

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4020295号
(P4020295)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.	F I
GO3G 9/08 (2006.01)	GO3G 9/08
GO3G 15/20 (2006.01)	GO3G 15/20 1 O 2
GO3G 9/09 (2006.01)	GO3G 9/08 3 6 1
GO3G 15/01 (2006.01)	GO3G 9/08 3 6 5
GO3G 15/08 (2006.01)	GO3G 15/01 J
請求項の数 3 (全 33 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-381439 (P2001-381439)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成13年12月14日(2001.12.14)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2003-186247 (P2003-186247A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(43) 公開日	平成15年7月3日(2003.7.3)	(72) 発明者	松島 朝夫
審査請求日	平成16年6月22日(2004.6.22)		東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
審査番号	不服2005-20770 (P2005-20770/J1)	(72) 発明者	小鶴 浩之
審査請求日	平成17年10月27日(2005.10.27)		東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	白勢 明三
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	山崎 弘
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 トナー、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】

潜像担持体上にイエロー画像に対応した潜像を形成する工程、イエロートナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にマゼンタ画像に対応した潜像を形成する工程、マゼンタトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にシアン画像に対応した潜像を形成する工程、シアントナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にブラック画像に対応した潜像を形成する工程、ブラックトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成された各色のトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着方式の定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーにおいて、該各トナーが少なくとも樹脂と着色剤とからなる着色粒子を含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーであり、該各トナーの50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0~1.15であり、且つ該各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0~1.20であり、さらに0.7×(Dp50)以下の粒径のトナーが10個数%以下であり、且つ各トナー間の50%体積粒径(Dv50)の最大のものと最

小のものとの差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、各トナーの大きい方からの累積 75% 体積粒径 (D_{v75}) の最大のものと最小のものとの差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

潜像担持体上にイエロー画像に対応した潜像を形成する工程、イエロートナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にマゼンタ画像に対応した潜像を形成する工程、マゼンタトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にシアン画像に対応した潜像を形成する工程、シアントナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にブラック画像に対応した潜像を形成する工程、ブラックトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成された各色のトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着方式の定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、該各トナーが少なくとも樹脂と着色剤とからなる着色粒子を含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーであり、該各トナーの 50% 体積粒径 (D_{v50}) と 50% 個数粒径 (D_{p50}) の比 (D_{v50}/D_{p50}) が $1.0\sim 1.15$ であり、且つ該各トナーの大きい方からの累積 75% 体積粒径 (D_{v75}) と累積 75% 個数粒径 (D_{p75}) の比 (D_{v75}/D_{p75}) が $1.0\sim 1.20$ であり、さらに $0.7\times (D_{p50})$ 以下の粒径のトナーが 10% 以下であり、且つ各トナー間の 50% 体積粒径 (D_{v50}) の最大のものと最小のものとの差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、各トナーの大きい方からの累積 75% 体積粒径 (D_{v75}) の最大のものと最小のものとの差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】

請求項2の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は複写機やプリンターの分野で用いられるトナー及び画像形成方法に関する。詳しくはカラー画像の形成等に際して用いられる中間転写体を用いた画像形成方法に用いられるトナー及び該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カラー画像を形成する方法として、潜像担持体上に形成された潜像をトナーで現像し、このトナー像を画像形成支持体上に直接転写するのではなく、当該トナー像を中間転写体に一旦転写した後、画像形成支持体上に再転写し、当該画像形成支持体上に転写形成されたトナー像を定着する、いわゆる中間転写方式による画像形成方法が知られている。

【0003】

この中間転写方式では、潜像担持体上に形成されたトナー像が、中間転写体に複数回（例えば4回）転写されることにより、当該中間転写体上で各色トナー層の積層（色重ね）が行われる。この場合において、各色のトナー像が中間転写体に転写されたときに、転写ムラが発生する場合がある。

【0004】

一方、画像形成支持体上に形成されたトナー像を定着する手段として、加熱ローラーと加圧ローラーとを備えた定着装置による熱ローラー定着方式が広く利用されている。この方式では、加熱ローラーの表面にトナーが接触するため、静電的な反発力を受け、トナーのハジキが発生する場合がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は電子写真方式等の静電潜像の画像形成に際して発生しやすい、前記した転

10

20

30

40

50

写ムラや画像アレを改良することであり、特にカラートナーを中間転写体上に色重ねし、その後該色重ねしたトナー像を中間転写体から画像支持体に転写した後熱ローラー定着方式の定着を行う画像形成に際して、発生しやすい転写ムラや画像アレを改良することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、静電潜像現像用トナー（単にトナーと記すこともある）の原型である着色粒子の粒度分布を詳細に検討し、該トナーの粒度分布を単に小粒径成分の存在量を低減するのではなく、粒径の中央値である50%粒径に着目し、その粒径から乖離している小粒径成分と、大きな粒径側より累計した75%頻度の粒径を特定の値に構成することにより達成された。即ち、上記目的は以下の構成を取ることににより達成される。

10

【0008】

1. 潜像担持体上にイエロー画像に対応した潜像を形成する工程、イエロートナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にマゼンタ画像に対応した潜像を形成する工程、マゼンタトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にシアン画像に対応した潜像を形成する工程、シアントナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にブラック画像に対応した潜像を形成する工程、ブラックトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成された各色のトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着方式の定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーにおいて、該各トナーが少なくとも樹脂と着色剤とからなる着色粒子を含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーであり、該各トナーの50%体積粒径（ D_{v50} ）と50%個数粒径（ D_{p50} ）の比（ D_{v50}/D_{p50} ）が1.0～1.15であり、且つ該各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径（ D_{v75} ）と累積75%個数粒径（ D_{p75} ）の比（ D_{v75}/D_{p75} ）が1.0～1.20であり、さらに $0.7 \times (D_{p50})$ 以下の粒径のトナーが10個数%以下であり、且つ各トナー間の50%体積粒径（ D_{v50} ）の最大のものと最小のものととの差が $1 \mu m$ 以下であり、各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径（ D_{v75} ）の最大のものと最小のものととの差が $1 \mu m$ 以下であることを特徴とするトナー。

20

30

【0010】

2. 潜像担持体上にイエロー画像に対応した潜像を形成する工程、イエロートナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にマゼンタ画像に対応した潜像を形成する工程、マゼンタトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にシアン画像に対応した潜像を形成する工程、シアントナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、潜像担持体上にブラック画像に対応した潜像を形成する工程、ブラックトナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成された各色のトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着方式の定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、該各トナーが少なくとも樹脂と着色剤とからなる着色粒子を含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーであり、該各トナーの50%体積粒径（ D_{v50} ）と50%個数粒径（ D_{p50} ）の比（ D_{v50}/D_{p50} ）が1.0～1.15であり、且つ該各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径（ D_{v75} ）と累積75%個数粒径（ D_{p75} ）の比（ D_{v75}/D_{p75} ）が1.0～1.20であり、さらに $0.7 \times (D_{p50})$ 以下の粒径のトナーが10個数%以下であり、且つ各トナー間の50%体積粒径（ D_{v50} ）の最大のものと最小のものととの差が $1 \mu m$ 以下であり、各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径（ D_{v75} ）の最大のものと最小のものととの差が $1 \mu m$ 以下であることを特徴とするトナー。

40

50

p 50) 以下の粒径のトナーが10個数%以下であり、且つ各トナー間の50%体積粒径(Dv50)の最大のものとの差が1 μm以下であり、各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)の最大のものとの差が1 μm以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0011】

3. 前記2の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【0012】

まず、本発明において、粒径分布としては単分散、あるいはそれに近いことが好ましく、50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0~1.15であることがその要件である。より好ましくは1.0~1.13がよい。この比率が1.15を越えると粒径分布が広くなり本発明の課題を達成することができない。

10

【0013】

また、着色粒子の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0~1.20である必要がある。1.20を越える場合には小粒径成分の存在比率が増大し、弱帯電成分の増加や逆極性のトナーの発生、あるいは過帯電成分の発生などの原因となる。その結果、転写時のハジキや定着時のハジキなどの画像の劣化を引き起こしやすくなる。

【0014】

さらに、 $0.7 \times (Dp50)$ 以下の粒径の着色粒子が10個数%以下である必要があり、10個数%を越えると小粒径成分の存在比率が増大し、前述と同様に、弱帯電成分の増加や逆極性のトナーの発生、あるいは過帯電成分の発生などの原因となる。その結果、転写時のハジキや定着時のハジキなどの画像の劣化を引き起こしやすくなる。

20

【0015】

又、カラー画像形成方法において用いられる複数のカラートナーにおいては、複数のカラートナー間の50%体積粒径(Dv50)の最大のものとの差が1 μm以下であることが必要である。この理由は明確では無いが、各色で重ね合わされたトナーを転写する際に、粒径分布が異なるとその転写性に差を生じ、画像にアレを生じやすくなると同時に、定着時でもハジキ現象が発生してしまう。さらに、各カラートナーの大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)の最大のものとの差が1 μm以下であることが前述の課題と同様に必要である。

30

【0016】

なお、50%体積粒径(Dv50)は2~8 μm、より好ましくは3~7 μmであることが望ましい。この範囲とすることにより、解像度を高くすることができる。さらに上記の本発明の範囲と組み合わせることにより、小粒径トナーでありながら、微細な粒径のトナーの存在量を少なくすることができ、長期に亘って安定した画像を形成することのできるトナーを提供することができる。

【0017】

本発明において、大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)或いは累積75%個数粒径(Dp75)とは、粒径の大きな方からの頻度を累積し、全体積の和或いは個数の和に対して、それぞれが75%を示す粒径分布部位の体積粒径或いは個数粒径で表す。

40

【0018】

本発明において、50%体積粒径(Dv50)、50%個数粒径(Dp50)、累積75%体積粒径(Dv75)、累積75%個数粒径(Dp75)等は、コールターカウンターT A II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)で測定することが出来る。

【0019】

さらに、本発明のトナーとしては、 $0.7 \times (Dp50)$ 以下の粒径の着色粒子が10個数%であるが、この微粉トナー量は大塚電子社製~電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。

【0020】

50

尚、本発明の属する静電潜像を乾式現像で顕像化する技術分野においては、少なくとも着色剤と樹脂よりなる着色粒子に、外添剤等を加えたものを静電潜像現像用トナーとして用いている。しかし、特に問題がない限り着色粒子と静電潜像現像用トナーとをあまり区別せず、記載しているのが一般的である。本発明におけるその粒径および粒径分布においても、着色粒子と静電潜像現像用トナー何れを測定してもその測定値に変化はない。

【0021】

また、外添剤等の径粒はnmオーダーであり（数平均1次粒子）、光散乱電気泳動粒径測定装置「ELS-800」（大塚電子工業株式会社製）で測定することが出来る。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、前記した粒度分布を示す本発明のトナーの構成及び製造方法について詳細に説明する。

【0023】

〈トナー〉

本発明では、トナーとして離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られた会合型トナーを使用することが好ましい。

【0024】

この理由としては前記のような粒度分布を示すトナーを製造出来ることに加え会合型トナーはトナー粒子間の表面性が均質なものとなっており、転写性を損なうことなく、本発明の効果を発揮することができたものと推定される。

【0025】

上記の「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）以上の温度条件下において粒子（樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0026】

〈離型剤〉

本発明のトナーを構成する離型剤としては、特に限定されるものではないが、下記一般式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものであることが好ましい。

【0027】

一般式（1）： $R_1-(OCO-R_2)_n$

（式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。）

〈特定のエステル化合物〉

特定のエステル化合物を示す一般式（1）において、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0028】

炭化水素基 R_1 の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。

【0029】

炭化水素基 R_2 の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。

【0030】

また、一般式（1）において、 n は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。

【0031】

特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

最も好適な特定のエステル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルを挙げることができる。

【0033】

特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1)～26)に示す化合物を例示することができる。

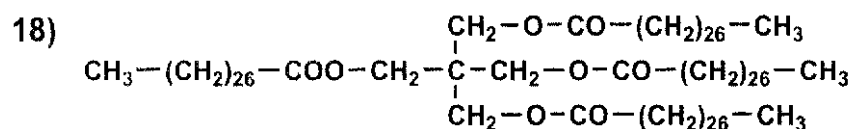
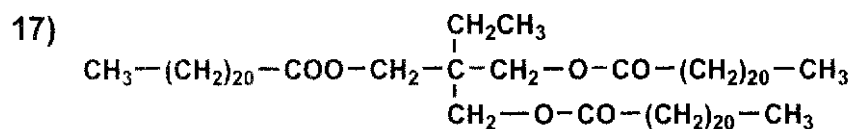
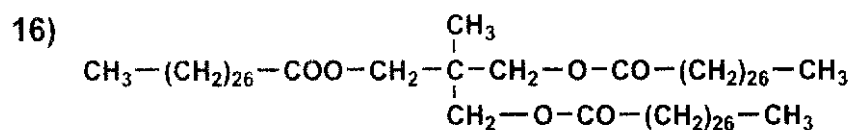
【0034】

【化1】

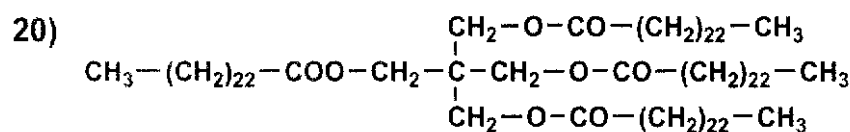
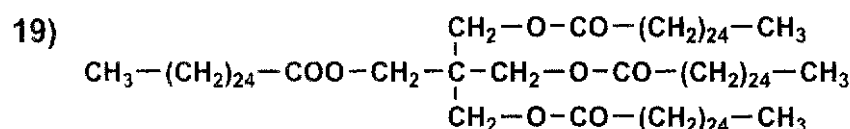
- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
 10
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
 20
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 30
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 40
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【 0 0 3 5 】

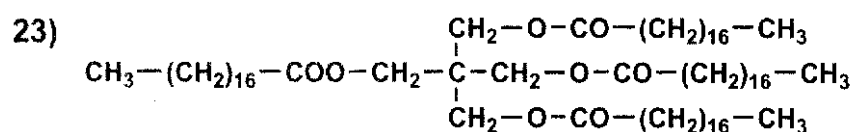
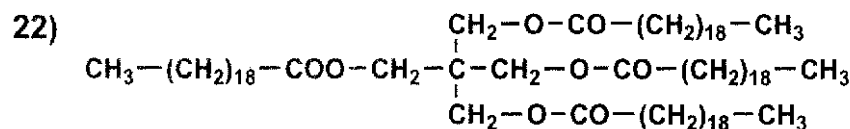
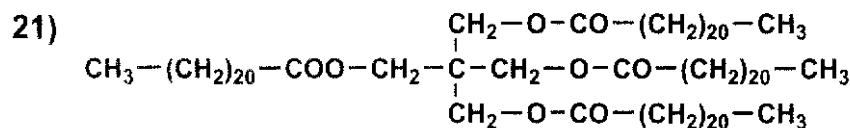
【 化 2 】



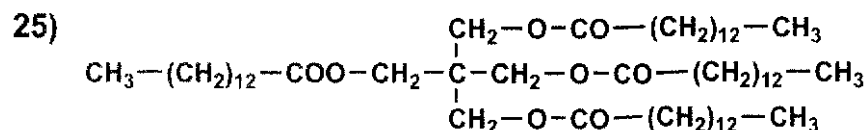
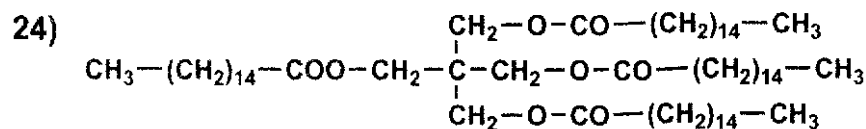
10



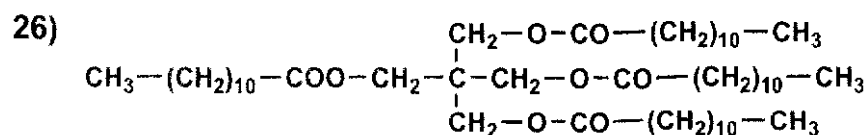
20



30



40



【0036】

〈離型剤の含有割合〉

本発明のトナーにおける離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0037】

〈離型剤を含有する樹脂粒子〉

50

本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に離型剤を溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。

【0038】

かかる樹脂粒子の重量平均粒径は50～2000nmであることが好ましい。

結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法を挙げることができる。

【0039】

離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、単量体中に離型剤を溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

10

【0040】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エムーテック（株）社製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

20

【0041】

〈結着樹脂〉

本発明のトナーを構成する結着樹脂は、GPCにより測定される分子量分布で100, 000～1, 000, 000の領域にピークまたは肩を有する高分子量成分と、1, 000～20, 000の領域にピークまたは肩を有する低分子量成分とを含有する樹脂であることが好ましい。

【0042】

ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してTHFを1ml加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

30

【0043】

GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

40

【0044】

以下、樹脂粒子の構成材料および調製方法（重合方法）について説明する。

〔単量体〕

樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類

50

含有させることが好ましい。

(1) ラジカル重合性単量体：

ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0045】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

10

【0046】

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

20

【0047】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0048】

ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0049】

モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

30

【0050】

ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0051】

ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0052】

(2) 架橋剤：

架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

40

【0053】

(3) 酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：

酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

50

【0054】

酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、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る。

【0055】

スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

【0056】

これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

10

【0057】

塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物が挙げられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

20

【0058】

本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1～15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～10質量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0059】

〔連鎖移動剤〕

樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

30

【0060】

連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル等のメルカプトプロピオン酸エステル類、四臭化炭素およびスチレンダイマー等が使用される。

【0061】

〔重合開始剤〕

本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

40

【0062】

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0063】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

50

【0064】

〔界面活性剤〕

前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものの例として挙げることができる。

【0065】

イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾービス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾービス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

10

【0066】

また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

20

【0067】

〈着色剤〉

本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

【0068】

無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0069】

黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、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、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

30

【0070】

これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0071】

磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

40

【0072】

有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0073】

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド12

50

3、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0074】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

10

【0075】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0076】

また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

20

【0077】

これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0078】

着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

30

【0079】

〈外添剤〉

本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0080】

無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R805、R976、R974、R972、R812、R809、ヘキスト社製のHVK2150、H200、キャボット社製の市販品TS720、TS530、TS610、H5、MS5等が挙げられる。

40

【0081】

チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0082】

アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604

50

、石原産業社製の市販品 T T O - 5 5 等が挙げられる。

【0083】

また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が 10～2000 nm 程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガ、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0084】

これら外添剤の添加量は、トナーに対して 0.1～5 質量% が好ましい。
本発明のトナーは、離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させて得られる会合型のトナーであることが好ましい。このように、離型剤を含有する樹脂粒子を塩析／融着させることで、離型剤が微細に分散されたトナーを得ることができ、且つ、粒径分布の効果に加えて帯電性の安定化等の効果を発揮することができる。

【0085】

そして、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、さらに、樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー間での転写性、帯電性に差異を生じにくく、画像を良

【0086】

〈トナーの製造工程〉

本発明のトナーを製造する方法の一例としては、

- (1) 単量体に離型剤を溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、
- (2) 得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、
- (3) 得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、離型剤を含有する樹脂粒子の分散液（ラテックス）を調製する重合工程、
- (4) 得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させて会合粒子（トナー粒子）を得る塩析／融着工程、
- (5) 得られる会合粒子を水系媒体中より濾別し、当該会合粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、
- (6) 洗浄処理された会合粒子の乾燥工程から構成され、
- (7) 乾燥処理された会合粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程が含まれていてもよい。

【0087】

〔溶解工程〕

単量体に離型剤を溶解する方法としては特に限定されるものではない。

【0088】

単量体への離型剤の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける離型剤の含有割合が 1～30 質量%、好ましくは 2～20 質量%、更に好ましくは 3～15 質量% となる量とされる。

【0089】

なお、この単量体溶液中に、油性重合開始剤および他の油性の成分を添加することもできる。

【0090】

〔分散工程〕

単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分

10

20

30

40

50

散させること（ミニエマルジョン法における必須の態様）が好ましい。

【0091】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0092】

〔重合工程〕

重合工程においては、基本的には従来公知の重合法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法）を採用することができる。

10

【0093】

好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法を挙げることができる。

【0094】

〔塩析／融着工程〕

塩析／融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させる。

20

【0095】

また、当該塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着させることもできる。

【0096】

塩析／融着工程における「水系媒体」とは、主成分（50質量%以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

30

【0097】

塩析／融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。

【0098】

着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは「クレアミックス」、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

40

【0099】

なお、着色剤（粒子）は表面改質されていてもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶媒で洗浄濾過を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）が得られる。

【0100】

塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

50

【0101】

ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0102】

さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

10

【0103】

塩析／融着工程においては、塩析剤を添加した後に放置する時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。

【0104】

この理由としては明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。

20

【0105】

加熱を開始するまでの時間（放置時間）は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。

【0106】

塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0107】

また、塩析／融着工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度としては、1℃／分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な塩析／融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から15℃／分以下とすることが好ましい。

30

【0108】

さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析／融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。

【0109】

また、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0110】

〔濾過・洗浄工程〕

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

40

【0111】

ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0112】

〔乾燥工程〕

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

50

【0113】

この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0114】

乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0115】

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

10

【0116】

〔外添剤の添加工程〕

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0117】

外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0118】

さらに、本発明のトナーは、 $0.7 \times (D_{p50})$ 以下の粒径のトナーが10個数%以下である。この範囲に粒径分布を調整するためには、塩析／融着段階での温度制御を狭くすることがよい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温を速くすることである。この条件としては、前述の条件に示したものであり、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、 $1 \sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$ が好ましい。

20

【0119】

本発明のトナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することができる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

30

【0120】

荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0121】

〈現像剤〉

本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0122】

一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

40

【0123】

又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 80 \mu\text{m}$ のものがよい。

【0124】

50

キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0125】

キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンーアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

10

【0126】

〈画像形成方法および画像形成装置〉

図1は、本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略構成図である。同図において、現像器4-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方法等によって潜像担持体1に形成された潜像を現像し、各色トナー像が潜像担持体1上に形成される。ここに、潜像は、例えばポリゴンミラーにより、デジタル画像情報に応じて潜像担持体1を露光3することにより形成される。

20

【0127】

潜像担持体1は、基材1aとこの基材1a上に形成された感光層1bとにより構成されており、例えばa-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。潜像担持体1は、図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0128】

潜像担持体1としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0129】

有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

30

【0130】

有機感光層は、転写性およびクリーニング性が良好であるという観点から、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂により構成されていることが特に好ましい。これにより、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくくなる。

【0131】

本発明において、帯電工程では、コロナ帯電器を用いる潜像担持体1とは非接触である方式と、ローラー等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図1に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

40

【0132】

帯電ローラー2は、中心の芯金2bとの外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラー2は、潜像担持体1面に押圧力をもって圧接され、感光体1の回転に伴い従動回転する。

【0133】

帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、当該ローラーの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧＝0、

50

5 ～ 5 k V p p、交流周波数 = 5 0 H z ～ 5 k H z、直流電圧 = $\pm 0.2 \sim \pm 1.5$ k V であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 = $\pm 0.2 \sim \pm 5$ k V である。

【0134】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0135】

接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレード材料としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜が形成されていても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、P V D C（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

10

【0136】

潜像担持体 1 上に形成されたトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5$ k V）が印加されている中間転写体 5 に転写される。

【0137】

ここに、潜像担持体 1 上に残留するトナーは、クリーナー部材 8 により残トナー容器 9 中に回収される。

【0138】

中間転写体 5 は、パイプ状の導電性芯金 5 b と、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層 5 a からなる。芯金 5 b は、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもののでも良い。

20

【0139】

中抵抗の弾性体層 5 a は、シリコンゴム、テフロン（R）ゴム、クロロプレングム、ウレタンゴム、E P D M（エチレンプロピレンジエンの 3 元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如く導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \text{ cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0140】

中間転写体 5 は潜像担持体 1 に対して並行に軸受けさせて潜像担持体 1 の下面部に接触させて配設しており、潜像担持体 1 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

30

【0141】

潜像担持体 1 の面に形成担持された第 1 色のトナー像が潜像担持体 1 と中間転写体 5 とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体 5 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって中間転写体 5 の外面に対して中間転写されていく。

【0142】

必要により、着脱自在なクリーニング手段 10 により、画像形成支持体へのトナー像の転写後に、中間転写体 5 の表面がクリーニングされる。中間転写体 5 上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段 10 は、中間転写体 5 表面から離される。

【0143】

中間転写体 5 に対して並行に軸受けさせて中間転写体 5 の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段は例えば転写ローラー 7 であり、中間転写体 5 と同じ周速度で矢示の時計方向に回転する。転写ローラー 7 は直接中間転写体 5 と接触するように配置されていても良く、またベルト等が中間転写体 5 と転写ローラー 7 との間に接触するように配置されても良い。

40

【0144】

転写ローラー 7 は、中心の芯金 7 b とその外周を形成した導電性弾性層 7 a とを基本構成とするものである。

【0145】

本発明に用いられる中間転写体 5 及び転写ローラー 7 としては、一般的な材料を用いるこ

50

とが可能である。本発明においては中間転写体5の弾性層5aの体積固有抵抗値よりも転写ローラー7の弾性層7aの体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラー7への印加電圧が軽減でき、転写紙（画像形成支持体）6上に良好なトナー像を形成できると共に転写紙6の中間転写体5への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体5の弾性層5aの体積固有抵抗値が転写ローラー7の弾性層7aの体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0146】

中間転写体5及び転写ローラー7の硬度は、JISK-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体5は、10～40度の範囲に属する弾性層5aから構成されることが好ましく、一方、転写ローラー7の弾性層7aの硬度は、中間転写体5の弾性層5aの硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体5への転写紙6の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体5と転写ローラー7の硬度が逆になると、転写ローラー7側に凹部が形成され、中間転写体5への転写紙6の巻き付きが発生しやすくなる。

10

【0147】

転写ローラー7は、中間転写体5と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写紙6は、中間転写体5と転写ローラー7との間に搬送されると同時に、転写ローラー7にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体5上のトナー像が転写紙6の表面側に転写される。

【0148】

転写用ローラー7の材質としては、帯電ローラー2と同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、当該ローラーの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧が±0.2～±10kVである。

20

【0149】

例えば、転写ローラー7の導電性弾性層7aはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗10⁶～10¹⁰Ωcm程度の弾性体でつくられている。芯金7aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2～±10kVが好ましい。

【0150】

次いで転写紙6は、後述するように、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーとを基本構成とする定着装置11へ搬送され、加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによってトナー像が転写紙6に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

30

【0151】

〈定着装置〉

図2は、本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。図2に示す定着装置は、加熱ローラー20と、これに当接する加圧ローラー30とを備えている。なお、図2において、Tは転写紙6上に形成されたトナー像である。

【0152】

加熱ローラー20は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなり、線状ヒーターよりなる加熱部材23を内包している。

40

【0153】

芯金21は、金属から構成され、その内径は10～70mmとされる。芯金21を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【0154】

芯金21の肉厚は0.1～2mmとされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依存）とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8m

50

mとする必要がある。

【0155】

被覆層22を構成するフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）およびPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）などを用いることができる。

【0156】

フッ素樹脂からなる被覆層22の厚みは10～500μmとされ、好ましくは20～400μmとされる。

【0157】

フッ素樹脂からなる被覆層22の厚みが10μm未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500μmを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【0158】

また、被覆層22を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。

【0159】

被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。

【0160】

また、弾性体からなる被覆層22の厚みは0.1～30mmとされ、好ましくは0.1～20mmとされる。

【0161】

被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および当該被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果（平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果）を発揮することができない。

【0162】

加熱部材23としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。

また、加熱部材23の数は特に限定されるものではなく、複数の加熱部材を内包させて、通過する転写紙のサイズ（幅）に応じて配熱領域を変更できる構成とすることもできる。

【0163】

加圧ローラー30は、弾性体からなる被覆層32が芯金31の表面に形成されてなる。被覆層32を構成する弾性体としては特に限定されるものではないが、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、例えばLTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0164】

被覆層32を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。

【0165】

また、被覆層32の厚みは0.1～30mmとされ、好ましくは0.1～20mmとされる。

【0166】

被覆層32を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および被覆層32の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0167】

芯金31を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0168】

加熱ローラー20と加圧ローラー30との当接荷重（総荷重）としては、通常40～350Nとされ、好ましくは50～300N、さらに好ましくは50～250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度（芯金11の肉厚）を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0169】

また、耐オフセット性および定着特性の観点から、ニップ幅としては4～10mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は $0.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ ～ $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることが好ましい。

10

【0170】

図2に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度（加熱ローラー10の表面温度）が150～210℃とされ、定着線速が80～640mm/secとされる。

【0171】

本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー（加熱ローラー）に供給する方式として、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェップ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。

【0172】

シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1～100Pa・sのものが好適に使用される。

20

【0173】

但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、カラー定着画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量は2mg/A4以下とすることが好ましい。

【0174】

シリコンオイルの供給量を2mg/A4以下とすることにより、定着後の転写紙（画像形成支持体）6に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさがなく、加筆性が損なわれることはない。

30

【0175】

また、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電極の汚染などの問題を回避することができる。

【0176】

ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置（ローラー間）に転写紙（A4サイズの白紙）を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化（ Δw ）を測定して算出される（ $\Delta w/100$ ）。

40

【0177】

【実施例】

次に本発明の構成と効果を実施例にて説明するが、無論、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0178】

（ラテックス調製例）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000mlのセパラブルフラスコに予めアニオン系活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水（2760g）に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80℃に昇温させた。一方で例示化合物19）72

50

． 0 g をスチレン 115． 1 g、*n*-ブチルアクリレート 42． 0 g、メタクリル酸 10． 9 g からなる単量体に加え、80℃に加熱し溶解させ、単量体溶液を作製した。

【0179】

ここで循環経路を有する機械式分散機により上記の加熱溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を作製した。ついで、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）0． 84 g をイオン交換水 200 g に溶解させた溶液を添加し 80℃にて 3 時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。

【0180】

引き続き更に重合開始剤（KPS）7． 73 g をイオン交換水 240 ml に溶解させた溶液を添加し、15 分後、80℃でスチレン 383． 6 g、*n*-ブチルアクリレート 140． 0 g、メタクリル酸 36． 4 g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 14． 0 g の混合液を 120 分かけて滴下した。滴下終了後 60 分加熱攪拌させた後 40℃まで冷却しラテックス粒子を得た。

【0181】

このラテックス粒子をラテックス 1 とする。

（トナー調製例）

着色粒子 1 B k の製造

n-ドデシル硫酸ナトリウム 9． 2 g をイオン交換水 160 ml に攪拌溶解する。この液に、攪拌下、リーガル 330 R（キャボット社製カーボンブラック）20 g を徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計 ELS-800 を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、重量平均径で 112 nm であった。この分散液を「着色剤分散液 1」とする。

【0182】

前述の「ラテックス 1」1250 g とイオン交換水 2000 ml 及び「着色剤分散液 1」を、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた 5 リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に 5 モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を 10． 0 に調整した。

【0183】

ついで、塩化マグネシウム 6 水和物 52． 6 g をイオン交換水 72 ml に溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて 5 分間で添加した。その後、2 分間放置した後に、昇温を開始し、液温度 90℃まで 5 分で昇温する（昇温速度：12℃／分）。その状態で粒径をコールターカウンター T A - I I にて測定し、体積平均粒径が 4． 3 μm になった時点で塩化ナトリウム 115 g をイオン交換水 700 ml に溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、さらに継続して液温度 85℃±2℃にて、8 時間加熱攪拌し、塩析／融着させる。

【0184】

その後、6℃／min の条件で 30℃まで冷却し、塩酸を添加して pH を 2． 0 に調整し攪拌を停止した。生成した着色粒子を下記条件で濾過／洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥し、着色粒子を得た。このものを「着色粒子 1 B k」とする。

【0185】

着色粒子 1 Y の製造

着色粒子 1 B k においてカーボンブラックの代わりに C． I． ピグメントイエロー 185 を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子 1 Y」とする。

【0186】

着色粒子 1 M の製造

着色粒子 1 B k においてカーボンブラックの代わりに C． I． ピグメントレッド 122 を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子 1 M」とする。

【0187】

着色粒子 1 C の製造

着色粒子 1 B k においてカーボンブラックの代わりに C． I． ピグメントブルー 15：3 を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子 1 C」とする。

10

20

30

40

50

【0188】

着色粒子2Bk、2Y、2M、2C～11Bk、11Y、11M、11Cの製造
着色粒子1Bk、1Y、1M、1Cの製造において、塩析／融着に係わる製造条件を表1、表2のように変更して、着色粒子2Bk、2Y、2M、2C～11Bk、11Y、11M、11Cを製造した。

【0189】

【表1】

着色粒子番号	塩化マグネシウム 添加量	昇温速度	塩析／融着		成長停止 粒径
			液温度	保持時間	
着色粒子1Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子1Y	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.4μm
着色粒子1M	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子1C	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.2μm
着色粒子2Bk	52.6g	20℃/分	90±2℃	6時間	4.3μm
着色粒子2Y	52.6g	20℃/分	90±2℃	6時間	4.3μm
着色粒子2M	52.6g	20℃/分	90±2℃	6時間	4.5μm
着色粒子2C	52.6g	20℃/分	90±2℃	6時間	4.4μm
着色粒子3Bk	52.6g	5℃/分	90±2℃	6時間	4.1μm
着色粒子3Y	52.6g	5℃/分	90±2℃	6時間	4.3μm
着色粒子3M	52.6g	5℃/分	90±2℃	6時間	4.2μm
着色粒子3C	52.6g	5℃/分	90±2℃	6時間	4.4μm
着色粒子4Bk	26.3g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子4Y	26.3g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子4M	26.3g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.2μm
着色粒子4C	26.3g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子5Bk	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子5Y	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.2μm
着色粒子5M	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3μm
着色粒子5C	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.1μm
着色粒子6Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	3.5μm
着色粒子6Y	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	3.2μm

【0190】

【表2】

着色粒子番号	塩化マグネシウム 添加量	昇温速度	塩析／融着		成長停止 粒径
			液温度	保持時間	
着色粒子 6M	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 6C	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.5 μm
着色粒子 7Bk	26.3g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 7Y	26.3g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 7M	26.3g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.3 μm
着色粒子 7C	26.3g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 8Bk	78.9g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.2 μm
着色粒子 8Y	78.9g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 8M	78.9g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.5 μm
着色粒子 8C	78.9g	12°C/分	85±2°C	8 時間	3.4 μm
着色粒子 9Bk	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	5.6 μm
着色粒子 9Y	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	5.5 μm
着色粒子 9M	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	5.4 μm
着色粒子 9C	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	5.6 μm
着色粒子 10Bk	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	6.8 μm
着色粒子 10Y	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	6.9 μm
着色粒子 10M	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	6.8 μm
着色粒子 10C	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	6.7 μm
着色粒子 11Bk	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	8.9 μm
着色粒子 11Y	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	8.8 μm
着色粒子 11M	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	8.6 μm
着色粒子 11C	52.6g	12°C/分	85±2°C	8 時間	8.8 μm

【0191】

ついで上記「着色粒子 1 B k」～「着色粒子 1 1 B k」にそれぞれ疎水性シリカ（数平均一次粒子径：12 nm、疎水化度：68）を1質量%及び疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径：20 nm、疎水化度：63）1質量%添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。これらを「トナー 1 B k」～「トナー 1 1 B k」とする。これらのトナーの平均粒径、粒度分布等を測定し表3、表4に示す。これらの各トナーをシリコンキャリアと混合して二成分現像剤として使用し、各トナーに対応した現像剤番号を付した。即ちトナー 1 B kに対応した現像剤番号としては現像剤 1 B kの番号を与え、以下同様とした。

【0192】

又、「着色粒子 1 B k」～「着色粒子 1 1 B k」の代わりに「着色粒子 1 Y」～「着色粒子 1 1 Y」、「着色粒子 1 M」～「着色粒子 1 1 M」、「着色粒子 1 C」～「着色粒子 1 1 C」を用いた他は同様にして、「トナー 1 Y」～「トナー 1 1 Y」、「トナー 1 M」～「トナー 1 1 M」、「トナー 1 C」～「トナー 1 1 C」を得た。これらのトナーの平均粒

10

20

30

40

50

径、粒度分布等も表 3、表 4 に示す。次に、これらの各トナーをシリコンキャリアと混合して二成分現像剤とし、現像剤番号を現像剤 1 Y、現像剤 1 M、現像剤 1 C 等とした。

【0 1 9 3】

尚、平均粒径、粒度分布等の物性に関しては、トナーの原型である着色粒子及びトナー（通常、着色粒子に外添剤等が添加されている）のいずれを測定してもその値に実質的な差異は無い。

【0 1 9 4】

【表 3】

着色粒子番号	50%体積 平均粒径 (Dv50) (μm)	50%個数 平均粒径 (Dp50) (μm)	Dv50/Dp50	累積 75% 体積粒径 (Dv75) (μm)	累積 75% 個数粒径 (Dp75) (μm)	Dv75/Dp75	0.7×Dp50 以下 の粒子の個数%
着色粒子 1Bk	4.6	4.3	1.07	4.1	3.8	1.08	7.8
着色粒子 1Y	4.7	4.3	1.09	4.1	3.7	1.11	7.6
着色粒子 1M	4.6	4.4	1.07	4.2	3.7	1.14	7.9
着色粒子 1C	4.5	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.8
着色粒子 2Bk	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
着色粒子 2Y	4.9	4.5	1.07	4.1	3.6	1.14	5.3
着色粒子 2M	4.9	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.2
着色粒子 2C	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
着色粒子 3Bk	4.4	4.0	1.10	4.0	3.4	1.18	8.2
着色粒子 3Y	4.6	4.1	1.12	4.1	3.5	1.17	8.1
着色粒子 3M	4.7	4.1	1.08	4.0	3.4	1.18	8.2
着色粒子 3C	4.7	4.1	1.10	4.1	3.5	1.17	8.3
着色粒子 4Bk	4.6	3.7	1.24	4.0	3.1	1.29	13.6
着色粒子 4Y	4.6	3.7	1.24	4.0	3.0	1.33	13.9
着色粒子 4M	4.5	3.7	1.22	4.1	3.1	1.32	14.5
着色粒子 4C	4.6	3.7	1.24	4.1	3.0	1.37	13.3
着色粒子 5Bk	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
着色粒子 5Y	4.7	4.2	1.12	4.0	3.5	1.14	6.2
着色粒子 5M	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
着色粒子 5C	4.5	4.0	1.13	4.1	3.6	1.14	6.3
着色粒子 6Bk	3.5	3.1	1.13	3.1	2.8	1.11	6.8
着色粒子 6Y	3.6	3.3	1.09	3.1	2.7	1.15	6.9

【0195】

【表4】

10

20

30

40

着色粒子番号	50%体積 平均粒径 (Dv50) (μm)	50%個数 平均粒径 (Dp50) (μm)	Dv50/Dp50	累積75% 体積粒径 (Dv75) (μm)	累積75% 個数粒径 (Dp75) (μm)	Dv75/Dp75	0.7×Dp50 以下 の粒子の個数%
着色粒子 6M	3.8	3.5	1.09	3.3	2.8	1.18	6.8
着色粒子 6C	3.9	3.5	1.11	3.3	2.8	1.18	6.8
着色粒子 7Bk	3.8	3.0	1.27	3.3	2.3	1.43	14.6
着色粒子 7Y	3.6	2.8	1.29	3.2	2.2	1.45	14.0
着色粒子 7M	3.8	3.0	1.27	3.3	2.4	1.38	14.6
着色粒子 7C	3.9	3.0	1.30	3.2	2.4	1.33	14.5
着色粒子 8Bk	3.6	3.3	1.09	3.1	2.8	1.11	6.3
着色粒子 8Y	3.8	3.5	1.09	3.1	2.8	1.11	6.3
着色粒子 8M	3.9	3.7	1.05	3.3	2.8	1.18	6.5
着色粒子 8C	3.9	3.5	1.11	3.3	2.8	1.18	6.3
着色粒子 9Bk	5.8	5.3	1.09	5.1	4.5	1.13	8.4
着色粒子 9Y	5.7	5.4	1.06	5.2	4.5	1.16	8.5
着色粒子 9M	5.6	5.3	1.06	5.1	4.5	1.13	8.9
着色粒子 9C	5.9	5.5	1.07	5.3	4.7	1.13	8.5
着色粒子 10Bk	7.1	5.9	1.20	6.3	4.9	1.29	16.9
着色粒子 10Y	7.3	6.0	1.22	6.5	5.0	1.30	16.0
着色粒子 10M	7.2	5.7	1.26	6.3	4.9	1.29	16.3
着色粒子 10C	7.0	5.5	1.27	6.2	4.7	1.32	16.7
着色粒子 11Bk	9.3	8.8	1.06	7.9	6.9	1.14	6.3
着色粒子 11Y	9.2	8.6	1.07	7.6	6.6	1.15	6.3
着色粒子 11M	9.0	8.5	1.06	7.2	6.5	1.11	6.6
着色粒子 11C	9.3	8.7	1.07	7.3	6.5	1.12	6.7

【0196】

基本的に図1記載の中間転写体及び熱ローラー定着装置を有する画像形成装置のカラープリンターを使用して、上記現像剤群を使用し、感光体に形成された各色の画像を逐次中間転写体に転写し、画像支持体に一括で転写した画像形成方法を用いて評価を実施した。なお、感光体のクリーニング方式はブレードクリーニング方式とした。

【0197】

10

20

30

40

50

〔現像条件〕

感光体；積層型有機感光体

DC バイアス：500 V

Dsd（感光体と現像スリーブ間距離）：600 μm

現像剤層規制：磁性H-Cut方式

現像剤層厚：700 μm

現像スリーブ径：40 mm

評価は、1枚間欠印字にて25%のフルカラー画素率の原稿を30℃/80%RHの高温高湿環境にて1万枚印字し、4昼夜その環境で放置し、その放置前後でのクロマの差を色差で評価した。色差は下記手法で評価を行った。

10

【0198】

すなわち、放置前後での形成画像各々における二次色（レッド、ブルー、グリーン）のソリッド画像部の色を「Macbeth Color-Eye 7000」により測定し、CMC（2：1）色差式を用いて色差を算出した。

【0199】

CMC（2：1）色差式で求められた色差が5以下であれば、形成された画像の色味の変化が許容できるレベルである。また、各色5%画素で構成されたハーフトーンの画像を目視で判定し、下記のようにハーフトーンのアレを評価した。10名の評価員にて判断し、その平均値からランクを決定した。なお、Bランク以上が実用的である。

【0200】

20

ランクA：ムラの無い均一な画像

ランクB：薄いムラが存在

ランクC：数本のはっきりとしたムラが判別できる。

【0201】

結果を表5に示す。

【0202】

【表5】

実施例番号	現像剤組み合わせ	最大平均粒径差 (μm)		色差	ハーフトーン アレ
		Dv50	Dv75		
実施例 1	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	0.2	0.1	2	A
実施例 2	現像剤 2Bk/2Y/2M/2C	0.1	0.1	2	A
実施例 3	現像剤 3Bk/3Y/3M/3C	0.3	0.1	3	A
実施例 4	現像剤 5Bk/5Y/5M/5C	0.2	0.1	2	A
実施例 5	現像剤 6Bk/6Y/6M/6C	0.4	0.2	2	A
実施例 6	現像剤 8Bk/8Y/8M/8C	0.3	0.2	2	A
実施例 7	現像剤 9Bk/9Y/9M/9C	0.3	0.2	2	A
実施例 8	現像剤 11Bk/11Y/11M/11C	0.3	0.7	3	B
比較例 1	現像剤 4Bk/4Y/4M/4C	0.1	0.1	9	B
比較例 2	現像剤 7Bk/7Y/7M/7C	0.3	0.2	8	B
比較例 3	現像剤 10Bk/10Y/10M/10C	0.3	0.3	9	B
比較例 4	現像剤 4Bk/4Y/10M/10C	2.8	3.5	10	C

【0203】

上表中、最大粒径平均差とは同一現像剤群中（例えば1Bk/1Y/1M/1C）の平均粒径の差が最大の数値を意味する。

【0204】

表5から明らかなように、本発明の条件、即ち、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーであり、該各トナーのDv50/Dp50が1.0～1.15、Dv75/Dp75が1.0～1.20、 $0.7 \times (Dp50)$ 以下の粒径のトナーが10個数%以下であり、且つ各トナー間の50%体積粒径（Dv50）の最大のものと最小のものととの差が1μm以下であり、各トナーの大きい方からの累積75%体積粒径（Dv75）の最大のものと最小のものととの差が1μm以下の各条件を満足するトナーの現像剤群を用いた実施例1～8は高温高湿環境下の4昼夜放置前後の画像の色差の変化が小さく、ハーフトーン

10

20

30

40

50

画像のアレも発生しない良好な画像が得られているのに対し、上記の条件が満足できていない現像剤群を用いた比較例 1～4 は画像の色差の変化が大きく、且つハーフトーン画像のアレも実施例に比し劣ることが見出される。

【0205】

【発明の効果】

本発明のようなイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーの各トナーの微粒子トナーの含有量を少なくした上に、トナーの 50%体積粒径 ($D_v 50$) と 50%個数粒径 ($D_p 50$) の比 ($D_v 50 / D_p 50$) が 1.0～1.15 であり、且つ該トナーの大きい方からの累積 75%体積粒径 ($D_v 75$) と累積 75%個数粒径 ($D_p 75$) の比 ($D_v 75 / D_p 75$) が 1.0～1.20 であるようにトナー構成し、且つ各トナー間の 50%体積粒径 ($D_v 50$) の最大のものと最小のものとの差が $1 \mu m$ 以下であり、各トナーの大きい方からの累積 75%体積粒径 ($D_v 75$) の最大のものと最小のものとの差が $1 \mu m$ 以下の各条件を満足するトナーを用いることにより、中間転写体を用いたカラー画像の作成方法において、転写ムラを防止でき、定着時のトナーはじき等により発生しやすいハーフトーンの画像アレを防止した良好なカラー画像を提供できる。

10

【図面の簡単な説明】

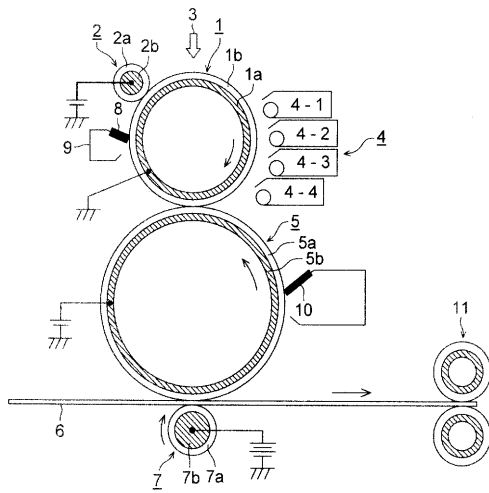
【図 1】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略構成図である。

【図 2】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。

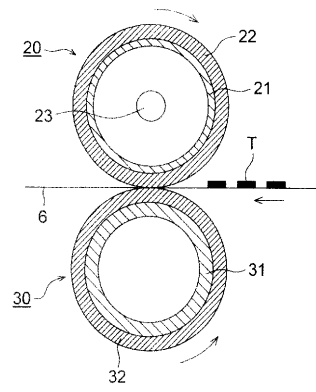
【符号の説明】

- | | | |
|----|-----------------------|----|
| 1 | 潜像担持体 | 20 |
| 2 | 帯電ローラー | |
| 2a | 導電性弾性層 | |
| 2b | 芯金 | |
| 3 | 露光 | |
| 4 | 現像器 (4-1、4-2、4-3、4-4) | |
| 5 | 中間転写体 | |
| 5a | 弾性層 | |
| 5b | 芯金 | |
| 6 | 転写紙 (画像形成支持体) | |
| 7 | 転写ローラー | 30 |
| 7a | 弾性層 | |
| 7b | 芯金 | |
| 8 | クリーナー部材 | |
| 9 | 残トナー容器 | |
| 10 | クリーナー部材 | |
| 11 | 定着装置 | |
| 20 | 加熱ローラー | |
| 21 | 芯金 | |
| 22 | 被覆層 | |
| 23 | 加熱部材 | 40 |
| 30 | 加圧ローラー | |
| 31 | 芯金 | |
| 32 | 被覆層 | |

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G03G 15/16 (2006.01)

F I

G 0 3 G 15/01 1 1 3 Z

G 0 3 G 15/01 1 1 4 A

G 0 3 G 15/08 5 0 3 A

G 0 3 G 15/08 5 0 7 L

G 0 3 G 15/16

合議体

審判長 岡田 和加子

審判官 中澤 俊彦

審判官 阿久津 弘

(56)参考文献 特開2001-125312 (JP, A)

特開平09-218532 (JP, A)

特開平06-180511 (JP, A)

特開平10-111582 (JP, A)

特開平06-214422 (JP, A)

特開2000-338710 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/08