

(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2009-168930  
(P2009-168930A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.

**G03G 9/08 (2006.01)**  
**G03G 9/087 (2006.01)**  
**G03G 9/113 (2006.01)**

F 1

GO3G 9/08 365  
 GO3G 9/08 331  
 GO3G 9/10 352  
 GO3G 9/08 381

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号

特願2008-4537 (P2008-4537)

(22) 出願日

平成20年1月11日 (2008.1.11)

(71) 出願人

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂九丁目7番3号

(74) 代理人

100075258

弁理士 吉田 研二

(74) 代理人

100096976

弁理士 石田 純

(72) 発明者

犬飼 崇志

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

(72) 発明者

中嶋 与人

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用現像剤及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 帯電性能(特に、高温高湿環境下における放置後の帯電量低下の抑制)および定着性に優れた静電荷現像用現像剤を提供する。

【解決手段】 静電荷現像用現像剤は、結晶性ポリエスチル樹脂と離型剤とを含むトナーであって、ルテニウム染色した該トナー断面に該結晶性樹脂ポリエスチル樹脂が該離型剤と接触した構造体が存在し、該構造体の断面積をA、該離型剤単独の断面積をB、該結晶性樹脂ポリエスチル樹脂単独の断面積をCとしたとき、 $5 \leq 100 \times A / (A + B + C) \leq 35$ であり、かつトナー粒子中の残留アルコール成分が0.01 ppm ~ 10 ppmであるトナーと、シロキサン構造を有する樹脂にて被覆されたキャリアと、を含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性ポリエステル樹脂と離型剤とを含むトナーであって、

トナー粒子断面に該結晶性ポリエステル樹脂が該離型剤と接触した構造体が存在し、該構造体の断面積をA、該離型剤単独の断面積をB、該結晶性ポリエステル樹脂単独の断面積をCとしたとき、 $5 \leq 100 \times A / (A + B + C) \leq 35$ であり、かつトナー粒子中の残留アルコール成分が0.01 ppm ~ 10 ppmであるトナーと、

シロキサン構造を有する樹脂にて被覆されたキャリアと、

を含むことを特徴とする静電荷現像用現像剤。

## 【請求項 2】

10

前記シロキサン構造を有する樹脂が、アミノシランカップリング剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用現像剤。

## 【請求項 3】

非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とのそれぞれを有機溶剤に溶解した樹脂溶液に中和剤と水性媒体とを添加して転相を生ぜしめ、それぞれO/W型樹脂乳化粒子を形成させ、更に両O/W型樹脂乳化粒子分散液から有機溶剤を除去することによって得られた非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液と結晶性樹脂粒子分散液を凝集合一させることによりトナー粒子を作製する工程と、

シロキサン構造を有する樹脂にて被覆されたキャリアを作製する工程と、

を有することを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷現像用現像剤の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、静電荷現像用現像剤及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

複写機、プリンターなどの画像形成装置において、使用するエネルギー量を少なくするため、より低エネルギーでトナーを定着する技術が望まれており、そのためのより低温で定着し得る電子写真用トナーの要求が強い。

## 【0003】

30

トナーの定着温度を低くする手段として、トナー用樹脂（バインダー）のガラス転移温度を低くする技術が一般的に行われている。粉体の凝集（プロッキング）や、定着画像上のトナーの保存性の関係から、トナー用樹脂においては、実用上50℃がガラス転移温度の下限であり、好ましくは60℃程度のガラス転移温度が必要である。

## 【0004】

プロッキング防止、60℃までの画像保存性、および、低温定着性の両立の手段として、トナーを構成するバインダーとして、結晶性樹脂を用いる技術が考えられている（例えば、特許文献1等）。

## 【0005】

40

また、オフセット防止（例えば、特許文献2等）、圧力定着（例えば、特許文献3等）等を目的として、結晶性樹脂を用いる技術が広く知られている。

## 【0006】

また、融点が110℃以下の結晶性樹脂を用い、非結晶性樹脂を混合させたトナーを用いる技術（例えば、特許文献4等）が提案されている。

## 【0007】

一方、低温定着性実現のために、結晶性ポリエステル樹脂をできるだけ単独で熱ロール定着に用いることが提案されている。結晶性ポリエステル樹脂を用いた技術として、特許文献5, 6, 7等に記載の技術が挙げられる。

## 【0008】

50

更に、特許文献8内において、架橋構造を有する結晶性ポリエステル樹脂を主成分とし

て含むトナーが対ブロッキング性・画像の保存性に優れ、かつ低温定着を実現し得る旨の記載がある。

#### 【0009】

また、粒径の揃った小径トナーを製造する方法として転相現象を利用した製造方法が、特許文献9で提案されている。この方法はポリマーを非水溶性有機溶剤に溶解させてなるポリマー溶液に、水性分散液を添加して転相を生じさせて乳化分散させ、O/W型エマルジョンを形成し、攪拌しながらO/W型エマルジョンに熱を加えて有機溶剤を蒸発させ、ポリマー粒子を析出させることにより行われるものである。この転相乳化法によれば工程が単純化され、比較的簡単な操作で粒径の揃ったポリマー微粒子を得ることができ、生産効率が向上すると同時にコストダウンも図れる。また粉碎法や懸濁重合法などに比べて、  
10 使用可能な樹脂の種類も多く、得られるポリマー粒子の用途が拡大される。

#### 【0010】

さらに、特許文献10では、水系媒体中に特定の無機塩を添加し、形状制御性を獲得する技術（無機分散剤使用転相乳化）が提案されている。

#### 【0011】

【特許文献1】特公昭56-13943号公報

【特許文献2】特公昭62-39428号公報

【特許文献3】特公昭63-25335号公報

【特許文献4】特公平4-30014号公報

【特許文献5】特開平4-120554号公報

【特許文献6】特開平4-239021号公報

【特許文献7】特開平5-165252号公報

【特許文献8】特開2001-117268号公報

【特許文献9】特開平4-303849号公報

【特許文献10】特開2001-255698号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

転相乳化法など、湿式製法にて作製されるトナー粒子の適切な乾燥には、乾燥温度や時間、圧力の調整だけでなく、いかにしてトナー内部から水分やアルコールなどの液体成分をトナー表面へ移動させるかが重要である。一般に一個の粒子の体積が比較的大きい粗粉トナーでは、粒子内部から表面までの距離が大きく、乾燥に時間がかかる傾向にあるため、ある程度の粒径分布の分散したトナー粒子を同様に乾燥させると、粗粉トナーの乾燥が不十分となり、液体成分が残留しがちになる。  
30

#### 【0013】

トナー内部に残留したアルコール成分は分子が小さいために外側に染み出してしまう。例えばトナー内部に大量のアルコール成分が残留すると、トナー表面を適切に帯電させても、その後トナー内部に残留したアルコール成分によって電荷が漏洩し、帯電量の確保が困難になる場合がある。この影響は体積の大きい粗粉トナーほど大きくなる傾向にある。

#### 【0014】

トナー表面のアルコール成分は、乾燥等により除去できるが、アルコール成分は、転相・凝集後は樹脂中に残留しやすく、特にポリエステル中のエステル基との水素結合等により除去は困難である。特に高温高湿環境下で水分が現像剤帯電量を逃がしやすいため、放置すると帯電量が低下し、放置後、数枚の出力時にトナーの帯電が維持できずに白紙部にトナーが付着する所謂カブリが生じる。特に一個の粒子の体積が比較的大きい粗粉トナーでは、粒子内部から表面までの距離が大きく、アルコール成分が残留しがちである。  
40

#### 【0015】

本発明は、帯電性能（特に、高温高湿環境下における放置後の帯電量低下の抑制）および定着性に優れた静電荷現像用現像剤及びその製造方法である。

#### 【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0016】

本発明は、以下の特徴を有する。

## 【0017】

(1) 結晶性ポリエスチル樹脂と離型剤とを含むトナーであって、トナー粒子断面に該結晶性樹脂ポリエスチル樹脂が該離型剤と接触した構造体が存在し、該構造体の断面積をA、該離型剤単独の断面積をB、該結晶性樹脂ポリエスチル樹脂単独の断面積をCとしたとき、 $5 \leq 100 \times A / (A + B + C) \leq 35$ であり、かつトナー粒子中の残留アルコール成分が0.01 ppm ~ 10 ppmであるトナーと、シロキサン構造を有する樹脂にて被覆されたキャリアと、を含む静電荷現像用現像剤である。

10

## 【0018】

(2) 前記シロキサン構造を有する樹脂が、アミノシランカップリング剤を含む、上記(1)に記載の静電荷現像用現像剤である。

## 【0019】

(3) 非結晶性ポリエスチル樹脂と結晶性ポリエスチル樹脂とのそれぞれを有機溶剤に溶解した樹脂溶液に中和剤と水性媒体とを添加して転相を生ぜしめ、それぞれO/W型樹脂乳化粒子を形成させ、更に両O/W型樹脂乳化粒子分散液から有機溶剤を除去することによって得られた非結晶性ポリエスチル樹脂粒子分散液と結晶性樹脂粒子分散液を凝集合一させることによりトナー粒子を作製する工程と、シロキサン構造を有する樹脂にて被覆されたキャリアを作製する工程と、を有する上記(1)または(2)に記載の静電荷現像用現像剤の製造方法である。

20

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明は、転相乳化法等により製造された樹脂粒子の残留アルコール成分量を特定し、かつトナー内に結晶性ポリエスチル樹脂と離型剤との構造体を構成し、さらに特定のキャリアと組み合わせることにより、課題を解決したものである。なお、ここで、上記「構造体」とは、後述するように、離型剤に対し結晶性ポリエスチル樹脂が一点でも接触またはめり込んでいる状態の構造を有するものをいう。

30

## 【0021】

請求項1に係る発明によれば、トナー中に結晶性ポリエスチル樹脂と離型剤が接触する構造体を所定の範囲で有し、トナー粒子内部に残留するアルコール成分の濃度を所定の範囲に制御し、さらに、所定の樹脂被覆キャリアを用いることにより、安定した帯電特性を維持することができ、その結果、特に高温高湿下での放置後のカブリを抑制することが可能となる。

## 【0022】

請求項2に係る発明によれば、アミノシランカップリング剤を含むシロキサン構造を有する樹脂を被覆したキャリアを用いることにより、経時でのキャリア表面の変性を少なくすることが可能となり、長期にわたり安定した、帯電性の制御が可能となる。なお、ここで、上記「変性」とは、経時での付着、溶解、剥がれなどの、キャリア表面に対する物理的または化学的变化を含み得る。

40

## 【0023】

請求項3に係る発明によれば、結晶性ポリエスチル樹脂と離型剤が接触する構造体がトナー粒子内部に形成されたトナーと、特定の構造を有する樹脂被覆キャリアとを含む現像剤を製造し、これを用いることにより、高温高湿下での放置後のカブリの発生を抑制することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

以下、本発明の静電荷現像用現像剤及びその製造方法を詳細に説明する。

## 【0025】

## [静電荷現像用現像剤]

本実施の形態の静電荷現像用現像剤は、トナーと、キャリアと、を含む二成分系の現像

50

剤である。以下、本実施の形態の「静電荷現像用現像剤」を以下「現像剤」と略す場合がある。

#### 【0026】

##### [トナー]

本発明の実施の形態のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂と離型剤とを含むトナーであって、トナー粒子断面に該結晶性ポリエステル樹脂が該離型剤と接触した構造体が存在し、該構造体の断面積をA、該離型剤単独の断面積をB、該結晶性ポリエステル樹脂単独の断面積をCとしたとき、 $5 \leq 100 \times A / (A + B + C) \leq 35$ であり、かつトナー粒子中の残留アルコール成分が0.01 ppm ~ 10 ppmである。ここで、上記「構造体」とは、図2に示すように、離型剤10に対し結晶性ポリエステル12が一点でも接触またはめり込んでいる状態の構造を有する構造体100をいう。なお、上記構造体の周囲、離型剤単独の周囲および結晶性ポリエステル樹脂単独の周囲には、後述する非結晶性ポリエステル樹脂が存在する。

10

#### 【0027】

##### -結晶性ポリエステル樹脂-

ここで、「結晶性ポリエステル樹脂」とは、示差走査結量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものを指す。なお、ここで、静電荷現像用トナーに用いられる『結晶性』とは、示差走査熱量測定(DSC)において、明確な吸熱ピークを有することを指し、具体的には、昇温速度10 / minで測定した際の吸熱ピークの半値幅が6以内であることを意味する。

20

#### 【0028】

結晶性ポリエステル樹脂としては、具体的には、適度な融点を有し炭素数6以上のアルキル基を有する脂肪族系の結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。炭素数6以上のアルキル基を有するポリエステル樹脂は、前記の多価カルボン酸または多価アルコールに炭素数6以上のアルキル基を有する重合性单量体を用いることで得ることができ、例えば、ドデセニルコハク酸などを用いることができるが、これに限るものではない。

20

#### 【0029】

結晶性ポリエステル樹脂は、主として多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られるものである。なお、本実施の形態においては、上記結晶性ポリエステル主鎖に対して、他成分を50質量%以下の割合で共重合した共重合体も結晶性ポリエステルとする。

30

#### 【0030】

本発明の実施の形態において用いるポリエステル樹脂の製造に用いる多価カルボン酸類としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、トリマー酸、水添ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和脂肪族及び脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を用いることができる。

40

#### 【0031】

ポリエステル樹脂の製造に用いる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチロールヘプタン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオー

50

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グリコール、 $\gamma$ -カブロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール等のトリオール及びテトラオール類等を例示できる。

## 【0032】

脂環族多価アルコール類としては1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ダイマージオール、水添ダイマージオール等を例示できる。

10

## 【0033】

芳香族多価アルコール類としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

## 【0034】

ポリエステル樹脂末端の極性基を封鎖し、トナー帶電特性の環境安定性を改善する目的において単官能单量体がポリエステル樹脂に導入される場合がある。単官能单量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシリアルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャルブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、及びこれらの低級アルキルエステル、等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

20

## 【0035】

本実施の形態では、5モル%以上のシクロヘキサンジカルボン酸を含む多価カルボン酸類を用いることが望ましく、さらには、シクロヘキサンジカルボン酸の使用量は多価カルボン酸中10~70モル%が好ましく、15~50モル%がさらに好ましく、20~40モル%の使用がなおさらに好ましい。シクロヘキサンジカルボン酸としては1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸の1種又は2種以上を用いることができる。またシクロヘキサン環の水素の一部をアルキル基等に置換したものを組み合わせても良い。シクロヘキサンジカルボン酸の含有量がこの範囲に満たないと定着特性が発揮されず、また多いと樹脂の単価が上がり、コスト上問題となるおそれがある。

30

## 【0036】

結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば、直接重縮合、エステル交換法等が挙げられ、モノマーの種類によって使い分けて製造する。

40

## 【0037】

結晶性ポリエステル樹脂の製造は、重合温度180~230の間で行うことができ、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる。モノマーが反応温度下で溶解又は相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させても良い。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーと、そのモノマーと重縮合予定の酸又はアルコールとを縮合させておいてから主成分と共に重縮合させると良い。

## 【0038】

結晶性ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、ナトリウム、リチウム等

50

のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物、リン酸化合物、及びアミン化合物等が挙げられ、具体的には、以下の化合物が挙げられる。

【0039】

例えば、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、チタンテトラエトキシド、チタンテラブロポキシド、チタンテライソプロキシド、チタンテラブトキシド、三酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン、トリプチルアンチモン、ギ酸スズ、シュウ酸スズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジルコニウムテラブトキシド、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニール、酢酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、オクチル酸ジルコニール、酸化ゲルマニウム、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-t-ブチルフェニル)ホスファイト、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等の化合物が挙げられる。このような触媒の添加量は、原材料の総量に対して0.01~1.00質量%とすることが好ましい。

10

【0040】

結晶性樹脂の融点としては、好ましくは50~120であり、より好ましくは60~110である。結晶性樹脂の融点が50より低いとトナーの保存性や、定着後のトナー画像の保存性が問題となる場合がある一方、120より高いと従来のトナーに比べて十分な低温定着が得られない場合がある。

20

【0041】

ここで、結晶性樹脂の融点の測定には、示差走査熱量計(DSC)を用い、室温から150まで毎分10の昇温速度で測定を行った時の、ASTM D3418-8に示す示差走査熱量測定の融解ピーク温度として求めることができる。後述する非結晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度の測定も同様に測定することができる。

20

【0042】

また、結晶性の樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明の実施の形態においては、最大のピークをもって融点とする。

30

【0043】

更に、本実施の形態の樹脂融点の測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用いることができる。この装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10/m inで測定を行う。後述する非結晶性ポリエステル樹脂の軟化温度の測定も同様に測定することができる。

40

【0044】

本発明の実施の形態のトナーに使用される結晶性ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、重量平均分子量(Mw)が10,000~25,000であり、好ましくは20,000~25,000である。重量平均分子量が10,000未満では、非結晶性樹脂や離型剤との相溶が進行し、可塑を発生させる場合がある。また、重量平均分子量が25,000を超えるとトナー溶融時の粘度が上昇し、定着性や画像光沢性を損なうことがある。ここで、樹脂の分子量は、THF可溶物を、東ソー製GPC・HLC-9120、東ソー製カラム「TSKgel SuperHM-M」(15cm)を使用し、THF溶媒で測定し、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して分子量を算出したものである。後述する非結晶性ポリエステル樹脂の測定でも同様に測定した。

【0045】

本発明の実施の形態のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂のASTM D3418-8

40

50

に準拠して測定される融点( m p )が 65 ~ 75 のものが好ましく用いられる。融点が 65 未満では、トナーの熱保安性が低下し、75 を超えるとトナー定着時の画像光沢度が低下する場合がある。

#### 【 0046 】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価(樹脂 1 g を中和するに必要な KOH の mg 数)を、例えば 5 ~ 10 mg KOH / g に制御することができる。該酸価が 5 mg KOH / g 未満では、結晶性樹脂粒子同士が凝集体を形成し、離型剤との構造体の形成が困難となるばかりでなく、結晶性樹脂粒子がトナー中に独立に存在、或いは大きく成長しトナー表面に露出することがあり、トナーの流動性、帶電性の観点から好ましくない場合がある。また、該酸価が 10 mg KOH / g を超えるとトナー中への内包が困難となり、安定な構造構築ができない場合がある。

10

#### 【 0047 】

##### - 非結晶性ポリエステル樹脂 -

非結晶性ポリエステル樹脂としては、上記触媒を用い、主として上述した多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られるものである。

#### 【 0048 】

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

20

#### 【 0049 】

本発明の実施の形態に用いられる非結晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、ASTM D3418-8に準拠して求めた場合に 50 以上であることが必須であり、さらには 55 以上、またさらには 60 以上、なおさらには 65 以上、90 未満であることが好ましい。ガラス転移温度が 50 未満の場合には、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる場合がある。また、ガラス転移温度が 90 以上の場合は、定着性を低下させるばかりでなく、速度依存性を大きくし、好ましくない。

30

#### 【 0050 】

また、本実施の形態に用いられる非結晶性ポリエステル樹脂の軟化温度は、60 ~ 90 の範囲であることが好ましい。樹脂の軟化温度を 60 未満に抑えたトナーにおいては、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、特に長時間の保存において、流動性が大きく悪化する場合がある。軟化温度が 90 を超える場合には定着性に支障をきたす場合がある。また定着ロールを高温に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、ならびに複写される基材の材質が制限される場合がある。

#### 【 0051 】

本発明の実施の形態のトナーに使用される非結晶性ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、重量平均分子量(Mw)が 20,000 ~ 50,000 であり、好ましくは 25,000 ~ 50,000 である。重量平均分子量が 20,000 未満では、トナーの熱保管性が低下するばかりでなく、定着された画像の強度が低下する場合がある。また、50,000 を超えると定着性が悪化し、画像光沢も低下する場合がある。

40

#### 【 0052 】

非結晶性ポリエステル樹脂の酸価を、例えば 10 ~ 15 mg KOH / g に制御することができる。該酸価が 10 mg KOH / g 未満では、トナー製造時の凝集体の粒度成長が早くなるため、出来上がるトナーの粒度分布が拡大するという不具合がある。また、該酸価が 15 mg KOH / g を超えると、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤との酸価の差が大きくなるため、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤との凝集だけが進む場合があり、その結果

50

構造体の存在比が本実施の形態の範囲を越えるという不具合がある。非結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、原料の多価カルボン酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステルの末端のカルボキシル基を制御することによって調整することができる。あるいは多価カルボン酸成分として無水トリメリット酸を使用することによってポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を有するものが得られる。

#### 【0053】

本発明の実施の形態のトナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性樹脂の好ましい重量比率は5 / 95 ~ 40 / 60である。非結晶性ポリエステル樹脂の割合が60%未満では、良好な定着特性は得られるものの、定着像中の相分離構造が不均一となり、定着画像の強度、特に引っかき強度が低下し、傷がつきやすくなるといった問題を呈することがある。一方、95%を超える場合では、結晶性ポリスチル樹脂由来のシャープメント性が得られず、単純に可塑が発生することがあり、良好な低温定着性を確保しつつ、耐トナーブロッキング性、画像保存性を保つことができない。

10

#### 【0054】

結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステルの樹脂粒子分散液の作製については、樹脂の酸価の調整やイオン性界面活性剤などを用いて乳化分散することにより、調製することが可能である。

#### 【0055】

また、その他の方法で作製した樹脂の場合は油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば樹脂をそれらの溶剤に解かして水中にイオン性の界面活性剤や高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により水中に粒子分散し、その後加熱又は減圧して溶剤を蒸散することにより、樹脂粒子分散液を作製することができる。また、樹脂に界面活性剤を加え、ホモジナイザーなどの分散機により水中にて乳化分散する方法や転相乳化法などにより、樹脂粒子分散液を調製してもよい。

20

#### 【0056】

このようにして得られた樹脂粒子分散液の粒子径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置（LA-700 堀場製作所製）で測定することができる。

#### 【0057】

##### -離型剤-

本発明の実施の形態で用いられる離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を示すシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュシャートロプショウワックス等の鉱物・石油ワックス、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等の高脂肪酸と高級アルコールとのエステルワックス類；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラベヘネート等の高級脂肪酸と単価又は多価低級アルコールとのエステルワックス類；ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コレステリルステアレート等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などを挙げることができる。本実施の形態において、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、本実施の形態においては、これらの中で融点が40 ~ 120 の物が用いられるが、最近の省エネルギー対応としての低温定着性の要求に対応する為には、特に50 ~ 100 の物が好ましく、より好ましくは50 ~ 80 の物が用いられる。

30

#### 【0058】

これらの離型剤の添加量としては、トナー全量に対して、0.5 ~ 50重量%の範囲で

40

50

あることが好ましく、より好ましくは1～30重量%の範囲、さらに好ましくは5～15重量%の範囲である。添加量が0.5重量%未満であると離型剤添加の効果が十分でなく、50重量%を超えると、帯電性に影響が現れやすくなり、あるいは現像器内部においてトナーが破壊されやすくなり、離型剤のキャリアへのスペント化が生じ、帯電が低下しやすくなる等の影響が現れるばかりでなく、例えばカラートナーを用いた場合、定着時の画像表面への染み出しが不十分になり易く、画像中に離型剤が在留しやすくなってしまうため、透明性が悪化する場合があり、好ましくない。

#### 【0059】

離型剤分散液中のワックス粒子の体積平均粒径は、0.1～0.5μmの範囲が好ましいが、特に0.1～0.3μmが好ましい。体積平均粒径が0.5μmを超えると、トナー表面へ露出しやすくなりトナーの粉体流動性を悪化させたり感光体や現像部材へのフィルミングがし易くなったりする。また凝集工程で内包されない、合一工程で離型剤粒子が脱落してしまう問題が生じる場合がある。特にカラートナーを得る場合においては、離型剤粒子が大きいと乱反射によりOHP透過性が下がり、色再現性も低下する場合がある。なお、前記体積平均粒径は、例えば、上述したレーザー回折式粒度分布測定機などを用いて測定することができる。体積平均粒径が0.1μm以下では、トナーに充分な離型性を付与することが出来なくなる場合があり、好ましくない。

10

#### 【0060】

離型剤分散における分散媒体は、水系が好ましく、水、純水、イオン交換水が用いられる。分散剤としては界面活性剤が用いられる。本実施の形態のトナーに用いられるワックス分散液の作製は、例えばボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、ナノマイザー、マイクロフルイダイザ、アルティマイザー、ゴーリン等の高圧型分散機、などの公知の分散手段を用いて、記述したような粒径、含有量を満たすことができるのであれば、いかなる方法・条件により作製されるものであってもよい。

20

#### 【0061】

##### - 着色剤 -

着色剤は、通常トナー中に効果的な量、例えばトナーの約1～約15重量%、望ましくは約3～約10重量%存在する。本発明の実施の形態の製法で使用する、着色剤としては特に限定されず、公知の着色剤を使用することができ、目的に応じて適宜選択することができる。顔料を1種単独で用いてもよいし、同系統の顔料を2種以上混合して用いてよい。また異系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。前記着色剤としては、具体的には、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；ベンガラ、アニリンブラック、紺青、酸化チタン、磁性粉等の無機顔料；ファストイエロー、モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン(3B、6B等)、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；フラバントロンイエロー、ジブロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料；等が挙げられる。

30

#### 【0062】

また、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチャヤングレッド、パーマントレッド、デュポンオイルレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、パラブラウンなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤に透明度を低下させない程度にカーボンブラック等の黒色顔料、染料を混合してもよい

40

50

。また、分散染料、油溶性染料等も挙げられる。

【0063】

着色剤分散における分散媒体は、水系が好ましく、水、純水、脱イオン水が用いられる。分散剤としては界面活性剤が用いられる。本発明の実施の形態のトナーに用いられる着色剤分散液の作製は、例えばボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザー、ゴーリン等の高圧型分散機、などの公知の分散手段を用いて、記述したような粒径、含有量を満たすことができるのであれば、いかなる方法・条件により作製されるものであってもよい。

【0064】

<その他の成分>

本発明の実施の形態において、静電荷現像用トナーに用いられ得るその他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択でき、例えば、無機粒子、有機粒子、帯電制御剤、離型剤等の公知の各種添加剤等が挙げられる。

【0065】

上記無機粒子は、一般にトナーの流動性を向上させる目的で使用される。該無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の粒子が挙げられる。これらの中でも、シリカ粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。

【0066】

無機粒子の平均一次粒子径（数平均粒子径）としては、1～1000nmの範囲が好ましく、その添加量（外添）としては、トナー100重量部に対して、0.01～20重量部の範囲が好ましい。

【0067】

有機粒子は、一般にクリーニング性や転写性、時には帯電性を向上させる目的で使用される。前記有機粒子としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン-アクリル共重合体等の粒子が挙げられる。

【0068】

帯電制御剤は、一般に帯電性を向上させる目的で使用される。帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0069】

<トナーの構造>

本発明の実施の形態のトナーは、結晶性ポリエステル樹脂と離型剤とを含み、かつルテニウム染色したトナー断面を透過型電子顕微鏡で観察し、得られた画像を解析すると、該結晶性ポリエステル樹脂が該離型剤と接触した構造体が存在する。

【0070】

本実施の形態のトナーのルテニウム染色は、通常の方法によって実施されるものであるが、具体的には、以下の方法で測定した。トナーまたはトナー粒子をエポキシ樹脂に包埋し、ミクロトームによって厚さ100nmに切片化した。このトナー断面を、走査型電子顕微鏡（TEM）によって観察し、該結晶性ポリエステル樹脂が離型剤に接触した構造体を確認した。染色には、四酸化ルテニウム0.5%水溶液を用いた。トナー中、コントラストと形状から結晶性ポリエステル樹脂と離型剤の判断を実施した。図2に示すように、棒状、塊状に存在するものを離型剤10、突起状で離型剤周辺、及びトナー非結晶性ポリエステル樹脂14内に点在する線状の結晶を結晶性ポリエステル樹脂12と判断した。また、コントラストでは、より白いコントラストの部分を離型剤10と判断した。離型剤以外の結着樹脂は二重結合部分を多く有し四酸化ルテニウムによって染色されるため、離型剤部分と離型剤以外の樹脂部分を識別できる。すなわち、図2に示すように、ルテニウム

10

20

30

40

50

染色により、離型剤10が一番薄く染色され、次いで結晶性ポリエステル樹脂12が染色され、非結晶性ポリエステル樹脂14が一番濃く染色される。なお、切片ひとつ分には約50個のトナーまたはトナー粒子の断面が含まれるように調整した。

#### 【0071】

これにより、トナー断面に、非結晶性ポリエステル樹脂14を介して、結晶性樹脂ポリエステル樹脂12が離型剤10と接触した構造体100と、離型剤10単独と、結晶性ポリエステル樹脂12単独との存在が確認される。本実施の形態のトナーは、その断面構造が、該構造体の断面積をA、該離型剤単独の断面積をB、該結晶性樹脂ポリエステル樹脂単独の断面積をCとしたとき、 $5 \times 100 \times A / (A + B + C) = 35$ である。なお $100 \times A / (A + B + C)$ を $5 \sim 35$ にする具体的な方法としては、結晶性ポリエステル樹脂とそれ以外の樹脂（例えば非結晶性ポリエステル）を十分混合した後、離型剤と接触することで、結晶性ポリエステル樹脂とそれ以外の樹脂、離型剤の各々の材料間の相溶性の違いと、トナー作製時の各材料間の移動のしやすさ、つまり配向しやすさによって調整できる。好ましい方法として結晶性ポリエステル樹脂とそれ以外の樹脂が同時に溶解した溶液を作成し、これを乳化することによって結晶性ポリエステル樹脂とそれ以外の樹脂が同一粒子中に混ざった状態を作製し、これに離型剤粒子を混ぜた後凝集し、加熱等によって結晶性ポリエステル樹脂の一部が該離型剤と接触した構造体を作製することができる。

10

#### 【0072】

結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂が以上のように相溶化した粒子を用いることで離型剤粒子はより酸価の低い、樹脂粒子部分と凝集が生じやすくなるため、結果として本実施の形態の構造体を有するトナーを得ることができる。

20

#### 【0073】

本実施の形態において、該構造体が5%未満では、残留アルコール成分の染み出しを抑制できないことがあり、また、35%を超えると、前記のような放置後の帯電量低下は抑制できるものの、離形剤と結晶性ポリエステルとの相溶解や混合が発生し、離形剤粘度が上昇をきたすことから、オイルレス定着時の剥離性を悪化させる場合がある。

#### 【0074】

##### <トナーの特性>

本実施の形態のトナーは、残留アルコール成分がトナー粒子総量に対して0.01ppm～10ppm存在している事が好ましい。残留アルコール成分が10ppmを超えると、前記構造体内にアルコール成分を制御することが困難になりやすい。また残留アルコール成分を0.01ppm未満まで除去すると、低温定着性は問題ないものの、生産設備が大型化したり、処理時間が増大することで凝集が進み、トナー粒子が粗大化したりといった問題が発生する場合がある。

30

#### 【0075】

残留アルコール成分の疎水性部分を、樹脂よりも疎水性の高い離型剤成分に滞留させ、かつ結晶性ポリエステルで被覆する構造体を構成させることで、内部からのアルコール成分の染み出しを抑制することができると考えられる。

#### 【0076】

本実施の形態のトナー粒子の体積平均粒子径は、1～12μmが好ましく、3～9μmがより好ましく、3～8μmがさらに好ましい。また、本実施の形態のトナー粒子の数平均粒子径は、1～10μmが好ましく、2～8μmがより好ましい。トナー粒子の粒子径が小さすぎると製造性が不安定になるばかりでなく、内包構造制御が難しく、帯電性が不十分になり、現像性が低下することがある一方、大きすぎると画像の解像性が低下する場合がある。

40

#### 【0077】

また、本実施の形態のトナー粒子は、体積平均粒度分布指標GSDvが1.30以下であることが好ましい。また、体積平均粒度分布指標GSDvと数平均粒度分布指標GSDpとの比(GSDv/GSDp)が、0.95以上であることが好ましい。体積分布指標GSDvが1.30を超えた場合には、画像の解像性が低下する場合があり、また、体積

50

平均粒度分布指標 G S D v と数平均粒度分布指標 G S D p の比 ( G S D v / G S D p ) が 0 . 9 5 未満の場合、トナーの帯電性低下やトナーの飛散、カブリ等が発生し画像欠陥を招く場合がある。

#### 【 0 0 7 8 】

なお、本実施の形態において、トナー粒子の粒径や、上記した体積平均粒度分布指標 G S D v 、数平均粒度分布指標 G S D p の値は、次のようにして測定し算出した。まず、コールターマルチサイザー I I ( ベックマン - コールター社製 ) 測定機を用いて測定されたトナー粒子の粒度分布を分割された粒度範囲 ( チャンネル ) に対し、個々のトナー粒子の体積及び数について小径側から累積分布を描き、累積 1 6 % となる粒径を、体積平均粒子径 D 1 6 v 、及び、数平均粒子径 D 1 6 p と定義し、累積 5 0 % となる粒径を、体積平均粒子径 D 5 0 v 、及び、数平均粒子径 D 5 0 p と定義する。同様に、累積 8 4 % となる粒径を、体積平均粒子径 D 8 4 v 、及び、数平均粒子径 D 8 4 p と定義する。この際、体積平均粒度分布指標 ( G S D v ) は、 D 8 4 v / D 1 6 v として定義され、数平均粒度指標 ( G S D p ) は、 D 8 4 p / D 1 6 p として定義される。これらの関係式を用いて、体積平均粒度分布指標 ( G S D v ) 及び数平均粒度指標 ( G S D p ) を算出できる。10

#### 【 0 0 7 9 】

本実施の形態のトナーの帯電量は絶対値で、 1 5 ~ 6 0  $\mu$  C / g が好ましく、 2 0 ~ 5 0  $\mu$  C / g がより好ましい。前記帯電量が 1 5  $\mu$  C / g 未満であると背景汚れ ( カブリ ) が発生し易くなり、 6 0  $\mu$  C / g を超えると画像濃度が低下し易くなる。また、本発明のトナーの夏場 ( 高温多湿 ) における帯電量と冬場 ( 低温低湿 ) における帯電量の比率としては、 0 . 5 ~ 1 . 5 が好ましく、 0 . 7 ~ 1 . 3 がより好ましい。前記比率がこれらの範囲外にあると帯電性の環境依存性が強く、帯電の安定性に欠け実用上好ましくない。20

#### 【 0 0 8 0 】

本実施の形態のトナー粒子の形状係数 S F 1 は、画像形成性の点より 1 1 0 S F 1 1 4 0 にすることが好ましい。この形状係数 S F 1 は、形状係数の平均値 ( 周囲長の 2 乗 / 投影面積 ) は、例えば、以下の如き方法にて算出される。即ち、スライドグラス上に散布したトナー粒子の光学顕微鏡像を、ビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、 1 0 0 個のトナー粒子から、 ( 最大長の 2 乗 )  $\times$   $\times$  1 0 0 / ( 投影面積  $\times$  4 ) を計算し、平均値を求ることにより得られるものである。30

#### 【 0 0 8 1 】

本実施の形態のトナー粒子は、示唆熱分析により求められる吸熱の最大値が 7 0 ~ 1 2 0 であることが定着性、の観点から好ましく、より好ましくは 7 0 ~ 9 0 であり、さらに好ましくは 8 5 ~ 9 0 である。30

#### 【 0 0 8 2 】

トナー粒子の融点は、 J I S K - 7 1 2 1 - 8 7 に示す入力補償示差走査熱量測定の融解ピーク温度として求めることができる。なお、前記トナー粒子は、複数の融解ピークを示す場合がある結晶性樹脂を主成分として含有したり、離型剤を含有したりする場合もあるため複数の融解ピークを示す場合があるが、本実施の形態においては、最大のピークをもって融点とみなす。

#### 【 0 0 8 3 】

##### [ トナーの製造方法 ]

次に、本発明の実施の形態におけるトナーの製造方法について説明する。

#### 【 0 0 8 4 】

本発明の実施の形態において、トナー粒子は、結晶性ポリエステル樹脂、及びまたは非結晶性ポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解し、これに中和剤を添加した後、水系媒体を添加、転相させ、 O / W 型樹脂乳化粒子を形成させ、次いで該水系媒体に分散した乳化樹脂粒子から有機溶剤を留去することで得られる。前記転相乳化と溶剤の留去はそれぞれ別の槽で実施される。転相乳化においては、樹脂を有機溶剤に溶解した工程とこれを転相させる工程での溶液粘度が大きく異なり、特に転相乳化工程においては極めて大きな動力が必要となる。一方、溶剤留去工程においては、溶液粘度は比較的低く、溶剤留去のために溶40

10

20

30

40

50

剤の蒸発面積の確保、即ち溶液表面の更新が必要となる。このため、同一の反応器で前記工程を行なうことも可能であるが、生産性や装置コストの点で不利となる。そこで、本実施の形態では、乳化工程を以下のように行う。

#### 【0085】

##### - 乳化工程 -

本発明の実施の形態の乳化工程は、一種類以上の結晶性ポリエステル樹脂及び一種類以上の非結晶性ポリエステル樹脂を、樹脂の融点または軟化温度、ガラス転移温度のいずれか高い温度以上、且つ使用する有機溶剤の沸点以下の温度に加熱、溶解し、均一な溶液とした後、これに中和剤として塩基性水溶液を加え、次いで純水を加えながら pH 7 ~ 9 に保ち攪拌せん断を与えることによって転相させ該樹脂のO/W型の乳化液(エマルション)を得る。次いで、得られた乳化液を減圧蒸留することで溶媒を除去し、樹脂粒子乳化液を得るものである。

10

#### 【0086】

本実施の形態の乳化工程の、樹脂粒子分散液を作製する際の有機溶媒を除去する操作において、反応槽内壁温度は 45 ~ 65 で保たれている事が好ましい。反応槽内壁温度が 45 未満では、減圧下においても有機溶媒の蒸発が促進されにくく、有機溶媒を除去する事が困難となる為、好ましくない。また、反応槽内壁温度が 65 を超えると、樹脂粒子分散液がガラス転移温度以上の温度となり、粒子同士の凝集・合一により粗大粒子が形成される為、好ましくない。

20

#### 【0087】

本実施の形態の乳化工程の有機溶媒を除去する操作において、反応槽内圧は 5 ~ 50 kPa [abs] の減圧下である事が好ましい。反応槽内圧が 5 kPa 未満だと水の蒸発が多くなり、有機溶媒が優先的に蒸発する条件下でなくなってしまう場合がある為、排水量・処理時間などの生産面で不利となる場合がある。また、反応槽内圧が 50 kPa を超えると高温度下でも有機溶媒の蒸発が促進されにくく、有機溶媒を除去する事が困難となる場合がある為、好ましくない。

30

#### 【0088】

本実施の形態の乳化工程の有機溶媒を除去する操作において、樹脂粒子分散液中の残溶媒総量は 30 ppm ~ 1000 ppm になるまで蒸留する事が好ましい。残溶媒総量が 30 ppm 未満だと、トナー製造時の凝集体の粒子形成・合一融合において、形状制御が困難となる場合がある為である。また、残溶媒総量が 1000 ppm を超えると、樹脂粒子分散液としての保管安定性が悪く、樹脂粒子同士の融着・合一により粗大粒子が形成される場合がある為である。

30

#### 【0089】

また、本実施の形態の乳化工程の有機溶媒を除去する操作において、樹脂粒子分散液中のアルコール成分の残量を 1 ppm ~ 200 ppm になるまで蒸留する事が好ましい。アルコール成分が 1 ppm 未満だと、トナー製造時の予備凝集体の形成、凝集体の粒子形成を行う反応槽内で、攪拌による発泡抑制が困難となり、トナー内部空隙面積の増大により、安定したトナー構造の構築ができない為である。また、アルコール成分が 200 ppm を超えると、トナー製造時の凝集体の粒子形成において、水系分散粒子の電離的な安定が崩れやすくなり、粒度分布が悪化する場合があり、出来上がりのトナー中に粗粉が生じる場合がある。樹脂粒子分散液中のアルコール成分の残量が 20 ppm ~ 200 ppm 程度となるように溶媒除去を行なうことにより、得られるトナー中の残留アルコール成分を、一般に 0.01 ppm ~ 10 ppm に制御することが可能となる。

40

#### 【0090】

また、本実施の形態の乳化工程において、塩基性水溶液で中和したのちの pH は 7 ~ 9 、好ましくは pH 8 であり、該塩基性水溶液としては、例えばアンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を用いてもよい。pH が 7 未満の場合には、出来上がった樹脂粒子分散液の分散が不安定になりやすい場合があり、pH が 9 を超えると、この後の凝集工程における凝集粒子の粒度が制御しにくくなるとい

50

う不具合が生じる場合がある。

【0091】

乳化分散液

前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常  $1 \mu m$  以下であり、  $0.01 \sim 1 \mu m$  であるのが好ましい。前記平均粒径が  $1 \mu m$  を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなり、あるいは遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばコールターマルチサイザー、レーザー散乱粒度測定装置などを用いて測定することができる。

10

【0092】

前記分散液における分散媒としては、例えば水系媒体や有機溶剤などが挙げられる。

【0093】

前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、脱イオン水等の水、アルコール類、酢酸エステル、或いはケトン、これらの混合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、2種以上を併用することもできる。

【0094】

本発明の実施の形態においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておいてもかまわない。界面活性剤としては特に限定されるものでは無いが、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもアニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤が好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0095】

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

30

【0096】

前記有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、トルエンとイソプロピルアルコールのごときアルコールを用いることができ、前記結着樹脂に応じて適宜選択して用いることが可能である。

【0097】

前記樹脂粒子が、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂である場合、中和によりアニオン型となり得る官能基を含有した自己水分散性をもっており、親水性となり得る官能基の一部又は全部が塩基で中和された、水性媒体の作用下で安定した水分散体を形成できる。結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂において中和により親水性基と成り得る官能基はカルボキシル基やスルホン基等の酸性基であるため、中和剤としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

40

【0098】

また、結着樹脂として、それ自体水に分散しない、すなわち自己水分散性を有しないポリエステル樹脂を用いる場合には、後述する離型剤と同様、樹脂溶液及び又はそれと混合する水性媒体にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散

50

し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理すると、容易に体積平均粒径 1 μm 以下の粒子にされ得る。このイオン性界面活性剤や高分子電解質を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5 ~ 5 重量% 程度になるようすることもできる。

#### 【0099】

非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂は、後述するトナーの製造において詳細に説明するが、着色剤や離型剤とをブレンドしても良いし、適当な溶剤に溶解してブレンドしても良く、また、お互いに乳化物とした後に、混合凝集した後合一させてブレンドしても良い。この溶融混合ブレンドの場合、トナーは粉碎法で作製されるのが好ましい。溶剤に溶解してブレンドした場合、溶剤と分散安定剤とともに湿式造粒するトナー製法が好ましく、お互いに乳化物として混合する場合は、特に制限はないが、凝集法、懸濁重合法、溶解懸濁法など、水中でトナー粒子を作製する湿式製法が、現像器内でトナー破壊を起こりにくくする形状制御ができるため好ましい。特に形状制御および、樹脂被覆層形成が容易な乳化物の凝集合一法でトナー作製することが望ましい。粒子径制御や、表面被覆層を形成するためには、乳化物の凝集合一法でトナー作製することが望ましい。

#### 【0100】

乳化粒子を形成する際に用いる乳化機としては、例えば、ホモジナイザー、ホモミキサー、キャビトロン、クレアミックス、加圧ニーダー、エクストルーダー、メディア分散機等が挙げられる。

#### 【0101】

上述の凝集法とは、樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液、着色剤粒子を分散した着色剤粒子分散液、及び離型剤を分散した離型剤粒子分散液を混合する混合工程と、前記樹脂粒子、前記着色剤粒子、及び前記離型剤粒子の凝集粒子分散液を形成する凝集工程と、凝集工程で発生した凝集粒子を加熱して融合・合一する融合・合一工程と、を有する製法である。ここで、上記樹脂粒子分散液は、結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液と非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液の両方の混合物であり、離型剤分散液は、結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液と非結晶性ポリエステル樹脂粒子分散液とともに混合工程で混合され、上記凝集工程、融合・合一工程を経てトナー粒子が作製される。

#### 【0102】

具体的には、一般に乳化重合法などによりイオン性界面活性剤を含有する樹脂粒子分散液を調製し、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液とを混合し、イオン性界面活性剤とは反対の極性を有する凝集剤によりヘテロ凝集を生じさせることによりトナー粒子径の凝集粒子を形成し、その後、樹脂粒子のガラス転移温度以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・合一し、洗浄、乾燥してトナー粒子を得ることができる。

#### 【0103】

上記離型剤分散液において、離型剤は、例えば、体積平均粒径が 150 ~ 1500 nm の範囲の粒子として、トナー粒子中に分散させ、5 ~ 25 重量% の範囲で含有させることにより、オイルレス定着方法における定着画像の剥離性を向上させることができる。好ましい範囲は、体積平均粒径は 160 ~ 1400 nm、添加量は 1 ~ 20 重量% である。

#### 【0104】

離型剤は、水中にイオン性界面活性剤、高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて強い剪断を付与して粒子化し、体積平均粒径 1 μm 以下の離型剤粒子の分散液を作製することができる。

#### 【0105】

離型剤分散液に用いる界面活性剤の濃度は、離型剤に対し、4 重量% 以下であることが好ましい。4 重量% 以上の場合、粒子形成の凝集速度が遅くなり加熱時間が長くなり、凝集体が増えるため好ましくない。

#### 【0106】

また、上記着色剤分散液において、着色剤は、体積平均粒径が 100 ~ 330 nm の範

10

20

30

40

50

囲の粒子として、トナー粒子中に分散させ、4～15重量%の範囲で含有させることにより、発色性はもとより、OHP透過性も優れたものとなる。着色剤粒子の好ましい体積平均粒径は120～310nmの範囲であり、好ましい添加量は5～14重量%の範囲である。

#### 【0107】

着色剤は公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター、コボールミル等のメディア式分散機、三本ロールミル等のロールミル、ナノマイザー等のキャビテーションミル、コロイドミル、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

#### 【0108】

本発明の実施の形態のトナーの製造方法において、樹脂粒子の乳化重合、着色剤の分散、樹脂粒子の添加分散、離型剤の分散、それらの凝集、又は、その安定化などの目的で用いる界面活性剤を例示すると、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤、及びアミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。また、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。これらの分散手段としては、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものを使用できる。

#### 【0109】

また、極性樹脂粒子で被覆した着色剤粒子を用いる場合、樹脂と着色剤を溶剤（水、界面活性剤、アルコールなど）中に溶解分散した後、上記のような適当な分散剤（活性剤を含む）と共に水中に分散させ、加熱、減圧して溶剤を除去して得る方法や、乳化重合により作製された樹脂粒子表面に機械的な剪断力、又は電気的な吸着力で着色剤粒子を固定化する方法などを採用することができる。これらの方法は、凝集粒子に添加される着色剤の遊離の抑制や、帯電性の着色剤依存性の改善などに有効である。

#### 【0110】

また、融合・合一の終了後、必要に応じて任意に行なわれる洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナー粒子を得ることができる。洗浄工程は、帯電性を発現・維持するため、十分に脱イオン水による置換洗浄を施すことが好ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過、遠心濾過、デカンター等が好ましく用いられる。さらに乾燥工程も特に制限はないが、生産性の点から通気乾燥装置、噴霧乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、流動層乾燥装置、伝熱加熱型乾燥装置、凍結乾燥装置などが好ましく用いられる。

#### 【0111】

さらに、流動性付与やクリーニング性向上の目的で、通常トナーの製造におけると同様に、炭酸カルシウムなどの金属塩、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、酸化セリウム、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、などの金属酸化物化合物、セラミック、カーボンブラック等、などの無機粒子や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂粒子を乾燥状態で剪断力をかけてトナー粒子表面に添加することができる。

#### 【0112】

これらの無機粒子は導電性、帯電性等を制御するためにカップリング剤等で表面処理することが好ましく、カップリング剤としては具体的にはメチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルシラザン、N,N-(ビストリメチルシ

10

20

30

40

50

リル)アセトアミド、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (3.4エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシブリピルトリメトキシシラン、-グリシドキシブリピルメチルジエトキシシラン、-メルカプトブロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、等のシランカップリング剤やチタンカップリング剤等を挙げることができる。

## 【0113】

粒子の添加方法としては、トナー粒子の乾燥後、Vブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて乾式でトナー粒子表面に付着させてよいし、粒子を水又は水／アルコールのごとき水系の液体に分散させた後、スラリー状態のトナー粒子に添加し乾燥させトナー粒子表面に外添剤を付着させてよい。また、乾燥粉体にスラリーをスプレーしながら乾燥してもよい。

10

## 【0114】

## [キャリア]

次に、本発明の実施の形態のキャリアについて説明する。

## 【0115】

本発明の実施の形態のキャリアとしては、核体粒子を、シロキサン構造を有する樹脂にて被覆した樹脂被覆キャリアが挙げられる。該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その体積平均粒径は、30～200μm程度の範囲である。

20

## 【0116】

シロキサン構造を有する樹脂としては、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリオルガノシロキサン、又はこれらの混合物などが挙げられる。シロキサン構造を有する樹脂は撥水性が高く、高温高湿環境下で帯電量が低下しにくいのに加えて、耐アルコール性も強いため、本実施の形態のトナーの放置による帯電量低下を抑制することができる。

20

## 【0117】

また、核体粒子を被覆する、シロキサン構造を有する樹脂は、さらに、アミノシランカップリング剤を含むことがより好ましい。キャリアにおける芯材(核体粒子)と樹脂層との密着性をカップリング処理により向上することで、界面からの剥離を抑制し、キャリアのコート剤カブリを防止、帯電能力を維持し、トナー粒子中の残留アルコール成分がトナー表面に染み出てきた場合にも、そのカップリング剤成分によりコート表面のOH基の隠蔽効果と更なるコート界面の密着性を向上させることができる。(カップリング剤の脱水反応を誘発させる。)

30

## 【0118】

本実施の形態において、アミノシランカップリング剤の例としては、- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、- (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、- アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド、- ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、- ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

40

## 【0119】

上記樹脂被覆層を、キャリア芯材の表面に形成する方法としては、例えば、キャリア芯材の粉末を被膜層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被膜層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊させた状態で被膜層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被膜層形成用溶液を混合し溶剤を除去するニーダーコーター法、被膜樹脂を微粒子化し被膜樹脂の融点以上でキャリア芯材とニーダーコーター中で混合し冷却して被膜させるパウダーコート法が挙げら

50

れるが、ニーダーコーター法及びパウダーコート法が特に好ましく用いられる。

【0120】

また、本実施の形態のキャリアにおいて、被覆樹脂の被覆量としては、例えば、核体粒子100重量部に対して0.2~6重量部程度の範囲が好ましく、0.5~5重量部の範囲がより好ましい。被覆樹脂の被覆量が核体粒子100重量部に対して0.2重量部未満であると複合磁性粒子表面に均一な被覆を形成することができない場合がある一方、6重量部を超えると被覆層が厚くなり過ぎ、キャリア同士の造粒が発生し、均一な粒子が得られない場合がある。

【0121】

また、本実施の形態のキャリアにおいて、被覆樹脂に対するアミノシランカップリング剤の配合量としては、例えば、被覆樹脂100重量部に対して5~40重量部程度の範囲が好ましく、10~30重量部の範囲がより好ましい。アミノシランカップリング剤の配合量が被覆樹脂100重量部に対して5重量部未満であるとアミノシランカップリング剤の添加に伴う核体粒子との間の付着性向上効果が十分に発現しない場合がある一方、40重量部を超えると樹脂被覆層の架橋度が高くなり過ぎ、チャ-ジアップ現象を引き起こし易くなり、現像性不足等の画像欠陥の発生原因となる場合がある。

【0122】

本実施の形態のキャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0123】

本実施の形態のキャリアの粒度分布は、1.3以下が好ましい。なお、粒度分布の測定方法は後述する。キャリアの粒度分布が1.3を超えると、現像剤の流動性が悪くなる傾向があるため、現像機内の攪拌等によって現像剤の凝集が発生し、現像剤のつまり等により、筋等が発生する場合がある。

【0124】

キャリアの粒度分布は重量分布で示され、具体的にはキャリア100gを目開きの異なる数種のふるいを通過させた時のそのふるい上の残留量によって示すことができる。本実施の形態では10μm~100μmまで段階的に目開きの広がった篩を、目開きの小さい篩を下から並べ100μmの目開きの篩を上にした後、100μmの目開きの篩上にキャリアを乗せ、音波振動を与えた後、それぞれの篩上に残留したキャリアの重量を測定した。キャリア通過重量を100とした場合の粒径を下から数えて16%になる粒径をD16、84%になる粒径をD84とし、粒度分布は( $D_{84}/D_{16}$ )<sup>0.5</sup>で示した。なおD16、D84は篩の目開きにより丁度16%の重量、84%の重量が得られるとは限らない。その場合には、以下の様に計算して、D16を求めた。

【0125】

1.16%目を含む篩をAμm、この篩上に残留したキャリアを含む下から数えた累積キャリア量をaとする。

2.16%目を含む篩よりも一つ下にある篩をBμm、この篩上に残留したキャリアを含む下から数えた累積キャリア量をbとする。

$$3. D_{16} = \{ (16 - b) / (a - b) \} \times (A - B) + B$$

またD84は以下の様に計算をして求めた。

4. 84%目を含む篩をCμm、この篤上に残留したキャリアを含む下から数えた累積キャリア量をcとする。

5. 84%目を含む篩よりも一つ下にある篤をDμm、この篤上に残留したキャリアを含む下から数えた累積キャリア量をdとする。

$$6. D_{16} = \{ (84 - d) / (c - d) \} \times (C - D) + D$$

以上の方法によれば、篤の目開きの間隔が異なっていてもD16、D84を求めることができる。

【0126】

10

20

30

40

50

より具体的な一例を示せば、 $20 \mu\text{m}$  目開き、累積 12%、 $25 \mu\text{m}$  目開き、累積 30%、また  $75 \mu\text{m}$  目開き、累積 70%、 $100 \mu\text{m}$  目開き、累積 90% であれば、

$$D_{16} = \{(16 - 12) / (30 - 12)\} \times (25 - 20) + 20 = 21.1 \mu\text{m}$$

$$D_{84} = \{(84 - 70) / (90 - 70)\} \times (100 - 75) + 75 = 92.5 \mu\text{m}$$

となる。

### 【0127】

なお、本実施の形態で用いた篩とその目開きは次の通りである。HD10 ( $10 \mu\text{m}$ )、HC-15 ( $15 \mu\text{m}$ )、P-25 ( $25 \mu\text{m}$ )、NY31-HC ( $31 \mu\text{m}$ )、DIN120-45 ( $45 \mu\text{m}$ )、NY50-HD ( $50 \mu\text{m}$ )、HC-60 ( $60 \mu\text{m}$ )、DIN80-75 ( $75 \mu\text{m}$ )、NY100-HC ( $100 \mu\text{m}$ ) (いずれも田中三次郎商店社製)

10

### 【0128】

またキャリアの粒度分布を 1.3 以下にする方法としては、粒度分布の広いキャリアを作製した後、例えばその平均粒径前後の目開きを有する篩により篩分しより小粒径、大粒径の粒子を除去する方法、風力分級等の方法により小粒径、大粒径の粒子を分ける方法等がある。

### 【0129】

#### <画像形成装置>

次に、本発明の実施の形態の画像形成装置について説明する。

### 【0130】

図 1 は、本発明の実施の形態の画像形成方法により画像を形成するための、画像形成装置の構成例を示す概略図である。図示した画像形成装置 200 は、ハウジング 400 内において 4 つの電子写真感光体 401a ~ 401d が中間転写ベルト 409 に沿って相互に並列に配置されている。電子写真感光体 401a ~ 401d は、例えば、電子写真感光体 401a がイエロー、電子写真感光体 401b がマゼンタ、電子写真感光体 401c がシアン、電子写真感光体 401d がブラックの色からなる画像をそれぞれ形成することが可能である。

20

### 【0131】

電子写真感光体 401a ~ 401d のそれぞれは所定の方向（紙面上は反時計回り）に回転可能であり、その回転方向に沿って帯電ロール 402a ~ 402d、現像装置 404a ~ 404d、1 次転写ロール 410a ~ 410d、クリーニングブレード 415a ~ 415d が配置されている。現像装置 404a ~ 404d のそれぞれにはトナーカートリッジ 405a ~ 405d に収容されたブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの 4 色のトナーが供給可能であり、また、1 次転写ロール 410a ~ 410d はそれぞれ中間転写ベルト 409 を介して電子写真感光体 401a ~ 401d に当接している。

30

### 【0132】

さらに、ハウジング 400 内の所定の位置には露光装置 403 が配置されており、露光装置 403 から出射された光ビームを帯電後の電子写真感光体 401a ~ 401d の表面に照射することが可能となっている。これにより、電子写真感光体 401a ~ 401d の回転工程において帯電、露光、現像、1 次転写、クリーニングの各工程が順次行われ、各色のトナー像が中間転写ベルト 409 上に重ねて転写される。

40

### 【0133】

ここで、帯電ロール 402a ~ 402d は、電子写真感光体 401a ~ 401d の表面に導電性部材（帯電ロール）を接触させて感光体に電圧を均一に印加し、感光体表面を所定の電位に帯電させるものである（帯電工程）。なお本実施形態において示した帯電ロールの他、帯電ブラシ、帯電フィルム若しくは帯電チューブなどを用いて接触帯電方式による帯電を行ってもよい。また、コロトロン若しくはスコロトロンを用いた非接触方式による帯電を行ってもよい。

### 【0134】

露光装置 403 としては、電子写真感光体 401a ~ 401d の表面に、半導体レーザー、LED (light emitting diode)、液晶シャッター等の光源を

50

所望の像様に露光できる光学系装置等を用いることができる。これらの中でも、非干渉光を露光可能な露光装置を用いると、電子写真感光体 401a～401d の導電性基体と感光層との間での干渉縞を防止することができる。

#### 【0135】

現像装置 404a～404d には、上述の二成分静電荷像現像剤を接触又は非接触させて現像する一般的な現像装置を用いて行うことができる（現像工程）。そのような現像装置としては、二成分静電荷像現像用現像剤を用いる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜公知のものを選択することができる。一次転写工程では、1 次転写ロール 410a～410d に、像担持体に担持されたトナーと逆極性の 1 次転写バイアスが印加されることで、像担持体から中間転写ベルト 409 へ各色のトナーが順次 1 次転写される。

10

#### 【0136】

クリーニングブレード 415a～415d は、転写工程後の電子写真感光体の表面に付着した残存トナーを除去するためのもので、これにより清浄面化された電子写真感光体は上記の画像形成プロセスに繰り返し供される。クリーニングブレードの材質としてはウレタンゴム、ネオプレンゴム、シリコーンゴム等が挙げられる。

#### 【0137】

中間転写ベルト 409 は駆動ロール 406、バックアップロール 408 及びテンションロール 407 により所定の張力をもって支持されており、これらのロールの回転によりたわみを生じることなく回転可能となっている。また、2 次転写ロール 413 は、中間転写ベルト 409 を介してバックアップロール 408 と当接するように配置されている。

20

#### 【0138】

2 次転写ロール 413 に、中間転写体上のトナーと逆極性の 2 次転写バイアスが印加されることで、中間転写ベルトから記録媒体へトナーが 2 次転写される。バックアップロール 408 と 2 次転写ロール 413 との間を通った中間転写ベルト 409 は、例えば駆動ロール 406 の近傍に配置されたクリーニングブレード 416 或いは、除電器（不図示）により清浄面化された後、次の画像形成プロセスに繰り返し供される。また、ハウジング 400 内の所定の位置にはトレイ（被転写媒体トレイ）411 が設けられており、トレイ 411 内の紙などの被転写媒体 500 が移送ロール 412 により中間転写ベルト 409 と 2 次転写ロール 413 との間、さらには相互に当接する 2 個の定着ロール 414 の間に順次移送された後、ハウジング 400 の外部に排紙される。

30

#### 【0139】

本発明の実施の形態の画像形成方法は、潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、現像剤担持体に担持された現像剤を用い、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像工程と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー画像を被転写体表面に転写する転写工程と、前記被転写体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤は、少なくとも、本発明の静電荷現像用トナーを含有する現像剤である。前記現像剤は、一成分系、二成分系のいずれの態様であってもよい。

#### 【0140】

上記の各工程は、いずれも画像形成方法において公知の工程が利用できる。

40

#### 【0141】

潜像保持体としては、例えば、電子写真感光体及び誘電記録体等が使用できる。電子写真感光体の場合、該電子写真感光体の表面を、コロトロン帯電器、接触帯電器等により一様に帯電した後、露光し、静電潜像を形成する（潜像形成工程）。次いで、表面に現像剤層を形成させた現像ロールと接触若しくは近接させて、静電潜像にトナーの粒子を付着させ、電子写真感光体上にトナー画像を形成する（現像工程）。形成されたトナー画像は、コロトロン帯電器等を利用して紙等の被転写体表面に転写される（転写工程）。さらに、被転写体表面に転写されたトナー画像は、定着機により熱定着され、最終的なトナー画像が形成される。

#### 【0142】

50

なお、前記定着機による熱定着の際には、オフセット等を防止するため、通常、前記定着機における定着部材に離型剤が供給される。

#### 【0143】

熱定着に用いる定着部材であるローラあるいはベルトの表面に、離型剤を供給する方法としては、特に制限はなく、例えば、液体離型剤を含浸したパッドを用いるパッド方式、ウェブ方式、ローラ方式、非接触型のシャワー方式（スプレー方式）等が挙げられ、なかでも、ウェブ方式、ローラ方式が好ましい。これらの方の場合、前記離型剤を均一に供給でき、しかも供給量をコントロールすることが容易な点で有利である。なお、シャワー方式により前記定着部材の全体に均一に前記離型剤を供給するには、別途ブレード等を用いる必要がある。

10

#### 【0144】

本発明の実施の形態の画像形成装置において、定着手段、すなわち図1に示す2個の定着ロール414の間における定着部材との接触時間は、0.01秒以上0.1秒以下である。定着部材との接触時間が0.01秒未満であると定着に必要な十分な熱量を得られない場合があり、記録媒体との接着性が得られない場合があり、定着部材との接触時間が0.1秒を超えると、本実施の形態のトナー外部に離型剤と結晶性ポリエステル樹脂が染み出し、この染み出した結晶性ポリエステル樹脂が記録媒体にしみこみ、そのうち冷却によって結晶を生じるときに記録媒体との接着性が低下して、画像の折り曲げ耐性が低下しやすくなる。なお定着部材とは、例えば定着ロールなどの加熱された部材で記録媒体に接触するものを言い、定着部材との接触時間とは定着部材が記録媒体に接触している時間を言う。例えば定着ロールと定着ロールに接触するロールとの間を記録媒体が通過することにより定着ロールと記録媒体が接触するような定着機の構成の場合、該定着ロールと該定着ロールに接触するロールが接触している幅（ニップ幅）を記録媒体が通過する時の通過速度で割ったものを定着部材との接触時間と言う。具体的には該ニップ幅が5mmで、記録媒体が通過する時間が100mm/sであるならば $5 / 100 = 0.05$ 秒が定着部材との接触時間となる。またニップ幅は次の方法で求めた。まず、富士ゼロックス社製DocuCentre Color 400CPで用紙は富士ゼロックス社製R紙を用い全面ベタ画像を用意する。ただし全面ベタ画像で、JIS Z 8741-1997による75度鏡面光沢度が20%以下の画像であれば、この複写装置、用紙以外でも問題ない。次に得られたベタ画像を装置に入れ、該ベタ画像を出力し、定着機通過中に装置の電源を切り、そのまま10秒間放置する。その後定着ロールに接触しているベタ画像を取り出す。10秒間放置されることにより定着ロールと接触していたベタ画像の光沢が変化しているのでその幅を測定して、これをニップ幅とする。なお用いる用紙の大きさはA4を用い、ニップ幅はその中央部分の幅を言う。

20

30

#### 【0145】

トナー画像を転写する被転写体（記録材）としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙、OHPシート等が挙げられる。

40

#### 【0146】

##### [好ましい態様]

20μm以上のトナー粒子径を有するトナーを、トナー全体の0.01~1重量%含有する、静電荷現像用現像剤である。

#### 【0147】

残留するアルコール成分により帯電性の低下しやすい傾向にある粗粉トナー量を適度な値に制御することにより、安定した帯電特性を維持することができる。

#### 【実施例】

#### 【0148】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は限定されるものではない。

#### 【0149】

まず、本実施例において、各測定は次のように行った。

50

## 【0150】

- 粒度及び粒度分布測定方法 -

粒径（「粒子径」または「粒度」ともいう。）及び粒径分布測定（「粒度分布測定」ともいう。）について述べる。

## 【0151】

測定する粒子直径が  $2 \mu m$  以上の場合、測定装置としてはコールターマルチサイザー - I I 型（ベックマン - コールター社製）を用い、電解液は I S O T O N - I I （ベックマン - コールター社製）を使用した。

## 【0152】

測定法としては、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ナトリウムの 5 % 水溶液  $2 mL$  中に測定試料を  $0.5 \sim 50 mg$  加える。これを前記電解液  $100 mL$  中に添加した。

## 【0153】

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザー - I I 型により、アパー チャー 径として  $100 \mu m$  アパー チャー を用いて  $2 \sim 60 \mu m$  の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求めた。測定する粒子数は  $50,000$  であった。

## 【0154】

また、トナーの粒度分布は以下の方法により求めた。測定された粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、粒度の小さいほうから体積累積分布を描き、累積 16 % となる累積個数粒径を  $D_{16} p$  と定義し、累積 50 % となる累積体積粒径を  $D_{50} v$  と定義する。さらに累積 84 % となる累積個数粒径を  $D_{84} p$  と定義する。

## 【0155】

本発明の実施の形態における体積平均粒径は該  $D_{50} v$  であり、小径側個数平均粒度指標下  $GSD_p$  は以下の式によって算出した。

$$\text{式: } GSD_p = \{ (D_{84} p) / (D_{16} p) \}^{0.5}$$

## 【0156】

また、測定する粒子直径が  $2 \mu m$  未満の場合、レーザー回折式粒度分布測定装置（LA - 700：堀場製作所製）を用いて測定した。測定法としては分散液となっている状態の試料を固形分で約  $2 g$  になるように調整し、これに脱イオン水を添加して、約  $40 mL$  にする。これをセルに適当な濃度になるまで投入し、約 2 分待って、セル内の濃度がほぼ安定になったところで測定する。得られたチャンネルごとの体積平均粒径を、体積平均粒径の小さい方から累積し、累積 50 % になったところを体積平均粒径とした。

## 【0157】

なお、外添剤などの粉体を測定する場合は、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 5 % 水溶液  $50 mL$  中に測定試料を  $2 g$  加え、超音波分散機（ $1,000 Hz$ ）にて 2 分間分散して、試料を作製し、前述の分散液と同様の方法で、測定した。

## 【0158】

- トナー粒子の形状係数 S F 1 測定方法 -

トナー粒子の形状係数 S F 1 は、トナー粒子表面の凹凸の度合いを示す形状係数 S F であり、以下の式により算出した。

$$\text{式: } SF_1 = (ML^2 / A) \times ( / 4) \times 100$$

式中、ML はトナー粒子の最大長を示し、A は粒子の投影面積を示す。形状係数 S F 1 の測定は、まずスライドグラス上に散布したトナーまたはトナー粒子の光学顕微鏡像をビデオカメラを通じて画像解析装置に取り込み、50 個以上のトナーまたはトナー粒子について S F を計算し、平均値を求めた。

## 【0159】

- トナー、樹脂粒子の分子量、分子量分布測定方法 -

分子量分布は、以下の条件で行ったものである。GPC は「HLC - 8120 GPC」、

10

20

30

40

50

S C - 8 0 2 0 ( 東ソー ( 株 ) 社製 ) 装置」を用い、カラムは「 T S K g e l 、 S u p e r H M - H ( 東ソー ( 株 ) 社製、 6 . 0 m m I D × 1 5 c m ) 」を 2 本用い、溶離液として T H F ( テトラヒドロフラン ) を用いた。実験条件としては、試料濃度 0 . 5 % 、流速 0 . 6 m L / m i n 、サンプル注入量 1 0 μ L 、測定温度 4 0 °C 、 I R 検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「 p o l y s t y l e n e 標準試料 T S K s t a n d a r d 」：「 A - 5 0 0 」、「 F - 1 」、「 F - 1 0 」、「 F - 8 0 」、「 F - 3 8 0 」、「 A - 2 5 0 0 」、「 F - 4 」、「 F - 4 0 」、「 F - 1 2 8 」、「 F - 7 0 0 」の 1 0 サンプルから作製した。

## 【 0 1 6 0 】

## - 融点、ガラス転移温度の測定方法 -

融点及びトナーのガラス転移温度は、 D S C ( 示差走査型熱量計 ) 測定法により決定し、 A S T M D 3 4 1 8 - 8 に準拠して測定された主体極大ピークより求めた。

## 【 0 1 6 1 】

主体極大ピークの測定には、パーキンエルマー社製の D S C - 7 を用いることができる。この装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 1 0 °C / m i n で測定を行った。

## 【 0 1 6 2 】

## - 酸価の測定方法 -

樹脂約 1 g を精秤し、テトラヒドロフラン 8 0 m L に溶解する。指示薬としてフェノールフタレインを加え、 0 . 1 N KOH エタノール溶液を用いて滴定し、 3 0 秒間色が持続したところを終点とし、使用した 0 . 1 N KOH エタノール溶液量より、酸価 ( 樹脂 1 g に含有する遊離脂肪酸を中和するのに必要な KOH の m g 数 J I S K 0 0 7 0 : 9 2 記載に準ずる ) を算出した。

## 【 0 1 6 3 】

## - 示差走査熱量測定によるトナー中結晶性樹脂、離型剤由来吸熱ピークの測定 -

トナー中の結晶性樹脂及び離型剤由来の吸熱ピーク並びに吸熱量を示差走査熱量計 ( 島津製作所製 : D S C - 6 0 A ) ( 以下、「 D S C 」と略記する ) の熱分析装置を用いて測定した。測定は第 1 昇温工程において室温から 1 5 0 °C まで毎分 1 0 °C の速度で昇温を行い、 5 分間 1 5 0 °C でホールドした後、液化窒素を用い、 0 °C まで毎分 1 0 °C の速度で降温、 5 分間 0 °C でホールドした後、第 2 の昇温工程として 0 °C から 1 5 0 °C まで毎分 1 0 °C の速度で再昇温して、測定を行なった。

## 【 0 1 6 4 】

## - 残留アルコール成分の定量 -

イソプロピルアルコール ( I P A ) の定量分析方法 :

試料 ( 樹脂粒子分散液 1 g またはトナー粒子 1 g ) を精秤し、二硫化炭素 1 0 m L を加えて抽出を行い、この抽出液 1 マイクロリットルをガスクロマトグラフに注入し分析を実施した。ガスクロマトグラフは島津製作所製 G C - 1 7 A を用い、以下の条件で実施した。

カラム : T C - 1 6 0 m

注入口温度 : 2 0 0 °C

昇温条件 : 4 0 °C で 5 分、 4 °C / m i n で 1 4 0 °C に

検出器 : F I D

## 【 0 1 6 5 】

測定したクロマトグラフのイソプロピルアルコールに該当するピーク面積値をそれぞれ 0 . 1 、 1 . 0 、 2 . 0 、 4 . 0 、 6 . 0 、 8 . 0 、 1 0 . 0 、 1 2 . 0 、 1 5 . 0 、 2 0 . 0 p p m 含有する試料からあらかじめ検量し、作成しておいたイソプロピルアルコールの検量線データを用いてイソプロピルアルコールを定量した。

## 【 0 1 6 6 】

次に、実施例を交えて詳細に本発明の実施の形態を説明するが、何ら本発明を限定する

10

20

30

40

50

ものではない。本発明の実施の形態において、トナーは、以下の如き方法にて得られる。

【0167】

すなわち、下記の樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、離型剤粒子分散液をそれぞれ調製する。次いでこれらを所定量混合攪拌しながら、これにポリ塩化アルミニウムを添加、イオン的に中和させ上記各粒子の凝集体を形成せしめる。所望のトナー粒子径到達前に樹脂粒子を追添加し、所望のトナー粒子径を得る。次いで、アルカリ剤として無機水酸化物を用いて系内のpHを弱酸性からアルカリ性の範囲に調製後、当該樹脂粒子の示差熱分析から得られる主体極大吸熱ピーク温度よりも上に加熱し、合一融合せしめ、トナー懸濁液を得る。反応終了後、該懸濁液を急冷したのち、十分な洗浄・固液分離・乾燥の工程を経て所望のトナー粒子を得る。

10

【0168】

以下に、それぞれの材料の調製方法、凝集粒子の作製方法の例を記載する。

【0169】

[樹脂材料の合成]

- 結晶性ポリエステル樹脂の合成 -

加熱乾燥した3口フラスコに、1,10-デカンジオール120.0重量部と、セバシン酸ジメチル75.0重量部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル5.0重量部と、ジメチルスルホキシド4重量部と、触媒としてジブチル錫オキサイド0.02重量部と、を入れた後、減圧操作により容器内の空気を抜いた後、窒素ガスにより置換して不活性雰囲気とし、機械攪拌にて180で3時間攪拌を行った。減圧下、ジメチルスルホキシドを留去し、窒素気流下、ドデカンジオイック酸ジメチル23.0重量部を加え、180で1時間攪拌を行った。

20

【0170】

- 非結晶性ポリエステル樹脂の合成 -

加熱乾燥した3口フラスコに、

ナフタレンジカルボン酸ジメチル	112重量部
テレフタル酸ジメチル	97重量部
ビスフェノールA-エチレンオキサイド2モル付加物	221重量部
エチレングリコール	80重量部
テトラブトキシチタネート	0.07重量部

30

を仕込み170~220で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、220において系の圧力1~10mmHgとして60分間反応を続けた結果、非結晶性ポリエステル樹脂を得た。該ポリエステル樹脂のガラス転移温度は65、Mwは21000であった。

【0171】

- 樹脂粒子分散液(1)の調製 -

結晶性ポリエステル樹脂、非結晶性ポリエステル樹脂の合成で得られた樹脂をハンマーで粗粉碎したものを使い、樹脂粒子分散液を調製した。

【0172】

攪拌動力を与えるアンカー翼の備えられた2Lフラスコにメチルエチルケトン180重量部、IPA 60重量部を添加、N<sub>2</sub>を送気し、系内の空気をN<sub>2</sub>で置換した。次いで、系内オイルバス装置により60に加熱しながら結晶性ポリエステル樹脂9重量部、非結晶性ポリエステル樹脂291重量部をゆっくりと添加し、攪拌しながら溶解させた。次いで、これに10%アンモニア水20重量部を添加したのち、定量ポンプを用い、攪拌しながらこれに脱イオン水1500重量部を6.7g/minの速度で投入した。乳化系内が乳白色を呈し、且つ攪拌粘度が低下した時点を乳化終了とした。

40

【0173】

次いで、遠心力に基づく差圧によって樹脂粒子分散液を汲み上げ、反応槽内壁上に濡れ壁を形成する攪拌翼、還流装置、および真空ポンプによる減圧装置の備えられた3Lセパラブルフラスコへ樹脂粒子分散液を移し、反応槽内壁温度を58、反応槽内圧8kPa

50

[abs] の減圧下で攪拌した。還流量が 650 重量部に達した際、これを終点とし、反応槽内圧を常圧にして、攪拌しながら常温まで冷却した。得られた樹脂粒子分散液(1)中に分散する樹脂粒子の粒度をレーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所社製、LA-920)を用いて行った。得られた乳化樹脂粒子の平均粒度は、162 nm であった。

#### 【0174】

- 樹脂粒子分散液(2)の調製 -

IPA 37.5 重量部、10% アンモニア水 13 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 622 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 201 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(2)を得た。

10

#### 【0175】

- 樹脂粒子分散液(3)の調製 -

IPA 45 重量部、10% アンモニア水 15 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 632 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 110 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(3)を得た。

20

#### 【0176】

- 樹脂粒子分散液(4)の調製 -

IPA 67.5 重量部、10% アンモニア水 21 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 660 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 160 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(4)を得た。

30

#### 【0177】

- 樹脂粒子分散液(5)の調製 -

IPA 82.5 重量部、10% アンモニア水 25 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 676 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 183 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(5)を得た。

#### 【0178】

- 樹脂粒子分散液(6)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 1000 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 133 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(6)を得た。

40

#### 【0179】

- 樹脂粒子分散液(7)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 630 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 81 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(7)を得た。

#### 【0180】

- 樹脂粒子分散液(8)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 600 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 125 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(8)を得た。

#### 【0181】

- 樹脂粒子分散液(9)の調製 -

IPA 30 重量部、10% アンモニア水 13 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 612 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 119 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(9)を得た。

#### 【0182】

- 樹脂粒子分散液(10)の調製 -

IPA 90 重量部、10% アンモニア水 26 重量部を用い、減圧操作の終点を還流量 686 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 260 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(10)を得た。

50

#### 【0183】

- 樹脂粒子分散液(11)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 1 2 0 0 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 1 6 3 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(11)を得た。

#### 【0184】

- 樹脂粒子分散液(12)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 5 9 0 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 1 3 6 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(12)を得た。

#### 【0185】

- 樹脂粒子分散液(13)の調製 -

減圧操作の終点を還流量 5 4 0 重量部にした以外は、樹脂粒子分散液(1)の調製と同様の操作を行い、平均粒度 1 5 2 nm の樹脂粒子を有する樹脂粒子分散液(13)を得た。

#### 【0186】

- マゼンタ着色剤分散液の調製 -

C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 : ( クラリアント製 )	5 0 重量部
イオン性界面活性剤ネオゲン R K ( 第一工業製薬製 )	5 重量部
脱イオン水	1 9 5 重量部

以上を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA 製ウルトラタラックス)により 10 分間分散し、中心粒径 1 8 5 nm、固形分量 2 0 重量% のマゼンタ着色剤分散液を得た。

#### 【0187】

- 離型剤分散液の調製 -

パラフィンワックス F N P 9 2 ( 融点 9 1 、日本精蠅社製 )	5 0 重量部
ネオゲン R K ( 第一工業製薬製 )	5 重量部
脱イオン水	1 9 5 重量部

以上を 6 0 に加熱して、IKA 製ウルトラタラックス T 5 0 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径 1 7 0 nm 固形分量 2 0 重量% のワックス分散液を得た。

#### 【0188】

以上で調製した材料を用い、凝集合一法により、トナー粒子を作製した。

#### 【0189】

- トナー粒子製造例 1 -

樹脂粒子分散液(1)	1 0 0 0 重量部
マゼンタ着色剤分散液	6 0 重量部
離型剤分散液	6 0 重量部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックス T 5 0 で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム(浅田化学社製) 0 . 4 1 重量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 4 7 まで加熱した。4 7 で 6 0 分保持した後、ここに 3 5 0 重量部の樹脂粒子分散液(1)を緩やかに追加した。

#### 【0190】

その後、0 . 5 M o l / L の水酸化ナトリウム水溶液で系内の pH を 8 . 0 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 9 0 まで加熱し、3 時間保持した。

#### 【0191】

反応終了後、冷却し、濾過、脱イオン水で十分に洗浄した後、ヌッヂ式吸引濾過により固液分離を施した。これを更に 4 0 の脱イオン水 3 L に再分散し、3 0 0 r p m で 1 5 分攪拌・洗浄した。

#### 【0192】

これを更に 5 回繰り返し、濾液の pH が 7 . 0 1 、電気伝導度 9 . 8  $\mu$  S / cm 、表面

10

20

30

40

50

張力が 71.1 N m となったところで、ヌッヂエ式吸引濾過により No. 5 A 紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を 40° で 12 時間継続し、トナー粒子 1 を得た。

#### 【0193】

得られたトナー粒子 1 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 6.3 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.21、20 μm 以上のトナー割合は 0.42% であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 SF<sub>1</sub> は 128.1 であることが観察された。

#### 【0194】

##### - トナー粒子製造例 2 -

樹脂粒子分散液（1）に代えて樹脂粒子分散液（2）を用いた以外はトナー粒子製造例 1 と同様に操作し、トナー粒子 2 を得た。

10

#### 【0195】

得られたトナー粒子 2 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 6.6 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.26、20 μm 以上のトナー割合は 0.11% であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 SF<sub>1</sub> は 133.9 であることが観察された。

#### 【0196】

##### - トナー粒子製造例 3 -

樹脂粒子分散液（1）に代えて樹脂粒子分散液（3）を用いた以外はトナー粒子製造例 1 と同様に操作し、トナー粒子 3 を得た。

20

#### 【0197】

得られたトナー粒子 3 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 5.8 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.22、20 μm 以上のトナー割合は 0.79% であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 SF<sub>1</sub> は 130.3 であることが観察された。

#### 【0198】

##### - トナー粒子製造例 4 -

樹脂粒子分散液（1）に代えて樹脂粒子分散液（4）を用いた以外はトナー粒子製造例 1 と同様に操作し、トナー粒子 4 を得た。

30

#### 【0199】

得られたトナー粒子 4 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 6.4 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.23、20 μm 以上のトナー割合は 0.06% であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 SF<sub>1</sub> は 131.5 であることが観察された。

#### 【0200】

##### - トナー粒子製造例 5 -

樹脂粒子分散液（1）に代えて樹脂粒子分散液（5）を用いた以外はトナー粒子製造例 1 と同様に操作し、トナー粒子 5 を得た。

40

#### 【0201】

得られたトナー粒子 5 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 5.7 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.21、20 μm 以上のトナー割合は 0.26% であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 SF<sub>1</sub> は 120.3 であることが観察された。

#### 【0202】

##### - トナー粒子製造例 6 -

樹脂粒子分散液（1）に代えて樹脂粒子分散液（6）を用いた以外はトナー粒子製造例 1 と同様に操作し、トナー粒子 6 を得た。

50

#### 【0203】

得られたトナー粒子 6 の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D<sub>50</sub> は 6.1 μm、粒度分布係数 GSD<sub>v</sub> は 1.23、20 μm 以上のトナー割合は 0.62% であった。ま

た、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 3 2 . 8 であることが観察された。

【 0 2 0 4 】

- トナー粒子製造例 7 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(7)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子7を得た。

【 0 2 0 5 】

得られたトナー粒子7の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D 5 0 は 6 . 4  $\mu\text{m}$ 、粒度分布係数 G S D v は 1 . 2 0 、 2 0  $\mu\text{m}$  以上のトナー割合は 0 . 0 2 % であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 2 6 . 6 であることが観察された。10

【 0 2 0 6 】

- トナー粒子製造例 8 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(8)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子8を得た。

【 0 2 0 7 】

得られたトナー粒子8の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D 5 0 は 6 . 1  $\mu\text{m}$ 、粒度分布係数 G S D v は 1 . 2 1 、 2 0  $\mu\text{m}$  以上のトナー割合は 0 . 3 9 % であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 3 0 . 7 であることが観察された。20

【 0 2 0 8 】

- トナー粒子製造例 9 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(9)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子9を得た。

【 0 2 0 9 】

得られたトナー粒子9の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D 5 0 は 6 . 5  $\mu\text{m}$ 、粒度分布係数 G S D v は 1 . 2 5 、 2 0  $\mu\text{m}$  以上のトナー割合は 0 . 2 1 % であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 2 9 . 6 であることが観察された。

【 0 2 1 0 】

- トナー粒子製造例 1 0 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(10)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子10を得た。

【 0 2 1 1 】

得られたトナー粒子10の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D 5 0 は 5 . 9  $\mu\text{m}$ 、粒度分布係数 G S D v は 1 . 2 2 、 2 0  $\mu\text{m}$  以上のトナー割合は 0 . 0 7 % であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 2 8 . 1 であることが観察された。

【 0 2 1 2 】

- トナー粒子製造例 1 1 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(11)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子11を得た。

【 0 2 1 3 】

得られたトナー粒子11の体積平均粒径を測定したところ体積平均径 D 5 0 は 6 . 3  $\mu\text{m}$ 、粒度分布係数 G S D v は 1 . 2 2 、 2 0  $\mu\text{m}$  以上のトナー割合は 0 . 1 5 % であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数 S F 1 は 1 2 9 . 1 であることが観察された。

【 0 2 1 4 】

- トナー粒子製造例 1 2 -

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(12)を用いた以外はトナー粒子製造

10

20

30

40

50

例1と同様に操作し、トナー粒子12を得た。

【0215】

得られたトナー粒子12の体積平均粒径を測定したところ体積平均径D50は6.2μm、粒度分布係数GSDvは1.21、20μm以上のトナー割合は0.32%であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は131.1であることが観察された。

【0216】

-トナー粒子製造例13-

樹脂粒子分散液(1)に代えて樹脂粒子分散液(13)を用いた以外はトナー粒子製造例1と同様に操作し、トナー粒子13を得た。

10

【0217】

得られたトナー粒子13の体積平均粒径を測定したところ体積平均径D50は6.4μm、粒度分布係数GSDvは1.24、20μm以上のトナー割合は0.53%であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は130.5であることが観察された。

【0218】

<キャリア1の製造>

ニーダーにMn-Mgフェライト(平均粒径50μm:パウダーテック社製)を1,00重量部投入し、ジメチルシロキサン構造を有する化合物(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製:SR2411、固形分20%)90重量部、シランカップリング剤(-ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン:東レ・ダウコーニング・シリコーン社製:AX43-034)1部をトルエン500重量部に溶かした溶液を加え、常温で20分、50rpmで混合した後、70℃に加熱して減圧乾燥した後、さらに150℃に昇温して2時間放置し、硬化させてジメチルシロキサン構造を有する樹脂を形成させた。その後冷却し、コートキャリアを得た。さらに得たコートキャリアを75μm目開きのメッシュでふるい、粗粉を除去してキャリア1を得た。

20

【0219】

<キャリア2の製造>

ニーダーにMn-Mgフェライト(平均粒径50μm:パウダーテック社製)を1,00部投入し、スチレン-メチルメタクリレート共重合体(重合比率40:60、ガラス転移温度102℃、重量平均分子量72,000:総研化学(株)製)150重量部をトルエン700重量部に溶かした溶液を加え、常温で20分、50rpmで混合した後、70℃に加熱して減圧乾燥し、その後、取り出してコートキャリアを得た。さらに、得たコートキャリアを75μm目開きのメッシュでふるい、粗粉を除去してキャリア2を得た。

30

【0220】

<キャリア3の製造>

シランカップリング剤を添加しないことを除き、キャリア1の製造と同様に操作してキャリア3を得た。

【0221】

トナー粒子製造例1で作製したトナー粒子1の構造の評価を行なった。トナー粒子断面のTEMによる観察では、非結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤、を含み、且フルテニウム染色したトナー断面の透過型電子顕微鏡像において該結晶性ポリエステル樹脂が該離型剤を被覆した複合体が存在し、且つ該複合体の一部が露出し、更にそれぞれ単独のドメインが存在し、該構造体の断面積A、該離型剤単独の断面積B、該結晶性ポリエステル樹脂単独の断面積Cとすると、 $100 \times A / (A + B + C) = 20$ であった。

40

【0222】

また、ガスクロマトグラフを用いてのトナー粒子1中のアルコール分は6.5ppmであった。これらの結果を表1に示す。

【0223】

50

トナー粒子製造例 2 ~ 1 3 で作製したトナー粒子 2 ~ 1 3 の構造とこれらのトナー粒子中のアルコール成分量の評価をトナー粒子 1 と同様に行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 2 2 4 】

< 現像剤の製造及び評価 >

トナー粒子製造例 1 ~ 1 3 で作製した各トナー粒子 9 8 . 5 重量部に対し、コロイダルシリカ（日本エアロジル社製：R972）1 . 5 重量部を添加してそれぞれヘンシェルミキサーにて 3 0 m / s 、 5 分間混合し、外添トナー（トナー 1 ~ 1 3 ）を得た。各外添トナーと、キャリアとをそれぞれ、重量比 5 : 9 5 の割合で V ブレンダーに入れて 2 0 分間攪拌し、得られた電子写真用現像剤のそれぞれを DocuCentre Color 4 0 0 C P （富士ゼロックス（株）製）改造機の現像機に入れ、温度 3 0 、湿度 8 5 % の環境内で 2 4 時間放置した。

10

【 0 2 2 5 】

その後、トナーの載り量が 1 g / m<sup>2</sup> となるように全面ハーフトーン画像を 1 , 0 0 0 枚出力した。1 , 0 0 0 枚出力後、上記環境条件で 1 2 時間放置し、その後白紙画像を複写して出力画像の粗大粉（粗粉）に由来するカブリを評価した。粗粉に由来するカブリは、ルーペにて紙面上のトナー粗粉を数え、0 ~ 1 個を 、 2 ~ 3 個を 、 4 ~ 8 個を 、 8 個以上を × と評価した。用紙は富士ゼロックス社製 J 紙の A 4 サイズを用いた。

20

【 0 2 2 6 】

また定着性は、トナー載り量が 1 0 g / m<sup>2</sup> になるように 5 c m × 5 c m のパッチを作製し、2 0 0 以降 2 2 0 まで 5 おきに画像を定着し、高温オフセットの未発生温度を確認した。なお許容範囲は 2 0 0 で未発生の状態が良く、より高温で発生しないほうが良いのは言うまでもない。表 2 にまとめた評価結果において、高温オフセットが 2 2 0 で発生しないものは「 > 2 2 0 」と記載し、2 2 0 を越える温度での評価は行わなかった。一方、高温オフセットが 2 0 0 で発生したものは「 2 0 0 」と記載し、2 0 0 未満の評価は行わなかった。なお、画像出力に用いたキャリアはキャリア 1 であった。2 0 0 で発生しないものを良とした。結果を表 2 に示す。

【 0 2 2 7 】

【表1】

トナー 粒子 番号	樹脂粒子 分散液 番号	樹脂粒子分散液						D50 ( $\mu\text{m}$ )	GSD	20 $\mu\text{m}$ 以上 のトナー割合 (%)	SF1	100 × A/ (A+B+C)	アルコール 成分(ppm)
		MEK量 (重量部)	IPA量 (重量部)	還流液量 (重量部)	LTX粒径 (nm)	結晶 比率	非結晶 比率						
1	1	180	60	650	162	3	97	6.3	1.21	0.42	128.1	20	6.5
2	2	180	37.5	622	201	3	97	6.6	1.26	0.11	133.9	6	6.6
3	3	180	45	632	110	3	97	5.8	1.22	0.79	130.3	11	6.5
4	4	180	67.5	660	160	3	97	6.4	1.23	0.06	131.5	24	6.4
5	5	180	82.5	676	183	3	97	5.7	1.21	0.26	120.3	34	6.5
6	6	180	60	1000	133	3	97	6.1	1.23	0.62	132.8	20	0.01
7	7	180	60	630	81	3	97	6.4	1.20	0.02	126.6	20	7.3
8	8	180	60	600	125	3	97	6.1	1.21	0.39	130.7	20	9.5
9	9	180	30	612	119	3	97	6.5	1.25	0.21	129.6	1	6.5
10	10	180	90	686	260	3	97	5.9	1.22	0.07	128.1	40	6.5
11	11	180	60	1200	163	3	97	6.3	1.22	0.15	129.1	20	0.005
12	12	180	60	590	136	3	97	6.2	1.21	0.32	131.1	20	11
13	13	180	60	540	152	3	97	6.4	1.24	0.53	130.5	20	23

【0 2 2 8】

【表2】

	トナー粒子	キャリア	紙面上のトナー粗粉個数	ホットオフセット発生温度
実施例1	1	1	◎	220°C
実施例2	2	1	◎	>220°C
実施例3	3	1	◎	>220°C
実施例4	4	1	◎	220°C
実施例5	5	1	◎	205°C
実施例6	6	1	◎	220°C
実施例7	7	1	◎	220°C
実施例8	8	1	◎	205°C
実施例9	1	3	○	210°C
比較例1	9	1	△	>220°C
比較例2	10	1	×	≤200°C
比較例3	11	1	△	220°C
比較例4	12	1	△	210°C
比較例5	13	1	×	215°C
比較例6	1	2	×	205°C

10

## 【0229】

実施例および比較例の結果を表2にまとめた。表2に示すように、実施例1～9の現像剤を用いることにより、高温高湿下での放置後のカブリを抑制することができる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0230】

本発明の静電荷現像用トナーは、特に電子写真法、静電記録法等の用途に有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0231】

【図1】本実施の形態に用いた画像形成装置の構成例を示す概略図である。

【図2】本実施の形態のトナー粒子中の構造体を説明する模式図である。

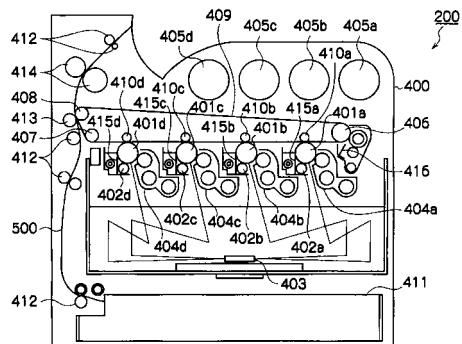
## 【符号の説明】

## 【0232】

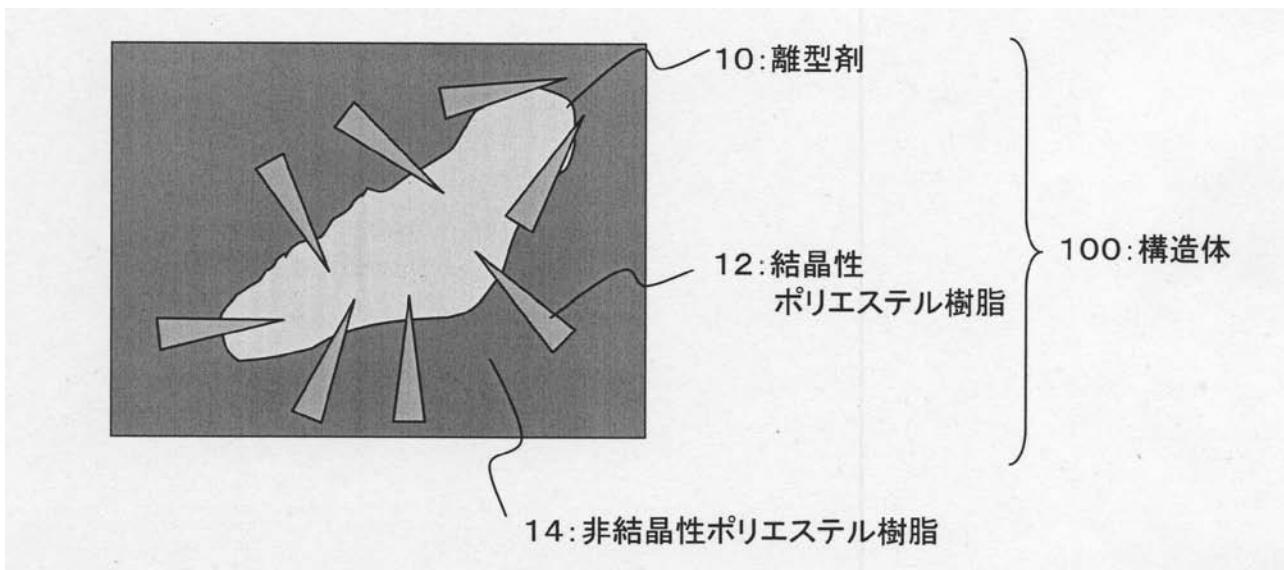
30

200 画像形成装置、400 ハウジング、401a～401d 電子写真感光体、  
 402a～402d 帯電ロール、403 露光装置、404a～404d 現像装置、  
 405a～405d トナーカートリッジ、409 中間転写ベルト、410a～410  
 d 1次転写ロール、411 トレイ(被転写媒体トレイ)、413 2次転写ロール、  
 414 定着ロール、415a～415d, 416 クリーニングブレード、500 被  
 転写媒体。

【図1】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 濑戸 秋次  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 石山 孝雄  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 BA11 CA08 CA12 CA14 CA26 CA28 CB04 DA06  
EA10 FA01