

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3997670号
(P3997670)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/09 (2006.01)

G03G 9/08 361

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 381

G03G 9/08 384

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-308738

(22) 出願日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(65) 公開番号 特開2001-125315(P2001-125315A)

(43) 公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

審査請求日 平成15年11月18日(2003.11.18)

(73) 特許権者 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂九丁目7番3号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(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 前畑 英雄

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】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を中間転写体に転写する第1転写工程と、中間転写体上の該トナー像を転写材に転写する第2転写工程とを含む画像形成方法において、

前記トナーが、着色剤及び結着樹脂を含有し、該着色剤の含有量が、トナー中2.5体積%以上であり、該トナーにおける、体積平均粒子径分布GSDvが1.26以下であり、体積平均粒子径が2~6.5μmであり、中心形状係数が120以下であり、形状係数125以上の粒子の個数%が6%以上10%以下であり、形状係数130以上の粒子の個数%が0.3%以上1%以下であり、かつ、面積率100%のベタ画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1cm²当たり0.1~0.5mgであることを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項2】

前記トナーが、少なくとも1種の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散媒に溶解する2価以上の電荷を有する無機金属塩を、該混合液に添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合することにより形成される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】

前記無機金属塩が、少なくともA1の無機金属塩を含む請求項2に記載の画像形成方法

20

。

【請求項 4】

前記無機金属塩が、無機金属塩の重合体を含む請求項 2 又は請求項 3 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法又は静電記録法等において、静電潜像を現像し中間転写体に転写し、加熱等の定着により画像を形成する画像形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法等、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。この方法は、電子写真においては、帯電・露光工程において感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤により静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる 1 成分現像剤とがある。トナーは、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、及びワックス等の離型剤とともに熔融混練し、冷却した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法で製造される。このトナーは、流動性やクリーニング性を改善するために、必要に応じて無機微粒子や有機微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

【0003】

一方、近年、高度な情報化社会の進展において、様々な手法で構築された情報ドキュメントを、より高い画質の画像で提供する要請が高まっており、種々の画像形成法において高画質化の研究が進められている。電子写真法を用いる画像形成法においても、この要求は例外ではなく、特に電子写真法においては、カラー画像形成における、より高精細な画像を実現するために、トナーの小径化とシャープな粒度分布の達成が求められている。

【0004】

例えば、デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿を B（ブルー）、R（レッド）、G（グリーン）の各フィルターで色分解した後に、オリジナル原稿に対応した 20 ~ 70 μm のドット径からなる潜像を、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、Bk（黒）の各現像剤を用いる減色混合作用で現像する。この方法では、従来の白黒機に比べて多量の現像剤を転写させる必要があり、かつ、より小径のドットに対応させる必要があるため、帯電の環境依存性を含む均一帯電性、均一帯電持続性、粒度分布のシャープネス、トナー強度を確保することがますます重要になる。また、これらのマシンの高速化や省エネルギー化等を考慮すると、ひときわ低温定着性が要求される。これらのことから、粒度分布がシャープで小粒子径のトナーが求められている。

【0005】

更に、細線再現性や階調再現性等の高解像度化の観点において、特にフルカラー画像形成を目的とする電子写真画像形成においては、近年、中間転写体を經由する画像形成方法が使用されている。これは、各色のトナー像を重ね合わせる際に色ズレが生じにくく、種々の用紙（例えば、封筒、ハガキ、ラベル紙等、薄い紙（40 g/m^2 紙）から厚い紙（200 g/m^2 紙）まで）等の最終画像形成材料の厚み等による画像特性の品質ばらつきの低減や、高解像度高速画像形成を目的として用いられている。

しかしながら、これら中間転写体を用いた画像形成においては、先に述べたトナー粒子径を単に小径化した場合には、最終画像を得るまでの静電的なトナー転写回数の増加や、小粒子化に伴う粉体付着力の増加によって転写効率の低下や転写不良による種々の画質欠陥を生じる等、単なる小粒子化では高画質な画像特性を得ることは難しい。

【0006】

一方、これらトナーの小粒径化において高画質特性を実現することを目的として、種々の粒子粒径分布の制限による可能性が提案されている。例えば、特開平 5 - 107809 号

10

20

30

40

50

公報、特開平6 - 75430号公報において、そのトナーの粒子径分布の制限、特にその中心粒子径と4 μm 以下の粒子径のトナーの個数%の制限や8 μm 以上のトナーの個数%等、トナーの粒子径分布制限による小粒子径トナーでの高画質化が試みられているが、これら単なる粒子径分布制限では不定形トナーの大面积接触によって粉体付着力の低減は十分に達成されず、特に中間転写体を經由し転写回数の多い静電写真画像形成法においては、高画質な画像を得ることは難しく、トナーの形状制御による粉体付着力の低減が必要となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、中間転写体を經由し画像形成を行う画像形成方法において、優れた画質特性（細線再現性、階調再現性、画像再現性、トナーの飛び散り防止）を有し、信頼性の高い画像を形成する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、トナー中の着色剤の含有量、体積平均粒子径及び粒子径分布、中心形状係数及びその分布、ベタ画像でのトナー重量を特定の値に制御することにより、前記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を中間転写体に転写する第1転写工程と、中間転写体上の該トナー像を転写材に転写する第2転写工程とを含む画像形成方法において、

前記トナーが、着色剤及び結着樹脂を含有し、該着色剤の含有量が、トナー中2.5体積%以上であり、該トナーにおける、体積平均粒子径分布GSDvが1.26以下であり、体積平均粒子径が2～6.5 μm であり、中心形状係数が1.20以下であり、形状係数1.25以上の粒子の個数%が6%以上10%以下であり、形状係数1.30以上の粒子の個数%が0.3%以上1%以下であり、かつ、面積率100%のベタ画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1 cm^2 当たり0.1～0.5 mgであることを特徴とする画像形成方法である。

【0009】

更に、前記課題を解決するための手段は、以下の態様が好ましい。

< 2 > 前記トナーが、離型剤を含有する前記< 1 >に記載の画像形成方法である。

< 3 > 前記トナーが、少なくとも1種の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散媒に溶解する2価以上の電荷を有する無機金属塩を、該混合液に添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合することにより形成される前記< 1 >に記載の画像形成方法である。

< 4 > 前記樹脂微粒子分散液における樹脂微粒子及び着色剤分散液における着色剤の体積平均粒子径が、1 μm 以下である前記< 3 >に記載の画像形成方法である。

< 5 > 前記混合液に、少なくとも1種の離型剤微粒子分散液を添加する前記< 3 >又は< 4 >に記載の画像形成方法である。

< 6 > 前記無機金属塩が、少なくともA1の無機金属塩を含む前記< 3 >から< 5 >のいずれかに記載の画像形成方法である。

< 7 > 前記無機金属塩が、無機金属塩の重合体を含む前記< 3 >から< 6 >のいずれかに記載の画像形成方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、潜像形成工程、現像工程、第1転写工程、及び第2転写工程を含み、更に必要に応じて、定着工程等のその他の工程を含んでなる。本発明は、中間転

10

20

30

40

50

写体を用いる画像形成方法であるが、本発明によれば、前記従来の技術で述べた問題、即ち、転写効率の低下や転写不良による種々の画質欠陥を生じる等の問題を解決することができる。

【0011】

[現像工程]

前記現像工程は、電子写真感光体上の静電潜像を、トナーにより現像してトナー像を形成する工程である。前記現像工程には、前記トナーをブラシ、ローラー等を用いて前記電子写真感光体に付着させる機能を有する公知の現像器を用いることができる。

本発明の画像形成方法は、前記現像工程で用いられるトナーが、着色剤及び結着樹脂を含有し、該着色剤の含有量が、トナー中2.5体積%以上であり、該トナーにおける、体積平均粒子径分布GSDvが1.26以下であり、体積平均粒子径が2~6.5 μ mであり、中心形状係数が1.20以下であり、形状係数1.25以上の粒子の個数%が6%以上10%以下であり、形状係数1.30以上の粒子の個数%が0.3%以上1%以下であり、かつ、面積率100%のベタ画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1 cm^2 当たり0.1~0.5mgであることを特徴とする。

【0012】

このように、トナー中の着色剤の含有量、トナー粒子径分布、トナー粒子径、その形状分布、及びべた画像トナー重量(mg/cm^2)を制御することにより、優れた画質特性(細線再現性、階調再現性、画像再現性、トナーの飛び散り防止)が得られ、信頼性の高い画像、特にカラー画像を提供することができる。

【0013】

(トナー)

前記トナーは、少なくとも、着色剤及び結着樹脂を含有し、好ましくは無機金属塩を含有し、更に必要に応じて、離型剤等のその他の成分を含有してなる。

【0014】

前記着色剤の含有量は、トナー中2.5体積%以上であるが、好ましくは3.5~8.0体積%である。該含有量が2.5体積%未満の場合、十分な画像濃度を得ることが難しい。

【0015】

前記トナーにおける体積平均粒子径分布GSDvは1.26以下であるが、好ましくは1.25以下である。該GSDvが1.26を超えると、細線再現性が悪化してしまう。また、前記トナーにおける体積平均粒子径は2.0~6.5 μ mであるが、好ましくは3.0~6.0 μ mである。該体積平均粒子径が6.5 μ mを超えると、細線再現性及び階調性の向上を図ることができず、また、画像の平滑性が低下してしまう。一方、該体積平均粒子径が2.0 μ m未満では、トナーとしての粉体特性、特に流動性の悪化による現像不良、及び帯電特性の低下を引き起こしてしまう。

【0016】

前記トナーにおける中心形状係数は1.20以下であるが、好ましくは1.15以下である。該中心形状係数が1.20を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。

前記トナーにおける形状係数1.25以上の粒子の個数%は6%以上10%以下である。該粒子が10%を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。

また、前記トナーにおける形状係数1.30以上の粒子の個数%は0.3%以上1%以下であるが、好ましくは0.5%以下である。該粒子が1%を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。

【0017】

面積率100%のベタ画像を形成する際のトナー重量は、1色につき1 cm^2 当たり0.1~0.5mgであるが、好ましくは0.2~0.45mgである。

該トナー重量が、1色につき1 cm^2 当たり0.5mgを超えると、画質特性上の細線再現性が悪化傾向を示す。また、該トナー重量が、1色につき1 cm^2 当たり0.1mg未満であると、十分な画像濃度を得ることが難しい。

10

20

30

40

50

【0018】

前記トナーにおける酸価は、 $1.0 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $5.0 \sim 18 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。該酸価が 1.0 mg KOH/g 未満の場合は、十分な帯電特性が得られないことがあり、一方、 20 mg KOH/g より大きい場合は、トナーの吸湿特性が悪化して帯電不良や環境依存性の低下等、帯電特性に問題を生ずることがある。

【0019】

前記トナーの帯電量の絶対値は、 $10 \sim 40 \mu\text{C/g}$ が好ましく、 $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ がより好ましい。該帯電量の絶対値が $10 \mu\text{C/g}$ 未満では、背景汚れ（かぶり）が発生し易くなり、一方、 $40 \mu\text{C/g}$ を超えると、画像濃度が低下し易くなる。また、前記トナーの夏場（高温高湿： 28°C 、 $85\% \text{ RH}$ ）における帯電量と、冬場（低温低湿： 10°C 、 $30\% \text{ RH}$ ）における帯電量との比、（高温高湿帯電量）／（低温低湿帯電量）の環境依存指数は、 $0.2 \sim 1.3$ が好ましく、 $0.7 \sim 1.0$ がより好ましい。この比率が上記の範囲を外れると、高温高湿下での帯電安定性、信頼性を損なう要因となる。

10

【0020】

（トナーの製造方法）

上記の様な優れた粒子径及び粒子径分布と優れた形状分布制御性を同時に兼ね備えたトナー粒子を工業的に製造する方法としては、乳化重合凝集法で製造する方法が好ましい。本発明においては、少なくとも1種の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散媒に溶解する2価以上の電荷を有する無機金属塩を、該混合液に添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合することにより、トナー粒子を製造する方法が好ましい。この方法により、トナーの形状及び形状分布を任意に調整することができる。

20

【0021】

更に詳しく説明すると、前記樹脂微粒子分散液は、乳化重合等の重合方法を用いて調製することができ、前記着色剤分散液は、水等の溶媒中で界面活性剤等を用いて着色剤を分散させることにより調製することができる。

本発明では、トナー粒子中に含まれる界面活性剤の含有量を一定量以下にし、しかも凝集に使用した2価以上の電荷を有する無機金属塩を一定量以下残存させ、結着樹脂（樹脂微粒子）中にイオン架橋を導入させることにより、トナーの吸湿特性を改良することができ、その結果、優れた帯電安定性、環境依存性、かつシャープな粒度分布を有する小粒径のトナーを得ることができる。

30

【0022】

トナー粒子中に残存する界面活性剤の含有量は、トナー重量に対して3重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましい。該含有量が3重量%を超えると、トナーの吸湿特性の悪化により帯電特性の問題を生ずることがある。

【0023】

前記2価以上の電荷を有する無機金属塩の含有量は、トナー重量に対して1重量%以下が好ましく、 $10 \text{ ppm} \sim 1 \text{ 重量\%}$ がより好ましく、 $10 \text{ ppm} \sim 0.5 \text{ 重量\%}$ が特に好ましい。該含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着される際の熔融粘度を著しく上昇させるため、定着特性上好ましくない。

40

【0024】

前記トナーに前記特有の性質を確保することを可能にした理由の1つは、凝集融合法で製造するときに、2価以上の電荷を有する無機金属塩を凝集剤として用いた点にある。この無機金属塩は、一般の無機金属化合物又はその重合体を樹脂微粒子分散液中に溶解して得られるが、無機金属塩を構成する金属元素は、周期律表（長周期律表）における2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B族に属する2価以上の電荷を有するものであり、樹脂微粒子の凝集系においてイオンの形で溶解するものを指す。

【0025】

好ましい無機金属塩の具体例としては、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、硫酸アルミニウム等の金属塩、及び

50

、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等が挙げられる。これらの中でも特に、アルミニウム塩及びその重合体が好適である。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、1価の電荷を有する無機金属塩を併用することもできる。

一般的に、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、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。

【0026】

前記トナーに用いられる結着樹脂は、特に制限されず、従来公知の結着樹脂を使用することができる。具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル系単量体；更にアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和酸単量体；更にアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体等の単独重合体、それらの単量体を2種以上組み合わせた共重合体、又はそれらの混合物、更には、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、又は、それらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0027】

上記結着樹脂を用いた樹脂微粒子分散液は、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等の不均一分散系における重合法により容易に得ることができる。また、予め溶液重合法や塊状重合法等で均一に重合した重合体を、その重合体が溶解しない溶媒中へ安定剤とともに添加して機械的に混合分散する方法等、任意の方法で得ることができる。

【0028】

前記樹脂微粒子分散液における樹脂微粒子の体積平均粒子径は、1 μm 以下が好ましく、10～500 nmがより好ましい。該体積平均粒子径が1 μm を超えると、シャープな粒度分布を得るための粒度分布制御性が不十分となることがある。

また、前記樹脂微粒子のガラス転移点は、45～60が好ましく、48～58がより好ましい。ガラス転移点が45未満では、得られた画像がブロッキングを起こし易く、その保存性が問題となることがあり、一方、60を超えると、定着過程におけるトナー均一溶解に問題を生じ、画像欠陥を生じる場合がある。

【0029】

例えば、ビニル系単量体を用いる場合は、イオン性界面活性剤等を用い、好ましくはイオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤とを併用して乳化重合法やシード重合法により、樹脂微粒子分散液を調製することができる。その他の樹脂の場合は、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば、樹脂をそれらの溶剤に解かしてイオン性の界面活性剤やポリアクリル酸等の高分子電解質とともに、ホモジナイザー等の分散機で水中に微粒子として分散させ、その後、加熱又は減圧して溶剤を蒸発させることにより、樹脂微粒子分散液を得ることができる。

【0030】

ここで用いる界面活性剤は、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性界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；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サイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤；及び、種々のグラフトポリマー等を挙

10

20

30

40

50

げることができるが、特に制限されるものではない。

【0031】

乳化重合法で樹脂微粒子分散液を調製する場合は、少量の不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸等を単量体成分の一部として添加することにより、微粒子表面に保護コロイド層を形成することができ、ソープフリー重合が可能になるので特に好ましい。尚、乳化重合法以外の重合法であっても、樹脂微粒子の粒径は、基本的には凝集終了時の目標粒子径（トナー粒径に相当）より十分に小さいことが前提になる。また、樹脂微粒子分散液は一度に添加して混合してもよいし、凝集工程の後に樹脂微粒子分散液を1回又は複数回にわたって追加的に添加して、凝集粒子表面に付着させてもよい。

10

【0032】

また、前記樹脂微粒子成分の一部として、離型剤微粒子を添加することができる。ここで用いる離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類；カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等のような鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変性物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

20

【0033】

これらのワックス類は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基等の高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに、強い剪断力を付与できるホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて微粒子化し、1 μm 以下の粒子の分散液とすることが好ましい。また、これらの離型剤微粒子は、その他の樹脂微粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段に添加してもよい。

【0034】

前記トナーに用いられる着色剤としては、カーボンブラック、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、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デイボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミン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、ウルトラマリンプール、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンプール、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等の種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、チオインジコ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系等の各種染料等を1種又は2種以上を併せて使用することができる。

30

【0035】

上記着色剤を用いた着色剤分散液は、水等の溶媒中で界面活性剤等を用いて該着色剤を分散させることにより調製することができ、任意の分散方法、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、ダイノミル等の一般的な分散方法を使用することができる。また、前記着色剤分散液は、その他の微粒子分散液と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段回で添加してもよい。ここで用いる界面活性剤は、前記樹脂微粒子分散液の調製の際に用いた界面活性剤を使用することができる。

40

【0036】

前記着色剤分散液における着色剤の体積平均粒子径は、1 μm 以下が好ましく、10～300 nmがより好ましい。該体積平均粒子径が1 μm を超えると、シャープな粒度分布を

50

得るための粒度分布制御性が不十分となることがある。

【0037】

また、磁性トナーとして用いる場合は磁性粉を含有させるが、ここで使用する磁性粉としては、フェライトやマグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金又はこれら金属を含む化合物等が挙げられる。更に必要に応じて、4級アンモニウム塩、ニグロシン系化合物やトリフェニルメタン系顔料等、通常使用される種々の帯電制御剤を添加してもよい。

【0038】

更には、従来のトナーの外添剤を含有させることも可能である。具体的には、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、リン酸三カルシウム等の無機微粒子を、イオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散して使用することができる。これらの磁性粉、帯電制御剤、その他の外添剤の分散方法は、上記の着色剤と同様の方法を使用することができる。

【0039】

これらの樹脂微粒子、着色剤等を溶媒中で混合し、均一な混合粒子分散液を調製した後、該液の分散媒に可溶な無機金属塩を添加混合して、所望の凝集粒子を得ることができるが、その際、樹脂微粒子、着色剤、必要に応じて上記の無機微粒子等を一度に添加してもよいし、分割して微粒子成分を段階的に添加し、凝集粒子の構成を、例えばコアシェル構造や、成分に傾斜をもたせた構造にしてもよい。その場合は、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、及び離型剤微粒子分散液等を混合分散し、一定水準の粒径になるまで凝集粒子を成長させる。必要に応じて、樹脂微粒子分散液等を更に加えて凝集粒子表面に追加樹脂微粒子を付着させてもよい。追加樹脂微粒子が凝集粒子表面を覆うことにより、着色剤、離型剤等がトナー表面に露出することを防止することができ、これらの露出による帯電不良、不均一帯電を抑制するのに有効である。

【0040】

このようにして所望の粒子径を有する凝集粒子を得た後、樹脂のガラス転移点以上に加熱することにより、凝集粒子を融合して所望のトナー粒子を得ることができる。ここで、融合加熱条件の選択により、トナー形状を不定形から球形まで制御することができる。高温で長時間融合させると、トナー形状は、より真球に近くなる。

【0041】

尚、高温で融合したり、高濃度で融合するときには、凝集粒子の粒子間融着を防ぎ、シャープな粒度分布を維持するために、任意な安定化処理策、例えば凝集粒子に使用した樹脂微粒子等と同電荷の界面活性剤、高分子保護コロイド等を添加する方法を採用することができる。この場合、凝集過程で添加される反対電荷の界面活性剤とは違い、ここで用いる安定化用界面活性剤は凝集粒子の表面に吸着され、残留界面活性剤の原因となる。

【0042】

よって、本発明における最も好ましい態様とは、凝集工程における溶媒として水を使用し、例えば乳化重合法で得られた樹脂微粒子と着色剤とを水に分散して凝集粒子を形成して融合する場合、分散系のpHを2.0から14の間で調整して微粒子の電気的引力と反発力とを制御することにより、凝集の進行を停止して分散系を安定化させることができる。この場合、一般的には、表面電位がカチオンタイプならばより低いpHで、アニオンタイプならばより高いpHで安定化することができるが、pHが上記の範囲を外れると、樹脂微粒子等の加水分解等の化学的な分解安定性の観点、更に過渡の安定性は凝集粒子自体の破壊につながる観点から問題となる。

【0043】

融合して得た融合粒子は、ろ過等の固液分離工程や、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、洗浄を施すことが好ましく、特に、乳化重合法で得た樹脂微粒子等を使用し、溶媒を水とするときには、洗浄水のpHを7以上のアルカリ水で洗浄した後、更にpH6以下の酸性の洗浄水で洗浄することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

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等、任意の方法を採用することができる。トナー粒子は、乾燥後の含水分率を 1 . 0 % 以下、好ましくは 0 . 5 % 以下に調整することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

更に、前記トナーは、従来の混練粉碎型トナーと同様に、種々の外添剤等を配合して現像剤として用いることができる。外添剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム等の無機微粒子、流動性助剤やクリーニング助剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機微粒子、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコン等の樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力を加えてトナー粒子表面に添加することも可能である。

10

【 0 0 4 6 】

〔 潜像形成工程 〕

前記潜像形成工程は、電子写真感光体上に静電潜像を形成する工程である。

【 0 0 4 7 】

(電子写真感光体)

前記電子写真感光体は、電荷発生物質の蒸着膜等による単層型電子写真感光体であってもよいが、本発明では、機能分離型の積層型電子写真感光体を好適に用いることができる。前記積層型電子写真感光体としては、例えば、導電性支持体上に、電荷発生層、電荷輸送層等の感光層を設けてなるものが挙げられ、本発明においては、前記電荷発生層が少なくともフタロシアニン化合物を含有するのが好ましい。

20

前記導電性支持体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム、紙などが挙げられる。

前記導電性支持体は、その表面に前記感光層が設けられる前にホーニング処理等がなされるのが一般的である。

【 0 0 4 8 】

(静電潜像の形成)

前記潜像形成工程は、前記電子写真感光体上に静電潜像を形成できる限り特に制限はないが、例えば、前記電子写真感光体に対して、帯電を行う帯電工程と、像様に像露光を行う像露光工程と、更に必要に応じてその他の工程とを含んでいてもよい。

30

【 0 0 4 9 】

前記帯電工程には、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器等のそれ自体公知の帯電器を用いることができる。これらの中でも、帯電補償能力に優れる点で接触型帯電器が好ましい。

【 0 0 5 0 】

前記像露光工程には、例えば、前記電子写真感光体表面に、半導体レーザ光、LED光、液晶シャッタ光等の光源を、所望の像様に露光できる光学系機器等を用いることができる。

40

【 0 0 5 1 】

〔 第 1 転写工程 〕

前記第 1 転写工程は、前記電子写真感光体上に形成したトナー像を中間転写体に転写する工程である。

前記第 1 転写工程には、例えば、ベルト、ローラ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器等のそれ自体公知の転写帯電器を用いることができる。これらの中でも、転写帯電補償能力に優れる点で接触型転写帯電器が好ましい。尚、本発明においては、前記転写帯電器の外、剥離帯電器等を併用することもできる。

【 0 0 5 2 】

50

(中間転写体)

前記中間転写体の構造としては、一般的には多層構造であり、例えば、導電性支持体上に、少なくともゴム、エラストマー、樹脂等から形成される弾性層と、少なくとも1層の被覆層とを設けてなる構造等が挙げられる。

前記中間転写体の形状としては、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、ローラ形状、ベルト形状等が好適に挙げられる。本発明においては、これらの中でも、画像の重ね合わせ時の色ズレ、繰り返しの使用による耐久性、他のサブシステムの配置の自由度の取り易さ等の点で、無端ベルト形状が特に好ましい。

【0053】

前記中間転写体の材料としては、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、フッ素系樹脂等に対して、導電性のカーボン粒子や金属粉等を分散混合させたものが好適に用いられる。これらの中でも、ポリウレタン系樹脂にカーボン粒子を分散させたものを好適に用いることができる。

【0054】

[第2転写工程]

前記第2転写工程は、中間転写体上のトナー像を一括して転写材に転写する工程である。前記第2転写工程には、例えば、前記第1転写工程で例示した接触型転写帯電器、スコロトロン転写帯電器、コロトロン転写帯電器等を用いることができる。これらの中でも、前記第1転写工程で用いられる手段と同様に接触型転写帯電器が好ましい。

【0055】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の説明において、「部」は全て「重量部」を意味する。

【0056】

(実施例1)

[シアントナーの作製]

- 樹脂微粒子分散液1 -

スチレン	370部	
n-ブチルアクリレート	30部	
アクリル酸	6部	
ドデカンチオール	24部	
四臭化炭素	4部	

上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニポール400)6部、及びアニオン性界面活性剤(第一製薬社製、ネオゲンR)10部をイオン交換水550部に溶解した溶液とをフラスコ中に入れて分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4部を溶解したイオン交換水50部を投入した。その後、フラスコ内を窒素で十分に置換してから、攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0057】

得られたラテックスは、レーザー回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒子径(D_{50})を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点を測定したところ59℃であり、分子量測定器(東ソー社製、HLC-8020)を用い、THFを溶媒として重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測定したところ13000であった。

【0058】

- 樹脂微粒子分散液2 -

スチレン	280部	
n-ブチルアクリレート	120部	

アクリル酸 8 部

上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール 400）6 部、及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲン R）12 部をイオン交換水 550 部に溶解した溶液とをフラスコ中に入れて分散、乳化し、10 分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム 3 部を溶解したイオン交換水 50 部を投入した。その後、フラスコ内を窒素で十分に置換してから、攪拌しながらオイルバスで系内が 70 になるまで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。

得られたラテックスを樹脂微粒子分散液 1 と同様にして諸特性を測定したところ、樹脂微粒子の体積平均粒子径（ D_{50} ）が 105 nm、ガラス転移点が 53、重量平均分子量が 55 万であった。

10

【0059】

- 顔料分散液 1 -

フタロシアニン顔料 50 部

（BASF 社製、PB-FAST BLUE）

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲン R） 5 部

イオン交換水 200 部

上記成分をホモジナイザー（LKA 社製、ウルトラタラックス T50）で 10 分間分散し、更に超音波ホモジナイザーで分散し、顔料の体積平均粒子径（ D_{50} ）が 150 nm の青色顔料分散液 1 を得た。

【0060】

20

- 離型剤微粒子分散液 -

パラフィンワックス 50 部

（日本精蠟社製、HNPO190、融点 85）

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾール B50） 5 部

イオン交換水 200 部

上記成分をホモジナイザー（LKA 社製、ウルトラタラックス T50）で 95 に加熱しながら十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーに移して分散処理を行い、離型剤微粒子の体積平均粒子径（ D_{50} ）が 550 nm の離型剤微粒子分散液を得た。

【0061】

- 凝集粒子の作製 -

30

樹脂微粒子分散液 1 120 部

樹脂微粒子分散液 2 80 部

顔料分散液 1 18.8 部

離型剤微粒子分散液 40 部

10% ポリ塩化アルミニウム水溶液 1.5 部

（浅田化学社製、PAC100W、無機金属塩の含有量は、トナー重量に対して 0.15 重量%）

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に入れてホモジナイザー（LKA 社製、ウルトラタラックス T50）で十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 55 まで加熱し、その温度で 30 分間保持して凝集粒子の粒子径及びその粒子径分布を調整した。このとき、凝集粒子の体積平均粒子径（ D_{50} ）をコールターカウンター（日科機社製、TAII）を用いて測定したところ 6.5 μm であり、体積平均粒子径分布（GSD_v）は 1.20 であった。ここで、体積平均粒子径（ D_{50} ）及び体積平均粒子径分布（GSD_v）とは、測定される粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対して、小粒子径から累積分布を描き、体積累積 16% となる粒径を体積 D_{16} 、体積累積 50% となる粒径を体積 D_{50} 、体積累積 84% となる粒径を体積 D_{84} とし、この体積累積 50% を体積平均粒子径 D_{50} 、 D_{84} / D_{16} より求められる値を体積平均粒子径分布 GSD_v とした。

40

【0062】

- 融合粒子の作製 -

50

この凝集粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一製薬社製、ネオゲン R）3 部を添加し、粒子の凝集を止め、凝集粒子を安定化した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 97℃ まで加熱し、5 時間保持して凝集粒子を融合させ、またその形状及び形状分布を調整した。このとき、得られた融合粒子の体積平均粒子径（ D_{50} ）をコールターカウンター（日科機社製、T A I I）を用いて測定したところ 6.5 μm であり、体積平均粒子径分布（G S D v）は 1.20 であった。

【0063】

この融合粒子を冷却した後、ろ過し、pH 6.5 のイオン交換水で充分洗浄し、凍結乾燥機で乾燥して、目的のシアントナーを作製した。トナー粒子の体積平均粒子径（ D_{50} ）をコールターカウンター（日科機社製、T A I I）を用いて測定したところ 6.5 μm であり、体積平均粒子径分布（G S D v）は 1.20 であった。更に、このトナー粒子の酸価を K O H 滴定法により求めたところ、13.0 mg K O H / g であった。

【0064】

また、電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、粒子表面に樹脂微粒子が融着した連続層が確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。更に、ルーゼックス画像解析装置（ニコレ社製、L U Z E X I I I）を用い、100 個のトナーの周囲長（M L）及び投影面積（A）を測定し、（ $M L^2 / A$ ）を計算し、形状係数 S F の平均値を求めたところ、中心形状係数 120、S F 125 以上の粒子の個数％が 9％、S F 130 以上の粒子の個数％が 0.8％のトナー粒子を得た。

【0065】

〔現像剤の製造及び画像形成〕

更に、このシアントナー粒子 100 部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、T S 7 2 0）を 0.43 部添加してサンプルミルで混合した。そして、メタアクリレート（総研化学社製）を 1％コートした平均粒径 50 μm のフェライトキャリアに対し、トナー濃度が 5％になるように上記の外添トナーを秤量し、ボールミルで 5 分間攪拌・混合して現像剤を製造した。

この現像剤を温度 22℃ 湿度 55％の環境下で、中間転写体としてポリイミド樹脂製中間転写ベルトを使用した富士ゼロックス社製カラーレーザーウィンド 3310 改造複写機を用い、べた画像トナー重量（T M A）を 0.45 mg / cm^2 に調整し、最終転写材として富士ゼロックス社製 J コート紙を使用し、1000 枚の複写試験を行い、以下の画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

この場合、べた画像トナー重量（T M A）の調整は、面積率 100％のべた画像を作製する際、当該画像部分の単位面積当たりのトナー重量（mg / cm^2 ）を測定することにより調整した。前記トナー重量（mg / cm^2 ）の測定方法は、面積率 100％のべた画像を形成した後の紙重量から画像形成前の紙重量を差し引く重量法により求めた。

【0066】

< 画像濃度 >

面積率 100％のべた画像を作製し、X - R i t e 404（X - R i t e 社製）を用いて当該画像部分の画像濃度を測定した。その具体的評価基準は以下の通りで、 Δ を許容範囲とした。

○：画像濃度が 1.5 以上

△：画像濃度が 1.0 以上 1.5 未満

×：画像濃度が 1.0 未満

【0067】

< 細線再現性 >

感光体上に線幅 50 μm になる様に細線の画像を形成し、それを転写材に転写及び定着した。この転写材上の定着像の細線の画像を V H - 6200 マイクロハイスコープ（キーエンス社製）を用いて倍率 175 倍で観察した。その具体的評価基準は以下の通りで、 Δ を許容範囲とした。

10

20

30

40

50

- ：細線がトナーに均一に埋まり、エッジ部の乱れなし
- ：細線がトナーに均一に埋まっているが、エッジ部でわずかなぎざぎざ有り
- ：細線がトナーに均一に埋まっているが、エッジ部でぎざぎざが目立つ
- ×：細線がトナーに均一に埋まっておらず、エッジ部でぎざぎざが非常に目立つ

【 0 0 6 8 】

< 階調再現性 >

画像面積率 1 0 %、2 0 %、3 0 %、4 0 %、5 0 %、6 0 %、7 0 %、8 0 %、9 0 %、及び 1 0 0 % の各水準の階調画像を作製し、X - R i t e 4 0 4 により画像濃度を測定し、その階調性を評価した。その具体的評価基準は以下の通りで 及び を許容範囲とした。

10

- ：低画像面積から高画像面積まで全ての階調画像について階調性が非常に良好
- ：低画像面積から高画像面積まで全ての階調画像について階調性が良好
- ：低画像面積部での階調再現領域がやや狭く、階調性がやや不安定
- ×：高 / 低画像面積部での階調再現領域がやや狭く、階調性が不安定

【 0 0 6 9 】

< ハイライト部粒状性 >

画像面積率 5 % 及び 1 0 % の水準の階調画像を作製し、得られた画像を目視にて観察し、ハイライト部粒状性を評価した。その具体的評価基準は以下の通りで 及び を許容範囲とした。

- ：5 %、1 0 % とともに粒状性が非常に良好
- ：5 % での粒状性がやや悪いものの、総じて粒状性が良好
- ：5 % での粒状性がやや悪い
- ×：5 %、1 0 % とともに粒状性が悪い

20

【 0 0 7 0 】

(実施例 2)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 2 2 . 6 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、5 2 で 3 0 分保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 5 . 9 μm 、G S D v 1 . 1 9 の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例 1 と同様に 9 7 で 5 時間保持し、体積平均粒子径 5 . 9 μm 、G S D v 1 . 1 9、中心形状係数 1 1 8、S F 1 2 5 以上の粒子の個数 % が 9 %、S F 1 3 0 以上の粒子の個数 % が 0 . 5 % のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価を K O H 滴定法により求めたところ、1 2 . 5 m g K O H / g であった。

30

得られたシアントナーを用いて、実施例 1 と同様に現像剤を製造し、画像形成を行い、実施例 1 と同様に画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

(実施例 3)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 2 2 . 6 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、5 0 で 3 0 分保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 5 . 1 μm 、G S D v 1 . 2 0 の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例 1 と同様に 9 7 で 5 時間保持し、体積平均粒子径 5 . 1 μm 、G S D v 1 . 2 0、中心形状係数 1 1 6、S F 1 2 5 以上の粒子の個数 % が 6 %、S F 1 3 0 以上の粒子の個数 % が 0 . 3 % のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価を K O H 滴定法により求めたところ、1 2 . 5 m g K O H / g であった。

40

得られたシアントナーを用いて、実施例 1 と同様に現像剤を製造し、画像形成を行い、実施例 1 と同様に画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

(実施例 4)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 2 6 . 0 部に変更し、1 0 %

50

ポリ塩化アルミニウム水溶液の添加量を 1 . 5 部から 1 . 6 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、4 8 で 3 0 分保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 4 . 2 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 1$ の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例 1 と同様に 9 7 で 5 時間保持し、体積平均粒子径 4 . 2 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 1$ 、中心形状係数 1 2 0、 $\text{SF} 1 2 5$ 以上の粒子の個数%が 8 . 5 %、 $\text{SF} 1 3 0$ 以上の粒子の個数%が 0 . 8 % のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価を KOH 滴定法により求めたところ、1 2 . 1 $\text{mg KOH} / \text{g}$ であった。

得られたシアントナーを用いて、実施例 1 と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量 (TMA) を 0 . 3 0 mg / cm^2 に調整した以外は、実施例 1 と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

(実施例 5)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 3 0 . 5 部に変更し、1 0 % ポリ塩化アルミニウム水溶液の添加量を 1 . 5 部から 1 . 7 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、4 2 で 3 0 分保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 2 . 9 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 5$ の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例 1 と同様に 9 7 で 5 時間保持し、体積平均粒子径 2 . 9 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 5$ 、中心形状係数 1 2 0、 $\text{SF} 1 2 5$ 以上の粒子の個数%が 9 . 2 %、 $\text{SF} 1 3 0$ 以上の粒子の個数%が 0 . 9 % のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価を KOH 滴定法により求めたところ、1 1 . 0 $\text{mg KOH} / \text{g}$ であった。

得られたシアントナーを用いて、実施例 1 と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量 (TMA) を 0 . 3 0 mg / cm^2 に調整した以外は、実施例 1 と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

(比較例 1)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 1 1 . 3 部に変更し、凝集剤として用いた 1 0 % ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりにカチオン性界面活性剤 (花王社製、サニゾール B 5 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、6 0 で 3 0 分間保持した後、更に 6 5 で 1 時間保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 7 . 5 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 3 3$ の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、9 7 で 5 時間保持した代わりに、9 3 で 5 時間保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 7 . 5 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 3 3$ 、中心形状係数 1 4 5、 $\text{SF} 1 2 5$ 以上の粒子の個数%が 9 5 %、 $\text{SF} 1 3 0$ 以上の粒子の個数%が 8 0 % のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価を KOH 滴定法により求めたところ、1 3 . 5 $\text{mg KOH} / \text{g}$ であった。

得られたシアントナーを用いて、実施例 1 と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量 (TMA) を 0 . 5 5 mg / cm^2 に調整した以外は、実施例 1 と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

(比較例 2)

実施例 1 において、顔料分散液 1 の添加量を 1 8 . 8 部から 1 5 . 1 部に変更し、凝集剤として用いた 1 0 % ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりにカチオン性界面活性剤 (花王社製、サニゾール B 5 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を 5 5 で 3 0 分保持した代わりに、5 7 で 3 0 分保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 6 . 5 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 5$ の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、9 7 で 5 時間保持した代わりに、9 5 で 5 時間保持した以外は実施例 1 に従い、体積平均粒子径 6 . 5 μm 、 $\text{GSDv} 1 . 2 5$ 、中心形状係数 1 3 2、 $\text{SF} 1 2 5$ 以上の粒子の個数%が 7 0 %、 $\text{SF} 1 3 0$ 以上の粒子の個数%が

10

20

30

40

50

60%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、 13.8 mg KOH/g であった。

得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量(TMA)を 0.55 mg/cm^2 に調整した以外は、実施例1と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0076】

(比較例3)

比較例2において、べた画像トナー重量(TMA)を 0.6 mg/cm^2 に変更した以外は、比較例2と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0077】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
着色剤量(体積%)	2.5	3.0	3.0	3.5	4.0	1.5	2.0	2.0
体積平均粒子径(μm)	6.5	5.9	5.1	4.2	2.9	7.5	6.5	6.5
体積平均粒子径分布	1.20	1.19	1.20	1.21	1.25	1.33	1.25	1.25
中心形状係数	120	118	116	120	120	145	132	132
SF125以上の粒子の個数%	9	9	6	8.5	9.2	95	70	70
SF130以上の粒子の個数%	0.8	0.5	0.3	0.8	0.9	80	60	60
べた画像トナー重量(mg/cm^2)	0.45	0.35	0.35	0.30	0.30	0.55	0.55	0.60
画像濃度	○	○	○	○	○	×	×	○
細線再現性	○	○	◎	◎	◎	×	△	×
階調再現性	○	○	○	○	◎	△	△	△
ハイライト部粒状性	○	○	◎	◎	◎	×	×	×

【0078】

表1の結果から、中間転写体を経由する画像形成方法において、実施例1～5の本発明の画像形成方法では、トナー中の着色剤量、トナー形状、及びべた画像トナー重量を特定の数値範囲に規定することにより、画質特性のバランスにおいて極めて優れた特性が得られることがわかる。この場合、トナー粒子径をより小径化にすることにより、更に優れた画質特性が得られることがわかる。

一方、比較例に示した様に、単にトナー粒子径を小径化し、その粒子径分布を制限し、狭分布とすることのみでは、細線再現性、階調再現性、ハイライト部粒状性においては改善の傾向は認められるものの、十分な画質特性を得ることはできない。また、比較例3においては、十分な画像濃度を達成するために、べた画像トナー重量を増加させると、画像濃度は向上するものの、細線再現性が極めて不十分なものとなる。

【 0 0 7 9 】

(実施例 6)

[マゼンタトナーの作製]

- 顔料分散液 2 -

赤色顔料 5 0 部

(大日本精化 (株) 製、C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2)

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲン R) 5 部

イオン交換水 2 0 0 部

上記成分をホモジナイザー (L K A 社製、ウルトラタラックス T 5 0) で 1 0 分間分散し、更に超音波ホモジナイザーで分散し、顔料の体積平均粒子径 (D_{50}) が 1 5 3 n m の赤色顔料分散液 2 を得た。

10

【 0 0 8 0 】

実施例 1 において、顔料分散液 1 を 1 8 . 8 部添加する代わりに、顔料分散液 2 を 3 7 . 6 部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、マゼンタトナーを作製した。得られたマゼンタトナーは、体積平均粒子径 6 . 4 μ m、G S D v 1 . 2 0、中心形状係数 1 1 5、S F 1 2 5 以上の粒子の個数 % が 5 %、S F 1 3 0 以上の粒子の個数 % が 0 . 5 % であった。このトナー粒子の酸価を K O H 滴定法により求めたところ、1 3 . 0 m g K O H / g であった。得られたマゼンタトナーを用いて、実施例 1 と同様にして現像剤を製造した。

【 0 0 8 1 】

[イエロートナーの作製]

- 顔料分散液 3 -

黄色顔料 5 0 部

(ヘキスト社製、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 0)

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲン R) 5 部

イオン交換水 2 0 0 部

上記成分をホモジナイザー (L K A 社製、ウルトラタラックス T 5 0) で 1 0 分間分散し、更に超音波ホモジナイザーで分散し、顔料の体積平均粒子径 (D_{50}) が 1 5 1 n m の黄色顔料分散液 3 を得た。

20

【 0 0 8 2 】

実施例 1 において、顔料分散液 1 を 1 8 . 8 部添加する代わりに、顔料分散液 3 を 3 7 . 6 部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、イエロートナーを作製した。得られたイエロートナーは、体積平均粒子径 6 . 4 μ m、G S D v 1 . 1 9、中心形状係数 1 1 6、S F 1 2 5 以上の粒子の個数 % が 7 %、S F 1 3 0 以上の粒子の個数 % が 0 . 7 % であった。このトナー粒子の酸価を K O H 滴定法により求めたところ、1 2 . 9 m g K O H / g であった。得られたイエロートナーを用いて、実施例 1 と同様にして現像剤を製造した。

30

【 0 0 8 3 】

[画像形成]

上記で得られたマゼンタ現像剤及びイエロー現像剤、更に実施例 1 で得られたシアン現像剤を用い、それぞれ下記表 2 のように、べた画像トナー重量 (T M A) を調整し、3 色重ね合わせたプロセスブラック画像を形成した以外は、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、同様の画質評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

40

【 0 0 8 4 】

【 表 2 】

	シアントナー	マゼンタナー	イエロートナー
着色剤量(体積%)	2.5	5.0	5.0
体積平均粒子径(μm)	6.5	6.4	6.4
体積平均粒子径分布	1.20	1.20	1.19
中心形状係数	120	115	116
SF125以上の粒子の個数%	9	5	7
SF130以上の粒子の個数%	0.8	0.5	0.7
べた画像トナー重量(mg/cm^2)	4.5	4.5	4.5
画像濃度	○		
細線再現性	○		
中間色階調再現性	○		
ハイライト部粒状性	○		

10

【 0 0 8 5 】

表 2 の結果から、中間転写体を經由する本発明の画像形成方法では、画質特性に極めて優れた画像が得られることがわかる。 20

【 0 0 8 6 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、中間転写体を經由し画像形成を行う画像形成方法において、優れた画質特性（細線再現性、階調再現性、画像再現性、トナーの飛び散り防止）を有し、信頼性の高い画像を形成する方法を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 修二
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石山 孝雄
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 松村 保雄
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 角倉 康夫
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 浅野 美奈

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 4 3 1 2 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 0 1 3 2 3 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 1 4 1 2 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 4 6 5 8 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 0 9 9 5 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 5 2 2 2 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03G 9/08 - 9/09