

(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2005-107387

(P2005-107387A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087	G03G 9/08 381	2H005
C08J 3/11	C08J 3/11 CER	4F070
C08L 67/00	C08J 3/11 CFD	4J002
C08L 101/00	C08L 67/00	
G03G 9/08	C08L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 19 OL (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-343339 (P2003-343339)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成15年10月1日 (2003. 10. 1)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(72) 発明者	田中 千秋 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	松岡 園生 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	渡邊 真弘 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	高田 毅 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】 トナー及びその製造方法、並びに、結晶性ポリエステル樹脂分散液及びその製造方法、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱保存性と低温定着性とを両立し高濃度・高鮮鋭画像を形成可能なトナーの製造に好適な結晶性ポリエステル樹脂分散液等の提供。

【解決手段】 結晶性ポリエステル樹脂と結着樹脂とを溶融混練して溶融混練物を調製する工程と、該溶融混練物を冷却し結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製する工程と、該粒子含有物を溶剤で一部溶解させて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の分散液を調製する工程とを含む方法により製造される結晶性ポリエステル樹脂分散液。活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、前記結晶性ポリエステル樹脂分散液とを、水系媒体中で分散させ反応させて接着性基材を生成させつつトナーを得る接着性基材生成工程を含むトナーの製造方法。該製造方法により製造されるトナー。軟化温度 (T_s) が 50 以上でかつ流出開始温度 (T_{f b}) が 60 以上の態様が好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ポリエステル樹脂と結着樹脂とを溶融混練して溶融混練物を調製する溶融混練物調製工程と、該溶融混練物を冷却し、結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製する粒子含有物調製工程と、該粒子含有物を溶剤で一部溶解させて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液を調製する粒子分散液調製工程とを含むことを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 2】

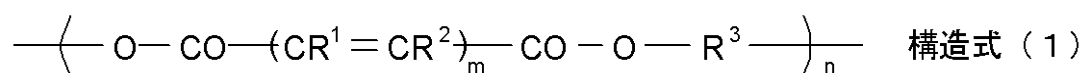
結晶性ポリエステル樹脂分散液が、トナーの製造に用いられる請求項 1 に記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

10

【請求項 3】

結晶性ポリエステル樹脂が、下記構造式(1)で表される構造を含む請求項 1 から 2 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【化 1】



20

ただし、前記構造式(1)中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す。 R^3 は、二価炭化水素基を表す。 m は、1 以上の整数を表す。 n は、重合度を表す。

【請求項 4】

結晶性ポリエステル樹脂が、赤外線吸収(IR)スペクトルにおける $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のいずれかの範囲にオレフィンの C-H (面外変角振動) に基づく吸収を有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 5】

結晶性ポリエステル樹脂の融解温度 T_m () が、DSC 吸熱ピーク温度で $50 \sim 150$ である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

30

【請求項 6】

結晶性ポリエステル樹脂における重量平均分子量 (M_w) が $1,000 \sim 30,000$ であり、数平均分子量 (M_n) が $500 \sim 6,000$ であり、かつ分子量分布 (M_w / M_n) が $2 \sim 8$ である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 7】

結着樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリスチレン樹脂及びポリスチレンアクリル樹脂から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

40

【請求項 8】

溶融混練物における結晶性ポリエステル樹脂の固形分濃度が、結着樹脂に対し $1 \sim 50$ 質量% である請求項 1 から 7 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 9】

溶融混練の温度 T_s () が、結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を T_m () とした時、次式、 $T_m - T_s < (T_m + 50)$ 、の関係を満たす請求項 1 から 8 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 10】

50

溶剤が、結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を T_m () とした時、 $(T_m - 40)$ 未満の温度 () では該ポリエステル樹脂を溶解不能であり、 $(T_m - 40)$ 以上の温度 () では該ポリエステル樹脂を溶解可能である請求項 1 から 9 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法により製造されることを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂分散液。

【請求項 1 2】

結晶性ポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径が、 $0.2 \sim 2 \mu m$ である請求項 1 1 に記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液。

10

【請求項 1 3】

活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、請求項 1 1 から 1 2 のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液とを、水系媒体中で分散させかつ反応させて接着性基材を生成させつつトナーを得る接着性基材生成工程を少なくとも含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のトナーの製造方法により製造されることを特徴とするトナー。

【請求項 1 5】

活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中で接着性基材を生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂粒子を含む請求項 1 4 に記載のトナー。

20

【請求項 1 6】

軟化温度 (T_s) が 50 以上であり、かつ流出開始温度 (T_{fb}) が 60 以上である請求項 1 4 から 1 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 1 7】

活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中で接着性基材を生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂粒子を含み、軟化温度 (T_s) が 50 以上であり、かつ流出開始温度 (T_{fb}) が 60 以上であることを特徴とするトナー。

【請求項 1 8】

請求項 1 4 から 1 7 のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

30

【請求項 1 9】

請求項 1 4 から 1 7 のいずれかに記載のトナーを容器中に収容してなることを特徴とするトナー入り容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に好適に用いられるトナー及びその製造方法、並びに、該トナーの製造に好適に用いられる結晶性ポリエステル樹脂分散液及びその製造方法、及び、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成は、一般に、感光体 (静電荷像担持体) 上に静電荷像を形成し、該静電荷像を、トナーを含む現像剤で現像して可視像 (トナー像) とした後、該可視像を紙等の記録媒体に転写し定着することにより定着像とする一連のプロセスにより行われる (特許文献 1 及び 2 等参照) 。前記電子写真法に用いられる前記トナーには、一般的特性として、保管時乃至運搬時の耐凝集性、流動性、転写性、定着性、保存性等が経時劣化しないことが要求される。

近時、カラー複写機やカラープリンタ等の普及・発展に伴い、電子写真法による画像形

50

成に関し、前記トナーを改良することにより高画質化を図る試みがなされてきている。前記高画質化には、トナーの小径化及び球形化が有効であるが、トナーを小径化すると転写性及び定着性が低下し、トナーを球形化するとクリーニング性が低下してしまうことが知られている（特許文献3の従来技術の欄等参照）。

【0003】

そして、前記高画質化に加え、更に高速化も検討されてきており、より高速化に対応するためには、迅速な定着性が必要とされ、特に低温条件での良好な定着性（低温定着性）が要求される。ところが、前記低温定着性の改良を試みると、該トナーの熱安定性が低下してしまうという問題がある。

前記トナーの低温定着性を改善させる目的で、結晶性ポリエステル樹脂を接着性基材として用いることも考えられ、この場合、該結晶性ポリエステル樹脂の分散液をトナーの製造工程に用いることになるが、前記結晶性ポリエステル樹脂では、縮合重合反応により塊状に合成されるため、付加重合反応により合成されるビニル系熱可塑性樹脂のように重合反応時に分散液を得ることが困難であり、塊状に合成された結晶性ポリエステルの分散液を縮合重合反応後に調製することが必要になる。前記結晶性ポリエステルの分散液を調製する方法としては、例えば、温度に応じて溶媒又は非溶媒の特性を示す相分離用溶媒を用いる方法が知られている（特許文献4参照）。しかし、この方法の場合、分散粒径が数十 μm の粗粒子を含有する分散液しか得られず、体積平均粒径が2 μm 以下であり、トナーの製造に好適に用いられる分散液を得ることができないという問題がある。

【0004】

したがって、耐凝集性、帯電性、流動性、転写性、定着性等の諸特性に優れ、良好な耐熱保存性及び低温定着性を兼ね備えたトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用いた関連技術は、未だ提供されていないのが現状である。

【0005】

【特許文献1】米国特許第2297691号明細書

【特許文献2】特公昭43-24748号公報

【特許文献3】特開平9-258474号公報

【特許文献4】特開平8-176310号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、シャープメルト性を有し、耐熱保存性と低温定着性とを両立し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成可能なトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーの製造に好適な結晶性ポリエステル分散液及びその効率的な製造方法、及び、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、下記の通りである。即ち、

<1> 結晶性ポリエステル樹脂と、結着樹脂とを熔融混練して熔融混練物を調製する熔融混練物調製工程と、該熔融混練物を冷却し、結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製する粒子含有物調製工程と、該粒子含有物を溶剤で一部溶解させて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の分散液を調製する粒子分散液調製工程とを含むことを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

<2> 結晶性ポリエステル樹脂分散液が、トナーの製造に用いられる前記<1>に記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

<3> 結晶性ポリエステル樹脂が、下記構造式(1)で表される構造を含む前記<1>から<2>のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

10

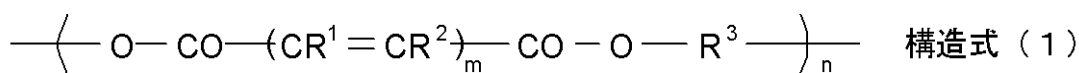
20

30

40

50

【化 1】



ただし、前記構造式(1)中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す。 R^3 は、二価炭化水素基を表す。 m は、1以上の整数を表す。 n は、重合度を表す。

< 4 > 結晶性ポリエステル樹脂が、赤外線吸収(IR)スペクトルにおける $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のいずれかの範囲にオレフィンの C-H (面外変角振動)に基づく吸収を有する前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。 10

< 5 > 結晶性ポリエステル樹脂の融解温度 T_m ()が、DSC吸熱ピーク温度で $50 \sim 150$ である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

< 6 > 結晶性ポリエステル樹脂における重量平均分子量(M_w)が $1,000 \sim 30,000$ であり、数平均分子量(M_n)が $500 \sim 6,000$ であり、かつ分子量分布(M_w/M_n)が $2 \sim 8$ である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。 20

< 7 > 結着樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリスチレン樹脂及びポリスチレンアクリル樹脂から選択される少なくとも1種である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

< 8 > 溶融混練物における結晶性ポリエステル樹脂の固形分濃度が、結着樹脂に対し $1 \sim 50$ 質量%である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

< 9 > 溶融混練の温度 T_s ()が、結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を T_m ()とした時、次式、 $T_m - T_s < (T_m + 50)$ 、の関係を満たす前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。

< 10 > 溶剤が、結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を T_m ()とした時、($T_m - 40$)未満の温度()では該ポリエステル樹脂を溶解不能であり、($T_m - 40$)以上の温度()では該ポリエステル樹脂を溶解可能である前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法である。 30

< 11 > 前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法により製造されることを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂分散液である。

< 12 > 結晶性ポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径が、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である前記< 11 >に記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液である。

< 13 > 活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、前記< 11 >から< 12 >のいずれかに記載の結晶性ポリエステル樹脂分散液とを、水系媒体中で分散させかつ反応させて接着性基材を生成させつつトナーを得る接着性基材生成工程を少なくとも含むことを特徴とするトナーの製造方法である。 40

< 14 > 前記< 13 >に記載のトナーの製造方法により製造されることを特徴とするトナーである。

< 15 > 活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中で接着性基材を生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂粒子を含む前記< 14 >に記載のトナーである。

< 16 > 軟化温度(T_s)が 50 以上であり、かつ流出開始温度(T_{fb})が 60 以上である前記< 14 >から< 15 >のいずれかに記載のトナーである。

< 17 > 活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中で接着性基材を生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂 50

粒子を含み、軟化温度 (T_s) が 50 以上であり、かつ流出開始温度 (T_{fb}) が 60 以上であることを特徴とするトナーである。

< 18 > 前記 < 14 > から < 17 > のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。

< 19 > 前記 < 14 > から < 17 > のいずれかに記載のトナーを容器中に収容してなることを特徴とするトナー入り容器である。

【0008】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法は、結晶性ポリエステル樹脂と結着樹脂とを溶融混練して溶融混練物を調製する溶融混練物調製工程と、該溶融混練物を冷却し、結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製する粒子含有物調製工程と、該粒子含有物を溶剤で一部溶解させて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液を調製する粒子分散液調製工程とを含む。該結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法においては、前記溶融混練物調製工程において、結晶性ポリエステル樹脂と、結着樹脂とが溶融混練されて溶融混練物が調製される。前記粒子含有物調製工程において、該溶融混練物が冷却され、結晶性ポリエステル樹脂粒子が形成されて粒子含有物が調製される。前記粒子分散液調製工程において、該粒子含有物が溶剤で一部溶解されて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の分散液が調製される。即ち、前記溶融混練物においては、前記結晶性ポリエステル樹脂粒子が前記結着樹脂中に分散して存在しており、該結着樹脂が前記溶剤で溶解され、その結果、前記結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された分散液が調製される。

なお、本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法においては、結晶性ポリエステル樹脂の分子量分布が、*o*-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる、横軸が $\log(M)$ を表しかつ縦軸が重量(%)を表す分子量分布図において、ピーク位置が 3.5 ~ 4.0 の範囲にあり、かつピークの半値幅が 1.5 以下である態様、結晶性ポリエステル樹脂が、ジオール化合物とジカルボン酸化合物との重縮合反応により合成される態様、ジオール化合物が、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及びこれらの誘導体から選択される態様、結着樹脂がポリエステル樹脂である態様、結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) が 30 ~ 80 である態様、結着樹脂の重量平均分子量 (M_w) が 2,000 ~ 90,000 である態様、溶融混練物の冷却における冷却速度が 0.1 ~ 10 /分である態様、溶剤がトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン及びテトラヒドロフランから選択される少なくとも1種である態様、溶融混練物の溶剤による一部溶解が、結晶性ポ

【0009】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液は、本発明の前記結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法により製造される。該結晶性ポリエステル樹脂分散液を用いてトナーを製造すると、得られるトナー中に結晶性ポリエステル樹脂粒子が取り込まれる。該結晶性ポリエステル樹脂粒子は、結晶性を有し、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下(シャープメルト性)を示すことから、該結晶性ポリエステル樹脂粒子を含むトナーは、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能である。

【0010】

本発明のトナーの製造方法は、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、前記結晶性ポリエステル樹脂分散液とを、水系媒体中で分散させかつ反応させて接着性基材を生成させつつトナーを得る接着性基材生成工程を少なくとも含む。本発明のトナーの製造方法においては、前記接着性基材生成工程において、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、前記結晶性ポリエステル樹脂分散液とが、水系媒体中で分散されかつ反応されて接着性基材が生成され、トナーが得られる。該本発明のトナーの製造方法によると、得られるトナー中に、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下(シャープメルト性)を示す結晶性ポリエステル樹脂粒子を高度に分散させることができる。その結果、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、ク

リーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成可能なトナーが効率的に製造される。

【0011】

本発明の一のトナーは、前記トナーの製造方法により製造される。該トナーにおいては、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下（シャープメルト性）を示す結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散されている。その結果、該トナーは、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成可能である。該トナーは、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を水系媒体中で反応させてなる前記接着性基材を含むので、耐凝集性、帯電性、流動性、転写性、定着性等の諸特性に優れる。

10

【0012】

本発明の他のトナーは、活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中で接着性基材を生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂粒子を含み、軟化温度（ T_s ）が50以上であり、かつ流出開始温度（ T_{fb} ）が60以上である。該トナーにおいては、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下（シャープメルト性）を示す結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散されている。その結果、該トナーは、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成可能である。また、該トナーは、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を水系媒体中で反応させてなる前記接着性基材を含むので、耐凝集性、帯電性、流動性、転写性、定着性等の諸特性に優れる。

20

なお、該トナーにおいては、トナーバインダーがポリエステル樹脂を含む態様、ポリエステル樹脂がウレア変性ポリエステル樹脂を含む態様、着色剤、離型剤及び帯電制御剤から選択される少なくとも1種を含む態様、体積平均粒径が3～8 μm であり、かつ体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径/個数平均粒径）が1.00～1.25である態様、平均円形度が0.900～0.995である態様、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーから選択される少なくとも1種である態様、などが好ましい。

30

【0013】

本発明の現像剤は、前記本発明のトナーを含む。このため、該現像剤を用いて電子写真法により画像形成を行うと、低温条件下でも地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

なお、本発明の現像剤においては、一成分現像剤及び二成分現像剤のいずれかである態様などが好ましい。

【0014】

本発明のトナー入り容器は、前記本発明のトナーを容器中に収容してなる。このため、該トナー入り容器に収容されたトナーを用いて電子写真法により画像形成を行うと、低温条件下でも地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

40

【0015】

本発明のプロセカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有する。該プロセカートリッジは、画像形成装置に着脱可能であり、利便性に優れ、また、前記本発明のトナーを用いるので、低温条件下でも地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成可能である。

【0016】

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成す

50

る静電潜像形成手段と、該静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、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。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成手段が、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する。前記現像手段が、前記静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像し、可視像を形成する。前記転写手段が、前記可視像を記録媒体に転写される。前記定着手段が、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる。その結果、低温条件下でも地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0017】

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記本発明の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、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。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成工程において、静電潜像担持体上に静電潜像が形成される。前記現像工程において、前記静電潜像が前記本発明のトナーを用いて現像され、可視像が形成される。前記転写工程において、前記可視像が記録媒体に転写される。前記定着工程において、前記記録媒体に転写された転写像が定着される。その結果、低温条件下でも地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、シャープメルト性を有し、耐熱保存性と低温定着性とを両立し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成可能なトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーの製造に好適な結晶性ポリエステル分散液及びその効率的な製造方法、及び、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

(結晶性ポリエステル樹脂分散液及びその製造方法)

30

本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液は、本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法により製造される。

本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法は、熔融混練物調製工程と、粒子含有物調製工程と、粒子分散液調製工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

以下、本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法の説明を通じて、本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の詳細も明らかにする。

【0020】

- 熔融混練物調製工程 -

前記熔融混練物調製工程は、結晶性ポリエステル樹脂と結着樹脂とを熔融混練して熔融混練物を調製する工程である。

40

【0021】

前記熔融混練物における前記結晶性ポリエステルの固形分濃度としては、前記結着樹脂に対し1～50質量%が好ましく、5～45質量%がより好ましく、10～40質量%がより好ましい。

前記結晶性ポリエステルの固形分濃度が、1質量%未満であると、粒径は小さくなるものの、前記結着樹脂と相溶化したり、生産性が低下することがあり、50質量%を超えると、該熔融混練物中の粒径が大きくなり、小粒径な結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製が困難になることがある。

【0022】

前記熔融混練の際の温度 T_s ()としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

50

することができ、例えば、前記結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を T_m () とした時、次式、 $T_m - T_s$ ($T_m + 50$)、を充たすのが好ましく、次式、 $T_m - T_s$ ($T_m + 30$)、を充たすのがより好ましい。

前記溶融混練の際の温度 T_s () が、 T_m 未満であると、溶融混練の時間が長くなったり、溶融混練自体が困難となることがあり、($T_m + 50$) を超えると、生産エネルギーが高くなり、その後の冷却効率が悪くなることがある。

【0023】

前記溶融混練の方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、公知の混練装置等を用いて行うことができる。該混練装置としては、例えば、バッチ式の二本ロール、パンパリーミキサー、連続式の二軸押し出し機、連続式の一軸混練機、などが挙げられる。

10

前記連続式の二軸押し出し機の市販品としては、例えば、神戸製鋼所社製 KTK 型二軸押し出し機、東芝機械社製 TEM 型二軸押し出し機、CKK 社製二軸押し出し機、池貝鉄工社製 PCM 型二軸押し出し機、栗本鉄工所社製 KEX 型二軸押し出し機、などが挙げられる。前記連続式の一軸混練機の市販品としては、例えば、ブッス社製コ・ニーダ、などが挙げられる。

【0024】

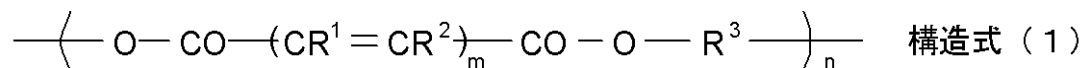
- - 結晶性ポリエステル樹脂 - -

前記結晶性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るが、例えば、下記構造式 (1) で表されるものが好適に挙げられる。

20

【0025】

【化2】



【0026】

前記構造式 (1) において、 m は、1 以上の整数を表し、1 ~ 3 が好ましい。 n は、重合度を表し、1 以上の整数を表す。

30

前記構造式 (1) において、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す。

前記炭化水素基としては、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、アルキル基、アルケニル基、アリール基、などが挙げられる。これらは、置換基で更に置換されていてもよい。

前記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -デシル基、イソデシル基等が挙げられる。前記アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 10 のものがより好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数 6 ~ 24 のものがより好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、スチリル基、メシチル基、シンナミル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基等が挙げられる。

40

【0027】

前記構造式 (1) において、 R^3 は、二価炭化水素基を表し、炭素数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、 $-(\text{CH}_2)_p-$ (ただし、 p は、1 ~ 10 を表す。) で表されるアルキレン基、などが挙げられる。これらの中でも、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、などが特に好ましい。

【0028】

50

前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶性、分子構造等については、NMR測定、示差走査熱量計(DSC)測定、X線回折測定、GC/MS測定、LC/MS測定、赤外線吸収(IR)スペクトル測定、などにより確認することができる。

例えば、前記赤外線吸収(IR)スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にオレフィンの $\text{C}=\text{C}$ (面外変角振動)に基づく吸収を有することが好ましく、この場合、該吸収を示すものは結晶性であると評価することができる。

【0029】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子量分布としては、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、シャープであることが好ましく、また、低分子量であるほど低温定着性に優れる点で好ましく、オルトジクロロベンゼンの可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による、横軸が $\log(M)$ を表しかつ縦軸が質量%を表す分子量分布図において、ピーク位置が3.5~4.0の範囲にありかつピークの半値幅が1.5以下であるのが好ましい。

【0030】

前記結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量(M_w)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1,000~30,000が好ましく、1,200~20,000がより好ましい。

前記重量平均分子量が、1,000未満であると、低温定着性が悪化することがあり、30,000を超えると、シャープメルト性が悪化することがある。

前記結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)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、500~6,000が好ましく、700~5,500がより好ましい。

前記数平均分子量が、500未満であると、低温定着性が悪化することがあり、6,000を超えると、シャープメルト性が悪化することがある。

前記重量平均分子量(M_w)と前記数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)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、2~8が好ましい。

前記分子量分布(M_w/M_n)が、2未満であると、製造が困難で、コストがかかることがあり、8を超えると、シャープメルト性が悪化することがある。

【0031】

前記結晶性ポリエステル樹脂の融解温度(T_m) (「 $F_{1/2}$ 温度」と称することがある)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、示差走査熱量計(DSC)測定で得られたDSC曲線におけるDSC吸熱ピーク温度で、50~150が好ましく、60~130がより好ましい。

前記融解温度(T_m)が、50未満であると、耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でブロッキングが発生し易くなることがあり、150を超えると、定着下限温度が高くなるため、低温定着性が得られなくなることがある。

【0032】

前記結晶性ポリエステル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、5mg KOH/g以上が好ましく、10mg KOH/g以上がより好ましい。なお、ホットオフセット性を向上させる観点からは、45mg KOH/g以下が好ましい。

前記酸価が、5mg KOH/g未満であると、紙と樹脂との親和性及び目的とする低温定着性を達成することができないことがある。

前記結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、例えば、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させ滴定することにより、測定することができる。

【0033】

前記結晶性ポリエステル樹脂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、例えば、0~50mg KOH/gが好ましく、5~50mg KOH/gがより好ましい。

10

20

30

40

50

前記水酸基価が、50 mg KOH / g を超えると、所定の低温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成することができなくなることがある。

前記結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノールに溶解させ滴定することにより、測定することができる。

【0034】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分と酸成分とを重縮合反応させることにより合成することができる。

【0035】

前記アルコール成分としては、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、ジオール化合物、などが好適に挙げられる。

前記ジオール化合物としては、例えば、炭素数2～8が好ましく、2～6がより好ましく、例えば、1, 4 - ブタンジオール、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, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、これらの誘導体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用することができ、2種以上を併用することができる。これらの中でも、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールが好ましい。

前記ジオール化合物の使用量としては、前記アルコール成分中において、80モル%以上が好ましく、85～100モル%がより好ましい。前記ジオール化合物の前記アルコール成分中における含有量が、80モル%未満であると、製造効率が悪くなることがある。

【0036】

前記酸成分としては、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、炭素二重結合を有するカルボン酸、ジカルボン酸化合物、多価カルボン酸化合物、などが好適に挙げられ、これらの中でもジカルボン酸化合物が好ましい。

前記ジカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数2～8のものが好ましく、2～6のものがより好ましく、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、これらの酸の無水物、これらの炭素数1～3のアルキルエステル、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。これらの中でもフマル酸が好ましい。

前記ジカルボン酸化合物の使用量としては、酸成分中において、80モル%以上が好ましく、85～100モル%がより好ましい。前記ジカルボン酸化合物の前記酸成分中における含有量が、80モル%未満であると、製造効率が悪くなることがある。

前記多価カルボン酸化合物としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、これらの酸の炭素数1～3のアルキルエステル、などが挙げられる。

【0037】

前記重縮合反応としては、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、不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、120～230で反応させることにより、行うことができる。

該重縮合反応を行う際、得られる結晶性ポリエステル樹脂の強度を向上させる目的で、全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくする目的で、2価の単量体を反応させた後で3価以上の単量体を添加して反応させたり、反応を促進させる目的で、重縮合反応の後半に反応系を減圧にしたり、前記結晶性ポリエステル樹脂における結晶性及び軟化点を制御する目的で、重縮合反応時に、前記アルコール成分としてグリセリン等の3価以上の多価アルコールを添加し、前記酸成分として無水トリメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸を添加して非線状ポリエステルを得たり、等してもよい。

【0038】

ここで、前記結晶性ポリエステル樹脂の製造方法の一例を示すと、以下の通りである。即ち、例えば、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットルの四つ口プラスチックに、1, 4 - ブタンジオール、フマル酸、無水トリメリット酸、及びハイドロキノンを仕込み、160で5時間反応させた後、200に昇温して1時間反応させた。次いで、8.3 kPaの加圧下にて1時間反応させることにより、結晶性ポリエステル樹脂

10

20

30

40

50

を合成することができる。

【0039】

- 結着樹脂 -

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、前記トナーにおける結着樹脂として公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレンアクリル樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記トナーにおける接着性基材の主成分がポリエステル樹脂である場合には、定着時の相溶性の点で、ポリエステル樹脂が好ましく、また、低温定着性やフルカラー画像形成装置に用いた場合に光沢性が向上する点でも、ポリエステル樹脂が好ましい。

10

【0040】

前記結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) 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、 $30 \sim 80$ が好ましく、 $40 \sim 65$ がより好ましい。

前記ガラス転移温度 (T_g) が、 30 未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、 80 を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0041】

前記結着樹脂の重量平均分子量 (M_w) 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、 $2,000 \sim 90,000$ が好ましく、 $2,500 \sim 30,000$ がより好ましい。

前記重量平均分子量が、 $2,000$ 未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、 $90,000$ を超えると、低温定着性が悪化することがある。

20

【0042】

- 粒子含有物調製工程 -

前記粒子含有物調製工程は、前記溶融混練物を冷却し、結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製する工程である。

前記溶融混練物の冷却の際における冷却速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $0.1 \sim 10$ /分が好ましく、 $0.1 \sim 8$ /分がより好ましく、 $0.1 \sim 5$ /分が特に好ましい。

前記冷却速度が、 0.1 /分未満であると、生産効率が悪くなることがあり、 10 /分を超えると、生産エネルギーを多く費やしてしまうことがある。

30

前記冷却は、公知の冷却装置等を用いて行うことができる。なお、本発明においては、前記冷却の後、例えば、ハンマーミル、ロートプレックス等を用いて粗粉碎してもよい。

【0043】

前記冷却により前記溶融混練物中に前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成することができるが、該結晶性ポリエステル樹脂粒子の粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、体積平均粒径が $0.2 \mu m \sim 2 \mu m$ であるのが好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径が $0.2 \mu m$ 未満であると、低温定着性が悪化することがあり、 $2 \mu m$ を超えると、トナー中に含有されないことがある。

【0044】

- 粒子分散液調製工程 -

前記粒子分散液調製工程は、前記粒子含有物を溶剤で一部溶解させて前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の分散液を調製する工程である。

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機溶剤が好適に挙げられるが、高温では前記結晶性ポリエステル樹脂を完全に溶解して透明な均一溶液を形成し、低温では前記結晶性ポリエステル樹脂に対し不溶性乃至難溶性となり、不透明な不均一溶液を形成するものが好ましく、前記結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を (T_m) とした時、($T_m - 40$) 未満の温度 () では該結晶性ポリエステル樹脂を溶解不能であり、($T_m - 40$) 以上の温度 () では、該結晶性ポリエステル樹脂を溶解可能であるものがより好ましい。

40

50

前記有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、例えば、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、などが挙げられる。これらの中でも、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランが好ましい。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。

【0045】

前記一部溶解の際における温度としては、用いる溶剤等の種類等より異なり、一概に規定することはできないが、例えば、前記結晶性ポリエステル樹脂の融解温度を(T_m)とした時、次式、($T_m - 40$) ~ ($T_m - 30$)の温度()が好ましく、($T_m - 40$) ~ ($T_m - 35$)の温度()がより好ましい。

前記一部溶解の際における温度が、($T_m - 40$)未満の温度()であると、常温での溶解部分が多くなることがあり、($T_m - 30$)を超える温度()であると、製造上、多くのエネルギーを要することがある。

【0046】

前記溶剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記溶融混練物100質量部に対し、30~900質量部が好ましく、40~400質量部がより好ましい。

前記使用量が、30質量部未満であると、前記分散液の粘土が高くなることがあり、900質量部を超えると、製造効率が悪化することや、コストがかかることがある。

【0047】

ここで、本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法の一例を示すと、以下の通りである。即ち、前記結晶性ポリエステル樹脂と、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂とをブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押出し機を用いて溶融混練した後、0.1~10 /分の冷却速度となるように冷却して溶融混練物(マスターバッチ)を調製する。得られた溶融混練物を前記有機溶剤としての酢酸エチルに一部溶解させることにより、体積平均粒径が0.2 μm ~ 2 μm である結晶性ポリエステル樹脂粒子を含む粒子分散液を調製することができる。

【0048】

前記粒子分散液に含まれる前記結晶性ポリエステル樹脂粒子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、例えば、0.2 ~ 2 μm が好ましい。

前記体積平均粒径が、0.2 μm 未満であると、低温定着性が悪化することがあり、2 μm を超えると、体積平均粒径が大きすぎて、トナー用途に不向きとなることがある。

【0049】

前記粒子分散液に含まれる前記結晶性ポリエステル樹脂粒子は、結晶性を有しているので、前記トナーに用いた場合には、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下を示し、該トナーにシャープメルト性を付与可能であり、良好な耐熱保存性と低温定着性とを両立したトナーを得ることができ、また、該トナーの離型幅(定着下限温度とホットオフセット発生温度との差)を向上させることができ、良好な定着性を示すトナーを得ることができる。

本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液の製造方法により製造された本発明の前記結晶性ポリエステル樹脂粒分散液は、各種分野に使用することができるが、以下の本発明のトナー及びその製造方法に特に好適に用いることができる。

【0050】

(トナー)

本発明のトナーとしては、(1)後述する本発明のトナーの製造方法により製造される第一形態、(2)活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させて水系媒体中でトナーバインダーを生成しつつ粒子状に得られ、結晶性ポリエステル樹脂粒子を含み、軟化温度(T_s)が50以上であり、かつ流出開始温度(T_{fb})が60以上である第二形態、など特に好適に挙げられる。

10

20

30

40

50

なお、前記第一形態の場合、前記接着性基材と、上述した結晶性ポリエステル樹脂粒子とを含む態様、軟化温度 (T_s) が 50 以上でありかつ流出開始温度 (T_{fb}) が 60 以上である態様等から選択される少なくとも 1 つであるのが好ましい。また、前記第二の形態の場合、後述する本発明のトナーの製造方法により製造される態様が好ましい。

【0051】

本発明のトナーは、前記接着性基材、上述した結晶性ポリエステル樹脂粒子のほかに、更に必要に応じて、着色剤、離型剤、樹脂微粒子、帯電制御剤等のその他の成分を含む。

【0052】

- 接着性基材 -

前記接着性基材は、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を前記水系媒体中で反応させてなり、粒子状に得られ、更に必要に応じて公知のバインダー樹脂から適宜選択した他のバインダーを含んでいてもよい。

10

【0053】

前記接着性基材の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1,000 以上が好ましく、2,000 ~ 10,000, 000 がより好ましく、3,000 ~ 1,000, 000 が特に好ましい。

前記重量平均分子量が、1,000 未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0054】

前記接着性基材のガラス転移温度 (T_g) 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、30 ~ 70 が好ましく、40 ~ 65 がより好ましい。

20

前記ガラス転移温度 (T_g) が、30 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。

【0055】

また、前記接着性基材の貯蔵弾性率 ($T_{G'}$) は、耐熱保存性と低温定着性との両立の観点からは、前記接着性基材の粘度 (T) よりも高いことが好ましく、具体的には、前記貯蔵弾性率 ($T_{G'}$) と前記粘性温度 (T) との差 $T(T_{G'} - T)$ が、0 ~ 100 であるのが好ましく、10 ~ 90 であるのがより好ましく、20 ~ 80 であるのが特に好ましい。

30

【0056】

なお、本発明において、前記トナー中に含まれる前記接着性基材の物性が該トナーの流動特性等の物性に直接関係し、前記接着性基材における、前記重量平均分子量、前記ガラス転移温度 (T_g)、前記貯蔵弾性率 ($T_{G'}$)、前記貯蔵弾性率 ($T_{G'}$) と前記粘性温度 (T) との差 $T(T_{G'} - T)$ 等については、そのまま前記トナーにおける物性とするすることができる。

【0057】

前記接着性基材の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

前記ポリエステル系樹脂としては、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、ウレア変性ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

40

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、前記活性水素基含有化合物としてのアミン類 (B) と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としてのイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) とを前記水系媒体中で反応させて得られる。

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほかに、ウレタン結合を含んでいてもよい。

【0058】

前記ウレア変性ポリエステル樹脂の好ましい具体例としては、以下 (1) から (10)、即ち、(1) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロ

50

ンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、(2) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(3) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(4) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(5) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(6) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(7) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをエチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(8) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、(9) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸 / ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(10) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、などが好適に挙げられる。

【 0 0 5 9 】

- - 活性水素基含有化合物 - -

前記活性水素基含有化合物は、前記水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) である場合には、該イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) と伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、前記アミン類 (B) が好適である。

前記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又はフェノール性水酸基) 、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、などが挙げられる。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。

【0060】

前記アミン類 (B) 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、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)、前記 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。

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 (B1)、ジアミン (B1) と少量の3価以上のポリアミン (B2) との混合物、が特に好ましい。

【0061】

前記ジアミン (B1) としては、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。該芳香族ジアミンとしては、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等が挙げられる。該脂環式ジアミンとしては、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、ジアミンシクロヘキサ、イソホロンジアミン等が挙げられる。該脂肪族ジアミンとしては、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等が挙げられる。

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

前記アミノアルコール (B3) としては、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 (B4) としては、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 (B5) としては、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 B1 ~ B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、例えば、前記 (B1) から (B5) のいずれか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、オキサゾリゾン化合物、などが挙げられる。

【0062】

なお、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体との伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いることができる。該反応停止剤を用いると、前記接着性基材の分子量等を所望の範囲に制御することができる点で好ましい。該反応停止剤としては、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)、又はこ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。

【0063】

前記アミン類 (B) と、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) との混合比率としては、前記イソシアネート基含有プレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、前記アミン類 (B) 中のアミノ基 [NHx] の混合当量比 ([NCO] / [NHx]) が、1/2 ~ 2/1 であるのが好ましく、1.5/1 ~ 1/1.5 であるのがより好ましく、1.2/1 ~ 1/1.2 であるのが特に好ましい。

前記イソシアネート基 [NCO] が、1未満であると、前記ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなることもあり、2を超えると、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0064】

- - 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 - -

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 (以下「プレポリマー」と称することがある) としては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹

10

20

30

40

50

脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、分子量分布がシャープでメルト性が良好な点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0065】

前記プレポリマーにおける前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができるが、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、などが挙げられる。

これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。

【0066】

前記プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)であるのが特に好ましい。

前記ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基、などが挙げられる。前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂(RMPE)としては、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)などが特に好適に挙げられる。

【0067】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物であり、かつ前記活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート(PIC)と反応させてなるもの、などが挙げられる。

【0068】

前記ポリオール(PO)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(DIO)、3価以上のポリオール(TO)、ジオール(DIO)と3価以上のポリオール(TO)との混合物、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、前記ジオール(DIO)単独、又は前記ジオール(DIO)と少量の前記3価以上のポリオール(TO)との混合物、などが好ましい。

【0069】

前記ジオール(DIO)としては、例えば、アルキレングリコール、アルキレンエーテルグリコール、脂環式ジオール、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類、ビス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。

前記アルキレングリコールとしては、炭素数2~12のものが好ましく、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、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。前記アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。前記脂環式ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記脂環式ジオールに対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したもの等が挙げられる。前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。前記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記ビスフェノール類に対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したもの等が挙げられる。

これらの中でも、炭素数2~12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物

10

20

30

40

50

、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

【0070】

前記 3 価以上のポリオール (TO) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3 価以上の多価脂肪族アルコール、3 価以上のポリフェノール類、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。

前記 3 価以上の多価脂肪族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、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。前記 3 価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。前記 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としては、例えば、前記 3 価以上のポリフェノール類に対し、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等のアルキレンオキサイドを付加物したものが挙げられる。

10

【0071】

前記ジオール (DIO) と前記 3 価以上のポリオール (TO) との混合物における、前記ジオール (DIO) と前記 3 価以上のポリオール (TO) との混合質量比 (DIO : TO) としては、100 : 0.01 ~ 10 が好ましく、100 : 0.01 ~ 1 がより好ましい。

【0072】

前記ポリカルボン酸 (PC) 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、ジカルボン酸 (DIC)、3 価以上のポリカルボン酸 (TC)、ジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸との混合物、などが挙げられる。

20

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、ジカルボン酸 (DIC) 単独、又は DIC と少量の 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合物が好ましい。

前記ジカルボン酸としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、などが挙げられる。

前記アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。前記アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数 4 ~ 20 のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸としては、炭素数 8 ~ 20 のものが好ましく、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等が挙げられる。

30

これらの中でも、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸、炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【0073】

前記 3 価以上のポリカルボン酸 (TO) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸、などが挙げられる。

前記芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数 9 ~ 20 のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0074】

前記ポリカルボン酸 (PC) としては、前記ジカルボン酸 (DIC)、前記 3 価以上のポリカルボン酸 (TC)、及び、前記ジカルボン酸 (DIC) と前記 3 価以上のポリカルボン酸との混合物、から選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。前記低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

40

【0075】

前記ジカルボン酸 (DIC) と前記 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合物における前記ジカルボン酸 (DIC) と前記 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合質量比 (DIC : TC) 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、100 : 0.01 ~ 10 が好ましく、100 : 0.01 ~ 1 がより好ましい。

50

【0076】

前記ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）とを重縮合反応させる際の混合比率としては、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、前記ポリオール（PO）における水酸基〔OH〕と、前記ポリカルボン酸（PC）におけるカルボキシル基〔COOH〕との当量比（〔OH〕／〔COOH〕）が、通常、2／1～1／1であるのが好ましく、1.5／1～1／1であるのがより好ましく、1.3／1～1.02／1であるのが特に好ましい。

前記当量比（〔OH〕／〔COOH〕）が、2／1を超えても、あるいは1／1未満であっても、生成するポリエステル樹脂の分子量分布が低くなり、目的とするポリエステル樹脂が得られないことがある。

【0077】

前記ポリオール（PO）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が特に好ましい。

前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0078】

前記ポリイソシアネート（PIC）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、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、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、これらのフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの、などが挙げられる。

前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、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-ジイソシアナトメチルカプロエート、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、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。前記脂環式ポリイソシアネートとしては、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等が挙げられる。前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、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、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート等が挙げられる。

これらは、1種単独でも使用することができ、2種以上を併用してもよい。

【0079】

前記ポリイソシアネート（PIC）と、前記活性水素基含有ポリエステル樹脂（例えば水酸基含有ポリエステル樹脂）とを反応させる際の混合比率としては、該ポリイソシアネート（PIC）におけるイソシアネート基〔NCO〕と、該水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基〔OH〕との混合当量比（〔NCO〕／〔OH〕）が、通常、5／1～1／1であるのが好ましく、4／1～1.2／1であるのがより好ましく、2.5／1～1.5／1であるのが特に好ましい。

前記イソシアネート基〔NCO〕が、5を超えると、低温定着性が悪化することがあり、1未満であると、低温定着性が悪化することがある。

【0080】

10

20

30

40

50

前記ポリイソシアネート（PIC）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、2～20質量%が更に好ましい。

前記含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量%を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0081】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）の1分子当たりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、2～3がより好ましく、2.0 10
1～2.5がより好ましい。

前記イソシアネート基の平均数が、1未満であると、前記ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂（RMPE）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0082】

- - 水系媒体 - -

前記水系媒体としては、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が、例えば、水、該水と混和可能な溶剤との混合物、などが挙げられる。

前記水と混和可能な溶剤としては、前記水と混和可能であれば特に制限はなく、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、セルソルブ類、低級ケトン 20
類、酢酸エチル、などが挙げられる。

前記アルコールとしては、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等が挙げられる。前記セルソルブ類としては、例えば、メチルセルソルブ等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0083】

- 結晶性ポリエステル樹脂粒子 -

前記結晶性ポリエステル樹脂粒子は、上述した通りであり、本発明の前記結晶性ポリエステル樹脂分散液に含まれているものが挙げられる。

前記結晶性ポリエステル樹脂粒子の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、固形分濃度として、0.1～30質量%が好ましく、0.5～25質量%がより好ましい。 30

前記含有量が、0.1質量%未満であると、低温定着性に効果がないことがあり、30質量%を超えると、定着温度幅が狭くなることがある。

【0084】

なお、本発明においては、前記トナーが、上述した接着性基材と前記結晶性ポリエステル樹脂粒子とのほか、前記結晶性ポリエステル樹脂粒子が含まれていた上述した本発明の結晶性ポリエステル樹脂分散液中に含まれていた前記結着樹脂をも含んでいてもよい。

この場合、該結着樹脂としては、上述した通りであるが、その中でもポリエステル樹脂が好ましく、未変性ポリエステル樹脂がより好ましい。該未変性ポリエステル樹脂を前記 40
トナーが含有していると、低温定着性及び光沢性が向上する点で有利である。

【0085】

前記未変性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るが、例えば、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂と同様のもの、即ちポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物、などが挙げられる。該未変性ポリエステル樹脂は、その一部が前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂（RMPE）と相溶していること、即ち互いに相溶可能な類似の構造であるのが、低温定着性、耐ホットオフセット性の点で好ましい。

【0086】

前記未変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、GPC（ゲルパーミエーショ 50

ンクロマトグラフィー)による測定値で、1000~30000が好ましく、1500~10000がより好ましく、2000~8000が特に好ましい。前記重量平均分子量が、1000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、10000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、5以上が好ましく、10~120がより好ましく、20~80が更に好ましい。前記水酸基価が、5未満であると、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価としては、1~30が好ましく、5~20がより好ましい。一般に前記トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。

【0087】

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナーに含有させる場合、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂(RMPE)と該未変性ポリエステル樹脂(PE)との混合質量比(RMPE/PE)としては、5/95~70/30が好ましく、5/95~60/40がより好ましく、7/93~50/50が更に好ましく、7/93~25/75が特に好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂(PE)の混合質量比が、95を超えると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることもあり、20未満であると、低温定着性が悪化することがある。

【0088】

前記その他の成分としては、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、着色剤、離型剤、樹脂微粒子、帯電制御剤、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸、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、前記着色剤、前記離型剤及び前記帯電制御剤から選択される少なくとも1種を含むのが好ましい。

【0089】

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができるが、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(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、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、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、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、無金属フタロシアンブルー、フタロシアンブルー、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、

10

20

30

40

50

アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0090】

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、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、1～15重量%が好ましく、3～10重量%がより好ましい。

前記含有量が、1質量%未満であると、所望の着色度が得られないことがあり、15質量%を超えると、必要以上の着色度となることがある。

【0091】

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。

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、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、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、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。

【0092】

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、などが挙げられる。

前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、などが挙げられる。

【0093】

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶剤成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

【0094】

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、ワックス類、などが好適に挙げられる。

前記ワックス類としては、例えば、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素、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、カルボニル基含有ワックスが好ましい。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、などが挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラ

10

20

30

40

50

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等が挙げられる。前記ポリアルカノールエステルとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリルアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

前記ポリオレフィンワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

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

【0095】

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40～160 が好ましく、50～120 がより好ましく、60～90 が特に好ましい。

前記融点が、40 未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、160 を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。

前記離型剤の熔融粘度としては、該ワックスの融点より20 高い温度での測定値として、5～1000 cps が好ましく、10～100 cps がより好ましい。

前記熔融粘度が、5 cps 未満であると、耐ホットオフセット、低温定着性への向上効果が得られなくなることがあり、1000 cps を超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

【0096】

前記離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0～40 質量% が好ましく、3～30 質量% がより好ましい。

前記含有量が、40 質量% を超えると、低温定着性の阻害や画質の劣化（光沢度が高すぎる）を生ずることがある。

【0097】

前記樹脂微粒子は、一般に、トナー形状（平均円形度、粒度分布など）の制御等の目的で添加される。該樹脂微粒子は、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体及び前記活性水素含有化合物が前記水系媒体中で分散されてトナー粒子が形成される際に、該トナーの表面等に付着乃至結合等する。

前記樹脂微粒子としては、前記水系媒体中で水性分散体を形成可能な樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂であってもよく、例えば、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、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、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られ易い点で、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステルの混合物が好ましい。

なお、前記ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、具体例としては、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、などが挙げられる。

【0098】

前記樹脂微粒子のガラス転移温度（Tg）としては、40～100 が好ましい。前記樹脂微粒子の重量平均分子量としては、9,000～200,000 が好ましい。前記樹脂微粒子における、前記Tgが40 未満及び/又は前記重量平均分子量が9,000未

10

20

30

40

50

満であると、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時及び現像機内でブロッキングが発生することがあり、前記 T g が 100 を超え及び / 又は前記重量平均分子量が 200,000 を超えると、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害し、定着下限温度が上昇してしまうことがある。

【0099】

前記樹脂微粒子の前記トナーにおける含有量としては、0.5 ~ 5.0 質量% が好ましく、0.5 ~ 4.0 質量% がより好ましい。

前記含有量が、0.5 質量% 未満であると、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時及び現像機内でブロッキングが発生してしまうことがある。5.0 質量% を超えると、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットが発生してしまうことがある。

10

【0100】

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、第四級アンモニウム塩のポントロン P - 51、オキシナフトエ酸系金属錯体の E - 82、サリチル酸系金属錯体の E - 84、フェノール系縮合物の E - 89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP - 302、TP - 415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー P R、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2036、コピーチャージ N X V P 434（以上、ヘキスト社製）、L R A - 901、ホウ素錯体である L R - 147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物、などが挙げられる。

20

前記帯電制御剤は、前記マスターバッチと共に溶融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、あるいは前記トナーの各成分と共に前記有機溶媒に直接、溶解乃至分散させる際に添加してもよく、あるいはトナー粒子製造後にトナー表面に固定させてもよい。

30

【0101】

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記接着性基材の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、前記接着性基材 100 質量部に対し、0.1 ~ 10 質量部が好ましく、0.2 ~ 5 質量部がより好ましい。該含有量が、0.1 質量部未満であると、トナーの帯電量が低すぎて、トナー飛散や地肌汚れを引き起こすことがあり、10 質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

40

【0102】

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。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、クレイ、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。

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5 nm ~ 2 μm が好ましく、5 nm ~ 500 nm がより好ましい。また、前記無機微粒子の B E T 法による比表面積としては、20 ~ 5

50

0.0 m² / g が好ましい。

前記無機微粒子の前記トナーにおける含有量としては、0.01 ~ 5.0 質量% が好ましく、0.01 ~ 2.0 質量% がより好ましい。

【0103】

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を意味し、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイル、などが挙げられる。

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、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 ~ 1 μm のものが好適である。

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライト、などが挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0104】

本発明のトナーは、その形状、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、以下のような、以下のような、熱特性、画像濃度、平均円形度、体積平均粒径、体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径 / 個数平均粒径）等を有していることが好ましい。

【0105】

前記熱特性は、フローテスター特性とも言われ、例えば、軟化温度（T_s）、流出開始温度（T_{fb}）、1/2法軟化点（T_{1/2}）などとして評価される。

これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、例えば、高架式フローテスターCFT500型（島津製作所製）を用いて測定したフローカーブから求めることができる。

前記軟化温度（T_s）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、50 以上が好ましく、80 ~ 120 がより好ましい。前記軟化温度（T_s）が、50 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

前記流出開始温度（T_{fb}）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、60 以上が好ましく、70 ~ 150 がより好ましい。前記流出開始温度（T_{fb}）が、60 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

前記1/2法軟化点（T_{1/2}）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、60 以上が好ましく、80 ~ 170 がより好ましい。前記1/2法軟化点（T_{1/2}）が、60 未満であると、耐熱保存性及び低温保存性の少なくともいずれかが悪化することがある。

【0106】

前記画像濃度は、分光計（X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ）を用いて測定した濃度値が、1.90 以上が好ましく、2.00 以上がより好ましく、2.10 以上が特に好ましい。

前記画像濃度が、1.90 未満であると、画像濃度が低く、高画質が得られないことがある。

前記画像濃度は、例えば、imagic Neo 450（株式会社リコー製）を用いて、複写紙（TYPE 6000 <70W>；株式会社リコー製）に現像剤の付着量が1.00 ± 0.05 mg / cm² のベタ画像を定着ローラの表面温度が160 ± 2 で形成

し、得られたベタ画像における任意の6箇所の画像濃度を、分光計(X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ)を用いて測定しその平均値を算出することにより、測定することができる。

【0107】

前記平均円形度は、前記トナーの形状と投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値であり、例えば、0.900~0.980が好ましく、0.950~0.975がより好ましい。なお、前記平均円形度が0.94未満の粒子が15%以下であることが好ましい。

前記平均円形度が、0.900未満であると、満足できる転写性やチリのない高画質画像が得られないことがあり、0.980を超えると、ブレードクリーニングなどを採用している画像形成システムでは、感光体上及び転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れ、例えば、写真画像等の画像面積率の高い画像形成の場合において、給紙不良等で未転写の画像を形成したトナーが感光体上に転写残トナーとなって蓄積した画像の地汚れが発生してしまうことがあり、あるいは、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまうことがある。

前記平均円形度は、例えば、トナー粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法などにより計測することができ、例えば、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100(東亜医用電子株式会社製)等を用いて計測することができる。

【0108】

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、例えば、3~8 μm が好ましい。

前記体積平均粒径が、3 μm 未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、8 μm を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0109】

前記トナーにおける体積平均粒径と個数平均粒径との比(体積平均粒径/個数平均粒径)としては、1.00~1.25が好ましく、1.10~1.25がより好ましい。

前記体積平均粒径と個数平均粒径との比(体積平均粒径/個数平均粒径)が、1.25を超えると、二成分現像剤では、現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーが薄層化し、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、また、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0110】

前記体積平均粒径、及び、前記体積平均粒子径と個数平均粒子径との比(体積平均粒径/個数平均粒径)は、例えば、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTAII」、堀場製作所社製の粒径測定器「LA-920」、などを用いて測定することができる。

【0111】

本発明のトナーの着色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーから選択される少なくとも1種とすることができ、各色のトナーは前記着色剤の種類を適宜選択することにより得ることができる。

【0112】

本発明のトナーにおいては、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と

10

20

30

40

50

反応可能な重合体を水系媒体中で反応させてなる前記接着性基材を含むので、耐凝集性、帯電性、流動性、転写性、定着性等の諸特性に優れ、また、前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を含むので、溶融開始温度直前までは良好な耐熱保存性を示す一方、溶融開始温度以上では急激な粘度低下（シャープメルト性）を示す。このため、該トナーは、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能しつつ、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成でき、以下の本発明のトナー入り容器、現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に使用することができる。

【0113】

本発明のトナーは、公知の方法により製造することができるが、以下の本発明のトナーの製造方法により、好適に製造することができる。 10

【0114】

（トナーの製造方法）

本発明のトナーの製造方法は、接着性基材生成工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含む。

【0115】

- 接着性基材生成工程 -

前記接着性基材生成工程は、上述した活性水素基含有化合物と、上述した活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、上述した結晶性ポリエステル樹脂分散液とを、上述した水系媒体中で分散させかつ反応させて前記接着性基材を生成させつつトナーを得る工程である。 20

前記接着性基材生成工程においては、例えば、水系媒体相の調製、有機溶媒相の調製、乳化・分散、その他（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）の合成、前記活性水素基含有化合物の合成など）を行う。

【0116】

前記水系媒体相の調製は、例えば、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させることにより行うことができる。該樹脂微粒子の該水系媒体中の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.5～10質量%が好ましい。

前記有機溶媒相の調製は、前記有機溶媒中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、前記結晶性ポリエステル樹脂分散液、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等のトナー原料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。 30

なお、前記トナー原料の中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）以外の成分は、前記水系媒体相調製において、前記樹脂微粒子を前記水系媒体に分散させる際に該水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、前記有機溶媒相を前記水系媒体相に添加する際に、該有機溶媒相と共に前記水系媒体相に添加してもよい。

【0117】

前記有機溶媒としては、前記トナー原料を溶解乃至分散可能な溶媒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、除去の容易性の点で沸点が150未満の揮発性のものが好ましく、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-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、などが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。 40

前記有機溶媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記トナー原料100質量部に対し、40～300質量部が好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部が更に好ましい。

【0118】

前記乳化・分散は、先に調製した前記有機溶媒相を、先に調製した前記水系媒体相中に乳化・分散させることにより行うことができる。そして、該乳化・分散の際、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記結晶性ポリエステル樹脂分散液とを伸長反応乃至架橋反応させると、前記接着性基材が生成する。

前記接着性基材（例えば、前記ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、（１）前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（Ａ））を含む前記有機溶媒相を、前記活性水素基含有化合物（例えば、前記アミン類（Ｂ））と共に、前記水系媒体相中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、（２）前記有機溶媒相を、予め前記活性水素基含有化合物を添加した前記水系媒体中に乳化・分散させ、分散体を形成し、該水系媒体相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、あるいは（３）前記有機溶媒相を、前記水系媒体中に添加混合させた後で、前記活性水素基含有化合物を添加し、分散体を形成し、該水系媒体相中で粒子界面から両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、前記（３）の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子において濃度勾配を設けることもできる。

10

【 0 1 1 9 】

前記乳化・分散により、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記結晶性ポリエステル樹脂分散液とを伸長反応乃至架橋反応させて前記接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記活性水素基含有化合物と前記結晶性ポリエステル樹脂分散液との組合せに応じて適宜選択することができ、反応時間としては、１０分間～４０時間が好ましく、２時間～２４時間がより好ましく、反応温度としては、０～１５０が好ましく、４０～９８がより好ましい。

20

【 0 1 2 0 】

前記水系媒体相中において、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（Ａ））を含む前記分散体を安定に形成する方法としては、例えば、前記水系媒体相中に、前記有機溶媒に溶解乃至分散させた前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（Ａ））、前記結晶性ポリエステル樹脂分散液、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂などの前記トナー原料を加えて、せん断力により分散させる方法、などが挙げられる。

30

前記分散は、その方法としては特に制限はなく、公知の分散機等を用いて適宜選択することができ、該分散機としては、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、前記分散体の粒径を２～２０μm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、分散温度などの条件については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記回転数としては、１０００～３０００rpmが好ましく、５０００～２００００rpmがより好ましく、前記分散時間としては、バッチ方式の場合は、０．１～５分が好ましく、前記分散温度としては、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、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

40

【 0 1 2 1 】

前記乳化・分散において、前記水系媒体の使用量としては、前記トナー原料１００質量部に対し、５０～２，０００質量部が好ましく、１００～１，０００質量部がより好ましい。

前記使用量が、５０質量部未満であると、前記トナー原料の分散状態が悪く、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。

50

【 0 1 2 2 】

前記乳化・分散においては、必要に応じて、粒度分布をシャープにし、安定に分散を行う観点から、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、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。

【 0 1 2 3 】

前記界面活性剤としては、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、などが挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、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、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に挙げられる。該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、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(炭素数6～11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3～4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(炭素数6～8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(炭素数11～20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7～13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(炭素数4～12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(炭素数6～16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。該フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えば、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(トケムプロダクツ社製)；フタージェントF-100、F150(ネオス社製)等が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、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、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、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等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル(炭素数6～10個)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、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(トケムプロダクツ社製)；フタージェントF-300(ネオス社製)等が挙げられる。

【 0 1 2 5 】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導

10

20

30

40

50

体等が挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【0126】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、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、などが挙げられる。

前記高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、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、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、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、などが挙げられる。

前記酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、シヤノアクリル酸、シヤノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。前記水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。前記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としては、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等が挙げられる。前記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としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。前記アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、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酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。前記クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記ポリオキシエチレン系としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステル等が挙げられる。前記セルロース類としては、例えば、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等が挙げられる。

【0127】

前記乳化・分散においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。

該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能なものなどが挙げられる。

該分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法などによって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。

【0128】

前記乳化・分散においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、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。

【0129】

10

20

30

40

50

前記乳化・分散において得られた乳化スラリーから、有機溶媒を除去する。該有機溶媒の除去は、(1) 反応系全体を徐々に昇温させて、液滴中の前記有機溶媒を完全に蒸発除去する方法、(2) 乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、などが挙げられる。

【0130】

前記有機溶媒の除去が行われると、トナー粒子が形成される。該トナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行うことができ、更にその後、所望により分級等を行うことができる。該分級は、例えば、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により行うことができ、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。該分級により得られた不要な微粒子又は粗粒子は、前記接着性基材生成工程に用いることができる。

10

【0131】

こうして、得られたトナー粒子を、前記着色剤、離型剤、前記帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、更に機械的衝撃力を印加することにより、該トナー粒子の表面から該離型剤等の粒子が脱離するのを防止することができる。

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し加速させて粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、などが挙げられる。この方法に用いる装置としては、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。

20

【0132】

ここで、本発明のトナーの製造方法の好適な具体例を以下に示す。

- 接着性基材生成工程 -

- - 水系媒体相(水相)の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩、スチレン、メタクリル酸、及び過硫酸アンモニウムを仕込み、400回転/分にて15分間攪拌すると、白色の乳濁液が得られる。該乳濁液を加熱し系内温度を75℃まで昇温して5時間反応させ、更に該反応液に1質量%過硫酸アンモニウム水溶液を加え、75℃にて5時間熟成させてビニル系樹脂(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のナトリウム塩の共重合体)の水性分散液(以下、「微粒子分散液」と略記する。)を調製する。その後、水、前記微粒子分散液、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質量%水溶液、及び酢酸エチルを混合攪拌し、乳白色の液体(以下「水相」と略記する。)を調製する。

30

【0133】

- - プレポリマーの合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド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、アジピン酸、及びジブチルチンオキサイドを入れ、常圧230℃にて8時間反応させ、更に該反応液を10~15mmHgの減圧下にて5時間反応させた後、反応容器中に無水トリメリット酸を入れ、常圧下、180℃にて2時間反応して、低分子ポリエステルを合成する。

40

そして、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物、テレフタル酸、無水トリメリット酸、及びジブチルチンオキサイドを仕込み、常圧下で、230℃にて8時間反応させる。次いで、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合成する。

50

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、前記中間体ポリエステル、イソホロンジイソシアネート、及び酢酸エチルを仕込み、100にて5時間反応させて、プレポリマー（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体）を合成する。

【0134】

- - ケチミン（前記活性水素基含有化合物）の合成 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン及びメチルエチルケトン（トンを仕込み、50にて5時間反応を行い、ケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）を合成する。

【0135】

- - マスターバッチ（MB）の調製 - -

水、前記着色剤としてのカーボンブラック、ポリエステル樹脂を添加し、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン製）で粉碎して、マスターバッチを調製する。

【0136】

- - 有機溶媒相の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、前記低分子ポリエステル、カルナバワックス、CCA（「サリチル酸金属錯体E-84」）、及び酢酸エチルを仕込み、攪拌下、80まで昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間かけて30まで冷却する。次いで、反応容器中に、前記マスターバッチ、及び酢酸エチルを仕込み、1時間混合して原料溶解液を得る。

得られた原料溶解液を反応容器に移し、ビーズミル（「ウルトラビスコムル」；アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填した条件で3パスして、前記カーボンブラック、及びカルナバワックスの分散を行う。次いで、該分散液に前記低分子ポリエステルの65質量%酢酸エチル溶液を添加する。上記同様の条件のビーズミルで1パスし、分散させ、有機溶媒相を調製する。

【0137】

- - 乳化・分散 - -

反応容器中に、前記有機溶媒相、前記プレポリマー、本発明の前記結晶性ポリエステル樹脂分散液、及び前記ケチミン化合物を仕込み、TK式ホモミキサー（特殊機化製）を用いて5,000rpmにて1分間混合した後、反応容器中に前記水相1200質量部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて、回転数13,000rpmにて20分間混合して乳化・分散を行い、乳化スラリーを調製する。

次いで、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記乳化スラリーを仕込み、30にて8時間脱溶剤させる。その後、該乳化スラリーを45にて4時間熟成させる。

【0138】

- - 洗浄・乾燥 - -

熟成後の前記乳化スラリーを減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後、濾過する。ここで得た濾過ケーキに10質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて30分間）した後、減圧濾過する。ここで得た濾過ケーキに10質量%塩酸を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後、濾過する。ここで得た濾過ケーキにイオン交換水を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後で濾過する操作を2回行い、最終濾過ケーキを得る。ここで得られた最終濾過ケーキを循風乾燥機で45にて48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩うと、トナー粒子が得られる。

そして、得られたトナー粒子に対し、ヘンシェルミキサーを用いて疎水性シリカ及び疎水酸化チタンを混合することにより、本発明のトナーを製造することができる。

10

20

30

40

50

【0139】

(現像剤)

本発明の現像剤は、本発明のトナーを少なくとも含有してなり、キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

本発明の前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、トナーの収支が行われても、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。また、本発明の前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像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。

【0140】

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

【0141】

前記芯材の材料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、50~90emu/gのマンガン-ストロンチウム(Mn-Sr)系材料、マンガン-マグネシウム(Mn-Mg)系材料などが好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉(100emu/g以上)、マグネタイト(75~120emu/g)等の高磁化材料が好ましい。また、トナーが穂立ち状態となっている感光体への当りを弱くでき高画質化に有利である点で、銅-ジンク(Cu-Zn)系(30~80emu/g)等の弱磁化材料が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

【0142】

前記芯材の粒径としては、平均粒径(体積平均粒径(D_{50}))で、10~150 μ mが好ましく、40~100 μ mがより好ましい。

前記平均粒径(体積平均粒径(D_{50}))が、10 μ m未満であると、キャリア粒子の分布において、微粉系が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなってキャリア飛散を生じることがあり、150 μ mを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪くなることがある。

【0143】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコン樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0144】

前記アミノ系樹脂としては、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前記ポリビニル系樹脂としては、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等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂等が挙げられる。前記ハロゲン化オレフィン樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。

。

10

20

30

40

50

【0145】

前記樹脂層には、必要に応じて導電粉等を含有させてもよく、該導電粉としては、例えば、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、などが挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、1 μm以下が好ましい。前記平均粒子径が1 μmを超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0146】

前記樹脂層は、例えば、前記シリコン樹脂等を溶剤に溶解させて塗布溶液を調製した後、該塗布溶液を前記芯材の表面に公知の塗布方法により均一に塗布し、乾燥した後、焼付を行うことにより形成することができる。前記塗布方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、などが挙げられる。

10

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート、などが挙げられる。

前記焼付としては、特に制限はなく、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロウェーブを用いる方法、などが挙げられる。

【0147】

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、0.01～5.0質量%が好ましい。

前記量が、0.01質量%未満であると、前記芯材の表面に均一な前記樹脂層を形成することができないことがあり、5.0質量%を超えると、前記樹脂層が厚くなり過ぎてキャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られないことがある。

20

【0148】

前記現像剤が前記二成分現像剤である場合、前記キャリアの該二成分現像剤における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、90～98質量%が好ましく、93～97質量%がより好ましい。

【0149】

本発明の現像剤は、本発明の前記トナーを含有しているので、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能しつつ、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成することができる。

30

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、以下の本発明のトナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に用いることができる。

【0150】

(トナー入り容器)

本発明のトナー入り容器は、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を容器中に収容してなる。

前記容器としては、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、例えば、トナー入り容器本体とキャップとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

40

前記トナー入り容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、円筒状などが好ましく、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可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、などが特に好ましい。

前記トナー入り容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、その中でも、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、などが好適に挙げられる。

50

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する本発明のプロセカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーの補給に好適に使用することができる。

【0151】

(プロセカートリッジ)

本発明のプロセカートリッジは、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記現像手段としては、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。

本発明のプロセカートリッジは、各種電子写真装置に着脱自在に備えさせることができ、後述する本発明の電子写真装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

【0152】

(画像形成装置及び画像形成方法)

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、定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

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、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

【0153】

本発明の画像形成方法は、本発明の画像形成装置により好適に実施することができ、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記定着工程は前記定着手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0154】

- 静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段 -

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体(「光導電性絶縁体」、「感光体」と称することがある)としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

【0155】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記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行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0156】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

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

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系、などの各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【 0 1 5 8 】

- 現像工程及び現像手段 -

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、本発明の前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられ、本発明の前記トナー入り容器を備えた現像器などがより好ましい。

【 0 1 5 9 】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

【 0 1 6 0 】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【 0 1 6 1 】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。該現像剤に含まれるトナーは、本発明の前記トナーである。

【 0 1 6 2 】

- 転写工程及び転写手段 -

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

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

10

20

30

40

50

【0163】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2以上であってもよい。

前記転写器としては、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、などが挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、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。

【0164】

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組み合わせ、などが挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【0165】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【0166】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナーの中から適宜選択することができ、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が好適に挙げられる。

【0167】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記電子写真用カラートナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

【0168】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0169】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の様態について、図1を参照しながら説明する。図1に示す画像形成装置100は、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10（以下「感光体10」という）と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリー

10

20

30

40

50

ニング装置 60 と、前記除電手段としての除電ランプ 70 とを備える。

【0170】

中間転写体 50 は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する 3 個のローラ 51 によって、矢印方向に移動可能に設計されている。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）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体 50 には、その近傍にクリーニングブレードを有するクリーニング装置 90 が配置されており、また、最終転写材としての転写紙 95 に現像像（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可能な前記転写手段としての転写ローラ 80 が対向して配置されている。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 58 が、該中間転写体 50 の回転方向において、感光体 10 と中間転写体 50 との接触部と、中間転写体 50 と転写紙 95 との接触部との間に配置されている。

10

【0171】

現像装置 40 は、前記現像剤担持体としての現像ベルト 41 と、現像ベルト 41 の周囲に併設したブラック現像ユニット 45 K、イエロー現像ユニット 45 Y、マゼンタ現像ユニット 45 M 及びシアン現像ユニット 45 C とから構成されている。なお、ブラック現像ユニット 45 K は、現像剤収容部 42 K と現像剤供給ローラ 43 K と現像ローラ 44 K とを備えており、イエロー現像ユニット 45 Y は、現像剤収容部 42 Y と現像剤供給ローラ 43 Y と現像ローラ 44 Y とを備えており、マゼンタ現像ユニット 45 M は、現像剤収容部 42 M と現像剤供給ローラ 43 M と現像ローラ 44 M とを備えており、シアン現像ユニット 45 C は、現像剤収容部 42 C と現像剤供給ローラ 43 C と現像ローラ 44 C とを備えている。また、現像ベルト 41 は、無端ベルトであり、複数のベルトローラに回転可能に張架され、一部が感光体 10 と接触している。

20

【0172】

図 1 に示す画像形成装置 100 において、例えば、帯電ローラ 20 が感光体ドラム 10 を一様に帯電させる。露光装置 30 が感光ドラム 10 上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光ドラム 10 上に形成された静電潜像を、現像装置 40 からトナーを供給して現像して可視像（トナー像）を形成する。該可視像（トナー像）が、ローラ 51 から印加された電圧により中間転写体 50 上に転写（一次転写）され、更に転写紙 95 上に転写（二次転写）される。その結果、転写紙 95 上には転写像が形成される。なお、感光体 10 上の残存トナーは、クリーニング装置 60 により除去され、感光体 10 における帯電は除電ランプ 70 により一旦、除去される。

30

【0173】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 2 を参照しながら説明する。図 2 に示す画像形成装置 100 は、図 1 に示す画像形成装置 100 において、現像ベルト 41 を備えてなく、感光体 10 の周囲に、ブラック現像ユニット 45 K、イエロー現像ユニット 45 Y、マゼンタ現像ユニット 45 M 及びシアン現像ユニット 45 C が直接対向して配置されていること以外は、図 1 に示す画像形成装置 100 と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図 2 においては、図 1 におけるものと同じものは同符号で示した。

40

【0174】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 3 を参照しながら説明する。図 3 に示すタンデム画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置である。前記タンデム画像形成装置は、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 とを備えている。

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。そして、中間転写体 50 は、支持ローラ 14、15 及び 16 に張架され、図 3 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 15 の近傍には、中間転写体 50 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14 と支持ローラ 15 と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

50

一、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段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。タンデム型現像器120の近傍には、露光装置21が配置されている。中間転写体50における、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においては、無端ベルトである二次転写ベルト24が一对のローラ23に張架されており、二次転写ベルト24上を搬送される転写紙と中間転写体50とは互いに接触可能である。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、これに押圧されて配置された加圧ローラ27とを備えている。

なお、前記タンデム画像形成装置においては、二次転写装置22及び定着装置25の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置28が配置されている。

10

【0175】

次に、前記タンデム画像形成装置を用いたフルカラー画像の形成(カラーコピー)について説明する。即ち、先ず、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。

【0176】

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、一方、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を通して読取りセンサ36で受光されてカラー原稿(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画像情報とされる。

20

【0177】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各画像情報は、前記タンデム画像形成装置における各画像形成手段18(ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段)にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、前記タンデム画像形成装置における各画像形成手段18(ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段)は、図4に示すように、それぞれ、感光体10(ブラック用感光体10K、イエロー用感光体10Y、マゼンタ用感光体10M及びシアン用感光体10C)と、該感光体を一様に帯電させる帯電器60と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記感光体を露光(図4中、L)し、該感光体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光器と、該静電潜像を各カラートナー(ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー)を用いて現像して各カラートナーによるトナー像を形成する現像器61と、該トナー像を中間転写体50上に転写させるための転写帯電器62と、感光体クリーニング装置63と、除電器64とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像(ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像)を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ14、15及び16により回転移動される中間転写体50上にそれぞれ、ブラック用感光体10K上に形成されたブラック画像、イエロー用感光体10Y上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用感光体10M上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用感光体10C上に形成されたシアン画像が、順次転写(一次転写)される。そして、中間転写体50上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像(カラー転写像)が形成される。

30

40

【0178】

一方、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つからシート(記録紙)を

50

繰り出し、分離ローラ 1 4 5 で 1 枚ずつ分離して給紙路 1 4 6 に送出し、搬送ローラ 1 4 7 で搬送して複写機本体 1 5 0 内の給紙路 1 4 8 に導き、レジストローラ 4 9 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 1 5 0 を回転して手差しトレイ 5 1 上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 5 2 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 5 3 に入れ、同じくレジストローラ 4 9 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 4 9 は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。

そして、中間転写体 5 0 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転させ、中間転写体 5 0 と二次転写装置 2 2 との間にシート（記録紙）を送出させ、二次転写装置 2 2 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該シート（記録紙）上に転写（二次転写）することにより、該シート（記録紙）上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 5 0 上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置 1 7 によりクリーニングされる。

10

【0179】

カラー画像が転写され形成された前記シート（記録紙）は、二次転写装置 2 2 により搬送されて、定着装置 2 5 へと送出され、定着装置 2 5 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像（カラー転写像）が該シート（記録紙）上に定着される。その後、該シート（記録紙）は、切換爪 5 5 で切り換えて排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされ、あるいは、切換爪 5 5 で切り換えてシート反転装置 2 8 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされる。

20

【0180】

本発明の画像形成装置及び画像形成方法では、耐熱保存性と低温定着性とを両立可能しつつ、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れた本発明のトナーを用いるので、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像を形成することができる。

【実施例】

【0181】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

30

【0182】

（合成例 1）

- 結晶性ポリエステル樹脂の合成 -

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した 5 リットルの四つ口フラスコに、アルコール成分としての 1, 4 - ブタンジオール 2 0 7 0 g、酸成分としてのフマル酸 2 5 3 5 g 及び無水トリメリット酸 2 9 1 g、並びにヒドロキノン 4 . 9 g を仕込み、1 6 0 で 5 時間反応させた後、2 0 0 に昇温して 1 時間反応させた。次いで、8 . 3 k P a の加圧下、1 時間反応させて合成例 1 の結晶性ポリエステル樹脂を合成した。

【0183】

得られた合成例 1 の結晶性ポリエステル樹脂について、以下のようにして、融解温度（ T_m ）、D S C 吸熱ピーク温度、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、及び χ （面外変角振動）を測定した。結果を表 1 に示す。また、得られた合成例 1 の結晶性ポリエステル樹脂は、D S C 吸熱ピーク温度が 1 2 3 であり、重量平均分子量（ M_w ）が 2 , 1 0 0 であり、数平均分子量（ M_n ）が 7 1 0 であった。

40

【0184】

< 融解温度（ T_m ） >

高架式フローテスター（「C F T - 5 0 0」；島津製作所製）を用いて、下記測定条件で測定を行った。サンプルの半分が流出する温度を融解温度（ T_m ）とした。

〔測定条件〕

試料 : 1 g

50

昇温速度：6 /分
 荷重：20 kg / cm²
 ノズル：1 mm × 1 mm

【0185】

< DSC 吸熱ピーク温度 >

示差走査熱量計 (DSC) (島津製作所社製) を用いて測定して得られた DSC 曲線のピークにおける温度 () を測定し、これを DSC 吸熱ピーク温度とした。

【0186】

< 重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) >

オルトジクロロベンゼンの可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) による分子量分布から重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) を測定した。 10

【0187】

< ch >

測定した赤外線吸収 (IR) スペクトルのチャートからオレフィンの ch (面外変角振動) に基づく吸収ピーク波長を求めた。

【0188】

(合成例 2 ~ 7)

- 結晶性ポリエステル樹脂の合成 -

合成例 1 と同様にして、合成例 2 ~ 7 の結晶性ポリエステル樹脂を合成し、それぞれの樹脂について、融解温度 (Tm)、DSC 吸熱ピーク温度、重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、及び ch (面外変角振動) を測定した。結果を表 1 に示す。得られた合成例 2 ~ 7 の結晶性ポリエステル樹脂の IR チャートを図 6 ~ 図 11 に示す。 20

【0189】

【表 1】

	Tm(°C)	DSC吸熱 ピーク温度(°C)	重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	δ ch(cm ⁻¹)
合成例2	128	130	3500	900	970
合成例3	139	140	2800	800	968
合成例4	113	119	3300	700	970
合成例5	94	100	1500	800	970
合成例6	91	99	11900	2400	999
合成例7	55	53	9735	3425	961

30

【0190】

(実施例 1)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A (Tg = 43、Mn = 2,700、Mw = 6,000) 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機 (東芝機械社製) を用いて 130 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、1 /分の冷却速度で冷却して結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成し、粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物を酢酸エチル 5 質量部に 23 で一部溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 1 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。 40

【0191】

(実施例 2)

50

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 2 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機を用いて 1 4 0 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、9 / 分の冷却速度で冷却して前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物をメチルエチルケトン 5 質量部に 2 3 で一部溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 2 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【 0 1 9 2 】

(実施例 3)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 3 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機を用いて 1 8 0 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、5 / 分の冷却速度で冷却して前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して前記粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物をトルエン 5 質量部に 2 3 で一部溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 3 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【 0 1 9 3 】

(実施例 4)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 4 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機を用いて 1 3 0 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、0 . 3 / 分の冷却速度で冷却して前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物をテトラヒドロフラン / 酢酸エチル = 1 / 4 (モル比) 5 質量部に 2 3 一部溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 4 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【 0 1 9 4 】

(実施例 5)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 6 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機を用いて 1 2 0 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、3 / 分の冷却速度で冷却して前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物を酢酸エチル 5 質量部に 2 3 で一部は溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 5 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【 0 1 9 5 】

(実施例 6)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

合成例 7 の結晶性ポリエステル樹脂 1 質量部と、結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をブレンダーで十分に混合した後、冷却機能を有する二軸押し機を用いて 6 5 で溶融混練して前記溶融混練物を調製した後、0 . 2 / 分の冷却速度で冷却して前記結晶性ポリエステル樹脂粒子を形成して粒子含有物を調製した。得られた粒子含有物を酢酸エチル 5 質量部に 2 3 で一部溶解させて、表 2 に示すような体積平均粒径を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子が分散された前記粒子分散液を調製した。以上により、実施例 6 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【 0 1 9 6 】

(実施例 7)

10

20

30

40

50

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をポリエステル樹脂 A 1 質量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0197】

(実施例 8)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 4 質量部をポリエステル樹脂 A 30 質量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 8 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0198】

(実施例 9)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A をポリエステル樹脂 B ($T_g = 35$ 、 $M_w = 8,500$ 、 $M_n = 3,500$) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 9 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0199】

(実施例 10)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A をポリオール樹脂 ($T_g = 55$ 、 $M_w = 85,000$ 、 $M_n = 13,200$) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 10 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0200】

(実施例 11)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A をポリスチレン樹脂 ($T_g = 78$ 、 $M_w = 2,000$ 、 $M_n = 700$) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 11 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0201】

(実施例 12)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

実施例 1 において、前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A をポリスチレンアクリル樹脂 ($T_g = 65$ 、 $M_w = 5,200$ 、 $M_n = 2,000$) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 12 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。

【0202】

(比較例 1)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及び酢酸エチル 400 g を仕込み、79 で加熱溶解させた後、氷水浴中において 9 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 1 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0203】

(比較例 2)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及びメチルエチルケトン 400 g を仕込み、80 で加熱溶解させた後、氷水浴中において 23 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 2 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0204】

(比較例 3)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及び

10

20

30

40

50

トルエン 400 g を仕込み、110 で加熱溶解させた後、氷水浴中において15 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 3 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0205】

(比較例 4)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及び酢酸エチル 400 g を仕込み、79 で加熱溶解させた後、氷水浴中において10 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 4 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0206】

(比較例 5)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及び酢酸エチル 400 g を仕込み、79 で加熱溶解させた後、氷水浴中において20 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 5 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0207】

(比較例 6)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液の調製 -

金属製 2 リットルの反応容器中に、合成例 5 の結晶性ポリエステル樹脂 100 g、及び酢酸エチル 400 g を仕込み、79 で加熱溶解させた後、氷水浴中において17 / 分の冷却速度で冷却して、比較例 6 の結晶性ポリエステル樹脂分散液を調製した。

【0208】

なお、実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 6 における各結晶性ポリエステル樹脂分散液中の結晶性ポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径を、堀場製作所社製の粒径測定器「LA - 920」により測定した結果を、表 2 ~ 表 4 に示す。

【0209】

【表 2】

	結晶性ポリエステル樹脂分散体	溶解混練温度(°C)	冷却速度(°C/分)	有機溶媒	体積平均粒径(μm)
実施例 1	合成例 5	130	1	酢酸エチル	0.9
実施例 2	合成例 2	140	9	メチルエチルケトン	0.9
実施例 3	合成例 3	180	5	トルエン	1.0
実施例 4	合成例 4	130	0.3	ラヒドロフラン/ 酢酸エチル=1/4	0.6
実施例 5	合成例 6	120	3	酢酸エチル	0.5
実施例 6	合成例 7	65	0.2	酢酸エチル	0.3
実施例 7	合成例 5	130	1	酢酸エチル	1.0
実施例 8	合成例 5	130	1	酢酸エチル	0.3

【0210】

10

20

30

40

【表 3】

	結着樹脂	Tg(°C)	Mw	Mn	体積平均粒径 (μm)
実施例9	ポリエステル樹脂B	35	8500	3500	0.9
実施例10	ポリオール樹脂	55	85000	13200	0.8
実施例11	ポリスチレン樹脂	78	2000	700	1.2
実施例12	ポリスチレンアクリル樹脂	65	5200	2000	0.9

10

【0211】

【表 4】

	有機溶媒	溶解温度(°C)	冷却速度(°C/分)	体積平均粒径 (μm)
比較例1	酢酸エチル	79	9	98
比較例2	メチルエチルケトン	80	23	160
比較例3	トルエン	110	15	230
比較例4	酢酸エチル	79	10	110
比較例5	酢酸エチル	79	20	86
比較例6	酢酸エチル	79	17	70

20

【0212】

(実施例13)

- 接着性基材生成工程 -

- - 水系媒体相(水相)の調製 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水683質量部、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」;三洋化成工業製)11質量部、スチレン138質量部、メタクリル酸138質量部、及び過硫酸アンモニウム1質量部を仕込み、400回転/分にて15分間攪拌し、白色の乳濁液を得た。該乳濁液を加熱し系内温度を75℃まで昇温して5時間反応させた。次いで、該反応液に1質量%過硫酸アンモニウム水溶液を30質量部添加し、75℃にて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(以下「微粒子分散液」と称する。)を調製した。

40

得られた「微粒子分散液」は、レーザー回折式粒度分布測定器(「LA-920」;堀場製作所製)で測定した体積平均粒径が0.14 μm であった。また、得られた「微粒子分散液」の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のガラス転移温度(Tg)は152℃であった。

その後、水990質量部、前記微粒子分散液80質量部、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質量%水溶液(「エレミノールMON-7」;三洋化成工業製)37質量部、及び酢酸エチル90質量部を混合攪拌し、乳白色の液体を調製(以下「水相」と称する。)を調製した。

【0213】

50

- - 低分子ポリエステル合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529質量部、テレフタル酸208質量部、アジピン酸46質量部、及びジブチルチンオキサイド2質量部を仕込み、常圧下、230にて8時間反応させた。次いで、該反応液を10～15mmHgの減圧下にて5時間反応させた後、反応容器中に無水トリメリット酸44質量部を添加し、常圧下、180にて2時間反応させて、低分子ポリエステルを合成した。

得られた低分子ポリエステルは、数平均分子量(Mn)が2,500、重量平均分子量(Mw)が6,700、ガラス転移温度(Tg)が43、酸価が25であった。

10

- - プレポリマーの合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81質量部、テレフタル酸283質量部、無水トリメリット酸22質量部、及びジブチルチンオキサイド2質量部を仕込み、常圧下で、230にて8時間反応させた。次いで、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合成した。

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量(Mn)が2,100、重量平均分子量(Mw)が9,500、ガラス転移温度(Tg)が55、酸価が0.5、水酸基価が51であった。

そして、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記「中間体ポリエステル」410質量部、イソホロンジイソシアネート89質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、100にて5時間反応させて、プレポリマー(前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体)を合成した。

20

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53質量%であった。

【0214】

- - ケチミン(前記活性水素基含有化合物)の合成 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン170質量部及びメチルエチルケトン75質量部を仕込み、50にて5時間反応を行い、ケチミン化合物(前記活性水素基含有化合物)を合成した。

得られたケチミン化合物(前記活性水素基含有化合物)のアミン価は418であった。

30

【0215】

- マスターバッチ(MB)の調製 -

水1200質量部、着色剤としてのカーボンブラック(「Printex 35」;デクサ製)540質量部〔DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5〕、ポリエステル樹脂(「RS801」;三洋化成工業製)1200質量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー(ホソカワミクロン製)で粉碎して、マスターバッチを調製した。

【0216】

- - 有機溶媒相の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記低分子ポリエステル378質量部、カルナバワックス110質量部、CCA(「サリチル酸金属錯体E-84」;オリエント化学工業製)22質量部、及び酢酸エチル947質量部を仕込み、攪拌下、80まで昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間かけて30まで冷却した。次いで、反応容器中に、前記マスターバッチ500質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、1時間混合して原料溶解液を得た。

40

得られた原料溶解液1324質量部を反応容器に移し、ビーズミル(「ウルトラビスコムル」;アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填した条件で3パスして、前記カーボンブラック、及びカルナバワックスの分散を行った。次いで、該分散液に前記低分子ポリ

50

エステル 6.5 質量%酢酸エチル溶液 104.2 、 3 質量部を添加した。上記同様の条件のビーズミルで 1 パスし、分散させ、有機溶媒相を調製した。

得られた有機溶媒相の固形分濃度は(130 、 30 分)は、 50 質量%であった。

【0217】

- 乳化・分散 -

反応容器中に、前記有機溶媒相 66.4 質量部、前記プレポリマー 10.9 、 4 質量部、前記実施例5の結晶性ポリエステル樹脂分散液 73.9 質量部、及び前記ケチミン化合物 4.6 質量部を仕込み、TK式ホモキサー(特殊機化製)を用いて $5,000$ rpmにて1分間混合した後、反応容器中に前記水相 1200 質量部を添加し、TK式ホモキサーを用いて、回転数 $13,000$ rpmにて20分間混合して、乳化・分散を行い、乳化スラリーを調製した。

10

次いで、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記乳化スラリーを仕込み、 30 にて8時間脱溶剤した。その後、該乳化スラリーを 45 にて4時間熟成した。

【0218】

- 洗浄・乾燥 -

熟成後の前記乳化スラリー 100 質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 100 質量部を添加し、TK式ホモキサーで混合(回転数 $12,000$ rpmにて10分間)した後、濾過した。ここで得た濾過ケーキに 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液 100 質量部を添加し、TK式ホモキサーで混合(回転数 $12,000$ rpmにて30分間)した後、減圧濾過した。ここで得た濾過ケーキに 10 質量%塩酸 100 質量部を添加し、TK式ホモキサーで混合(回転数 $12,000$ rpmにて10分間)した後、濾過した。ここで得た濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK式ホモキサーで混合(回転数 $12,000$ rpmにて10分間)した後で濾過する操作を2回を行い、最終濾過ケーキを得た。ここで得られた最終濾過ケーキを循環乾燥機で 45 にて48時間乾燥し、目開き $75\mu\text{m}$ メッシュで篩うと、実施例13のトナーが得られた。

20

【0219】

(比較例7)

- トナーの調製 -

実施例13において、実施例5の結晶性ポリエステル樹脂分散液を使用しない以外は、実施例13と同様にして、比較例7のトナーを調製した。

30

【0220】

- 外添剤処理 -

得られた実施例13及び比較例7の各トナー 100 質量部に対し疎水性シリカ 0.7 質量部と、疎水酸化チタン 0.3 質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて混合し、外添剤処理を行った。

外添剤処理済みの各トナーについて、以下のようにして、体積平均粒径及び粒度分布、平均円形度、帯電量、及び熱特性(フローテスター特性)のトナー物性値を測定した。結果を表5に示す。

【0221】

<トナー粒径>

40

トナーの体積平均粒径(D_v)及び個数平均粒径(D_n)は、粒度測定器(「コールターカウンターT A I I」;コールターエレクトロニクス社製)を用い、アパーチャー径 $100\mu\text{m}$ で測定し。これらの結果から(体積平均粒径(D_v)/個数平均粒径(D_n))を算出した。

【0222】

<平均円形度>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置(「F P I A - 2100」;東亜医用電子株式会社製)を用いて計測した。具体的には、容器中に、予め不純固形物を除去した水 $100\sim 150\text{ml}$ に分散剤としての界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を $0.1\sim 0.5\text{ml}$ 添加した。次いで、各トナーを $0.1\sim 0.5\text{g}$ 添加して分散させ

50

た。得られた分散液を超音波分散器で約1～3分間分散処理して、分散液の濃度を3000～1万個/ μl として静電荷像現像用トナーの形状及び分布を測定した。これらの測定結果から平均円形度を算出した。

【0223】

<帯電量>

各現像剤6gを計量し、密閉できる金属円柱に仕込み、ブローして帯電量を測定した。なお、トナー濃度は4.5～5.5質量%に調整した。

【0224】

<トナーの熱特性(フローテスター特性)>

高架式フローテスターCFT500型(島津製作所製)を用いて下記測定条件に従ってトナーの熱特性を測定した。このフローテスターによるトナーのフローカーブは、図5(A)及び図5(B)のような挙動を示す。得られたフローカーブから、 T_s 、 T_{fb} 、 $T_{1/2}$ などの温度が求められる。なお、図5(A)及び図5(B)において、 T_s は、軟化温度(溶融混練温度)を意味する。 T_{fb} は、流出開始温度を意味する。 $T_{1/2}$ は、1/2法軟化点による溶融温度を意味する。

[測定条件]

荷重 : 10 kg/cm^2

昇温速度 : $3.0 / \text{min}$

ダイ口径 : 0.50 mm

ダイ長さ : 10.0 mm

【0225】

- 現像剤の調製 -

次に、外添剤処理済の各トナー5質量%と、シリコン樹脂で被覆した平均粒子径 $40\mu\text{m}$ の銅-亜鉛フェライトキャリア95質量%とから常法により実施例13及び比較例7の各現像剤を調製した。

得られた実施例13及び比較例17の各現像剤を用いて、以下のようにして、(a)定着性、(b)画像濃度、(c)地肌汚れ、(d)クリーニング性、(e)フィルミング性、(f)耐熱保存性(針入度)、(g)低温定着性、(h)ホットオフセット性、及び(i)総合評価を測定した。結果を表5に示す。なお、用いた*imagio Neo 450*(株式会社リコー製)は、毎分A4サイズ用の紙を45枚印刷できる電子写真装置(画像形成装置)である。

【0226】

(a)定着性

前記電子写真装置(*imagio Neo 450*、株式会社リコー製)を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙(株式会社リコー製「タイプ6200」及びNBSリコー製「複写印刷用紙<135>」)に黒ベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1\text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像されるように調整し、定着ベルトの温度が可変となるように調整した。この状態の前記画像形成装置を用いて、普通紙におけるオフセットの発生しない温度(オフセット未発生温度)を測定した。また、厚紙における定着下限温度を測定した。なお、該定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0227】

(b)画像濃度

前記電子写真装置(*imagio Neo 450*、株式会社リコー製)を用いて、複写紙(「TYPE 6000<70W>」;株式会社リコー製)に各現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.05\text{ mg/cm}^2$ の黒ベタ画像を10万枚まで連続でランニングし、スタート時、1万枚後、及び10万枚後における各色単独に任意の5箇所の画像濃度を、分光計(「938 スペクトロデンシトメータ」;X-Rite社製)を用いて測定した。画像濃度値は、5箇所の画像濃度の平均値で示した。

なお、この画像濃度値が高いほど画像濃度が高く、高濃度の画像が形成できることを意

味する。

【0228】

(c) 地肌汚れ

前記電子写真装置 (imagio Neo 450、株式会社リコー製) を用いて、複写紙 (「TYPE 6000<70W>」; 株式会社リコー製) に白紙画像を10万枚まで連続でランニングし、スタート時、1万枚後、及び10万枚後における現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を分光計 (「938 スペクトロデンシトメータ」; X-Rite社製) を用いて測定した。

【0229】

(d) クリーニング性

前記電子写真装置 (imagio Neo 450、株式会社リコー製) を用いて、複写紙 (「TYPE 6000<70W>」; 株式会社リコー製) を用いて黒ベタ画像を10万枚まで連続でランニングし、スタート時、1万枚後、及び10万枚後における清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム株式会社製) で白紙に移し、該白紙をマクベス反射濃度計 RD514型を用いて測定し、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

(良好) : ブランクとの差が0.01以下である。

x (不良) : ブランクとの差が0.01超である。

【0230】

(e) フィルミング性

前記電子写真装置 (imagio Neo 450、株式会社リコー製) を用いて、複写紙 (「TYPE 6000<70W>」; 株式会社リコー製) を用いて黒ベタ画像を10万枚連続ランニングした後における現像ローラ又は感光体におけるトナーフィルミング発生状況の有無を観察し、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

: 現像ローラ又は感光体にフィルミング発生がない。

: 現像ローラ又は感光体にスジ状のフィルミング発生が見られる。

x : 現像ローラ又は感光体に全体的にフィルミング発生が認められる。

【0231】

(f) 耐熱保存性 (針入度)

50mlのガラス容器に各トナーを充填し、50の恒温槽に20時間放置した。このトナーを室温に冷却し、針入度試験 (JIS K2235 1991) により針入度を測定した。針入度の値が大きいほど耐熱性が優れていることを示す。

【0232】

(g) 低温定着性

低温定着性については、測定した前記定着下限温度を、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

: 定着下限温度が、従来より5以上低い。

: 定着下限温度が、従来と同等。

x : 定着下限温度が、従来より5以上高い。

【0233】

(h) ホットオフセット性

ホットオフセット性については、前記定着性評価において巻き付きの発生した定着ロールの温度をホットオフセット温度とし、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

: ホットオフセット温度が、従来より5以上高い。

: ホットオフセット温度が、従来と同等。

x : ホットオフセット温度が、従来より5以上低い。

【0234】

10

20

30

40

50

(i) 総合評価

前記総ての性能評価の結果から、下記基準に基づき総合評価を行った。

〔評価基準〕

○：総合的に優れている。

△：総合的に普通である。

×：総合的に不良である。

【 0 2 3 5 】

【表 5】

		実施例13	比較例7
トナー粒径分布	体積平均粒径: D_v (μm)	5.03	5.3
	個数平均粒径: D_n (μm)	4.45	4.55
	D_v/D_n	1.13	1.16
トナー形状	平均円形度	0.98	0.97
トナー熱特性	軟化温度: T_s ($^{\circ}\text{C}$)	56	45
	流出開始温度: T_{fb} ($^{\circ}\text{C}$)	67	90
定着性	定着下限温度 ($^{\circ}\text{C}$)	125	140
	ホットオフセット発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)	200以上	155
トナー帯電量 ($-\mu\text{C/g}$)	スタート	26.7	30.1
	1万枚後	25.7	28.7
	10万枚後	25.3	27.2
画像濃度	スタート	1.45	1.43
	1万枚後	1.43	1.41
	10万枚後	1.42	1.41
地肌汚れ	スタート	0.00	0.00
	1万枚後	0.01	0.25
	10万枚後	0.00	0.43
クリーニング性	スタート	○	○
	1万枚後	○	△
	10万枚後	○	×
フィルミング性	10万枚後	○	△
耐熱保存性		○	×
低温定着性		○	×
ホットオフセット性		○	△
総合評価		○	×

表 5 の結果から、優れた熱溶融特性を有する結晶性ポリエステル樹脂粒子を含有する実施例 13 のトナーは、シャープメルト性を示し、低温定着性に優れ、印字品質が良好であり、連続印字での画質の安定性にも優れ、安定したクリーニング性を有し、感光体、現像

10

20

30

40

50

ローラ等に対するフィルミング汚染が防止され、低温定着性にも優れており、総合評価が良好()であると判定された。

これに対し、比較例7のトナーは、耐熱保存性、低温定着性、クリーニング性などが劣り、総合評価が不良(x)であると判断された。

【産業上の利用可能性】

【0236】

本発明のトナーは、シャープメルト性を有し、耐熱保存性と低温定着性とを両立し、耐オフセット性、帯電性、帯電安定性、クリーニング性等に優れ、種々の環境下においても地汚れやフィルミング等を生ずることなく、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像の形成に好適に使用される。本発明の結晶性ポリエステル分散液は、本発明の前記トナーの製造に好適に使用される。本発明のトナーを用いた本発明の現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法は、高品質な画像形成に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【0237】

【図1】図1は、本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図2】図2は、本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の例を示す概略説明図である。

【図3】図3は、本発明の画像形成装置(タンデム型カラー画像形成装置)により本発明の画像形成方法を実施する一例を示す概略説明図である。

【図4】図4は、図3に示す画像形成装置における一部拡大概略説明図である。

【図5】図5(A)は、トナーの熱特性評価を行うためのフローテスターのフローカーブを示すグラフである。図5(B)は、図5(A)を一部拡大したグラフである。

【図6】図6は、合性例2の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【図7】図7は、合性例3の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【図8】図8は、合性例4の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【図9】図9は、合性例5の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【図10】図10は、合性例6の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【図11】図11は、合性例7の結晶性ポリエステル樹脂のIRチャート図である。

【符号の説明】

【0238】

- 10 感光体(感光体ドラム)
- 10K ブラック用感光体
- 10Y イエロー用感光体
- 10M マゼンタ用感光体
- 10C シアン用感光体
- 14 支持ローラ
- 15 支持ローラ
- 16 支持ローラ
- 17 中間転写クリーニング装置
- 18 画像形成手段
- 20 帯電ローラ
- 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 加圧ベルト
- 28 シート反転装置

10

20

30

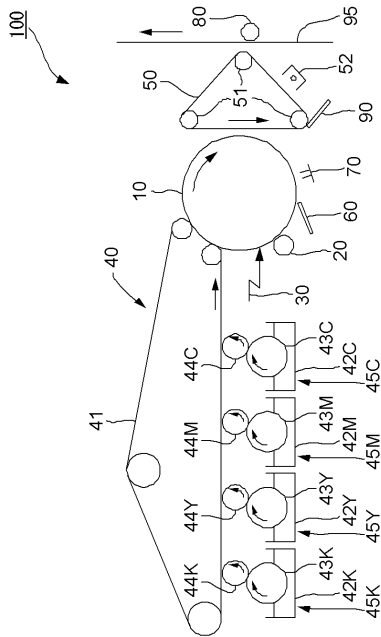
40

50

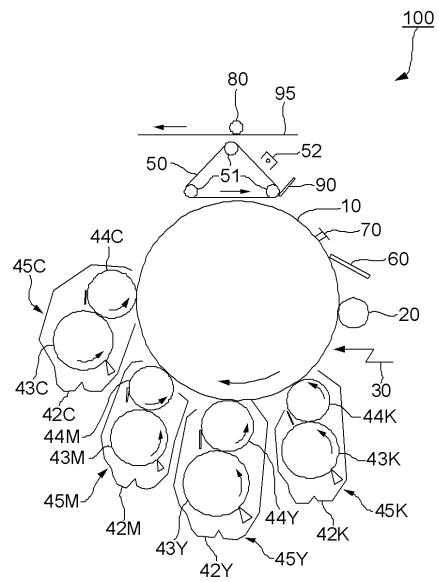
3 0	露光装置	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第1走行体	
3 4	第2走行体	
3 5	結像レンズ	
3 6	読取りセンサ	
4 0	現像装置	
4 1	現像ベルト	
4 2 K	現像剤収容部	
4 2 Y	現像剤収容部	10
4 2 M	現像剤収容部	
4 2 C	現像剤収容部	
4 3 K	現像剤供給ローラ	
4 3 Y	現像剤供給ローラ	
4 3 M	現像剤供給ローラ	
4 3 C	現像剤供給ローラ	
4 4 K	現像ローラ	
4 4 Y	現像ローラ	
4 4 M	現像ローラ	
4 4 C	現像ローラ	20
4 5 K	ブラック用現像器	
4 5 Y	イエロー用現像器	
4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	定電流源	
5 5	切換爪	30
5 6	排出ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	40
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 2 0	タンデム型現像器	
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	50

- 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
- 3 0 0 スキャナ
- 4 0 0 原稿自動搬送装置 (A D F)

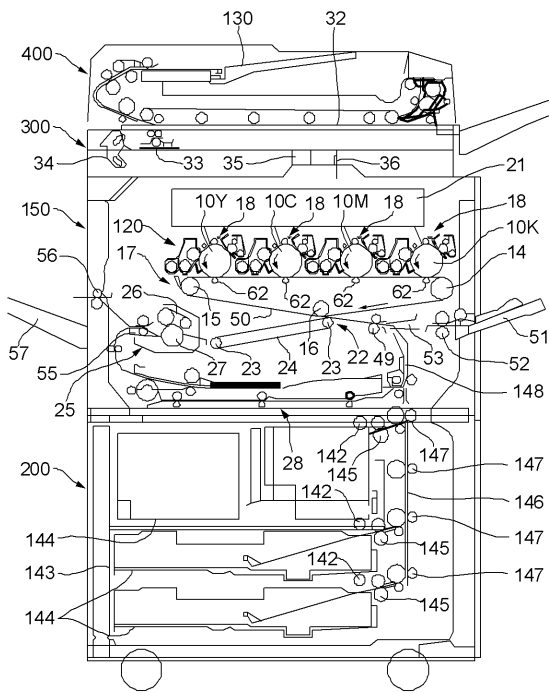
【 図 1 】



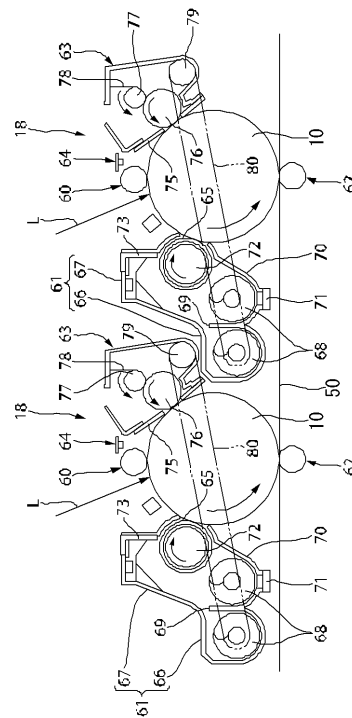
【 図 2 】



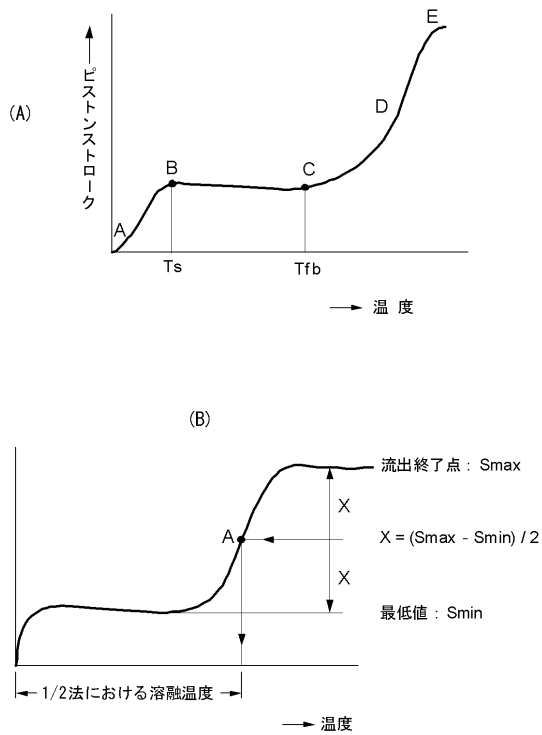
【 図 3 】



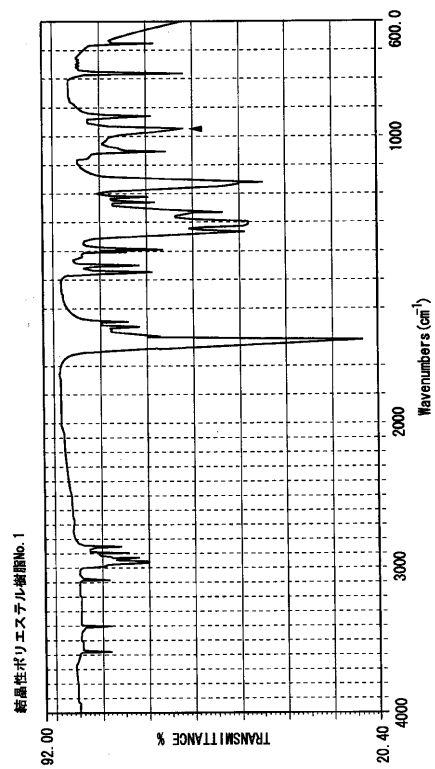
【 図 4 】



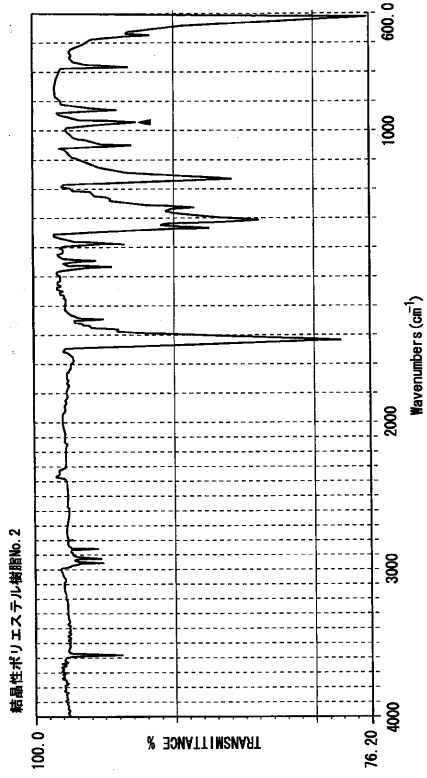
【 図 5 】



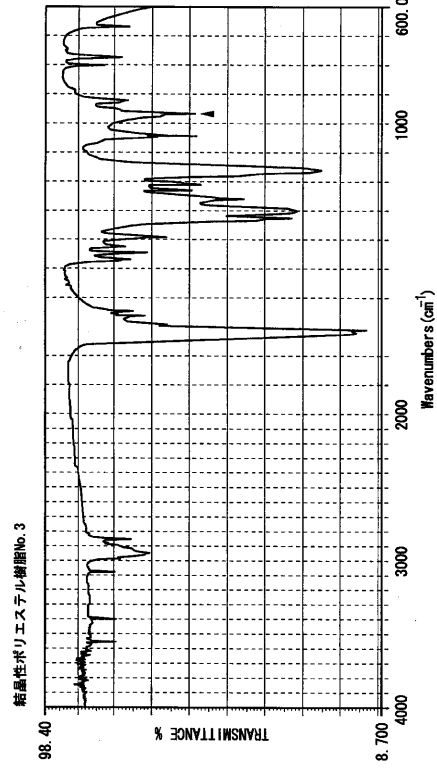
【 図 6 】



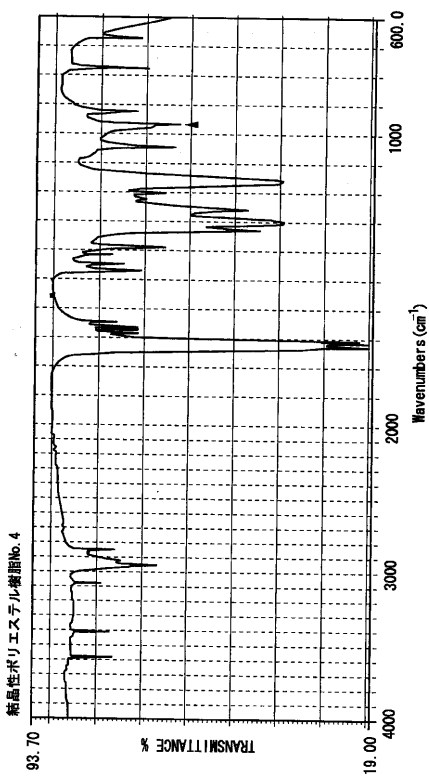
【 図 7 】



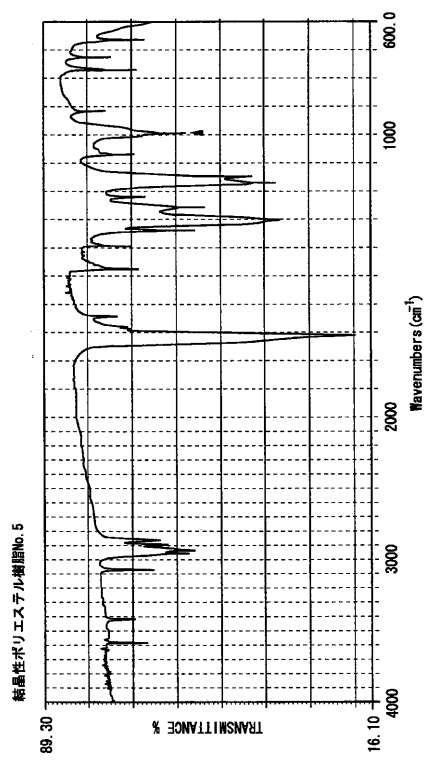
【 図 8 】



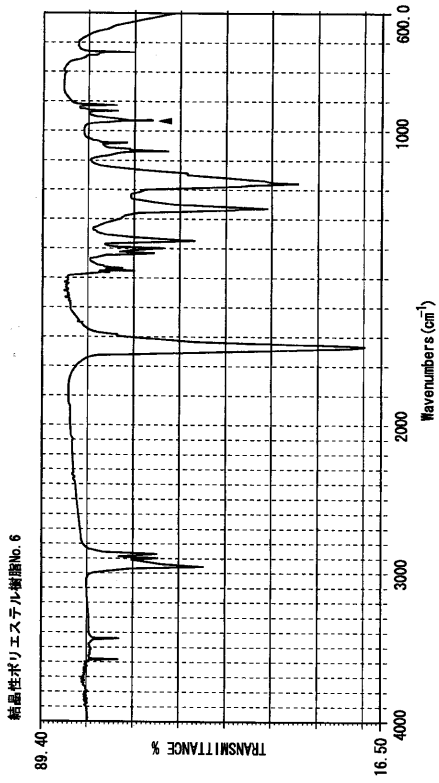
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 2 1

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 2 5

(72)発明者 山田 雅英

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 大木 正啓

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 井上 竜太

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 AB03 CA03 CA04 CA08 CA15 EA03 EA05

EA06 EA07 EA10

4F070 AA47 AC76 AC83 AC88 AE22 CA12 CA19 CB12

4J002 BC03X BC07X BG04X CF00W CF00X CH00X EA056 ED026 EE036 EH036

FD206 GS00 HA06