

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6551544号
(P6551544)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

(51) Int.Cl.	F I
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/087 3 3 1
G03G 9/097 (2006.01)	G03G 9/087 3 2 5
	G03G 9/097 3 6 5

請求項の数 8 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2017-562860 (P2017-562860)	(73) 特許権者	000006747
(86) (22) 出願日	平成29年1月18日 (2017.1.18)		株式会社リコー
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/001591		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(87) 国際公開番号	W02017/126564	(74) 代理人	100107515
(87) 国際公開日	平成29年7月27日 (2017.7.27)		弁理士 廣田 浩一
審査請求日	平成30年7月18日 (2018.7.18)	(72) 発明者	大沼 航
(31) 優先権主張番号	特願2016-7050 (P2016-7050)		日本国 1 4 3-8 5 5 5 東京都大田区
(32) 優先日	平成28年1月18日 (2016.1.18)		中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	杉本 強
			日本国 1 4 3-8 5 5 5 東京都大田区
			中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	中山 慎也
			日本国 1 4 3-8 5 5 5 東京都大田区
			中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、現像剤、及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有する結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ハイブリッド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、離型剤、及び着色剤を含有してなるトナーであって、

前記結晶性ポリエステル樹脂は、前記飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位としてセバシン酸に由来する構成単位を含み、

前記非晶質ハイブリッド樹脂が、ポリエステル系樹脂ユニットとスチレン系樹脂ユニットとを含む複合樹脂であり、

前記ポリエステル系樹脂ユニットが 2 , 3 - ブタンジオールに由来する構成単位を含有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記結晶性ポリエステル樹脂が、前記飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位として、炭素数 2 ~ 8 の直鎖脂肪族ジオールに由来する構成単位を含有してなる、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記結晶性ポリエステル樹脂の S P 値を S P 1、前記非晶質ポリエステル樹脂の S P 値を S P 2、前記非晶質ハイブリッド樹脂の S P 値を S P 3、とした際に、前記 S P 1 から S P 3 が以下の式 (1) から式 (3) の関係を満たす請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

$$\text{式 (1) } \quad S P 1 < S P 3 < S P 2$$

10

20

式(2) $0.4 < SP2 - SP1 < 1.1$

式(3) $0.1 < SP3 - SP1 < 1.0$

【請求項4】

示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のDSC曲線から求められるガラス転移温度(T_{g1st})が、45～55である請求項1～3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】

請求項1～4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。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載のトナーを収容したことを特徴とするトナー収容ユニット。

10

【請求項7】

静電潜像担持体と、
前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段と、を有し、
前記トナーが、請求項1～4のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項8】

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、
前記静電潜像担持体上に形成された前記静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成する現像工程と、を含み、
前記トナーが、請求項1～4のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、現像剤、及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

40

【0004】

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

50

【 0 0 0 5 】

また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性及び転写性に優れると共に、耐熱保存性、低温定着性及び耐高温オフセット性のいずれにも優れたトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献 2、3）。また、安定した分子量分布のトナーバインダーを製造し、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立させるための、熟成工程を有するトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献 4、5）。

【 0 0 0 6 】

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

10

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

【 0 0 0 7 】

そこで、フィルミングがなく、高いレベルの低温定着性、耐熱保存性、及び耐高温オフセット性を得る目的で、グラフト変性ポリマーを含有するトナーが提案されている（例えば、特許文献 8）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 5 号公報

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 2 8 7 4 0 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 3 5 1 1 4 3 号公報

【 特許文献 4 】 特許第 2 5 7 9 1 5 0 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 1 - 1 5 8 8 1 9 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 4 - 4 6 0 9 5 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 7 - 2 7 1 7 8 9 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 1 2 - 5 3 1 9 6 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

30

特許文献 4、5 記載のトナーは近年要求される高いレベルの低温定着性を満足するものでない。また、特許文献 6～8 記載のトナーは耐熱保存性、耐高温オフセット性、及び低温定着性が得られるものの、ポリエステル樹脂、及び離型剤の分散性が十分ではないため、表面偏在を防げていないことから、フィルミングが発生するという問題があり、また、近年要求される、高いレベルの耐熱保存性、及び耐ストレス性を満足するものではない。

したがって、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナー、並びに該トナーを含む現像剤が求められているのが現状である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーを提供することを目的とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

前記課題を解決するための本発明は下記＜ 1 ＞に記載の通りのトナーに係るものである。

＜ 1 ＞ 飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有する結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ハイブリッド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、離型剤、及び着色剤を含有してなるトナーであって、

前記結晶性ポリエステル樹脂は、前記飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位とし

50

てセバシン酸に由来する構成単位を含み、

前記非晶質ハイブリッド樹脂が、ポリエステル系樹脂ユニットとスチレン系樹脂ユニットとを含む複合樹脂であることを特徴とするトナー。

【発明の効果】

【0012】

本発明によると、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す模式図である。

10

【図2】図2は、本発明の画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図3】図3は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

【図4】図4は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

【図5】図5は、本発明の画像形成装置の他の例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

また、上記本発明<1>の実施の形態には、次の<2>～<6>も含まれるので、これらについても併せて説明する。

<2> 前記結晶性ポリエステル樹脂が、前記飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位として、炭素数2～8の直鎖脂肪族ジオールに由来する構成単位を含有してなる、<1>に記載のトナー。

20

<3> 前記結晶性ポリエステル樹脂のSP値をSP1、前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値をSP2、前記非晶質ハイブリッド樹脂のSP値をSP3、とした際に、前記SP1からSP3が以下の式(1)から式(3)の関係を満たす<1>又は<2>に記載のトナー。

式(1) $SP1 < SP3 < SP2$

式(2) $0.4 < SP2 - SP1 < 1.1$

式(3) $0.1 < SP3 - SP1 < 1.0$

<4> 示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のDSC曲線から求められるガラス転移温度(Tg1st)が、45～55である<1>から<3>のいずれかに記載のトナー。

30

<5> <1>から<4>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。

<6> 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段を有し、前記トナーが、<1>から<4>のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【0015】

(トナー)

本発明のトナーは、非晶質ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、非晶質ハイブリッド樹脂と、着色剤と、離型剤と、を少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

40

前記結晶性ポリエステル樹脂は、飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位を有する結晶性ポリエステル樹脂であり、前記飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位として、セバシン酸に由来する構成単位を含む。前記非晶質ハイブリッド樹脂は、ポリエステル系樹脂ユニットとスチレン系樹脂ユニットとを含む複合樹脂である。

【0016】

前記トナーは、前記結晶性ポリエステル樹脂のSP値をSP1、前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値をSP2、前記非晶質ハイブリッド樹脂のSP値をSP3、とした際に、前記SP1からSP3が以下の式(1)から式(3)の関係を満たすことが好ましい。

50

式(1) $SP1 < SP3 < SP2$

式(2) $0.4 < SP2 - SP1 < 1.1$

式(3) $0.1 < SP3 - SP1 < 1.0$

【0017】

前記式(1)から式(3)の関係のように、前記非晶質ハイブリッド樹脂のSP値(SP3)を、前記結晶性ポリエステル樹脂のSP値(SP1)と前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値(SP2)の中間極性となるSP値であり、かつ、SP2及びSP1、並びに、SP3及びSP1をそれぞれ適度なSP値差となるSP値に選択することにより、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー中での分散性を改良することができる。このことにより、前記結晶性ポリエステル樹脂が均一にトナー内部に微分散することが可能となり、前記結晶性ポリエステル樹脂のフィルミングを高度に防止し、耐ストレス性をより改良し、かつより優れたトナーの低温定着性が達成できる。

10

【0018】

[SP2 SP3]の場合、前記非晶質ハイブリッド樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記ポリエステル樹脂Aが偏在しやすくなり、結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、及び汚染が生じやすくなる。

【0019】

[SP3 SP1]の場合、前記非晶質ハイブリッド樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が低下し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在しやすくなり、結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、及び汚染が生じやすくなる。

20

【0020】

[SP2 - SP1]が0.4以下の場合、前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質ポリエステル樹脂の相溶性が高くなり、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂はトナー内部に分散するが、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度が下がり、耐熱保存性が悪化してしまう恐れがある。

【0021】

[SP2 - SP1]が1.1以上の場合、前記結晶性ポリエステル樹脂と、前記非晶質ポリエステル樹脂のSP値差が大きくなり、極性の相互作用により、トナー中の前記結晶性ポリエステル樹脂がトナー表面付近に偏在してしまい、低温定着性、耐熱保存性、及び耐ストレス性が悪化する恐れがある。

30

【0022】

[SP3 - SP1]が0.1以下の場合、前記非晶質ハイブリッド樹脂と前記結晶性ポリエステル樹脂が相溶しすぎるため、前記結晶性ポリエステル樹脂の軟化効果が充分出ず、低温定着性に劣る恐れがある。

【0023】

[SP3 - SP1]が1.0以上の場合、前記結晶性ポリエステル樹脂に対する非晶質ハイブリッド樹脂の分散効果が充分に出ず、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなり、トナー表面に前記ポリエステル樹脂Aが偏在しやすくなり、フィルミング、及び汚染が生じる恐れがある。

40

【0024】

前記結晶性ポリエステル樹脂の平均粒子径としては、 $0.1\mu m \sim 2.0\mu m$ が好ましい。前記結晶性ポリエステル樹脂の平均粒子径が大きくなると、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー表面への露出が多くなり、フィルミングが悪化することがある。前記平均粒子径はトナー断面を走査型電子顕微鏡(SEM)などにより観察することで測定できる。

【0025】

<非晶質ポリエステル樹脂>

前記非晶質ポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られる。

50

なお、本発明において非晶質ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られるものを指し、ポリエステル樹脂を変性したもの（例えば、後述するプレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び／又は伸長反応させて得られる樹脂）、及び前記非晶質ハイブリッド樹脂は、前記非晶質ポリエステル樹脂には属さない。

【0026】

前記多価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～10）付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～10）付加物等が挙げられる。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。

10

【0027】

前記多価カルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸；ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸；トリメリット酸、ピロメリット酸；それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1～8）エステル等が挙げられる。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。

20

【0028】

前記非晶質ポリエステル樹脂と、後述するプレポリマー並びにこのプレポリマーを架橋及び／又は伸長反応させて得られる樹脂とは、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。これらが相溶していることにより、低温定着性及び耐高温オフセット性を向上させることができる。このため、非晶質ポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分と、後述するプレポリマーを構成する多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分とは、類似の組成であることが好ましい。

【0029】

前記非晶質ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、現像器内での攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合があり、分子量が高すぎる場合、トナーの熔融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合があることから、GPC測定において、重量平均分子量（ M_w ）2,500～10,000、数平均分子量（ M_n ）1,000～4,000、及び M_w/M_n 1.0～4.0であることが好ましい。

30

さらには、重量平均分子量（ M_w ）3,000～6,000、数平均分子量（ M_n ）1,500～3,000、及び M_w/M_n 1.0～3.5であることが好ましい。

【0030】

前記非晶質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るが、1mg KOH/g～50mg KOH/gが好ましく、5mg KOH/g～30mg KOH/gがより好ましい。前記酸価が、1mg KOH/g以上であることにより、トナーが負帯電性となりやすく、さらには、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上させることができる。前記酸価が、50mg KOH/g以下であることにより、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性が低下することがない。

40

【0031】

前記非晶質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るが、5mg KOH/g以上であることが好ましい。

【0032】

50

前記非晶質ポリエステル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るが、 T_g が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、及び現像器内での攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合があり、 T_g が高すぎる場合、トナーの熔融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合があることから、 $40 \sim 70$ が好ましく、 $45 \sim 60$ がより好ましい。

【0033】

前記非晶質ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、50 質量部～95 質量部が好ましく、60 質量部～90 質量部がより好ましい。前記含有量が、50 質量部未満であると、トナー中の顔料、離型剤の分散性が悪化し、画像のかぶり、乱れを生じやすくなることがあり、95 質量部を超えると、結晶性ポリエステルの含有量が少なくなるため、低温定着性に劣ることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、高安定、低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【0034】

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

【0035】

< 結晶性ポリエステル樹脂 >

結晶性ポリエステル樹脂は飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有し、飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位としてセバシン酸に由来する構成単位を含む。

飽和脂肪族ジオールとしては炭素数 2～12 の直鎖脂肪族ジオールを含有するアルコール成分を用いることが好ましく、炭素数 2～8 の直鎖脂肪族ジオールを含有することがより好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂として、炭素数 2～8 の直鎖脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と、セバシン酸とを含むものを選択すると、前記結晶性ポリエステル樹脂のトナー中での分散性をより改良することができる。このことにより、前記結晶性ポリエステル樹脂が均一にトナー内部に微分散することが可能となり、前記ポリエステル樹脂 A のフィルミングを防止し、耐ストレス性を改良し、かつトナーの低温定着性が達成できる。

【0036】

また、前記結晶性ポリエステル樹脂として、炭素数 2～8 の直鎖脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と、セバシン酸とを含むものを選択した場合には、前記非晶質ハイブリッド樹脂の前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が向上し、前記結晶性ポリエステル樹脂の分散径が大きくなることなく、トナー表面に前記結晶性ポリエステル樹脂が偏在せず、結晶性ポリエステル樹脂のフィルミング、汚染が生じにくくなる。

【0037】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、高い結晶性をもつために、定着開始温度付近において急激な粘度低下を示す熱熔融特性を示す。このような特性を有する前記結晶性ポリエステル樹脂を前記トナーに用いることで、熔融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、熔融開始温度では急激な粘度低下 (シャープメルト性) を起こし定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性とを兼ね備えたトナーが得られる。また、離型幅 (定着下限温度とホットオフセット発生温度との差) についても、良好な結果を示す。

【0038】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸成分とを用いて得られる。

なお、本発明において結晶性ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコール成分と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カル

10

20

30

40

50

ボン酸成分とを用いて得られるものを指し、結晶性ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、後述するプレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び/又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂には属さない。

【 0 0 3 9 】

- 多価アルコール成分 -

前記多価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、3価以上のアルコールが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオールが挙げられる。前記飽和脂肪族ジオールとしては、直鎖型飽和脂肪族ジオール、分岐型飽和脂肪族ジオールが挙げられるが、これらの中でも、直鎖型飽和脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が2～12である直鎖型飽和脂肪族ジオールがより好ましい。前記飽和脂肪族ジオールが分岐型であると、前記ポリエステル樹脂Aの結晶性が低下し、融点が低下してしまうことがある。また、主鎖部分の炭素数が2未満であると、芳香族ジカルボン酸と縮重合させる場合に、融解温度が高くなり、低温定着が困難となることがある。一方、炭素数が12を超えると、実用上の材料の入手が困難となる。炭素数としては8以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

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

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

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 1 】

- 多価カルボン酸成分 -

前記多価カルボン酸成分としては、セバシン酸を用いるが、目的に応じて他の2価のカルボン酸、3価以上のカルボン酸を併用することができる。

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

【 0 0 4 2 】

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

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

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 3 】

なお、前記結晶性ポリエステル樹脂の成分として、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、テレフル酸及びそれらの誘導体などを用いた場合、結晶性ポリエステル樹脂は得られるものの、得られる結晶性ポリエステル樹脂のSP値は概して高くなり、前記トナーにおける前記式(1)、前記式(2)、及び前記式(3)の関係を満たすことは困難となる。

【0044】

前記結晶性ポリエステル樹脂としては、飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有することが、結晶性が高く、シャープメルト性に優れることから、優れた低温定着性を発揮できる点で好ましい。

【0045】

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

前記融点は、示差走査熱量計(DSC)測定におけるDSCチャートの吸熱ピーク値により測定することができる。

【0046】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、かつ分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が悪化するという観点から、前記ポリエステル樹脂Aのオルトジクロロベンゼンの可溶分が、GPC測定において、重量平均分子量(M_w)3,000~30,000、数平均分子量(M_n)1,000~10,000、及び M_w/M_n 1.0~1.0であることが好ましい。

さらには、重量平均分子量(M_w)5,000~15,000、数平均分子量(M_n)2,000~10,000、及び M_w/M_n 1.0~5.0であることが好ましい。

【0047】

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るが、紙と樹脂との親和性の観点から、所望の低温定着性を達成するためには、5mg KOH/g以上が好ましく、10mg KOH/g以上がより好ましい。一方、耐高温オフセット性を向上させるには、45mg KOH/g以下が好ましい。

【0048】

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るが、所望の温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには、0mg KOH/g~50mg KOH/gが好ましく、5mg KOH/g~50mg KOH/gがより好ましい。

【0049】

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

【0050】

前記結晶性ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、2質量部~20質量部が好ましく、5質量部~15質量部がより好ましい。前記含有量が、2質量部未満であると、結晶性ポリエステル樹脂によるシャープメルト化が不十分なため低温定着性に劣ることがあり、20質量部を超えると、耐熱保存性の悪化すること、及び画像のかぶりが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、高安定、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【0051】

10

20

30

40

50

< 離型剤 >

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

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

【 0 0 5 2 】

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

さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド系化合物；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。

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

【 0 0 5 3 】

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、60 以上95 未満が好ましい。

【 0 0 5 4 】

前記離型剤としては、融点が60 以上95 未満の炭化水素系ワックスであることがより好ましい。このような離型剤は、定着ローラとトナー界面との間で離型剤として効果的に作用することができるため、定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しなくても耐高温オフセット性を向上させることができる。

特に、炭化水素系ワックスは、前記結晶性ポリエステル樹脂との相溶性がほとんど無く、互いに独立して機能することができるため、結晶性ポリエステルの結着樹脂としての軟化効果、及び離型剤のオフセット性を損なうことがないため、好ましい。

前記離型剤の融点が60 未満であると、低温で離型剤が熔融しやすく、トナーの耐熱保存性が劣ることがある。前記離型剤の融点が95 以上であると、定着時の加熱による離型剤の熔融が不十分で、十分なオフセット性が得られない場合がある。

【 0 0 5 5 】

前記離型剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、2質量部～10質量部が好ましく、3質量部～8質量部がより好ましい。前記含有量が、2質量部未満であると、定着時の耐高温オフセット性、及び低温定着性に劣ることがあり、10質量部を超えると、耐熱保存性が悪化すること、及び画像のかぶりなどが生じやすくなることがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質化、及び定着安定性を向上させる点で有利である。

【 0 0 5 6 】

< 非晶質ハイブリッド樹脂 >

前記非晶質ハイブリッド樹脂としてはポリエステル系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を用いる。

非晶質ハイブリッド樹脂はポリエステル系樹脂成分（ポリエステル系樹脂ユニット）とスチレン系樹脂成分（スチレン系樹脂ユニット）とが部分的に化学結合して成る複合樹脂である。

非晶質ハイブリッド樹脂がポリエステル系樹脂ユニットを有することにより、前記結晶性ポリエステルのトナー中での分散性を改良することができる。このことにより、前

10

20

30

40

50

記結晶性ポリエステル樹脂が均一にトナー内部に微分散することが可能となり、前記結晶性ポリエステル樹脂と、前記離型剤のフィルミングを防止し、耐ストレス性を改良し、かつトナーの低温定着性が達成できる。

前記非晶質ハイブリッド樹脂に含まれるスチレン系樹脂ユニットは、スチレン・アクリル樹脂であることが好ましい。スチレン・アクリル樹脂を含むことで、非晶質ポリエステル樹脂との親和性が高くなり、前記結晶性ポリエステル樹脂に対する分散効果が向上し、前記結晶性ポリエステル樹脂がトナー内部で微分散しやすくなる。

【0057】

非晶質ハイブリッド樹脂としては、ポリエステル系樹脂ユニット及びスチレン系樹脂ユニットの二つの重合系樹脂の原料モノマーの混合物に加えて、さらに原料モノマーの一つとして該二つの重合系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得るモノマー（両反応性モノマー）を混合して得られた樹脂が好ましい。

10

【0058】

両反応性モノマーは、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基および第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましく、このような両反応性モノマーを用いることにより、分散相となる樹脂の分散性を向上させることができる。両反応性モノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、フマル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸等が挙げられ、これらのなかではアクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸が好ましい。

20

【0059】

両反応性モノマーの使用量は、ポリエステル系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましい。なお、本発明において、両反応性モノマーはその性能の特異性から、ポリエステル系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマーとは別のモノマーとして扱う。

【0060】

本発明において、非晶質ハイブリッド樹脂を、以上の原料モノマー混合物及び両反応性モノマーを用いて、該二つの重合反応を行わせることにより得る際には、重合反応の進行及び完結が時間的に同時である必要はなく、それぞれの反応機構に応じて反応温度及び時間を適当に選択し、反応を進行、完結させればよい。

30

【0061】

例えば、本発明における非晶質ハイブリッド樹脂の製造方法では、ポリエステル系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー、重合開始剤等の触媒等を混合し、まず、主として50～180でラジカル重合反応により縮重合反応が可能な官能基を有する付加重合系樹脂成分を得、次いで反応温度を190～270に上昇させた後、主として縮重合反応によりポリエステル系樹脂成分の形成を行わせることが好ましい。

【0062】

非晶質ハイブリッド樹脂の軟化点は、80～170、好ましくは90～160、より好ましくは95～155であるのが望ましい。

40

【0063】

前記結晶性ポリエステル樹脂と前記非晶質ハイブリッド樹脂の質量比には特に制限はないが、前記結晶性ポリエステル樹脂：前記非晶質ハイブリッド樹脂の質量比が50/100～200/100（結晶性ポリエステル樹脂/非晶質ハイブリッド樹脂）が好ましい。

【0064】

非晶質ハイブリッド樹脂を構成するポリエステル系樹脂の原料モノマーとしては、結晶性ポリエステル樹脂の原料モノマーと同様のものを用いることができるがカルボン酸成分として、コハク酸系誘導体が用いられていることが好ましい。非晶質ハイブリッド樹脂を構成するスチレン系樹脂の原料モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体が用いられる。

50

スチレン誘導体の含有量は、スチレン系樹脂の原料モノマー中、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

【0065】

スチレン誘導体以外に用いられ得るスチレン系樹脂の原料モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化合物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

10

【0066】

これらの中では、トナーの低温定着性及び帯電安定性の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、上記の観点から、1~22が好ましく、8~18がより好ましい。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数を言う。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0067】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電安定性の観点から、スチレン系樹脂の原料モノマー中、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

【0068】

<着色剤>

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、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、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、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリ

30

40

50

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、リトボンなどが挙げられる。

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

【0069】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練される樹脂としては、例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- 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-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0070】

前記マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合し、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0071】

<その他の成分>

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、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体、活性水素基含有化合物、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などが挙げられる。

【0072】

- 活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体（プレポリマー） -

前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体（「プレポリマー」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、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、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、熔融時の高流動性及び透明性の点で、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0073】

前記プレポリマーが有する活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、イソシアネート基、エポキシ基、カルボンキシル基、-COClで示される官能基、などが挙げら

10

20

30

40

50

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、イソシアネート基が好ましい。

【0074】

前記プレポリマーとしては、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、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が無い場合でも、良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合を生成することが可能なイソシアネート基等を有するポリエステル樹脂が好ましい。

【0075】

- 活性水素基含有化合物 -

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

【0076】

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及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0077】

前記活性水素基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体がイソシアネート基を含有するポリエステル樹脂である場合には、該ポリエステル樹脂と伸長反応、架橋反応等により高分子量化できる点で、アミン類が好ましい。

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン、三価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、これらのアミノ基をブロックしたもの、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の三価以上のアミンとの混合物が好ましい。

【0078】

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

【0079】

前記三価以上のアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、などが挙げられる。

【0080】

前記アミノアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、などが挙げられる。

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

【0081】

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

10

20

30

40

50

ば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸、などが挙げられる。

前記アミノ基をブロックしたものとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物、などが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

- イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂 -

前記イソシアネート基を含有するポリエステル樹脂（以下、「イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー」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、ポリオールとポリカルボン酸を重縮合することにより得られる活性水素基を有するポリエステル樹脂とポリイソシアネートとの反応生成物、などが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

- ポリオール -

前記ポリオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール、三価以上のアルコール、ジオールと三価以上のアルコールの混合物、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、ジオール、ジオールと少量の三価以上のアルコールとの混合物が好ましい。

【 0 0 8 4 】

前記ジオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレングリコール、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 - ヘキサジオール等のアルキレングリコール；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グリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；などが挙げられる。なお、前記アルキレングリコールの炭素数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2 ~ 12 が好ましい。

これらの中でも、炭素数が2 ~ 12である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シド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物と炭素数が2 ~ 12のアルキレングリコールとの混合物がより好ましい。

【 0 0 8 5 】

前記三価以上のアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、三価以上の脂肪族アルコール、三価以上のポリフェノール類、三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物、などが挙げられる。

前記三価以上の脂肪族アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、などが挙げられる。

前記三価以上のポリフェノール類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、などが挙げられる。

前記三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物としては、三価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの、などが挙げられる。

前記ジオールと前記三価以上のアルコールを混合して用いる場合、ジオールに対する三価以上のアルコールの質量比としては、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、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～1質量%がより好ましい。

【0086】

- ポリカルボン酸 -

前記ポリカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、ジカルボン酸と三価以上のカルボン酸の混合物、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。

10

これらの中でも、ジカルボン酸、ジカルボン酸と少量の三価以上のポリカルボン酸との混合物が好ましい。

【0087】

前記ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、二価のアルカン酸、二価のアルケン酸、芳香族ジカルボン酸、などが挙げられる。

前記二価のアルカン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

前記二価のアルケン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが炭素数4～20の二価のアルケン酸が好ましい。前記炭素数4～20の二価のアルケン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、マレイン酸、フマル酸、などが挙げられる。

20

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。前記炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、などが挙げられる。

【0088】

前記三価以上のカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、三価以上の芳香族カルボン酸、などが挙げられる。

30

前記三価以上の芳香族カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数9～20の三価以上の芳香族カルボン酸が好ましい。前記炭素数9～20の三価以上の芳香族カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、などが挙げられる。

【0089】

前記ポリカルボン酸として、ジカルボン酸、三価以上のカルボン酸、及びジカルボン酸と三価以上のカルボン酸との混合物のいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル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、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、などが挙げられる。

40

前記ジカルボン酸と前記三価以上のカルボン酸とを混合して用いる場合、ジカルボン酸に対する三価以上のカルボン酸の質量比としては、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、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～1質量%がより好ましい。

【0090】

前記ポリオールと前記ポリカルボン酸とを重縮合させる際の、前記ポリカルボン酸のカルボキシル基に対するポリオールの水酸基の当量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～2が好ましく、1～1.5がより好ましく、1.02～1.3が特に好ましい。

50

【0091】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリオール由来の構成単位の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%～40質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～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、耐高温オフセット性が低下し、トナーの耐熱保存性と低温定着性との両立が困難となることがあり、40質量%を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0092】

- ポリイソシアネート -

10

前記ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの、などが挙げられる。

【0093】

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトカプロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネート、などが挙げられる。

20

【0094】

前記脂環式ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、などが挙げられる。

【0095】

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

30

【0096】

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

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

【0097】

前記ポリイソシアネートと、水酸基を有するポリエステル樹脂を反応させる場合、前記ポリエステル樹脂の水酸基に対する前記ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～5が好ましく、1.2～4がより好ましく、1.5～3が特に好ましい。前記当量比が、1未満であると、耐オフセット性が低下することがあり、5を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0098】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー中のポリイソシアネート由来の構成単位の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる

50

が、0.5質量%～40質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、2質量%～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、耐高温オフセット性が低下することがあり、40質量%を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0099】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーが一分子当たりには有するイソシアネート基の平均数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1以上が好ましく、1.2～5がより好ましく、1.5～4が特に好ましい。前記平均数が、1未満であると、ウレア変性ポリエステル系樹脂の分子量が低くなり、耐高温オフセット性が低下することがある。

10

【0100】

前記多価アルコール成分中にビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物を50モル%以上含有し、特定の水酸基価と酸価を有するポリエステル樹脂に対する、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーの質量比としては、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、5/95～25/75が好ましく、10/90～25/75がより好ましい。前記質量比が、5/95未満であると、耐高温オフセット性が低下することがあり、25/75を超えると、低温定着性や画像の光沢性が低下することがある。

【0101】

- 帯電制御剤 -

20

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。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株式会社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業株式会社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

30

【0102】

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

40

【0103】

- 外添剤 -

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

また、疎水化処理された一次粒子の平均粒径が20nm以下の無機微粒子を少なくとも1種類以上含み、かつ30nm以上の無機微粒子を少なくとも1種類含むことが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好まし

50

い。

【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子があげられる。シリカ微粒子としては、例えば R 9 7 2、R 9 7 4、R X 2 0 0、R Y 2 0 0、R 2 0 2、R 8 0 5、R 8 1 2（いずれも、日本アエロジル社製）などが挙げられる。また、チタニア微粒子としては、例えば P - 2 5（日本アエロジル社製）、S T T - 3 0、S T T - 6 5 C - S（いずれも、チタン工業株式会社製）、T A F - 1 4 0（富士チタン工業株式会社製）、M T - 1 5 0 W、M T - 5 0 0 B、M T - 6 0 0 B、M T - 1 5 0 A（いずれも、テイカ株式会社製）、などが挙げられる。

【 0 1 0 6 】

疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、例えば T - 8 0 5（日本アエロジル株式会社製）、S T T - 3 0 A、S T T - 6 5 S - S（いずれも、チタン工業株式会社製）、T A F - 5 0 0 T、T A F - 1 5 0 0 T（いずれも、富士チタン工業株式会社製）、M T - 1 0 0 S、M T - 1 0 0 T（いずれも、テイカ株式会社製）、I T - S（石原産業株式会社製）、などが挙げられる。

【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

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

【 0 1 0 9 】

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーに対し 0 . 1 質量% ~ 5 質量% が好ましく、0 . 3 質量% ~ 3 質量% がより好ましい。

前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100 nm 以下が好ましく、3 nm 以上 70 nm 以下がより好ましい。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいと、感光体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

【 0 1 1 0 】

- 流動性向上剤 -

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、等が挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0111】

- クリーニング性向上剤 -

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ のものが好適である。

【0112】

- 磁性材料 -

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

【0113】

前記トナーの酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、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点から、 $0.5\text{mg KOH/g} \sim 40\text{mg KOH/g}$ であることが好ましい。前記酸価が、 0.5mg KOH/g 未満であると、製造時の塩基による分散安定性を向上させる効果が得られなくなったり、前記プレポリマーを用いた場合に伸長反応及び/又は架橋反応が進行しやすくなったりして、製造安定性が低下することがある。前記酸価が、 40mg KOH/g を超えると、前記プレポリマーを用いた場合に伸長反応及び/又は架橋反応が不十分となり、耐高温オフセット性が低下することがある。

【0114】

前記トナーのガラス転移温度（ 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るが、DSC測定において昇温一回目に算出されるガラス転移温度（ T_{g1st} ）が、 45 以上 65 未満であることが好ましく、 45 以上 55 以下であることがより好ましい。これにより、低温定着性、耐熱保存性及び高耐久性を得ることができる。前記 T_{g1st} が、 45 未満であると、現像機内でのブロッキングや感光体へのフィルミングが発生することがあり、 65 以上であると、低温定着性が低下することがある。

また、前記トナーのDSC測定において昇温二回目に算出されるガラス転移温度（ T_{g2nd} ）は、 20 以上 40 未満であることが好ましい。前記 T_{g2nd} が 20 未満であると、現像機内でのブロッキングや感光体へのフィルミングが発生することがあり、 40 を超えると、低温定着性が低下することがある。

【0115】

前記トナーの体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $3\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、個数平均粒径に対する体積平均粒径の比は 1.2 以下であることが好ましい。また、体積平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である成分を 1 個数%以上 10 個数%以下含有することが好ましい。

【0116】

<トナー及びトナー構成成分の各種特性の算出方法及び分析方法>

10

20

30

40

50

< < S P 値 > >

前記 S P 値 (溶解性パラメータ / S o l u b i l i t y P a r a m e t e r) について説明する。

前記 S P 値とは、溶解性パラメータと言われるもので、どれだけ互いが溶けやすいかということを数値化したものである。前記 S P 値は、互いの分子間の引き合う力、すなわち凝集エネルギー密度 C E D (C o h e s i v e E n e r g y D e n s i t y) の平方根で表される。なお、前記 C E D とは、1 m L のものを蒸発させるのに要するエネルギー量である。

【 0 1 1 7 】

本発明における前記 S P 値の計算は、F e d o r s 法により下記式 (I) を用いて行うことができる。

$$S P \text{ 値 (溶解パラメータ) } = (C E D \text{ 値 }) ^ { 1 / 2 } = (E / V) ^ { 1 / 2} \quad \cdots \text{式 (I)}$$

前記式 (I) において、E は分子凝集エネルギー (c a l / m o l)、V は分子容 (c m ³ / m o l) であり、原子団の蒸発エネルギーを Δ e i、モル体積を Δ v i としたとき、各々下式 (I I)、式 (I I I) で表される。

$$E = \sum \Delta e i \quad \cdots \text{式 (I I)}$$

$$V = \sum \Delta v i \quad \cdots \text{式 (I I I)}$$

【 0 1 1 8 】

S P 値の計算方法は諸説あるが、本発明においては一般的に用いられている F e d o r s の方法を用いた。

本計算方法、各原子団の蒸発エネルギー Δ e i 及びモル体積 Δ v i の諸データは、「接着の基礎理論」(井本稔著、高分子刊行会発行、第 5 章) に記載のデータを用いる。

また、- C F ₃ 基等示されていないものに関しては、R . F . F e d o r s , P o l y m . E n g . S c i . 1 4 , 1 4 7 (1 9 7 4) を参照する。

なお、参考までに、式 (I) で示される S P 値を (J / c m ³) ^{1 / 2} に換算する場合には 2 . 0 4 6 を、S I 単位 (J / m ³) ^{1 / 2} に換算する場合には、2 , 0 4 6 を乗ずればよい。

例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記非晶質ハイブリッド樹脂それぞれを合成・混合した場合、これらの S P 値は、上記のようにして、容易に算出できる。

【 0 1 1 9 】

通常、重合途中でモノマーを追加し樹脂骨格を変化させた樹脂などでは、仕込み組成比からの S P 値の算出は困難となる。また、トナーに含まれる成分についても、一般にその組成が不明であることが多く S P 値の算出は困難である。

【 0 1 2 0 】

ところが、前記 F e d o r s 法による S P 値の算出は、樹脂などを構成するモノマーの種類と比率とを特定すれば算出が可能となる。

例えば、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記非晶質ハイブリッド樹脂などを混合したものについて、G P C により分離を行い、その分離した各成分について後述の分析手法を採ることで、前記 S P 値の算出が可能となる。

【 0 1 2 1 】

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

このまとめた溶出液をエバポレーターなどにより濃縮・乾燥した後、固形分を重クロロホルム又は重 T H F などの重溶媒に溶解させ、¹ H - N M R 測定を行い、各元素の積分比率から、溶出成分における樹脂の構成モノマー比率を算出することができる。

また、他の手法としては、溶出液を濃縮後、水酸化ナトリウムなどにより加水分解を行い、分解生成物を高速液体クロマトグラフィー (H P L C) などにより定性定量分析することでも構成モノマー比率を算出することができる。

【 0 1 2 2 】

前記 F e d o r s 法による S P 値の算出は、樹脂を構成するモノマーの種類と比率とを特定すれば算出が可能となるが、本発明における S P 値は、上記分析によりモノマー種が特定された場合、比率が高いものから順に各々の組成比を加算していき、その総和が全体の 90 モル%に達した時点でのモノマー構成から算出したものである（すなわち、残余のモノマーについては S P 値の算出に加算しないこととした）。

【 0 1 2 3 】

< < トナーの成分分析 > >

前記トナーを分析して前記 S P 値を算出する際などの分析手段を示す。

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

10

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

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

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

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

20

溶液を 5 mm 径の N M R 測定用ガラス管に充填し、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製 J N M - A L 400）を用い、23 ~ 25 の温度下、128 回の積算を行い、スペクトルを得る。

トナーに含まれる前記非晶質ポリエステル樹脂、前記ポリエステル樹脂 A、前記非晶質ハイブリッド樹脂のモノマー組成、及び構成比率は得られたスペクトルのピーク積分比率から求めることができる。

【 0 1 2 4 】

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

ピークの帰属は、例えば、

30

8.25 ppm 付近：トリメリット酸のベンゼン環由来（水素 1 個分）

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

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

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

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

3.7 ppm ~ 4.7 ppm 付近：ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物のメチレン由来（水素 2 個分）及びビスフェノール A エチレンオキシド付加物のメチレン由来（水素 4 個分）

40

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

これらの結果から、前記式（I）により前記ポリエステル樹脂 A、前記非晶質ハイブリッド樹脂の S P 値を算出することができる。

【 0 1 2 5 】

< < 酸価、水酸基価の測定方法 > >

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

50

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

さらに、電位差自動滴定装置 DL-53 Titrator (メトラー・トレド社製) 及び電極 DG113-SC (メトラー・トレド社製) を用いて、23 で水酸基価を測定し、解析ソフト LabX Light Version 1.00.000 を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン 120 mL とエタノール 30 mL の混合溶媒を用いる。

10

このとき、測定条件は、以下の通りである。

【0126】

〔測定条件〕

Stir

Speed [%] 25

Time [s] 15

EQP titration

Titrant / Sensor

Titrant CH_3ONa

Concentration [mol/L] 0.1

20

Sensor DG115

Unit of measurement mV

Predispensing to volume

Volume [mL] 1.0

Wait time [s] 0

Titrant addition Dynamic

dE (set) [mV] 8.0

dV (min) [mL] 0.03

dV (max) [mL] 0.5

Measure mode Equilibrium controlled

30

dE [mV] 0.5

dt [s] 1.0

t (min) [s] 2.0

t (max) [s] 20.0

Recognition

Threshold 100.0

Steepest jump only No

Range No

Tendency None

Termination

40

at maximum volume [mL] 10.0

at potential No

at slope No

after number EQPs Yes

n = 1

comb. termination conditions No

Evaluation

Procedure Standard

Potential 1 No

Potential 2 No

50

S t o p f o r r e e v a l u a t i o n N o

【 0 1 2 7 】

酸価は、J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に準拠した方法を用いて測定することができる。

具体的には、まず、試料 0 . 5 g (酢酸エチル可溶分では 0 . 3 g) をトルエン 1 2 0 m L に添加して、2 3 で約 1 0 時間攪拌することにより溶解させる。次に、エタノール 3 0 m L を添加して試料溶液とする。なお、試料が溶解しない場合は、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。さらに、電位差自動滴定装置 D L - 5 3 T i t r a t o r (メトラー・トレド社製) 及び電極 D G 1 1 3 - S C (メトラー・トレド社製) を用いて、2 3 で酸価を測定し、解析ソフト L a b X L i g h t V e r s i o n 1 . 0 0 . 0 0 0 を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン 1 2 0 m L とエタノール 3 0 m L の混合溶媒を用いる。

10

このとき、測定条件は、上記した水酸基価の場合と同様である。

【 0 1 2 8 】

酸価は、以上のようにして測定することができるが、具体的には、予め標定された 0 . 1 N 水酸化カリウム / アルコール溶液で滴定し、滴定量から、酸価 $[mg KOH / g] = \text{滴定量} [mL] \times N \times 56.1 [mg / mL] / \text{試料質量} [g]$ (ただし、N は、0 . 1 N 水酸化カリウム / アルコール溶液のファクター) により酸価を算出する。

【 0 1 2 9 】

< < 融点、及びガラス転移温度 (T g) の測定方法 > >

20

本発明における融点、ガラス転移温度 (T g) は、例えば、D S C システム (示差走査熱量計) (「D S C - 6 0」、島津製作所社製) を用いて測定することができる。

具体的には、対象試料の融点、ガラス転移温度は、下記手順により測定できる。

まず、対象試料約 5 . 0 m g をアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、0 から昇温速度 1 0 / m i n にて 1 5 0 まで加熱する。その後、1 5 0 から降温速度 1 0 / m i n にて 0 まで冷却させ、更に昇温速度 1 0 / m i n にて 1 5 0 まで加熱し、示差走査熱量計 (「D S C - 6 0」、島津製作所社製) を用いて D S C 曲線を計測する。

得られる D S C 曲線から、D S C - 6 0 システム中の解析プログラム『吸熱ショルダー温度』を用いて、一回目の昇温時における D S C 曲線を選択し、対象試料の昇温一回目におけるガラス転移温度を求めることができる。また、『吸熱ショルダー温度』を用いて、二回目の昇温時における D S C 曲線を選択し、対象試料の昇温二回目におけるガラス転移温度を求めることができる。

30

また、得られる D S C 曲線から、D S C - 6 0 システム中の解析プログラム『吸熱ピーク温度』を用いて、一回目の昇温時における D S C 曲線を選択し、対象試料の昇温一回目における融点を求めることができる。また、『吸熱ピーク温度』を用いて、二回目の昇温時における D S C 曲線を選択し、対象試料の昇温二回目における融点を求めることができる。

【 0 1 3 0 】

本発明では、対象試料としてトナーを用いた際の一回目昇温時におけるガラス転移温度を T g 1 s t、同二回目昇温時におけるガラス転移温度を T g 2 n d とする。

40

また本発明では、各構成成分の二回目昇温時における融点、T g を各対象試料の融点、T g とする。

【 0 1 3 1 】

< < 粒度分布の測定方法 > >

前記トナーの体積平均粒径 (D 4) と個数平均粒径 (D n)、その比 (D 4 / D n) は、例えば、コールターカウンター T A - I I、コールターマルチサイザー I I (いずれもコールター社製) 等を用いて測定することができる。本発明ではコールターマルチサイザー I I を使用した。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液 1 0 0 m L ~ 1 5 0 m L 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはボ

50

リオキシエチレンアルキルエーテル（非イオン性の界面活性剤）を0.1 mL ~ 5 mL 加える。ここで、電解水溶液とは1級塩化ナトリウムを用いて1質量% NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-11（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2 mg ~ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解水溶液は、超音波分散器で約1分間 ~ 3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの体積平均粒径（ D_4 ）、個数平均粒径（ D_n ）を求めることができる。

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

【0132】

<トナーの製造方法>

前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーは、少なくとも前記非晶質ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、前記離型剤、前記非晶質ハイブリッド樹脂、及び前記着色剤を含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。

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

また、前記トナーの製造方法の他の一例として、前記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部位を有する重合体との伸長反応及び/又は架橋反応により生成するもの（以下、「接着性基材」と称することがある）を生成しながら、トナー母粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化乃至分散、有機溶媒の除去等を行う。

【0133】

- 水系媒体（水相）の調製 -

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

【0134】

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

これらの中でも、水が好ましい。

前記水と混和可能な溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セロソルブ類、低級ケトン類、などが挙げられる。前記アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、などが挙げられる。前記低級ケトン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、などが挙げられる。

【0135】

- 油相の調製 -

前記トナー材料を含有する油相の調製は、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部位を有する重合体、前記ポリエステル樹脂 A、前記非晶質ポリエステル樹脂、前記離型剤、前記非晶質ハイブリッド樹脂、及び前記着色剤などを含むトナー材料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。

【0136】

前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、除去が容易である点で、沸点が 150 未満の有機溶媒が好ましい。

前記沸点が 150 未満の有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

10

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、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

【0137】

- 乳化乃至分散 -

前記トナー材料の乳化乃至分散は、前記トナー材料を含有する油相を、前記水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、前記トナー材料を乳化乃至分散させる際に、活性水素基含有化合物と活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより、接着性基材が生成する。

20

【0138】

前記接着性基材は、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の活性水素基に対する反応性を有する重合体を含有する油相を、アミン類等の活性水素基を含有する化合物と共に、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する油相を、予め活性水素基を有する化合物を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよく、トナー材料を含有する油相を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、活性水素基を有する化合物を添加し、水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、粒子界面から両者を伸長反応及び/又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的にウレア変性ポリエステル樹脂が形成され、トナー中にウレア変性ポリエステル樹脂の濃度勾配を設けることもできる。

30

【0139】

前記接着性基材を生成させるための反応条件（反応時間、反応温度）としては、特に制限はなく、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部位を有する重合体との組み合わせに応じて、適宜選択することができる。

前記反応時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10 分間～40 時間が好ましく、2 時間～24 時間がより好ましい。

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

40

【0140】

前記水系媒体中において、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の活性水素基含有化合物と反応可能な部位を有する重合体を含有する分散液を安定に形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系媒体相中に、トナー材料を溶媒に溶解乃至分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法、などが挙げられる。

【0141】

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

50

式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。

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

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

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

前記分散時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、バッチ方式の場合、 $0.1\text{分} \sim 5\text{分}$ が好ましい。

10

前記分散温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、加圧下において、 $0 \sim 150$ が好ましく、 $40 \sim 98$ がより好ましい。なお、一般に、前記分散温度が高温である方が分散は容易である。

【0142】

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

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

20

【0143】

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

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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。

【0144】

30

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、などを用いることができる。

前記陰イオン界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル、などが挙げられる。

これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好ましい。

【0145】

前記接着性基材を生成させる際の伸長反応及び/又は架橋反応には、触媒を用いることができる。

40

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

【0146】

- 有機溶媒の除去 -

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

前記有機溶媒が除去されると、トナー母粒子が形成される。トナー母粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。前記分級は、液中で

50

サイクロン、デカンター、遠心分離、などにより、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。

【0147】

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

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

10

前記方法に用いる装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢、などが挙げられる。

【0148】

（現像剤）

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

このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。

20

前記現像剤を一成分現像剤として用いる場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するブレード等の部材へのトナーの融着が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

前記現像剤を二成分現像剤として用いる場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

前記トナーを二成分系現像剤に用いる場合には、前記キャリアと混合して用いればよい。前記二成分現像剤中の前記キャリアの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、90質量%～98質量%が好ましく、93質量%～97質量%がより好ましい。

30

【0149】

<キャリア>

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

【0150】

- 芯材 -

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

40

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。

【0151】

前記芯材の体積平均粒子径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10μm～150μmが好ましく、40μm～100μmがより好ましい。

50

前記体積平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、キャリア中に微粉が多くなり、一粒子当たりの磁化が低下してキャリアの飛散が生じることがあり、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0152】

- 樹脂層 -

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、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、ポリハロゲン化オレフィン、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、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリルモノマーの共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとフルオロ基を有さないモノマーの共重合体等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

10

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。

【0153】

前記アミノ系樹脂としては、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、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、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

前記ポリビニル系樹脂としては、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、アクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、などが挙げられる。

20

前記ポリスチレン系樹脂としては、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、ポリスチレン、スチレン - アクリル共重合体、などが挙げられる。

前記ポリハロゲン化オレフィンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ塩化ビニル、などが挙げられる。

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、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、などが挙げられる。

【0154】

30

前記樹脂層は、必要に応じて、導電粉等を含有してもよい。前記導電粉としては、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、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、などが挙げられる。前記導電粉の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0155】

前記樹脂層は、シリコーン樹脂等を溶媒に溶解させて塗布液を調製した後、塗布液を基材の表面に公知の塗布方法を用いて塗布、乾燥した後、焼き付け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、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、浸漬塗工法、スプレー法、ハケ塗り法、などを用いることができる。

40

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、酢酸ブチルセロソルブ、などが挙げられる。

前記焼き付けは、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、マイクロ波を用いる方法、などが挙げられる。

【0156】

前記キャリア中の樹脂層の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.01\text{ 質量}\%$ ~ $5.0\text{ 質量}\%$ が好ましい。前記含有量が、 0.01

50

質量%未満であると、芯材の表面に均一な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、樹脂層が厚いためにキャリア同士の融着が起こり、キャリアの均一性が低下することがある。

【0157】

(トナー収容ユニット)

本発明におけるトナー収容ユニットとは、トナーを収容する機能を有するユニットに、トナーを収容したものをいう。ここで、トナー収容ユニットの態様としては、例えばトナー収容容器、現像器、プロセスカートリッジなどが挙げられる。

前記トナー収容容器とは、トナーを収容した容器をいう。

前記現像器は、トナーを収容し現像する手段を有するものをいう。

10

前記プロセスカートリッジとは、少なくとも像担持体と現像手段とを一体とし、トナーを収容し、画像形成装置に対して着脱可能であるものをいう。前記プロセスカートリッジは、更に帯電手段、露光手段、クリーニング手段の中から選ばれる少なくとも一つを備えてもよい。

【0158】

次に、前記プロセスカートリッジの一実施形態を図1に示す。本実施形態のプロセスカートリッジは、図1に示すように、潜像担持体101を内蔵し、帯電装置102、現像装置104、クリーニング部107を含み、さらに必要に応じてその他の手段を有する。図1中、符号103は露光装置からの露光、符号105は記録紙をそれぞれ示す。

潜像担持体101としては、後述する画像形成装置における静電潜像担持体と同様なものを用いることができる。また帯電装置102には、任意の帯電部材が用いられる。

20

図1に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについては、潜像担持体101は、矢印方向に回転しながら、帯電装置102による帯電、露光手段(図示せず)による露光103により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。

この静電潜像は、現像装置104でトナー現像され、該トナー現像は転写ローラ108により、記録紙105に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の潜像担持体表面は、クリーニング部107によりクリーニングされ、さらに除電手段(図示せず)により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

【0159】

本発明のトナー収容ユニットを、画像形成装置に装着して画像形成することで、本発明の前記トナーを用いて画像形成が行われるため、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐ストレス性、及び耐熱保存性を有するトナーを備えるトナー収容ユニットが得られる。

30

【0160】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体(以下、「感光体」と称することがある。)と、静電潜像形成手段と、現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段などのその他の手段を有する。

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程などのその他の工程を含む。

40

前記画像形成方法は、前記画像形成装置により好適に行うことができ、前記静電潜像形成工程は、前記静電潜像形成手段により好適に行うことができ、前記現像工程は、前記現像手段により好適に行うことができ、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。

【0161】

- 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(「電子写真感光体」、「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

50

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（OPC）、等が挙げられる。これらの中でも、より高精細な画像が得られる点で、有機感光体（OPC）が好ましい。

【0162】

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、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手段（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手段（露光器）とを少なくとも備える。

10

【0163】

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、等が挙げられる。

前記帯電器としては、静電潜像担持体に接触乃至非接触状態で配置され、直流及び交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

また、前記帯電器が、静電潜像担持体にギャップテープを介して非接触に近接配置された帯電ローラであり、該帯電ローラに直流並びに交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。

20

【0164】

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、等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。

30

【0165】

- 現像工程及び現像手段 -

前記現像工程は、前記静電潜像を、前記トナー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、前記静電潜像を前記トナー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、前記トナーを収容し、前記静電潜像に該トナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適であり、トナー入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

40

【0166】

前記現像器は、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するもの等が好適に挙げられる。

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）

50

の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【 0 1 6 7 】

- 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、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【 0 1 6 8 】

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、等が挙げられる。

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。

【 0 1 6 9 】

- 定着工程及び定着手段 -

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、各色の現像剤に対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色の現像剤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合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、該加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた記録媒体を通過させて加熱定着する手段であることが好ましい。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。

【 0 1 7 0 】

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。

【 0 1 7 1 】

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、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【 0 1 7 2 】

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。

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、各工程は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、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0173】

図2に、本発明の画像形成装置の第一例を示す。画像形成装置100Aは、感光体ドラム10と、帯電ローラ20と、露光装置と、現像装置40と、中間転写ベルト50と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置60と、除電ランプ70とを備える。

【0174】

中間転写ベルト50は、内側に配置されている3個のローラ51で張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。3個のローラ51の一部は、中間転写ベルト50に転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することが可能な転写バイアスローラとしても機能する。また、中間転写ベルト50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が配置されている。さらに、転写紙95にトナー像を転写するための転写バイアス（二次転写バイアス）を印加することが可能な転写ローラ80が中間転写ベルト50と対向して配置されている。

【0175】

また、中間転写ベルト50の周囲には、中間転写ベルト50に転写されたトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電装置58が、中間転写ベルト50の回転方向に対して、感光体ドラム10と中間転写ベルト50の接触部と、中間転写ベルト50と転写紙95の接触部との間に配置されている。

【0176】

現像装置40は、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45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cから構成されている。なお、各色の現像ユニット45は、現像剤収容部42、現像剤供給ローラ43及び現像ローラ（現像剤担持体）44を備える。また、現像ベルト41は、複数のベルトローラで張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。さらに、現像ベルト41の一部が感光体ドラム10と接触している。

【0177】

次に、画像形成装置100Aを用いて画像を形成する方法について説明する。まず、帯電ローラ20を用いて、感光体ドラム10の表面を一様に帯電させた後、露光装置（不図示）を用いて、感光体ドラム10に露光光Lを露光し、静電潜像を形成する。次に、感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像装置40から供給されたトナーで現像してトナー像を形成する。さらに、感光体ドラム10上に形成されたトナー像が、ローラ51から印加された転写バイアスにより、中間転写ベルト50上に転写（一次転写）された後、転写ローラ80から印加された転写バイアスにより、転写紙95上に転写（二次転写）される。一方、トナー像が中間転写ベルト50に転写された感光体ドラム10は、表面に残留したトナーがクリーニング装置60により除去された後、除電ランプ70により除電される。

【0178】

図3に、本発明で用いられる画像形成装置の第二例を示す。画像形成装置100Bは、現像ベルト41を設けずに、感光体ドラム10の周囲に、ブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cが直接対向して配置されている以外は、画像形成装置100Aと同様の構成を有する。

【0179】

図４に、本発明で用いられる画像形成装置の第三例を示す。画像形成装置１００Ｃは、タンデム型カラー画像形成装置であり、複写装置本体１５０と、給紙テーブル２００と、スキャナ３００と、原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）４００とを備える。

【０１８０】

複写装置本体１５０の中央部に設けられている中間転写ベルト５０は、３個のローラ１４、１５及び１６に張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。ローラ１５の近傍には、トナー像が記録紙に転写された中間転写ベルト５０上に残留したトナーを除去するためのクリーニングブレードを有するクリーニング装置１７が配置されている。ローラ１４及び１５により張架された中間転写ベルト５０に対向すると共に、搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの画像形成ユニット１２０Ｙ、１２０Ｃ、１２０Ｍ及び１２０Ｋが並置されている。

10

【０１８１】

また、画像形成ユニット１２０の近傍には、露光装置２１が配置されている。さらに、中間転写ベルト５０の画像形成ユニット１２０が配置されている側とは反対側には、二次転写ベルト２４が配置されている。なお、二次転写ベルト２４は、一对のローラ２３に張架されている無端ベルトであり、二次転写ベルト２４上を搬送される記録紙と中間転写ベルト５０は、ローラ１６と２３の間で接触することができる。

【０１８２】

また、二次転写ベルト２４の近傍には、一对のローラに張架されている無端ベルトである定着ベルト２６と、定着ベルト２６に押圧されて配置された加圧ローラ２７とを備える定着装置２５が配置されている。なお、二次転写ベルト２４及び定着装置２５の近傍に、記録紙の両面に画像を形成する場合に、記録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。

20

【０１８３】

次に、画像形成装置１００Ｃを用いて、フルカラー画像を形成する方法について説明する。まず、原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）４００の原稿台１３０上に、カラー原稿をセットするか、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、カラー原稿をセットし、原稿自動搬送装置４００を閉じる。スタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置４００に原稿をセットした場合は、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場合は、直ちに、スキャナ３００が駆動し、光源を備える第１走行体３３及びミラーを備える第２走行体３４が走行する。このとき、第１走行体３３から照射された光の原稿面からの反射光を第２走行体３４で反射した後、結像レンズ３５を介して、読み取りセンサ３６で受光することにより、原稿が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報が得られる。

30

【０１８４】

各色の画像情報は、各色の画像形成ユニット１２０における各画像形成手段１８に伝達され、各色のトナー像が形成される。各色の画像形成ユニット１２０は、図５に示すように、それぞれ、感光体ドラム１０と、感光体ドラム１０を一様に帯電させる帯電ローラ１６０と、各色の画像情報に基づいて、感光体ドラム１０に露光光Ｌを露光し、各色の静電潜像を形成する露光装置と、静電潜像を各色の現像剤で現像して各色のトナー像を形成する現像装置６１と、トナー像を中間転写ベルト５０上に転写させるための転写ローラ６２と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置６３と、除電ランプ６４とを備える。

40

【０１８５】

各色の画像形成ユニット１２０で形成された各色のトナー像は、ローラ１４、１５及び１６に張架されて移動する中間転写ベルト５０上に順次転写（一次転写）され、重ね合わされて複合トナー像が形成される。

【０１８６】

一方、給紙テーブル２００においては、給紙ローラ１４２の一つを選択的に回転させ、

50

ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写装置本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラを回転して手差しトレイ 54 上の記録紙を繰り出し、分離ローラ 52 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。

【0187】

なお、レジストローラ 49 は、一般には接地されて使用されるが、記録紙の紙粉を除去するためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。次に、中間転写ベルト 50 上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させることにより、中間転写ベルト 50 と二次転写ベルト 24 との間に記録紙を送出させ、複合トナー像を記録紙上に転写（二次転写）する。なお、複合トナー像を転写した中間転写ベルト 50 上に残留したトナーは、クリーニング装置 17 により除去される。

10

【0188】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写ベルト 24 により搬送された後、定着装置 25 により複合トナー像が定着される。次に、記録紙は、切換爪 55 により搬送経路が切り換えられ、排出口ローラ 56 により排紙トレイ 57 上に排出される。あるいは、記録紙は、切換爪 55 により搬送経路が切り換えられ、シート反転装置 28 により反転され、裏面にも同様にして画像が形成された後、排出口ローラ 56 により排紙トレイ 57 上に排出される。

20

【実施例】

【0189】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の記載中「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。

【0190】

（製造例 1 - 1）

< ポリエステル樹脂 A 1 の合成 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、セバシン酸 2, 120 g、1, 9 - ノナンジカルボン酸 0. 021 g、及び 1, 6 - ヘキサンジオール 1, 200 g、を入れ、180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8. 3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 A 1（ポリエステル樹脂 A 1）を得た。

30

ポリエステル樹脂 A 1 の S P 値は 9. 85、融点は 68. 5 であった。

ポリエステル樹脂 A 1 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 30, 000、Mn が 6, 900、Mw / Mn が 4. 4 であった。

【0191】

（製造例 1 - 2）

< ポリエステル樹脂 A 2 の合成 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、セバシン酸 2, 120 g、1, 9 - ノナンジカルボン酸 0. 021 g、及び 1, 2 - エタンジオール 1, 200 g、を入れ、180 で 10 時間反応させた後、200 に昇温して 3 時間反応させ、さらに 8. 3 kPa の圧力にて 2 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 A 2（ポリエステル樹脂 A 2）を得た。

40

ポリエステル樹脂 A 2 の S P 値は 10. 20、融点は 69. 0 であった。

ポリエステル樹脂 A 2 のオルトジクロロベンゼンの可溶分を GPC 測定したところ、Mw が 15, 000、Mn が 4, 900、Mw / Mn が 3. 1 であった。

【0192】

（製造例 1 - 3）

< ポリエステル樹脂 A 3 の合成 >

50

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5 Lの四つ口フラスコに、1、10 - デカンジカルボン酸2、120 g、1、8 - オクタンジオール1、000 g、1、4 - ブタンジオール1、520 g、及びハイドロキノン3.9 gを入れ、180 で10時間反応させた後、200 に昇温して3時間反応させ、さらに8.3 kPaの圧力にて2時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂A3（ポリエステル樹脂A3）を得た。

結晶性ポリエステル樹脂A3のSP値は9.90、融点は67.0 であった。

結晶性ポリエステル樹脂A3のオルトジクロロベンゼンの可溶分をGPC測定したところ、Mwが15,000、Mnが5,000、Mw/Mnが3.0であった。

【0193】

（製造例1-4）

<ポリエステル樹脂A4の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5 Lの四つ口フラスコに、セバシン酸2、120 g、1、9 - ノナンジカルボン酸0.021 g、及び1、8 - オクタンジオール1、490 g、を入れ、180 で10時間反応させた後、200 に昇温して3時間反応させ、さらに8.3 kPaの圧力にて2時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂A4（ポリエステル樹脂A4）を得た。

結晶性ポリエステル樹脂A4のSP値は9.80、融点は69.5 であった。

結晶性ポリエステル樹脂A4のオルトジクロロベンゼンの可溶分をGPC測定したところ、Mwが28,000、Mnが5,700、Mw/Mnが4.9であった。

【0194】

（製造例1-5）

<ポリエステル樹脂A5の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5 Lの四つ口フラスコに、セバシン酸2、220 g、1、9 - ノナンジカルボン酸0.021 g、1、9 - ノナンジオール1、720 g、を入れ、180 で10時間反応させた後、200 に昇温して3時間反応させ、さらに8.3 kPaの圧力にて2時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂A5（ポリエステル樹脂A5）を得た。

結晶性ポリエステル樹脂A5のSP値は9.75、融点は77.6 であった。

結晶性ポリエステル樹脂A5のオルトジクロロベンゼンの可溶分をGPC測定したところ、Mwが27,000、Mnが6,000、Mw/Mnが4.5であった。

【0195】

ポリエステル樹脂A1～A5の特性値を表1にまとめた。

【表1】

		SP値	融点(°C)	Mw	Mn	Mw/Mn
製造例1-1	ポリエステル樹脂A1	9.85	68.5	30000	6900	4.4
製造例1-2	ポリエステル樹脂A2	10.2	69.0	15000	4900	3.1
製造例1-3	ポリエステル樹脂A3	9.90	67.0	15000	5000	3.0
製造例1-4	ポリエステル樹脂A4	9.80	69.5	28000	5700	4.9
製造例1-5	ポリエステル樹脂A5	9.75	77.6	27000	6000	4.5

【0196】

（製造例2-1）

<非晶質ポリエステル樹脂1の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5 Lの四つ口フラスコに、ビスフェノールAエチレンオキサイドサイド2モル付加物499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229部、イソフタル酸100部、テレフタル酸108部、アジピン酸46部、及びジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230 で10時間反応し、さらに10 mmHg～15 mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸30部を入れ、180 、常圧で3時間反応し、非晶質ポリエステル樹脂1を得た。

非晶質ポリエステル樹脂1のSP値は11.30であった。

非晶質ポリエステル樹脂 1 は、重量平均分子量 5,500、数平均分子量 1,800、 T_g 50、酸価 20 mg KOH / g であった。

【0197】

(製造例 2 - 2)

<非晶質ポリエステル樹脂 2 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、ビスフェノール A エチレンオキサイドサイド 2 モル付加物 229 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 部、イソフタル酸 70 部、テレフタル酸 98 部、フマル酸 46 部、ドデセニルコハク酸 24 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、230 で 12 時間共縮重合反応させ、その後、230 で徐々に減圧して、非晶質ポリエステル樹脂 2 を得た。

10

非晶質ポリエステル樹脂 2 の SP 値は 10.82 であった。

非晶質ポリエステル樹脂 2 は、重量平均分子量 17,400、数平均分子量 6,700、 T_g 61、酸価 14 mg KOH / g であった。

【0198】

非晶質ポリエステル樹脂の特性値を表 2 にまとめた。

【表 2】

		SP 値	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Mw	Mn	Mw/Mn
製造例 2-1	非晶質ポリエステル樹脂 1	11.30	50.0	5500	1800	3.0
製造例 2-2	非晶質ポリエステル樹脂 2	10.82	61.0	17400	6700	2.6

20

【0199】

(製造例 3 - 1)

<非晶質ハイブリッド樹脂 1 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、2,3-ブタンジオール 7.2 g、1,2-プロパンジオール 6.08 g、テレフタル酸 18.59 g、及び 2-エチルヘキサン酸錫 (II) 0.18 g を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180 で 1 時間保温した後に 180 から 230 まで 10 / hr で昇温し、その後 230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。160 まで冷却した後、アクリル酸 0.6 g、スチレン 7.79 g、2-エチルヘキシルアクリレート 1.48 g、及びジブチルパーオキシドを滴下ポートにより 1 時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1 時間付加重合反応を熟成させた後、210 に昇温した後、無水トリメリット酸 4.61 g を投入し、210 にて 2 時間反応を行い、210、10 kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ハイブリッド樹脂 1 を得た。

30

非晶質ハイブリッド樹脂 1 の SP 値は 10.80 であった。

非晶質ハイブリッド樹脂 1 は、重量平均分子量 55,000、数平均分子量 2,800、 T_g 55、酸価 9.4 mg KOH / g であった。

【0200】

(製造例 3 - 2)

<非晶質ハイブリッド樹脂 2 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、2,3-ブタンジオール 7.2 g、1,2-プロパンジオール 6.08 g、テレフタル酸 18.59 g、及び 2-エチルヘキサン酸錫 (II) 0.18 g を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180 で 1 時間保温した後に 180 から 230 まで 10 / hr で昇温し、その後 230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。160 まで冷却した後、アクリル酸 1.0 g、スチレン 8.50 g、2-エチルヘキシルアクリレート 1.48 g、及びジブチルパーオキシドを滴下ポートにより 1 時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1 時間付加重合反応を熟成させた後、210 に昇温した後、無水トリメリット酸 4.61 g を投入し、210 にて 2 時間反応を行い、210、10 kPa にて所望の軟

40

50

化点に達するまで反応を行って、非晶質ハイブリッド樹脂 2 を得た。

非晶質ハイブリッド樹脂 2 の S P 値は 10.73 であった。

非晶質ハイブリッド樹脂 2 は、重量平均分子量 26,000、数平均分子量 3,400、 T_g 61.6、酸価 13.2 mg KOH / g であった。

【0201】

(製造例 3 - 3)

<非晶質ハイブリッド樹脂 3 の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、2,3-ブタンジオール 6.48 g、1,2-プロパンジオール 5.48 g、テレフタル酸 16.71 g、及び 2-エチルヘキサン酸錫 (II) 0.16 g を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、180 で 1 時間保温した後に 180 から 230 まで 10 / hr で昇温し、その後 230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。160 まで冷却した後、2-エチルヘキシルアクリレート 1.48 g、及びジブチルパーオキシドを滴下ポートにより 1 時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1 時間付加重合反応を熟成させた後、210 に昇温した後、無水トリメリット酸 5.01 g を投入し、210 にて 2 時間反応を行い、210、10 kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ハイブリッド樹脂 3 を得た。

非晶質ハイブリッド樹脂 3 の S P 値は 10.89 であった。

非晶質ハイブリッド樹脂 3 は、重量平均分子量 13,000、数平均分子量 3,200、 T_g 55、酸価 9.4 mg KOH / g であった。

【0202】

非晶質ハイブリッド樹脂の特性値を表 3 にまとめた。

【表 3】

		SP 値	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Mw	Mn	Mw/Mn
製造例 3-1	非晶質ハイブリッド樹脂 1	10.80	55.0	55000	2800	19.6
製造例 3-2	非晶質ハイブリッド樹脂 2	10.73	61.6	26000	3400	7.6
製造例 3-3	非晶質ハイブリッド樹脂 3	10.89	55.0	13000	3200	4.1

【0203】

(製造例 4 - 1)

<ポリエステル樹脂 A 分散液 1 の調製>

金属製 2 L 容器に、ポリエステル樹脂 A 1 を 100 部、及び酢酸エチル 200 部を入れ、75 で加熱溶解させた後、氷水浴中で 27 / 分の速度で急冷した。これにガラスビーズ (3 mm φ) 500 mL を加え、バッチ式サンドミル装置 (カンペハピオ社製) で 10 時間粉碎を行い、結晶性ポリエステル樹脂 A 分散液 1 を得た。

【0204】

(製造例 4 - 2)

<ポリエステル樹脂 A 分散液 2 の調製>

製造例 4 - 1 において、ポリエステル樹脂 A 1 をポリエステル樹脂 A 2 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、ポリエステル樹脂 A 分散液 2 を得た。

【0205】

(製造例 4 - 3)

<ポリエステル樹脂 A 分散液 3 の調製>

製造例 4 - 1 において、ポリエステル樹脂 A 1 をポリエステル樹脂 A 3 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、ポリエステル樹脂 A 分散液 3 を得た。

【0206】

(製造例 4 - 4)

<ポリエステル樹脂 A 分散液 4 の調製>

製造例 4 - 1 において、ポリエステル樹脂 A 1 をポリエステル樹脂 A 4 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、ポリエステル樹脂 A 分散液 4 を得た。

【 0 2 0 7 】

(製造例 4 - 5)

< ポリエステル樹脂 A 分散液 5 の調製 >

製造例 4 - 1 において、ポリエステル樹脂 A 1 をポリエステル樹脂 A 5 に代えた以外は、製造例 4 - 1 と同様にして、ポリエステル樹脂 A 分散液 5 を得た。

【 0 2 0 8 】

(実施例 1)

< トナー 1 の調製 >

- 油相の調製 -

- - 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 6 8 2 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 8 1 部、テレフタル酸 2 8 3 部、無水トリメリット酸 2 2 部、及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 で 8 時間反応し、さらに 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧で 5 時間反応し [中間体ポリエステル 1] を得た。[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2 , 1 0 0 、重量平均分子量 9 , 5 0 0 、T g 5 5 、酸価 0 . 5 m g K O H / g 、水酸基価 5 1 m g K O H / g であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 4 1 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 9 部、及び酢酸エチル 5 0 0 部を入れ 1 0 0 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質量 % は、1 . 5 3 % であった。

【 0 2 0 9 】

- - ケチミンの合成 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 1 7 0 部、及びメチルエチルケトン 7 5 部を仕込み、5 0 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 4 1 8 m g K O H / g であった。

【 0 2 1 0 】

- - マスターバッチ (M B) の合成 - -

水 1 , 2 0 0 部、カーボンブラック (P r i n t e x 3 5 デクサ製) [D B P 吸油量 = 4 2 m L / 1 0 0 m g 、p H = 9 . 5] 5 4 0 部、及び非晶質ポリエステル樹脂 1 1 , 2 0 0 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 1 5 0 で 3 0 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。

【 0 2 1 1 】

- - 顔料・W A X 分散液の作製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、[非晶質ポリエステル樹脂 1] 3 7 8 部、離型剤としてパラフィンワックス 5 0 部 (日本精細社製、H N P - 9 、炭化水素系ワックス、融点 7 5 . 0 、S P 値 8 . 8) 、C C A (サリチル酸金属錯体 E - 8 4 : オリエント化学工業社製) 2 2 部、及び酢酸エチル 9 4 7 部を仕込み、攪拌下 8 0 に昇温し、8 0 のまま 5 時間保持した後、1 時間で 3 0 に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 5 0 0 部、及び酢酸エチル 5 0 0 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] 1 , 3 2 4 部を容器に移し、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 1 k g / h r 、ディスク周速度 6 m / 秒、0 . 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積 % 充填、3 パスの条件で、分散を行った。次いで、[非晶質ポリエステル樹脂 1] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 , 0 4 2 . 3 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・W A X 分散液 1] を得た。[顔料・W A X 分散液 1] の固形分濃度 (1 3 0 、3 0 分) は 5 0 % であった。

【 0 2 1 2 】

[顔料・W A X 分散液 1] 6 6 4 部、[プレポリマー 1] 1 0 9 . 4 部、[ポリエステル樹脂 A 分散液 1] 7 3 . 9 部、[非晶質ハイブリッド樹脂 1] 7 3 . 9 部、及び [ケチミ

10

20

30

40

50

ン化合物 1] 4 . 6 部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で 5 , 0 0 0 r p m で 1 分間混合し、[油相 1] を得た。

【 0 2 1 3 】

- 有機微粒子エマルジョン（微粒子分散液）の合成 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 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 - 3 0 : 三洋化成工業社製）1 1 部、スチレン 1 3 8 部、メタクリル酸 1 3 8 部、及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転 / 分で 1 5 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 7 5 °C 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 3 0 部を加え、7 5 °C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液 [微粒子分散液 1] を得た。[微粒子分散液 1] を LA - 9 2 0 （HORIBA 社製）で測定した体積平均粒径は、0 . 1 4 μ m であった。[微粒子分散液 1] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

【 0 2 1 4 】

- 水相の調製 -

水 9 9 0 部、[微粒子分散液 1] 8 3 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 4 8 . 5 % 水溶液（エレミノール MON - 7 : 三洋化成工業社製）3 7 部、及び酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 1] とした。

【 0 2 1 5 】

- 乳化・脱溶剤 -

前記 [油相 1] が入った容器に、[水相 1] 1 , 2 0 0 部を加え、TKホモミキサーで、回転数 1 3 , 0 0 0 r p m で 2 0 分間混合し [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、3 0 °C で 8 時間脱溶剤した後、4 5 °C で 4 時間熟成を行い、[分散スラリー 1] を得た。

【 0 2 1 6 】

- 洗浄・乾燥 -

[分散スラリー 1] 1 0 0 部を減圧濾過した後、

(1) : 濾過ケーキにイオン交換水 1 0 0 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間）した後濾過した。

(2) : (1) の濾過ケーキに 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で 3 0 分間）した後、減圧濾過した。

(3) : (2) の濾過ケーキに 1 0 % 塩酸 1 0 0 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間）した後濾過した。

(4) : (3) の濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間）した後濾過する、という前記 (1) ~ (5) の操作を 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 4 5 °C で 4 8 時間乾燥し、目開き 7 5 μ m メッシュで篩い [トナー 1] を得た。

【 0 2 1 7 】

< 評価 >

得られたトナーについて以下の方法により現像剤を作製し、以下の評価を行った。結果を表 6 に示す。

< 現像液の作製 >

- キャリアの作製 -

トルエン 1 0 0 部に、シリコーン樹脂オルガノストレートシリコーン 1 0 0 部、γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン 5 部、及びカーボンブラック 1 0 部を添加し、ホモミキサーで 2 0 分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径 5 0 μ m の球状マグネタイト 1 , 0 0 0 部の表面に樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。

- 現像剤の作製 -

ボールミルを用いて、前記トナー 1 5 部と前記キャリア 9 5 部とを混合し、現像剤を作製した。

【 0 2 1 8 】

< < 低温定着性、及び耐高温オフセット性 > >

定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機 MF 2 2 0 0（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ 6 2 0 0 紙（株式会社リコー社製）に複写テストを行った。

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

定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 1 2 0 mm / 秒 ~ 1 5 0 mm / 秒、面圧を 1 . 2 k g f / c m ²、ニップ幅を 3 mm とした。

また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を 5 0 mm / 秒、面圧を 2 . 0 k g f / c m ²、ニップ幅を 4 . 5 mm とした。

【 0 2 1 9 】

< < 耐熱保存性 > >

5 0 m L のガラス容器にトナー 1 0 g を充填し、トナー粉体の見掛け密度の変化が無くなるまで十分にタッピングし、容器に蓋をし、5 0 の恒温槽に 2 4 時間放置した後、2 4 に冷却し、針入度試験（J I S K 2 2 3 5 - 1 9 9 1）により、針入度（mm）を測定し、下記基準で耐熱保存性を評価した。なお、針入度が大きい程、耐熱保存性が優れていることを意味し、針入度が 1 5 mm 未満であるものは、使用上、問題が発生する可能性が高い。

〔評価基準〕

：針入度が 2 5 mm 以上

○：針入度が 2 0 mm 以上 2 5 mm 未満

：針入度が 1 5 mm 以上 2 0 mm 未満

×：針入度が 1 5 mm 未満

【 0 2 2 0 】

< < フィルミング > >

画像形成装置 MF 2 8 0 0（株式会社リコー製）を用いて、1 0 , 0 0 0 枚画像を形成させた後の感光体を目視で検査し、トナー成分、主に離型剤の感光体への固着が生じていないかを下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

：感光体へのトナー成分の固着が確認されない

○：感光体へのトナー成分の固着が確認できるが、実用上、問題になるレベルではない

：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上問題の出るレベルである

×：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上大きく問題のあるレベルである

【 0 2 2 1 】

< < 耐ストレス性 > >

トナー 0 . 2 5 g をキャリア 4 . 7 5 g を底面直径 2 5 mm、高さ 3 0 mm のステンレス容器に入れ、円周方向に 3 0 0 r p m の回転を 2 0 分間与え、トナーとキャリアとを攪拌し、接触させた。ここで、キャリアとしては、平均粒径 3 5 μ m のフェライト粒子（株式会社リコー製）を用いた。

この攪拌させたトナーを帯電量測定装置 TB - 2 0 0（株式会社東芝製）によりブローオフ法で単位面積当たりの帯電量（Q / S）を測定した。

具体的には、上記帯電量測定装置の 4 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを装着した試料部に測定サンプルを装填し、常温常湿環境（2 0 、5 5 % R H）で、ブロー圧 5 0 k P a（0 . 5 k g f / c m ²）の窒素ガスを 1 0 秒間ブローして電荷を測定した。

〔評価基準〕

：帯電量の絶対値が 2 0 0 μ C / m ² 以上 2 5 0 μ C / m ² 未満

- ：帯電量の絶対値が $150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上 $200 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満
- ：帯電量の絶対値が $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上 $150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満
- ×：帯電量の絶対値が $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満

【0222】

(実施例2)

<トナーの調製>

実施例1において、[ポリエステル樹脂A分散液1]を[ポリエステル樹脂A分散液2]に代えた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

10

【0223】

(実施例3)

<トナーの調製>

実施例1において、[非晶質ハイブリッド樹脂1]を[非晶質ハイブリッド樹脂2]に代えた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0224】

(実施例4)

<トナーの調製>

実施例2において、[非晶質ハイブリッド樹脂1]を[非晶質ハイブリッド樹脂2]に代えた以外は、実施例2と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

20

【0225】

(実施例5)

<トナーの調製>

実施例3において、[非晶質ポリエステル樹脂1]を[非晶質ポリエステル樹脂2]に代えた以外は、実施例3と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

30

【0226】

(実施例6)

<トナーの調製>

実施例4において、[非晶質ポリエステル樹脂1]を[非晶質ポリエステル樹脂2]に代えた以外は、実施例4と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0227】

(実施例7)

<トナーの調製>

実施例6において、[ポリエステル樹脂A分散液2]を[ポリエステル樹脂A分散液4]に代えた以外は、実施例6と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

40

【0228】

(実施例8)

<トナーの調製>

実施例6において、[ポリエステル樹脂A分散液2]を[ポリエステル樹脂A分散液5]に代えた以外は、実施例6と同様にして、トナーを得た。

50

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0229】

(比較例1)

<トナーの調製>

実施例5において、[非晶質ハイブリッド樹脂2]を[非晶質ハイブリッド樹脂3]に代えた以外は、実施例5と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0230】

(比較例2)

<トナーの調製>

比較例1において、[非晶質ハイブリッド樹脂3]を用いず、比較例1と同様の手法で、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0231】

(比較例3)

<トナーの調製>

実施例5において、[ポリエステル樹脂A分散液1]を[ポリエステル樹脂A分散液3]に代えた以外は、実施例5と同様にして、トナーを得た。

得られたトナー中の各成分のSP値の関係を表5に示す。

得られたトナーについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0232】

作製したトナーの種類一覧を表4に示す。

【0233】

【表4】

	ポリエステル樹脂		非晶質ポリエステル樹脂		非晶質ハイブリッド樹脂	
	樹脂No.	SP1値	樹脂No.	SP2値	樹脂No.	SP3値
実施例1	ポリエステル樹脂A1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂1	11.30	非晶質ハイブリッド樹脂1	10.80
実施例2	ポリエステル樹脂A2	10.20	非晶質ポリエステル樹脂1	11.30	非晶質ハイブリッド樹脂1	10.80
実施例3	ポリエステル樹脂A1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂1	11.30	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
実施例4	ポリエステル樹脂A2	10.20	非晶質ポリエステル樹脂1	11.30	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
実施例5	ポリエステル樹脂A1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
実施例6	ポリエステル樹脂A2	10.20	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
実施例7	ポリエステル樹脂A4	9.80	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
実施例8	ポリエステル樹脂A5	9.75	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73
比較例1	ポリエステル樹脂A1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂3	10.89
比較例2	ポリエステル樹脂A1	9.85	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	-	-
比較例3	ポリエステル樹脂A3	9.90	非晶質ポリエステル樹脂2	10.82	非晶質ハイブリッド樹脂2	10.73

【0234】

【表5】

	式(1)	式(2)		式(3)	
	SP1<SP3<SP2	0.4<SP2-SP1<1.1		0.1<SP3-SP1<1.0	
	充足性	SP2-SP1	充足性	SP3-SP1	充足性
実施例1	○	1.45	×	0.95	○
実施例2	○	1.1	×	0.6	○
実施例3	○	1.45	×	0.88	○
実施例4	○	1.1	×	0.53	○
実施例5	○	0.97	○	0.88	○
実施例6	○	0.62	○	0.53	○
実施例7	○	1.02	○	0.93	○
実施例8	○	1.07	○	0.98	○
比較例1	×	0.97	○	1.04	×
比較例2	○	0.97	○	-	-
比較例3	○	0.92	○	0.83	○

10

20

30

40

50

【 0 2 3 5 】

【表 6】

	低温定着性	耐高温オフセット性	Tg1st(°C)	耐熱保存性	フィルミング	耐ストレス性
	定着下限温度(°C)	定着上限温度(°C)				
実施例 1	118	170	50	○	○	○
実施例 2	113	165	47	△	○	○
実施例 3	118	170	51	○	○	◎
実施例 4	113	165	48	△	○	◎
実施例 5	118	170	51	◎	◎	◎
実施例 6	113	165	48	○	◎	◎
実施例 7	118	170	50	◎	◎	◎
実施例 8	115	170	50	○	△	△
比較例 1	118	170	49	○	×	×
比較例 2	118	170	52	○	○	×
比較例 3	125	180	51	×	○	×

10

【 0 2 3 6 】

上記の通り、実施例 1 から 8 では、低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、耐ストレス性、及びフィルミングの全てに優れたトナーが得られた。また、ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、及び非晶質ポリエステル樹脂の S P 値を調整することで、耐熱保存性、耐ストレス性、フィルミングが向上したトナーが得られた。

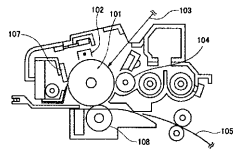
比較例 1 では、式 (1) を満たしておらず、前記非晶質ハイブリッド樹脂として、スチレン系樹脂を含まないため、前記非晶質ポリエステル樹脂のポリエステル樹脂に対する分散効果が十分でなく、フィルミング、及び耐ストレス性が大きく悪化したと推測される。

20

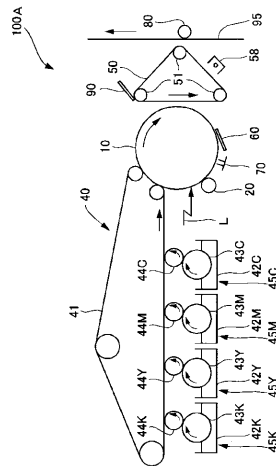
比較例 2 では、非晶質ハイブリッド樹脂を含まないため、耐ストレス性が大きく悪化した。

比較例 3 では、ポリエステル樹脂に、カルボン酸成分としてセバシン酸を含まないため、耐熱保存性、及び耐ストレス性が大きく悪化した。

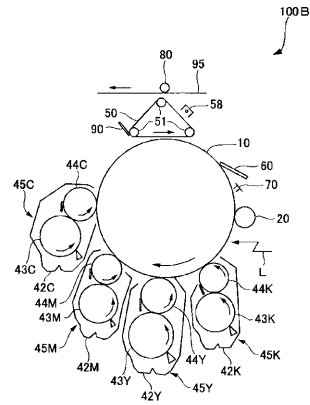
【図 1】



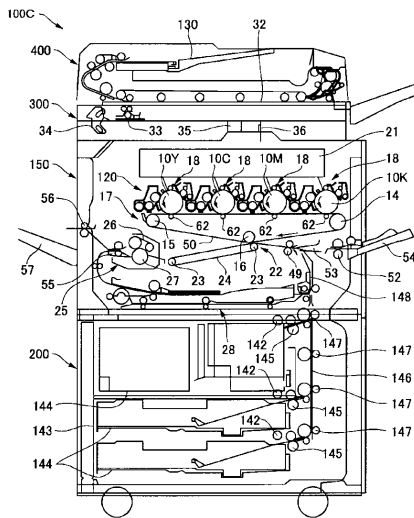
【図 2】



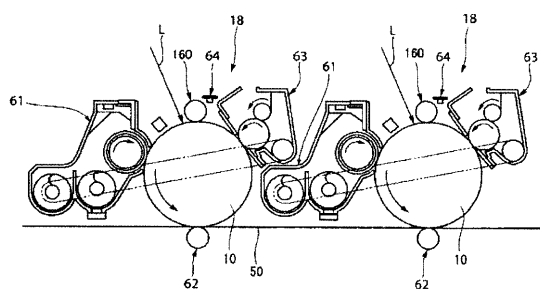
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 山東 秀行

日本国 143 - 8555 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 長谷川 慎

日本国 143 - 8555 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 唐戸 涼香

日本国 143 - 8555 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 永田 幸介

日本国 143 - 8555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開2015-072378(JP,A)

特開2015-045850(JP,A)

特開2007-093809(JP,A)

特開2012-053196(JP,A)

特開2006-030685(JP,A)

特開2016-045358(JP,A)

特開2016-053677(JP,A)

特開2016-133578(JP,A)

特開2017-072758(JP,A)

特開2016-071377(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/113