

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4984972号  
(P4984972)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	331
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
			G03G	9/08	325

請求項の数 7 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2007-51726 (P2007-51726)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成19年3月1日(2007.3.1)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2008-107769 (P2008-107769A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成20年5月8日(2008.5.8)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成22年3月1日(2010.3.1)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2006-261551 (P2006-261551)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成18年9月26日(2006.9.26)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	有馬 康浩
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー、静電潜像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂、着色剤及び離型剤と、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物と、を含有し、

下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物の含有量が2.5~10質量%であり、平均円形度が0.94~0.98の範囲にあり、ナトリウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0~0.20の範囲であり、かつ、アルミニウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0.02~0.30の範囲であり、且つ28 / 85%RHの環境に3日間放置した後における含水率が1.5質量%以下であり、

前記ポリエステル樹脂、前記着色剤、前記着色剤の各原料を水系分散媒に分散させる乳化工程と、前記ポリエステル樹脂の分散液に、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物を添加する工程と、得られた各分散液を混合して得た原料分散液から凝集粒子を製作する凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させトナーを得る融合工程と、を少なくとも経て得られることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(1) 酸価が200~500mg KOH / gの範囲

(2) 重量平均分子量が1500~6500の範囲

(3) 酸成分を構成する重合性単量体として、アクリル酸、マレイン酸のいずれかを含み、かつその他の重合性単量体として、スチレン、メチルスチレンのいずれかを含む重合性単量体を重合した重合体。

【請求項2】

10

20

結晶性ポリエステル樹脂を含み、フローテスターによる1/2降下温度が85以上115以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項3】

トナーを含み、該トナーが請求項1又は2に記載の静電潜像現像用トナーであることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項4】

キャリアを含み、該キャリアの形状係数SF1が115～140の範囲であることを特徴とする請求項3に記載の静電潜像現像剤。

【請求項5】

トナーが少なくとも収められ、該トナーが請求項1又は2に記載の静電潜像現像用トナーであることを特徴とするトナーカートリッジ。

10

【請求項6】

現像剤保持体を少なくとも備え、請求項3に記載の静電潜像現像剤を収めることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項7】

潜像保持体と、該潜像保持体上に形成された静電潜像を現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、潜像保持体上に形成されたトナー像を被転写体上に転写する転写手段と、被転写体上に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を有し、前記現像剤が請求項3に記載の静電潜像現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電潜像現像用トナー、静電潜像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法としては、多数の方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。一般的には、光導電性物質を利用した感光体（潜像保持体）表面に、種々の手段により電氣的に潜像を形成し、形成された潜像をトナーを用いて現像しトナー像を形成した後、このトナー像を、構成により中間転写体を介して、紙等の被転写体表面に転写し、加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着する、という複数の工程を経て、画像が形成される。また、感光体表面に残ったトナーは、必要に応じて種々の方法によりクリーニングされ、再びトナー像の現像に利用される。

30

【0003】

被転写体表面に転写されたトナー像を定着する定着技術としては、加熱ロールおよび加圧ロールから構成される一对のロール間に、トナー像が転写された被転写体を挿入し、定着する熱ロール定着法が一般的である。また、同種の技術として、ロールの一方または両方をベルトに代えた定着法も知られている。これらの技術は、他の定着法と比較して、高速で堅牢な画像が得られエネルギー効率がよく、また溶剤等の揮発による環境への害が少ない。

40

【0004】

転写工程を経て、被転写体表面に転写されたトナー像は、定着工程において加熱された定着部材により加熱されることで熔融し、前記被転写体表面へ定着される。前記定着工程では前記定着部材により前記トナー像だけでなく前記被転写体をも加熱しないと、前記トナー像が定着されないことが知られている。被転写体への加熱が不十分であると、前記定着部材からの加熱によりトナーだけが熔融し、定着部材へ付着するいわゆるコールドオフセットが発生する。

【0005】

また被転写体やトナー像が過度に加熱されるとトナーの粘度が減少してトナー像の一部または全部が定着部材側に付着するいわゆるホットオフセットが発生する。したがって、

50

トナーの定着特性としては、コールドオフセットの発生温度が低く、ホットオフセットの発生温度が高く、定着可能領域の広いトナーが望ましい。

【0006】

近年の省電力化とプリント生産性の向上の要求の高まりに伴い、大きな使用電力を占める定着工程の省電力化のために、プリンターの待機状態では定着器の待機電力をゼロ、あるいは、ほとんど使用しない状態とし、待機状態からのウォームアップタイムを短縮するために、小熱容量の定着器を導入することが多い。小熱容量の定着器をもちいる場合、定着器の温度分布が大きくなりやすい傾向があることから、前述の定着可能領域はなおさら重要であり、また、連続プリントにより定着器の温度も降下しやすいことから、プリント生産性の観点でトナーの低温定着性もまた重要な特性である。

10

【0007】

定着特性に関連して、結着樹脂としては、従来より、重縮合系のポリエステル樹脂や、付加重合系のスチレンアクリル樹脂が結着樹脂として一般的に用いられているが、ポリエステル樹脂のほうが、極性が高く用紙への接着性に優れること、熔融挙動がシャープとなることから、より低温での定着性に有利である傾向にある。また、より高い光沢度の定着画像を得る場合においてもポリエステル樹脂のほうがより低温での定着性に優れる傾向がある。

【0008】

しかしながら、前述のホットオフセット発生温度を上げる高温での粘度調整手段として、線状、架橋に限ることなく、数千～数十万の広い分子量および分子量分布制御範囲をもって対応することができるが、ポリエステル樹脂の場合は分子量を増加させることが困難であり、高分子量体はゲル状となりやすいことから、粘度調整は可能であるが、画像光沢度が不十分となる場合がある。

20

【0009】

上記の問題に対し、熱保管性と低温での定着性を両立する手段として、トナーの結着樹脂として急激なシャープメルト性を有する結晶性樹脂を用いる方法が古くから提案されている（例えば、特許文献2および3参照）。

【0010】

一方、近年の省エネルギー化の要求に対応するためには材料面に限定した設計では不十分な点があり、さらなる省力化のためには製法面からの改善も強く望まれている。また、トナーの表面性、形状は電子写真プロセスにおいてはトナーの流動性、転写性と関連する重要な特性であって、主としてトナー製法により制御される因子である。

30

【0011】

近年、凝集・合一法によるトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献4および5参照）。これらは、一般に乳化重合・強制乳化・転相乳化法等により樹脂粒子分散液を作製し、溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製した後、これらを混合し、トナー粒径に相当する凝集体を形成し、加熱することによって融合・合一させトナーとする製造方法である。

【0012】

上記の如き凝集・合一法は、材料選択の幅が広いこと、粒度分布が狭いトナーを得られやすいこと、トナー形状の制御が容易であること、多量の離型剤を含有させることが可能であること、等の点で従来の混練粉碎法とは大きく異なっている。近年のマシンの高速化やこれに伴う省エネルギーの必要性を鑑みると、粒度分布が狭く小粒径のトナーの製造に適する凝集・合一法は優れた特性を有しているといえる。

40

【0013】

一方、前記ポリエステルを結着樹脂として凝集・合一法により作製されたトナーは、一般的に結着樹脂がスチレン・アクリル共重合体の場合よりも帯電特性が必ずしも満足できるものではない場合がある。

この原因としては、結着樹脂がスチレン・アクリル共重合体の場合とポリエステルの場合とでは、乳化粒子表面のアニオン性解離基の存在形態が異なるためと考えられる。スチ

50

レン - アクリル共重合体のように乳化重合法により作製される乳化粒子は、その製法の特  
性上、粒子の表面側にカルボン酸等のアニオン性解離基が集積する。このため、乳化粒子  
表面はアニオン性解離基（カルボキシル基等）が高密度に存在しており、これらの静電反  
発力が十分に作用することにより粒子は安定化していると考えられる。これに対し、ポリ  
エステルは重縮合反応により作製された樹脂の固形物を強制乳化あるいは転相乳化等の方  
法により乳化粒子化する方法が一般的である。このため、粒子内におけるアニオン性解離  
基の分布にばらつきが生じ、表面側に解離基が集積していない分、スチレン - アクリル共  
重合体の場合よりも安定性が十分でない場合がある。

【 0 0 1 4 】

さらに、凝集・合一法においては、乳化粒子およびその他の原材料との混合体を所望の  
トナー粒径まで凝集させた後、粒径成長を抑制させる目的でアルカリ金属塩を添加する工  
程を要する。アルカリ金属塩の添加量は、粒子の表面側に存在するアニオン性解離基の解  
離に要する分に対応するが、表面側のアニオン性解離基量が不十分な場合には、粒子内部  
からのアニオン性解離基の解離も促進させる必要が生ずるため、その分多量のアルカリ金  
属塩を添加しなければならない。このようにアルカリ金属塩の添加量が多い場合には、投  
入量に応じてアルカリ金属がトナー中に残留することになり帯電特性の悪化を引き起こす  
。

【 0 0 1 5 】

上記理由から、凝集・合一法により結着樹脂をポリエステル樹脂とするトナーを作製す  
る場合、粒径成長を抑制するために添加するアルカリ金属塩の投入量が多くなり、結果と  
して高温高湿下における電気（帯電）特性が劣化する。したがって、湿式製法のポリエ  
ステルトナーの作製においては、アルカリ金属塩自体の添加量を減少させること、あるいは  
、アルカリ金属塩の添加量が多量な場合でもトナー中のアルカリ金属残留量を低減させる  
施策が必要となる。

【 0 0 1 6 】

上記の問題を鑑み、ポリエステル樹脂の乳化粒子を比較的少ないアルカリ金属塩の添加  
量で凝集・合一法により作製する方法が提案されている（例えば、特許文献 6 参照）。こ  
の方法は結着樹脂であるポリエステルのカルボキシル基に由来する静電反発作用の不足分  
をノニオン界面活性剤の立体保護効果により補っており、アルカリ金属塩の添加量を減少  
させることが可能である。

【 0 0 1 7 】

さらに、トナー中のカルボン酸量を増加させる方法としては、結着樹脂に 2 種類のポリ  
エステル樹脂を併用し、そのうち一方に酸価の大きい（ $200 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ ）  
のポリエステル樹脂を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 8 参照）。

また、トナー中にアニオン性解離基を含有させる類似の手法としては、分散剤に水溶性  
高分子を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 9 および 10 参照）。

【 0 0 1 8 】

また、水系媒体中で、結着樹脂を含有してなる一次粒子を凝集する工程、凝集粒子を合  
一させる工程において、体積平均分子量が  $1000 \sim 90000$  のアクリル酸樹脂、ある  
いは、マレイン酸樹脂の塩化合物の存在下で分散させる工程で用いる方法が提案されてい  
る（例えば、特許文献 11 参照）。

【 0 0 1 9 】

このように、近年の省エネルギー化に対する要求からも、ポリエステルの結着樹脂とし  
て用い、良好な粒径や粒度分布を有すると共に、高温高湿下でも十分な電気特性を有し、  
良好な帯電特性を示すトナーが望まれている。

【特許文献 1】特公昭 42 - 23910 号公報

【特許文献 2】特公昭 56 - 1394 号公報

【特許文献 3】特公昭 62 - 39428 号公報

【特許文献 4】特開昭 63 - 282752 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 250439 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2005-140987号公報

【特許文献7】特開平8-234487号公報

【特許文献8】特開2002-40714号公報

【特許文献9】特開昭62-170971号公報

【特許文献10】特開昭62-205365号公報

【特許文献11】特開2006-184306号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、電気特性が良好な静電潜像現像用トナー、並びに、静電潜像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記課題は、以下の本発明により達成される。

すなわち請求項1に係る発明は、

ポリエステル樹脂、着色剤及び離型剤と、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物と、を含有し、

下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物の含有量が2.5~10質量%であり、平均円形度が0.94~0.98の範囲にあり、ナトリウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0~0.20の範囲であり、かつ、アルミニウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0.02~0.30の範囲であり、且つ28 / 85%RHの環境に3日間放置した後における含水率が1.5質量%以下であり、

20

前記ポリエステル樹脂、前記着色剤、前記着色剤の各原料を水系分散媒に分散させる乳化工程と、前記ポリエステル樹脂の分散液に、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物を添加する工程と、得られた各分散液を混合して得た原料分散液から凝集粒子を作製する凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させトナーを得る融合工程と、を少なくとも経て得られることを特徴とする静電潜像現像用トナーである。

(1)酸価が200~500mg KOH / gの範囲

(2)重量平均分子量が1500~6500の範囲

(3)酸成分を構成する重合性単量体として、アクリル酸、マレイン酸のいずれかを含み、かつその他の重合性単量体として、スチレン、メチルスチレンのいずれかを含む重合性単量体を重合した重合体。

30

【0022】

請求項2に係る発明は、フローテスターによる1/2降下温度が85 以上115 以下である請求項1に記載の静電潜像現像用トナーである。

【0025】

請求項3に係る発明は、トナーを含み、該トナーが請求項1又は2に記載の静電潜像現像用トナーである静電潜像現像剤である。

【0026】

請求項4に係る発明は、キャリアを含み、該キャリアの形状係数SF1が115~140の範囲である請求項3に記載の静電潜像現像剤である。

40

【0027】

請求項5に係る発明は、トナーが少なくとも収められ、該トナーが請求項1又は2に記載の静電潜像現像用トナーであるトナーカートリッジである。

【0028】

請求項6に係る発明は、現像剤保持体を少なくとも備え、請求項3に記載の静電潜像現像剤を収容するプロセスカートリッジである。

【0029】

請求項7に係る発明は、像保持体と、該像保持体上に形成された静電荷像を現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、像保持体上に形成されたトナー像を被転写体上に

50

転写する転写手段と、被転写体上に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を有し、前記現像剤が請求項3に記載の静電荷現像剤である画像形成装置である。

【発明の効果】

【0030】

本発明の請求項1に係る発明によれば、帯電特性が良好で、かつ、定着可能範囲の広い静電潜像現像用トナーを提供することができる。

請求項2に係る発明によれば、さらに低温定着条件で画像形成を行うことができる静電潜像現像用トナーを提供することができる。

請求項1に係る発明によれば、帯電特性が良好で、かつ、画質欠陥のない画像形成が可能な静電潜像現像用トナーを提供することができる。

10

請求項3に係る発明によれば、帯電特性が良好な静電潜像現像剤を提供することができる。

請求項4に係る発明によれば、さらに耐久性に優れた静電潜像現像剤を得ることができる。

請求項5に係る発明によれば、帯電特性が良好な静電荷現像用トナーの供給を容易にし、該特性の維持性を高めることができる。

請求項6に係る発明によれば、帯電特性が良好な静電荷現像剤の取り扱いを容易にし、種々の構成の画像形成装置への適応性を高めることができる。

請求項7に係る発明によれば、定着温度領域が広く画質欠陥のない画像形成を維持することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明を詳細に説明する。

< 静電潜像現像用トナー >

本発明の静電潜像現像用トナーは、平均円形度（以下、便宜上「形状係数」と称する）が0.94～0.98の範囲にあり、ナトリウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0～0.20の範囲であり、かつ、アルミニウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0.02～0.30の範囲であり、且つ28 / 85%RHの環境に3日間放置した後における含水率が1.5質量%以下であることを特徴とする。

但し、本発明の静電潜像現像用トナーは、ポリエステル樹脂、着色剤及び離型剤と、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物と、を含有し、

30

下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物の含有量が2.5～10質量%であり、前記ポリエステル樹脂、前記着色剤、前記着色剤の各原料を水系分散媒に分散させる乳化工程と、前記ポリエステル樹脂の分散液に、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物を添加する工程と、得られた各分散液を混合して得た原料分散液から凝集粒子を作製する凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させトナーを得る融合工程と、を少なくとも経て得られることを特徴とする静電潜像現像用トナーが採用される。

(1) 酸価が200～500mg KOH / gの範囲

(2) 重量平均分子量が1500～6500の範囲

(3) 酸成分を構成する重合性単量体として、アクリル酸、マレイン酸のいずれかを含み、かつその他の重合性単量体として、スチレン、メチルスチレンのいずれかを含む重合性単量体を重合した重合体。

40

【0032】

以下、本発明の静電潜像現像用トナー（以下、単に「トナー」という場合がある）をより詳細に説明する。まず各発明の特長について述べる。

【0033】

前記のように、本発明では、トナーの形状係数が0.94～0.98の範囲であり、ナトリウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0～0.20の範囲であり、かつ、アルミニウム含有量が蛍光X線測定によるnet強度において0.02～0.30の範囲である。

50

## 【0034】

例えば、前記凝集・合一法により得られるトナー中にナトリウムが含まれる場合、ナトリウムはトナー内でカルボキシル基等の極性基と塩構造を取るものの、本来イオン化しやすい性質であるため、 $R-COONa$ 及び $R-COO^- + Na^+$ の両構造を樹脂内に有する。そのため $Na^+$ のようにイオン化したナトリウムイオンの周囲には水分子が存在しやすくなり、その結果 $Na^+$ の構造はさらに増加してしまう。

このため、ポリエステル樹脂より構成されるトナー中のナトリウム含有量を蛍光X線測定による $net$ 強度において0～0.20の範囲とすることで、ポリエステル樹脂の親水性を抑制し、高湿度環境下においても、優れたトナーの帯電性と放置時の帯電量の維持性を確保でき、環境安定性に優れた高画質を提供できる。

10

## 【0035】

前記ナトリウム含有量が蛍光X線測定による $net$ 強度において0.20を越えると、現像剤の帯電量が、出力終了後の動作停止による現像器内の攪拌停止後、放置日数に従い減少する現象が起こり、再出力時に、十分な帯電量に復帰せず、そのため地かぶり、画像濃度の異常などの画像欠損を生じてしまう。また、ナトリウム含有量があまりに少ないと、アニオン性解離基の解離が不十分となり、凝集、融合工程での安定した造粒制御が困難になる場合があるが、何らかの手法により前記アニオン性解離基の解離が十分となれば、ナトリウム含有量の下限は0でも問題ない。

トナー中のナトリウム含有量は、蛍光X線測定による $net$ 強度において0～0.15の範囲であることがより望ましく、 $net$ 強度において0～0.05の範囲であることが

20

## 【0036】

一方、アルミニウムは樹脂に対し、一種の架橋剤として働く場合があり、特にトナーに用いられる数千から十数万の重量平均分子量を有する樹脂の場合は、樹脂分子間の凝集力が小さいため、高い温度で急速に粘度が低下してしまう。そのため高温領域におけるオフセットが生じやすくなる。そこでアルミニウムを架橋剤として用いることで粘度の低下を抑制し、耐ホットオフセット性を向上させることができる。

## 【0037】

本発明においては、アルミニウム含有量を蛍光X線測定による $net$ 強度において0.02～0.30の範囲とする。トナー中のアルミニウム含有量を、0.02以上とすることによって、ガラス転移点前後の固体から溶融開始の溶融カーブは元のポリエステル樹脂のシャープな溶融特性を維持しながら、高温部でのトナーの温度による粘度低下を緩やかにすることができ、前述のホットオフセット発生温度を上昇させ、定着可能温度範囲を広げることができる。

30

## 【0038】

これは、アルミニウムイオンとポリエステル樹脂分子中のカルボン酸等の極性部との間に一種のイオン架橋が生成し、分子鎖が広がったものが樹脂分子中に存在するのと同じ効果を有するために、トナーの急激な溶融特性変化が抑えられたものと考えられる。単純にトリメリット酸等の架橋モノマーを使用して分子量分布を拡大したポリエステル樹脂よりも、定着可能温度領域が拡大し有利となるメカニズムは、前記イオン架橋が線状分子末端

40

## 【0039】

なお、前記アルミニウム含有量が、蛍光X線測定による $net$ 強度において0.30を越えると、過度な溶融粘度上昇による定着温度上昇を招いてしまう。

トナー中のアルミニウム含有量は、蛍光X線測定による $net$ 強度において0.05～0.30の範囲であることがより望ましく、0.05～0.15の範囲であることが、カラー発色の画像光沢度を適正とするためにもさらに望ましい。

## 【0040】

なお、前記ナトリウム含有量およびアルミニウム含有量は、下記の方法により測定する

50

ことができる。

すなわち、蛍光X線解析装置（島津製作所社製、XRF-1500）を用いて、トナー量0.130gのディスクを成型し、X線出力40V-70mA、測定面積10mm<sup>2</sup>、測定時間15分の条件で、定性定量全元素分析法にて測定し、このデータのNaK、AlKの強度を本発明のnet強度とした。なお、このピークに他の元素のピークが重なる場合には、ICP発光分光法や、原子吸光法にて、解析したうえでナトリウム分、アルミニウム分の強度を求めることができる。

【0041】

前記ナトリウム含有量の制御方法は、例えば、乳化凝集法における合一時のpH等によって制御することができる。すなわち、凝集粒子内の樹脂粒子が合一する段階でpHが適度に低ければナトリウムを凝集粒子外へ放出しやすくなり、逆に両性金属であるアルミニウムはイオン化されている量が減少し残留しやすくなるため、制御可能となる。具体的には、例えばアルミニウムイオンは、乳化凝集法においては、凝集剤として用いることでトナー中に導入され、トナー化後の残存量は、凝集完了後のキレート剤の添加等により調整することができる。

10

【0042】

また、本発明のトナーは、形状係数が0.94~0.98の範囲であることを必須の要件とする。形状係数が0.94より小さい場合には、トナーの製造工程における凝集粒子の融合が不十分となり、現像器内の機械的ストレスによってトナー粒子の解砕やクリーニング部でのつぶれが生じ、画像欠陥の原因となる。一方、0.98より大きい場合には、トナー粒子が球形に近い形態になる為、特にブレードクリーニング方式を用いる画像形成方法の場合、クリーニング部でのトナー粒子のすり抜けが生じ、クリーニング不良による画像の白すじが発生する。

20

【0043】

また、後述するトナーが結晶性ポリエステル樹脂を含む場合には、形状係数が0.94より小さいと、トナーとキャリアの接触ができない部分が増加し、接触部分の帯電が過剰となるため、帯電量の分布が広くなり、地かぶりが生じやすくなる。また転写効率が不十分となりやすい。形状係数が0.98より大きいと、トナーとキャリアの接触部分の面積が小さくなり、前述の再出力の際に、十分な帯電量に復帰する時間が長くなり、地かぶりが生じてしまう。

30

【0044】

したがって、形状係数を0.94~0.98に制御することによって、画像欠損のない画像を提供でき、特にブレードクリーニング方式を用いた画像形成方法においては、より顕著な効果を得ることができる。また、トナーとキャリアの接触面積を適度に制御することができるため、前述のプリント再スタートの際に、十分な帯電量に復帰しやすくなると共に、感光体上の転写残トナーのブレードクリーニング性、および、トナーの転写効率を良好とすることができる。

なお、上記形状係数は、0.95~0.98の範囲が望ましく、0.96~0.98の範囲がより好適である。

【0045】

前記トナーの形状係数は、フロー式粒子分析装置FPIA2100（ホソカワミクロン社製）を用いて測定することができる。測定条件は、以下の通りである。

前処理；原液300mgに対して、純水20mlで希釈し、超音波で5分分散処理

測定条件：モード H P F測定モード

分析量 0.35μL

粒子計数 1500~5000カウント

解析条件：粒径限定範囲 0.60~10.05μm（円相当径）

円形度限定範囲 0.40~1.00

【0046】

また、トナーの形状係数は、融合温度、融合時間、融合時のpH等の調整により、必要

40

50

な範囲に制御可能である。結着樹脂の分子量、ガラス転移点、架橋材料量、架橋材料種、離型剤量、離型剤融点、着色剤含有量等によって上記の条件は変化するものの、例えばこれらが融合しやすい条件であれば融合温度を低く、融合時間を短く制御することによって、形状係数が0.98を越えないように制御することができ、形状係数が0.94未満にならないようにするにはその逆の条件とすることによって制御することができる。

【0047】

本発明では、結着樹脂であるポリエステル樹脂が結晶性ポリエステル樹脂を含んでもよいが、この場合、フローテスターによる1/2降下温度( $T_{f1/2}$ )が85以上115以下であることが望ましい。

【0048】

なお、前記軟化温度 $T_{f1/2}$ の測定は、高化式フローテスターCFT-500C(島津製作所社製)を用いて測定することができ、ダイスの細孔の径を0.5mm、ダイスの細孔の長さ1mm、加圧荷重を0.98MPa(10kg/cm<sup>2</sup>)、プレヒート時間を5分間、昇温速度を1/分、測定温度間隔を1、開始温度を65、とした条件下で、1.05gの試料を溶融流出させた時の流出開始点から終了点の高さの1/2に相当する温度とした。

【0049】

前記のように、本発明では、トナーがポリエステル樹脂等に加えて、下記(1)、(2)及び(3)を満たす化合物と、を含有することが望ましい。

(1) 酸価が200~500mg KOH/gの範囲

(2) 重量平均分子量が1500~6500の範囲

(3) 酸成分を構成する重合性単量体として、アクリル酸、マレイン酸のいずれかを含み、かつその他の重合性単量体として、スチレン、メチルスチレンのいずれかを含む重合性単量体を重合した重合体。

【0050】

前述のように、例えばポリエステル樹脂を結着樹脂として凝集・合一法によりトナー作製を行う場合に、乳化粒子のカルボン酸量、特に粒子の表面部分のカルボキシル基の量を増加させることができればより効果的である。

湿式トナーの作製にあたり凝集・合一法を用いる場合、乳化粒子およびその他の原材料の混合体を所望のトナー粒径まで凝集させた後、トナーの粒径成長を停止させて融合・合一を行うことにより粒度分布のシャープなトナーを得ることができる。粒度分布の狭いトナーを得るためには、上記の凝集および合一工程を安定に制御することが重要であり、乳化粒子表面に存在するカルボキシル基に代表されるアニオン性解離基の種類および量に大きく依存する。

【0051】

水系分散媒中においては、乳化粒子の表面に多数のアニオン性解離基が存在しており、これらの静電反発作用により乳化粒子は安定した(凝集しにくい)分散状態を保持している。アニオン性解離基による静電反発作用が不十分な場合には、凝集工程において急激な粒径成長が起こり、また、融合工程においては凝集粒子同士の接触を十分に抑制することが困難となる。これに対し、アニオン性解離基が多数存在し十分な静電反発力が作用する場合には、凝集工程において急激な粒径成長を抑制でき、融合工程においては乳化粒子を良好な分散状態に維持することができる。したがって、凝集・合一法において安定したトナーの造粒制御を行うためには、乳化粒子表面のカルボキシル基に代表されるアニオン性解離基の存在が重要であると推察される。

【0052】

しかし、乳化粒子表面のアニオン性解離基の存在形態は、結着樹脂の種類、乳化粒子の作製法、凝集・合一工程における操作法、等により大きく異なり、とりわけ、結着樹脂種および乳化粒子作製法の影響が大きい。

【0053】

結着樹脂がスチレン-アクリル共重合体などのアクリル酸系樹脂の場合、ラジカル重合

10

20

30

40

50

反応により樹脂を作製することが可能であることから、樹脂化には乳化重合法が汎用的に用いられる。乳化重合法等の手法により作製される乳化粒子は、製法上の特性から粒子の表面側にカルボキシル基をはじめとするアニオン性解離基が集積する傾向にある。このため、乳化粒子表面はアニオン性解離基が高密度に存在していることから、乳化粒子同士には負電荷による静電反発が作用し、安定な分散状態を保持することができる。このため、スチレン-アクリル共重合体を主成分とする乳化粒子を用いて凝集・合一法によりトナー作製する場合には、乳化粒子の分散性が良好であるために安定した造粒制御が可能である【0054】

一方、ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂の場合、樹脂化は重縮合反応により行われるため、樹脂化された樹脂の固形物を強制乳化あるいは転相乳化等の方法により乳化粒子化する方法が一般的である。このため、カルボキシル基等のアニオン性解離基の分布は乳化粒子内ではばらついた状態となっており、乳化粒子表面にアニオン性解離基が集積していない分、スチレン-アクリル共重合体を主成分とする乳化粒子よりも分散安定性が低い。したがって、凝集工程における急激な粒径成長や融合工程における凝集粒子同士の付着を抑制することが不十分となり、安定した造粒制御が困難である。

【0055】

また、アニオン性解離基に関して凝集・合一中の操作法の観点から着目した場合、上記の凝集・合一工程において乳化粒子およびそれらの凝集粒子に安定性を付与するためにはカルボキシル基等のアニオン性解離基の解離を促進させる必要があるため、特に融合工程よりも前段階においてアルカリ金属塩を添加する工程を必要とする。一般に、アルカリ金属は高い吸湿性を有しているため、トナー中に残留した場合には、特に高温高湿下における電気特性の悪化を引き起こす。そのため、アルカリ金属塩の添加量は極力少量であることが好ましい。

【0056】

凝集・合一工程におけるアルカリ金属塩添加量に関して乳化粒子がそれぞれスチレン-アクリル系樹脂の場合とポリエステル樹脂の場合とで比較すると、ポリエステル樹脂乳化粒子は上記の如き製法の特性上の理由から、乳化粒子表面へのアニオン性解離基の集積密度合いが不十分である。そのため、アニオン性解離基の解離をより促進する目的で、より多量のアルカリ金属塩を添加する必要がある。アルカリ金属塩の添加量が過剰な場合には後述する洗浄工程による除去が困難となることから、アルカリ金属がトナー中に多く残留し、高温高湿下における電気特性の悪化を引き起こす。

【0057】

上記理由から、ポリエステル樹脂の乳化粒子は安定した造粒制御が比較的難しく、高温高湿下におけるカブリといった画像ディフェクトを生じやすい。したがって、造粒安定性と環境安定性（特に帯電特性）を改善するためには、ポリエステル乳化粒子の表面に存在するカルボキシル基をはじめとするアニオン性解離基の密度を増大させるとともに、トナー中に存在するアルカリ金属の残留量を低減させる必要がある。この点は、前記第1の本発明において述べた通りである。

【0058】

上記の如きポリエステル樹脂の乳化粒子を用いたトナーの技術的問題に対し、本発明者等が検討した結果、単に樹脂骨格中に組み込むアニオン性解離基の数を増加させるのではなく、多数のアニオン性解離基を有する化合物を添加剤として用いることにより解決することができるが見出された。

【0059】

すなわち、多数のアニオン性解離基を有する化合物を添加剤として用いる（特に、凝集・合一中に添加する）と、これらの化合物がポリエステル乳化粒子表面へ吸着する。これにより、乳化粒子の表面は静電反発力が充分作用する状態が保持されるため、凝集中の急激な粒子成長を抑制することが可能である。また、融合工程においてもこれらのアニオン性解離基に由来する静電反発効果が作用するため、凝集粒子同士の付着を十分に防止することができ、安定した造粒制御が可能となる。

10

20

30

40

50

## 【0060】

一方、粒径成長を停止させる目的で用いるアルカリ金属塩の添加量に関しては、多数のアニオン性解離基を有する化合物を添加した分に応じて必要量が増加する。樹脂骨格中に存在するアニオン性解離基とアルカリ金属が形成した塩は、アルカリ金属塩がいわば樹脂骨格中に取り込まれた形態となるため、洗浄によるアルカリ金属の完全な除去が困難である。これに対し、添加剤中のアニオン性解離基と形成したアルカリ金属塩に関しては、トナー洗浄において上記の添加剤がトナー中から脱離すると同時にアルカリ金属も除去されるため、比較的容易にトナー中のアルカリ金属残留量を低減させることができる。

## 【0061】

また、樹脂骨格中にアニオン性解離基を付与したトナーでも洗浄工程の改善によりアルカリ金属の除去は可能であると考えられる。しかし、その場合には、樹脂合成の煩雑化に加え、より複雑な洗浄作業を必要とするため、工業的な観点（例えば製造装置の大型化等）からは好ましくない。

## 【0062】

しかし、例えば、前記アニオン性解離基を有する化合物として、単に適当なアルキルカルボン酸を用いて仮に凝集・合一法によるトナー作製を行ったとしても、ポリエステル樹脂粒子に付与できるカルボン酸等のアニオン性解離基が不十分となるか、あるいは、立体障害による分散安定性効果が不足となり、系中のアルカリ添加量およびトナー中のアルカリ金属残留量を低減させることは難しいことがわかった。

## 【0063】

このため本発明者等がさらに検討を行った結果、ポリエステル樹脂の乳化粒子に、カルボキシル基をはじめとするアニオン性解離基を多数含有し、特定の範囲の酸価及び分子量を有する化合物を添加して凝集・合一法によるトナー作製を行えば、安定した造粒制御を行うことができ、かつアルカリ金属の残留量を低減させることも可能となることを見出された。

## 【0064】

これにより、従来トナーと比較して電気特性を大きく改善することができ、特に高温高湿下におけるカブリなどの画像ディフェクトの発生を抑制することができる。また、トナーの熔融粘弾性変化が高温域で緩和されるため高温側の耐オフセット性が改善し、定着可能温度領域がより拡大する。さらに、例えば結晶性ポリエステル樹脂を用いた場合にもトナー表面への外添剤の埋まりこみを低減させることができ、現像剤の耐久性を向上させることができることもわかった。

## 【0065】

具体的には、前記酸価が200～500mg KOH/gの範囲であり、かつ重量平均分子量が1500～6500の範囲であり、かつ、酸成分として、アクリル酸、マレイン酸のどちらか一方を含み、その他の成分として、スチレン、メチルスチレンのいずれかを含む化合物（以下、「高酸価分散剤」と称する場合がある）は、ポリエステル樹脂の乳化粒子に造粒安定性を付与し、トナーの電気（帯電）特性を改善できる作用があることがわかった。

従って、本発明のトナーは、アニオン性解離基を有する化合物として上記化合物（高酸価分散剤）を含有することにより、良好な帯電特性を得ることができる。また上記トナーは、より良好な帯電特性が得られる観点から、少なくともポリエステル樹脂を含む樹脂粒子を分散させた樹脂粒子分散液を調製し、該樹脂粒子分散液中に前記高酸価分散剤を添加した後、上記樹脂粒子分散液中で前記樹脂粒子を凝集させて形成される凝集粒子を加熱融合して得られたトナーであることが望ましい。

## 【0066】

ここで、前記高酸価分散剤について説明する。

本発明の静電潜像現像用トナーに添加される高酸価分散剤としては、カルボキシル基を有する共重合樹脂、及びそれらの塩などが挙げられる。

上記カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する、

10

20

30

40

50

- エチレン性不飽和化合物等が挙げられる。カルボキシル基を有する、- エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられ、この中でもアクリル酸、マレイン酸が特に好適である。

【0067】

なお、カルボキシル基を有する重合性単量体との共重合樹脂に用いられるその他の重合性単量体としては、例えばスチレン、-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン等の芳香族系ビニル単量体；メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、オクチルメタクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシポリオキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシポリオキシエチレンアクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンメタクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンアクリレート、ヒドロキシポリオキシブチレンメタクリレート、ヒドロキシポリオキシブチレンアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルなどの非芳香族系ビニル単量体；等が挙げられるが、スチレン、メチルスチレンが好適に用いられる。

【0068】

これらを用いた共重合樹脂の望ましい例としては、スチレン-アクリル酸共重合樹脂、スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合樹脂、-メチルスチレン-アクリル酸共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂等やそれらの塩等が挙げられる。また、それらの共重合樹脂の一部がエステル化されていてもよい。

【0069】

また、前記高酸価分散剤の酸価は、200~500mg KOH/gの範囲であることを必須とするが、酸価が200mg KOH/gより小さいと、カルボン酸による静電反発作用が不十分となるために安定した造粒制御が困難となる。酸価が500mg KOH/gを超えても、ポリエステル乳化粒子表面への分散剤の吸着性が減少し、立体障害効果による分散安定性が不足し、粒度制御が困難となる。

上記酸価は200~500mg KOH/gの範囲であることが望ましい。

【0070】

尚、ポリエステル乳化粒子表面への分散剤の吸着性を上げ、十分な分散安定性を得るためには、酸価が500mg KOH/g以下である共重合体を用いることが好適である。これは、疎水性モノマーとカルボン酸含有モノマーの共重合比率を疎水性モノマー比率を増やすことにより、分散剤の水溶性を適度な範囲に減じ、ポリエステル乳化粒子表面への分散剤の付着性をあげ、攪拌スラリー中の粒子の接触による融着(粗粉生成)を抑制する効果が有るためと考えている。

【0071】

ここで、本発明に係る高酸価分散剤の酸価の測定は、以下の方法により行うことができる。すなわち、高酸価分散剤を2g秤量し、テトラヒドロフラン160mlに溶解、または溶解性の不十分なものについては溶解可能分を溶解した後、この試料を用い、JISK0070-1992の電位差滴定法により酸価を求めた。

【0072】

また、前記高酸価分散剤の重量平均分子量Mwは、1500~6500の範囲にあるこ

とを必須とし、2000～10000の範囲にあることが望ましく、1500～7000の範囲にあることがより望ましい。酸価が前記範囲の化合物の重量平均分子量Mwが100より小さいと、乳化粒子表面への吸着や立体障害効果が不十分となり分散安定性が悪化し、6500より大きいとスラリーの粘度が上昇し分散安定性が悪化してしまう。分子量が6500より大きい場合は、分散剤の分子鎖による橋かけ凝集のような増粘現象が起こっていると考えている。したがって、吸着性、立体障害効果、スラリー粘度の観点で、上記分子量範囲が粒度制御性に必要である。

#### 【0073】

ここで、上記重量平均分子量（および数平均分子量）の測定は、以下のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により条件で行った。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H（東ソー（株）社製6.0mmID×15cm）」を2本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μL、測定温度40℃、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製して行った。

#### 【0074】

なお、製品であるトナー中の高酸価分散剤の酸価等を測定するには、上記高酸価分散剤が、高酸価でかつ低分子量であるためアルカリ性の水へ良溶解性を示すことを利用して、トナーから高酸価分散剤を分取して分析を行う。具体的には、トナーをテトラヒドロフラン等の有機溶媒に十分溶解し、次いでこれをアルカリに調整されたイオン交換水と攪拌混合して水相と油相とに分離したのち、アルカリ性の水相に溶解した分散剤成分を取り出す。その後、この成分についてNMR等による組成分析、GPCによる分子量測定、前記酸価の測定を行えば、高酸価分散剤の酸価等として求めることができる。

#### 【0075】

本発明における高酸価分散剤のトナー中の含有量は、固形分で0.1～20質量%の範囲にあることが望ましく、0.3～10質量%の範囲にあることがより望ましい。高酸価分散剤のトナー中の含有量が0.1質量%以上であれば、静電反発作用が十分に得られ、一方20質量%以下であれば、洗浄による除去が容易に行え、高温高湿化における良好な電気（帯電）特性が得られる。

なお、上記高酸価分散剤は、例えば凝集・合法による製造時における分散系（樹脂粒子分散液）の固形分濃度や凝集時結着樹脂中の極性基の量等を考慮して添加することが望ましい。具体的には、後述のポリエステル樹脂の酸価が大きい場合は、高酸価分散剤の添加量を少なめに調整し、ポリエステル樹脂の酸価が低い場合は、高酸価分散剤の添加量を多めに調整する。

#### 【0076】

次に、本発明のトナーの構成成分を、トナーの製造方法とともに併せて説明する。

#### - ポリエステル樹脂 -

本発明のトナーに用いられる結晶性ポリエステル樹脂や非晶性ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とから合成されることが好ましい。なお、本発明においては、前記ポリエステル樹脂として市販品を使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。

#### 【0077】

ここで、「結晶性ポリエステル樹脂」とは、示差走査熱量測定（DSC）において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものを指す。一方、DSCにおいて階段状の吸熱量変化が認められる樹脂は、「非晶性ポリエステル樹脂」を意味する。

#### 【0078】

前記多価カルボン酸成分としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、グルタル

10

20

30

40

50

酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等の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；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類；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がこの限りではない。

【0079】

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。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

【0080】

さらに、前述の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することも可能である。2重結合を持つジカルボン酸は、2重結合を介して、ラジカル的に架橋結合させ得る点で定着時のホットオフセットを防ぐ為に好適に用いることができる。当該ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級エステル、酸無水物等も挙げられる。これらの中でもコストの点で、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

20

【0081】

前記多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、などの脂肪族ジオール類；シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール類；等が挙げられる。これら多価アルコールの1種又は2種以上用いることができる。

【0082】

なお、非晶性ポリエステル樹脂の場合は、これら多価アルコール中、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が望ましく、更には芳香族ジオールがより望ましい。一方、結晶性ポリエステル樹脂の場合は、脂肪族ジオールが望ましく、主鎖部分の炭素数が7~20である直鎖型脂肪族ジオールがより望ましい。前記脂肪族ジオールが分岐型の場合、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下する為、良好な耐トナープロッキング性、画像保存性、及び低温定着性が得られない場合がある。また、炭素数が7未満であると、芳香族ジカルボン酸と縮重合させる場合、融点が高くなり、低温定着が困難となることがある一方、20を超えると実用上の材料の入手が困難となり易い。前記炭素数としては14以下であることがより望ましい。

30

【0083】

前記結晶性ポリエステル樹脂の合成に好適に用いられる脂肪族ジオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、入手容易性を考慮すると1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールが好ましい。

40

【0084】

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

50

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。

【0085】

結晶性ポリエステル合成に好適に用いられる多価アルコール成分のうち、前記脂肪族ジオール成分の含有量が80モル%以上であることが望ましく、より好適には、90モル%以上である。前記脂肪族ジオール成分の含有量が80モル%未満では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下する為、良好な耐トナーブロッキング性、画像保存性及び低温定着性が得られない場合がある。

【0086】

なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製等の目的で、酢酸、安息香酸等の1価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用することができる。

10

【0087】

ポリエステル樹脂は、前記多価アルコールと多価カルボン酸を常法に従って縮合反応させることによって製造することができる。例えば、前記多価アルコール及び多価カルボン酸に、必要に応じて触媒を入れ、温度計、攪拌器、流下式コンデンサを備えた反応容器に配合し、不活性ガス(窒素ガス等)の存在下、150~250で加熱し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の酸価に達した時点で反応を停止させ、冷却し、目的とする反応物を取得することによって製造することができる。

【0088】

20

このポリエステル樹脂の合成に使用する触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサライド等の有機金属やテトラブチルチタネート等の金属アルコキシドなどのエステル化触媒が挙げられる。上記触媒の添加量は、原材料の総量に対して0.01~1質量%とすることが好ましい。

【0089】

本発明トナーに使用される非晶性ポリエステル樹脂の分子量は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分の前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、重量平均分子量(Mw)が5000~200000の範囲であることが望ましく、より好適には7000~100000の範囲であり、数平均分子量(Mn)は2000~10000の範囲であることが望ましく、分子量分布Mw/Mnは1.5~50の範囲であることが望ましく、更に好適には2~10の範囲である。

30

【0090】

また、結晶性ポリエステル樹脂については、重量平均分子量(Mw)が5000~70000であることが望ましく、更に好適には15000~50000の範囲であり、数平均分子量(Mn)は2000~20000の範囲であることが望ましく、分子量分布Mw/Mnは1.5~10の範囲であることが望ましく、更に好適には2.0~4.0の範囲である。

【0091】

重量平均分子量及び数平均分子量が上記範囲より小さい場合には、低温定着性には効果的ではある一方で、耐ホットオフセット性が著しく悪くなるばかりでなく、トナーのガラス転移点を低下させる為、トナーのブロッキング等保存性にも悪影響を及ぼす場合がある。一方、上記範囲より分子量が大きい場合には、耐ホットオフセット性は充分付与できるものの、低温定着性は低下する他、トナー中に存在する結晶性ポリエステル相の染み出しを阻害する為、ドキュメント保存性に悪影響を及ぼす場合がある。したがって、上述の条件を満たすことによって低温定着性、耐ホットオフセット性及びドキュメント保存性を両立することが容易となる。

40

なお、重量平均分子量および数平均分子量は、前記高酸価分散剤における測定方法に準じた方法により測定することができる。

【0092】

ポリエステル樹脂の酸価(樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は、前記の好

50

適な分子量分布を得やすいことや、乳化分散法によるトナー粒子の造粒性を確保しやすいことや、得られるトナーの環境安定性（温度・湿度が変化した時の帯電性の安定性）を良好なものに保ちやすいことなどから、1～30 mg KOH/g の範囲とすることが望ましい。ポリエステル樹脂の酸価は、原料の多価カルボン酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステルの末端のカルボキシル基を制御することによって調整することができる。あるいは多価カルボン酸成分として無水トリメリット酸を使用することによってポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を有するものが得られる。

【0093】

本発明に使用される非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、35～100 の範囲であることが望ましく、貯蔵安定性とトナーの定着性のバランスの点から、50～80 であることがより好適である。ガラス転移温度が35 未満であると、トナーが貯蔵中又は現像機中でブロッキング（トナーの粒子が凝集して塊になる現象）を起こしやすい傾向にある。一方、ガラス転移温度が100 を超えると、トナーの定着温度が高くなってしまい望ましくない。

【0094】

本発明で用いる結晶性ポリエステル樹脂の融点は、60～120 の範囲であることが望ましく、70～100 の範囲であるのがより好適である。前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が60 未満であると、粉体の凝集が起こり易くなったり、定着画像の保存性が悪くなったりすることがある。一方120 を越えると、画像荒れを起こし低温定着性を阻害することがある。

なお、上記結晶性ポリエステル樹脂の融点は、前記の示差走査熱量測定（DSC）により得られた吸熱ピークのピーク温度として求めた。

【0095】

- 着色剤 -

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、公知の着色剤であれば特に限定されないが、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、プリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料；等が挙げられる。

【0096】

具体的には、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマントオレンジGTR、ピラロゾンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマントレッド、デュボンオイルレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート、C.I.ピグメント・レッド48：1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・57：1、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・ブルー15：1、C.I.ピグメント・ブルー15：3などの種々の顔料などを例示することができ、これらを1種または2種以上を併せて使用することができる。

【0097】

前記着色剤の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して、1～30質量部の範囲が望ましく、また、必要に応じて表面処理された着色剤を使用したり、顔料分散剤を使用することも有効である。前記着色剤の種類を選択することにより、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナー等を得ることができる。

【0098】

- 離型剤 -

離型剤としては、公知の離型剤であれば特に限定されないが、例えば、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス；低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、サゾールワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス等の合成或いは鉱物・石油系ワックス；脂肪酸エステル、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス；などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらの離型剤は、1種単独で用いても良く、2種以上併用しても良い。

【0099】

離型剤の融点は、保存性の観点から、50以上であることが望ましく、60以上であることがより望ましい。また、耐オフセット性の観点から、110以下であることが望ましく、100以下であることがより望ましい。

10

【0100】

離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、2～30質量部の範囲内であることが好ましく、3～20質量部の範囲内であることがより好ましい。離型剤の含有量が2質量部未満であると離型剤添加の効果がなく、高温でのホットオフセットを引き起こす場合がある。一方、30質量部を超えると、帯電性に悪影響を及ぼす場合があると共に、トナーの機械的強度が低下する傾向にあり、現像機内でのストレスで破壊されやすくなって、キャリア汚染などを引き起こす場合がある。

【0101】

本発明のトナーには、上記成分以外にも、更に必要に応じて内添剤、帯電制御剤、無機粉体（無機粒子）、有機粒子等の種々の成分を添加することができる。

20

【0102】

内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物などの磁性体等が挙げられる。

上記磁性体等を含有させて磁性トナーとして用いる場合、これらの強磁性体は平均粒子が2 $\mu$ m以下が望ましく、0.1～0.5 $\mu$ m程度のものがより望ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100質量部に対し20～200質量部が望ましく、特に樹脂成分100質量部に対し40～150質量部が望ましい。また、10Kエルステッド印加での磁気特性が保磁力(Hc)20～300エルステッド、飽和磁化( $M_s$ )50～200emu/g、残留磁化( $M_r$ )2～20emu/gのものが望ましい。

30

【0103】

帯電制御剤としては、例えば4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体から構成される染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。

【0104】

また、前記無機粉体は主にトナーの粘弾性調整を目的として添加され、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、燐酸カルシウム、酸化セリウム等の下に詳細に列挙する、通常トナー表面の外添剤として使用されるすべての無機粒子が挙げられる。

【0105】

トナー表面に外添される無機粒子や有機粒子としては以下のものが挙げられる。

無機粒子としては、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、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。中でも、シリカ粒子や酸化チタン粒子が望ましく、疎水化処理された粒子が特に望ましい。

40

【0106】

無機粒子は、一般に流動性を向上させる目的で使用される。前記無機粒子の1次粒子径としては、1～200nmの範囲が望ましく、その添加量としては、トナー100質量部

50

に対して、0.01～20質量部の範囲が望ましい。

有機粒子は、一般にクリーニング性や転写性を向上させる目的で使用され、具体的には例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0107】

本発明の静電潜像現像用トナーの製造は、湿式造粒法により行われることが望ましい。該湿式造粒法としては、公知の溶融懸濁法、乳化凝集法、溶解懸濁法等の方法が挙げられるが、本発明においては、これらの中でも乳化凝集法が好適に用いられる。

【0108】

上記乳化凝集法は、ポリエステル樹脂や着色剤等の各原料を水系分散媒に分散させる乳化工程、各分散液を混合して得た原料分散液から凝集粒子を作製する凝集工程、及び該凝集粒子を加熱して融合させトナーを得る融合工程を少なくとも含むものである。また必要に応じて、前記凝集粒子の表面を結着樹脂と同種または異なる樹脂粒子で被覆する被覆工程（シェル層形成工程）を含むものである。

以下、各工程について詳細に説明する。

【0109】

- 乳化工程 -

乳化凝集法では、原料分散液として、結着樹脂や着色剤はそれぞれの乳化粒子として混合されるため、該乳化工程は、上記原料の乳化分散液を作製する工程である。したがってまず、結着樹脂は原料分散液中にあらかじめ樹脂粒子として分散させておく必要がある。

【0110】

前記乳化樹脂粒子の体積平均粒径は、好適には0.01～1μmであり、より好適には0.03～0.8μmであり、更に好適には0.03～0.6μmである。前記平均粒径が1μmを越えると、最終的に得られる静電潜像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の組成偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記体積平均粒径は、例えばコールターカウンター法、光子相関法、レーザー回折・散乱法、白色光偏光法等を用いて測定することができる。

【0111】

前記分散液における分散媒としては、水系媒体が好ましい。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。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。本発明においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好ましい。界面活性剤としては特に限定されるものではないが、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもアニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤が好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、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。

【0112】

なお、前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどが挙げられる。また、前記カチオン界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0113】

本発明のように結着樹脂粒子としてポリエステル樹脂を用いる場合、該ポリエステル樹

10

20

30

40

50

脂は、中和によりアニオン型となり得る官能基を含有した、自己水分散性をもったポリエステル樹脂であることが好ましい。アニオン型となり得る官能基の一部又は全部が塩基で中和されることにより、水性媒体の作用下で安定した水分散体を形成できる。

尚、ポリエステル樹脂において中和によりアニオン型と成り得る官能基としては、カルボキシル基やスルホン基等の酸性基が挙げられ、中和剤としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

#### 【0114】

また、結着樹脂として、それ自体水に分散しない、すなわち自己水分散性を有しないポリエステル樹脂を用いる場合には、樹脂溶液および/またはそれと混合する水性媒体に、イオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質を添加して分散し、融点以上に加熱して、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理することが好ましい。このように処理することにより、容易に0.5 μm以下の粒子に分散することができる。上記イオン性界面活性剤や高分子電解質を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5～5質量%になるようにするのが適当である。後述する離型剤もこれに準ずる。

10

#### 【0115】

さらに、他のポリエステル樹脂を分散させる方法としては、転相乳化法が挙げられる。転相乳化法とは、分散すべき樹脂を、その樹脂が可溶な疎水性有機溶剤中に溶解せしめ、有機連続相(O相)に塩基を加えて、中和したのち、水媒体(W相)を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の変換(いわゆる転相)が行われて不連続相化し、樹脂を、水媒体中に粒子状に分散安定化する方法である。

20

#### 【0116】

この転相乳化に用いられる有機溶剤としては例えば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等を例示することができる。これらの溶剤は単一でも、また2種以上を併用しても使用できる。

30

40

#### 【0117】

また上記転相乳化において、結着樹脂の水中への分散に際して、必要に応じ樹脂中のカ

50

ルボキシ基の一部または全部を中和剤によって中和することが好ましい。中和剤としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、ジメチル-n-プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン等のアミン類等が挙げられ、これらから選ばれるところの1種または2種以上を使用することができる。これらの中和剤を添加することによって、乳化時pHを中性に調節し、得られるポリエステル樹脂分散液の加水分解を防ぐことができる。

10

**【0118】**

また、この転相乳化時も分散粒子の安定化や水系媒体の増粘防止を目的として、分散剤を添加してもよい。該分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウムの等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサライド等の両性イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤、リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機化合物等が挙げられる。これらの分散剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。分散剤は、結着樹脂100質量部に対して、0.01~20質量部添加することが望ましい。

20

**【0119】**

転相乳化時の乳化温度は、有機溶剤の沸点以下でかつ、離型剤の融点(あるいは転移点)以上であることが望ましい。乳化温度が離型剤の融点あるいは転移点以上でないと、離型剤を含む粒子分散液を得ることができない。なお、有機溶剤の沸点以上で乳化する場合は、加圧密閉された装置で乳化を行えば良い。

30

**【0120】**

原料分散液として、乳化分散される着色剤としては、既述した着色剤を用いることができる。

前記着色剤の分散方法としては、例えば回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的な分散方法を使用することができる。なんら制限されるものではない。必要に応じて、界面活性剤を使用してこれら着色剤の水分散液を調製したり、分散剤を使用してこれら着色剤の有機溶剤分散液を調製したりすることもできる。以下、かかる着色剤の分散液のことを、「着色粒子分散液」という場合がある。分散に用いる界面活性剤や分散剤としては、前記結着樹脂を分散させる際に用い得る分散剤に準じたものを用いることができる。

40

**【0121】**

前記着色剤の添加量としては、前記樹脂の総量に対して1~20質量%とすることが望ましく、1~10質量%とすることがより望ましく、2~10質量%とすることがさらに望ましく、2~7質量%とすることが特に望ましいが、定着後における画像表面が荒れない範囲で多い方が好ましい。着色剤の含有量を多くすると、同程度の濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止の点で有利である。

**【0122】**

なお、これらの着色剤は、その他の粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段階で添加してもよい。

50

## 【0123】

前記原料分散液として乳化分散される離型剤としては、既述した離型剤を用いることができる。

離型剤は、自己水分散性をもたないポリエステル樹脂を乳化分散する場合に準じて、水中にイオン性界面活性剤等と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の分散粒子径に調整される。離型剤分散液における分散媒としては、結着樹脂の分散媒に準じたものを用いることができる。

## 【0124】

前記結着樹脂や着色剤を水性媒体と混合して、乳化分散させる装置としては、例えばホモキサー（特殊機化工業株式会社）、スラッシャー（三井鉱山株式会社）、キャピトロン（株式会社ユーロテック）、マイクロフルイダイザー（みずほ工業株式会社）、マントン・ゴーリンホミジナイザー（ゴーリン社）、ナノマイザー（ナノマイザー株式会社）、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー）などの連続式乳化分散機等が挙げられる。

## 【0125】

前記乳化工程における結着樹脂分散液（樹脂粒子分散液）に含まれる樹脂粒子の含有量、及び、着色剤分散液（着色粒子分散液）における着色剤の含有量、並びに、離型剤分散液（離型剤粒子分散液）における離型剤の含有量は、 $5\sim 50$ 質量%が好適であり、より好適には $10\sim 40$ 質量%である。前記含有量が前記範囲外にあると、粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。

## 【0126】

なお本発明においては、目的に応じ、前記結着樹脂分散液に既述した内添剤、帯電制御剤、無機粉体等のその他の成分を分散させておいてもよい。

また、本発明における帯電制御剤としては、凝集工程や融合工程の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

## 【0127】

前記その他の成分の平均粒径としては、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ であることがより好適である。前記平均径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、最終的に得られる静電潜像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招きやすい。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり性能や信頼性のばらつきが小さくなる点で有利である。

## 【0128】

## - 凝集工程 -

凝集工程においては、乳化工程で得られた樹脂粒子、着色剤等の各分散液を混合し（この混合液を「原料分散液」と称す）、例えば $50$ 以下の温度に加熱してそれぞれの分散粒子を凝集させた凝集粒子を形成する。

## 【0129】

なお、本発明のトナーを製造する場合、凝集工程を行う前に、乳化工程によって得られた樹脂粒子分散液（ポリエステル樹脂分散液）に、前記高酸価分散剤を添加剤として添加することが望ましい。高酸価分散剤を添加し、ポリエステル樹脂の乳化粒子表面に吸着させることにより、乳化粒子の表面は静電反発力が充分作用する状態が保持されるため、凝集工程における急激な粒子成長を抑制することが可能となる。また、後述の融合工程においてもこれらのアニオン性解離基に由来する静電反発効果が作用するため、凝集粒子同士の付着を十分に防止することができ、安定した造粒制御が可能となる。さらに、高酸価分散剤を凝集完了後に添加する方法も、融着工程における凝集粒子同士の付着を十分に防止することができ、安定した造粒制御が可能となる。

## 【0130】

凝集粒子の形成は、原料分散液のpHを酸性にしたのち、回転せん断型ホモジナイザーで高速攪拌下、室温（ $20\sim 25$ 、以下もこれに準ずる）で凝集剤を添加し、初期凝集

10

20

30

40

50

により増粘した原料分散液中に凝集剤を分散させることによってなされる。当該 pH とし  
ては、2 ~ 6 の範囲が望ましく、3 ~ 6 の範囲がより好適である。

【 0 1 3 1 】

上記のように、凝集粒子の形成には酸性 pH 域が適しているが、例えば、前記転相乳  
化法により得られたポリエステル樹脂の樹脂粒子分散液は pH が 7 ~ 8 の範囲であるため、  
pH が 3 ~ 5 である着色剤分散液や離型剤分散液を混合したり、凝集のため上記 pH に調  
整しようとする、極性のバランスが崩れて、緩凝集が生じてしまう。そこで、ポリエ  
ステル樹脂の樹脂粒子分散液の pH がアルカリ側である場合には、予め室温で界面活性剤や  
前記高酸価分散剤を添加して樹脂粒子表面に界面活性剤、分散剤をなじませた後、着色  
剤、離型剤を混合して pH 調整を行うのが好ましい。

10

【 0 1 3 2 】

凝集工程に用いられる凝集剤としては、前記分散液を作製するときに用いた界面活性剤  
等と逆極性の界面活性剤、無機金属塩の他、2 価以上の金属錯体を好適に用いることが  
できる。特に、金属錯体を用いた場合には界面活性剤の使用量を低減でき、帯電特性が向上  
するため望ましい。

【 0 1 3 3 】

前記無機金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、  
塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、およ  
び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩  
重合体などが挙げられる。その中でも特に、アルミニウム塩およびその重合体が好適であ  
る。よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が 1 価より 2 価、2 価よ  
り 3 価、3 価より 4 価の方が、また、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合  
体の方が、より適している。

20

【 0 1 3 4 】

また、凝集工程においては、加熱による急凝集を抑える為に、室温で攪拌混合している  
段階で pH 調整を行ない、必要に応じて分散安定剤を添加してもよい。

【 0 1 3 5 】

最終的に得られるトナーにおいて、帯電性及び粉体流動性をさらに改善する目的で、こ  
の凝集工程の後に被覆工程を追加することが望ましい。この被覆工程は、上述の凝集粒子  
表面に、結着樹脂と同じ、または異なる樹脂粒子を付着させて付着粒子を形成し、被覆層  
を形成する（即ち、コアシェル構造のトナーとする）ものである。その形成は、凝集工程  
において凝集粒子を形成した分散液中に、結着樹脂あるいはその他の樹脂粒子を含む分散  
液を追添加することにより行うことができ、必要に応じて他の成分も同時に追添加しても  
よい。尚、被覆層の形成に用いる結着樹脂（樹脂粒子）としては、前述の結着樹脂（即ち  
、コア層用結着樹脂）に準じたものを用いることができる。また、被覆工程においても、  
用いる樹脂に応じて凝集工程に準じて pH や界面活性剤を選択し、凝集粒子表面へばらつ  
いた状態で付着しないように注意しながら被覆凝集粒子を得る。また、この被覆工程は、  
凝集工程で凝集粒子に取り込まれなかった原料粒子を凝集に導くことにおいても有効であ  
る。

30

【 0 1 3 6 】

- 融合工程 -

融合工程においては、凝集工程に準じた攪拌下で、凝集粒子（または付着粒子）の懸濁  
液の pH を 6 . 0 ~ 7 . 5 の範囲にすることにより、凝集の進行を止めた後、結着樹脂の  
融点以上の温度で加熱を行うことにより凝集粒子（または付着粒子）を融合させる。なお  
、凝集粒子を含む分散液（原料分散液）の液性にもよるが、凝集を停止する pH が適性で  
ないと、融合させる為の昇温過程で、凝集粒子がばらけてしまい収率が悪くなったり、逆  
に凝集が停止できず、さらに粒度成長が進み、大粒径になってしまう場合がある。

40

【 0 1 3 7 】

融合時の加熱の温度としては、凝集粒子中に結晶性ポリエステル樹脂が含まれる場合は  
その融点以上、含まれない場合は非晶性樹脂のガラス転移点以上の温度であれば問題ない

50

。前記加熱の時間としては、所望の融合が為される程度行えばよく、0.5～3時間程度行えばよい。それ以上の時間加熱すると、凝集粒子に含まれる離型剤がトナー表面に露出し易くなってしまふ。したがって、定着性には効果的であるが、トナーの保存安定性に対して悪影響を及ぼすため、長時間加熱するのは望ましくない。

#### 【0138】

前記融合工程においては、前記結着樹脂が融点またはガラス転移点以上に加熱されている時に、あるいは融合が終了した後に、架橋反応を行わせてもよい。また、融合と同時に架橋反応を行わせることもできる。架橋反応を行わせる場合には、例えば、結着樹脂として2重結合成分を共重合させた、不飽和結晶性ポリエステル樹脂を用い、この樹脂にラジカル反応を起こさせ、架橋構造を導入する。この際、以下に示す重合開始剤を好適に用いる。

10

#### 【0139】

重合開始剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパーバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-  
20  
-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-t-ブチルパーオキシ-メチルサクシネート、ジ-t-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ピニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジンジハイドロクロライド)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、4,4'-アゾビス(4-シアノワレリックアシド)等が挙げられる。

20

30

これら重合開始剤は、単独で使用することも、または2種以上を併用することもできる。重合開始剤の量や種類は、結着樹脂中の不飽和部位量、共存する着色剤の種類や量によって選択される。

#### 【0140】

40

重合開始剤は、乳化工程前にあらかじめ結着樹脂に混合しておいてもよいし、凝集工程で凝集粒子に取り込ませてもよい。さらには、融合工程、或いは融合工程の後に導入してもよい。凝集工程中、被覆工程中、融合工程中、あるいは融合工程の後に導入する場合は、重合開始剤を溶解または乳化した液を、樹脂粒子分散液等に加える。これらの重合開始剤には、重合度を制御する目的で、公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を添加してもよい。

#### 【0141】

融合して得た融合粒子は、ろ過などの固液分離工程や、必要に応じて洗浄工程、乾燥工程を経てトナーの粒子とすることができる。この場合、トナーとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、洗浄工程において十分な洗浄を行うことが好ましい。

50

乾燥工程では、通常の振動型流動乾燥法、スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法などの方法を採用することができる。

【0142】

乾燥後のトナー粒子は、28 / 85 % RHの環境下に3日間放置した後における含水率が1.5質量%以下であり、1.0質量%以下であることがより望ましい。含水率が上記範囲であることにより、高湿度条件下でトナーの帯電量が低下せず、湿度変化によるトナーの帯電特性が安定化できる。

なお、トナー含水率の測定は、トナー2gを28、湿度85%RHの環境下に24時間放置した後、ハロゲンモイストチュアアナライザー（メトラ・トレード社製）を用いて加熱温度150での水分蒸発量を測定することによって行うことができる。

10

【0143】

上述のように乾燥工程を経て造粒されたトナー粒子には、その他の成分として、目的に応じて、既述の無機粒子、有機粒子等の公知の各種外添剤を添加することができる。

【0144】

本発明の静電潜像現像用トナーの体積平均粒子径としては、1~20 $\mu$ mの範囲が望ましく、2~8 $\mu$ mの範囲がより好適である。また、個数平均粒子径としては、1~20 $\mu$ mの範囲が望ましく、2~8 $\mu$ mの範囲がより好適である。

【0145】

前記体積平均粒子径および個数平均粒子径の測定は、コールターマルチサイザーII型（ベックマン・コールター社製）を用いて、50 $\mu$ mのアーチャー径で測定することにより得ることができる。この時、測定はトナーを電解質水溶液（アイソトン水溶液）に分散させ、超音波により30秒以上分散させた後に行う。

20

【0146】

また、本発明のトナーは、フローテスター粘度の測定における軟化温度 $T_{f1/2}$ が85以上115以下であることが好ましく、90以上110以下であることがより好ましい。115より高い場合には、定着時の熔融粘度が高いために低温定着性に悪影響を与える可能性があり、好ましくない。また85以下ではトナーの保存性に影響を与える可能性があり、好ましくない。

【0147】

< 静電潜像現像剤 >

30

本発明の静電潜像現像用トナーは、そのまま一成分現像剤として、あるいは二成分現像剤として用いられる。二成分現像剤として用いる場合にはキャリアと混合して使用される。

【0148】

二成分現像剤に使用し得るキャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアを用いることができる。例えば酸化鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物や、これら芯材表面に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリア、磁性分散型キャリア等を挙げることができる。またマトリックス樹脂に導電材料などが分散された樹脂分散型キャリアであってもよい。

【0149】

40

キャリアに使用される被覆樹脂・マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合を含んで構成されるストレートシリコーン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0150】

導電材料としては、金、銀、銅といった金属やカーボンブラック、更に酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボン

50

ラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0151】

またキャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、キャリアを磁気ブラシ法に用いるためには、磁性材料であることが好ましい。

【0152】

キャリアの芯材の体積平均粒径としては、一般的には10～500μmであり、好適には30～100μmである。

【0153】

またキャリアの芯材の表面に樹脂被覆するには、前記被覆樹脂、および必要に応じて各種添加剤を適当な溶媒に溶解した被覆層形成用溶液により被覆する方法が挙げられる。溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂、塗布適性等を勘案して選択すればよい。

【0154】

具体的な樹脂被覆方法としては、キャリアの芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリアの芯材表面に噴霧するスプレー法、キャリアの芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードルコートでキャリアの芯材と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードルコート法が挙げられる。

【0155】

本発明においては、キャリアの形状係数SF1が115～140の範囲であることが望ましい。前述のようにキャリアとトナーとの接触面積を適度に制御することにより、プリント再スタートの際に十分な帯電量を得ることができるためである。また、特に結晶性ポリエステル樹脂を含むトナーに対してストレスがかかりにくくなり、現像剤の耐久性を向上させることができる。

上記形状係数SF1は125～135の範囲であることがより望ましい。

【0156】

ここで上記形状係数SF1は、下記式(1)により求められる。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\quad / 4) \times 100 \quad \cdots \quad \text{式(1)}$$

上記式(1)中、MLはトナー粒子の絶対最大長、Aはトナー粒子の投影面積を各々示す。

【0157】

前記SF1は、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡(SEM)画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化され、例えば、以下のようにして算出することができる。すなわち、スライドガラス表面に散布したトナー粒子の光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個の粒子についてその最大長と投影面積を求め、上記式(1)によって計算し、その平均値を求めることにより得られる。

【0158】

前記二成分現像剤における本発明のトナーと上記キャリアとの混合比(質量比)としては、トナー：キャリア=1：100～30：100程度の範囲であり、3：100～20：100程度の範囲がより好ましい。

【0159】

一方、本発明の静電潜像現像用トナーを一成分系現像剤として、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーを用いる場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送、帯電せしめる方法がある。また、磁性体を含めない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード及びファブラシを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電しスリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0160】

<画像形成装置>

10

20

30

40

50

次に、本発明の静電荷像現像用トナーを用いた本発明の画像形成装置について説明する。

本発明の画像形成装置は、像保持体と、該像保持体上に形成された静電荷像を現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、像保持体上に形成されたトナー像を被転写体上に転写する転写手段と、被転写体上に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を有し、前記現像剤として本発明の静電荷像現像剤を用いるものである。

#### 【0161】

なお、この画像形成装置において、例えば前記現像手段を含む部分が、画像形成装置本体に対して脱着可能なカートリッジ構造（プロセスカートリッジ）であってもよく、該プロセスカートリッジとしては、現像剤保持体を少なくとも備え、本発明の静電荷像現像剤を収容する本発明のプロセスカートリッジが好適に用いられる。

以下、本発明の画像形成装置の一例を示すが、これに限定されるわけではない。なお、図に示す主用部を説明し、その他はその説明を省略する。

#### 【0162】

図1は、4連タンデム方式のフルカラー画像形成装置を示す概略構成図である。図1に示す画像形成装置は、色分解された画像データに基づくイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の各色の画像を出力する電子写真方式の第1～第4の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10K（画像形成手段）を備えている。これらの画像形成ユニット（以下、単に「ユニット」と称する）10Y、10M、10C、10Kは、水平方向に互いに所定距離離間して並設されている。なお、これらユニット10Y、10M、10C、10Kは、画像形成装置本体に対して脱着可能なプロセスカートリッジであってもよい。

#### 【0163】

各ユニット10Y、10M、10C、10Kの図面における上方には、各ユニットを通して中間転写体としての中間転写ベルト20が延設されている。中間転写ベルト20は、図における左から右方向に互いに離間して配置された駆動ローラ22および中間転写ベルト20内面に接する支持ローラ24に巻回されて設けられ、第1ユニット10Yから第4ユニット10Kに向う方向に走行されるようになっている。尚、支持ローラ24は、図示しないバネ等により駆動ローラ22から離れる方向に付勢されており、両者に巻回された中間転写ベルト20に所定の張力が与えられている。また、中間転写ベルト20の像保持体側面には、駆動ローラ22と対向して中間転写体クリーニング装置30が備えられている。

また、各ユニット10Y、10M、10C、10Kの現像装置（現像手段）4Y、4M、4C、4Kのそれぞれには、トナーカートリッジ8Y、8M、8C、8Kに収容されたイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーが供給可能である。

#### 【0164】

上述した第1～第4ユニット10Y、10M、10C、10Kは、同等の構成を有しているため、ここでは中間転写ベルト走行方向の上流側に配設されたイエロー画像を形成する第1ユニット10Yについて代表して説明する。尚、第1ユニット10Yと同等の部分に、イエロー（Y）の代わりに、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）を付した参照符号を付すことにより、第2～第4ユニット10M、10C、10Kの説明を省略する。

#### 【0165】

第1ユニット10Yは、像保持体として作用する感光体1Yを有している。感光体1Yの周囲には、感光体1Yの表面を所定の電位に帯電させる帯電ローラ2Y、帯電された表面を色分解された画像信号に基づくレーザ光線3Yによって露光して静電荷像を形成する露光装置3、静電荷像に帯電したトナーを供給して静電荷像を現像する現像装置（現像手段）4Y、現像したトナー像を中間転写ベルト20上に転写する1次転写ローラ5Y（1次転写手段）、および1次転写後に感光体1Yの表面に残存するトナーを除去する感光体クリーニング装置（クリーニング手段）6Yが順に配設されている。

尚、1次転写ローラ5 Yは、中間転写ベルト20の内側に配置され、感光体1 Yに対向した位置に設けられている。更に、各1次転写ローラ5 Y、5 M、5 C、5 Kには、1次転写バイアスを印加するバイアス電源（図示せず）がそれぞれ接続されている。各バイアス電源は、図示しない制御部による制御によって、各1次転写ローラに印加する転写バイアスを可変する。

#### 【0166】

以下、第1ユニット10 Yにおいてイエロー画像を形成する動作について説明する。まず、動作に先立って、帯電ローラ2 Yによって感光体1 Yの表面が-600 V~-800 V程度の電位に帯電される。

感光体1 Yは、導電性（20における体積抵抗率： $1 \times 10^{-6}$  cm以下）の基体上に感光層を積層して形成されている。この感光層は、通常は高抵抗（一般の樹脂程度の抵抗）であるが、レーザ光線3 Yが照射されると、レーザ光線が照射された部分の比抵抗が変化する性質を持っている。そこで、帯電した感光体1 Yの表面に、図示しない制御部から送られてくるイエロー用の画像データに従って、露光装置3を介してレーザ光線3 Yを出力する。レーザ光線3 Yは、感光体1 Yの表面の感光層に照射され、それにより、イエロー印字パターンの静電荷像が感光体1 Yの表面に形成される。

#### 【0167】

静電荷像とは、帯電によって感光体1 Yの表面に形成される像であり、レーザ光線3 Yによって、感光層の被照射部分の比抵抗が低下し、感光体1 Yの表面の帯電した電荷が流れ、一方、レーザ光線3 Yが照射されなかった部分の電荷が残留することによって形成される、いわゆるネガ潜像である。

このようにして感光体1 Y上に形成された静電荷像は、感光体1 Yの走行に従って所定の現像位置まで回転される。そして、この現像位置で、感光体1 Y上の静電荷像が、現像装置4 Yによって可視像（現像像）化される。

#### 【0168】

現像装置4 Y内には、例えば、少なくともイエロー着色剤と結晶性樹脂及び非結晶性樹脂とを含む体積平均粒径が7  $\mu$ mのイエロートナーが収容されている。イエロートナーは、現像装置4 Yの内部で攪拌されることで摩擦帯電し、感光体1 Y上に帯電した帯電荷と同極性（負極性）の電荷を有して現像剤ロール（現像剤保持体）上に保持されている。そして感光体1 Yの表面が現像装置4 Yを通過していくことにより、感光体1 Y表面上の除電された潜像部にイエロートナーが静電的に付着し、潜像がイエロートナーによって現像される。イエローのトナー像が形成された感光体1 Yは、引続き所定速度で走行され、感光体1 Y上に現像されたトナー像が所定の1次転写位置へ搬送される。

#### 【0169】

感光体1 Y上のイエロートナー像が1次転写へ搬送されると、1次転写ローラ5 Yに所定の1次転写バイアスが印加され、感光体1 Yから1次転写ローラ5 Yに向う静電気力がトナー像に作用され、感光体1 Y上のトナー像が中間転写ベルト20上に転写される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（-）と逆極性の（+）極性であり、例えば第1ユニット10 Yでは制御部に（図示せず）によって+10  $\mu$ A程度に制御されている。

一方、感光体1 Y上に残留したトナーはクリーニング装置6 Yで除去されて回収される。

#### 【0170】

また、第2ユニット10 M以降の1次転写ローラ5 M、5 C、5 Kに印加される1次転写バイアスも、第1ユニットに準じて制御されている。

こうして、第1ユニット10 Yにてイエロートナー像の転写された中間転写ベルト20は、第2~第4ユニット10 M、10 C、10 Kを通して順次搬送され、各色のトナー像が重ねられて多重転写される。

#### 【0171】

第1~第4ユニットを通して4色のトナー像が多重転写された中間転写ベルト20は、

10

20

30

40

50

中間転写ベルト20と中間転写ベルト20内面に接する支持ローラ24と中間転写ベルト20の像保持面側に配置された2次転写ローラ(2次転写手段)26とから構成された2次転写部へと至る。一方、記録紙(被転写体)Pが供給機構を介して2次転写ローラ26と中間転写ベルト20とが圧接されている隙間に所定のタイミングで給紙され、所定の2次転写バイアスが支持ローラ24に印加される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性(-)と同極性の(-)極性であり、中間転写ベルト20から記録紙Pに向う静電気力がトナー像に作用され、中間転写ベルト20上のトナー像が記録紙P上に転写される。尚、この際の2次転写バイアスは2次転写部の抵抗を検出する抵抗検出手段(図示せず)により検出された抵抗に応じて決定されるものであり、電圧制御されている。

【0172】

この後、記録紙Pは定着装置(定着手段)28へと送り込まれトナー像が加熱され、色重ねしたトナー像が熔融されて、記録紙P上へ定着される。カラー画像の定着が完了した記録紙Pは、排出部へ向けて搬出され、一連のカラー画像形成動作が終了される。

なお、上記例示した画像形成装置は、中間転写ベルト20を介してトナー像を記録紙Pに転写する構成となっているが、この構成に限定されるものではなく、感光体から直接トナー像が記録紙に転写される構造であってもよい。

【0173】

<プロセスカートリッジ、トナーカートリッジ>

図2は、本発明の静電荷像現像剤を収容するプロセスカートリッジの好適な一例を示す概略構成図である。プロセスカートリッジ200は、感光体107とともに、帯電ローラ108、現像装置111、感光体クリーニング装置(クリーニング手段)113、露光のための開口部118、及び、除電露光のための開口部117を取り付けレール116を用いて組み合わせ、そして一体化したものである。

そして、このプロセスカートリッジ200は、転写装置112と、定着装置115と、図示しない他の構成部分とから構成される画像形成装置本体に対して着脱自在としたものであり、画像形成装置本体とともに画像形成装置を構成するものである。なお、300は記録紙である。

【0174】

図2で示すプロセスカートリッジでは、帯電装置108、現像装置111、クリーニング装置(クリーニング手段)113、露光のための開口部118、及び、除電露光のための開口部117を備えているが、これら装置は選択的に組み合わせることが可能である。本発明のプロセスカートリッジでは、感光体107のほかには、帯電装置108、現像装置111、クリーニング装置(クリーニング手段)113、露光のための開口部118、及び、除電露光のための開口部117から構成される群から選択される少なくとも1種を備える。

【0175】

次に、本発明のトナーカートリッジについて説明する。本発明のトナーカートリッジは、画像形成装置に着脱可能に装着され、少なくとも、前記画像形成装置内に設けられた現像手段に供給するためのトナーを収めるトナーカートリッジにおいて、前記トナーが既述した本発明のトナーであることを特徴とする。なお、本発明のトナーカートリッジには少なくともトナーが収容されればよく、画像形成装置の機構によっては、例えば現像剤が収められてもよい。

【0176】

従って、トナーカートリッジの着脱が可能な構成を有する画像形成装置においては、本発明のトナーを収めたトナーカートリッジを利用することにより、特に容器が小型化されたトナーカートリッジにおいても保存性を保つことができ、高画質を維持しつつ低温定着化を図ることが可能となる。

【0177】

なお、図1に示す画像形成装置は、トナーカートリッジ8Y、8M、8C、8Kの着脱が可能な構成を有する画像形成装置であり、現像装置4Y、4M、4C、4Kは、各々の

10

20

30

40

50

現像装置（色）に対応したトナーカートリッジと、図示しないトナー供給管で接続されている。また、トナーカートリッジ内に収納されているトナーが少なくなった場合には、このトナーカートリッジを交換することができる。

【0178】

以上の本発明の画像形成装置等は、本発明のトナーを用いているため、低温定着が可能であると共に、トナーが適正な摩擦帯電量を保持することができる。このため、画像形成に際して省エネルギー性に優れ、トナー飛散等の発生を防止しつつ良好な画像を形成することができる。

【実施例】

【0179】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中において、「部」および「%」は、特に断りのない限り「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0180】

<各分散液の調製>

(非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1))

・ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物	310部	
・テレフタル酸	116部	
・フマル酸	12部	
・ドデセニルコハク酸	54部	20
・Ti(OBu) <sub>4</sub>	0.05部	

加熱乾燥した三口フラスコに、上記原料を入れた後、減圧操作により容器内の空気を減圧し、さらに窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180で5時間還流を行った。その後、反応系内に生成した水を減圧蒸留にて留去しながら、240まで徐々に昇温を行った。さらに240で2時間脱水縮合反応を継続し、粘稠な状態となったところでGPCにて分子量を確認し、重量平均分子量19000になったところで、減圧蒸留を停止し非晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。非晶性ポリエステル樹脂(1)は非晶性であり、ガラス転移点は60、酸価は14mg KOH/gであった。

【0181】

次いで、この非晶性ポリエステル樹脂(1)100部と、酢酸エチル50部と、イソプロピルアルコール25部と、10質量%アンモニア水溶液5部とをセパラブルフラスコに入れ、充分混合、溶解した後、40で加熱攪拌しながら、イオン交換水を送液ポンプを用いて送液速度8g/minで滴下した。液が白濁した後、送液速度25g/minに上げて転相させ、送液量が135部になったところで滴下を止めた。その後減圧下で溶剤除去を行い、非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)を得た。得られたポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径は132nm、ポリエステル樹脂粒子の固形分濃度は38%であった。

【0182】

(結晶性ポリエステル樹脂分散液)

加熱乾燥した三口フラスコに、1,10-ドデカン二酸230部、1,9-ノナンジオール160部、および触媒としてジブチル錫オキサイド0.2部を入れ、その後減圧操作により、三口フラスコ内の空気を窒素に置換して不活性雰囲気下として、機械攪拌により180、5時間攪拌し、且つ還流して反応を進行させた。反応中は、反応系内において生成した水を留去した。その後、減圧下において230まで徐々に昇温し、2時間攪拌して粘稠な状態となったところでGPCにて分子量を確認し、重量平均分子量29000になったところで、減圧蒸留を停止し結晶性ポリエステル樹脂を得た。結晶性ポリエステル樹脂の融点は73、酸価は12mg KOH/gであった。

【0183】

次いで、この結晶性ポリエステル樹脂100部と、酢酸エチル35部、及びイソプロピルアルコール35部をセパラブルフラスコに入れ、これを75で充分混合、溶解した後

10

20

30

40

50

、10%アンモニア水溶液を5.5部滴下した。加熱温度を60 に下げ、攪拌しながらイオン交換水を送液ポンプを用いて送液速度6g/minで滴下し、液が白濁したのち、送液速度25g/minに上げ、総液量が400部になったところで、イオン交換水の滴下を止めた。その後、減圧下で溶媒の除去を行い、結晶性ポリエステル樹脂分散液を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂粒子の体積平均粒径は136nm、ポリエステル樹脂粒子の固形分濃度は11.5%であった。

## 【0184】

(離型剤分散液)

- ・エステルワックス(WEP5、日本油脂(株)製) 50部
- ・アニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株):ネオゲンRK) 5部
- ・イオン交換水 200部

10

以上を110 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、マントンゴーリン高圧ホモジナイザ(ゴ-リン社)で分散処理し、平均粒径が0.24μmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液(離型剤濃度:23%)を調製した。

## 【0185】

(着色剤分散液)

- ・シアン顔料(大日精化(株)製、C.I.Pigment Blue 15:3、(銅フタロシアニン)) 100部
- ・アニオン界面活性剤(第一工業製薬社製:ネオゲンR) 15部
- ・イオン交換水 900部

20

以上を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー((株)スギノマシン製、HJP30006)を用いて1時間分散して着色剤(シアン顔料)を分散させてなる着色剤分散液を調製した。着色剤分散液における着色剤(シアン顔料)の平均粒径は、0.13μm、着色剤粒子濃度は25%であった。

## 【0186】

(高酸価分散剤(1))

- ・JC682樹脂(ジョンクリル社製、メチルスチレンアクリル酸樹脂、樹脂酸価:238mgKOH/g、Mw:1700):10部
- ・10%アンモニア水溶液(樹脂酸価に対してアンモニアによる中和率を80%とした) 5.78部
- ・イオン交換水:34.22部

30

上記を混合し、80 の湯浴で加熱しながら、密閉容器中で攪拌溶解し、固形分濃度20%の高酸価分散剤(1)を調整した。

## 【0187】

(高酸価分散剤(2)~(12))

上記、高酸価分散剤(1)の調製と同様に、表1に示す各樹脂酸価に対するアンモニアの中和率を80%とし、固形分濃度20%の各分散剤を調製した。なお、以下に市販以外の用いた樹脂の合成例を示す。

## 【0188】

-高酸価分散剤(4)の樹脂合成-

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口、滴下口を備えた4つ口フラスコにn-ブタノール60部を仕込み、75 に保ちながら、窒素ガスをフラスコ中に導入し、スチレン24部、アクリル酸16部、アゾビスイソブチルニトリル2.0部の混合液を、2時間かけて滴下し、さらに、2時間かけて共重合反応を行い、減圧、脱溶媒後、酸価310mgKOH/g、Mw3000のスチレンアクリル酸樹脂(高酸価分散剤(4)の樹脂)を得た。

40

## 【0189】

-高酸価分散剤(6)の樹脂合成-

スチレン28部、アクリル酸12部、アゾビスイソブチルニトリル1.6部の混合液と

50

した以外は、高酸価分散剤(4)の樹脂合成と同様にして、酸価240 mg KOH/g、Mw6200のステレンアクリル酸樹脂(高酸価分散剤(6)の樹脂)を得た。

【0190】

- 高酸価分散剤(10)の樹脂合成 -

スチレン12部、アクリル酸28部、アゾビスイソブチルニトリル2.0部の混合液とした以外は、高酸価分散剤(4)の樹脂合成と同様にして、酸価550 mg KOH/g、Mw3000のステレンアクリル酸樹脂(高酸価分散剤(10)の樹脂)を得た。

【0191】

- 高酸価分散剤(11)の樹脂合成 -

スチレン32部、アクリル酸8部、アゾビスイソブチルニトリル2.0部の混合液とした以外は、高酸価分散剤(4)の樹脂合成と同様にして、酸価150 mg KOH/g、Mw3000のステレンアクリル酸樹脂(高酸価分散剤(11)の樹脂)を得た。

10

【0192】

- 高酸価分散剤(12)の樹脂合成 -

n-ブタノール50部、スチレン35部、アクリル酸15部、アゾビスイソブチルニトリル3.0部の混合液とした以外は、高酸価分散剤(4)の樹脂合成と同様にして、酸価150 mg KOH/g、Mw1300のステレンアクリル酸樹脂(高酸価分散剤(12)の樹脂)を得た。

【0193】

<キャリアの作製>

形状係数の異なるフェライト粒子(体積平均粒子径:35 μm)を3種用意した。形状係数SF1はそれぞれ113、124、144であった。これらのフェライト粒子各々100部を、ステレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸イソブチル(30/60/10の質量比)を共重合した樹脂(綜研化学社製、分子量:82000)15部をトルエン500部に溶解させ、ニーダ-中で減圧蒸留し、樹脂披覆キャリアを作製した。各々のキャリアの形状係数SF1は、113、126、146であった。

20

【0194】

まず、結着樹脂として非晶性ポリエステル樹脂のみを含む場合について説明する。

<実施例A1>

(トナーの製造)

- ・非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1) 302.6部
- ・着色剤分散液(1) 48.0部
- ・アニオン性界面活性剤(dowfax2A1、20%水溶液) 11.5部
- ・離型剤分散液 80.2部
- ・高酸価分散剤(1) ジョンクリル社製JC682樹脂(「メチルステレンアクリル酸樹脂」酸価:238 mg KOH/g、Mw:1700) 固形分20%アンモニア水溶液 30部

30

pHメーター、攪拌羽、温度計を具備した重合釜に、上記原料のうち、ポリエステル樹脂粒子分散液(1)、アニオン性界面活性剤と、イオン交換水631部とを入れ、200 rpmで15分間攪拌しながら、界面活性剤を非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)になじませた。続いて、高酸価分散剤(1)を入れ、さらに攪拌し、充分なじませた後、これに着色剤分散液および離型剤分散液を加え混合した後、この原料混合物に0.3Mの硝酸水溶液を加えて、pHを2.7に調製した。ついで、Ultraturrax(IKAジャパン社製)により1000 rpmでせん断力を加えながら、凝集剤として硫酸アルミニウム10%水溶液100部を滴下した。尚、この凝集剤滴下の途中で、原料混合物の粘度が増大するので、粘度上昇した時点で、滴下速度を緩め、凝集剤が一箇所に偏らないよう注意した。凝集剤の滴下が終了したら、さらに回転数6000 rpmに上げて5分間攪拌し、凝集剤と原料混合物を充分混合した。

40

【0195】

次いで、上記原料混合物をマントルヒーターにて30 に加温しながら550~650

50

r p mで攪拌した。60分攪拌後、コールターマルチサイザーII型（アパーチャー径：50 $\mu$ m、ベックマン-コールター社製）を用いて一次粒子径が安定に形成するのを確認した後、凝集粒子を成長させるために0.5 /分で45 まで昇温した。凝集粒子の成長はコールターマルチサイザーII型を用いて随時確認するが、その凝集速度によって、凝集温度や攪拌の回転数を変えた。

#### 【0196】

一方、凝集粒子被覆用として、非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液（1）147.4部に、イオン交換水75.5部、アニオン性界面活性剤（dowfax 2A1、20%水溶液）5.6部を加えて混合し、予めpH2.7に調製した被覆用樹脂粒子分散液（1）を調製した。上記凝集工程で凝集粒子が5.0 $\mu$ mに成長したところで、上記被覆用樹脂粒子分散液（1）を加え、攪拌しながら10分間保持した。その後、被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長を停止させるために、EDTA水溶液（キレス社製、キレスト40をイオン交換水で12%濃度に希釈したもの）16.7部と、1Mの水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物のpHを6.5に制御した。次いで、凝集粒子を融合させるために、pHを6.5に調整しながら昇温速度1 /minで85 まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100 /分で急冷した。

#### 【0197】

次いで、得られた粒子を、1Nの水酸化ナトリウム水溶液で冷却後のスラリーのpHを9.0に調整し、20分間攪拌を行い、20 $\mu$ mメッシュで一度篩分した。その後、固形分に対しておよそ10倍量の温水（50 ）を加え、再度pHを9.0に調整しながら20分攪拌し温アルカリ洗浄を行い、一旦濾過を行った。さらにろ紙上に残った固形分をスラリーに分散して、40 の温水で3回繰り返し洗浄を行い、さらにスラリーに0.3Nの硝酸水溶液を加えて4.0にしながら40 で酸洗浄を行った。ついで最終的に、イオン交換水の温水40 で攪拌洗浄を行い、乾燥させ、体積平均粒径6.4 $\mu$ mのトナー母粒子（A1）を得た。

#### 【0198】

上記得られたトナー母粒子（A1）に、外添剤としてシリカ微粉末（粒子径：50nm）及びチタニア微粉末（粒子径：40nm）を、それぞれトナー母粒子100部に対して0.9部及び0.6部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して静電潜像現像用トナー（A1）を得た。

#### 【0199】

（トナー物性値の測定）

- トナー形状係数の測定 -

トナーの形状係数はフロー式粒子分析装置FPIA2100（ホソカワミクロン社製）を用いて、以下の条件で測定した。

前処理；原液300mgに対して、純水20mlで希釈し、超音波で5分分散処理

測定条件：モード H P F 測定モード

分析量 0.35 $\mu$ L

粒子計数 1500～5000カウント

解析条件：粒径限定範囲 0.60～10.05 $\mu$ m（円相当径）

円形度限定範囲 0.40～1.00

#### 【0200】

- アルミニウム含有量、ナトリウム含有量の測定 -

蛍光X線解析装置（島津製作所社製、XRF-1500）を用いて、トナー量0.125gのディスクを成型し、前述の方法により測定可能な全元素を測定した。

#### 【0201】

- トナー含水率の測定 -

トナー2gを28 、湿度85%RHの環境下に72時間放置した後、ハロゲンモイスチュアアナライザー（メトラー・トレド社製）を用いて加熱温度150 での水分蒸発量

10

20

30

40

50

を測定し、そのトナーの含水率(%)とした。

【0202】

(トナーの評価)

- 画質、実機特性の評価 -

得られたトナー8部と樹脂被覆されたフェライト粒子(体積平均粒子径 $35\mu\text{m}$ 、形状係数 $SF1:126$ )100部とを混合して二成分現像剤を調製し、これを温度 $28^\circ\text{C}$ 、湿度 $85\%$ の高温高湿環境下で、市販の電子写真複写機(富士ゼロックス社製 Docu Centre Color a450)を用い、画像濃度 $5\%$ で1000枚複写し、3日間放置した後、再度1枚複写して、(1)画質、(2)感光体汚染性(クリーニング性)の評価を行った。

【0203】

(1)画質の評価については、再度複写した画像を目視で観察し、画像濃度再現性、カブリ、とびちり等を以下の観点でグレード付けして評価した。

G1:非画像部に飛びちりは見られずに良好である。

G2:非画像部に飛び散りが散見されるが、問題のない状態である。

G3:非画像部全体にかぶりが確認されるが許容範囲である。

G4:画像部、非画像部に限らず、全体的にかぶりが確認され許容できない。

【0204】

(2)感光体汚染性(クリーニング性)については、感光体を取り出し、フィルミンクの発生状況を目視により観察した。

G1:フィルミンクは確認できない。

G2:フィルミンクはあるものの、画質上問題はない。

G3:フィルミンクが確認され、画質に影響が出ている。

【0205】

- 定着性評価 -

得られたトナー5部と樹脂被覆されたフェライト粒子(体積平均粒子径 $35\mu\text{m}$ )100部とを混合して二成分現像剤を調製し、これを市販の電子写真複写機改造機(富士ゼロックス社製 Docu Centre Color a450を、画像定着を行う前に取り出せるよう改造したもの)を用いて画像出しを行い未定着画像を得た。

次いで、ベルト圧接(ニップ)方式の外部定着機を用いて、定着温度を $90^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ まで $5^\circ\text{C}$ きざみに段階的に上昇させながら、(3)画像の定着性(最低定着温度)、(4)ホットオフセット温度を評価した。

【0206】

具体的には、(3)画像の定着性(最低定着温度)は、未定着のソリッド画像( $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ )を定着した後、紙の両端部を指であわせて画像部が曲がるようにし、その曲がった部分に重量がかかるように高さ $50\text{mm}$ 直径 $70\text{mm}$ 、総重量 $800\text{g}$ の円筒物を速度 $200\text{mm}/\text{sec}$ で転がして折り曲げ、その部分の画像欠損部分の幅が $0.2\text{mm}$ 以下になる定着温度を最低定着温度とした。

また、(4)ホットオフセット温度は、未定着画像を定着した後の定着ベルト面の1周後に該当する用紙白紙部分の汚れが目視で確認される最低温度とした。なお、定着安定温度域は、最低定着温度及びホットオフセット発生温度から $5^\circ\text{C}$ 内側の温度域とした。

【0207】

得られたトナーの諸特性を表1および表2に示す。また、表1および表2に示すトナー物性の測定結果および評価結果を表3および表4に示す。

【0208】

<実施例A2>

実施例A1のトナーの製造において、原料の高酸価分散剤(1)の代わりに、高酸価分散剤(2)(岐阜セラック製造所社製 GSA502(「メチルスチレンアクリル酸樹脂」Mw: $5000$  酸価: $300\text{mg KOH}/\text{g}$ )固形分 $20\%$ アンモニウム水溶液)を25部用い、凝集停止のpHおよび合一開始のpHを $7.0$ としたこと以外は、実施例A1に準じて凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径 $6.5\mu$

10

20

30

40

50

mのトナー母粒子(A2)を得た。

【0209】

このトナー母粒子(A2)を用いて実施例A1に準じてトナーを作製し、実施例A1に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表1～表4にまとめて示す。

【0210】

<実施例A3>

(トナーの製造)

- |                               |        |    |
|-------------------------------|--------|----|
| ・非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)          | 302.6部 |    |
| ・着色剤分散液(1)                    | 48.0部  | 10 |
| ・アニオン性界面活性剤(dowfax2A1、20%水溶液) | 11.5部  |    |
| ・離型剤分散液                       | 80.2部  |    |

pHメーター、攪拌羽、温度計を具備した重合釜に、上記原料のうち、ポリエステル樹脂粒子分散液(1)、アニオン性界面活性剤と、イオン交換水631部とを入れ、200rpmで15分間攪拌しながら、界面活性剤を非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)になじませた。続いて、着色剤分散液および離型剤分散液を加え混合した後、この原料混合物に0.3Mの硝酸水溶液を加えて、pHを2.7に調製した。ついで、Ultramax(IKAジャパン社製)により1000rpmでせん断力を加えながら、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液27部を滴下した。尚、この凝集剤滴下の途中で、原料混合物の粘度が増大するので、粘度上昇した時点で、滴下速度を緩め、凝集剤が一箇所に偏らないよう注意した。凝集剤の滴下が終了したら、さらに回転数6000rpmに上げて5分間攪拌し、凝集剤と原料混合物を充分混合した。

【0211】

次いで、上記原料混合物をマントルヒーターにて30℃に加熱しながら550～650rpmで攪拌した。60分攪拌後、コルターマルチサイザーII型(アパーチャー径：50μm、ベックマン-コルター社製)を用いて一次粒子径が安定に形成するのを確認した後、凝集粒子を成長させるために0.5℃/分で45℃まで昇温した。凝集粒子の成長はコルターマルチサイザーII型を用いて随時確認するが、その凝集速度によって、凝集温度や攪拌の回転数を変えた。

【0212】

一方、凝集粒子被覆用として、非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)147.4部に、イオン交換水75.5部、アニオン性界面活性剤(dowfax2A1、20%水溶液)5.6部を加えて混合し、予めpH2.7に調製した被覆用樹脂粒子分散液(1)を調製した。上記凝集工程で凝集粒子が5.0μmに成長したところで、上記被覆用樹脂粒子分散液(1)を加え、攪拌しながら10分間保持し、ここで、高酸価分散剤(3)(岐阜セラック社製GSM301「スチレンマレイン酸樹脂」Mw:3000 酸価:470mgKOH/g) 固形分20%アンモニウム水溶液)を25部添加し、その後、被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長を停止させるために、EDTA(12%キレスト40水溶液)16.7部と1Mの水酸化ナトリウム水溶液を順に加え、原料混合物のpHを6.5に制御した。次いで、凝集粒子を融合させるために、pHを6.5に調整しながら昇温速度1℃/minで85℃まで昇温した。85℃に達してからも、融合を進めるためにpHを6.5に調整し、光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100℃/分で急冷した。

【0213】

次に、実施例A1に準じて洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径6.6μmのトナー母粒子(A3)を得た。

このトナー母粒子(A3)を用いて実施例A1に準じてトナーを作製し、実施例A1に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表1～表4にまとめて示す。

【0214】

## &lt; 実施例 A 4 &gt;

実施例 A 1 のトナーの製造において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、高酸価分散剤 ( 4 ) ( スチレンアクリル酸樹脂 ( 重量分子量 : 3 1 0 0 、 酸価 : 3 1 0 m g K O H / g ) 固形分濃度 2 0 % アンモニア水溶液 ) 2 5 部を用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径 6 . 0  $\mu$  m のトナー母粒子 ( A 4 ) を得た。

## 【 0 2 1 5 】

このトナー母粒子 ( A 4 ) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

10

## 【 0 2 1 6 】

## &lt; 実施例 A 5 &gt;

実施例 A 3 のトナーの製造において、高酸価分散剤 ( 3 ) の代わりに、高酸価分散剤 ( 5 ) ( 岐阜セラツク社製 G S M 6 0 1 「スチレンマレイン酸樹脂」 M w : 6 0 0 0 、 酸価 : 4 7 0 m g K O H / g 、 固形分 2 0 % アンモニア水溶液 ) 2 5 部を用いたことと、凝集停止の p H および合一開始の p H を 7 . 0 としたこと以外は実施例 A 3 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径 5 . 8  $\mu$  m のトナー母粒子 ( A 5 ) を得た。

## 【 0 2 1 7 】

このトナー母粒子 ( A 5 ) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

20

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

## 【 0 2 1 8 】

## &lt; 実施例 A 6 &gt;

実施例 A 1 のトナーの製造において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、高酸価分散剤 ( 6 ) ( スチレンアクリル酸 ( 酸価 : 2 4 0 m g K O H / g 、 M w : 6 2 0 0 ) 、 固形分濃度 2 0 % ) 3 0 部を用いたこと、凝集停止 p H および合一開始の p H を 7 . 0 としたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径 6 . 0  $\mu$  m のトナー母粒子 ( A 6 ) を得た。

## 【 0 2 1 9 】

このトナー母粒子 ( A 6 ) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

30

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

## 【 0 2 2 0 】

## &lt; 実施例 A 7 &gt;

実施例 A 3 のトナーの製造において、高酸価分散剤 ( 3 ) の代わりに、高酸価分散剤 ( 7 ) 岐阜セラツク社製 G S 1 5 1 ( 「スチレンマレイン酸樹脂」 M w : 1 5 0 0 、 酸価 : 4 7 0 m g K O H / g 、 固形分濃度 2 0 % アンモニア水溶液 ) 2 5 部を用いたこと以外は実施例 A 3 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径 6 . 0  $\mu$  m のトナー母粒子 ( A 7 ) を得た。

40

## 【 0 2 2 1 】

このトナー母粒子 ( A 7 ) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

## 【 0 2 2 2 】

## &lt; 実施例 A 8 &gt;

実施例 A 3 のトナーの製造において、高酸価分散剤 ( 3 ) の代わりに、高酸価分散剤 ( 8 ) ( 岐阜セラツク社製 G S 6 0 3 ( 「スチレンマレイン酸樹脂」 M w : 6 0 0 0 酸価 : 2 7 0 m g K O H / g 、 固形分 2 0 % アンモニア水溶液 ) 3 0 部を用いたこと以外は、実施例 A 3 に準じて凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行

50

い、体積平均粒径  $6.0 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A 8) を得た。

【0223】

このトナー母粒子 (A 8) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0224】

<実施例 A 9 >

実施例 A 1 のトナーの製造において、高酸価分散剤 (1) の代わりに、高酸価分散剤 (9) (ジヨンクリル社製 JC 680 樹脂 (「スチレンアクリル酸樹脂」 Mw: 4500、酸価:  $215 \text{ mg KOH/g}$ 、固形分 20% アンモニア水溶液) 30 部を用いたこと  
10  
以外は実施例 A 1 に準じて凝集粒子を作製し、その後、被覆した凝集粒子 (付着粒子) の成長を停止させるために、EDTA (12% キレスト 40 水溶液) 16.7 部と 1M の水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物の pH を 7.0 に制御した。凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径  $6.2 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A 9) を得た。

【0225】

このトナー母粒子 (A 9) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0226】

<実施例 A 10、A 11 >

実施例 A 1 のトナーの製造において、凝集粒子の融合状態を光学顕微鏡で観察しながら融合の終点を見極める際に、融合温度  $85$  に達してから、順次時間を追ってサンプリングし、形状係数が  $0.95$  となった時に融合を止め急冷した以外は実施例 A 1 に準じてトナーを造粒し、さらに洗浄、乾燥も実施例 A 1 に準じて行い、体積平均粒径  $6.7 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A 10) を得た。尚、トナー母粒子 (A 10) の形状係数を後述の方法により測定したところ、 $0.95$  であった。

同様に、融合温度  $85$  に達してから、順次時間を追ってサンプリングし、形状係数を  $0.98$  となった時に融合を止め急冷した以外は実施例 A 1 に準じてトナーを造粒し、さらに洗浄、乾燥も実施例 A 1 に準じて行い、体積平均粒径  $6.0 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A  
30  
11) を得た。尚、トナー母粒子 (A 11) の形状係数を後述の方法により測定したところ、 $0.98$  であった。

【0227】

このトナー母粒子 (A 10、A 11) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0228】

<実施例 A 12、A 13 >

実施例 A 4 のトナーの評価において、EDTA (12% キレスト 40 水溶液) の添加量を  $8.3$  部を用いたこと以外は実施例 A 4 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆  
40  
、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径  $6.0 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A 12) を得た。同様に、EDTA (12% キレスト 40 水溶液) の添加量を  $25$  部を用いたこと以外は実施例 A 4 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径  $6.0 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (A 13) を得た。

【0229】

このトナー母粒子 (A 12、A 13) を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0230】

<実施例 A 14 >

10

20

30

40

50

実施例 A 1 のトナーの評価において、キャリアとして前記樹脂被覆されたフェライト粒子（体積平均粒子径  $35\ \mu\text{m}$ 、形状係数  $SF1:146$ ）を用いた以外は実施例 A 1 に準じて現像剤を調製し、画質、実機特性の評価を行った。

結果をまとめて表 1 ~ 表 4 に示す。

【0231】

<実施例 A 1 5 >

実施例 A 1 のトナーの評価において、キャリアとして前記樹脂被覆されたフェライト粒子（体積平均粒子径  $35\ \mu\text{m}$ 、形状係数  $SF1:113$ ）を用いた以外は実施例 A 1 に準じて現像剤を調製し、画質、実機特性の評価を行った。

結果をまとめて表 1 ~ 表 4 に示す。

【0232】

<比較例 A 1 >

実施例 A 1 のトナーの製造において、高酸価分散剤（1）を用いないこと以外は、実施例 A 1 に準じて造粒を行った。しかし、凝集粒子の融合工程において、粒子成長が制御できず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

【0233】

<比較例 A 2 >

実施例 A 1 において、高酸価分散剤（1）を用いないこと以外は、実施例 A 1 に準じた条件で、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長を停止させるために、1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加え、原料混合物の pH を 8.0 に制御した。次いで、凝集粒子を融合させるために、pH を 8.0 に調整しながら昇温速度  $1\ / \text{min}$  で  $85$  まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度  $100\ / \text{分}$  で急冷した。

その後、洗浄および乾燥は実施例 A 1 に準じて行い、体積平均粒径  $6.0\ \mu\text{m}$  のトナー母粒子（a 2）を得た。

【0234】

このトナー母粒子（a 2）を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0235】

<比較例 A 3 >

実施例 A 1 において、高酸価分散剤（1）を用いないこと以外は、実施例 A 1 に準じた条件で、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長を停止させるために、1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加え、原料混合物の pH を 9.0 に制御した。次いで、凝集粒子を融合させるために、pH を 9.0 に調整しながら昇温速度  $1\ / \text{min}$  で  $85$  まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度  $100\ / \text{分}$  で急冷した。

その後、洗浄および乾燥は実施例 A 1 に準じて行い、体積平均粒径  $6.3\ \mu\text{m}$  のトナー母粒子（a 3）を得た。

【0236】

このトナー母粒子（a 3）を用いて実施例 A 1 に準じてトナーを作製し、実施例 A 1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表 1 ~ 表 4 にまとめて示す。

【0237】

<比較例 A 4 >

実施例 A 1 において、高酸価分散剤（1）の代わりに、20% 酢酸アンモニウム水溶液 10 部を用いたこと以外は、実施例 A 1 に準じて凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 3 8 】

## &lt; 比較例 A 5 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、「オレイン酸ナトリウム ( ノンサル ON - A、日本油脂社製 ) 2 0 部をイオン交換水 1 0 0 部に溶解させた溶液」4 0 部を用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

## 【 0 2 3 9 】

## &lt; 比較例 A 6 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、「工業石鹼 ( NS ソープ ( 半硬化牛脂脂肪酸ソーダ石鹼 )、花王社製 ) 2 0 部をイオン交換水 1 0 0 部に溶解させた溶液」を 4 0 部用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

10

## 【 0 2 4 0 】

## &lt; 比較例 A 7 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、東亜合成社製 A - 6 3 3 0 ( 「ポリアクリル酸マレイン酸ナトリウム塩」酸価：7 7 0 m g K O H / g、M w : 1 0 , 0 0 0、固形分濃度 4 0 % ) 1 0 部を用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

20

## 【 0 2 4 1 】

## &lt; 比較例 A 8 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、東亜合成社製、A - 2 1 0 ( 「ポリアクリル酸ナトリウム」酸価：5 9 7 m g K O H / g M w : 2 0 0 0、固形分濃度：4 0 % ) 1 0 部を用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が 3 μ m と粗大化し、安定な粒度制御ができなかった。

30

## 【 0 2 4 2 】

## &lt; 比較例 A 9 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、東亜合成社製、A 6 0 1 3 ( 「ポリアクリル酸スルホン酸ナトリウム」、酸価：7 5 0 m g K O H / g、M w : 1 0 0 0 0、固形分濃度：4 0 % ) を 1 0 部用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長を停止させるために、E D T A ( 1 2 % キレスト 4 0 水溶液 ) 1 6 . 7 部と 1 M の水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物の p H を 7 . 0 に制御した。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が 2 . 5 μ m と粗大化し、粒度分布が悪化し、安定な粒度制御ができなかった。

40

## 【 0 2 4 3 】

## &lt; 比較例 A 1 0 &gt;

実施例 A 1 において、高酸価分散剤 ( 1 ) の代わりに、東亜合成社製、A 3 0 S L ( 「ポリアクリル酸アンモニウム塩」、酸価：6 3 0 m g K O H / g、M w : 6 0 0 0、固形分濃度：4 0 % ) を 1 0 部用いたこと以外は実施例 A 1 に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子 ( 付着粒子 ) の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が 2 .

50

8  $\mu\text{m}$ と粗大化し、粒度分布が悪化し、安定な粒度制御ができなかった。

【0244】

<比較例A11>

実施例A1において、高酸価分散剤(1)の代わりに、高酸価分散剤(10)(スチレンアクリル酸樹脂(Mw:3100、酸価:550mg KOH/g)固形分濃度20%水溶液)20部を用いたこと以外は実施例A1に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が2.0  $\mu\text{m}$ と粗大化し、粒度分布が悪化し、安定な粒度制御ができなかった。

【0245】

<比較例A12>

実施例A1において、高酸価分散剤(1)の代わりに、高酸価分散剤(11)(スチレンアクリル酸樹脂(Mw:2900、酸価:150mg KOH/g)固形分濃度20%水溶液)40部を用いたこと以外は実施例A1に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長を停止させるために、EDTA(12%キレスト40水溶液)16.7部と1Mの水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物のpHを7.0に制御した。ところが、その後の被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が2.3  $\mu\text{m}$ と粗大化し、粒度分布が悪化し、安定な粒度制御ができなかった。

【0246】

<比較例A13>

実施例A1において、高酸価分散剤(1)の代わりに、高酸価分散剤(12)(スチレンアクリル酸樹脂(Mw:1300、酸価:300(合成例)固形分濃度20%)25部を用いたこと以外は実施例A1に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。ところが、その後の被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長の停止および融合工程における昇温による粒子径成長を制御することができず、粒子径が2.0  $\mu\text{m}$ と粗大化し、粒度分布が悪化し、安定な粒度制御ができなかった。

【0247】

<比較例A14、15>

実施例A4のトナーの製造において、EDTA(12%キレスト40水溶液)を用いないこと以外は実施例A4に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径6.5  $\mu\text{m}$ のトナー母粒子(a14)を得た。同様に、EDTA(12%キレスト40水溶液)の添加量を33.3部を用いたこと以外は実施例A4に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径6.0  $\mu\text{m}$ のトナー母粒子(a15)を得た。

【0248】

このトナー母粒子(a14、a15)を用いて実施例A1に準じてトナーを作製し、実施例A1に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表1~表4にまとめて示す。

【0249】

<比較例A16>

実施例A1のトナーの製造において、凝集粒子の融合状態を光学顕微鏡で観察しながら融合の終点を見極める際に、融合温度85に達してから、順次時間を追ってサンプリングし、形状係数を0.94となった時に融合を止め急冷した以外は実施例A1に準じてトナーを造粒し、さらに洗浄、乾燥も実施例A1に準じて行い、体積平均粒径6.6  $\mu\text{m}$ のトナー母粒子(a16)を得た。尚、上記トナー母粒子(a16)の形状係数を後述の方法により測定したところ、0.945であった。

【0250】

このトナー母粒子(a16)を用いて実施例A1に準じてトナーを作製し、実施例A1

10

20

30

40

50

に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表1～表4にまとめて示す。

なお、表において、分散剤の固形分添加量、キレート剤添加量は、各々トナー固形分に対する固形分比率として示す。

【0251】

【表1】

実施例	トナー	分散剤							キレート剤添加量(質量%)	固形分添加量(質量%)	ハインダ—
		分散剤組成	商品名	酸価(mgKOH/g)	重量平均分子量	固形分添加量(質量%)					
実施例A1	A1	高酸価分散剤(1)	αメチルスチレンアクリル樹脂	JC682	238	1700	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A2	A2	高酸価分散剤(2)	αメチルスチレンアクリル樹脂	GSA502	300	5000	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A3	A3	高酸価分散剤(3)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM301	470	3000	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A4	A4	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	310	3100	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A5	A5	高酸価分散剤(5)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM601	470	6000	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A6	A6	高酸価分散剤(6)	スチレンアクリル酸樹脂	—	240	6200	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A7	A7	高酸価分散剤(7)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM151	470	1500	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A8	A8	高酸価分散剤(8)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM603	270	6000	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A9	A9	高酸価分散剤(9)	スチレンアクリル酸樹脂	JC680	215	4500	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A10	A10	高酸価分散剤(1)	αメチルスチレンアクリル樹脂	JC682	238	1700	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A11	A11	高酸価分散剤(1)	αメチルスチレンアクリル樹脂	JC682	238	1700	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A12	A12	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	310	3100	2.5	0.5	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A13	A13	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	310	3100	2.5	1.5	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A14	A1	高酸価分散剤(1)	αメチルスチレンアクリル樹脂	JC682	238	1700	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		
実施例A15	A1	高酸価分散剤(1)	αメチルスチレンアクリル樹脂	JC682	238	1700	3.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1		

10

20

30

40

50

【 0 2 5 2 】

【 表 2 】

トナー	分散剤					商品名	酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量	固形分 添加量 (質量%)	キレート 添加量 (質量%)	バインダー
	組成	組成	組成	組成	組成						
比較例A1	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A2	a2	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A3	a3	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A4	—	—	酢酸アンモニウム	—	—	729	77	2.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A5	—	—	オレイン酸ナトリウム	—	ンサー ON-A	184	304	4.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A6	—	—	工業石炭	—	NSソーブ	187	365	3.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A7	—	—	ポリアクリル酸マレイン酸 ナトリウム塩	—	A-6330	770	10000	2.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A8	—	—	ポリアクリル酸ナトリウム塩	—	A-210	597	2000	2.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A9	—	—	ポリアクリル酸スルフォン酸 ナトリウム塩	—	A-6013	750	10000	2.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A10	—	—	ポリアクリル酸アンモニウム塩	—	A-30SL	630	6000	2.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A11	—	高酸価分散剤(10)	スチレンアクリル酸樹脂	—	—	550	3100	2.5	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A12	—	高酸価分散剤(11)	スチレンアクリル酸樹脂	—	—	150	2900	4.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A13	—	高酸価分散剤(12)	スチレンアクリル酸樹脂	—	—	300	1300	2.5	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A14	a14	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	—	310	3100	2.5	0	0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A15	a15	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	—	310	3100	2.5	2.0	2.0	非晶性ポリエステル樹脂1
比較例A16	a16	高酸価分散剤(1)	$\alpha$ メチルスチレンアクリル樹脂	—	JC682	238	1700	3.0	1.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1

【 0 2 5 3 】

10

20

30

40

【表 3】

	トナー特性						評価						
	融合時 pH	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含水率 (質量%)	Na (net強度)	Al (net強度)	形状 係数	1/2降下温 度( $^{\circ}\text{C}$ )	1000枚後 の帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	放置後の 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	クリーニ ング性	最低定 着温度	ホットオフ セット温度
実施例A1	6.5	6.4	0.6	0.05	0.075	0.963	118	40	35	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A2	7.0	6.5	1.0	0.09	0.07	0.96	119	37	29	G2	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A3	6.5	6.6	0.5	0	0.065	0.96	118	40	36	G1	G1	130 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A4	6.5	6.0	0.6	0	0.078	0.959	117	45	39	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A5	7.0	5.8	0.9	0.088	0.068	0.966	117	36	29	G2	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A6	7.0	6.0	1.0	0.087	0.073	0.968	117	37	28	G2	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A7	6.5	6.0	0.6	0.03	0.078	0.959	117	41	35	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A8	6.5	6.0	0.6	0.03	0.07	0.958	117	42	36	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A9	7.0	6.2	0.9	0.09	0.072	0.965	117	37	28	G2	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A10	6.5	6.7	0.6	0	0.075	0.95	118	39	35	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A11	6.5	6.0	0.6	0	0.075	0.98	118	39	32	G1	G2	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A12	6.5	6.0	0.6	0	0.025	0.96	116	43	31	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
実施例A13	6.5	6.0	0.6	0	0.15	0.963	122	45	33	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例A14	6.5	6.4	0.6	0.05	0.075	0.963	118	35	28	G2	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例A15	6.5	6.4	0.6	0.05	0.075	0.963	118	39	30	G1	G1	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$

【 0 2 5 4 】

10

20

30

40

【表 4】

	トナー特性						評価						
	融合時 pH	粒径 (μm)	含水率 (質量%)	Na (net強度)	Al (net強度)	形状係数	1/2降下温 度(°C)	1000枚後の帯電量 (μC/g)	放置後の帯電量 (μC/g)	画質	クリーニング性	最低定着温度	ホットオフ セット温度
比較例A1	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A2	8.0	6.5	1.9	0.25	0.07	0.98	119	35	22	G4	G2	125°C	200°C
比較例A3	9.0	6.3	2.5	0.5	0.065	0.96	118	33	19	G4	G3	125°C	200°C
比較例A4	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A5	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A6	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A7	7.0					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A8	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A9	7.0					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A10	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A11	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A12	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A13	6.5					粒度悪化、粗粉発生のため評価できず							
比較例A14	6.5	6.5	0.6	0	0.35	0.959	128	40	31	G1	G1	135°C	200°C以上
比較例A15	6.5	6.0	0.5	0	0.01	0.97	106	41	30	G1	G1	125°C	180°C
比較例A16	6.5	6.6	0.5	0	0.076	0.935	110	30	20	G4	G3	125°C	200°C

10

20

30

40

【0255】

表1～表4に示す結果から、実施例は良好なクリーニング性や画質、その他二次障害についても問題なく良好な特性を示した。

一方で、例えば比較例の高酸価分散剤を用いない場合では、トナーの粒子成長を制御することができなかつたり、たとえトナーの造粒時、粒子径成長を制御するpHを8.0～

9.0と高くしたことによってトナー粒子成長を制御できた場合であっても、トナーの含水率が高くなってしまい、高温高湿下での実機における画質特性や感光体汚染性に悪影響を及ぼす結果となった。

#### 【0256】

次に、結着樹脂として非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とを含む場合について説明する。

#### <実施例B1>

#### (トナーの製造)

・非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)	226.6部	
・結晶性ポリエステル樹脂分散液	119.0部	10
・着色剤分散液	48.0部	
・アニオン性界面活性剤(ダウケミカル社製、dowfax2A1、20%水溶液)	11.5部	
・離型剤分散液	80.2部	
・高酸価分散剤(4)(スチレンアクリル酸樹脂、Mw:3100、酸価:310、固形分濃度:20%)	25部	

pHメーター、攪拌羽、温度計を具備した重合釜に、上記原料のうち、ポリエステル樹脂粒子分散液(1)、アニオン性界面活性剤と、イオン交換水340部とを入れ、200rpmで15分間攪拌しながら、界面活性剤をポリエステル樹脂粒子分散液(1)になじませた。続いて、高酸価分散剤(4)を入れ、さらに攪拌し、充分なじませた後、これに着色剤分散液および離型剤分散液を加え混合した後、この原料混合物に0.3Mの硝酸水溶液を加えて、pHを2.7に調製した。次いで、Ultraturrax(IKAジャパン社製)により1000rpmでせん断力を加えながら、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液27部を滴下した。尚、この凝集剤滴下の途中で、原料混合物の粘度が増大するので、粘度上昇した時点で、滴下速度を緩め、凝集剤が一箇所に偏らないよう注意した。凝集剤の滴下が終了したら、さらに回転数6000rpmに上げて5分間攪拌し、凝集剤と原料混合物を充分混合した。

#### 【0257】

次いで、上記原料混合物をマントルヒーターにて30に加熱しながら550~650rpmで攪拌した。60分攪拌後、コールターマルチサイザーII型(アパーチャー径:50μm;ベックマン-コールター社製)を用いて一次粒子径が安定に形成するのを確認した後、凝集粒子を成長させるために0.5/分で45まで昇温した。凝集粒子の成長はコールターカウンターを用いて随時確認するが、その凝集速度によって、凝集温度や攪拌の回転数を変えた。

#### 【0258】

一方、凝集粒子被覆用として、非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)147.4部に、イオン交換水75.5部、アニオン性界面活性剤(dowfax2A1、20%水溶液)4.2部及び、高酸価分散剤(11)1.8部を加えて混合し、予めpH2.7に調製した被覆用樹脂粒子分散液(1)を調製した。上記凝集工程で凝集粒子が5.0μmに成長したところで、上記被覆用樹脂粒子分散液(1)を加え、攪拌しながら10分間保持した。その後、被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長を停止させるために、EDTA(12%キレスト40水溶液)16.7部と1Mの水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物のpHを6.5に制御した。ついで、凝集粒子を融合させるために、pHを6.5に調整しながら昇温速度1/minで75まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100/分で急冷した。

#### 【0259】

次いで、得られた粒子を洗浄する目的で、1Nの水酸化ナトリウム水溶液で冷却後のスラリーのpHを9.0に調整し、20分間攪拌を行い、20μmメッシュで一度篩分した。その後、固形分に対しておよそ10倍量の温水(50)を加え、再度pHを9.0に調整しながら20分攪拌し温アルカリ洗浄を行い、一旦濾過を行った。さらにろ紙上に残

った固形分をスラリーに分散して、40 ℃の温水で3回繰り返し洗浄を行い、さらにスラリーに0.3 Nの硝酸水溶液を加えて4.0 ℃にしながら40 ℃で酸洗浄を行った。ついで最終的に、イオン交換水の温水40 ℃で攪拌洗浄を行い、乾燥させ、体積平均粒径6.1 μmのトナー母粒子(B1)を得た。

【0260】

上記得られたトナー母粒子(B1)に、外添剤としてシリカ微粉末(粒子径:50 nm)及びチタニア微粉末(粒子径:40 nm)を、それぞれトナー母粒子100部に対して0.9部及び0.6部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して静電潜像現像用トナー(B1)を得た。

【0261】

(トナーの評価)

- 画質、実機特性の評価 -

得られたトナー8部と樹脂被覆されたフェライト粒子(体積平均粒子径35 μm、形状係数SF1:126)100部とを混合して二成分現像剤を調製し、これを温度28 ℃、湿度85%の高温高湿環境下で、市販の電子写真複写機(富士ゼロックス社製、Docu Centre Color a450)を用い、1000枚複写して3日間放置した後、再度1枚複写して、(1)画質、(2)感光体汚染性(クリーニング性)、(3)現像剤の帯電量、の評価を行った。

【0262】

(1)画質の評価については、再度複写した画像を目視で観察し、画像濃度再現性、カブリ、とびちり等を以下の観点でグレード付けして評価した。

G1:非画像部のごく一部に飛びちりが見られるものの、問題ないレベルである。

G2:非画像部に飛び散りが散見され、繰り返し使用に支障をきたす恐れがある。

G3:非画像部全体にかぶりが広がっている。

G4:画像部、非画像部に限らず、全体的にかぶりが広がり、許容外のレベル。

【0263】

(2)感光体汚染性(クリーニング性)については、感光体を取り出し、フィルミングの発生状況を目視により観察した。

【0264】

(3)現像剤の帯電量については、前記28 ℃/85%RHの環境下での1000枚複写後、及び3日間放置後再度1枚複写した後について、現像スリーブから現像剤を採取し、該現像剤中のトナー帯電量をブローオフ帯電量測定機(東芝ケミカル社製、TB200)を用いて測定した。

【0265】

- 定着性評価 -

得られたトナー5部と樹脂被覆されたフェライト粒子(体積平均粒子径:35 μm)100部とを混合して二成分現像剤を調製し、これを市販の電子写真複写機改造機(富士ゼロックス社製、Docu Centre Color a450を、画像定着を行う前に取り出せるよう改造したもの)を用いて画像出しを行い未定着画像を得た。

次いで、ベルト圧接(ニップ)方式の外部定着機を用いて、定着温度を90 ℃から220 ℃まで5 ℃きざみに段階的に上昇させながら、(4)画像の定着性(最低定着温度)、(5)ホットオフセット温度及び(6)光沢度を評価した。

【0266】

具体的には、(4)画像の定着性(最低定着温度)は、未定着のソリッド画像(25 mm×25 mm)を定着した後、紙の両端部を指であわせて画像部が曲がるようにし、その曲がった部分に重量がかかるように高さ50 mm直径70 mm、総重量800 gの円筒物を速度200 mm/sec.で転がして折り曲げ、その部分の画像欠損部分の幅が0.2 mm以下になる定着温度を最低定着温度とした。

また、(5)ホットオフセット温度は、未定着画像を定着した後の定着ベルト面の1周後に該当する用紙白紙部分の汚れが目視で確認される最低温度とした。なお、定着安定温

10

20

30

40

50

度域は、最低定着温度及びホットオフセット温度から5 内側の温度域とした。

【0267】

<実施例B2>

(トナーの製造)

- ・非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1) 266.6部
- ・結晶性ポリエステル樹脂分散液 119.0部
- ・着色剤分散液 48.0部
- ・アニオン性界面活性剤(ダウケミカル社製、dowfax2A1、20%水溶液) 11.5部
- ・離型剤分散液 80.2部

pHメーター、攪拌羽、温度計を具備した重合釜に、上記原料のうち、ポリエステル樹脂粒子分散液(1)、アニオン性界面活性剤と、イオン交換水548部とを入れ、200rpmで15分間攪拌しながら、界面活性剤を非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)になじませた。続いて、着色剤分散液および離型剤分散液を加え混合した後、この原料混合物に0.3Mの硝酸水溶液を加えて、pHを2.7に調製した。ついで、Ultramax(IKAジャパン社製)により1000rpmでせん断力を加えながら、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液27部を滴下した。尚、この凝集剤滴下の途中で、原料混合物の粘度が増大するので、粘度上昇した時点で、滴下速度を緩め、凝集剤が一箇所に偏らないよう注意した。凝集剤の滴下が終了したら、さらに回転数6000rpmに上げて5分間攪拌し、凝集剤と原料混合物を充分混合した。

【0268】

次いで、上記原料混合物をマントルヒーターにて30 に加温しながら550~650rpmで攪拌した。60分攪拌後、コールターマルチサイザーII型(アパーチャー径:50μm、ベックマン-コールター社製)を用いて一次粒子径が安定に形成するのを確認した後、凝集粒子を成長させるために0.5 /分で45 まで昇温した。凝集粒子の成長はコールターマルチサイザーII型を用いて随時確認するが、その凝集速度によって、凝集温度や攪拌の回転数を変えた。

【0269】

一方、凝集粒子被覆用として、非晶性ポリエステル樹脂粒子分散液(1)147.4部に、イオン交換水75.5部、アニオン性界面活性剤(dowfax2A1、20%水溶液)5.6部を加えて混合し、予めpH2.7に調製した被覆用樹脂粒子分散液(1)を調製した。上記凝集工程で凝集粒子が5.0μmに成長したところで、上記被覆用樹脂粒子分散液(1)を加え、攪拌しながら10分間保持し、ここで、高酸価分散剤(3)(岐阜セラック社製 GSM301(スチレンマレイン酸樹脂 重量平均分子量:3000、酸価:470mg KOH/g)、20%アンモニウム水溶液(中和率80%))を25部添加し、その後、被覆した凝集粒子(付着粒子)の成長を停止させるために、EDTA(12%キレスト40水溶液)16.7部と1Mの水酸化ナトリウム水溶液を順に加え、原料混合物のpHを6.5に制御した。ついで、凝集粒子を融合させるために、pHを6.5に調整しながら昇温速度1 /minで75 まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100 /分で急冷した。

実施例B1に準じて洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径6.0μmのトナー母粒子(B2)を得た。

【0270】

このトナー母粒子(B2)を用いて実施例B1に準じてトナーを作製し、実施例B1に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表5~表8にまとめて示す。

【0271】

<実施例B3>

実施例B2のトナーの作製において、キレート剤EDTAを8.35部としたこと以外は、実施例B2に準じて凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を

行い、体積平均粒径  $6.6 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (B3) を得た。

【0272】

このトナー母粒子 (B3) を用いて実施例 B1 に準じてトナーを作製し、実施例 B1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表5～表8にまとめて示す。

【0273】

<実施例 B4>

実施例 B1 のトナーの作製において、凝集停止及び合一開始の pH を  $7.0$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆、融合さらには洗浄、乾燥を行い、体積平均粒径  $6.3 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (B4) を得た。

10

【0274】

このトナー母粒子 (B4) を用いて実施例 B1 に準じてトナーを作製し、実施例 B1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表5～表8にまとめて示す。

【0275】

<実施例 B5>

実施例 B1 のトナーの評価において、キャリアとして前記樹脂被覆されたフェライト粒子 (体積平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、形状係数  $SF1:146$ ) を用いた以外は実施例 B1 に準じて現像剤を調製し、画質、実機特性の評価を行った。

結果をまとめて表5～表8に示す。

20

【0276】

<実施例 B6>

実施例 B1 のトナーの評価において、キャリアとして前記樹脂被覆されたフェライト粒子 (体積平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、形状係数  $SF1:113$ ) を用いた以外は実施例 B1 に準じて現像剤を調製し、画質、実機特性の評価を行った。

結果をまとめて表5～表8に示す。

【0277】

<比較例 B1>

実施例 B1 のトナーの作製において、高酸価分散剤 (4) を用いないこと以外は、実施例 B1 に準じて、造粒を行った。しかし、凝集粒子の融合工程において、粒子成長が制御できず、粗大粉になってしまい、トナー粒子を回収することができなかった。

30

【0278】

<比較例 B2>

実施例 B1 のトナーの作製において、高酸価分散剤 (4) を用いないこと以外は、実施例 B1 に準じて凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子 (付着粒子) の成長を停止させるために、 $1\text{M}$  の水酸化ナトリウム水溶液を加え、原料混合物の pH を  $9.0$  に制御した。ついで、凝集粒子を融合させるために、pH を  $8.0$  に調整しながら昇温速度  $1 / \text{min}$  で  $90$  まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度  $100 / \text{分}$  で急冷した。

つづく、洗浄および乾燥は実施例 B1 に準じた条件で行い、体積平均粒径  $6.1 \mu\text{m}$  のトナー母粒子 (b12) を得た。

40

【0279】

このトナー母粒子 (b12) を用いて実施例 B1 に準じてトナーを作製し、実施例 B1 に準じてトナー物性の測定、トナーの評価を行った。

結果を表5～表8にまとめて示す。

【0280】

<比較例 B3>

実施例 B1 において、高酸価分散剤 (4) の代わりに、A210 (東亜合成社製 ポリアクリル酸ナトリウム塩、酸価： $597\text{mg KOH/g}$ 、重量平均分子量： $2000$ ) の固形分濃度  $40\%$  水溶液  $10$  部を用いたこと以外は実施例 B1 に準じて、凝集粒子を作製

50

し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長を停止させるために、EDTA（12%キレスト40水溶液）16.7部と1Mの水酸化ナトリウム水溶液とを順に加え、原料混合物のpHを8.0に制御した。ついで、凝集粒子を融合させるために、pHを8.0に調整しながら昇温速度1/minで75まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100/分で急冷した。つづく、洗浄および乾燥は実施例B1に準じた条件で行い、体積平均粒径5.8μmのトナー母粒子（b3）を得た。

#### 【0281】

10

<比較例B4>

実施例B1において、高酸価分散剤（4）の代わりに、A30SL（東亜合成社製、ポリアクリル酸アンモニウム塩、酸価：630mg KOH/g、重量平均分子量：6000）の固形分濃度40%水溶液を10部用いたこと以外は実施例B1に準じて、凝集粒子を作製し、凝集粒子の被覆を行った。その後、被覆した凝集粒子（付着粒子）の成長を停止させるために、1Mの水酸化ナトリウム水溶液を順に加え、原料混合物のpHを8.0に制御した。ついで、凝集粒子を融合させるために、pHを8.0に調整しながら昇温速度1/minで75まで昇温した。光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、氷水を注入して降温速度100/分で急冷した。つづく、洗浄および乾燥は実施例B1に準じた条件で行い、体積平均粒径5.9μmのトナー母粒子（b4）を得た。

20

#### 【0282】

<比較例B5>

- ・非晶性ポリエステル樹脂（1）：1573部
- ・結晶性樹脂：136.8部
- ・フタロシアニン顔料（大日精化社製、C.I. Pigment Blue 15：3）：110部
- ・エステルワックス（日本油脂（株）製、WEP5）：180部

上記混合物をエクストルーダで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級し、体積平均粒径D50vが6.6μmであるトナー母粒子（b5）を得た。

#### 【0283】

30

続いて、外添剤との混合、キャリアとの混合は実施例B1に準じて現像剤を作製し、実施例B1に準じて評価を行った。

結果をまとめて表5～表8に示す。

#### 【0284】

【表 5】

実施例	トナー	分散剤						キレート剤 添加量 (質量%)	バインダー
		分散剤名	商品名	酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量	固形分 添加量 (質量%)			
実施例B1	B1	高酸価分散剤(4)	スチレンアクリル酸樹脂	—	310	3100	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
実施例B2	B2	高酸価分散剤(3)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM301	470	3000	2.5	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
実施例B3	B3	高酸価分散剤(3)	スチレンマレイン酸樹脂	GSM301	470	3000	2.5	0.5	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂

10

20

30

40

【表 6】

トナー	分散剤						キレート剤 添加量 (質量%)	バインダー
	分散剤名	商品名	酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量	固形分 添加量 (質量%)			
比較例B1	—	—	—	—	—	—	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
比較例B2	—	—	—	—	—	—	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
比較例B3	—	ポリアクリル酸ナトリウム塩	A-210	597	2000	2.0	1.0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
比較例B4	—	ポリアクリル酸アンモニウム塩	A-30SL	630	6000	2.0	0	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂
比較例B5	—	—	—	—	—	—	—	非晶性ポリエステル樹脂1/ 結晶性ポリエステル樹脂

【 0 2 8 6 】

10

20

30

40

【表 7】

	トナー特性							評価					
	融合時 pH	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含水率 (質量%)	Na (net強度)	Al (net強度)	形状 係数	1/2降下 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	1000枚後 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	放置後 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	クレー ニング性	最低 着温度	ホットオフ セット温度
実施例B1	6.5	6.1	0.6	0	0.07	0.959	107	41	31	G1	G1	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
実施例B2	6.5	6.0	0.5	0	0.065	0.96	106	43	30	G1	G1	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
実施例B3	6.5	6.6	0.5	0	0.15	0.96	110	40	31	G1	G1	115 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
実施例B4	7.5	6.3	0.88	0.085	0.08	0.965	108	37	27	G2	G2	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
実施例B5	6.5	6.1	0.6	0	0.07	0.959	107	36	26	G2	G1	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
実施例B6	6.5	6.1	0.6	0	0.07	0.959	107	37	27	G2	G1	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$

【 0 2 8 7 】

10

20

30

40

【表 8】

	トナー特性							評価					
	融合時 pH	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含水率 (質量%)	Na (net強度)	Al (net強度)	形状 係数	1/2降下 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	1000枚後 帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	放置後 帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	画質	クリー ニング性	最低定 着温度	ホットオフ セット温度
比較例B1	6.5												
比較例B2	8.0	6.1	1.8	0.23	0.07	0.969	107	35	22	G4	G3	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
比較例B3	8.0	5.8	1.9	0.24	0.08	0.966	107	35	31	G4	G3	115 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
比較例B4	8.0	5.9	1.9	0.22	0.34	0.963	117	34	20	G4	G3	125 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例B5	—	6.6	0.7	0	0	0.938	105	35	33	G3	G3	115 $^{\circ}\text{C}$	175 $^{\circ}\text{C}$

粒度悪化、粗粉精製のため評価できず

【0288】

表1～表8に示す結果から、実施例は良好な帯電量と低温定着性を両立しつつ、クリーニング性や画質、その他二次障害についても問題なく良好な特性を示した。

一方で、例えば比較例の高酸価分散剤を用いない場合、トナーの粒子成長を制御することができなかつたり、たとえトナーの造粒時、粒子径成長を制御するpHを8.0～9.

10

20

30

40

50

0 と高くしたことによってトナー粒子成長を制御できた場合であっても、トナーの含水率が高くなってしまい、高温高湿下での実機における画質特性や感光体汚染性に悪影響を及ぼす結果となった。

【図面の簡単な説明】

【0289】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

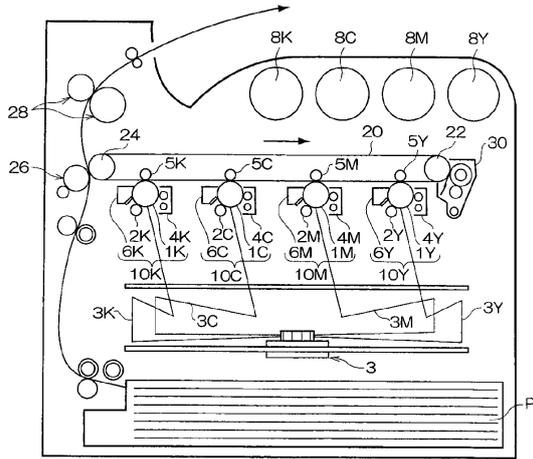
【図2】本発明のプロセカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

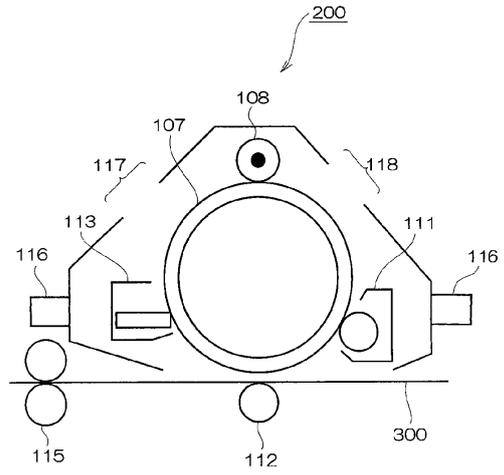
【0290】

1 Y、1 M、1 C、1 K、1 0 7	感光体（像保持体）	10
2 Y、2 M、2 C、2 K、1 0 8	帯電ローラ	
3 Y、3 M、3 C、3 K	レーザ光線	
3	露光装置	
4 Y、4 M、4 C、4 K、1 1 1	現像装置（現像手段）	
5 Y、5 M、5 C、5 K	1次転写ローラ	
6 Y、6 M、6 C、6 K、1 1 3	感光体クリーニング装置（クリーニング手段）	
8 Y、8 M、8 C、8 K	トナーカートリッジ	
1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 K	ユニット	
2 0	中間転写ベルト	
2 2	駆動ローラ	20
2 4	支持ローラ	
2 6	2次転写ローラ（転写手段）	
2 8、1 1 5	定着装置（定着手段）	
3 0	中間転写体クリーニング装置	
1 1 2	転写装置	
1 1 6	取り付けレール	
1 1 7	除電露光のための開口部	
1 1 8	露光のための開口部	
2 0 0	プロセスカートリッジ、	
P、3 0 0	記録紙（被転写体）	30

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 中村 正樹  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石原 由架  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 濱野 弘一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 林 繁  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 北川 聡一郎  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 大矢 康博  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 岩永 猛  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 井口 猶二

- (56)参考文献 特開2004-287421(JP,A)  
特開2002-072557(JP,A)  
特開2006-078981(JP,A)  
特開2006-030597(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/087  
G03G 9/08