

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4319634号
(P4319634)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int. Cl. F I
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 381
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/08 365

請求項の数 18 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2005-60995 (P2005-60995)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成17年3月4日(2005.3.4)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2006-243510 (P2006-243510A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成18年9月14日(2006.9.14)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成19年7月6日(2007.7.6)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	井上 竜太
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	江本 茂
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	渡辺 陽一郎
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及びその製造方法、並びに、画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒するトナーの製造方法であって、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、

造粒が、前記活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項2】

トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に体積平均粒径が0.1~3µmの分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3~9µmまで増大させてからトナーを造粒するトナーの製造方法であって、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、

造粒が、前記活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることによ

20

り行われることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 3】

トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に体積平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下で前記分散粒子の体積平均粒径を $3 \sim 9 \mu\text{m}$ まで増大させてからトナーを造粒するトナーの製造方法であって、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、

造粒が、前記活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項 4】

トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を $3 \sim 4.5$ 倍に増大させてからトナーを造粒するトナーの製造方法であって、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、造粒が、前記活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われることを特徴とするトナーの製造方法。

20

【請求項 5】

増大させる前の分散粒子の体積平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、増大させた後の前記分散粒子の体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ である請求項 4 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

ワックスの水分散体におけるワックスの分散粒子の体積平均粒径が、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 7】

トナー材料の溶解乃至分散液がワックスを含み、該ワックスが前記溶解乃至分散液中に分散される請求項 1 から 6 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

30

【請求項 8】

ワックスの融点が、 $50 \sim 90$ である請求項 1 から 7 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】

ワックスが、パラフィンワックスである請求項 1 から 8 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 10】

有機樹脂微粒子を添加する際に、該有機樹脂微粒子と共にイオン化剤を添加させる請求項 1 及び 3 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 11】

イオン化剤が、1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンとからなる塩から選択される少なくとも 1 種である請求項 10 に記載のトナーの製造方法。

40

【請求項 12】

1 価の陽イオンが、ナトリウムイオン及びカリウムイオンのいずれかを少なくとも含む請求項 11 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 13】

トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中で攪拌しながら分散させる請求項 1 から 12 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 14】

トナー材料の溶解乃至分散液の水系媒体中での分散の際の攪拌の速度を $A \text{ m/s}$ とし、

50

トナーを造粒する際の攪拌速度を $B \text{ m/s}$ としたとき、次式、 $7 < A < 23$ 、及び、 $1.4 < A/B < 100$ 、を満たす請求項 1 から 13 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 15】

増大させる前の分散粒子の体積平均粒径が、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である請求項 2 から 14 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 15 のいずれかに記載のトナーの製造方法により製造されることを特徴とするトナー。

【請求項 17】

接着性基材がポリエステル樹脂を含む請求項 16 に記載のトナー。

10

【請求項 18】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を請求項 16 から 17 のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に好適に用いられるトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成は、一般に、感光体（静電荷像担持体）上に静電荷像を形成し、該静電荷像を現像剤で現像して可視像（トナー像）とした後、該可視像を紙等の記録媒体に転写し定着することにより定着像とする一連のプロセスにより行われる（特許文献 1 参照）。

【0003】

前記現像剤としては、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤と、トナーとキャリアとからなる二成分現像剤とが知られている。また、トナーとしては、通常、熱可塑性樹脂を着色剤などと共に熔融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されるトナーが用いられている。なお、必要に応じて、流動性やクリーニング性の改善を目的として、無機微粒子や有機微粒子がトナー粒子表面に添加されることがある。

30

【0004】

前記混練粉碎法により得られるトナーは、一般に、熱ロールを用いて加熱熔融することにより定着されるが、その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着するホットオフセット現象が生ずることがあり、逆に熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融しないため定着が不十分になることがある。近年、省エネルギー化及び複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く、かつ定着温度が低い、耐ホットオフセット性と低温定着性とを両立するトナーが求められている。特に、フルカラー複写機、フルカラープリンター等においては、その画像の光沢性及び混色性が重要となるため、より低融点を有するトナーが望まれているものの、低融点を有するトナーは、ホットオフセット現象が発生しやすく、また高温高湿度下における耐熱保存性に劣るため、従来よりフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイル等を塗布することにより離型性を付与する方法が採用されている。

40

しかし、この方法では、オイルタンク、オイル塗布装置等が必要となり、画像形成装置の複雑化、大型化を招く。また、熱ロールの劣化が生じやすくなるため、一定期間毎のメンテナンスが必要となる。更にコピー用紙、OHP用フィルム等にオイルが付着し、該付着オイルにより、画像の色調が悪化するという問題がある。

50

【0005】

そこで、熱ロールにオイルを塗布することなく離型性を付与し、トナーの融着という問題を防ぐために、トナーにワックス等の離型剤を添加する方法が一般的に用いられている。ここで、離型性にはワックスのトナー中での分散状態が大きく影響する。ワックスがトナーにおけるバインダーと相溶すると離型性が発現できず、非相溶なドメイン粒子として存在して初めて離型性を発現する。このとき、ドメイン粒子の分散径が大きすぎると、トナー粒子表面近傍に存在するワックスの割合が相対的に増加するため、凝集性を示して流動性が悪化したり、長期使用においてワックスがキャリアや感光体等に移行してフィルミングを生じ、良好な画質が得られないことがある。一方、ドメイン粒子の分散径が小さすぎると、ワックスが過度に微分散されて十分な離型性が得られないことがある。

10

【0006】

前記粉碎混練法では、ワックスのドメイン粒子の分散径を制御するのが困難であり、またワックスが破断面に存在しやすいため、トナー表面に露出するワックスが多くなり、流動性の悪化やフィルミングの発生という前記諸問題が生ずることがある。更に、粉碎混練法により得られるトナーは、一般に粒度分布が広く、トナーの摩擦帯電性にムラが生じ、カブリなどが発生しやすいだけでなく、生産効率の関係上、体積平均粒径が2～8μmの小粒径トナーが得られにくく、高画質化の要求に対応できないという問題がある。

【0007】

そこで、水相中で造粒することにより得られるトナーが注目されている。該トナーは、粒度分布が狭く、小粒径化が容易であるとともに、高画質かつ高精細な画像を得ることができ、ワックス等の離型剤の高分散による耐オフセット性、及び低温定着性にも優れる。また、帯電の均一性によって転写性に優れ、しかも流動性が良好であり、ホッパーの設計や現像ロールを回転させるためのトルクの小型化が可能になるなど、現像装置の設計上も有利である。

20

前記水相中で造粒することにより得られるトナーとして、従来より、懸濁重合法や乳化重合凝集法などにより得られるトナー（以下、ケミカルトナーという）の開発が行われている。

【0008】

前記懸濁重合法は、モノマー、重合開始剤、着色剤、離型剤等を、分散安定剤を含む水相中に攪拌しながら加えて油滴を形成させ、その後、昇温して重合反応を行わせることにより、トナー粒子を得る方法である。該懸濁重合法によれば、トナー粒子の小粒径化を図ることはできるものの、残存すると帯電性を低下させる分散安定剤を用いなければならず、分散安定剤を用いなければ油滴の形成時に離型剤が油滴内部に入り込みやすくトナー粒子の表面に適度に存在させることが困難であるという問題がある。

30

前記乳化重合凝集法は、例えば、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用し、水相中で乳化分散した後、脱溶剤して得られた微粒子と、着色剤、離型剤（ワックス）等を水相中で分散させて形成した分散体とを凝集させ、加熱融着させることによりトナー粒子を製造する方法である（特許文献2～3参照）。これらの製造方法によれば、超微粒子の発生が無い場合、乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープな分級フリーのトナーの製造が可能になるものの、脱溶剤後の微粒子を凝集させる際、単に凝集させたのでは合着が不十分となり、合着後の界面での割れ等が生じる。このため、熱により粒子間の合着を進行させる加熱工程が必須である。しかし、加熱を行うと、トナー粒子内に微分散させたワックス成分のブルーム（表面析出）が生じたり、ワックス微分散粒子間の凝集等を生じ、ワックスが十分に微分散した状態を維持することができない。特に、低融点のワックス（離型剤）を使用すると、加熱工程において溶け出し易く、離型性を確保することができず、オイルレス方式のヒートロール定着への適正に欠けるという問題がある。

40

【0009】

また、離型剤エマルジョンに重合性ビニル単量体と水溶性重合開始剤とを添加し重合させることによりビニル重合体が被覆又は含浸された離型剤微粒子を、トナー組成物の乳化時に添加してトナー表面に均一かつ強固に付着させる方法が提案されている（特許文献4

50

参照)。しかし、この方法では、離型剤エマルジョンと重合性ビニル単量体とを重合させることが必須となり、また、離型剤微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が高いため、低温での離型性、低温定着性等に劣るという問題がある。

【0010】

したがって、小粒径かつ粒度分布が狭く、しかも流動性に優れるというケミカルトナーの利点を保持しつつ、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質な画像が得られるトナーが常に安定して効率よく得られる方法が強く望まれているが、該方法は未だ提供されていないのが現状である。

【0011】

【特許文献1】米国特許第2297691号明細書

10

【特許文献2】特開平10-020552号公報

【特許文献3】特開平11-007156号公報

【特許文献4】特開2004-226669号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、小粒径かつ粒度分布の狭いトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて調製した前記トナー材料の溶解乃至分散液を、水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製し、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を分散させてトナーを造粒することにより、分散剤等を使用しなくても小粒径のワックス粒子をトナー中に均一に分散させ、かつトナー表面に適度に存在させることができ、ワックスのトナー粒子内での偏在を防止し、離型性に優れ、フィルミングの発生が少ないトナーが得られることを知見した。また、トナーの製造工程において、加熱が不要であるため、低融点を有するワックスを使用することができ、低温での離型性に優れ、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0014】

本発明は、本発明者らの前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒することを特徴とするトナーの製造方法である。

40

<2> トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に体積平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を $3 \sim 9 \mu\text{m}$ まで増大させてからトナーを造粒することを特徴とするトナーの製造方法である。

<3> トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に体積平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在

50

下で前記分散粒子の体積平均粒径を3～9 μmまで増大させてからトナーを造粒することを特徴とするトナーの製造方法である。

< 4 > トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3～4.5倍に増大させてからトナーを造粒することを特徴とするトナーの製造方法である。

< 5 > 増大させる前の分散粒子の体積平均粒径が0.1～3 μmであり、増大させた後の前記分散粒子の体積平均粒径が3～9 μmである前記< 4 >に記載のトナーの製造方法である。

< 6 > ワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子の添加が、水中油滴型分散液を調製した後、前記ワックスの水分散体、前記有機樹脂微粒子の順で行われる前記< 1 >及び< 3 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 7 > ワックスの水分散体におけるワックスの分散粒子の体積平均粒径が0.1～2 μmである前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 8 > トナー材料の溶解乃至分散液がワックスを含み、該ワックスが前記溶解乃至分散液中に分散される前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 9 > ワックスの融点が、50～90である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 10 > ワックスが、パラフィンワックスである前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 11 > 有機樹脂微粒子を添加する際に、該有機樹脂微粒子と共にイオン化剤を添加させる前記< 1 >及び< 3 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 12 > 分散粒子の体積平均粒径を増大させる際に、イオン化剤を添加する前記< 2 >及び< 4 >から< 11 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 13 > イオン化剤が、1価の陽イオンと1価の陰イオンとからなる塩から選択される少なくとも1種である前記< 11 >から< 12 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 14 > 1価の陽イオンが、ナトリウムイオン及びカリウムイオンのいずれかを少なくとも含む前記< 13 >に記載のトナーの製造方法である。

< 15 > トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中で攪拌しながら分散させる前記< 1 >から< 14 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 16 > トナー材料の溶解乃至分散液の水系媒体中での分散の際の攪拌の速度をA m/sとし、トナーを造粒する際の攪拌速度をB m/sとしたとき、次式、 $7 < A < 23$ 、及び、 $1.4 < A / B < 100$ 、を満たす前記< 1 >から< 15 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 17 > 増大させる前の分散粒子の体積平均粒径が、0.1～2 μmである前記< 2 >から< 16 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

< 18 > トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、

造粒が、前記活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われる前記< 1 >から< 17 >のいずれかに記載のトナーの製造方法である。

【0015】

< 19 > 前記< 1 >から< 18 >のいずれかに記載のトナーの製造方法により製造されることを特徴とするトナーである。

< 20 > 接着性基材がポリエステル樹脂を含む前記< 19 >に記載のトナーである。

< 21 > ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶分の分子量分布が、重量平均分子量（Mw）で1,000～30,000である前記< 20 >に記載のトナーである。

10

20

30

40

50

< 2 2 > ポリエステル樹脂の酸価が、 $1.0 \sim 50.0$ (KOHmg/g)である前記< 2 0 >から< 2 1 >のいずれかに記載のトナーである。

< 2 3 > ポリエステル樹脂のガラス転移温度(Tg)が、 $35 \sim 70$ である前記< 2 0 >から< 2 2 >のいずれかに記載のトナーである。

< 2 4 > トナーの体積平均粒径が、 $3 \sim 9 \mu\text{m}$ である前記< 1 9 >から< 2 3 >のいずれかに記載のトナーである。

< 2 5 > トナーの体積平均粒径(Dv)/個数平均粒径(Dn)が $1.05 \sim 1.25$ である前記< 1 9 >から< 2 4 >のいずれかに記載のトナーである。

< 2 6 > トナーのガラス転移温度(Tg)が、 $40 \sim 70$ である前記< 1 9 >から< 2 5 >のいずれかに記載のトナーである。

< 2 7 > トナーの酸価が、 $0.5 \sim 40.0$ (KOHmg/g)である前記< 1 9 >から< 2 6 >のいずれかに記載のトナーである。

【 0 0 1 6 】

< 2 8 > 前記< 1 9 >から< 2 7 >のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。

< 2 9 > 前記< 1 9 >から< 2 7 >のいずれかに記載のトナーが充填されてなることを特徴とするトナー入り容器である。

< 3 0 > 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を前記< 1 9 >から< 2 7 >のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジである。

< 3 1 > 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、該静電潜像を前記< 1 9 >から< 2 7 >のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置である。

< 3 2 > 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記< 1 9 >から< 2 7 >のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 1 7 】

本発明の第一のトナーの製造方法は、トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒することを特徴とする。該トナーの製造方法においては、前記トナー材料が有機溶剤に溶解乃至分散されて前記トナー材料の溶解乃至分散液が調製される。該溶解乃至分散液が、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散されて水中油滴型分散液が調製される。該水中油滴型分散液中に、ワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子が添加されて該有機樹脂微粒子の存在下でトナーが造粒される。その結果、分散剤等を使用しなくても小粒径のワックス粒子をトナー中に均一に分散させ、かつトナー表面に適度に存在させることができ、ワックスのトナー粒子内での偏在を防止し、離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、高画質が得られるトナーが効率的に製造される。該トナーの製造方法においては、加熱が不要であるため、低融点を有するワックスを使用することができ、低温での離型性に優れ、低温定着性と耐熱保存性とを両立する。また、前記水中油滴型分散液の調製時には前記有機樹脂微粒子を使用せず、トナーの造粒時に前記有機樹脂微粒子を使用することにより、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られる。

【 0 0 1 8 】

本発明の第二のトナーの製造方法は、トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に体積平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴

10

20

30

40

50

型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3～9 μmまで増大させてからトナーを造粒することを特徴とする。該トナーの製造方法においては、前記トナー材料が前記有機溶剤に溶解乃至分散されて前記トナー材料の溶解乃至分散液が調製される。該溶解乃至分散液が前記水系媒体中に体積平均粒径が0.1～3 μmの分散粒子として分散されて前記水中油滴型分散液が調製される。該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体が添加され、前記分散粒子の体積平均粒径が3～9 μmまで増大されてからトナーが造粒される。その結果、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、トナーが効率的に製造される。該トナーの製造方法においては、体積平均粒径が0.1～3 μmの微小な前記分散粒子を形成し、該分散粒子の体積平均粒径を3～9 μmまで増大させてからトナーを造粒するので、トナー粒子間での材料の組成が均一であり、帯電性、定着性等に優れ、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られる。

10

【0019】

本発明の第三のトナーの製造方法は、トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に体積平均粒径が0.1～3 μmの分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体と有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下で前記分散粒子の体積平均粒径を3～9 μmまで増大させてからトナーを造粒することを特徴とする。その結果、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、小粒径かつ

20

【0020】

本発明の第四のトナーの製造方法は、トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させて前記トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3～4.5倍に増大させてからトナーを造粒することを特徴とする。該トナーの製造方法においては、前記トナー材料が前記有機溶剤に溶解乃至分散されて前記トナー材料の溶解乃至分散液が調製される。該溶解乃至分散液が前記水系媒体中に分散粒子として分散されて前記水中油滴型分散液が調製される。該水中油滴型分散液中に前記ワックスの水分散体が添加され、前記分散粒子の体積平均粒径が3～4.5倍に増大されてから前記トナーが造粒される。その結果、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、トナーが効率的に製造される。該トナーの製造方法においては、小径の分散粒子を形成した後、該分散粒子の体積平均粒径を3～4.5倍まで増大させてからトナーを造粒するので、トナー粒子間での材料の組成が均一であり、帯電性、定着性等に優れ、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られる。

30

【0021】

なお、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、前記造粒が、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われる場合には、更に、耐凝集性、帯電性、流動性、離型性、定着性等の諸特性、特に低温定着性に優れ、高画質が得られるトナーが効率的に製造される。

40

また、前記ワックスの水分散体における前記ワックスの分散粒子の体積平均粒径が0.1～2 μmである態様、前記ワックスの融点が50～90 °Cである態様、前記ワックスがパラフィンワックスである態様、などが好ましい。

【0022】

本発明のトナーは、前記本発明のトナーの製造方法により製造される。このため、該トナーは、小粒径かつ粒度分布が狭く、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少な

50

く、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる。また、該トナーが、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて得られる接着性基材を少なくとも含む粒子を含むと、耐凝集性、帯電性、流動性、離型性、定着性等の諸特性に優れる。該トナーを用いて画像形成を行うと、低温定着条件下で高画質が得られる。

【0023】

本発明の現像剤は、前記本発明のトナーを含む。このため、該現像剤を用いて電子写真法により画像形成を行うと、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0024】

本発明のトナー入り容器は、本発明の前記トナーが充填されてなる。このため、該トナー入り容器に充填された本発明の前記トナーを用いて電子写真法により画像形成を行うと、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0025】

本発明のプロセカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有する。該プロセカートリッジは、画像形成装置に着脱可能であり、利便性に優れ、また、前記本発明のトナーを用いるので、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0026】

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、該静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成手段が、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する。前記現像手段が、該静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成する。前記転写手段が、前記可視像を記録媒体に転写する。前記定着手段が、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる。その結果、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0027】

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成工程において、静電潜像担持体上に静電潜像が形成される。前記現像工程において、前記静電潜像が前記本発明のトナーを用いて現像され、可視像が形成される。前記転写工程において、前記可視像が記録媒体に転写される。前記定着工程において、前記記録媒体に転写された転写像が定着される。その結果、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【発明の効果】

【0028】

本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、低温での離型性に優れ、感光体へのフィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高画質が得られる、小粒径かつ粒度分布の狭いトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

(トナー及びトナーの製造方法)

本発明のトナーの製造方法は、トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製する水中油滴型分散液調製工程と、前記水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を少なくとも添加してトナーを造粒するトナー造粒工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。該トナーの製造方法としては、具体的には、以下に示す態様が挙げられる。

本発明のトナーの製造方法の第1の態様は、トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該

10

20

30

40

50

溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒する。

本発明のトナーの製造方法の第2の態様は、トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、水系媒体中に体積平均粒径が0.1～3μmの分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3～9μmまで増大させてからトナーを造粒する。

本発明のトナーの製造方法の第3の態様は、トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に体積平均粒径が0.1～3μmの分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体及び有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下で前記分散粒子の体積平均粒径を3～9μmまで増大させてからトナーを造粒する。

本発明のトナーの製造方法の第4の態様は、トナー材料の溶解乃至分散液を調製し、該溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を3～45倍に増大させてからトナーを造粒する。

【0030】

本発明のトナーは、本発明のトナーの製造方法により得られる。

本発明のトナーの好ましい態様としては、前記トナー材料が、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含み、前記造粒が、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を生成しつつ該接着性基材を少なくとも含む粒子を得ることにより行われて製造されるトナーが挙げられる。

以下、本発明のトナーの製造方法の説明を通じて、本発明のトナーの詳細も明らかにする。

【0031】

< 水中油滴型分散液調製工程 >

前記水中油滴型分散液調製工程は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中に分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製する工程である。

本発明の前記第1の態様及び前記第3の態様のトナーの製造方法においては、有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中で前記分散粒子を形成することが必要である。前記有機樹脂微粒子は、一般に、トナー形状（平均円形度、粒度分布など）の制御等の目的で使用されるため、前記水系媒体に有機樹脂微粒子を含むと、前記分散粒子の形成と同時に、互いに近傍に位置する前記分散粒子同士の間隔が狭まり、微小な分散粒子が得られないことがあり、所望の粒度分布、トナー形状、反応の制御、トナー粒子内の材料の偏在などの調整が困難となることがある。

【0032】

- トナー材料の溶解乃至分散液 -

前記トナー材料の溶解乃至分散液は、前記トナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させる。

前記トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、モノマー、ポリマー、活性水素基含有化合物、及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）のいずれかを少なくとも含み、更に必要に応じて、着色剤、帯電制御剤などのその他の成分を含んでなる。

なお、本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法において、前記トナー材料の溶解乃至分散液の調製は、前記有機溶剤中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、前記着色剤、前記帯電制御剤、等のトナー材料を、溶解乃至分散させることにより行うことができ、前記トナー材料の中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）以外の成分は、後述する水系媒体の調製において、該水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、前記トナー材料の溶解乃至分散液

を前記水系媒体に添加する際に、該溶解乃至分散液と共に前記水系媒体に添加してもよい。

【 0 0 3 3 】

前記有機溶剤としては、前記トナー材料を溶解乃至分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除去の容易性の点で沸点が150未満の揮発性のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、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。

10

前記有機溶剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記トナー材料100質量部に対し、40～300質量部が好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部が更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

- - 活性水素基含有化合物 - -

前記活性水素基含有化合物は、前記水相中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)である場合には、該イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)と伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、前記アミン類(B)が好適である。

20

前記活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基(アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、等が挙げられる。これらは、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。これらの中でも、アルコール性水酸基、が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

前記アミン類(B)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、前記B1～B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)等、が挙げられる。

30

これらは、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。これらの中でも、ジアミン(B1)、ジアミン(B1)と少量の3価以上のポリアミン(B2)との混合物、が特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

前記ジアミン(B1)としては、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン、等が挙げられる。該芳香族ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。該脂環式ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等が挙げられる。該脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

40

前記3価以上のポリアミン(B2)としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、等が挙げられる。

前記アミノアルコール(B3)としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、等が挙げられる。

前記アミノメルカプタン(B4)としては、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン、等が挙げられる。

50

前記アミノ酸（B5）としては、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸、等が挙げられる。

前記B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、例えば、前記（B1）から（B5）のいずれかのアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物、等が挙げられる。

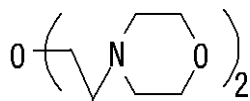
【0037】

なお、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体との伸長反応乃至架橋反応においては、該伸長反応乃至前記架橋反応の反応助剤（触媒）を用いることが好ましい。該触媒としては、例えば、三級アミン化合物等が挙げられる。

前記三級アミン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記一般式（1）で表される化合物が好適に挙げられる。該三級アミン化合物は、触媒として機能するだけでなく、前記水中油滴型分散液の調製において、前記トナー材料の溶解乃至分散液を前記水系媒体中に分散させる際の乳化助剤として機能する点で好ましい。

【0038】

【化1】



一般式（1）

【0039】

前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体との伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いることができる。該反応停止剤を用いると、前記接着性基材の分子量等を所望の範囲に制御することができる点で好ましい。該反応停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等）、又はこれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）、などが挙げられる。

【0040】

前記アミン類（B）と、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）との混合比率としては、前記イソシアネート基含有プレポリマー（A）中のイソシアネート基〔NCO〕と、前記アミン類（B）中のアミノ基〔NHx〕の混合当量比（〔NCO〕／〔NHx〕）が、1／3～3／1であるのが好ましく、1／2～2／1であるのがより好ましく、1／1.5～1.5／1であるのが特に好ましい。

前記混合当量比（〔NCO〕／〔NHx〕）が、1／3未満であると、低温定着性が低下することがあり、3／1を超えると、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0041】

- - 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 - -

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（以下「プレポリマー」と称することがある）としては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹脂、等が挙げられる。

これらは、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。これらの中でも、熔融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0042】

前記プレポリマーにおける前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができるが、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、等が挙げられる。

これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これら

10

20

30

40

50

の中でも、イソシアネート基が特に好ましい。

【0043】

前記プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)であるのが特に好ましい。

前記ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基、等が挙げられる。前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂(RMPE)における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂(RMPE)としては、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)等が特に好適に挙げられる。

10

【0044】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物であり、かつ前記活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート(PIC)と反応させてなるもの、等が挙げられる。

【0045】

前記ポリオール(PO)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール(DIO)、3価以上のポリオール(TO)、ジオール(DIO)と3価以上のポリオール(TO)との混合物、等が挙げられる。これらは、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。これらの中でも、前記ジオール(DIO)単独、又は前記ジオール(DIO)と少量の前記3価以上のポリオール(TO)との混合物、等が好ましい。

20

【0046】

前記ジオール(DIO)としては、例えば、アルキレングリコール、アルキレンエーテルグリコール、脂環式ジオール、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

前記アルキレングリコールとしては、炭素数2~12のものが好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。前記アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。前記脂環式ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記脂環式ジオールに対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物したも等が挙げられる。前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。前記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記ビスフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物したも等が挙げられる。

30

40

これらの中でも、炭素数2~12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数2~12のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

【0047】

前記3価以上のポリオール(TO)としては、3~8価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3価以上の多価脂肪族アルコール、3価以上のポリフェノール類、3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

前記3価以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる

50

。前記3価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。前記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、前記3価以上のポリフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物したもの等が挙げられる。

【0048】

前記ジオール(DIO)と前記3価以上のポリオール(TO)との混合物における、前記ジオール(DIO)と前記3価以上のポリオール(TO)との混合質量比(DIO:TO)としては、100:0.01~10が好ましく、100:0.01~1がより好ましい。

10

【0049】

前記ポリカルボン酸(PC)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジカルボン酸(DIC)、3価以上のポリカルボン酸(TC)、ジカルボン酸(DIC)と3価以上のポリカルボン酸との混合物、等が挙げられる。

これらは、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。これらの中でも、ジカルボン酸(DIC)単独、又はDICと少量の3価以上のポリカルボン酸(TC)との混合物が好ましい。

前記ジカルボン酸としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、等が挙げられる。

前記アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。前記アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数4~20のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8~20のものが好ましく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

20

これらの中でも、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【0050】

前記3価以上のポリカルボン酸(TO)としては、3~8価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。

前記芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9~20のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

30

【0051】

前記ポリカルボン酸(PC)としては、前記ジカルボン酸(DIC)、前記3価以上のポリカルボン酸(TC)、及び、前記ジカルボン酸(DIC)と前記3価以上のポリカルボン酸との混合物、から選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。前記低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

【0052】

前記ジカルボン酸(DIC)と前記3価以上のポリカルボン酸(TC)との混合物における前記ジカルボン酸(DIC)と前記3価以上のポリカルボン酸(TC)との混合質量比(DIC:TC)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、100:0.01~10が好ましく、100:0.01~1がより好ましい。

40

【0053】

前記ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)とを重縮合反応させる際の混合比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記ポリオール(PO)における水酸基[OH]と、前記ポリカルボン酸(PC)におけるカルボキシル基[COOH]との当量比([OH]/[COOH])が、通常、2/1~1/1であるのが好ましく、1.5/1~1/1であるのがより好ましく、1.3/1~1.02/1であるのが特に好ましい。

【0054】

50

前記ポリオール（PO）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が特に好ましい。

前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0055】

前記ポリイソシアネート（PIC）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらのフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの、などが挙げられる。

前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。前記脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、',',','-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート等が挙げられる。

これらは、1種単独でも使用することができ、2種以上を併用してもよい。

【0056】

前記ポリイソシアネート（PIC）と、前記活性水素基含有ポリエステル樹脂（例えば水酸基含有ポリエステル樹脂）とを反応させる際の混合比率としては、該ポリイソシアネート（PIC）におけるイソシアネート基[NCO]と、該水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基[OH]との混合当量比（ $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ ）が、通常、5/1～1/1であるのが好ましく、4/1～1.2/1であるのがより好ましく、3/1～1.5/1であるのが特に好ましい。

前記イソシアネート基[NCO]が、5を超えると、低温定着性が悪化することがあり、1未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

【0057】

前記ポリイソシアネート（PIC）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が更に好ましい。

前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0058】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）の1分子当たりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1.2～5がより好ましく、1.5～4がより好ましい。

前記イソシアネート基の平均数が、1未満であると、前記ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂(RMPE)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0059】

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の重量平均分子量(Mw)としては、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による分子量分布で、3,000~40,000が好ましく、4,000~30,000がより好ましい。該重量平均分子量(Mw)が、3,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、40,000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0060】

前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。

すなわち、まず、40のヒートチャンパー中でカラムを安定させる。この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.05~0.6質量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200μl注入して測定する。前記試料における分子量の測定に当たっては、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との関係から算出する。前記検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co.又は東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、及び 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが好ましい。なお、前記検出器としてはRI(屈折率)検出器を用いることができる。

【0061】

- - その他の成分 - -

前記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することができ、例えば、着色剤、帯電制御剤、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸、等が挙げられる。

【0062】

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、パルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイサーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、

10

20

30

40

50

BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノグリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、等が挙げられる。

これらは、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。

【0063】

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

10

前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

【0064】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。該樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィン、等が挙げられる。これらは、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

【0065】

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、等が挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、等が挙げられる。

30

【0066】

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶剤成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

40

【0067】

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニ

50

ウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、等が挙げられる。これらは、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。

前記帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY-VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG-VP2036、コピーチャージNX-VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物、等が挙げられる。

10

前記帯電制御剤は、前記マスターバッチと共に溶融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、あるいは前記トナーの各成分と共に前記有機溶剤に直接、溶解乃至分散させる際に添加してもよく、あるいはトナー粒子製造後にトナー表面に固定させてもよい。

【0068】

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、前記結着樹脂100質量部に対し、0.1~10質量部が好ましく、0.2~5質量部がより好ましい。該含有量が、0.1質量部未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、10質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

20

【0069】

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、等が挙げられる。これらは、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。

30

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5nm~2μmが好ましく、5nm~500nmがより好ましい。また、前記無機微粒子のBET法による比表面積としては、20~500m²/gが好ましい。

前記無機微粒子の前記トナーにおける含有量としては、0.01~5.0質量%が好ましく、0.01~5.0質量%がより好ましい。

【0070】

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものを意味し、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイル、等が挙げられる。

40

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01~1μmのものが好適である。

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択す

50

ることができ、例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライト、等が挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0071】

- 水系媒体 -

前記水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、水、該水と混和可能な溶剤、これらの混合物、などが挙げられるが、これらの中でも、水が特に好ましい。

前記水と混和可能な溶剤としては、前記水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類、などが挙げられる。

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。前記低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

これらは、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。

なお、本発明の前記第1の態様のトナーの製造方法においては、上述の通り、前記水系媒体に有機樹脂微粒子を含まないことが必要である。

【0072】

- 分散粒子 -

前記分散粒子は、前記トナー材料の溶解乃至分散液が前記水系媒体中に分散されて形成された、前記トナー材料の溶解乃至分散液からなる分散体（油滴）であり、前記分散粒子の組成としては、前記トナー材料の溶解乃至分散液の組成と同一である。すなわち、前記分散粒子は、例えば、前記モノマー、前記ポリマー、及び前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）等のいずれかを少なくとも含み、更に必要に応じて、前記着色剤、前記帯電制御剤などの前記その他の成分を含むトナー材料を含んでなる。

前記分散粒子の形成は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を前記水系媒体中に分散させて水中油滴型分散液を調製することにより行われる。

【0073】

前記分散粒子の体積平均粒径（ M_v ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、本発明の前記第1の態様及び前記第4の態様のトナーの製造方法においては、トナーを造粒する前の体積平均粒径は、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が更に好ましい。本発明の前記第2の態様及び前記第3の態様のトナーの製造方法においては、体積平均粒径を増大させる前、即ち前記水中油滴型分散液の調製時の体積平均粒径（ M_v ）が、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが必要であり、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。前記分散粒子の体積平均粒径（ M_v ）が微小であると、該分散粒子が合一されて形成されるトナー粒子間での材料の組成の偏りがなく、粒子間で帯電量が均一となるため、帯電性に優れたトナーが造粒される。

【0074】

前記トナー材料の溶解乃至分散液の前記水系媒体中への分散は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を前記水系媒体中で攪拌しながら分散させるのが好ましい。該分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機などを用いて行うことができ、該分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速剪断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。これらの中でも、前記分散粒子の粒径を $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ に制御することができる点で、高速剪断式分散機が好ましい。

【0075】

< トナー造粒工程 >

前記トナー造粒工程は、前記水中油滴型分散液中にワックスの水分散体を少なくとも添加し、必要に応じて有機樹脂微粒子を添加してトナーを造粒する工程である。

前記水中油滴型分散液調製工程後（前記分散粒子の形成後）にワックスの水分散体を添

10

20

30

40

50

加することにより、分散剤等を使用しなくてもワックス粒子をトナー中に均一に分散させ、かつトナー表面に適度に存在させることができ、ワックスのトナー粒子内での偏在を防止し、離型性、帯電性等に優れ、感光体へのフィルミングの発生を抑制することができる。

【0076】

- ワックスの水分散体 -

前記ワックスの水分散体は、前記ワックスが前記水系媒体中に分散されてなる。

前記ワックスの水分散体における前記ワックスの分散粒子の体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、微小であるのが好ましく、例えば、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。該ワックスの分散粒子の体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、離型性能が十分に得られないことがあり、 $2 \mu\text{m}$ を超えると、トナー中のワックスの均一分散性が悪化することがある。

前記ワックスの融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、低温定着性の向上の点で、低融点であることが好ましく、例えば、 $50 \sim 90$ が好ましく、 $60 \sim 85$ がより好ましい。

前記融点が、 50 未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、 90 を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。

【0077】

前記ワックスとしては、前記水系媒体中に分散可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、長鎖炭化水素、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、等が挙げられる。これらは、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。これらの中でも、長鎖炭化水素が好ましい。

前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックス等が挙げられる。これらの中でも、低温定着性の向上の点で、低融点を有するパラフィンワックスが好ましい。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、等が挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、 $1,18$ -オクタデカンジオールジステアレート等が挙げられる。前記ポリアルカノールエステルとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリルアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

前記ポリオレフィンワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

【0078】

なお、前記ワックスは上述の通り、水分散体として添加されることが必要であるが、前記トナー材料の溶解乃至分散液に前記ワックスを含ませ、該ワックスを前記溶解乃至分散液に分散させて併用してもよい。複数種の前記ワックスをトナー中に含ませることにより、一のトナーに多機能を付与することができる。

【0079】

前記ワックスの前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0 \sim 40$ 質量%が好ましく、 $3 \sim 30$ 質量%がより好ましい。

。

前記含有量が、 40 質量%を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

【0080】

- 有機樹脂微粒子 -

本発明の前記第一のトナーの製造方法では、前記水中油滴型分散液調製工程後、前記トナー造粒工程において、前記有機樹脂微粒子を添加し、該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒することが必要である。上述の通り、前記水中油滴型分散液調製工程においては、前記水系媒体中に前記有機樹脂微粒子を含まないことにより、微小な分散粒子を得ることができ、前記トナー造粒工程において前記有機樹脂微粒子を添加することにより、トナーの形状や粒度分布を制御することができ、粒度分布の狭いトナーが得られる。

前記有機樹脂微粒子は、その添加量によりトナーの粒径を変化させることができ、該有機樹脂微粒子の前記水中油滴型分散液中への添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.5～10質量%が好ましい。

10

【0081】

前記有機樹脂微粒子としては、前記水中油滴型分散液中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などが挙げられる。

これらは、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。これらの中でも、微細な球状の樹脂粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されているのが好ましい。

20

なお、前記ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、などが挙げられる。

また、前記有機樹脂微粒子としては、少なくとも2つの不飽和基を有する単量体を含んでなる共重合体を用いることもできる。

前記少なくとも2つの不飽和基を持つ単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタクリル酸エチレンオキサライド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(「エレミノールRS-30」;三洋化成工業製)、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールアクリレートなどが挙げられる。

30

【0082】

前記有機樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、該有機樹脂微粒子の水性分散液として得るのが好ましい。該有機樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、(1)前記ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、有機樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(2)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、又は硬化剤を添加して硬化させて、有機樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(3)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体(モノマー、オリゴマー等)又はその溶剤溶液(液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、(4)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって有機樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(5)予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴

40

50

霧することにより有機樹脂微粒子を得た後、該有機樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(6) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより有機樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して有機樹脂微粒子を得た後、該有機樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(7) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法、(8) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、などが好適に挙げられる。

10

【0083】

前記有機樹脂微粒子を添加する際に、該有機樹脂微粒子と共にイオン化剤を添加させるのが好ましい。該イオン化剤を添加することにより、前記分散粒子同士を合一させることができ、前記分散粒子を所望の粒径まで成長させることができる。

前記イオン化剤としては、前記分散粒子を凝集させることができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1価の陽イオンと1価の陰イオンとからなる塩から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

前記1価の陽イオンと1価の陰イオンとからなる塩における、前記1価の陽イオンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が好ましい。

20

しがたって、前記イオン化剤としては、具体的には、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等が好適に挙げられる。

また、前記ワックスの水分散体及び前記有機樹脂微粒子を前記水中油滴型分散液に添加する場合、該添加は、前記水中油滴型分散液調製工程後、前記ワックスの水分散体、前記有機樹脂微粒子の順で行われるのが好ましい。

【0084】

前記トナー造粒工程において、本発明の前記第2の態様、前記第3の態様、及び前記第4の態様のトナーの製造方法では、増大させた後の前記分散粒子の体積平均粒径が、増大させる前の前記分散粒子の体積平均粒径よりも大きいことが必要である。前記水中油滴型分散液調製工程において形成された微小な分散粒子を増大させてからトナーを造粒することにより、トナー粒子間での材料の組成が均一であり、帯電性、定着性等に優れ、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られる。

30

【0085】

本発明の前記第2の態様及び前記第3の態様のトナーの製造方法では、前記水中油滴型分散液調製工程により得られた分散粒子の体積平均粒径(Mv)を3~9µmまで増大させてからトナーを造粒することが必要であり、トナー粒子と略同一の大きさまで増大させるのが好ましい。

また、本発明の前記第4の態様のトナーの製造方法では、前記水中油滴型分散液調製工程により得られた分散粒子の体積平均粒径(Mv)を3~45倍に増大させてからトナーを造粒することが必要であり、3~30倍に増大させるのが好ましい。また、前記倍率(3~45倍)の範囲かつ3~9µmの範囲内で前記体積平均粒径(Mv)を増大させるのが好ましい。

40

前記体積平均粒径(Mv)が3倍未満であると、トナー粒子内での材料の組成の均一性が悪化することがあり、45倍を超えると、トナーの造粒を行うのが困難となり、粒度分布が悪化し、画像劣化が生ずることがある。

なお、前記分散粒子の体積平均粒径を増大させる際に、前記イオン化剤を添加させるのが好ましい。

【0086】

50

前記水中油滴型分散液調製工程における、前記トナー材料の溶解乃至分散液の前記水系媒体中での分散の際の攪拌速度を $A \text{ m/s}$ とし、トナーを造粒する際の攪拌速度を $B \text{ m/s}$ としたとき、次式、 $7 < A < 23$ 、及び、 $1.4 < A/B < 100$ 、を満たすのが好ましい。前記分散の際の攪拌速度 A が前記数式を満たすと、所望の微小粒径の分散粒子を得ることができ、また、トナーを造粒する際の攪拌速度 B との関係で、 A/B が前記数式を満たすと、前記分散粒子の粒径をコントロールして所望の粒径に増大させることができ、トナー粒子間での材料の組成が均一であり、帯電性、定着性等に優れ、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーを得ることができる。すなわち、前記トナー材料の溶解乃至分散液の前記水系媒体中での分散の際には、攪拌速度を速く設定することにより前記分散粒子を形成させることができ、トナーを造粒する前には、前記分散時と比較して攪拌速度を遅く設定することにより前記分散粒子を合一させて前記分散粒子の体積平均粒径を増大させることができる。

10

【0087】

本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法においては、前記水中油滴型分散液の調製工程乃至トナー造粒工程において、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを伸長反応乃至架橋反応させると、接着性基材が生成する。

【0088】

- 接着性基材 -

前記接着性基材は、紙等の記録媒体に対し接着性を示し、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を前記水系媒体中で反応させてなる接着性ポリマーを少なくとも含み、更に公知の結着樹脂から適宜選択した結着樹脂を含んでいてもよい。

20

【0089】

前記接着性基材の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $3,000$ 以上が好ましく、 $5,000 \sim 1,000,000$ がより好ましく、 $7,000 \sim 500,000$ が特に好ましい。

前記重量平均分子量が、 $3,000$ 未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0090】

前記接着性基材のガラス転移温度 (T_g) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $30 \sim 70$ が好ましく、 $40 \sim 65$ がより好ましい。前記トナーでは、架橋反応、伸長反応したポリエステル樹脂が共存していることにより、従来のポリエステル系トナーと比較してガラス転移温度が低くても良好な保存性を示すものである。

30

前記ガラス転移温度 (T_g) が、 30 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、 70 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。

【0091】

前記ガラス転移温度は、例えば、TG-DSCシステムTAS-100 (理学電機社製) を用いて、以下の方法により測定することができる。まず、トナー約 10 mg をアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。室温から昇温速度 $10 / \text{min}$ で 150 まで加熱した後、 150 で 10 min 間放置し、室温まで試料を冷却して 10 min 放置する。その後、窒素雰囲気下、 150 まで昇温速度 $10 / \text{min}$ で加熱して示差走査熱量計 (DSC) によりDSC曲線を計測する。得られたDSC曲線から、TG-DSCシステムTAS-100システム中の解析システムを用いて、ガラス転移温度 (T_g) 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点からガラス転移温度 (T_g) を算出することができる。

40

【0092】

前記接着性基材の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

前記ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが

50

できるが、例えば、ウレア変性ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、前記活性水素基含有化合物としてのアミン類（B）と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としてのイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）とを前記水相中で反応させて得られる。

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほかに、ウレタン結合を含んでいてもよく、この場合、該ウレア結合と該ウレタン結合との含有モル比（ウレア結合/ウレタン結合）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100/0～10/90が好ましく、80/20～20/80がより好ましく、60/40～30/70が特に好ましい。

前記ウレア結合が10未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

10

【0093】

前記ウレア変性ポリエステル樹脂の好ましい具体例としては、以下（1）から（10）、即ち、（1）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、（2）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（3）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（4）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（5）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（6）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（7）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをエチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（8）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、（9）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸/ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、（10）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との

20

30

40

50

混合物、等が好適に挙げられる。

【0094】

- - 結着樹脂 - -

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂等が挙げられるが、特に、未変性ポリエステル樹脂（変性されていないポリエステル樹脂）が好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナー中に含有させると、低温定着性及び光沢性を向上させることができる。

前記未変性ポリエステル樹脂としては、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂と同様のもの、即ちポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物、等が挙げられる。該未変性ポリエステル樹脂は、その一部が前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂（RMPE）と相溶していること、すなわち、互いに相溶可能な類似の構造であるのが、低温定着性、耐ホットオフセット性の点で好ましい。

10

【0095】

前記未変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）としては、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）による分子量分布で、1,000～30,000が好ましく、1,500～15,000がより好ましい。前記重量平均分子量（Mw）が、1,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあるので、上述したように前記重量平均分子量（Mw）が1,000未満である成分の含有量は、8～28質量%であることが必要である。一方、前記重量平均分子量（Mw）が30,000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

20

前記未変性ポリエステル樹脂のガラス転移温度としては、35～70が好ましい。前記ガラス転移温度が、35未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が不十分となることがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、5mg KOH/gが以上が好ましく、10～120mg KOH/gがより好ましく、20～80mg KOH/gが更に好ましい。前記水酸基価が、5未満であると、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価としては、通常、1.0～30.0mg KOH/gであり、5.0～20.0mg KOH/gが好ましい。一般に前記トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。

30

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナーに含有させる場合、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂（RMPE）と該未変性ポリエステル樹脂（PE）との混合質量比（RMPE/PE）としては、5/95～25/75が好ましく、10/90～25/75がより好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂（PE）の混合質量比が、95を超えると、耐ホットオフセット性が悪化することがあり、75未満であると、低温定着性や画像の光沢性が悪化することがある。

【0096】

前記接着性基材（例えば、前記ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、（1）前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））を含む前記トナー材料の溶解乃至分散液を、前記活性水素基含有化合物（例えば、前記アミン類（B））と共に、前記水系媒体中に乳化乃至分散させ、前記分散粒子を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、（2）前記トナー材料の溶解乃至分散液を、予め前記活性水素基含有化合物を添加した前記水系媒体中に乳化乃至分散させ、前記分散粒子を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、あるいは（3）前記トナー材料の溶解乃至分散液を、前記水系媒体中に添加混合させた後で、前記活性水素基含有化合物を添加し、前記分散粒子を形成し、該水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、前記（3）の場合、生成す

40

50

るトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子において濃度勾配を設けることもできる。

【 0 0 9 7 】

前記乳化乃至分散により、前記接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記活性水素基含有化合物との組合せに応じて適宜選択することができ、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましく、反応温度としては、0～150 が好ましく、40～98 がより好ましい。

【 0 0 9 8 】

前記水系媒体中において、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））を含む前記分散粒子を安定に形成する方法としては、例えば、前記水系媒体中に、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））、前記着色剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等の前記トナー材料を前記有機溶剤に溶解乃至分散させて調製した前記トナー材料の溶解乃至分散液を添加し、剪断力により分散させる方法、等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

前記乳化乃至分散において、前記水系媒体の使用量としては、前記トナー材料100質量部に対し、50～2,000質量部が好ましく、100～1,000質量部がより好ましい。

前記使用量が、50質量部未満であると、前記トナー材料の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られないことがあり、2,000質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

【 0 1 0 0 】

前記乳化乃至分散においては、必要に応じて、前記分散粒子を安定化させ、所望の形状を得つつ粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等が挙げられる。これらは、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。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

【 0 1 0 1 】

前記界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、等が挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 - オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するものが好適に挙げられる。該フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3 - [オメガ - フルオロアルキル（炭素数6～11）オキシ] - 1 - アルキル（炭素数3～4）スルホン酸ナトリウム、3 - [オメガ - フルオロアルカノイル（炭素数6～8） - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（炭素数11～20）カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（炭素数7～13）又はその金属塩、パーフルオロアルキル（炭素数4～12）スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N - プロピル - N - （2 - ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（炭素数6～10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（炭素数6～10） - N - エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル（炭素数6～16）エチルリン酸エステル等が挙げられる。該フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロン S - 111、S - 112、S - 113（旭硝子社製）；フロラード FC - 93、FC - 95、FC - 98、FC - 129（住友3M社製）；ユニダイン DS - 101、DS - 10

10

20

30

40

50

2 (ダイキン工業社製) ; メガファック F - 110、F - 120、F - 113、F - 191、F - 812、F - 833 (大日本インキ社製) ; エクトップ EF - 102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204 (トケムプロダクツ社製) ; フタージェント F - 100、F150 (ネオス社製) 等が挙げられる。

【0102】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル(炭素数6~10個)スルホンアミドプロピトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロン S - 121 (旭硝子社製) ; フロラード FC - 135 (住友3M社製) ; ユニダイン DS - 202 (ダイキン工業社製)、メガファック F - 150、F - 824 (大日本インキ社製) ; エクトップ EF - 132 (トケムプロダクツ社製) ; フタージェント F - 300 (ネオス社製) 等が挙げられる。

【0103】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【0104】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト、等が挙げられる。

前記高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。

前記酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、シアノアクリル酸、シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。前記水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。前記ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。前記ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。前記アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド酸、又はこれ

10

20

30

40

50

らのメチロール化合物、などが挙げられる。前記クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記ポリオキシエチレン系としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル等が挙げられる。前記セルロース類としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

10

【0105】

前記水中油滴型分散液の調製においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。

該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。

該分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。

【0106】

20

前記水中油滴型分散液の調製においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。

【0107】

前記トナー造粒工程においては、前記水中油滴型分散液調製工程において形成した前記分散粒子を、合一させた後、該分散粒子から前記有機溶剤を除去する。

なお、前記有機溶剤の除去は、例えば、公知の溶解懸濁法や、本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法などによりトナーを製造する場合に行われる。

【0108】

前記有機溶剤の除去は、(1)反応系全体を徐々に減圧させて、前記分散粒子中の前記有機溶剤を完全に蒸発除去する方法、(2)反応系全体を徐々に昇温させて、前記分散粒子中の前記有機溶剤を完全に蒸発除去する方法、(3)水中油滴型分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、前記分散粒子中の非水溶性有機溶剤を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。

30

前記水中油滴型分散液が噴霧される乾燥雰囲気としては、例えば、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等加熱した気体や、使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流などが挙げられる。これらは、スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリードライアー、ロータリーキルンなどによる短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0109】

40

前記有機溶剤の除去が行われると、トナー粒子が形成される。該トナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行うことができ、更にその後、所望により分級等を行うことができる。該分級は、例えば、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行うことができ、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

【0110】

こうして、得られたトナー粒子を、前記着色剤、前記ワックス、前記帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、更に機械的衝撃力を印加することにより、該トナー粒子の表面から該ワックス等の粒子が脱離するのを防止することができる。

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、高速で回転する羽根によって混合

50

物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し加速させて粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、例えば、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢、等が挙げられる。

【0111】

本発明のトナーの製造方法により得られるトナーは、以下のような、体積平均粒径（ D_v ）、体積平均粒径（ D_v ）/個数平均粒径（ D_n ）、針入度、低温定着性、オフセット未発生温度、熱特性、ガラス転移温度、酸価、画像濃度、などを有していることが好ましい。

10

【0112】

前記トナーの体積平均粒径（ D_v ）としては、例えば、3～9 μm が好ましく、3～7 μm がより好ましい。

前記体積平均粒径が、3 μm 未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、9 μm を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0113】

前記トナーにおける体積平均粒径（ D_v ）と個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_v/D_n ）としては、例えば、1.05～1.25が好ましく、1.05～1.20がより好ましい。

20

前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（ D_v/D_n ）が、1.05未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、クリーニング性を悪化させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、1.25を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

30

前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（ D_v/D_n ）が、1.05～1.20であると、耐熱保存性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、特に、フルカラー複写機に使用した場合に画像の光沢性に優れる。二成分現像剤では長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られ、一成分現像剤ではトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなるとともに、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等への部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性が得られるため、高画質の画像を得ることができる。

【0114】

前記体積平均粒径、及び、前記体積平均粒径と個数平均粒子径との比（ D_v/D_n ）は、例えば、ベックマン・コールター社製の粒度測定器「マルチサイザーII」を用いて測定することができる。

40

【0115】

前記針入度としては、例えば、針入度試験（JIS K 2235 - 1991）で測定した針入度が、15mm以上であることが必要であり、20～30mmがより好ましい。

前記針入度が、15mm未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

前記針入度は、JIS K 2235 - 1991に従って測定することができ、具体的には、50mlのガラス容器にトナーを充填し、50の恒温槽に20時間放置する。このトナーを室温まで冷却し、針入度試験を行うことにより針入度を測定することができる。

50

なお、前記針入度の値が大きい程、前記耐熱保存性が優れることを示している。

【0116】

前記低温定着性としては、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させる観点からは、定着下限温度が低くなるほど好ましく、また、オフセット未発生温度が高くなるほど好ましく、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させ得る温度領域としては、前記定着下限温度が120未満であり、前記オフセット未発生温度が200以上である。

なお、前記定着下限温度は、例えば、画像形成装置を用い、転写紙をセットし、複写テストを行い、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着部材温度を定着下限温度としたものである。

前記オフセット未発生温度は、例えば、画像形成装置を用いて、評価するトナーが所定量で現像されるように調整し、定着部材の温度が可変となるように調整して、オフセットの発生しない温度を測定することによって求めることができる。

10

【0117】

前記熱特性は、フローテスター特性とも言われ、例えば、軟化温度(T_s)、流出開始温度(T_{fb})、1/2法軟化点($T_{1/2}$)などとして評価される。

これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、例えば、高架式フローテスターCFT500型(島津製作所製)を用いて測定したフローカーブから求めることができる。

前記軟化温度(T_s)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、30以上が好ましく、50~90がより好ましい。前記軟化温度(T_s)が、30未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

20

前記流出開始温度(T_{fb})としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、60以上が好ましく、80~120がより好ましい。前記流出開始温度(T_{fb})が、60未満であると、耐熱保存性及び耐オフセット性の少なくともいずれかが悪化することがある。

前記1/2法軟化点($T_{1/2}$)は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、90以上が好ましく、100~170がより好ましい。前記1/2法軟化点($T_{1/2}$)が、90未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

【0118】

前記ガラス転移温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、40~70が好ましく、45~65がより好ましい。該ガラス転移温度(T_g)が、40未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が十分でないことがある。

30

前記ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計(「DSC-60」;島津製作所製など)を用いて測定することができる。

【0119】

前記トナーの酸価としては、例えば、0.5~40.0(KOHmg/g)が好ましく、3.0~35.0がより好ましい。該トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。

【0120】

40

前記画像濃度は、分光計(X-ライト社製、938スペクトロデンシトメータ)を用いて測定した濃度値が、例えば、1.40以上が好ましく、1.45以上がより好ましく、1.50以上が更に好ましい。

前記画像濃度が、1.40未満であると、画像濃度が低く、高画質が得られないことがある。

前記画像濃度は、例えば、カラー電子写真装置(「IPSIO Color 8100」;株式会社リコー製)を用いて、複写紙(「タイプ 6200」;株式会社リコー製)に現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を定着ローラの表面温度が 160 ± 2 で形成し、得られたベタ画像における任意の5箇所画像濃度を、分光計(X-ライト社製、938スペクトロデンシトメータ)を用いて測定しその平均値を算出

50

することにより、測定することができる。

【0121】

本発明のトナーの着色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ブラックトナー、シヤントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーから選択される少なくとも1種とすることができ、各色のトナーは前記着色剤の種類を適宜選択することにより得ることができる。

【0122】

本発明のトナーの製造方法は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を、前記有機樹脂微粒子を含まない水系媒体中に分散粒子として分散させて前記水中油滴型分散液を調製し、該水中油滴型分散液中に前記ワックスの水分散体及び前記有機樹脂微粒子を添加して該有機樹脂微粒子の存在下でトナーを造粒するので、分散剤等を使用しなくても小粒径のワックス粒子をトナー中に均一に分散させ、かつトナー表面に適度に存在させることができ、ワックスのトナー粒子内での偏在を防止し、離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、高画質が得られるトナーが効率的に製造される。

また、本発明のトナーの製造方法は、前記トナー材料の溶解乃至分散液を水系媒体中に微小な分散粒子として分散させて水中油滴型分散液を調製した後、該水中油滴型分散液中に前記ワックスの水分散体を添加し、前記分散粒子の体積平均粒径を増大させてからトナーを造粒するので、トナー粒子間での材料の組成が均一であり、帯電性、定着性等に優れ、小粒径かつ粒度分布の狭いトナーが得られる。

更に、これらのトナーの製造方法においては、加熱が不要であるため、低融点を有するワックスを使用することができ、低温での離型性に優れ、低温定着性と耐熱保存性とを両立するトナーが得られる。

【0123】

本発明のトナーは、小粒径かつ粒度分布が狭く、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、高品質な画像を形成することができる。また、本発明のトナーが、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を水相中で反応させて得られる前記接着性基材を少なくとも含む粒子を含むと、耐凝集性、帯電性、流動性、離型性、定着性等の諸特性に優れる。このため、本発明のトナーは、各種分野において好適に使用することができ、電子写真法による画像形成に、より好適に使用することができ、以下の本発明のトナー入り容器、現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に使用することができる。

【0124】

(現像剤)

本発明の現像剤は、本発明のトナーを少なくとも含有してなり、前記キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

本発明の前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用(攪拌)においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。また、本発明の前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

【0125】

前記キャリアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、該芯材を被覆する樹脂層とを有するものが好ましい。

【0126】

前記芯材の材料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、50~90emu/gのマングーン-ストロンチウム(Mn-Sr)系材料、

マンガン - マグネシウム (Mn - Mg) 系材料等が好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉 (100 emu / g 以上)、マグネタイト (75 ~ 120 emu / g) 等の高磁化材料が好ましい。また、トナーが穂立ち状態となっている感光体への当りを弱くでき高画質化に有利である点で、銅 - ジンク (Cu - Zn) 系 (30 ~ 80 emu / g) 等の弱磁化材料が好ましい。これらは、1 種単独で使用してもよい、2 種以上を併用してもよい。

【0127】

前記芯材の粒径としては、体積平均粒径で、10 ~ 150 μm が好ましく、40 ~ 100 μm がより好ましい。

前記平均粒径 (体積平均粒径 (D_{50})) が、10 μm 未満であると、キャリア粒子の分布において、微粉系が多くなり、1 粒子当たりの磁化が低くなってキャリア飛散を生じることがあり、150 μm を超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪くなることがある。

10

【0128】

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。これらは、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

【0129】

前記アミノ系樹脂としては、例えば、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる前記ポリビニル系樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂等が挙げられる。前記ハロゲン化オレフィン樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。

30

【0130】

前記樹脂層には、必要に応じて導電粉等を含有させてもよく、該導電粉としては、例えば、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、等が挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、1 μm 以下が好ましい。前記平均粒子径が 1 μm を超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0131】

前記樹脂層は、例えば、前記シリコーン樹脂等を溶剤に溶解させて塗布溶液を調製した後、該塗布溶液を前記芯材の表面に公知の塗布方法により均一に塗布し、乾燥した後、焼付を行うことにより形成することができる。前記塗布方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、等が挙げられる。

40

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート、等が挙げられる。

前記焼付としては、特に制限はなく、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、パーナー炉等を用いる方法、マイクロウエーブを用いる方法、などが挙げられる。

【0132】

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、0.01 ~ 5.0 質量% が好ましい。

50

前記量が、0.01質量%未満であると、前記芯材の表面に均一な前記樹脂層を形成することができないことがあり、5.0質量%を超えると、前記樹脂層が厚くなり過ぎてキャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られないことがある。

【0133】

前記現像剤が前記二成分現像剤である場合、前記キャリアの該二成分現像剤における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、90～98質量%が好ましく、93～97質量%がより好ましい。

【0134】

本発明の現像剤は、前記トナーを含有しているので、転写性、定着性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に好適に用いることができ、以下の本発明のトナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に用いることができる。

【0135】

(トナー入り容器)

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナー乃至前記現像剤を容器中に充填してなる。

前記容器としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、トナー入り容器本体とキャップとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

前記トナー入り容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、円筒状等が好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより内容物であるトナーが排出口側に移行可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、等が特に好ましい。

前記トナー入り容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、その中でも、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂、等が好適に挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する本発明のプロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーの補給に好適に使用することができる。

【0136】

(プロセスカートリッジ)

本発明のプロセスカートリッジは、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記現像手段としては、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。

本発明のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置に着脱自在に備えさせることができ、後述する本発明の電子写真装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

【0137】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手

10

20

30

40

50

段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

【0138】

- 静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段 -

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体（「光導電性絶縁体」、「感光体」と称することがある）としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

10

【0139】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0140】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、等が挙げられる。

20

【0141】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系、等の各種露光器が挙げられる。

30

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【0142】

- 現像工程及び現像手段 -

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、本発明の前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられ、本発明の前記トナー入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

40

【0143】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

【0144】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩

50

擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【0145】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。該現像剤に含まれるトナーは、本発明の前記トナーである。

10

【0146】

- 転写工程及び転写手段 -

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

20

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【0147】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2以上であってもよい。

前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、等が挙げられる。

30

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【0148】

- 定着工程及び定着手段 -

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着手段を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

40

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【0149】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【0150】

50

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナーの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウェブクリーナ等が好適に挙げられる。

【0151】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記電子写真用カラートナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

【0152】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0153】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の態様について、図1を参照しながら説明する。図1に示す画像形成装置100は、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10（以下「感光体10」という）と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

【0154】

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって、矢印方向に移動可能に設計されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50には、その近傍にクリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されており、また、最終転写材としての転写紙95に現像像（トナー像）を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ80が対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電器52が、該中間転写体50の回転方向において、感光体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と転写紙95との接触部との間に配置されている。

【0155】

現像装置40は、感光体10の周囲に、直接対向して配置されているブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cとから構成されている。なお、ブラック現像ユニット45Kは、現像剤収容部42Kと現像剤供給ローラ43Kと現像ローラ44Kとを備えており、イエロー現像ユニット45Yは、現像剤収容部42Yと現像剤供給ローラ43Yと現像ローラ44Yとを備えており、マゼンタ現像ユニット45Mは、現像剤収容部42Mと現像剤供給ローラ43Mと現像ローラ44Mとを備えており、シアン現像ユニット45Cは、現像剤収容部42Cと現像剤供給ローラ43Cと現像ローラ44Cとを備えている。

【0156】

図1に示す画像形成装置100において、例えば、帯電ローラ20が感光体ドラム10を一様に帯電させる。露光装置30が感光体ドラム10上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像装置40からトナーを供給して現像して可視像（トナー像）を形成する。該可視像（トナー像）が、ローラ51から印加された電圧により中間転写体50上に転写（一次転写）され、更に転写紙95上に転写

10

20

30

40

50

(二次転写)される。その結果、転写紙 95 上には転写像が形成される。なお、感光体 10 上の残存トナーは、クリーニング装置 60 により除去され、感光体 10 における帯電は除電ランプ 70 により一旦、除去される。

【0157】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 2 を参照しながら説明する。図 2 に示す画像形成装置 100 は、タンデム型カラー画像形成装置である。タンデム画像形成装置 100 は、複写装置本体 150 と、給紙テーブル 200 と、スキャナ 300 と、原稿自動搬送装置 (ADF) 400 とを備えている。

複写装置本体 150 には、無端ベルト状の中間転写体 50 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 50 は、支持ローラ 14、15 及び 16 に張架され、図 2 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 15 の近傍には、中間転写体 50 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14 と支持ローラ 15 とにより張架された中間転写体 50 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの 4 つの画像形成手段 18 が対向して並置されたタンデム型現像器 120 が配置されている。タンデム型現像器 120 の近傍には、露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 における、タンデム型現像器 120 が配置された側とは反対側には、二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 24 が一對のローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される転写紙と中間転写体 50 とは互いに接触可能である。二次転写装置 22 の近傍には定着装置 25 が配置されている。定着装置 25 は、無端ベルトである定着ベルト 26 と、これに押圧されて配置された加圧ローラ 27 とを備えている。

なお、タンデム画像形成装置 100 においては、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置 28 が配置されている。

【0158】

次に、タンデム型現像器 120 を用いたフルカラー画像の形成 (カラーコピー) について説明する。即ち、先ず、原稿自動搬送装置 (ADF) 400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 32 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。

【0159】

スタートスイッチ (不図示) を押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 32 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 32 上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ 300 が駆動し、第 1 走行体 33 及び第 2 走行体 34 が走行する。このとき、第 1 走行体 33 により、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 34 におけるミラーで反射し、結像レンズ 35 を通して読取りセンサ 36 で受光されてカラー原稿 (カラー画像) が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報とされる。

【0160】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18 (ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段) にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18 (ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段) は、図 3 に示すように、それぞれ、感光体 10 (ブラック用感光体 10 K、イエロー用感光体 10 Y、マゼンタ用感光体 10 M 及びシアン用感光体 10 C) と、該感光体を一様に帯電させる帯電器 60 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記感光体を露光 (図 3 中、L) し、該感光体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光器と、該静電潜像を各カラートナー (ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー) を用いて現像して各カラートナーによるトナー像を形成する現像器 61 と

、該トナー像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帯電器 62 と、感光体クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動される中間転写体 50 上にそれぞれ、ブラック用感光体 10K 上に形成されたブラック画像、イエロー用感光体 10Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用感光体 10M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用感光体 10C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 50 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。

10

【0161】

一方、給紙テーブル 200 においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つからシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写機本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 150 を回転して手差しトレイ 51 上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 58 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に入れ、同じくレジストローラ 49 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 49 は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。

20

そして、中間転写体 50 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させ、中間転写体 50 と二次転写装置 22 との間にシート（記録紙）を送出させ、二次転写装置 22 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該シート（記録紙）上に転写（二次転写）することにより、該シート（記録紙）上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 50 上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置 17 によりクリーニングされる。

【0162】

カラー画像が転写され形成された前記シート（記録紙）は、二次転写装置 22 により搬送されて、定着装置 25 へと送出され、定着装置 25 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像（カラー転写像）が該シート（記録紙）上に定着される。その後、該シート（記録紙）は、切換爪 55 で切り換えて排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされ、あるいは、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

30

【0163】

本発明の画像形成装置及び画像形成方法では、小粒径かつ粒度分布が狭く、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立する本発明の前記トナーを用いるので、高画質が効率よく得られる。

【実施例】

【0164】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

40

【0165】

（製造例 1）

- ワックスの水分散体（ワックス分散液）（1）の調製 -

パラフィンワックス（融点 78）200 質量部、アニオン性界面活性剤（ネオゲン SC）10 質量部、及び水 790 質量部を 95 に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後急冷し、ワックスの水分散体（ワックス分散液）（1）を調製した。

得られたワックス分散液（1）に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径（ D_v ）を

50

、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置（「L A - 9 2 0」；堀場製作所社製）により測定したところ、 $0.160\ \mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒径（ D_v ）が $0.8\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在率は5%以下であった。

【0166】

（製造例2）

- ワックスの水分散体（ワックス分散液）（2）の調製 -

パラフィンワックス（融点 68 ） 200 質量部、アニオン性界面活性剤（ネオゲンSC） 10 質量部、及び水 790 質量部を 95 に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\ \text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後急冷し、ワックスの水分散体（ワックス分散液）（2）を調製した。

10

得られたワックス分散液（2）に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径（ D_v ）を、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置（「L A - 9 2 0」；堀場製作所社製）により測定したところ、 $0.130\ \mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒径（ D_v ）が $0.8\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在率は3%以下であった。

【0167】

（製造例3）

- ワックスの水分散体（ワックス分散液）（3）の調製 -

カルボニル基含有ワックス（融点 82 ） 200 質量部、アニオン性界面活性剤（ネオゲンSC） 10 質量部、及び水 790 質量部を 130 に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\ \text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後急冷し、ワックスの水分散体（ワックス分散液）（3）を調製した。

20

得られたワックス分散液（3）に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径（ D_v ）を、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置（「L A - 9 2 0」；堀場製作所社製）により測定したところ、 $0.182\ \mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒径（ D_v ）が $0.8\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在率は5%以下であった。

【0168】

（製造例4）

- ワックスの水分散体（ワックス分散液）（4）の調製 -

カルボニル基含有ワックス（融点 116 ） 200 質量部、アニオン性界面活性剤（ネオゲンSC） 10 質量部、及び水 790 質量部を 130 に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\ \text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後急冷し、ワックスの水分散体（ワックス分散液）（4）を調製した。

30

得られたワックス分散液（4）に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径（ D_v ）を、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置（「L A - 9 2 0」；堀場製作所社製）により測定したところ、 $0.162\ \mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒径（ D_v ）が $0.8\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在率は5%以下であった。

【0169】

（製造例5）

- ワックスの水分散体（ワックス分散液）（5）の調製 -

製造例1で製造したワックスの水分散体（ワックス分散液）（1）を 95 に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\ \text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後急冷し、ワックスの水分散体（ワックス分散液）（5）を調製した。

40

得られたワックス分散液（5）に含まれるワックス分散粒子の体積平均粒径（ D_v ）を、レーザー光散乱法を用いた粒度分布測定装置（「L A - 9 2 0」；堀場製作所社製）により測定したところ、 $0.676\ \mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒径（ D_v ）が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在率は29%であった。

【0170】

（実施例1）

< 水中油滴型分散液調製工程 >

以下のようにして、分散粒子が分散されてなる水中油滴型分散液を調製した。

50

【0171】

- トナー材料の溶解乃至分散液の調製 -

- - 未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229質量部、ビスフェノールAプロピオンオキサイド3モル付加物529質量部、テレフタル酸208質量部、アジピン酸46質量部、及びジブチルチンオキサイド2質量部を投入し、常圧下、230にて8時間反応させた。次いで、該反応液を10～15mmHgの減圧下にて5時間反応させた後、反応容器中に無水トリメリット酸44質量部を添加し、常圧下、180にて2時間反応させて、未変性ポリエステルを合成した。

10

得られた未変性ポリエステルは、数平均分子量（Mn）が2,500、重量平均分子量（Mw）が6,700、ガラス転移温度（Tg）が43、酸価が25mg KOH/gであった。

【0172】

- - マスターバッチ（MB）の調製 - -

水1200質量部、前記着色剤としてのカーボンブラック（「Printex 35」；デグサ社製、DBP吸油量=42ml/100g、pH=9.5）540質量部、及び前記未変性ポリエステル1200質量部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン社製）で粉碎して、マスターバッチを調製した。

20

【0173】

- - 有機溶剤相の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記マスターバッチ500質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、1時間混合して原料溶解液を得た。

得られた原料溶解液1324質量部を反応容器に移し、ビーズミル（「ウルトラビスコムル」；アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填した条件で3パスして、前記カーボンブラックの分散を行った。次いで、該分散液に前記未変性ポリエステルの65質量%酢酸エチル溶液1324質量部を添加した。上記同様の条件のビーズミルで1パスし、分散させ、有機溶剤相を調製した。

30

得られた有機溶剤相の固形分濃度（測定条件：130、30分の加熱による）は、50質量%であった。

【0174】

- - プレポリマーの合成 - -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記未変性ポリエステル410質量部、イソホロンジイソシアネート89質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、100にて5時間反応させて、プレポリマー（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体）を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53質量%であった。

【0175】

40

- - ケチミン（前記活性水素基含有化合物）の合成 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン170質量部及びメチルエチルケトン75質量部を仕込み、50にて5時間反応を行い、ケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）を合成した。

得られたケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）のアミン価は418であった。

【0176】

反応容器中に、前記有機溶剤相749質量部、前記プレポリマー115質量部、及び前記ケチミン化合物2.9質量部を仕込み、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて7.5m/sにて1分間混合してトナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

【0177】

50

- 水系媒体相の調製 -

水 990 質量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5 質量 % 水溶液 (「エレミノール MON-7」; 三洋化成工業製) 37 質量部、及び酢酸エチル 90 質量部を、混合攪拌し、乳白色の液体 (水系媒体相) を得た。

【0178】

- 乳化乃至分散 -

前記トナー材料の溶解乃至分散液中に前記水系媒体相 1200 質量部を添加し、TK 式ホモキサ- (特殊機化工業社製) で、周速 15 m/s にて 20 分間混合し、水中油滴型分散液 (乳化スラリー) を調製した。

得られた水中油滴型分散液 (乳化スラリー) 中の分散粒子の粒径を、粒度分布測定装置 (「nanotracc UPA-150EX」; 日機装株式会社製) を用いて測定したところ、0.392 μm であった。

10

【0179】

< トナー造粒工程 >

- 有機樹脂微粒子分散液の調製 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水 683 質量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (「エレミノール RS-30」; 三洋化成工業製) 20 質量部、スチレン 78 質量部、メタクリル酸 78 質量部、アクリル酸ブチル 120 質量部、及び過硫酸アンモニウム 1 質量部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌し、白色の乳濁液を得た。該乳濁液を加熱して、系内温度 75 まで昇温して 5 時間反応させた。次いで、1 質量 % 過硫酸アンモニウム水溶液 30 質量部を添加し、75 にて 5 時間熟成して、ビニル樹脂粒子 (スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 (有機樹脂微粒子分散液) を調製した。

20

得られた有機樹脂微粒子分散液に含まれる有機樹脂微粒子の体積平均粒径 (D_v) を、粒度分布測定装置 (「nanotracc UPA-150EX」; 日機装株式会社製) により測定したところ、55 nm であった。また、該有機樹脂微粒子分散液の一部を乾燥して樹脂分を単離し、該樹脂分のガラス転移温度 (T_g) を測定したところ、48 であり、重量平均分子量 (M_w) を測定したところ 450,000 であった。

【0180】

- 分散粒子の粒径制御 -

パドル型攪拌装置を用い、前記水中油滴型分散液 (乳化スラリー) を、周速 0.7 m/s にて攪拌し、製造例 1 で得られた前記ワックスの水分散体 (1) 15 質量部及び前記有機樹脂微粒子 15 質量部を添加し、更に 10 質量 % 塩化ナトリウム溶液を 80 質量部投入し、前記乳化スラリー中の分散粒子の粒径を制御した。

30

【0181】

- 有機溶剤の除去 -

攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記粒径制御後の乳化スラリーを仕込み、30 にて 8 時間脱溶剤した後、45 にて 4 時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

得られた分散スラリーの体積平均粒径及び個数平均粒径を、マルチサイザー III (ベックマンコールター社製) で測定したところ、体積平均粒径は 4.3 μm 、個数平均粒径は 3.8 μm であった。

40

【0182】

- 洗浄及び乾燥 -

前記分散スラリー 100 質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 100 質量部を添加し、TK 式ホモキサ- で混合 (回転数 10.0 m/s にて 10 分間) した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 100 質量部を添加し、TK 式ホモキサ- で混合 (回転数 10.0 m/s にて 10 分間) した後減圧濾過した。得られた濾過ケーキに 10 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 100 質量部を添加し、TK 式ホモキサ- で混合 (回転数 10.0 m/s にて 10 分間) した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン

50

交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 10.0 m/s にて 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行い、最終濾過ケーキを得た。

得られた最終濾過ケーキを循環乾燥機にて 45 で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い、実施例 1 のトナー母体粒子を得た。

【0183】

- 外添剤処理 -

得られた実施例 1 のトナー母体粒子 100 質量部に対し、外添剤としての疎水性シリカ 1.5 質量部と、疎水化酸化チタン 0.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合処理し、目開き 35 μm メッシュで篩い、実施例 1 のトナーを製造した。

【0184】

得られたトナーについて、体積平均粒径（ D_v ）、個数平均粒径（ D_n ）、及び粒度分布（体積平均粒径（ D_v ）/個数平均粒径（ D_n ））を下記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0185】

<トナー粒径>

トナーの体積平均粒径（ D_v ）及びトナーの個数平均粒径（ D_n ）は、粒度測定器（「マルチサイザー II」；ベックマン・コールター社製）を用い、アパーチャー径 100 μm で測定した。これらの結果から粒度分布（体積平均粒径（ D_v ）/個数平均粒径（ D_n ））を算出した。

【0186】

（実施例 2）

実施例 1 において、製造例 2 で得られたワックスの水分散体（1）を、製造例 3 で得られたワックスの水分散体（2）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

なお、前記水中油滴型分散液調製工程で得られた水中油滴型分散液（乳化スラリー）中の分散粒子の粒径を、粒度分布測定装置（「nanotracs UPA-150EX」；日機装株式会社製）を用いて測定したところ、0.392 μm であった。

次に、パドル型攪拌装置を用い、前記水中油滴型分散液（乳化スラリー）を、周速 0.7 m/s にて攪拌し、製造例 3 で得られた前記ワックスの水分散体（2）15 質量部及び前記有機樹脂微粒子 15 質量部を添加し、更に 10 質量% 塩化ナトリウム溶液を 80 質量部投入し、前記乳化スラリー中の分散粒子の粒径を制御し、該分散粒子の粒径を前記粒度分布測定装置（「nanotracs UPA-150EX」；日機装株式会社製）を用いて測定したところ、5.1 μm であった。

【0187】

（実施例 3）

実施例 1 において、製造例 1 で得られたワックスの水分散体（1）を、製造例 3 で得られたワックスの水分散体（3）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0188】

（実施例 4）

実施例 1 において、製造例 1 で得られたワックスの水分散体（1）を、製造例 4 で得られたワックスの水分散体（4）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして、諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0189】

（実施例 5）

実施例 1 において、製造例 1 で得られたワックスの水分散体（1）を、製造例 5 で得られたワックスの水分散体（5）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして、諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0190】

（実施例 6）

10

20

30

40

50

実施例 1 において、水中油滴型分散液調製工程における前記トナー材料の溶解乃至分散液を下記方法により調製し、トナー造粒工程における分散粒子の制御を下記方法により行った以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 1 】

< 水中油滴型分散液調製工程 >

- トナー材料の溶解乃至分散液の調製 -

反応容器中に、前記有機溶剤相 7 4 9 質量部、前記プレポリマー 1 1 5 質量部、及び前記ケチミン化合物 2 . 9 質量部、及び三級アミン化合物(「U - C A T 6 6 0 M」; サンアプロ(株)製) 3 . 5 質量部を仕込み、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて 7 . 5 m / s にて 1 分間混合してトナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

10

【 0 1 9 2 】

- 乳化乃至分散 -

得られたトナー材料の溶解乃至分散液中に前記水系媒体相 1 2 0 0 質量部を添加し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)で、周速 1 5 m / s にて 2 0 分間混合し、水中油滴型分散液(乳化スラリー)を調製した。

得られた水中油滴型分散液(乳化スラリー)中の分散粒子の粒径を、粒度分布測定装置(「nanotracs UPA - 1 5 0 E X」; 日機装株式会社製)を用いて測定したところ、0 . 4 0 1 μmであった。

【 0 1 9 3 】

< トナー造粒工程 >

- 分散粒子の粒径制御 -

パドル型攪拌装置を用い、前記水中油滴型分散液(乳化スラリー)を、周速 0 . 7 m / s にて攪拌し、製造例 1 で得られた前記ワックスの水分散体(1) 1 5 質量部及び 1 0 質量%塩化ナトリウム溶液を 1 2 0 質量部投入した。これを、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 2 0 質量%の水溶液(「ネオゲンSC - A」; 第一工業製薬製) 1 0 質量部を添加し、前記乳化スラリー中の分散粒子の粒径を制御した。該分散粒子の粒径を前記粒度分布測定装置(「nanotracs UPA - 1 5 0 E X」; 日機装株式会社製)を用いて測定したところ、5 . 3 μmであった。

20

30

【 0 1 9 4 】

(比較例 1)

実施例 1 において、水中油滴型分散液調製工程における前記トナー材料の溶解乃至分散液の調製で用いた有機溶剤相を、下記方法により調製した有機溶剤相に代え、トナー造粒工程において、製造例 1 で調製した前記ワックスの水分散体(1)を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 のトナーを製造した。また、実施例 1 と同様にして諸物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 5 】

< 水中油滴型分散液調製工程 >

- トナー材料の溶解乃至分散液の調製 -

- - 有機溶剤相の調製 - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記未変性ポリエステル 3 7 8 質量部、カルナバワックス 1 1 0 質量部、CCA(「サリチル酸金属錯体 E - 8 4」; オリエント工業製) 2 2 質量部、及び酢酸エチル 9 4 7 質量部を仕込み、攪拌下 8 0 まで昇温し、8 0 のまま 5 時間保持した後、1 時間かけて 3 0 まで冷却した。次いで、反応容器中に、前記マスターバッチ 5 0 0 質量部、及び酢酸エチル 5 0 0 質量部を仕込み、1 時間混合して原料溶解液を得た。

40

得られた原料溶解液 1 3 2 4 質量部を反応容器に移し、ビーズミル(「ウルトラビスコムイル」; アイメックス社製)を用いて、送液速度 1 k g / h r、ディスク周速度 6 m / 秒、及び 0 . 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積%充填した条件で 3 パスして、前記カーボ

50

ンブラック及び前記カルナバワックスの分散を行った。次いで、該分散液に前記未変性ポリエステル₆の5質量%酢酸エチル溶液1324質量部を添加した。上記同様の条件のビーズミルで1パスし、分散させ、有機溶剤相を調製した。

得られた有機溶剤相の固形分濃度（測定条件：130、30分の加熱による）は、50質量%であった。

【0196】

得られた有機溶剤相を用い、トナー材料の溶解乃至分散液を調製した後、実施例1と同様にして、該トナー材料の溶解乃至分散液に前記水系媒体を添加して乳化乃至分散を行い、水中油滴型分散液（乳化スラリー）を調製した。その後、前記ワックスの水分散体（1）と添加しないで、トナーを造粒し、実施例1と同様にして前記有機溶剤の除去、前記洗

10

【0197】

【表1】

	ワックス				トナー		
	水分散体 No.	成分	融点 (°C)	分散体粒子径 (μm)	体積平均粒径 Dv(μm)	個数平均粒径 Dn(μm)	粒度分布 Dv/Dn
実施例1	(1)	パラフィン	78	0.160	5.2	4.6	1.13
実施例2	(2)	パラフィン	68	0.130	5.0	4.5	1.11
実施例3	(3)	カルボニル基 含有	82	0.182	4.8	4.2	1.14
実施例4	(4)	カルボニル基 含有	116	0.162	5.4	4.8	1.13
実施例5	(5)	パラフィン	78	0.676	5.1	4.6	1.11
実施例6	(1)	パラフィン	78	0.160	5.2	4.8	1.08
比較例1	—	カルナバ	85	—	5.3	4.5	1.18

20

30

【0198】

次に、外添剤処理済の実施例1～6及び比較例1の各トナー2.5質量部と、シリコンコートフェライトキャリア（芯材粒径45 μm ）97.5質量部と、をターブラミキサーで攪拌して、実施例1～6及び比較例1の各現像剤を製造した。

【0199】

得られた各現像剤を用いて、以下のようにして、（a）定着性、（b）耐熱保存性、（c）耐フィルミング性、（d）画像濃度、（e）ワックス分散性、及び（f）総合評価を測定した。結果を表2に示す。

【0200】

（a）定着性（オフセット発生温度及び定着下限温度）

40

カラー電子写真装置（「IPSIO Color 8100」；株式会社リコー製）をオイルレス定着方式に改造してチューニングした装置を用い、転写紙（「タイプ6000-70W」；株式会社リコー製）、及び転写紙（「タイプ6200」；株式会社リコー製）を用い、定着性（オフセット未発生温度及び定着下限温度）を評価した。

【0201】

<オフセット発生温度>

画像形成は、前記カラー電子写真装置を用いて、前記転写紙（「タイプ6000-70W」；株式会社リコー製）に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各単色、及び中間色としてレッド、ブルー、及びグリーンのベタ画像を各単色で、1.0 \pm 0.1mg/cm²のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を定着ベルト（加熱口

50

ーラ)の温度を変えて定着し、オフセットの発生しない温度(オフセット未発生温度)を測定した。

【0202】

<定着下限温度>

画像は、前記カラー電子写真装置を用いて、前記転写紙(「タイプ 6200」;株式会社リコー製)をセットし、複写テストを行った。得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

また、低温定着性を下記基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

- : 定着下限温度が100 未満
- : 定着下限温度が100 以上110 未満
- : 定着下限温度が110 以上120 未満
- x: 定着下限温度が120 以上

10

【0203】

(b)耐熱保存性

50ccのガラス容器にトナーを充填し、50 の恒温槽に20時間放置した。該トナーを室温に冷却し、針入度試験(JIS K2235-1991)にて針入度を測定した。針入度は、大きいほど耐熱保存性に優れており、ブロッキングが発生しにくいことを意味する。該針入度を用い、耐熱保存性を下記基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

- : 針入度20mm以上
- : 針入度15mm以上20mm未満
- : 針入度10mm以上15mm未満
- x: 針入度10mm未満

20

【0204】

(c)耐フィルミング性

カラー電子写真装置(「IPSIO Color 8100」;株式会社リコー製)を用い、5万枚複写を行ったときの現像ローラ、あるいは、感光体上のトナーフィルミングの発生状況の有無を目視で観察し、下記基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

- : フィルミングが観られない
- : スジ状のフィルミングが殆ど観られない
- : スジ状のフィルミングが部分的に観られる
- x: 全体的にフィルミングが観られる

30

【0205】

(d)画像濃度

カラー電子写真装置(「IPSIO Color 8100」;株式会社リコー製)を用いて、転写紙(「タイプ 6200」;株式会社リコー製)に各現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を定着ローラの表面温度が 160 ± 2 で形成した。得られたベタ画像における任意の5箇所の画像濃度を、分光計(「938 スペクトロデンシトメータ、X-Rite社製」)を用いて測定した。画像濃度値は、5箇所の画像濃度の平均値で示した。そして、得られた画像濃度値を、下記基準に基づいて評価した。なお、得られた画像濃度値が高い程、画像濃度が高く、高濃度の画像が形成できることを意味する。

40

〔評価基準〕

- : 画像濃度値が1.4以上
- x: 画像濃度値が1.4未満

【0206】

(f)ワックスの分散性

ワックスの分散性は、電子顕微鏡でトナーを観察し、下記基準に基づいて評価した。

50

〔評価基準〕

- ：ばらつきがない
- ：ばらつきが若干ある
- ×：大きなばらつきがある

【0207】

(f) 総合評価

前記総ての性能評価の結果から、下記基準に基づき総合評価を行った。

〔評価基準〕

- ：総合的に優れている状態
- ：総合的に良好である状態
- ：総合的にやや劣る状態
- ×：総合的に不良である状態

【0208】

【表2】

	定着性			耐熱 保存性	耐フィルミング性	画像 濃度	ワックス 分散性	総合 評価
	定着下限 温度(°C)	オフセット発生 温度(°C)	低温 定着性					
実施例1	95	210	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例2	90	200	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例3	100	210	○	◎	◎	○	○	○
実施例4	115	210	△	◎	○	○	○	△
実施例5	95	210	◎	△	△	○	△	△
実施例6	95	210	◎	◎	◎	○	○	◎
比較例1	130	200	×	×	×	○	×	×

【0209】

表1～2の結果より、以下のことが明らかである。即ち、実施例1～6では、前記トナー材料の溶解乃至分散液の前記水系媒体への乳化乃至分散の際に、前記ワックスの水分散体を添加するので、小粒径かつ粒度分布が狭く、ワックスの分散性が良好なトナーが得られた。また、該トナーは、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立し、画像濃度の評価結果も良好で、高画質が得られることが判った。

一方、比較例1で得られたトナーは、ワックスの水分散体を用いなかったため、ワックスの分散性が悪く、フィルミングの発生が観られた。また、低温定着性及び耐熱保存性にも劣り、画像濃度の評価結果も不良で、高画質が得られないことが判った。

【産業上の利用可能性】

【0210】

本発明のトナーの製造方法は、小粒径かつ粒度分布が狭く、ワックスの分散性が良好なトナーを効率よく得ることができる。

本発明のトナーは、低温での離型性に優れ、フィルミングの発生が少なく、低温定着性と耐熱保存性とを両立するため、高品質な画像形成に好適に使用される。本発明のトナーを用いた本発明の現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法は、高品質な画像形成に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【0211】

【図1】図1は、本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図2】図2は、本発明の画像形成装置（タンデム型カラー画像形成装置）により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図3】図3は、図2に示す画像形成装置における一部拡大概略説明図である。

【符号の説明】

【0212】

10	感光体（感光体ドラム）	
10K	ブラック用感光体	
10Y	イエロー用感光体	
10M	マゼンタ用感光体	
10C	シアン用感光体	
14	支持ローラ	
15	支持ローラ	10
16	支持ローラ	
17	中間転写クリーニング装置	
18	画像形成手段	
20	帯電ローラ	
21	露光装置	
22	二次転写装置	
23	ローラ	
24	二次転写ベルト	
25	定着装置	
26	定着ベルト	20
27	加圧ローラ	
28	シート反転装置	
30	露光装置	
32	コンタクトガラス	
33	第1走行体	
34	第2走行体	
35	結像レンズ	
36	読取りセンサ	
40	現像装置	
41	現像ベルト	30
42K	現像剤収容部	
42Y	現像剤収容部	
42M	現像剤収容部	
42C	現像剤収容部	
43K	現像剤供給ローラ	
43Y	現像剤供給ローラ	
43M	現像剤供給ローラ	
43C	現像剤供給ローラ	
44K	現像ローラ	
44Y	現像ローラ	40
44M	現像ローラ	
44C	現像ローラ	
45K	ブラック用現像器	
45Y	イエロー用現像器	
45M	マゼンタ用現像器	
45C	シアン用現像器	
49	レジストローラ	
50	中間転写体	
51	ローラ	
52	コロナ帯電器	50

5 3	定電流源	
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	分離ローラ	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	10
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 1 0	ベルト式定着装置	
1 2 0	タンデム型現像器	
1 3 0	原稿台	
1 4 2	給紙ローラ	
1 4 3	ペーパーバンク	20
1 4 4	給紙カセット	
1 4 5	分離ローラ	
1 4 6	給紙路	
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	
2 0 0	給紙テーブル	
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	

フロントページの続き

- (72)発明者 渡邊 真弘
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山田 雅英
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 斉藤 彰法
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 大木 正啓
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 杉山 恒心
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開平10-301332(JP,A)
特開2002-296839(JP,A)
特開2000-250261(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08