

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4745823号
(P4745823)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)
 G 0 3 G 15/36 (2006. 01)
 G 0 3 G 15/20 (2006. 01)
 G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1
 G 0 3 G 21/00 3 8 2
 G 0 3 G 15/20 5 3 5
 G 0 3 G 9/08
 G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 4 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-377074 (P2005-377074)
 (22) 出願日 平成17年12月28日 (2005. 12. 28)
 (65) 公開番号 特開2007-178720 (P2007-178720A)
 (43) 公開日 平成19年7月12日 (2007. 7. 12)
 審査請求日 平成20年12月25日 (2008. 12. 25)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 岡本 直樹
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 馬場 善信
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程と、帯電した静電潜像担持体に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを含む現像剤で現像して、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録材に静電転写させる転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着させる定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

i) 該画像形成方法は、主走査方向と副走査方向のうち少なくとも一方が、記録材の長さ以上となるように静電潜像担持体上にトナー像を形成し、該トナー像を記録材に転写するものであり、

i i) 該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子と無機微粒子を有し、

該トナー粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を溶融混練して得られる着色樹脂組成物を粉碎して得られたものであり、

該トナーは、

a) 140℃における貯蔵弾性率 G' (140℃) が $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 未満

b) 45% MeOH水溶液に対するUV透過率が31乃至61%

c) 下記式(1)から求められる圧縮度Cが38乃至56%

$$\text{圧縮度 } C (\%) = 100 \times (P - A) / P \quad (1)$$

(式中、Aはゆるみ見掛け密度 (g/cm^3)、Pは固め見掛け密度 (g/cm^3) である。)

であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】

該トナーは、平均円形度が0.920～0.970であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】

該トナーは、該結着樹脂の主たる成分としてポリエステルユニットを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】

該定着工程における定着圧が、0.03乃至0.30MPaであることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法において、電子写真感光体、或いは静電記録誘導体等の静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像剤で現像して、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写部材を介して／介さずに記録材に静電転写させる転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着させる定着工程とを少なくとも有する画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯端末等によって取り込まれた画像データやポスター等のグラフィック画像をユーザーがデジタル複写機、デジタルLBPなどの画像形成装置を用いて出力する機会が増加している。そのため、従来の光学フィルムカメラの現像や軽印刷と同様に画像を用紙全面に出力する必要性が高まっている。このような市場のニーズを受けて、画像形成装置に全面縁無し対応の画像形成機能を付加させる提案が成されている(特許文献1、特許文献2)。

【0003】

また、出力画像の色味や光沢度を写真プリントに近づけるために、記録材の厚みや光沢、強度を限定するとともに、裁断機能等により余白が無い全面縁無し画像を形成する旨の提案がなされている(特許文献3)。これは、フィルム写真と同等の画質を達成するためには、画像形成方法に用いられるトナー、記録材、プリンタ、後処理工程の適正化を必要とするものであるが、記録材の限定や裁断機能等の後処理工程を付加することなく全面縁無し対応の画像が出力でき得る画像形成方法が広く望まれている。

【0004】

そこで、全面縁無し対応の画像形成に関わる技術的課題を以下に述べる。

【0005】

全面縁無し対応の画像形成の場合には、特に先端に余白が無い記録材が定着ニップ部に突入した際に、記録材上のトナー像が加熱部材から分離しない、所謂「巻きつきオフセット現象」が発生しやすい傾向がある。この巻きつきオフセット現象は、トナーの特性によるところが大きく、全面縁無し対応の画像形成における検討は未だ十分でない。また、先端に余白が無い記録材の場合は、定着ニップ部へ記録材を引き込む力が直接トナー像にかかるため、先端部のトナー像が乱れたり、トナーが飛散しやすくなる、所謂「定着飛び散り現象」が発生しやすい傾向がある。この定着飛び散り現象は、トナーの流動性や定着ニップ部へ記録材を引き込む力、すなわち定着ニップ部の加圧力の影響を受けやすい。

【0006】

また、転写部において記録材のサイズ以上の画像を形成する必要があるため、先端・後端・左右端の切断面にトナーが回り込みやすい。そのため、記録材が定着ニップ部に突入した際に、定着ニップ部の記録材が通過しない部分においては、記録材の切断面のトナー

10

20

30

40

50

がそのまま定着ニップ部に突入し、加熱部材や加圧部材といった定着部材を汚染しやすくなる傾向にある。

【0007】

よって、全面縁無し対応の画像形成の場合には、上記した現象が技術的な課題となっているため、全面縁無し対応の画像形成に適したトナーを用いた画像形成方法が広く求められている。

【0008】

【特許文献1】特開2003-98915

【特許文献2】特開2004-45457

【特許文献3】特開2004-118020

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、全面縁無し画像を形成する際、特に先端に余白が無い記録材が定着部に突入した際の、定着部における巻きつきオフセット現象を防止するとともに、先端部のトナー像の乱れやトナーの飛散といった定着飛び散り現象を抑制できるトナーを用いた画像形成方法を提供することである。

【0010】

また、本発明の目的は、全面縁無し画像を形成する際の、転写部における記録材の先端・後端・左右端の切断面へのトナーの回り込みを抑制し、加熱部材や加圧部材といった定着部材の汚染を防止しうるトナーを用いた画像形成方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的は、下記の本発明の構成により達成される。

【0012】

本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程と、帯電した静電潜像担持体に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを含む現像剤で現像して、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録材に静電転写させる転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着させる定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

30

i) 該画像形成方法は、主走査方向と副走査方向のうち少なくとも一方が、記録材の長さ以上となるように静電潜像担持体上にトナー像を形成し、該トナー像を記録材に転写するものであり、

ii) 該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子と無機微粒子を有し、

該トナー粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を溶融混練して得られる着色樹脂組成物を粉砕して得られたものであり、

該トナーは、

a) 140℃における貯蔵弾性率 G' (140℃) が $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 未満

40

b) 45% MeOH水溶液に対するUV透過率が31乃至61%

c) 下記式(1)から求められる圧縮度Cが38乃至56%

$$\text{圧縮度 } C (\%) = 100 \times (P - A) / P \quad (1)$$

(式中、Aはゆるみ見掛け密度 (g/cm^3)、Pは固め見掛け密度 (g/cm^3) である。)

であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0013】

また本発明は、前記画像形成方法において、該トナーが、平均円形度が0.920~0.970であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0015】

50

また本発明は、前記画像形成方法において、該トナーが、該結着樹脂の主たる成分としてポリエステルユニットを含有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0016】

また本発明は、前記画像形成方法において、該定着工程における定着圧が、0.03乃至0.30MPaであることを特徴とする画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、請求項1に記載の画像形成方法であることで、全面縁無し画像を形成する際、特に先端に余白が無い記録材が定着ニップ部に突入した際の、定着ニップ部における巻きつきオフセット現象を防止するとともに、先端部のトナー像の乱れやトナー飛散といった定着飛び散り現象を抑制できるという効果を有する。また、記録材の厚みが異なる場合、特に薄紙における巻きつきオフセット現象を抑制でき得るという効果も有する。

10

【0018】

また本発明によれば、請求項1及び／又は請求項2に記載の画像形成方法であることで、全面縁無し画像を形成する際、転写部での記録材の切断面へのトナーの回り込みを防止し、定着部材の汚染を抑制できるとともに、定着ニップ部においては、特に先端に余白が無い記録材が定着部に突入した際の、先端部のトナー像の乱れやトナー飛散といった定着飛び散り現象を更に抑制できるという効果を有する。

【0019】

また本発明によれば、請求項3に記載の画像形成方法であることで、ポリエステルユニットを少なくとも含有する結着樹脂を用いたトナーの定着特性により、巻きつきオフセット現象や定着飛び散り現象を更に抑制できるという効果を有する。

20

【0020】

また本発明によれば、請求項4に記載の画像形成方法であることで、定着ニップ部への記録材を引き込む力を小さくすることができ、記録材の種類によらず、定着飛び散り現象を更に抑制できるとともに、定着部材への汚染を更に抑制できるという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

【0022】

まず、本発明の画像形成方法に用いるトナーの物性について詳しく説明する。

30

【0023】

<トナー物性>

本発明の画像形成装置に用いるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子と無機微粒子を有し、

a) 140℃における貯蔵弾性率 G' (140℃) が $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 未満

b) 40% MeOH水溶液に対するUV透過率が10～80%であることで、本発明の課題が解決される。

【0024】

40

具体的には、トナーの貯蔵弾性率 G' (140℃) が、 $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 未満の粘弾性であることで、全面縁無し画像を形成する際、特に先端に余白が無い記録材が定着ニップ部に突入した際の巻きつきオフセット現象が効果的に抑制される。貯蔵弾性率 G' は、高分子における弾性、即ち応力に対する可逆な性質を表す指標である。トナーの貯蔵弾性率 G' は、定着ニップ部においてトナーが熱と圧力により変形した際にもとの状態に復元する力を表すものである。つまりトナーを形成する分子内にばねのような性質があるかどうかを示している。また、トナーの貯蔵弾性率 G' を算出するに当たっての140℃という温度は、必ずしも定着設定温度と一致しないが、例えば、定着設定温度を200℃に設定し、定着圧0.10MPa、記録材の定着ニップ部での滞留時間を100msecとした際に、熱電対を貼り付けた記録材上の温度測定結果は

50

140℃となる。

【0025】

トナーの貯蔵弾性率 G' (140℃) が、 $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 未満であると、トナーの弾性が小さくなり、加熱部材への巻きつきオフセットが悪化する。一方、貯蔵弾性率 G' (140℃) が $1.0 \times 10^5 \text{ dN/m}^2$ 以上であると、定着ニップ内で加熱部材からの熱を受けて溶融するまでの時間が長くなることで、溶融しきらないトナーによる定着部材への汚染が悪化してしまう。

【0026】

また、定着ニップ部におけるトナーの特性としては、定着部材に対する離型性が重要である。そこで、トナーの貯蔵弾性率 G' (140℃) が上記範囲にあることとともに、トナーの 4.5% MeOH 水溶液に対する UV 透過率が 10～80% の濡れ性を有することで、トナーが溶融し始める際に、トナー中に含有される離型剤がトナー粒子表面へ染み出しやすくなり、トナー粒子間に離型剤が潤滑しトナー層と加熱部材間の離型作用が更に向上することで、巻きつきオフセット現象を更に抑制できる。更には、トナー中に含有される離型剤のトナー粒子表面への染み出しを制御することにより、定着ニップ内で加熱部材からの熱を受けて溶融するまでの時間が制御できるので、トナー像の乱れやトナー飛散といった定着飛び散り現象を抑制できるという相乗効果を有する。

【0027】

トナーの 4.5% MeOH 水溶液に対する UV 透過率が 10% 未満であると、加熱部材への巻きつきオフセットが悪化する。UV 透過率が 80% を超えると、トナーとしての流動性が悪化して、現像工程や転写工程において感光体へのトナーの融着や、転写部材の汚染が発生してしまう場合がある。

【0028】

また、本発明の画像形成方法に用いるトナーは、平均円形度が 0.920～0.970 であることが好ましい。トナーの平均円形度が 0.920～0.970 であることで、転写部での記録材の切断面へのトナーの回り込みを防止し、定着部材の汚染を抑制できる。また、定着ニップ部においては、特に先端に余白が無い記録材が定着部に突入した際の、先端部のトナー像の乱れやトナー飛散といった定着飛び散り現象を更に抑制できる。

【0029】

トナーの平均円形度が 0.970 を超えると、転写部において、トナーが真球状に近づくため記録材との接触面積が減少し、記録材端面のトナーが切断面へ回り込みやすくなり、定着部材汚染を促進してしまう傾向がある。また、定着ニップ部へ先端に余白が無い記録材が突入する際にトナー像の乱れやトナー飛散を促進してしまう傾向がある。一方、トナーの平均円形度が 0.920 未満であると、トナーと電子写真部材との接触面積が増大して、鏡映力による電子写真部材への付着性が増し、現像工程における部材汚染や、転写工程での転写不良によるドット抜け（所謂、中抜け）が発生してしまう場合がある。

【0030】

また、本発明の画像形成方法に用いるトナーは、下記式 (1) から求められる圧縮度 C が 30 乃至 60% であることが好ましい。

$$\text{圧縮度 } C (\%) = 100 \times (P - A) / P \quad (1)$$

(式中、 A はゆるみ見掛け密度 (g/cm^3)、 P は固め見掛け密度 (g/cm^3) である。)

【0031】

トナーの圧縮度 C が 30 乃至 60% であることで、転写時における記録材端面のトナーの切断面への回り込みが抑制され、定着部材汚染を抑制することができる。又、定着ニップ部へ先端に余白が無い記録材が突入する際に、トナー層の先端部におけるトナー像の乱れやトナー飛散を抑制でき得る。トナーの圧縮度 C が 30% 未満であると、転写時におけるトナーの飛散が起りやすくなることで、記録材端面のトナーが切断面へ回り込みやすくなり、定着部材汚染を促進してしまう傾向がある。また、定着ニップ部へ先端に余白が無い記録材が突入する際にトナー像の乱れやトナー飛散を促進してしまう傾向がある。ト

10

20

30

40

50

ナーの圧縮度Cが60%を超えると、転写時の転写部材によるせん断力により、記録材上のトナー像が乱れ、ドット再現性に優れた画像が得られなくなる場合がある。

【0032】

また、本発明の画像形成方法に用いるトナーは、結着樹脂の主たる成分として少なくともポリエステルユニットを含有することが好ましい。少なくともポリエステルユニットを有する樹脂は、低温定着性に優れた性能を有する。そのため、全面縁無し対応の画像形成の際には、定着ニップ部へ先端に余白が無い記録材が突入する際に、トナー層が溶融しやすいことが必要であるので、好ましく用いられる。

【0033】

従来、トナー用結着樹脂としてはポリエステル樹脂及びスチレン系樹脂などのビニル系共重合体が主に使用されている。ポリエステル樹脂は低温定着性に優れた性能を有しているが、その反面高温でのオフセット現象を発生しやすいという欠点を有すると言われている。この欠点を補うためにポリエステル樹脂の分子量を上げて粘弾性特性を改良する試みが行われてきたが、この場合には低温定着性を損なう傾向がある。また、トナー製造時の粉碎性についても悪化させてしまいトナーの微粒子化にも適さない結着樹脂となってしまう。

【0034】

一方、スチレン系樹脂などのビニル系共重合体は、トナー製造時の粉碎性に優れ、高分子量化が容易なため耐高温オフセット性には優れている。しかし、低温定着性を向上させるために低分子量化したり、ガラス転移温度を下げたりと耐ブロッキング性や現像性が悪化してしまうという傾向があった。

【0035】

よって、本発明においては、これら2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合、及び／又はハイブリッド化したものが、より好ましく用いられる。

【0036】

次に、本発明に用いるトナーの材料構成について詳しく説明する。

【0037】

<トナー材料構成>

本発明で使用できる結着樹脂は、公知のものが使用できるが、上記したように結着樹脂の主たる成分としてポリエステルユニットを含有することが好ましい。好ましく用いられる結着樹脂としては、(a)ポリエステル樹脂、(b)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有しているハイブリッド樹脂、(c)ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、(d)ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物、(e)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、及び(f)ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物から選択される樹脂である。

【0038】

これら(a)～(f)の樹脂の分子量分布を調整することにより、本発明の画像形成方法に用いられるトナーの粘弾性を達成することができる。

【0039】

結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合は、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物又は多価カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。ハイブリッド樹脂におけるポリエステルユニットを生成する場合に用いられるモノマーも同様である。

【0040】

具体的には、例えば二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリ

10

20

30

40

50

オキシプロピレン（６）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブテンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，４－シクロヘキサジメタノール、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グリコール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等が挙げられる。

【００４１】

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、１，２，３，６－ヘキサンテトロール、１，４－ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，５－ペンタントリオール、グリセロール、２－メチルプロパントリオール、２－メチル－１，２，４－ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，３，５－トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【００４２】

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

【００４３】

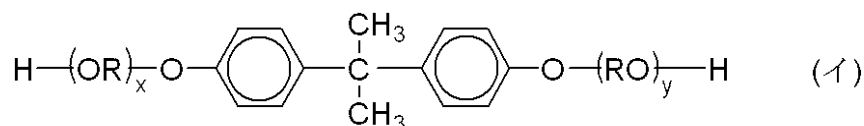
また、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための３価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸、１，２，５－ベンゼントリカルボン酸、１，２，４－ナフタレントリカルボン酸、２，５，７－ナフタレントリカルボン酸、１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸及び、これらの無水物やエステル化合物等が挙げられる。

【００４４】

それらの中でも、特に、下記一般式（イ）で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【００４５】

【化１】



（式中、Ｒはエチレン基又はプロピレン基を示し、 x 及び y はそれぞれ１以上の整数

であり、かつ $x + y$ の平均値は２～１０である。）

【００４６】

本発明に使用できるトナーに含有される結着樹脂において、「ハイブリッド樹脂」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合した樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと（メタ）アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成する樹脂であり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体（あるいはブロック共重合体）である。なお、本発明において「ポリエステルユニット」とはポリエステルに由来する部分を示し、「ビニル系重

合体ユニット」とはビニル系重合体に由来する部分を示す。ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーとしては、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分であり、ビニル系重合体ユニットとは、ビニル基を有するモノマー成分である。

【0047】

ビニル系共重合体或いはビニル系重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

本発明に使用できるトナーにおいて、結着樹脂のビニル系共重合体或いはビニル系重合体ユニットは、ビニル基を二個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよ

い。この場合に用いられる架橋剤には、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

10

【0051】

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

20

【0052】

ハイブリッド樹脂を製造する際には、ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットのいずれか一方又は両方の中に、両樹脂ユニットの成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂ユニットを構成するモノマーのうちビニル系重合体ユニットの成分と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系重合体ユニットを構成するモノマーのうちポリエステルユニットの成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

30

【0053】

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

【0054】

本発明に使用できるビニル系共重合体或いはビニル系重合体ユニットを製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシサイド、アセチルアセトンパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイドの如きケトンパーオキシサイド類、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、t-ブチルクミルパーオキシサイド、ジ-クミルパーオキシサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシサイド、オクタノイルパーオ

40

50

キサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

10

【0055】

本発明に使用できるトナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製するための製造方法としては、例えば、以下の(1)～(5)に示す製造方法を挙げることができる。

【0056】

(1) ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行ってハイブリッド樹脂を合成する方法。

20

【0057】

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

【0058】

(3) ポリエステル樹脂製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット(必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる)とビニル系モノマーとの反応、及び前記ユニット及びモノマーと必要に応じて添加されるビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

30

【0059】

(4) ビニル系重合体及びポリエステル樹脂製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(多価アルコール、多価カルボン酸)のいずれか一方又は両方を添加し、添加したモノマーに応じた条件の重合反応を行うことにより、ハイブリッド樹脂成分を製造することができる。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0060】

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

40

【0061】

上記(1)乃至(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットには、分子量や架橋度の異なる複数種の重合体ユニットを使用することができる。

【0062】

なお、本発明におけるビニル系重合体又はビニル系重合体ユニットとは、ビニル系単重

50

合体若しくはビニル系共重合体又はビニル系単重合体ユニット若しくはビニル系共重合体ユニットを意味するものである。

【0063】

さらに、本発明に用いることができるポリエステルユニットを有する樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布が、メインピークを分子量3,500乃至15,000の領域に有しており、好ましくは、分子量4,000乃至13,000の領域に有しており、 M_w/M_n が3.0以上であることが好ましく、5.0以上であることがより好ましい。メインピークが分子量3,500未満の領域にある場合には、トナーの耐高温オフセット性が減少する。一方、メインピークが分子量15000超の領域にある場合には、十分なトナーの低温定着性及び、OHPの透過性が低下する。また、 M_w/M_n が3.0未満である場合には良好な耐オフセット性が減少する。

10

【0064】

また、本発明に使用できるトナーは、定着性を向上させるという観点から、離型剤としてのワックスを含有していることが好ましい。

【0065】

本発明に用いることができるワックスの一例としては、次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の脂肪酸類とステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等のアルコール類のエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

20

30

40

【0066】

本発明において特に好ましく用いることができるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックス及び脂肪酸とアルコールのエステルであるエステル化物が挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラ触媒又はメタロセン触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化

50

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

【0067】

10

また、本発明に用いることができるワックスは、示差走査熱量分析（DSC）における吸熱曲線において、温度30乃至200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が60乃至130℃の範囲にあることが好ましい。更に好ましくは、65乃至125℃の範囲であり、特に好ましくは、65乃至110℃の範囲である。最大吸熱ピークが60℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、逆に最大吸熱ピークが130℃を超える場合、定着性が悪化する傾向にある。

【0068】

本発明に使用できるトナーに用いられる着色剤としては、公知の染料及び／または顔料が使用される。顔料単独使用でもかまわないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

20

【0069】

マゼンタトナー用着色顔料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ベルリン化合物が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、254、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などが挙げられる。

30

【0070】

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

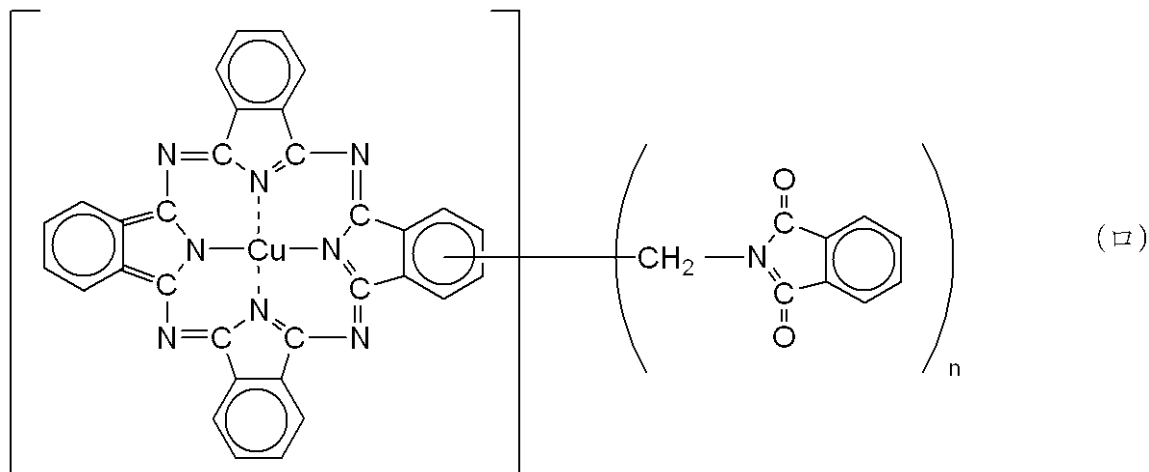
40

【0071】

シアントナー用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、7、15：2、15：3、15：4、16、17、60、62、66；C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45または下記式（ロ）で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。

【0072】

【化 2】



10

【0073】

イエロー用着色顔料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属化合物、メチン化合物、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、180、181、185、191、C. I. バットイエロー1、3、20などである。また、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6、ソルベントイエロー162などの染料も使用することができる。

20

【0074】

本発明に用いることができる黒色着色剤としてカーボンブラック、酸化鉄粒子、上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが使用できる。

【0075】

また、本発明に使用できるトナーにおいて、本発明の結着樹脂に予め、着色剤を混合し、マスターバッチ化させたものを用いることが好ましい。そして、この着色剤マスターバッチとその他の原材料（結着樹脂及びワックス等）を溶融混練させることにより、トナー中に着色剤を良好に分散させることができる。

30

【0076】

本発明に使用可能な樹脂と着色剤を用いてマスターバッチ化させた場合は、多量の着色剤を用いた場合においても着色剤の分散性が悪化せず、また、トナー粒子中における着色剤の分散性が良化し、複数色のトナーを定着して画像形成を行う際の混色性や透明性等の色再現性が優れる。また、マスターバッチ化により転写材上でのカバーリングパワーが大きいトナーを得ることが出来る。更に、マスターバッチ化により着色剤の分散性が良化することにより、トナー帯電性の耐久安定性が優れ、高画質を維持した画像を得ることができる。

40

【0077】

トナー中における着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～1.5質量部、より好ましくは0.5～1.2質量部、最も好ましくは2～10質量部が、色再現性、現像性の点で好ましい。

【0078】

本発明に使用できるトナーには、その帯電性を安定化させるために公知の荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、荷電制御剤の種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般に、トナー粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1～1.0質量部含まれることが好ましく、0.1～5質量部含まれることがより好ましい。このような荷電制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するも

50

のことが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0079】

負帯電性荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が利用できる。正帯電性荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が利用できる。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。

【0080】

特に、本発明に使用できるカラートナーでは、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる芳香族カルボン酸金属化合物が好ましい。

【0081】

本発明に使用できるトナーは、粉碎・分級後、又は表面改質後、無機微粒子をヘンシェルミキサーの如き混合機で混合させることにより、トナーの流動性を調整して用いることが好ましい。

【0082】

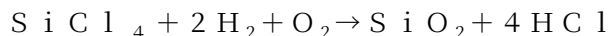
本発明に使用できる無機微粉体としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末、酸化チタン微粉末、アルミナ微粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらをシラン化合物、及び有機ケイ素化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。その中でも、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、酸化チタン微粉末、アルミナ微粉末等が特に好ましく用いられる。

【0083】

湿式製法シリカとしては、特にアルコキシシランを水が存在する有機溶媒中において、触媒により加水分解、縮合反応させて得られるシリカゾル懸濁液から、溶媒除去、乾燥して、粒子化する、ゾルゲル法により製造されるシリカ粒子がある。ゾルゲル法により製造されるシリカ粒子は、得られる粒子の粒度分布がシャープであり、且つ球状の粒子が得られるとともに、反応時間を変えることにより所望の粒度分布を有する粒子が得られるのが好ましい。

【0084】

また、乾式製法シリカとしては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



【0085】

また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0086】

また、酸化チタン微粉体であれば、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタン微粒子が用いられる。結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

【0087】

そしてアルミナ微粉体であれば、バイヤー法、改良バイヤー法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火焰分解法により得られるアルミナ微粉体が用いられる。結晶系としては α 、 β 、 γ 、 δ 、 ξ 、 η 、 θ 、 κ 、 χ

10

20

30

40

50

、 ρ 型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いられ、 α 、 δ 、 γ 、 θ 、混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

【0088】

上記無機微粉体の疎水化方法としては、無機微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的、または物理的に処理することによって付与される。

【0089】

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。そのような有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0090】

本発明に使用できる無機微粒子として、前述した湿式法シリカや乾式法シリカを、アミノ基を有するカップリング剤或いは、シリコーンオイルで処理したものを本発明の目的を達成するために必要に応じて用いてもかまわない。また、その添加量は、トナー100質量部に対して流動化剤0.01～8質量部、好ましくは0.1～4質量部使用するのが良い。

【0091】

次に、トナーを製造する手順について説明する。

【0092】

<トナー製造方法>

本発明に使用するトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス、及び任意の材料を溶融混練し、これを冷却して粉碎し、必要に応じて粉碎物の球形化処理や分級処理を行い、これに必要に応じて前記流動化剤を混ぜることによって製造することが特に好ましい。

【0093】

まず、原料混合工程では、トナー内添剤として、少なくとも樹脂、着色剤を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等がある。

【0094】

更に、上記で配合し、混合したトナー原料を溶融混練して、樹脂類を溶融し、その中に着色剤等を分散させる。その溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、バンバリエミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、1軸または2軸押出機が主流となっている。例えば、神戸製鋼所製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、ブス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。更に、トナー原料を溶融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0095】

上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、公知の風力式粉碎機や機械式粉碎機で微粉碎される。粉碎工程では、このよう

に段階的に所定のトナー粒度まで粉碎される。更に、得られた微粉碎品を表面改質工程で表面改質＝球形化処理を行い表面改質粒子を得る。その後、必要に応じて表面改質粒子を慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン社製）等の分級機或いは、風力式篩のハイボルター（新東京機械社製）等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径 3 乃至 11 μm のトナーを得る。

【0096】

尚、分級工程で分級されて発生したトナー粗粉は、再度粉碎工程に戻して粉碎する。また表面改質工程で発生した微粉は、トナー原料の配合工程に戻して再利用することがトナー生産性上好ましい。

【0097】

更に、本発明のトナーの製造方法においては、上記のようにして得られたトナーに、流動性を付与するための無機微粒子を外添剤として外添することが好ましい。トナーに外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Qミキサー等の粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合することが好ましい。この際、外添機内部で発熱を生じ、凝集物を生成し易くなるので、外添機の容器部周囲を水で冷却する等の手段で温度調整をする方が好ましい。

【0098】

次に、本発明のトナーの粉碎工程では、機械式粉碎機が好ましく用いられる。

【0099】

図6は、本発明に使用する機械式粉碎機を組込んだトナー粒子の粉碎装置システムの一例である。

【0100】

図6に示す機械式粉碎機301では、ケーシング313、ケーシング313内であって冷却水を通水できるジャケット316、ケーシング313内であって中心回転軸312に取り付けられた回転体からなる高速回転する表面に多数の溝が設けられている回転子314、回転子314の外周に一定間隔を保持して配置されている表面に多数の溝が設けられている固定子310、更に、被処理原料を導入するための原料投入口311、処理後の粉体を排出するための原料排出口302とから構成されている。回転子314と固定子310との間隔部分が粉碎ゾーンである。

【0101】

以上のように構成してなる機械式粉碎機では、図6に示した定量供給機315から機械式粉碎機の原料投入口311へ所定量の粉体原料が投入されると、粒子は、粉碎処理室内に導入される。該粉碎処理室内で高速回転する表面に多数の溝が設けられている回転子314と、表面に多数の溝が設けられている固定子310との間の発生する衝撃と、この背後に生じる多数の超高速渦流、並びにこれによって発生する高周波の圧力振動によって瞬間的に粉碎される。その後、原料排出口302を通り、排出される。トナー粒子を搬送しているエアー（空気）は粉碎処理室を經由し、原料排出口302、パイプ219、補集サイクロン229、バグフィルター222、及び吸引ブロワー224を通して装置システムの系外に排出される。本発明においては、この様にして、粉体原料の粉碎が行われるため、微粉及び粗粉を増やすことなく所望の粉碎処理を容易に行うことができるので好ましい。また、これら機械式粉碎機は粉碎工程で用いられるが、表面改質工程に用いても良い。

【0102】

このような機械式粉碎機としては、例えば、川崎重工業（株）製粉碎機クリプトロン、ターボ工業（株）製ターボミル、ホソカワミクロン（株）製イノマイザ、日清エンジニアリング（株）製スーパーローター等を挙げることができる。

【0103】

また、本発明においては、分級及び表面改質処理を同時に行うことができる、図7に示した表面改質装置が好ましく用いられる。

【0104】

図 7 に示す回分式表面改質装置は、円筒形状の本体ケーシング 30、本体ケーシングの上部に開閉可能なよう設置された天板 43；微粉排出ケーシングと微粉排出管とを有する微粉排出部 44；冷却水或いは不凍液を通水できる冷却ジャケット 31；表面改質手段としての、本体ケーシング 30 内にあって中心回転軸に取り付けられた、上面に角型のディスク 33 を複数個有し、所定方向に高速に回転する円盤状の回転体である分散ローター 32；分散ローター 32 の周囲に一定間隔を保持して固定配置された、分散ローター 32 に対向する表面に多数の溝が設けられているライナー 34；微粉碎物中の所定粒径以下の微粉及び超微粉を連続的に除去するための分級ローター 35；本体ケーシング 30 内に冷風を導入するための冷風導入口 46；微粉碎物（原料）を導入するために本体ケーシング 30 の側面に形成された原料投入口 37 及び原料供給口 39 を有する投入管；表面改質処理後のトナー粒子を本体ケーシング 30 外に排出するための製品排出口 40 及び製品抜取口 42 を有する製品排出管；表面改質時間を自在に調整できるように、原料投入口 37 と原料供給口 39 との間に設置された開閉可能な原料供給弁 38；及び製品排出口 40 と製品抜取口 42 との間に設置された製品排出弁 41 を有している。

10

【0105】

ライナー 34 の表面は、溝を有していることが、トナー粒子の表面改質を効率的におこなう上でこのましい。角型のディスク 33 の個数は回転バランスを考慮して、偶数個が好ましい。

【0106】

分級ローター 35 は、分散ローター 32 の回転方向と同方向に回転するのが、分級の効率を高め、トナー粒子の表面改質の効率を高める上で好ましい。

20

【0107】

微粉排出管は、分級ローター 35 により除去された微粉及び超微粉を装置外に排出するための微粉排出口 45 を有している。

【0108】

該表面改質装置は、天板 43 に対して垂直な軸を有する案内手段としての円筒状のガイドリング 36 を本体ケーシング 30 内に有している。該ガイドリング 36 は、その上端が天板から所定距離離間して設けられており、分級ローター 36 の少なくとも一部を覆うようにガイドリングは、支持体により本体ケーシング 30 に固定されている。ガイドリング 36 の下端は分散ローター 32 の角形ディスク 33 から所定距離離間して設けられる。

30

【0109】

該表面改質装置内において、分級ローター 35 と分散ローター 32 との間の空間が、ガイドリング 36 の外側の第一の空間 47 と、ガイドリング 36 の内側の第二の空間 48 とにガイドリング 36 によって二分される。第一の空間 47 は微粉碎物及び表面改質処理された粒子を分級ローター 35 へ導くための空間であり、第二の空間は微粉碎物及び表面改質処理された粒子を分散ローターへ導くための空間である。分散ローター 32 上に複数個設置された角型のディスク 33 と、ライナー 34 との間隙部分が表面改質ゾーン 49 であり、該分級ローター 35 及び該分級ローター 35 の周辺部分が分級ゾーン 50 である。

【0110】

原料ホッパー 380 に導入された微粉碎物は、定量供給機 315 を経由して、投入管の原料投入口 37 から原料供給弁 38 を通って原料供給口 39 より装置内に供給される。表面改質装置には、冷風発生手段 319 で発生させた冷風を冷風導入口 46 から本体ケーシング内に供給し、さらに、冷水発生手段 320 からの冷水を冷水ジャケット 31 に供給し、本体ケーシング内の温度を所定温度に調整する。供給された微粉碎物は、ブローア 364 による吸引風量、分散ローター 32 の回転及び分級ローター 35 の回転により形成される旋回流により、円筒状のガイドリング 36 の外側の第一の空間 47 を巡回しながら分級ローター 35 近傍の分級ゾーン 50 に到達して分級処理が行われる。本体ケーシング 30 内に形成される旋回流の向きは、分散ローター 32 及び分級ローター 35 の回転方向と同じである。

40

【0111】

50

分級ローター３５によって除去されるべき微粉及び超微粉は、ブロワー３６４の吸引力より分級ローター３５のスリットより吸引され微粉排出管の微粉排出口４５及びサイクロン入口３５９を経由してサイクロン３６９及びバグ３６２に捕集される。微粉及び超微粉を除去された微粉碎物は第二の空間４８を経由して分散ローター３２近傍の表面改質ゾーン４９に至り、分散ローター３２に具備される角型ディスク３３（ハンマー）と本体ケーシング３０に具備されたライナー３４によって粒子の表面改質処理が行われる。表面改質が行われた粒子はガイドリング３６に沿って旋回しながら再び分級ローター３５近傍に到達し、分級ローター３５の分級により表面改質された粒子からの微粉及び超微粉の除去がおこなわれる。所定の時間処理を行った後、排出弁４１を開き、表面改質装置から所定粒径以下の微粉及び超微粉が除かれた表面改質されたトナー粒子を取り出す。

10

【０１１２】

所定の重量平均径に調整され、所定の粒度分布に調整され、さらに所定の円形度に表面改質されたトナー粒子は、トナー粒子の輸送手段３２１により外添剤の外添工程に移送される。

【０１１３】

本発明に用いられる表面改質装置は、鉛直方向下側より分散ローター３２、微粉碎物（原料）の投入部３９、分級ローター３５及び微粉排出部を有している。従って、通常、分級ローター３５の駆動部分（モーター等）は分級ローター３５の更に上方に設けられ、分散ローター３２の駆動部分は分散ローター３２の更に下方に設ける。本発明で用いる表面改質装置は、例えば特開２００１－２５９４５１号公報に記載されている分級ローター３

20

【０１１４】

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

【０１１５】

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

30

【０１１６】

以上の表面改質工程により、本発明の画像形成方法に用いられるトナーの $45\% \text{ MeOH}$ 水溶液に対する UV 透過率が $10 \sim 80\%$ の範囲に調整できるので、好ましく用いられる。

40

【０１１７】

次に、本発明の画像形成方法について詳しく説明する。

【０１１８】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の一例を図１に示す。図１において、静電潜像担持体である電子写真感光体１は図中矢印方向に回転する。感光体１は帯電手段である帯電装置２により帯電され、帯電した感光体１表面には、静電潜像形成手段である露光装置３によりレーザー光 L を投射し、静電潜像を形成する。その後、現像手段である現像

50

装置４により静電潜像はトナー像として可視像化され、転写手段である転写装置５により転写材Ｐに転写され、転写材Ｐは、定着手段である定着装置６により加熱定着され、画像として出力される。この転写手段において、転写されずに感光体表面に残った転写残トナーは、図２に示したようなクリーニング手段であるクリーニング装置７で回収したり、図３に示したような均し手段である補助ブラシ帯電装置８でバイアスを印加しながら転写残トナーに静電的な極性を与え、前述の帯電手段、静電潜像形成手段を経て、再度現像に供されるかもしくは現像装置に回収されてもよい。

【０１１９】

ここで、本発明に使用できる画像形成方法の各工程に関して、更に詳しく説明する。

【０１２０】

10

<帯電工程>

帯電工程は、感光体の表面に電荷を付与して電子写真感光体を帯電させる手段であれば特に限定されない。帯電手段には、コロナ帯電手段のように、電子写真感光体に対して非接触で電子写真感光体を帯電させる装置や、導電性のローラやブレードを電子写真感光体に接触させて電子写真感光体を帯電させる装置が使用可能である。

【０１２１】

<静電潜像形成工程>

静電潜像形成工程は、露光手段として公知の露光装置が使用できる。例えば、光源は半導体レーザまたは発光ダイオードが用いられ、ポリゴンミラー、レンズ、ミラーから成る走査光学系ユニットを用いることができる。

20

【０１２２】

静電潜像を形成できる領域には、主走査方向の領域と副走査方向の領域がある。感光体上における主走査方向の領域は、感光体の回転軸に平行な方向におけるレーザビーム照射開始可能位置からレーザビーム照射終了位置までの領域である。また、感光体表面上における副走査方向の領域は、画像データ１ページ分における最初の主走査ラインの照射可能位置から最終の主走査ラインの照射可能位置までの領域である。

【０１２３】

静電潜像形成工程について具体的に説明する。まずは、光源である半導体レーザからレーザビームを回転するポリゴンミラーに照射する。そして、周期的に偏向して反射されるレーザビームを走査レンズによって集束させて、副走査方向に回転する感光体上を副走査方向と直交する主走査方向に反復走査することで、感光体上に静電潜像の露光を行う。

30

【０１２４】

本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置が具備する全面縁無し対応の印刷モード（縁無しコピー、とも言う）では、この静電潜像形成可能領域が異なってくる。

【０１２５】

つまり、縁無しコピーの方が、縁有りコピーよりも、静電潜像形成可能領域の主走査方向領域及び／又は副走査方向領域が大きくなる。なぜなら、縁無しコピーを行った場合には、画像データのイメージサイズと記録材の実際のサイズとの微少なサイズ誤差による余白の発生を修正し消去するために、記録材のサイズ以上の縁無しコピー用倍率に反映させる必要があるためである。

40

【０１２６】

縁無しコピーが選択されると、露光装置は、主走査画素クロックおよびポリゴンミラー回転周期を設定することによって、画像の解像度を設定する。主走査画素クロックの設定は、書込みクロック生成回路によって行われる。ポリゴンミラー回転周期の設定は、ポリゴンミラーの回転モータ制御回路によって行われる。また、露光装置は、主走査画素クロックおよびポリゴン回転周期の設定を微調整することによって、縁有り印刷モード時の主走査倍率調整、副走査倍率調整を行う。これをもとにして、縁無しコピーにおける縁無し画像用の主走査倍率調整、副走査倍率調整を行う。

【０１２７】

このように、静電潜像工程で感光体上に形成された静電潜像は、現像工程で現像剤によ

50

ってトナー像として可視像化されることになる。

【0128】

<現像工程>

現像工程は、主としてキャリアが不要な一成分系接触現像方法とトナーとキャリアを有する二成分系現像方法に分けられるが、いずれも使用可能である。本発明においては、縁無しコピーのニーズである高画質の観点から、二成分系現像方法を例にとって説明していく。

【0129】

二成分系現像方法としては、磁石を内包した現像剤担持体（現像スリーブ）上に非磁性トナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤の磁気ブラシを形成し、該磁気ブラシを現像剤層厚規制部材により所定の層厚にコートした後、感光体に対向する現像領域へと搬送し、該現像領域においては、感光体と現像スリーブの間に所定の現像バイアスを印加しながら、該磁気ブラシを感光体表面に近接／又は接触させることによって、上記静電潜像をトナー像として顕像化する方法である。

【0130】

このような二成分系現像剤に使用できる磁性キャリアとしては、鉄粉キャリア、フェライトキャリア、あるいは磁性微粒子をバインダー樹脂中に分散した磁性微粒子分散型樹脂キャリア等が挙げられる。鉄粉キャリアにおいては、キャリア自身の比抵抗が低いために、静電潜像の電荷がキャリアを通してリークしてしまい、静電潜像を乱すことから画像欠陥を生じてしまう場合がある。また、フェライトキャリアにおいては、キャリア自身の比抵抗は比較的高いものの、大きな飽和磁化を有しているために磁気ブラシが剛直となりやすく、トナー画像に磁気ブラシのはき目ムラを生じてしまう場合がある。そのため、磁性微粒子をバインダー樹脂中に分散した磁性微粒子分散型樹脂キャリアが好適に用いられる。磁性微粒子分散型樹脂キャリアは、フェライトキャリアよりも比抵抗が比較的に高く、且つ飽和磁化も小さく、真比重も小さくなることから、静電潜像の電荷リークを防止することができる。さらに、磁気ブラシも剛直になることがないので、画像欠陥やはき目ムラのない良好なトナー画像を形成することができるという点で好ましい。

【0131】

また、磁性微粒子分散型樹脂キャリア表面には樹脂被覆層を有してもよい。樹脂被覆層を構成する材料としては、少なくとも結着樹脂を有していればよいが、抵抗調整剤としての導電性微粒子や凹凸を形成するための微粒子、トナーへの帯電付与性を有する帯電制御材等の添加剤を含有してもよい。更には、キャリア表面と樹脂被覆層との密着性を高めるために、カップリング剤等で処理されていてもよい。

【0132】

<転写工程>

転写工程は、コロナ転写手段のように、感光体に対して非接触で感光体表面のトナー像を転写材に転写させる方法や、ローラや無端状ベルトの転写部材を感光体に接触させて感光体表面のトナー像を転写材に転写させる方法があり、いずれも使用可能である。

【0133】

<クリーニング工程>

また、本発明の画像形成方法においては、図2に示したように、転写後で帯電工程の前に感光体上の転写残トナーをクリーニングするクリーニング工程7を更に含んでもよい。クリーニング工程7においては、ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラクリーニング等の公知の方法があるが、いずれも使用可能である。

【0134】

<均し工程>

また、本発明の画像形成方法においては、図3に示したように、転写後で帯電工程の前に感光体上の転写残トナーを均し、現像時の転写残トナーの回収率を向上させるために、転写残トナーの帯電極性の均一化を目的として、バイアス印加手段を有する均し工程8を更に含んでもよい。

【0135】

均し工程8においては、トナーが負帯電性の場合には、転写残トナーを負帯電させるバイアスを印加させることにより、帯電工程での帯電部材への転写残トナーの付着が軽減できるため好ましい。これにより、現像時における転写残トナーの回収率が向上する。また、均し部材としては、ブラシ状のものが好ましく用いられる。更にこのような均し部材は、複数個設けることにより、帯電部材への転写残トナーの付着の軽減や、現像時における転写残トナーの回収率が高まるため好ましい。

【0136】

<定着工程>

定着工程は、図1に示したような従来の一對のローラからなるロールニップ方式の定着装置6や、図4に示した近年の画像形成装置の高速化や省エネ化に対応したベルトニップ方式を用いた定着装置9など、いずれの定着装置も使用可能である。本発明においては、画像形成装置の高速化や省エネ化、記録材の多様化の観点から、ベルトニップ方式を例にとって説明していく。

【0137】

ベルトニップ方式は、ニップを形成する少なくとも一方の部材が無端状ベルトであることから、幅広のニップ（ワイドニップ）を容易に形成できるので、記録材の加熱時間を多くすることができ、高速定着に有利であるといえる。これに対し、ロールニップ方式は、ニップを幅広く形成するためには、弾性層を厚くする必要があるため、熱容量が大きくなり省エネの観点から不利であるといえる。そのため、弾性層を厚くすること無く、ワイドニップを容易に形成できるベルトニップ方式は、熱容量も小さく、高速化及び省エネ化を両立できる定着方式として、本発明において好ましく用いられる。

【0138】

一方で、上記したベルトニップ方式においては、ニップ内における加圧力がロールニップ方式よりも小さくなってしまう。ベルトニップ方式において加圧力を大きくすると、ベルトを駆動する回転体に対してベルトがスリップしたり、ベルトを張架しているローラの左右にベルトが寄り移動したりするため、加圧力を小さくしなければならない。このように、ベルトニップ方式における「加圧力」に関しては、ロールニップ方式に比べて軽圧となってしまう。

【0139】

しかし、本発明の画像形成方法においては、全面縁無し対応の画像形成の際、定着ニップ部への記録材を引き込む力が小さいほうが、記録材先端部のトナー像の乱れやトナー飛散といった、定着飛び散り現象を更に抑制できるとともに、定着部材への汚染を更に抑制でき、更には記録材の厚みが異なる場合、特に薄紙における紙シワやトナー像の乱れ防止という観点から、定着ニップ部での加圧力が軽圧な定着方式が好ましく用いられるので、上記したようなベルトニップ方式が適しているといえる。

【0140】

本発明の画像形成方法の定着工程における定着圧は、0.03乃至0.30MPaであることが好ましい。定着圧、即ち定着ニップ部におけるトナー像への加圧力を0.03乃至0.30MPaとすることで、定着ニップ部への記録材を引き込む力を小さくすることができる。記録材上のトナー像の乱れやトナー飛散といった、定着飛び散り現象を更に抑制できるとともに、定着部材への汚染を更に抑制できる。定着圧が、0.30MPaを超える場合は、定着ニップ部への記録材を引き込む力が大きくなり、記録材上のトナー像の乱れやトナー飛散といった、定着飛び散り現象を悪化させてしまう傾向がある。定着圧が0.03MPa未満であると、トナー像への加圧力が小さすぎるために、トナー像へ熱が伝わらず、溶融しきらないトナーが定着部材を汚染してしまう場合がある。

【0141】

<フルカラー画像形成装置>

また、本発明の画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置の一例を図5に示す。図中のPK、PY、PC、PMの並びや回転方向を示す矢印は何らこれに限定されるもので

はない。図5において、静電潜像担持体である電子写真感光体1K、1Y、1C1Mは図中矢印方向に回転する。各感光体は帯電手段である帯電装置2K、2Y、2C、2Mにより帯電され、帯電した各感光体表面には、静電潜像形成手段である露光装置3K、3Y、3C、3Mによりレーザー光Lを投射し、静電潜像を形成する。その後、現像手段である現像装置10K、10Y、10C、10Mにより静電潜像はトナー像として可視像化され、転写手段である転写装置19K、19Y、19C、19Mにより転写材Pに転写され、転写材Pは、定着手段である定着装置12により加熱定着され、画像として出力される。ここで、17K、17Y、17C、17Mは現像剤担持体であり、13は転写ベルト、14及び15は転写ベルトの駆動部材を示す。

【0142】

10

以下に、本発明に関わる測定方法について詳細に述べる。

【0143】

＜トナーの貯蔵弾性率 G' （140℃）測定＞

本発明における G' （140℃）は以下の方法により求めたものである。

【0144】

測定装置としては、ARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製）を用いた。下記の条件で、60～200℃の温度範囲における貯蔵弾性率 G' の測定を行った。

- ・測定治具：直径8mmの円形平行プレートを使用する。アクチュエーター（actuator）側には円形平行プレートに対応するシャローカップを使用する。シャローカップの底面と円形プレートの間隙は約2mmである。
- ・測定試料：トナーを直径約8mm、高さ約2mmの円盤状試料となるよう、加圧成型した後、使用する。
- ・測定周波数：6.28ラジアン／秒
- ・測定歪の設定：初期値を0.1％に設定した後、自動測定モードにて測定を行う。
- ・試料の伸長補正：自動測定モードにて調整する。
- ・測定温度：60～200℃まで毎分2℃の割合で昇温する。

20

【0145】

上記の方法により、60～200℃の温度範囲において貯蔵弾性率 G' を測定した際の140℃における貯蔵弾性率 G' の値を、 G' （140℃）とした。

30

【0146】

＜トナーの45％メタノール水溶液に対する濡れ性測定＞

トナーのメタノール45体積％水溶液におけるUV透過率（濡れ性）は次のようにして測定する。まず、メタノール：水の体積混合比が45：55の水溶液を作製する。この水溶液10mlを30mlのサンプルビン（日電理化硝子：SV-30）に入れ、トナー20mgを液面上に侵しビンのフタをする。その後、ヤヨイ式振とう器（モデル：YSLD）により 2.5 S^{-1} で10秒間振とうさせる。この時、振とうする角度は、振とう器の真上（垂直）を0度とすると、前方に15度、後方に20度、振とうする支柱が動くようにする。サンプルビンは支柱の先に取り付けた固定用ホルダー（サンプルビンの蓋が支柱中心の延長上に固定されたもの）に固定する。サンプルビンを取り出した後、30秒後の分散液を測定用分散液とする。

40

【0147】

上記分散液を1cm角の石英セルに入れて分光光度計MPS2000（島津製作所社製）を用いて、10分後の分散液の波長600nmにおける透過率（％）を測定する。

$$\text{透過率（％）} = I / I_0 \times 100 \quad (I: \text{入射光束}, I_0: \text{透過光束})$$

【0148】

＜トナーの平均円形度測定＞

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

【0149】

50

【数 1】

円相当径 = (粒子投影面積 / π)^{1/2} × 2

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

【0150】

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

10

【0151】

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

【0152】

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

【0153】

【数 2】

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

20

【0154】

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

【0155】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetra150型」（日科機バイオス社製）を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26～27℃になるよう装置の設置環境を23℃±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2 μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

30

【0156】

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

40

【0157】

さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、シースフローの薄層化（7 μm→4 μmに）及び処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理像度を向上（256×256→512×512）によりトナーの形状測定の精度が上がり、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA2100の方が有用である。

50

【0158】

＜トナーの圧縮度C測定＞

パウダーテスタPT-R（ホソカワミクロン社製）を用い、まず、ゆるみ見掛け密度A（ g/cm^3 ）の測定を行った。測定環境は、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ で行った。また測定は、現像剤を、目開き $75\mu\text{m}$ の篩を用いて、振幅を 1mm で振動させながら、容積 100ml の金属製カップに捕集し、ちょうど 100ml となるように擦り切った。そして、金属製カップに捕集した現像剤質量から、ゆるみ見掛け密度A（ g/cm^3 ）を計算した。

【0159】

次に、固め見掛け密度P（ g/cm^3 ）を測定した。現像剤を、目開き $75\mu\text{m}$ の篩を用いて、振幅を 1mm で振動させながら、金属性カップからオーバーフローするように現像剤を補給しつつ、金属性カップを振幅 18mm にて上下往復 180 回タッピングさせ、タッピング後の現像剤重量から、固め見掛け密度P（ g/cm^3 ）を計算した。

10

【0160】

そして、下記式（1）により圧縮度Cを求めた。

$$\text{圧縮度C (\%)} = 100 \times (P - A) / P \quad (1)$$

【0161】

＜結着樹脂、トナーのGPC測定による分子量分布＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。測定には、HLC-8120GPC（東ソー社製）を用いた。

【0162】

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

20

30

【0163】

カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせや、Waters社製の μ -styragel 500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせを挙げることができる。

【0164】

＜結着樹脂、トナーのフローテスタによる軟化点測定＞

JIS K 7210に基づき、高架式フローテスタにより測定を行う。具体的な測定方法を以下に示す。高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて 1cm^3 の試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱しながら、プランジャーにより $1960\text{N}/\text{m}^2$ （ $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ）の荷重を与え、直径 1mm 、長さ 1mm のノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、 $h/2$ に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を樹脂の軟化点 T_m （ $^\circ\text{C}$ ）とする。

40

【0165】

＜ワックスのDSCにおける最大吸熱ピークの測定＞

トナー及びワックスの最大吸熱ピークは、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC2920（TAインスツルメンツジャパン社製）を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定することができる。

50

【0166】

温度曲線：昇温 I（20℃～200℃、昇温速度10℃/min）

降温 I（200℃～20℃、降温速度10℃/min）

昇温 II（20℃～200℃、昇温速度10℃/min）

測定方法としては、5～20mg、好ましくは10mgの測定試料を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30乃至200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。トナーの最大吸熱ピークは、昇温 II の過程で、樹脂 Tg の吸熱ピーク以上の領域のベースラインからの高さが一番高いものを、若しくは樹脂 Tg の吸熱ピークが別の吸熱ピークと重なり判別し難い場合、その重なるピークの極大ピークから高さが一番高いものを本発明のトナーの最大吸熱ピークとする。

10

【0167】

＜トナー粒度分布の測定＞

測定装置としては、コールターカウンター T A - I I 或いはコールターマルチサイザー I I（コールター社製）を用いる。電解液は、約1%NaCl水溶液を用いる。電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて調製された電解液や、例えば、I S O T O N（登録商標）- I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

【0168】

測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩酸）を、0.1～5mlを加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で約1～3分間分散処理し、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、前記測定装置により、試料の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、試料の体積分布と個数分布とを算出する。得られたこれらの分布から、試料の重量平均粒径（D4）を求める。チャンネルとしては、2.00～2.52μm；2.52～3.17μm；3.17～4.00μm；4.00～5.04μm；5.04～6.35μm；6.35～8.00μm；8.00～10.08μm；10.08～12.70μm；12.70～16.00μm；16.00～20.20μm；20.20～25.40μm；25.40～32.00μm；32～40.30μmの13チャンネルを用いる。

20

【実施例】

30

【0169】

以下、具体的製造例及び実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0170】

＜トナー用樹脂の製造例1＞

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン30質量部、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン10質量部、テレフタル酸20質量部、無水トリメリット酸3質量部、フマル酸27質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。窒素雰囲気下で、210℃で反応時間を変えて、ポリエステル樹脂（B-1）～（B-3）、（b-1）～（b-2）を得た。得られたポリエステルの物性を表1に示す。

40

【0171】

＜トナー用樹脂の製造例2＞

ビニル系共重合体の材料として、スチレン10質量部、2-エチルヘキシルアクリレート5質量部、フマル酸2質量部、α-メチルスチレンの2量体5質量部にジクミルパーオキサイドを滴下ロートに入れた。また、ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン25質量部、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン15質量部、テレフタル酸9質量部、無水

50

トリメリット酸 5 質量部、フマル酸 2.4 質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約 4 時間かけて滴下した。次いで 200℃に昇温を行い、反応時間を変えてハイブリッド樹脂（B-4）～（B-6）、（b-3）～（b-4）を得た。

【0172】

得られたハイブリッド樹脂の物性を表 1 に示す。

【0173】

<トナー用樹脂の製造例 3>

下記原料を用いて、スチレン-アクリル樹脂を作製した。

【0174】

スチレン 83.0 質量部

n-ブチルアクリレート 17.0 質量部

ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.0 質量部

上記原料を、加熱したキシレン 200 質量部中に 4 時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合反応を完了し、減圧下で 200℃まで昇温させながら溶媒を留去した。ここで、反応時間を変えてスチレン-アクリル樹脂（B-7）～（B-8）、（b-5）～（b-6）とする。

【0175】

【表 1】

トナー用結着樹脂一覧

	主たる結着樹脂	GPCによる分子量測定結果				軟化点T _m (℃)
		M _w	M _n	M _w /M _n	M _p	
結着樹脂 (B-1)	ポリエステル	26000	4500	6	8500	112
結着樹脂 (B-2)	ポリエステル	12000	3200	4	4300	100
結着樹脂 (B-3)	ポリエステル	60000	6500	9	15000	134
結着樹脂 (B-4)	ハイブリッド	8000	2600	3	3500	95
結着樹脂 (B-5)	ハイブリッド	180000	4000	45	7500	120
結着樹脂 (B-6)	ハイブリッド	750000	4500	167	9200	133
結着樹脂 (B-7)	スチレン-アクリル	120000	5000	24	12000	98
結着樹脂 (B-8)	スチレン-アクリル	980000	7200	136	14500	135
結着樹脂 (b-1)	ポリエステル	6000	2500	2	3000	95
結着樹脂 (b-2)	ポリエステル	90000	9800	9	16000	142
結着樹脂 (b-3)	ハイブリッド	4000	1900	2	3100	86
結着樹脂 (b-4)	ハイブリッド	1110000	7600	146	17000	145
結着樹脂 (b-5)	スチレン-アクリル	2500	1100	2	3200	90
結着樹脂 (b-6)	スチレン-アクリル	2850000	10000	285	20000	137

【0176】

<トナー製造例 1>

下記に示す材料及び製法を用いてトナー（A-1）を作製した。

【0177】

上記ポリエステル樹脂（B-1） 100質量部
C. I. ピグメントブルー15：3 5質量部
パラフィンワックス（W-1：最大吸熱ピーク73℃） 7質量部

上記の材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、三井三池化工機（株）製）で混合した後、温度140℃に設定した二軸式押出機にて熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、トナー粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、図6に示したような機械式粉碎機を用いて微粉碎した。粉碎条件としては、回転子の回転数を100s⁻¹として粉碎処理（処理α）した。

10

【0178】

次に、得られた微粉碎物を図7に示したような表面改質処理装置を用い、分級ローター回転数120s⁻¹で微粒子を除去しながら、分散ローター回転数100s⁻¹（回転周速を130m/sec）で60秒間表面処理を行ってトナー分級品を得た。

【0179】

そして得られたトナー分級品100質量部に、アナターゼ型の酸化チタン（T-1）を1.0質量%、BET比表面積130m²/gの疎水性シリカ（S-1）1.0質量%を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、三井三池化工機（株）製）で回転数30s⁻¹、10分間混合して、トナー（A-1）を得た。得られたトナー（A-1）の重量平均粒径（D₄）は5.9μm、貯蔵弾性率G'は、7.6×10³dN/m²、45%メタノール溶液に攪拌・混合した際のUV透過率は51%、平均円形度は0.930、トナーの圧縮度Cは49%であった。

20

【0180】

<トナー製造例 2>

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂（B-1）の代わりにポリエステル樹脂（B-2）を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー（A-2）を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0181】

<トナー製造例 3>

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂（B-1）の代わりにポリエステル樹脂（B-3）、パラフィンワックス（W-1）の代わりにパラフィンワックス（W-2：最大吸熱ピーク68℃）、疎水性シリカ（S-1）の代わりにオイル処理した疎水性シリカ（S-2）を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー（A-3）を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

30

【0182】

<トナー製造例 4>

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂（B-1）の代わりにポリエステル樹脂（B-2）50質量部とポリエステル樹脂（B-3）50質量部とを用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー（A-4）を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

40

【0183】

<トナー製造例 5>

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂（B-1）の代わりにハイブリッド樹脂（B-4）、パラフィンワックス（W-1）の代わりにパラフィンワックス（W-3：最大吸熱ピーク78℃）、酸化チタン（T-1）の代わりにルチル型の酸化チタン（T-2）を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー（A-5）を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0184】

<トナー製造例 6>

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂（B-1）の代わりにハイブリッド樹脂（

50

B-5)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-6)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0185】

＜トナー製造例7＞

トナー製造例1において、表面改質処理条件を変えると同時に、疎水性シリカ(S-1)の代わりに疎水性シリカ(S-2)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-7)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0186】

＜トナー製造例8＞

トナー製造例1において、表面改質処理条件を変えると同時に、酸化チタン(T-1)の代わりに酸化チタン(T-2)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-8)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0187】

＜トナー製造例9＞

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂(B-1)の代わりにハイブリッド樹脂(B-6)、パラフィンワックス(W-1)の代わりにパラフィンワックス(W-2)、疎水性シリカ(S-1)の代わりに疎水性シリカ(S-2)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-9)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0188】

＜トナー製造例10＞

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂(B-1)の代わりにハイブリッド樹脂(B-4)30質量部とハイブリッド樹脂(B-6)70質量部とを用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-10)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0189】

＜トナー製造例11＞

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂(B-1)の代わりにスチレンアクリル樹脂(B-7)、パラフィンワックス(W-1)の代わりにエステルワックス(W-4:最大吸熱ピーク79℃)、疎水性シリカ(S-1)の代わりに疎水性シリカ(S-2)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-11)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0190】

＜トナー製造例12＞

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂(B-1)の代わりにスチレンアクリル樹脂(B-8)、パラフィンワックス(W-1)の代わりにエステルワックス(W-5:最大吸熱ピーク72℃)、疎水性シリカ(S-1)の代わりに疎水性シリカ(S-2)を用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-12)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0191】

＜トナー製造例13＞

トナー製造例1において、ポリエステル樹脂(B-1)の代わりにポリエステル樹脂(B-2)70質量部とスチレンアクリル樹脂(B-8)30質量部とを用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-13)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0192】

＜トナー製造例14＞

トナー製造例1において、C. I. ピグメントブルー15:3の代わりにC. I. ピグメントレッド57:1を7.5質量部用いた以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー(A-14)を得た。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0193】

＜トナー製造例15＞

トナー製造例 1 において、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 の代わりに C. I. ピグメントイエロー 74 を 9.0 質量部用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (A-15) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0194】

＜トナー製造例 16＞

トナー製造例 1 において、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 の代わりにカーボンブラックを 5.5 質量部用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (A-16) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0195】

＜トナー製造例 17＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにポリエステル樹脂 (b-1) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-1) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0196】

＜トナー製造例 18＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにポリエステル樹脂 (b-2)、パラフィンワックス (W-1) の代わりにパラフィンワックス (W-2)、疎水性シリカ (S-1) の代わりに疎水性シリカ (S-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-2) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0197】

＜トナー製造例 19＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにハイブリッド樹脂 (b-3)、パラフィンワックス (W-1) の代わりにパラフィンワックス (W-3)、酸化チタン (T-1) の代わりに酸化チタン (T-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-3) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0198】

＜トナー製造例 20＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにハイブリッド樹脂 (b-4)、疎水性シリカ (S-1) の代わりに疎水性シリカ (S-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-4) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0199】

＜トナー製造例 21＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにスチレンアクリル樹脂 (b-5)、パラフィンワックス (W-1) の代わりにエステルワックス (W-4)、疎水性シリカ (S-1) の代わりに疎水性シリカ (S-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-5) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0200】

＜トナー製造例 22＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにスチレンアクリル樹脂 (b-6)、パラフィンワックス (W-1) の代わりにエステルワックス (W-5)、疎水性シリカ (S-1) の代わりに疎水性シリカ (S-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-6) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0201】

＜トナー製造例 23＞

トナー製造例 1 において、ポリエステル樹脂 (B-1) の代わりにスチレンアクリル樹脂 (B-8)、パラフィンワックス (W-1) の代わりにエステルワックス (W-5)、疎水性シリカ (S-1) の代わりに疎水性シリカ (S-2) を用いた以外は、トナー製造例 1 と同様にし、トナー (a-7) を得た。得られたトナーの物性を表 1 に示す。

【0202】

10

20

30

40

50

【表 2】

トナー	結着樹脂		着色剤	ワックス種	外添剤		平均 粒径 (μm)	貯蔵弾性率 G' (dN/m^2)	45%MeOH 溶液のUV 透過率(%)	2 μm 以上の 平均円形度	トナーの 圧縮率C (%)
	樹脂1	樹脂2			酸化チタン	疎水性シリカ					
トナー(A-1)	(B-1)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.9	7.6×10^3	51	0.930	49
トナー(A-2)	(B-2)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.7	1.2×10^3	58	0.935	44
トナー(A-3)	(B-3)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-2)	(T-1)	(S-2)	6.2	2.2×10^4	38	0.929	56
トナー(A-4)	(B-2)	(B-3)	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.8	6.8×10^3	46	0.932	47
トナー(A-5)	(B-4)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-3)	(T-2)	(S-1)	5.9	1.1×10^3	61	0.951	38
トナー(A-6)	(B-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.9	3.1×10^4	43	0.942	45
トナー(A-7)	(B-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-2)	5.7	3.1×10^4	30	0.920	60
トナー(A-8)	(B-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-2)	(S-1)	5.8	3.1×10^4	80	0.970	30
トナー(A-9)	(B-6)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-2)	(T-1)	(S-2)	6.2	8.6×10^4	32	0.925	54
トナー(A-10)	(B-4)	(B-6)	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	6.1	7.2×10^4	40	0.953	40
トナー(A-11)	(B-7)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	エタール系ワックス (W-4)	(T-1)	(S-2)	5.9	5.8×10^3	28	0.925	58
トナー(A-12)	(B-8)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	エタール系ワックス (W-5)	(T-1)	(S-2)	5.8	9.9×10^4	20	0.919	61
トナー(A-13)	(B-2)	(B-8)	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-2)	6.0	5.1×10^4	31	0.934	53
トナー(A-14)	(B-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.9	3.3×10^4	45	0.943	42
トナー(A-15)	(B-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.9	3.4×10^4	47	0.941	47
トナー(A-16)	(B-5)	—	カーボンブラック イロ-74	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	5.9	3.0×10^4	42	0.940	48
トナー(a-1)	(b-1)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-1)	6.1	7.0×10^2	72	0.930	49
トナー(a-2)	(b-2)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-2)	(T-1)	(S-2)	6.2	1.5×10^5	15	0.908	62
トナー(a-3)	(b-3)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-3)	(T-2)	(S-1)	5.9	6.5×10^2	81	0.935	40
トナー(a-4)	(b-4)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	ハフリンワックス (W-1)	(T-1)	(S-2)	5.8	9.8×10^4	8	0.917	58
トナー(a-5)	(b-5)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	エタール系ワックス (W-4)	(T-1)	(S-2)	5.7	2.2×10^3	6	0.912	61
トナー(a-6)	(b-6)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	エタール系ワックス (W-5)	(T-1)	(S-2)	5.8	2.1×10^5	4	0.889	68
トナー(a-7)	(b-8)	—	C.I.ピグメント ブルー-15:3	エタール系ワックス (W-5)	(T-1)	(S-2)	6.0	9.9×10^4	9	0.912	60

【0203】

＜磁性微粒子分散型樹脂キャリアの製造例＞

下記に示す材料を用いて磁性微粒子分散樹脂コアを作製した。

- ・フェノール
- ・ホルムアルデヒド溶液（37質量%水溶液）
- ・マグネタイト粒子
- ・ヘマタイト粒子

10質量部

6質量部

76質量部

8質量部

10

20

30

40

50

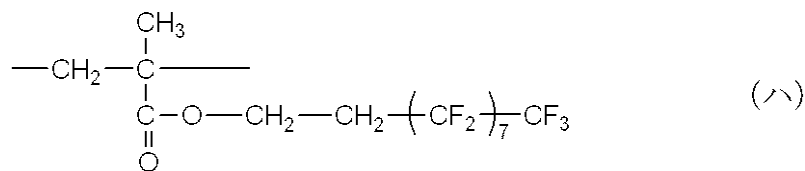
上記材料と、28質量%アンモニア水5質量部、水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85℃まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30℃まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5hPa以下）、60℃の温度で乾燥して、磁性微粒子が分散された状態の磁性微粒子分散樹脂コアを得た。

【0204】

続いて、一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量5,000のメチルメタクリレートマクロマー3質量部、下記化合物（ハ）をユニットとするモノマー46質量部、メチルメタクリレート51質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した4ツ口フラスコに添加した。更にトルエン100質量部、メチルエチルケトン100質量部、アゾビスイソバレロニトリル2.4質量部を加え、窒素気流下80℃で10時間保ち、グラフト共重合体溶液（固形分35質量%）を得た。

【0205】

【化3】



【0206】

得られたグラフト共重合体溶液30質量部に対して、メラミン樹脂（個数平均粒径0.25μm）0.7質量部、カーボンブラック（個数平均粒径35nm、DBP吸油量50ml/100g）1.2質量部、トルエン100質量部をホモジナイザーにて攪拌し、コート材を得た。

【0207】

続いて、磁性微粒子分散型樹脂コア100質量部をせん断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、コート材を徐々に加え、溶媒を70℃で揮発させて、コア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を100℃で2時間攪拌しながら熱処理し、解砕した後、目開き76μmの篩で分級して、平均粒径35μm、比抵抗5.9×10⁹Ω・cm、真比重3.6g/cm³、磁化の強さ（σ1000）51.2Am²/kg、残留磁化4.9Am²/kg、の磁性キャリアを得た。

【0208】

<実施例1>

まず、現像剤の作製を行った。上記磁性キャリア92質量部に対し、トナー（A-1）を8質量部加え、ターブラーミキサーにより混合し現像剤とした。

【0209】

次に、評価機としては、キヤノン製フルカラー複写機IRC3220N改造機を用いた。改造としては、露光ユニットを全面縁無し印字が可能なものに置き換え、定着スピードを190mm/sとし、40枚/分を出力し得る複写機とした。また、定着装置の加圧ローラをベルトに代え、加熱ローラ、加圧ベルトともに、ローラの軸方向の長さを全面ベタ画像に対応させるため20mm拡張した。合わせて、転写装置の幅も20mm拡張した。

【0210】

評価としては、常温常湿下N/N（23℃、50%RH）、常温低湿下N/L（23℃、5%RH）、高温高湿下H/H（30℃、80%RH）で、トナー（A-1）を補給しながら、5000枚まで画出し・評価を行った。尚、評価項目と評価基準については、下記に示した。得られた評価結果を表3に示す。

【0211】

[評価項目]

[巻きつきオフセット評価]

耐久の前に、定着装置の加圧力を0.30MPaとなるように設定し、図8に示すよう

10

20

30

40

50

な画像（印字比率：10%）で、記録材としてはコート紙（100 g/m²紙）及び普通紙（64 g/m²紙）を用い、記録材上のトナーの載り量を1.1 mg/cm²となるように現像バイアスを調整しながら、各々20枚画出しを行った。20枚画出しを行った際の巻きつきオフセットレベルを以下のような基準で評価した。

- A：コート紙／普通紙ともに巻きつきオフセットが発生しない。
- B：コート紙では巻きつきオフセットが発生せず、普通紙で2枚以内の巻きつきオフセットが発生する。
- C：コート紙で2枚以内、普通紙で5枚以内の巻きつきオフセットが発生する。
- D：コート紙で5枚以内、普通紙で10枚以内の巻きつきオフセットが発生する。
- E：コート紙で6枚以上、普通紙で11枚以上の巻きつきオフセットが発生する。

10

【0212】

〔定着飛び散り評価〕

次に巻きつきオフセット評価時に巻きつきオフセットが発生しなかった画像に対して、以下のような評価基準で定着飛び散り評価を行った。

- A：画像上に飛び散り画像は見受けられず、均一なベタ画像である。
- B：ルーペ確認でベタ画像先端部のトナー層の乱れが若干見受けられるが、目視上は問題ないレベルである。
- C：目視確認でベタ画像先端部のトナー層の乱れが見受けられる。
- D：ベタ画像先端部のトナーが若干飛散し、飛散したトナーが定着ローラの周期で画像上に現れる。
- E：ベタ画像全体にトナー層の乱れが見受けられ、トナー飛散もひどいレベル。

20

【0213】

〔転写性（中抜け）評価〕

次に定着装置の加圧力を0.15 MPaに変更し、図9に示したようなライン画像で2枚通紙し、以下の評価基準で転写性（中抜け）の評価を行った。

- A：ライン画像の中抜けは見受けられず、ライン再現性の高い画像である。
- B：ルーペ確認にて若干中抜けが見受けられるが、目視上は問題ないレベルである。
- C：目視確認で最も細いライン（ライン幅：0.1 mm）において、中抜けが見受けられる。
- D：目視確認で次に細いライン（ライン幅：0.2 mm）において、中抜けが見受けられる。
- E：目視確認で最も太いライン（ライン幅：0.3 mm）において、中抜けが見受けられる。

30

【0214】

〔定着部材汚染評価〕

次に定着装置の加圧力は0.15 MPaのままで、図10に示すような画像（印字比率：10%）で、記録材としては普通紙（64 g/m²紙）を用い、記録材上のトナーの載り量を1.1 mg/cm²となるように現像バイアスを調整しながら、500枚置きに定着ローラ及び加圧ベルトを目視で観察しながら、5000枚まで耐久を行った。定着部材汚染に関しては、以下のような基準で評価した。

40

- A：5000枚通紙後も定着部材汚染は見受けられない。
- B：5000枚通紙後、軽微な定着部材汚染が見受けられる。
- C：4000枚通紙後で、定着部材汚染が見受けられる。
- D：2000枚通紙後で、定着部材汚染が見受けられる。
- E：500枚通紙後で、定着部材汚染が見受けられる。

【0215】

〔画像濃度評価〕

耐久前後における、図10の定着画像を、濃度計X-Rite 500型により濃度測定を行い、6点の平均値をとって画像濃度とした。

- A：非常に良好（1.50以上）

50

B：良好（1.40以上、1.50未満）

C：普通（1.30以上、1.40未満）

D：やや悪い（1.20以上、1.30未満：実用レベル下限）

E：悪い（1.20未満）

【0216】

＜実施例2～6、参考例7～8、実施例9～10、参考例11～12、実施例13～16、比較例1～7＞

実施例1において、トナー（A-1）の代わりに、表2に示したようなトナー（A-2）～（A-16）、（a-1）～（a-7）を用いた以外は、実施例1と同様にして、画出し・評価した。評価結果を表3～4に示す。

【0217】

【表 3】

実施例評価結果

	トナー	環境	巻きつき ワセット	定着 飛び散り	転写性 (中抜け)	画像濃度		定着部材 汚染
						INI	5k	
実施例1	(A-1)	N/N	C	B	C	A	B	B
		N/L	B	C	B	A	B	B
		H/H	C	B	C	B	C	C
実施例2	(A-2)	N/N	C	C	B	A	B	C
		N/L	C	C	B	A	B	B
		H/H	C	B	C	B	C	C
実施例3	(A-3)	N/N	B	B	C	A	B	C
		N/L	B	B	C	A	B	B
		H/H	C	B	C	B	C	C
実施例4	(A-4)	N/N	B	B	B	A	B	B
		N/L	B	C	B	A	B	B
		H/H	C	B	C	B	C	C
実施例5	(A-5)	N/N	C	B	B	A	B	B
		N/L	C	B	A	A	B	B
		H/H	D	A	B	B	B	C
実施例6	(A-6)	N/N	B	B	B	A	B	B
		N/L	A	B	A	A	A	A
		H/H	B	A	B	A	B	B
参考例7	(A-7)	N/N	B	B	C	A	B	B
		N/L	A	B	B	A	A	A
		H/H	B	B	C	A	B	B
参考例8	(A-8)	N/N	B	B	A	A	B	C
		N/L	A	B	A	A	B	B
		H/H	B	A	B	B	B	C
実施例9	(A-9)	N/N	A	B	B	A	B	B
		N/L	A	C	B	A	B	A
		H/H	B	B	C	B	B	B
実施例10	(A-10)	N/N	A	A	A	A	A	A
		N/L	A	B	A	A	A	A
		H/H	B	A	B	A	B	A
参考例11	(A-11)	N/N	C	C	C	A	B	C
		N/L	B	C	B	A	B	B
		H/H	C	C	C	B	C	C
参考例12	(A-12)	N/N	B	C	C	B	C	C
		N/L	A	D	C	B	C	C
		H/H	B	C	D	C	C	D
実施例13	(A-13)	N/N	B	B	B	A	B	B
		N/L	B	C	B	A	B	B
		H/H	C	B	C	B	C	C
実施例14	(A-14)	N/N	B	B	B	A	B	B
		N/L	A	B	A	A	A	A
		H/H	B	A	B	A	B	B
実施例15	(A-15)	N/N	B	A	A	A	B	A
		N/L	A	B	A	A	A	A
		H/H	B	A	B	A	B	B
実施例16	(A-16)	N/N	B	A	B	A	B	B
		N/L	A	B	B	A	A	B
		H/H	B	A	B	A	B	B

【 0 2 1 8 】

10

20

30

40

【表 4】

比較例評価結果

	トナ	環境	巻きつき オフセット	定着 飛び散り	転写性 (中抜け)	画像濃度		定着部材 汚染
						INI	5k	
比較例1	(a-1)	N/N	D	C	C	B	B	C
		N/L	C	D	C	B	B	C
		H/H	E	C	C	B	C	D
比較例2	(a-2)	N/N	C	D	D	B	C	C
		N/L	C	D	D	B	B	C
		H/H	C	D	E	C	C	D
比較例3	(a-3)	N/N	D	C	C	B	B	D
		N/L	C	C	B	B	B	C
		H/H	E	C	C	B	C	D
比較例4	(a-4)	N/N	C	D	D	B	C	C
		N/L	C	E	C	B	B	C
		H/H	C	D	D	C	C	D
比較例5	(a-5)	N/N	C	D	D	B	C	D
		N/L	C	E	C	B	C	D
		H/H	D	D	E	C	D	D
比較例6	(a-6)	N/N	C	E	E	B	C	D
		N/L	C	E	D	B	C	D
		H/H	C	D	E	C	D	D
比較例7	(a-7)	N/N	C	D	D	B	C	C
		N/L	B	C	C	B	C	C
		H/H	C	D	D	C	C	D

10

20

【図面の簡単な説明】

【0219】

【図1】本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図3】本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置の一例を示す模式図である。

30

【図6】本発明に用いられる粉砕装置の一例を示す模式図である。

【図7】本発明に用いられる表面改質装置の一例を示す模式図である。

【図8】巻きつきオフセット評価に用いた画像の説明図である。

【図9】転写性評価に用いた画像の説明図である。

【図10】定着部材汚染評価に用いた画像の説明図である。

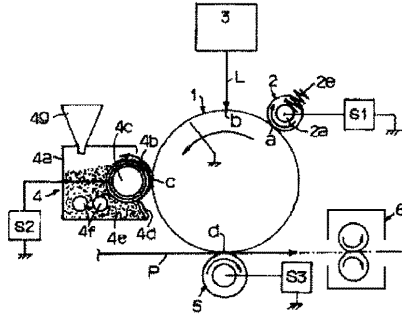
【符号の説明】

【0220】

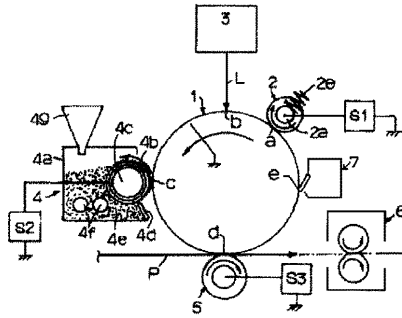
- 1 電子写真感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 定着装置

40

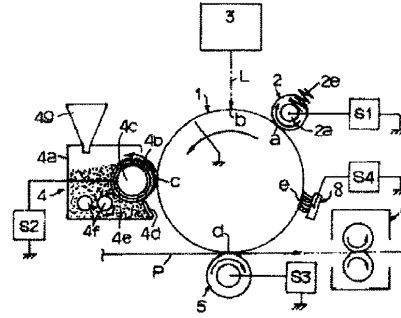
【図 1】



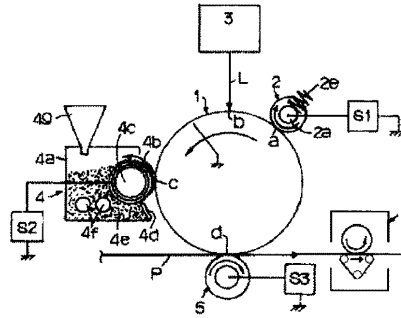
【図 2】



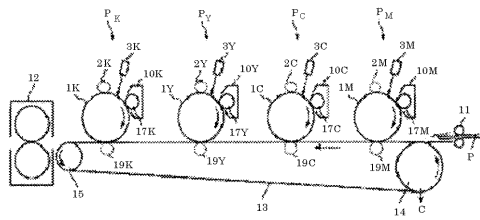
【図 3】



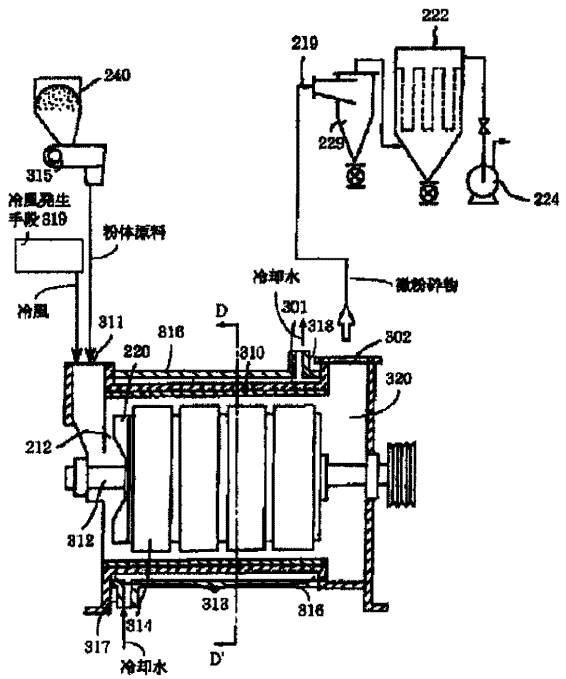
【図 4】



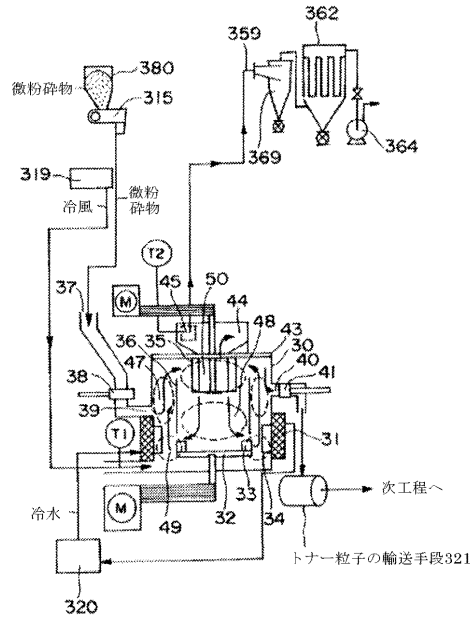
【図 5】



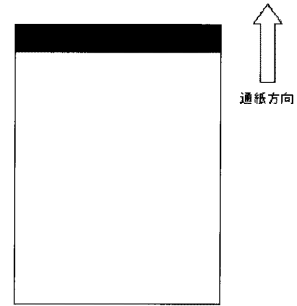
【図 6】



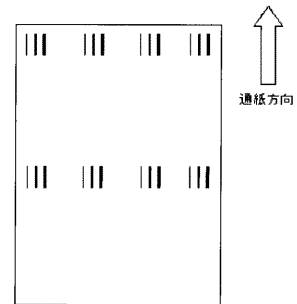
【図 7】



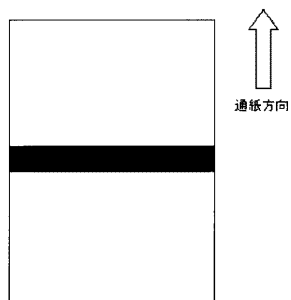
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 3 1

(72)発明者 石上 恒
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 小松 望
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 梅田 宜良
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 井田 哲也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 板倉 隆行
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中村 直子

(56)参考文献 特開2005-300609 (JP, A)
特開2005-292296 (JP, A)
特開2004-126006 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9/087
G 0 3 G 9/08