

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-72467
(P2015-72467A)

(43) 公開日 平成27年4月16日(2015.4.16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331	2H077	
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365	2H500	
C08J	3/12	(2006.01)	C08J	3/12	CFDZ	4F070	
G03G	15/08	(2006.01)	G03G	15/08	507L		
			G03G	15/08	507X		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2014-179979 (P2014-179979)
 (22) 出願日 平成26年9月4日(2014.9.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-184669 (P2013-184669)
 (32) 優先日 平成25年9月6日(2013.9.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100105681
 弁理士 武井 秀彦
 (74) 代理人 100119437
 弁理士 吉村 康男
 (72) 発明者 永田 幸介
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 中山 慎也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

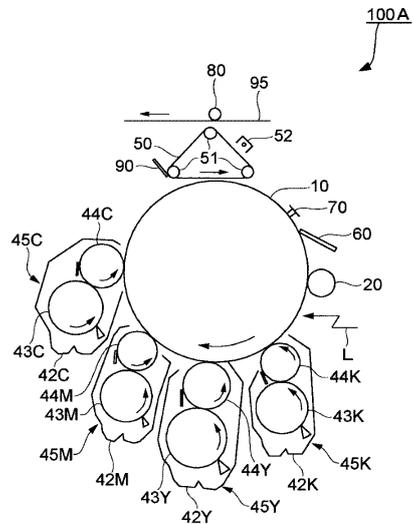
【課題】低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、さらに、高温オフセットを抑制しうる高品質トナーを提供すること。

【解決手段】少なくとも着色剤、結着樹脂及び離型剤を含有し、該結着樹脂が、少なくともポリエステル樹脂を含有し、以下の要件(1)と(2)を満たすことを特徴とするトナー。

要件(1); 50 における貯蔵弾性率 $G'(50)$ とし、60 における貯蔵弾性率 $G'(60)$ としたとき、 $G'(50) > 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、かつ、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} < G'(60) < 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を満たすこと。

要件(2); 50 におけるトナーのパルスNMRのソリッドエコー法によるスピン-スピン緩和時間が1ms以下であること。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも着色剤、結着樹脂及び離型剤を含有し、該結着樹脂が、少なくともポリエステル樹脂を含有し、以下の要件(1)と(2)を満たすことを特徴とするトナー。

要件(1); 50 における貯蔵弾性率 $G' (50)$ とし、60 における貯蔵弾性率 $G' (60)$ としたとき、 $G' (50) \geq 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、かつ、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \leq G' (60) \leq 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を満たすこと。

要件(2); 50 におけるトナーのパルス NMR のソリッドエコー法によるスピン-スピン緩和時間が 1 ms 以下であること。

【請求項 2】

前記結着樹脂が複数種のポリエステル樹脂成分を含み、該ポリエステル樹脂のうち少なくとも一種以上が、構成成分としてジオール成分を含み、ジオール成分が炭素数 3 ~ 10 の脂肪族ジオールを 50 mol % 以上含有し、且つ架橋成分として 3 価以上の酸、又はアルコールを含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

THF 不溶分の 60 における貯蔵弾性率を、 $G^* (60_{\text{THF}})$ としたとき、 $G^* (60_{\text{THF}}) \geq 1 \times 10^6$ を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

示差走査熱量測定 (DSC) の昇温 1 回目のガラス転移温度 (T_{g1st}) と昇温 2 回目のガラス転移温度 (T_{g2nd}) との差 ($T_{g1st} - T_{g2nd}$) が、10 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】

温度 40、相対湿度 70 % の条件下における荷重 100 mN における TMA 圧縮変形量 (TMA %) が 15 % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

損失正接のピークが 60 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 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 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナーが収容されていることを特徴とするトナー収容容器。

【請求項 9】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を、トナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、前記トナーが、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】

静電潜像担持体表面上に形成された静電潜像を、トナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であって、前記トナーが、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【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、静電印刷などの分野における静電潜像を現像するための乾式トナーに関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

近年、トナーには、出力画像の高品質化のための小粒径化、及び耐高温オフセット性、省エネルギー化のための低温定着性、並びに製造後の保管時や運搬時における高温高湿に耐える耐熱保存性が要求されている。特に、定着時における消費電力は画像形成工程における消費電力の多くを占めるため、低温定着性の向上は非常に重要である。

【0003】

従来、混練粉砕法で作製されたトナーが使用されてきた。混練粉砕法で作製されたトナーは、小粒径化が困難であると共に、その形状が不定形かつ粒径分布がブロードであることから出力画像の品質が十分ではないこと、定着エネルギーが高いことなどの問題点があった。また、定着性向上のためにワックス（離型剤）を添加している場合、混練粉砕法で作製されたトナーは、粉砕の際にワックスの界面で割れるために、ワックスがトナー表面に多く存在してしまう。そのため、離型効果が出る一方で、キャリア、感光体及びブレードへのトナーの付着（フィルミング）が起こりやすくなり、全体的な性能としては、満足のものではないという問題点があった。

10

【0004】

そこで、混練粉砕法による上述の問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。前記重合法で製造されたトナーは、小粒径化が容易であり、粒度分布も粉砕法で製造されたトナーの粒度分布に比べてシャープであり、更に、離型剤の内包化も可能である。前記重合法によるトナーの製造技術としては、低温定着性の改良及び耐高温オフセット性の改良を目的として、トナーバインダーとして、ウレタン変性されたポリエステル伸長反応物からトナーを製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

20

【0005】

また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性及び転写性に優れると共に、耐熱保存性、低温定着性及び耐高温オフセット性のいずれにも優れたトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献2及び3参照）。

【0006】

また、安定した分子量分布のトナーバインダーを製造し、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立させるための、熟成工程を有するトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献4及び5参照）。

30

しかし、これらの提案の技術は、近年要求される高いレベルの低温定着性を満足するものでない。

【0007】

そこで、高いレベルの低温定着性を得る目的で、結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂、及び離型剤を含有し、樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有するトナーが提案されている（例えば、特許文献6参照）。

また、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤及びグラフト重合体を含有するトナーが提案されている（例えば、特許文献7参照）。

【0008】

これらの提案の技術は、結晶性ポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル樹脂に比べて急速に溶融するため低温定着性を成し得る。しかし、低温定着性と耐熱保存性の両立は可能であるが、高速機の場合においては、現像器内でトナーにかかるストレスがより大きくなり、トナー凝集体の発生、クリーニングドクター詰まりにより、出力されたトナー画像面におけるトナーの白抜け（転写白抜け）の問題が発生する。さらに、結晶性ポリエステル樹脂を含むトナーの場合、高温高湿環境においてトナーの凝集体が発生する問題もある。

40

したがって、低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制しうる高品質トナーの提供が必要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

本発明の目的は、上記従来技術の現状に鑑み、低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、さらに、高温オフセットを抑制しうる高品質トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題は、つぎの(1)に記載の本発明の「トナー」により解決される。

(1)「少なくとも着色剤、結着樹脂及び離型剤を含有し、該結着樹脂が、少なくともポリエステル樹脂を含有し、以下の要件(1)と(2)を満たすことを特徴とするトナー。

要件(1)；50における貯蔵弾性率 G' (50)とし、60における貯蔵弾性率 G' (60)としたとき、 $G'(50) \geq 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、かつ、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \leq G'(60) \leq 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を満たすこと。

要件(2)；50におけるトナーのパルスNMRのソリッドエコー法によるスピン-スピン緩和時間が1ms以下であること。」

【発明の効果】

【0011】

以下の詳細かつ具体的な説明から理解されるように、本発明によれば、低温定着性と、耐高温高湿保存性とを同時に満足し、かつ転写白抜けを抑制し、さらに、高温オフセットを抑制しうる高品質トナーを提供することができるという、極めて優れた効果が発揮される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す図である。

【図2】本発明の画像形成装置の他の例を示す図である。

【図3】前記図2の画像形成装置例における各色の画像形成手段を示す図である。

【図4】本発明のプロセカートリッジの一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、前記(1)に記載の「トナー」に係るものであるが、この中には、つぎの(2)～(6)記載の「トナー」をも好ましい形態として包含される。また本発明は、該「トナー」を用いるつぎの(7)～(11)記載の「現像剤」、「トナー収容容器」、「画像形成装置」、「画像形成方法」、「プロセカートリッジ」を包含する。

(2)「前記結着樹脂が複数種のポリエステル樹脂成分を含み、該ポリエステル樹脂のうち少なくとも一種以上が、構成成分としてジオール成分を含み、ジオール成分が炭素数3～10の脂肪族ジオールを50mol%以上含有し、且つ架橋成分として3価以上の酸、又はアルコールを含んでなることを特徴とする前記(1)に記載のトナー。」

(3)「THF不溶分の60における貯蔵弾性率を、 $G^*(60_{\text{THF}})$ としたとき、 $G^*(60_{\text{THF}}) \geq 1 \times 10^6$ を満たすことを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のトナー。」

(4)「示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のガラス転移温度(T_{g1st})と昇温2回目のガラス転移温度(T_{g2nd})との差($T_{g1st} - T_{g2nd}$)が、10以上であることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれかに記載のトナー。」

(5)「温度40℃、相対湿度70%の条件下における荷重100mNにおけるTMA圧縮変形量(TMA%)が15%以下であることを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかに記載のトナー。」

(6)「損失正接のピークが60以下であることを特徴とする前記(1)乃至(5)のいずれかに記載のトナー。」

(7)「前記(1)乃至(6)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。」

(8)「前記(1)乃至(6)のいずれかに記載のトナーが収容されていることを特徴と

10

20

30

40

50

するトナー収容容器。」

(9)「静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を、トナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、前記トナーが、前記(1)乃至(6)のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。」

(10)「静電潜像担持体表面上に形成された静電潜像を、トナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であって、前記トナーが、前記(1)乃至(6)のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。」

(11)「潜像担持体と、該潜像担持体上の静電潜像をトナーにより現像するための現像手段とを少なくとも有し、前記現像手段は前記(1)乃至(6)のいずれかに記載のトナーを用いるものであることを特徴とするプロセスカートリッジ」。

【0014】

(貯蔵弾性率)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、従来トナーの場合とは異なり、前記要件(1)に記載されるように温度50と60との僅かな温度差での貯蔵弾性率 G' の急激な変化を特徴の1つとしている。これにより、保存安定性と低温シャープメルト性との両方を同時に満足する。トナーの保存性を左右する上で特に厳しい条件としては、現像サイトを含む画像形成マシン中に保持され現像に供される場合が挙げられる。トナーが存在するマシン内温度は、通常、マシンが配置された室の温度よりも高く、かつ、常時攪拌による機械的ストレスを受けている。このような環境下で現像に供されたときでも個々の粒子が硬くサラサラしていて高い流動性を示す一方、加熱定着時には60程度の低温かつ短時間でシャープメルトすることが理想的であるが、本発明はこれを実現した。

【0015】

すなわち、50という温度は、画像形成装置により連続の画像形成を行った場合に、トナー担持体、感光体、及びそれらの周辺部材の表面温度が達する温度であり、トナーはこの温度域で現像工程に供される。そのため、この温度(50)でトナーが変形しやすいと、現像部でトナー同士が凝集したり、トナー担持体へ固着したりすることで、画像上にトナー凝集物由来の点状の汚れや、トナーの感光体への供給異常による白抜けが発生する。また、耐熱保存性が低下する。したがって、この温度ではトナーは変形しにくいことが求められるので、本発明において50での貯蔵弾性率は 3.0×10^7 Pa以上必要である。

前記トナーの50の貯蔵弾性率としては、 3.0×10^7 Pa以上であれば、特に問題はないが、 1.0×10^8 Pa以上がより好ましい。前記50の貯蔵弾性率 G' (50)が、 3.0×10^7 Pa未満であると、耐高温オフセット性及び耐熱保存性が不十分となる。前記50の貯蔵弾性率が、前記より好ましい範囲内であると、より優れた低温定着性、耐熱保存性を有するトナーが得られる点で有利である。

【0016】

一方、60という温度は、常温環境下において、通紙開始時におけるトナー担持体、感光体、及びそれらの周辺部材の表面温度が達すると考えられる温度で、この温度での貯蔵弾性率が低くなることで低温定着性の実現される。前記トナーの60の弾性率としては、 1×10^5 Pa G' (60) 1×10^7 Paであり、 5×10^5 Pa G' (60) 5×10^6 Paが好ましい。 G' (60)が 1×10^5 Pa未満だと耐ホットオフセット性が損なわれ、また、 G' (60)が 1×10^7 Paを超えると低温定着性が損なわれる。

【0017】

(貯蔵弾性率の実現手法)

10

20

30

40

50

そして、シャープメルト性を阻害することなく50における貯蔵弾性率 $G'(50)$ を 3×10^7 Pa以上に制御するには、例えば、シャープメルト性を発揮するに適した結晶性樹脂(樹脂C)に、非晶性樹脂をブレンド使用することができる。または、結晶性樹脂構造中に非晶性部位を導入した樹脂を用いることができる。

例えば結晶性樹脂(樹脂C)に、非晶性樹脂として分子量の高い非晶質樹脂(低 T_g 成分の非線状樹脂A)と、脂肪族より芳香族系の樹脂の割合が多い非晶質樹脂(樹脂B)とを併用することができる。分子量の高い非線状樹脂Aは、低 T_g であっても、分子量の高さ故、溶融時の流動性が抑制される。または代わりに、分子量の大きい非晶質ポリマー分子構造中に芳香族部位を導入して用いることができる。

さらにこの場合、例えば前記樹脂A合成時に、三価以上の多官能性酸及び又は多官能性ポリオールを配合し合成して、ポリエステル重合体中に三次元構造部分を導入してゴム弾性を付与することができる。または代わりに三次元構造部分を有するためゴム弾性を示す樹脂をブレンドして用いることができる。また、ウレタン変性ポリエステル合成の際のイソシアネート基と反応させる活性水素含有化合物としての三価以上の多官能性アミンやポリオールの配合は、ポリエステル重合体中への三次元構造部分の導入、ゴム弾性付与に貢献するものでもある。

また例えば、前記樹脂B合成時に、アルキレンオキシド付加ビスフェノール系ジオールを使用した非晶質ポリエステルの場合には、アルキレンオキシド付加の付加量比を調節したり、また、例えばエチレンオキシドとプロピレンオキシドの比率を調節してセグメントの性質を調節することによっても、50における貯蔵弾性率 $G'(50)$ を 3×10^7 Pa以上への制御に寄与させることができる。これらの好ましい具体的態様例については、後ほど詳細かつ具体的に説明する。

【0018】

一方、60の弾性率 $G'(60)$ が 1×10^5 Pa ~ 1×10^7 Paは、つぎのように達成することができる。例えば、シャープメルト性は長鎖脂肪族基の導入により達成できるが、長鎖脂肪族基はまた、前記のように、非晶質ポリエステルの分子量を高めることに寄与する。また、例えばウレタン変性樹脂の場合のように、窒素原子や酸素原子に配位するヒドロジェンボンドの密度が高いときに窒素原子や酸素原子の隣りに長鎖脂肪族基が導入されれば、高密度のヒドロジェンボンドによる影響を軽減することができる。

ところで、例えば結晶性ポリエステル樹脂の使用により非晶質ポリエステルを可塑化させようとする際、低温定着性実現のため手段として結晶性ポリエステル樹脂の増量には自ずと限界はある。例えば、耐熱保存性、晶析による導入量の限界などの問題が深刻化することがある。

したがって、この問題を回避するため、例えば、可塑化されるべき非晶質ポリエステルの方を逆に制御することができる。例えば、高分子セグメント中に導入された長鎖脂肪族部位の影響によりガラス転位点は低い、溶融粘度が高く流動しづらい非晶質ポリエステル樹脂を、ブレンド又は付加結合した非晶質ポリエステル樹脂を採用し、これを適量の結晶性ポリエステル樹脂の使用により可塑化する。

例えば、後述するガラス転移温度が40以上70以下と高い非晶質ポリエステル樹脂Aと後述する超低温域にガラス転移温度を有するが溶融粘性が高く流動しづらい非晶質ポリエステル樹脂Bとをブレンドして用いること若しくは該樹脂Aの合成過程で該樹脂Bに対応する部位を導入することで好適に実現できる。また、前記非晶質ポリエステル樹脂Aと前記非晶質ポリエステル樹脂Bとは、相溶すること又は少なくとも一方の樹脂の均一相中に他方の樹脂粒が海島状に分散した樹脂アロイ状であることが好ましい。また、例えば、後述する非晶質ポリエステル樹脂Bの分子量、ガラス転移温度などの特性値や配合量の制御、後述する結晶性ポリエステル樹脂Cの融点などの特性値や配合量の制御などにより、前記トナーの60の弾性率を 1×10^5 Pa $G'(60)$ 1×10^7 Paに制御できる。

このように、本発明における「 $G'(50)$ 3×10^7 Pa、かつ、 1×10^5 Pa $G'(60)$ 1×10^7 Pa」は、これら各種の貯蔵弾性率調節手段の総合的組合せ

10

20

30

40

50

により達成することができる。

これらの好ましい具体的態様例については、後ほど詳細かつ具体的に説明する。

【0019】

(損失正接; \tan)

\tan (すなわち貯蔵弾性率 G' に対する損失弾性率 G'' の比 (G''/G')) の極大値は60以下であることが好ましく、より好ましくは10超60以下、さらに好ましくは20以上60以下、特に好ましくは40以上60以下の範囲に極大値を有する場合である。 \tan の極大値が10以下であると耐熱保存性が不十分となる場合があり、60超の場合低温定着性が不十分となる場合がある。

【0020】

(粘弾性の測定方法)

前記トナーの前記貯蔵弾性率 (G')、及び損失正接 (\tan) は、例えば、動的粘弾性測定装置 (ARES、TAインストルメント社製) を用いて測定できる。測定の際の周波数は、1 Hz である。

具体的には、測定試料を、直径8 mm、厚み1 mm ~ 2 mmのペレットに成型し、直径8 mmの平行プレートに固定する。その後トナー Tg 1 s t から10 ~ 15 以内の温度で平行プレートに密着させ、15 min 間温度を保持する。その後、プレートのサンプルにかかる荷重を一定にしたまま30 まで冷却し、30 の状態で48 h 保持する。測定開始の際は歪み量0.1% (歪み量制御モード) にて、200 まで昇温速度2.0 /分間で昇温させて、貯蔵弾性率及び損失正接を測定する。

【0021】

(パルスNMR)

分子運動性の尺度化には、パルス法NMRが有効である。パルス法NMRは、高分解能NMRとは異なり化学シフト情報 (局所化学構造など) を与えない。しかし代わりに、分子運動性と密接な関係のある1 H核の緩和時間 (スピン - 格子緩和時間 (T_1))、およびスピン - スピン緩和時間 (T_2) を迅速に測定できる手法である。パルス法NMRは、近年その使用が急速に広がっている。

パルス法NMRにおける測定法としては、ハーンエコー法、ソリッドエコー法、CPMG法 (カー・パーセル・メイブーム・ギル法) あるいは90°パルス法などが挙げられる。

何れも好適に用いることができるが、本発明においては50 における緩和時間 (T_2) を測定するため、短い T_2 の測定に適しているソリッドエコーで測定を行った。一般的に、ソリッドエコー法および90°パルス法は、短い T_2 の測定に適し、ハーンエコー法は、中程度の T_2 の測定に適し、CPMG法は、長い T_2 の測定に適している。

保存安定性に関する分子運動性の尺度である50 におけるスピン - スピン緩和時間 (t_{50}) は、1 ms 以下である。前記 t_{50} が1 ms を超える場合、50 におけるトナー及び樹脂の運動性が高いため、外力による変形や凝集が発生し易くなり、夏場や船便での海外輸送及び保管に難を生じるため好ましくない。

【0022】

(パルスNMRの測定方法)

本測定は、ブルカー・オプティクス社製「Minispec-MQ20」を用いて行った。測定は、観測核は1 H、共鳴周波数が19.65 MHz、測定間隔5 s の条件で行い、ソリッドエコー法のパルスシーケンス (90° x - Pi - 180° x) にて減衰曲線を測定した。なお、Piは0.01 ~ 100 ms、データポイント数は100点、積算回数は32回として測定を行った。

サンプルは、トナー粉体0.2 g、もしくは主成分であるトナー樹脂粉0.2 gを専用のサンプル管に入れ、磁場の適正範囲までサンプル管に挿入して測定した。この測定によって、各サンプルについて、50 におけるスピン - スピン緩和時間 (t_{50}) を求めた。

【0023】

10

20

30

40

50

(T M A ; T h e r m o m e c h a n i c a l A n a l y s i s ; 熱機械分析)

相対湿度 70 % の条件下における 40 の T M A 圧縮変形量 (T M A %) が 15 % 以下であるのが好ましく、より好ましくは 10 % 以下である。この値が 15 % を超えるということは、夏場の輸送や海上輸送を想定した場合、容易に変形しやすいことを意味している。この値が 15 % を超えると、針入度試験等によって得られた静的保存性やドライ条件下での保存性に優れていたとしても、誤差因子込みの動的条件下では保存性が悪い場合がある。そのため耐ブロッキング性が悪くなり、夏場の輸送や倉庫保管、複写機内温度等を考慮すると、容易にトナー同士が膠着し、搬送性や転写性が悪化し、画質不良等を生じることがある。

【 0 0 2 4 】

10

(T M A % 測定方法)

粒子状トナー 5 m g を 3 m m の錠剤成型器 (島津製作所製) によりタブレット化したものを、熱機械測定装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジーズ社製の E X S T A R 7 0 0) に供した。測定は、J I S K 7 1 9 7 にしたがって相対湿度 70 % の条件下で 0 ~ 80 まで 2 / 分で昇温し、圧縮モードで行った。このときの圧縮力は 100 m N とした。得られる試料温度と圧縮変位 (変形率) とのグラフから、40 に対応する圧縮変位 (変形率) をグラフから読み取り、この値を T M A % とした。

【 0 0 2 5 】

(昇温 1 回目のガラス転移温度と昇温 2 回目のガラス転移温度の差 $T_{g1st} - T_{g2nd}$)

20

前記トナーの示差走査熱量測定 (D S C) の昇温 1 回目のガラス転移温度 (T_{g1st}) と昇温 2 回目のガラス転移温度 (T_{g2nd}) との差 ($T_{g1st} - T_{g2nd}$) とし、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、10 以上であることが好ましい。

前記差の上限は、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、50 以下が好ましい。

前記差が 10 以上であるとより低温定着性に優れる点で有利である。前記差が 10 以上であることは、例えば、加熱前 (昇温 1 回目の前) には非相溶状態で存在していた結晶性ポリエステル樹脂 C と、非晶質ポリエステル樹脂 A 及び非晶質ポリエステル樹脂 B とが、加熱後 (昇温 1 回目の後) には相溶状態になることを意味する。なお、加熱後の相溶状態は、完全な相溶状態である必要はない。

30

【 0 0 2 6 】

(トナー T H F 不溶分)

本発明のトナーは、ソックスレー抽出などにより、抽出された T H F 不溶分の 60 における貯蔵弾性率 $G^* (60) > 1 \times 10^6$ P a を満たすことを好ましい。

本発明のトナーは、ゴム弾性を持つ低 T_g かつ架橋構造を有するポリエステル樹脂を含んでなることで、耐ブロッキング性、耐フィルミング性を達成することが出来る。トナー中にゴム弾性を発現させるポリエステル樹脂は、T H F などの溶剤に不溶性を有するレベルで架橋、高分子量化していることが好ましい。T H F 不溶分の 60 における貯蔵弾性率 G^* が 10^6 P a を超えると、定着温度領域でのトナーの溶融が不十分となり、低温定着性に劣ることがある。

40

【 0 0 2 7 】

(抽出方法)

本発明のトナーの T H F 不溶成分の抽出は以下の手順で行うことが出来る。トナー 1 g を T H F 100 g にて 12 時間還流し、T H F 不溶解分と可溶解分に分取した。T H F 可溶解分の T H F を脱溶剤した固形分、および T H F 不溶解分の固形分をそれぞれ 40 、 20 時間常圧で乾燥させたのち、23 、 20 時間減圧乾燥させたものを、それぞれ T H F 可溶分、及び T H F 不溶分とした。

【 0 0 2 8 】

[トナー]

50

低温定着性をより向上させるためには、非晶質ポリエステル樹脂を結晶性ポリエステル樹脂と共に溶解するように、ガラス転移温度を低くする方法、又は分子量を小さくする方法が考えられる。しかし、単純に非晶質ポリエステル樹脂のガラス転移温度を低くする又は分子量を小さくすることにより溶解粘性を低下させた場合、トナーの耐熱保存性、及び定着時の高温オフセット性が悪化することは容易に想像される。

それに対して、本発明の前記トナーにおいて、ガラス転移温度が非常に低い前記非晶質ポリエステル樹脂 A を用いた場合、該非晶質ポリエステル樹脂 A は、ガラス転移温度が非常に低いため、低温で変形する性質を有し、定着時の加熱、及び加圧に対して変形し、より低温で紙などの記録媒体に接着しやすくなる性質を有する。また、該非晶質ポリエステル樹脂 A は、反応性前駆体が非線状であることから、分子骨格中に分岐構造を有し、分子鎖が三次元的な網目構造となるため、低温で変形するが、流動しないというゴムの性質を有する。そのため、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性の保持が可能となる。なお、前記非晶質ポリエステル樹脂 A が、凝集エネルギーの高いウレタン結合又はウレア結合を有する場合には、紙などの記録媒体への接着性がより優れる。また、ウレタン結合又はウレア結合は、擬似架橋点のような挙動を示すことから、ゴムの性質はより強くなり、結果、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性がより優れる。

即ち、本発明の前記トナーは、前記のように、超低温域にガラス転移温度を有するが、溶解粘性が高く流動しづらい前記分子量の高い非晶質ポリエステル樹脂 A を、前記芳香族分の含有率が高い非晶質ポリエステル樹脂 B、及び前記結晶性ポリエステル樹脂 C と併用することで、従来よりトナーのガラス転移温度を低く設定しても耐熱保存性、耐高温オフセット性を保持することが可能となるとともに、トナーのガラス転移温度を低くしたことにより、低温定着性に優れる。むしろ、これは、本発明のトナーを得るための好ましい一例を説明するものであって、例えば近い将来、本発明のトナーを製造する他の製造方法が開発される可能性を否定するつもりはない。しかし本発明は製造方法に係るものではなく、トナー自体に係るものであるため、そのような製造可能性についてのこれ以上の議論は差し控える。

【0029】

<非晶質ポリエステル樹脂 A>

前記非晶質ポリエステル樹脂が構成成分としてジオール成分を含み、ジオール成分が炭素数 3 ~ 10 の脂肪族ジオールを 50 mol % 以上含有し、且つ架橋成分として前記非晶質ポリエステル樹脂の架橋成分が 3 価以上の酸、またはアルコールであることが好ましい。

【0030】

前記非晶質ポリエステル樹脂は単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

前記非晶質ポリエステル樹脂は、紙などの記録媒体への接着性がより優れる点から、ウレタン結合及びウレア結合の少なくともいずれかを有することが好ましい。また、前記非晶質ポリエステル樹脂が、ウレタン結合及びウレア結合のいずれかを有することにより、ウレタン結合又はウレア結合が擬似架橋点のような挙動を示し、前記非晶質ポリエステル樹脂のゴムの性質が強くなり、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性がより優れる。

【0031】

- - - ジオール - - -

前記ジオールとしては、炭素数 3 ~ 10 の脂肪族ジオールを 50 mol % 以上含有しているのが好ましく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール等の脂肪族ジオール；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グリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；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 等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピ

10

20

30

40

50

レンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

これらの中でも、炭素数4以上12以下の脂肪族ジオールが好ましい。

これらのジオールは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

更には、構成するジオール成分の主鎖となる部分の炭素数が奇数であり、アルキル基を側鎖に有することが定着温度領域での樹脂の高い熱変形性を有しながら、ゴム弾性を発現しすることができ、トナーの低温定着性、耐ブロッキング性がより優れる。

【0032】

- - - ジカルボン酸 - - -

前記ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、これらの水物を用いてもよいし、低級（炭素数1～3）アルキルエステル化物を用いてもよいし、ハロゲン化物を用いてもよい。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられるこれらの中でも、炭素数4以上12以下の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

これらのジカルボン酸は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】

- - - 3価以上の酸、又はアルコール - - -

前記3価以上の酸、またはアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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（TMP）、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリメリット酸、（TMA）、ピロメリット酸などが挙げられる。

これらの中でも3価の酸、又はアルコールが好ましい。これらの3価以上の酸又はアルコールは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの3価以上の酸、又はアルコールを含むことで、ゴム弾性を発現し、耐ブロッキング性がより優れる。更には定着温度領域での樹脂の高い熱変形性を有しながら、ゴム弾性を発現しすることができ、トナーの低温定着性、耐ブロッキング性がより優れる点から3価の酸、又はアルコールが好ましい。

【0034】

- - - ウレタン結合及びウレア結合を含有するポリエステル樹脂 - - -

前記ウレタン結合及びウレア結合を含有するポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート基を有するポリエステル樹脂（以下、「プレポリマー」と称することがある。）と、前記プレポリマーのイソシアネート基と反応可能な硬化剤（例えば、活性水素基含有化合物）との反応生成物などが挙げられる。

前記イソシアネート基を有するポリエステル樹脂としては、活性水素基を有するポリエステル樹脂とポリイソシアネートとの反応生成物などが挙げられる。

【0035】

- - - ポリイソシアネート - - -

前記ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジイソシアネート、3価以上のイソシアネートなどが挙げられる。

前記ジイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたものなどが挙げ

10

20

30

40

50

られる。

【0036】

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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-ジイソシアナトカブロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、テトラメチルヘキサジイソシアネートなどが挙げられる。

【0037】

前記脂環式ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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が挙げられる。

10

【0038】

前記芳香族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナト-ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0039】

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

20

【0040】

前記イソシアヌレート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリス(イソシアナトアルキル)イソシアヌレート、トリス(イソシアナトシクロアルキル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0041】

これらのポリイソシアネートは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】

- 硬化剤 -

前記硬化剤としては、プレポリマーと反応するものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物などが挙げられる。

30

【0043】

- - 活性水素基含有化合物 - -

前記活性水素基含有化合物における活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基(アルコール性水酸基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る。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記活性水素基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ウレア結合を形成可能な点で、アミン類が好ましい。

40

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン、3価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプトタン、アミノ酸、これらのアミノ基をブロックしたものなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の3価以上のアミンとの混合物が好ましい。

【0044】

前記ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンなどが挙げられる。前記芳香族ジ

50

アミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。前記脂環式ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。前記脂肪族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

前記3価以上のアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジエレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。

前記アミノアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

前記アミノメルカプタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

前記アミノ酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

前記アミノ基をブロックしたものとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより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。

【0045】

前記非晶質ポリエステル樹脂の分子構造は、溶液又は固体によるNMR測定その他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有しないものを非晶質ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

前記プレポリマーとして使用する非晶質ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、5質量部~25質量部が好ましく、10質量部~20質量部がより好ましい。前記含有量が、5質量部未満であると、低温定着性、及び耐高温オフセット性が悪化することがあり、25質量部を超えると、耐熱保存性の悪化、及び定着後に得られる画像の光沢度が低下することがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、低温定着性、耐高温オフセット性、及び耐ブロッキング性の全てに優れる点で有利である。

【0046】

<非晶質ポリエステル樹脂B>

前記非晶質ポリエステル樹脂Bは、ガラス転移温度が40以上80以下であるのが好ましく、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。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bとしては、線状のポリエステル樹脂が好ましい。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bとしては、未変性ポリエステル樹脂が好ましい。前記未変性ポリエステル樹脂とは、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られるポリエステル樹脂であって、イソシアネート化合物などにより変性されていないポリエステル樹脂である。

【0047】

前記多価アルコールとしては、例えば、ジオールなどが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物;水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物;エチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0048】

前記多価カルボン酸としては、例えば、ジカルボン酸などが挙げられる。

前記ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸；アジピン酸、マレイン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、酸価、水酸基価を調整する目的で、前記非晶質ポリエステル樹脂Bは、その樹脂鎖の末端に3価以上のカルボン酸及び3価以上のアルコールの少なくともいずれかを含んでいてもよい。

前記3価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸(TMA)、ピロメリット酸、又はそれらの酸無水物などが挙げられる。

前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン(TMP)などが挙げられる。

【0049】

前記非晶質ポリエステル樹脂Bの分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、現像機内での攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合がある。分子量が高すぎる場合、トナーの溶融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合がある。これらのことから、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定において、重量平均分子量(Mw)3,000～10,000であることが好ましい。また、数平均分子量(Mn)は、1,000～4,000であることが好ましい。また、Mw/Mnは、1.0～4.0であることが好ましい。

前記重量平均分子量(Mw)は、4,000～7,000がより好ましい。前記数平均分子量(Mn)は、1,500～3,000がより好ましい。前記Mw/Mnは、1.0～3.5がより好ましい。

【0050】

前記非晶質ポリエステル樹脂Bの酸価としては、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、1mg KOH/g～50mg KOH/gが好ましく、5mg KOH/g～30mg KOH/gがより好ましい。前記酸価が、1mg KOH/g以上であることにより、トナーが負帯電性となりやすく、更には、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上させることができる。前記酸価が、50mg KOH/gを超えると、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性が低下することがある。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bの水酸基価としては、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、5mg KOH/g以上であることが好ましい。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bのガラス転移温度(Tg)は、40以上80以下であるのが好ましく、50以上70以下がより好ましい。前記ガラス転移温度が、40未満であると、トナーの耐熱保存性、及び現像機内での攪拌等のストレスに対する耐久性が劣り、また、耐フィルミング性が悪化する。前記ガラス転移温度が、80を超えると、トナーの定着時における加熱及び加圧による変形が十分ではなく、低温定着性が不十分となる。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bの分子構造は、溶液又は固体によるNMR測定その他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有しないものを非晶質ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

前記非晶質ポリエステル樹脂Bの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、50質量部～90質量部が好ましく、60質量部～80質量部がより好ましい。前記含有量が、50質量部未満であ

10

20

30

40

50

ると、トナー中の顔料、離型剤の分散性が悪化し、画像のかぶり、乱れを生じやすくなることがある。90質量部を超えると、結晶性ポリエステル樹脂C、及び非晶質ポリエステル樹脂Aの含有量が少なくなるため、低温定着性に劣ることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【0051】

< 結晶性ポリエステル樹脂C >

前記結晶性ポリエステル樹脂Cは、高い結晶性をもつために、定着開始温度付近において急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。このような特性を有する前記結晶性ポリエステル樹脂Cを前記非晶質ポリエステル樹脂Bと共に用いることで、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、溶融開始温度では結晶性ポリエステル樹脂Cの融解による急激な粘度低下(シャープメルト性)を起こす。融解による急激な粘度低下に伴い非晶質ポリエステル樹脂Bと相溶し、共に急激に粘度低下することで定着する。このことから、良好な耐熱保存性と低温定着性とを兼ね備えたトナーが得られる。また、離型幅(定着下限温度と耐高温オフセット発生温度との差)についても、良好な結果を示す。

前記結晶性ポリエステル樹脂Cは、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られる。

なお、本発明において結晶性ポリエステル樹脂Cとは、上記のごとく、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られるものを指す。ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、前記プレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び/又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂Cには属さない。

【0052】

- 多価アルコール -

前記多価アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール、3価以上のアルコールが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオールなどが挙げられる。前記飽和脂肪族ジオールとしては、直鎖飽和脂肪族ジオール、分岐飽和脂肪族ジオールが挙げられるが、これらの中でも、直鎖飽和脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が2以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジオールがより好ましい。前記飽和脂肪族ジオールが分岐型であると、結晶性ポリエステル樹脂Cの結晶性が低下し、融点が低下してしまうことがある。また、前記飽和脂肪族ジオールの炭素数が12を超えると、実用上の材料の入手が困難となる。炭素数としては12以下であることがより好ましい。

【0053】

前記飽和脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、前記結晶性ポリエステル樹脂Cの結晶性が高く、シャープメルト性に優れる点で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが好ましい。

前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン(TMP)、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

- 多価カルボン酸 -

前記多価カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2価のカルボン酸、3価以上のカルボン酸が挙げられる。

前記 2 価のカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 9 - ノナンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、マロン酸、メサコン酸等の二塩基酸等の芳香族ジカルボン酸；などが挙げられ、更に、これらの無水物やこれらの低級（炭素数 1 ~ 3）アルキルエステルも挙げられる。

前記 3 価以上のカルボン酸としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級（炭素数 1 ~ 3）アルキルエステルなどが挙げられる。

また、前記多価カルボン酸としては、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、スルホン酸基を持つジカルボン酸が含まれていてもよい。更に、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、2 重結合を持つジカルボン酸を含有してもよい。

これらは 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0055】

前記結晶性ポリエステル樹脂 C は、炭素数 4 以上 12 以下の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸と、炭素数 2 以上 12 以下の直鎖飽和脂肪族ジオールとから構成されることが好ましい。

即ち、前記結晶性ポリエステル樹脂 C は、炭素数 4 以上 12 以下の飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、炭素数 2 以上 12 以下の飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有することが好ましい。そうすることにより、結晶性が高く、シャープメルト性に優れることから、優れた低温定着性を発揮できる点で好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60 以上 80 以下であることが好ましい。前記融点が、60 未満であると、結晶性ポリエステル樹脂 C が低温で溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、80 を超えると、定着時の加熱による結晶性ポリエステル樹脂 C の溶融が不十分で、低温定着性が低下することがある。

【0056】

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、かつ分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が低下する。この観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂 C のオルトジクロロベンゼンの可溶分が、GPC 測定において、重量平均分子量 (Mw) 2, 0000 ~ 30, 000、数平均分子量 (Mn) 5, 000 ~ 10, 000、Mw/Mn 1.0 ~ 1.0 であることが好ましい。分子量が 2, 0000 以下である場合、残留オリゴマーにより耐熱保存性、高温高湿保存性が不十分となり、分子量が 3, 0000 以上である場合低温定着性が損なわれる場合がある。

【0057】

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の酸価としては、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、紙と樹脂との親和性の観点から、所望の低温定着性を達成するためには、5 mg KOH/g 以上が好ましく、10 mg KOH/g 以上がより好ましい。一方、耐高温オフセット性を向上させるには、45 mg KOH/g 以下が好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の水酸基価としては、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、所望の温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには、0 mg KOH/g ~ 50 mg KOH/g が好ましく、5 mg KOH/g ~ 50 mg KOH/g がより好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の分子構造は、溶液又は固体による NMR 測定その他、X 線回折、GC/MS、LC/MS、IR 測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 又は $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンの C-H（面外変角振動）に基づく吸収を有するものを結晶性ポリエステル樹脂 C

10

20

30

40

50

として検出する方法が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

前記結晶性ポリエステル樹脂 C の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 1 0 0 質量部に対して、3 質量部 ~ 2 0 質量部が好ましく、5 質量部 ~ 1 5 質量部がより好ましい。前記含有量が、3 質量部未満であると、結晶性ポリエステル樹脂 C によるシャープメルト化が不十分なため低温定着性に劣ることがあり、2 0 質量部を超えると、耐熱保存性が低下すること、及び画像のかぶりが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、高画質、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【 0 0 5 9 】

< その他の成分 >

前記その他の成分としては、例えば、離型剤、着色剤、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

- 離型剤 -

前記離型剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

ロウ類及びワックス類の離型剤としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。

また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。

更に、1 2 - ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド系化合物；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ - n - ステアリルメタクリレート、ポリ - n - ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n - ステアリルアクリレート - エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。

これらの中でも、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの炭化水素系ワックスが好ましい。

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、6 0 以上 8 0 以下が好ましい。前記融点が、6 0 未満であると、低温で離型剤が溶融しやすくなり、耐熱保存性が劣る場合がある。前記融点が、8 0 を超えると、樹脂が溶融して定着温度領域にある場合でも、離型剤が充分溶融せずに定着オフセットを生じ、画像の欠損を生じる場合がある。

前記離型剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 1 0 0 質量部に対して、2 質量部 ~ 1 0 質量部が好ましく、3 質量部 ~ 8 質量部がより好ましい。前記含有量が、2 質量部未満であると、定着時の耐高温オフセット性、及び低温定着性に劣ることがあり、1 0 質量部を超えると、耐熱保存性が低下すること、及び画像のかぶりなどが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、高画質化、及び定着安定性を向上させる点で有利である。

【 0 0 6 1 】

- 着色剤 -

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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（1 0 G、5 G、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（G R、A、R N、R）、ピグメントイエ

10

20

30

40

50

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、アンズラザンイエロー 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、カドミウムマキユリレッド、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 L、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、ピグメントスカーレット 3B、ボルドー 5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー B L、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、クロムパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、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、リトポンなどが挙げられる。

前記着色剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、1 質量部～15 質量部が好ましく、3 質量部～10 質量部がより好ましい。

【0062】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして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ともに混練される樹脂としては、例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂 B の他にポリスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体；スチレン - p - クロロスチレン共重合体、スチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体等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る。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0063】

前記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し、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を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ともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側

に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0064】

- 帯電制御剤 -

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

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が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業株式会社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業株式会社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

前記帯電制御剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.2質量部～5質量部がより好ましい。前記含有量が、10質量部を超えると、トナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招くことがある。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えてもよいし、トナー表面にトナー粒子作製後固定化させてもよい。

【0065】

- 外添剤 -

前記外添剤としては酸化物微粒子の他に、無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、疎水化処理された一次粒子の平均粒径は1nm～100nmが好ましく、5nm～70nmの無機微粒子がより好ましい。

また、疎水化処理された一次粒子の平均粒径が20nm以下の無機微粒子を少なくとも1種類以上含み、かつ30nm以上の無機微粒子を少なくとも1種類含むことが好ましい。

また、BET法による比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

前記外添剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（例えばチタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマーなどが挙げられる。

好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子が挙げられる。シリカ微粒子としては、例えば、R972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（いずれも、日本アエロジル社製）などが挙げられる。また、チタニア微粒子としては、例えばP-25（日本アエロジル社製）、STT-30、STT-65C-S（いずれも、チタン工業株式会社製）、TAF-140（富士チタン工業株式会社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A（いずれも、テイカ株式会社製）などが挙げられる。

疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、例えば、T-805（日本アエロジル株式会社製）、STT-30A、STT-65S-S（いずれも、チタン工業株式会社製）、TAF-500T、TAF-1500T（いずれも、富士チタン工業株式会社製）、M

T - 100S、MT - 100T（いずれも、テイカ株式会社製）、IT - S（石原産業株式会社製）などが挙げられる。

【0066】

疎水化処理された酸化物微粒子、疎水化処理されたシリカ微粒子、疎水化処理されたチタニア微粒子、疎水化処理されたアルミナ微粒子は、例えば、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理して得ることができる。またシリコンオイルを必要ならば熱を加えて無機微粒子に処理した、シリコンオイル処理酸化物微粒子、無機微粒子も好適である。

前記シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、 γ -メチルスチレン変性シリコンオイルなどが挙げられる。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などが挙げられる。これらの中でも、シリカと二酸化チタンが特に好ましい。

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、0.1質量部～5質量部が好ましく、0.3質量部～3質量部がより好ましい。

前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径としては、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、100nm以下が好ましく、3nm以上70nm以下がより好ましい。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいと、感光体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

【0067】

- 流動性向上剤 -

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものであれば、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。例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0068】

- クリーニング性向上剤 -

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01 μ m～1 μ mのものが好適である。

【0069】

- 磁性材料 -

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例え

10

20

30

40

50

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

【0070】

前記トナーは、示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目におけるガラス転移温度(T_g 1st)が、20以上50以下であることが好ましい。

従来のトナーであると、 T_g が50以下程度になると、夏場や熱帯地方を想定したトナーの輸送時、及び保管環境での温度変化によりトナーの凝集が発生しやすくなる。その結果、トナーボトル中での固化、及び現像機内でのトナーの固着が発生する。また、トナーボトル内でのトナー詰りによる補給不良、及び現像機内でのトナー固着による画像異常が発生しやすくなる。

本発明の前記トナーは、従来のトナーより T_g が低い。しかし、トナー中の低 T_g 成分である前記非晶質ポリエステル樹脂Aが非線状であるため、本発明の前記トナーは、耐熱保存性を保持することができる。特に、前記非晶質ポリエステル樹脂Aが凝集力の高いウレタン結合又はウレア結合を有する場合には、耐熱保存性を保持する効果がより顕著になる。

【0071】

前記 T_g 1stが、20未満であると、耐熱保存性の低下、現像機内でのブロッキング、及び感光体へのフィルミングが発生し、50を超えると、トナーの低温定着性が低下する。

また、前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のガラス転移温度(T_g 1st)と昇温2回目のガラス転移温度(T_g 2nd)との差(T_g 1st - T_g 2nd)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、10以上であることが好ましい。前記差の上限は、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、50以下が好ましい。

前記差が10以上であると、より低温定着性に優れる点で有利である。前記差が10以上であることは、加熱前(昇温1回目の前)には非相溶状態で存在していた結晶性ポリエステル樹脂Cと、非晶質ポリエステル樹脂A及び非晶質ポリエステル樹脂Bとが、加熱後(昇温1回目の後)には相溶状態になることを意味する。なお、加熱後の相溶状態は、完全な相溶状態である必要はない。

【0072】

前記トナーの融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

60以上80以下が好ましい。

前記トナーの体積平均粒径としては、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、3 μ m以上7 μ m以下であることが好ましい。また、個数平均粒径に対する体積平均粒径の比は1.2以下であることが好ましい。また、体積平均粒径が2 μ m以下である成分を1個数%以上10個数%以下含有することが好ましい。

【0073】

<トナー及びトナー構成成分の各種特性の算出方法及び分析方法>

前記非晶質ポリエステル樹脂A、前記非晶質ポリエステル樹脂B、前記結晶性ポリエステル樹脂C、及び離型剤の T_g 、酸価、水酸基価、分子量、及び融点は、それぞれ、それ自体について測定してもよい。がしかし、実際のトナーからゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等により分離を行い、その分離した各成分について後述の分析手法を採ることで、 T_g 、分子量、融点、構成成分の質量比を算出してもよい。

【0074】

GPCによる各成分の分離は、例えば、以下の方法により行うことができる。

THF(テトラヒドロフラン)を移動相としたGPC測定において、溶出液についてフラクションコレクターなどにより分取を行い、溶出曲線の全面積分のうちの所望の分子量部分に相当するフラクションをまとめる。

このまとめた溶出液をエバポレーターなどにより濃縮及び乾燥した後、固形分を重クロ

10

20

30

40

50

口ホルム又はTHFなどの重溶媒に溶解させ、¹H-NMR測定を行い、各元素の積分比率から、溶出成分における樹脂の構成モノマー比率を算出する。

また、他の手法としては、溶出液を濃縮後、水酸化ナトリウムなどにより加水分解を行い、分解生成物を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）などにより定性定量分析することで構成モノマー比率を算出することができるが、この場合は、予め、¹H-NMR測定法により得られた値と互換性を確認しておく、又は、両者の値に差があるときには差間の換算表を確認しておくのが好ましい。

【0075】

なお、前記トナーの製造方法が、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び/又は架橋反応により非晶質ポリエステル樹脂Aを生成しながら、トナー母体粒子を形成する場合には、実際のトナーからGPC等により分離を行い、前記非晶質ポリエステル樹脂AのT_gなどを求めてもよい。または別途、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び/又は架橋反応により非晶質ポリエステル樹脂Aを合成し、その合成した非晶質ポリエステル樹脂AからT_gなどを測定してもよい。

10

【0076】

<<トナー構成成分の分離手段>>

前記トナーを分析する際の各成分の分離手段の一例を詳細に示す。

まず、トナー1gを100mLのTHF中に投入し、25℃の条件下、30分間攪拌しながら可溶分が溶解した溶解液を得る。

これを目開き0.2μmのメンブランフィルターにてろ過し、トナー中のTHF可溶分を得る。

20

次いで、これをTHFに溶解してGPC測定用の試料とし、前述の各樹脂の分子量測定に用いるGPCに注入する。

一方、GPCの溶出液排出口にフラクションコレクターを配置して、所定のカウントごとに溶出液を分取しておき、溶出曲線の溶出開始（曲線の立ち上がり）から面積率で5%毎に溶出液を得る。

次いで、各溶出分について、1mLの重クロロホルムに30mgのサンプルを溶解させ、基準物質として0.05体積%のテトラメチルシラン（TMS）を添加する。

溶液を5mm径のNMR測定用ガラス管に充填し、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製JNM-AL400）を用い、23℃～25℃の温度下、128回の積算を行い、スペクトルを得る。

30

【0077】

トナーに含まれる前記非晶質ポリエステル樹脂A、前記非晶質ポリエステル樹脂B、及び前記結晶性ポリエステル樹脂Cなどのモノマー組成、及び構成比率は得られたスペクトルのピーク積分比率から求めることができる。

例えば、以下のようにピークの帰属を行い、それぞれの積分比から構成モノマーの成分比率を求める。

【0078】

ピークの帰属は、例えば、

8.25ppm付近：トリメリット酸（TMA）のベンゼン環由来（水素1個分）、

40

8.07ppm～8.10ppm付近：テレフタル酸のベンゼン環由来（水素4個分）、

7.1ppm～7.25ppm付近：ビスフェノールAのベンゼン環由来（水素4個分）、

6.8ppm付近：ビスフェノールAのベンゼン環由来（水素4個分）及びフマル酸の二重結合由来（水素2個分）、

5.2ppm～5.4ppm付近：ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のメチン由来（水素1個分）、

3.7ppm～4.7ppm付近：ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のメチレン由来（水素2個分）及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のメチレン

50

由来（水素 4 個分）、

1.6 ppm 付近：ビスフェノール A のメチル基由来（水素 6 個分）、
とすることができる。

これらの結果から、例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂 A が 90% 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記非晶質ポリエステル樹脂 A として扱うことができる。

【0079】

同様に前記非晶質ポリエステル樹脂 B が 90% 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記非晶質ポリエステル樹脂 B として扱うことができる。前記結晶性ポリエステル樹脂 C が 90% 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記結晶性ポリエステル樹脂 C として扱うことができる。

10

【0080】

<<水酸基価、酸価の測定方法>>

水酸基価は、JIS K 0070 - 1966 に準拠した方法を用いて測定することができる。

具体的には、まず、試料 0.5 g を 100 mL のメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 5 mL を加える。次に、 100 ± 5 の温浴中で 1 時間 ~ 2 時間加熱した後、フラスコを温浴から取り出して放冷する。更に、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。次に、無水酢酸を完全に分解させるために、再びフラスコを温浴中で 10 分以上加熱して放冷した後、有機溶剤でフラスコの壁を十分に洗う。

更に、電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator（メトラー・トレド社製）及び電極 DG113-SC（メトラー・トレド社製）を用いて、23 で水酸基価を測定し、解析ソフト Lab X Light Version 1.00.000 を用いて解析する。

20

なお、装置の校正には、トルエン 120 mL とエタノール 30 mL の混合溶媒を用いる。

このとき、測定条件は、以下の通りである。

【0081】

〔測定条件〕

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

30

EQP titration

Titrant / Sensor

Titrant CH3ONa

Concentration [mol/L] 0.1

Sensor DG115

Unit of measurement mV

Predispensing to volume

Volume [mL] 1.0

Wait time [s] 0

40

Titrant addition Dynamic

dE (set) [mV] 8.0

dV (min) [mL] 0.03

dV (max) [mL] 0.5

Measure mode Equilibrium controlled

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t (min) [s] 2.0

t (max) [s] 20.0

Recognition

50

Threshold 100.0
 Steepest jump only No
 Range No
 Tendency None
 Termination
 at maximum volume [mL] 10.0
 at potential No
 at slope No
 after number EQPs Yes
 n = 1
 comb. termination conditions No
 Evaluation
 Procedure Standard
 Potential 1 No
 Potential 2 No
 Stop for reevaluation No

10

【0082】

酸価は、JIS K0070 - 1992に準拠した方法を用いて測定することができる。

具体的には、まず、試料0.5g(酢酸エチル可溶分では0.3g)をトルエン120mLに添加して、23で約10時間攪拌することにより溶解させる。次に、エタノール30mLを添加して試料溶液とする。なお、試料が溶解しない場合は、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。さらに、電位差自動滴定装置DL-53 Titrator(メトラー・トレド社製)及び電極DG113-SC(メトラー・トレド社製)を用いて、23で酸価を測定し、解析ソフトLabX Light Version 1.00.000を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン120mLとエタノール30mLの混合溶媒を用いる。

20

このとき、測定条件は、上記した水酸基価の場合と同様である。

酸価は、以上のようにして測定することができるが、具体的には、予め標定された0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、滴定量から、酸価[mg KOH/g] = 滴定量[mL] × N × 56.1[mg/mL] / 試料[g] (ただし、Nは、0.1N水酸化カリウム/アルコール溶液のファクター)により酸価を算出する。

30

【0083】

<< 融点、及びガラス転移温度(Tg)の測定方法 >>

本発明における融点、ガラス転移温度(Tg)は、例えば、DSCシステム(示差走査熱量計)(「Q-200」、TAインスツルメント社製)を用いて測定することができる。

具体的には、対象試料の融点、ガラス転移温度は、下記手順により測定できる。

まず、対象試料約5.0mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、-80から昇温速度10/minにて150まで加熱する(昇温1回目)。その後、150から降温速度10/minにて-80まで冷却させ、更に昇温速度10/minにて150まで加熱(昇温2回目)する。この昇温1回目、及び昇温2回目のそれぞれにおいて、示差走査熱量計(「Q-200」、TAインスツルメント社製)を用いてDSC曲線を計測する。

40

得られるDSC曲線から、Q-200システム中の解析プログラムを用いて、1回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温1回目におけるガラス転移温度を求めることができる。また同様に、2回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温2回目におけるガラス転移温度を求めることができる。

また、得られるDSC曲線から、Q-200システム中の解析プログラムを用いて、1

50

回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温1回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。また同様に、2回目の昇温時におけるDSC曲線を選択し、対象試料の昇温2回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。

【0084】

本明細書では、対象試料としてトナーを用いた際の、1回目昇温時におけるガラス転移温度をTg1st、2回目昇温時におけるガラス転移温度をTg2ndとする。

また、本明細書では、前記非晶質ポリエステル樹脂A、前記非晶質ポリエステル樹脂B、及び前記結晶性ポリエステル樹脂C、更には前記離型剤等のその他構成成分のガラス転移温度、融点については、特に断りない場合、2回目昇温時における吸熱ピークトップ温度、Tgを各対象試料の融点、Tgとする。

10

【0085】

<<粒度分布の測定方法>>

前記トナーの体積平均粒径(D4)と個数平均粒径(Dn)、その比(D4/Dn)は、例えば、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)等を用いて測定することができる。本発明ではコールターマルチサイザーIIを使用した。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100mL~150mL中に分散剤として界面活性剤(好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル(非イオン性の界面活性剤))を0.1mL~5mL加える。ここで、電解水溶液とは1級塩化ナトリウムを用いて1質量%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2mg~20mg加える。試料を懸濁した電解水溶液は、超音波分散器で約1分間~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(D4)、個数平均粒径(Dn)を求めることができる。

20

チャンネルとしては、2.00µm以上2.52µm未満;2.52µm以上3.17µm未満;3.17µm以上4.00µm未満;4.00µm以上5.04µm未満;5.04µm以上6.35µm未満;6.35µm以上8.00µm未満;8.00µm以上10.08µm未満;10.08µm以上12.70µm未満;12.70µm以上16.00µm未満;16.00µm以上20.20µm未満;20.20µm以上25.40µm未満;25.40µm以上32.00µm未満;32.00µm以上40.30µm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00µm以上40.30µm未満の粒子を対象とする。

30

【0086】

<<分子量の測定>>

トナーの各構成成分の分子量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

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

カラム:TSKgel SuperHZM-H 15cm 3連(東ソー社製)

40

温度:40

溶媒:THF

流速:0.35mL/min

試料:0.15質量%の試料を100µL注入

試料の前処理:トナーをテトラヒドロフランTHF(安定剤含有 和光純薬製)に0.15質量%で溶解後0.2µmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。前記THF試料溶液を100µL注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製ShowdexSTANDARDのStd.No S-7300、S-21

50

0、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580を用いる。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0087】

<トナーの製造方法>

前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記トナーは、前記非晶質ポリエステル樹脂A、前記非晶質ポリエステル樹脂B、及び前記結晶性ポリエステル樹脂Cを含み、更に必要に応じて、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。

また、前記トナーは、前記非線状の反応性前駆体、前記非晶質ポリエステル樹脂B、及び前記結晶性ポリエステル樹脂Cを含み、更に必要に応じて、前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。

10

【0088】

このような前記トナーの製造方法の一例としては、公知の溶解懸濁法が挙げられる。

前記トナーの製造方法の一例として、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び/又は架橋反応により非晶質ポリエステル樹脂Aを生成しながら、トナー母体粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化乃至分散、有機溶媒の除去を行う。

【0089】

- 水系媒体（水相）の調製 -

前記水系媒体の調製は、例えば、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。前記樹脂粒子の水系媒体中の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記水系媒体100質量部に対して、0.5質量部～10質量部が好ましい。

20

前記水系媒体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、水と混和可能な溶媒、これらの混合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、水が好ましい。

【0090】

前記水と混和可能な溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール、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、低級ケトン類などが挙げられる。前記アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどが挙げられる。前記低級ケトン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

30

【0091】

- 油相の調製 -

前記トナー材料を含有する油相の調製は、前記非線状の反応性前駆体と、前記非晶質ポリエステル樹脂Bと、前記結晶性ポリエステル樹脂Cとを少なくとも含み、更に必要に応じて前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含むトナー材料を、有機溶媒中に溶解乃至分散させることにより行うことができる。

40

前記有機溶媒としては、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、除去が容易である点で、沸点が150未満の有機溶媒が好ましい。

前記沸点が150未満の有機溶媒としては、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。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が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2

50

- ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

【0092】

- 乳化乃至分散 -

前記トナー材料の乳化乃至分散は、前記トナー材料を含有する油相を、前記水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、前記トナー材料を乳化乃至分散させる際に、前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより前記非晶質ポリエステル樹脂Aが生成する。

前記非晶質ポリエステル樹脂Aは、例えば、以下の(1)~(3)の方法により生成させることができる。

(1) 前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤とを含む油相を、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより前記非晶質ポリエステル樹脂Aを生成させる方法。

(2) 前記非線状の反応性前駆体を含む油相を、予め前記硬化剤を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより前記非晶質ポリエステル樹脂Aを生成させる方法。

(3) 前記非線状の反応性前駆体を含む油相を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、水系媒体中に前記硬化剤を添加し、水系媒体中で粒子界面から前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより前記非晶質ポリエステル樹脂Aを生成させる方法。

【0093】

なお、粒子界面から前記硬化剤と前記非線状の反応性前駆体とを伸長反応及び/又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的に前記非晶質ポリエステル樹脂Aが形成され、トナー中に前記非晶質ポリエステル樹脂Aの濃度勾配を設けることもできる。

【0094】

前記非晶質ポリエステル樹脂Aを生成させるための反応条件(反応時間、反応温度)としては、特に制限はなく、前記硬化剤と、前記非線状の反応性前駆体との組み合わせに応じて、適宜選択することができる。

前記反応時間としては、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、10分間~40時間が好ましく、2時間~24時間がより好ましい。

前記反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0~150が好ましく、40~98がより好ましい。

前記水系媒体中において、前記非線状の反応性前駆体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、水系媒体相中に、トナー材料を溶媒に溶解乃至分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

前記分散のための分散機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機などが挙げられる。

これらの中でも、分散体(油滴)の粒子径を2 μ m~20 μ mに制御することができる点で、高速せん断式分散機が好ましい。

前記高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。

前記回転数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1,000rpm~30,000rpmが好ましく、5,000rpm~20,000rpmがより好ましい。

前記分散時間としては、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、バッチ方式の場合、0.1分間~5分間が好ましい。

前記分散温度としては、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、加圧下において、0~150が好ましく、40~98がより好ましい。なお、一

10

20

30

40

50

般に、前記分散温度が高温である方が分散は容易である。

【0095】

前記トナー材料を乳化乃至分散させる際の、水系媒体の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100質量部に対して、50質量部～2,000質量部が好ましく、100質量部～1,000質量部がより好ましい。

前記水系媒体の使用量が、50質量部未満であると、前記トナー材料の分散状態が悪くなって、所定の粒子径のトナー母体粒子が得られないことがあり、2,000質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

【0096】

前記トナー材料を含有する油相を乳化乃至分散する際には、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にすると共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイドなどが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。

前記陰イオン界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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が挙げられる。

これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好ましい。

前記非晶質ポリエステル樹脂Aを生成させる際の伸長反応及び/又は架橋反応には、触媒を用いることができる。

前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルスズラレート、ジオクチルスズラレートなどが挙げられる。

【0097】

- 有機溶媒の除去 -

前記乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の有機溶媒を除去する方法などが挙げられる。

前記有機溶媒が除去されると、トナー母体粒子が形成される。トナー母体粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。前記分級は、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離などにより、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。

【0098】

前記得られたトナー母体粒子は、前記外添剤、前記帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、機械的衝撃力を印加することにより、トナー母体粒子の表面から前記外添剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などが挙げられる。

前記方法に用いる装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オングミル(ホソカワミクロン社製)、I式ミル(日本ニューマチック社製)を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械

10

20

30

40

50

製作所製)、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。

【0099】

(現像剤)

本発明の現像剤は、少なくとも前記トナーを含み、必要に応じてキャリア等の適宜選択されるその他の成分を含む。

このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。また、小型軽量化、メンテナンスの簡易化を主目的とするプロセスカートリッジ搭載形の画像形成装置の場合には、一成分現像剤であってもよい。

前記現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するプレート等の部材へのトナーの融着が少なく、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及び画像が得られる。

前記現像剤を二成分現像剤として用いる場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、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及び画像が得られる。

【0100】

<キャリア>

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

【0101】

- 芯材 -

前記芯材の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、50emu/g~90emu/gのマンガニウム系材料、50emu/g~90emu/gのマンガニウム系材料などが挙げられる。また、画像濃度を確保するためには、100emu/g以上の鉄粉、75emu/g~120emu/gのマグネタイト等の高磁化材料を用いることが好ましい。また、穂立ち状態となっている現像剤の感光体に対する衝撃を緩和でき、高画質化に有利であることから、30emu/g~80emu/gの銅-亜鉛系等の低磁化材料を用いることが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

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

前記体積平均粒子径が10μm未満であると、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じることがあり、150μmを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特に、ベタ部の再現が悪くなることがある。

前記トナーを二成分系現像剤に用いる場合には、前記キャリアと混合して用いればよい。

前記二成分現像剤中の前記キャリアの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記二成分現像剤100質量部に対して、90質量部~98質量部が好ましく、93質量部~97質量部がより好ましい。

【0102】

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に好適に用いることができる。

【0103】

[トナー収容容器]

本発明のトナー収容容器は、本発明のトナーが収容されているが、容器としては、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができるが、容器本体とキャップを有

10

20

30

40

50

するもの等が挙げられる。

また、容器本体の大きさ、形状、構造、材質等は、特に限定されないが、形状は、円筒状等であることが好ましい。内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより、内容物であるトナーが排出口側に移行することが可能であり、スパイラル状の凹凸の一部又は全てが蛇腹機能を有することが特に好ましい。さらに、材質は、特に限定されないが、寸法精度がよいものであることが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂等の樹脂材料が挙げられる。

トナー収容容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れるため、後述するプロセスカートリッジ、画像形成装置等に着脱可能に取り付け、トナーの補給に使用することができる。

【0104】

[画像形成方法、画像形成装置]

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程を少なくとも有することが好ましく、クリーニング工程を有することがさらに好ましい。必要に応じて、例えば、除電工程、リサイクル工程、制御工程等を有してもよい。

また、本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段を少なくとも有することが好ましく、クリーニング手段を有することがさらに好ましく、必要に応じて、例えば、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してもよい。

本発明の画像形成方法は、本発明の画像形成装置を用いて、実施することができる。静電潜像形成工程は、静電潜像形成手段を用いて、現像工程は、現像手段を用いて、転写工程は、転写手段を用いて、定着工程は、定着手段を用いて、これら以外の工程は、これら以外の手段を用いて、実施することができる。

【0105】

(静電潜像形成工程、静電潜像形成手段)

静電潜像形成工程は、光導電性絶縁体、感光体等の静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。静電潜像担持体の材質、形状、構造、大きさ等は、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができるが、形状は、ドラム状であることが好ましい。

また、感光体としては、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。中でも、長寿命である点で、アモルファスシリコン感光体等が好ましい。

静電潜像は、例えば、静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより形成され、静電潜像形成手段を用いて形成することができる。静電潜像形成手段は、例えば、静電潜像担持体の表面に電圧を印加して一様に帯電させる帯電器と、静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器を少なくとも有する。

帯電器としては、特に限定されないが、例えば、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた公知の接触帯電器、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を用いることができる。

露光器としては、帯電器により帯電された静電潜像担持体の表面に形成すべき像様に露光することができれば、特に限定されないが、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を用いることができる。なお、静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

また、静電潜像形成手段として、静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電手段と、選択的に露光して静電潜像を形成する露光手段とからなるものを用いるのに代えて、当初から像様に選択的に帯電する帯電手段のみからなるものを用いてもよい。

【0106】

(現像工程、現像手段)

現像工程は、静電潜像を、本発明の現像剤で現像してトナー像を形成する工程であり、可視像は、現像手段を用いて形成することができる。現像手段は、本発明の現像剤で現像することができるれば、特に限定されない。例えば、本発明の現像剤を収容し、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を用いることができ、本発明の現像剤収容容器を備えた現像器等が好ましい。

現像器は、乾式現像方式及び湿式現像方式のいずれであってもよく、また、単色用現像器及び多色用現像器のいずれであってもよく、例えば、本発明の現像剤を摩擦攪拌により帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラを有するもの等が挙げられる。現像器内では、例えば、本発明のトナーとキャリアが混合攪拌され、その際の摩擦によりトナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。マグネットローラは、静電潜像担持体近傍に配置されており、マグネットローラの表面に形成された磁気ブラシを構成するトナーの一部は、電気的な吸引力によって、静電潜像担持体の表面に移動する。その結果、静電潜像がトナーにより現像されて、静電潜像担持体の表面にトナー像が形成される。なお、現像器に収容する現像剤は、本発明の現像剤であるが、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

10

【0107】

(転写工程、転写手段)

転写工程は、例えば、転写帯電器を用いて、トナー像が形成された静電潜像担持体を帯電することにより、トナー像を記録媒体に転写する工程であり、転写手段を用いて転写することができる。このとき、転写工程は、トナー像を中間転写体上に転写する一次転写工程と、中間転写体上に転写されたトナー像を記録媒体上に転写する二次転写工程を有することが好ましい。また、転写工程は、二色以上のトナー、好ましくは、フルカラートナーを用いて、各色のトナー像を中間転写体上に転写して複合トナー像を形成する一次転写工程と、中間転写体上に形成された複合トナー像を記録媒体上に転写する二次転写工程を有することがさらに好ましい。

20

転写手段は、トナー像を中間転写体上に転写して複合トナー像を形成する一次転写手段と、中間転写体上に形成された複合トナー像を記録媒体上に転写する二次転写手段を有することが好ましい。なお、中間転写体としては、特に限定されないが、例えば、無端状の転写ベルト等が挙げられる。また、転写手段(一次転写手段、二次転写手段)は、静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体側に帯電剥離させる転写器を少なくとも有することが好ましい。なお、転写手段は、1個又は2個以上の転写器を有することができる。

30

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

なお、記録媒体としては、特に限定されず、公知の記録媒体(記録紙)の中から適宜選択することができる。

【0108】

(定着工程、定着手段)

定着工程は、記録媒体に転写されたトナー像を定着させる工程であり、定着手段を用いて、定着させることができる。なお、二色以上のトナーを用いる場合は、各色のトナーが記録媒体に転写される毎に定着させてもよいし、全色のトナーが記録媒体に転写されて積層された状態で定着させてもよい。定着手段としては、特に限定されず、公知の加熱加圧手段を用いることができる。加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラを組み合わせたもの、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトを組み合わせたもの等が挙げられる。このとき、加熱温度は、通常、80~200である。なお、必要に応じて、定着手段と共に、あるいは定着手段の代わりに、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

40

【0109】

(除電工程、除電手段)

除電工程は、静電潜像担持体に除電バイアスを印加して除電する工程であり、除電手段を用いて除電することができる。除電手段としては、静電潜像担持体に除電バイアスを印

50

加することができるが、特に限定されないが、例えば、除電ランプ等を用いることができる。

【0110】

(クリーニング工程、クリーニング手段)

クリーニング工程は、静電潜像担持体上に残留するトナーを除去する工程であり、クリーニング手段を用いてクリーニングすることができる。クリーニング手段としては、静電潜像担持体上に残留するトナーを除去することができるが、特に限定されない。例えば、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナー、ブラシクリーナー、ウエブクリーナー等を用いることができる。

【0111】

(リサイクル工程、リサイクル手段)

リサイクル工程は、クリーニング工程で除去されたトナーを現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段を用いてリサイクルさせることができる。リサイクル手段としては、特に限定されず、公知の搬送手段等を用いることができる。

【0112】

(制御工程、制御手段)

制御工程は、各工程を制御する工程であり、制御手段を用いて制御することができる。

制御手段としては、各手段の動作を制御することができるが、特に限定されないが、例えば、シーケンサー、コンピューター等を用いることができる。

【0113】

[画像形成装置]

図1に、本発明の画像形成装置の一例を示す。画像形成装置100Aは、静電潜像担持体としての感光体ドラム10と、帯電手段としての帯電ローラ20と、露光手段としての露光装置(不図示)と、現像手段としての現像器45(K、Y、M、C)と、中間転写体50と、クリーニング手段としてのクリーニングブレードを有するクリーニング装置60と、除電手段としての除電ランプ70を有する。

【0114】

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されている3個のローラ51で張架されており、矢印方向に移動することができる。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス(一次転写バイアス)を印加することが可能な転写バイアスローラとしても機能する。

【0115】

また、中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。さらに、記録紙95にトナー像を転写(二次転写)するための転写バイアスを印加することが可能な転写手段としての転写ローラ80が中間転写体50に対向して配置されている。

また、中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電器52が、感光体ドラム10と中間転写体50の接触部と、中間転写体50と記録紙95の接触部との間に配置されている。

【0116】

ブラック(K)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)及びシアン(C)の各色の現像器45は、現像剤収容部42(K、Y、M、C)と、現像剤供給ローラ43と、現像ローラ44を備える。

【0117】

画像形成装置100Aでは、帯電ローラ20により感光体ドラム10を一様に帯電させた後、露光装置(不図示)により露光光Lを感光体ドラム10上に像様に露光し、静電潜像を形成する。次に、感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像器45から現像剤を供給して現像してトナー像を形成した後、ローラ51から印加された転写バイアスにより、トナー像が中間転写体50上に転写(一次転写)される。さらに、中間転写体50上のトナー像は、コロナ帯電器52により電荷を付与された後、記録紙95上に転写(二

10

20

30

40

50

次転写)される。なお、感光体ドラム10上に残存したトナーは、クリーニング装置60により除去され、感光体ドラム10は除電ランプ70により一旦、除電される。

【0118】

図2に、本発明の画像形成装置の他の例を示す。画像形成装置100Bは、タンデム型カラー画像形成装置であり、複写装置本体150と、給紙テーブル200と、スキャナ300と、原稿自動搬送装置(ADF)400を有する。

【0119】

複写装置本体150には、無端ベルト状の中間転写体50が中央部に設けられている。中間転写体50は、支持ローラ14、15及び16に張架されており、矢印方向に回転することができる。

支持ローラ15の近傍には、中間転写体50上に残留したトナーを除去するためのクリーニング装置17が配置されている。また、支持ローラ14と支持ローラ15により張架された中間転写体50には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの4個の画像形成手段18が対向して並置されたタンデム型現像器120が配置されている。

【0120】

各色の画像形成手段18は、図3に示すように、感光体ドラム10と、感光体ドラム10を一樣に帯電させる帯電ローラ160と、感光体ドラム10に形成された静電潜像をブラック(K)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)及びシアン(C)の各色の現像剤で現像してトナー像を形成する現像器70と、各色のトナー像を中間転写体50上に転写させるための転写ローラ62と、クリーニング装置63と、除電ランプ64を備える。

【0121】

また、図2の画像形成装置において、タンデム型現像器120の近傍には、露光装置(不図示)が配置されている。露光装置は、感光体ドラム10上に露光光を露光し、静電潜像を形成する。

さらに、中間転写体50のタンデム型現像器120が配置された側とは反対側には、二次転写装置22が配置されている。二次転写装置22は、一對のローラ23に張架されている無端ベルトである二次転写ベルト24からなり、二次転写ベルト24上を搬送される記録紙と中間転写体50が互いに接触可能となっている。

【0122】

二次転写装置22の近傍には、定着装置25が配置されている。定着装置25は、無端ベルトである定着ベルト26と、定着ベルト26に押圧されて配置される加圧ローラ27を有する。

また、二次転写装置22及び定着装置25の近傍に、記録紙の両面に画像を形成するために記録紙を反転させる反転装置28が配置されている。

【0123】

次に、画像形成装置100Bにおけるフルカラー画像の形成(カラーコピー)について説明する。まず、原稿自動搬送装置(ADF)400の原稿台130上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じる。次に、スタートスイッチ(不図示)を押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス32上へと移動された後で、コンタクトガラス32上に原稿をセットした時は、直ちにスキャナ300が駆動し、第1走行体33及び第2走行体34が走行する。このとき、第1走行体33により、光源からの光が照射されると共に、原稿面からの反射光を第2走行体34におけるミラーで反射し、結像レンズ35を通して読み取りセンサ36で受光される。これにより、カラー原稿(カラー画像)が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色の画像情報が得られる。

【0124】

さらに、露光装置により、得られた各色の画像情報に基づいて、各色の静電潜像が感光体ドラム10に形成された後、各色の静電潜像は、各色の現像器120から供給された現

10

20

30

40

50

像剤で現像され、各色のトナー像が形成される。形成された各色のトナー像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動する中間転写体 50 上に、順次重ねて転写（一次転写）され、中間転写体 50 上に複合トナー像が形成される。

【0125】

給紙テーブル 200 においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つから記録紙を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送り出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写機本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。あるいは、手差しトレイ 54 上の記録紙を繰り出し、分離ローラ 58 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に入れ、レジストローラ 49 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 49 は、一般に接地して使用されるが、記録紙の紙粉除去のために、バイアスが印加された状態で使用してもよい。

10

【0126】

そして、中間転写体 50 上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させ、中間転写体 50 と二次転写装置 22 の間に記録紙を送り出し、複合トナー像を記録紙上に転写（二次転写）する。

【0127】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写装置 22 により搬送されて、定着装置 25 に送り出される。そして、定着装置 25 において、定着ベルト 26 及び加圧ローラ 27 により、加熱加圧されて複合トナー像が記録紙上に定着される。その後、記録紙は、切換爪 55 で切り換えて排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

20

あるいは、切換爪 55 で切り換えて反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導かれて、裏面にも画像を形成した後、排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

なお、複合トナー像が転写された後に中間転写体 50 上に残留したトナーは、クリーニング装置 17 により除去される。

【0128】

[プロセカートリッジ]

本発明におけるプロセカートリッジは、静電潜像担持体と、本発明の現像剤を用いる現像装置とを少なくとも有し、画像形成装置に着脱自在に搭載されるものである。他に、帯電手段、トナー像転写手段、クリーニング手段の群からなる処理手段を有していてもよい。

30

図 4 に、本発明のプロセカートリッジの一例を示す。プロセカートリッジ 110 は、感光体ドラム 10、コロナ帯電器 52、現像器 40、転写ローラ 80 及びクリーニング装置 90 を有する。

本発明のプロセカートリッジは、各種画像形成装置に着脱可能に形成されており、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、静電潜像担持体上に担持された静電潜像を本発明の現像剤で現像してトナー像を形成する現像手段を少なくとも有する。なお、本発明のプロセカートリッジは、必要に応じて、他の手段をさらに有していてもよい。

40

現像手段としては、本発明の現像剤を収容する現像剤収容容器と、現像剤収容容器内に収容された現像剤を担持すると共に搬送する現像剤担持体を少なくとも有する。なお、現像手段は、担持する現像剤の厚さを規制するため規制部材等をさらに有していてもよい。

【実施例】

【0129】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。なお、特に明記しない限り、「部」は「質量部」を指し、「%」は「質量%」を指す。

下記実施例における各測定値は、本明細書中に記載の方法により測定した。なお、非晶質ポリエステル樹脂 A、非晶質ポリエステル樹脂 B、結晶性ポリエステル樹脂 C などの T

50

g、 T_m 、分子量は、製造例で得られた各樹脂から測定した。

【0130】

(製造例1)

<ケチミンの合成>

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部、及びメチルエチルケトン75部を仕込み、50で5時間反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。

[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

【0131】

(非晶質ポリエステル樹脂Aの製造)

<非晶質ポリエステル樹脂A-1の合成>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、アルコール成分として3-メチル-1,5-ペンタンジオールを97モル%、トリメチロールプロパン3モル%、酸成分としてアジピン酸を100モル%とし、 $OH/COOH=1.1$ となる様に、チタンテトライソプロポキシド(300ppm対樹脂成分)とともに投入した。その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、二時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応させた。その後、更に10~15mmHgの減圧下で5時間反応させて中間体ポリエステルを得た。次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルとイソホロンジイソシアネートをモル比2.1で投入し、酢酸エチルで48%となるように希釈した後、100で5時間反応させて反応性基を有する非線状のポリエステル樹脂A-1を得た。この樹脂の数平均分子量(M_n)は3,800、重量平均分子量(M_w)は17,500、 T_g は-55であった。

【0132】

<非晶質ポリエステル樹脂A-2の合成>

表1に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外はプレポリマーA-1の合成と同様にして、非晶質ポリエステル樹脂A-2を得た。物性値を表1に記載した。

【0133】

<非晶質ポリエステル樹脂A-3の合成>

表1に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外はプレポリマーA-1の合成と同様にして、非晶質ポリエステル樹脂A-3を得た。物性値を表1に記載した。

【0134】

<非晶質ポリエステル樹脂A-4の合成>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、アルコール成分として3-メチル-1,5-ペンタンジオールを100モル%、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸40モル%、及びアジピン酸60モル%を、水酸基とカルボキシル基のモル比である $OH/COOH$ が1.5であり、全モノマー中における無水トリメリット酸の量が1mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して1,000ppm)とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。その後更に、10mmHg~15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA-4(1)を得た。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA-4(1)とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)2.0で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、非晶質ポリエステル樹脂A-4を得た。

物性値を表1に記載した。

【0135】

(非晶質ポリエステル樹脂Bの製造)

<非晶質ポリエステル樹脂B-1の合成>

10

20

30

40

50

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した四つ口フラスコに、ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物、テレフタル酸、及びアジピン酸を、ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物とビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物とがモル比（ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 / ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物）で 6 2 / 3 8 であり、テレフタル酸とアジピン酸とがモル比（テレフタル酸 / アジピン酸）で 9 3 / 7 であり、水酸基とカルボキシル基とのモル比である OH / COOH が 1 . 3 となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して 5 0 0 p p m）と共に常圧で 2 3 0 で 8 時間反応し、更に 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧で 4 時間反応後、反応容器に無水トリメリット酸を全樹脂成分に対して 1 m o l % になるよう入れ、1 8 0 、常圧で 3 時間反応し、非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 を得た。物性値を表 1 に記載した。

10

【 0 1 3 6 】

< 非晶質ポリエステル樹脂 B - 2 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は非晶質樹脂 B - 1 の合成と同様にして、非晶質樹脂 B - 2 を得た。物性値を表 1 に記載した。

【 0 1 3 7 】

< 非晶質ポリエステル樹脂 B - 3 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は非晶質樹脂 B - 1 の合成と同様にして、非晶質樹脂 B - 3 を得た。物性値を表 1 に記載した。

20

【 0 1 3 8 】

（結晶性ポリエステル樹脂 C の製造）

< 結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の合成 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、セバシン酸、及び 1 , 6 - ヘキサンジオールを、水酸基とカルボキシル基とのモル比である OH / COOH が 0 . 9 となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して 5 0 0 p p m）と共に、1 8 0 で 1 0 時間反応させた後、2 0 0 に昇温して 3 時間反応させ、更に 8 . 3 k P a の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 を得た。物性値を表 1 に記載した。

【 0 1 3 9 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C - 2 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の合成と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 C - 2 を得た。物性値を表 1 に記載した。

30

【 0 1 4 0 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C - 3 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の合成と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 C - 3 を得た。物性値を表 1 に記載した。

【 0 1 4 1 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C - 4 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の合成と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 C - 4 を得た。物性値を表 1 に記載した。

40

【 0 1 4 2 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C - 5 の合成 >

表 1 に示す酸性分、アルコール成分に変えた以外は結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の合成と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 C - 5 を得た。物性値を表 1 に記載した。

【 0 1 4 3 】

[実施例 1]

< マスターバッチ (M B) の合成 >

水 1 , 2 0 0 部、カーボンブラック (P r i n t e x 3 5 デクサ製) [D B P 吸油量 = 4 2 m L / 1 0 0 m g 、 p H = 9 . 5] 5 0 0 部、及び非晶質ポリエステル樹脂 B - 1

50

500部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を2本ロールを用いて150で30分間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎し、[マスターバッチ1]を得た。

【0144】

<WAX分散液の作製>

攪拌棒及び温度計をセットした容器に離型剤1としてパラフィンワックス300部（日本精鐵社製、HN P - 9、炭化水素系ワックス、融点75）、ワックス分散剤150部及び酢酸エチル1800部を仕込み、攪拌下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、ピーズミル（ウルトラビスコムル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒間、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、分散を行ない[WAX分散液1]を得た。

10

【0145】

<結晶性ポリエステル樹脂分散液の作製>

攪拌棒及び温度計をセットした容器に結晶性ポリエステル樹脂C-1を308部、及び酢酸エチル1900部を仕込み、攪拌下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、ピーズミル（ウルトラビスコムル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒間、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、分散を行ない[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]を得た。

20

【0146】

<油相の調製>

[WAX分散液1]190部、[プレポリマーA-1]32部、[結晶性ポリエステル樹脂分散液1]290部、[非晶質ポリエステル樹脂B-1]65部、[マスターバッチ1]100部及び[ケチミン化合物1]0.2部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で7,000rpmで60分間混合し、[油相1]を得た。

【0147】

<有機微粒子エマルジョン（微粒子分散液）の合成>

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業社製）11部、スチレン138部、メタクリル酸138部、及び過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分間で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75まで昇温し、5時間反応させた。更に、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液[微粒子分散液1]を得た。

30

[微粒子分散液1]をLA-920（HORI B A社製）で測定した体積平均粒径は、0.14μmであった。[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

【0148】

<水相の調製>

水990部、[微粒子分散液1]83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業社製）37部、及び酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とした。

40

【0149】

<乳化・脱溶剤>

[油相1]が入った容器に、[水相1]1,200部を加え、TKホモミキサーで、回転数8,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機及び温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30で8時間脱溶剤した後、45で4時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。

【0150】

<洗浄・乾燥>

50

[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12,000rpmで10分間)した後濾過した。

(2) : (1)の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

(3) : (2)の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

(4) : (3)の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する、

という前記(1)~(4)の操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

10

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い[トナー1]を得た。

得られたトナーの構成比及び物性を表1に示した。

【0151】

[実施例2]

実施例1における非晶質ポリエステル樹脂B-1の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂B-2を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー2]を得た。

【0152】

[実施例3]

実施例1における非晶質ポリエステル樹脂B-1の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂B-3を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー3]を得た。

20

【0153】

[実施例4]

実施例1における結晶性ポリエステル樹脂C-1の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂C-1を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー4]を得た。

【0154】

[実施例5]

実施例1における非晶質ポリエステル樹脂A-1の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂A-4を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー5]を得た。

30

【0155】

[実施例6]

実施例1における非晶質ポリエステル樹脂A-1の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂A-4を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー6]を得た。

【0156】

[実施例7]

実施例1における結晶性ポリエステル樹脂C-1の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂C-3を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー7]を得た。

40

【0157】

[実施例8]

実施例1における結晶性ポリエステル樹脂C-1の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂C-4を用いた他は実施例1と同様にして、表1のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例1と同様の方法で[トナー7]を得た。

【0158】

[実施例9]

50

実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の配合量を 60 部に落とし、代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の配合量 15 部に上げた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で [トナー 109] を得た。

【0159】

[実施例 10]

実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 A - 2、非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 3 を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で [トナー 10] を得た。

10

【0160】

[比較例 1]

表 1 に示されるように、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 A - 2 を用い、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の 65 質量%の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 4 の 55 質量%を用い、実施例 1 における結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の 10 質量%の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 2 の 20 質量%を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で比較用の [トナー 11] を得た。

【0161】

20

[比較例 2]

表 1 に示されるように、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 2 を用い、実施例 1 における結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の 10 質量%の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 4 の 18 質量%を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で比較用の [トナー 12] を得た。

【0162】

[比較例 3]

表 1 に示されるように、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 3 を用い、実施例 1 における結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の 10 質量%の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 3 の 10 質量%を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で比較用の [トナー 13] を得た。

30

【0163】

[比較例 4]

表 1 に示されるように、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 A - 2 を用い、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 2 を用い、実施例 1 における結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 2 を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で比較用の [トナー 14] を得た。

40

【0164】

[比較例 5]

表 1 に示されるように、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 の 16 質量%の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 A - 4 の 15 質量%を用い、実施例 1 における非晶質ポリエステル樹脂 B - 1 の 65 質量%の代わりに、非晶質ポリエステル樹脂 B - 4 の 70 質量%を用い、実施例 1 における結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の 10 質量%の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂 C - 5 の 5 質量%を用いた他は実施例 1 と同様にして、表 1 のモノマー組成、構成比となるよう油相を調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で比較用の [トナー 15] を得た。

50

【 0 1 6 5 】

< 評価 >

得られたトナーについて以下の方法により現像剤を作製し、以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

< 現像剤 >

- キャリアの作製 -

トルエン 100 部に、シリコン樹脂オルガノストレートシリコン 100 部、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン 5 部、及びカーボンブラック 10 部を添加し、ホモキサナーで 20 分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径 50 μm の球状マグネタイト 1,000 部の表 1 面に前記樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。

10

【 0 1 6 7 】

- 現像剤の作製 -

ボールミルを用いて、各トナーのそれぞれ 5 部と前記キャリア 95 部とを混合し、実施例のトナー No. 1 ~ 10、比較用のトナー No. 11 ~ 15 にそれぞれ対応する現像剤 No. 1 ~ 現像剤 No. 15 を作製した。

【 0 1 6 8 】

< 低温定着性、及び耐高温オフセット性 >

定着ローラとして、テフロン (登録商標) ローラを使用した複写機 *Imagio MF 2200* (株式会社リコー製) の定着部を改造した装置を用いて、タイプ 6200 紙 (株式会社リコー製) に複写テストを行った。

20

具体的には、定着温度を変化させてコールドオフセット温度 (定着下限温度) 及び高温オフセット温度 (定着上限温度) を求めた。

定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 120 mm / 秒間 ~ 150 mm / 秒間、面圧を 1.2 kgf / cm^2 、ニップ幅を 3 mm とした。

また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 50 mm / 秒間、面圧を 2.0 kgf / cm^2 、ニップ幅を 4.5 mm とした。

【 0 1 6 9 】

< 耐熱保存性 >

30

トナーを 50 で 8 時間保管した後、42 メッシュの篩で 2 分間篩い、金網上の残存率を測定した。このとき、耐熱保存性が良好なトナー程、残存率は小さい。

なお、耐熱保存性の評価基準は以下のとおりとした。

○ : 残存率が 10 % 未満。

○ : 残存率が 10 % 以上 20 % 未満。

○ : 残存率が 20 % 以上 30 % 未満。

× : 残存率が 30 % 以上。

【 0 1 7 0 】

< 高温高湿保存性 >

トナー 5 g を 40、70 % の環境下に 2 週間保管した後、目開き 106 μm のメッシュの篩で 5 分間篩い、金网上的トナー量を計量し、下記評価基準により評価した。

40

○ : 金网上的トナー量 0 mg。

○ : 金网上的トナー量 2 mg 未満。

○ : 金网上的トナー量 2 mg 以上 50 mg 未満。

× : 金网上的トナー量 50 mg 以上。

【 0 1 7 1 】

< 転写白抜け >

現像剤 No. 1 ~ No. 15 を *Imagio MP C2802* に装着し、画像面積率 5 % の A4 画像を 1 万枚の連続して印刷した。試験終了後、A4 紙に全面ベタ画像 (トナー付着量は 0.4 mg / cm^2) を三枚出力し、目視で画像中の白抜け画像数を計測した

50

3枚の白抜け画像数の総計により下記のランク付けを行った。

：3枚とも白抜け画像が目視でわからない。

：3枚目の白抜け画像が光学顕微鏡で観察すると確認できるが、実用上問題になるレベルではない。

：3枚あわせて白抜け画像が1～10個 目視で確認でき、実用上問題の出るレベル

×：3枚あわせて白抜け画像が11個以上 目視で確認でき、実用上大きく問題のあるレベル。

【0172】

【表1】

10

トナーNo.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
トナーNo.		A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-3	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-1	A-1	A-2	A-4	
非晶質ポリエステル樹脂A	アルコール	3-ブチル,6-ヘキサンジオール 8.97% /TMP 3%	3-ブチル,6-ヘキサンジオール 100%	3-ブチル,6-ヘキサンジオール 8.97% /TMP 3%	3-ブチル,6-ヘキサンジオール 100%												
	ジカルボン酸	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	イソフタル酸 40%/アジピン酸 60%	テレフタル酸 90%/アジピン酸 10%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	デカン二酸 100%	デカン二酸 100%	アジピン酸 100%	アジピン酸 100%	デカン二酸 100%	イソフタル酸 40%/アジピン酸 60%
	Tg	-83℃	-88℃	-88℃	-88℃	-40℃	-83℃	-88℃	-88℃	-88℃	-88℃	-70℃	-70℃	-88℃	-88℃	-70℃	-40℃
	Mw	17,800	17,800	17,800	17,800	15,400	19,100	17,800	17,800	17,800	17,800	19,000	19,000	17,800	17,800	19,000	15,400
	架橋成分	TMP	TMP	TMP	TMP	TMA	TMP	TMA									
トナーNo.		B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-4	B-2	B-3	B-2	B-4	
非晶質ポリエステル樹脂B	アルコール	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 4%/BisA-EO3.6%	BisA-POB 6%/BisA-EO4.0%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-POB 2%/BisA-EO3.8%	BisA-ED 2%/BisA-PO1%	BisA-POB 4%/BisA-EO3.6%	BisA-POB 4%/BisA-EO4.0%	BisA-POB 4%/BisA-EO3.6%	BisA-POB 4%/BisA-EO3.6%	BisA-EO 23%/BisA-PO1%
	ジカルボン酸	テレフタル酸 93%/ADA 7%	テレフタル酸 100%	テレフタル酸 94%/アジピン酸 6%	テレフタル酸 93%/ADA 7%	テレフタル酸 93%	テレフタル酸 93%	テレフタル酸 93%	テレフタル酸 93%	テレフタル酸 93%	テレフタル酸 93%	イソフタル酸 80%/アジピン酸 20%	テレフタル酸 94%/アジピン酸 6%	テレフタル酸 94%/アジピン酸 6%	テレフタル酸 94%/アジピン酸 6%	テレフタル酸 100%	イソフタル酸 80%/アジピン酸 20%
	Tg	67	62	70	67	67	67	67	67	67	67	45	62	62	62	62	45
	Mw	3300	4300	3700	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300	2700	3300	3300	4300	3300	3300
	架橋成分	C-1	C-1	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-3	C-4	C-1	C-1	C-2	C-4	C-3	C-2	C-3
結晶性ポリエステルC	アルコール	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%	ヘキサジオール 10%
	ジカルボン酸	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	アジピン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	アジピン酸 100%	セバシン酸 100%	セバシン酸 100%	ドデカン二酸 100%
	Tm	67	67	67	67	67	67	67	67	60	67	67	67	67	67	67	70
	Mw	29000	29000	29000	18000	29000	29000	29000	29000	29000	29000	29000	15000	29000	29000	29000	18000
	架橋成分																
構成比	樹脂A	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	樹脂B	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69
	樹脂C	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	架橋剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	着色剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
トナー物性	G(50)	1.8×10 ⁻⁸	3.1×10 ⁻⁷	2.4×10 ⁻⁸	9×10 ⁻⁷	2.9×10 ⁻⁸	2.8×10 ⁻⁸	2.2×10 ⁻⁸	4.2×10 ⁻⁷	7.0×10 ⁻⁷	1.6×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁷	4.0×10 ⁻⁷	4.2×10 ⁻⁸	3.1×10 ⁻⁷	1.9×10 ⁻⁷	
	G(60)	3.2×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁸	2.3×10 ⁻⁸	2×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁷	8.1×10 ⁻⁸	8.7×10 ⁻⁸	3.4×10 ⁻⁸	1.9×10 ⁻⁸	3.2×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁸	9.1×10 ⁻⁸	2.1×10 ⁻⁷	2.0×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻⁸	
	振動時間T	0.3	0.7	0.2	0.9	0.9	0.8	0.2	1	0.8	0.3	0.8	0.9	0.7	1.1	0.8	
	tonのピーク強度	69	48	64	83	81	68	61	48	62	69	60	60	62	52	48	
	TMA変形量	7	19	8	20	10	13	5	17	18	7	20	18	3	28	28	
	Tg 1st	43	40	44	41	38	46	47	38	49	41	37	38	47	38	39	
	Tg 2nd	22	20	21	19	26	22	22	18	20	22	20	26	23	18	18	
	Tg 1st-Tg 2nd	21	20	23	22	9	24	28	20	20	19	17	18	24	20	18	
	不溶分D(50)	6.8×10 ⁻⁸	4.8×10 ⁻⁸	9.8×10 ⁻⁸	6.1×10 ⁻⁸	8.9×10 ⁻⁸	6.1×10 ⁻⁸	6.6×10 ⁻⁸	8.9×10 ⁻⁸	9.3×10 ⁻⁸	6.2×10 ⁻⁸	4.9×10 ⁻⁸	8.1×10 ⁻⁸	8.1×10 ⁻⁸	4.7×10 ⁻⁸	6.1×10 ⁻⁸	
	定着	下 100	98	108	100	108	108	108	98	108	98	108	98	128	98	98	98
上 200	190	200	195	198	198	198	208	180	188	200	190	188	208	180	190		
前物保存	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
高湿度保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
転写白抜け	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

20

30

【0173】

表1中、「構成比(質量%)」は、樹脂A、樹脂B、樹脂C、離型剤、及び着色剤の総量に対する構成比(質量%)である。

「BisA-EO」は、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物を表す。

「BisA-PO」は、ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物を表す。

架橋成分「TMP」は、トリメチロールプロパンを、「TMA」は、無水トリメリット酸を表す。但し同表中の得られたトナーの1物性「TMA変形量」は、明細書中で既に詳細且つ具体的に説明、定義されたThermomechanical Analysis(熱機械分析)による圧縮変形量を表わす。「ヘキサジオール」は、1,6-ヘキサジオールを表す。「ブタンジール」は、1,4-ブタンジールを表す。各樹脂のジオール、及びジカルボン酸の組成における「%」は、「モル%」である。

TMA; Thermomechanical Analysis; 熱機械分析

相対湿度70%の条件下における40のTMA圧縮変形量(TMA%)

40

50

【符号の説明】

【0174】

(図1について)

- 100A 画像形成装置
- 10 感光体ドラム
- 20 帯電ローラ
- 42 (K、Y、M、C) 現像剤収容部
- 43 (K、Y、M、C) 現像剤供給ローラ
- 44 (K、Y、M、C) 現像ローラ
- 45 (K、Y、M、C) 現像器
- 50 中間転写体
- 51 ローラ
- 52 コロナ帯電器
- 60 クリーニング装置
- 70 除電ランプ
- 80 転写ローラ
- 90 クリーニング装置
- 95 記録紙
- L 露光光

10

(図2について)

- 100B 画像形成装置
- 10 (K、Y、M、C) 感光体ドラム
- 14 支持ローラ
- 15 支持ローラ
- 16 支持ローラ
- 17 クリーニング装置
- 18 画像形成手段
- 21 露光装置
- 22 二次転写装置
- 23 ローラ
- 24 二次転写ベルト
- 25 定着装置
- 26 定着ベルト
- 27 加圧ローラ
- 28 反転装置
- 32 コンタクトガラス
- 33 第1走行体
- 34 第2走行体
- 35 結像レンズ
- 36 読み取りセンサ
- 49 レジストローラ
- 50 中間転写体
- 53 手差し給紙路
- 54 手差しトレイ
- 55 切換爪
- 56 排出口ローラ
- 57 排紙トレイ
- 58 分離ローラ
- 62 転写ローラ
- 120 タンデム型現像器

20

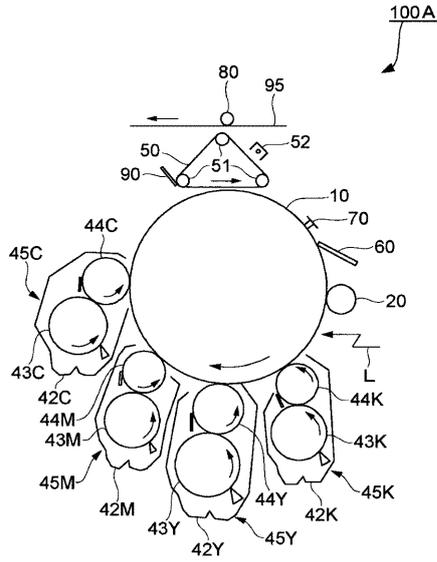
30

40

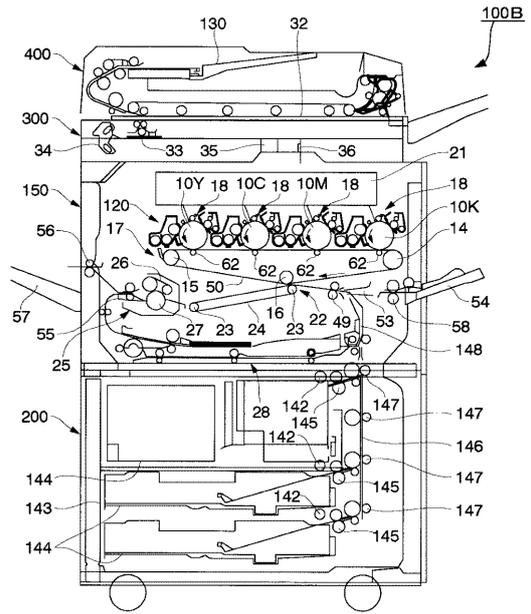
50

1 3 0	原稿台	
1 4 2	給紙ローラ	
1 4 3	ペーパーバンク	
1 4 4	給紙カセット	
1 4 5	分離ローラ	
1 4 6	給紙路	
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	
2 0 0	給紙テーブル	10
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	
(図 3 について)		
1 0	感光体ドラム	
1 8	画像形成手段	
5 0	中間転写体	
6 1	現像器	
6 2	転写ローラ	
6 3	クリーニング装置	
6 4	除電ランプ	20
1 6 0	帯電ローラ	
L	露光光	
(図 4 について)		
1 1 0	プロセスカートリッジ	
1 0	感光体ドラム	
5 2	コロナ帯電器現像器	
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	
9 5	記録紙	
L	露光光	30
【先行技術文献】		
【特許文献】		
【0175】		
【特許文献1】特開平11-133665号公報		
【特許文献2】特開2002-287400号公報		
【特許文献3】特開2002-351143号公報		
【特許文献4】特許第2579150号公報		
【特許文献5】特開2001-158819号公報		
【特許文献6】特開2004-46095号公報		
【特許文献7】特開2007-271789号公報		
		40

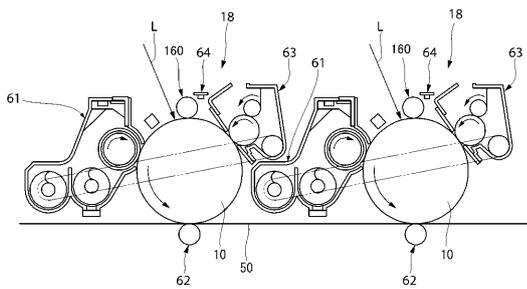
【 図 1 】



【 図 2 】

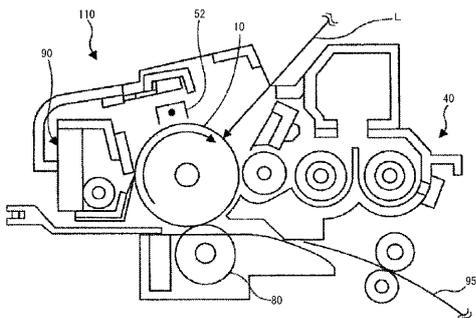


【 図 3 】



【 図 4 】

本発明のプロセカートリッジの一例を示す図



フロントページの続き

(72)発明者 杉本 強

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 朝比奈 大輔

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 千葉 晋

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H077 AD13 AD18 AE06 BA10 EA03 FA00 GA02

2H500 AA01 AA08 CA06 CA24 EA01A EA12A EA16A EA38A EA44B EA65A

4F070 AA47 AB11 AC94 AE17 DA31 DB09 DC14