

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-108466
(P2007-108466A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int.CI.

G03G 9/09 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 361
G03G 9/08 365

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2005-299822 (P2005-299822)
平成17年10月14日 (2005.10.14)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870
弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 菅原 康好
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 藤川 博之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】画像形成方法、画像形成装置及びトナーセット

(57) 【要約】

【課題】中間転写体を有する画像形成装置を用いて記録部材上に多量のトナーを載せても1次転写、2次転写ともに優れた転写性を示し、環境の変動においても色味の変動を起こしにくい画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアントナーaとシアントナーbとを用いる画像形成方法において、

該シアントナーaは、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が45~75であり、

該シアントナーbは、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、シアントナーaの明度 $L^*(a)$ より低く、

該シアントナーaとシアントナーbの荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a 、 S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a 、 I_b としたとき、 10

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a 、 E_b が0% $|E_a - E_b|$ 10%を満たすことを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアントナー a とシアントナー b とを用いる画像形成方法において、

該シアントナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 45 ~ 75 であり、

該シアントナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、シアントナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該シアントナー a とシアントナー b の荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a、S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a、I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a、E_b が

$$0\% \quad |E_a - E_b| \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

該シアントナー a と該シアントナー b を荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ で変形させたものを、更に $9.8 \times 10^{-5} N$ の荷重を加えたときの弾性変形率 (E_{a2})、(E_{b2}) がそれぞれ 55 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアントナー a とシアントナー b とを用いる画像形成装置において、

該シアントナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 45 ~ 75 であり、

該シアントナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、シアントナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該シアントナー a とシアントナー b の荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a、S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a、I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a、E_b が

$$0\% \quad |E_a - E_b| \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 4】

フルカラー画像形成に用いられ、シアントナー a とシアントナー b とを含有するシアントナーセットにおいて、

該シアントナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 45 ~ 75 であり、

該シアントナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、シアントナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該シアントナー a とシアントナー b の荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a、S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a、I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a、E_b が

$$0\% \quad |E_a - E_b| \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とするシアントナーセット。

【請求項 5】

該シアントナー a および該シアントナー b を荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ で変形させたものを、更に $9.8 \times 10^{-5} N$ の荷重を加えたときの弾性変形率 (E_{a2})、(E_{b2}) がそれ

10

20

30

40

50

それ 5 5 % 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載のシアントナーセット。

【請求項 6】

該シアントナー a および該シアントナー b の円相当径 $2 \mu m$ 以上の粒子において、平均円形度が 0 . 9 2 0 ~ 0 . 9 7 0 であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のシアントナーセット。

【請求項 7】

中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるマゼンタトナー a とマゼンタトナー b とを用いる画像形成方法において、

該マゼンタトナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 4 5 ~ 7 5 であり、
10

該マゼンタトナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、マゼンタトナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該マゼンタトナー a とマゼンタトナー b の荷重 $9 . 8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ (S a) 、 (S b) および塑性変位量をそれぞれ (I a) 、 (I b) としたとき、の弾性変形率 (E a) 、 (E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0 \% \quad | E_a - E_b | \quad 10 \%$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】

該マゼンタトナー a と該マゼンタトナー b を荷重 $9 . 8 \times 10^{-5} N$ で変形させたものを、更に $9 . 8 \times 10^{-5} N$ の荷重を加えたときの弾性変形率 (E a 2) 、 (E b 2) がそれぞれ 5 5 % 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるマゼンタトナー a とマゼンタトナー b とを用いる画像形成装置において、

該マゼンタトナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 4 5 ~ 7 5 であり、

該マゼンタトナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、マゼンタトナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、
30

該マゼンタトナー a とマゼンタトナー b の荷重 $9 . 8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ (S a) 、 (S b) および塑性変位量をそれぞれ (I a) 、 (I b) としたとき、の弾性変形率 (E a) 、 (E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0 \% \quad | E_a - E_b | \quad 10 \%$$

を満たすことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】

フルカラー画像形成に用いられ、マゼンタトナー a とマゼンタトナー b とを含有するマゼンタトナーセットにおいて、

該マゼンタトナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 4 5 ~ 7 5 であり、
40

該マゼンタトナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、マゼンタトナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該マゼンタトナー a とマゼンタトナー b の荷重 $9 . 8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ (S a) 、 (S b) および塑性変位量をそれぞれ (I a) 、 (I b) としたとき、の弾性変形率 (E a) 、 (E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0 \% \quad | E_a - E_b | \quad 10 \%$$

を満たすことを特徴とするマゼンタトナーセット。

【請求項 1 1】

該マゼンタトナー a および該マゼンタトナー b を荷重 9.8×10^{-5} N で変形させたものを、更に 9.8×10^{-5} N の荷重を加えたときの弾性変形率 (E a 2) 、 (E b 2) がそれぞれ 55 % 以上であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のマゼンタトナーセット。

【請求項 1 2】

該マゼンタトナー a および該マゼンタトナー b の円相当径 2 μm 以上の粒子において、平均円形度が 0.920 ~ 0.970 であることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載のマゼンタトナーセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真や静電印刷の如き画像形成方法、画像形成装置及びそれらに用いられるシアントナーセットおよびマゼンタトナーセットに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

電子写真式カラー画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなってきている。一般の写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、極めて微細に且つ忠実に再現することが求められており、それに伴い、色の鮮やかさに対する要求も高まっており、色再現範囲を拡張することが望まれている。特に、印刷分野への進出が著しい昨今、電子写真方式においても印刷の品質と同等以上の高精細性が要求されるようになっている。

【0 0 0 3】

最近のデジタルな画像信号を使用している電子写真方式の画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが潜像担持体、所謂感光体の表面に集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライン部はドット密度をかえることによって表現されている。しかしながらこの方法では、ドットに忠実にトナー粒子が現像されず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態となり、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題が起こり易い。更に、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。また、不規則なドットの乱れは粒状感として感じられ、ハイライト部の画質を低下させる要因となる。このような画像は、銀塩写真画質に肉薄してきた昨今のインクジェット技術と比べた場合、劣っていると言わざるを得ない。

【0 0 0 4】

これらを改善する目的で、ベタ部は濃い色のトナー（濃トナー）、ハイライト部はそれより濃度の薄いトナー（淡トナー）を用いて画像を形成する方法が提案されている。

【0 0 0 5】

例えば、それぞれ濃度の異なる複数のトナーを組み合わせて画像形成する画像形成方法が提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。また、濃色トナーの最大反射濃度に対し、その半分以下の最大反射濃度を有する淡色トナーを組み合わせた画像形成装置が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。また、記録部材上でのトナー量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ のときの画像濃度が 1.0 以上である濃色トナーと、1.0 未満である淡色トナーとを組み合わせた画像形成装置が提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。これらの技術によってハイライト部の画質は向上されるが、淡色トナーのみで色階調を出すためには、高濃度部ではトナーを多量に記録部材上に載せなければならない。また、フルカラー画像においてはシアン、マゼンタ、イエロー及びブラックトナーのほかに更に淡色トナーを重ねると記録部材上に載るトナー量は膨大なものとなる。

【0 0 0 6】

一方で、封筒、ハガキ及びラベル紙等、比較的薄い紙 ($40 \text{ g} / \text{m}^2$ 紙) から比較的厚

10

20

30

40

50

い紙（ 200 g/m^2 紙）まで、幅の広狭や長さの長短によらず、多種多様な第2の画像担持体を選択できるようにするための手段として、中間転写体を有する画像形成装置がある。中間転写体を有する画像形成装置では、感光体等の第1の画像担持体と中間転写体との1次転写部、及び第2の画像担持体へ画像の転写を行う2次転写部と、2回の転写を行うため、トナー自身の高い転写性が要求される。トナーの粒度分布や外添剤の種類によって転写性を向上させることができることが試みられているが（例えば、特許文献5参照）、濃トナーと淡トナーを組み合わせた画像形成装置のように、膨大なトナー量を使用するシステムにおいては更なる改善が望まれている。

【0007】

- 【特許文献1】特開平11-84764号公報
- 【特許文献2】特開2000-305339号公報
- 【特許文献3】特開2000-347476号公報
- 【特許文献4】特開2000-231279号公報
- 【特許文献5】特開平06-332235号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し得る画像形成方法、画像形成装置及びカラートナーセットを提供することを課題とする。

【0009】

即ち、本発明は、低濃度領域から高濃度領域まで、粒状感、がさつきを低減できるトナーセット、画像形成方法及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【0010】

また本発明は、中間転写体を有する画像形成装置を用いて記録部材上に多量のトナーを載せても1次転写、2次転写ともに優れた転写性を示し、環境の変動においても色味の変動を起こしにくいトナーセット及び画像形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の目的は、以下により達成される。

【0012】

すなわち、

(1) 中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアントナーaとシアントナーbとを用いる画像形成方法において、

該シアントナーaは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が $45 \sim 75$ であり、

該シアントナーbは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、シアントナーaの明度 $L^*(a)$ より低く、

該シアントナーaとシアントナーbの荷重 $9.8 \times 10^{-5}\text{ N}$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a 、 S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a 、 I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a 、 E_b が

$$0\% \quad |E_a - E_b| \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0013】

(2) 該シアントナーaと該シアントナーbを荷重 $9.8 \times 10^{-5}\text{ N}$ で変形させたものを、更に $9.8 \times 10^{-5}\text{ N}$ の荷重を加えたときの弾性変形率(E_{a2})、(E_{b2})がそれぞれ55%以上であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0014】

(3) 中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアント

10

20

30

40

50

ナー a とシアントナー b とを用いる画像形成装置において、

該シアントナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (a) が 45 ~ 75 であり、

該シアントナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (b) が、シアントナー a の明度 L * (a) より低く、

該シアントナー a とシアントナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対する最大変位量をそれぞれ S a 、 S b とし、塑性変位量をそれぞれ I a 、 I b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E a 、 E b が

$$0 \% | E_a - E_b | 10 \%$$

を満たすことを特徴とする画像形成装置に関する。

【0015】

(4) フルカラー画像形成に用いられ、シアントナー a とシアントナー b とを含有するシアントナーセットにおいて、

該シアントナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (a) が 45 ~ 75 であり、

該シアントナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (b) が、シアントナー a の明度 L * (a) より低く、

該シアントナー a とシアントナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対する最大変位量をそれぞれ S a 、 S b とし、塑性変位量をそれぞれ I a 、 I b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E a 、 E b が

$$0 \% | E_a - E_b | 10 \%$$

を満たすことを特徴とするシアントナーセットに関する。

【0016】

(5) 該シアントナー a および該シアントナー b を荷重 9.8×10^{-5} N で変形させたものを、更に 9.8×10^{-5} N の荷重を加えたときの弾性変形率 (E a 2) 、 (E b 2) がそれぞれ 55 % 以上であることを特徴とするシアントナーセットに関する。

【0017】

(6) 該シアントナー a および該シアントナー b の円相当径 2 μm 以上の粒子において、平均円形度が 0.920 ~ 0.970 であることを特徴とするシアントナーセットに関する。

【0018】

(7) 中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるマゼンタナー a とマゼンタナー b とを用いる画像形成方法において、

該マゼンタナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (a) が 45 ~ 75 であり、

該マゼンタナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 L * (b) が、マゼンタナー a の明度 L * (a) より低く、

該マゼンタナー a とマゼンタナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対する最大変位量をそれぞれ (S a) 、 (S b) および塑性変位量をそれぞれ (I a) 、 (I b) としたとき、の弾性変形率 (E a) 、 (E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0 \% | E_a - E_b | 10 \%$$

を満たすことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0019】

(8) 該マゼンタナー a と該マゼンタナー b を荷重 9.8×10^{-5} N で変形させた

10

20

30

40

50

ものを、更に 9.8×10^{-5} N の荷重を加えたときの弾性変形率 (E a 2)、(E b 2) がそれぞれ 55% 以上であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0020】

(9) 中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるマゼンタトナー a とマゼンタトナー b とを用いる画像形成装置において、

該マゼンタトナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 45 ~ 75 であり、

該マゼンタトナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、マゼンタトナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該マゼンタトナー a とマゼンタトナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対する最大変位量をそれ (S a)、(S b) および塑性変位量をそれ (I a)、(I b) としたとき、の弾性変形率 (E a)、(E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0\% \quad | E_a - E_b | \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とする画像形成装置に関する。

【0021】

(10) フルカラー画像形成に用いられ、マゼンタトナー a とマゼンタトナー b とを含有するマゼンタトナーセットにおいて、

該マゼンタトナー a は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(a)$ が 45 ~ 75 であり、

該マゼンタトナー b は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、粉体状態における明度 $L^*(b)$ が、マゼンタトナー a の明度 $L^*(a)$ より低く、

該マゼンタトナー a とマゼンタトナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対する最大変位量をそれ (S a)、(S b) および塑性変位量をそれ (I a)、(I b) としたとき、の弾性変形率 (E a)、(E b) が下記式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

$$0\% \quad | E_a - E_b | \quad 10\%$$

を満たすことを特徴とするマゼンタトナーセットに関する。

【0022】

(11) 該マゼンタトナー a および該マゼンタトナー b を荷重 9.8×10^{-5} N で変形させたものを、更に 9.8×10^{-5} N の荷重を加えたときの弾性変形率 (E a 2)、(E b 2) がそれぞれ 55% 以上であることを特徴とするマゼンタトナーセットに関する。

【0023】

(12) 該マゼンタトナー a および該マゼンタトナー b の円相当径 $2 \mu m$ 以上の粒子において、平均円形度が 0.920 ~ 0.970 であることを特徴とするマゼンタトナーセットに関する。

【発明の効果】

【0024】

本発明では、中間転写体を有し、且つ濃色トナーと淡色トナーを組み合わせたシステムを有する画像形成装置において、環境変動を伴っても、感光体等の第 1 の画像担持体と中間転写体間の転写性（1 次転写性）及び中間転写体と記録部材等の第 2 の画像担持体との転写性（2 次転写性）ともに転写性が高く、色味変動の発生を抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明において明度 L^* は粉体状態のトナーとして求めた値を示している。一般に明度 L^* は、 $L^* a^* b^*$ 系表色系において、色相及び彩度に関係なく比較できる色の明るさの度合いを 0 ~ 100 の範囲で示すものである。本発明において、粉体状態のトナーにおける L^* は、分光式色差計「SE-2000」（日本電色工業社製）を用いて測定したもので

10

20

30

40

50

ある。

【0026】

本発明において L^* が 45 以上のトナー（以下、これを「トナー a」と表記することがある）とは、通常のトナーに比べ、着色力を抑え、明度を高くしたものである。明度の高いトナーを用いるとハイライト部の画像が良好である理由は以下の通りである。ハイライト部の画像を明度の低い（色の濃い）トナーで形成すると、トナーが現像された明度の低い部分は局部的に高い濃度となり、トナーの現像されない部分とくっきりしたコントラストが出来る。この場合ハイライト部では、当然トナーの現像されない部分が多く、そこに明度の低い高濃度の点がばらまかれた形状の画像が形成される。これは結果的には、極めて粒状感の目立つ画像となる。

10

【0027】

そこで本発明では、ハイライト部を粒子当たりの明度が高いトナーを用いて紙とトナーとの明度の差を少なくし、その替わりに通常より多量のトナーで現像することにすれば、同一濃度が前記の現像より多数のトナー即ち画像点（色点）により形成されるので、結果的には前記画像より粒状性の点で良好な（粒状感の少ない）ハイライト部が形成されることになる。

【0028】

本発明において、トナーの明度を定着した後の画像の分光感度特性ではなく、粉体状態における分光感度特性で規定したのは以下の理由による。定着器や記録部材には様々な種類が存在し、その条件及び組み合わせによって、同一のトナーを定着した場合にでも発現するグロスや色域は大きく変化する。また、定着器の圧力によって、トナーの潰れ方も異なり、それは粒状性（がさつき）に影響を及ぼす。その点、本発明による直接的な測色方法を採用すると、定着器の構成や転写物に影響されないため、トナーそのものの明度を的確に規定することができる。

20

【0029】

形成される画像のベタ部に濃色トナー（以下、これを「トナー b」と表記がある）を用い、ハイライト部は上記本発明の淡色トナー（トナー a）を用いるといった具合に、画像の濃度によってトナーを使い分け、画像を形成するとより好ましい効果が得られる。また、形成される画像の濃度階調に応じて、濃色トナー（トナー b）と淡色トナー（トナー a）とを適宜組み合わせて用いることも好ましい形態である。これは、マゼンタ（M）、シアン（C）いずれの色のトナーに用いても同様な効果が得られる。

30

【0030】

確かにこの方法では、粒状感、がさつきを抑えた画像を出力することができた。しかし、ハガキ及びラベル紙等、比較的薄い紙（40 g / m² 紙）から比較的厚い紙（200 g / m² 紙）といった多種多様な画像担持体を選択できるようにするために、中間転写体を有する画像形成装置を用いた場合、新たな問題として特に環境変動において転写不良が原因の色味変動が発生し易いことが分かった。

【0031】

本発明者らは、例えば高温高湿環境（30 / 湿度 80%）及び常温低湿環境（23 / 湿度 5%）の各環境で濃色、淡色のシアントナーセット、およびマゼンタトナーセットを用いて、それぞれシアン、マゼンタの色階調を出力し原因を確認したところ、濃色トナーと淡色トナーで環境によって最適な転写条件が異なることが分かった。そして本発明者らは濃色、淡色トナーで転写条件を最適化できる物性値に関する検討を試みた。そして鋭意検討の結果、転写性と相関があるトナーの弾性変形率を濃色トナーと淡色トナーで出来るだけ同等にすることで濃色トナーと淡色トナーの最適な転写条件を近づけることができるという新たな知見を得た。

40

【0032】

本発明において、中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるシアントナー a（淡色シアントナー）とシアントナー b（濃色シアントナー）とを用いる画像形成方法において、シアントナー a とシアントナー b の荷重 9.8×10^{-5} N に対

50

する最大変位量をそれぞれ S_a 、 S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a 、 I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a 、 E_b が

$$0 \% \quad | E_a - E_b | \quad 10 \%$$

を満たすことが、環境特性に関わらず濃色、淡色シヤントナーの最適な転写条件を近づけ、色味変動を防止するために重要である。

【0033】

また、同様に中間転写体を有する画像形成装置と、フルカラー画像形成に用いられるマゼンタトナー-a（淡色マゼンタトナー）とマゼンタトナー-b（濃色マゼンタトナー）とを用いる画像形成方法において、マゼンタトナー-a とマゼンタトナー-b の荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対する最大変位量をそれぞれ S_a 、 S_b とし、塑性変位量をそれぞれ I_a 、 I_b としたとき、下式

$$E_a = (S_a - I_a) \times 100 / S_a$$

$$E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$$

で表される弾性変形率 E_a 、 E_b が

$$0 \% \quad | E_a - E_b | \quad 10 \%$$

を満たすことが、環境特性に関わらず濃色、淡色マゼンタトナーの最適な転写条件を近づけ、色味変動を防止するために重要である。

【0034】

ここで、トナーの最大変位量 (S_a 、 S_b) とは、特定の荷重に対してトナーが最大でどれだけ変形するのかを示す量であり、塑性変位量 (I_a 、 I_b) とは特定の荷重を加えられて変形したトナーが、除荷された後に元に戻らずに変形した量を示す値である。そして最大変位量と塑性変位量から算出される弾性変形率 (E_a 、 E_b) である。図12に荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ (10mgf) におけるトナーの変位量の測定結果を示す。

【0035】

本発明ではトナー-a とトナー-b の弾性変形率 (E_a 、 E_b) をできるだけ近づけることが重要である。

【0036】

トナーの最大変位量はトナー中の結着樹脂の分子量や架橋密度に影響される。具体的には分子量分が大きく硬いトナーであると、トナーの最大変位量は小さくなる。トナーの結着樹脂の組成や製造方法によってトナーの最大変位量は調整可能であるが、製造方法で調整する具体的な手段としては、重合トナーでは反応時間、温度、開始剤の選択等がある。また粉碎トナーでは架橋剤を添加することによって分子量を大きくする方法、混練温度等の調整で混練シェアを大きくし、結着樹脂の分子鎖を切断するといった方法がある。

【0037】

また、塑性変位量はトナー中の添加剤で調整できる。例えば、離型剤を添加する場合は塑性変位量は大きくなる。またフィラーとして働くような添加剤を選んで添加することにより、塑性変位量は小さくなる。

【0038】

従来のトナー-a とトナー-b においては、着色剤の量を変えただけであったため、特に塑性変位量の値がトナー-a とトナー-b とで異なる。本発明者らの検討結果では、トナー-a の方が塑性変位量が小さくなり、弾性変形率も差を生じる傾向にあった。また、トナー-a とトナー-b で着色剤の種類を同じにすることがトナー生産性やコストの面から好ましいが、この場合、トナー-a とトナー-b で色味が若干異なる傾向にある。このため、 $| E_a - E_b |$ が 10 % を超えると、環境変動において転写不良が原因の色味変動が発生し易くなる。

【0039】

本発明においては、 $| E_a - E_b |$ を 10 % 以下にする方法として、理想的には塑性変位量と最大変位量をトナー-a、トナー-b で近づけることで $| E_a - E_b |$ を 10 % 以下に

10

20

30

40

50

することであるが、トナーaとトナーbの塑性変位量と最大変位量の差をそれぞれ調整することで $|E_a - E_b|$ を10%以下にする方法であっても良い。塑性変位量と最大変位量をトナーa、トナーbで同じにすることは困難であるため、塑性変位量と最大変位量をトナーa、トナーbで近づけながら、それぞれの塑性変位量と最大変位量を調整してトナーa、トナーbの弾性変形率を合わせ込むが、一例として粉碎トナーでは、トナーbに対して樹脂の組成は替えず、トナーaの離型剤を若干増やして混練シェアを大きくするといった方法で調整を行うことが出来る。

【0040】

本発明では、トナーの荷重 9.8×10^{-5} Nに対する最大変位量(S_a, S_b)は特に規定はないが好ましくは $0.05 \sim 0.28 \mu\text{m}$ である。10

【0041】

また、荷重 9.8×10^{-5} Nに対するトナーの弾性変形率(E_a, E_b)も特に規定はないが、好ましくは $22\% \sim 68\%$ である。

【0042】

さらにトナーの荷重 9.8×10^{-5} Nに対する塑性変位量(I_a, I_b)についても本発明においては特に限定はされなが、好ましい範囲としては、 $0.04 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。20

【0043】

また、中間転写体を有する画像形成装置を用いた場合、転写不良によって発生する画像の白抜けの発生、画像にスジが入るといった転写不良の痕跡が発生しやすくなる。これはトナーa、トナーbの組み合わせでより多くのトナーを使用することでフルカラー画像を形成するため、より多くの転写残トナーが発生することによるものであった。特に中間転写体から画像担持体へ画像の転写を行う2次転写の行程で顕著であった。20

【0044】

そこで本発明者らは、2次転写性を向上させるのに必要なトナー物性を規定し、トナー処方の設計を行うための指標を見出し、本発明に至った。

【0045】

本発明では、シアントナーaおよびシアントナーbを荷重 9.8×10^{-5} Nで変形させたものを、更に 9.8×10^{-5} Nの荷重を加えたとき、トナーの弾性変形率(E_{a2}, E_{b2})がそれぞれ55%以上であることが好ましい。同様にマゼンタトナーaおよびマゼンタトナーbを荷重 9.8×10^{-5} Nで変形させたものを、更に 9.8×10^{-5} Nの荷重を加えたとき、トナーの弾性変形率(E_{a2}, E_{b2})もそれぞれ55%以上であることが好ましい。30

【0046】

最初の荷重 9.8×10^{-5} Nは、感光体等の第1の画像担持体と中間転写体との1次転写によるトナー変形を想定したものである。鋭意検討の結果、2次転写性に有利なトナーの物性として、一度負荷をかけられたトナー粒子が高い弾性を有しているものほど、2次転写の転写性に優れているという知見を得た。シアン及びマゼンタトナーの(E_{a2}, E_{b2})が55%未満であると転写不良の痕跡が発生し易くなる。

【0047】

(E_{a2}, E_{b2})の調整方法は特に限定されるものではないが、トナーの最大変位量や塑性変位量と大きく関係しているため、トナーの弾性変形率と同様な調整方法で行うことが出来るが、トナーの形状(粒径、円形度)を変更することでも微調整することができる。40

【0048】

また、 $|E_{a2} - E_{b2}|$ も10%以下になることが、例えば高温高湿環境、常温低湿環境といった極端な環境差に対しても高い転写性を示し、且つ色味変動も防止できるため、特に好ましい。

【0049】

本発明のトナーは、トナーに含まれる粒子のうち、円相当径が $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子の平均50

円形度が 0.920 ~ 0.970 であることが、特に 1 次転写性に有利であるため好ましい。前記平均円形度は、トナー粒子の平均円形度を実質的には表しており、より好ましくは 0.925 ~ 0.965 である。本発明のようなトナーセットで、さらにトナー粒子が特定の範囲内で球形化されることによって現像性を損なうことなく、安定した転写性を得ることが出来た。

【 0050 】

前記平均円形度が 0.920 未満の場合は、外添剤による流動性付与の効果が小さくなるため、トナーの流動性が低下し、トナーの帯電量にバラツキが生じ、転写効率の低下やガサツキ性の悪化が生じやすくなる。そして (E a 2)、(E b 2) が小さくなる傾向にあり、(E a 2)、(E b 2) を 55% 以上にすることが若干難しくなる傾向にある。
10 また、前記平均円形度が 0.970 よりも大きい場合は、中間転写体のクリーニング性が悪くなる傾向にあり、転写不良の痕跡が発生し易くなる。前記平均円形度は、トナー粒子の球形化処理によって調整することが可能である。

【 0051 】

本発明に用いられる結着樹脂としては、従来電子写真用の結着樹脂として知られる各種の樹脂が用いられるが、その中でも (a) ポリエステル樹脂、(b) ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、(c) ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、(d) ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、(e) ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物、及び (f) ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物のいずれかから選択される樹脂であることが好ましい。
20

【 0052 】

結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合は、2 倍以上のアルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物又はカルボン酸エステル等の 2 倍以上の酸成分とが原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば 2 倍アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3.3) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.0) - ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A 等が挙げられる。
30

【 0053 】

3 倍以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサンテトロール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。
40

【 0054 】

2 倍の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 ~ 12 のアルキル基で置換された琥珀酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。
50

【0055】

また、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸及び、これらの無水物やエステル化合物等が挙げられる。なお、3価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマーを基準として0.1~1.9mol%であることが好ましい。

【0056】

本発明のトナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用する場合、上記各モノマーの中でも、特に、下記一般式(1)で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

10

20

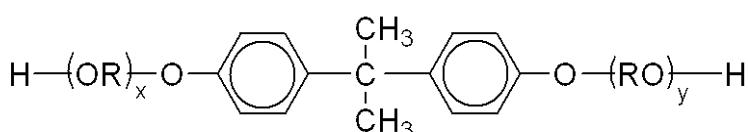
30

50

【0057】

【化1】

(1)



(式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ
1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0058】

更に、結着樹脂としてポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂を用いる場合、更に良好なワックス分散性と、低温定着性、耐オフセット性の向上が期待できる。本発明に用いられるハイブリッド樹脂とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと(メタ)アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体(あるいはブロック共重合体)を形成するものである。

【0059】

ここでポリエステルユニットとは少なくともポリオールとポリカルボン酸の縮重合物であるものを言う。また、ビニル系ユニットとは1種又は2種以上のビニル系モノマーが重合してなるものを言う。

【0060】

ビニル系重合体を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。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、-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、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、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、ブロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソ

ブチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシリ、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、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の如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシリ、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；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の如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、メチルイソブロペニルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如き N - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0061】

更に、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き， - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き， - 不飽和酸無水物、該， - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0062】

更に、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシリ) スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0063】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0064】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0065】

本発明ではビニル系重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。10

【0066】

ビニル系重合体とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系重合体及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0067】

本発明のビニル系重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2 , 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、2 , 2' - アゾビス(-2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、2 , 2' - アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2 , 2' - アゾビスイソブチレート、1 , 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサンカルボニトリル)、2 - (カーバモイルアゾ) - イソブチロニトリル、2 , 2' - アゾビス(2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン)、2 - フェニルアゾ - 2 , 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、2 , 2' - アゾビス(2 - メチル - プロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2 , 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - クミルパーオキサイド、 , , - ビス(t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m - トリオイルパーオキサイド、ジ - イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシリルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ - メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエイト、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエイト、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエイト、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート、t - アミルパーオキシ2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。30

【0068】

本発明トナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)～(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0069】

(1) ビニル系重合体、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂をそれぞれ製造後にブ50

レンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤（例えば、キシレン）に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行って合成されるエステル化合物を用いることができる。

【0070】

(2) ビニル系重合体製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂はビニル系重合体（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）及び／又はポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。10

【0071】

(3) ポリエステル樹脂製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂はポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマー及び／又はビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

【0072】

(4) ビニル系重合体及びポリエステル製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び／又はポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加することによりハイブリッド樹脂が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。20

【0073】

(5) ハイブリッド樹脂を製造後、ビニル系モノマー及び／又はポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して付加重合及び／又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂は上記(2)～(4)の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。更に、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0074】

(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂が製造される。更に、適宜、有機溶剤を使用することができる。30

【0075】

上記(1)～(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／又はポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0076】

なお、本発明のトナーに含有される結着樹脂は、上記ポリエステルとビニル系重合体との混合物、上記ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系重合体の混合物を使用しても良い。40

【0077】

本発明のトナーに含有される着色剤として、黒色着色剤としては、カーボンブラック；磁性体；イエロー、マゼンタ、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色したものが利用される。黒色着色剤として磁性体を用いる場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し5～200質量部を添加して用いられる。

【0078】

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素等の元素を含む金属酸化物等がある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナーの帯電性のコントロールの観点から、ケ50

イ素元素及びアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。前記磁性体は、窒素吸着法によるBET比表面積が $2 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $3 \sim 28\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、更にモース硬度が5～7であることが好ましい。

【0079】

磁性体の含有量は、トナーaを調整する場合、結着樹脂100質量部に対し5～20質量部が好ましい。またトナーbを調整する場合の着色剤の含有量は結着樹脂100質量部に対し総量で30～200質量部が好ましい。

【0080】

マゼンタトナー用着色顔料としてはC.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などが挙げられる。

【0081】

着色剤には、上記顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0082】

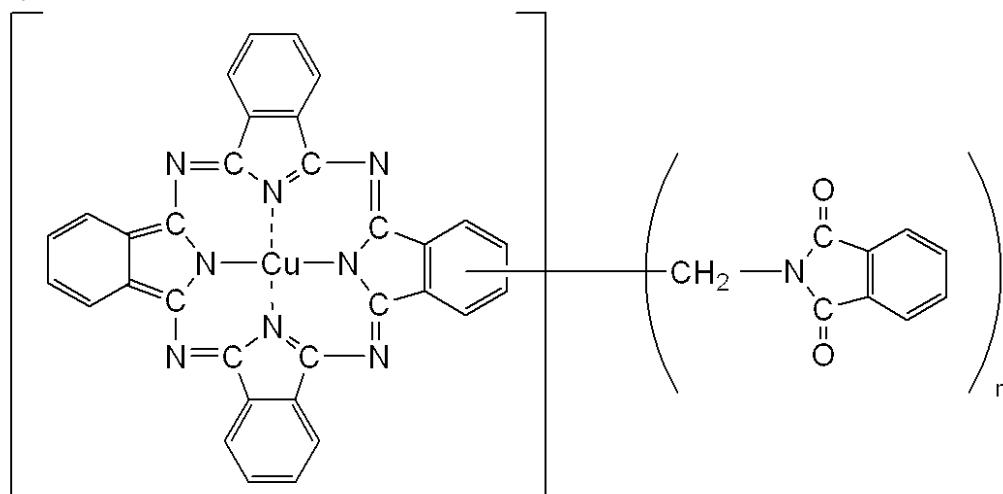
マゼンタトナー用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパースレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの塩基性染料が挙げられる。

【0083】

シアントナー用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2、3、15：3、15：4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、及び下記式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。

【0084】

【化2】



[式中、nは1～5の整数を示す。]

【0085】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、

10

20

30

40

50

7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74
 、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、
 129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、
 181、185；C.I.バットイエロー1、3、20などが挙げられる。

【0086】

イエロー用着色染料としては、C.I.ソルベントイエロー162等があり、顔料と染料を併用することも好ましい。

【0087】

本発明における着色剤の含有量は、トナーaを調整する場合、結着樹脂100質量部に対し0.1～2.0質量部が好ましい。またトナーbを調整する場合の着色剤の含有量は結着樹脂100質量部に対し総量で2.5～15質量部が好ましい。

【0088】

本発明では、離型剤を添加することも可能である。離型剤は一般にはオイルレス定着機構を有する電子写真機器においても優れた定着性を発揮するトナーを提供するために添加されるが、本発明ではトナーの塑性変形量や弾性変形率を調整するための材料としても好ましく用いることが出来る。

【0089】

離型剤は市販の物が使用できるが、一例としては、次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合物；ベヘン酸ベヘニル、ステアリン酸ステアリルなどのエステルワックス、カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；プラジシン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0090】

本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒で重合した低分子量のポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、石炭又は天然ガスから合成されるフィッシャートロプシュワックス、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行なったものが、より好ましく用いられ

10

20

30

40

50

る。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの【例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物】；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；パラフィンワックスが、分岐が少なくて小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0091】

本発明のトナーは、更に荷電制御剤をトナー粒子内に添加されて有していても良い。本発明においてトナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帶電スピードが速く且つ一定の帶電量を安定して維持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。その中でも芳香族オキシカルボン酸のアルミニウム化合物は、混練工程を有する粉碎法においては荷電制御剤としてだけではなく混練時に結着樹脂を架橋させる効果もあるので特に好ましい。

【0092】

荷電制御剤のうちネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフト工酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが利用できる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が利用できる。荷電制御剤は結着樹脂100質量部に対し0.5~10質量部が好ましい。

【0093】

本発明のトナーは、更に他の添加剤をトナー粒子に外添して有していてもよい。本発明においてトナー粒子に外添される添加剤としては、公知のものが利用できるが、特に、流動性向上剤が外添されていることが画質向上、高温環境下での保存性の点で好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シラン化合物、シリコーンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0094】

疎水化剤としては、シラン化合物、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

【0095】

具体的に例えばシラン化合物としては、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1~3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタアクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1~3の整数を示す。〕

【0096】

上記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0097】

その処理量は、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは3~50質量部である。

【0098】

10

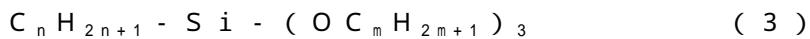
20

30

40

50

本発明で用いられるシラン化合物として特に好適なのは、下記一般式(3)で示されるアルキルアルコキシシランである。



[式中、nは4~12の整数を示し、mは1~3の整数を示す。]

【0099】

上記一般式(3)で表されるアルキルアルコキシシランにおいて、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下しやすい。また、mが3より大きいと、アルキルアルコキシシランの反応性が低下して疎水化を良好に行いにくくなる。より好ましくはアルキルアルコキシシランはnが4~8であり、mが1~2であるものである。

【0100】

アルキルアルコキシシランの処理量も、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは3~50質量部である。

【0101】

疎水化処理は1種類の疎水化剤単独により行っても良いし、2種類以上を併用しても良い。例えば1種類の疎水化剤単独で疎水化処理を行っても良いし、2種類の疎水化剤で同時に、又は1種類の疎水化剤で疎水化処理を行った後、別の疎水化剤で更に疎水化処理を行っても良い。

【0102】

流動性向上剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01~5質量部添加することが好ましく、0.05~3質量部添加することがより好ましい。

【0103】

本発明のトナーは一成分現像方法にも、非磁性二成分現像方法にも好適に使用できるものである。

【0104】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライト等が使用できる。

【0105】

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリープに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解又は懸濁させて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着させる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0106】

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いる。上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1~30質量%（好ましくは0.5~20質量%）が好ましい。これらキャリアの個数平均粒径は10~100μm、好ましくは20~70μmを有することが好ましい。

【0107】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2~15質量%、好ましくは4~13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【0108】

次に、本発明のトナーを製造する手順について説明する。

10

20

30

40

50

【0109】

まず、トナー粒子を構成する少なくとも樹脂、着色剤などの材料（内添剤）を所定量秤量して配合し、混合する（これを「原料混合工程」という）。原料を混合する際に用いられる混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパー・ミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウター・ミキサー等がある。

【0110】

次に、上記混合されたトナー原料を溶融混練して樹脂類を溶融し、その中に着色剤等を分散させることにより、着色樹脂組成物を得る（これを「溶融混練工程」という）。この溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、バンパリィミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっており、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、ブス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。10

【0111】

更に、上記溶融混練工程よって得られた着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0112】

次いで、得られた着色樹脂組成物の冷却物は、一般的には粉碎工程において所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパー・ローター等で粉碎される。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）等の分級機等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径が3~11μmの分級品を得る。20

【0113】

必要に応じて、表面改質工程で表面改質（即ち球形化処理）を行い、分級品としてもよい。このような表面改質を行う装置としては、例えば奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製のメカノフージョンシステム等が挙げられる。

【0114】

また、必要に応じて風力式篩のハイボルター（新東京機械社製）等の篩分機を用いても良い。更に、外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサー、スーパー・ミキサー等の粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合することによりトナーを得ることができる。30

【0115】

次に本発明で好ましく用いられる表面改質装置の一例の構成を示す。

【0116】

図1に示す回分式表面改質装置は、円筒形状の本体ケーシング30、本体ケーシングの上部に開閉可能なよう設置された天板43；微粉排出ケーシングと微粉排出管とを有する微粉排出部44；冷却水或いは不凍液を通水できる冷却ジャケット31；表面改質手段としての、本体ケーシング30内にあって中心回転軸に取り付けられた、上面に角型のディスク33を複数個有し、所定方向に高速に回転する円盤状の回転体である分散ローター32；分散ローター32の周囲に一定間隔を保持して固定配置された、分散ローター32に対向する表面に多数の溝が設けられているライナー34；微粉碎物中の所定粒径以下の微粉及び超微粉を連続的に除去するための分級ローター35；本体ケーシング30内に冷風を導入するための冷風導入口46；微粉碎物（原料）を導入するために本体ケーシング30の側面に形成された原料投入口37及び原料供給口39を有する投入管；表面改質処理後のトナー粒子を本体ケーシング30外に排出するための製品排出口40及び製品抜取口42を有する製品排出管；表面改質時間を自在に調整できるように、原料投入口37と原料供給口39との間に設置された開閉可能な原料供給弁38；及び製品排出口40と製品抜取口42との間に設置された製品排出弁41を有している。40

【0117】

10

20

30

40

50

ライナー 3 4 の表面は、図 6 (A) 及び (B) に示すように溝を有していることが、トナー粒子の表面改質を効率的におこなう上でこのましい。角型のディスク 3 3 の個数は、図 3 (A) 及び (B) に示すように、回転バランスを考慮して、偶数個が好ましい。角型のディスク 3 3 の説明図を図 (A) 及び (B) に示す。

【 0 1 1 8 】

図 1、図 2 及び図 7 に示す分級ローター 3 5 は、分散ローター 3 2 の回転方向と同方向に回転するのが、分級の効率を高め、トナー粒子の表面改質の効率を高める上で好ましい。

【 0 1 1 9 】

微粉排出管は、分級ローター 3 5 により除去された微粉及び超微粉を装置外に排出するための微粉排出口 4 5 を有している。

【 0 1 2 0 】

該表面改質装置は、更に、図 4 (A) 及び (B) に示すように、天板 4 3 に対して垂直な軸を有する案内手段としての円筒状のガイドリング 3 6 を本体ケーシング 3 0 内に有している。該ガイドリング 3 6 は、その上端が天板から所定距離離間して設けられており、分級ローター 3 6 の少なくとも一部を覆うようにガイドリングは、支持体により本体ケーシング 3 0 に固定されている。ガイドリング 3 6 の下端は分散ローター 3 2 の角形ディスク 3 3 から所定距離離間して設けられる。該表面改質装置内において、分級ローター 3 5 と分散ローター 3 2 との間の空間が、ガイドリング 3 6 の外側の第一の空間 4 7 と、ガイドリング 3 6 の内側の第二の空間 4 8 とにガイドリング 3 6 によって二分される。第一の空間 4 7 は微粉碎物及び表面改質処理された粒子を分級ローター 3 5 へ導くための空間であり、第二の空間は微粉碎物及び表面改質処理された粒子を分散ローターへ導くための空間である。分散ローター 3 2 上に複数個設置された角型のディスク 3 3 と、ライナー 3 4 との間隙部分が表面改質ゾーン 4 9 であり、該分級ローター 3 5 及び該分級ローター 3 5 の周辺部分が分級ゾーン 5 0 である。

【 0 1 2 1 】

図 7 に示す如く、原料ホッパー 3 8 0 に導入された微粉碎物は、定量供給機 3 1 5 を経由して、投入管の原料投入口 3 7 から原料供給弁 3 8 を通って原料供給口 3 9 より装置内に供給される。表面改質装置には、冷風発生手段 3 1 9 で発生させた冷風を冷風導入口 4 6 から本体ケーシング内に供給し、さらに、冷水発生手段 3 2 0 からの冷水を冷水ジャケット 3 1 に供給し、本体ケーシング内の温度を所定温度に調整する。供給された微粉碎物は、プロア - 3 6 4 による吸引風量、分散ローター 3 2 の回転及び分級ローター 3 5 の回転により形成される旋回流により、円筒状のガイドリング 3 6 の外側の第一の空間 4 7 を旋回しながら分級ローター 3 5 近傍の分級ゾーン 5 0 に到達して分級処理が行われる。本体ケーシング 3 0 内に形成される旋回流の向きは、分散ローター 3 2 及び分級ローター 3 5 の回転方向と同じである。

【 0 1 2 2 】

分級ローター 3 5 によって除去されるべき微粉及び超微粉は、プロワー 3 6 4 の吸引力より分級ローター 3 5 のスリット (図 2 参照) より吸引され微粉排出管の微粉排出口 4 5 及びサイクロン入口 3 5 9 を経由してサイクロン 3 6 9 及びバグ 3 6 2 に捕集される。微粉及び超微粉を除去された微粉碎物は第二の空間 4 8 を経由して分散ローター 3 2 近傍の表面改質ゾーン 4 9 に至り、分散ローター 3 2 に具備される角型ディスク 3 3 (ハンマー) と本体ケーシング 3 0 に具備されたライナー 3 4 によって粒子の表面改質処理が行われる。表面改質が行われた粒子はガイドリング 3 6 に沿って旋回しながら再び分級ローター 3 5 近傍に到達し、分級ローター 3 5 の分級により表面改質された粒子からの微粉及び超微粉の除去がおこなわれる。所定の時間処理を行った後、排出弁 4 1 を開き、表面改質装置から所定粒径以下の微粉及び超微粉が除かれた表面改質されたトナー粒子を取り出す。

【 0 1 2 3 】

所定の重量平均径に調整され、所定の粒度分布に調整され、さらに所定の円形度に表面改質されたトナー粒子は、トナー粒子の輸送手段 3 2 1 により外添剤の外添工程に移送さ

10

20

30

40

50

れる。

【0124】

本発明に用いられる表面改質装置は、鉛直方向下側より分散ローター32、微粉碎物(原料)の投入部39、分級ローター35及び微粉排出部を有している。従って、通常、分級ローター35の駆動部分(モーター等)は分級ローター35の更に上方に設けられ、分散ローター32の駆動部分は分散ローター32の更に下方に設ける。本発明で用いる表面改質装置は、例えば特開2001-259451号公報に記載されている分級ローター35のみを有するTSP分級機(ホソカワミクロン社製)の様に、微粉碎物(原料)を分級ローター35の鉛直上方向より供給することは困難である。

【0125】

本発明において、分級ローター35の最も径の大きい箇所の先端周速は30~120m/secであることが好ましい。分級ローターの先端周速は50~115m/secであることがより好ましく、70~110m/secであることが更に好ましい。30m/secより遅い場合は、分級収率が低下しやすく、トナー粒子中に超微粉が増加する傾向にあり好ましくない。120m/secより速い場合は、装置の振動の増加の問題が生じやすい。

【0126】

更に、分散ローター32の最も径の大きい箇所の先端周速は20~150m/secであることが好ましい。分散ローター32の先端周速は40~140m/secであることがより好ましく、50~130m/secであることが更に好ましい。20m/secより遅い場合は、十分な円形度を有する表面改質粒子を得ることが困難であり好ましくない。150m/secより速い場合は、装置内部の昇温による装置内部での粒子の固着が生じやすく、トナー粒子の分級収率の低下が生じやすく好ましくない。分級ローター35及び分散ローター32の先端周速を上記範囲とすることにより、トナー粒子の分級収率向上させ、効率良く粒子の表面改質をおこなうことができる。

【0127】

次に、本発明のトナーセットを用い、本発明の画像形成方法を好適に実現できる画像形成装置の一例を示す。以下、本発明のトナーaとトナーbとを同時に用いる画像形成方法及びそれを好適に実現できる画像形成装置の例を、図9を参照しながら具体的に説明する。本発明で用いる画像形成装置について、入力をRGB、出力をシアントナーa(淡色シアントナーLC)、シアントナーb(濃色シアントナーC)、マゼンタトナーa(淡色マゼンタトナーLM)、マゼンタトナーb(濃色マゼンタトナーM)、イエロー(Y)、ブラック(K)の6色で出力する場合について説明する。

【0128】

カラー画像形成装置は、6つの画像形成ステーション101、102、103、104、105、106が紙送り方向に直列に並置されており、各画像形成ステーション101~106には、それぞれ像担持体である感光ドラム101a、102a、103a、104a、105a、106a、露光装置101b、102b、103b、104b、105b、106b、現像装置101c、102c、103c、104c、105c、106c、クリーニング装置101d、102d、103d、104d、105d、106d、および1次転写装置101e、102e、103e、104e、105e、106eを備えている。

【0129】

また、各画像形成ステーション101~106の感光ドラム101a~106aと1次転写装置101e~106eとの間を通るように、中間転写体である中間転写ベルト112が矢印方向に移動可能に配置されている。

【0130】

上記構成にて、まず、原稿台ガラス120上に載置された原稿Gをスキャンし、原稿情報をCCD113により電気的信号に変換し、画像処理を施した後、LEDを駆動させ、一様に帯電された感光ドラム101aに静電潜像を形成する。

10

20

30

40

50

【0131】

L E D 露光により形成された静電潜像を現像装置 101c によりトナー像として現像する。このトナー像を 1 次転写装置 101e により中間転写ベルト 112 に 1 次転写する。

【0132】

上記と同様の処理を第 2 ~ 第 6 画像形成ステーション 102 ~ 106 においても行い、中間転写ベルト 112 上に 6 色のトナーを重ねた画像が形成される。

【0133】

一方、給紙カセット 113 から搬送されてきた転写材 P 上に 2 次転写装置 111 によって 2 次転写した後、定着装置 109 により定着し機外に排紙する。

【0134】

次に画像信号の流れを示す。

【0135】

まず、原稿台ガラス 120 上に載置された原稿 G をスキャンし、原稿情報を CCD 113 により電気的信号に変換し、デジタル信号化する。

【0136】

デジタル信号化されたデータを画像処理ブロックで加工し、RGB 信号を適当なデータとして変換し、実際に出力する色分解を行う。この色分解を行う際、ダイレクトマッピングによって Y、K、C、LC、M、LM の 6 色を同時にを行うことが好ましいが、まず Y、K、C、M の 4 色に色分解を行い、その後、C を LC と C、M を LM と M といった色分解を行うことも出来る。

【0137】

以上のように RGB データを出力用の版データに変換した後、ガンマ補正及びハーフトーン処理を行い、階調データに応じてレーザ出力のパルス幅変調を行うことにより、レーザ出力量に応じた電位の静電潜像が感光ドラム 101a ~ 106a 上に形成される。

【0138】

LC と C、あるいは LM と M の版データへの変換については、トナーの濃度レベルにより様々な組み合わせが考えられるが、図 10 に基本となる直線的な階調を示す。図示したとおり、ハイライトで先にトナー a が立ち上がり、中間階調付近からトナー b が入り始め、しばらくトナー a、トナー b の組み合わせで階調を再現しながら、高濃度部ではトナー a の使用が制限されていくものである。このときの階調の組み合わせは、粒状性や階調性、色域等の画像品質と、トナー消費量の関係より決定される。また本明細書では簡単のため、直線的な階調を図示したが、実際には図 11 に示したとおり、濃淡各トナーの濃度の入り始めは緩やかなカーブを描くことが好適である。

【0139】

以下、本発明における各物性の測定方法について説明する。

【0140】

<トナー及び中間転写体の最大変位量、塑性変位量の測定>

本発明においてトナー及び中間転写体の最大変位量、塑性変位量の測定は（株）エリオニクス社製 超微小硬度計 ENT 1100 で測定した。使用圧子は $100 \mu m \times 100 \mu m$ 四方の平圧子を用い、測定環境は 27℃、湿度 60% で測定した。最大荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ に対し、 $0.98 \times 10^{-5} N / sec$ のスピードで荷重を掛ける。最大荷重に到達後、 $0.1 sec$ の間、その荷重で放置する。その時に変位している量を最大変位量とした。さらに最大荷重を経て $0.98 \times 10^{-5} N / sec$ のスピードで除荷し、荷重が 0 になったときの変位量を塑性変位量とした。

【0141】

1) トナーの最大変位量、塑性変位量（弹性変形率 E_a、E_b）の測定

トナーの測定はセラミックセル上にトナーを塗り、トナーがセル上に分散するように微小なエアーを吹き付ける。そのセルを装置にセットして測定する。

【0142】

測定は装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用写真画面（横幅：160 μm 縦幅：12 50

0 μm)にトナーが1粒で存在しており、測定するトナーの重量平均粒径 ± 1 μmのものを選択して測定する。なお、測定用写真画面から任意のトナーを選択して粒径を測定手段は超微小硬度計ENT1100付帯のソフトを用いて測定した。任意の場所から粒子100個を選んで測定し、測定結果の最大値、最小値それぞれ10個は除いて残り80個をデータとして使用し、その80個の平均から最大変位量、塑性変位量を求めた。

【0143】

2) トナーの弾性変形率(Ea2、Eb2)の測定

1) の方法でトナーの最大変位量、塑性変位量(弾性変形率 Ea、Eb)を測定後、装置付帯の顕微鏡で測定前と同様にトナー粒子1粒が存在していることを確認する。トナー粒子が存在していない、もしくは複数存在するような場合は、平圧子を清掃し他の場所でトナー粒子1粒で存在しているものを選択し、1) からやり直す。

10

【0144】

一度測定したトナー粒子に対して再度、同じ荷重とスピードで負荷、除荷を行う。このときの最大変位量(Sa2、Sb2)と塑性変位量(Ia2、Ib2)から弾性変形率(Ea2、Eb2)を算出した。

【0145】

1) と同様に、一つのトナー処方につき100回測定し、測定結果の最大値、最小値それぞれ10個は除いて残り80個をデータとして使用し、その80個の平均からEa2、Eb2を求めた。

【0146】

<平均円形度の測定>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(シスメックス社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出する。

20

【0147】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

30

【0148】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さと定義する。測定は、512 × 512の画像処理解像度(0.3 μm × 0.3 μmの画素)で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

【0149】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0150】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点iでの円形度(中心値)をc_i、測定粒子数をmとすると、次式から算出される。

40

【0151】

【数2】

$$\text{平均円形度} C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

【0152】

また、円形度標準偏差SDは、平均円形度C、各粒子における円形度c_i、測定粒子数

50

をmとすると次式から算出される。

【0153】

【数3】

$$\text{円形度標準偏差 } S D = \left[\sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / m \right]^{1/2}$$

【0154】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度0.4~1.0を0.01ごとに等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う。10

【0155】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固体物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中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スルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150型」（日科機バイオス社製）を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26~27になるよう装置の設置環境を23±0.5にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。20

【0156】

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000~1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2μm未満のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0157】

さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度を向上(256×256 512×512)によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA-2100の方が有用である。30

【0158】

<粉体状態における明度L*の測定>

粉体状態のトナーにおけるL*は、JIS Z-8722に準拠する分光式色差計「SE-2000」（日本電色工業社製）を用い、光源はC光源2度視野で測定する。測定は付属の取り扱い説明書に沿って行うが、標準板の標準合わせには、オプションの粉体測定用セル内に2mm厚で30mmのガラスを介した状態で行うのが良い。より詳しくは、前記分光式色差計の粉体試料用試料台（アタッチメント）上に、試料粉体（トナー）を充填したセルを設置した状態で測定を行う。なお、セルを粉体試料用試料台に設置する以前に、セル内の内容積に対して80%以上粉体試料を充填し、振動台上で1回/秒の振動を30秒間加えた上で測定する。40

【0159】

<トナー粒度分布の測定>

本発明において、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型（コールター社製）を用いて測定することができる。また、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。測定においては、電解液が使用されるが、この電解液には1%NaCl水溶液が使用される。1%NaCl水溶液は、1級塩化ナ

10

20

30

40

50

トリウムを使用して調製しても良いし、また例えば、I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製)等の市販品を使用しても良い。

【0160】

測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中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スルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で約1～3分間分散処理し、前記測定装置により、アパー・チャーワーとして100μmアパー・チャーワーを用いて、2.00μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出し、重量平均粒径(D4)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求める。

【0161】

チャンネルとしては、2.00～2.52μm; 2.52～3.17μm; 3.17～4.00μm; 4.00～5.04μm; 5.04～6.35μm; 6.35～8.00μm; 8.00～10.08μm; 10.08～12.70μm; 12.70～16.00μm; 16.00～20.20μm; 20.20～25.40μm; 25.40～32.00μm; 32.00～40.30μmの13チャンネルを用いる。

【0162】

< G P C による分子量測定 >

ゲルパーキューションクロマトグラフィー(G P C)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0163】

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン(T H F)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のT H F試料溶液を約50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数(リテンションタイム)との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co. 製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはR I(屈折率)検出器を用いる。

【0164】

カラムとしては、 10^3 ～ 2×10^6 の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex G P C K F - 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組み合せや、Waters社製のμ-styragel 500, 103, 104, 105の組み合せを挙げることができる。

【0165】

< ワックスの最大吸熱ピークの極大温度の測定 >

温度曲線：昇温I(30～200、昇温速度10 / min)

降温I(200～30、降温速度10 / min)

昇温II(30～200、昇温速度10 / min)

トナー及びワックスの最大吸熱ピークは、示差走査熱量計(D S C測定装置)D S C 2920(T Aインスツルメンツジャパン社製)を用いてA S T M D 3418 - 82に準じて測定する。

【0166】

測定試料は3～7mg、好ましくは4～5mgを精密に秤量する。それをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30～200の間で、昇温速度10 / minで常温常湿下で測定を行う。ワックスのピーク温度は、昇温IIの過程でピークトップとなる温度を測定する。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0167】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0168】

<ポリエステル樹脂1の製造例>

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、		
ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	10 質量部	
ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	40 質量部	10
テレフタル酸	20 質量部	
無水トリメリット酸	5 質量部	
フマル酸	25 質量部	
2-エチルヘキサン酸錫	0.05 質量部	

を仕込み、窒素雰囲気下、200～210で約5時間反応させ、ポリエステル樹脂1を得た。得られたポリエステル樹脂のGPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0169】

<ポリエステル樹脂2の製造例>

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、		
ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	40 質量部	20
ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	10 質量部	
テレフタル酸	12 質量部	
無水トリメリット酸	1 質量部	
フマル酸	37 質量部	
2-エチルヘキサン酸錫	0.05 質量部	

を仕込み、窒素雰囲気下、210～220で約4時間反応させ、ポリエステル樹脂2を得た。得られたポリエステル樹脂のGPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0170】

<ビニル系重合体の製造例>

・スチレン	75 質量部	
・アクリル酸n-ブチル	21 質量部	
・マレイン酸モノブチル	3 質量部	
・2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパー-オキシシクロヘキシル)プロパン	1 質量部	

四つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら四つ口フラスコ内を十分に窒素で置換し、120に昇温させた後、上記各成分を約4時間かけて四つ口フラスコ内に滴下した。更にキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去してビニル系重合体を得た。得られたビニル系重合体のGPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

【0171】

<シアントナーa1及びシアン現像剤a1の製造例>

表2に示すトナー材料を、表2に示す組成でヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った。得られた混合物を二軸式押出機で溶融混練し、溶融混練物を冷却し、冷却物をハンマーミルを用いて粒径約1～2mm程度に粗粉碎した。次いで、粗粉碎物をエアージェット方式による微粉碎機で粉碎品の重量平均粒径が5.5μmになるように粉碎圧を調節しながら微粉碎した。

【0172】

さらに、得られた微粉碎物を図1～8に示したような処理装置を用い、分級ローター先端周速110m/secで微粒子を除去しながら、分散ローター先端周速を130m/s

e c で 4 5 秒間表面処理を行った（原料供給口 3 9 より微粉碎物を投入終了後、4 5 秒間処理後、排出弁 4 1 を開けて処理品として取り出した）。その際、分散ローター 3 2 上部に角型のディスク 3 3 を 1 2 個設置し、ガイドリング 3 6 と分散ローター 3 2 上角型ディスク 3 3 の間隔を 1 0 mm、分散ローター 3 2 とライナー 3 4 との間隔を 5 mm とした。またプロワー風量を 1 4 m³ / m i n、ジャケットに通す冷媒の温度及び冷風温度 T 1 を - 2 0 ℃ とし、重量平均粒径 6 . 0 μm のシアントナー a 1 樹脂粒子を得た。シアントナー a 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 3 】

更にシアントナー a 1 と、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性マンガンマグネシウムフェライトキャリア粒子（個数平均粒径 5 0 μm）とを、トナー濃度が 6 質量 % になるように混合し、二成分系現像剤であるシアノン現像剤 a 1 を得た。10

【 0 1 7 4 】

< 各色トナー及び現像剤の製造例 >

トナー材料を表 2 及び 3 に示すトナー材料を使用し、溶融混練の温度を変えてシアントナー a 2 ~ a 8 、シアントナー b 1 ~ b 4 、マゼンタトナー a 1 ~ a 8 、マゼンタトナー b 1 ~ b 4 、イエロートナー 1 ~ 4 、ブラックトナー 1 ~ 4 を得た。得られた各トナーの物性を表 4 に示す。

【 0 1 7 5 】

また、各トナーに、シアントナー a 1 と同様にキャリアを混合して、現像剤を得た。

【 0 1 7 6 】

< 実施例 1 >

図 9 に示す画像形成装置を用いて、普通紙（カラーレーザーコピア用紙 T K C L A 4 ; キヤノン製）を用い、プリンター モードでシアノン現像剤 a 1 を図 9 の 1 0 1 c 、シアノン現像剤 b 1 を 1 0 2 c にセットし、常温常湿環境（2 3 ℃ / 湿度 6 0 % ）、高温高湿環境（3 0 ℃ / 湿度 8 0 % ）及び常温低湿環境（2 3 ℃ / 湿度 5 % ）の各環境にシアノン現像剤 a 1 及びシアノン現像剤 b 1 をセットした画像形成装置を 3 日間放置して調湿し、画像を出力した。また、出力画像はハーフトーンで、図 1 0 の矢印で示した階調（階調データ 1 9 0 のハーフトーン）を出力したものを見評価した。またトナー載り量はシアントナー a 、シアントナー b の総量が 1 2 g / m² になるようにコントラスト電位を調節した。

【 0 1 7 7 】

上記画像形成装置については、発明の実施の形態において既に述べた通りである。

【 0 1 7 8 】

色味変動差の測定

色味変動差は a * 、 b * を SpectroScan Transmission (Gretag Macbeth 社製) を用いて測定することによって求められる。以下に具体的な測定条件の一例を示す。

【 0 1 7 9 】

< 測定条件 >

観測光源 : D 5 0

観測視野 : 2 °

濃 度 : DIN N B

白色基準 : Pap

フィルター : なし

【 0 1 8 0 】

一般に、 a * 、 b * とは、色を数値化して表現するのに有用な手段である L * a * b * 表色系で用いられている値である。 a * 及び b * は、両者で色相を表す。色相とは、赤、黄、緑、青、紫等、色あいを尺度化したものである。 a * 及び b * のそれぞれは、色の方向を示しており、 a * は赤 - 緑方向、 b * は黄 - 青方向を表している。本発明において色味変動の差 (C) を以下のように定義した。

$$C = \{ (H H \text{ 環境の画像の } a^* - N L \text{ 環境の画像の } a^*)^2 \}$$

10

20

30

40

50

$$+ (\text{H}\text{H} \text{環境の画像の } b^* - \text{N}\text{L} \text{環境の画像の } b^*)^2 \}^{1/2}$$

【0181】

測定は、画像中の任意の5点を測定してその平均値を求めた。評価方法は、高温高湿環境（H H 環境）と常温低湿環境（N L 環境）で出力したハーフトーン画像の a^* 、 b^* を測定し、上記式によって C を求めた。

A : 0 C < 0 . 8

B : 0 . 8 C < 1 . 6

C : 1 . 6 C < 2 . 4

D : 2 . 4 C < 3 . 2

E : 3 . 2 C

10

【0182】

実施例1では環境による色味変動が少ない非常に良好な画像を出力することが出来た。評価結果を表5に示す。

【0183】

<実施例2～5及び比較例1～3>

表5に示すトナーの組み合わせで、シアン現像剤aを図9の101cに、シアン現像剤bを102cにそれぞれセットし、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0184】

<実施例6～10及び比較例4～6>

表6に示すトナーの組み合わせで、マゼンタ現像剤aを図9の103cに、マゼンタ現像剤bを104cにそれぞれセットし、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表6に示す。

20

【0185】

<実施例11～15及び比較例7～9>

表7に示すトナーの組み合わせで、シアン現像剤aを図9の101cに、シアン現像剤bを102cに、マゼンタ現像剤aを図9の103cに、マゼンタ現像剤bを104cに、イエロー現像剤を図9の105cに、ブラック現像剤を図9の106cに、それぞれセットして、画像面積30%のオリジナル原稿を使用し、200mm/secの画像形成速度で、0～20000枚の耐久試験を常温低湿環境、高温高湿環境それぞれで行った。

30

【0186】

耐久試験は以下の評価方法に基づいて評価した。

【0187】

転写効率の測定

転写性は、耐久後の画像を現像、転写し、感光体上の転写前のトナー量（単位面積あたり）と、中間転写体上のトナー量（単位面積あたり）をそれぞれ測定した。さらにもう1枚画像を現像、転写し、中間転写体上のトナー量（単位面積あたり）と記録部材上のトナー量（単位面積あたり）をそれぞれ測定し下式により求めた。

$$\text{1次転写効率} (\%) = \{ (\text{中間転写体上のトナー量}) / (\text{感光体上の転写前のトナー量}) \} \times 100$$

40

$$\text{2次転写効率} (\%) = \{ (\text{記録部材上のトナー量}) / (\text{中間転写体上のトナー量}) \} \times 100$$

【0188】

評価方法は以下の基準に基づき、耐久後の転写効率で判断した。

A : 非常に良好（92%以上）

B : 良好（90%～92%未満）

C : 普通（88%～90%未満）

D : 悪い（88%未満）

【0189】

転写不良の痕跡数の測定

50

高温高湿環境下にて20000枚の耐久試験を行った後、全ベタを出力させ、A3画像中にある転写不良の痕跡数にて判断をした。

A：転写不良の痕跡数が0から3

B：転写不良の痕跡数が4から7

C：転写不良の痕跡数が8から11

D：転写不良の痕跡数が12以上

【0190】

結果を表8に示す。

【0191】

【表1】

	Tg(°C)	分子量測定結果(GPC)		
		Mw (×10 ³)	Mn (×10 ³)	Mw/Mn
ホリエステル樹脂1	62	100	3.4	29.4
ホリエステル樹脂2	52	12.9	2.4	5.4
ビニル系重合体	65	200.0	7.5	26.7

【0192】

10

20

【表2】

	樹脂(部数)	着色剤(部数)	離型剤(部数)	添加剤(部数)
シアントナ-a1	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	C.I.ピゲメントブルー 15:3 (0.6部)	WaxA(5.5部)	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸 アルミニウム化合物(2.0部)
シアントナ-a2	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.5部)
シアントナ-a3	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.7部)
シアントナ-a4	ホリエスカル樹脂1(65部) ホリエスカル樹脂2(15部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.5部)
シアントナ-a5	ホリエスカル樹脂1(80部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(6.0部)	" (1.0部)
シアントナ-a6	ホリエスカル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	" (2.0部)
シアントナ-a7	ホリエスカル樹脂1(70部) ビニル系重合体(30部)	"	WaxB(6.0部)	ヘンジル酸紗素化合物 (2.0部)
シアントナ-a8	ホリエスカル樹脂1(70部) ビニル系重合体(30部)	"	WaxB(6.0部)	" (2.0部)
マセントナ-a1	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	C.I.ピゲメントレッド 57:1 (0.8部)	WaxA(5.5部)	3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸 アルミニウム化合物(2.0部)
マセントナ-a2	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.5部)
マセントナ-a3	ホリエスカル樹脂1(70部) ホリエスカル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.7部)
マセントナ-a4	ホリエスカル樹脂1(65部) ホリエスカル樹脂2(15部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	" (1.5部)
マセントナ-a5	ホリエスカル樹脂1(80部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(6.0部)	" (1.0部)
マセントナ-a6	ホリエスカル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	" (2.0部)
マセントナ-a7	ホリエスカル樹脂1(70部) ビニル系重合体(30部)	"	WaxB(6.0部)	ヘンジル酸紗素化合物 (2.0部)
マセントナ-a8	ホリエスカル樹脂1(70部) ビニル系重合体(30部)	"	WaxB(6.0部)	" (2.0部)

WaxA:パラフィンWax 融点80°C、GPC分子量(Mw:900)

WaxB:パラフィンWax 融点80°C、GPC分子量(Mw:600)

10

20

30

【0193】

【表3】

	樹脂(部数)	着色剤(部数)	離型剤(部数)	添加剤(部数)
シアントナ-b1	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	C.I.ピケメントブルー 15:3(4.0部)	WaxA(5.0部)	3,5-ジ-tert-ブチリカル酸 アルミニウム化合物(1.8部)
シアントナ-b2	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	"(1部)
シアントナ-b3	ホリエスチル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	ヘンジカル酸カルボン酸化合物 (2.0部)
シアントナ-b4	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(20部) ビニル系重合体(10部)	"	WaxB(6.0部)	"(1.0部)
マセントナ-b1	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	C.I.ピケメントレッド 57:1(5.0部)	WaxA(5.0部)	3,5-ジ-tert-ブチリカル酸 アルミニウム化合物(1.8部)
マセントナ-b2	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	"(1部)
マセントナ-b3	ホリエスチル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	ヘンジカル酸カルボン酸化合物 (2.0部)
マセントナ-b4	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(20部) ビニル系重合体(10部)	"	WaxB(6.0部)	"(1.0部)
イエロートナ-1	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	C.I.ピケメントイエロー 74(5.5部)	WaxA(5.0部)	3,5-ジ-tert-ブチリカル酸 アルミニウム化合物(1.8部)
イエロートナ-2	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	"(1部)
イエロートナ-3	ホリエスチル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	ヘンジカル酸カルボン酸化合物 (2.0部)
イエロートナ-4	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(20部) ビニル系重合体(10部)	"	WaxB(6.0部)	"(1.0部)
ブラックタ-1	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	カーボンブラック (4.0部)	WaxA(5.0部)	3,5-ジ-tert-ブチリカル酸 アルミニウム化合物(1.8部)
ブラックタ-2	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(10部) ビニル系重合体(20部)	"	WaxA(5.0部)	"(1部)
ブラックタ-3	ホリエスチル樹脂2(60部) ビニル系重合体(40部)	"	WaxA(5.0部)	ヘンジカル酸カルボン酸化合物 (2.0部)
ブラックタ-4	ホリエスチル樹脂1(70部) ホリエスチル樹脂2(20部) ビニル系重合体(10部)	"	WaxB(6.0部)	"(1.0部)

WaxA:ハーフインワックス 融点80°C、GPC分子量(Mw:900)

WaxB:ハーフインワックス 融点80°C、GPC分子量(Mw:800)

10

20

30

【表4】

	溶融温度(℃)	平均円形度	粉体状態の トナ-の明度(L*)	重量平均粒径 (μm)	最大変位量 (S_a) (μm)	塑性変位量 (ϵ_a) (μm)	弹性変位量 (E_a) (%)	最大変位量 (S_d) (μm)	塑性変位量 (ϵ_d) (μm)	弹性変位量 (E_d) (%)
ジアント-a1	130	0.940	60.7	6.0	0.189	0.114	39.68	0.112	0.036	67.86
ジアント-a2	130	0.949	60.4	6.0	0.190	0.110	42.11	0.115	0.035	69.57
ジアント-a3	120	0.959	61.0	5.5	0.188	0.102	45.74	0.107	0.031	71.03
ジアント-a4	100	0.971	61.5	5.5	0.186	0.098	46.77	0.121	0.033	72.73
ジアント-a5	140	0.919	59.1	7.0	0.184	0.121	34.24	0.090	0.041	54.44
ジアント-a6	100	0.975	61.5	5.0	0.290	0.144	50.34	0.117	0.029	75.21
ジアント-a7	150	0.915	58.8	7.0	0.172	0.128	25.58	0.085	0.041	51.76
ジアント-a8	160	0.911	58.4	8.0	0.181	0.127	21.12	0.086	0.044	48.84
ロバント-a1	130	0.941	57.9	6.0	0.187	0.113	39.57	0.109	0.034	68.81
ロバント-a2	130	0.948	57.3	6.0	0.190	0.111	41.58	0.101	0.029	71.29
ロバント-a3	120	0.959	58.1	5.5	0.187	0.102	45.45	0.099	0.027	72.73
ロバント-a4	100	0.972	58.8	5.5	0.186	0.097	47.85	0.110	0.029	73.64
ロバント-a5	140	0.918	57.1	7.0	0.180	0.118	34.44	0.079	0.036	54.43
ロバント-a6	100	0.973	57.5	5.0	0.292	0.142	51.37	0.110	0.026	76.36
ロバント-a7	150	0.915	55.1	7.0	0.171	0.128	25.15	0.085	0.042	50.59
ロバント-a8	160	0.912	54.7	8.0	0.182	0.125	22.84	0.071	0.038	48.48
ジアント-b1	130	0.945	38.9	6.0	0.201	0.125	37.81	0.115	0.043	62.61
ジアント-b2	130	0.971	39.4	7.0	0.236	0.132	44.07	0.121	0.041	66.12
ジアント-b3	100	0.973	40.1	7.0	0.309	0.187	39.48	0.131	0.046	64.89
ジアント-b4	120	0.917	37.9	8.0	0.265	0.165	37.74	0.119	0.077	35.29
ロバント-b1	120	0.946	33.1	8.0	0.205	0.126	38.54	0.108	0.040	62.96
ロバント-b2	120	0.972	34.5	7.0	0.234	0.131	44.02	0.121	0.039	67.77
ロバント-b3	100	0.973	32.1	7.0	0.314	0.189	39.81	0.132	0.046	65.15
ロバント-b4	110	0.918	32.4	8.0	0.281	0.163	37.55	0.107	0.074	30.84
リビント-1	130	0.940	83.2	6.0	0.195	0.133	31.79	0.117	0.044	62.39
リビント-2	130	0.965	84.1	7.0	0.230	0.139	39.57	0.114	0.039	65.79
リビント-3	100	0.971	84.9	7.0	0.299	0.200	33.11	0.121	0.044	63.84
アラックト-4	120	0.910	82.2	8.0	0.255	0.175	31.37	0.118	0.072	38.98
アラックト-1	120	0.946	14.4	6.0	0.184	0.120	34.78	0.115	0.041	64.35
アラックト-2	120	0.971	13.5	7.0	0.222	0.130	41.44	0.120	0.038	68.33
アラックト-3	100	0.973	15.4	7.0	0.283	0.185	34.63	0.126	0.046	63.49
アラックト-4	120	0.917	12.2	8.0	0.242	0.162	33.06	0.115	0.074	35.65

【0195】

【表5】

	シアントナ-a	シアントナ-b	Ea-Eb	Ea2-Eb2	色相(a* b*)			色味変動の差 評価
					a*	b*	HL環境	
実施例1	シアントナ-a1	シアントナ-b1	1.87	5.29	-27.20	-41.45	-27.48	-41.87 0.51 A
実施例2	シアントナ-a2	シアントナ-b1	4.30	6.96	-27.10	-41.59	-26.81	-42.15 0.63 A
実施例3	シアントナ-a3	シアントナ-b1	7.93	8.42	-26.98	-41.61	-26.27	-42.50 1.14 B
実施例4	シアントナ-a4	シアントナ-b1	8.96	10.12	-27.28	-42.75	-28.65	-42.01 1.56 B
実施例5	シアントナ-a5	シアントナ-b2	9.83	11.68	-26.45	-41.22	-25.47	-42.85 1.90 C
比較例1	シアントナ-a6	シアントナ-b1	12.53	12.60	-26.05	-40.74	-27.49	-42.63 2.38 C
比較例2	シアントナ-a7	シアントナ-b3	13.90	13.13	-27.77	-42.71	-29.51	-40.41 2.88 D
比較例3	シアントナ-a8	シアントナ-b4	16.62	13.55	-28.05	-40.04	-29.59	-43.30 3.60 E

【0 1 9 6】

【表6】

	マゼンタトナ-a	マゼンタトナ-b	Ea-Eb	Ea2-Eb2	色相(a* b*)			色味変動の差		
					a*	b*	a*	b*	ΔC	評価
実施例6	マゼンタトナ-a1	マゼンタトナ-b1	1.76	5.14	66.31	-15.11	65.88	-15.44	0.54	A
実施例7	マゼンタトナ-a2	マゼンタトナ-b1	3.04	8.33	66.21	-15.24	65.92	-15.83	0.66	A
実施例8	マゼンタトナ-a3	マゼンタトナ-b1	6.91	9.77	65.91	-15.36	66.39	-15.97	0.78	A
実施例9	マゼンタトナ-a4	マゼンタトナ-b1	9.31	10.68	66.58	-14.88	67.29	-14.22	0.97	B
実施例10	マゼンタトナ-a5	マゼンタトナ-b2	9.58	13.34	65.43	-15.57	66.46	-16.24	1.23	B
比較例4	マゼンタトナ-a6	マゼンタトナ-b1	12.83	13.4	65.17	-15.89	66.77	-16.67	1.78	C
比較例5	マゼンタトナ-a7	マゼンタトナ-b3	14.66	14.56	66.97	-14.37	69.14	-13.17	2.48	D
比較例6	マゼンタトナ-a8	マゼンタトナ-b4	14.71	15.64	67.31	-13.97	70.02	-12.76	2.97	D

【0 1 9 7】

【表7】

	シアントナ-a	シアントナ-b	マゼンタナ-a	マゼンタナ-b	イエロートナ-	ブラックナー-
実施例11	シアントナ-a1	シアントナ-b1	マゼンタナ-a1	マゼンタナ-b1	イエロートナ-1	ブラックトナ-1
実施例12	シアントナ-a2	シアントナ-b1	マゼンタナ-a2	マゼンタナ-b1	イエロートナ-1	ブラックトナ-1
実施例13	シアントナ-a3	シアントナ-b1	マゼンタナ-a3	マゼンタナ-b1	イエロートナ-1	ブラックトナ-1
実施例14	シアントナ-a4	シアントナ-b1	マゼンタナ-a4	マゼンタナ-b1	イエロートナ-1	ブラックトナ-1
実施例15	シアントナ-a5	シアントナ-b2	マゼンタナ-a5	マゼンタナ-b2	イエロートナ-2	ブラックトナ-2
比較例7	シアントナ-a6	シアントナ-b1	マゼンタナ-a6	マゼンタナ-b1	イエロートナ-1	ブラックトナ-1
比較例8	シアントナ-a7	シアントナ-b3	マゼンタナ-a7	マゼンタナ-b3	イエロートナ-3	ブラックトナ-3
比較例9	シアントナ-a8	シアントナ-b4	マゼンタナ-a8	マゼンタナ-b4	イエロートナ-4	ブラックトナ-4

【0 1 9 8】

【表8】

	1次転写効率 NL環境(%)	2次転写効率 NL環境(%)	1次転写効率 HH環境(%)	2次転写効率 HH環境(%)	評価	転写効率 評価	2次転写効率 HH環境(%)	評価	転写数(HH環境) 痕跡数(HH環境)	評価
	転写率	評価	転写率	評価			転写率	評価	個数	評価
実施例11	94	A	94	A	94	A	93	A	1	A
実施例12	93	A	94	A	92	A	92	A	3	A
実施例13	92	A	93	A	92	A	91	B	4	B
実施例14	91	B	91	B	90	B	90	B	5	B
実施例15	90	B	90	B	90	B	89	C	7	B
比較例7	89	C	89	C	88	C	87	D	9	C
比較例8	88	C	88	C	87	D	86	D	11	C
比較例9	88	C	87	D	86	D	84	D	13	D

【図面の簡単な説明】

【0199】

【図1】本発明のトナーの製造方法において、微粉砕物の分級及び表面改質処理をおこなって、好適な粒度分布を有し、表面改質されたトナー粒子を得るための工程に好適に使用される表面改質装置の一例の概略断面図を示す。

【図2】(A)は分級ローターの概略的な水平投影面図を示し、(B)は分級ローターの概略的断面図を示す。

【図3】(A)は分散ローターの水平投影面図を示し、(B)は分散ローターの概略的な垂直投影面図を示す。

【図4】(A)はガイドリングの直径を説明するための図を示し、(B)はガイドリング及びガイドリングの支持体の斜視図を示す。

【図5】(A)は角型のディスクの概略的な水平投影面図を示し、(B)は角型のディスクの概略的な垂直投影面図を示す。

【図6】(A)はライナーの概略的な水平投影面図を示し、(B)はライナーの部分的説明図を示す。
10

【図7】本発明のトナーの製造方法を説明するための部分的フロー図を示す。

【図8】(A)はガイドリンクと角型のディスクとのクリアランスを説明するための図を示し、(B)は角型のディスクとライナーとのクリアランスを説明するための図を示す。

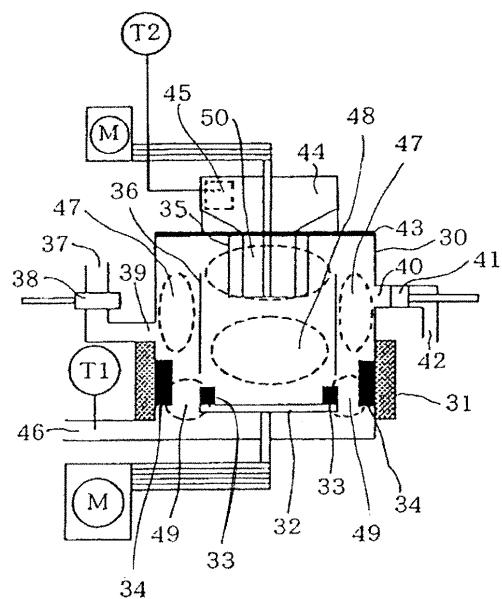
【図9】本発明の好適な画像形成装置の概略図である。

【図10】基本となる直線的な階調を示すグラフである。

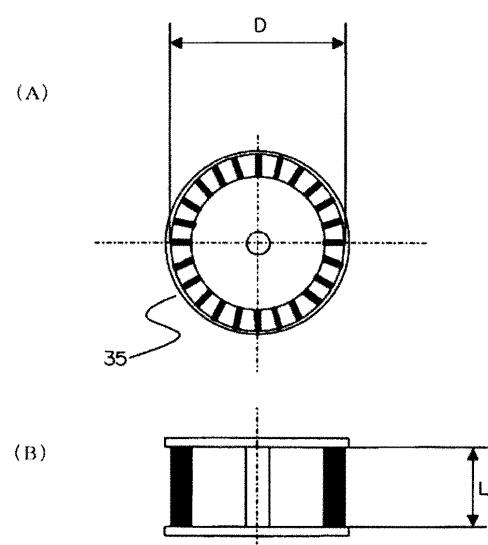
【図11】好適な階調再現を示すグラフである。

【図12】荷重 $9.8 \times 10^{-5} N$ におけるトナーの変位量の測定結果の一例を示すグラフである。

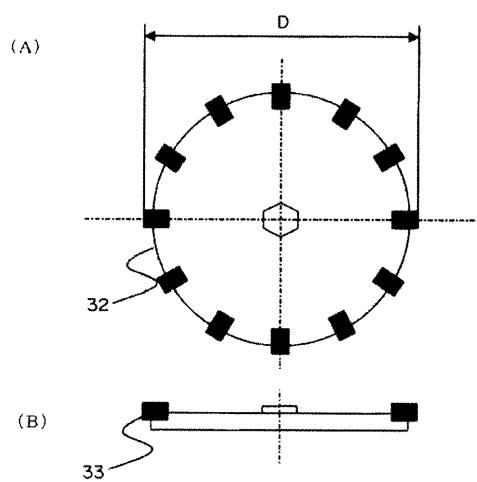
【図1】



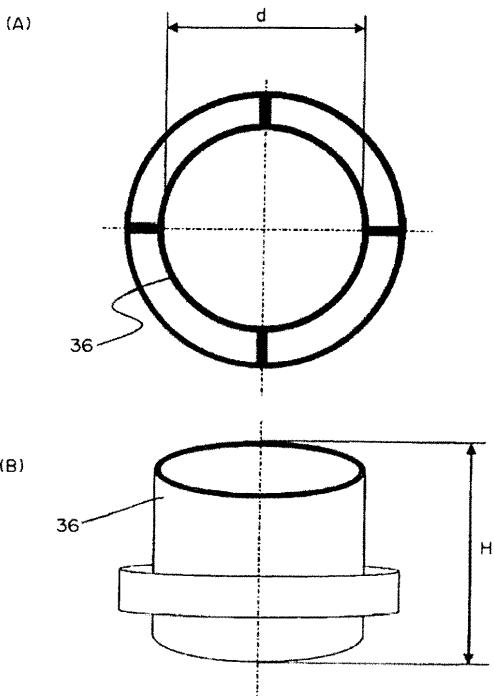
【図2】



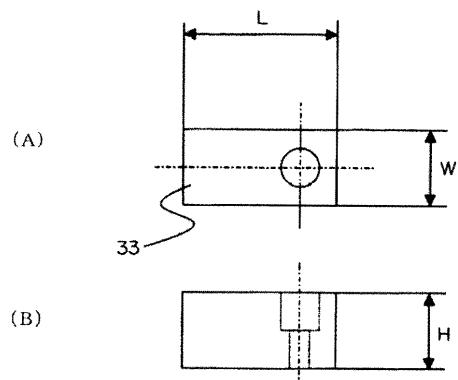
【図3】



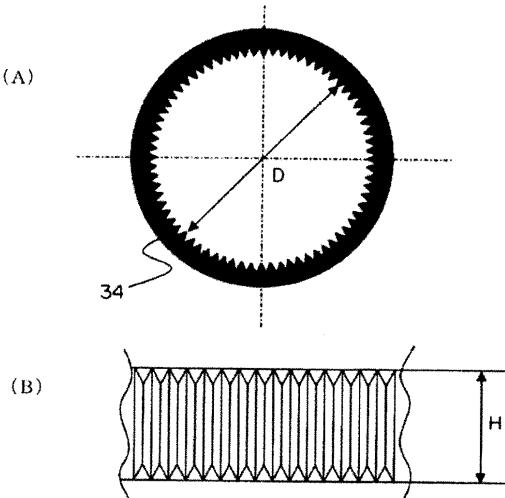
【図4】



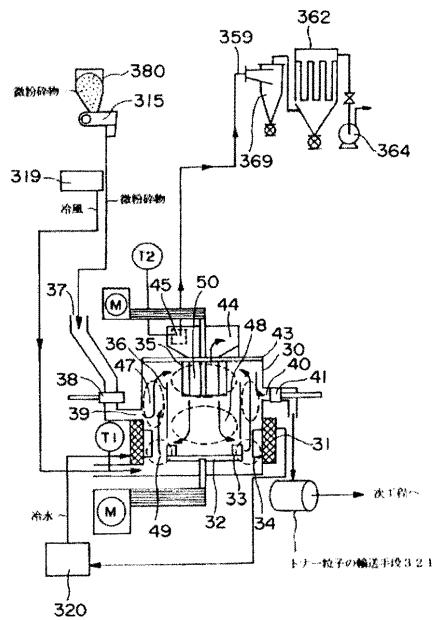
【図5】



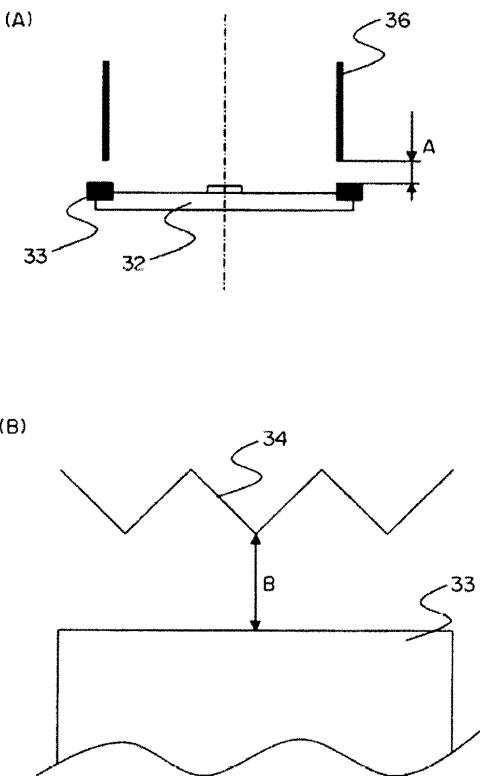
【図6】



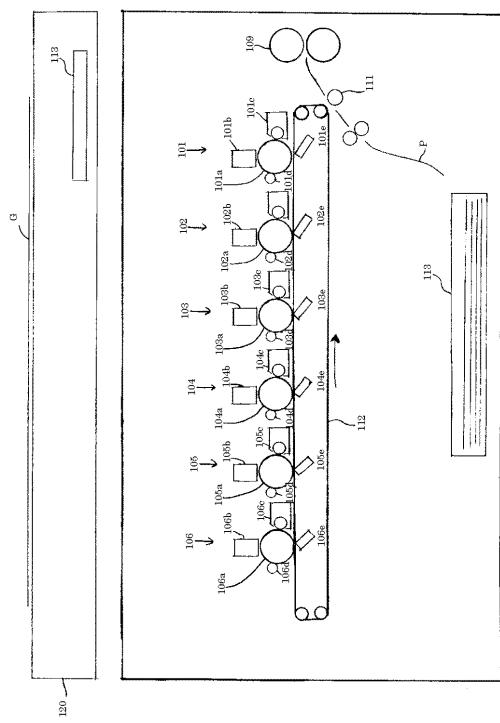
【図7】



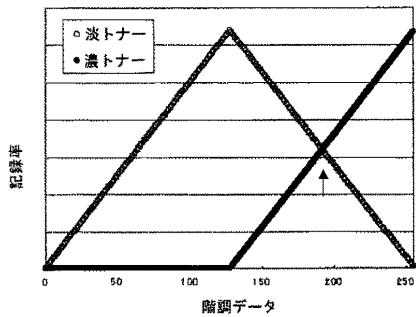
【図8】



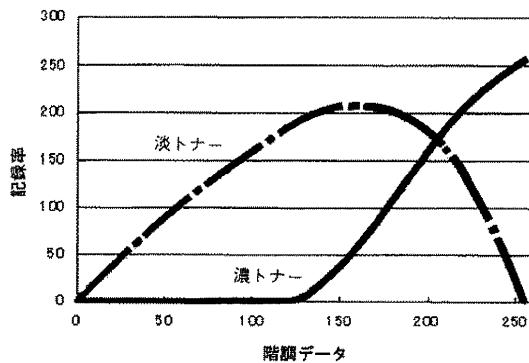
【図9】



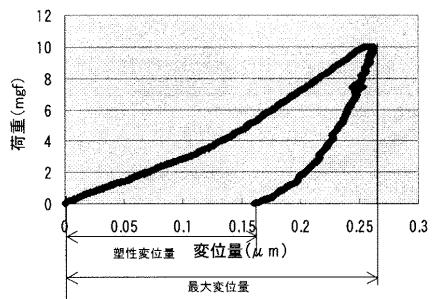
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 邦彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 飯田 育
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 池田 直隆
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 板倉 隆行
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 AA21 CA14 EA10