

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4221319号
(P4221319)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl.	F 1				
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	371
			G03G	9/08	372
			G03G	9/08	374

請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-69565 (P2004-69565)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成16年3月11日(2004.3.11)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2005-258075 (P2005-258075A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成17年9月22日(2005.9.22)	(74) 代理人	100094466
審査請求日	平成18年6月2日(2006.6.2)		弁理士 友松 英爾
早期審査対象出願		(74) 代理人	100116481
前置審査			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	山田 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	富田 正実
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及び画像形成プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーバインダー樹脂として変性ポリエステル樹脂(i)を含む静電荷像現像用トナーであって、該トナーをラボプラスチックミルを用いて130で15分間、50rpmの回転速度で溶融混練して得られたトナー溶融混練物の高架式フローテストの1/2流出温度が105~120であり、体積平均粒径(Dv)が3~7μm、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)の比(Dv/Dn)が1.01~1.25、2~4μmの粒径を有するトナー粒子が10個数%未満及び/又は8μm以上の粒径を有するトナー粒子が2体積%未満、平均円形度が0.93~0.99である母体トナー100重量部に対して、外添加剤が0.3~5.0重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記トナーの形状係数SF-1が、105~170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。

【請求項3】

前記変性ポリエステル樹脂(i)が、ウレア基を有す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。

【請求項4】

前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、未変性ポリエステル樹脂(LL)を含有し、(i)と(LL)の重量比[(i)/(LL)]が5/95~80/20であることを特徴とする請求項1~4の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

前記未変性ポリエステル樹脂(LL)のピーク分子量が1000~20000である請求項5記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

前記母体トナーの粒子表面に帯電制御物質を固着させたことを特徴とする請求項1~6の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 8】

固体の微粒子分散剤を用いて水系媒体中で10~90%の収縮率の体積収縮によって得られたものであることを特徴とする請求項1~7の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】

請求項1~8の何れかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

【請求項 10】

請求項1~8の何れかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

20

【請求項 11】

請求項10記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

請求項10記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法及び画像形成装置に関する。更に詳しくは直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター、普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法及び画像形成装置に関する。更に直接又は間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター、フルカラー普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法及び画像形成装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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

40

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

【0003】

高品位、高画質の画像を得るため、トナーの粒径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、分級工

50

程を経たとしても超微粒子は付着力が強く目的の粒径のトナーに付着したままであり分級ができないといった欠点があった。機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は、現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスにより、そのような超微粒子がキャリアや機械部品に付着或いは固着し、また流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。また、その形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化剤を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。そのため小粒径化したメリットが生かされていないのが現状である。また粉砕法では粒径の限界が存在し、更なる小粒径化には対応できない。

更に、トナーの帯電性など各種の特性を安定化させるために、トナーの粒径分布をシャープにする手段が用いられが、トナーの平均粒径と、具体的な粒径分布がマッチしない場合には十分な効果が得られない。即ち、平均粒径と粒径分布の関係について一般化した規定をしても不十分であり、それぞれのトナーの平均粒径に応じた具体的な粒径分布と形状が存在する。

【 0 0 0 4 】

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

しかし、球状のトナーは、感光体や転写媒体に残ったトナーを除去するための装置（例えばクリーニングブレードやクリーニングブラシ）では除去できず、クリーニング不良が発生してしまう。また、球状であるが故にトナーの表面が全方位、外側に露出しており、キャリアや帯電ブレードなどの帯電部材との接触に晒され易く、トナー表面の外添剤や最表面に存在する帯電制御剤がトナー表面に埋め込まれ易く、トナーの流動性が直ぐに低下してしまうなど耐久性に問題があった。

【 0 0 0 5 】

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

懸濁重合によるトナー製造法においては、球形又は球形に近いトナーしか製造できず、また水中への懸濁分散時に不規則にせん断を受けるため超微粉が発生し易く、クリーニング性、キャリアや機械部品への固着の問題は解決されていない。一方、乳化重合によるトナー製造法においては、不定形のトナーから球形まで製造できるが、後処理の加熱による形状調節が必要であり、また水中での凝集、会合時に凝集しなかった超微粉が残り易く、そのような微粒子によるキャリア汚染や機械部品への固着の問題は解決されていない。

【 0 0 0 6 】

これらの問題点を解決する方法として、特許文献 1 には、ポリマー溶解懸濁法と呼ばれる体積収縮を伴う工法が開示されている。

この方法は、トナー原料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものである。

しかし、揮発性溶剤の除去の際に液滴の体積収縮が起こるが、分散剤として水系媒体に溶解しない固体微粒子分散剤を選択した場合、不定形の粒子しか得られなかった。また、生産性を高めるために溶剤中の固形分量を多くした場合、分散相の粘度が上昇し、結果的に得られる粒子は粒径が大きくその分布もブロードとなってしまった。逆に、用いる樹脂の分子量を小さくして分散相の粘度を下げた場合には、定着性（特に耐ホットオフセット性）を犠牲にしなければならなかった。

【 0 0 0 7 】

これに対し、特許文献2では、ポリマー溶解懸濁法で用いる樹脂を低分子量のものとして分散相の粘度を下げ、乳化を容易にし、しかも粒子内で重合反応させて定着性を改善している。しかし粒子の形状を調節して転写性やクリーニング性を改良したものではない。

また水中への懸濁分散時に不規則にせん断を受けるため超微粉が発生し易く、キャリアや機械部品への固着の問題は依然として解決されていない。

また、これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶解することにより定着が行われている。その際、熱ロール温度が高過ぎるとトナーが過剰に溶解し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生するし、熱ロール温度が低過ぎるとトナーが十分に溶解せず定着が不十分になる問題が発生する。

【0008】

10

一方、省エネルギー化、装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中及び装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけ、フルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性及び混色性が要求されることから、トナーはより低溶解粘度でなければならず、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられているが、このようなトナーではホットオフセットの発生が起こり易いため、従来からフルカラー用の機器において、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。

しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置を必要とし、装置が複雑かつ大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。更に、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等へのオイルの付着が避けられず、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

20

【0009】

【特許文献1】特開平7-152202号公報

【特許文献2】特開平11-149179号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、現像、転写性に優れ、高画質が得られると共に、定着ユニット内でのトナー融着物の溶け出しによる機内汚染を防ぐことができ、長期の使用においても良好で安定した現像性及び高画質の画像を形成できる静電荷現像用トナー、かつトナーとして寿命の長い静電荷現像用トナーの提供を目的とする。

30

また本発明は、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を装填した画像形成装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定の熱特性、特定の粒径分布、特定の円形度を有し、外添加剤を特定の割合で添加混合することにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

即ち、上記課題は、次の1)～12)の発明によって解決される。

1) トナーバインダー樹脂として変性ポリエステル樹脂(i)を含む静電荷現像用トナーであって、該トナーをラボプラストミルを用いて130で15分間、50rpmの回転速度で溶解混練して得られたトナー溶解混練物の高架式フローテストの1/2流出温度が105～120であり、体積平均粒径(D_v)が3～7μm、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)の比(D_v/D_n)が1.01～1.25、2～4μmの粒径を有するトナー粒子が10個数%未満及び/又は8μm以上の粒径を有するトナー粒子が2体積%未満、平均円形度が0.93～0.99である母体トナー100重量部に対して、外添加剤が0.3～5.0重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷現像用トナー。

50

2) 前記トナーの形状係数 $SF - 1$ が、 $105 \sim 170$ であることを特徴とする1)記載の静電荷像現像用トナー。

3) 前記変性ポリエステル樹脂(i)が、ウレア基を有することを特徴とする1)又は2)記載の静電荷像現像用トナー。

4) 前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする1)～3)の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

5) 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、未変性ポリエステル樹脂(LL)を含有し、(i)と(LL)の重量比 $[(i)/(LL)]$ が $5/95 \sim 80/20$ であることを特徴とする1)～4)の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

10

6) 前記未変性ポリエステル樹脂(LL)のピーク分子量が $1000 \sim 20000$ である5)記載の静電荷像現像用トナー。

7) 前記母体トナーの粒子表面に帯電制御物質を固着させたことを特徴とする1)～6)の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

8) 固体の微粒子分散剤を用いて水系媒体中で $10 \sim 90\%$ の収縮率の体積収縮によって得られたものであることを特徴とする1)～7)の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

9) 1)～8)の何れかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

10) 1)～8)の何れかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

20

11) 10)記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

12) 10)記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【0012】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明は、(イ)変性ポリエステル樹脂(i)を含み、(ロ)トナー溶融混練物の高架式フローテスタの $1/2$ 流出温度が $105 \sim 120$ であり、(ハ)トナーの体積平均粒径(Dv)が $3 \sim 7 \mu m$ 、(ニ)個数平均粒径(Dn)との比(Dv/Dn)が $1.01 \sim 1.25$ 、(ホ) $2 \sim 4 \mu m$ の粒径を有するトナー粒子が 10 個数%未満及び/又は $8 \mu m$ 以上の粒径を有するトナー粒子が 2 体積%未満であり、(ヘ)トナーの平均円形度が $0.93 \sim 0.99$ である母体トナー 100 重量部に対して、(ト)外添加剤を $0.3 \sim 5.0$ 重量部の比率で添加混合したトナー(即ち、前記7つの構成要件を併せ持つトナー)とすることにより、定着ユニット内でのトナー融着物の溶け出しによる機内汚染を防ぐことができ、二成分現像剤においては、長期に亘るトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒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、トナーの粒径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用(攪拌)においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

30

【0013】

一般的には、トナーの粒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。またトナーの体積平均粒径が $3 \mu m$ よりも小さいと、二成分現像剤として用いた場合には、現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあるし、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易くなる。特にトナー中での超微粉の量的バランスが悪いと、キャリアの表面にトナーが融着する現象や、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といった現象が発生し易くなる。

40

【0014】

50

逆に、トナーの体積平均粒径が7 μmよりも大きいと、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径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒径(D_v) / 個数平均粒径(D_n)が1.25より大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、これらの問題は、トナーの粒径分布をシャープにすることだけで解決することは困難であり、前記(ホ)のように微粉の含有率及びノ又は粗粉の含有率を一定の範囲とし、更にトナーの平均円形度を後述するように一定の範囲とすることによって初めて解決することが可能になる。

【0015】

一般的にプレポリマーを含むトナー原料組成物を有機溶剤に溶解又は分散させ、これを更に水系媒体中で分散させる工程に、変性ポリエステル樹脂(i)を生成させてトナーを得ることにより、トナーにコアシェル構造ができ、定着ユニット内の加熱ローラとバックアップローラ間でのせん断力によりトナーが熔融混練され、低軟化性のコア樹脂が表面に露出することで定着ユニット内が熔融トナーで汚染され、転写紙にオフセットすることが明らかとなった。この問題を回避するには、トナー熔融混練物の高架式フローテストの1/2流出温度を105~120とすることが好ましい。105よりも低いと、定着ユニット内に熔融した低粘度のトナーが流出し転写紙にオフセットする場合があります。120よりも高いと、コールドオフセットすることが確認された。また、これらの問題は、単にトナーとしての熱特性だけで解決することでは困難であり、トナーを一度熔融混練することで定着ユニット内の被熔融混練状態を再現することができ、初めて解決することが可能になる。したがって、本発明でいうトナー熔融混練物とは、定着ユニット内の被熔融混練状態を再現するために熔融混練した状態のトナーのことである。

【0016】

一般的に、トナーの形状が球形に近いと転写性が改善される反面、転写されずに感光体上に残ったトナーのクリーニング性が悪化する傾向がある。また、本発明の課題に関してトナーの形状と現像性、現像安定性と地肌カブリについての検討を行った結果、トナーの粒径の要因に加えて、トナーの平均円形度が0.93~0.99であることが好ましい。0.93よりも小さいと、初期的な現像効率が低下する場合があります。0.99よりも大きいと、初期的には高い現像効率を有するものの、長期使用時には現像効率が大幅に低下する傾向があることが確認された。同様に、トナーの形状係数SF-1は105~170であることが特に好ましい。170よりも大きいと、長期の現像装置内での攪拌により、トナーが微粉化して現像安定性と地肌カブリに対する余裕度が低下したり、また一般的に言われるように、感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があります。また、105よりも小さいと、長期の現像装置内での攪拌により、トナーの流動性を向上させる目的でトナーの粒子表面に被覆させるシリカなどの外添加剤が、トナーの粒子表面に埋まることによってトナーの流動性や帯電性が変化し、現像安定性と地肌カブリに対する余裕度が低下する場合があります。また、転写されずに感光体に残留するトナーのクリーニング性が悪化する場合があります。

ここでトナーの形状係数SF-1とは、トナー粒子の丸さの度合いを示すものであり、下記式により算出して得られる。トナーを2次元平面に投影してできる図形の最大長MX L N Gの二乗を、図形の面積A R E Aで割り、100 / 4を掛けた値である。

SF-1の値が100の場合、トナーの形状は真球となり、SF-1の値が大きくなるほど不定形になる。

$$SF-1 = \{ (MX L N G)^2 / A R E A \} \times (100 / 4)$$

【0017】

特に本発明においては、適度な形状を与えるために、水系媒体中で体積収縮率が10~90%の体積収縮工程を有する製造法において、固体の微粒子分散剤を用いることが重要である。体積収縮率が10~90%の範囲を外れると、トナーの粒子形状が不定形となるため好ましくない。また、より好ましい範囲は30~70%である。

ここで体積収縮率は、水系媒体中に乳化分散する前のトナー原料組成物が分散された油

10

20

30

40

50

相（分散相）の容積を V_o 、乳化分散し揮発成分を除去した後の分散相の体積を V_t として、体積収縮率 = $(1 - V_t / V_o) \times 100$ で表わされ、乳化前と乳化分散を経て粒子化された後の特性変化を測定する。

具体的には、次に例示するような方法によって求めることができる。

(a) 乳化前の油相と得られたトナーの重量と真比重を測定する方法

(b) 水系媒体中に乳化分散した後の液滴と揮発成分を除去した粒子の平均粒径を測定し、体積換算する方法

【0018】

(外添加剤)

また、母体トナー 100 重量部に対して外添加剤を 0.3 ~ 5.0 重量部の比率で添加混合することが現像性、転写性の面から重要である。0.3 重量部よりも少ないと、トナーの流動性が不十分で感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があります、5.0 重量部よりも多いと、外添加剤がトナーの粒子表面に十分に付着されず遊離した状態で存在することにより、外添加剤が単独で感光体表面に付着して汚染したり、感光体表面を削ったりすることにより、画像白ヌケや地汚れなどの副作用が発生する場合があります。

10

【0019】

外添加剤としては流動性や帯電性を向上させる目的で、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、 $20 \sim 5000\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

20

無機微粒子の具体例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、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。

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

30

【0020】

このような外添加剤は表面処理を行って疎水性を上げることにより、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。好ましい表面処理剤の例としては、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挙げられる。

本発明においては、上記外添加剤の中でも、シリカ、酸化チタン、アルミナ等が好ましく、特に疎水化処理されたシリカが好ましい。

【0021】

[変性ポリエステル樹脂(i)]

40

本発明における変性ポリエステル樹脂(i)とは、ポリエステル樹脂中に酸、アルコールのモノマーユニットに含まれる官能基とエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した構造を有するものである。

例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外の結合を生じるように反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物と更に反応させて末端を変性したり伸長反応させたものも含まれる。更に活性水素基が複数存在する化合物であればポリエステル末端同士を結合させたものも含まれる(ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合

50

を起こして側鎖に炭素 - 炭素結合のグラフト成分を導入したり二重結合同士を橋かけしたりしたものも含まれる（スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど）。

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

以下、具体的に説明する。

【 0 0 2 2 】

[ポリスチレン変性ポリエステル樹脂 (i) の合成例]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 重量部、イソフタル酸 2 0 0 重量部及びフマル酸 7 0 重量部、ジブチルチンオキサイド 2 重量部を入れ、常圧下 2 3 0 で 8 時間反応させ、更に、1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧下で 5 時間反応させた後、1 6 0 まで冷却し、これに 3 2 重量部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応させた。次いで 8 0 まで冷却し、酢酸エチル中にスチレン 2 0 0 重量部、過酸化ベンゾイル 1 重量部、ジメチルアニリン 0 . 5 重量部を加えて 2 時間反応を行った後、酢酸エチルを蒸留除去し、重量平均分子量 9 2 0 0 0 のポリスチレングラフト変性ポリエステル樹脂 (i) を得た。

【 0 0 2 3 】

[ウレア変性ポリエステル樹脂 (i)]

ウレア変性ポリエステル樹脂 (i) としては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルを更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及びフェノール性水酸基) 、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、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。

【 0 0 2 4 】

ポリオール (1) としては、ジオール (1 - 1) 及び 3 価以上のポリオール (1 - 2) が挙げられ、(1 - 1) 単独、又は (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 ~ 1 2 のアルキレングリコール及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、及びこれと炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコールとの併用である。

【 0 0 2 5 】

3 価以上のポリオール (1 - 2) としては、3 ~ 8 価又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 P A、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。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)及び3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、及び(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、アルキレンジカルボン酸(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及び炭素数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又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。

【0027】

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]で、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、更に好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0028】

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；及びこれら2種以上の併用が挙げられる。

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]で、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、更に好ましくは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し、1未満では、変性ポリエステル樹脂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。

【0029】

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)の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、更に好ましくは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共に、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。

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当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、更に好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当り1個未満では、変性ポリエステル樹脂(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。

【0030】

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)、及び(B1)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；及び脂肪族ジアミン(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。

10

20

30

40

50

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

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

アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0031】

(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)及び(B1)と少量の(B2)の混合物である。

更に、必要により伸長停止剤を用いて変性ポリエステル樹脂(i)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)、及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。

【0032】

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]で、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、更に好ましくは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樹脂(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、変性ポリエステル樹脂(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、更に好ましくは、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。

【0033】

本発明の変性ポリエステル樹脂(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル樹脂(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、更に好ましくは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。変性ポリエステル樹脂(i)の数平均分子量は、後述の未変性ポリエステル樹脂(LL)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易い数平均分子量でよい。変性ポリエステル樹脂(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、更に好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0034】

[未変性ポリエステル樹脂(LL)]

本発明においては、前記変性ポリエステル樹脂(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、未変性ポリエステル樹脂(LL)をトナーバインダー樹脂成分として含有させることもできる。(LL)を併用することで、低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上するので単独使用より好ましい。(LL)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、(i)と(LL)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(LL)のポリエステル成分とは類似の組成が好ましい。(LL)を含有させる場合の(i)と(LL)の重量比は、通常5/95～80/20、好ましくは

10

20

30

40

50

5 / 95 ~ 30 / 70、更に好ましくは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共に、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、(i)の重量比が80%を超えると、低温定着性能を担保することが難しくなるので好ましくない。

【0035】

未変性ポリエステル樹脂(LL)のピーク分子量は、通常1000~20000、好ましくは1500~10000、更に好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、20000を超えると低温定着性が悪化する。(LL)の水酸基価は5以上であることが好ましく、更に好ましくは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。(LL)の酸価は、好ましくは10~30mg/KOHである。酸価を持たせることで負帯電性となり易く、更に定着性が良好になる傾向がある。酸価が10未満では十分な効果が発揮されない。但し、酸価が30を超えると、特に高温高湿環境下で使用の場合にトナーの帯電量が低下して、画像上での地汚れなどの問題が発生することがある。

10

また、未変性ポリエステル樹脂(LL)のガラス転移点(Tg)は通常35~55、好ましくは40~55である。35未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、55を超えると低温定着性が不十分となる。変性ポリエステル樹脂(i)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。

【0036】

本発明において、トナーバインダー樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度(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。トナーバインダー樹脂の粘性としては、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。即ち、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。更に好ましくは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。更に好ましくは10~90であり、特に好ましくは20~80である。

20

30

【0037】

(着色剤)

本発明のトナー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、

40

50

クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

10

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。

【0038】

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又はマスターバッチと共に混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性又は未変性ポリエステル樹脂の他に、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、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-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体など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、単独で或いは混合して使用できる。

20

30

【0039】

該マスターバッチは、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、混練して得ることができる。その際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。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共に混合混練し、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、着色剤のウエットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく好ましい。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。

40

【0040】

（離型剤）

また、本発明のトナーは、トナーバインダー樹脂、着色剤と共にワックスを含有させることもできる。本発明者らが検討した結果、トナー粒子中でのワックス存在状態が定着時におけるトナーの離型性に大きく影響することが明らかになり、ワックスがトナー粒子中に微分散され、かつトナー粒子の中央部よりも表面近傍に多く存在することにより良好な定着離型性が得られることが明らかになった。特に、ワックスは長径で1 μ m以下に分散されている状態が好ましい。但し、離型剤がトナーの粒子表面に多く露出した状態では、現像装置内部での長期攪拌により、ワックスがトナーの粒子表面から外れ易くなることにより、キャリア表面や現像装置内の部材表面に付着し現像剤の帯電量を低下させる場合が

50

あるため好ましくない。なお、これら離型剤の分散は、透過型電子顕微鏡を用いて得られた拡大写真から判断する。

【0041】

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）；及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。

10

【0042】

本発明で用いるワックスの融点は、通常40～160であり、好ましくは50～120、更に好ましくは60～90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こし易い。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、5～1000cpsが好ましく、更に好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

20

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。

【0043】

（帯電制御剤）

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御物質を含有してもよい。特に帯電制御物質をトナーの粒子表面に固着させることで、高い帯電量を付与することが可能となる。即ち、トナーの粒子表面に固着させることで、トナーの粒子表面での存在量や存在状態が安定し、帯電量を安定化することができる。特に本発明の構成からなるトナーにおいては帯電量の安定性が高まる。

30

帯電制御物質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、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、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。

【0044】

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエン化学工業社製）、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。

40

【0045】

本発明において帯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

50

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重量部を超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。

上記離型剤や帯電制御剤は、マスターバッチ、樹脂と共に熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

また感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにクリーニング性向上剤を含有させてもよく、該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もできる。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0.01～1μmのものが好ましい。

【0046】

(製造方法)

本発明の乾式トナーの製法を例示する。トナーバインダー樹脂は以下の方法などで製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280に加熱し、必要により減圧にしながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで、このポリエステルに40～140で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。更に該プレポリマー(A)にアミン類(B)を0～140で反応させ、変性ポリエステル樹脂(i)を得る。

(3)を反応させる際及び(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)及びエーテル類(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。

ウレア結合で未変性ポリエステル樹脂(LL)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(LL)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。

【0047】

乾式トナーは以下の方法で製造できるが勿論これらに限定されることはない。

(熔融混練粉碎法)

変性ポリエステル樹脂(i)を含むトナーバインダー樹脂、帯電制御剤及び顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。この熔融混練は、トナーバインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、トナーバインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0048】

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

この粉碎工程が終了した後に粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径、例えば平均粒径が5～20μmのトナーを製造する。また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された

トナーに更に先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合する。外添加剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添加剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。始めに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

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

【0049】

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

【0050】

(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、セロソルブ類(メチルセロソルブなど)、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。

【0051】

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、予め製造した変性ポリエステル樹脂(i)を用いても良い。水系媒体中で変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料組成物を加えて、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)と他のトナー原料である着色剤、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(LL)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、予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方がより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯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、粒子を形成させた後に添加してもよい。例えば、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。

【0052】

<固体微粒子分散剤>

また、水相中に予め固体の微粒子分散剤を添加しておくことで、水相中での油滴の分散が均一化する。これは、分散時に油滴の表面に固体微粒子分散剤が配置するようになり、油滴の分散が均一化すると共に、油滴同士の合一が防止され、粒度分布のシャープなトナーが得られるようになる。固体微粒子分散剤は、水系媒体中で水に難溶の固体状態で存在するものであり、平均粒径が0.01~1μmの無機微粒子が好ましい。

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。更に好ましくはリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、コロイド状酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。特に水中でリン酸ナトリウムと塩化カルシウムを塩基性条件下で反応させて合成したヒドロキシアパタイトが好ましい。

【0053】

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 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、回転数は特に限定されないが、通常1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定されないが、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。高温の方が、変性ポリエステル樹脂(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。

変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)を含むトナー原料組成物100重量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原料組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて分散剤を用いることもできる。分散剤を用いた方が、粒度分布がシャープになると共に分散が安定である点で好ましい。

【0054】

トナー原料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、 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；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。

【0055】

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-フルオルアルキル(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-フルオルアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオルアルキル(C11～C20)カルボン酸及びその金属塩、パーフルオルアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオルアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオル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)パーフルオルオクタンスルホンアミド、パーフルオルアルキル(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、パーフルオルアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオルアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0056】

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。

【0057】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオルアルキル基を有する脂肪族一級、二級又

10

20

30

40

50

は三級アミン酸、パーフルオルアルキル(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。

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ことができる。

【0058】

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、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、或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-クロル-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロル-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、ビニルアルコール又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、又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或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、又はその複素環を有するものなどのホモポリマー又は共重合体、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。

【0059】

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質を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩等を溶解した後、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等を除去する。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、伸長及び/又は架橋反応後、洗浄除去する方がトナーの帯電面から好ましい。

【0060】

更に、トナー原料組成物の粘度を低くするために、変性ポリエステル樹脂(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-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、クロロホルム、モノクロルベンゼン、ジクロルエチリデン、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或いは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及び塩化メチレン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素

10

20

30

40

50

が好ましい。プレポリマー（A）100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、更に好ましくは25～70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び/又は架橋反応後、常圧又は減圧下にて加温し除去する。

伸長及び/又は架橋反応時間は、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。

【0061】

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

【0062】

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。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又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。その際微粒子又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出来るだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0063】

得られた乾燥後のトナーの粉体を離型剤微粒子、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共に混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。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）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0064】

（現像剤）

本発明のトナーを二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、粒径20～200 μ 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公知のものが使用できる。

【0065】

また、キャリアは樹脂等で被覆してもよく、該被覆材料としては、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、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及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、ポリスチレン樹脂及びスチレン-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及びポリブチレンテレフタ

10

20

30

40

50

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、ポリトリフルオルエチレン樹脂、ポリヘキサ
 フルオルプロピレン樹脂、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、テトラフルオル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ルターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。

【0066】

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、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気
 抵抗の制御が困難になる。

10

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一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。

【発明の効果】

【0067】

本発明によれば、定着ユニット内でのトナー融着物の溶け出しによる機内汚染を防ぐこ
 とができ、現像安定性、耐フィルミング性、低温定着性に優れ、かつ耐ホットオフセット
 性に優れ、しかも帯電安定性にも優れており、寿命の長いトナーを提供できる。

また、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる
 画像形成方法及び画像形成装置を提供できる。

20

【実施例】

【0068】

以下、実施例及び比較例により本発明を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、各例中の部は重量部である。

【0069】

実施例 1

(トナーバインダー樹脂の合成)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサ
 イド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を入
 れ、常圧下 230 で 8 時間反応させ、更に 10 ~ 15 mmHg の減圧下 5 時間反応させ
 た後、160 まで冷却し、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応させた。

30

次いで 80 まで冷却し、酢酸エチル中でイソホロンジイソシアネート 188 部と 2 時
 間反応させてイソシアネート含有プレポリマー (1) を得た。

次に、プレポリマー (1) 267 部とイソホロンジアミン 14 部を 50 で 2 時間反応
 させて、重量平均分子量 64000 のウレア変性ポリエステル樹脂 (1) を得た。

上記と同様にしてビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、テレフ
 タル酸 276 部を常圧下 230 で 8 時間重縮合し、次いで 10 ~ 15 mmHg の減圧下
 5 時間反応させて、ピーク分子量 5000 の未変性ポリエステル樹脂 (a) を得た。

上記ウレア変性ポリエステル樹脂 (1) 200 部と未変性ポリエステル樹脂 (a) 80
 0 部を、酢酸エチル / MEK (メチルエチルケトン) の容量比 1 / 1 混合溶剤 2000 部
 に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂 (1) の酢酸エチル / MEK 溶液を得た。一部減
 圧乾燥して、トナーバインダー樹脂 (1) を単離した。Tg は 62、酸価は 10 であっ
 た。

40

【0070】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記トナーバインダー樹脂 (1) の酢酸エチル / MEK 溶液 240 部、ペ
 ンタエリスリトールテトラベヘネート (融点 81、熔融粘度 25 cps) 20 部、カー
 ボンブラック 10 部を入れ、60 で TK 式ホモキサーを用いて 12000 rpm で攪
 拌し、均一に溶解、分散させた。

一方、ビーカー内にイオン交換水 706 部、ヒドロキシアパタイト 10% 懸濁液〔日
 本化学工業 (株) 製スーパタイト 10〕294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

50

△ 0 . 2 部を入れて均一に溶解した後、6 0 に昇温し、TK式ホモミキサーを用いて、1 2 0 0 0 r p m で攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し1 0 分間攪拌した。

次いで、この混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、9 8 まで昇温して一部溶剤を除去し、室温に戻してから同ホモミキサーを用いて1 2 0 0 0 r p m で攪拌を行い、トナー粒子の形状を球形から変形させ、更に溶剤を完全に除去した。

その後、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、母体トナー粒子を得た。

この母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は6 . 3 5 μm 、個数平均粒径 (D_n) は5 . 5 7 μm で、 D_v / D_n は1 . 1 4であった。

次いで、母体トナー粒子1 0 0 部と疎水性シリカ0 . 5 部をヘンシェルミキサーで混合して本発明のトナー (1) を得た。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す

10

【 0 0 7 1 】

実施例 2

(トナーバインダー樹脂の合成)

実施例 1 と同様にして、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 3 3 4 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 3 3 4 部、イソフタル酸 2 7 4 部、及び無水トリメリット酸 2 0 部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート 1 5 4 部を反応させてプレポリマー (2) を得た。

次いでプレポリマー (2) 2 1 3 部とイソホロンジアミン 9 . 5 部及びジブチルアミン 0 . 5 部を実施例 1 と同様に反応させ、重量平均分子量 7 9 0 0 0 のウレア変性ポリエステル樹脂 (2) を得た。

20

該ウレア変性ポリエステル樹脂 (2) 2 0 0 部と未変性ポリエステル樹脂 (a) 8 0 0 部を酢酸エチル / M E K (容量比 1 / 1) 混合溶剤 2 0 0 0 部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂 (2) の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂 (2) を単離した。ピーク分子量は 5 0 0 0 、T g は 6 2 、酸価は 1 0 であった。

【 0 0 7 2 】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂 (1) をトナーバインダー樹脂 (2) に変え、また溶解温度及び分散温度を 5 0 に変えた点以外は実施例 1 と同様にして母体トナー粒子 (2) を得た。

更に該母体トナー粒子 (2) 1 0 0 部に、帯電制御剤としてサリチル酸誘導体の亜鉛塩を 1 . 0 部混合し、加温雰囲気中で攪拌してトナーの粒子表面に帯電制御剤を固着させた。この母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 5 . 6 4 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 4 . 9 8 μm で、 D_v / D_n は 1 . 1 3 であった。

30

次いで、該母体トナー粒子 1 0 0 部に疎水性シリカ 1 . 0 部と疎水性酸化チタン 0 . 5 部をヘンシェルミキサーで混合して、本発明のトナー (2) を得た。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

実施例 3

(トナーバインダー樹脂の作成)

ウレア変性ポリエステル樹脂 (1) 3 0 部と未変性ポリエステル樹脂 (a) 9 7 0 部を酢酸エチル / M E K (容量比 1 / 1) 混合溶剤 2 0 0 0 部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂 (3) の酢酸エチル / M E K 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂 (3) を単離した。ピーク分子量は 5 0 0 0 、T g は 6 2 、酸価は 1 0 であった。

40

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂 (2) をトナーバインダー樹脂 (3) に変え、着色剤をカーボンブラック 8 部に変えた点以外は実施例 2 と同様にして本発明のトナー (3) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 6 . 7 2 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 6 . 1 1 μm で、 D_v / D_n は 1 . 1 0 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

50

実施例 4

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1) 500部と未変性ポリエステル樹脂(a) 500部を酢酸エチル/MEK(容量比1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(4)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(4)を単離した。ピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(4)に変え、カーボンブラック8部をトナー材料として用いた点以外は実施例1と同様にして本発明のトナー(4)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は4.98 μ m、個数平均粒径(Dn)は4.35 μ mで、Dv/Dnは1.14であった。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0075】

実施例 5

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1) 750部と未変性ポリエステル樹脂(a) 250部を酢酸エチル/MEK(容量比1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(5)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(5)を単離した。ピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(5)に変えた点以外は実施例1と同様にして本発明のトナー(5)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は5.93 μ m、個数平均粒径(Dn)は5.25 μ mで、Dv/Dnは1.14であった。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0076】

実施例 6

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1) 850部と未変性ポリエステル樹脂(a) 150部を酢酸エチル/MEK(容量比1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(6)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(6)を単離した。ピーク分子量は5000、Tgは62、酸価は10であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(6)に変えた点以外は実施例1と同様にして本発明のトナー(6)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は3.90 μ m、個数平均粒径(Dn)は3.38 μ mで、Dv/Dnは1.15であった。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0077】

実施例 7

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下230で2時間重縮合させ、次いで10~15mmHgの減圧下5時間反応させて、ピーク分子量800の未変性ポリエステル樹脂(b)を得た。

ウレア変性ポリエステル樹脂(1) 200部と未変性ポリエステル樹脂(b) 800部を酢酸エチル/MEK(容量比1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(7)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(7)を単離した。Tgは45であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(7)に変えた点以外は実施例1と同様にして本発明のトナー(7)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は5.22 μ m、個数平均粒径(Dn)は4.50 μ mで、Dv/Dnは1.16であった。

10

20

30

40

50

その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例 8

実施例 1 で得られたトナーバインダー樹脂 (1) 溶液 2 1 0 部を、酢酸エチル 2 1 0 部で希釈し、この希釈した分散体 2 1 0 部を、実施例 1 と同様に処理して乳化後粒子化した。その後も実施例 1 と同様にして本発明のトナー (8) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 4 . 2 5 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 3 . 7 3 μm で、 D_v / D_n は 1 . 1 4 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 9

実施例 1 で得られたボールミル分散後のトナー原料組成物 3 5 0 部を、エバポレータによって 1 7 5 部に濃縮し、この濃縮した分散体 2 1 0 部を実施例 1 と同様に処理して乳化後粒子化した。その後も実施例 1 と同様にして本発明のトナー (9) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 6 . 9 5 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 5 . 6 5 μm で、 D_v / D_n は 1 . 2 3 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 0

実施例 1 で得られたボールミル分散後のトナー原料組成物 2 1 0 部を、酢酸エチル 9 6 5 部で希釈し、この希釈した分散体 2 1 0 部を実施例 1 と同様に処理して乳化後粒子化した。その後も実施例 1 と同様にして本発明のトナー (1 0) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 3 . 9 5 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 3 . 4 3 μm で、 D_v / D_n は 1 . 1 5 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 1

実施例 1 で得られたボールミル分散後のトナー原料組成物 3 5 0 部を、エバポレータによって 1 2 5 部に濃縮し、この濃縮した分散体 2 1 0 部を実施例 1 と同様に処理して乳化後粒子化した。その後も実施例 1 と同様にして本発明のトナー (1 1) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 6 . 8 4 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 5 . 6 1 μm で、 D_v / D_n は 1 . 2 2 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

比較例 1

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 3 5 4 部及びイソフタル酸 1 6 6 部を、ジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合させ、ピーク分子量 4 , 0 0 0 の比較トナーバインダー樹脂 (1) を得た。比較トナーバインダー樹脂 (1) の T_g は 5 7 であった。

(トナーの作成)

ビーカー内に上記の比較トナーバインダー樹脂 (1) 1 0 0 部、酢酸エチル溶液 2 0 0 部、カーボンブラック 1 0 部を入れ、50 で TK 式ホモミキサーを用いて 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例 1 と同様にしてトナー化し、体積平均粒径 6 μm の比較トナー (1) を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7 . 5 1 μm 、個数平均粒径 (D_n) は 6 . 0 5 μm で、 D_v / D_n は 1 . 2 4 であった。その他の詳細な条件と評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

比較例 2

(トナーバインダー樹脂の合成)

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 3 4 3 部、イソフタル酸 1 6 6 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下 2 3 0 で 8 時間反応させ、更に 1 0 ~ 1 5 m m H g の減圧下 5 時間反応させ

10

20

30

40

50

た後、80℃まで冷却し、トルエン中でトルエンジイソシアネート14部を入れて110℃で5時間反応させ、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。

一方、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様にして重縮合させ、ピーク分子量3800、酸価7の未変性ポリエステル樹脂を得た。

上記ウレタン変性ポリエステル樹脂350部と未変性ポリエステル樹脂650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー樹脂(2)を得た。この樹脂(2)のTgは58℃であった。

【0084】

(トナーの作成)

比較トナーバインダー樹脂(2)100部、カーボンブラック8部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練し、次いでジェット粉碎機で微粉碎した後、気流分級機で分級してトナー粒子を得た。

続いて、該トナー粒子100部に疎水性シリカ1.0部及び疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーで混合して比較トナー(2)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は6.50μm、個数平均粒径(Dn)は5.50μmで、Dv/Dnは1.18であった。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0085】

比較例3

(トナーバインダー樹脂の合成)

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

(トナーの製造例)

ビーカー内に上記の比較トナーバインダー樹脂(3)100部、酢酸エチル200部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50℃でTK式ホモミキサーを用いて12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて比較トナー材料溶液を得た。

次いで実施例5と同様にしてトナー化し、比較トナー(3)を得た。母体トナー粒子の体積平均粒径(Dv)は6.12μm、個数平均粒径(Dn)は4.64μmで、Dv/Dnは1.32であった。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0086】

比較例4

(トナーの作成)

実施例1で作成した母体トナー粒子の異型化を行う工程で、一部脱溶剤後、室温に戻してからTK式ホモミキサーを用いて18000rpmで攪拌を行い、トナー粒子の形状を球形から変形させた点以外は実施例1と同じ条件で比較トナー(4)を作成した。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0087】

比較例5

(トナーの作成)

実施例1で作成した母体トナー100部に疎水性シリカ0.2部をヘンシェルミキサーを用いて混合した点以外は全て実施例1と同様にしてトナーを作成し、比較トナー(5)を得た。その他の詳細な条件と評価結果を表1及び表2に示す。

【0088】

[特性測定方法]

<トナー粒子の粒径〔体積平均粒径(Dv)、個数平均粒径(Dn)]>

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

上記測定装置を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及

10

20

30

40

50

びPC9801パーソナルコンピューター(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製した。測定法としては、前記電解水溶液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、更に測定試料を2~20mg加え、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行なった。別のビーカーに電解水溶液100~200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え懸濁液を作成した。この懸濁液を用い、前記コールターカウンターモデルTA-II型により100µmアパーチャーを用いて、個数を基準として2~40µmの粒子の粒度分布を測定し、2~40µmの粒子の体積分布と個数分布を算出し、更に体積分布から重量基準の重量平均粒径(D4:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求めた。

10

【0089】

<円形度の計測方法>

粒子を含む懸濁液(上記トナー粒子の粒径の測定において作成したものと同一ものを使用)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を用いた。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のアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加えた。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000~1万個/µlとして前記装置

20

【0090】

<SF-1>

日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い1000倍に拡大した2µm以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、ニコレ社製画像解析装置(LuzexIII)に導入し解析を行なった。

<トナーの溶融混練>

ラボプラスミルを用いて、トナーを溶融混練した。溶融混練条件は、130で15分間行い、そのときの回転速度は50rpmとした。溶融混練物を卓上ミキサーで粉碎したものを成型機でペレット化した。

30

<フローテスタ>

高架式フローテスター(CFT-500)(島津製作所製)を用いて、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度3/minの条件で、1cm³の上記ペレット化した試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を1/2流出温度とした。

【0091】

[評価方法]

リコー社製イマジオNeo450により、専用チャート(6%画像面積)のA4の紙を画像出力し、下記の評価を行った。

<画像濃度>

X-Rite938を用いて、画像部の濃度を計測した。

40

<地汚れ>

X-Rite938を用いて、地肌部の濃度を計測した。

<フィルミング>

現像ローラーの表面でのトナーのフィルミングの発生有無を目視観察した。

:発生なし、x:発生あり

<トナーの溶け出し>

定着ユニット内でのトナーの溶け出しの発生有無を目視観察した。

:発生なし、x:発生あり

<コールドオフセット>

50

転写紙上のトナーのコールドオフセットの発生の有無を目視観察した。

：発生なし、×：発生あり

< 総合評価 >

評価項目全て（初期と10万枚出力時）を考慮した上での性能を評価した。

：問題が全く無い、×：性能低下する点を有する

【 0 0 9 2 】

【表 1】

実施例	トナーNo.	1/2流出温度 (°C)		母体トナー粒子の粒径分布				トナー形状		体積収縮率 (%)	トナー組成						
		Dx(μm)	Dn(μm)	Dv/Dn	4μm以下		平均円形度	SF-1	外添剤		一次粒子径 (nm)	添加量 (重量部)	組成				
					個数	割合 (%)			種類					種類			
実施例1	トナー1	109.6	6.35	5.57	1.14	1.14	5.5	2.5	0.959	139	68	疎水性/カ	10	0.5	-	-	
実施例2	トナー2	108.1	5.64	4.98	1.13	1.13	6.4	1.2	0.980	115	68	疎水性/カ	10	1.0	酸化/カ	10	0.5
実施例3	トナー3	106.2	6.72	6.11	1.10	1.10	4.6	3.3	0.966	133	68	疎水性/カ	10	1.5	酸化/カ	10	0.5
実施例4	トナー4	107.0	4.98	4.35	1.14	1.14	18.5	0.1	0.976	125	68	疎水性/カ	30	2.0	-	-	-
実施例5	トナー5	106.2	5.93	5.25	1.13	1.13	4.8	2.5	0.939	162	68	疎水性/カ	30	2.5	酸化/カ	10	0.5
実施例6	トナー6	108.4	3.90	3.38	1.15	1.15	25.5	0.0	0.987	108	68	疎水性/カ	120	5.0	-	-	-
実施例7	トナー7	106.1	5.22	4.50	1.16	1.16	12.5	1.5	0.974	120	68	疎水性/カ	10	1.0	-	-	-
実施例8	トナー8	106.3	4.25	3.73	1.14	1.14	21.5	0.3	0.935	165	85	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
実施例9	トナー9	105.1	6.95	5.65	1.23	1.23	9.5	3.3	0.978	116	34	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
実施例10	トナー10	110.7	3.95	3.43	1.15	1.15	25.9	1.8	0.935	166	94	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
実施例11	トナー11	118.9	6.84	5.61	1.22	1.22	3.9	3.5	0.982	111	8	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
比較例1	比較例1	107.3	7.51	6.05	1.24	1.24	2.2	23.5	0.955	144	68	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
比較例2	比較例2	102.7	6.50	5.50	1.18	1.18	7.5	1.9	0.924	173	68	疎水性/カ	10	1.0	酸化/カ	10	0.5
比較例3	比較例3	126.8	6.12	4.64	1.32	1.32	15.5	5.9	0.960	128	68	疎水性/カ	10	1.0	酸化/カ	10	0.5
比較例4	比較例4	110.2	5.60	4.67	1.21	1.21	62.2	2.5	0.932	165	68	疎水性/カ	10	0.5	-	-	-
比較例5	比較例5	109.3	6.75	5.57	1.21	1.21	5.5	4.5	0.948	142	68	疎水性/カ	10	0.2	-	-	-

10

20

30

40

【表 2】

	トナーNo.	トナーの 溶け出し	コールド オフセット	画像濃度		地汚れ		フィルミング	総合評価
		10万枚後	スタート	スタート	10万枚後	スタート	10万枚後	10万枚後	
実施例1	トナー1	○	○	1.44	1.36	0.02	0.05	○	○
実施例2	トナー2	○	○	1.37	1.38	0.01	0.00	○	○
実施例3	トナー3	○	○	1.45	1.41	0.00	0.01	○	○
実施例4	トナー4	○	○	1.45	1.43	0.01	0.01	○	○
実施例5	トナー5	○	○	1.42	1.46	0.00	0.01	○	○
実施例6	トナー6	○	○	1.48	1.46	0.01	0.00	○	○
実施例7	トナー7	○	○	1.46	1.45	0.00	0.00	○	○
実施例8	トナー8	○	○	1.42	1.38	0.02	0.05	○	○
実施例9	トナー9	○	○	1.43	1.38	0.02	0.02	○	○
実施例10	トナー10	○	○	1.41	1.36	0.01	0.04	○	○
実施例11	トナー11	○	○	1.43	1.37	0.01	0.02	○	○
比較例1	比較トナー1	○	○	1.44	1.40	0.04	0.54	○	×
比較例2	比較トナー2	×	○	1.36	1.31	0.02	0.16	×	×
比較例3	比較トナー3	○	×	1.41	1.05	0.02	0.45	×	×
比較例4	比較トナー4	○	○	1.31	1.01	0.03	0.55	×	×
比較例5	比較トナー5	○	○	1.32	1.25	0.03	0.26	×	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 G 0 3 G 9/08 3 7 5
 G 0 3 G 9/08 3 4 4

- (72)発明者 南谷 俊樹
 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 佐々木 文浩
 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 江本 茂
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 霜田 直人
 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 八木 慎一郎
 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 樋口 博人
 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 本多 隆浩
 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 粟村 順一
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 3 7 5 1 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 1 5 7 5 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 9 5 4 9 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 7 5 6 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 8 0 2 6 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 4 0 3 8 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8
 G 0 3 G 9 / 0 8 7
 G 0 3 G 9 / 0 9 7