

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3730186号
(P3730186)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月14日(2005.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 9/087

F I

G03G 9/08 381

G03G 9/08 384

G03G 9/08 331

請求項の数 13 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-80888 (P2002-80888)
 (22) 出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)
 (65) 公開番号 特開2003-280268 (P2003-280268A)
 (43) 公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)
 審査請求日 平成16年2月24日(2004.2.24)

(73) 特許権者 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 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100074505
 弁理士 池浦 敏明
 (72) 発明者 南谷 俊樹
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 富田 正実
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び現像剤並びに画像形成方法と画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性有機溶媒中に、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂(i)からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解または分散させ、該溶解または分散物を、水性分散体を形成しうる樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び/又は伸長剤からなる反応原料と重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去し、かつトナー表面に付着した該樹脂微粒子を洗浄・脱離して得られたトナーであって、該分散液の乳化時における親水性有機溶媒濃度が3～25wt%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル系樹脂(i)と共に、変性されて 10
 いないポリエステル系樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/
 20であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記水性分散体を形成しうる樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びまたはそれらの混合物からなるものであることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

前記水性分散体を形成しうる樹脂微粒子の重量平均粒径が5～2000nmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】

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

【請求項6】

前記トナー粒子の体積平均粒径/個数平均粒径(D_v/D_n)が1.25以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】

前記トナー粒子の平均円形度が0.96～0.90であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】

前記乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び/又は加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項9】

前記乳化分散液の溶媒を除去する工程が、濾過により行われることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項11】

トナーリサイクル機構を有する現像装置にて、請求項10に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。 20

【請求項12】

請求項10に記載の現像剤を充填したことを特徴とする容器。

【請求項13】

請求項12に記載の容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録等において、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、並びに該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、該容器を装填した画像形成方法に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電気的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。

例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。

【0003】

静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法とがある。粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤等を溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級することによりトナーを製造している。粉砕法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとすると、例えば、粒径5 μm以下の微粉と20 μm以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉砕法では、着色剤や帯電制御剤等を熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤 50

の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質等に悪影響を及ぼす。

【0004】

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像等画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚

10

【0005】

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第2537503号公報）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が表面だけでなく粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0006】

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

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の第1の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。

本発明の第2の目的は、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記トナーを含有する現像剤、及び該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、該容器を装填した画像形成装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

40

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、親水性有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解または分散させ、該溶解物を、水性分散体を形成しうる樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び/又は伸長剤からなる反応原料と重付加反応させてトナー粒子を得る方法において、該樹脂微粒子を存在させることにより、トナーの粒径分布の制御をすることができ、また該溶解物が分散している水系媒体（分散液）中での活性水素による変性ポリエステルの架橋、伸長反応が、該分散液中の親水性有機溶媒濃度に深く関係することを見いだし、かつ、低温定着を満足し、耐オフセット性が良好なトナーを得るためには、変性ポリエステルの伸長反応を制御することが重要であり、そのためには該親水性有機溶媒濃度を特定範囲にすることにより達成しうることを見出した。また反応後のトナーの流出開始温度（ T_{fb} ）を100～170にすることが好

50

ましいことも見いだした。また、変性ポリエステルの伸長反応により、水系媒体中に分散している該溶解物の粘弾性が変化し、粒径及び形状制御のために水系媒体を除去する前に適当な粘弾性であることが必要であることを見出し、また、変性ポリエステルはその高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性（定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性）を確保するのに好都合である。特にポリエステルプレポリマーの末端を変性したものは未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明によれば、下記の静電荷像現像用トナー、現像剤、それを充填した容器、画像形成方法、画像形成装置が提供される。

（１）親水性有機溶媒中に、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解または分散させ、該溶解または分散物を、水性分散体を形成しうる樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤からなる反応原料と重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去し、かつトナー表面に付着した該樹脂微粒子を洗浄・脱離して得られたトナーであって、該分散液の乳化時における親水性有機溶媒濃度が3～25wt％であるを特徴とする静電荷像現像用トナー。

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

（３）前記トナーバインダーの酸価が1～30mg KOHであることを特徴とする上記（１）又は（２）に記載の静電荷像現像用トナー。

（４）前記トナーバインダーの流出開始温度（Tfb）が100～170 であることを特徴とする上記（１）～（３）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（５）前記水性分散体を形成しうる樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びまたはそれらの混合物からなるものであることを特徴とする上記（１）～（４）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（６）前記水性分散体を形成しうる樹脂微粒子子の体積平均粒径が5～2000nmであることを特徴とする上記（１）～（５）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（７）前記トナー粒子の体積平均粒径が4～8μmであることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（８）前記トナー粒子の体積平均粒径／個数平均粒径（Dv／Dn）が1．25以下であることを特徴とする上記（１）～（７）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（９）前記トナー粒子の平均円形度が0．96～0．90であることを特徴とする上記（１）～（８）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（１０）前記乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／又は加熱の条件下で行われることを特徴とする上記（１）～（９）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（１１）前記乳化分散液の溶媒を除去する工程が、濾過により行われることを特徴とする上記（１）～（１０）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（１２）上記（１）～（１１）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

（１３）トナーリサイクル機構を有する現像装置にて、上記（１２）に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

（１４）上記（１２）に記載の現像剤を充填したことを特徴とする容器。

（１５）上記（１４）に記載の容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳述する。

（親水性有機溶媒濃度）本発明トナーにおける溶解物が分散している水系媒体（分散液）

は、トナーとしての低温定着性（定着下限温度、ホットオフセット発生温度等）を制御するために、該分散液の親水性有機溶媒濃度が3～25wt%にすることが重要であり、親水性有機溶媒濃度が3wt%未満では、活性水素による変性ポリエステル伸長反応が不十分となり、トナーの流出開始温度を低下させ、定着下限温度は低い、ホットオフセット発生温度も低くなり、定着でのオフセット画像が発生し実用に供しない。親水性有機溶媒濃度が25wt%を越えると、活性水素による変性ポリエステルの伸長反応が行き過ぎ、トナーの軟化温度や流出開始温度を上昇させ、ホットオフセット発生温度は高い、定着下限温度も高くなり、未定着または十分に定着していない画像が得られ実用に供しない。従って、十分な定着温度幅を確保できないため、低温定着システムの複写機では定着できない、または定着画像を擦ると剥がれてしまうといった不具合が発生する。また、活性水素による変性ポリエステルの伸長反応が不十分であると、2成分現像方式でのキャリアのトナースペント（汚染）や1成分現像方式での摩擦帯電付与部材等へのトナーフィルミ

10

ングが発生し、摩擦帯電性が阻害されてしまい、トナーの帯電不良となり、得られる画像の地汚れや現像部でのトナー飛散が発生する。また、感光体へのトナーフィルミ

10

ングも発生し、システム全体の信頼性が損なわれる。該分散液の親水性有機溶媒濃度は、親水性有機溶媒に起因する物質をガスクロマトグラフィーで分析し、そのピーク面積から算出し測定することができる。

【0011】

（円形度および円形度分布）

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが好ましく、平均円形度が0.96～0.90のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが判明した。より好ましくは、平均円形度が0.955～0.945で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。平均円形度が0.96を越える場合、ブレードクリーニング等を採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルト等のクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像等画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。また平均円形度が0.90未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。

20

30

【0012】

なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/μlとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

40

【0013】

（ D_v / D_n （体積平均粒径 / 個数平均粒径の比））

本発明のトナーは、体積平均粒径（ D_v ）が4～8μmであることが好ましく、また個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_v / D_n ）が1.25以下が好ましく、より好ましくは1.10～1.25である。このような乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機等に用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好

50

で安定した現像性を得られる。また一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像を得られる。

【0014】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の前記範囲よりも体積平均粒径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、また一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の前記範囲より多いトナーにおいても同様である。

10

逆に、トナーの粒子径が本発明の前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。

また、体積平均粒径／個数平均粒径が $(D_v / D_n) 1.25$ よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

更に、体積平均粒径／個数平均粒径 (D_v / D_n) が 1.10 より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電できなかつたり、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

20

【0015】

本発明において使用可能な親水性有機溶媒としては、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等）、エステル類（酢酸エチル等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、及びエーテル類（テトラヒドロフラン等）などの、例えば後記するポリイソシアネート（3）等に対して不活性なものが挙げられる。

【0016】

（活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂）

本発明において、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）としては、例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー等が挙げられる。

30

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（PO）（1）とポリカルボン酸（PC）（2）の重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させたもの等が挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基等が挙げられ、これらのうち、好ましいものは、アルコール性水酸基である。

【0017】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。

40

ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレ

50

ンオキサイド、ブチレンオキサイド等)付加物等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0018】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等);アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸等);芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等)等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸等)等が挙げられる。

なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。また、架橋剤、伸長剤として、アミン類(B)を用いることができる。

【0019】

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

【0020】

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

【0021】

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

【0022】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネー

10

20

30

40

50

ト基は、通常1個以上、好ましくは平均1.5～3個、さらに好ましくは平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、架橋及び/又は伸長反応後の変性ポリエステル分子の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0023】

(架橋剤及び伸長剤)

本発明において、架橋剤及び/又は伸長剤としては、アミン類等を用いることができる。アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、および(B1)～(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)等が挙げられる。

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等)等が挙げられる。

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン等が挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカブロン酸等が挙げられる。

(B1)～(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

【0024】

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

【0025】

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

【0026】

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

10

20

30

40

50

【0027】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア結合等で変性されたポリエステル系樹脂(i)単独使用だけでなく、この樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー樹脂成分として含有させることもできる。該樹脂(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。樹脂(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物等が挙げられ、好ましいものも樹脂(i)と同様である。また、樹脂(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)のポリエステル成分は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

10

【0028】

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

20

【0029】

本発明において、トナーバインダー樹脂のガラス転移点(T_g)は通常50~70、好ましくは55~65である。50未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂等の変性ポリエステル系樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダー樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度(T_{G'})が、通常100以上、好ましくは110~200である。100未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダー樹脂の粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度(T_η)が、通常180以下、好ましくは90~160である。180を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、T_{G'}はT_ηより高いことが好ましい。言い換えるとT_{G'}とT_ηの差(T_{G'}-T_η)は0以上が好ましい。さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは20以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、T_ηとT_gの差は0~100が好ましい。さらに好ましくは10~90であり、特に好ましくは20~80である。

30

40

【0030】

(着色剤)

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド

50

、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブ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、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

10

着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15wt%、好ましくは3～10wt%である。

20

【0031】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-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-イソブレン共重合体、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等が挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

30

40

【0032】

上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、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し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる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。

【0033】

(離型剤)

50

また、本発明のトナーにはトナーバインダー樹脂、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックス等）；カルボニル基含有ワックス等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18 - オクタデカンジオールジステアレート等）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミド等）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミド等）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトン等）等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0034】

本発明のワックスの融点は、通常40～160であり、好ましくは50～120、さらに好ましくは60～90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40wt%であり、好ましくは3～30wt%である。

【0035】

（帯電制御剤）

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

【0036】

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

【0037】

(水性分散体を形成しうる樹脂微粒子) 本発明で使用する樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよく、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等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体、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共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - (メタ) アクリル酸共重合体等が挙げられる。本発明で 사용되는樹脂微粒子の重量平均粒径は5 ~ 2000 nmのものが好ましい。

【0038】

(外添剤)

本発明で得られる着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5 μm ~ 2 μmであることが好ましく、特に5 μm ~ 500 μmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20 ~ 500 m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01 ~ 5 wt%であることが好ましく、特に0.01 ~ 2.0 wt%であることが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができる。

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

【0039】

このような流動化剤等の外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル等が好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0040】

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

【0041】

(製造方法)

トナーバインダー樹脂の活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂(i)は以下の方法等で製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイド等公知のエステル化触媒の存在下、150 ~ 280 に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40 ~

10

20

30

40

50

140 にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)を得る。さらに架橋剤、伸長剤としてアミン類を用いる場合、該ポリエステルプレポリマー(A)にアミン類(B)を0~140 にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレン等)；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等)；エステル類(酢酸エチル等)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)およびエーテル類(テトラヒドロフラン等)等のイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。

また変性されていないポリエステル系樹脂(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0042】

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

(水系媒体中でのトナー製造法)

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

トナー粒子は、水系媒体中で、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)からなる分散体を、アミン類(B)等と反応させて形成することにより得られる。水系媒体中でポリエステルプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にポリエステルプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法等が挙げられる。ポリエステルプレポリマー(A)と他のトナー組成物(以下トナー原料と呼ぶ)である着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、変性されていないポリエステル系樹脂(ii)等は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯電制御剤等の他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0043】

分散方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~3000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常0~150(加圧下)、好ましくは40~98である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0044】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

活性水素と反応可能な変性ポリエステルを架橋及び／又は伸長する工程は、水系媒体中でトナー組成物を分散する前に架橋剤、伸長剤のアミン類（Ｂ）等を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類（Ｂ）等を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【 0 0 4 6 】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等の陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

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

【 0 0 4 9 】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタ

10

20

30

40

50

ン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いることができる。

【 0 0 5 1 】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸等の酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -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、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子、またはその複素環を有するもの等のホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステル等のポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類等が使用できる。

【 0 0 5 2 】

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

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

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

伸長及び/又は架橋反応時間は、ポリエステルプレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)等の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分

10

20

30

40

50

～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常0～150、好ましくは40～98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【0055】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルン等の短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

10

【0056】

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

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

20

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

【0057】

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

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

30

【0058】

（二成分現像剤用キャリア）

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリア等従来から公知のものが使用できる。

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターボ

40

50

リマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0059】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0060】

【実施例】

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

【0061】

[実施例1]

(1)～有機微粒子エマルション1の合成～

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサ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部、スチレン138部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、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[樹脂微粒子分散液1]を得た。[樹脂微粒子分散液1]をLA-920で測定した重量平均粒径は、 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ であった。[樹脂微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは152℃であった。

(2)～水相の調整～

水990部、[樹脂微粒子分散液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-7:三洋化成工業製)37部、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]とする。

【0062】

(3)～低分子ポリエステル1の合成～

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物220部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物561部、テレフタル酸218部、アジピン酸48部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸45部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25であった。

(4)～プレポリマーの合成～

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg55℃、酸価0.5、水酸基価49であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]411部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネートwt%は、1.53%であった。

【0063】

10

20

30

40

50

(5) ~ ケチミンの合成 ~

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部と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。

(6) ~ マスターバッチの合成 ~

顔料：カーボンブラック（キャボット社性 リーガル 400R）：40 部

結着樹脂：ポリエステル樹脂（三洋化成 RS-801 酸価 10、Mw 20000 Tg、64）：60 部

水：30 部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 130 に設定した 2 本ロールにより 45 分間混練を行ない、パルベライザーで 1mmφ の大きさに粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。次に、このマスターバッチ顔料を用いて、以下の方法により、トナーとした。

(7) ~ 油相の作成 ~

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 378 部、カルナバ WAX 110 部、CCA（サリチル酸金属錯体 E-84：オリエント化学工業）22 部、酢酸エチル 947 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 に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

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

【0064】

以上の各材料を用いて下記の操作手順により [トナー 1] を得た。

(8) ~ 乳化 脱溶剤 ~

[顔料・WAX 分散液 1] 664 部、[プレポリマー 1] を 139 部、[ケチミン化合物 1] 5.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000rpm で 1 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000rpm で 20 分間混合し、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 5wt% の [乳化スラリー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、30 で 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。[分散スラリー 1] は、体積平均粒径 5.95μm、個数平均粒径 5.45μm（マルチサイザー II で測定）であった。

(9) ~ 洗浄 乾燥 ~

[乳化スラリー 1] 100 部を減圧濾過した後、

▲1▼：濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 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、超音波振動を付与して 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。この超音波アルカリ洗浄を再度行った。

▲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）した後濾過する操作を 2 回行い [濾過ケーキ 1] を得た。

[濾過ケーキ 1] を循環乾燥機にて 45 で 48 時間乾燥し、目開き 75μm メッシュで

篩い、体積平均粒径 $D_v 6.04 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.54 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.09$ (マルチサイザーIIで測定) の [トナー 1] を得た。

【 0065 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 での [乳化スラリー 1] で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 3 w t % の [乳化スラリー 2] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 6.10 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.45 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.12$ の [トナー 2] を得た。

【 0066 】

〔 実施例 3 〕

実施例 1 での [乳化スラリー 1] で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 2.5 w t % の [乳化スラリー 3] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 5.82 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.06 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.15$ の [トナー 3] を得た。

【 0067 】

〔 実施例 4 〕

実施例 1 での [乳化スラリー 1] で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 1.7 w t % の [乳化スラリー 4] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 6.28 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.66 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.11$ の [トナー 4] を得た。

【 0068 】

〔 実施例 5 〕

実施例 1 での [乳化スラリー 1] で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 4 w t % の [乳化スラリー 5] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 6.46 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.47 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.18$ の [トナー 5] を得た。

【 0069 】

〔 実施例 6 〕

[顔料・WAX 分散液 1] 648 部、[プレポリマー 1] を 154 部、[ケチミン化合物 1] 6.6 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 r p m で 1 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 r p m で 20 分間混合し、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 4.5 w t % の [乳化スラリー 6] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 7.02 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 5.46 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.25$ の [トナー 6] を得た。

【 0070 】

〔 実施例 7 〕

[顔料・WAX 分散液 1] 688 部、[プレポリマー 1] を 115 部、[ケチミン化合物 1] 5 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 r p m で 1 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 r p m で 20 分間混合し、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 5 w t % の [乳化スラリー 7] を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 $D_v 5.85 \mu m$ 、個数平均粒径 $D_n 4.83 \mu m$ 、 $D_v / D_n 1.21$ の [トナー 7] を得た。

【 0071 】

〔 実施例 8 〕

(1) ~ 低分子ポリエステル 2 の合成 ~

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 719 部、テレフタル酸 274 部、アジピン酸 48 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230 で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mm H g の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 7 部を入れ、180、上圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 2] を得た。[低分子ポリエステル 2] は、数平均分子量 2090、重量平均分子量 5750、 $T_g 43$ 、酸価 25 であった。

(2) ~ 油相の作成 ~

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 2] 378 部、カルナバ WAX 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E - 84 : オリエント化学工業) 22 部、

10

20

30

40

50

酢酸エチル 947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 に冷却した。次いで容盤に [マスターバッチ 1] 500部、酢酸エチル 500部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 2] を得た。

[原料溶解液 2] 1324部を容器に移し、ピーズミル (ウルトラピスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg / hr、ディスク周速度 6 m / 秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積 % 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 2] の 65 % 酢酸エチル溶液 1324部加え、上記条件のピーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX 分散液 2] を得た。[顔料・WAX 分散液 2] の固形分濃度 (130、30 分) は 49 % であった。

(3) 実施例 1 での [顔料・WAX 分散液 1] の代わりに [顔料・WAX 分散液 2] を使用し、親水性溶媒である酢酸エチル濃度 5 wt % の [乳化スラリー 8] を得た以外は実施例 1 と同様にして [トナー 8] を得た。

【0072】

〔比較例 1〕

イオン交換水 709 g に 0.1 M - Na_3PO_4 水溶液 451 g を投入し 60 に加温した後、TK ホモミキサーを用いて 12,000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M - CaCl_2 水溶液 68 g を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。スチレン 170 g、2-エチルヘキシルアクリレート 30 g、リ-ガル 400 R 10 g、パラフィンワックス (s.p. 70) 60 g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 5 g、スチレン-メタクリル酸共重合体 (Mw 5 万、酸価 20 mg KOH / g) 10 g を TK 式ホモミキサーに投入、60 に加温し、12,000 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 g を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60、 N_2 雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60 で 3 時間反応させた後、液温を 80 とし、10 時間反応させた。

重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、体積平均粒径 D_v 6.30 μm 、個数平均粒径 D_n 5.63 μm 、 D_v / D_n 1.12 の [トナー 9] を得た。

【0073】

〔比較例 2〕

(1) ~ワックス粒子水性分散液の調製~

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

(2) ~着色剤水性分散液の調製~

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

(3) ~バインダー微粒子水性分散液の合成~

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 1 L の 4 頭コルベンに蒸留水 480 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 0.6 g、スチレン 106.4 g、n-ブチルアクリレート 43.2 g、メタクリル酸 10.4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70 まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 2.1 g を 120 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、[高分子量バインダー微粒子分散液 1] を得た。

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 5 L の 4 頭コルベンに蒸留水

10

20

30

40

50

2400 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 2.8 g、スチレン 620 g、n-ブチルアクリレート 128 g、メタクリル酸 52 g 及び tert-ドデシルメルカプタン 27.4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70℃ まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 11.2 g を 600 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕を得た。

(4) トナーの合成

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた 1 L セパラブルフラスコに、〔高分子量バインダー微粒子分散液 1〕 47.6 g、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕 190.5 g、〔ワックス粒子水性分散液 1〕を 7.7 g、〔着色剤分散液 I〕を 26.7 g 及び蒸留水 252.5 ml を加え混合攪拌した後、5 N - 水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 9.5 に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム 50 g を蒸留水 600 ml に溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール 77 ml 及びフルオラード FC-170C (住友 3M 社製：フッ素系ノニオン界面活性剤) 10 mg を 10 ml の蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を 85℃ まで上昇させ 6 時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を 5 N - 水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 1.3 に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、体積平均粒径 D_v 6.52 μm 、個数平均粒径 D_n 5.26 μm 、 D_v/D_n 1.24 の〔トナー 10〕を得た。

【0074】

〔比較例 3〕

実施例 1 での〔乳化スラリー 1〕で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 2.1 wt % の〔乳化スラリー 9〕を得た以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 D_v 5.97 μm 、個数平均粒径 D_n 5.53 μm 、 D_v/D_n 1.08 の〔トナー 11〕を得た。

【0075】

〔比較例 4〕

実施例 7 での〔乳化スラリー 7〕で、蒸留して親水性溶媒である酢酸エチル濃度 2.9 wt % の〔乳化スラリー 9〕を得た以外は実施例 7 と同様にして〔トナー 12〕を得た。

【0076】

得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 0.7 部と、疎水化酸化チタン 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 1 に示す。

外添剤処理を施したトナー 5 wt % とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が 40 μm の銅 - 亜鉛フェライトキャリア 95 wt % からなる現像剤を調製し、毎分 A4 サイズの用紙を 45 枚印刷できるリコー製 *imaging Neo 450* を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、結果を表 2 に示す。

【0077】

(評価項目)

(a) 粒径

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

(b) 帯電量

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

(c) 定着性

リコー製 *imaging Neo 450* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙 (リコー製タイプ 6200 及び NBS リコー製複写印刷用紙 < 135 >) にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をバ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。

(d) 円形度

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

(e) 分散液の親水性有機溶媒の測定方法

10

分散液の親水性有機溶媒濃度は、親水性有機溶媒に起因する物質をガスクロマトグラフィーで分析し、そのピーク面積から算出し測定した。具体的には親水性有機溶媒の 0.10 wt%、1.00 wt%、3.0 wt%、5.0 wt% メタノール溶液を用いて、検量線を作成し定量する。

分析機器：ガスクロマトグラフィ

装置；島津製作所 GC - 14A

カラム；親水性有機溶媒に好適な種類

(f) トナーの熱特性 (フローテスター特性)

トナーの熱特性を測定するフローテスターとしては、島津製作所製の高架式フローテスター C F T 500 型を用いた。このフローテスターのフローカーブは図 1 および図 2 に示されるデータになり、そこから各々の温度を読み取ることができる。図 1 中、 T_s は軟化温度、 T_{fb} は流出開始温度であり、図 2 中、1/2 法における熔融温度とあるのは $T_{1/2}$ 温度のことである。

20

《測定条件》

荷重：10 kg / cm^2 、昇温速度：3.0 / min、

ダイ口径：0.50 mm、ダイ長さ：10.0 mm

【0078】

下記のいずれの項目も 5% 画像面積の画像チャートを 10000 枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

(g) 画像濃度

30

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

(h) 地肌汚れ

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

(i) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定した。ブランクとの差が 0.01 以下のものを ○ (良好)、それを越えるものを × (不良) として評価した。

40

(j) フィルミング

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

【0079】

【表 1】

トナー特性一覧

	トナー No.	トナー粒径分布			トナー形状 円形度	トナー熱特性		定着特性	
		体積平均粒径 Dv(μ)	個数平均粒径 Dn(μ)	Dv/Dn		軟化温度 Ts(°C)	流出開始 温度Tfo (°C)	定着下限 温度(°C)	ホットオフ セット発生 温度(°C)
実施例1	トナー1	6.04	5.54	1.09	0.94	65	152	145	240°C以上
実施例2	トナー2	6.10	5.45	1.12	0.95	58	114	125	240°C以上
実施例3	トナー3	5.82	5.06	1.15	0.90	70	165	160	240°C以上
実施例4	トナー4	6.28	5.66	1.11	0.92	68	161	150	240°C以上
実施例5	トナー5	6.46	5.47	1.18	0.93	63	138	140	240°C以上
実施例6	トナー6	7.02	5.62	1.25	0.94	67	158	150	240°C以上
実施例7	トナー7	5.85	4.83	1.21	0.95	61	136	130	230°C
実施例8	トナー8	4.66	3.98	1.17	0.96	60	121	125	220°C
比較例1	トナー9	6.30	5.63	1.12	0.98	73	159	190	230°C
比較例2	トナー10	6.52	5.26	1.24	0.96	70	153	175	225°C
比較例3	トナー11	5.97	5.53	1.08	0.98	55	96	120	160°C
比較例4	トナー12	3.54	2.30	1.54	0.97	80	183	185	240°C以上

【0080】

【表2】

評価結果

	トナーNo.	トナー帯電量(μC/g)			画像濃度			地汚れ			クリーニング			フィルミング	総合評価
		スタート	1万枚後	10万枚	スタート	1万枚後	10万枚	スタート	1万枚後	10万枚	スタート	1万枚後	10万枚		
実施例1	トナー1	32.5	31.2	30.5	1.44	1.45	1.42	0.01	0.01	0.00	○	○	○	○	○
実施例2	トナー2	30.4	30.2	28.8	1.46	1.45	1.41	0.01	0.00	0.01	○	○	○	○	○
実施例3	トナー3	29.5	30.1	27.4	1.42	1.38	1.39	0.00	0.00	0.02	○	○	○	○	○
実施例4	トナー4	33.4	32.4	30.6	1.43	1.44	1.39	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	○
実施例5	トナー5	35.6	38.3	32.4	1.37	1.38	1.40	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	○
実施例6	トナー6	33.1	32.6	30.4	1.42	1.41	1.42	0.01	0.00	0.00	○	○	○	○	○
実施例7	トナー7	37.4	35.8	32.3	1.38	1.40	1.44	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	○
実施例8	トナー8	30.5	31.1	26.4	1.45	1.45	1.36	0.01	0.01	0.02	○	○	○	○	○
比較例1	トナー9	32.5	—	—	1.28	—	—	0.02	—	—	x	—	—	—	x
比較例2	トナー10	34.6	16.7	—	1.36	1.44	—	0.02	0.41	—	○	○	—	—	x
比較例3	トナー11	28.5	13.2	—	1.43	0.85	—	0.01	0.52	—	x	x	—	—	x
比較例4	トナー12	43.6	17.4	—	1.33	1.11	—	0.00	0.40	—	x	x	—	—	x

トナー9については定着不良により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー10、11、12については微量な定着不良またはオフセットを発生していたが、1万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

【0081】

【発明の効果】

本発明は、初期の印字品質が良好で、連続印字での画質の安定性にも優れ、安定したクリーニング性を有し、感光体、現像ローラ等に対するフィルミング汚染が防止され、しかも低温定着性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することができる。

また本発明は、上記トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、及び該容器を装填した画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フローテスターでトナーの熱特性（流出開始温度等）を測定した時のフローカーブを示すグラフである。

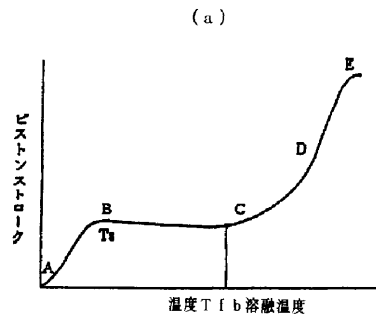
【図2】フローテスターで1/2法によりトナーの熱特性を測定した時のフローカーブを示すグラフである。

10

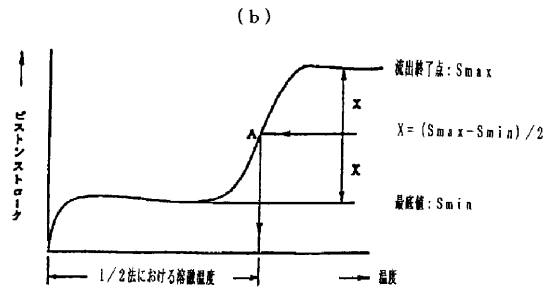
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 江本 茂
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 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 八木 慎一郎
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山田 博
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 滝川 唯雄
愛知県新城市川治字藤波 1 3

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 4 9 1 7 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 1 1 5 8 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 9 7 7 1 4 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 6 0 8 9 3 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
G03G 9/08