

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-286820

(P2004-286820A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/087</b>	G03G 9/08 331	2H005
<b>G03G 9/08</b>	G03G 9/08	
	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 372	
	G03G 9/08 381	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-75778 (P2003-75778)  
 (22) 出願日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(71) 出願人 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100074505  
 弁理士 池浦 敏明  
 (72) 発明者 岩本 康敬  
 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 梅村 和彦  
 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】 静電荷像現像用トナー

## (57) 【要約】

【課題】クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供する。

【解決手段】有機溶媒中に少なくとも、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、および着色剤を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーにおいて、フッ素系樹脂微粉末を含有する事を特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

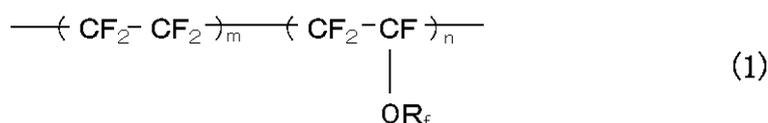
有機溶媒中に少なくとも、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、および着色剤を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーにおいて、フッ素系樹脂微粉末を含有する事を特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 2】

フッ素系樹脂が下記一般式(1)で表されるテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

10

## 【化 1】



(式中、m及びnは正の整数を示す)

## 【請求項 3】

該トナーバインダーが、該変性ポリエステル(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95~80/20であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。

20

## 【請求項 4】

該トナーバインダーの酸価が1~30 mg KOH/gであることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 5】

該トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が50~70 であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 6】

該トナー表面又は内部に樹脂微粒子を併用し、樹脂微粒子がビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びまたはそれらの併用であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

## 【請求項 7】

該樹脂微粒子の平均粒径が5~2000 nmであることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 8】

該トナー粒子の体積平均粒径が4~8 μmであることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 9】

該トナー粒子のD<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>が1.25以下であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

40

## 【請求項 10】

該トナー粒子の平均円形度が0.94~0.99であることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 11】

該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および/もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項 1~10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 12】

該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、濾過により行われることを特徴とする請求項 1~11 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

50

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

## 【請求項 14】

トナーリサイクル機構を有する現像装置にて請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いる現像方法。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のトナーを収納したトナー容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、現像剤、現像方法及びトナー容器に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電気的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法とがある。粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級することによりトナーを製造している。粉砕法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならぬ。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径 5 μm 以下の微粉と 20 μm 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉砕法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

## 【0003】

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（第 2537503 号公報）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

## 【0004】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求さ

10

20

30

40

50

れる。ここに、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特開2000-292973号公報(特許文献1)、特開2000-292978号公報(特許文献2)では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でない。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-292973号公報

【特許文献2】

特開2000-292978号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。

耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成(構成成分の含有割合)および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【0007】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中にウレア結合を有する変性されたポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解させ、該溶解物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で重付加反応させてトナー粒子を得る方法において、トナー中にテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を含有することが重要であることを見出し、かつ、低温定着を満足し、耐オフセット性が良好なトナーを得るためには、付着した樹脂微粒子をトナー表面から除去することにより本発明を完成するに至ったものである。

尚、ウレア変性ポリエステルはその高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性(定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性)を確保するのに好都合であり、本発明で所望する性能を確保する為には適当である。またポリエステルプレポリマーの末端を変性したものは未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができる。

【0009】

かくして本発明によれば、以下に示すトナー、現像剤、現像方法及びトナー容器が提供される。

(1)有機溶媒中に少なくとも、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、および着色剤を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーにおいて、フッ素系樹脂微粉末を含有する事を特徴とする静

10

20

30

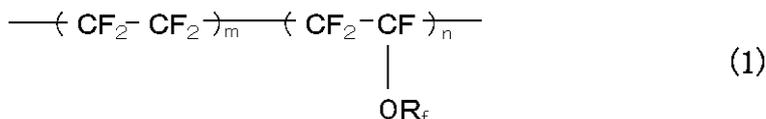
40

50

電荷像現像用トナー。

(2) フッ素系樹脂が下記一般式(1)で表されるテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体であることを特徴とする前記(1)記載の静電荷像現像用トナー。

【化2】



10

(式中、m及びnは正の整数を示す)

(3) 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95~80/20であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 該トナーバインダーの酸価が1~30mg KOH/gであることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 該トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が50~70であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 該トナー表面又は内部に樹脂微粒子を併用し、樹脂微粒子がビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びまたはそれらの併用であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20

(7) 該樹脂微粒子の平均粒径が5~2000nmであることを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 該トナー粒子の体積平均粒径が4~8µmであることを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 該トナー粒子のD<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>が1.25以下であることを特徴とする前記(1)~(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 該トナー粒子の平均円形度が0.94~0.99であることを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および/もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

(12) 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、濾過により行われることを特徴とする前記(1)~(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 前記(1)~(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

(14) トナーリサイクル機構を有する現像装置にて前記(1)~(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いる現像方法。

(15) 前記(1)~(12)のいずれかに記載のトナーを収納したトナー容器。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明トナーに用いるフッ素樹脂微粉末に使用するフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニルフルオリド、及び、これらの混合物等が挙げられる。特に本発明ではフッ素系樹脂として、特にテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が用いるのが好適

50

である。又本発明の効果は該フッ素系樹脂微粉末の分子量、分子量分布、結晶化度、融点等該微粉末の特性に限定されるものではない。

#### 【0011】

本発明記載の上記フッ素系樹脂微粉末は、樹脂微粒子を均一かつ微細に分散できる機能を果たす。

トナーに対し0.05～10重量%の範囲で好ましくは0.1～8重量%の範囲でトナーに表面処理を施すことができる。該フッ素系樹脂微粉末による表面処理量が0.05重量%より小さい場合には、該微粉末による樹脂微粒子の分散性機能に欠け、本発明の効果が十分に得られない。表面処理量が10重量%を越える場合には、現像剤の定着不良を生じる。

10

#### 【0012】

また同時にトナー表面にも該フッ素系樹脂を付着、或いは固定化せしめる周知の方法が使用でき、例えば機械的剪断力を利用したトナー表面への該フッ素系樹脂微粉末の付着、固定化、混合と加熱処理の併用によるトナー表面への該微粉末の固定化、或いは混合と機械的衝撃の併用によるトナー表面への該微粉末の固定化等。

或いはトナーと該微粉末間の共有結合、或いは水素結合等の化学結合による固定化等の化学的方法も挙げられる。

#### 【0013】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.94以下で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.98～0.94のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.985～0.945で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。また、平均円形度が0.985以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ $\mu$ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

20

30

40

#### 【0014】

( $D_v / D_n$  (体積平均粒径/個数平均粒径の比))

該トナーの体積平均粒径( $D_v$ )が4～8 $\mu$ mであり、個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v / D_n$ )が1.25以下、好ましくは1.10～1.25である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく

50

なると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0015】

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

10

【0016】

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

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

また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.10より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電出来なかったり、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

20

【0017】

（ウレア変性ポリエステル）

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

30

【0018】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（1-2）としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のア

40

50

ルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0019】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

10

【0020】

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

【0021】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香族脂肪族ジイソシアネート( , , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

20

【0022】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

30

【0023】

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

40

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、ト

50

リエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

#### 【0024】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル(1)の分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

#### 【0025】

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NC O]と、アミン類(B)中のアミノ基[NH x]の当量比[NC O]/[NH x]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NC O]/[NH x]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0026】

本発明で示されるトナー中の残存モノマー量調整は如何なる手法によってもよい。例えばウレア変性ポリエステル及びまたは未変性ポリエステルの縮重合時の温度や時間によっても制御できる。

本発明のウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i)単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【0027】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好

ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0028】

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

10

【0029】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(Tg)は通常50~70、好ましくは55~65である。50未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm<sup>2</sup>となる温度(TG')が、通常100以上、好ましくは110~200である。100未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度(T)が、通常180以下、好ましくは90~160である。180を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、TG'はTより高いことが好ましい。言い換えるとTG'とTの差(TG'-T)は0以上が好ましい。さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは20以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、TとTgの差は0~100が好ましい。さらに好ましくは10~90であり、特に好ましくは20~80である。

20

【0030】

(着色剤)

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、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、リゾ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、バルカンファストルピンB、プリリアントスカーレットG、リゾールルピンGX、パーマネントレッドF5R、プリリアントカーミン6B、ポ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、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫

30

40

50

、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

#### 【0031】

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

#### 【0032】

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

#### 【0033】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど)；ポリアルカノールエステル(トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど)；ポリアルカン酸アミド(エチレンジアミンジベヘニルアミドなど)；ポリアルキルアミド(トリメリット酸トリステアリルアミドなど)；およびジアルキルケトン(ジステアリルケトンなど)などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160であり、好ましくは50～120、さらに好ましくは60～90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超える

10

20

30

40

50

ワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20 高い温度での測定値として、5 ~ 1000 cps が好ましく、さらに好ましくは10 ~ 100 cps である。1000 cps を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0 ~ 40 重量% であり、好ましくは3 ~ 30 重量% である。

#### 【0034】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4 級アンモニウム塩(フッ素変性4 級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0035】

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

#### 【0036】

(樹脂微粒子)

本発明で使用される樹脂微粒子は、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が、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。樹脂微粒子としては、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を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。

#### 【0037】

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等が挙げられる。

#### 【0038】

10

20

30

40

50

## (外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

10

## 【0039】

また請求項1～2に記載するフッ素樹脂微粒子を併用してもよい。

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

## 【0040】

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

20

## 【0041】

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

30

## 【0042】

## (製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラプトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280$  に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40 \sim 140$  にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を $0 \sim 140$  にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

40

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

## 【0043】

50

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

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

本発明のフッ素樹脂微粒子は上記水系媒体中、又はトナー組成物が分散された油性相のいずれに添加してもよいが、水系媒体中が反応阻害しにくい点から好適である。

【0044】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 $\mu$ 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1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150(加圧下)、好ましくは40~98である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0045】

ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

プレポリマー(A)からウレア変性ポリエステル(i)を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類(B)を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後アミン類(B)を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0046】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導體、ポリアミン脂肪酸誘導體、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導體、多価アルコール誘導體などの非イオン界面活

性剤、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。

【0047】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

10

【0048】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

20

【0049】

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

30

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0050】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、-シアノアクリル酸、-シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビ

40

50

ニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

10

**【0051】**

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

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

**【0052】**

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

20

30

**【0053】**

伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150、好ましくは40~98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

**【0054】**

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

40

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

**【0055】**

50

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

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

#### 【0056】

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

10

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

#### 【0057】

（二成分用キャリア）

20

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

30

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

40

#### 【0058】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 【0059】

実施例及び比較例

（有機微粒子エマルジョンの合成）

製造例1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサ

50

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）14部・スチレン137部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1.2部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し4時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、71℃で6時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-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〕を得た。〔微粒子分散液1〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、0.18μmであった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは150℃であった。

【0060】

10

（水相の調整）

製造例2

水990部、〔微粒子分散液1〕80部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7）：三洋化成工業製）38部、酢酸エチル90部、0.6重量%の割合で一次粒子の個数平均粒径0.15μmのテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相1〕とする。

【0061】

（低分子ポリエステル合成）

製造例3

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エチレンオキサイド2モル付加物224部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物561部、テレフタル酸217部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧230℃で7時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸42部を入れ、180℃、常圧で5時間反応し、〔低分子ポリエステル1〕を得た。〔低分子ポリエステル1〕は、数平均分子量2200、重量平均分子量6600、Tg41℃、酸価22であった。

20

【0062】

（プレポリマー合成）

製造例4

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エチレンオキサイド2モル付加物685部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸281部、無水トリメリット酸24部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧230℃で10時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で8時間反応した〔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2200、重量平均分子量9400、Tg53℃、酸価0.4、水酸基価55であった。

30

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〕414部、イソホロンジイソシアネート86部、酢酸エチル500部を入れ100℃で8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重量%は、1.53%であった。

40

【0063】

（ケチミン合成）

製造例5

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン176部とメチルエチルケトン73部を仕込み、50℃で8時間反応を行い、〔ケチミン化合物1〕を得た。〔ケチミン化合物1〕のアミン価は410であった。

【0064】

（マスターバッチ合成）

製造例6

顔料：カーボンブラック（キャボット社製 リーガル400R）：42部

50

結着樹脂：ポリエステル樹脂（三洋化成RS-801 酸価10、Mw20000Tg、64）：63部

水：30部

【0065】

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度135に設定した2本ロールにより70分間混練を行ない、バルブライザーで1mmの大きさに粉碎し、[マスターバッチ1]を得た。次に、このマスターバッチ顔料を用いて、以下の方法により、トナーとした。

【0066】

（油相の作成）

10

製造例7

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]375部、カルナバWAX110部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）20部、酢酸エチル949部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま10時間保持した後、1時間で30に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル510部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコムル、アイメッククス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度（130、30分）は50%であった。

20

【0067】

（乳化 脱溶剤）

〔実施例1〕

[顔料・WAX分散液1]648部、[プレポリマー1]を152部、[ケチミン化合物1]7.6部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで5分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数14,000rpmで40分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30で10時間脱溶剤した後、45で6時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。[分散スラリー1]は、体積平均粒径5.75 $\mu$ m、個数平均粒径5.2 $\mu$ m（マルチサイザーIIで測定）であった。

30

【0068】

（洗浄 乾燥）

[乳化スラリー1]100部を減圧濾過した後、

1：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数13,000rpmで10分間）した後濾過した。

2：1の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、超音波振動を付与してTKホモミキサーで混合（回転数13,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。この超音波アルカリ洗浄を再度行った（超音波アルカリ洗浄2回）。

40

3：2の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数13,000rpmで10分間）した後濾過した。

4：3の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数13,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い、体積平均粒径Dv6.1 $\mu$ m、個数平均粒径Dn5.5 $\mu$ m、Dv/Dn1.11（マルチサイザーIIで測定）の[トナー1]を得た。

【0069】

50

## 〔実施例 2〕

実施例 1 での超音波アルカリ洗浄を 1 回にした以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 6.07 \mu m$ 、個数平均粒径  $D_n 5.50 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.10$  の [ トナー 2 ] を得た。

## 【 0 0 7 0 】

## 〔実施例 3〕

実施例 1 での油相の作成時に C C A を 2 2 部加えない以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。このトナー 1 0 0 部に C C A ( サリチル酸金属錯体 E - 8 4 : オリエン化学工業 ) 0 . 5 部を添加し、Q ミキサー ( 三井鉱山製 ) にて C C A 打ち込み処理を施し、体積平均粒径  $D_v 5.80 \mu m$ 、個数平均粒径  $D_n 5.17 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.12$  の [ トナー 3 ] を得た。

10

## 【 0 0 7 1 】

## ( 低分子ポリエステル の 合成 )

## 製造例 8

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 エチレンオキサイド 2 モル付加物 2 6 2 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 2 1 2 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 2 2 4 部、テレフタル酸 2 6 4 部、アジピン酸 5 0 部およびジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、常圧 2 3 0 で 1 2 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 3 3 部を入れ、1 8 0 、常圧で 4 時間反応し、[ 低分子ポリエステル 2 ] を得た。[ 低分子ポリエステル 2 ] は、数平均分子量 2 4 9 0、重量平均分子量 6 1 5 0、 $T_g 63$ 、酸価 2 2 . 2 であった。

20

## 【 0 0 7 2 】

## ( 油相 の 作成 )

## 製造例 9

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[ 低分子ポリエステル 2 ] 3 7 5 部、カルナバ W A X 1 1 0 部、C C A ( サリチル酸金属錯体 E - 8 4 : オリエン化学工業 ) 2 0 部、酢酸エチル 9 4 9 部を仕込み、攪拌下 8 0 に昇温し、8 0 のまま 8 時間保持した後、1 時間で 3 0 に冷却した。次いで容盤に [ マスターバッチ 1 ] 5 0 0 部、酢酸エチル 5 0 0 部を仕込み、1 時間混合し [ 原料溶解液 2 ] を得た。

30

[ 原料溶解液 2 ] 1 3 2 4 部を容器に移し、ビーズミル ( ウルトラビスコミル、アイメックス社製 ) を用いて、送液速度 1 k g / h r、ディスク周速度 6 m / 秒、0 . 5 m m ギルコニアビーズを 8 0 体積 % 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、W A X の分散を行った。次いで、[ 低分子ポリエステル 2 ] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 3 3 0 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[ 顔料・W A X 分散液 2 ] を得た。[ 顔料・W A X 分散液 2 ] の固形分濃度 ( 1 3 0 、3 0 分 ) は 5 2 % であった。

## 【 0 0 7 3 】

## 〔実施例 4〕

実施例 1 での [ 顔料・W A X 分散液 1 ] の代わりに [ 顔料・W A X 分散液 2 ] を使用し、超音波を印加せずアルカリ洗浄 2 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 6.30 \mu m$ 、個数平均粒径  $D_n 5.68 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.11$  の [ トナー 4 ] を得た。

40

## 【 0 0 7 4 】

## 〔実施例 5〕

実施例 4 での超音波を印可せずアルカリ洗浄 1 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 6.42 \mu m$ 、個数平均粒径  $D_n 5.44 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.18$  の [ トナー 5 ] を得た。

## 【 0 0 7 5 】

## ( 低分子ポリエステル の 合成 )

## 製造例 1 0

50

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プロピレンオキサイド2モル付加物7197部、テレフタル酸276部、アジピン酸45部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧で230で12時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸7部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル3]を得た。[低分子ポリエステル3]は、数平均分子量2490、重量平均分子量5450、Tg64、酸価7.8であった。

## 【0076】

(油相の作成)

## 製造例11

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル3]371部、カルナバWAX110部、CCA(サリチル酸金属錯体E-84:オリエン化学工業)20部、酢酸エチル944部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま10時間保持した後、1時間で30に冷却した。次いで容盤に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液3]を得た。

[原料溶解液3]1324部を容器に移し、ビーズミル(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、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル3]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液3]を得た。[顔料・WAX分散液3]の固形分濃度(130、30分)は49%であった。

10

20

## 【0077】

〔実施例6〕

実施例1での[顔料・WAX分散液1]の代わりに[顔料・WAX分散液3]を使用し、超音波を印可せずアルカリ洗浄4回した以外は実施例1と同様にして体積平均粒径Dv7.05μm、個数平均粒径Dn5.64μm、Dv/Dn1.25の[トナー6]を得た。

## 【0078】

〔実施例7〕

実施例1での[顔料・WAX分散液1]の代わりに[顔料・WAX分散液3]を使用し、超音波を印可せずアルカリ洗浄2回した以外は実施例1と同様にして体積平均粒径Dv7.05μm、個数平均粒径Dn5.64μm、Dv/Dn1.25の[トナー7]を得た。

30

## 【0079】

(低分子ポリエステルの合成)

## 製造例12

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エチレンオキサイド2モル付加物121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64部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物525部、テレフタル酸248部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド3部を入れ、常圧230で12時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸45部を入れ、180、常圧で6時間反応し、[低分子ポリエステル4]を得た。[低分子ポリエステル4]は、数平均分子量2600、重量平均分子量6300、Tg49、酸価21.3であった。

40

## 【0080】

(油相の作成)

## 製造例11

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル4]377部、カルナバWAX110部、CCA(サリチル酸金属錯体E-84:オリエン化学工業)22部、酢酸エチル940部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま10時間保持した後、1時間で30に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル

50

500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液4]を得た。

[原料溶解液4]1324部を容器に移し、ビーズミル(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、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル4]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液4]を得た。[顔料・WAX分散液4]の固形分濃度(130、30分)は49%であった。

【0081】

[実施例8]

実施例1での[顔料・WAX分散液1]の代わりに[顔料・WAX分散液4]を使用した以外は実施例1と同様にして体積平均粒径 $D_v$ 4.80 $\mu$ m、個数平均粒径 $D_n$ 4.00 $\mu$ m、 $D_v/D_n$ 1.1の[トナー8]を得た。 10

【0082】

[実施例9]

実施例1での[顔料・WAX分散液1]の代わりに[顔料・WAX分散液4]を使用し、超音波アルカリ洗浄を1回にした以外は実施例9と同様にして体積平均粒径 $D_v$ 5.11 $\mu$ m、個数平均粒径 $D_n$ 4.22 $\mu$ m、 $D_v/D_n$ 1.21の[トナー9]を得た。

【0083】

[比較例1]

(水相2の調整)

比較製造例1

水相1(製造例1)からテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を添加しないこと以外は同様とし、乳白色の液体を得た。これを[水相2]とする。スチレン370g、2-エチルヘキシルアクリレート30g、リ-ガル400R10g、パラフィンワックス(s.p.70)60g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物5g、スチレン-メタクリル酸共重合体(Mw5万、酸価20mgKOH/g)12gをTK式ホモキサ-に投入、60に加熱し、12,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)13gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水相2中に上記重合性単量体系を投入し、60、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TKホモキサ-にて1,000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、40で3時間反応させた後、液温を80とし、10時間反応させた。重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、体積平均粒径 $D_v$ 6.30 $\mu$ m、個数平均粒径 $D_n$ 5.65 $\mu$ m、 $D_v/D_n$ 1.12の[トナー10]を得た。 30

【0084】

[比較例2]

(ワックス粒子水性分散液の調製)

1000mlの攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管付き4頭コルベンに脱気した蒸留水500mlにニューコール565C(日本乳化剤社製)28.5g、キャンデリアワックスNo.1(野田ワックス社製)185.5gを添加し窒素気流下攪拌を行いつつ、温度を昇温した。内温85の時点で5N-水酸化ナトリウム水溶液を添加しそのまま75まで昇温した後、そのまま1時間加熱攪拌を続け、室温まで冷却し[ワックス粒子水性分散液1]を得た。 40

【0085】

(着色剤水性分散液の調製)

カーボンブラック(商品名:モーガルL、キャボット社製)100g、ドデシル硫酸ナトリウム25gを蒸留水540mlに添加し、十分攪拌を行った後、加圧型分散機(MINI-LAB:ラーニー社製)を用い、分散を行い[着色剤分散液I]を得た。

【0086】

## ( バインダー微粒子水性分散液の合成 )

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した1 Lの4頭コルベンに蒸留水480 ml、ドデシル硫酸ナトリウム0.7 g、スチレン116.4 g、n-ブチルアクリレート43.2 g、メタクリル酸12.4 gを添加し攪拌を行いながら窒素気流下70℃まで昇温した。ここで過硫酸カリウム2.1 gを120 mlの蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下70℃、3時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔高分子量バインダー微粒子分散液1〕を得た。

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した5 Lの4頭コルベンに蒸留水2400 ml、ドデシル硫酸ナトリウム3.8 g、スチレン620 g、n-ブチルアクリレート128 g、メタクリル酸52 g及びtert-ドデシルメルカプタン27.4 gを添加し攪拌を行いながら窒素気流下70℃まで昇温した。ここで過硫酸カリウム11.2 gを600 mlの蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下70℃、3時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔低分子量バインダー微粒子分散液2〕を得た。

10

## 【0087】

## ( トナーの合成 )

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた1 Lセパラブルフラスコに、〔高分子量バインダー微粒子分散液1〕47.6 g、〔低分子量バインダー微粒子分散液2〕190.5 g、〔ワックス粒子水性分散液1〕を8.7 g、〔着色剤分散液I〕を26.7 g及び蒸留水252.5 mlを加え混合攪拌した後、5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用いpH = 9.5に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム50 gを蒸留水600 mlに溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール77 ml及びフルオラードFC-170C(住友3M社製：フッ素系ノニオン界面活性剤)10 mgを10 mlの蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を85℃まで上昇させ6時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用いpH = 1.3に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、体積平均粒径 $D_v$  6.52  $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $D_n$  5.31  $\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n$  1.23の〔トナー11〕を得た。

20

## 【0088】

## ( 比較例3 )

## ( 顔料の分散液の調製 )

n-ドデシル硫酸ナトリウム0.9重量部と、イオン交換水10重量部とを樹脂容器に仕込み、攪拌してn-ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、カーボンブラック：リーガル400R(キャボット社製)1.2重量部を徐々に添加した。添加後1時間攪拌し、次いで、サンドグラインダーを用い、カーボンブラックの分散処理を20時間にわたり連続して行うことにより、〔顔料分散液(C-1)〕を得た。

30

## 【0089】

## ( 界面活性剤の水溶液の調製 )

アニオン系の界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.065重量部と、イオン交換水4重量部とをステンレスポットに仕込み、この系を室温で攪拌することにより〔調製例(S-1)〕を得た。また、ノニオン系の界面活性剤「ニューコール565C」(日本乳化剤社製)0.014重量部と、イオン交換水4重量部とをステンレスポットに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔調製例(S-2)〕を得た。さらに、ノニオン系の界面活性剤「FC-170C」(住友スリーエム社製)1重量部と、イオン交換水1000重量部とをガラスビーカーに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔調製例(S-3)〕を得た。

40

## 【0090】

## ( 重合開始剤の水溶液の調製 )

重合開始剤である過硫酸カリウム(関東化学社製)200.7重量部と、イオン交換水1

50

2000重量部とをハウロウポットに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔調製例(P-1)〕を得た。また、重合開始剤である過硫酸カリウム(関東化学社製)221.8重量部と、イオン交換水12000重量部とをハウロウポットに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔調製例(P-2)〕を得た。

**【0091】**

(塩化ナトリウムの水溶液の調製)

塩析剤である塩化ナトリウム(和光純薬社製)5.36重量部と、イオン交換水20重量部とをステンレスポットに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔塩化ナトリウム溶液(N)〕を得た。

**【0092】**

(トナー粒子の製造)

温度センサ、冷却管、窒素導入装置および攪拌翼を備え、ガラスライニング処理が内面に施された内容積100Lの反応釜に、〔調製例(S-1)〕4Lと、〔調製例(S-2)〕4Lとを仕込み、この系を室温で攪拌しながら、イオン交換水44Lを添加し、この系を加熱した。系の温度が70 になったところで、〔調製例(P-1)〕12Lを添加し、系の温度を72 ± 1 に制御しながら、スチレン13.1kgとアクリル酸n-ブチル2.88kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン9.02gとからなる単量体混合物(I)を添加し、この系の温度を80 ± 1 に制御しながら6時間にわたり攪拌を行った。系の温度が40 以下となるまで冷却した後、この系に、〔調製例(S-1)〕4Lと、〔調製例(S-2)〕4Lとを添加し、この系を加熱した。系の温度が70 になったところで、〔調製例(P-2)〕12Lを添加し、さらに、スチレン11kgとアクリル酸n-ブチル3.5kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン5.48gとからなる単量体混合物(II)を添加し、この系の温度を75 ± 2 に制御しながら6時間にわたり攪拌を行い、さらに、この系の温度を80 ± 2 に制御しながら12時間にわたり攪拌を行った。系の温度が40 以下となるまで冷却して攪拌を停止した。ポールフィルターによりスケール(異物)を濾別除去することにより、高分子量樹脂を核とし、低分子量樹脂を殻とする複合樹脂微粒子(A)の分散液〔複合ラテックス(1-A)〕を得た。該複合樹脂微粒子(A)の高分子量樹脂(核)のピーク分子量は28,000、低分子量樹脂(殻)のピーク分子量は11,000、複合樹脂微粒子(A)の重量平均分子量は33,000であった。また、この複合樹脂微粒子(A)の重量平均粒径は150nm、ガラス転移温度(Tg)は56 、軟化点は119 であった。

10

20

30

**【0093】**

温度センサ、冷却管、窒素導入装置、櫛形バツフルおよび攪拌翼(ファウドラ-翼)を備え、ガラスライニング処理が内面に施された内容積100Lの反応釜に、〔調製例(S-1)〕4Lと、〔調製例(S-2)〕とを仕込み、この系を室温で攪拌しながら、イオン交換水44Lを添加し、この系を加熱した。系の温度が70 になったところで、〔調製例(P-1)〕12Lを添加し、さらに、スチレン10kgとアクリル酸n-ブチル4kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン10.02gとからなる単量体混合物を添加し、この系の温度を72 ± 2 に制御しながら6時間にわたり攪拌を行い、さらに、この系の温度を80 ± 2 に制御しながら12時間にわたり攪拌を行った。系の温度が40 以下となるまで冷却して攪拌を停止した。ポールフィルターによりスケール(異物)を濾別除去することにより、樹脂微粒子(B)の分散液〔ラテックス(1-B)〕を得た。このラテックス(1-B)を構成する樹脂微粒子(B)のピーク分子量は300,000、重量平均分子量は185,000であった。また、この樹脂微粒子(B)の重量平均粒径は158nm、ガラス転移温度(Tg)は57 、軟化点は128 であった。

40

**【0094】**

温度センサ、冷却管、窒素導入装置、櫛形バツフルおよび攪拌翼(アンカー翼)を備えた内容積100Lのステンレス製の反応釜に、〔複合ラテックス(1-A)〕20kgと、

50

〔顔料分散液(C-1)〕0.4kgと、イオン交換水20kgとを仕込み、この系を室温で攪拌した。系の温度を40℃まで加温し、塩化ナトリウム溶液(N)20Lと、イソプロピルアルコール(関東化学社製)6kgと、ノニオン系の界面活性剤「FC-170C」(住友スリーエム社製)1重量部と、イオン交換水1000重量部とをガラスビーカーに仕込み、この系を室温で攪拌することにより、〔調製例(S-3)〕を得た。〔調製例(S-3)〕1Lとを、この順に添加した。この系を10分間放置した後加熱を開始し、60分間かけて85℃まで昇温させ、85±2℃で1時間にわたり攪拌を行うことにより、複合樹脂微粒子(A)と着色剤微粒子とを塩析/融着させて着色粒子(コア粒子)を形成した。次いで、85±2℃の温度条件下で、〔ラテックス(1-B)〕5.2kgと、ワックスエマルジョン(数平均分子量3,000のポリプロピレンエマルジョン、数平均一次粒子径:120nm、固形分濃度:29.9重量%)3.41kgとを添加し、さらに、85±2℃で4.0時間にわたり攪拌を行うことにより、着色粒子(コア粒子)の表面に、樹脂微粒子(B)およびポリプロピレン微粒子を塩析/融着させることによって付着させた。系の温度が40℃以下となるまで冷却して攪拌を停止した後、目開き45μmのフィルターで凝集物を濾別除去することにより、トナー粒子の分散液を得た。次いで、この分散液を減圧濾過してウエットケーキ(トナー粒子の集合物)を得、これをイオン交換水で洗浄処理した。洗浄処理されたウエットケーキをヌッチェより取り出し、40℃の送風乾燥機で100時間かけて乾燥することにより、ブロック状のトナー粒子の集合物を得た。次いで、この集合物をヘンシェル粉碎機で解砕処理することにより、体積平均粒径D<sub>v</sub>6.40μm、個数平均粒径D<sub>n</sub>5.30μmの〔トナー12〕を得た。

【0095】

〔比較例4〕

ポリビニルアルコール(「PVA-235」、(株)クラレ製)1部を水100部に溶解した。これを〔水相3〕とする。実施例1において、〔水相1〕の代わりに〔水相3〕を使用した以外は、実施例1と同様にして〔トナー13〕を得た。

【0096】

〔比較例5〕

実施例1の超音波アルカリ洗浄回数を0回にした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径D<sub>v</sub>6.21μm、個数平均粒径D<sub>n</sub>5.30μm、D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>1.1の〔トナー14〕を得た。

【0097】

得られたトナー100部に疎水性シリカ0.9部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表1に示した。

外添剤処理を施したトナー5重量%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が50μmの銅-亜鉛フェライトキャリア95重量%からなる現像剤を調製し、毎分A4サイズ of 用紙を45枚印刷できるリコー製imagioNeo450を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、表2に示した。

【0098】

(評価項目)

(a) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTAII」を用い、アパーチャー径100μmで測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0099】

(b) 帯電量

現像剤6gを計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は4.5~5.5wt%に調整する。

【0100】

(c) 定着性

リコー製imagioNeo450を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙(リコー製タイプ

10

20

30

40

50

6200及びNBSリコー製複写印刷用紙<135>)にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、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もって定着下限温度とした。

【0101】

(d) 円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000~1万個/ $\mu\text{l}$ として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

10

いずれの項目も5%画像面積の画像チャートを50000枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

【0102】

(e) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite(X-Rite社製)により測定。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

20

【0103】

(f) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター(X-Rite社製)により測定。

【0104】

(g) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム(株)製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.01以下のものを(良好)、それを越えるものを×(不良)として評価した。

30

【0105】

(h) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。○がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフィルミングがある。

【0106】

【表1】

		トナー粒径			円形度	帯電量 (-uC/g)
		体積平均 粒径	個数平均 粒径	$D_v / D_n$		
実施例 1	トナー 1	6.03	5.52	1.09	0.951	23.5
実施例 2	トナー 2	6.07	5.50	1.10	0.953	24.1
実施例 3	トナー 3	5.80	5.17	1.12	0.957	25.4
実施例 4	トナー 4	6.30	5.68	1.11	0.949	26.5
実施例 5	トナー 5	6.42	5.44	1.18	0.945	27.8
実施例 6	トナー 6	7.05	5.64	1.25	0.956	25.9
実施例 7	トナー 7	7.05	5.64	1.25	0.955	27.1
実施例 8	トナー 8	4.80	4.00	1.20	0.954	24.2
実施例 9	トナー 9	5.11	4.22	1.21	0.956	25.1
比較例 1	トナー10	6.30	5.65	1.12	0.983	27.4
比較例 2	トナー11	6.52	5.31	1.23	0.960	26.8
比較例 3	トナー12	6.40	5.30	1.21	0.958	24.1
比較例 4	トナー13	15.34	10.39	1.48	0.902	12.5
比較例 5	トナー14	6.21	5.30	1.17	0.950	28.1

10

【 0 1 0 7 】

20

【 表 2 】

## 評価結果一覧

	画像濃度			地汚れ			クリーニング			フイルミング			帯電量(uC/g)			定着性		総合評価
	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	定着下限温度	オフセット	
	実施例1	1.41	1.45	1.42	0.01	0.01	0.00	○	○	○	○	30.1	29.5	30.3	140	220	○	
実施例2	1.38	1.41	1.41	0.01	0.00	0.01	○	○	○	○	31.6	30.2	31.7	140	220	○		
実施例3	1.36	1.38	1.39	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	30.5	30.6	31.2	140	220	○		
実施例4	1.36	1.39	1.39	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	32.6	30.5	30.1	145	220	○		
実施例5	1.37	1.38	1.38	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	33.6	30.2	29.4	150	220	○		
実施例6	1.39	1.41	1.42	0.01	0.00	0.00	○	○	○	○	31.9	30.7	30.4	145	220	○		
実施例7	1.38	1.40	1.38	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	34.2	31.5	29.7	150	220	○		
実施例8	1.42	1.43	1.42	0.01	0.01	0.00	○	○	○	○	32.6	33.2	32.7	140	220	○		
実施例9	1.41	1.41	1.41	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	33.3	32.8	32.6	140	220	○		
比較例1	1.28	-	-	0.02	-	-	×	-	-	-	32.5	-	-	190	230	×		
比較例2	1.36	1.44	-	0.02	0.41	-	○	○	-	-	34.6	16.7	-	175	225	×		
比較例3	1.38	1.45	-	0.01	0.36	-	○	○	-	-	31.9	14.6	-	170	220	×		
比較例4	1.37	-	-	0.30	-	-	×	-	-	-	16.1	-	-	150	220	×		
比較例5	1.41	-	-	0.01	-	-	○	-	-	-	32.6	-	-	210	220	×		

トナー10、14については定着不良により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー11、12については微量な定着不良を発生していたが、1万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー13については粒径制御ができず、初期から地汚れが悪かったため、評価を中止した。

10

20

30

40

50

## 【0108】

トナー10、14については定着不良により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー11、12については微量な定着不良を発生していたが、1万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー13については粒径制御ができず、初期から地汚れが悪かったため、評価を中止した。

## 【0109】

**【発明の効果】**

本発明のトナーは、初期の印字品質が良好で、連続印字での画質の安定性にも優れ、安定したクリーニング性を有し、感光体、現像ローラ等に対するフィルミング汚染が防止された低温定着トナーの得られる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

(72)発明者 朝比奈 安雄

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 望月 賢

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AB03 AB06 CA02 CA07 CA08 CA11

CA15 DA06 DA07 DA10 EA03 EA05 EA07 EA10 FA02 FB02