

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-208492

(P2012-208492A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 372	2H500
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 381	
	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 375	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-58108 (P2012-58108)
 (22) 出願日 平成24年3月15日 (2012.3.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-59679 (P2011-59679)
 (32) 優先日 平成23年3月17日 (2011.3.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100105681
 弁理士 武井 秀彦
 (74) 代理人 100119437
 弁理士 吉村 康男
 (72) 発明者 深尾 朋寛
 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 門田 拓也
 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

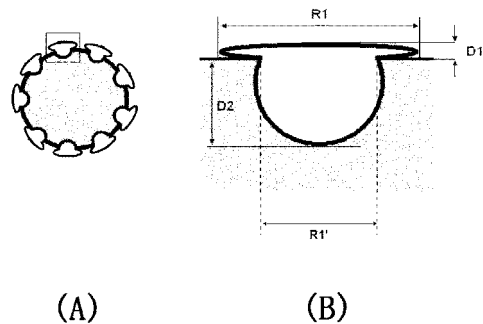
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、トナー容器及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】トナー表面に付着した樹脂微粒子を遊離させることなく、耐久時のトナー特性の変化を抑制することで、長期間にわたり高品質な画像形成を可能とする静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、該トナー粒子は、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して突起部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、樹脂微粒子のうち該露出部分の形状が高さと直交する方向に扁平していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー粒子を含む静電荷現像用トナーであって、該トナー粒子は、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 R_1' と、前記露出部の平均露出径 R_1 とが、 $R_1 > R_1'$ を満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項 2】

前記第二の樹脂の前記露出部の平均高さ D_1 と埋没している部分の平均深さ D_2 が $D_2 / D_1 \geq 1$ を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷現像用トナー。 10

【請求項 3】

前記第二の樹脂の前記露出部の平均高さ D_1 と平均露出径 R_1 が $3 \leq R_1 / D_1$ を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 4】

前記露出部の芯粒子表面被覆率が 30% ~ 100% であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 5】

前記露出部の芯粒子表面被覆率の標準偏差が 10 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。 20

【請求項 6】

前記芯粒子の全質量のうち前記樹脂微粒子の質量の占める割合が 1% 以上 20% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 7】

前記トナーは前記トナーの芯粒子を製造する工程の後、前記トナーの芯粒子表面に前記樹脂微粒子を付着又は融着させる工程を経て得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 8】

前記第一の樹脂はポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。 30

【請求項 9】

前記第二の樹脂はビニル系樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 10】

前記第二の樹脂のうち 80 質量% 以上 100 質量% 以下がスチレンであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 11】

前記第二の樹脂を構成するモノマー由来部位のうち酸モノマー由来部位が 0 質量% であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 12】

前記芯粒子にはウレタン又はノ及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。 40

【請求項 13】

前記芯粒子が離型剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 14】

前記トナーが添加剤として疎水表面処理されたシリカ微粒子を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナーを充填したことを特徴とするトナー容器。 50

【請求項 16】

潜像担持体と、少なくとも潜像担持体上の潜像を現像剤で現像する現像装置とを一体化して画像形成装置に対して着脱可能に構成したプロセスカートリッジにおいて、トナーとして、請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナーを用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【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、静電印刷法において形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナー、トナーを収納させるトナー容器及び該トナーを用いるプロセスカートリッジに関する。

10

【背景技術】

【0002】

潜像担持体に静電潜像を形成し、これを現像剤によって可視像化して記録画像を得る電子複写機、プリンタ或いはファクシミリ等の画像形成装置では、粉体状の現像剤を用いる乾式の現像装置が広く採用されている。

近年、電子写真方式を利用したカラー画像形成装置は広範に普及してきており、また、デジタル化された画像が容易に入手できることも関係して、プリントされる画像の更なる高精細化が要望されている。画像のより高い解像度や階調性が検討される中で、潜像を可視化するトナー側の改良としては、高精細画像を形成するために、更なる球形化、小粒径化の検討がなされている。粉碎法により製造されたトナーでは、これらの特性に限界があるため、球形化や小粒径化が可能な懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等により製造されたいわゆる重合トナーが採用されつつある。

20

【0003】

重合トナーの場合、小粒径であることで部材との付着力が増大することによる転写効率の悪化やフィルミング、また球形であることによるクリーニング性の悪化が問題になっている。また重合トナーの製法上、比較的抵抗のトナー構成成分がトナー母体表面近傍に偏在するため、帯電性の低さによる地肌汚れが課題である。さらに近年は高画質に加え、省エネルギーを目的とした低温定着性トナーのニーズが高く、熔融温度の低い結着樹脂を用いることが望ましい。しかし低温定着性を持つトナー設計をした場合、耐熱保管性が悪化し、高温高湿環境下でのブロッキング等が新たな課題として挙げられる。

30

【0004】

そこで、トナー芯粒子に表面改質を施し、これらの課題を解決しようとする試みがなされてきた。表面改質の方法として、機械的衝撃力でトナー表面に微粒子を固着させる乾式法と、トナーが溶媒に分散した分散剤に異なる樹脂分散剤を添加して付着させる湿式法が挙げられる。乾式法としては、例えば特許文献 1 において、母体粒子をこの粒子の軟化点付近の温度に加熱、軟化させて、これに小粒径粒子を加えて攪拌、混合することにより母体粒子の表面に小粒径粒子が埋設されたトナーが開示されている。また特許文献 2 においては、芯粒子に樹脂微粒子を機械的衝撃力により固着被覆させたトナーが開示されている。また特許文献 3 においては、改質材の噴霧により被覆層を形成する方法が開示されている。しかしながら、これら乾式法ではトナーとの接着が不十分であるため、特にずり方向のストレスによる樹脂微粒子の遊離は抑制できないという問題があった。

40

【0005】

湿式法としては、例えば特許文献 4 において、第一の樹脂粒子と着色剤とからなるトナー芯粒子表面の一部もしくは全部を第二の樹脂粒子で被覆する方法が開示されている。しかしここで開示されている方法では、強いストレスにより遊離はしないものの表面に存在する樹脂粒子が変形し、トナー特性が変化してしまうといった問題があった。特許文献 5 では、粒径を制御するために水相に予め樹脂微粒子を投入して融着させているが、この方法では樹脂微粒子がトナー芯粒子内に取り込まれ、そもそも表面改質させるだけの樹脂微粒子で被覆することはできないという問題があった。

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、トナー表面に付着した樹脂微粒子を遊離させることなく、耐久時のトナー特性の変化を抑制することで、長期間にわたり高品質な画像形成を可能とする静電荷像現像用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】

【0007】

上記の目的は、トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、該トナー粒子は、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して突起部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、樹脂微粒子のうち該露出部分の形状が高さと直交する方向に扁平していることを特徴とする静電荷像現像用トナーによって達成することができることを見出して本発明を完成させた。このような本発明のトナーは、樹脂微粒子のうち露出している部分の芯粒子表面被覆率が埋没している部分の芯粒子表面被覆率より大きいものを、好適なものとして包含する。

すなわち、本発明は以下に記載するとおりのものである。

【0008】

(1) トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであって、該トナー粒子は、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 R_1' と、前記露出部の平均露出径 R_1 とが、 $R_1 > R_1'$ を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 前記第二の樹脂の前記露出部の平均高さ D_1 と埋没している部分の平均深さ D_2 が $D_2 / D_1 < 1$ を満たすことを特徴とする前記(1)項に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 前記第二の樹脂の前記露出部の平均高さ D_1 と平均露出径 R_1 が $3 < R_1 / D_1$ を満たすことを特徴とする前記(1)項又は(2)項に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 前記露出部の芯粒子表面被覆率が30%~100%であることを特徴とする前記(1)項乃至(3)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 前記露出部の芯粒子表面被覆率の標準偏差が10以下であることを特徴とする前記(1)項乃至(4)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記芯粒子の全質量のうち前記樹脂微粒子の質量の占める割合が1%以上20%以下であることを特徴とする前記(1)項乃至(5)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 前記トナーは前記トナーの芯粒子を製造する工程の後、前記トナーの芯粒子表面に前記樹脂微粒子を付着又は融着させる工程を経て得られたものであることを特徴とする前記(1)項乃至(6)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 前記第一の樹脂はポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(1)項乃至(7)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 前記第二の樹脂はビニル系樹脂であることを特徴とする前記(1)項乃至(8)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 前記第二の樹脂のうち80質量%以上100質量%以下がスチレンであることを特徴とする前記(1)項乃至(9)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 前記第二の樹脂を構成するモノマー由来部位のうち酸モノマー由来部位が0質量%であることを特徴とする前記(1)項乃至(10)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 前記芯粒子にはウレタン又はノ及びウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂を含有することを特徴とする前記(1)項乃至(11)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

10

20

30

40

50

(13) 前記芯粒子が離型剤を含むことを特徴とする前記(1)項乃至(12)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 前記トナーが添加剤として疎水表面処理されたシリカ微粒子を含むことを特徴とする前記(1)項乃至(13)項のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) 前記(1)項乃至(14)項のいずれかに記載のトナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

(16) 潜像担持体と、少なくとも潜像担持体上の潜像を現像剤で現像する現像装置とを一体化して画像形成装置に対して着脱可能に構成したプロセスカートリッジにおいて、トナーとして、前記(1)項乃至(14)項のいずれかに記載のトナーを用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

また本明細書は、つぎの現像剤、画像形成装置及び画像形成方法をも開示する。

(17) 少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 $R1'$ と、前記露出部の平均露出径 $R1$ とが、 $R1 > R1'$ を満たす画像形成用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

(18) 潜像を担持する潜像担持体と、潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、潜像を可視像化するトナーと、潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し現像する現像装置と、潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、被転写体上の可視像を定着させる定着手段と、を備える画像形成装置であって、前記トナーが、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 $R1'$ と、前記露出部の平均露出径 $R1$ とが、 $R1 > R1'$ を満たすものであることを特徴とする画像形成装置。

(19) 潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電工程と、帯電した潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光工程と、潜像担持体表面に形成された静電潜像を現像し、可視像化する現像工程と、潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写工程と、被転写体上の可視像を定着させる定着工程と、を有し、前記現像工程に用いるトナーが、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから構成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 $R1'$ と、前記露出部の平均露出径 $R1$ とが、 $R1 > R1'$ を満たすものであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【0009】

以下の詳細かつ具体的な説明から明らかなように、トナー表面に付着した樹脂微粒子を遊離させることなく、耐久時のトナー特性の変化を抑制することで、長期間にわたり高品質な画像形成を可能とする静電荷像現像用トナー、該トナーを充填してなるトナー容器及び該トナーを用いるプロセスカートリッジを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明における第二の樹脂からなる樹脂微粒子の露出部分の概要を説明する図である。

【図2】本発明の画像形成装置の一例を示した図である。

【図3】本発明の定着装置の一例を示した図である。

【図4】本発明を適用した多色画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図5】リボルバタイプのフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図6】本発明のプロセカートリッジの一例を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(トナー)

本発明による静電荷現像用トナーは、トナー粒子を含む静電荷現像用トナーであって、該トナー粒子は、少なくとも第一の樹脂及び着色剤を含む芯粒子と、前記芯粒子表面に存在し、一部が埋没し、他の部分が芯粒子表面から露出して露出部を形成している第二の樹脂からなる樹脂微粒子とから形成され、前記トナー粒子の断面において、前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の平均開口径 R_1' と、前記露出部の平均露出径 R_1 とが、 $R_1 > R_1'$ を満たすことを特徴とする。即ち、前記樹脂微粒子のうち該露出部分の形状が高さと直交する方向（トナー粒子の接線方向；トナー粒子の直径方向と直行する方向）に扁平している。換言すれば、従来、前記第一の樹脂の平均開口径 R_1' と、前記露出部の露出径 R_1 とは、 $R_1 = R_1'$ を満たしており、聳立するように顕著に存在が認識されていた露出部（「突起部」とも称する）が、本願発明のトナー粒子では該露出部が潰され、或いは横方向（高さと直行する方向）に延展されたものである点で従来のものとは、明確に異なる。このような突起部をもつトナーは、高品質な画像形成を達成することができる。

10

この効果は以下に述べる理由によると考えられる。

芯粒子表面に存在する樹脂微粒子の一部が芯粒子に埋没しており、かつ露出している部分を $R_1 > R_1'$ （扁平形状）とすることで、芯粒子への押し込み方向の力による前記露出部分の変形、またずり方向の力による樹脂微粒子の遊離の両方を抑制することができる。

20

露出部分を効果的に $R_1 > R_1'$ （扁平形状）とするためには外部から力を加えることが必要となるが、この際、樹脂微粒子が芯粒子と強固に付着していることが好ましい。つまり樹脂微粒子がずり方向の力により遊離することなく、押し込み方向の力によって露出している部分のみ潰れることが必要となる。

図1(A)は、本発明のトナー粒子の概略断面図であって、該トナー粒子における第二の樹脂からなる樹脂微粒子の露出部分の概要を説明する図であり、図1(B)は、図1(A)の拡大図であって、第二の樹脂の埋没部及び露出部の概要を説明する概略断面図である。

30

図1Bに示すように、前記トナー粒子は、 $R_1 > R_1'$ を満たす。前記 R_1 と前記 R_1' との比 (R_1/R_1') としては、1より大きいが、1.1以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。前記比 (R_1/R_1') が、1.1未満であると、使用中に突起部が脱離し、部材汚染の原因となることがあるため好ましくない。

また、前記トナー粒子は、図1Bに示されるように、前記露出部の平均高さ D_1 と埋没している部分の平均深さ D_2 とが $D_2/D_1 < 1$ を満たすことが好ましく、更に、前記平均高さ D_1 と前記平均露出径 D_1 とが $3 < R_1/D_1$ を満たすことが好ましい。

前記第二の樹脂の平均埋没率としては、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、50%～80%が好ましく、70%～80%がより好ましい。前記平均埋没率が、50%未満であると、使用中に突起部が脱離し、部材汚染の原因となることがあり、80%を超えると、表面改質の効果が薄いことがある。なお、前記平均埋没率は、 $D_2/(D_1 + D_2) * 100$ により求めることができる。

40

【0012】

本発明のトナーは、芯粒子と該芯粒子の表面の突起部とからなる着色粒子（本明細書中では、トナー粒子母体、トナーの芯粒子、着色樹脂粒子ともいう）に必要な応じて流動性や現像性、帯電性を補助するため外添剤を添加することによって得られる。

芯粒子は結着樹脂、着色剤を必須成分として含有し、必要な応じて離型剤、荷電制御剤、可塑剤を含有していてもよい。

芯粒子の結着剤として第一の樹脂を用い、この芯粒子の表面に第二の樹脂からなる突起部を形成することで、トナーの低温定着性を保ったままクリーニング性、耐熱保管性を向

50

上させ、また、樹脂微粒子の埋没率を特定の範囲内にすることで、低温定着性を保ったまま、帯電性、現像耐久性、耐固着性、クリーニング性、耐熱保管性を向上させ、高品質な画像形成を達成することができる。

本発明のトナーにおいて、第一の樹脂からなる芯粒子表面に埋没して存在する第二の樹脂からなる突起部は、芯粒子の表面に第二の樹脂からなる樹脂微粒子を埋め込むことによって形成することができる。

【0013】

(樹脂微粒子)

前記第二の樹脂からなる樹脂微粒子としては、水系媒体中に分散されたものを用いることができる。樹脂微粒子を構成する樹脂としてはビニル系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、エポキシ樹脂等が挙げられる。この中で水系媒体に分散した樹脂微粒子を簡便に得られることからビニル系樹脂が好ましい。ビニル系樹脂微粒子の水系分散体を得る方法としては、乳化凝集法、懸濁重合法、分散重合法など公知の重合法を用いれば良い。この中で、本発明に適した粒径の粒子を得られやすい乳化重合法が特に好ましい。

10

【0014】

(ビニル系樹脂微粒子)

本発明に用いられるビニル系樹脂微粒子は、少なくともスチレン系モノマーからなるモノマー混合物を重合させて得られるビニル系樹脂を有する。

本発明で得られる着色樹脂粒子を静電潜像現像用トナーなどの帯電することにより機能する粒子として用いるためには、着色樹脂粒子表面は帯電しやすい構造を有しているのがよく、そのためには芳香環構造のように電子を安定に存在できるような電子軌道を持つスチレン系モノマーがモノマー混合物のうち50~100質量%、好ましくは80~100質量%、より好ましくは95~100質量%用いられるのが良い。スチレン系モノマーが50質量%未満であると、得られた着色樹脂粒子の帯電性が乏しくなり、着色樹脂粒子のアプリケーションが限定される。

20

【0015】

ここで、スチレン系モノマーというのは、ビニル重合性官能基を有する芳香族化合物のことを指す。重合可能な官能基としては、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

具体的なスチレン系モノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-カルボキシスチレンもしくはその金属塩、4-スチレンスルホン酸もしくはその金属塩、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、アリルベンゼン、フェノキシアルキレングリコールアクリレート、フェノキシアルキレングリコールメタクリレート、フェノキシポリアルキレングリコールアクリレート、フェノキシポリアルキレングリコールメタクリレート等が挙げられる。この中では、入手が容易で反応性に優れ帯電性の高いスチレンを主に用いるのが好ましい。

30

【0016】

また、本発明に用いられるビニル系樹脂には、酸モノマーがモノマー混合物のうち0~7質量%、好ましくは0~4質量%使用するのがよく、より好ましくは酸モノマーを使用しないのが良い。酸モノマーが7質量%を超えて使用されると、得られるビニル系樹脂微粒子はそれ自身の分散安定性が高いため、油滴が水相中に分散された分散液中にこのようなビニル系樹脂微粒子を添加しても、常温では付着しにくい、付着をしても脱離しやすい状態にあり、溶媒除去、洗浄、乾燥、外添処理を行う過程で容易に剥がれてしまう。さらに、酸モノマーの使用量が4質量%以下にすることで、得られる着色樹脂粒子が使用される環境によって帯電性の変化を少なくすることができる。

40

【0017】

ここで、酸モノマーというのは、ビニル重合性官能基と酸基を有する化合物のことをいい、酸基としては、カルボキシル酸、スルホン酸、ホスフォニル酸などが挙げられる。

酸モノマーとしては、例えばカルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩(メタ

50

）アクリル酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸、フマル酸モノアルキル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル、桂皮酸等）、スルホン酸基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル及びこれらの塩、リン酸基含有ビニル系モノマー及びその塩などがある。この中では、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸、フマル酸モノアルキルが好ましい。

【0018】

一方、着色粒子との相溶性を制御するためエチレンオキサイド（EO）鎖を有するモノマーを使用しても良い。例えば次のような化合物が挙げられる。メトキシノナジエチレングリコールメタクリレート、メトキシオクタデカジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリコサジエチレングリコールメタクリレート等のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート類およびメトキシポリエチレングリコールアクリレート類、フェノキシノナジエチレングリコールアクリレート、フェノキシオクタコサジエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラコンタジエチレングリコールメタクリレート等のフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート類およびフェノキシポリエチレングリコールアクリレート類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの単量体はカルボン酸を含有するビニル系モノマーとポリエチレングリコールをエステル化することにより得られる。

これらのモノマーの使用量は、モノマー全体の30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下が良い。30質量%を超えて用いると、トナー表面の極性基の増加により帯電の環境安定性が著しく低下するため好ましくない。また、着色粒子との相溶性が高くなりすぎて樹脂微粒子の埋没率が上昇しやすいため好ましくない。20質量%以下とすることで、樹脂微粒子の平均埋没率を80%以下に保つ。

【0019】

また、着色粒子との相溶性を制御のため2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸などのエステル結合を有するモノマーを同時に用いてもよい。その際の使用量は、モノマー全体の10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下が良い。10質量%以上用いると、トナー表面の極性基の増加により帯電の環境安定性が著しく低下するため好ましくない。また、着色粒子との相溶性が高くなりすぎて樹脂微粒子の埋没率が上昇しやすいため好ましくない。10質量%以下とすることで、樹脂微粒子の平均埋没率を80%以下に保つ。

【0020】

ビニル系樹脂微粒子を得る方法としては特に限定されないが、以下の（a）～（f）が挙げられる。

（a）モノマー混合物を懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により反応させ、ビニル系樹脂微粒子の分散液を製造する。

（b）あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を機械回転式また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樹脂微粒子を製造する。

（c）あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を製造する。

（d）あらかじめモノマー混合物を重合し、得られた樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に溶剤を添加するか、またはあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂微粒子を製造する。

（e）あらかじめモノマー混合物を重合し、得られ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で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去する。

（f）あらかじめモノマー混合物を重合し、得られ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。

この中で、製造が容易であり、樹脂微粒子を分散液として得られることから次工程への適用がスムーズに行うことができる（a）の方法が好ましい。

【 0 0 2 1 】

(a)の方法において、重合反応を行う際には、水系媒体中に分散安定剤を添加する、もしくは重合反応を行うモノマー中に、重合してできた樹脂微粒子に分散安定性を付与できるようなモノマー（いわゆる反応性乳化剤）を添加する、またはこれら2つの手段を併用し、できあがったビニル系樹脂微粒子に分散安定性を付与するのがよい。分散安定剤や反応性乳化剤を使用しないと、粒子の分散状態を維持できないためにビニル系樹脂を微粒子として得ることができなかつたり、得られた樹脂微粒子の分散安定性が低いために保存安定性に乏しく保管中に凝集してしまつたり、あるいは後述の樹脂微粒子付着工程での粒子の分散安定性が低下するために、芯粒子同士が凝集・合一しやすくなり最終的に得られる着色樹脂粒子の粒径や形状・表面などの均一性が悪くなるため、好ましくない。

10

【 0 0 2 2 】

分散安定剤としては、界面活性剤、無機分散剤などが挙げられ、界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。無機分散剤としては、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、ハイドロキシアパタイトなどが用いられる。

20

【 0 0 2 3 】

ビニル系樹脂の重量平均分子量は3,000~300,000、このましくは4,000~100,000、より好ましくは5,000~50,000の範囲が良い。重量平均分子量が3,000に満たないと、ビニル系樹脂の力学的強度が弱く脆弱であるため、最終的に得られる着色樹脂粒子のアプリケーションによっては使用状況によって着色樹脂粒子表面が容易に変化してしまい、例えば帯電性の著しい変化や周辺部剤への付着などの汚染、それに伴う品質問題の発生を引き起こすため好ましくない。また、300,000を超えるような場合、分子末端が少なくなるため芯粒子との分子鎖の絡み合いが少なくなり、芯粒子への付着性が低下するため好ましくない。

30

【 0 0 2 4 】

また、ビニル系樹脂のガラス転移温度（T_g）は、45~100、好ましくは55~90、より好ましくは65~80が良い。45未満では最終的に得られたトナーを高温で保管したときにプロッキングしてしまうなど保存安定性の悪化が生じうるため好ましくない。100をこえると低温定着性の悪化を招くため好ましくない。

【 0 0 2 5 】

（芯粒子を形成する第一の樹脂）

本発明のトナーは、有機溶媒中に少なくとも第一の樹脂からなる結着樹脂、着色剤を溶解又は分散させた後、該溶解物又は分散物を水系媒体中に分散させ芯粒子を造粒する工程と、この芯粒子の表面に第二の樹脂からなる樹脂微粒子を埋め込む工程とによって得られる。

40

前記有機溶媒中に添加する第一の樹脂からなる結着樹脂としては、有機溶媒に少なくとも一部は溶解するようなものを用いるが、その酸価は2~24mg KOH/gであるのが好ましい。酸価が24mg KOH/gを超える場合、水相への移行が起こりやすくなり、その結果製造の過程で物質収支にロスが発生してしまう、あるいは油滴の分散安定性が悪化してしまうなどの問題が発生しやすくなる。またトナーの水分吸着性が高まり、帯電能力の低下だけでなく、高温高湿環境での保管性が悪化する。一方、酸価が2mg KOH/g未満になると、樹脂の極性が低くなるため、ある程度極性を有する着色剤を油滴内で均一に分散することが難しくなる。

50

【 0 0 2 6 】

樹脂の種類としては特に限定はないが、電子写真における静電潜像現像用トナーとして用いる場合には、ポリエステル骨格を有する樹脂を用いることにより良好な定着性が得られるので好ましい。ポリエステル骨格を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂や、ポリエステルと他の骨格を有する樹脂とのブロックポリマーがあるが、ポリエステル樹脂を用いたほうが得られる着色樹脂粒子の均一性が高く好ましい。

ポリエステル樹脂としては、ラクトン類の開環重合体、ヒドロキシカルボン酸の縮重合体、ポリオールとポリカルボン酸との重縮合物などが挙げられ、設計の自由度の観点からポリオールとポリカルボン酸との重縮合物が好ましい。

【 0 0 2 7 】

ポリエステル樹脂のピーク分子量は、通常 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、好ましくは 1 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0、さらに好ましくは 2 0 0 0 ~ 8 0 0 0 である。1 0 0 0 未満では耐熱保存性が悪化し、3 0 0 0 0 を超えると静電潜像現像用トナーとしては低温定着性が悪化する。

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は 4 5 ~ 7 0、好ましくは 5 0 ~ 6 5 の範囲にあるのが良い。トナー、またはトナーカートリッジの輸送中は 4 0 ~ 9 0 % の高温高湿環境が想定され、4 5 未満では得られる着色樹脂粒子が一定圧力下に置かれたときに変形する、あるいは着色樹脂粒子同士がくっついてしまい本来の粒子としての振る舞いができなくなる可能性があるため好ましくない。また 7 0 を超えるような場合、着色樹脂粒子を静電潜像現像用トナーとして用いる場合、低温定着性が悪化するため好ましくない。

【 0 0 2 8 】

< ポリオール >

ポリオール (1) としては、ジオール (1 - 1) と 3 価以上のポリオール (1 - 2) が挙げられ、(1 - 1) 単独、または (1 - 1) と少量の (1 - 2) の混合物が好ましい。

【 0 0 2 9 】

ジオール (1 - 1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールなど) ;

アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ;

ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 3, 3 - ジフルオロ - 4, 4 - ジヒドロキシビフェニル、等の 4, 4 - ジヒドロキシビフェニル類 ; ビス (3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1 - フェニル - 1, 1 - ビス (3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス (3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジフルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (別名 : テトラフルオロビスフェノール A)、2, 2 - ビス (3 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン等のビス (ヒドロキシフェニル) アルカン類 ; ビス (3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) エーテル等のビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル類 ;

上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコールとの

10

20

30

40

50

併用である。

【0031】

3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；

3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0032】

<ポリカルボン酸>

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)と3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、または(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

【0033】

ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。

【0034】

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/2、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.3/1~1/1.3である。

【0035】

<変性樹脂>

また、得られる着色樹脂粒子の力学的強度を高めたり、静電潜像現像用トナーとして用いる場合においては先の力学的強度に加え定着時における高温オフセットを防止したりする目的で、油相中に末端にイソシアネート基を有する変性樹脂を溶解して着色樹脂粒子を得ても良い。変性樹脂を得る方法としては、イソシアネートを含有するモノマーとともに重合反応をしてイソシアネート基を有する樹脂を得る方法、末端に活性水素を有する樹脂を重合して得た後、ポリイソシアネートと反応させることでポリマー末端にイソシアネート基を導入する方法などが挙げられるが、末端にイソシアネート基を導入するという制御性から後者の方法が好ましく採用されうる。活性水素としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。変性樹脂の骨格としては、粒子の均一性を考慮すると有機溶媒に溶解する樹脂と同じものを用いるのが好ましく、ポリエステル骨格を有するものが良い。アルコール性水酸基をポリエステルの末端に有す

10

20

30

40

50

る樹脂を得る方法としては、ポリオールとポリカルボン酸との重縮合において、ポリオールの官能基数をポリカルボン酸の官能基数よりも多めにして重縮合反応を行えばよい。

【0036】

<アミン化合物>

変性樹脂のイソシアネート基は、水相中で油相を分散させ粒子を得る過程で加水分解をして一部はアミノ基となり、生成したアミノ基は未反応のイソシアネート基を反応していき、伸長反応が進行していく。上記の反応以外にも伸長反応を確実に反応させる、もしくは架橋点を導入する目的で、アミン化合物を併用することができる。アミン化合物(B)としては、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)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

10

【0037】

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、テトラフルオロ-p-キシリレンジアミン、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミンなど);脂環式ジアミン(4,4-ジアミノ-3,3-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど);および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカフルオロヘキシレンジアミン、テトラコサフルオロドデシレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

20

【0038】

アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0039】

B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

30

【0040】

アミン類(B)の比率は、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の数がイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]の数の4倍以下、好ましくは2倍以下、より好ましくは1.5倍以下、さらに好ましくは1.2倍以下である。4倍を超えると、過剰のアミノ基がイソシアネートをブロックしてしまい変性樹脂の伸長反応が起きないため、ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0041】

<有機溶剤>

有機溶剤は、沸点が100未満の揮発性であることが、後の溶剤除去が容易になる点から好ましい。このような有機溶剤としては、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を単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。有機溶媒中に溶解あるいは分散させる樹脂がポリエステル骨格を有する樹脂である場合、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系の溶媒もしくはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系の溶媒を用いたほうが溶解性が高く好ましく、このなかでは溶媒除去性の高い酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトンが特に好ましい。

40

【0042】

<水系媒体>

50

水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、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など）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブ（登録商標）など）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0043】

<界面活性剤>

水系媒体中に油相を分散させて液滴を作成するために界面活性剤が用いられる。界面活性剤の量が樹脂微粒子の埋没率に大きく影響するため、水系媒体に対して7%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。7%を超えると、トナーの濡れ性が高くなりすぎて樹脂微粒子の形成が困難となるため好ましくない。7%以下とすることで、樹脂微粒子の埋没率を40%以上とすることが可能となる。

10

【0044】

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。

20

【0045】

好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸、及び、その金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[α -フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[α -フルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩などが挙げられる。

30

40

【0046】

<無機分散剤>

上記水系媒体中に、トナー組成物の溶解物または分散物を、無機分散剤または樹脂微粒子の存在する中分散させてもよい。無機分散剤としては、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などが用いられる。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。

【0047】

<保護コロイド>

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。

50

例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸-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など、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレン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ニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

10

20

30

40

50

【0048】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。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、伸長及び/又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0049】

<着色剤>

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、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)、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、アンストラザンイエロー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、ファイセーレッド、パラクロー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、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、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、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

【0050】

<着色剤のマスターバッチ化>

本発明で用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；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- -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-イソブレン共重合体、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などの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、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0051】

<マスターバッチ作成方法>

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

その他含有していても良いものについて記載する。

【0052】

<離型剤>

また、着色樹脂粒子を静電潜像現像用トナーとして用いる際に、定着離型性を高める目的で離型剤を有機溶媒中に分散させておいても良い。

離型剤としては、ワックスやシリコンオイルなどの、定着プロセスで加熱されたときに十分に粘度が低く、かつ着色樹脂粒子のほかの物質とも定着部材表面に相溶あるいは膨潤しにくい物質が使用され、着色樹脂粒子そのものの保存安定性を考えると、通常保管時に着色樹脂粒子中で固体として存在するワックスを用いるのが好ましい。

【0053】

ワックスとしては、長鎖炭化水素、カルボニル基含有ワックスなどがあり、長鎖炭化水

10

20

30

40

50

素としては、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；石油系ワックス（パラフィンワックス、サゾールワックス、マイクロクリスタリンワックスなど）；のほか、フィッシュアトロボシュワックスも挙げられる。

カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナウバワックス、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など）；ポリアルカノールエステル（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など）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。

この中で、特に離型性がよい長鎖炭化水素が好ましい。さらに、長鎖炭化水素を離型剤として用いる場合、カルボニル基含有ワックスを併用してもよい。離型剤は着色樹脂粒子中に2～25質量%、好ましくは3～20質量%、より好ましくは4～15質量%含まれているのが良い。2質量%未満であると、定着離型性向上効果が発揮できず、また25質量%を超えると着色樹脂粒子の機械強度が低下する。

【0054】

<帯電制御剤>

さらに、必要に応じて帯電制御剤を有機溶媒中に溶解あるいは分散させておいても良い。

帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、四級アンモニウム塩（フッ素変性四級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、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）、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、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が挙げられる。帯電制御剤は性能を発現し定着性などへの阻害がない範囲の量で用いられればよく、トナー中に0.5～5質量%、好ましくは0.8～3質量%含まれるのが良い。

【0055】

<製造方法>

核となる芯粒子の製造方法は、従来公知のトナー粒子の製造方法を用いればよく、その中でも水系媒体を使用する乳化凝集法、懸濁重合法、溶解懸濁法等が適用できる。

乳化凝集法、懸濁重合法により核となる芯粒子を得る場合、それぞれの公知の方法にて核となる芯粒子を得た後の工程で樹脂微粒子を系中に添加し、核となる芯粒子表面に樹脂微粒子を付着・融着させる。付着・融着を促進させるために加熱を行っても良い。また、金属塩を添加することも付着・融着を促す上で有効である。

【0056】

（油相作成工程）

有機溶媒中に樹脂、着色剤などを溶解あるいは分散させた油相を作成する方法としては、有機溶媒中に攪拌をしながら樹脂、着色剤などを徐々に添加していき、溶解あるいは分散させればよい。ただし、着色剤として顔料を用いる場合や、離型剤や帯電制御剤などの

なかで有機溶媒に溶解しにくいようなものを添加する場合、有機溶媒への添加に先立って粒子を小さくしておくことが好ましい。

前述のように着色剤のマスターバッチ化も手段の一つであり、同様の方法を離型剤や帯電制御剤に展開することもできる。

また別の手段として、有機溶媒中で、必要に応じて分散助剤を添加し、着色剤、離型剤、帯電制御剤を湿式で分散を行い、ウエットマスターを得ることも可能である。

さらに別の手段として、有機溶媒の沸点未満で溶融するようなものを分散するのであれば、有機溶媒中で、必要に応じて分散助剤を添加し、分散質とともに攪拌しながら加熱を行い、一旦溶解させた後、攪拌もしくはせん断しながら冷却を行うことによって晶析を行い、分散質の微結晶を生成させる方法を行っても良い。

以上の手段を用いて分散された着色剤、離型剤、帯電制御剤は、有機溶媒中に樹脂とともに溶解あるいは分散された後、さらに分散を行っても良い。分散に際しては公知のビーズミルやディスクミルなどの分散機を用いることができる。

【0057】

(トナー芯粒子作製工程)

少なくとも界面活性剤を有する水系媒体中に前述の工程で得られた油相を分散させ、油相からなるトナー芯粒子が分散した分散液を作成する方法としては、特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。5分を超えて分散を行うと、望ましくない小径の粒子が残存してしまったり、分散が過分散状態になって系が不安定になり凝集体や粗大粒子が発生したりすることがあるので好ましくない。分散時の温度としては、通常、0～40、好ましくは10～30である。40を超えると分子運動が活発になることから分散安定性が低下し凝集体や粗大粒子が発生しやすくなるため好ましくない。また、0未満になると分散体の粘度が高くなり、分散に必要なせん断エネルギーが増大するため製造効率が低下する。界面活性剤は、前述の樹脂微粒子の製造法に関する説明で記載したものと同一ものが使用できるが、溶媒を含む油滴を効率よく分散するためには、HLBが高めのジスルホン酸塩のものが好ましい。界面活性剤は、水系媒体中での濃度が1～10質量%、好ましくは2～8質量%、より好ましくは3～7質量%の範囲にあるのが良い。10質量%を超えると、油滴が小さくなりすぎたり、逆ミセル構造を形成して逆に分散安定性が低下して油滴の粗大化が発生したりするため好ましくない。また1質量%未満では油滴の分散を安定に行うことができず油滴が粗大化してしまうため好ましくはない。

【0058】

(樹脂微粒子付着工程)

溶解懸濁法を用いる場合、上記方法によっても良いが、有機溶媒中に核となる着色粒子の構成材料を溶解もしくは分散した油相を水系媒体中に分散させた状態において、樹脂微粒子を添加して油相液滴の表面に樹脂微粒子を付着・融着させた方が核となる着色粒子と樹脂微粒子が強固に付着・融着できるため好ましい。トナー芯粒子作製工程中に樹脂微粒子を添加すると、樹脂微粒子が粗大、不均一になるため好ましくない。

以下では、樹脂微粒子としてビニル系樹脂微粒子を用いた場合を例にとって説明する。

【0059】

得られた着色粒子分散液は、攪拌を行っている間は水系媒体中で安定に芯粒子の液滴として存在させておくことができる。その状態の油相の液滴が水相に分散された芯粒子スラリーに前記樹脂微粒子分散液を投入して着色粒子上に付着させる。ビニル系樹脂微粒子分散液の投入は、30秒以上かけて行うのが良い。30秒未満で投入を行うと、分散系が急激に変化するために凝集粒子が発生したり、ビニル系樹脂微粒子の付着が不均一になったりするため好ましくない。一方闇雲に長い時間、例えば60分を超えて添加するのは生産

10

20

30

40

50

効率の面から好ましくはない。

したがって、前記投入にかかる時間としては、30秒間～60分間が好ましく、1分間～10分間がより好ましく1分間～5分間が特に好ましい。

【0060】

ビニル系樹脂微粒子分散液は、芯粒子分散液に投入する前に、適宜濃度調整のために希釈あるいは濃縮しても良い。ビニル系樹脂微粒子分散液の濃度は、5～30質量%が好ましく、8～20質量%がより好ましい。5質量%未満では、分散液の投入に伴う有機溶媒濃度の変化が大きく、樹脂微粒子の付着が不十分になるため好ましくない。また30質量%を超えるような場合、樹脂微粒子が芯粒子分散液中に偏在しやすくなり、その結果樹脂微粒子の付着が不均一になるため避けたほうが良い。

10

【0061】

また、油相液滴を製造する場合の界面活性剤の質量は、水相全体の質量に対して7質量%以下、好ましくは6質量%以下、より好ましくは5質量%以下がよい。界面活性剤の質量が水相全体の質量に対して7質量%を超えると、樹脂微粒子の埋没率が著しく低下するため好ましくない。

【0062】

本発明の方法によって芯粒子に対してビニル系樹脂微粒子が十分な強度で付着するのは、ビニル系樹脂微粒子が芯粒子の液滴に付着したときに、芯粒子が自由に変形できるためにビニル系樹脂微粒子界面と接触面を十分に形成すること、および、有機溶媒によってビニル系樹脂微粒子が膨潤もしくは溶解し、ビニル系樹脂微粒子と芯粒子内の樹脂とが接着しやすい状況になることによると思われる。したがって、この状態において有機溶媒は系内に十分に存在することが必要である。具体的には、芯粒子分散液の状態において、固形分（樹脂、着色剤、および必要に応じて離型剤、帯電制御剤など）に対して50質量%～150質量%、好ましくは70質量%～125質量%の範囲にあるのがよい。150質量%を超えると、一度の製造工程で得られる着色樹脂粒子が少なくなり生産効率が低いこと、また有機溶媒が多いと分散安定性が低下して安定した製造が難しくなることなどから好ましくない。

20

【0063】

芯粒子にビニル系樹脂微粒子を付着するときの温度としては、10～60℃、好ましくは20～45℃である。60℃を超えると、製造に必要なエネルギーが増大するために製造環境負荷が大きくなることに加え、低酸価のビニル系樹脂微粒子が液滴表面に存在することもあり分散が不安定になり粗大粒子が発生する可能性もあるため好ましくない。一方10℃未満では分散体の粘度が高くなり、樹脂微粒子の付着が不十分になるため好ましくない。

30

【0064】

トナーの全質量のうち樹脂微粒子を構成する樹脂の重量が占める割合は1%～20%、好ましくは3%～15%、より好ましくは5%～10%である。1%未満となるとその効果が不十分であり、20%を超えると、過剰となった樹脂微粒子がトナー芯粒子に弱く付着しフィルミング等の原因となる。

【0065】

40

<脱溶工程>

得られた着色樹脂分散体から有機溶剤を除去するためには、系全体を攪拌しながら徐々に昇温し、液滴中の有機溶剤を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。

あるいはまた、得られた着色樹脂分散体を攪拌しながら乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の有機溶剤を完全に除去することも可能である。もしくは、着色樹脂分散体を攪拌しながら減圧し、有機溶媒を蒸発除去しても良い。後の2つの手段は、最初の手段と併用することも可能である。

乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に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が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間

50

の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0066】

< 熟成工程 >

末端にイソシアネート基を有する変性樹脂を添加している場合は、イソシアネートの伸長・架橋反応を進めるために熟成工程を行っても良い。熟成時間は通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～65℃、好ましくは35～50℃である。

【0067】

< 洗浄工程 >

上記の方法で得られた着色樹脂粒子の分散液には、着色樹脂粒子のほか、界面活性剤などの分散剤などの副材料が含まれているため、これから着色樹脂粒子のみを取り出すために洗浄を行う。着色樹脂粒子の洗浄方法としては、遠心分離法、減圧濾過法、フィルタープレス法などの方法があるが、本発明においては特に限定されるものではない。いずれの方法によっても着色樹脂粒子のケーキ体を得られるが、一度の操作で十分に洗浄できない場合は、得られたケーキを再度水系溶媒に分散させてスラリーにして上記のいずれかの方法で着色樹脂粒子を取り出す工程を繰り返しても良いし、減圧濾過法やフィルタープレス法によって洗浄を行うのであれば、水系溶媒をケーキに貫通させて着色樹脂粒子が抱き込んだ副材料を洗い流す方法を探っても良い。この洗浄に用いる水系溶媒は水あるいは水にメタノール、エタノールなどのアルコールを混合した混合溶媒を用いるが、コストや排水処理などによる環境負荷を考えると、水を用いるのが好ましい。

【0068】

< 乾燥工程 >

洗浄された着色樹脂粒子は水系媒体を多く抱き込んでいるため、乾燥を行い水系媒体を除去することで着色樹脂粒子のみを得ることができる。乾燥方法としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動槽乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などの乾燥機を使用することができる。乾燥された着色樹脂粒子は最終的に水分が1%未満になるまで乾燥を行うのが好ましい。また、乾燥後の着色樹脂粒子は軟凝集をしており使用に際して不都合が生じる場合には、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、コーヒーミル、オースターブレンダー、フードプロセッサなどの装置を利用して解砕を行い、軟凝集をほぐしても良い。

【0069】

< 露出部分形状変形工程 >

前記露出部分を扁平状に変形させるには、外部から力を加えることが好ましい。外部から力を加える方法としては、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、公知の混合機を用いる方法などが挙げられる。前記混合機としては、例えば、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、コーヒーミル、オースターブレンダー、フードプロセッサなどが挙げられる。また扁平化をより効果的に行うために同時に加熱処理を行うことがより好ましい。前記加熱処理には、例えば、メテオレインボー（日本ニューマチック工業株式会社製）などの公知の表面改質機を用いることができる。

前記加熱処理における温度としては、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、30℃～50℃が好ましく、40℃～45℃がより好ましい。前記温度が、30℃未満であると、温度による変形（表面改質）の促進の効果が弱いことがあり、50℃を超えると、トナーが装置に融着することがある。

【0070】

表面に突起部をもつトナー粒子の製造方法は、上記のような湿式法のほかにトナー粒子母体と樹脂微粒子を混合攪拌し、機械的に付着、被覆させる乾式法があるが、これは以下の理由で好ましくない。乾式法の場合、混合攪拌工程において樹脂微粒子をトナー芯粒子へ付着、または変形させる押し込み方向への力のほか、樹脂微粒子を遊離させるずり方向への力も働くため、樹脂微粒子に対して強いシェアがかけられず、トナー粒子母体へ強固に付着させることができない、もしくは前記露出部分の扁平化ができない。よって現像器

10

20

30

40

50

内における樹脂微粒子の遊離、変形は抑制できない。樹脂微粒子の芯粒子への付着が機械的衝撃力に耐え、露出した部分が扁平化するためには、湿式法により強固に付着させておくことが好ましい。

【0071】

< 画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ >

[画像形成装置、プロセスカートリッジ]

本発明の画像形成装置は、本発明のトナーを用いて画像を形成する。なお、本発明のトナーは、一成分現像剤及び二成分現像剤のいずれにも用いることができるが、一成分現像剤として用いることが好ましい。また、本発明の画像形成装置は、無端型の間転写手段を有することが好ましい。さらに、本発明の画像形成装置は、感光体と、感光体及びノ又は中間転写手段に残存したトナーをクリーニングするクリーニング手段を有することが好ましい。このとき、クリーニング手段は、クリーニングブレードを有してもよいし、有さなくてもよい。また、本発明の画像形成装置は、加熱装置を有するローラ又は加熱装置を有するベルトを用いて画像を定着する定着手段を有することが好ましい。さらに、本発明の画像形成装置は、定着部材にオイル塗布を必要としない定着手段を有することが好ましい。さらに、必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなることが好ましい。

10

【0072】

本発明の画像形成装置は、感光体と、現像手段、クリーニング手段等の構成要素をプロセスカートリッジとして構成し、プロセスカートリッジを画像形成装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。また、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、分離手段及びクリーニング手段の少なくとも1つを感光体と共に支持してプロセスカートリッジを形成し、画像形成装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、画像形成装置本体のレール等の案内手段を用いて着脱自在の構成としてもよい。

20

【0073】

図2に、本発明の画像形成装置の一例を示す。この画像形成装置は、図示を省略している本体筐体内に、図2中、時計方向に回転駆動される潜像担持体(1)が収納されており、潜像担持体(1)の周囲に、帯電装置(2)、露光装置(3)、本発明の静電荷現像用トナー(T)を有する現像装置(4)、クリーニング部(5)、中間転写体(6)、支持ローラ(7)、転写ローラ(8)、除電手段(不図示)等を備えている。

30

この画像形成装置は、記録媒体例としての複数枚の記録紙(P)を収納する給紙カセット(不図示)を備えており、給紙カセット内の記録紙(P)は、図示しない給紙ローラにより1枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、転写手段としての転写ローラ(8)と、中間転写体(6)の間に送り出される。

この画像形成装置は、潜像担持体(1)を図2中、時計方向に回転駆動して、潜像担持体(1)を帯電装置(2)で一様に帯電した後、露光装置(3)により画像データで変調されたレーザーを照射して潜像担持体(1)に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された潜像担持体(1)に現像装置(4)でトナーを付着させて現像する。次に、現像装置(4)でトナー像を形成した潜像担持体(1)から中間転写体(6)に転写バイアスを付加してトナー像を中間転写体(6)上に転写し、さらに該中間転写体(6)と転写ローラ(8)の間に記録紙(P)を搬送することにより、記録紙(P)にトナー像を転写する。さらに、トナー像が転写された記録紙(P)を定着手段(不図示)に搬送する。

40

定着手段は、内蔵ヒータにより所定の定着温度に加熱される定着ローラと、定着ローラに所定圧力で押圧される加圧ローラとを備え、転写ローラ(8)から搬送されてきた記録紙を加熱、加圧して、記録紙上のトナー像を記録紙に定着させた後、排紙トレイ(不図示)上に排出する。

一方、画像形成装置は、転写ローラ(8)でトナー像を記録紙に転写した潜像担持体(1)をさらに回転して、クリーニング部(5)で潜像担持体(1)の表面に残留するトナーを掻き落として除去した後、不図示の除電装置で除電する。画像形成装置は、除電装置で除電した潜像担持体(1)を帯電装置(2)で一様に帯電させた後、上記と同様に、次

50

の画像形成を行う。

【0074】

以下、本発明の画像形成装置に好適に用いられる各部材について詳細に説明する。

潜像担持体(1)としては、その材質、形状、構造、大きさ等については、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、その形状としては、ドラム状、ベルト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等が挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点で、アモルファスシリコンや有機感光体が好ましい。

潜像担持体(1)に静電潜像を形成する際には、例えば、潜像担持体(1)の表面を帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、静電潜像形成手段により行うことができる。静電潜像形成手段は、例えば、潜像担持体(1)の表面を帯電させる帯電装置(2)と、潜像担持体(1)の表面を像様に露光する露光装置(3)を少なくとも備える。

【0075】

帯電は、例えば、帯電装置(2)を用いて潜像担持体(1)の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

帯電装置(2)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ラ、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。

帯電装置(2)の形状としては、ローラの他にも、磁気ブラシ、ファークブラシ等の形態を採ってもよく、電子写真装置の仕様や形態に合わせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは、例えば、Zn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。また、ブラシを用いる場合、例えば、ファークブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属又は金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで構成される。

帯電装置(2)は、上記のような接触式の帯電器に限定されるものではないが、帯電器から発生するオゾンが低減された画像形成装置が得られるので、接触式の帯電器を用いることが好ましい。

【0076】

露光は、例えば、露光装置(3)を用いて感光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。露光装置(3)としては、帯電装置(2)により帯電された潜像担持体(1)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。

【0077】

現像は、例えば、本発明のトナーを用いて静電潜像を現像することにより行うことができ、現像装置(4)により行うことができる。現像装置(4)は、例えば、本発明のトナー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、本発明のトナーを収容し、静電潜像にトナー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る。

現像装置(4)としては、周面にトナーを担持し、潜像担持体(1)に接して回転すると共に、潜像担持体(1)上に形成された静電潜像にトナーを供給して現像を行う現像ローラ(40)と、現像ローラ(40)の周面に接し、現像ローラ(40)上のトナーを薄層化する薄層形成部材(41)を有する態様が好ましい。

【0078】

現像ローラ(40)としては、金属ローラ及び弾性ローラのいずれかが好適に用いられる。金属ローラとしては、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

20

30

40

50

例えば、アルミニウムローラ等が挙げられる。金属ローラは、ブラスト処理を施すことで、比較的容易に任意の表面摩擦係数を有する現像ローラ(40)を作製することができる。具体的には、アルミニウムローラにガラスビーズブラストで処理することにより、ローラ表面を粗面化でき、現像ローラ上に適正なトナー付着量が得られる。

【0079】

弾性ローラとしては、弾性ゴム層を被覆したローラが用いられ、さらに、表面にはトナーと逆の極性に帯電しやすい材料からなる表面コート層が設けられる。弾性ゴム層は、薄層形成部材(41)との当接部での圧力集中によるトナー劣化を防止するために、JIS-Aで60度以下の硬度に設定される。表面粗さ(Ra)は、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ に設定され、必要量のトナーが表面に保持される。また、現像ローラ(40)には、潜像担持体(1)との間に電界を形成させるための現像バイアスが印加されるので、弾性ゴム層は、 $10^3 \sim 10^{10}$ の抵抗値に設定される。現像ローラ(40)は、時計回りの方向に回転し、表面に保持したトナーを薄層形成部材(41)及び潜像担持体(1)との対向位置へと搬送する。

10

【0080】

薄層形成部材(41)は、供給ローラ(42)と現像ローラ(40)の当接位置よりも低い位置に設けられる。薄層形成部材(41)は、ステンレス(SUS)、リン青銅等の金属板パネ材料を用い、自由端側を現像ローラ(40)の表面に $10 \sim 40 \text{ N/m}$ の押圧力で当接させたもので、その押圧下を通過したトナーを薄層化するとともに摩擦帯電によって電荷を付与する。さらに、薄層形成部材(41)には摩擦帯電を補助するために、現像バイアスに対してトナーの帯電極性と同方向にオフセットさせた値の規制バイアスが印加される。

20

【0081】

現像ローラ(40)の表面を構成するゴム弾性体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム又はこれらの2種以上のブレンド物等が挙げられる。これらの中でも、エピクロロヒドリンゴムとアクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴムのブレンドゴムが特に好ましい。

現像ローラ(40)は、例えば、導電性シャフトの外周にゴム弾性体を被覆することにより製造される。導電性シャフトは、例えば、ステンレス(SUS)等の金属で構成される。

30

【0082】

転写は、例えば、潜像担持体(1)を帯電することにより行うことができ、転写ローラにより行うことができる。転写ローラとしては、トナー像を中間転写体(6)上に転写して転写像を形成する第一次転写手段と、転写像を記録紙(P)上に転写する第二次転写手段(転写ローラ(8))を有する態様が好ましい。このとき、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、トナー像を中間転写体(6)上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、複合転写像を記録紙(P)上に転写する第二次転写手段を有する態様がさらに好ましい。

40

なお、中間転写体(6)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るが、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【0083】

転写手段(第一次転写手段、第二次転写手段)は、潜像担持体(1)上に形成されたトナー像を記録紙(P)側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有することが好ましい。転写手段は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。転写手段としては、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。

なお、記録紙(P)としては、代表的には、普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、OHP用

50

のPETベース等も用いることができる。

【0084】

定着は、例えば、記録紙(P)に転写されたトナー像に対して、定着手段を用いて行うことができ、各色のトナー像に対して、記録紙(P)に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナー像を積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

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。加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。なお、加熱加圧手段による加熱温度は、80～200 が好ましい。

【0085】

定着装置としては、図3に示すようなフッ素系表層剤構成のソフトローラタイプの定着装置であってよい。これは、加熱ローラ(9)は、アルミ芯金(10)上にシリコンゴムからなる弾性体層(11)及びPFA(四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)表層(12)を有しており、アルミ芯金内部にヒータ(13)を備えている。加圧ローラ(14)は、アルミ芯金(15)上にシリコンゴムからなる弾性体層(16)及びPFA表層(17)を有している。なお、未定着画像(18)が印字された記録紙(P)は図示のように通紙される。

なお、本発明においては、目的に応じて、定着手段と共に、又は、これに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【0086】

除電は、例えば、潜像担持体に対して、除電バイアスを印加することにより、行うことができ、除電手段により好適に行うことができる。除電手段は、特に制限はなく、潜像担持体に対して、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るが、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【0087】

クリーニングは、例えば、感光体上に残留するトナーを、クリーニング手段により除去することにより、好適に行うことができる。クリーニング手段は、特に制限はなく、感光体上に残留する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るが、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、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【0088】

リサイクルは、例えば、クリーニング手段により除去したトナーを、リサイクル手段により現像手段に搬送することにより、好適に行うことができる。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。

【0089】

制御は、例えば、制御手段により各手段を制御することにより、好適に行うことができる。制御手段は、各手段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るが、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。

本発明の画像形成装置、画像形成方法およびプロセスカートリッジによれば、定着性に優れ、現像プロセスにおけるストレスに対して割れなどの劣化のない静電潜像現像用トナーを用いることで、良好な画像を提供することができる。

【0090】

[多色画像形成装置]

図4は、本発明を適用した多色画像形成装置の一例を示す概略図である。この図4はタンデム型のフルカラー画像形成装置である。

この図4において、画像形成装置は、図示しない本体筐体内に、図4中時計方向に回転駆動される潜像担持体(1)が収納されており、潜像担持体(1)の周囲に、帯電装置(2)、露光装置(3)、現像装置(4)、中間転写体(6)、支持ローラ(7)、転写ローラ(8)等が配置されている。画像形成装置は、図示しないが複数枚の記録紙を収納する給紙カセットを備えており、給紙カセット内の記録紙(P)は、図示しない給紙ローラ

10

20

30

40

50

により1枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、中間転写体(6)と転写ローラ(8)の間に送り出され、定着手段(19)によって定着される。

【0091】

画像形成装置は、潜像担持体(1)を図4中時計方向に回転駆動して、潜像担持体(1)を帯電装置(2)で一様に帯電した後、露光装置(3)により画像データで変調されたレーザーを照射して潜像担持体(1)に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された潜像担持体(1)に現像装置(4)でトナーを付着させて現像する。画像形成装置は、現像装置(4)で潜像担持体にトナーを付着して形成されたトナー画像を、潜像担持体(1)から中間転写体に転写させる。これをシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、及びブラック(K)の4色それぞれについて行い、フルカラーのトナー画像を形成する。

10

【0092】

次に、図5は、リボルバタイプのフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。この画像形成装置は、現像装置の動作を切り替えることによって1つの潜像担持体(1)上に順次複数色のトナーを現像していくものである。そして、転写ローラ(8)で中間転写体(6)上のカラートナー画像を記録紙(P)に転写し、トナー画像の転写された記録紙(P)を定着部に搬送し、定着画像を得る。

【0093】

一方、画像形成装置は、中間転写体(6)でトナー画像を記録紙(P)に転写した潜像担持体(1)を更に回転して、クリーニング部(5)で潜像担持体(1)表面に残留するトナーをブレードにより掻き落として除去した後、除電部で除電する。画像形成装置は、除電部で除電した潜像担持体(1)を帯電装置(2)で一様に帯電させた後、上記同様に、次の画像形成を行う。なお、クリーニング部(5)は、ブレードで潜像担持体(1)上の残留トナーを掻き落とすものに限るものではなく、例えばファブラスシで潜像担持体(1)上の残留トナーを掻き落とすものであってもよい。

20

本発明の画像形成方法及び画像形成装置では、前記現像剤として本発明の前記トナーを用いているので良好な画像が得られる。

【0094】

<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、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、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などのその他の手段を有してなり、画像形成装置本体に着脱自在なものである。

30

【0095】

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、ファクシミリ、プリンターに着脱自在に備えさせることができ、後述する本発明の画像形成装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

40

【0096】

前記プロセスカートリッジは、例えば、図6に示すように、潜像担持体(1)を内蔵し、帯電装置(2)、現像装置(4)、転写ローラ(8)、クリーニング部(5)を含み、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。図6中、(L)は露光装置からの露光、(P)は記録紙をそれぞれ示す。前記潜像担持体(1)としては、前記画像形成装置と同様なものを用いることができる。前記帯電装置(2)には、任意の帯電部材が用いられる。

【0097】

次に、図に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについて示すと、潜像担持体(1)は、矢印方向に回転しながら、帯電装置(2)による帯電、露光手段(図示せず)による露光(L)により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。この

50

静電潜像は、現像装置(4)でトナー現像され、該トナー現像は転写ローラ(8)により、記録紙(P)に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の潜像担持体表面は、クリーニング部(5)によりクリーニングされ、更に除電手段(図示せず)により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

【0098】

<トナー粒子の粒径測定>

トナー粒子の体積平均粒径はコールターカウンター法により行われる。測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII、コールターマルチサイザーIII(いずれもコールター社製)があげられる。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布からトナーの体積平均粒径、個数平均粒径を求めることができる。

【0099】

チャンネルとしては、2.00~2.52 μ m未満; 2.52~3.17 μ m未満; 3.17~4.00 μ m未満; 4.00~5.04 μ m未満; 5.04~6.35 μ m未満; 6.35~8.00 μ m未満; 8.00~10.08 μ m未満; 10.08~12.70 μ m未満; 12.70~16.00 μ m未満; 16.00~20.20 μ m未満; 20.20~25.40 μ m未満; 25.40~32.00 μ m未満; 32.00~40.30 μ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 μ m以上乃至40.30 μ m未満の粒子を対象とする。

【0100】

本発明のトナーにおいて均一で十分な帯電をするためには、トナーの体積平均粒径が3~9 μ m、好ましくは4~8 μ m、より好ましくは4~7 μ mの範囲にあることが好ましい。3 μ m未満ではトナー付着力が相対的に増大し、電界によるトナー操作性が落ちるため好ましくない。また、9 μ mを超える場合は、細線の再現性など画像品位が低下する。

また、前記トナーの体積平均粒径と個数平均粒径の比(体積平均粒径/個数平均粒径)は、1.25以下が好ましく、1.20以下がより好ましく、1.17以下がさらに好ましい。1.25を超えると、トナー粒子の粒径の均一性が低いため突起部の大きさにバラつきが生じやすい。また、繰り返すうちに粒径の大きなトナーもしくは場合によっては小さなトナーが消費され、現像装置内に残存するトナーの平均粒径が変化するため、残存したトナーを現像するための最適な現像条件がずれてしまい、その結果、帯電不良、搬送量の極端な増加もしくは減少、トナー詰まり、トナーこぼれなど諸現象が発生しやすくなる。

【0101】

<トナー粒子の形状測定>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000により測定される。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、さらに測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000~1万個/ μ lとして前記装置によりトナー粒子の形状および分布を測定することによって得られる。

トナー粒子の平均円形度は0.930以上、好ましくは0.950以上、さらに好ましくは0.970以上とするのがよい。平均円形度が0.930未満であると、トナーの流動性が低いため現像における不具合を起こしやすく、また転写効率も低下する。

【0102】

< ビニル系樹脂微粒子の粒径測定 >

樹脂微粒子の粒径はUPA-150EX（日機装社製）を用いて測定を行った。
樹脂微粒子の粒径は50～200nm、好ましくは80～160nm、より好ましくは100～140nmが良い。50nm未満であるとトナー表面に十分な大きさの突起部を形成させるのが困難であり、また200nmを超えると突起部が不均一になりやすいので好ましくない。また、体積平均粒径と個数平均粒径の比（体積平均粒径/個数平均粒径）は、1.25以下が好ましく、1.20以下がより好ましく、1.17以下がさらに好ましい。1.25を超えると、樹脂微粒子の粒径の均一性が低いため樹脂微粒子の埋没率にバラつきが生じやすい。

10

【0103】

< 分子量測定（GPC） >

樹脂の分子量測定は、GPC（gel permeation chromatography）によって、以下の条件で測定した。

- ・装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）
- ・カラム：KF801～807（ショウデックス社製）・温度：40
- ・溶媒：THF（テトラヒドロフラン）
- ・流速：1.0mL/分
- ・試料：濃度0.05～0.6%の試料を0.1mL注入した。

以上の条件で測定した樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して樹脂の数平均分子量および重量平均分子量を算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製ShowdexSTANDARDのStd.No.S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0、S-0.580、トルエンを用いた。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

20

【0104】

< ガラス転移温度（Tg）測定（DSC） >

Tgを測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-100を使用した。

まず試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度10/minで150まで加熱した後、150で10min間放置、室温まで試料を冷却して10min放置、窒素雰囲気下で再度150まで昇温速度10/minで加熱してDSC測定を行った。Tgは、TAS-100システム中の解析システムを用いて、Tg近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

30

【0105】

< 酸価測定 >

樹脂の酸価はJIS K1557-1970に準じて測定される。具体的な測定方法を以下に示す。

- ・試料の粉碎品約2gを精秤する（W（g））。
- ・200mlの三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール（2：1）の混合溶液100mlを加え、5時間溶解した後、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加える。
- ・0.1規定の水酸化カリウムアルコール溶液を用いて上記溶液をビュレットを用いて滴定する。この時のKOH溶液の量をS（ml）とする。
- ・ブランクテストをし、この時のKOH溶液の量をB（ml）とする。
- ・次式により酸価を計算する。

40

酸価 = $\{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$
(f：KOH溶液のファクター)

【0106】

50

< 固形分濃度測定 >

油相の固形分濃度の測定は以下のようにして行った。

あらかじめ質量が正確に秤量されたアルミ皿（1～3 g 程度）の上に、油相 2 g 程度を 30 秒以内に乘せ、乗せた油相の質量を正確に秤量する。これを 150 のオープンに 1 時間入れ溶媒を蒸発させた後、オープンから取り出し放置冷却し、アルミ皿と油相固形分を合わせた質量を電子天秤で測定する。アルミ皿と油相固形分を合わせた質量からアルミ皿の質量を引いて油相固形分の質量を算出し、それを乗せた油相の質量で除して油相の固形分濃度を算出する。また、油相中の固形分に対する溶媒の量の割合は、油相の質量から油相固形分の質量を引いた値（溶媒の質量）を油相固形分の質量で除した値である。

【0107】

< 樹脂微粒子の平均高さ D 1、埋没部の平均深さ D 2、平均露出径 R 1、平均開口径 R 1'、表面被覆率の計測 >

樹脂微粒子（第二の樹脂）の平均高さ D 1、埋没部の平均深さ D 2、平均露出径 R 1、平均開口径 R 1'、及び表面被覆率の計測は以下のようにして行った。

30 分硬化型のエポキシ樹脂を装置専用のスタブに滴下し 30 分放置する。試料をエポキシ樹脂上にまぶし、一昼夜以上おいた後、ウルトラマイクローム（ウルトラソニック）にてトナー断面を作製する。トナー断面を走査型透過電子顕微鏡（STEM）、もしくは Schottky 型電界放射型走査型電子顕微鏡（Schottky FE-SEM）で観察し、得られた断面画像から画像解析式粒度分布測定ソフトウェア "Mac-View"（マウンテック社製）を用いて、第一の樹脂に埋没した 100 個以上の樹脂微粒子に対して、前記樹脂微粒子の露出部分の高さ D 1、埋没部の深さ D 2、露出径（長軸長さ）R 1、及び前記第二の樹脂が埋没する前記第一の樹脂の開口径（長軸長さ）R 1' を計測し、平均値を求めた。また 100 個以上のトナーに対して前記露出部分表面被覆率の平均値と標準偏差を求めた。

ここでいう前記露出部分の表面被覆率とは、トナー芯粒子の外周長さに対する前記露出部分の長軸長さの合計の割合をパーセンテージで表したものと定義する。

【実施例】

【0108】

以下に実施例を示すが、本発明の範囲はこれらの実施例によって制限されるものではない。また、実施例における部は質量部を示し、濃度についての % は質量 % を示す。

【0109】

< 樹脂微粒子分散液 1 の製造方法 >

冷却管、攪拌機および窒素導入管のついた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 0.7 部、イオン交換水 498 部をいれ、攪拌しながら 80 に加熱して溶解させた後、過硫酸カリウム 2.6 部をイオン交換水 104 部に溶解させたものを加え、その 15 分後に、スチレンモノマー 200 部、n-オクタンチオール 4.2 部の単量体混合液を 90 分かけて滴下し、その後さらに 60 分間 80 に保ち重合反応をさせた。

その後、冷却して体積平均粒子径 135 nm の白色の [樹脂微粒子分散液 1] を得た。得られた [樹脂微粒子分散液 1] を 2 ml シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得られた乾固物を測定したところ、数平均分子量が 8300、重量平均分子量が 16900、Tg が 84 であった。

【0110】

< 樹脂微粒子分散液 2 の製造方法 >

冷却管、攪拌機および窒素導入管のついた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 0.7 部、イオン交換水 498 部をいれ、攪拌しながら 80 に加熱して溶解させた後、過硫酸カリウム 2.5 部をイオン交換水 98 部に溶解させたものを加え、その 15 分後に、スチレンモノマー 160 部、下記化学式で示される [化合物 1] 40 部の単量体混合液を 90 分かけて滴下し、その後さらに 60 分間 80 に保ち重合反応をさせた。

その後、冷却して体積平均粒子径 115 nm の白色の [樹脂微粒子分散液 2] を得た。得られた [樹脂微粒子分散液 2] を 2 ml シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得られた乾固物を測定したところ、数平均分子量が 98400、重量平均分子量が 421900、Tg

10

20

30

40

50

が 70 であった。

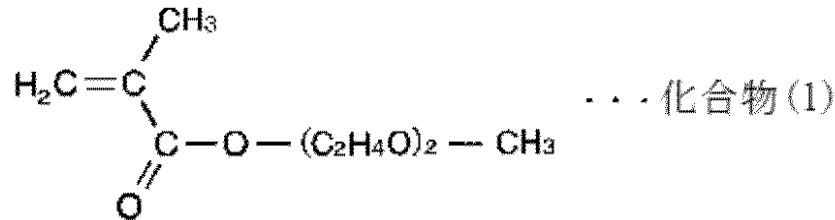
【0111】

<樹脂微粒子分散液3の製造方法>

冷却管、攪拌機および窒素導入管のついた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 0.7部、イオン交換水 498部をいれ、攪拌しながら 80 に加熱して溶解させた後、過硫酸カリウム 2.5部をイオン交換水 98部に溶解させたものを加え、その 15分後に、スチレンモノマー 130部、下記構造の [化合物1] 70部の単量体混合液を 90分かけて滴下し、その後さらに 60分間 80 に保ち重合反応をさせた。

【0112】

【化1】



10

【0113】

その後、冷却して体積平均粒子径 115 nmの白色の [樹脂微粒子分散液3] を得た。得られた [樹脂微粒子分散液3] を 2ml シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得られた乾固物を測定したところ、数平均分子量が 87600、重量平均分子量が 391700、Tg が 48 であった。

20

【0114】

<樹脂微粒子分散液4の製造方法>

冷却管、攪拌機および窒素導入管のついた反応容器中に、ドデシル硫酸ナトリウム 0.7部、イオン交換水 498部をいれ、攪拌しながら 80 に加熱して溶解させた後、過硫酸カリウム 2.6部をイオン交換水 104部に溶解させたものを加え、その 15分後に、スチレンモノマー 170部、ブチルアクリレート 30部、n-オクタンチオール 4.2部の単量体混合液を 90分かけて滴下し、その後さらに 60分間 80 に保ち重合反応をさせた。

30

その後、冷却して体積平均粒子径 135 nmの白色の [樹脂微粒子分散液4] を得た。得られた [樹脂分散液4] を 2ml シャーレに取り、分散媒を蒸発させて得られた乾固物を測定したところ、数平均分子量が 8600、重量平均分子量が 17300、Tg が 55 であった。

【0115】

<ポリエステル1の合成>

冷却管、攪拌機およ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部、テレフタル酸 208部、アジピン酸 46部およびジブチルスズオキシド 2部を投入し、常圧下、230 で8時間反応させた。次に、10~15 mmHgの減圧下で5時間反応させた後、反応槽中に無水トリメリット酸 44部を添加し、常圧下、180 で2時間反応させて、[ポリエステル1] を合成した。得られた [ポリエステル1] は、数平均分子量が 2,500、重量平均分子量が 6,700、ガラス転移温度が 43、酸価が 25 mg KOH/g であった。

40

【0116】

<ポリエステル2の合成>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド 2モル付加物 264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 523部、テレフタル酸 123部、アジピン酸 173部およびジブチルチンオキサイド 1部を入れ、常圧 230 で8時間反応し、さらに 10~15 mmHgの減圧で8時間反応し

50

た。その後、反応容器に無水トリメリット酸 26 部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[ポリエステル2]を得た。[ポリエステル2]は、数平均分子量4000、重量平均分子量47000、Tg65、酸価12mg KOH/gであった。

【0117】

<イソシアネート変性ポリエステル1の合成>

冷却管攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルスズオキシド2部を仕込み、常圧下、230で8時間反応させた。次に、10~15mmHgの減圧下で、5時間反応させて、[中間体ポリエステル1]を合成した。得られた[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量が2,200、重量平均分子量が9,700、ガラス転移温度が54、酸価が0.5mg KOH/g、水酸基価が52mg KOH/gであった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100で5時間反応し、[イソシアネート変性ポリエステル1]を得た。

【0118】

<マスターバッチの作製>

カーボンブラック(キャボット社製リーガル400R):40部、結着樹脂:ポリエステル樹脂(三洋化成RS-801 酸価10、Mw20,000、Tg64):60部、水:30部をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130に設定した2本ロールにより45分間混練を行い、パルペライザーで1mmの大きさに粉碎し、[マスターバッチ1]を得た。

【0119】

[実施例1]

<油相作製工程>

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[ポリエステル1]545部、[パラフィンワックス(融点74)]181部、酢酸エチル1450部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間で30に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル100部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1]1500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、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、顔料、WAXの分散を行った。次いで、[ポリエステル2]の66%酢酸エチル溶液655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]を得た。

[顔料・WAX分散液1]976部をTKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合した後、[イソシアネート変性ポリエステル1]88部を加えTKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmにて1分間混合して[油相1]を得た。得られた[油相1]の固形分を測定したところ52.0質量%であり、固形分に対する酢酸エチルの量は92質量%であった。

【0120】

<水相の調製>

イオン交換水970部、分散安定用の有機樹脂微粒子(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のナトリウム塩の共重合体)の25wt%水性分散液40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95部、酢酸エチル98部を混合攪拌したところpH6.2となった。これに、10%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH9.5に調整し、[水相1]を得た。

【0121】

<芯粒子作製工程>

得られた [油相 1] に [水相 1] 1200部を加え、ミキサーのせん断熱による温度上昇を抑えるために水浴で冷却をすることにより液中温度を20~23の範囲になるように調整しながら、TKホモミキサーを用い回転数8,000~15,000rpmで調整して2分間混合したのち、アンカー翼を取り付けたスリーワンモーターで回転数130~350rpmの間に調整しながら10分間攪拌し、芯粒子となる油相の液滴が水相に分散された [芯粒子スラリー 1] を得た。

【0122】

<突起部の形成>

[芯粒子スラリー 1] をアンカー翼を取り付けたスリーワンモーターで回転数130~350rpmの間に調整して攪拌しながら、液温が22の状態、[樹脂微粒子分散液 1] 106部とイオン交換水71部を混合したもの(固形分濃度15%)を3分間かけて滴下した。滴下後、回転数を200~450rpmの間に調整して30分間攪拌を続け、[複合粒子スラリー 1] を得た。この [複合粒子スラリー 1] を1ml取って10mlに希釈し、遠心分離を行ったところ、上澄み液は透明であった。

10

【0123】

<脱溶剤>

攪拌機および温度計をセットした容器に、[複合粒子スラリー 1] を投入し、攪拌を行いながら30で8時間脱溶剤を行い、[分散スラリー 1] を得た。[分散スラリー 1] を少量スライドグラス上に置き、カバーガラスを挟んで光学顕微鏡にて200倍の倍率で様子を観察したところ、均一な着色粒子が観察された。また [分散スラリー 1] を1ml

20

【0124】

<洗浄・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12,000rpmで10分間)した後濾過した。

(2): (1)の濾過ケーキにイオン交換水900部を加え、超音波振動を付与してTKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10\mu\text{C}/\text{cm}$ 以下となるようにこの操作を繰り返した。

(3): (2)のリスラリー液のpHが4となる様に10%塩酸を加え、そのままスリーワンモーターで攪拌30分後濾過した。

30

(4): (3)の濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。リスラリー液の電気伝導度が $10\mu\text{C}/\text{cm}$ 以下となるようにこの操作を繰り返し [濾過ケーキ 1] を得た。

[濾過ケーキ 1] を循風乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き $75\mu\text{m}$ メッシュで篩い、[トナー母体 1] が得られた。得られた [トナー母体 1] を走査電子顕微鏡で観察したところ、芯粒子の表面にビニル樹脂が均一に融着していた。

【0125】

<露出部扁平化工程>

得られた [トナー母体 1] 100部をヘンシェルミキサーに入れ、回転数を5000rpmに設定し、処理時間30分間混合攪拌を行い、[処理後トナー母体 1] が得られた。得られた [処理後トナー母体 1] を走査電子顕微鏡で観察したところ、芯粒子の表面に扁平化したビニル樹脂が均一に融着していた。

40

【0126】

<外添剤付着工程>

[処理後トナー母体 1] 100部に対し、市販のシリカ微粉体RX50 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径40nm] 1.5部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き $60\mu\text{m}$ の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 1] を得た。

【0127】

50

[実施例 2]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] を [樹脂微粒子分散液 2] に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 2] を得た。

[処理後トナー母体 2] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 2] を得た。

【 0 1 2 8 】

[実施例 3]

実施例 1 のドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 48.5 % 水溶液 95 部を 285 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 3] が得られた。

[処理後トナー母体 3] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 3] を得た。

【 0 1 2 9 】

[実施例 4]

実施例 1 の前記露出部扁平化工程の処理時間を 30 分から 2 分に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 4] が得られた。

[処理後トナー母体 4] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 4] を得た。

【 0 1 3 0 】

[実施例 5]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] 106 部を 20 部に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 5] が得られた。

[処理後トナー母体 5] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 5] を得た。

【 0 1 3 1 】

[実施例 6]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] を [樹脂微粒子分散液 3] に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 6] が得られた。

[処理後トナー母体 6] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 6] を得た。

【 0 1 3 2 】

[実施例 7]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] 106 部を 530 部に変更し、滴下する際、同時に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 190 部を滴下する以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 7] が得られた。

[処理後トナー母体 7] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製；平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μm の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 7] を得た。

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

[実施例 8]

実施例 1 の [水相 1] に [樹脂微粒子分散液 1] を添加した以外は実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 8] が得られた。

[処理後トナー母体 8] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 8] を得た。

【 0 1 3 4 】

[実施例 9]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] を [樹脂微粒子分散液 4] に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 9] が得られた。

[処理後トナー母体 9] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 9] を得た。

【 0 1 3 5 】

[実施例 10]

実施例 1 の [イソシアネート変性ポリエステル 1] を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 10] が得られた。

[処理後トナー母体 10] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 10] を得た。

【 0 1 3 6 】

[実施例 11]

実施例 1 のドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 48.5% 水溶液 9.5 部を 47.5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 11] が得られた。

[処理後トナー母体 11] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 11] を得た。

【 0 1 3 7 】

[実施例 12]

実施例 1 の前記露出部扁平化工程の処理時間を 30 分から 30 秒に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 12] が得られた。

[処理後トナー母体 12] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 12] を得た。

【 0 1 3 8 】

[実施例 13]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] 106 部を 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、 [処理後トナー母体 13] が得られた。

[処理後トナー母体 13] 100 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 50 [日本アエロジル社製； 平均一次粒径 40 nm] 1.5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 60 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、 [トナー 13] を得た。

【 0 1 3 9 】

[実施例 14]

10

20

30

40

50

実施例 1 のシリカ微粉体 R X 5 0 をシリカ微粉体 O X 5 0 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径 4 0 n m] に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、[トナー 1 4] が得られた。

[処理後トナー母体 1 4] 1 0 0 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径 4 0 n m] 1 . 5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 6 0 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 1 4] を得た。

【 0 1 4 0 】

[比較例 1]

実施例 1 の [樹脂微粒子分散液 1] を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 1 5] が得られた。

[処理後トナー母体 1 5] 1 0 0 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径 4 0 n m] 1 . 5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 6 0 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 1 5] を得た。

【 0 1 4 1 】

[比較例 2]

実施例 1 のドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 4 8 . 5 % 水溶液 9 5 部を 1 2 5 部に変更し、実施例 1 の前記露出部扁平化工程を行わなかった以外は実施例 1 と同様に行い、[処理後トナー母体 1 6] が得られた。

[処理後トナー母体 1 6] 1 0 0 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径 4 0 n m] 1 . 5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 6 0 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 1 6] を得た。

【 0 1 4 2 】

[比較例 3]

実施例 1 の添加剤付着工程、露出部分扁平化工程を以下に変えたこと以外は、実施例 1 と同様に行い、[トナー 1 7] を得た。

< 前記露出部の形成・露出部扁平化工程 >

比較例 1 で得られた [処理後トナー母体 1 5] 1 0 0 部と、[樹脂微粒子分散液 1] の乾固物 2 0 部とをヘンシェルミキサーに入れ、回転数を 5 , 0 0 0 r p m に設定し、処理時間 3 0 分間混合攪拌を行い、[処理後トナー母体 1 7] を得た。

[処理後トナー母体 1 7] 1 0 0 部に対し、市販のシリカ微粉体 R X 5 0 [日本アエロジル社製; 平均一次粒径 4 0 n m] 1 . 5 部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き 6 0 μ m の篩を通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことで、[トナー 1 7] を得た。

【 0 1 4 3 】

上記により得られたトナーと擬似劣化させたトナーを作製し、劣化前後の特性変化を評価する。擬似劣化は、各 [処理後トナー母体] 2 0 g とアクリルビーズ 3 0 g を 1 0 0 m l ポリ瓶に入れ、ロールミルで 2 4 時間回転、攪拌させた。これら結果を、つぎの表 1、表 2 に纏めて記載する。

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

【表 1】

	D2/D1	R1/D1	R1/R1'	突起部表面被覆率		突起部埋没率
				平均値(%)	標準偏差	
実施例1	2.8	4.2	1.5	72	3.5	74
実施例2	3.3	4.8	1.4	76	5.8	76
実施例3	1.5	3.4	1.2	69	8.8	60
実施例4	2.2	3.2	1.8	59	4.5	69
実施例5	2.8	4.0	1.6	38	3.2	73
実施例6	4.5	4.9	1.5	44	7.3	82
実施例7	1.2	3.8	1.3	98	9.3	55
実施例8	1.8	4.0	1.5	69	8.2	64
実施例9	3.9	5.2	1.5	32	2.5	80
実施例10	2.6	3.9	1.5	75	3.2	72
実施例11	0.8	1.4	1.1	55	11.3	44
実施例12	1.3	2.6	1.2	62	3.4	57
実施例13	2.7	3.8	1.5	23	2.0	73
実施例14	2.8	4.2	1.5	72	3.5	74
比較例1	-	-	-	-	-	-
比較例2	0.9	1.7	1.0	56	3.6	47
比較例3	0.1	1.4	1.0	63	14.6	12

10

20

【 0 1 4 5 】

【表 2】

	地肌汚れ	耐固着性	転写率	転写ムラ	ハーフトーン再現性	画像濃度変化	定着下限温度	ホットオフセット	クリーニング性	帯電ローラ汚れ	感光体削れ
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	○	◎	◎	◎	○	×	◎	◎	○	◎	◎
比較例1	×	×	○	△	△	△	◎	◎	△	◎	◎
比較例2	○	◎	×	×	×	△	◎	◎	○	×	○
比較例3	×	×	×	×	×	×	◎	◎	○	×	×

30

【 0 1 4 6 】

以上の結果から、本発明のトナーは、帯電性、現像耐久性、耐固着性、転写性、クリーニング性、耐熱保管性、低温定着性に優れ、高品質な画像形成を可能とするので、電子複写機、プリンタ或いはファクシミリ等の画像形成装置に用いるトナーとして好適であることが理解される。

40

【符号の説明】

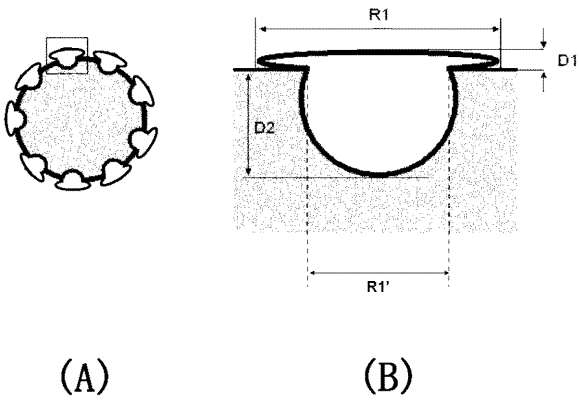
【 0 1 4 7 】

- 1 潜像担持体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 クリーニング部
- 6 中間転写体
- 7 支持ローラ

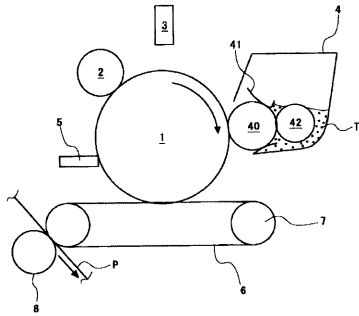
50

8	転写ローラ	
9	加熱ローラ	
10	アルミ芯金	
11	弾性体層	
12	PFA表層	
13	ヒータ	
14	加圧ローラ	
15	アルミ芯金	
16	弾性体層	
17	PFA表層	10
18	未定着画像	
19	定着手段	
L	露光	
40	現像ローラ	
41	薄層形成部材	
42	供給ローラ	
P	記録紙	
T	静電荷像現像用トナー	
【先行技術文献】		
【特許文献】		20
【0148】		
【特許文献1】	特許第2838410号公報	
【特許文献2】	特許第2750853号公報	
【特許文献3】	特開2008-191639号公報	
【特許文献4】	特開2008-90256号公報	
【特許文献5】	特開2003-202701号公報	

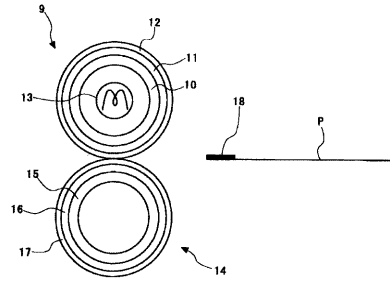
【 図 1 】



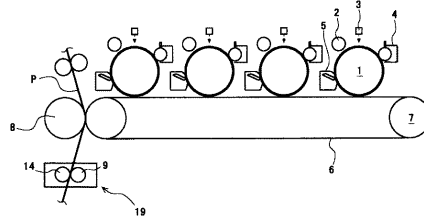
【 図 2 】



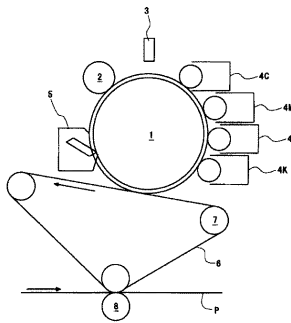
【 図 3 】



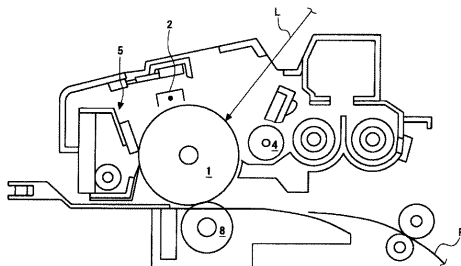
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 G 9/08 3 1 1	
	G 0 3 G 9/08 3 2 5	

(72)発明者 御厨 義博
 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 野 崎 剛
 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 石川 義通
 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 不破 一興
 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 三木 智晴
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H500 AA01 AA08 AA09 AA10 BA16 BA17 CA02 CA03 CA06 CA14
 CB12 EA41D EA42D EA62D