

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

PCT

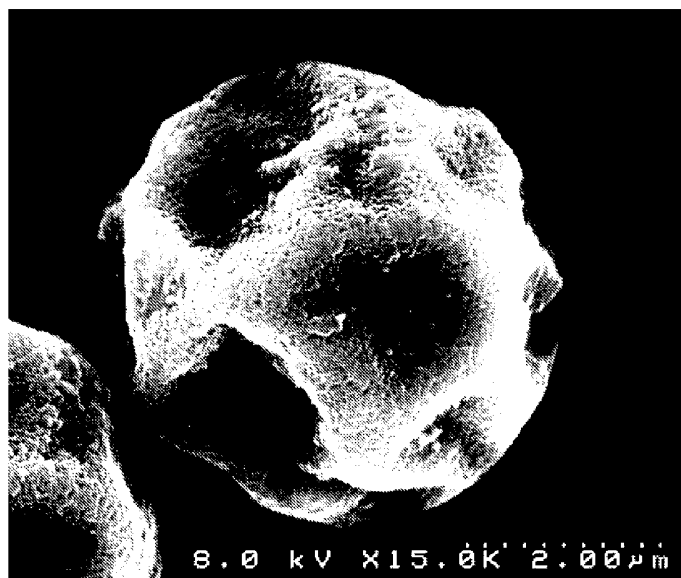
(10) 国際公開番号
WO 2005/006084 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/08, 9/087 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010019 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 智之 (ICHIKAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒4100057 静岡県沼津市高沢町 19-14 コーポ杉本 101 号室 Shizuoka (JP). 望月 賢 (MOCHIZUKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒4100012 静岡県沼津市岡一色 27-1 エンゼルハイム岡一色 2-601 号 Shizuoka (JP). 岩本 康敬 (IWAMOTO, Yasuaki) [JP/JP]; 〒4100866 静岡県沼津市市道町 14-18 Shizuoka (JP). 杉浦 英樹 (SUGIURA, Hideki) [JP/JP]; 〒4160945 静岡県富士市宮島 837-16 Shizuoka (JP). 滝川 唯雄 (TAKIKAWA, Tadao) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 金生 敏彦 (KINSHO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 野田 英利 (NODA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 三洋化成工業株式会
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 14 日 (14.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-196315 2003 年 7 月 14 日 (14.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー (RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP). 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 Kyoto (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: TONER, DEVELOPER, DEVELOPING DEVICE, AND IMAGE FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: トナー、現像剤、現像装置、及び画像形成装置



(57) Abstract: Toner capable of making compatible a transferring property, a fixing property and a cleaning property and forming a high-precision image. Toner comprising at least binder resin and a coloring agent, the electrostatic charge developing toner characterized in that the average circularity of the toner is at least 0.95, a ratio (D/S) between the total projection area (S) and the contact area (D) of the toner is 15-40%, and the contact area (D) is a total contact area between the toner and an object surface. The toner has such a shape as to be able to contact a latent image carrier with a proper contact area, has a high transferring rate and can prevent transferring dust.

/ 続葉有 /

WO 2005/006084 A1



社内 Kyoto (JP). 八尋 周平 (YAHIRO, Shuhei) [JP/JP];
〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地
の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 廣田 浩一 (HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京
都渋谷区代々木 1-3 8-2 ミヤタビル 8 階 山の手
合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明の目的は、転写性、定着性、クリーニング性を両立させ、高精細な画像を形成することができ
るトナーを提供することにある。少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、該ト
ナーの平均円形度が 0.95 以上であり、かつ、該トナーの全投影面積 (S) に対する接地面積 (D) の比率 (D
/ S) が、15~40% であり、該接地面積 (D) が、該トナーと対象面との接触面の合計面積であることを特徴
とする静電荷像現像用トナーである。潜像担持体に適切な接触面積をもって接することができる形状をしたトナー
であり、高い転写率を示し、転写チリを防止することができる。

明 細 書

トナー、現像剤、現像装置、及び画像形成装置

技術分野

- [0001] 本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンター等の静電複写プロセスの画像形成に用いられるトナー及び現像剤に関し、更には、当該現像剤を使用する現像装置並びに画像形成装置に関する。

背景技術

- [0002] 電子写真方式の画像形成方法は、潜像担持体である感光体の表面に放電によって電荷を与える帯電工程と、帯電した感光体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを供給して現像する現像工程と、感光体表面のトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、被転写体表面のトナー像を定着する定着工程と、転写工程後に像担持体表面に残留するトナーを除去するクリーニング工程とからなる。近年、高画質化への要求が高まっており、特に高精細なカラー画像形成を実現させるため、トナーの小粒径化、球形化が進められている。小粒径化により、ドットの再現性が良好になり、球形化により現像性、転写性の向上を図ることができる。従来の混練粉砕法により、このような小粒径化、球形化したトナーを製造するのは非常に困難であることから、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等により製造された重合トナーが採用されつつある。
- [0003] しかしながら、トナーを数 μ m以下まで小粒径化すると、トナーと感光体との間に働くファンデルワールス力等の非静電的付着力が自重に対して増すため、感光体からの離型性が悪くなり、転写性、クリーニング性等に影響を及ぼす。

一方、球形化し真球に近い形状のトナーは、混練粉砕法で得られる不定形のトナーよりも感光体等との付着力が小さいことから、感光体からの離型性がよいため、高い転写率が得られる。また、トナー粒子同士の付着力も小さく、電気力線の影響を受けやすいため、電気力線に沿った潜像に忠実な転写がなされる。しかし、被転写体が感光体から離れる時に、感光体と被転写体の間に高電界が生じ(バースト現象)、被転写体及び感光体上のトナーが乱されて、被転写体上にトナーのチリが発生する

という問題点がある。

また、真球に近いトナーは、転写紙上に転写後の未定着の状態では、上述のようにトナー同士の付着力が小さいため、定着工程における定着部材との接触で転がりやすく、画像の乱れを生じさせる。

さらに、真球に近いトナーは、従来から使用されているブレードクリーニングではクリーニングされにくいという問題点がある。それは、球形化したトナーが感光体表面を転がりやすく、感光体とクリーニングブレードの間隙をすり抜けてしまうためである。

- [0004] 以上のことから、小粒径化、球形化を念頭に置いたトナー設計の上で、トナーと感光体との付着力、あるいはトナー同士の付着力を適切にするためにトナーの表面形状を制御することが新たな課題となっている。これまで、特にクリーニング性の改善を目的として、球形、小粒径トナーの形状を制御する提案が種々なされている。例えば、トナー粒子の丸さの度合いを表す指標である形状係数SF-1、トナー粒子の凹凸の度合いを表す指標である形状係数SF-2を用いてトナーの形状を表し、SF-1、SF-2の一方、あるいは双方を規定してトナーの形状を制御し、クリーニング性の改善を図るというものである(例えば、特許文献1〜6参照)。

しかしながら、クリーニング性を改善するとトナーの表面形状は、良好な転写性や定着性との両立が困難な場合が多い。クリーニング性のみならず、転写性、定着性等の改善の観点からトナーの表面形状について検討されているものはない。

- [0005] 特許文献1:特開2000-122347号公報
特許文献2:特開2000-267331号公報
特許文献3:特開2001-312191号公報
特許文献4:特開2002-23408号公報
特許文献5:特開2002-311775号公報
特許文献6:特開平9-179411号公報

- [0006] 発明の開示

上記問題点に鑑み、本発明は、転写性、定着性、クリーニング性を両立させ、高精細な画像を形成することができるトナーを提供することを課題とする。

- [0007] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討を行った結果、画像形成プロ

セスの各工程におけるトナーと部材との付着力を適切な範囲にすべく、トナーの表面形状を制御し、各部材と適度に接触するトナーにより高品質の画像が形成できることを見いだした。

[0008] 前記課題を解決するための手段は以下のとおりである。

<1> 少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

<2> 前記接地面積(D)が、該トナーを水平なガラス平板上に該ガラス平板上方10cmの位置から目開き22 μ mメッシュで10秒間篩いながら落下させて載せたときの、該トナーと該ガラス平板との接触面の合計面積として定義される前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<3> 前記トナーが、前記ガラス平板と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、(L/M) > 3の関係を満たす前記<2>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<4> 前記接地面積(D)が、前記トナーの潜像担持体に接する部分の合計面積(A)であり、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体に接する部分の合計面積(A)の比率(A/S)である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<5> 前記トナーが、前記潜像担持体と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、(L/M) > 3の関係を満たす前記<4>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<6> 前記接地面積(D)が、前記トナーの中間転写体に接する部分の合計面積(B)であり、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する中間転写体に接する部分の合計面積(B)の比率(B/S)である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<7> 前記トナーが、前記中間転写体と接する部分の少なくとも一つにおいて、

該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、 $(L/M) > 3$ の関係を満たす前記<6>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<8> 前記接地面積(D)が、前記トナーの定着部材に接する部分の合計面積(C)であり、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する定着部材に接する部分の合計面積(C)の比率(C/S)である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<9> 前記トナーが、前記定着部材と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、 $(L/M) > 3$ の関係を満たす前記<8>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<10> 形状係数SF-2の値が120以上150以下である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<11> 体積平均粒径(D_v)が $3.0 \mu m$ 以上 $8.0 \mu m$ 以下であり、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.00以上1.30以下である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<12> 円相当径が個数基準で $2.0 \mu m$ 以下の粒子含有率が20%以下である前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<13> 前記バインダ樹脂が、変性ポリエステル(i)を含むことを特徴とする前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<14> 前記バインダ樹脂は、前記変性ポリエステル(i)と共に、未変性ポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/20であることを特徴とする前記<13>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<15> 少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤、無機フィラーとを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系媒体中で架橋及び／又は伸長反応させて得られる前記<13>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<16> 静電荷像現像用トナーと、磁性キャリアとを含む二成分現像剤であり、該静電荷像現像用トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、

該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

＜17＞ 静電荷像現像用トナーを含む一成分現像剤であり、
該静電荷像現像用トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

＜18＞ 現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、
該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーを含むことを特徴とする現像装置である。

＜19＞ 潜像を担持する潜像担持体と、
該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジであって、
該現像手段が、現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、
該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
、

該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジである。

＜20＞ 潜像を担持する潜像担持体と、
該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、
帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、
該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、
該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、
被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置であって、
該現像手段が、現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、
該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーを含むことを特徴とする画像形成装置である。

＜21＞ 潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電工程と、
帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光工程と、
該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像工程と、
該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写工程と、
被転写体上の可視像を定着させる定着工程とを有し、

該トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]図1は、本発明のトナーの形状の一例を示す電子顕微鏡写真である。
- [図2]図2は、トナーとガラス平面板の接触面における長軸Lと短軸Mとを示す模式図である。
- [図3A]図3Aは、ほぼ球形のトナーのガラス平面板との接触の仕方を示す模式図である。
- [図3B]図3Bは、本発明のトナーのガラス平面板との接触の仕方を示す模式図である。
- [図3C]図3Cは、混練粉碎法によって得られる不定形のトナーのガラス平面板との接触の仕方を示す模式図である。
- [図4]図4は、本発明に係る画像形成装置の一例の概略構成図である。

[0010] 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明は、電子写真プロセスを用いた画像形成に用いられるトナーであって、少なくともバインダ樹脂、着色剤を含んで構成され、平均円形度が0.95以上のトナーである。

トナーの平均円形度は、光学的に粒子を検知して、投影面積の等しい相当円の周囲長を、実在粒子の周囲長で除した値である。具体的には、フロー式粒子像分析装置(FPIA-2000;シスメックス社製)を用いて測定を行う。所定の容器に、予め不純固形物を除去した水100〜150mLを入れ、分散剤として界面活性剤0.1〜0.5mLを加え、さらに、測定試料0.1〜9.5g程度を加える。試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000〜10,000個／

μL にしてトナーの形状及び分布を測定する。

本発明のトナーは平均円形度が0.95以上と、その投影形状が円に近いトナーであり、ドット再現性に優れ、高い転写率を得ることができる。平均円形度が0.95未満では、トナーが球形から離れた形状になり、ドット再現性が悪くなり、また、潜像担持体としての感光体への接触点が多くなるため離型性が悪くなり、転写率が低下する。

[0011] 加えて、本発明のトナーは、表面に適度な凹凸を備えている。先にも述べたように、トナーと潜像担持体、あるいはトナー同士の付着力が小さい球形トナーは、高い転写率が得られる反面、転写チリの発生、クリーニング性の低下などで問題が生じていた。したがって、トナーの表面は滑らかではなく、凹凸を有して潜像担持体と適度に接触することがよい。図1は、一例として本発明のトナーの形状を示す電子顕微鏡写真である。

[0012] 本発明のトナーは、トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%の範囲にあるトナーである。ここで、接地面積(D)とは、トナーにおける対象面との接触面の面積をいい、接触面が2つ以上ある場合には、その合計面積をいう。

また、本発明のトナーは、トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体に接する部分の合計面積(A)の比率(A/S)が、15〜40%の範囲にあるトナーである。

また、本発明のトナーは、トナーの全投影面積(S)に対する中間転写体に接する部分の合計面積(B)の比率(B/S)が、15〜40%の範囲にあるトナーである。

また、本発明のトナーは、トナーの全投影面積(S)に対する定着部材に接する部分の合計面積(C)の比率(C/S)が、15〜40%の範囲にあるトナーである。

これら、A/S、B/S、C/Sの値の測定法は以下の通りである。まず、擬似的な潜像担持体、中間転写体、定着部材とみたてたガラス平面板(例えば、標準的に用いられる透明色のスライドガラス(厚さ2mm))を用意し、その上に目開き $22\mu\text{m}$ メッシュを用意する。メッシュ上にトナーを載せ、10cmの高さから10秒間振動を与えて篩うことでガラス平面板上にトナーを均一に少量載せる。この状態のガラス平面板を下方から高性能デジタルカメラ(COOL PIX 5000 492万画素:NICON社製)で写す。この際の画像は、トナーがガラス面に接触している部分と非接触の部分を切り分けて認識で

きるものである。撮影した本画像をパーソナルコンピュータに取りこみ、画像解析(Image-Pro Plus:プラネترون社製)を行う。画像解析では、トナーとガラス面が接触している領域を黒く塗りつぶし、この領域を「D」(擬似的にA、BまたはC)としてこの面積を求め、また、トナー全体の輪郭も黒く線を引いて線で囲まれた全領域を「S」としてこの面積を求める。これらより最終的に D/S (擬似的に A/S 、 B/S または C/S)を求めることができる。以上の画像処理を100個以上のサンプリングトナーに対して行う。

ここで、擬似的な潜像担持体、中間転写体、定着部材としてガラス平面板を用いているのは、トナー粒子の半径と実機の感光体、中間転写体、定着部材の曲率半径とを比較し、これらの部材の形状がドラム状、ベルト状、もしくはローラ状、いずれであっても、トナーが相接する各部材の表面を平面に近似することができるからである。

[0013] 上記 D/S 、 A/S 、 B/S 、 C/S の値が15〜40%であることは、トナーが潜像担持体、中間転写体、定着部材それぞれと適度な接触面積をもって接する形状であることを意味する。

A/S の値が15%未満では、トナーと潜像担持体との接触が十分でないため、転写チリ、クリーニング性の改善ができない。また、 A/S の値が40%を超えると、トナーの潜像担持体に対する付着力が増すため、離型性が悪くなり、転写率の低下を招く。

B/S の値が15%未満では、トナーと中間転写体との接触が十分でないため、転写紙上への二次転写の際、転写チリが発生しやすくなる。また、 B/S の値が40%を超えると、トナーの中間転写体に対する付着力が増すため、離型性が悪くなり、二次転写率の低下を招く。

C/S の値が15%未満では、定着工程に入る際、転写紙上の未定着トナーと定着ローラ等の定着部材との接触が十分でないため、未定着トナーは転写紙上で転がるなどして画像の乱れを招く。一方、 C/S の値が40%を超えると、トナーは定着部材との接触面積が大きくなり転写紙上で広がりやすくなるため、定着後のトナー像は細線の再現性等が不十分な画像となる。

[0014] 本発明のトナーは、潜像担持体、中間転写体、定着部材それぞれの部材と線接触

の状態で接することが好ましい。すなわち、上記説明での A/S 、 B/S 、 C/S の値が15〜40%となる状態を意味するのであるが、その状態としては点接触(値が15%以下)と面接触(値が40%を超える)の間であり、点接触が連なって擬似的に線状になるような接触状態のことを示している。

具体的には、本発明のトナーと、潜像担持体、中間転写体、定着部材にみたてたガラス平面板が接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸 L と短軸 M との比率(L/M)が、 $(L/M) > 3$ の関係を満たすことを示唆する。トナー粒子の形状は個々の粒子により多少は異なるが、少なくとも半数を超えるトナー粒子において、該トナー粒子と前記ガラス平面板が接する部分の少なくとも一つにおいて、前記 $(L/M) > 3$ の関係を満たすことが好ましく、70%以上のトナー粒子において、該トナー粒子と前記ガラス平面板が接する部分の少なくとも一つにおいて、前記 $(L/M) > 3$ の関係を満たすことがより好ましい。

なお、図2に接触面の長軸 L と短軸 M とを表す模式図を示す。トナーとガラス平面板が接触する部分の長軸 L と短軸 M とから L/M の値を計算する。

図3A〜図3Cは、トナーの形状の違いによるガラス平面板との接触の仕方を示す模式図である。模式図では、ガラス平面板上に載せたトナーの接触面を黒く塗って示している。図3Aは、ほぼ球形のトナーであり、表面に凹凸が少ない形状であることから、ガラス平面板とは点接触に近い状態となる。また、図3Cは、混練粉碎法によって得られる不定形のトナーであり、ガラス平面板とは面接触になる。図3Aのようにトナーとガラス平面板とが点接触に近い状態では、トナーと相手部材との接触面積が小さく、例えば相手が潜像担持体や中間転写体であれば、トナーの離型性が良いために、高い転写率を得ることができる。しかし、逆に、トナーの相手部材に対する付着力が小さいため、転写チリの発生や、クリーニング性の低下が起きる。また、定着工程に入る際、転写紙上の未定着トナーと定着部材との接触が十分でないため、未定着トナーは転写紙上で転がるなどして画像の乱れを招く。

[0015] 図3Cのようにトナーとガラス面とが面接触の場合には、トナーと相手部材との接触面積が大きく、例えば相手が潜像担持体であれば、トナーの潜像担持体からの離型性が悪いので転写率が低下する。一方、潜像担持体との付着力が大きいため、ク

リーニングブレードによって容易にクリーニングされる。

[0016] 一方、本発明のトナーは、図3Bに示すように、ガラス平面板との接触面は、点接触が連なって擬似的に線状になるような線接触の状態であり、長軸Lと短軸Mとの関係が $(L/M) > 3$ を満たす接触面を少なくとも1つ含んでいる状態である。トナーと潜像担持体とが $(L/M) > 3$ を満たす接触面を少なくとも1つ含むような線接触の状態であれば、それほど強い付着力とはならず、トナーは潜像担持体に対し良好な離型性を示すので、高い転写率が得られる。また、潜像担持体上でのトナーの転がりが抑えられ、トナー同士の適度な接触も得られるため、転写チリを防ぎ、クリーニング性を改善することができる。また、中間転写体上では、良好な離型性をもって高い二次転写率を示すと共に、適度な付着力で転写チリを防ぐことができる。さらに、定着工程においては定着ローラ等の定着部材との適度な接触により、トナーが転がるなどして画像の乱れ生じることはなく、また、平均円形度が0.95以上のトナー同士が適度な付着力を有することから、トナーが密に詰まった高品質の定着画像を得ることができる。

[0017] また、本発明のトナーは、形状係数SF-2の値が120以上150以下であることが好ましい。形状係数SF-2は、トナーの形状の凹凸の度合いを示すものであり、走査型電子顕微鏡(S-800:日立製作所社製)でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置(LUSEX3:ニレコ社製)にて解析し算出するものである。具体的には、以下の式Iに示すように、トナーを2次元平面に投影してできる図形の周長PERIの二乗を図形面積AREAで除して、 $100\pi/4$ を乗じた値である。

$$SF-2 = \{(PERI)^2 / AREA\} \times (100\pi/4) \quad \cdots \text{式I}$$

SF-2の値が120未満では、トナーの表面形状に凹凸が少なく、潜像担持体等との十分な接触面積が得られない。また、SF-2の値が大きくなるほどトナー形状の凹凸が顕著になるが、150を超えると表面の凹凸によって、転写の際に潜像に忠実なトナーの移動が行われないなど、画像品位の低下につながるため好ましくない。

[0018] さらに、本発明のトナーは、体積平均粒径(Dv)が $3.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下であり、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比 (Dv/Dn) が1.00以上1.30以下であることが好ましい。このような粒径及び粒径分布を有するトナーとすることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフル

カラー複写機などに用いた場合に画像の優れた光沢性が得られる。

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

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

また、 D_v/D_n が1.30を超えると、帯電量分布が広くなり、解像力も低下するため好ましくない。

トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)を用いて測定することができる。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科技研社製)及びパーソナルコンピュータ(PC9801:NEC社製)に接続し、測定した。

[0019] また、トナー粒子の円相当径が個数基準で $2.0\mu\text{m}$ 以下である粒子、いわゆる微粉の含有率が20%であることがよい。微粉の含有率が20%を超えると、二成分現像剤に用いたときに磁性キャリアへの付着が起きたり、高いレベルで帯電の安定性を図ることができなくなる。そして、トナー飛散や地肌汚れ等を引き起こすため好ましくない。

ここで、円相当径および円相当径が個数基準で $2.0\mu\text{m}$ 以下であるトナー粒子の含有率の測定は、フロー式粒子像分析装置(FPIA-1000:SYSMEX社製)を用いて測定することができる。装置および測定の概略は特開平8-136439号公報に記載されている。1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液に調整した後 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを通した液50〜100mlに分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベン

ゼンズルホン酸塩を0.1～5ml加え、試料を1～10mg加える。これを、超音波分散機で1分間の分散処理を行い、粒子濃度を5000～15000個/ μ lに調整した分散液を用いて測定を行った。粒子個数の測定は、CCDカメラで撮像した2次元の画像面積と、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出を行った。CCDの画素の精度から、円相当径で0.6 μ m以上を有効とし、粒子の測定データを得た。

[0020] 本発明に係るトナーは、例えば以下のような構成材料で作製したものが挙げられる。

(変性ポリエステル)

本発明のトナーはバインダ樹脂として変性ポリエステル(i)を含む。変性ポリエステル(i)としては、ポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。具体的には、ポリエステル末端に、カルボン酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、さらに活性水素含有化合物と反応させ、ポリエステル末端を変性したものを指す。

[0021] 変性ポリエステル(i)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応により得られるウレア変性ポリエステルなどが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、多価アルコール(PO)と多価カルボン酸(PC)の重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステルの、さらに多価イソシアネート化合物(PIC)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

[0022] ウレア変性ポリエステルは、以下のようにして生成される。

多価アルコール化合物(PO)としては、2価アルコール(DIO)および3価以上の多価アルコール(TO)が挙げられ、(DIO)単独、または(DIO)と少量の(TO)との混合物が好ましい。2価アルコール(DIO)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコ

ール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);脂環式ジオール(1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど);上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物;上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2-12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2-12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上の多価アルコール(TO)としては、3-8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

[0023] 多価カルボン酸(PC)としては、2価カルボン酸(DIC)および3価以上の多価カルボン酸(TC)が挙げられ、(DIC)単独、および(DIC)と少量の(TC)との混合物が好ましい。2価カルボン酸(DIC)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など);アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など);芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4-20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8-20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上の多価カルボン酸(TC)としては、炭素数9-20の芳香族多価カルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、多価カルボン酸(PC)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いて多価アルコール(PO)と反応させてもよい。

[0024] 多価アルコール(PO)と多価カルボン酸(PC)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1-1/1、好ましくは

1. 5/1〜1/1、さらに好ましくは1. 3/1〜1. 02/1である。

[0025] 多価イソシアネート化合物(PIC)としては、脂肪族多価イソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど);脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど);芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど);芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど);イソシアネート類;前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

[0026] 多価イソシアネート化合物(PIC)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1〜1/1、好ましくは4/1〜1. 2/1、さらに好ましくは2. 5/1〜1. 5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

[0027] イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中の多価イソシアネート化合物(PIC)構成成分の含有量は、通常0. 5〜40wt%、好ましくは1〜30wt%、さらに好ましくは2〜20wt%である。0. 5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有されるイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1. 5〜3個、さらに好ましくは、平均1. 8〜2. 5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

[0028] 次に、ポリエステルプレポリマー(A)と反応させるアミン類(B)としては、2価アミン化合物(B1)、3価以上の多価アミン化合物(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1〜B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

2価アミン化合物(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトル

エンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど); 脂環式ジアミン(4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど); および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上の多価アミン化合物(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1〜B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1〜B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

[0029] アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2〜2/1、好ましくは1.5/1〜1/1.5、さらに好ましくは1.2/1〜1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステルが分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0〜10/90であり、好ましくは80/20〜20/80、さらに好ましくは、60/40〜30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

[0030] 本発明で用いられる変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万〜1000万、さらに好ましくは3万〜100万である。この時のピーク分子量は1000〜10000が好ましく、1000未満では伸長反応しにくくトナーの弾性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化する。また10000を超えると定着性の低下や粒子化や粉碎において製造上の課題が高くなる。変性ポリエステル(i)の数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前

記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

変性ポリエステル(i)を得るためのポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との架橋及び／又は伸長反応には、必要により反応停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

尚、生成するポリマーの分子量は、THFを溶媒としゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができる。

[0031] (未変性ポリエステル)

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

[0032] (ii)のピーク分子量は、通常1000～10000、好ましくは2000～8000、さらに好ましくは2000～5000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好まし

くは10〜120、特に好ましくは20〜80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は1〜5が好ましく、より好ましくは2〜4である。ワックスに高酸価ワックスを使用するため、バインダは低酸価バインダが帯電や高体積抵抗につながるので二成分系現像剤に用いるトナーにはマッチしやすい。

[0033] バインダ樹脂のガラス転移点(T_g)は通常35〜70℃、好ましくは55〜65℃である。35℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、本発明のトナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。尚、ガラス転移点(T_g)は、示差走査熱量計(DSC)によって測定することができる。

[0034] (着色剤)

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRLL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セ

ルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1〜15重量%、好ましくは3〜10重量%である。

[0035] 着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練されるバインダ樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

[0036] 上記マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練して得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

[0037] (荷電制御剤)

荷電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニル

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

荷電制御剤の使用量は、バインダ樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダ樹脂100重量部に対して、0.1〜10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2〜5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、荷電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

[0038] (離型剤)

離型剤としては、融点が50〜120℃の低融点のワックスが、バインダ樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びパラフィ

ン、マイクロクリタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体(例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

荷電制御剤、離型剤はマスターバッチ、バインダ樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

[0039] (外添剤)

トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤として、無機微粒子が好ましく用いられる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5wt%であることが好ましく、特に0.01～2.0wt%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

[0040] この他、高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

[0041] このような外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル

化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。特に、シリカ、酸化チタンに上記の表面処理を施して得られる疎水性シリカ、疎水性酸化チタンを用いることが好ましい。

[0042] 次に、トナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

(トナーバインダの製造方法)

トナーバインダは以下の方法などで製造することができる。多価アルコール(PO)と多価カルボン酸(PC)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150〜280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40〜140℃にて、これに多価イソシアネート化合物(PIC)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を0〜140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

(PIC)を反応させる際、及び(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど);ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど);エステル類(酢酸エチルなど);アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)及びエーテル類(テトラヒドロフランなど)などの多価イソシアネート化合物(PIC)に対して不活性なものが挙げられる。

未変性ポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

[0043] (トナーの製造方法)

1) 着色剤、未変性ポリエステル(i)、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)、離型剤、及び無機フィラーを有機溶媒中に分散させトナー材料液を作る。

有機溶媒は、沸点が100℃未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチ

レン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常1〜300重量部、好ましくは1〜100重量部、さらに好ましくは25〜70重量部である。

[0044] 無機フィラーは、トナー母体粒子の表面近傍に存在して、製造工程中でトナー母体粒子の形状を制御する役割をなす。

無機フィラーとしては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロビウム、酸化ネオジウム、フェライト類等の金属酸化物類、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属水酸化物、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の金属炭酸塩類、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等の金属硫酸塩類、珪酸カルシウム(ウォラスナイト、ゾノライト)、カオリン、クレー、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の金属珪酸塩類、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素等の金属窒化物類、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレート等の金属チタン酸塩類、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の金属ホウ酸塩類、リン酸三カルシウム等の金属リン酸塩類、硫化モリブデン等の金属硫化物、炭化珪素等の金属炭化物、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素類、その他のフィラーが挙げられる。この中では、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましい。

[0045] 無機フィラーを有機溶媒中に分散させるためには、以下のようなオルガノゾルの形態で使用するのがよい。無機フィラーのオルガノゾルを得るには、例えば、湿式法(水熱合成法、ゾルーゲル法等)により合成された無機フィラーのハイドロゲルの分散液を

、表面処理剤により疎水化処理し、水をメチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機溶媒に置換する方法が挙げられる。

表面処理剤としては、シリコンオイル、カップリング剤(例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及びアルミネートカップリング剤等)、アミン化合物、市販の各種顔料分散剤等が挙げられ、この中でも、シリコンオイル、シランカップリング剤、アミン化合物が好ましく使用される。

シリコンオイルとしては例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイルなどのストレートシリコンオイルや、メタクリル酸変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルなどの変性シリコンオイルなどが挙げられる。また、シランカップリング剤としては、例えば、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロルシラン、オルガノシラザン、オルガノジシラザン、オルガノシロキサン、オルガノジシロキサン、オルガノシラン等が挙げられる。

アミン化合物としては、有機溶媒と相溶し、且つ1級アミン基、2級アミン基、3級アミン基のいずれか1つ以上を有する化合物を使用することができるが、アミン化合物はポリエステルプレポリマーと反応する可能性があるため、特に活性水素を含有しない3級アミン基を有する化合物を使用するのが好ましい。このような3級アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、N, N'-ジメチルアミノジエチルエーテル、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)エチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル等が挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。この中で特に好ましいのはトリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7、及びビス(2-モルホリノエチル)エーテルである。

[0046] 無機フィラーのオルガノゾルの製造方法は、例えば特開平11-43319号公報に記載の方法を好適に使用することができ、市販のオルガノゾルとして、例えばオルガノ

シリカゾルMEK-ST、MEK-ST-UP(いずれも日産化学工業社製)が挙げられる。

無機フィラーの粒径は、5～100nmが好ましく、より好ましくは10～30nmである。また、添加量としては、トナー樹脂成分(バインダーと離型剤としてのワックス成分を含む)100重量部に対して1～10重量部、好ましくは2～7重量部である。オルガノゾルとして添加する場合は、その固形分が上記範囲になるように添加量を調整する。

本発明のトナー、すなわち、A/S値が規定の範囲にあり、また部材との接触が線接触であるような表面形状を有するトナーは、上記の無機フィラーの種類やその添加量を調整してトナーを製造することにより得られる。

[0047] 2)トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール(メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。

[0048] また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダズリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアン

モニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

- [0049] また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2〜10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[ω -フルオロアルキル(C6〜C11)オキシ]-1-アルキル(C3〜C4)スルホン酸ナトリウム、3-[ω -フルオロアルカノイル(C6〜C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11〜C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7〜C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4〜C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6〜C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6〜C10)-N-エチルスルホンニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6〜C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

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

- [0050] また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6〜C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

- [0051] 樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加

えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が10〜90%の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子1 μ m、及び3 μ m、ポリスチレン微粒子0.5 μ m及び2 μ m、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)微粒子1 μ m、商品名では、PB-200H(花王社製)、SGP(総研社製)、テクノポリマーSB(積水化成工業社製)、SGP-3G(総研社製)、マイクロパール(積水ファインケミカル社製)等がある。

また、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等の無機化合物分散剤も用いることができる。

- [0052] 上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸- β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- β -ヒドロキシエチル、アクリル酸- β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸- γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

[0053] 分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。この中でも、分散体の粒径を2〜20 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000〜30000rpm、好ましくは5000〜20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1〜5分である。分散時の温度としては、通常、0〜150℃(加圧下)、好ましくは40〜98℃である。

[0054] 3) 乳化液の作製と同時に、アミン類(B)を添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)との反応を行わせる。この反応は、分子鎖の架橋及び／又は伸長を伴う。反応時間は、ポリエステルプレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)との反応性により選択されるが、通常10分〜40時間、好ましくは2〜24時間である。反応温度は、通常、0〜150℃、好ましくは40〜98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

[0055] 4) 反応終了後、乳化分散体(反応物)から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことでトナー母体粒子が作製できる。また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

[0056] 5) 上記で得られたトナー母体粒子に、荷電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。

荷電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行われる。

これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得ることができる。さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間で制御することができる。

[0057] 本発明のトナーは、磁性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、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1〜10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20〜200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

[0058] また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

[0059] また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高

めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

[0060] 本発明のトナーを現像剤として用いる画像形成装置について説明する。図4は、本発明に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図中符号100は複写装置本体、200はそれを載せる給紙テーブル、300は複写装置本体100上に取り付けるスキャナ、400はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置(ADF)である。

複写装置本体100には、潜像担持体としての感光体40の周囲に帯電、現像、クリーニング等の電子写真プロセスを実行する各手段を備えた画像形成手段18を、4つ並列にしたタンデム型画像形成装置20が備えられている。タンデム型画像形成装置20の上部には、画像情報に基づいて感光体40をレーザー光により露光し潜像を形成する露光装置21が設けられている。また、タンデム型画像形成装置20の各感光体40と対向する位置には、無端状のベルト部材からなる中間転写ベルト10が設けられている。中間転写ベルト10を介して感光体40と相対する位置には、感光体40上に形成された各色のトナー像を中間転写ベルト10に転写する一次転写手段62が配置されている。

また、中間転写ベルト10の下方には、中間転写ベルト10上に重ね合わされたトナー像を、給紙テーブル200より搬送されてくる転写紙に一括転写する二次転写装置22が配置されている。二次転写装置22は、2つのローラ23間に、無端ベルトである二次転写ベルト24を掛け渡して構成され、中間転写ベルト10を介して支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写ベルト10上のトナー像を転写紙に転写する。二次転写装置22の脇には、転写紙上の画像を定着する定着装置25が設けられている。定着装置25は、無端ベルトである定着ベルト26に加圧ローラ27を押し当てて構成する

。

上述した二次転写装置22は、画像転写後の転写紙をこの定着装置25へと搬送するシート搬送機能も備えている。もちろん、二次転写装置22として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合は、このシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

なお、図示例では、二次転写装置22および定着装置25の下に、上述したタンデム画像形成装置20と平行に、転写紙の両面に画像を記録すべく転写紙を反転する反転装置28を備える。

[0061] 画像形成手段18の現像装置4には、上記のトナーを含んだ現像剤を用いる。現像装置4は、現像剤担持体が現像剤を担持、搬送して、感光体40との対向位置において交互電界を印加して感光体40上の潜像を現像する。交互電界を印加することで現像剤を活性化させ、トナーの帯電量分布をより狭くすることができ、現像性を向上させることができる。

[0062] また、上記現像装置4は、感光体40と共に一体に支持され、画像形成装置本体に対し着脱自在に形成されるプロセスカートリッジとすることができる。このプロセスカートリッジは、この他に帯電手段、クリーニング手段を含んで構成してもよい。

[0063] 上記の画像形成装置の動作は以下の通りである。

初めに、原稿自動搬送装置400の原稿台30上に原稿をセットする、または、原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じてそれで押さえる。

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス32上へと移動した後、他方コンタクトガラス32上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ300を駆動し、第一走行体33および第二走行体34を走行する。そして、第一走行体33で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第二走行体34に向け、第二走行体34のミラーで反射して結像レンズ35を通して読み取りセンサ36に入れ、原稿内容を読み取る。

[0064] また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ14、1

5、16の1つを回転駆動して他の2つの支持ローラを従動回転し、中間転写ベルト10を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段18でその感光体40を回転して各感光体40上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写ベルト10の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写ベルト10上に合成カラー画像を形成する。

[0065] 一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル200の給紙ローラ42の1つを選択回転し、ペーパーバンク43に多段に備える給紙カセット44の1つからシートを繰り出し、分離ローラ45で1枚ずつ分離して給紙路46に入れ、搬送ローラ47で搬送して複写機本体100内の給紙路48に導き、レジストローラ49に突き当てて止める。

または、給紙ローラ50を回転して手差しトレイ51上のシートを繰り出し、分離ローラ52で1枚ずつ分離して手差し給紙路53に入れ、同じくレジストローラ49に突き当てて止める。

そして、中間転写ベルト10上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転し、中間転写ベルト10と二次転写装置22との間にシートを送り込み、二次転写装置22で転写してシート上にカラー画像を記録する。

[0066] 画像転写後のシートは、二次転写装置22で搬送して定着装置25へと送り込み、定着装置25で熱と圧力とを加えて転写画像を定着して後、切換爪55で切り換えて排出ローラ56で排出し、排紙トレイ57上にスタックする。または、切換爪55で切り換えてシート反転装置28に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録して後、排出ローラ56で排紙トレイ57上に排出する。

一方、画像転写後の中間転写ベルト10は、中間転写ベルトクリーニング装置17で、画像転写後に中間転写ベルト10上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置20による再度の画像形成に備える。

[0067] 実施例

以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

[0068] <実施例1>

ー有機微粒子エマルションの合成ー

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部、スチレン80部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、チオグリコール酸ブチル12部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液を得た。これを、[微粒子分散液1]とする。この[微粒子分散液1]をレーザー回折式粒度分布測定器(LA-920 島津製)で測定した体積平均粒径は、120nmであった。[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは42℃であり、重量平均分子量は3万であった。

[0069] ー水相の調整ー

水990部、[微粒子分散液1]83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7:三洋化成工業製)37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

[0070] ー低分子ポリエステルの合成ー

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧下230℃で8時間反応し、さらに10-15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、ポリエステルを得た。これを[低分子ポリエステル1]とする。この[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、T_g43℃、酸価25であった。

[0071] ー中間体ポリエステルの合成ー

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチンオキサイド

2部を入れ、常圧下230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させてポリエステルを得た。これを[中間体ポリエステル1]とする。この[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg55℃、酸価0.5、水酸基価51であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応させて付加反応物を得た。これを、[プレポリマー1]とする。この[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

[0072] ケチミンの合成

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン150部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、ケチミン化合物を得た。これを、[ケチミン化合物1]とする。[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

[0073] マスターバッチの合成

水1200部、カーボンブラック(Printex35:デクサ製)540部(DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5)、ポリエステル樹脂(RS801:三洋化成製)1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して、マスターバッチを得た。これを、[マスターバッチ1]とする。

[0074] 油相の作成

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナバWAX110部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合して混合液を得た。これを、[原料溶解液1]とする。

[0075] [原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記条件の

ビーズミルで1パスして、分散液を得た。これを、[顔料・WAX分散液1]とする。該[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度(130℃)は50%であった。

[0076] ー乳化、脱溶剤ー

[顔料・WAX分散液1]749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1]2.9部、MEK-ST-UP(固形分20%;日産化学工業製)76部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し、エマルジョンを得た。これを、[乳化スラリー1]とする。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。[分散スラリー1]は、体積平均粒径5.99 μ m、個数平均粒径5.70 μ m(マルチサイザーIIで測定)であった。

[0077] ー洗浄、乾燥、フッ素処理ー

[分散スラリー1]100部を減圧濾過した後、
1:濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。
2:1の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。
3:2の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い、ケーキ状物を得た。これを、[濾過ケーキ1]とする。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥した。その後、水90部に対して[濾過ケーキ1]15部を加えた後、循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥した。その後目開き75 μ mメッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。これを、[トナー母体粒子1]とする。

[0078] ー外添剤処理ー

上記で得られた[トナー母体粒子1]100部に対して、外添剤として疎水性シリカ0.7部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合処理し、トナーを得

た。

[0079] <実施例2>

実施例1において、以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

ー乳化、脱溶剤ー

[顔料・ワックス分散液1]749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1]2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで2分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで10分間混合し[乳化スラリー2]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー2]を投入し、30℃で6時間脱溶剤した後、45℃で5時間熟成を行い、[分散スラリー2]を得た。

[0080] <実施例3>

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

ー乳化、脱溶剤ー

[顔料・ワックス分散液1]749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1]2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで2分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで40分間混合し[乳化スラリー3]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー3]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で5時間熟成を行い、[分散スラリー3]を得た。

[0081] (比較例1)

実施例1において、油相の調整時にMEK-ST-UP(固形分20%;日産化学工業製)を添加しなかった以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

[0082] (比較例2)

スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体樹脂100部とカーボンブラック10部とポリプロピレン4部とからなるトナー原材料をヘンシェルミキサーにより予備混合し、二軸押出機にて熔融混練し、ハンマーミルにて粗粉碎し、ジェット式粉碎機にて粉碎し、

得られた粉体をスプレードライヤーの熱気流中に分散して形状を調整した粒子を得た。この粒子を風力分級機にて目的の粒径分布となるまで分級を繰り返した。得られた着色粒子の100部にシリカ微粒子1部を加え、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを得た。

[0083] 実施例1〜3、比較例1〜2で得られたトナーを用いて、画像を形成し、以下の項目について評価を行った。

(評価項目)

1) 転写率

画像面積率20%チャートを感光体から紙に転写後、クリーニング工程の直前における感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを「◎」、0.005〜0.010のものを「○」、0.011〜0.02のものを「△」、0.02を超えるものを「×」として評価した。

2) 転写チリ

転写チリは、現像時のチリを確認後に、同一条件で感光体上のトナー像を紙に転写させ、定着前の未定着画像の細線の白線上におけるトナーの有無を目視で判断した。実用上問題のないものを「○」、多少劣るが実用上問題がないものを「△」、実用上問題があるものを「×」として評価した。

3) クリーニング性

画像面積率95%チャートを1,000枚出力後、クリーニング工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを「◎」、0.005〜0.010のものを「○」、0.011〜0.02のものを「△」、0.02を超えるものを「×」として評価した。

4) 定着性

リコー製imagio Neo 450を改造してベルト定着方式として、普通紙及び厚紙の転写紙(リコー製タイプ6200及びNBSリコー製複写印刷用紙)にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナー付着量で定着評価した。定着ベルトの温度を変化させて定着試

験を行い、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。
また厚紙で定着下限温度を測定した。

定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。定着上限温度は190℃以上、定着下限温度は140℃以下が満たされるものを「○」、満たさないものを「×」とした。

[0084] 上記の各トナーの物性値および評価結果を表1および表2に示す。尚、トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体、または中間転写体、もしくは定着部材に接する部分の合計面積(AまたはBもしくはC)の比率の値については、その代表として、該トナーを水平なガラス平板上に該ガラス平板上方10cmの位置から目開き22 μ mメッシュで10秒間篩いながら落下させて載せたときの、該トナーと該ガラス平板との接触面の合計面積として測定される値を、D/Sとして示す。なお、Dの値はガラス平板を挟んでトナーと反対側にある方向から高解像度のデジタルカメラでガラス平板を撮影し、接触面の画像を画像処理(LuzexAP ニレコ社製)によって接触面のみ黒く塗りつぶし、その画像の合計して設置面積(D)として算出した。また、AまたはBもしくはCの値は、潜像担持体、中間転写体、もしくは定着部材に相当する箇所に透明の擬似的な樹脂部材を用意し、この擬似的な潜像担持体、中間転写体、もしくは定着部材の内部にCCDカメラを設置して、これにより撮影した画像を、上記(D値の測定)と同様の手順で測定して求めた。

また、表1における(L/M)値は、任意のトナー粒子について、前記トナーとガラス平板との接触面のうち、その接触面が複数ある場合には最大のものについて測定し、10個のトナー粒子について平均値をとった。長軸Lと短軸Mの値の測定はガラス平板との接触面をデジタルカメラで撮影した画像を画像処理(LuzexAP ニレコ社製)によって接触面のみ黒く塗りつぶし、その画像のL値、M値を画像処理によって測定することで求めた。

[0085] [表1]

	トナーの物性値						
	平均円形度	D/S (%)	L/M	SF-2 (形状係数)	Dv (μm)	Dv/Dn	円相当径2.0 μm 以下個数%含有率
実施例1	0.97	17.5	4	120	5.8	1.28	5.9
実施例2	0.95	21.6	18	138	5.1	1.17	12.6
実施例3	0.97	20.2	8	124	4.3	1.16	17.6
比較例1	0.98	7.1	3	118	5.2	1.23	7.8
比較例2	0.90	47.10	37	115	8.6	1.21	6.0

[表2]

	評価結果			
	転写率	転写チリ (異常画像)	クリーニング性	定着性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
比較例1	◎	×	×	○
比較例2	×	○	◎	×

[0086] 表1、表2の結果から、平均円形度が0.95以上であり、トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体に接する部分の合計面積(A)の比率A/Sの値が15〜40%の間にある実施例1〜3のトナーは、潜像担持体、中間転写体、定着部材それぞれの部材と適度に接触することから、転写率が高く、転写チリを生じず、クリーニング性ともに良好な結果が得られた。また、定着性については、画像の乱れを生じず、さらに、耐ホットオフセット性、低温定着性にも優れた結果が得られた。また、実施例1〜3のトナーがガラス平面板に接する部分の接触面において、その長軸Lと短軸Mとの比(L/M)が、 $L/M > 3$ の関係を満たしていた。

一方、比較例1の平均円形度が高く、A/Sが7.1%と低い値を示すほぼ球形状のトナーは、極めて高い転写率を示したが、転写チリが発生しており、画像不良が起きていた。また、クリーニング性にも劣っていた。比較例2の平均円形度が低く、A/Sが47.1%と高い値を示す不定形のトナーは、転写チリは見られなかったが、転写率が低く、画像品位が低かった。また、クリーニング性は良好であるが、定着性、特に低温定着性が劣っていた。また、比較例1、2のトナーがガラス平面板に接する部分の接触面において、その長軸Lと短軸Mとの比(L/M)が、 $L/M \leq 3$ の関係となっていた。

[0087] 以上説明してきたように、画像形成プロセスの各工程におけるトナーと部材との付着力を適切な範囲になるようトナーの表面形状を制御することにより、転写性、定着性、クリーニング性を両立させ、高精細な画像を形成することができるトナーを提供することができる。

また、本発明のトナーを用いた現像装置及び画像形成装置により、高画質で高精細な画像を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
- [2] 前記接地面積(D)が、該トナーを水平なガラス平面上に該ガラス平面上方10cmの位置から目開き22 μ mメッシュで10秒間篩いながら落下させて載せたときの、該トナーと該ガラス平面との接触面の合計面積として定義される請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [3] 前記トナーが、前記ガラス平面と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、(L/M) > 3の関係を満たす請求の範囲第2項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [4] 前記接地面積(D)が、前記トナーの潜像担持体に接する部分の合計面積(A)であり、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体に接する部分の合計面積(A)の比率(A/S)である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [5] 前記トナーが、前記潜像担持体と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、(L/M) > 3の関係を満たす請求の範囲第4項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [6] 前記接地面積(D)が、前記トナーの中間転写体に接する部分の合計面積(B)であり、該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する中間転写体に接する部分の合計面積(B)の比率(B/S)である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [7] 前記トナーが、前記中間転写体と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、(L/M) > 3の関係を満たす請求の範囲第6項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [8] 前記接地面積(D)が、前記トナーの定着部材に接する部分の合計面積(C)であり、

該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、該トナーの全投影面積(S)に対する定着部材に接する部分の合計面積(C)の比率(C/S)である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。

- [9] 前記トナーが、前記定着部材と接する部分の少なくとも一つにおいて、該接触部分の長軸Lと短軸Mとの比率(L/M)が、 $(L/M) > 3$ の関係を満たす請求の範囲第8項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [10] 形状係数SF-2の値が120以上150以下である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [11] 体積平均粒径(Dv)が $3.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下であり、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比(Dv/Dn)が1.00以上1.30以下である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [12] 円相当径が個数基準で $2.0\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率が20%以下である請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [13] 前記バインダ樹脂が、変性ポリエステル(i)を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [14] 前記バインダ樹脂は、前記変性ポリエステル(i)と共に、未変性ポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95〜80/20であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [15] 少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤、無機フィラーとを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系媒体中で架橋及び／又は伸長反応させて得られる請求の範囲第13項に記載の静電荷像現像用トナー。
- [16] 静電荷像現像用トナーと、磁性キャリアとを含む二成分現像剤であり、
該静電荷像現像用トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静

電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

- [17] 静電荷像現像用トナーを含む一成分現像剤であり、
該静電荷像現像用トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。
- [18] 現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、
該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーを含むことを特徴とする現像装置。
- [19] 潜像を担持する潜像担持体と、
該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジであって、
該現像手段が、現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、
該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、
、
該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静

電荷像現像用トナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジ。

[20] 潜像を担持する潜像担持体と、

該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、

帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、

該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、

該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、

被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置であって、

該現像手段が、現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において電界を形成し、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、

該現像剤が、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、

該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、

該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%であり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーを含むことを特徴とする画像形成装置。

[21] 潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電工程と、

帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光工程と、

該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像工程と、

該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写工程と、

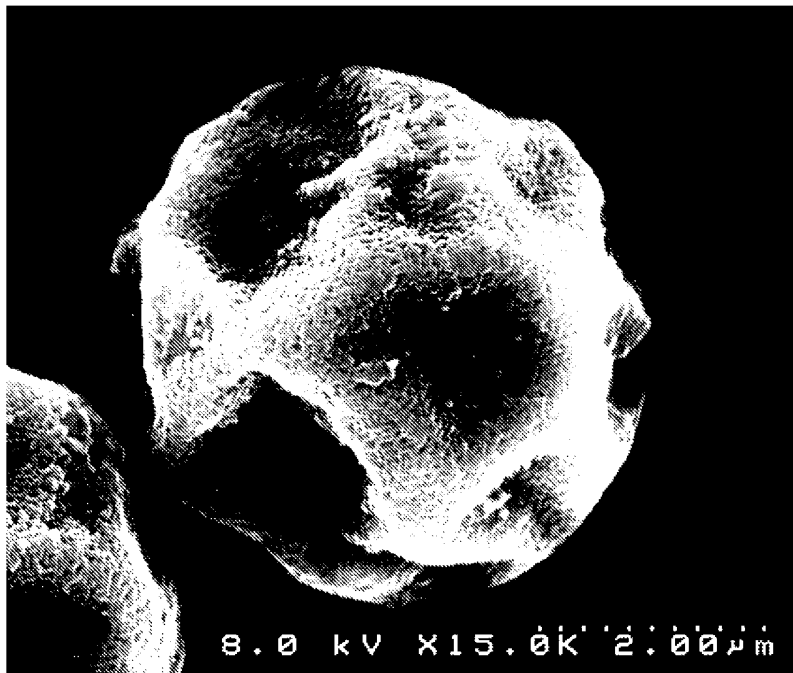
被転写体上の可視像を定着させる定着工程とを有し、

該トナーが、少なくともバインダ樹脂及び着色剤を含んで構成されるトナーであって、該トナーの平均円形度が0.95以上であり、かつ、

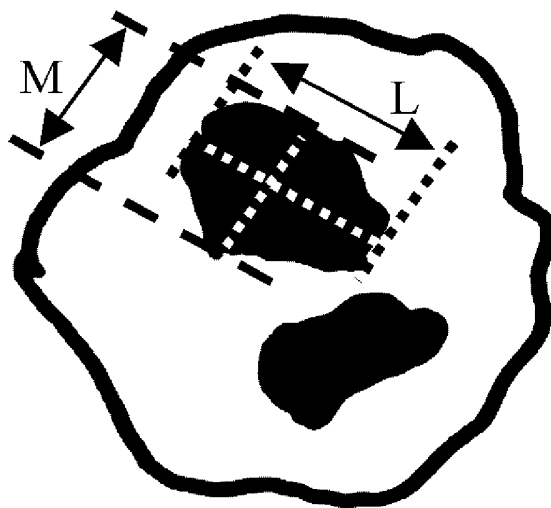
該トナーの全投影面積(S)に対する接地面積(D)の比率(D/S)が、15〜40%で

あり、該接地面積(D)が、該トナーにおける対象面との接触面の合計面積である静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

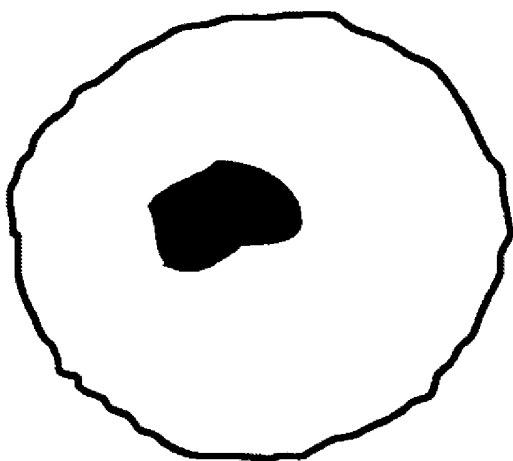
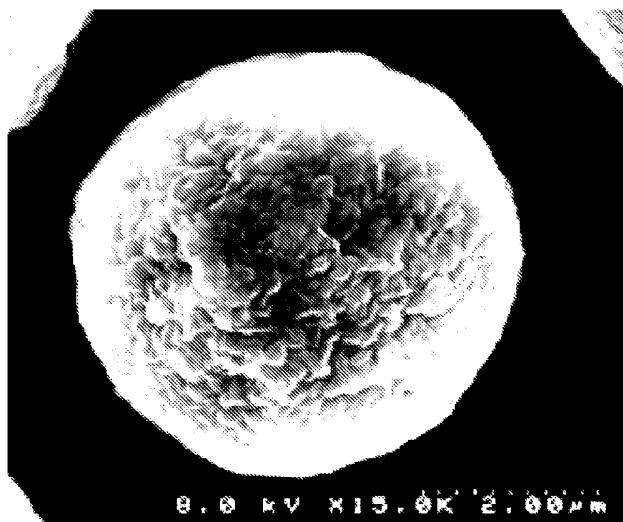
[図1]



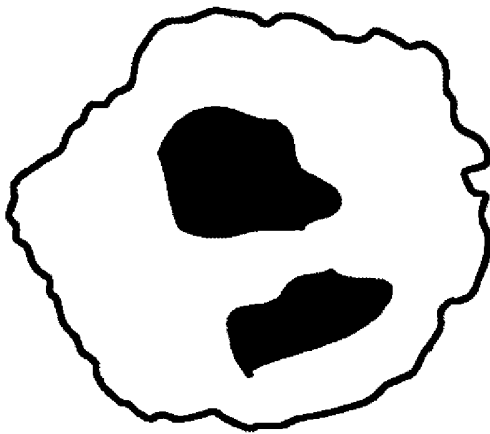
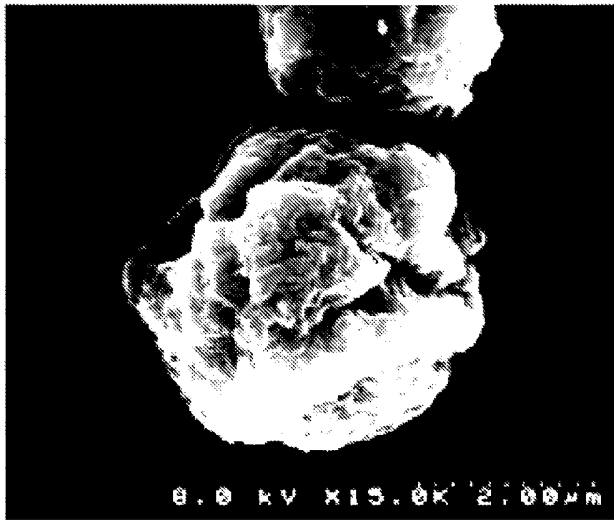
[図2]



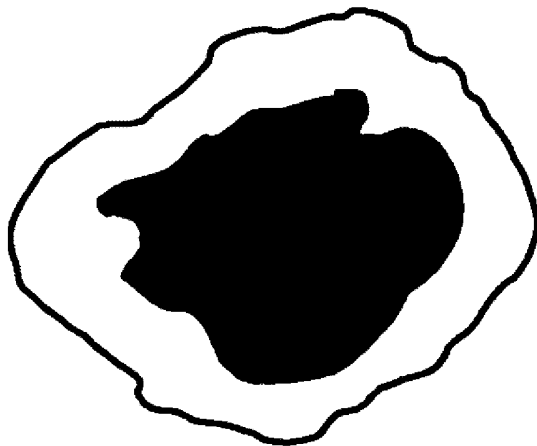
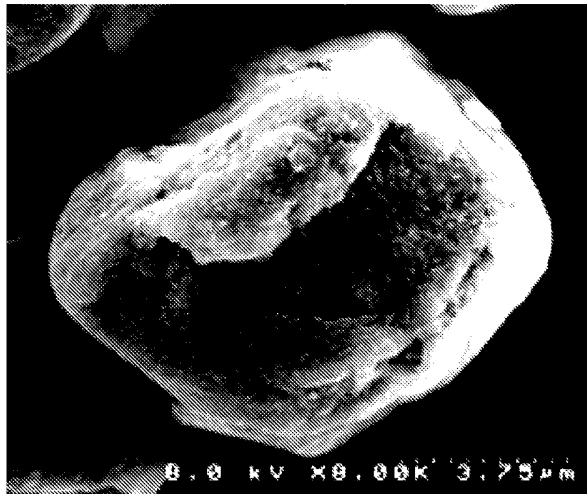
[図3A]



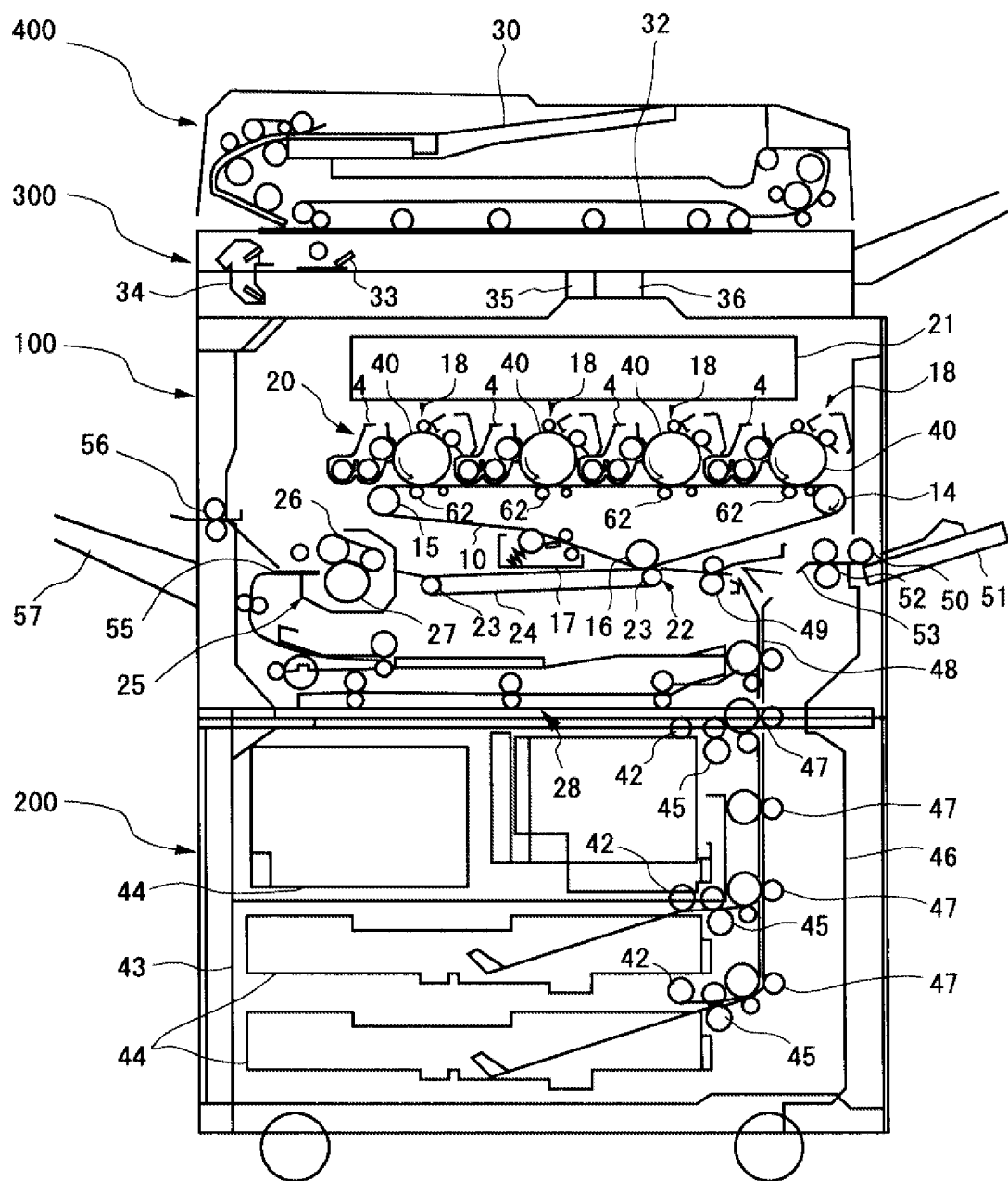
[図3B]



[図3C]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/08, G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/08, G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-287400 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2003-91100 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Full text & EP 1296194 A & US 20030134220 A	1-21
A	JP 2003-107783 A (Seiko Epson Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text & EP 1276017 A & US 20030157419 A	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2004 (22.10.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010019

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-108019 A (Canon Inc.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1176474 A & US 20020048010 A	1-21
A	JP 2000-75538 A (Canon Inc.), 14 March, 2000 (14.03.00), Full text (Family: none)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010019

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

Although claims 1-21 specify toner by using special parameters relating to a contact portion between the toner and an object surface, these parameters are not those commonly used in the technical field. In addition, since the surface roughness of the object surface affecting the parameters is not specified, the toner in claims 1-21 cannot be specified even allowing for the technical common sense at the time of application. Accordingly, claims 1-21 fail to comply with the requirement of clearness and conciseness within the meaning of PCT Article 6. Since no specific mention is made in the description, it fails to give a disclosure within the meaning of PCT Article 5 and is not supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, the search has been carried out on toner characteristics other than the special parameters.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ G03G 9/08, G03G 9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ G03G 9/08, G03G 9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-287400 A (株式会社リコー) 2002. 10. 03, 全文、ファミリーなし	1-21
A	J P 2003-91100 A (株式会社リコー) 2003. 03. 28, 全文 & E P 1296194 A & US 20030134220 A	1-21
A	J P 2003-107783 A (セイコーエプソン株式会社) 2003. 04. 09, 全文 & E P 1276017 A & US 20030157419 A	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-108019 A (キヤノン株式会社) 200 2.04.10, 全文 & EP 1176474 A & US 20020048010 A	1-21
A	JP 2000-75538 A (キヤノン株式会社) 2000. 03.14, 全文 (ファミリーなし)	1-21

請求の範囲1-21は、トナーと対象面との接触部分に関する特殊パラメータを用いてトナーを特定しようとするものであるが、当該パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではない。また、当該パラメータに影響する、対象面の表面粗さが特定されていないため、出願時の技術常識を勘案しても請求の範囲1-21に係るトナーを特定できない。したがって、請求の範囲1-21はPCT第6条における明確性の要件を欠いている。明細書にはこの点について具体的な記載がなく、PCT第5条の意味での開示を欠き、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、当該特殊パラメータ以外のトナー特性について行った。