの中でも、シリカ、二酸化チタンが特に好ましい。

【0083】

前記外添剤の添加量としては、前記トナーに対し0.1質量%～5質量%が好ましく、0.3質量%～3質量%がより好ましい。

前記無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径は、100nm以下が好ましく、3nm～70nmがより好ましい。前記重量平均粒径が3nm未満であると、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。前記重量平均粒径が70nmを超えると、静電潜像担持体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

前記外添剤としては、前記無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、疎水化処理された一次粒子の個数平均粒径は、1nm～100nmが好ましく、中でも、5nm～70nmの無機微粒子を少なくとも2種含むことがより好ましい。更に、疎水化処理された一次粒子の個数平均粒径が20nm以下の無機微粒子を少なくとも2種類含み、かつ30nm以上の無機微粒子を少なくとも1種類含むことがより好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\text{m}^2/\text{g}$ ～ $500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0084】

前記酸化物微粒子を含む外添剤の表面処理剤としては、例えば、ジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどの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、シリコンワニスなどが挙げられる。

【0085】

前記外添剤として樹脂微粒子も添加することができる。該樹脂微粒子としては、例えば、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、アクリル酸エステルの共重合体；シリコン、ベンゾグアナミン、ナイロン等の重縮合系重合体粒子；熱硬化性樹脂による重合体粒子などが挙げられる。このような樹脂微粒子を併用することによってトナーの帯電性が強化でき、逆帯電のトナーを減少させ、地肌汚れを低減することができる。前記樹脂微粒子の添加量は、前記トナーに対し0.01質量%～5質量%が好ましく、0.1質量%～2質量%がより好ましい。

【0086】

<<流動性向上剤>>

前記流動性向上剤は、前記トナーの表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても前記トナーの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などが挙げられる。

【0087】

<<クリーニング性向上剤>>

前記クリーニング性向上剤は、静電潜像担持体や中間転写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、重量平均粒径が 0.01μ

10

20

30

40

50

m ~ 1 μm のものが好適である。

【0088】

<< 磁性材料 >>

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、フェライトなどが挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0089】

(トナーの製造例)

本発明のトナーの製造方法としては、水系媒体中においてトナー材料液を粒子化することによって得る方法(溶解懸濁法)、水系媒体中において少なくとも結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂と14員環以上のラクトン化合物を分散させたものを凝集・融着させることで得る方法(凝集法)が挙げられ、前者の方法が樹脂均一性の観点から好ましい。

10

溶解懸濁法でトナーを製造する場合は、上記の結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂、14員環以上のラクトン化合物、着色剤、離型剤等のトナー材料を有機溶媒中に分散あるいは溶解させトナー材料液を作る。着色剤、樹脂、離型剤等は、予め有機溶媒に分散あるいは溶解させておいたものを混合しても良い。

【0090】

(有機溶媒)

有機溶媒は、沸点が100未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、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、酢酸エチルが好ましい。有機溶媒の使用量は、前記トナー材料100質量部に対し、通常0~300質量部、好ましくは0~100質量部、さらに好ましくは25~70質量部である。

20

【0091】

次にトナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

30

(水系媒体)

水系媒体は、水単独でもよいし、アルコール(メタノール、イソプロピルアルコール、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)などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100質量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000質量部、好ましくは100~1000質量部である。50質量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000質量部を超えると経済的でない。

40

【0092】

(界面活性剤、樹脂微粒子)

また、水系媒体中に界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加えるのは、着色剤、結着樹脂、離型剤等の分散を良好にするためである。

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アニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘

50

導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0093】

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-[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-[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。

【0094】

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。

【0095】

また、カチオン性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1級、2級もしくは3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。

【0096】

(樹脂微粒子)

樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。例えばビニル系樹脂、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、ケイ素系樹脂、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等が挙げられる。樹脂としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。

このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。例えばビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体等の樹脂が挙げられる。樹脂微粒子の平均粒径は5~200nm、好ましくは20~300nmである。また、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の無機化合物分散剤も用いることができる。

【 0 0 9 7 】

(分散剤)

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、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、エチレンイミンなどの含窒素化合物、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。

10

20

【 0 0 9 8 】

(分散の方法)

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。この中でも、分散体の粒径を 2 ~ 2 0 μ m にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 r p m、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 r p m 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 ~ 1 5 0 (加圧下)、好ましくは 4 0 ~ 9 8 である。

30

【 0 0 9 9 】

<脱溶工程>

得られた樹脂分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を攪拌しながら徐々に昇温し、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。

40

あるいはまた、得られた樹脂分散体を攪拌しながら乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の有機溶媒を完全に除去することも可能である。もしくは、樹脂分散体を攪拌しながら減圧し、有機溶媒を蒸発除去しても良い。後の 2 つの手段は、最初の手段と併用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。

【 0 1 0 0 】

<熟成工程>

50

末端にイソシアネート基を有する変性ポリエステル樹脂を添加している場合は、イソシアネートの伸長・架橋反応を進めるために熟成工程を行っても良い。熟成時間は通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～40、好ましくは15～30である。

【0101】

<洗浄工程>

上記の方法で得られた樹脂粒子の分散液には、樹脂粒子のほか、界面活性剤などの分散剤などの副材料の除去はもちろんのこと、樹脂粒子表面に存在する高極性の物質を取り除くために洗浄を行う。これにより、トナーのメタノール濡れ性を抑えることができる。

高極性の物質としては、界面活性剤、樹脂微粒子、分散剤などがあり、一部は樹脂粒子の表面に付着あるいは吸着している、あるいは一部が樹脂粒子の内部に侵入しているものと考えられる。これらの除去には酸あるいはアルカリ環境下で加熱を行うことが効果的である。特に高極性の物質がイオン性のものである場合にはそのイオン解離がおきやすい条件を選択するのが良く、アニオン性界面活性剤やカルボキシル基やスルホン酸基などを有する樹脂微粒子の除去にはアルカリ環境が、リン酸カルシウムのような分散剤を有する場合は酸環境がよい。アルカリ環境としては、pHが9～13、好ましくは9.5～12、さらにこのましくは10～11である。9未満では洗浄効果が小さく、13を超えるとアルカリによる悪影響である加水分解などの懸念が出てくる。

【0102】

また、加熱温度の上限としては結晶性樹脂の融点未満に設定する。融点を超えると樹脂分子が自由な熱運動をするためアルカリの攻撃を受けやすくなり、分子量の低下やそれに伴う耐熱保存性の悪化が発生しやすくなる。加熱温度の下限としては30以上、好ましくは40以上、より好ましくは45以上である。30未満では洗浄の効果が小さい。

またこの処理にかかる時間は最低30分以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは5時間以上、さらに好ましくは10時間以上である。30分未満では洗浄の効果が小さい。これはおそらく特に高分子量の高極性の物質の除去にきいているものと思われる。

洗浄工程における上記処理は、あらかじめイオン交換水などである程度洗浄を進めたもので行っても良い。また、熟成工程前に行う方法をとってもよい。この場合もあらかじめイオン交換水などである程度洗浄を進めてから行っても良い。

上記の処理を行った後はイオン交換水などで洗浄を行い、さらに酸性環境下にすることが好ましい。これにより微量であれ残存している酸性官能基をプロトンで閉じることができると考えられる。

【0103】

樹脂粒子の洗浄方法としては、遠心分離法、減圧濾過法、フィルタープレス法などの方法があるが、本発明においては特に限定されるものではない。いずれの方法によっても樹脂粒子のケーキ体得られるが、一度の操作で十分に洗浄できない場合は、得られたケーキを再度水系溶媒に分散させてスラリーにして上記のいずれかの方法で樹脂粒子を取り出す工程を繰り返しても良いし、減圧濾過法やフィルタープレス法によって洗浄を行うのであれば、水系溶媒をケーキに貫通させて樹脂粒子が抱き込んだ副材料を洗い流す方法であっても良い。この洗浄に用いる水系溶媒は水あるいは水にメタノール、エタノールなどのアルコールを混合した混合溶媒を用いるが、コストや排水処理などによる環境負荷を考えると、水を用いるのが好ましい。

【0104】

<乾燥工程>

洗浄された着色樹脂粒子は水系媒体を多く抱き込んでいるため、乾燥を行い水系媒体を除去することで着色樹脂粒子のみを得ることができる。乾燥方法としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動槽乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などの乾燥機を使用することができる。乾燥された着色樹脂粒子は最終的に水分が1%未満になるまで乾燥を行うのが好ましい。また、乾燥後の着色

樹脂粒子は軟凝集をしており使用に際して不都合が生じる場合には、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、コーヒーマル、オースターブレンダー、フードプロセッサなどの装置を利用して解砕を行い、軟凝集をほぐしても良い。

【0105】

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

具体的手段としては、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、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などが挙げられる。

10

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）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0106】

凝集法でトナーを製造する場合は、少なくとも、少なくとも結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂と14員環以上のラクトン化合物、さらに必要に応じて着色剤、離型剤、結晶性ポリエステルユニットを有さない樹脂を水系媒体中に分散させたものを凝集・融着させる。14員環以上のラクトン化合物は、単独で水系媒体中に分散させても良く、結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂もしくは結晶性ポリエステルユニットを有さない樹脂、あるいはその両方と一緒に分散させてもよい。

20

【0107】

（現像剤）

本発明の現像剤は、前記トナーを含んでなり、更に必要に応じて適宜選択した、キャリアなどのその他の成分を含む。

前記現像剤としては、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ー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。

【0108】

前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、トナーの収支、即ち、現像剤へのトナー供給と現像によるトナー消費とが行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の層厚規制部材へのトナーの融着がなく、現像手段の長期の使用（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る。

30

また、前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像手段における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

なお、一成分現像剤の場合には、磁性金属粒子を含むトナーであっても磁性金属粒子を含まない非磁性一成分トナーであっても構わない。

【0109】

<キャリア>

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、50emu/g～90emu/gのマンガニウム（Mn-Sr）系材料、マンガニウム（Mn-Mg）系材料などが好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉（100emu/g以上）、マグネタイト（75emu/g～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静電潜像担持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（30emu/g～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

40

50

してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0110】

前記芯材の粒径としては、平均粒径（重量平均粒径（D50））で、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $40\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均粒径（重量平均粒径（D50））が、 $10\ \mu\text{m}$ 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、 $200\ \mu\text{m}$ を超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪くなることがある。

【0111】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、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、フッ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（フッ化三重（多重）共重合体）、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。これらの中でも、シリコーン樹脂が特に好ましい。

10

【0112】

前記シリコーン樹脂としては、特に制限はなく、一般的に知られているシリコーン樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコーン樹脂；アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等で変性したシリコーン樹脂などが挙げられる。

20

前記シリコーン樹脂としては、市販品を用いることができ、ストレートシリコーン樹脂としては、例えば、信越化学工業株式会社製のKR271、KR255、KR152；東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製のSR2400、SR2406、SR2410などが挙げられる。

前記変性シリコーン樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、信越化学工業株式会社製のKR206（アルキド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）；東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキド変性）などが挙げられる。

30

なお、シリコーン樹脂を単体で用いることも可能であるが、架橋反応する成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。

【0113】

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、酸化亜鉛などが挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0114】

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、ハケ塗り法などが挙げられる。

40

【0115】

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、ブチルアセテートなどが挙げられる。

【0116】

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

50

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。

【0117】

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、0.01質量%～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。

前記現像剤が二成分現像剤である場合には、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質量%～98質量%が好ましく、93質量%～97質量%がより好ましい。

10

【0118】

前記二成分系現像剤のトナーとキャリアの混合割合は、一般にキャリア100質量部に対しトナー1質量部～10.0質量部が好ましい。

【0119】

(画像形成装置)

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、帯電手段と、露光手段と、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、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

前記現像手段は、静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する手段であり、前記トナーが本発明のトナーであることを必要とする。

20

なお、帯電手段と、露光手段とを合わせて静電潜像形成手段と称することもある。また、前記現像手段は、内部に固定された磁界発生手段を有し、本発明のトナーを担持して回転可能な現像剤担持体を有している。

【0120】

<静電潜像担持体>

前記静電潜像担持体としては、その材質、形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記形状としては、例えば、ドラム状、シート状、エンドレスベルト状などが挙げられる。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、前記大きさとしては、前記画像形成装置の大きさや仕様等に応じて適宜選択することができる。前記材質としては、例えば、アモルファスシリコン、セレン、CdS、ZnO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(OPC)などが挙げられる。

30

【0121】

<帯電手段>

前記帯電手段は、前記静電潜像担持体表面を帯電させる手段である。

前記帯電手段としては、前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加して一様に帯電させることができるもの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るが、(1)静電潜像担持体と接触して帯電させる接触方式の帯電手段と、(2)静電潜像担持体と非接触で帯電させる非接触方式の帯電手段とに大別される。

40

前記(1)の接触方式の帯電手段としては、例えば、導電性又は半導電性の帯電ローラ、磁気ブラシ、ファークラシ、フィルム、ゴムブレードなどが挙げられる。これらの中でも、前記帯電ローラは、コロナ放電に比べてオゾンの発生量を大幅に低減することが可能であり、静電潜像担持体の繰り返し使用時における安定性に優れ、画質劣化防止に有効である。

前記(2)の非接触の帯電手段としては、例えば、コロナ放電を利用した非接触帯電器や針電極デバイス、固体放電素子；静電潜像担持体に対して微小な間隙をもって配設された導電性又は半導電性の帯電ローラなどが挙げられる。

【0122】

<露光手段>

50

前記露光手段は、帯電された前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する手段である。

前記露光手段としては、前記帯電手段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、レーザ光学系、液晶シヤッタ光学系、LED光学系などの各種露光器が挙げられる。また、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】

<現像手段>

前記現像手段は、例えば、前記トナー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、例えば、前記トナーを収容し、前記静電潜像に前記トナーを接触又は非接触的に付与可能な現像手段を少なくとも有するものが好適に挙げられる。

【0124】

前記現像手段は、静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する手段であり、前記トナーが本発明のトナーであることを必要とする。

前記現像手段は、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い。また、単色用現像手段であってもよいし、多色用現像手段であってもよく、例えば、前記トナーを摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、内部に固定された磁界発生手段を有し、かつ表面に前記トナーを含む現像剤を担持して回転可能な現像剤担持体を有する現像装置等が好適に挙げられる。

前記現像手段内では、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の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【0125】

ここで、図1は、トナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤を用いた二成分現像装置の一例を示す概略図である。この図1の二成分現像装置では、二成分現像剤がスクリー441によって攪拌及び搬送され、現像剤担持体としての現像スリーブ442に供給される。この現像スリーブ442に供給される二成分現像剤は層厚規制部材としてのドクターブレード443によって規制され、供給される現像剤量はドクターブレード443と現像スリーブ442との間隔であるドクターギャップによって制御される。このドクターギャップが小さすぎると、現像剤量が少なすぎて画像濃度不足になり、逆にドクターギャップが大きすぎると、現像剤量が過剰に供給されて静電潜像担持体としての感光体ドラム1上にキャリア付着が発生するという問題が生じる。そこで、現像スリーブ442内部には、その周表面に現像剤を穂立ちさせるように磁界を形成する磁界発生手段としての磁石が備えられており、この磁石から発せられる法線方向磁力線に沿うように、現像剤が現像スリーブ442上にチェーン状に穂立ちされて磁気ブラシが形成される。

【0126】

現像スリーブ442と感光体ドラム1は、一定の間隙（現像ギャップ）を挟んで近接するように配置されていて、双方の対向部分に現像領域が形成されている。現像スリーブ442は、アルミニウム、真鍮、ステンレス、導電性樹脂等の非磁性体を円筒形に形成しており、回転駆動機構（不図示）によって回転されるようになっている。磁気ブラシは、現像スリーブ442の回転によって現像領域に移送される。現像スリーブ442には現像用電源（不図示）から現像電圧が印加され、磁気ブラシ上のトナーが現像スリーブ442と感光体ドラム1間に形成された現像電界によってキャリアから分離し、感光体ドラム1上の静電潜像上に現像される。なお、現像電圧には交流を重畳させてもよい。

【0127】

前記現像ギャップは、現像剤粒径の5倍～30倍程度が好ましく、現像剤粒径が50 μmであれば0.25 mm～1.5 mmに設定することが好適である。これより現像ギャップ広くすると、望ましい画像濃度がでにくくなることがある。

また、前記ドクターギャップは、現像ギャップと同程度か、あるいはやや大きくすることが好ましい。感光体ドラム1のドラム径やドラム線速、現像スリーブ442のスリーブ径やスリーブ線速は、複写速度や装置の大きさ等の制約によって決まる。ドラム線速に対するスリーブ線速の比は、必要な画像濃度を得るために1.1以上にすることが好ましい。なお、現像後の位置にセンサを設置し、光学的反射率からトナー付着量を検出してプロセス条件を制御することもできる。

10

【0128】

<転写手段>

前記転写手段は、前記可視像を記録媒体に転写する手段である。

前記転写手段としては、静電潜像担持体上の可視像を記録媒体に直接転写する転写手段と、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二次転写手段とに大別され、いずれの転写手段でも特に制限されるものではなく、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る。

【0129】

<定着手段>

前記定着手段は、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる手段である。

20

前記定着手段としては、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、定着部材と該定着部材を加熱する熱源とを有する定着装置が好適に用いられる。前記定着部材としては、互いに当接してニップ部を形成可能であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、無端状ベルトとローラとの組合せ、ローラとローラとの組合せなどが挙げられるが、ウォームアップ時間を短縮することができ、省エネルギー化の実現の点で、無端状ベルトとローラとの組合せや誘導加熱などによる前記定着部材の表面からの加熱方法を用いるのが好ましい。

【0130】

前記定着手段としては、(1)定着手段がローラ及びベルトの少なくともいずれかを有し、トナーと接しない面から加熱し、記録媒体上に転写された転写像を加熱及び加圧して定着する態様(内部加熱方式)と、(2)定着手段がローラ及びベルトの少なくともいずれかを有し、トナーと接する面から加熱し、記録媒体上に転写された転写像を加熱及び加圧して定着する態様(外部加熱方式)とに大別される。なお、両者を組み合わせたものを用いることも可能である。

30

【0131】

前記(1)の内部加熱方式の定着手段としては、例えば、前記定着部材それ自体が内部に加熱手段を有するものなどが挙げられる。このような加熱手段としては、例えば、ヒーター、ハロゲンランプ等の熱源が挙げられる。

前記(2)の外部加熱方式の定着手段としては、例えば、前記定着部材の少なくとも1つにおける表面の少なくとも一部が加熱手段により加熱される態様が好ましい。このような加熱手段としては、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、電磁誘導加熱手段などが挙げられる。前記電磁誘導加熱手段としては、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、磁場を発生する手段と、電磁誘導により発熱する手段とを有するものなどが好ましい。前記電磁誘導加熱手段としては、例えば、前記定着部材(例えば、加熱ローラ)へ近接するように配置される誘導コイルと、この誘導コイルが設けられている遮蔽層と、この遮蔽層の誘導コイルが設けられている面の反対側に設けられている絶縁層とからなるものが好適に挙げられる。このとき、前記加熱ローラは、磁性体からなる態様、ヒートパイプである態様などが好ましい。前記誘導コイルは、前記加熱ローラの、前記加熱ローラと前記定着部材(例えば、加圧ローラ、無端状ベルト等)との接触部位の反対側において、少なくとも半円筒部分を包む状態にて配置されるのが

40

50

好ましい。

【0132】

(プロセスカートリッジ)

本発明にかかるプロセスカートリッジは、静電潜像担持体と、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、帯電手段、露光手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などのその他の手段を有する。

前記現像手段は、前記静電潜像担持体上に担持された静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する手段であり、前記トナーが本発明のトナーであることを必要とする。

【0133】

前記現像手段としては、前記トナーを収容するトナー収容器と、該トナー収容器内に収容されたトナーを担持しかつ搬送するトナー担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させる前記トナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。前記現像手段は、前記二成分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二成分現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有することが好ましい。具体的には、上記画像形成装置で説明した現像手段のいずれかを好適に用いることができる。

10

また、前記帯電手段、露光手段、転写手段、クリーニング手段、及び除電手段としては、上述した画像形成装置と同様なものを適宜選択して用いることができる。

【0134】

前記プロセスカートリッジは、各種電子写真方式の画像形成装置、ファクシミリ、プリンターに着脱可能に備えさせることができ、本発明の前記画像形成装置に着脱可能に備えさせるのが特に好ましい。

20

【0135】

ここで、前記プロセスカートリッジは、例えば、図2に示すように、静電潜像担持体101を内蔵し、帯電手段102、現像手段104、転写手段108、クリーニング手段107を含み、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。図2中、103は露光手段による露光、105は記録媒体をそれぞれ示す。

【0136】

次に、図2に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについて示すと、静電潜像担持体101は、矢印方向に回転しながら、帯電手段102による帯電、露光手段(不図示)による露光103により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。この静電潜像は、現像手段104でトナーにより現像され、現像されたトナー像は転写手段108により、記録媒体105に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の静電潜像担持体表面は、クリーニング手段107によりクリーニングされ、更に除電手段(不図示)により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

30

【0137】

図3に、本発明で用いられる画像形成装置の一例を示す。画像形成装置100Cは、タンドム型カラー画像形成装置であり、複写装置本体150と、給紙テーブル200と、スキヤナ300と、原稿自動搬送装置(ADF)400とを備える。

複写装置本体150の中央部に設けられている中間転写ベルト50は、3個のローラ14、15及び16に張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。ローラ15の近傍には、トナー像が記録紙に転写された中間転写ベルト50上に残留したトナーを除去するためのクリーニングブレードを有するクリーニング装置17が配置されている。ローラ14及び15により張架された中間転写ベルト50に対向すると共に、搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの画像形成ユニット120Y、120C、120M及び120Kが並置されている。また、画像形成ユニット120の近傍には、露光装置21が配置されている。さらに、中間転写ベルト50の画像形成ユニット120が配置されている側とは反対側には、二次転写ベルト24が配置されている。なお、二次転写ベルト24は、一对のローラ23に張架されている無端ベルトであり、二次転写ベルト24上を搬送される記録紙と中間転写ベルト50は、ローラ16と

40

50

23の間で接触することができる。また、二次転写ベルト24の近傍には、一对のローラに張架されている無端ベルトである定着ベルト26と、定着ベルト26に押圧されて配置された加圧ローラ27とを備える定着装置25が配置されている。なお、二次転写ベルト24及び定着装置25の近傍に、記録紙の両面に画像を形成する場合に、記録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。

【0138】

次に、画像形成装置100Cを用いて、フルカラー画像を形成する方法について説明する。まず、原稿自動搬送装置(ADF)400の原稿台130上に、カラー原稿をセットするか、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、カラー原稿をセットし、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場合は、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場合は、直ちに、スキャナ300が駆動し、光源を備える第1走行体33及びミラーを備える第2走行体34が走行する。このとき、第1走行体33から照射された光の原稿面からの反射光を第2走行体34で反射した後、結像レンズ35を介して、読み取りセンサ36で受光することにより、原稿が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報が得られる。

【0139】

各色の画像情報は、各色の画像形成ユニット120に伝達され、各色のトナー像が形成される。各色の画像形成ユニット120は、図4に示すように、それぞれ、感光体ドラム10と、感光体ドラム10を一様に帯電させる帯電ローラ160と、各色の画像情報に基づいて、感光体ドラム10に露光光Lを露光し、各色の静電潜像を形成する露光装置と、静電潜像を各色の現像剤で現像して各色のトナー像を形成する現像装置61と、トナー像を中間転写ベルト50上に転写させるための転写ローラ62と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置63と、除電ランプ64とを備える。

各色の画像形成ユニット120で形成された各色のトナー像は、ローラ14、15及び16に張架されて移動する中間転写体50上に順次転写(一次転写)され、重ね合わされて複合トナー像が形成される。

【0140】

一方、給紙テーブル200においては、給紙ローラ142の一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の一つから記録紙を繰り出し、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、給紙ローラを回転して手差しトレイ54上の記録紙を繰り出し、分離ローラ52で1枚ずつ分離して手差し給紙路53に導き、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、記録紙の紙粉を除去するためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。次に、中間転写ベルト50上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転させることにより、中間転写ベルト50と二次転写ベルト24との間に記録紙を送出させ、複合トナー像を記録紙上に転写(二次転写)する。なお、複合トナー像を転写した中間転写ベルト50上に残留したトナーは、クリーニング装置17により除去される。

【0141】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写ベルト24により搬送された後、定着装置25により複合トナー像が定着される。次に、記録紙は、切換爪55により搬送経路が切り換えられ、排出口ローラ56により排紙トレイ57上に排出される。あるいは、記録紙は、切換爪55により搬送経路が切り換えられ、シート反転装置28により反転され、裏面にも同様にして画像が形成された後、排出口ローラ56により排紙トレイ57上に排出される。

【実施例】

【0142】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。尚、「部」は「質量部」を示す。

【0143】

<ラクトン化合物1の合成>

攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物9.6部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.015部を溶解させた。

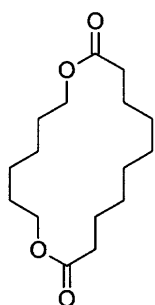
一つ目の滴下ルートにはセバシン酸2.4部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ルートにはヘキサメチレングリコール1.2部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ロートを
10
同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。

次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。

乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物1に相当する化合物を主成分とすることが確認された。

これを[ラクトン化合物1]とした。

【化5】



ラクトン化合物1

20

【0144】

<ラクトン化合物2の合成>

攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物11.0部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.017部を溶解させた。

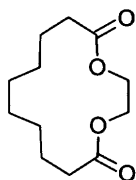
一つ目の滴下ルートにはセバシン酸2.8部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ルートにはエチレングリコール0.9部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ロートを同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。

次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。

乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物2に相
40
当する化合物を主成分とすることが確認された。

これを[ラクトン化合物2]とした。

【化6】



ラクトン化合物2

【0145】

10

<ラクトン化合物3の合成>

攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物11.0部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.017部を溶解させた。

一つ目の滴下ロートにはアジピン酸2部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ロートにはヘキサメチレングリコール1.5部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ロートを同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。

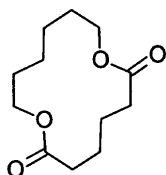
次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。

20

乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物3に相当する化合物を主成分とすることが確認された。

これを[ラクトン化合物3]とした。

【化7】



ラクトン化合物3

30

【0146】

<ラクトン化合物4の合成>

攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物10.4部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.016部を溶解させた。

一つ目の滴下ロートにはセバシン酸2.6部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ロートにはブチレングリコール1.2部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ロートを同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。

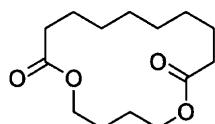
40

次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。

乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物4に相当する化合物を主成分とすることが確認された。

これを[ラクトン化合物4]とした。

【化 8】



ラクトン化合物 4

【 0 1 4 7 】

<ラクトン化合物 5 の合成>

攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物11.0部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.017部を溶解させた。

10

一つ目の滴下ルートにはセバシン酸2.8部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ルートには2-プロピレングリコール1.1部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ルートと同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。

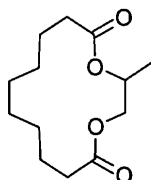
次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。

乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物5に相当する化合物を主成分とすることが確認された。

20

これを[ラクトン化合物5]とした。

【化 9】



ラクトン化合物 5

【 0 1 4 8 】

<ラクトン化合物 7 の合成>

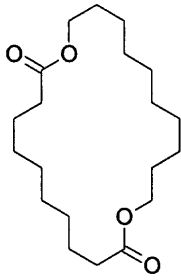
攪拌装置、還流管、滴下ロートを2つ備えた反応容器中に、窒素雰囲気下150部のテトラヒドロフランに2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物7.2部、N,N-ジメチルアミノピリジン0.011部を溶解させた。一つ目の滴下ルートにはセバシン酸2部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を、二つ目の滴下ルートには1,10-デカンジオール1.7部をテトラヒドロフラン500mlに溶解した溶液を入れ、攪拌装置により攪拌しながら二つの滴下ルートと同じ速さで8時間かけて滴下を行った後、1時間攪拌を続けた。次いで、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を500ml添加し、混合した後有機層を取り出し、さらにイオン交換水で有機層を洗浄した後、有機層を乾燥した。乾燥物のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析により、下記化合物7に相当する化合物を主成分とすることが確認された。

30

40

これを[ラクトン化合物7]とした。

【化10】



ラクトン化合物7

10

【0149】

<結晶性樹脂1>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸283質量部、1,6-ヘキサジオール215質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミン)1質量部を入れ、窒素気流下にて180℃で、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで220℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び1,6-ヘキサジオールを留去しながら4時間反応させ、さらに5mmHg~20mmHgの減圧下にて、Mnが5,200に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂250質量部に、酢酸エチル200質量部を入れ60℃で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

20

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)7.5質量部、及び酢酸エチル75質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて80℃で5時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点67℃の[結晶性樹脂1](結晶性ポリエステル樹脂)を得た。

【0150】

<結晶性樹脂2>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸310質量部、1,6-ヘキサジオール115質量部、エチレングリコール65質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミン)1質量部を入れ、窒素気流下にて160℃で、生成する水を留去しながら5時間反応させるのち、さらに180℃で3時間反応させた。次いで220℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び1,6-ヘキサジオールとエチレングリコールを留去しながら4時間反応させ、さらに5mmHg~20mmHgの減圧下にて、Mnが5,900に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂250質量部に、酢酸エチル200質量部を入れ60℃で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

30

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)6.0質量部、及び酢酸エチル75質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて80℃で5時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点71℃の[結晶性樹脂2](結晶性ポリエステル樹脂)を得た。

40

【0151】

<結晶性樹脂3>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、アジピン酸260質量部、1,6-ヘキサジオール255質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミン)1質量部を入れ、窒素気流下にて180℃で、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで220℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び1,6-ヘキサジオールを留去しながら4時間反応させ、さらに5mmHg~20mmHgの減圧下にて、Mnが5,000に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂250質量部に、酢酸エチル200質量部を入れ60℃で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

50

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン - 4、4' - ジイソシアネート (MDI) 8.3 質量部、及び酢酸エチル 7.5 質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて 80 で 5 時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点 59 の [結晶性樹脂 3] (結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

【0152】

<結晶性樹脂 4>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸 2.98 質量部、1,4 - ブタンジオール 1.95 質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミン) 1 質量部を入れ、窒素気流下にて 180 で、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び 1,4 - ブタンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mn が 5,700 に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂 2.50 質量部に、酢酸エチル 2.00 質量部を入れ 60 で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

10

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 6.7 質量部、及び酢酸エチル 7.5 質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて 80 で 5 時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点 58 の [結晶性樹脂 4] (結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

【0153】

<結晶性樹脂 5>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、アジピン酸 2.10 質量部、1,10 - デカンジオール 2.35 質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミン) 1 質量部を入れ、窒素気流下にて 180 で、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mn が 5,100 に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂 2.50 質量部に、酢酸エチル 2.00 質量部を入れ 60 で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

20

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン - 4、4' - ジイソシアネート (MDI) 8.5 質量部、及び酢酸エチル 7.5 質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて 80 で 5 時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点 67 の [結晶性樹脂 5] (結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

30

【0154】

<結晶性樹脂 6>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸 2.83 質量部、1,6 - ヘキサジオール 2.15 質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミン) 1 質量部を入れ、窒素気流下にて 180 で、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び 1,6 - ヘキサジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mn が 17,000 に達するまで反応を行って、融点 69 の [結晶性樹脂 6] (結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

40

【0155】

<結晶性樹脂 7>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸 2.83 質量部、1,6 - ヘキサジオール 2.15 質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミン) 1 質量部を入れ、窒素気流下にて 180 で、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び 1,6 - ヘキサジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mn が 5,200 に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂 2.50 質量部に、酢酸エチル 2.00 質量部を入れ 60 で均一になる

50

ように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン - 4、4' - ジイソシアネート (MDI) 35 質量部、ビスフェノール A の EO2 モル付加物 30 質量部及び酢酸エチル 75 質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて 80 で 5 時間反応させ、酢酸エチルを留去し融点 65 の [結晶性樹脂 7] (結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

【0156】

< 結晶性樹脂のプレポリマー >

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、セバシン酸 283 質量部、1,6 - ヘキサンジオール 215 質量部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミン) 1 質量部を入れ、窒素気流下にて 180 で、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水及び 1,6 - ヘキサンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mn が 5,000 に達するまで反応を行いベース樹脂を得た。ベース樹脂の高化式フローテスターにより測定される軟化温度は 72.2、示差走査熱量計 (DSC) により測定される融解熱の最大ピーク温度は 66.9 であり、その比: (軟化温度 / 融解熱の最大ピーク温度) は 1.08 であった。ベース樹脂 250 質量部に、酢酸エチル 200 質量部を入れ 60 で均一になるように希釈しベース樹脂溶液を作成した。

一方、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ジフェニルメタン - 4、4' - ジイソシアネート (MDI) 37 質量部、及び酢酸エチル 87 質量部を入れ、更にベース樹脂溶液を加え、窒素気流下にて 80 で 5 時間反応させ、末端にイソシアネート基を有する [結晶性樹脂プレポリマー] (変性ポリエステル樹脂) の 50 質量% 酢酸エチル溶液を得た。

得られたプレポリマー溶液に 10 部に対して n - ジブチルアミンを 0.5 部添加して均一になるように混合することでプレポリマー末端のイソシアネートを漬した後、溶媒及び残存している n - ジブチルアミンを除去したものの THF 可溶分の重量平均分子量は 45,700 であった。

【0157】

< 非結晶性樹脂 1 の製造 >

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応槽中に、ビスフェノール A のプロピレンオキシド 2 mol 付加物 215 質量部、ビスフェノール A のエチレンオキシド 2 mol 付加物 132 質量部、テレフタル酸 126 質量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 1.8 質量部を入れ、窒素気流下にて 230 で、生成する水を留去しながら 6 時間反応させた。次いで 5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて 1 時間反応させ、180 まで冷却させた後、無水トリメリット酸 8 質量部を入れ、5 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下にて、Mw がおよそ 10,000 に達するまで反応を行って、[非結晶性樹脂 1] (非結晶性ポリエステル樹脂) を得た。

【0158】

< 非結晶性樹脂のプレポリマー >

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧 230 で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧で 5 時間反応し [中間体ポリエステル 1] を得た。[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、Tg 55、酸価 0.5、水酸基価 49、高化式フローテスターにより測定される軟化温度は 92、示差走査熱量計 (DSC) により測定される融解熱の最大ピーク温度は 58 であり、その比: (軟化温度 / 融解熱の最大ピーク温度) は 1.58 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル

1] 411部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート質量%は、1.53%であった。

得られたプレポリマー溶液に10部に対してn-ジブチルアミンを0.5部添加して均一になるように混合することでプレポリマー末端のイソシアネートを潰した後、溶媒及び残存しているn-ジブチルアミンを除去したもののTHF可溶分の重量平均分子量は51,300であった。

【0159】

得られた樹脂の高化式フローテスターにより測定される軟化温度と、示差走査熱量計(DSC)により測定される融解熱の最大ピーク温度、及びその比は以下の通りである。

【表1】

	軟化温度 (°C)	ピーク温度 (°C)	比	重量平均 分子量
結晶性樹脂1	76	67	1.13	34,100
結晶性樹脂2	83	70	1.19	35,500
結晶性樹脂3	66	58	1.14	31,100
結晶性樹脂4	64	58	1.11	36,700
結晶性樹脂5	77	67	1.15	31,900
結晶性樹脂6	73	69	1.07	35,800
結晶性樹脂7	83	65	1.28	32,400
非晶性樹脂1	95	52	1.83	9,800

軟化温度 : 高化式フローテスターにより測定される軟化温度

ピーク温度 : 示差走査熱量計(DSC)により測定される融解熱の最大ピーク温度

比 : (軟化温度 / 融解熱の最大ピーク温度)

【0160】

着色剤分散液1の製造

ビーカー内に銅フタロシアニン20部と着色剤分散剤(ソルスパーズ28000;アピシア株式会社製)4部、および酢酸エチル76部を入れ、攪拌して均一分散させた後、ビーズミルによって銅フタロシアニンを微分散して、[着色剤分散液1]を得た。[着色剤分散液1]を堀場製作所製粒子径測定装置LA-920で測定した体積平均粒径は0.3μmであった。

【0161】

ワックス分散液の製造

冷却管、温度計及び攪拌機を装備した反応容器に、パラフィンワックス(HNP-9(融点75)、日本精蠟社製)15質量部、及び酢酸エチル85質量部を入れ、78に加熱して充分溶解し、攪拌しながら1時間で30まで冷却を行った後、さらにウルトラビスコミル(アイメックス製)にて、送液速度1.0Kg/hr、ディスク周速度:10m/秒間、0.5mmジルコニアビーズ充填量80体積%、パス数6回の条件で湿式粉碎した。最後に固形分濃度が15%になるように酢酸エチルを追加して調整し、[ワックス分散液]を得た。

【0162】

(樹脂溶液の製造)

温度計および攪拌機の付いた反応容器中に、[結晶性樹脂1]100部、酢酸エチル100部を入れ、50まで加温し攪拌して均一相を作製して[樹脂溶液1]を得た。

【0163】

[実施例1]

ビーカー内に[樹脂溶液1]45部、[結晶性樹脂プレポリマー]15部、[ワックス分散液]14部、[着色剤分散液1]10部および[ラクトン化合物1]0.15部を入れ、50にてTK式ホモミキサーで8,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させ

10

20

30

40

50

て〔トナー材料液 1〕を得た。

ビーカー内にイオン交換水 99 部、分散安定用の有機樹脂微粒子（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 25 wt % 水性分散液 6 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 部、およびドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5 % 水溶液（三洋化成工業製、「エレミノール MON - 7」）10 部を入れ均一に溶解した。

ついで 50 で、TK 式ホモミキサーを 10,000 rpm に攪拌しながら、〔トナー材料液 1〕75 部を投入し 2 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、55 で濃度が 0.5 % 以下となるまで酢酸エチルを留去し、〔樹脂粒子の水性樹脂分散体 1〕を得た。

次いで前洗浄工程として、〔樹脂粒子の水性樹脂分散体 1〕を室温まで冷ました後、濾別し、得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて、12,000 rpm で 10 分間混合した後、濾過する操作を 2 回行った。

【0164】

次に、得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて、12,000 rpm で 10 分間混合した後、濾過する操作を 3 回行い、得られた濾過ケーキに 1 質量 % 塩酸 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて、12,000 rpm で 10 分間混合した後、濾過した。最後に得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーを用いて、12,000 rpm で 10 分間混合した後、濾過する操作を 2 回行い、濾過ケーキを得た。

得られたケーキを解砕した後 40 にて 22 時間乾燥を行い、体積平均粒径が 5.6 μm の〔樹脂粒子 1〕を得た。

【0165】

得られた〔樹脂粒子 1〕を 100 質量部と、外添剤としての疎水性シリカ（H2000、クラリアントジャパン社製）1.0 質量部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて、周速 30 m / 秒で 30 秒間混合し、1 分間休止する処理を 5 サイクル行った後、目開きが 35 μm のメッシュで篩い、トナー 1 を作製した。

【0166】

〔実施例 2 ~ 5〕

結晶性樹脂 1 をそれぞれ結晶性樹脂 2 ~ 5 に変更し、ラクトン化合物 1 をそれぞれラクトン化合物 2 ~ 5 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 2 ~ 5 を得た。

【0167】

〔実施例 6〕

結晶性樹脂 1 を結晶性樹脂 6 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 6 を得た。

【0168】

〔実施例 7〕

ラクトン化合物 1 を 0.15 部から 0.30 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 7 を得た。

〔実施例 8〕

ラクトン化合物 1 を 0.15 部から 0.06 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 8 を得た。

【0169】

〔実施例 9〕

ラクトン化合物 1 をラクトン化合物 3 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 9 を得た。

〔実施例 10〕

結晶性樹脂 1 を結晶性樹脂 7 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてトナー 10 を得た。

【0170】

[実施例 1 1]

温度計および攪拌機の付いた反応容器中に、[非結晶性樹脂 1] 100部、酢酸エチル 100部を入れ、50℃まで加温し攪拌して均一相を作製して[樹脂溶液 1 1]を得た。ビーカー内に[樹脂溶液 1 1] 40部、[樹脂溶液 1] 5部、[非結晶性樹脂プレポリマー 1] 15部、[ワックス分散液 1] 14部、[着色剤分散液 1] 10部および[環状化合物 1] 0.15部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで8,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて[トナー材料液 1 1]を得た。以降実施例 1と同様にしてトナー 1 1を得た。

【 0 1 7 1 】

[実施例 1 2]

ラクトン化合物 1をラクトン化合物 6(15-ペンタデカノラクトン、東京化成製)に変更したこと以外は実施例 1と同様にしてトナー 9を得た。

[実施例 1 3]

ラクトン化合物 1をラクトン化合物 7に変更したこと以外は実施例 1と同様にしてトナー 1 3を得た。

【 0 1 7 2 】

[実施例 1 4]

攪拌装置、ディーンスターク管、滴下ロートを備えた反応容器中に、メチルエチルケトン 100部とイソホロンジアミン 100部を入れ、窒素雰囲気下攪拌し、発生する水分を反応系外に除去しながら5時間還流させた後冷却し、イソホロンジアミンのアミノ基がメチルエチルケトンでキャップされたケチミン化合物溶液を得た。

ビーカー内に[樹脂溶液 1] 45部、[結晶性樹脂プレポリマー 1] 15部、[ワックス分散液 1] 14部、[着色剤分散液 1] 10部、ケチミン化合物溶液 0.3部、および[ラクトン化合物 1] 0.15部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで8,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて[トナー材料液 1 4]を得た。

ビーカー内にイオン交換水 99部、分散安定用の有機樹脂微粒子(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25wt%水性分散液 6部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1部、およびドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(三洋化成工業製、「エレミノールMON-7」) 9.5部を入れ均一に溶解した。

ついで50℃で、TK式ホモミキサーを10,000rpmに攪拌しながら、[トナー材料液 1 4] 75部を投入し2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、55℃で濃度が0.5%以下となるまで酢酸エチルを留去し、[樹脂粒子の水性樹脂分散体 1 4]を得た。

次いで前洗浄工程として、[樹脂粒子の水性樹脂分散体 1 4]を室温まで冷ました後、濾別し、得られた濾過ケーキにイオン交換水 300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行った。

【 0 1 7 3 】

次に、得られた濾過ケーキにイオン交換水 300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を3回行い、得られた濾過ケーキに1質量%塩酸 300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過した。最後に得られた濾過ケーキにイオン交換水 300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行い、濾過ケーキを得た。

得られたケーキを解砕した後40℃にて22時間乾燥を行い、体積平均粒径が5.6μmの[樹脂粒子 1 4]を得た。

得られた[樹脂粒子 1 4]を100質量部と、外添剤としての疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製) 1.0質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)を用いて、周速30m/秒で30秒間混合し、1分間休止する処理を5サイクル行った後、目開きが35μmのメッシュで篩い、トナー 1 4を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

[実施例 1 5]

(結晶性樹脂ラテックス 1 の作製)

[結晶性樹脂 1] 3 9 g と [ラクトン化合物 1] 1 g を 8 0 にて混練、冷却したものをイオン交換水 3 6 0 g に加え、9 0 に加熱後、4 % の水酸化ナトリウム水溶液で pH = 7 . 5 に調整し、1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 0 . 8 g を加えながら、I K A 製ウルトララックス T 5 0 を用いて、8 0 0 0 r p m で攪拌し、中心径 3 2 0 n m の [結晶性樹脂ラテックス 1] を作製した。このラテックスの固形分濃度は 1 1 % であった。

【 0 1 7 5 】

(結晶性樹脂ラテックス 2 の作製)

イオン交換水 3 6 0 g に 1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を 1 . 1 g 添加し、さらに 4 % の水酸化ナトリウム水溶液で pH = 9 . 0 に調整して水相を作成、これを 5 5 に加熱した。ついで、前記 [結晶性樹脂プレポリマー] 8 0 g を 5 5 に加熱して流動する状態にしたものを水相に投入し、I K A 製ウルトララックス T 5 0 を用いて、8 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した後、酢酸エチル濃度が 0 . 5 % になるまで除去し、中心径 3 5 0 n m の [結晶性樹脂ラテックス 2] を作製した。

このラテックスの固形分濃度は 1 0 % であった。

【 0 1 7 6 】

(シアン顔料分散液 B - 1 の調製)

下記組成を混合溶解し、ホモジナイザー (I K A ウルトララックス) と超音波照射により分散し、中心粒径 1 5 0 n m の [シアン顔料分散液 B - 1] を得た。

- ・シアン顔料 C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 5 0 g
- (銅フタロシアニン 大日本インキ製)
- ・アニオン性界面活性剤ネオゲン S C 5 g
- ・イオン交換水 2 0 0 g

【 0 1 7 7 】

(離型剤分散液 C - 1 の調製)

下記組成を混合し、9 7 に加熱した後、I K A 製ウルトララックス T 5 0 にて分散した。その後、ゴーリンホモジナイザー (盟和商事製) で分散処理し、1 0 5 、 5 5 0 k g / c m ² の条件で 2 0 回処理することで、中心径 1 9 0 n m の [離型剤分散液 C - 1] を得た。

- ・パラフィンワックス (日本油脂社製 H N P - 9) 1 0 0 g
- ・アニオン性界面活性剤ネオゲン S C 5 g
- ・イオン交換水 3 0 0 g

【 0 1 7 8 】

結晶性樹脂ラテックス 1	・ ・ ・ ・ ・	2 6 0 質量部
結晶性樹脂ラテックス 2	・ ・ ・ ・ ・	1 2 0 質量部
シアン顔料分散液 B - 1	・ ・ ・ ・ ・	1 0 質量部
離型剤分散液 C - 1	・ ・ ・ ・ ・	8 質量部
ポリ塩化アルミニウム	・ ・ ・ ・ ・	0 . 1 5 質量部
イオン交換水	・ ・ ・ ・ ・	4 0 0 質量部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (I K A 社製、ウルトララックス T 5 0) で十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 4 8 まで加熱し、粒子の凝集を行った。粒径が 5 . 7 μ m になったことを確認したところで、0 . 5 m o l / l の水酸化ナトリウム水溶液で系内の pH を 6 . 0 に調整し、攪拌を継続しながら 7 0 まで加熱した。7 0 までの昇温の間、系内の pH は、5 . 6 程度まで低下したがそのまま保持した。円形度が 0 . 9 7 0 になったところで、冷却した。

次いで前洗浄工程として、[樹脂粒子の水性樹脂分散体 1 5] を室温まで冷ました後、濾別し、得られた濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 質量部を添加し、T K 式ホモミキサー

10

20

30

40

50

を用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回行った。

【0179】

次に、得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を3回を行い、得られた濾過ケーキに1質量%塩酸300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過した。最後に得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回を行い、濾過ケーキを得た。

得られたケーキを解砕した後40℃にて22時間乾燥を行い、体積平均粒径が5.6μmの[樹脂粒子15]を得た。

得られた[樹脂粒子15]を100質量部と、外添剤としての疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)1.0質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)を用いて、周速30m/秒で30秒間混合し、1分間休止する処理を5サイクル行った後、目開きが35μmのメッシュで篩い、トナー15を作製した。

【0180】

[比較例1]

ラクトン化合物1を入れなかったこと以外は実施例1と同様にしてトナー101を得た。

[比較例2~3]

ラクトン化合物1をそれぞれ環状化合物101(ε-カプロラクトン、和光純薬製)、102(L-ラクチド、和光純薬製)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてトナー102、103を得た。

【0181】

[比較例4]

ラクトン化合物1を化合物103(ステアリン酸アמיד)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてトナー104を得た。

[比較例5]

結晶性樹脂1を非結晶性樹脂1に、結晶性樹脂プレポリマーを非結晶性のプレポリマー1に変更したこと以外は実施例1と同様にしてトナー105を得た。

[比較例6]

ラクトン化合物1を入れなかったこと以外は実施例10と同様にしてトナー106を得た。

【0182】

評価方法

[定着性]

定着ローラとして、テフロン(登録商標)ローラを使用した電子写真方式の複写機(MF-200、株式会社リコー製)の定着部を改造した装置を用いて、定着ベルトの温度を外部制御により90℃より5℃刻みで上げていき、普通紙及び厚紙の転写紙タイプ6200(株式会社リコー製)に、トナーの付着量が $0.85 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を形成した。

定着画像について、目視でベタ画像が欠損無く定着されており、かつ上島製作所製描画試験器AD-401を使用し、定着画像の着色部分にサファイヤ針(半径125μm)、針回転直径8mm、荷重1gの条件で当接した状態で走行させ、サファイヤ針先端部の走行面を目視により観察し、引っかき傷がまったく見られない最低温度を最低定着温度()とした。

【0183】

[画像強度]

定着性の試験において定着ベルトの温度を160℃に設定して定着した試験紙について、JIS K5600-5-4に従い硬度Bの鉛筆を用いて鉛筆引っかき試験を行った後の引っかき跡の状態から評価を行った。

10

20

30

40

50

- : 引っかき跡が全く見られず、消しゴムでこすっても画像は欠落しない
- : 引っかき跡が全く見られないが、
消しゴムでこするとわずかに画像の欠落が発生する
- : 引っかき跡がほぼ見られないが、
消しゴムでこすると明らかに画像の欠落が発生する
- × : 引っかき跡が見られ、
消しゴムでこすらなくても明らかに分かるような画像の欠落がある

【 0 1 8 4 】

[劣化後凝集度]

得られたトナー 7 g と、リコー社製複合機 i m a g i o M P C 4 5 0 0 に使用されているキャリア 9 3 g をペイントシェーカーにて 2 分間混合した後、走査電子顕微鏡 (S E M) にて倍率 1 0 0 0 倍で観察し、トナーの凝集体の有無を確認した。

- : トナーの凝集体がまったく見られない。
- : トナーの凝集体が 1 ~ 2 個見られる。
- : トナーの凝集体が 3 ~ 5 個見られる。
- : トナーの凝集体が 6 ~ 1 0 個見られる。
- × : トナーの凝集体が 1 1 個以上見られる。

凝集体は無いほうが好ましいが、本試験において凝集体の数が 5 個以内であれば問題なく使用できる範囲である。

【 0 1 8 5 】

[トナー表面性]

得られた樹脂粒子の表面を走査電子顕微鏡 (S E M) にて倍率 2 0 , 0 0 0 倍にて観察した。比較例 1 のトナー 1 0 1 (添加剤なし) と比較して、トナー表面に樹脂とは異なる物質の露出が見られる場合は「露出物あり」とした。露出物はトナー凝集を引き起こしたり、また定着障害をしったりする可能性があるため好ましくない。

結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 6 】

【 表 2 】

	メイン樹脂 原材料組成			X(%)	添加剤			評価結果			
	樹脂1	樹脂2	樹脂3		員環 種類	使用量 Y(%)	最低定着温度	劣化後凝集度	画像強度	SEM露出物	
実施例1	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	1	18	0.46	95	◎	◎	なし
実施例2	結晶性樹脂2		結晶性樹脂プレポリマー	92	2	14	0.46	95	◎	◎	なし
実施例3	結晶性樹脂3		結晶性樹脂プレポリマー	92	3	14	0.46	95	◎	◎	なし
実施例4	結晶性樹脂4		結晶性樹脂プレポリマー	92	4	16	0.46	95	◎	◎	なし
実施例5	結晶性樹脂5		結晶性樹脂プレポリマー	92	5	14	0.46	95	◎	○	なし
実施例6	結晶性樹脂6		結晶性樹脂プレポリマー	92	1	18	0.46	100	◎	◎	なし
実施例7	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	91	1	18	0.92	100	◎-	◎	なし
実施例8	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	1	18	0.18	90	○	○	なし
実施例9	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	3	18	0.46	95	○	○	なし
実施例10	結晶性樹脂7		結晶性樹脂プレポリマー	92	1	18	0.46	100	◎	◎	なし
実施例11	結晶性樹脂1	非結晶性樹脂1	非結晶性樹脂プレポリマー	8	1	18	0.46	110	◎	◎	なし
実施例12	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	6	16	0.46	95	○	○	なし
実施例13	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	7	22	0.46	95	○	△	なし
実施例14	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	1	18	0.46	95	◎	◎	なし
実施例15	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	90	1	18	1.76	105	○	○	なし
比較例1	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	-	-	-	95	△	×	-
比較例2	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	101	7	0.46	95	×	×	なし
比較例3	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	102	6	0.46	95	×	×	なし
比較例4	結晶性樹脂1		結晶性樹脂プレポリマー	92	103	-	0.46	120	△	×	あり
比較例5	非結晶性樹脂1		非結晶性樹脂プレポリマー	0	1	18	0.46	130	○	◎	あり
比較例6	結晶性樹脂7		結晶性樹脂プレポリマー	91	-	-	-	110	△	◎	なし

X(%):トナーにおける結晶性ポリエステルユニットを有する樹脂の含有量
 使用量Y(%):トナー全体に対する環状化合物の質量の割合

【 符号の説明 】

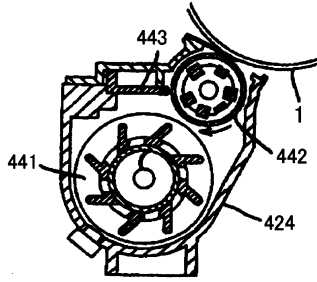
【 0 1 8 7 】

(図 1、図 2)

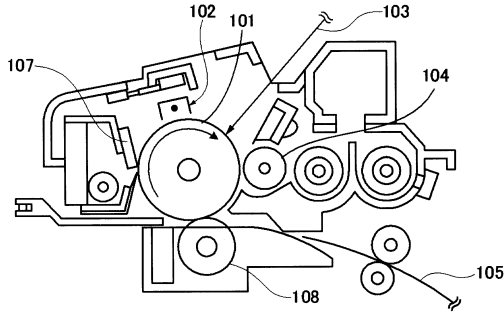
1	静電潜像担持体	
1 0 1	静電潜像担持体	
1 0 2	帯電手段	
1 0 3	露光手段	
1 0 4	現像手段	
1 0 5	記録媒体	
1 0 7	クリーニング手段	
1 0 8	転写手段	
4 2 4	現像装置	
4 4 1	スクリュー	10
4 4 2	現像スリーブ	
4 4 3	ドクターブレード	
【 0 1 8 8 】		
(図 3、図 4)		
1 0	静電潜像担持体 (感光体ドラム)	
1 0 K	ブラック用静電潜像担持体	
1 0 Y	イエロー用静電潜像担持体	
1 0 M	マゼンタ用静電潜像担持体	
1 0 C	シアン用静電潜像担持体	
1 4	支持ローラ	20
1 5	支持ローラ	
1 6	支持ローラ	
1 7	中間転写クリーニング装置	
1 8	画像形成手段	
2 0	帯電ローラ	
2 1	露光装置	
2 2	二次転写装置	
2 3	ローラ	
2 4	二次転写ベルト	
2 5	定着装置	30
2 6	定着ベルト	
2 7	加圧ベルト	
2 8	シート反転装置	
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 9	レジストローラ	
5 0	中間転写ベルト	40
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	手差し給紙路	
5 4	手差しトレイ	
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電装置	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像装置	50

6 2	転写ローラ	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電ランプ	
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 A、1 0 0 B、1 0 0 C	画像形成装置	
1 2 0	画像形成ユニット	
1 3 0	原稿台	10
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	
1 6 0	帯電装置	
2 0 0	給紙テーブル	20
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	
	【先行技術文献】	
	【特許文献】	
	【 0 1 8 9 】	
	【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 7 7 4 1 9 号公報	

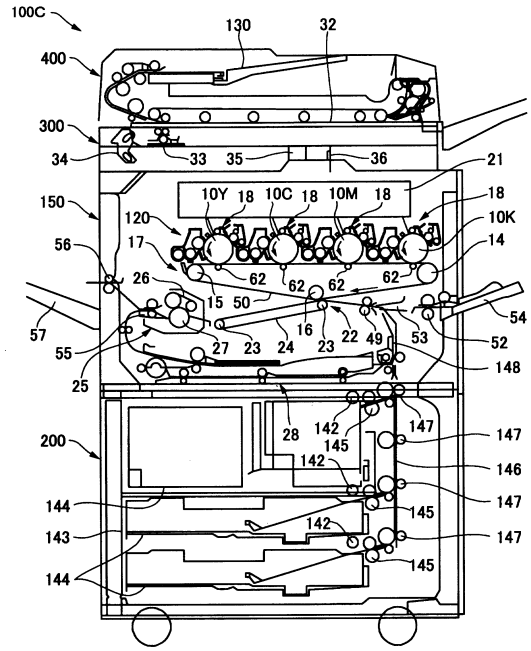
【 図 1 】



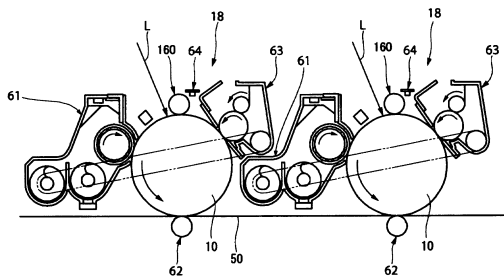
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 雅英
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山東 秀行
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 雨森 涼香
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 高松 大

- (56)参考文献 特開2011-113087(JP,A)
特開2002-072567(JP,A)
特開平06-011881(JP,A)
特開2002-131980(JP,A)
特開2010-132851(JP,A)
特開2011-138120(JP,A)
特開2006-084953(JP,A)
特開2006-113473(JP,A)
特開2010-026185(JP,A)
特開2011-141489(JP,A)
特開2012-168505(JP,A)
米国特許第04104066(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08