

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5853463号
(P5853463)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	325
			G03G	9/08	365
			G03G	9/08	381

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-163019 (P2011-163019)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成23年7月26日 (2011.7.26)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2013-25289 (P2013-25289A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成25年2月4日 (2013.2.4)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成26年6月10日 (2014.6.10)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	野▲崎▼ 剛
			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	三木 智晴
			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	深尾 朋寛
			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、現像剤およびトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも樹脂、離型剤、着色剤を含む主部と、
樹脂微粒子により前記主部の表面に形成される凸部を島とする海島構造を有するトナー
であって、

該主部の前記樹脂が少なくとも第1の樹脂と第2の樹脂を含み、

該樹脂微粒子が第3の樹脂からなり、

該第1の樹脂は結晶性樹脂であり、該第2の樹脂および該第3の樹脂は非結晶性樹脂で
あり、

該第2の樹脂のガラス転移点(Tg2)と該結晶性樹脂の融点(Tc1)が、 $Tg2 > Tc1$ であり、

該第3の樹脂のガラス転移点(Tg3)と該トナーのガラス転移点(Tgt)が、 $Tg3 > Tgt$ であり、

前記Tg2、前記Tg3、前記Tgt、および前記Tc1の中の最大値と最小値の差
Tが、 $0 < T < 10 \text{ deg.}$ であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記Tc1と前記Tgtとが、 $Tc1 > Tgt$ の関係にあることを特徴とする請求項1
に記載のトナー。

【請求項3】

前記主部の主成分は前記第2の樹脂からなり、少なくとも前記第1の樹脂、前記離型剤

および前記着色剤が前記第2の樹脂に分散された状態を有することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のトナー。

【請求項4】

前記第1の樹脂乃至前記第3の樹脂の3種の樹脂は互いに非相溶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。

【請求項5】

前記第1の樹脂は結晶性ポリエステル樹脂であり、前記第2の樹脂は非結晶性ポリエステル樹脂であり、前記第3の樹脂はビニル系樹脂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トナー。

【請求項6】

前記第3の樹脂が、ビニル重合性官能基を有する芳香族化合物モノマーを80～99重量%含み、アクリルモノマーを1～20重量%含むモノマー混合物を重合させて得られるビニル系樹脂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トナー。

【請求項7】

前記モノマー混合物に含まれる成分の80～99重量%がスチレンであり、1～20重量%がブチルアクリレートであり、この2成分の総量が90～100重量%であることを特徴とする請求項6に記載のトナー。

【請求項8】

前記主部がさらにウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】

前記樹脂微粒子の平均粒子径が50～300nmであり、島部分の面積がトナー全表面積の50～80%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トナー。

【請求項10】

前記凸部分の平均高さが0.03～0.1μm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トナー。

【請求項11】

前記離型剤はパラフィンワックス、フィッシュアトロプシワックスまたはポリエチレンワックスであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載のトナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項13】

請求項1～11のいずれかに記載のトナーを製造するトナーの製造方法であって、少なくとも下記(1)～(4)の工程を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

(1)有機溶媒中に少なくとも第1の樹脂、第2の樹脂、離型剤および着色剤を溶解又は分散させる工程。

(2)得られた該溶解物又は分散物を水系媒体中に懸濁させて主部となるコア粒子分散液を生成する工程。

(3)該コア粒子分散液に第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液を加えて、コア粒子に樹脂微粒子から成る凸部を形成する工程。

(4)有機溶媒を除去する工程。

【請求項14】

前記水系媒体中に界面活性剤が含まれていることを特徴とする請求項13に記載のトナーの製造方法。

【請求項15】

前記第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液は、有機溶媒を含有せず、微粒子が固体の状態分散されていることを特徴とする請求項13又は14に記載のトナーの製造方法。

【請求項16】

前記凸部形成後に有機溶剤を完全に除去することを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載のトナーの製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

前記の、第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液を加えて、前記コア粒子に樹脂微粒子から成る凸部を形成する工程において、分散されたコア粒子に有機溶媒が10質量%～70質量%含まれていることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、現像剤およびトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来からトナーに用いられる樹脂としては、例えば、乳化分散法で作製された着色樹脂粒子の表面に、界面活性剤を用いる乳化重合法又は界面活性剤を用いる乳化分散法で作製された樹脂粒子からなる被覆層が形成されて、コアがポリエステル系樹脂であり、被覆層がビニル系樹脂である静電荷現像用トナーが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

一方、トナーの定着方式としては、熱ロール定着方式等の接触加熱定着方式が広く採用されている。この方式において、加熱温度を可能な限り低温化させて省エネルギー化させるためには、トナーの樹脂として低温で溶融するものが好ましい。しかしながら、電子写真プロセスにおいてはトナーに機械的または熱的なストレスが加わる工程が存在するため、所謂ブロッキング等の不具合を起こさないように、ガラス転移点などの熱特性の制約と、トナー割れが発生しないようにする分子量の制約などがあり、これらの制約を満たす樹脂が求められている。上記2点の制約は所謂トレードオフ関係にあり、そのバランスを取ることが重要である。この観点から、トナーの内部に熱定着に有利な樹脂を用い、その外側をブロッキング等に有利な樹脂で覆った、所謂コア/シェル型トナーが注目されている。そして樹脂材料としては韌性や耐熱性、定着性に有利なポリエステル樹脂を用いたコア/シェル型トナーが知られている。例えば、ポリエステル樹脂微粒子分散液を、凝集塩を用いて凝集/塩析でコア粒子を生成し、その後さらにポリエステル樹脂微粒子分散液を追加して同様に凝集塩を用いて凝集/塩析でシェル層を形成してその後融着させる技術が知られている（特許文献2参照）。また、同様にコア/シェル層の形成が共にポリエステル樹脂を有機溶媒に溶解した後、転相乳化で樹脂微粒子を作製して電解質を加えて凝集させる技術も知られている（特許文献3参照）。

20

30

また、低温での定着性を改善する目的で、主成分として非結晶性樹脂を用いてその中に結晶性樹脂を含有させるトナーが知られている（特許文献4参照）。

【0004】

しかしながら、シェル層としての機能を十分に発現し、コアの定着機能を阻害しないようなトナーは得られておらず、特に1成分現像において、現像器内の過酷な条件に耐えられ、しかも定着性も満足するようなコア-シェル構造のトナーは得られていない。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、コア-シェル構造を有するトナーにおいて、シェル層がシェル層としての機能を十分に発現し、かつ、コアの定着機能を阻害しないようにして定着性と耐熱性を両立した上で帯電均一性や環境安定性に優れ、一方で、特に1成分現像において現像器内の過酷な条件に耐えることができるコア部分の熱特性を有し、かつ、定着性にも優れたトナーを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至っ

50

た。すなわち、上記課題を解決するため下記のような解決手段を講じた。

(1) 少なくとも樹脂、離型剤、着色剤を含む主部と、樹脂微粒子により前記主部の表面に形成される凸部を島とする海島構造を有するトナーであって、

該主部の前記樹脂が少なくとも第1の樹脂と第2の樹脂を含み、該樹脂微粒子が第3の樹脂からなり、該第1の樹脂は結晶性樹脂であり、該第2の樹脂および該第3の樹脂は非結晶性樹脂であり、該第2の樹脂のガラス転移点($T_g 2$)と該結晶性樹脂の融点($T_c 1$)が、 $T_g 2 > T_c 1$ であり、該第3の樹脂のガラス転移点($T_g 3$)と該トナーのガラス転移点($T_g t$)が、 $T_g 3 > T_g t$ であることを特徴とする。

(2) 前記(1)に記載のトナーにおいて、前記 $T_c 1$ と前記 $T_g t$ とが、 $T_c 1 > T_g t$ の関係にあることを特徴とする。

10

(3) 前記(1)または(2)に記載のトナーにおいて、前記 $T_g 2$ 、前記 $T_g 3$ 、前記 $T_g t$ および前記 $T_c 1$ の中の最大値と最小値の差 T が、 $0 < T < 10 \text{ deg.}$ であることを特徴とする。

(4) 前記(1)~(3)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記主部の主成分は前記第2の樹脂からなり、少なくとも前記第1の樹脂、前記離型剤および前記着色剤が前記第2の樹脂に分散された状態を有することを特徴とする。

(5) 前記(1)~(4)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記第1の樹脂乃至前記第3の樹脂の3種の樹脂は互いに非相溶であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

(6) 前記(1)~(5)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記第1の樹脂は結晶性ポリエステル樹脂であり、前記第2の樹脂は非結晶性ポリエステル樹脂であり、前記第3の樹脂はビニル系樹脂であることを特徴とする。

20

(7) 前記(1)~(6)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記第3の樹脂が、ビニル重合性官能基を有する芳香族化合物モノマーを80~99重量%含み、アクリルモノマーを1~20重量%含むモノマー混合物を重合させて得られるビニル系樹脂であることを特徴とする。

(8) 前記(7)に記載のトナーにおいて、前記モノマー混合物に含まれる成分の80~99重量%がスチレンであり、1~20重量%がブチルアクリレートであり、この2成分の総量が90~100重量%であることを特徴とする。

(9) 前記(1)~(8)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記主部がさらにウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含有することを特徴とする。

30

(10) 前記(9)に記載のトナーにおいて、前記変性されたポリエステル樹脂はポリエステル樹脂が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とアミン類との反応によって鎖伸長又は/及び架橋された変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする。

(11) 前記(1)~(10)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記樹脂微粒子の平均粒子径が50~300nmであり、島部分の面積(凸部を意味する)がトナー全表面積の50~80%であることを特徴とする。

(12) 前記(1)~(11)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記凸部分の平均高さが0.03~0.1 μm であることを特徴とする。

40

(13) 前記(1)~(12)のいずれかに記載のトナーにおいて、前記離型剤はパラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスまたはポリエチレンワックスであることを特徴とする。

(14) 前記(1)~(13)のいずれかに記載のトナーを含有することを特徴とする現像剤。

(15) 少なくとも下記(1)~(4)の工程を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

1) 有機溶媒中に少なくとも第1の樹脂、第2の樹脂、離型剤および着色剤を溶解又は分散させる工程。

2) 得られた該溶解物又は分散物を水系媒体中に懸濁させて主部となるコア粒子分散液を

50

生成する工程。

3) 該コア粒子分散液に第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液を加えて、コア粒子に樹脂微粒子から成る凸部を形成する工程。

4) 有機溶媒を除去する工程。

(16) 前記(15)に記載のトナーの製造方法において、前記水系媒体中に界面活性剤が含まれていることを特徴とする。

(17) 前記(15)又は(16)に記載のトナーの製造方法において、前記第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液は、有機溶媒を含有せず、微粒子が固体の状態分散されていることを特徴とする。

(18) 前記(15)～(17)のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記凸部形成後に有機溶剤を完全に除去することを特徴とする。

(19) 前記(15)～(18)のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記の、第3の樹脂からなる樹脂微粒子分散液を加えて、前記コア粒子に樹脂微粒子から成る凸部を形成する工程において、分散されたコア粒子に有機溶媒が10質量%～70質量%含まれていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、コア-シェル構造を有するトナーにおいて、シェル層がシェル層としての機能を十分に発現し、かつ、コアの定着機能を阻害しないようにして定着性と耐熱性を両立した上で帯電均一性や環境安定性に優れ、一方で、特に1成分現像において現像器内の過酷な条件に耐えることができるコア部分の熱特性を有し、かつ、定着性にも優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本実施形態のトナー粒子の外観を示すSEM写真である。

【図2】静電荷像現像用トナーが用いられる画像形成装置の一実施形態の要部を示す説明図である。

【図3】静電荷像現像用トナーが用いられる画像形成装置における定着装置の構成例を示す図である。

【図4】静電荷像現像用トナーが用いられる画像形成装置の他の例を示す図である。

【図5】静電荷像現像用トナーが用いられる画像形成装置の他の例を示す図である。

【図6】静電荷像現像用トナーが用いられるプロセスカートリッジを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<海島構造について>

本実施形態のトナーは、少なくとも樹脂、離型剤、着色剤を含む主部と、該主部の表面に形成された樹脂微粒子からなる凸部の島部とからなる海島構造を有するトナーである。

主部を構成する樹脂は少なくとも結晶性樹脂からなる第1の樹脂と非結晶性樹脂からなる第2の樹脂を含み、樹脂微粒子は非結晶性樹脂からなる第3の樹脂からなる。第1の樹脂は第2の樹脂と非相溶であり、主部は、海島状態を形成して存在する。このような状態の主部の表面に凸部が島部分として形成される。したがって主部はこの場合に海部として存在する。

【0010】

主部を構成する樹脂としては特に限定はないが、ポリエステル骨格を有する樹脂を用いることにより良好な定着性が得られるので好ましい。ポリエステル骨格を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂や、ポリエステルと他の骨格を有する樹脂とのブロックポリマーがあるが、ポリエステル樹脂を用いたほうが、得られる着色樹脂粒子の均一性が高く、好ましい。主部自体も海島構造となっており、凸部はこの主部と海島構造を形成している。主部はたとえば内部に非相溶な物質(ワックス、顔料、電荷制御剤など)を含んでおり、海島構造となっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

なお、本明細書では便宜上、樹脂微粒子からなる凸部をシェルと言うことがあり、それ以外の部分をコアと言うことがある。

【 0 0 1 2 】

ポリエステル樹脂としては、ラクトン類の開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の縮重合物、ポリオールとポリカルボン酸との重縮合物などが挙げられる。このうち、設計の自由度の観点からポリオールとポリカルボン酸との重縮合物が好ましい。

【 0 0 1 3 】

ポリエステル樹脂のピーク分子量は、通常 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、好ましくは 1 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0、さらに好ましくは 2 0 0 0 ~ 8 0 0 0 である。1 0 0 0 以上であることにより耐熱保存性が良好となり、3 0 0 0 0 以下で低温定着性が良好となる。

10

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は 3 5 ~ 8 0、好ましくは 4 0 ~ 7 0、より好ましくは 4 5 ~ 6 5 の範囲にあるのが良い。3 5 未満であるとトナーが真夏などの高温環境下に置かれたときに変形したり、トナー粒子同士がくっついてしまい、本来の粒子としての振る舞いができなくなる。また 8 0 を越えると定着性が悪化する。

本実施形態のトナーは、主部を形成する樹脂と、着色剤および離型剤を溶媒に溶解又は分散させる工程、該溶解物又は分散物を水系媒体中に分散させ芯粒子を造粒する工程と、該芯粒子分散液に、少なくとも、凸部を形成する樹脂微粒子が分散された樹脂微粒子分散液を加えて、芯粒子表面に樹脂微粒子から成る凸部を形成する工程、凸部を形成した芯粒子の分散液から有機溶媒を除去する工程を経ることによって得ることができる。

20

【 0 0 1 4 】

< ポリエステル樹脂 >

本実施形態で使用されるポリエステル樹脂としては以下のポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物が好ましく挙げられる。これらのうちの1種類を使用してもよく、また複数種のポリエステル樹脂を混合して使用しても良い。

(ポリオール)

ポリオール(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-ヘキサンジオールなど);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、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、等の4,4'-ジヒドロキシビフェニル類;ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-フェニル-1,1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:テトラフルオロビスフェノールA)、2,2-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類;ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル類など);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。

30

40

【 0 0 1 5 】

これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 1 2 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 ~ 1 2 のアルキレングリコールとの併用である。

【 0 0 1 6 】

50

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

【0017】

尚、上記ポリオールは1種類単独で、または2種以上の併用が可能であり、上記に限定されるものではない。

【0018】

（ポリカルボン酸）

ポリカルボン酸（2）としては、2価のポリカルボン酸および3価以上のポリカルボン酸が挙げられる。2価のポリカルボン酸としては、アルケンジカルボン酸（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、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸、2,2-ビス（4-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（4-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス（トリフルオロメチル）-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス（トリフルオロメチル）-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス（トリフルオロメチル）-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物など）などが挙げられる。

【0019】

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。さらに3価以上のポリカルボン酸としては、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）、また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。

尚、上記ポリカルボン酸は1種類単独または2種以上の併用が可能で、上記に限定されるものではない。

【0020】

（ポリオールとポリカルボン酸の比）

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】

（ポリエステル樹脂の分子量）

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、30000を超えると低温定着性が悪化する。

【0022】

<変性ポリエステル樹脂>

本実施形態に使用される結着樹脂は、粘弾性調整のために、ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含有していても良い。該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂の含有割合は、前記結着樹脂中、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。含有割合が20%より多くなると低温定着性が悪化する。該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂は、直接結着樹脂に混合しても良いが、製造性の観点から、末端にイソシアネート基を有する比較的低分子量の変性ポリエステル樹脂（以下プレポリマーと

10

20

30

40

50

表記することがある)と、これと反応するアミン類を結着樹脂に混合し、造粒中/又は造粒後に鎖伸長又は/及び架橋反応して該ウレタン又は/及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂となる方が好ましい。こうすることにより、粘弾性調整のための比較的高分子量の変性ポリエステル樹脂を含有させることが容易となる。

【0023】

(プレポリマー)

前記イソシアネート基を有するプレポリマーとしては、前記ポリオール(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)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

10

【0024】

(ポリイソシアネート)

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

【0025】

(イソシアネート基と水酸基の比)

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NC O]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NC O]/[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。[NC O]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NC O]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質量%、好ましくは1~30質量%、さらに好ましくは2~20質量%である。0.5質量%未満では、耐オフセット性が悪化する。また、40質量%を超えると低温定着性が悪化する。

30

【0026】

(プレポリマー中のイソシアネート基の数)

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、鎖伸長及び/又は架橋後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐オフセット性が悪化する。

40

【0027】

(鎖伸長及び/又は架橋剤)

本実施形態において、鎖伸長及び/又は架橋剤として、アミン類を用いることができる。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。

【0028】

ジアミン(B1)としては、次のものが挙げられる。

芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、テトラフルオロ-p-キシリレンジアミン、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミンなど);

50

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、ドデカフルオロヘキシレンジアミン、テトラコサフルオロドデシレンジアミンなど)などが挙げられる。

【0029】

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

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

10

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

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。

20

【0033】

(停止剤)

さらに、必要により鎖伸長及び/又は架橋反応は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステル分子量を調整することができる。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。

【0034】

(アミノ基とイソシアネート基の比率)

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より大きかったり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。

30

【0035】

<結晶性ポリエステル樹脂>

本実施形態にかかるトナーには、低温定着性を向上させるために結晶性ポリエステルが含有される。結晶性ポリエステルも前述のポリオールとポリカルボン酸の重縮合物として得られるが、ポリオールとしては脂肪族ジオールが好ましく具体的には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、1,5-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、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等が挙げられ、その中でも1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールや1,8-オクタンジオールが好ましく、さらに好ましくは1,6-ヘキサジオールである。ポリカルボン酸としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸や炭素数2~8の脂肪族カルボン酸が好ましいが、結晶化度を高くするためには脂肪族カルボン酸がより好ましい。

40

なお、結晶性樹脂(結晶性ポリエステル)と非結晶性樹脂とは熱特性で判別される。結晶性樹脂は、例えばDSC測定においてワックスのように明確な吸熱ピークを有する樹脂を指す。一方、非結晶性樹脂はガラス転移に基づく緩やかなカーブが観測される。

50

【0036】

(ビニル系樹脂微粒子)

本実施形態に用いられる第3の樹脂としてビニル系樹脂が好適に用いられる。

ビニル系樹脂からなる樹脂微粒子は、主としてビニル重合性官能基を有する芳香族化合物をモノマーとして含むモノマー混合物を重合させることによって得られる。

【0037】

モノマー混合物中におけるビニル重合性官能基を有する芳香族化合物の含有量は80～100質量%、好ましくは90～100質量%、より好ましくは95～100質量%用いられるのが良い。ビニル重合性官能基を有する芳香族化合物が80質量%未満であると、得られたトナーの帯電性が乏しくなる。

10

【0038】

ビニル重合性官能基を有する芳香族化合物における重合可能な官能基としては、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

【0039】

具体的なモノマーとしては、スチレン、*n*-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-カルボキシスチレンもしくはその金属塩、4-スチレンスルホン酸もしくはその金属塩、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、アリルベンゼン、フェノキシアルキレングリコールアクリレート、フェノキシアルキレングリコールメタクリレート、フェノキシポリアルキレングリコールアクリレート、フェノキシポリアルキレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

20

【0040】

この中では、入手が容易で反応性に優れ帯電性の高いスチレンを主に用いるものが好ましい。

【0041】

また、本実施形態に用いられるビニル系樹脂には、ビニル重合性官能基と酸基とを有する化合物(以下「酸モノマー」ともいう)をモノマー混合物のうち0～7質量%含んでも良い。酸モノマーの含有量は好ましくは0～4質量%であり、より好ましくは酸モノマーを使用しないのが良い。酸モノマーが7質量%を超えて使用されると、得られるビニル系樹脂微粒子はそれ自身の分散安定性が高いため、油滴が水相中に分散された分散液中にこのようなビニル系樹脂微粒子を添加しても、常温では付着しにくい、付着をしても脱離しやすい状態にあり、溶媒除去、洗浄、乾燥、外添処理を行う過程で容易に剥がれてしまう。さらに、酸モノマーの使用量が4質量%以下にすることで、得られるトナーの使用される環境によって帯電性の变化を少なくすることができる。

30

【0042】

ビニル重合性官能基と酸基を有する化合物における酸基としては、カルボキシル酸、スルホニル酸、ホスホニル酸などが挙げられる。

【0043】

ビニル重合性官能基と酸基を有する化合物としては、例えばカルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩(たとえば、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸、フマル酸モノアルキル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル、桂皮酸等)、スルホン酸基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル及びこれらの塩、リン酸基含有ビニル系モノマー及びその塩などがある。この中では、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸、フマル酸モノアルキルが好ましい。

40

【0044】

コア部分の樹脂との相溶性が高い場合には所望のトナー表面状態を得られなくなる場合があるため、使用するモノマー混合物及びコア部分の樹脂の極性や構造等を相溶性が低い

50

方向へ制御するとよい。

使用する有機溶媒への溶解性は必要以上に溶解しないようにする。微粒子形状を保てなくなるほど溶解するような場合には、結果として所望のトナー表面状態を得られなくなることがある。

【0045】

ビニル系樹脂微粒子を得る方法としては特に限定されないが、以下の(a)～(f)が挙げられる。

(a)モノマー混合物を懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により反応させ、ビニル系樹脂微粒子の分散液を製造する。

(b)あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を機械回転式またはジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を製造する。

(c)あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を製造する。

(d)あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に溶剤を添加するか、またはあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂微粒子を製造する。

(e)あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去する。

(f)あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する。

【0046】

この中で、製造が容易であり、樹脂微粒子を分散液として得られることから次工程への適用がスムーズに行うことができる(a)の方法が好ましい。

(a)の方法において、重合反応を行う際には、水系媒体中に分散安定剤を添加する。もしくは重合反応を行うモノマー中に、重合してできた樹脂微粒子の分散安定性を付与できるようなモノマー(いわゆる反応性乳化剤)を添加する。またはこれら2つの手段を併用し、できあがったビニル系樹脂微粒子の分散安定性を付与するのがよい。分散安定剤や反応性乳化剤を使用しないと、粒子の分散状態を維持できないためにビニル系樹脂を微粒子として得ることができない。また、得られた樹脂微粒子の分散安定性が低いために保存安定性に乏しく保管中に凝集してしまう。あるいは後述の樹脂微粒子付着工程での粒子の分散安定性が低下するために、芯粒子同士が凝集・合一しやすくなり、最終的に得られるトナーの粒径や形状・表面などの均一性が悪くなるため、好ましくない。

【0047】

分散安定剤としては、界面活性剤、無機分散剤などが挙げられる。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陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。無機分散剤としては、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、ハイドロキシアパタイトなどが用いられる。

【0048】

本実施形態における樹脂微粒子を製造する場合に、分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に制限されないが、好ましくは炭素数3以上の炭化水素基を有するアルキルメルカプタン系の連鎖移動剤を使用することが好ましい。このような炭素数3以上の炭化水素基を有するアル

10

20

30

40

50

キルメルカプタン系の疎水性の連鎖移動剤としては、特に制限されないが、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン等が挙げられる。この際、疎水性連鎖移動剤は、単独で使用されてもよく、あるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0049】

この際、連鎖移動剤の添加量は、得られる共重合体を所望の分子量になるように調節できる量であれば特に制限されない。好ましくは、単量体成分の合計モルに対して、0.01~30質量部、より好ましくは0.1~25質量部である。この際、連鎖移動剤の添加量が0.01質量部未満であると、得られる共重合体の分子量が大きくなりすぎる。このため、定着性が低下したり、重合反応中にゲル化したりしてしまう可能性がある。逆に、連鎖移動剤の添加量が30質量部を超えた場合、未反応の状態では連鎖移動剤が残存し、また得られる共重合体の分子量が小さく、部材汚染を引き起こす。

【0050】

ビニル系樹脂の重量平均分子量は3,000~300,000、このましくは4,000~100,000、より好ましくは5,000~50,000の範囲が良い。重量平均分子量が3,000に満たないと、ビニル系樹脂の力学的強度が弱く脆弱であるため、最終的に得られるトナーのアプリケーションによっては使用状況によってトナー表面が容易に変化してしまい、例えば帯電性の著しい変化や周辺部剤への付着などの汚染、それに伴う品質問題の発生を引き起こすため好ましくない。また、300,000を超えるような場合、分子末端が少なくなるため芯粒子との分子鎖の絡み合いが少なくなり、芯粒子への付着性が低下するため好ましくない。

また、ビニル系樹脂のガラス転移温度(T_g)は、40以上、好ましくは50以上、より好ましくは60以上が良い。40未満では最終的に得られたトナーを高温で保管したときにブロッキングしてしまうなど保存安定性の悪化が生じうるため好ましくない。

【0051】

<着色剤>

本実施形態に用いられる着色剤としては公知の染料及び顔料を挙げることができ、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、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

10

20

30

40

50

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プルー、フタロシアニンプルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及び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質量%、好ましくは3～10質量%である。

【0052】

<離型剤>

本実施形態に使用する離型剤としては、公知のものが使用できる。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、フィッシュアトロブッシュワックス、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。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（カルナウバワックス、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。上記の内、極性が小さく熔融粘度が低いという理由から好ましいものはポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素であり、特に好ましいものはパラフィンワックス、フィッシュアトロブッシュワックスまたはポリエチレンワックスである。

【0053】

<外添剤>

（無機微粒子）

本実施形態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、5nm～2μmであることが好ましく、特に5nm～500nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5質量%であることが好ましく、特に0.01～2.0質量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、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。

【0054】

（高分子系微粒子）

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。

【0055】

（外添剤の表面処理）

このような流動化剤は外添剤の表面処理を行って、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

10

20

30

40

50

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外添剤の好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0056】

(クリーニング助剤)

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、クリーニング助剤が用いられる。このクリーニング助剤としては、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でできる。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 μ mのものが好ましい。

10

【0057】

<トナーの製造方法>

本実施形態のトナーの製造方法を以下に例示するが、これに制限されるものではない。

【0058】

<コア粒子(主部)造粒工程>

(有機溶媒)

コア粒子の造粒に用いられる有機溶媒としては、沸点が100未満の揮発性であることが、後の溶剤除去が容易になる点から好ましい。このような有機溶剤としては、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、単独で、あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。ポリエステル系樹脂および着色剤は同時に溶解又は分散させても良い。通常それぞれ単独で溶解又は分散し、その際に使用する有機溶媒はそれぞれ異なっても同じでも良いが、後の溶媒処理を考慮すると同じ方が好ましい。また、ポリエステル系樹脂を好適に溶解させる溶媒(単独または混合)を選択すると、本実施形態に好ましく用いられる離型剤はその溶解度の違いからほとんど溶解しない。

20

【0059】

(ポリエステル系樹脂の溶解又は分散)

ポリエステル系樹脂の溶解又は分散液は、樹脂濃度が40%~80%程度であることが好ましい。濃度が高すぎると溶解又は分散が困難になり、また粘度が高くなって扱いづらい。また、濃度が低すぎると微粒子の製造量が少なくなり、除去すべき溶媒量が多くなる。ポリエステル系樹脂に前記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混合する場合は、同じ溶解液又は分散液に混合しても良いし、別々に溶解液又は分散液を作製しても良い。それぞれの溶解度と粘度を考慮すると、別々の溶解液又は分散液を作製する方が好ましい。

30

【0060】

(水系媒体)

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。樹脂微粒子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。

40

【0061】

(無機分散剤および有機樹脂微粒子)

上記水系媒体中に、前記のポリエステル系樹脂および離型剤の溶解物または分散物を分散させる際、無機分散剤または有機樹脂微粒子をあらかじめ水系媒体中に分散させておく

50

ことにより、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。無機分散剤としては、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、ハイドロキシアパタイトなどが用いられる。有機樹脂微粒子を形成する樹脂としては、水性分散体を形成する樹脂であれば、いかなる樹脂であっても使用でき、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良いが、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。これらの樹脂は、2種以上を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という観点からビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用である。

10

【0062】

(界面活性剤)

また、上記樹脂微粒子を製造する際に、必要に応じて、界面活性剤等を用いることもできる。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陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

20

【0063】

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-[α -フルオロアルキル(炭素数6~11、以下、 $C_6 \sim C_{11}$ などと記載する)オキシ]-1-アルキル($C_3 \sim C_4$)スルホン酸ナトリウム、3-[α -フルオロアルカノイル($C_6 \sim C_8$)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル($C_{11} \sim C_{20}$)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($C_7 \sim C_{13}$)及びその金属塩、パーフルオロアルキル($C_4 \sim C_{12}$)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($C_6 \sim C_{10}$)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル($C_6 \sim C_{10}$)-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($C_6 \sim C_{16}$)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。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2級アミン酸、パーフルオロアルキル($C_6 \sim C_{10}$)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などが挙げられる。

30

40

【0064】

(保護コロイド)

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、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロ

50

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 - 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窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。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、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

10

20

【 0 0 6 5 】

(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。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1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpm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20～80である。

【 0 0 6 6 】

(油相作製工程)

有機溶媒中に樹脂、着色剤、離型剤などを溶解あるいは分散させた油相を作製する方法としては、有機溶媒中に攪拌をしながら樹脂、着色剤などを徐々に添加していき、溶解あるいは分散させればよい。ただし、着色剤として顔料を用いる場合や、離型剤や帯電制御剤などのなかで有機溶媒に溶解しにくいようなものを添加する場合、有機溶媒への添加に先立って粒子を小さくしておくことが好ましい。

30

【 0 0 6 7 】

前述のように着色剤のマスターバッチ化も手段の一つであり、同様の方法を離型剤や帯電制御剤に展開することもできる。

【 0 0 6 8 】

また別の手段として、有機溶媒中で、必要に応じて分散助剤を添加し、着色剤、離型剤、帯電制御剤を湿式で分散を行い、ウエットマスターを得ることも可能である。

40

【 0 0 6 9 】

さらに別の手段として、有機溶媒の沸点未満で溶融するようなものを分散するのであれば、有機溶媒中で、必要に応じて分散助剤を添加し、分散質とともに攪拌しながら加熱を行い一旦溶解させた後、攪拌もしくはせん断しながら冷却を行うことによって晶析を行い、分散質の微結晶を生成させる方法を行っても良い。

【 0 0 7 0 】

以上の手段を用いて分散された着色剤、離型剤、帯電制御剤は、有機溶媒中に樹脂とともに溶解あるいは分散された後、さらに分散を行っても良い。分散に際しては公知のビーズミルやディスクミルなどの分散機を用いることができる。

50

【0071】

(芯粒子作製工程)

水系媒体中に前述の工程で得られた油相を分散させ、油相からなる芯粒子が分散した分散液を作製する方法としては、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 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、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。5分を超えて分散を行うと、望ましくない小径の粒子が残存してしまったり、分散が過分散状態になって系が不安定になり、凝集体や粗大粒子が発生したりすることがあるので好ましくない。分散時の温度としては、通常、0～40、好ましくは10～30である。40を超えると分子運動が活発になることから分散安定性が低下し凝集体や粗大粒子が発生しやすくなるため好ましくない。また、0未満になると分散体の粘度が高くなり、分散に必要なせん断エネルギーが増大するため製造効率が低下する。

10

【0072】

界面活性剤は、前述の樹脂微粒子の製造法に関する説明で記載したものと同一ものが使用できるが、溶媒を含む油滴を効率よく分散するためには、HLB(Hydrophilic-Lipophile Balance:界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値)が高めのジスルホン酸塩のものが好ましい。界面活性剤は、水系媒体中での濃度が1～10質量%、好ましくは2～8質量%、より好ましくは3～7質量%の範囲にあるのが良い。10質量%を超えると、油滴が小さくなりすぎたり、逆ミセル構造を形成して逆に分散安定性が低下して油滴の粗大化が発生したりするため好ましくない。また1質量%未満では油滴の分散を安定に行うことができず油滴が粗大化してしまうため好ましくない。

20

【0073】

(樹脂微粒子付着工程)

得られた芯粒子分散液は、攪拌を行っている間は安定に芯粒子の液滴を存在させることができる。その状態に前述のビニル系樹脂微粒子分散液を投入して芯粒子上に付着させる。ビニル系樹脂微粒子分散液の投入は、30秒以上かけて行うのが良い。30秒未満で投入を行うと、分散系が急激に変化するために凝集粒子が発生したり、ビニル系樹脂微粒子の付着が不均一になったりするため好ましくない。一方闇雲に長い時間、例えば60分を超えて添加するのは生産効率の面から好ましくない。

30

樹脂微粒子分散液は、芯粒子分散液に投入する前に、適宜濃度調整のために希釈あるいは濃縮しても良い。ビニル系樹脂微粒子分散液の濃度は、5～30質量%が好ましく、8～20質量%がより好ましい。5%未満では、分散液の投入に伴う有機溶媒濃度の変化が大きく、樹脂微粒子の付着が不十分になるため好ましくない。また30質量%を超えるような場合、樹脂微粒子が芯粒子分散液中に偏在しやすくなり、その結果樹脂微粒子の付着が不均一になるため避けたほうが良い。

【0074】

本実施の形態の方法によって芯粒子に対して樹脂微粒子が十分な強度で付着するのは、樹脂微粒子が芯粒子の液滴に付着したときに、芯粒子が自由に変形できるように樹脂微粒子界面と接触面を十分に形成すること、および、有機溶媒によって樹脂微粒子が膨潤もしくは溶解し、樹脂微粒子と芯粒子内の樹脂とが接着しやすい状況になることだと思われる。したがって、この状態において有機溶媒は系内に十分に存在することが必要である。具体的には、芯粒子分散液の状態において、固形分(樹脂、着色剤、および必要に応じて離型剤、帯電制御剤など)に対して10質量%～70質量%、好ましくは30質量%～60質量%、さらに好ましくは40質量%～55質量%の範囲にあるのがよい。70質量%を超えると、一度の製造工程で得られる着色樹脂粒子が少なくなり生産効率が低くなり、また分散安定性が低下して再凝集が発生するなど、安定した製造が難しくなることなどから好ましくない。また、10質量%未満であると前述のように芯粒子に対して樹脂微粒子が

40

50

十分な強度で付着できなくなり好ましくない。しかしながら、芯粒子を製造する時に好ましい有機溶媒濃度よりも樹脂粒子を付着させる時の好ましい濃度の方が低い場合は、芯粒子を製造した後に有機溶媒を一部除去することで有機溶媒濃度を調整して樹脂粒子を付着させ、その後有機溶媒を完全に除去しても良い。ここで、有機溶媒を完全に除去するとは、後述の脱溶工程で通常使用される公知の方法において除去できる範囲のレベルである。

【0075】

芯粒子にビニル系樹脂微粒子を付着するときの温度としては、10～60、好ましくは20～45である。60を超えると、製造に必要なエネルギーが増大するために製造環境負荷が大きくなることに加え、低酸価のビニル系樹脂微粒子が液滴表面に存在することもあり分散が不安定になり粗大粒子が発生する可能性もあるため好ましくない。一方10未満では分散体の粘度が高くなり、樹脂微粒子の付着が不十分になるため好ましくない。

【0076】

(脱溶)

得られた着色樹脂分散体から有機溶剤を除去するために、公知の方法を使用することができる。例えば、常圧または減圧下で系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶剤を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。

【0077】

(伸長又はノ及び架橋反応)

ウレタン又はノ及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を導入する目的で、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およびこれと反応可能なアミン類を添加する場合は、水系媒体中にトナー組成物を分散する前に油相中でアミン類を混合しても良いし、水系媒体中にアミン類を加えても良い。上記反応に要する時間は、ポリエステルプレポリマーの有するイソシアネート基構造と、加えたアミン類との反応性により選択されるが、通常1分～40時間、好ましくは1～24時間である。反応温度は、通常、0～150、好ましくは20～98である。

【0078】

<洗淨、乾燥工程>

水系媒体に分散されたトナー粒子を洗淨、乾燥する工程は、公知の技術が用いられる。

即ち、遠心分離機、フィルタープレスなどで固液分離した後、得られたトナーケーキを常温～約40程度のイオン交換水に再分散させ、必要に応じて酸やアルカリでpH調整した後、再度固液分離するという工程を数回繰り返すことにより不純物や界面活性剤などを除去した後、気流乾燥機や循環乾燥機、減圧乾燥機、振動流動乾燥機などにより乾燥することによってトナー粉末を得る。この際、遠心分離などでトナーの微粒子成分を取り除いても良いし、また、乾燥後に必要に応じて公知の分級機を用いて所望の粒径分布にすることができる。

【0079】

<外添処理>

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

【0080】

[画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ]

<画像形成装置、プロセスカートリッジ>

10

20

30

40

50

本実施形態の画像形成装置は、本実施形態のトナーを用いて画像を形成する。なお、本実施形態のトナーは、一成分現像剤及び二成分現像剤のいずれにも用いることができるが、一成分現像剤として用いることが好ましい。また、本実施形態の画像形成装置は、無端型の間転写手段を有することが好ましい。さらに、本実施形態の画像形成装置は、感光体と、感光体及びノ又は中間転写手段に残存したトナーをクリーニングするクリーニング手段を有することが好ましい。このとき、クリーニング手段は、クリーニングブレードを有してもよいし、有さなくてもよい。また、本実施形態の画像形成装置は、加熱装置を有するローラ又は加熱装置を有するベルトを用いて画像を定着する定着手段を有することが好ましい。さらに、本実施形態の画像形成装置は、定着部材にオイル塗布を必要としない定着手段を有することが好ましい。さらに、必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなることが好ましい。

10

【0081】

本実施形態の画像形成装置は、感光体と、現像手段、クリーニング手段等の構成要素をプロセスカートリッジとして構成し、プロセスカートリッジを画像形成装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。また、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、分離手段及びクリーニング手段の少なくとも1つを感光体と共に支持してプロセスカートリッジを形成し、画像形成装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、画像形成装置本体のレール等の案内手段を用いて着脱自在の構成としてもよい。

【0082】

図2に、本実施形態の画像形成装置の一例を示す。この画像形成装置は、図示を省略している本体筐体内に、図2中、時計方向に回転駆動される潜像担持体1が収納されており、潜像担持体1の周囲に、帯電装置2、露光装置3、本実施形態のトナーTを有する現像装置4、クリーニング部5、中間転写体6、支持ローラ7、転写ローラ8、除電手段(不図示)等を備えている。

20

【0083】

この画像形成装置は、記録媒体例としての複数枚の記録紙Pを収納する給紙カセット(不図示)を備えており、給紙カセット内の記録紙Pは、図示しない給紙ローラにより1枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、転写手段としての転写ローラ8と、中間転写体6の間に送り出される。

【0084】

この画像形成装置は、潜像担持体1を図2中、時計方向に回転駆動して、潜像担持体1を帯電装置2で様に帯電した後、露光装置3により画像データで変調されたレーザーを照射して潜像担持体1に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された潜像担持体1に現像装置4でトナーを付着させて現像する。次に、現像装置4でトナー像を形成した潜像担持体1から中間転写体6に転写バイアスを付加してトナー像を中間転写体6上に転写し、さらに該中間転写体6と転写ローラ8の間に記録紙Pを搬送することにより、記録紙P(不図示)に搬送する。

30

【0085】

定着手段は、内蔵ヒータにより所定の定着温度に加熱される定着ローラと、定着ローラに所定圧力で押圧される加圧ローラとを備え、転写ローラ8から搬送されてきた記録紙を加熱、加圧して、記録紙上のトナー像を記録紙に定着させた後、排紙トレイ(不図示)上に排出する。

40

【0086】

一方、画像形成装置は、転写ローラ8でトナー像を記録紙に転写した潜像担持体1をさらに回転して、クリーニング部5で潜像担持体1の表面に残留するトナーを掻き落として除去した後、不図示の除電装置で除電する。画像形成装置は、除電装置で除電した潜像担持体1を帯電装置2で様に帯電させた後、上記と同様に、次の画像形成を行う。

【0087】

以下、本実施形態の画像形成装置に好適に用いられる各部材について詳細に説明する。

【0088】

50

潜像担持体 1 としては、その材質、形状、構造、大きさ等について、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としては、ドラム状、ベルト状が好適に挙げられ、その材質としては、例えば、アモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体等が挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点で、アモルファスシリコンや有機感光体が好ましい。

【 0 0 8 9 】

潜像担持体 1 に静電潜像を形成する際には、例えば、潜像担持体 1 の表面を帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、静電潜像形成手段により行うことができる。静電潜像形成手段は、例えば、潜像担持体 1 の表面を帯電させる帯電装置 2 と、潜像担持体 1 の表面を像様に露光する露光装置 3 を少なくとも備える。

10

【 0 0 9 0 】

帯電は、例えば、帯電装置 2 を用いて潜像担持体 1 の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

【 0 0 9 1 】

帯電装置 2 としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた、それ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

帯電装置 2 の形状としては、ローラの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシ等の形態を採ってもよく、電子写真装置の仕様や形態に合わせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは、例えば、Zn - Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。また、ブラシを用いる場合、例えば、ファーブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属又は金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで構成される。

20

【 0 0 9 3 】

帯電装置 2 は、上記のような接触式の帯電器に限定されるものではないが、帯電器から発生するオゾンが低減された画像形成装置が得られるので、接触式の帯電器を用いることが好ましい。

30

【 0 0 9 4 】

露光は、例えば、露光装置 3 を用いて感光体の表面を像様に露光することにより行うことができる。露光装置 3 としては、帯電装置 2 により帯電された潜像担持体 1 の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系等の各種露光器が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

現像は、例えば、本実施形態のトナーを用いて静電潜像を現像することにより行うことができ、現像装置 4 により行うことができる。現像装置 4 は、例えば、本実施形態の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るが、例えば、本実施形態のトナーを収容し、静電潜像にトナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられる。

40

【 0 0 9 6 】

現像装置 4 としては、周面にトナーを担持し、潜像担持体 1 に接して回転すると共に、潜像担持体 1 上に形成された静電潜像にトナーを供給して現像を行う現像ローラ 4 0 と、現像ローラ 4 0 の周面に接し、現像ローラ 4 0 上のトナーを薄層化する薄層形成部材 4 1 を有する態様が好ましい。

【 0 0 9 7 】

現像ローラ 4 0 としては、金属ローラ及び弾性ローラのいずれかが好適に用いられる。

50

金属ローラとしては、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、アルミニウムローラ等が挙げられる。金属ローラは、プラスト処理を施すことで、比較的容易に任意の表面摩擦係数を有する現像ローラ40を作製することができる。具体的には、アルミニウムローラにガラスビーズプラストで処理することにより、ローラ表面を粗面化でき、現像ローラ上に適正なトナー付着量が得られる。

【0098】

弾性ローラとしては、弾性ゴム層を被覆したローラが用いられ、さらに、表面にはトナーと逆の極性に帯電しやすい材料からなる表面コート層が設けられる。弾性ゴム層は、薄層形成部材41との当接部での圧力集中によるトナー劣化を防止するために、JIS-Aで60度以下の硬度に設定される。表面粗さ(Ra)は、0.3~2.0 μ mに設定され、必要量のトナーが表面に保持される。また、現像ローラ40には、潜像担持体1との間に電界を形成させるための現像バイアスが印加されるので、弾性ゴム層は、103~1010の抵抗値に設定される。現像ローラ40は、時計回りの方向に回転し、表面に保持したトナーを薄層形成部材41及び潜像担持体1との対向位置へと搬送する。

10

【0099】

薄層形成部材41は、供給ローラ42と現像ローラ40の当接位置よりも低い位置に設けられる。薄層形成部材41は、ステンレスSUS、リン青銅等の金属板バネ材料を用い、自由端側を現像ローラ40の表面に10~40N/mの押圧力で当接させたもので、その押圧下を通過したトナーを薄層化するとともに摩擦帯電によって電荷を付与する。さらに、薄層形成部材41には摩擦帯電を補助するために、現像バイアスに対してトナーの帯電極性と同方向にオフセットさせた値の規制バイアスが印加される。

20

【0100】

現像ローラ40の表面を構成するゴム弾性体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム又はこれらの2種以上のブレンド物等が挙げられる。これらの中でも、エピクロロヒドリンゴムとアクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴムのブレンドゴムが特に好ましい。

【0101】

現像ローラ40は、例えば、導電性シャフトの外周にゴム弾性体を被覆することにより製造される。導電性シャフトは、例えば、ステンレス(SUS)等の金属で構成される。

30

【0102】

転写は、例えば、潜像担持体1を帯電することにより行うことができ、転写ローラにより行うことができる。転写ローラとしては、トナー像を中間転写体6上に転写して転写像を形成する第一次転写手段と、転写像を記録紙P上に転写する第二次転写手段(転写ローラ8)を有する態様が好ましい。このとき、トナーとして、二色以上、好ましくは、フルカラートナーを用い、トナー像を中間転写体6上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、複合転写像を記録紙P上に転写する第二次転写手段を有する態様がさらに好ましい。

なお、中間転写体6は、特に制限はなく、目的に応じて、公知の転写体の中から適宜選択することができるが、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

40

【0103】

転写手段(第一次転写手段、第二次転写手段)は、潜像担持体1上に形成されたトナー像を記録紙P側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有することが好ましい。転写手段は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。転写手段としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器等が挙げられる。

なお、記録紙Pとしては、代表的には、普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものであれば、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、OHP用のPETベース等も用いることができる。

50

【 0 1 0 4 】

定着は、例えば、記録紙 P に転写されたトナー像に対して、定着手段を用いて行うことができ、各色のトナー像に対して、記録紙 P に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナー像を積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

【 0 1 0 5 】

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、公知の加熱加圧手段が好適である。加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。なお、加熱加圧手段による加熱温度は、80～200 が好ましい。

【 0 1 0 6 】

図 3 に示すようなフッ素系表層剤構成のソフトローラタイプの定着装置であってよい。これは、加熱ローラ 9 は、アルミ芯金 10 上にシリコンゴムからなる弾性体層 11 及び PFA (四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体) 表層 12 を有しており、アルミ芯金内部にヒータ 13 を備えている。加圧ローラ 14 は、アルミ芯金 15 上にシリコンゴムからなる弾性体層 16 及び PFA 表層 17 を有している。なお、未定着画像 18 が印字された記録紙 P は図示のように通紙される。

【 0 1 0 7 】

なお、本実施形態においては、目的に応じて、定着手段と共に、又は、これに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【 0 1 0 8 】

除電は、例えば、潜像担持体に対して、除電バイアスを印加することにより、行うことができ、除電手段により好適に行うことができる。除電手段は、特に制限はなく、潜像担持体に対して、除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができるが、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【 0 1 0 9 】

クリーニングは、例えば、感光体上に残留するトナーを、クリーニング手段により除去することにより、好適に行うことができる。クリーニング手段は、特に制限はなく、感光体上に残留するトナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができるが、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【 0 1 1 0 】

リサイクルは、例えば、クリーニング手段により除去したトナーを、リサイクル手段により現像手段に搬送することにより、好適に行うことができる。リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

制御は、例えば、制御手段により各手段を制御することにより、好適に行うことができる。制御手段は、各手段を制御する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、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

本実施形態の画像形成装置、画像形成方法およびプロセスカートリッジによれば、定着性に優れ、現像プロセスにおけるストレスに対して割れなどの劣化のない静電潜像現像用トナーを用いることで、良好な画像を提供することができる。

【 0 1 1 3 】

< 多色画像形成装置 >

図 4 は、本実施形態を適用した多色画像形成装置の一例を示す概略図である。この図 4 はタンデム型のフルカラー画像形成装置である。

【 0 1 1 4 】

この図 4 において、画像形成装置は、図示しない本体筐体内に、図 4 中時計方向に回転駆動される潜像担持体 (1) が収納されており、潜像担持体 (1) の周囲に、帯電装置 (2)、露光装置 (3)、現像装置 (4)、中間転写体 (6)、支持ローラ (7)、転写口

10

20

30

40

50

ーラ（８）等が配置されている。画像形成装置は、図示しないが複数枚の記録紙を収納する給紙カセットを備えており、給紙カセット内の記録紙（Ｐ）は、図示しない給紙ローラにより１枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、中間転写体（６）と転写ローラ（８）の間に送り出され、定着手段（１９）によって定着される。

【０１１５】

画像形成装置は、潜像担持体（１）を図４中時計方向に回転駆動して、潜像担持体（１）を帯電装置（２）で一様に帯電した後、露光装置（３）により画像データで変調されたレーザーを照射して潜像担持体（１）に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された潜像担持体（１）に現像装置（４）でトナーを付着させて現像する。画像形成装置は、現像装置（４）で潜像担持体にトナーを付着して形成されたトナー画像を、潜像担持体（１）から中間転写体に転写させる。これをシアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）、イエロー（Ｙ）、及びブラック（Ｋ）の４色それぞれについて行い、フルカラーのトナー画像を形成する。

10

【０１１６】

次に、図５は、リボルバタイプのフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。この画像形成装置は、現像装置の動作を切り替えることによって１つの潜像担持体（１）上に順次複数色のトナーを現像していくものである。そして、転写ローラ（８）で中間転写体（６）上のカラートナー画像を記録紙（Ｐ）に転写し、トナー画像の転写された記録紙（Ｐ）を定着部に搬送し、定着画像を得る。

【０１１７】

一方、画像形成装置は、中間転写体（６）でトナー画像を記録紙（Ｐ）に転写した潜像担持体（１）を更に回転して、クリーニング部（５）で潜像担持体（１）表面に残留するトナーをブレードにより掻き落として除去した後、除電部で除電する。画像形成装置は、除電部で除電した潜像担持体（１）を帯電装置（２）で一様に帯電させた後、上記同様に、次の画像形成を行う。なお、クリーニング部（５）は、ブレードで潜像担持体（１）上の残留トナーを掻き落とすものに限るものではなく、例えばファーブラシで潜像担持体（１）上の残留トナーを掻き落とすものであってもよい。

20

【０１１８】

本実施形態の画像形成方法及び画像形成装置では、前記現像剤として本実施形態の前記トナーを用いているので良好な画像が得られる。

【０１１９】

<プロセスカートリッジ>

本実施形態のプロセスカートリッジは、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、本実施形態のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、帯電手段、現像手段、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してなり、画像形成装置本体に着脱自在なものである。

30

【０１２０】

前記現像手段としては、本実施形態の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。本実施形態のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置、ファクシミリ、プリンターに着脱自在に備えさせることができ、後述する本実施形態の画像形成装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

40

【０１２１】

前記プロセスカートリッジは、例えば、図６に示すように、潜像担持体（１）を内蔵し、帯電装置（２）、現像装置（４）、転写ローラ（８）、クリーニング部（５）を含み、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。図６中、（Ｌ）は露光装置からの露光、（Ｐ）は記録紙をそれぞれ示す。前記潜像担持体（１）としては、前記画像形成装置と同様なものを用いることができる。前記帯電装置（２）には、任意の帯電部材が用いられる。

【０１２２】

50

次に、図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、潜像担持体(1)は、矢印方向に回転しながら、帯電装置(2)による帯電、露光手段(図示せず)による露光(L)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、現像装置(4)でトナー現像され、該トナー現像は転写ローラ(8)により、記録紙(P)に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の潜像担持体表面は、クリーニング部(5)によりクリーニングされ、更に除電手段(図示せず)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。

【実施例】

【0123】

以下、本発明を実施例及び比較例を示すことにより更に具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例2を参考例に読み替える。

10

【0124】

以下では、「部」及び「%」は特にことわらない限り、質量部及び質量%を示す。まず、実施例及び比較例において得たトナーについての分析及び評価の方法について述べる。

以下では本件実施形態のトナーを一成分現像剤として用いた場合についての評価を行ったが、本実施形態のトナーは、好適な外添処理と好適なキャリアを使用することにより、二成分現像剤としても使用することができる。

【0125】

<測定方法>

20

(平均粒径)

次に、トナー粒子の粒度分布の測定方法について説明する。

【0126】

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)があげられる。測定方法は以下の通りである。

【0127】

まず、電解水溶液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ルホン酸塩)を0.1~5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試料を固形分にして2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100µmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの体積平均粒径(Dv)、個数平均粒径(Dn)を求めることができる。

30

【0128】

チャンネルとしては、例えば2.00~2.52µm未満;2.52~3.17µm未満;3.17~4.00µm未満;4.00~5.04µm未満;5.04~6.35µm未満;6.35~8.00µm未満;8.00~10.08µm未満;10.08~12.70µm未満;12.70~16.00µm未満;16.00~20.20µm未満;20.20~25.40µm未満;25.40~32.00µm未満;32.00~40.30µm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00µm以上乃至40.30µm未満の粒子を対象とすることができる。

40

【0129】

(平均円形度)

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实在粒子の周囲長で除した値が平均円形度である。

【0130】

50

この値はフロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 0 0 0 により平均円形度として計測した値である。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 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 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ォン酸塩を 0 . 1 ~ 0 . 5 m l 加え、更に測定試料を 0 . 1 ~ 0 . 5 g 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 3 0 0 0 ~ 1 万個 / μ 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。

【 0 1 3 1 】

(樹脂微粒子の体積平均粒径)

樹脂微粒子の体積平均粒径の測定方法としては、ナノトラック粒度分布測定装置 U P A - E X 1 5 0 (日機装製、動的光散乱法/レーザードップラー法)で測定することができる。具体的な測定方法としては、樹脂微粒子が分散された分散液を測定濃度範囲に調整して測定する。その際、あらかじめ分散液の分散溶媒のみでバックグラウンド測定をしておく。この測定法により、本実施形態で用いられる樹脂微粒子の体積平均粒径範囲である、数十 nm ~ 数 μ m までを測定することが可能である。

10

【 0 1 3 2 】

(分子量)

使用するポリエステル樹脂やビニル系共重合樹脂などの分子量は、通常の G P C (g e l p e r m e a t i o n c h r o m a t o g r a p h y) によって以下の条件で測定した。

【 0 1 3 3 】

- ・装置：H L C - 8 2 2 0 G P C (東ソー社製)
- ・カラム：T S K g e l S u p e r H Z M - M x 3
- ・温度：4 0
- ・溶媒：T H F (テトラヒドロフラン)
- ・流速：0 . 3 5 m l / 分
- ・試料：濃度 0 . 0 5 ~ 0 . 6 % の試料を 0 . 0 1 m l 注入

20

以上の条件で測定したトナー樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して重量平均分子量 M_w を算出した。単分散ポリスチレン標準試料としては、 5.8×100 , 1.085×10000 , 5.95×10000 , 3.2×100000 , 2.56×1000000 , 2.93×10000 , 2.85×100000 , 1.48×1000000 , 8.417×1000000 , 7.5×1000000 の物を 10 点使用した。

30

【 0 1 3 4 】

(ガラス転移点および吸熱量)

使用するポリエステル樹脂やビニル系共重合樹脂などのガラス転移点の測定としては、例えば示差走査熱量計(例えば D S C - 6 2 2 0 R : セイコーインスツル社)を用いて、まず、室温から昇温速度 1 0 / m i n で 1 5 0 まで加熱した後、1 5 0 で 1 0 m i n 間放置、室温まで試料を冷却して 1 0 m i n 放置、再度 1 5 0 まで昇温速度 1 0 / m i n で加熱して、ガラス転移点以下のベースラインと、ガラス転移を示す曲線部分の接線との交点で求めることができる。

40

ただし、トナーのガラス転移点の測定に関しては、上記方法で測定した場合、トナーに含有された離型剤の融解熱曲線等と重なって不正確になる場合がある。そこで、本発明ではトナーおよび樹脂のガラス転移点は、後述するフローテスターを用いた測定値 (T g A) とする。

【 0 1 3 5 】

また、離型剤や結晶性樹脂などの吸熱量や融点の測定も同様に行える。吸熱量は測定された吸熱ピークのピーク面積を計算することにより求められる。一般的に、トナー内部に用いる離型剤はトナーの定着温度より低い温度で融解し、その際の融解熱が吸熱ピークとなって現われる。また、離型剤によっては融解熱の他に固相での相転移による転移熱を伴うものがあるが、本実施形態ではその合計を融解熱の吸熱量とする。また、融点は吸熱ピ

50

ーク温度とする。

【0136】

(T_gA測定方法)

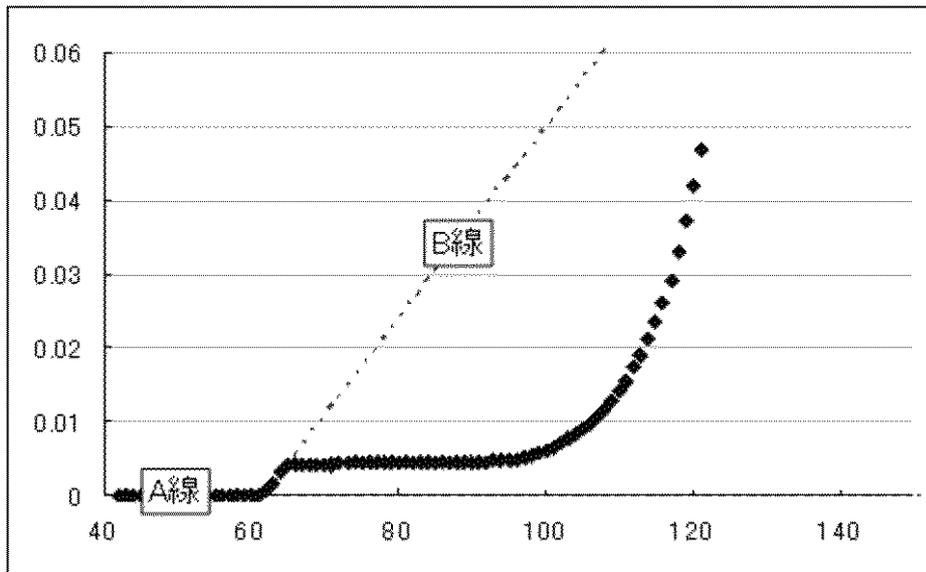
フローテスター(CFT-500/島津製作所社製)を用い、測定試料1.0gを秤量し、H1.0mm×0.5mmのダイを用いて、昇温速度3.0/min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲40~180の条件で測定を行ない、上記の試料温度が上昇して変形し始める点(ゴム状態へ移行)をT_gAとした。詳細な求め方としては、ゴム状態での変形による圧縮を表すB線の延長線と試料が圧縮荷重を受けながらも未だ未変形な状態(ガラス状態)を維持しているA線の延長線(例ではX軸線とほぼ重なっている)との交差部分の点をT_gAとしている(下図測定例参照)。

10

【0137】

【表1】

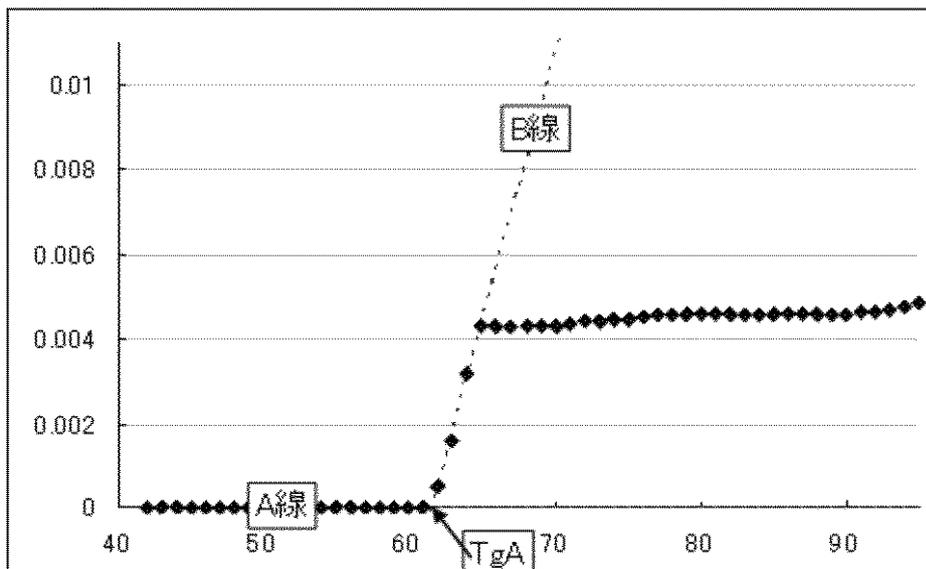
<測定例>



20

<測定例 - 拡大図>

30



40

【0138】

<評価手法>

(トナー表面および断面観察)

トナー表面をSEM観察することで、微粒子の存在状態を評価した。

50

【0139】

トナー表面の微粒子存在状態

：微粒子が粒子として存在して凸部を形成して海島の島部を形成しており、適度な隙間を持ってトナー表面の50～80％に存在している。

：微粒子がほとんど埋没せずに付着している。または、存在密度に偏りがある。

×：微粒子が粒子の形を維持せず付着しており、海島構造になっていない。あるいは海部分を形成している。

【0140】

(耐ストレス性)

外添処理を行ったトナー（現像剤）をリコー製 *ipsio* CX2500 を用いて、B/W（黒/白）比6％の所定のプリントパターンをN/N環境下（23、45％）で連続印字した。N/N環境下の2000枚連続印字後（耐久後）に、白紙パターン印字中の現像ローラ上のトナーを吸引し、電荷量をエレクトロメータで測定し、50枚後及び2000枚後の帯電量差を評価した。

：帯電量差の絶対値が $5 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下

：帯電量差の絶対値が $5 \mu\text{C}/\text{g} \sim 10 \mu\text{C}/\text{g}$ の範囲内

：帯電量差の絶対値が $10 \mu\text{C}/\text{g} \sim 15 \mu\text{C}/\text{g}$ の範囲内

×：帯電量差の絶対値が $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上

【0141】

(耐環境性)

外添処理を行ったトナー（現像剤）をリコー製 *ipsio* CX2500 を用いて、B/W比6％の所定のプリントパターンをN/N環境下（23、45％）で連続印字した。N/N環境下の2000枚連続印字後（耐久後）に、H/H環境下（温湿度、27、80％）に変更し、白紙パターン印字中の現像ローラ上のトナーを吸引し、電荷量をエレクトロメータで測定し、N/N環境下での50枚後及び2000枚後のH/H環境下での帯電量差を評価した。

：帯電量差の絶対値が $10 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下

：帯電量差の絶対値が $10 \mu\text{C}/\text{g} \sim 15 \mu\text{C}/\text{g}$ の範囲内

×：帯電量差の絶対値が $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上

【0142】

(定着性)

外添処理を行ったトナー（現像剤）をリコー製 *ipsio* CX2500 を用いて、A4縦通紙で先端3mmに幅36mmのべた帯画像（付着量 $11 \text{g}/\text{m}^2$ ）を印字した未定着画像を作製した。この未定着画像を以下の定着装置を用いて、115～175の範囲で10刻みの定着温度で定着させ、分離可能/非オフセット温度域を求めた。当該温度域は、加熱ローラからの紙の分離が良好に行われ、オフセット現象が発生しない定着温度範囲をいう。使用ペーパー及び通紙方向は、分離性に不利な $45 \text{g}/\text{m}^2$ 紙のY目の縦通紙で行った。定着装置周速は $200 \text{mm}/\text{sec}$ に設定した。

【0143】

定着装置は、図3に示すようなフッ素系表層剤構成のソフトローラタイプのものである。詳しくは、加熱ローラ9は、外径40mmで、アルミ芯金10上にシリコンゴムからなる厚さ1.5mmの弾性体層11及びPFA（四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）表層12を有しており、アルミ芯金内部にヒータ13を備えている。加圧ローラ14は、外径40mmで、アルミ芯金15上にシリコンゴムからなる厚さ1.5mmの弾性体層16及びPFA表層17を有している。なお、未定着画像18が印字されたペーパーPは図のように通紙される。

：110～170の全範囲で分離可能/非オフセットで、なおかつ定着画像耐性が十分であった。

：110～170の全範囲で分離可能/非オフセットであったが、低温域での定着画像が引っかきやこすれにより容易にはがれたり傷ついたりしてしまった。

10

20

30

40

50

：分離可能 / 非オフセット温度域が 30 以上 50 未満であった。

×：分離可能 / 非オフセット温度域が 30 未満であった。

【0144】

(耐熱保存性)

トナーを 55 × 8 時間保管後、42 メッシュの篩にて 2 分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性の指標とした。耐熱保存性は以下の 4 段階で評価した。

：10% 未満

：10 ~ 20%

：20 ~ 30%

×：30% 以上

10

【0145】

次に、実施例等で用いたトナーの原料の調製方法について述べる。

<非結晶性ポリエステル合成>

(ポリエステル1)

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 2765 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 480 部、テレフタル酸 1100 部、アジピン酸 225 部およびジブチルチンオキサイド 10 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 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 130 部を入れ、180、常圧で 2 時間反応し、[ポリエステル1]を得た。[ポリエステル1]は、数平均分子量 2600、重量平均分子量 8000、Tg 68、酸価 20 であった。

20

【0146】

(ポリエステル2)

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 1195 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 2765 部、テレフタル酸 900 部、アジピン酸 200 部およびジブチルチンオキサイド 10 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 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 220 部を入れ、180、常圧で 2 時間反応し、[ポリエステル2]を得た。[ポリエステル2]は、数平均分子量 2000、重量平均分子量 9000、Tg 73、酸価 19 であった。

30

【0147】

(ポリエステル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 264 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 523 部、テレフタル酸 123 部、アジピン酸 173 部およびジブチルチンオキサイド 1 部を入れ、常圧 230 で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧で 8 時間反応した。その後、反応容器に無水トリメリット酸 26 部を入れ、180、常圧で 2 時間反応し、[ポリエステル3]を得た。[ポリエステル3]は、数平均分子量 4000、重量平均分子量 47000、Tg 65、酸価 12 であった。

40

【0148】

<結晶性ポリエステル合成>

(ポリエステル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、1,6-ヘキサンジオール 500 部、コハク酸 500 部、ジブチルチンオキサイド 2.5 部を入れ、常圧 200 で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧で 1 時間反応し、[ポリエステル4]を得た。[ポリエステル4]は、DSC 測定にて 66 で吸熱ピークを示した。

【0149】

<プレポリマーの合成>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、1,2-プロピレングリコール 366 部、テレフタル酸 566 部、無水トリメリット酸 44 部およびチタンテトラブト

50

キシド 6 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 3200、重量平均分子量 12000、Tg 55 であった。

【 0150 】

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] 420 部、イソホロンジイソシアネート 80 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] を得た。[プレポリマー] の遊離イソシアネート質量 % は、1.34 % であった。

【 0151 】

< 樹脂微粒子分散液の作製 >

(ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 1.6 部、イオン交換水 492 部を入れ、80 に加熱した後、過硫酸カリウム 2.5 部をイオン交換水 100 部に溶解したものを加え、その 15 分後にスチレンモノマー 170 部、ブチルアクリレート 30 部、n - オクチルメルカプタン 1.2 部の混合液を 90 分かけて滴下し、その後さらに 60 分 80 に保った。その後冷却して、[ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1] の分散液を得た。この分散液の固形分濃度を測定すると 25 % であった。また、微粒子の体積平均粒径は 110 nm であった。分散液を少量シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得た固形物を測定したところ、数平均分子量 21000、重量平均分子量 43000、Tg 70 であった。

【 0152 】

(ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 2 ~ V - 4)

表にあるようなモノマー組成に変更し、ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1 と同様にそれぞれ作製した。物性は表 1 の通りであった。

【 0153 】

< マスターバッチの合成 >

カーボンブラック (キャボット社製 リーガル 400R) : 40 部、結着樹脂 : ポリエステル樹脂 (三洋化成 RS - 801 酸価 10、Mw 20000、Tg 64) : 60 部、水 : 30 部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 130 に設定した 2 本ロールにより 45 分間混練を行ない、パルライザーで 1 mm の大きさに粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。

【 0154 】

[実施例 1]

< 油相の作製 >

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[ポリエステル 1] 4 部、[ポリエステル 4] 20 部、パラフィンワックス (融点 72) 8 部、酢酸エチル 96 部を仕込み、攪拌 80 に昇温し、80 のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30 に冷却した。次いで [マスターバッチ 1] 35 部を加えて 1 時間混合した後、容器を移し替えて、ビーズミル (ウルトラビスコム、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg / hr、ディスク周速度 6 m / 秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積 % 充填、3 パスの条件で分散を行い、[原料溶解液 1] を得た。次いで、[原料溶解液 1] 81.3 部に [ポリエステル 1] の 70 % 酢酸エチル溶液 74.1 部、[ポリエステル 3] 21.6 部および酢酸エチル 21.5 部を加えてスリーワンモーターで 2 時間攪拌し [油相 1] を得た。[油相 1] の固形分濃度 (130、30 分で測定) が 49 % となるように酢酸エチルを加えて調整した。

【 0155 】

< 水相の調製 >

イオン交換水 472 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 50 % 水溶液 (エレミノール MON - 7 : 三洋化成工業製) 81 部、造粘剤としてカルボキシメチルセルロースの 1 % 水溶液 67 部、酢酸エチル 54 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得

10

20

30

40

50

た。これを〔水相 1〕とする。

【0156】

<乳化工程>

前記〔油相 1〕全量に TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm にて 1 分間混合した後、〔水相 1〕321 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 8,000 ~ 13,000 rpm で調整しながら 20 分間混合し〔コア粒子スラリー 1〕を得た。

<シェル工程（コア粒子への樹脂微粒子付着工程）>

前記〔コア粒子スラリー 1〕を、スリーワンモーターを用いて 200 rpm で攪拌しながら、〔ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1〕21.4 部を 5 分間かけて滴下し、そのまま 30 分攪拌しつづけた。その後、スラリーサンプルを少量採取して 10 倍の水で希釈し、遠心分離装置を用いて遠心分離したところ、試験管の底にトナー母体粒子が沈降し、上澄み液はほぼ透明であった。以上のようにして〔シェル後スラリー 1〕を得た。

10

【0157】

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔シェル後スラリー 1〕を投入し、30 で 8 時間脱溶剤を行い、〔分散スラリー 1〕を得た。

【0158】

<洗浄 乾燥>

〔分散スラリー 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 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

20

(2) : (1) の濾過ケーキにイオン交換水 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 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10 \mu S / cm$ 以下となるようにこの操作を繰り返した。

(3) : (2) のリスラリー液の pH が 4 となる様に 10% 塩酸を加え、そのままスリーワンモーターで攪拌 30 分後濾過した。

(4) : (3) の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 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10 \mu S / cm$ 以下となるようにこの操作を繰り返し〔濾過ケーキ 1〕を得た。残りの〔分散スラリー 1〕も同様に洗浄し、〔濾過ケーキ 1〕として追加混合した。

30

【0159】

〔濾過ケーキ 1〕を循環乾燥機にて 45 で 48 時間乾燥し、目開き $75 \mu m$ メッシュで篩い、〔トナー母体 1〕を得た。この母体トナー 50 部に 1 次粒径約 $30 nm$ の疎水性シリカ 1 部と、1 次粒径約 $10 nm$ の疎水性シリカ 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本実施形態の〔現像剤 1〕を得た。

【0160】

図 1 に、得られたトナー母体 1 の SEM 写真を示す。トナー表面は海島構造を持ち、島部分は海部分より突起しており凸部として存在する。この島部分は第 3 の樹脂からなる樹脂微粒子である。

【0161】

40

〔実施例 2〕

実施例 1 のシェル工程の〔ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1〕を〔ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 2〕に変更して〔現像剤 2〕を得た。

【0162】

〔実施例 3〕

実施例 1 の〔ポリエステル 1〕を〔ポリエステル 2〕に変更して〔現像剤 3〕を得た。

【0163】

〔実施例 4〕

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔ポリエステル 1〕4 部、〔ポリエステル 4〕20 部、パラフィンワックス（融点 72 ）8 部、酢酸エチル 96 部を仕込み、攪拌下

50

80 に昇温し、80 のまま5時間保持した後、1時間で30 に冷却した。次いで [マスターバッチ 1] 35部を加えて1時間混合した後、容器を移し替えて、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 1 kg / hr、ディスク周速度 6 m / 秒、0.5 mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で分散を行い、[原料溶解液 1] を得た。次いで、[原料溶解液 1] 81.3部に [ポリエステル 1] の70%酢酸エチル溶液 84.4部を加えてスリーワンモーターで2時間攪拌し、[油相 4] を得た。[油相 4] の固形分濃度 (130、30分で測定) が50%となるように酢酸エチルを加えて調整した。

【 0 1 6 4 】

< 乳化工程 >

前記 [油相 4] 全量に、イソホロンジアミン 0.4部、[プレポリマー] 28.5部を加え、TKホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpmにて1分間混合した後、[水相 1] 全量を加え、TKホモミキサーで、回転数 8,000 ~ 13,000 rpmで調整しながら20分間混合し [コア粒子スラリー 4] を得た。

【 0 1 6 5 】

< シェル工程 >

前記 [コア粒子スラリー 4] を、スリーワンモーターを用いて 200 rpmで攪拌しながら、[ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1] 21.4部を5分間かけて滴下し、そのまま30分攪拌しつづけた。その後、スラリーサンプルを少量採取して10倍の水で希釈し、遠心分離装置を用いて遠心分離したところ、試験管の底にトナー母体粒子が沈降し、上澄み液はほぼ透明であった。以上のようにして [シェル後スラリー 4] を得た。

後の工程は実施例 1 と同様に行い、[現像剤 4] を得た。

【 0 1 6 6 】

[比較例 1]

実施例 1 の [ポリエステル 1] を [ポリエステル 5] に変更して [現像剤 5] を得た。

【 0 1 6 7 】

[比較例 2]

実施例 1 のシェル工程の [ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1] を [ビニル系共重合樹脂微粒子

子 V - 3] に変更して [現像剤 6] を得た。

【 0 1 6 8 】

[比較例 3]

実施例 1 の [ポリエステル 4] を [ポリエステル 1] に変更して [現像剤 5] を得た。

【 0 1 6 9 】

[比較例 4]

実施例 4 のシェル工程の [ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 1] を [ビニル系共重合樹脂微粒子 V - 4] に変更して [現像剤 6] を得た。

ビニル系共重合樹脂微粒子分散液を表 2 にまとめた。

【 0 1 7 0 】

【 表 2 】

微粒子分散液	組成		物性		
	St	BA	Tg	粒径	Mw
V-1	85	15	70	110	42000
V-2	93	7	74	110	40000
V-3	100	0	83	100	38000
V-4	70	30	58	100	43000

【 0 1 7 1 】

上記の実施例及び比較例で得た各現像剤の物性と評価結果を、表 3 ~ 4 にまとめた。

【 0 1 7 2 】

【表 3】

		第1の樹脂	第2の樹脂	第3の樹脂	T _{c1}	T _{g2}	T _{g3}	T _{g4}
実施例1	1	ポリエステル4	ポリエステル1	樹脂微粒子1	66	68	70	61
実施例2	2	ポリエステル4	ポリエステル1	樹脂微粒子2	66	68	74	62
実施例3	3	ポリエステル4	ポリエステル2	樹脂微粒子1	66	73	70	64
実施例4	4	ポリエステル4	ポリエステル1	樹脂微粒子1	66	68	70	62
比較例1	5	ポリエステル4	ポリエステル5	樹脂微粒子1	66	43	70	50
比較例2	6	ポリエステル4	ポリエステル1	樹脂微粒子3	66	68	83	63
比較例3	7	なし	ポリエステル1	樹脂微粒子1	-	68	70	67
比較例4	8	ポリエステル4	ポリエステル1	樹脂微粒子4	66	68	58	59

T_g 3 : 樹脂微粒子の T_g

【 0 1 7 3 】

【表 4】

	現像剤	トナー粒径			形状	表面	評価結果			
		Dv	Dn	Dv/Dn	円形度	表面	耐ストレス性	耐環境性	定着性	耐熱保管性
実施例1	1	6.2	5.5	1.13	0.980	○	◎	○	○	○
実施例2	2	6.2	5.4	1.15	0.979	○	○	○	○	◎
実施例3	3	6.3	5.5	1.15	0.980	○	◎	○	○	◎
実施例4	4	6.1	5.4	1.13	0.981	○	○	○	◎	○
比較例1	5	6.2	5.5	1.13	0.979	○	△	△	○	×
比較例2	6	6.1	5.4	1.13	0.980	○	◎	○	△	◎
比較例3	7	6.3	5.5	1.15	0.982	○	○	○	×	◎
比較例4	8	6.2	5.5	1.13	0.982	○	×	△	○	△

【 0 1 7 4 】

本実施形態において実施例は良い結果が得られた。しかしながら比較例においては定着性と耐ストレス性等の他、評価結果において両立するものはなく、良くない結果となった。

【符号の説明】

【 0 1 7 5 】

- 1 潜像担持体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 クリーニング部
- 6 中間転写体
- 7 支持ローラ
- 8 転写ローラ
- 9 加熱ローラ
- 10 アルミ芯金
- 11 弾性体層
- 12 PFA表層

- 1 3 ヒータ
- 1 4 加圧ローラ
- 1 5 アルミ芯金
- 1 6 弾性体層
- 1 7 P F A 表層
- 1 8 未定着画像
- 1 9 定着手段
- 4 0 現像ローラ
- 4 1 薄層形成部材
- 4 2 供給ローラ
- L 露光
- P 記録紙
- T 静電荷像現像用トナー

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0176】

【特許文献1】特開2005-084183号公報

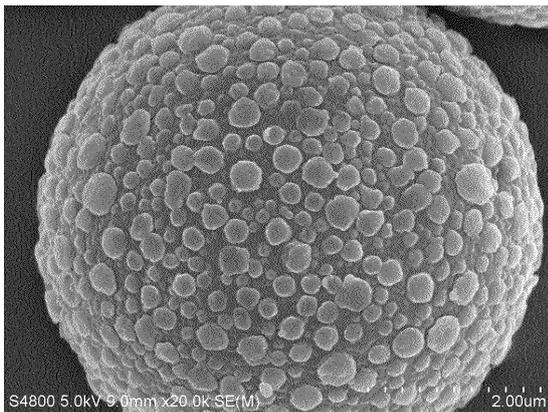
【特許文献2】特許第4033096号公報

【特許文献3】特開2008-089670号公報

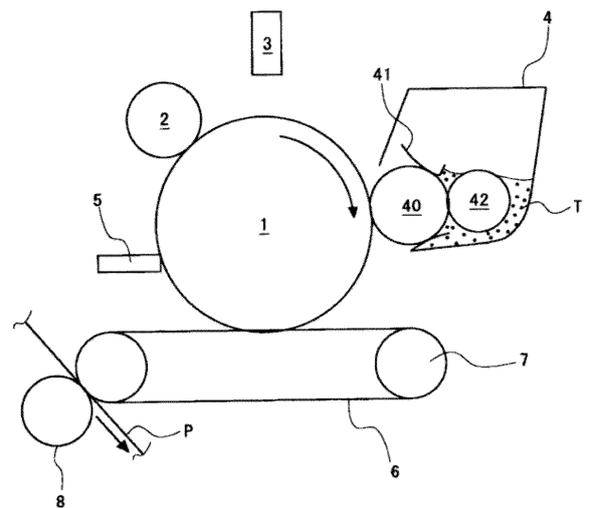
【特許文献4】特開2008-180938号公報

20

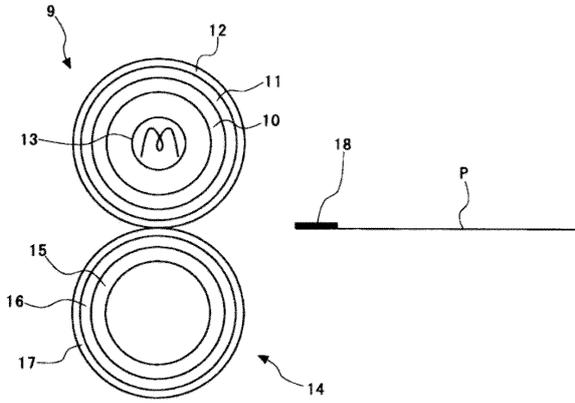
【図1】



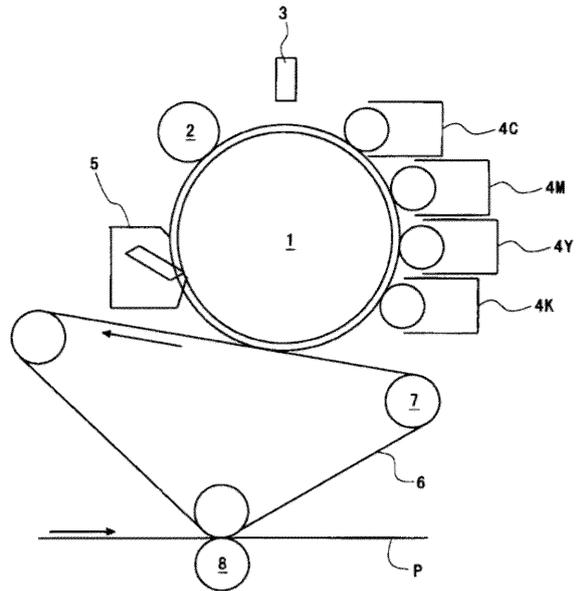
【図2】



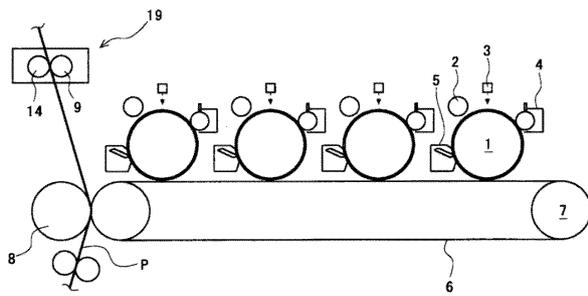
【 図 3 】



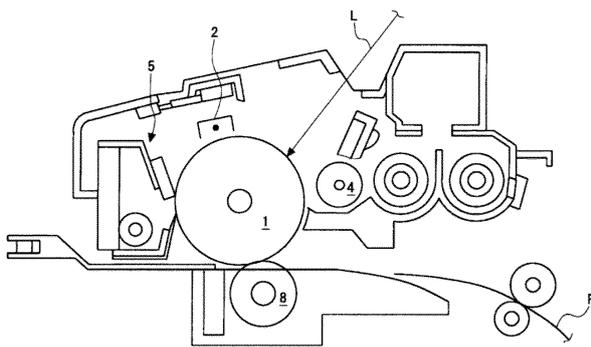
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 不破 一興
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 石川 義通
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 御厨 義博
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 門田 拓也
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開2009-229920(JP,A)
特開2006-145725(JP,A)
特開2011-095286(JP,A)
特開2008-170627(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0183252(US,A1)
特開平04-100055(JP,A)
特開平02-198457(JP,A)
特開2009-180931(JP,A)
特開2007-079340(JP,A)
特開2009-300848(JP,A)
特開2007-025525(JP,A)
特開2010-230811(JP,A)
特開2011-123483(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08