

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5966464号
(P5966464)

(45) 発行日 平成28年8月10日 (2016. 8. 10)

(24) 登録日 平成28年7月15日 (2016. 7. 15)

(51) Int.Cl.	F 1
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 7 4
	G 0 3 G 9/08 3 7 5
	G 0 3 G 9/08 3 7 1

請求項の数 8 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2012-57367 (P2012-57367)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成24年3月14日 (2012. 3. 14)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2013-190648 (P2013-190648A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成27年2月17日 (2015. 2. 17)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	佐藤 祥子
			宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1 東北リコー株式会社内
		(72) 発明者	長友 庸泰
			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	小島 智之
			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、二成分現像剤、及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー母体粒子と、
 少なくとも外添剤とを含むトナーであって、
 前記外添剤が、少なくとも非球形粒子及び球形粒子を含有し、
 前記非球形粒子が、球形の一次粒子同士が合着された二次粒子であり、
 前記球形粒子が、シリカを含有し、
 前記非球形粒子が、ゾルゲルシリカを含有し、
 前記球形粒子の体積平均粒子径が、1 0 n m ～ 3 5 n mであり、
 前記非球形粒子の体積平均粒子径が、6 0 n m ～ 4 8 0 n mであり、
 前記非球形粒子の合着度（二次粒子の体積平均粒子径／一次粒子の体積平均粒子径）が
、 1 . 7 ～ 4 . 0であり、
 前記非球形粒子と前記球形粒子との関係が、下記式（1）を満たすことを特徴とするトナー。

【数 1】

3Ca (%) < Cb (%) ... 式 (1)

$$Ca = \frac{\text{非球形粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{非球形粒子の投影面積 (cm}^2/\text{g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2/\text{g)}} \times 100$$

$$Cb = \frac{\text{球形粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{球形粒子の投影面積 (cm}^2/\text{g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2/\text{g)}} \times 100$$

10

$$\begin{aligned} \text{トナー母体粒子の表面積} &= 6 / (\text{トナー平均粒径} \times \text{トナー比重}) \\ \text{非球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{非球形粒子の平均粒子径} \times \text{非球形粒子の比重}) \\ \text{球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{球形粒子の平均粒子径} \times \text{球形粒子の比重}) \end{aligned}$$

ただし、前記式 (1) 中、 $10\% < Ca < 20\%$ を満たし、 $40\% < Cb < 70\%$ を満たす。

【請求項 2】

ゾルゲルシリカに残存するアルコキシ基由来の炭素量が、1 質量% 以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

20

ゾルゲルシリカに残存する水分量が、1 質量% 以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 4】

シリカが、乾式シリカである請求項 1 から 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】

球形粒子が、酸化チタンを更に含有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

体積平均粒子径 (D_v) と個数平均粒子径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が、1.0 ~ 1.2 である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載のトナーと、キャリアとを含有することを特徴とする二成分現像剤。

30

【請求項 8】

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、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のトナーを用いて、該静電潜像を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上に転写する転写手段と、該記録媒体上に転写された転写像を定着させる定着手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、並びに該トナーを用いた二成分現像剤及び画像形成装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、画像形成装置に対する高画質化が求められており、耐熱保存性、転写性、流動性、フィルミング性、帯電性等に優れるトナーの開発が検討されている。

【0003】

前記トナーの耐熱保存性の向上を目的として、トナー表面に結着樹脂と異なる樹脂を含有するシェル層を有するコアシェル構造のトナーが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、この提案では、前記シェル層において顔料が分散せず、表面に偏在するため、トナーの転写性及び流動性が悪くなり、画像品質に劣るという問題がある。

【0004】

50

前記トナーの転写性及び流動性の向上を目的として、無機微粒子を含む外添剤を添加するトナーが提案されている（例えば、特許文献2及び3参照）。これらの提案では、トナー表面のスペーサー効果を設け、トナー間の接着やトナー搬送時におけるトナーの凝集体を抑制することにより、トナーの転写性及び流動性を向上させ、トナー劣化に起因する異常画像を低減することが提案されている。しかし、これらの提案では、前記無機微粒子が過度に添加されており、前記無機微粒子が遊離しやすく、前記遊離した無機微粒子により、クリーニングブレードの磨耗が促進されたり、前記遊離した無機微粒子によりフィルミングが発生し、帯電性が悪化して異常画像が発生するという問題がある。

【0005】

前記トナーのフィルミング性及び帯電性の向上を目的として、外添剤として、比較的ブロードな粒度分布を有するシリカを添加するトナーが提案されている（例えば、特許文献4及び5参照）。これらの提案では、比較的ブロードな粒度分布を有する外添剤を用いることにより、前記トナーの粒度分布に応じて幅広い帯電性を付与できることが提案されている。また、前記トナーに対する帯電付与能力は、アルミナよりも前記シリカの方が高い。前記シリカは、ゾルゲル法由来のシリカ（ゾルゲルシリカ）に限定されておらず、トナーの粒度分布に対して幅広い帯電付与能力を与えることができる点で、乾式シリカを用いることが推奨されている。しかし、これらの提案のトナーは、前記乾式シリカのみを用いたトナーであるため、耐熱保存性に劣るという問題がある。そもそも、シャープな粒度分布を有するトナーを使用すれば、外添剤に広い粒度分布を持たせる必要がなくなり、シャープな粒度分布を有する外添剤を用いても、トナーに対して均一に帯電させることができる。また、前記乾式シリカは、非球形の形状を有するため、複数点でトナーと接地しており、球形シリカよりもトナー上で転がりにくく、流動性が損なわれやすいという問題がある。

【0006】

したがって、耐熱保存性、転写性、流動性、フィルミング性、及び帯電性を同時に満足することができ、画像品質に優れるトナーの速やかな開発が、強く望まれているのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。本発明は、耐熱保存性、転写性、流動性、フィルミング性、及び帯電性を同時に満足することができ、画像品質に優れるトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記目的を達成すべく、鋭意検討を行った結果、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー母体粒子と、少なくとも非球形粒子及び球形粒子を含有する外添剤とを含むトナーであって、前記外添剤が、特定のパラメータを満たすことにより、流動性、転写性、耐熱保存性、帯電性、及びフィルミング性を同時に満足することができ、画像品質に優れるトナーとなることを知見し、本発明の完成に至った。

【0009】

本発明は、本発明者らによる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、以下のとおりである。即ち、

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー母体粒子と、少なくとも外添剤とを含むトナーであって、前記外添剤が、少なくとも非球形粒子及び球形粒子を含有し、前記非球形粒子が、球形の一次粒子同士が合着された二次粒子であり、前記非球形粒子と前記球形粒子との関係が、下記式（1）を満たす。

【数 1】

3Ca (%) < Cb (%) ... 式 (1)

$$Ca = \frac{\text{非球形粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{非球形粒子の投影面積 (cm}^2/\text{g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2/\text{g)}} \times 100$$

$$Cb = \frac{\text{球形粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{球形粒子の投影面積 (cm}^2/\text{g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)} / 100 \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2/\text{g)}} \times 100$$

10

$$\begin{aligned} \text{トナー母体粒子の表面積} &= 6 / (\text{トナー平均粒径} \times \text{トナー比重}) \\ \text{非球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{非球形粒子の平均粒子径} \times \text{非球形粒子の比重}) \\ \text{球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{球形粒子の平均粒子径} \times \text{球形粒子の比重}) \end{aligned}$$

ただし、前記式 (1) 中、 $10\% < Ca < 20\%$ を満たし、 $40\% < Cb < 70\%$ を満たす。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、従来における諸問題を解決でき、耐熱保存性、転写性、流動性、フィ
ルミング性、及び帯電性を同時に満足することができ、画像品質に優れるトナーを提供す
ることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の画像形成装置の一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の他の例を示す概略説明図である。

【図3】図3は、本発明の画像形成装置の更に他の例を示す概略説明図である。

【図4】図4は、図3に示す画像形成装置の一部を示す概略説明図である。

【図5】図5は、本発明のトナーの一例を示す写真である。

【図6】図6は、本発明のトナーの一例を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

30

【0012】

(トナー)

本発明のトナーは、少なくともトナー母体粒子と、外添剤とを含み、更に必要に応じて
その他の成分を含む。

【0013】

<外添剤>

前記外添剤は、少なくとも非球形粒子及び球形粒子を含有する。

前記非球形粒子は、球形の一次粒子同士が合着された二次粒子である。

前記非球形粒子と前記球形粒子との関係が、下記式 (1) を満たす。

40

【数 2】

3Ca (%) < Cb (%) ... 式 (1)

$$Ca = \frac{\text{非球形粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{非球形粒子の投影面積 (cm}^2\text{/g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2\text{/g)}} \times 100$$

$$Cb = \frac{\text{球形粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{球形粒子の投影面積 (cm}^2\text{/g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2\text{/g)}} \times 100$$

10

$$\begin{aligned} \text{トナー母体粒子の表面積} &= 6 / (\text{トナー平均粒径} \times \text{トナー比重}) \\ \text{非球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{非球形粒子の平均粒径} \times \text{非球形粒子の比重}) \\ \text{球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{球形粒子の平均粒径} \times \text{球形粒子の比重}) \end{aligned}$$

ただし、前記式 (1) 中、 $10\% < Ca < 20\%$ を満たし、 $40\% < Cb < 70\%$ を満たす。

【0014】

<<球形粒子>>

前記球形粒子としては、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するために添加される微粒子であれば、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、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、窒化ケイ素等の無機微粒子、有機微粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、シリカ（乾式シリカ、湿式シリカ）が好ましく、乾式シリカがより好ましく、酸化チタンと乾式シリカとを併用することが特に好ましい。前記球形粒子を使用することにより、トナーに流動性と帯電性を付与することができる。そして、トナーに流動性を付与することにより、マシン内でのトナー搬送におけるストレスや、キャリアと攪拌されたときに受けるストレスを軽減することができる。

20

30

【0015】

前記球形粒子の体積平均粒子径としては、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、 $10\text{ nm} \sim 35\text{ nm}$ が好ましく、 $15\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ がより好ましく、 $20\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ が特に好ましい。前記体積平均粒子径が、 10 nm 未満であると、粒子同士の凝集が起りやすくなり、一様にトナーを被覆しにくくなることで、トナー間の接触が増え、凝集体が発生しやすくなることがあり、 35 nm を超えると、流動性の付与が困難となることがある。

【0016】

前記球形粒子の体積平均粒子径の測定は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、加速電圧： $5\text{ kV} \sim 8\text{ kV}$ 、観察倍率： $8,000\text{ 倍} \sim 10,000\text{ 倍}$ ）にて視野中の球形粒子の粒子径の平均値を計測（計測した粒子数： 100 個以上 ）することにより行う。

40

【0017】

前記球形粒子の真球度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーに流動性を付与することにより、マシン内でのトナー搬送におけるストレスや、キャリアと攪拌されたときに受けるストレスを軽減することができる点で、 $0.8 \sim 1.0$ が好ましい。

【0018】

<<非球形粒子>>

前記非球形粒子は、比較的粒径が大きい粒子を使用し、スペーサー効果によってトナー

50

間の接着を防ぎ、加えて外部からの劣化を受けにくく、埋没しにくいため、トナーの劣化を防止する働きをする。

【0019】

前記非球形粒子としては、球形の一次粒子同士が合着された二次粒子であれば、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。なお、前記「二次粒子」を「合着粒子」と称することがある。また、前記「一次粒子」同士が合着されると、前記「一次粒子」同士の合着が外れることはない。

【0020】

—一次粒子—

前記一次粒子としては、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、上述の前記球形粒子を一次粒子として用いることができ、トナー母体粒子に流動性、現像性、及び帯電性を付与できる点で、シリカが好ましい。

10

【0021】

前記一次粒子の体積平均粒子径としては、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、スパーサー効果に優れる点で、25 nm～100 nmが好ましい。

【0022】

前記一次粒子の体積平均粒子径の測定は、前記二次粒子を適切な溶剤（THF等）に分散させた後、基板上で溶剤を除去して乾固させたサンプルを、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、加速電圧：5 kV～8 kV、観察倍率：8,000倍～10,000倍）にて視野中の一次粒子の粒子径を計測することにより行い、凝集した各一次粒子の最長長さ（具体例を図5に示す。図5は、4つの凝集した一次粒子を示す図であり、矢印は、各一次粒子の最長長さを示す。）の平均値を計測（計測した粒子数：100個以上）することにより行う。

20

【0023】

—二次粒子—

前記二次粒子としては、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、前記一次粒子同士を後述の処理剤により化学結合させた粒子（二次凝集させた粒子）が好ましく、前記一次粒子同士をゾルゲル法により化学結合させた粒子がより好ましく、具体的には、ゾルゲルシリカなどが挙げられる。

【0024】

前記二次粒子の体積平均粒子径、即ち、前記非球形粒子の体積平均粒子径としては、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、耐ストレス性を付与することができる点で、60 nm～480 nmが好ましく、100 nm～180 nmがより好ましく、120 nm～160 nmが特に好ましい。前記体積平均粒子径が、60 nm未満であると、外部ストレスに弱く、トナーへ埋没しやすくなることがあり、480 nmを超えると、トナーから遊離した外添剤が感光体上に付着して固着し、フィルミングが発生したり、遊離した外添剤により感光体が傷付き、トナーが転写せず、異常画像が発生することがある。一方、前記体積平均粒子径が、前記好ましい範囲であると、トナーとの接地点が増加し、球形粒子より、外部から受けるストレス、即ちトナーへ埋没する力が分散されるので、埋没が抑制される点で有利である。また、感光体上に前記外添剤が遊離したとしても、前記外添剤が非球形であるため、クリーニングブレードにより掻き捕られ易く、感光体上へ前記外添剤が残りにくいため、異常画像の発生やフィルミングを抑えることができる点で有利である。

30

40

【0025】

前記二次粒子の体積平均粒子径の測定は、前記二次粒子を適切な溶剤（THF等）に分散させた後、基板上で溶剤を除去して乾固させたサンプルを、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、加速電圧：5 kV～8 kV、観察倍率：8,000倍～10,000倍）にて視野中の二次粒子の粒子径を計測することにより行い、合着している二次粒子の外枠から全体像を予測し、全体像の最長長さ（図6に示す矢印の長さ）を計測（計測した粒子数：100個以上）することにより行う。

50

【0026】

－非球形粒子の製造方法－

前記非球形粒子の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゾルゲル法により製造する方法が好ましく、具体的には、一次粒子と、処理剤とを混合乃至焼成することにより化学結合させて二次凝集させ、二次粒子（合着粒子）とすることにより製造する方法などが挙げられる。なお、前記ゾルゲル法により合成する際には、前記処理剤を共存させて、一段反応にて合着粒子を調製してもよい。

【0027】

－処理剤－

前記処理剤としては、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、シラン系処理剤、エポキシ系処理剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記一次粒子として、シリカを用いた場合には、前記シラン系処理剤が形成するSi-O-Si結合の方が、前記エポキシ系処理剤が形成するSi-O-C結合よりも、熱に対して安定である点で、シラン系処理剤が好ましい。また、必要に応じて処理助剤（水、1質量%酢酸水溶液等）を使用してもよい。

【0028】

－シラン系処理剤－

前記シラン系処理剤としては、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、アルコキシシラン類（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、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等）；シランカップリング剤（ γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン等）；ビニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、N, O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ヘキサメチルジシラザン、サイクリックシラザンの混合物などが挙げられる。

【0029】

前記シラン系処理剤は、以下に示すように、前記一次粒子（例えば、シリカ一次粒子）を化学結合にさせて二次凝集を形成させる。

前記シラン系処理剤として、前記アルコキシシラン類、前記シラン系カップリング剤等を用いて前記シリカ一次粒子を処理した場合、下記式（A）に示すように、前記シリカ一次粒子に結合するシラノール基とシラン系処理剤に結合するアルコキシ基が反応し、脱アルコールにより、新たなSi-O-Si結合を形成して二次凝集する。

前記シラン系処理剤として、前記クロロシラン類を用いて前記シリカ一次粒子を処理した場合、前記クロロシラン類のクロル基と、前記シリカ一次粒子に結合するシラノール基とが脱塩化水素反応により、新たなSi-O-Si結合するシラノール基が脱水反応により、新たなSi-O-Si結合を形成して二次凝集する。また、前記シラン系処理剤として、前記クロロシラン類を用いて前記シリカ一次粒子を処理した場合、系に水が共存する際には、まずクロロシラン類が水に加水分解してシラノール基を生成し、該シラノール基とシリカ一次粒子に結合するシラノール基が脱水反応により、新たなSi-O-Si結合を形成して二次凝集する。

前記シラン系処理剤として、シラザン類を用いて前記シリカ一次粒子を処理した場合、アミノ基とシリカ一次粒子に結合するシラノール基が脱アンモニアすることにより、新たなSi-O-Si結合を形成して二次凝集する。

【化 1】



ただし、前記式（A）中、Rは、アルキル基を示す。

【0030】

—エポキシ系処理剤—

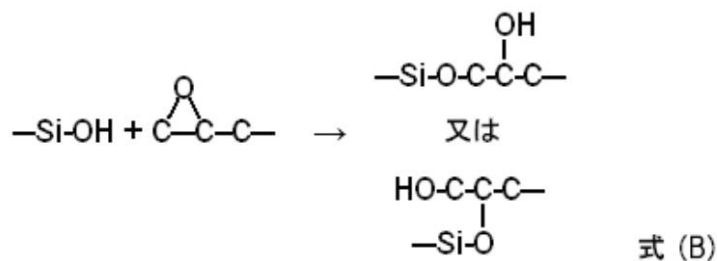
前記エポキシ系処理剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

10

【0031】

前記エポキシ系処理剤は、下記式（B）に示すように、前記シリカ一次粒子を化学結合させて二次凝集させる。前記エポキシ系処理剤を用いて前記シリカ一次粒子を処理した場合、前記シリカ一次粒子に結合するシラノール基が、前記エポキシ系処理剤のエポキシ酸素原子及びエポキシ基に結合する炭素原子を付加することにより、新たなSi—O—C結合を形成して二次凝集する。

【化 2】



20

【0032】

前記処理剤と前記一次粒子との混合質量比（一次粒子：処理剤）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、100：0.01～100：50が好ましい。なお、前記処理剤の量が多いほど、合着度が高くなる傾向にある。

30

【0033】

前記処理剤と前記一次粒子との混合方法としては、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、公知の混合機（スプレードライヤー等）により混合する方法などが挙げられる。なお、前記混合する際は、前記一次粒子を調製した後に前記処理剤を混合して調製してもよいし、前記一次粒子を調製する際に前記処理剤を共存させて、一段反応にて調製してもよい。

【0034】

前記処理剤と前記一次粒子との焼成温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100℃～2,500℃が好ましい。なお、前記焼成温度が高いほど、合着度が高くなる傾向にある。

40

【0035】

前記処理剤と前記一次粒子との焼成時間としては、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、0.5時間～30時間が好ましい。

【0036】

—非球形粒子の特性—

前記非球形粒子の合着度（二次粒子の体積平均粒子径／一次粒子の体積平均粒子径）としては、特に制限はなく、一次粒子の体積平均粒子径の調整、処理剤の種類及び量、並びに処理条件によって任意に制御することができるが、1.7～4.0が好ましく、1.8～3.9がより好ましく、2.0～3.0が特に好ましい。前記合着度が、1.7未満で

50

あると、トナーとの接地点が球形粒子とほぼ相違がないため、前記外添剤が前記トナー母体粒子へ埋没しやすくなることがある。前記合着度が、4.0を超えると、前記一次粒子が小さくなり過ぎるため、適切な二次粒子の粒径を得ることができず、前記二次粒子の粒径の制御が困難になることがある。また、トナーから外添剤が剥れやすく、キャリア汚染による帯電低下や感光体への傷の発生により経時での画像欠陥が生じることがある。一方、前記合着度が、前記好ましい範囲であると、トナーに添加するシリカが異形となり、比較的大きな粒径を持つため、有利である。

【0037】

前記非球形粒子が、ゾルゲル法により製造されたゾルゲルシリカである場合、アルコキシ基由来の炭素が残存する。前記非球形粒子のアルコキシ基由来の炭素量としては、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、疎水化処理が進行し、前記水分量が減少して、帯電量が増加する点で、1質量%以下が好ましい。前記残存炭素量が、1質量%を超えると、加水分解縮合の生成物のアルコキシ基が多いため、疎水化処理が困難であり、結果的に親水性が高くなるため、含水率が増加し、帯電量が低下してしまうことがある。前記炭素量は、試料0.1gを磁性ボードに精秤し、この磁性ボードを燃焼炉に送り、約1,200℃で燃焼させて生じたCO₂量を換算して測定することができる。

【0038】

前記非球形粒子が、ゾルゲル法により製造されたゾルゲルシリカである場合、水分が残存する。前記非球形粒子の水分量としては、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、帯電量が増加する点で、1質量%以下が好ましい。前記水分量が、1質量%を超えると、帯電量が低下することがある。なお、前記水分率の測定は、カールフィッシャー滴定装置を用いて、定電圧分極電圧滴定法により行うことができ、具体的には、容量滴定式の水分測定装置（KF-06型、三菱化成社製）を用いて求めた。即ち、マイクロシリンジで、純水を10μL精秤し、この水を除去するのに必要な試薬滴定量により、カールフィッシャー試薬1mL当りの水分量（mg）を換算した。次に、測定サンプルを100mg～200mg精秤し、測定フラスコ内で5分間マグネチックスターラーにより十分分散させた。分散後、測定を開始し、滴定に要したカールフィッシャー試薬の滴定量（mL）を積算して下記式により水分率を算出することにより、測定することができる。

$$\text{水分率 (\%)} = \text{水分量 (mg)} / \text{サンプル量 (mg)} \times 100$$

$$\text{水分量 (mg)} = \text{試薬消費量 (mL)} \times \text{試薬力価 (mg H}_2\text{O / mL)}$$

【0039】

<<非球形粒子と球形粒子との関係>>

前記非球形粒子と前記球形粒子との関係が、下記式（1）を満たすことにより、トナーに対して適切な流動性を付与できる上、実機内部でのトナー搬送時や、キャリアと攪拌された時のダメージが受けにくくなる。それにより、トナーからのシリカの遊離が減り、感光体上にシリカが存在することで起因する画像問題の発生を抑制することができる。前記非球形粒子は、シャープな粒度分布を持つのに対し、前記球形粒子は、その製法ゆえに粒度分布がブロードになりやすい。それに伴い合着した粒子（二次粒子）の粒度分布は更に大きくなり、過小粒子や過大粒子などの不均一な二次粒子が得られる。更に、前記非球形粒子がゾルゲルシリカであり、前記球形粒子が乾式シリカである場合には、前記非球形粒子は、前記球形粒子にはない細孔があることから、大気中のガスや水分を吸着すると考えられるため、保存性が向上する。

【数 3】

3Ca (%) < Cb (%) ... 式 (1)

$$Ca = \frac{\text{非球形粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{非球形粒子の投影面積 (cm}^2\text{/g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2\text{/g)}} \times 100$$

$$Cb = \frac{\text{球形粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{球形粒子の投影面積 (cm}^2\text{/g)}}{\text{トナー母体粒子の投入量 (質量\%)/100} \times \text{トナー母体粒子の表面積 (cm}^2\text{/g)}} \times 100$$

10

$$\begin{aligned} \text{トナー母体粒子の表面積} &= 6 / (\text{トナー平均粒径} \times \text{トナー比重}) \\ \text{非球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{非球形粒子の平均粒径} \times \text{非球形粒子の比重}) \\ \text{球形粒子の投影面積} &= 3 / (2 \times \text{球形粒子の平均粒径} \times \text{球形粒子の比重}) \end{aligned}$$

ただし、前記式 (1) 中、 $10\% < Ca < 20\%$ を満たし、 $40\% < Cb < 70\%$ を満たす。

【0040】

前記式 (1) 中、トナーの比重は、真比重を測定することにより行う。前記真比重の測定は、気相置換法を用いた乾式自動密度計（島津製作所製、アキュピック1330）を用いて一定温度で気体（Heガス）の体積と圧力を変化させて、サンプルの体積を求め、このサンプルの体積から質量を計測し、サンプルの密度を測定することにより行う。

20

前記式 (1) 中、非球形粒子の比重は、真比重を測定することにより行う。前記真比重の測定は、気相置換法を用いた乾式自動密度計（島津製作所製、アキュピック1330）を用いて一定温度で気体（Heガス）の体積と圧力を変化させて、サンプルの体積を求め、このサンプルの体積から質量を計測し、サンプルの密度を測定することにより行う。

前記式 (1) 中、球形粒子の比重は、真比重を測定することにより行う。前記真比重の測定は、気相置換法を用いた乾式自動密度計（島津製作所製、アキュピック1330）を用いて一定温度で気体（Heガス）の体積と圧力を変化させて、サンプルの体積を求め、このサンプルの体積から質量を計測し、サンプルの密度を測定することにより行う。

【0041】

30

前記Caと前記Cbとの関係が、前記式 (1) における「 $3Ca < Cb$ 」を満たさず、前記3Caが、前記Cbよりも大きい場合、トナーに十分な流動性を与えることができない。前記Caと前記Cbとの関係が、前記式 (1) における「 $3Ca < Cb$ 」を満たし、前記3Caが、前記Cbよりも過剰に小さい場合（ $Ca \leq 10\%$ の場合）、スパーサー効果による機能が得られず、トナー劣化が起りやすいため、前記球形粒子の遊離が激しく、遊離した前記球形粒子により画像品質が低下することがある。

【0042】

前記Caとしては、 $10\% < Ca < 20\%$ 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、 $10\% < Ca \leq 18\%$ が好ましく、 $13\% \leq Ca \leq 18\%$ がより好ましい。前記Caが、 10% 以下であると、トナーにスパーサー効果をもたらしにくくなることがあり、 20% 以上であると、前記非球形粒子が前記トナー母体粒子を被覆する面積も増え、シリカの遊離が増えることがある。

40

【0043】

前記Cbとしては、 $40\% < Cb < 70\%$ 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、 $45\% \leq Cb < 70\%$ が好ましく、 $50\% \leq Cb \leq 60\%$ がより好ましい。前記Cbが、 40% 以下であると、トナーの流動性が十分に得られず、トナー間の接触も増えるため、保存性が悪化することがあり、 70% 以上であると、シリカの遊離が増え、定着温度が上がるがある。

【0044】

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ

50

るが、トナー母体粒子100質量部に対して、2質量部～6質量部が好ましい。

【0045】

＜トナー母体粒子＞

前記トナー母体粒子は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0046】

＜＜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、シリコン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル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、低温定着性に優れ、画像表面を平滑化できる点で、低分子量化しても十分な可撓性を有する点で、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂と上記他の結着樹脂とを組み合わせた樹脂が好ましい。

10

【0047】

ーポリエステル樹脂ー

前記ポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、未変性ポリエステル樹脂、変性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及び前記変性のポリエステル樹脂は、低温定着性及び耐ホットオフセット性を向上する点で、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。このため、変性ポリエステル樹脂及び未変性ポリエステル樹脂は、類似の組成であることが好ましい。

20

【0048】

前記ポリエステル樹脂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、50質量%以上が好ましい。前記含有量が、50質量%未満であると、低温定着性が低下することがある。

【0049】

ー未変性ポリエステル樹脂ー

前記未変性ポリエステル樹脂としては、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、結晶性ポリエステル樹脂、非結晶性ポリエステル樹脂などが挙げられ、具体的には、多価アルコール成分と、多価カルボン酸成分（多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等）を用いて得られる樹脂などが挙げられる。

30

【0050】

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価としては、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、 $1\text{ KOHmg/g} \sim 50\text{ KOHmg/g}$ が好ましく、 $5\text{ KOHmg/g} \sim 30\text{ KOHmg/g}$ がより好ましい。前記酸価が、好ましい範囲であると、トナーが負帯電性となりやすく、更には、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上できる点で有利である。一方、前記酸価が、 50 KOHmg/g を超えると、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性が低下することがある。

【0051】

40

前記未変性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、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、 5 KOHmg/g 以上が好ましい。なお、前記水酸基価の測定方法は、例えば、JIS K0070-1966に準拠した方法を用いて測定する方法などが挙げられる。前記測定方法について、具体例に説明する。まず、試料0.5gを100mLのメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mLを加える。次に、 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ の温浴中で1時間～2時間加熱した後、フラスコを温浴から取り出して放冷する。更に、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。次に、無水酢酸を完全に分解させるために、再びフラスコを温浴中で10分間以上加熱して放冷した後、有機溶剤でフラスコの壁を十分に洗う。更に、電位差自動滴定装置DL-53 Titrator（メトラー・トレド社製）及び電極DG113-SC（メトラー・トレド社製）を用いて、 23°C で水

50

酸基価を測定し、解析ソフト（LabX Light Version 1.00.000）を用いて解析する。前記装置の校正は、トルエン120mLとエタノール30mLの混合溶剤を用いる。前記水酸基価の測定条件は、表1に記載の通りである。

【0052】

【表1】

Stir	
Speed[%]	25
Time[s]	15
EQP titration	
Titrant/Sensor	
Titrant	CH ₃ ONa
Concentration[mol/L]	0.1
Sensor	DG115
Unit of measurement	mV
Predispensing to volume	
Volume[mL]	1.0
Wait time[s]	0
Titrant addition Dynamic	
dE(set)[mV]	8.0
dV(min)[mL]	0.03
dV(max)[mL]	0.5
Measure mode	Equilibrium controlled
dE[mV]	0.5
dt[s]	1.0
t(min)[s]	2.0
t(max)[s]	20.0
Recognition	
Threshold	100.0
Steepest jump only	No
Range	No
Tendency	None
Termination	
at maximum volume[mL]	10.0
at potential	No
at slope	No
after number EQPs	Yes
n=1	
comb.Termination conditions	No
Evaluation	
Procedure	Standard
Potential1	No
Potential2	No
Stop for reevaluation	No

【0053】

ー変性ポリエステル樹脂ー

前記変性ポリエステル樹脂を用いることで、トナー中に適度な架橋構造を持たせることができる。前記変性ポリエステル樹脂としては、ウレタン結合及びウレア結合の少なくともいづれかを有する樹脂であれば、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、離型幅（定着下限温度とホットオフセット発生温度の差）の向上に効果がある点で、活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物の活性水素基と反応可能な官能基を有するポリエステル樹脂（以下、「ポリエステルプレポリマー」と称することがある）とを、伸長反応及び／又は架橋反応して得られる樹脂が好ましい。

【0054】

前記変性ポリエステル樹脂の合成において、前記活性水素基含有化合物と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び／又は架橋反応させる方法としては、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、後述する水相中でトナー材料を分散する前に前記活性水素基含有化合物を加えて反応させる方法、後述する水相中にトナー材料

10

20

30

40

50

を分散させた後に前記活性水素基含有化合物を加えて粒子界面から反応させる方法などが挙げられる。この場合、製造されるトナー表面に優先的に前記ポリエステルプレポリマーによる変性したポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。また、必要に応じて、公知の触媒（３級アミン（トリエチルアミン等）、イミダゾール等）、公知の溶剤（芳香族類（トルエン、キシレン等）；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）；エステル類（酢酸エチル等）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）；エーテル類（テトラヒドロフラン等）等）を使用してもよい。

【００５５】

前記変性ポリエステル樹脂の合成において、前記伸長反応及び／又は架橋反応時間としては、特に制限はなく、前記ポリエステルプレポリマーと活性水素基含有化合物との組み合わせによる反応性に応じて適宜選択することができるが、１０分間～４０時間が好ましく、３０分間～２４時間がより好ましい。

10

【００５６】

前記変性ポリエステル樹脂の合成において、前記伸長反応及び／又は架橋反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、０℃～１００℃が好ましく、１０℃～５０℃がより好ましい。

【００５７】

前記変性ポリエステル樹脂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、１０，０００～３００，０００が好ましい。

20

【００５８】

——活性水素基含有化合物——

前記活性水素基含有化合物は、水系媒体中で、前記ポリエステルプレポリマーが伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する化合物であれば、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、アミン類などが挙げられる。前記アミン類としては、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、ジアミン化合物（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の芳香族ジアミン）；脂環式ジアミン（４，４’-ジアミノ-３，３’ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等）；脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等）；３価以上のポリアミン化合物（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等）；アミノアルコール化合物（エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等）；アミノメルカプタン化合物（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）；アミノ酸化合物（アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等）；及びこれらのアミノ基をブロックした化合物（前記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、オキサゾリン化合物等）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、ジアミン化合物、ジアミン化合物と少量のポリアミン化合物との混合物が好ましい。

30

【００５９】

——ポリエステルプレポリマー——

前記ポリエステルプレポリマーとしては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な官能基を少なくとも有するポリエステル樹脂であれば、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。前記ポリエステルプレポリマーにおける前記活性水素基と反応可能な官能基としては、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、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基などが挙げられる。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。これらの中でも、イソシアネート基が好ましい。

40

【００６０】

前記ポリエステルプレポリマーの合成方法としては、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、ベースとなるポリエステル樹脂に、従来公知のイソシア

50

ネート化剤、エピクロロヒドリン等のエポキシ化剤等を反応させて変性させて合成する方法などが挙げられる。

【0061】

前記イソシアネート化剤としては、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、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート等）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム誘導体、カプロラクタム誘導体等でブロックした化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し、2種以上を併用してもよい。

10

【0062】

前記イソシアネート化剤の比率としては、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、イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、ベースとなるポリエステル樹脂の水酸基 $[\text{OH}]$ との当量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ として、 $5 / 1 \sim 1 / 1$ が好ましく、 $4 / 1 \sim 1.2 / 1$ がより好ましく、 $2.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ が特に好ましい。前記当量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が、1未満であると、前記ポリエステルプレポリマーのウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがあり、 $5 / 1$ を超えると、低温定着性が悪化することがある。

20

【0063】

前記イソシアネート化剤の含有量としては、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、 0.5 質量%～ 40 質量%が好ましく、 1 質量%～ 30 質量%がより好ましく、 2 質量%～ 20 質量%が特に好ましい。前記イソシアネート化剤の含有量が、 0.5 質量%未満であると、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になることがあり、 40 質量%を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【0064】

前記ポリエステルプレポリマー中の1分子当たりの前記イソシアネート基の含有量としては、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、平均1個以上が好ましく、平均 1.5 個～ 3 個がより好ましく、平均 1.8 個～ 2.5 個が特に好ましい。前記含有量が、平均1個未満であると、伸長反応後の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。

30

【0065】

前記ポリエステルプレポリマーとして、ウレア変性ポリエステル樹脂（イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー）を合成する場合には、ワンショット法等により製造することができ、具体的には、ポリオールとポリカルボン酸とを公知のエステル化触媒（チタンテトラブトキシド、ジブチルチンオキサイド等）の存在下、 $150^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱し、必要により適宜減圧しながら生成し、水を溜去して水酸基含有ポリエステルを得た後に、 $40^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ にて、前記水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させることにより合成する方法などが挙げられる。なお、前記ウレア変性ポリエステル樹脂と、未変性ポリエステル樹脂とを併用する場合、前記水酸基含有ポリエステル樹脂と同様に製造したものを、前記ウレア変性ポリエステルの反応後の溶液に混合してもよい。また、前記ウレア変性ポリエステル樹脂は、前記未変性ポリエステル樹脂以外に、ウレア結合以外の化学結合で変性されているポリエステル樹脂（ウレタン結合で変性されているポリエステル樹脂等）を併用してもよい。

40

【0066】

前記ポリエステルプレポリマーの合成の際に、前記水酸基含有ポリエステル樹脂と前記ポリイソシアネートを反応させる場合には、必要に応じて、溶剤を用いてもよい。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、例えば、芳香族類

50

(トルエン、キシレン等)；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)；エステル類(酢酸エチル等)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)；エーテル類(テトラヒドロフラン等)等のイソシアネート基に対して不活性な溶剤などが挙げられる。

【0067】

前記ポリエステルプレポリマーの数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、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の場合、1,000～10,000が好ましく、1,500～6,000がより好ましい。

【0068】

<<着色剤>>

前記着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料、顔料等、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)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマキユリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】

前記着色剤の前記トナーに対する含有量としては、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、1質量%～15質量%が好ましく、3質量%～10質量%がより好ましい。

【0070】

前記着色剤としては、前記樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。前記マスターバッチの製造方法としては、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、前記マスターバッチ用の樹脂、着色剤、及び有機溶剤等を高せん断力で混合乃至混練して製造する方法などが挙げられる。なお、前記有機溶剤は、前記着色剤と前記結着樹脂との相互作用を高めるために添加される。また、前記マスターバッチの他の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができ、乾燥させる必要がない点で、フラッ

10

20

30

40

50

シング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを、前記結着樹脂及び有機溶剤とともに混合乃至混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去して製造する方法が好ましい。なお、前記混合乃至混練する際には、3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0071】

＜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、クリーニング性向上剤、離型剤、帯電制御剤などが挙げられる。

【0072】

－クリーニング性向上剤－

前記クリーニング性向上剤としては、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トナーに添加される剤であれば、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、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。前記ポリマー微粒子の体積平均粒子径としては、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、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0073】

－離型剤－

前記離型剤としては、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、植物系ワックス（カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等）、動物系ワックス（ミツロウ、ラノリン等）、鉱物系ワックス（オゾケライト、セルシン等）、石油ワックス（パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等）等のロウ類及びワックス類；合成炭化水素ワックス（フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等）、合成ワックス（エステル、ケトン、エーテル等）等の天然ワックス以外のもの；1, 2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性高分子であるポリメタクリル酸n-ステアリル、ポリメタクリル酸n-ラウリル等のポリアクリレートのホモポリマー又はコポリマー（例えば、アクリル酸n-ステアリル-メタクリル酸エチル共重合体等）等の側鎖に長鎖アルキル基を有する結晶性高分子；などが挙げられる。これらの中でも、定着ローラとトナー界面の間で離型剤として効果的に作用することができるため、定着ローラにオイル等の離型剤を塗布しなくても高温耐オフセット性を向上させることができる点で、融点が $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ のワックスが好ましい。なお、前記離型剤の融点は、示差走査熱量計であるTG-DSCシステムTAS-100（理学電機社製）を用いて、最大吸熱ピークを測定することにより求められる。

【0074】

－帯電制御剤－

前記帯電制御剤としては、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、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系化合物などが挙げられる。

【0075】

前記帯電制御剤の商品名としては、例えば、ニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（いずれも、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（いずれも、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニ

10

20

30

40

50

ウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2 0 3 8、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー P R、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2 0 3 6、N X V P 4 3 4（いずれも、ヘキスト社製）、L R A-9 0 1、L R-1 4 7（いずれも、日本カーリット社製）などが挙げられる。

【0076】

前記帯電制御剤の含有量としては、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、前記バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して、0. 1 質量部～1 0 質量部が好ましく、0. 2 質量部～5 質量部がより好ましい。前記含有量が、1 0 質量部を超えると、トナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招くことがある。前記帯電制御剤は、マスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後、溶解分散させてもよく、前記有機溶剤に、直接溶解乃至分散する際に加えてもよく、トナー表面にトナー粒子を作製した後に固定化させてもよい。

10

【0077】

＜トナーの製造方法＞

前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、水相調製工程、油相調製工程、乳化乃至分散工程、溶剤除去工程、洗浄乃至乾燥工程、及び外添剤処理工程を含むことが好ましく、具体的には、有機溶媒中に、少なくとも着色剤、結着樹脂前駆体、その他の成分等を溶解乃至分散させて得られる油相に、前記結着樹脂前駆体と伸長又は架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を前記分散剤の存在下で、水相に分散させて乳化乃至分散物を得て、前記乳化乃至分散物中で、前記結着樹脂前駆体を架橋反応乃至伸長反応させ、有機溶媒を除去して得られるトナー母体粒子に、前記外添剤を添加して製造する方法が好ましい。

20

【0078】

＜＜油相調製工程＞＞

前記油相調製工程は、有機溶剤中に、少なくとも前記結着樹脂、及び前記着色剤などを含むトナー材料を、有機溶剤に溶解乃至分散させて油相（トナー材料の溶解乃至分散液）を調製する工程である。前記有機溶剤としては、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、溶剤除去が容易である点で、沸点が 1 5 0 ℃未満の有機溶剤が好ましい。前記沸点が 1 5 0 ℃未満の有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、酢酸エチル、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、酢酸エチルが好ましい。

30

【0079】

＜＜水相調製工程＞＞

前記水相調製工程は、水相（水系媒体）を調製する工程である。前記水相としては、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、水と混和可能な溶剤、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し、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、水が好ましい。前記混和可能な溶剤としては、例えば、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブ（登録商標）等）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）などが挙げられる。

40

【0080】

＜＜乳化乃至分散工程＞＞

前記乳化乃至分散工程は、前記油相を、前記水相中に分散させて乳化乃至分散物を得る工程である。前記トナー材料は、必ずしも、前記水相中で粒子を形成させる時に混合して

50

おく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよく、例えば、前記着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。前記トナー材料100質量部に対する水相の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100質量部～1,000質量部が好ましい。前記使用量が、100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、1,000質量部を超えると、経済的でないことがある。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0081】

前記乳化乃至分散工程において使用される分散剤としては、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、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、フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤、フルオロアルキル基を有するカチオン界面活性剤、無機化合物（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）、微粒子ポリマー（メタクリル酸メチル（MMA）ポリマー微粒子1μm、MMAポリマー微粒子3μm、スチレン微粒子0.5μm、スチレン微粒子2μm、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー1μm等）などが挙げられる。これらの中でも、非常に少量でその効果をあげることができる点で、フルオロアルキル基を有する界面活性剤が好ましい。

【0082】

前記分散剤の商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121（いずれも、旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135（いずれも、住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、DS-202（いずれも、ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-150、F-191、F-812、F-824、F-833（いずれも、大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、132、306A、501、201、204、（いずれも、トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F-300、F150（いずれも、ネオス社製）などが挙げられる。

【0083】

前記分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、トナーの帯電面の点で、反応後、洗浄除去することが好ましい。更に、粒度分布がシャープとなり、トナー材料の粘度を低くする点で、ポリエステルプレポリマーの反応後の変性ポリエステルを可溶する溶剤を使用することが好ましい。前記溶剤としては、除去が容易である点で、沸点が100℃未満の揮発性の溶剤が好ましく、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、テトラヒドロフラン、メタノールなどの水混和性溶剤が挙げられる。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、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。前記溶剤の含有量としては、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、前記ポリエステルプレポリマー100質量部に対して、0質量部～300質量部が好ましく、0質量部～100質量部がより好ましく、25質量部～70質量部が特に好ましい。前記溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧又は減圧下にて加温し除去する。

【0084】

前記分散剤を使用した場合には、分散安定剤を用いることが好ましい。前記分散安定剤としては、高分子系保護コロイド、水に不溶な有機微粒子等により分散液滴を安定化させる物質であれば、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、アクリル酸、メタクリル酸、α-シアノアクリル酸、α-シアノメタクリル酸、イタコン酸、

クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類；アクリル酸β-ヒドロキシエチル、メタクリル酸β-ヒドロキシエチル、アクリル酸β-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸β-ヒドロキシプロピル、アクリル酸γ-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸γ-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体；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のビニルアルコール又はビニルアルコールのエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルアルコールとカルボキシル基含有化合物とのエステル類；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及びこれらのメチロール化合物；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類；ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子又はその複素環を有する化合物等のホモポリマー又は共重合体；ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、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シルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステル等のポリオキシエチレン系；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類；などが使用できる。

10

20

【0085】

前記分散安定剤として、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能な化合物などを用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することが好ましい。なお、前記リン酸カルシウム塩の除去は、その他酵素による分解などの操作によって行ってもよい。

【0086】

前記乳化乃至分散工程において使用される分散機としては、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、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、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、分散体（油滴）の粒子径を2 μm～20 μmに制御することができる点で、高速せん断式分散機が好ましい。前記高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。前記回転数としては、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、1,000 rpm～30,000 rpmが好ましく、5,000 rpm～20,000 rpmがより好ましい。前記分散時間としては、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、バッチ方式の場合、0.1分間～5分間が好ましい。前記分散温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、加圧下において、0℃～150℃が好ましく、40℃～98℃がより好ましい。なお、一般に、前記分散温度が高温である方が分散は容易である。

30

【0087】**<<溶剤除去工程>>**

前記溶剤除去工程は、前記乳化乃至分散物（乳化スラリー等の分散液）から溶剤を除去する工程である。前記溶剤を除去する方法としては、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、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶剤を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気（空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体）中に噴霧（スプレードライヤー、ベルトドライヤー、ロータリーキルン等）して、油滴中の溶剤を除去する方法などが挙げられる。この方法により、短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。前記溶剤が除去されると、トナー母体粒子が形成される。

40

【0088】**<<洗浄乃至乾燥工程>>**

50

前記洗浄乃至乾燥工程は、前記トナー母体粒子を洗浄乃至乾燥する工程である。前記トナー母体粒子は、更に分級等を行ってもよい。前記分級は、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離などにより、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。なお、得られた不要の微粒子又は粗粒子は、再び微粒子の形成に用いることができる。その際、微粒子又は粗粒子は、ウェット状態でも構わない。

【0089】

<<外添剤処理工程>>

前記外添剤処理工程は、乾燥後の前記トナー母体粒子と、本発明において規定する特定のパラメータを満たす前記外添剤とを混合して処理する工程である。前記トナー母体粒子と、前記外添剤とを混合することにより、本発明のトナーが得られる。前記混合に用いる装置としては、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、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）が好ましい。なお、前記トナー母体粒子の表面から前記外添剤等の粒子が脱離することを抑制するために、機械的衝撃力を印加してもよい。前記機械的衝撃力を印加する方法としては、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、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などが挙げられる。前記方法に用いる装置としては、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、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（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0090】

<トナーの特性>

本発明のトナーは、添加剤の埋没を抑制し、適度な流動性を持たせることにより、異常画像の発生を抑制できる。異常画像は、画像面積が大きい画像を印刷した際、画像が均一に印刷されず、濃淡ムラが生じることである。この原因は、転写の際、画像形成装置内でトナーが凝集すること、紙の凹凸により転写が正確にできないことに起因する。前記トナーに、比較的粒子径の小さいシリカを添加した場合、流動性を付与できるが、一方で画像形成装置内でのストレスによりトナーが埋没しやすいという欠点を持つ。そのため、耐ストレス性を付与するために、トナーの粒径はある程度大きいことが好ましい。

【0091】

前記トナーの体積平均粒子径（ D_v ）と個数平均粒子径（ D_n ）との比（ D_v/D_n ）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、前記シリカの粒度分布がシャープでもトナーに対して均一に帯電付与できる点で、1.00～1.20が好ましい。前記比（ D_v/D_n ）が、1.00未満であると、二成分現像剤として使用する場合には、現像装置での長期攪拌により、キャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力が低下し、クリーニング性が悪化することがあり、一成分現像剤として使用する場合には、現像ローラにトナーフィルミングが生じたり、トナーを薄層化するブレード等にトナー融着が発生し易くなることがある。一成分現像剤として使用する場合には、現像ローラにトナーフィルミングが生じたり、トナーを薄層化するブレード等にトナー融着が発生し易くなることがある。前記比（ D_v/D_n ）が、1.20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や、トナーが均一に帯電することが困難となることがある。

【0092】

前記トナーの体積平均粒子径（ D_v ）及び個数平均粒子径（ D_n ）の測定は、粒度測定器（マルチサイザーIII、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、解析ソフト（Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51）を使用して行った。具体的には、ガラス製100mLビーカーに10質量%の界面活性剤（アルキルベンゼンスフォン酸塩、ネオゲンSC-A、第

一工業製薬社製)を0.5 mL添加した後、各トナー0.5 g添加してミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80 mLを添加し、得られた分散液を超音波分散器(W-113MK-II、本多電子社製)で10分間分散処理した。この分散液を、前記粒度測定器及び測定用溶液(アイソトンIII、ベックマンコールター社製)を用いて測定した。この測定は、装置が示す濃度が、 $8 \pm 2\%$ となるように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は、粒径の測定再現性の点から前記濃度を $8 \pm 2\%$ にすることが重要である。この濃度範囲であれば、粒径に誤差は生じない。

【0093】

(現像剤)

前記現像剤は、少なくとも本発明のトナー、及び前記キャリアを含む。なお、前記現像剤が、2成分系現像剤である場合には、本発明のトナーとキャリアとを混合して用いればよく、1成分系現像剤である場合には、本発明のトナーを1成分系の磁性トナー又は非磁性トナーとして用いればよい。

【0094】

<キャリア>

前記キャリアは、磁性を有する芯粒子、及び該芯粒子を被覆する被覆樹脂を含み、更に必要に応じて導電性微粉末、シランカップリング剤等を含む。前記キャリア及び前記キャリアの骨格となる芯粒子の粒子径の選定が重要である。

【0095】

前記キャリアと前記トナーとの含有量比としては、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、前記キャリア100質量部に対して、前記トナーを1質量部～10質量部含むことが好ましい。

【0096】

－芯粒子－

前記芯粒子としては、前記キャリアに1,000エルステッド(Oe)の磁場を印加したときに、磁化量が 40 emu/g 以上となる芯粒子であれば、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、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、MnZn系フェライト、CuZn系フェライト、NiZn系フェライト、Ba系フェライト、Mn系フェライトなどが挙げられる。前記芯粒子は、磁性材料の破碎物粒子を、フェライト、マグネタイト等の芯粒子を用いる場合には、焼成前の一次造粒品を分級し、焼成した粒子を、分級処理により異なる粒度分布をもつ粒子粉体に分級した後、複数の粒子粉体を混合することで得ることができる。

【0097】

前記芯粒子を分級する方法としては、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、ふるい分け機、重力分級機、遠心分級機、慣性分級機などの従来公知の分級方法を使用することができるが、生産性が良好で分級点の変更が容易にできることから重力分級機、遠心分級機、慣性分級機といった風力分級機を使用することが好ましい。

【0098】

－被覆樹脂－

前記被覆樹脂としては、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、アミノ系樹脂、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、ポリビニル系樹脂、ポリビニリデン系樹脂、アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂(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)、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフ

10

20

30

40

50

ルオロターポリマー、シリコン樹脂、エポキシ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く、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、シリコン樹脂が好ましい。

【0099】

前記シリコン樹脂としては、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、ストレートシリコン樹脂；エポキシ変性シリコン、アクリル変性シリコン、フェノール変性シリコン、ウレタン変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、アルキッド変性シリコン等の変性シリコン樹脂；などが挙げられる。前記ストレートシリコン樹脂の市販品としては、KR 271、KR 272、KR 282、KR 252、KR 255、KR 152（いずれも、信越化学工業社製）、SR 2400、SR 2406（いずれも、東レダウコーニング社製）などが挙げられ、前記変性シリコン樹脂の市販品としては、ES-1001N、KR-5208、KR-5203、KR-206、KR-305（いずれも、信越化学工業社製）、SR 2115、SR 2110（いずれも、東レダウコーニング社製）などが挙げられる。

【0100】

前記シリコン樹脂と好適に併用される樹脂としては、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、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-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-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（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-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（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-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン系樹脂、エポキシ樹脂、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、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

【0101】

前記シリコン樹脂と好適に併用される化合物としては、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、耐久性の良好なキャリアを得ることができる点で、アミノシランカップリング剤が好ましい。前記アミノシランカップリング剤の被覆層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、0.001質量%～30質量%が好ましい。

【0102】

ーキャリアの製造方法ー

前記キャリアの製造方法としては、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、前記芯粒子の表面に被覆層を形成することにより製造する方法などが挙げられる。前記芯粒子の表面に被覆層を形成するための方法としては、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、スプレードライ法、浸漬法、パウダーコーティング法などが挙げられるが、均一な被覆層の形成に有効な点で、流動層型コーティング装置を用いる方法が好ましい。前記芯粒子の表面に有する被覆層の厚みとしては、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、0.02 μm ～1 μm が好ましく、0.03 μm ～0.8 μm がより好ましい。なお、前記被覆層の厚みが、極めて小さいことから、前記芯粒子の表面上に被覆層を形成したキャリアとキャリア芯粒子の粒径は実質的に同じである。

【0103】

ーキャリアの特性ー

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、粒度分布がシャープで粒度の揃ったキャリアが好ましく、重量平均粒子径（ D_w ）の規制に加えて、個数平均粒子径（ D_p ）で規制されたキャリア及びキャリア芯粒子を使用することが好ましい。

【0104】

前記キャリアの重量平均粒子径（ D_w ）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、 $20\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ が好ましい。前記重量平均粒子径 D_w が、 $20\mu\text{m}$ 未満であると、磁気ブラシの至るところに磁化の小さな粒子が存在するため、キャリア付着が急激に悪くなることがあり、 $45\mu\text{m}$ を超えると、キャリア付着がより起こりにくくなるが、静電潜像に対してトナーが忠実に現像されず、ドット径のバラツキが大きくなり、粒状性（ざらつき）が低下することがある。また、前記キャリアの重量平均粒子径（ D_w ）が $22\mu\text{m}\sim 32\mu\text{m}$ である場合に、前記重量平均粒子径（ D_w ）が $20\mu\text{m}$ 未満のキャリアの割合が、0質量%～7質量%であることが好ましい。また、前記キャリアの重量平均粒子径（ D_w ）が $36\mu\text{m}$ 未満の割合が、80質量%～100質量%であること、前記キャリアの重量平均粒子径（ D_w ）が $44\mu\text{m}$ 未満の割合が、90質量%～100質量%であることが好ましい。前記好ましい割合とすることにより、前記キャリアの粒径分布がシャープとなり、前記キャリアの磁化のばらつきが小さくなる点で有利である。また、直流バイアスを印加する現像方法により、キャリア付着を大幅に改善できる点で有利である。なお、前記キャリアの粒径分布の測定方法は、マイクロトラック粒度分析計（モデルHRA9320-X100：Honeywell社製）を用いて測定することができる。

【0105】

前記キャリアの嵩密度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、キャリア付着の影響を考慮して、 $2.15\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.70\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましく、 $2.25\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.60\text{g}/\text{cm}^3$ がより好ましい。前記嵩密度が、 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、キャリアが多孔性となるか又はキャリアの表面凹凸が大きくなり、前記芯粒子の1Koeの磁化量（ emu/g ）が大きくても、1粒子当たりの実質的な磁化の値が小さくなるため、キャリア付着に対して不利である。また、焼成温度を高くすることにより、前記嵩密度が、 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、芯粒子同士が融着し易くなり、解砕し難くなることがある。前記嵩密度の測定は、金属粉一見掛密度試験方法（JIS-Z-2504）に従って、直径 2.5mm のオリフィスからキャリアを自然に流出させ、その直下においた 25cm^3 のステンレス製の円柱状容器にキャリアを溢れるまで流し込んだ後、容器の上面を非磁性の水平なヘラを用いて容器の上端に沿って一回の操作で平らに掻き取り、容器に流入したキャリア質量を、容器の体積 25cm^3 で割ることにより、 1cm^3 当りのキャリアの質量を求めた。これを、キャリアの嵩密度と定義する。なお、前記オリフィスで流動しにくい場合は、直径 5mm のオリフィスを用いてキャリアを自然流出させる。

【0106】

前記キャリアの電気抵抗率（ $\log R$ ）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、 $11.0\Omega\cdot\text{cm}\sim 17.0\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましく、 $11.5\Omega\cdot\text{cm}\sim 16.5\Omega\cdot\text{cm}$ がより好ましい。前記抵抗率（ $\log R$ ）が、 $11.0\Omega\cdot\text{cm}$ 未満であると、現像ギャップ（感光体－現像スリーブ間の最近接距離）が狭くなる場合、前記キャリアに電荷が誘導されてキャリア付着が発生し易くなることがあり、 $17.0\Omega\cdot\text{cm}$ を超えると、エッジ効果が強くなり、ベタ画像部の画像濃度が低くなることや、トナーと反対極性の電荷が溜まりやすくなり、キャリアが帯電してキャリア付着が生じやすくなることがある。

【0107】

前記キャリアの電気抵抗率（ $\log R$ ）の調整方法としては、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、前記芯粒子上の被覆樹脂の抵抗を調整することにより調整する方法、被覆層厚の制御により調整する方法、前記導電性微粉末を被覆樹脂

10

20

30

40

50

層に添加することにより調整する方法などが挙げられる。前記導電性微粉末としては、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、導電性 ZnO 、 Al 等の金属、酸化セリウム、アルミナ、表面を疎水化した SiO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物、種々の方法で調製された SnO_2 又は種々の元素をドーピングした SnO_2 、 TiB_2 、 ZnB_2 、 MoB_2 等のホウ化物、炭化ケイ素、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ（パラフェニレンスルフィド）ポリピロール、ポリエチレン等の導電性高分子、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラックなどが挙げられる。前記導電性微粉末は、以下の方法、即ち、コーティングに使用する溶剤、又は被覆樹脂溶液に導電性微粉末を投入後、ボールミル、ビーズミルなどメディアを使用した分散機、又は高速回転する羽根を備えた攪拌機を使用することにより、均一に分散させて被覆層形成用分散液を調製し、この被覆層形成用分散液を用いて芯粒子に被着させてキャリアとすることができる。前記導電性微粉末の平均粒子径としては、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、電気抵抗の制御が容易となる点で、 $1\mu m$ 以下が好ましい。

10

【0108】

前記キャリアの磁化量としては、磁気ブラシを形成するのに必要な磁化量であれば、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、 $1,000$ エルステッド (Oe) の磁場を印加したときの磁化量として、 $40 emu/g \sim 100 emu/g$ が好ましく、 $50 emu/g \sim 90 emu/g$ がより好ましい。前記磁化量が、 $40 emu/g$ 未満であると、キャリア付着が生じ易く、 $100 emu/g$ を超えると、磁気ブラシの穂跡が強くなることがある。なお、前記磁化量は、次のようにして測定することができる。B-H トレーサー (BHU-60/理研電子(株)製) を使用し、円筒のセルにキャリア芯粒子 $1g$ を詰めて装置にセットする。磁場を徐々に大きくし、 $3,000$ エルステッド (Oe) まで変化させ、次に徐々に小さくして零にした後、反対向きの磁場を徐々に大きくして $3,000$ エルステッド (Oe) とする。更に、徐々に磁場を小さくして零にした後、最初と同じ方向に磁場をかける。このようにして、B-H カーブを描図し、該図より $1,000$ エルステッドの磁気モーメントを算出する。このようなキャリアの磁化量は、基本的には、芯粒子となる磁性材料によって基本的には決定される。

20

【0109】

(プロセスカートリッジ)

30

前記プロセスカートリッジは、本発明の画像形成装置に用いるものであり、静電潜像担持体 (電子写真感光体) と、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段及び徐電手段から選択される少なくとも 1 つの手段を有し、本発明の画像形成装置に着脱可能であるプロセスカートリッジにおいて、本発明のトナーを用いる。

【0110】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体 (電子写真感光体) と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有し、前記現像手段において本発明のトナーを用いる。なお、前記静電潜像形成手段は、帯電手段と、露光手段とを合わせた手段である。

40

前記画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含み、前記現像手段において本発明のトナーを用いる。なお、前記静電潜像形成手段は、帯電手段と、露光手段とを合わせた手段である。

【0111】

< 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、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程であり、静電潜像形成手段により実施することができる。前記像担持体の材質、形状、構造、大きさ等は、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。前記材質としては、アモルファスシリコン、セレン等の無機物質、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機物質等が挙げられるが、長寿命であることからアモルファスシリコンが好ましい。前記形状と

50

しては、ドラム状が好ましい。

前記静電潜像形成手段は、帯電手段と、露光手段とを合わせた手段である。前記帯電手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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などが挙げられる。前記露光手段としては、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、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、LED光学系などの各種露光器が挙げられ、前記露光器における光源としては、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの高輝度が確保できる光源などが挙げられる。

10

【0112】

<現像工程及び現像手段>

前記現像工程は、前記現像手段により実施することができ、前記静電潜像を、トナーを用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記現像手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明のトナー及び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、目的に応じて適宜選択することができるが、前記現像剤を収容し、前記静電潜像に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ましい。前記現像器としては、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するものなどが好適に挙げられる。前記現像器内では、例えば、本発明のトナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩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、前記電子写真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本発明のトナーの一部は、電気的な吸引力によって該電子写真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電子写真感光体の表面に該トナーによる可視像が形成される。

20

【0113】

<転写工程及び転写手段>

前記転写工程は、前記転写手段により実施することができ、前記可視像を記録媒体に転写する工程である。

前記転写手段は、前記可視像を記録媒体に転写する手段であるが、前記電子写真感光体表面から記録媒体に可視像を直接転写する方法と、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方法がある。前記転写工程としては、中間転写体を用い、中間転写体上に可視像を一次転写した後、可視像を記録媒体上に二次転写することが好ましい。このとき、用いられるトナーは、通常、二色以上であり、フルカラートナーを用いることが好ましい。このため、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、複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程を有することがより好ましい。

30

40

【0114】

<定着工程及び定着手段>

前記定着工程は、前記定着手段により実施することができ、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる工程である。

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ましく、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み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組み合わせなどが挙げられ、前記加熱加圧手段における加熱としては、通常80℃～200℃が好ましい。前記定着としては、例えば、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。

50

【0115】

＜その他の工程及びその他の手段＞

前記その他の工程及びその他の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除電工程及び除電手段、クリーニング工程及びクリーニング手段、リサイクル工程及びリサイクル手段、制御工程及び制御手段などが挙げられる。

【0116】

－除電工程及び除電手段－

前記除電工程は、前記除電手段により実施することができ、前記電子写真感光体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程である。前記除電手段としては、特に制限はなく、前記電子写真感光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。

10

【0117】

－クリーニング工程及びクリーニング手段－

前記クリーニング工程は、前記クリーニング手段により実施することができ、前記電子写真感光体上に残留する前記トナーを除去する工程である。前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記電子写真感光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。

20

【0118】

－リサイクル工程及びリサイクル手段－

前記リサイクル工程は、前記リサイクル手段により実施することができ、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程である。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。

【0119】

－制御工程及び制御手段－

前記制御工程は、前記制御手段により実施することができ、前記各工程を制御する工程である。前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御できれば、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、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

30

【0120】

〔画像形成装置の実施形態〕

以下では、本発明の画像形成装置の実施形態について説明する。

【0121】

図1に、本発明で用いる画像形成装置の一例を示す。画像形成装置100Aは、像担持体としてのドラム状の感光体としての感光体10と、帯電手段としての帯電装置20と、露光手段としての露光装置30と、現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、除電手段としての除電ランプ70とを備える。

【0122】

40

図1に示す中間転写体50は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように3個のローラ51で張架されている。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）を印加することができる転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。また、記録媒体95に可視像（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することができる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58が、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との接触部の間に配置されている。

50

【0123】

図1に示す現像装置40は、現像剤担持体としての現像ベルト41と、現像ベルト41の周囲に併設したブラック現像器45K、イエロー現像器45Y、マゼンタ現像器45M及びシアン現像器45Cとから構成されている。なお、ブラック現像器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を備えており、イエロー現像器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、マゼンタ現像器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を備えており、シアン現像器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を備えている。また、現像ベルト41は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように複数のベルトローラで張架され、一部が感光体10と接触している。

10

【0124】

図1に示す画像形成装置100Aにおいて、帯電装置20は、感光体10を一様に帯電させた後、露光装置30を用いて感光体10に露光を行い、静電潜像を形成する。次に、感光体10上に形成された静電潜像に、現像装置40から現像剤を供給することにより現像し、トナー像を形成する。更に、トナー像がローラ51により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、更に記録媒体95上に転写（二次転写）される。この結果、記録媒体95上に転写像が形成される。なお、感光体10上に残存したトナーは、クリーニングブレードを有するクリーニング装置60により除去され、感光体10の帯電電荷は、除電ランプ70により除去される。

20

【0125】

図2に、本発明で用いる画像形成装置の他の例を示す。画像形成装置100Bは、現像ベルト41を備えず、感光体10の周囲に、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が対向して配置されている以外は、画像形成装置100Aと同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図4において、図3におけるものと同じものは、同符号で示した。

【0126】

図3に、本発明で用いる画像形成装置の他の例を示す。画像形成装置100Cは、タンデム型カラー画像形成装置である。画像形成装置100C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。中間転写体50は、図中、時計回りに移動することができるように、支持ローラ14、15及び16に張架されている。支持ローラ15の近傍には、中間転写体50上に残留した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及び15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色の画像形成手段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のタンデム型現像器120が配置された側と反対側には、二次転写装置22が配置されている。二次転写装置22は、無端ベルトである二次転写ベルト24が一对のローラ23に張架されており、二次転写ベルト24上を搬送される記録紙と中間転写体50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、定着ベルト26に押圧して配置された加圧ローラ27を備えている。なお、画像形成装置100Cは、二次転写装置22及び定着装置25の近傍に、転写紙を反転させるシート反転装置28が配置されている。これにより、記録紙の両面に画像を形成することができる。

30

40

【0127】

図4に、本発明で用いる画像形成装置の他の例として、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。タンデム型現像器120における各色の画像形成手段18は、それぞれ、感光体10と、感光体10を一様に帯電させる帯電器59と、各色の画像情報に基づいて感光体10を露光（図中、L）することに

50

より、感光体 10 上に静電潜像を形成する露光装置 21 と、各色のトナーを用いて静電潜像を現像することにより、感光体 10 上に各色のトナー像を形成する現像器 61 と、各色のトナー像を中間転写体 50 上に転写する転写帯電器 62 と、感光体クリーニング装置 63 と、除電器 64 を備えている。

【0128】

図 4 に示すタンデム型現像器 120 は、まず、原稿自動搬送装置 400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、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。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、原稿がコンタクトガラス 32 上へ搬送された後で、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 により照射された光の原稿面からの反射光は、第 2 走行体 34 におけるミラーで反射され、結像レンズ 35 を通して読み取りセンサ 36 に受光される。これにより、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各色の画像情報とされる。この各色の画像情報は、タンデム型現像器 120 における各色の画像形成手段 18 にそれぞれ伝達され、各色のトナー像が形成される。ブラック用感光体 10K 上のトナー像、イエロー用感光体 10Y 上のトナー像、マゼンタ用感光体 10M 上のトナー像及びシアン用感光体 10C 上のトナー像は、中間転写体 50 上に、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 50 上で各色のトナー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。

【0129】

一方、給紙テーブル 200 は、給紙ローラ 142a の一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 の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ 145a で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送り出し、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。又は、給紙ローラ 142b を回転させて手差しトレイ 52 上の記録紙を繰り出し、分離ローラ 145b 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。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してもよい。そして、中間転写体 50 上に形成された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 との間に記録紙を送り出すことにより、記録紙上にカラー転写像が形成される。カラー転写像が形成された記録紙は、二次転写装置 22 により定着装置 25 に搬送されて、熱と圧力によりカラー転写像が記録紙上に定着される。その後、記録紙は、切り換え爪 55 で切り換えて排出ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。又は、切り換え爪 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、裏面にも画像を形成した後、排出ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。なお、転写後の中間転写体 50 上に残留するトナーは、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。

【実施例】

【0130】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中の部は、特に記載がなければ質量部を表し、% は、質量% を表す。

【0131】

（外添剤の製造）

－非球形粒子 A～O、Q～R の製造－

非球形粒子の製造は、表 2 に記載した種々の体積平均粒子径を有する一次粒子と、処理剤処理剤（ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、和光純薬工業（株）製）とをスプレードライヤー（商品名 CBK39、プリス社製）により混合して、表 1 に記載の条件にて焼成することにより、前記一次粒子同士を合着させて製造した。

非球形粒子 J、O については、表 2 に記載の種々の体積平均粒子径を有する一次粒子同士を前記処理剤（ヘキサメチルジシラザン（HMD S）、和光純薬工業(株)製）により疎水化処理を施して製造した。前記一次粒子同士を合着させて製造された二次粒子（合着粒子）の体積平均粒子径、形状等を表 1 に示す。

【0132】

－球形粒子 P の製造－

攪拌機、滴下ロート、及び温度計を備えた 3 リットルのガラス製反応器に、メタノール（693.0 g）、水（46.0 g）、28%アンモニア水（55.3 g）を添加して混合した。この溶液を 50℃に調整し攪拌しながらテトラメトキシシラン（1293.0 g；8.5 モル）及び 5.4%アンモニア水（464.5 g）を同時に添加開始し、前者は 6 時間、後者は 4 時間かけて滴下した。テトラメトキシシランの滴下後も 0.5 時間攪拌を続け、加水分解を行ない、シリカの微粒子懸濁液を得た。得られた懸濁液に室温でヘキサメチルジシラザン（547.4 g；3.39 モル）を添加し、120℃で加熱して 3 時間反応させ、シリカをトリメチルシリル化した。その後溶剤を減圧下で留去して〔球形粒子 P〕（553.0 g）を得た。

10

【0133】

－球形粒子 A～F の製造－

球形粒子 A～F は、表 3 に記載の市販品を用いた。

【0134】

（外添剤の各種測定）

20

－合着度の測定－

得られた非球形粒子の合着度（二次粒子の体積平均粒子径／一次粒子の体積平均粒子径）の測定は、下記測定により得られた一次粒子及び二次粒子の体積平均粒子径値をもとに測定した。

【0135】

前記一次粒子の体積平均粒子径の測定は、一次粒子を溶剤（THF）に分散させた後、基板上で溶剤を除去して乾固させたサンプルを、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、加速電圧：5 kV～8 kV、観察倍率：8,000 倍～10,000 倍）にて視野中の非球形粒子の粒子径（合着している非球形粒子の外枠から全体像を予測し、全体像の最長長さ（図 5 に示す全ての矢印の長さ））の平均値を計測（計測した粒子数：100 個）することにより行った。

30

【0136】

前記二次粒子の体積平均粒子径の測定は、二次粒子を溶剤（THF）に分散させた後、基板上で溶剤を除去して乾固させたサンプルを、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、加速電圧：5 kV～8 kV、観察倍率：8,000 倍～10,000 倍）にて視野中の非球形粒子の粒子径（凝集した粒子の最長長さ（図 6 に示す矢印の長さ））を計測（計測した粒子数：100 個）することにより行った。

【0137】

－炭素量の測定－

得られた非球形粒子中に残存するアルコキシ基由来の炭素量の測定は、試料 0.1 g を磁性ボードに精秤し、該磁性ボードを燃焼炉に送り、約 1,200℃で燃焼させた際に発生する CO₂ 量を換算して求めた。

40

【0138】

－水分量の測定－

得られた非球形粒子中に残存する水分率の測定は、カールフィッシャー滴定装置を用いて、定電圧分極電圧滴定法により行った。具体的には、容量滴定式の水分測定装置（KF-06 型、三菱化成社製）を用いて求めた。まず、マイクロシリンジで、純水を 10 μL 精秤し、この水を除去するのに必要な試薬滴定量により、カールフィッシャー試薬 1 mL 当りの水分量（mg）を換算した。次に、測定サンプルを 100 mg～200 mg 精秤し、測定フラスコ内で 5 分間マグネチックスターラーにより十分分散させた。分散後、測定

50

を開始し、滴定に要したカールフィッシャー試薬の滴定量（m L）を積算して下記式により水分率を算出した。

$$\text{水分率（\%）} = \text{水分量（m g）} / \text{サンプル量（m g）} \times 100$$

$$\text{水分量（m g）} = \text{試薬消費量（m L）} \times \text{試薬力価（m g H}_2\text{O / m L）}$$

【0139】

【表2】

	外添剤						
	製造条件				特性		
	種	一次粒子 体積平均 粒子径 (nm)	二次粒子 体積平均 粒子径 (nm)	製法	合着度	炭素量 (%)	水分量 (%)
非球形粒子A	シリカ	59.3	160	ゾルゲル法	2.7	0.8	0.7
非球形粒子B	シリカ	57.9	110	ゾルゲル法	1.9	0.8	0.9
非球形粒子C	シリカ	26.9	105	ゾルゲル法	3.9	0.7	0.9
非球形粒子D	シリカ	48.6	180	ゾルゲル法	3.7	0.6	0.8
非球形粒子E	シリカ	100.0	180	ゾルゲル法	1.8	0.8	0.7
非球形粒子F	シリカ	59.3	160	ゾルゲル法	2.7	4.5	0.9
非球形粒子G	シリカ	59.3	160	ゾルゲル法	2.7	1.2	0.9
非球形粒子H	シリカ	59.3	160	ゾルゲル法	2.7	0.8	3.0
非球形粒子I	シリカ	59.3	160	ゾルゲル法	2.7	0.8	1.5
非球形粒子Q	シリカ	33.3	60	ゾルゲル法	1.8	0.7	0.8
非球形粒子R	シリカ	177.8	480	ゾルゲル法	2.7	0.7	0.7
非球形粒子J	シリカ	59.3	160	乾式法	2.7	0.8	0.2
非球形粒子K	シリカ	71.9	115	ゾルゲル法	1.6	0.6	0.8
非球形粒子L	シリカ	29.4	50	ゾルゲル法	1.7	0.8	0.9
非球形粒子M	シリカ	47.6	195	ゾルゲル法	4.1	0.6	0.9
非球形粒子N	シリカ	125.0	500	ゾルゲル法	4.0	0.8	0.7
非球形粒子O	シリカ	120.0	120	ゾルゲル法	1.0	0.9	0.9
球形粒子P	シリカ	30	-	ゾルゲル法	1.0	0.8	0.7

【0140】

【表3】

	外添剤				
	種	製法	体積平均 粒子径 (nm)	商品名	製造会社名
球形粒子A	シリカ	乾式法	23	H1303	クラリアントジャパン社製
球形粒子B	シリカ	乾式法	30	NX90G	アエロジル社製
球形粒子C	シリカ	乾式法	19	H2000	クラリアントジャパン社製
球形粒子F	シリカ	乾式法	12	RX200	アエロジル社製
球形粒子D	シリカ	乾式法	7	RX300	アエロジル社製
球形粒子E	シリカ	乾式法	40	RX50	アエロジル社製

【0141】

（合成例1：未変性ポリエステル樹脂（非結晶性ポリエステル樹脂）の合成）

窒素導入管、脱水管、攪拌器、及び熱伝対を装備した5リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールAエチレンオキシドサイド2モル付加物（229部）、ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物（529部）、テレフタル酸（208部）、アジピン酸（46部）、及びジブチルチンオキシド（2部）を入れ、常圧230℃で7時間反応し、更に10mmHg～15mmHgの減圧で4時間反応させた。その後、反応容器に

無水トリメリット酸（４４部）を入れ、１８０℃、常圧で２時間反応させ、〔未変性ポリエステル１〕を得た。

【０１４２】

（合成例２：ポリエステル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、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物（６８２部）、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物（８１部）、テレフタル酸（２８３部）、無水トリメリット酸（２２部）及びジブチルチンオキサイド（２部）を入れ、常圧２３０℃で８時間反応させ、更に１０mmHg～１５mmHgの減圧で５時間反応させ〔中間体ポリエステル１〕を得た。

次に、冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、〔中間体ポリエステル１〕（４１０部）、イソホロンジイソシアネート（８９部）、酢酸エチル（５００部）を入れ１００℃で５時間反応させ、〔ポリエステルプレポリマー１〕を得た。

【０１４３】

（合成例３：ケチミンの合成）

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン１７０部とメチルエチルケトン７５部を仕込み、５０℃で５時間反応を行い、〔ケチミン化合物１〕を得た。

【０１４４】

（合成例４：マスターバッチ（MB）の合成）

水１２００部、カーボンブラック（Printex 35、デクサ社製）〔DBP吸油量＝４２ml／１００mg、pH＝９．５〕５４０部、〔未変性ポリエステル１〕１，２００部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、得られた混合物を２本ロールにより１５０℃で３０分間混練後、圧延冷却してパルペライザーで粉碎し、〔マスターバッチ１〕を得た。

【０１４５】

（合成例５：微粒子分散液の合成）

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水（６８３部）、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業社製）（１１部）、スチレン（１３８部）、メタクリル酸（１３８部）、及び過硫酸アンモニウム（１部）を仕込み、４００回転／分で１５分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度７５℃まで昇温し、５時間反応させた。更に、１％過硫酸アンモニウム水溶液（３０部）を加え、７５℃で５時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-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〔微粒子分散液１〕を得た。

【０１４６】

（実施例１）

<トナーの製造>

<<油相調製工程>>

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、〔未変性ポリエステル１〕（３７８部）、カルナバワックス（１１０部）、帯電制御剤（CCA、サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業社製）（２２部）、及び酢酸エチル（９４７部）を仕込み、攪拌下８０℃に昇温し、８０℃のまま５時間保持した後、１時間で３０℃に冷却した。次いで、容器に〔マスターバッチ１〕（５００部）、及び酢酸エチル（５００部）を仕込み、１時間混合し〔原料溶解液１〕を得た。この〔原料溶解液１〕（１，３２４部）を容器に移し、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、直径０．５mmジルコニアビーズを８０体積％充填し、３パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔未変性ポリエステル１〕の６５％酢酸エチル溶液（１，０４２．３部）を加え、上記条件のビーズミルで１パスし、〔顔料・WAX分散液１〕（油相）を得た。

【０１４７】

<<水相調製工程>>

10

20

30

40

50

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

【0148】

<<乳化乃至分散工程>>

〔顔料・WAX 分散液 1〕（664 部）、〔ポリエステルプレポリマー 1〕（109.4 部）、〔未変性ポリエステル 1〕（73.9 部）、及び〔ケチミン化合物 1〕（4.6 部）を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化社製）で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に〔水相 1〕（1,200 部）を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔乳化スラリー 1〕を得た。

10

【0149】

<<溶剤除去工程>>

攪拌機及び温度計をセットした容器に、この〔乳化スラリー 1〕を投入し、30℃で 8 時間脱溶剤した後、45℃で 4 時間熟成を行い、〔分散スラリー 1〕を得た。

【0150】

<<洗浄乃至乾燥工程>>

〔分散スラリー 1〕（100 部）を減圧濾過した後、

（1）濾過ケーキにイオン交換水（100 部）を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

（2）（1）の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液（100 部）を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。

20

（3）（2）の濾過ケーキに 10% 塩酸（100 部）を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後、濾過した。

（4）（3）の濾過ケーキにイオン交換水（300 部）を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm、10 分間）した後濾過する操作を 2 回行い〔濾過ケーキ 1〕を得た。〔濾過ケーキ 1〕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〔トナー母体粒子 1〕を得た。得られたトナー母体粒子の平均粒子径は、5.2 μm であった。

【0151】

<<外添剤処理工程>>

30

（1）〔トナー母体粒子 1〕と、〔トナー母体粒子 1〕（100 部）に対して、〔非球形粒子 A〕（2.35 部）とを、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）に投入して周速 40 m/s で 2 分間に設定して混合し、〔トナー中間体 1〕を得た。

（2）〔トナー中間体 1〕（100 部）に対して平均粒子径 20 nm の酸化チタン（MT-150 IB、テイカ社製）（0.6 部）をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）に投入して周速 40 m/s で 2 分間に設定して混合し、〔トナー中間体 2〕を得た。

（3）〔トナー中間体 2〕と、〔トナー中間体 2〕（100 部）に対して〔球形粒子 A〕（1.79 部）とを、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）に投入して周速 40 m/s で 2 分間に設定して混合し、目開き 500 mesh の篩を通過させ、〔トナー A〕を得た。

【0152】

40

<<D_v/D_nの測定>>

得られたトナーの体積平均粒子径（D_v）と個数平均粒子径（D_n）との比（D_v/D_n）を測定した。前記測定は、粒度測定器（マルチサイザー III、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、解析ソフト（Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51）を使用して行った。具体的には、ガラス製 100 mL ビーカーに 10% の界面活性剤（アルキルベンゼンスフォン酸塩、ネオゲン SC-A、第一工業製薬社製）を 0.5 mL 添加した後、各トナー 0.5 g 添加してミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水 80 mL を添加し、得られた分散液を超音波分散器（W-113 MK-III、本多電子社製）で 10 分間分散処理した。この分散液を、前記粒度測定器及び測定用溶液（アイソトン III、ベックマ

50

ンコールター社製)を用いて測定した。この測定は、装置が示す濃度が、 $8 \pm 2\%$ となるように前記トナーサンプル分散液を滴下した。

【0153】

(実施例2)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子B] 1.73部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子B] 2.11部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーB]を得た。

【0154】

(実施例3)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子C] 1.65部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子C] 1.22部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーC]を得た。

【0155】

(実施例4)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子D] 2.45部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーD]を得た。

【0156】

(実施例5)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子E] 2.45部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーE]を得た。

【0157】

(実施例6)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子F] 2.35部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子B] 2.11部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーF]を得た。

【0158】

(実施例7)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子G] 2.35部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子B] 2.11部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーG]を得た。

【0159】

(実施例8)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子H] 2.35部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子C] 1.22部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーH]を得た。

【0160】

(実施例9)

実施例1の外添剤処理工程において、[非球形粒子A] 2.35部を[非球形粒子I] 2.35部、[球形粒子A] 1.79部を[球形粒子C] 1.22部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーI]を得た。

【0161】

(実施例10)

実施例1の水相調製工程において、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7、三洋化成工業社製)19部とした以外は、実施例1と同様にし、て[トナーA2]を得た。

【0162】

(実施例11)

実施例1の外添剤処理工程において、酸化チタンを加えなかった以外は、実施例1と同様にし、て[トナーA3]を得た。

【0163】

10

20

30

40

50

(実施例 1 2)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔球形粒子 F〕 0. 9 4 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー T〕を得た。

【0 1 6 4】

(実施例 1 3)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 Q〕 0. 8 7 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー U〕を得た。

【0 1 6 5】

(実施例 1 4)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 R〕 10
3. 0 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー V〕を得た。

【0 1 6 6】

(実施例 1 5)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を乾式法で作られた
〔非球形粒子 J〕 2. 5 1 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー J〕を得た。
。

【0 1 6 7】

(実施例 1 6)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 K〕 20
1. 9 3 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー K〕を得た。

【0 1 6 8】

(実施例 1 7)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 L〕
0. 6 3 部、〔球形粒子 A〕 1. 7 9 部を〔球形粒子 B〕 2. 1 1 部とした以外は、実施
例 1 と同様にして、〔トナー L〕を得た。

【0 1 6 9】

(実施例 1 8)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 M〕
2. 2 5 部、〔球形粒子 A〕 1. 7 9 部を〔球形粒子 B〕 2. 1 1 部とした以外は、実施
例 1 と同様にして、〔トナー M〕を得た。

30

【0 1 7 0】

(実施例 1 9)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔球形粒子 A〕 1. 7 9 部を〔球形粒子 D〕 0. 5
4 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー Q〕を得た。

【0 1 7 1】

(実施例 2 0)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 O〕
1. 7 6 部とした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー W〕を得た。

【0 1 7 2】

(比較例 1)

40

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕 2. 3 5 部を〔非球形粒子 N〕
5. 2 1 部、〔球形粒子 A〕 1. 7 9 部を〔球形粒子 C〕 1. 2 2 部とした以外は、実施
例 1 と同様にして、〔トナー N〕を得た。

【0 1 7 3】

(比較例 2)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕を 2. 5 1 部、〔球形粒子 A〕
1. 7 9 部を〔球形粒子 C〕 1. 0 9 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー
O〕を得た。

【0 1 7 4】

(比較例 3)

50

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕を 2.85 部、〔球形粒子 A〕1.79 部を〔球形粒子 C〕1.09 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー P〕を得た。

【0175】

(比較例 4)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕を 2.01 部、〔球形粒子 A〕1.79 部を〔球形粒子 E〕2.1 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー R〕を得た。

【0176】

(比較例 5)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔球形粒子 A〕1.79 部を〔球形粒子 P〕1.91 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー S〕を得た。

【0177】

(比較例 6)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕を 1.34 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー T〕を得た。

【0178】

(比較例 7)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕を 3.70 部、〔球形粒子 A〕を 2.00 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー U〕を得た。

【0179】

(比較例 8)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔非球形粒子 A〕2.35 部を〔非球形粒子 C〕1.65 部、〔球形粒子 A〕1.79 部を〔球形粒子 B〕1.46 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー V〕を得た。

【0180】

(比較例 9)

実施例 1 の外添剤処理工程において、〔球形粒子 A〕を 2.15 部にした以外は、実施例 1 と同様にして、〔トナー W〕を得た。

【0181】

(現像剤の製造)

トナー濃度 7% になるように、実施例及び比較例で製造したトナーとキャリアとを、ターブラー（商品名「TURBULA」、WAB 社製）で攪拌することにより、現像剤を製造した。

【0182】

(評価)

実施例及び比較例で製造したトナーの特性を表 4 に示し、実施例及び比較例で製造したトナーを用いた現像剤の評価結果を表 5 に示す。

【0183】

実施例及び比較例で製造したトナー及び外添剤の比重の測定は、真比重を測定することにより行った。前記真比重の測定は、気相置換法を用いた乾式自動密度計（島津製作所製、アキュピック 1330）を用いて一定温度（20℃）で気体（He ガス）の体積と圧力を変化させて、サンプルの体積を求め、このサンプルの体積から質量を計測し、サンプルの密度を測定することにより行った。

【0184】

<耐熱保存性>

トナーを 40℃、湿度 70%RH の環境下で 2 週間保管した後、75 メッシュの篩を用いて手振動で篩い、金網上のトナーの残存率を測定し、下記基準により評価した。なお、トナーの残存率が、小さいほど、耐熱保存性に優れている。

[評価基準]

10

20

30

40

50

- ◎：残存率 0 %
- ：残存率 0 % 超 1 % 未満
- △：残存率 1 % 以上 2 % 未満
- ×：残存率 2 % 以上

【0185】

<転写性>

画像形成装置（商品名「i m a g i o M P C 6 0 0 0」、株式会社リコー製）を用いて、画像面積率 2 0 % チャートを感光体から紙に転写後、クリーニングの直前における感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム株式会社製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定し、下記基準により評価した。

10

[評価基準]

- ◎：ブランクとの差が 0 . 0 0 5 未満
- ：ブランクとの差が 0 . 0 0 5 以上 0 . 0 1 0 以下
- △：ブランクとの差が 0 . 0 1 0 超 0 . 0 2 0 以下
- ×：ブランクとの差が 0 . 0 2 0 超

【0186】

<流動性>

流動性は、トナー凝集度で判断した。トナー凝集度は、トナー間の接着力を表わす指標であり、その値が大きいとトナー間の接着力が大きく現像飛翔性が悪化する。トナー凝集度の測定には、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用い、目開き 7 5 μ m、4 5 μ m 及び 2 2 μ m の篩をこの順に上から並べ、目開き 7 5 μ m の篩に 2 g のトナーを投入して、振幅 1 m m で 3 0 秒間振動を与え、振動後各篩上のトナー重量を測定し、それぞれに「0 . 5」、「0 . 3」及び「0 . 1」をかけ、加算して百分率で算出した値を、下記基準により評価した。

20

[評価基準]

- ◎：1 0 % 未満
- ：1 0 % 以上 1 5 % 以下
- △：1 5 % 以上 2 0 % 以下
- ×：2 0 % 超

【0187】

<フィルミング性>

画像形成装置（商品名「i m a g i o M P C 6 0 0 0」、株式会社リコー製）を用い、画像面積率 1 0 0 %、7 5 %、及び 5 0 % の帯チャートを各 1 , 0 0 0 枚出力し、出力後の現像ローラ、及び感光体上のフィルミングを観察し、下記基準で評価した。

30

[評価基準]

- ◎：まったくフィルミングが発生していない。
- ：うっすらとフィルミングの発生を確認できる。
- △：スジ状にフィルミングが発生している。
- ×：全面にフィルミングが発生している。

【0188】

<帯電性>

常温常湿室（温度 2 3 . 5 $^{\circ}$ C 湿度 6 0 % R H）で 3 0 分間～1 時間、開封系にて調湿し、初期のキャリア 6 . 0 g とトナー 0 . 4 5 2 g をステンレス製容器へ加えた後、密封し、振とう機（Y S - L D、（株）ヤヨイ製）にて目盛 1 5 0 で 1 分間運転し、約 1 , 1 0 0 回の振幅により摩擦帯電させたサンプルを、ブローオフ法（T B - 2 0 0、東芝ケミカル（株）製）にて帯電量を測定し、下記基準により評価した。

40

[評価基準]

- ◎：帯電量が 3 0 (- μ c / g) 超
- ：帯電量が 2 0 (- μ c / g) 以上 3 0 (- μ c / g) 以下
- ×：帯電量が 2 0 (- μ c / g) 未満

50

【0189】

【表4】

	Dv/Dn	トナー						
		外添剤						
		非球形粒子	球形粒子	酸化Ti	被覆率 Ca(%)	被覆率 3Ca(%)	被覆率 Cb(%)	3Ca(%)<Cb(%)
実施例1	1.2	非球形粒子A	球形粒子A	○	14	42	61	○
実施例2	1.2	非球形粒子B	球形粒子B	○	19	57	60	○
実施例3	1.2	非球形粒子C	球形粒子C	○	12	36	50	○
実施例4	1.2	非球形粒子D	球形粒子A	○	13	39	46	○
実施例5	1.2	非球形粒子E	球形粒子A	○	13	39	68	○
実施例6	1.1	非球形粒子F	球形粒子B	○	14	42	55	○
実施例7	1.1	非球形粒子G	球形粒子B	○	14	42	55	○
実施例8	1.1	非球形粒子H	球形粒子C	○	14	42	50	○
実施例9	1.1	非球形粒子I	球形粒子C	○	14	42	50	○
実施例10	1.3	非球形粒子A	球形粒子A	○	14	42	61	○
実施例11	1.2	非球形粒子A	球形粒子A	×	14	42	61	○
実施例12	1.2	非球形粒子A	球形粒子F	○	14	42	61	○
実施例13	1.2	非球形粒子Q	球形粒子A	○	14	42	61	○
実施例14	1.2	非球形粒子R	球形粒子A	○	14	42	61	○
実施例15	1.2	非球形粒子J	球形粒子A	○	15	45	61	○
実施例16	1.2	非球形粒子K	球形粒子A	○	16	48	61	○
実施例17	1.2	非球形粒子L	球形粒子B	○	12	36	55	○
実施例18	1.2	非球形粒子M	球形粒子B	○	11	33	55	○
実施例19	1.1	非球形粒子A	球形粒子D	○	14	42	61	○
実施例20	1.1	非球形粒子O	球形粒子A	○	14	42	61	○
比較例1	1.2	非球形粒子N	球形粒子C	○	10	30	50	○
比較例2	1.2	非球形粒子A	球形粒子C	○	15	45	45	×
比較例3	1.1	非球形粒子A	球形粒子C	○	17	51	45	×
比較例4	1.1	非球形粒子A	球形粒子E	○	12	36	40	○
比較例5	1.1	非球形粒子A	非球形粒子P	○	14	42	61	○
比較例6	1.1	非球形粒子A	球形粒子A	○	8	24	61	○
比較例7	1.1	非球形粒子A	球形粒子A	○	22	66	68	○
比較例8	1.1	非球形粒子C	球形粒子B	○	12	36	38	○
比較例9	1.1	非球形粒子A	球形粒子A	○	14	42	73	○

【0190】

10

20

30

【表 5】

	評価				
	耐熱保存性	転写性	流動性	フィルミング性	帯電性
実施例1	○	◎	◎	◎	○
実施例2	○	◎	○	◎	◎
実施例3	○	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	◎	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	○	◎	○	○	○
実施例8	○	○	◎	○	○
実施例9	○	◎	◎	○	○
実施例10	○	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	◎	○
実施例12	○	○	◎	◎	◎
実施例13	○	○	○	◎	◎
実施例14	◎	◎	○	○	○
実施例15	△	○	○	○	◎
実施例16	○	△	○	○	◎
実施例17	○	△	○	○	◎
実施例18	△	△	△	△	○
実施例19	△	○	△	△	○
実施例20	○	△	◎	△	○
比較例1	×	○	×	×	○
比較例2	×	×	×	×	◎
比較例3	×	○	○	△	◎
比較例4	×	×	×	×	×
比較例5	×	○	×	×	×
比較例6	×	×	×	○	◎
比較例7	◎	◎	○	×	×
比較例8	×	×	×	◎	×
比較例9	◎	○	◎	×	◎

【0191】

以上より、本発明のトナーは、耐熱保存性、転写性、流動性、フィルミング性、及び帯電性を同時に満足することができ、トナー劣化による異常画像を抑制でき、画像品質に優れることが明らかとなった。

【符号の説明】

【0192】

- 10 感光体
- 18 画像形成手段
- 20 帯電装置
- 22 転写装置
- 25 定着装置
- 30 露光装置
- 40 現像装置
- 95 記録媒体
- 100A 画像形成装置
- 100B 画像形成装置
- 100C 画像形成装置

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0193】

【特許文献1】特開2006-267950号公報

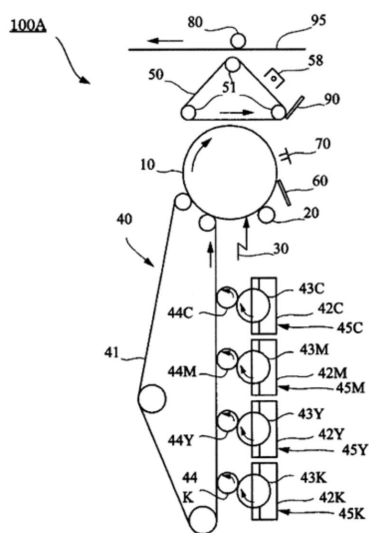
【特許文献2】特開2005-173480号公報

【特許文献3】特開2010-128216号公報

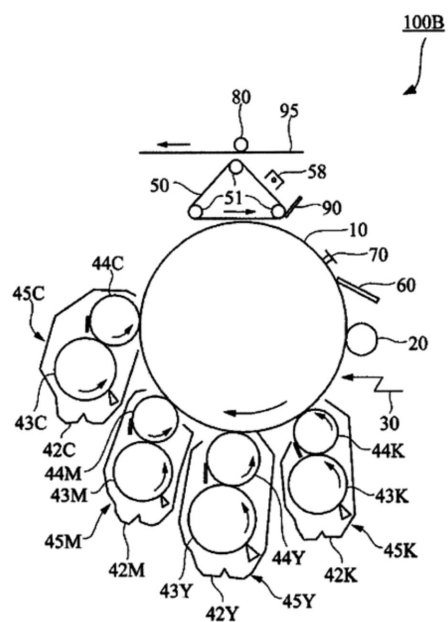
【特許文献4】特開平11-174731号公報

【特許文献5】特開2010-243664号公報

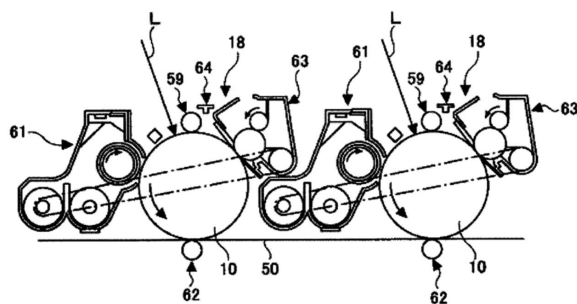
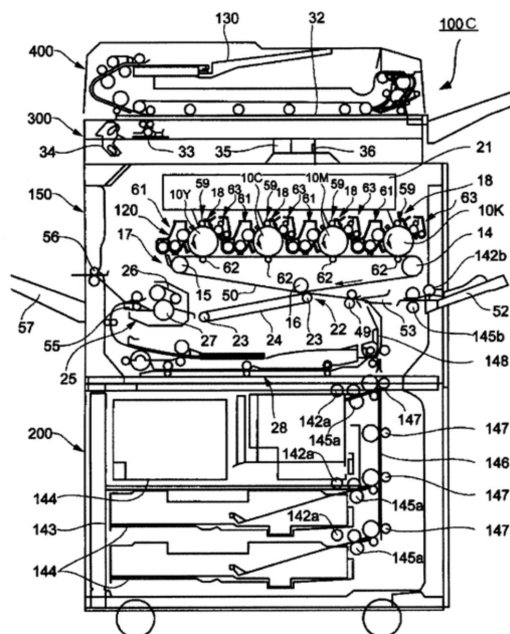
【図1】



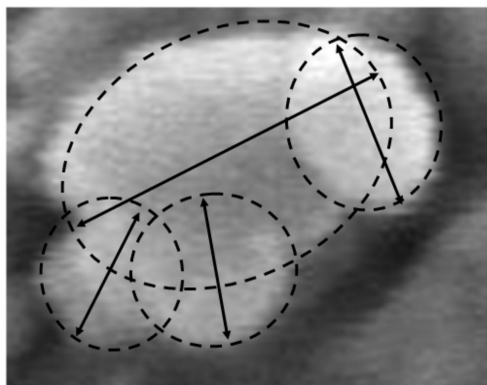
【図2】



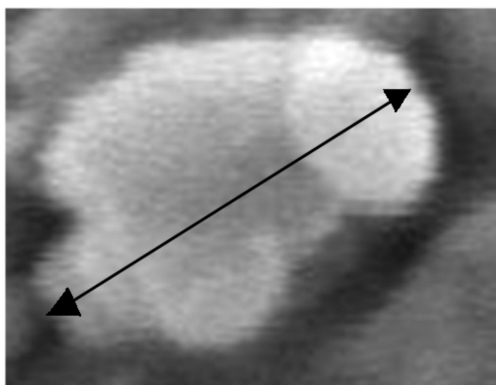
【图 4】



【図 5】



【图 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 内野倉 理
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 粟村 順一
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 伊藤 大介
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 小川 哲
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 廣原 貴和子
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内
- (72)発明者 本多 隆浩
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 井上 大佑
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 高松 大

- (56)参考文献 特開平11-073005 (JP, A)
特開平11-174731 (JP, A)
特開2005-003726 (JP, A)
特開2010-224502 (JP, A)
特開2009-042571 (JP, A)
特開2010-243664 (JP, A)
特開2010-128216 (JP, A)
特開2005-121867 (JP, A)
欧州特許出願公開第00886186 (EP, A1)
欧州特許出願公開第00886187 (EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08