

(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2010-8816

(P2010-8816A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/09 (2006.01)	G03G 9/08 361	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 384	
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2008-169576 (P2008-169576)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年6月27日 (2008. 6. 27)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
		(72) 発明者	中島 久志
			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	増田 稔
			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	霧田 直人
			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	森田 竜也
			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

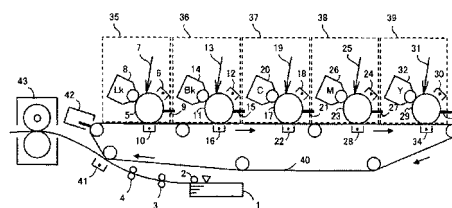
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用白色トナー、二成分現像剤、画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐オフセット性が良好で、折り曲げて擦られてもトナーが定着面から剥がれず、さらにクリーニング性に優れるのみでなく帯電性が良好で、地汚れも少なく、しかも隠蔽性が高く、良好な白色画像を形成できる白色トナーを提供すること。

【解決手段】少なくとも官能基含有ポリエステル系樹脂が溶解されている有機溶媒相と活性水素含有化合物と着色剤とを樹脂微粒子が分散されている水系媒体相中に分散させて、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該活性水素含有化合物との伸長反応および/または架橋反応を起こさせ、得た分散液から有機溶媒を除去しトナー母体とする静電荷像現像用トナーであって、該着色剤としてポリオール被覆酸化チタン顔料を用いる。

【選択図】図 5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも官能基含有ポリエステル系樹脂が溶解されている有機溶媒相と、活性水素含有化合物と、着色剤とを、樹脂微粒子が分散されている水系媒体相中に分散させて、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該活性水素含有化合物との伸長反応および／または架橋反応を起こさせ、得られた分散液から有機溶媒を除去しトナー母体とする静電荷像現像用トナーであって、

該着色剤としてポリオール被覆酸化チタン顔料を用いることを特徴とする静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 2】

前記有機溶媒相中に、前記官能基含有ポリエステル樹脂とともに、非反応性ポリエステル樹脂が溶解されており、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該非反応性ポリエステルとの重量比が 5 / 95 ~ 75 / 25 であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 3】

前記トナー母体中に、ポリオール被覆酸化チタン顔料を 10 ~ 30 重量 % 含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 4】

前記トナー母体の体積平均粒径 (D_v) が 3 ~ 9 μm であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 5】

前記トナー母体の体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 6】

前記トナー母体の平均円形度が 0.900 ~ 0.980 であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 7】

透明フィルム上に作像したイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるフルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該フルカラー画像の背面を白くするのに使用されることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナー。

【請求項 8】

少なくとも請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナーと磁性粒子からなるキャリアを含むことを特徴とする二成分現像剤。

【請求項 9】

電子写真方式により、透明フィルム上に、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを含むフルカラー画像を形成し、該フルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該作像面の該フルカラー画像上に、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーを用いて白色トナーのベタ画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】

電子写真方式により、透明フィルム上に、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを含むフルカラー画像を形成するためのフルカラー画像形成手段と、該フルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該作像面の該フルカラー画像上に、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーのベタ画像を形成するための白色トナー画像形成手段とを備えていることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】

静電荷像担持体と、少なくとも該静電荷像担持体上に形成された静電荷像をトナーを用いて現像し可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在である

10

20

30

40

50

プロセスカートリッジであって、前記トナーとして請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色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、電子写真プロセスを用いる画像形成に使用される白色トナーに関し、さらに詳しくは、フルカラー画像の記録材料として透明フィルムなどが用いられてもコントラストがある画像とするため作像面の上面の全面に使用される白色トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の複写画像の色は一般に黒色であるが、最近はいエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの 4 色を用いたフルカラー画像が汎用されるようになってきた。このような場合には紙等の白い基材に 4 色のトナーを用いて画像が形成する。しかし、基材に色がついた色紙や黒紙、もしくは透明な基材である透明フィルム等の場合は、4 色のトナーでは、良好な発色を得ることが出来ない。このため、新たに 5 色目のトナーとして、白色トナーを用い、背景の白色を作像することが提案されている（特許文献 1 参照）。

【0003】

白色トナーは、黒もしくは色のついた基材である紙等に、白地のベースとして使用されたり、透明基材であるフィルム等の白地に用いられる。この場合、白色トナーには、隠蔽特性が要求される。隠蔽特性とは、白色トナーが定着された白素地の先を見えなくする能力である。白色の場合、定着された白色トナーのみで、真っ白く発色させるため、入射した光をすべて散乱反射する必要があり、少しでも入射光が透過してしまうと隠蔽性が低下して不鮮明差を感じる。そのため光を吸収する黒トナーやカラートナーと比べて設計が非常に難しい。

【0004】

隠蔽性を高めるために、これまで色々な提案がなされて来た（例えば、特許文献 2、特許文献 3 参照）。しかし、十分な隠蔽性が得られていない。実際には、カラートナーとして用いるトナーよりも、かなり多い量を付着させ、定着された白色トナー層を厚くして、隠蔽力を出す必要がある。この際、白色トナー層を厚くするため、トナー層の割れ、フィルムの場合はトナー層の剥がれが問題になる。

【0005】

また、静電荷像の現像に使用されるトナー（イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナー）は、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と重合法とがあり、白色トナーも粉砕法で製造されることが、一般的であった。粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを熔融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級することによりトナーを製造している。

【0006】

粉砕法によれば、ある程度、優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、熔融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならない。この要請から、熔融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。そのため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径 5 μm 以下の微粉と 20 μm 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。

【0007】

また、粉砕法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0008】

10

20

30

40

50

近年、これら粉砕法における問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案され、例えば、特許文献４には懸濁重合法による白色粒子の製造方法が開示されている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【０００９】

さらにまた、白色トナー特有の問題点として、隠蔽性を高めるために、顔料濃度を高めることによる低温定着を目指した場合に定着性に限界があった。

10

【００１０】

【特許文献１】特開２００６－２２０６９４号公報

【特許文献２】特開平１－１０５９６２号公報

【特許文献３】特開２０００－０５６５１４号公報

【特許文献４】特開２００７－４１０７８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、折り曲げても、擦られてもトナーが定着面から剥がれず、さらに、クリーニング性に優れるのみでなく、帯電性が良好で、地汚れも少なく、しかも隠蔽性が高く、良好な白色画像を形成できる白色トナーを提供すること、さらに該トナーを用いた現像剤、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【００１２】

上記の課題を解決するために、請求項１に記載の発明は、少なくとも官能基含有ポリエステル系樹脂が溶解されている有機溶媒相と、活性水素含有化合物と、着色剤とを、樹脂微粒子が分散されている水系媒体相中に分散させて、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該活性水素含有化合物との伸長反応および/または架橋反応を起こさせ、得られた分散液から有機溶媒を除去しトナー母体とする静電荷像現像用トナーであって、該着色剤としてポリオール被覆酸化チタン顔料を用いる静電荷像現像用白色トナーであることを特徴とする。

30

【００１３】

請求項２に記載の発明は、請求項１に記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、前記有機溶媒相中に、前記官能基含有ポリエステル樹脂とともに、非反応性ポリエステル樹脂が溶解されており、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該非反応性ポリエステル樹脂との重量比が５／９５～７５／２５であることを特徴とする。

【００１４】

請求項３に記載の発明は、請求項１または２に記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、前記トナー母体中に、ポリオール被覆酸化チタン顔料を１０～３０重量％含有することを特徴とする。

40

【００１５】

請求項４に記載の発明は、請求項１ないし３のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、前記トナー母体の体積平均粒径が３～９μmであることを特徴とする。

【００１６】

請求項５に記載の発明は、請求項４に記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、前記トナー母体の体積平均粒径（ D_v ）／個数平均粒径（ D_n ）が１．２５以下であることを特徴とする。

【００１７】

50

請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、前記トナー母体の平均円形度が 0.900 ~ 0.980 であることを特徴とする。

【0018】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーにおいて、透明フィルム上に作像したイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるフルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該フルカラー画像の背面を白くするのに使用されることを特徴とする。

【0019】

請求項 8 に記載の発明は、少なくとも請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナーと磁性粒子からなるキャリアを含む二成分現像剤であることを特徴とする。

10

【0020】

請求項 9 に記載の発明は、電子写真方式により、透明フィルム上に、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを含むフルカラー画像を形成し、該フルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該作像面の該フルカラー画像上に、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーを用いて白色トナーのベタ画像を形成することを特徴とする画像形成方法であることを特徴とする。

【0021】

請求項 10 に記載の発明は、電子写真方式により、透明フィルム上に、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを含むフルカラー画像を形成するためのフルカラー画像形成手段と、該フルカラー画像をその作像面とは逆の面側から見るために、該作像面の該フルカラー画像上に、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーのベタ画像を形成するための白色トナー画像形成手段とを備えていることを特徴とする画像形成装置であることを特徴とする。

20

【0022】

請求項 11 に記載の発明は、静電荷像担持体と、少なくとも、該静電荷像担持体上に形成された静電荷像をトナーを用いて現像し可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、前記トナーとして請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーを用いるプロセスカートリッジであることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、低温定着性、耐オフセット性が良好で、かつ、折り曲げても、擦られてもトナーが定着面から剥がれず、さらに、クリーニング性に優れるのみでなく、帯電性が良好で、地汚れも少なく、しかも隠蔽性が高く、良好な白色画像を形成する白色トナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、少なくとも官能基含有ポリエステル系樹脂が溶解されている有機溶媒相と、活性水素含有化合物と、着色剤とを、樹脂微粒子が分散されている水系媒体相中に分散させるか、または、あらかじめ、少なくとも該官能基含有ポリエステル系樹脂と、該活性水素含有化合物と、着色剤とを、有機溶媒中に分散もしくは溶解させた有機溶媒相を、該樹脂微粒子が分散されている水系媒体相中に分散させ、該官能基含有ポリエステル系樹脂と該活性水素含有化合物との伸長反応および/または架橋反応を起こさせ、得られた分散液から有機溶媒を除去しトナー母体とする静電荷像現像用トナーであって、

40

該着色剤としてポリオール被覆酸化チタン顔料を用いる静電荷像現像用白色トナーであることを特徴とする。

【0025】

本発明では、透明フィルム上に、電子写真方式により、イエロートナー、シアントナー

50

、マゼンタトナー、ブラックトナーにより、フルカラー画像を形成し、更に該フルカラー画像の上に、白色トナーにより、ベタの背面画像を形成し、定着したものを想定している。この画像を、白色トナーが形成された画像側とは逆の方向、すなわちフィルム側から見ることににより、光沢の高い高級感が感じられる画像を得ることが出来る。透明フィルムの表面が滑らかであるので、非常に高い光沢が、トナーの付着量に係らず、均一に得られる。更にこの画像表面は、滑らかなので、外部光（照明光や自然光）が表面乱反射しないため、非常に光彩度な画像が得られる。これらのことにより、人間の感覚から高級感が得られる。

【0026】

また、本発明の白色トナーは、上記請求項7に記載した、透明フィルム上に作像したイエロートナー、シヤントナー、マゼンタトナーおよびブラックトナーからなるフルカラー画像に対し、作像面とは逆の面側から画像を見るために、背面を白くするために使用する以外に、透明、黒もしくは色のついた基材である紙やフィルム等を白く塗り、白地のベースとして使用することが出来る。

【0027】

ベタの背面画像または白地ベースとして、本発明の白色トナーを使用する場合は、十分な隠蔽性を出す必要があるため、白色トナーの付着量としては、 0.5 mg/cm^2 以上が好ましく、トナー層の割れを考慮し 10 mg/cm^2 以下とすることが適当である。

【0028】

本発明では、白色トナー以外にも、カラートナー、ブラックトナーを組み合わせる使用するが、これらのカラートナー、ブラックトナーは従来から使用されている電子写真用の物が使用できる。これらのカラートナー、ブラックトナーの重量平均粒径は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができる。好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であるが、特に高画質化を行う場合には、高精細粉碎法でも、重合法で製造してもかまわない。

【0029】

本発明の白色トナーを構成する原材料は、トナーの性質が本発明で規定する関係を満たすものであれば公知のもので良く、それらの組み合わせで構わない。

【0030】

[有機溶媒相]

<有機溶媒>

本発明において、有機溶媒としてトナー組成物（官能基含有ポリエステル系樹脂、活性水素含有化合物、着色剤、非反応性ポリエステル樹脂など）を溶解、及び／又は分散可能な溶媒であれば特に限定するものではない。好ましいものとしては、該溶剤の沸点が 150 未満の揮発性であることが、除去が容易である点から好ましい。

該溶剤としては、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、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラ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。これらの中でも、酢酸メチル、酢酸エチルは、特にトナーに対する揮発性が高いので好ましい。

前記トナー組成物 100 重量部に対する溶剤の使用量は、通常 $40 \sim 300$ 重量部、好ましくは $60 \sim 140$ 重量部、さらに好ましくは $80 \sim 120$ 重量部である。

【0031】

<官能基含有ポリエステル系樹脂>

本発明において、官能基含有ポリエステル系樹脂としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 3 2 】

ポリオール (1) としては、ジオール (1 - 1) および 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 3 3 】

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 ; 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。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 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 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。

10

20

【 0 0 3 4 】

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 P A、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。

【 0 0 3 5 】

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

30

【 0 0 3 6 】

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) 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。

【 0 0 3 7 】

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。

40

【 0 0 3 8 】

アルコール性水酸基を末端に有するポリエステルを重縮合反応により調製するため、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) 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 / 1、好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1.3 / 1 ~ 1.02 / 1 である。

【 0 0 3 9 】

50

上記ポリエステルアルコール性水酸基と反応させて、ポリエステルプレポリマーを調整するために用いられるポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど);脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど);芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど);芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど);イソシアヌレート類;前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0040】

ポリイソシアネートの使用比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0041】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、架橋及び/又は伸長後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0042】

<非反応性の低分子量ポリエステルの併用>

本発明においては、前記変性されたポリエステル(A)単独使用だけでなく、この(A)と共に、変性されていない非反応性のポリエステル(C)をトナーバインダー成分として含有させることが重要である。(C)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。

(C)としては、前記(A)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(A)と同様である。また、(C)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(A)と(C)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(A)のポリエステル成分と(C)は類似の組成が好ましい。(C)を含有させる場合の(A)と(C)の重量比は、通常5/95~75/25、好ましくは10/90~25/75、さらに好ましくは12/88~25/75、特に好ましくは12/88~22/78である。(A)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0043】

変性されていない非反応性のポリエステル(C)のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定されるピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、30000を超えると低温定着性が悪化する。(C)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(C)の酸価は通常0.5~40、好ましくは5~35である。酸価が高すぎると負帯電性となりやすい傾向があり、好ましくない。この範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

【0044】

[活性水素含有化合物]

後述する様に、上記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)は、活性水素含有化合物と伸長および/または架橋反応させることにより、より高分子量のもの

10

20

30

40

50

となる。

本発明において、架橋剤及び／又は伸長剤としての活性水素含有化合物には、アミン類を用いることができる。アミン類（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。

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。

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。

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。

さらに、必要により架橋及び／又は伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステル分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【００４５】

< トナーバインダーの特徴 >

本発明では、上記のとおり、ポリエステルプレポリマー（Ａ）とアミン（Ｂ）類との反応によって得られるウレア変性ポリエステル系樹脂をトナーバインダーとして用いることを特徴としており、また、非反応性ポリエステル（Ｃ）等の他の成分（着色剤マスターバッチの際に用いる樹脂を含む）も併用される。

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点（Ｔｇ）は通常４０～７０、好ましくは４５～５５である。４０未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、７０を超えると低温定着性が不十分となる。架橋及び／又は伸長されたポリエステル樹脂の存在により、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても良好な保存性を示す。

【００４６】

[水系媒体相]

< 水系媒体 >

本発明において、後記樹脂微粒子を分散させて水系媒体相を形成する水系媒体としては、水単独でも良いが、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等）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）が挙げられる。これらは１種単独でも２種以上の組み合わせでも使用することができる。

【００４７】

< 樹脂微粒子 >

本発明における樹脂微粒子は、後述するトナー形状（円形度、粒度分布など）を制御す

10

20

30

40

50

るために製造工程で添加される。また該微粒子は、後述する様に有機溶媒相および活性水素含有化合物（アミン類）が水系媒体中に分散されて有機分散粒子が形成される際に、その表面部分に結合するものと考えられ、これにより後記外添剤と同様に、得られるトナー母体粒子の主として表面部分に偏在するものと考えられる。本発明では、得られる外添剤処理後のトナー粒子に含まれる樹脂微粒子の量が 0.5 ~ 5.0 wt % にすることが必要であり、また、重要である。

前記含有量が 0.5 wt % 未満の時、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、残存量が 5.0 wt % 以上では、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットの発生が見られる。また、樹脂微粒子のガラス転移点（Tg）が 40 ~ 100 であり、重量平均分子量が 9 千 ~ 20 万とすることが重要である。樹脂微粒子の Tg が 40 未満、及び / 又は重量平均分子量が 9 千未満では、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、樹脂微粒子の Tg が 80 以上、及び / 又は重量平均分子量が 20 万以上では、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害し、定着下限温度の上昇が見られる。

【0048】

樹脂微粒子の残存率は、トナー粒子に起因せず樹脂微粒子に起因する物質を熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計で分析し、そのピーク面積から算出し測定することができる。

検出器としては、質量分析計が好ましいが、特に制限はない。この樹脂微粒子の水系媒体中における分散・配合量は、上記含有量に係る条件を満足する様に設定すればよいが、通常 0.5 ~ 10 重量 % 程度の範囲内とされる。

【0049】

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を 2 種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

該ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーで、例えば、スチレン - （メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸 - アクリル酸エステル重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - （メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0050】

< 着色剤 >

本発明に用いられる白色の着色剤としては、粒径 0.1 ~ 0.4 μm の酸化チタンが好ましい。この酸化チタンは、硫酸法、塩化法等のいずれの製造方法により得ることができる。また、アナターゼ型、ルチル型、またはブルカイト型等いずれの結晶構造も使用できる。特にシロキサンやシランカップリング剤で表面処理されているものが好ましく、なかでもポリオール系有機物で表面処理したものが好ましい。すなわち、本発明におけるトナーバインダーと、白色の着色剤としてポリオール系有機物で被覆処理した酸化チタンとを組み合わせると、該酸化チタンの隠ぺい力は強く、バインダーに対する添加量が比較的少量で所望の白色度を得ることができるため、折り曲げても、擦られても剥離しにくいトナー画像を得ることができる。

【0051】

本発明で使用されるポリオール被覆酸化チタン顔料は、市販品としてタイペーク CR - 50 - 2、タイペーク CR - 60 - 2（いずれも石原産業社製）を入手することができる。これらは、下表に示すような特性を有している（同社、パンフレットより）。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	銘柄	TiO ₂ (%)	主要 処理剤	粒子径	平均 粒径 (μm)	比重	吸油 量	比表面 積 (g/m^2)	嵩比重 (g/cm^3)	JIS K- 5116 に よる分 類	ASTM D-476 による 分類
ル チ ル	CR- 50-2	95	Al, ポリオール	中	0.25	4.2	17	14	0.70	R2	II
	CR- 60-2	95	Al, ポリオール	小	0.21	4.2	14	10	0.65	R2	II
	R-780	88	Al, Si	中	0.24	4.0	33	17	0.53	R3	III

10

【 0 0 5 3 】

使用する量としては、トナー中、ポリオール被覆酸化チタン顔料を 10 ~ 30 重量 % 含有することが好ましい。10 重量 % 未満では白色度が低く、隠ぺい力が低い。一方 30 重量 % を超えては低温定着性が阻害されるため、好ましくない。

【 0 0 5 4 】

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。マスターバッチとともに混練される結着樹脂としては、前記結着樹脂と同じものが使用できる。また結着樹脂は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

20

【 0 0 5 5 】

< 離型剤 >

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えば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）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。

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。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

30

本発明のワックスの融点は、通常 40 ~ 160 であり、好ましくは 50 ~ 120 、さらに好ましくは 60 ~ 90 である。融点が 40 未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160 を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。

40

また、ワックスの溶融粘度は、融点より 20 高い温度での測定値として、5 ~ 1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

ワックス（離型剤）の使用量は、トナー母体中の含有量として、通常 0 ~ 40 重量 % であり、好ましくは 3 ~ 30 重量 % となる量である。また、ワックス（離型剤）は上記有機溶媒相中に溶解または分散させることができるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

< 帯電制御剤 >

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公

50

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、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、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ボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（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。

【0057】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられ、好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いが、トナー母体粒子調整後にその表面に固定化させることが好ましい。

【0058】

[トナーの製法]

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0059】

<水系媒体中でのトナー母体粒子の製造法>

本発明に用いる水性相には、予め樹脂微粒子を添加することにより使用する。水性相に用いる水は、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。

【0060】

<有機溶媒相の分散・反応>

上記のとおり、トナー母体粒子は、ポリエステルプレポリマー（A）を含む有機溶媒相をアミン類（B）とともに、上記水系媒体相中に分散させて、水系媒体相中で伸長および/または架橋反応させ、ウレア変性ポリエステルを形成する工程を経て形成される。

水性相でポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水性相に有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂などは、水性相で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合後、有機溶媒に溶解、又は分散させた後、水性相にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ず

しも、水性相で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0061】

分散の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。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。高温のほうが、ポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

10

【0062】

ポリエステルプレポリマー（A）の有機溶媒相に含まれる固形成分100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

20

【0063】

ポリエステルプレポリマー（A）等を含む有機溶媒相を、乳化、分散するための分散剤として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。

30

【0064】

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。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ン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガ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-エチルスルホン酸グリシン塩、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。

40

【0065】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306

50

A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F-150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0066】

またカチオン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一級、二級もしくは二級アミン酸、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、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

10

【0067】

また水に難溶の無機化合物分散剤として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も用いることが出来る。

【0068】

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。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 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、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ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル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。

20

30

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。

40

【0069】

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、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0070】

伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時

50

間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150、好ましくは40～98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0071】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒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、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。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の処理で十分目的とする品質が得られる。

10

【0072】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0073】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

20

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0074】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合を行ったり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0075】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

30

【0076】

[外添剤の適用]

本発明で得られた白色粒子（トナー母体）は、それ自体でトナーとして使用することができるが、好ましくは、外添剤が付与される。トナーの流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5nm～2μmであることが好ましく、特に5nm～500nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

40

【0077】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げるることができる。

50

【 0 0 7 8 】

この他 高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

10

【 0 0 8 0 】

一方、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が 0.01 から $1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

【 0 0 8 1 】

[トナー形状等]

20

< 円形度および円形度分布 >

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が 0.90 未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が $0.975 \sim 0.900$ のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが判明した。より好ましくは、平均円形度が $0.970 \sim 0.950$ で円形度が 0.94 未満の粒子が 15% 以下である。また、平均円形度が 0.975 以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置 FPIA-2100 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

30

【 0 0 8 2 】

< 体積平均粒径、個数平均粒径 >

40

本発明のトナーは、その体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $5 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が 1.25 以下、好ましくは $1.10 \sim 1.20$ の範囲であることが好ましい。ここで、体積平均粒径 (D_v) は、 $D_v = \{ \sum (n D^3) / \sum n \}^{1/3}$ (式中、 n は粒子個数、 D は粒子径である) と定義される。

本発明では、(D_v / D_n) の値を上記範囲とすることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合にお

50

いても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得ることができる。

【0083】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径（ D_v / D_n ）が大きすぎる場合も同様であることが明らかとなった。更に、体積平均粒子径／個数平均粒子径

（ D_v / D_n ）が小さすぎると、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

なお、体積平均粒子径／個数平均粒子径（ D_v / D_n ）の測定は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「「コールターカウンターT A I I」」を用いてアパーチャー径100 μm で測定した体積平均粒子径（ D_v ）と個数平均粒子径（ D_n ）の値により自動的に測定される。

【0084】

また、トナーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20 Hzにおいて1000 Paとなる温度（ $T_{G'}$ ）が、通常100 以上、好ましくは110～200 である。100 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーの粘性としては、測定周波数20 Hzにおいて100 Pa・sとなる温度（ T_{η} ）が、通常180 以下、好ましくは90～160 である。180 を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_{η} より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_{η} の差（ $T_{G'} - T_{\eta}$ ）は0 以上が好ましい。さらに好ましくは10 以上であり、特に好ましくは20 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_{η} と T_g の差は0～100 が好ましい。さらに好ましくは10～90 であり、特に好ましくは20～80 である。

【0085】

[二成分現像剤用キャリア]

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましく、更に3～9重量部の範囲とするのが好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニ

リデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0086】

(画像形成方法)

次に本発明の白色トナーを使用する画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法は、電子写真方式により、透明フィルム上に、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを含むフルカラー画像を形成し、該フルカラー画像の作像面とは逆の面側から画像を見るために、作像面の最上面に(即ち、前記形成されたフルカラー画像上に)本発明の静電荷像現像用白色トナーを用いて白色トナーのベタ画像を形成する画像形成方法である

上記画像形成は、透明フィルム上に、最初にフルカラー画像を形成し、その後、該フルカラー画像上に、白色トナーのベタ画像を形成してもよいし、フィルム上に、最初に白色トナーのベタ画像を形成し、その後、該ベタ画像上にフルカラー画像を形成してもよい。

フルカラー画像の形成は、透明フィルム上に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各トナーを用いて、静電荷像形成工程、現像工程、転写工程、定着工程、及びクリーニング工程を少なくとも有し、必要に応じて、その他の工程、例えば、除電工程、リサイクル工程、制御工程等を有するフルカラー画像形成装置を用いて形成する。

次に、得られたフルカラー画像の形成された透明フィルムの画像形成面の全面に、別の画像形成装置を用いて、本発明の白色トナーを用いて白色トナーのベタ画像を形成する。

これに対して、転写ベルト上の画像を透明フィルム上に転写する場合は、例えば、後述のように5色の現像機ユニットを備えている画像形成装置を使用し、転写ベルト上に最初に白色トナーのベタ画像を形成し、該ベタ画像上に順次ブラック、シアン、マゼンタ、イエロートナーによるフルカラー画像を形成した後、透明フィルム上にフルカラー画像形成面のほうから転写するという方法である。

このように形成することにより、フルカラー画像の作像面とは逆の面側から画像を見ることによりコントラストのよいフルカラー画像を見ることができる。

【0087】

以下に、本発明による画像形成を実施するための態様として、図1の画像形成装置を参照しながら画像形成を行う場合を説明する。図1に示す画像形成装置100は、静電潜像担持体としての感光体ドラム10と、帯電手段としての帯電ローラ20と、露光手段としての露光装置による露光30と、現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニング手段としてのクリーニングブレード60と、除電手段としての除電ランプ70とを備える。

【0088】

中間転写体50は無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって、図中矢印方向に移動可能に設計されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス(一次転写バイアス)を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50には、その近傍にクリーニングブレード90が配置されており、また、記録媒体95に可視像(トナー像)を転写(二次転写)するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ80が対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー画像に電荷を付与するためのコロナ帯電器58が、該中間転写体50の回転方向において、静電潜像担持体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と記録媒体95との接触部との間に配置されて

10

20

30

40

50

いる。

【 0 0 8 9 】

現像器 4 0 は、現像剤担持体としての現像ベルト 4 1 と、現像ベルト 4 1 の周囲に併設したブラック現像ユニット 4 5 K、イエロー現像ユニット 4 5 Y、マゼンタ現像ユニット 4 5 M 及びシアン現像ユニット 4 5 C とから構成されている。なお、ブラック現像ユニット 4 5 K は、現像剤収容部 4 2 K と現像剤供給ローラ 4 3 K と現像ローラ 4 4 K とを備えており、イエロー現像ユニット 4 5 Y は、現像剤収容部 4 2 Y と現像剤供給ローラ 4 3 Y と現像ローラ 4 4 Y とを備えており、マゼンタ現像ユニット 4 5 M は、現像剤収容部 4 2 M と現像剤供給ローラ 4 3 M と現像ローラ 4 4 M とを備えており、シアン現像ユニット 4 5 C は、現像剤収容部 4 2 C と現像剤供給ローラ 4 3 C と現像ローラ 4 4 C とを備えている。また、現像ベルト 4 1 は、無端ベルトであり、複数のベルトローラにより回転可能に張架され、一部が静電潜像担持体 1 0 と接触している。

10

【 0 0 9 0 】

図 1 に示す画像形成装置 1 0 0 において、例えば、帯電ローラ 2 0 が感光体ドラム 1 0 を一様に帯電させる。露光装置が感光ドラム 1 0 上に像様に露光 3 0 を行い、静電潜像を形成する。感光ドラム 1 0 上に形成された静電潜像を、現像装置 4 0 からトナーを供給して現像してトナー像を形成する。該トナー像が、ローラ 5 1 から印加された電圧により中間転写体 5 0 上に転写（一次転写）され、更に記録媒体 9 5 上に転写（二次転写）される。その結果、記録媒体 9 5 上には転写像が形成される。なお、静電潜像担持体 1 0 上の残存トナーは、クリーニングブレード 6 0 により除去され、静電潜像担持体 1 0 における帯電は除電ランプ 7 0 により一旦、除去される。

20

【 0 0 9 1 】

本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 2 の画像形成装置を参照しながら説明する。図 2 に示す画像形成装置 1 0 0 は、図 1 に示す画像形成装置 1 0 0 において、現像剤担持体としての現像ベルト 4 1 を備えておらず、静電潜像担持体 1 0 の周囲に、ブラック現像ユニット 4 5 K、イエロー現像ユニット 4 5 Y、マゼンタ現像ユニット 4 5 M、及びシアン現像ユニット 4 5 C が直接対向して配置されていること以外は、図 1 に示す画像形成装置 1 0 0 と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図 2 においては、図 1 におけるものと同じものは同符号で示した。

【 0 0 9 2 】

本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 3 を参照しながら説明する。図 3 に示すタンデム画像形成装置 1 0 0 は、タンデム型カラー画像形成装置である。タンデム画像形成装置 1 2 0 は、複写装置本体 1 5 0 と、給紙テーブル 2 0 0 と、スキャナ 3 0 0 と、原稿自動搬送装置（ADF）4 0 0 とを備えている。

30

【 0 0 9 3 】

複写装置本体 1 5 0 には、無端ベルト状の中間転写体 5 0 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 5 0 は、支持ローラ 1 4、1 5 及び 1 6 に張架され、図 3 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 1 5 の近傍には、中間転写体 5 0 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング手段 1 7 が配置されている。支持ローラ 1 4 と支持ローラ 1 5 とにより張架された中間転写体 5 0 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、及びブラックの 4 つの画像形成手段 1 8 が対向して並置されたタンデム型現像器 1 2 0 が配置されている。タンデム型現像器 1 2 0 の近傍には、露光手段 2 1 が配置されている。中間転写体 5 0 における、タンデム型現像器 1 2 0 が配置された側とは反対側には、二次転写手段 2 2 が配置されている。二次転写手段 2 2 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 2 4 が一對のローラ 2 3 に張架されており、二次転写ベルト 2 4 上を搬送される記録媒体と中間転写体 5 0 とは互いに接触可能である。二次転写手段 2 2 の近傍には定着手段 2 5 が配置されている。

40

なお、タンデム画像形成装置 1 0 0 においては、二次転写手段 2 2 及び定着手段 2 5 の近傍に、記録媒体の両面に画像形成を行うために該記録媒体を反転させるための反転装置 2 8 が配置されている。

50

【 0 0 9 4 】

次に、タンデム型現像器 1 2 0 を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。即ち、先ず、原稿自動搬送装置（A D F）4 0 0 の原稿台 1 3 0 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 4 0 0 を開いてスキャナ 3 0 0 のコンタクトガラス 3 2 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 4 0 0 を閉じる。

【 0 0 9 5 】

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置 4 0 0 に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 3 2 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 3 2 上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ 3 0 0 が駆動し、第 1 走行体 3 3 及び第 2 走行体 3 4 が走行する。このとき、第 1 走行体 3 3 により、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 3 4 におけるミラーで反射し、結像レンズ 3 5 を通して読み取りセンサ 3 6 で受光されてカラー原稿（カラー画像）が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報とされる。

【 0 0 9 6 】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 1 2 0 における各画像形成手段 1 8（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段、及びシアン用画像形成手段）にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 1 2 0 における各画像形成手段 1 8（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段）は、図 4 に示すように、それぞれ、静電潜像担持体 1 0（ブラック用静電潜像担持体 1 0 K、イエロー用静電潜像担持体 1 0 Y、マゼンタ用静電潜像担持体 1 0 M、及びシアン用静電潜像担持体 1 0 C）と、該静電潜像担持体を一様に帯電させる帯電器 6 0 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記静電潜像担持体を露光（図 4 中、L）し、該静電潜像担持体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光器と、該静電潜像を各カラートナー（ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー、及びシアントナー）を用いて現像して各カラートナーによるトナー画像を形成する現像器 6 1 と、該トナー画像を中間転写体 5 0 上に転写させるための転写帯電器 6 2 と、クリーニング手段 6 3 と、除電器 6 4 とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 1 4、1 5 及び 1 6 により回転移動される中間転写体 5 0 上にそれぞれ、ブラック用静電潜像担持体 1 0 K 上に形成されたブラック画像、イエロー用静電潜像担持体 1 0 Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用静電潜像担持体 1 0 M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用静電潜像担持体 1 0 C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 5 0 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。

【 0 0 9 7 】

一方、給紙テーブル 2 0 0 においては、給紙ローラ 1 4 2 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 1 4 3 に多段に備える給紙カセット 1 4 4 の 1 つから記録媒体を繰り出し、分離ローラ 1 4 5 で 1 枚ずつ分離して給紙路 1 4 6 に送出し、搬送ローラ 1 4 7 で搬送して複写機本体 1 5 0 内の給紙路 1 4 8 に導き、レジストローラ 4 9 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 1 4 2 を回転して手差しトレイ 5 4 上の記録媒体を繰り出し、分離ローラ 5 2 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 5 3 に入れ、同じくレジストローラ 4 9 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 4 9 は、一般には接地されて使用されるが、記録媒体の紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。そして、中間転写体 5 0 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転させ、中間転写体 5 0 と二次転写手段 2 2 との間に記録媒体を送出させ、二次転写手段 2 2 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該記録媒体上に転写

(二次転写)することにより、該記録媒体上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体50上の残留トナーは、中間転写体クリーニング手段17によりクリーニングされる。

【0098】

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

10

【0099】

次にフルカラー画像の背面に白色トナーによる画像を形成する場合について説明すると、例えば5色の現像機ユニットを備えた画像形成装置を使用して行うことができる。図5に5色現像機ユニットを備えた画像形成装置の概略を示す。現像ユニット35は白色トナー、現像ユニット36はブラックトナー、現像ユニット37はシアントナー、現像ユニット38はマゼンタトナー、現像ユニット39はイエロートナーにより、それぞれ作像を行い、中間転写ベルト40に転写し、作像を行う。中間転写ベルト40に作像された画像は、転写装置41により透明フィルム等に転写され、定着装置43により定着される。図5の場合は、作像面最上面に白色トナーの層が出来るので、作像されていないフィルム面から、フルカラー画像を見ることが出来る。一方、黒紙や色紙等の場合には、ベースに白色トナーの層を設けたいので、現像ユニットの位置を変更する必要がある。白色の現像ユニット35を、イエローの現像ユニット39の場所に設置し、その他の現像ユニットは、白色の現像ユニット35があった場所方向へ移動する。

20

【0100】

本発明の画像形成は、上記のように5色の現像機ユニットを備えた画像形成装置でも可能であるが、フルカラー画像の作像と白色画像の作像を、それぞれ分けた機械で行ってもかまわない。例えば、現在市販されているフルカラーMFPなどによりカラー画像を作像し、現在市販されているモノクロMFPにより、本発明の白色トナーを作像してもかまわない。この場合は、既存の機種を改造するので、開発経費の面で有利となる。また、白色トナーの作像を別の機械で実施するため、カラー画像の上に作像する場合は、定着した画像へ白色トナーを転写するので、トナーの混じりがない。また逆の場合の白色画像上に作像する場合は、定着した白色トナー上に、カラートナーを転写するので、この場合もトナーの混じりが生じない。一方、図5の場合では、未定着トナーを重ねて転写するため、トナーが混ざらないように、転写と定着で注意を要する。特に白色トナーは、隠蔽性が高いので、トナーが混ざった場合は発色に与える影響が大きい。なお、上記MFPは、複写機に、FAX及びプリンター機能を追加した複合機のことである。

30

【0101】

(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、静電荷像担持体と、少なくとも、該担持体上に形成された静電荷像をトナーを用いて現像し可視像とする現像手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、該トナーとして本発明の静電荷像現像用白色トナーを用いるものである。本発明のプロセスカートリッジは、必要に応じて、適宜選択したその他の手段をさらに一体に支持してもよい。

40

【0102】

図6に、本発明のプロセスカートリッジの一例を示す。このプロセスカートリッジは、感光体101を内蔵し、帯電装置102、露光装置103、現像装置104、転写装置106及びクリーニング装置107を有する。これらの各部材は、上述の画像形成装置と同様のものを用いることができる。

【実施例】

50

【 0 1 0 3 】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
なお、下記において「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

【 0 1 0 4 】

(測定方法)

・イソシアネート基の含有量

イソシアネート基の含有量は、J I S K 1 6 0 3 に規定の方法を用いて測定した。

【 0 1 0 5 】

・酸価

酸価 (m g K O H / g) は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法を用いて測定した。但し、サンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン、T H F 等の溶媒を用いることができる。

10

【 0 1 0 6 】

・水酸基価

水酸基価 (m g K O H / g) の測定方法は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又はT H F 等の溶媒を用いる。

【 0 1 0 7 】

・分子量

G P C を用いて測定した。

なお、イソシアネート基を有するプレポリマーの分子量を測定する場合、イソシアネート基に対して、3倍等量のジブチルアミンを添加することにより、イソシアネート基を封止したサンプルを調製し、G P C 測定に用いた。

20

【 0 1 0 8 】

・ガラス転移温度 T g

T G - D S C システム T A S - 1 0 0 (理学電機社製) を用いて測定した。

【 0 1 0 9 】

〔実施例 1〕

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール R S - 3 0 、三洋化成工業社製) 1 1 部、スチレン 8 0 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 0 部、チオグリコール酸ブチル 1 2 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転 / 分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 7 5 まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1 % 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部加え、7 5 で 5 時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸ブチル - メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液を得た。これを、〔微粒子分散液 1 〕とする。該〔微粒子分散液 1 〕をレーザー回折式粒度分布測定器 (L A - 9 2 0 島津製作所製) で測定した体積平均粒径は、1 2 0 n m であった。〔微粒子分散液 1 〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T g は 4 2 であり、重量平均分子量は 3 万であった。

30

40

【 0 1 1 0 】

～水相の調製～

水 9 9 0 部、〔微粒子分散液 1 〕 6 5 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 4 8 . 5 % 水溶液 (エレミノール M O N - 7 三洋化成工業社製) 3 7 部、酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1 〕とする。

【 0 1 1 1 】

～低分子ポリエステルの合成～

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 2 2 9 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 2 9 部、テレフタル酸 2 0 8 部、アジピン酸 4 6 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を

50

入れ、常圧、230 で8時間反応し、さらに10～15 mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43、酸価25であった。

【0112】

～中間体ポリエステルの合成～

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部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230 で8時間反応し、さらに10～15 mmHgの減圧で5時間反応し[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg55、酸価0.5、水酸基価51であった。

10

【0113】

～少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂(プレポリマー1という)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、前記[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、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

20

【0114】

～ケチミンの合成～

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50 で5時間反応を行ない、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

【0115】

～油相、すなわちトナー組成物の作製～

攪拌棒および温度計をセットした容器に、前記[低分子ポリエステル1]400部、カルナバワックス110部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80 に昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間で30 に冷却した。次いで容器に酸化チタン(タイペーク CR-50-2 石原産業社製)1500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

30

[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、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、ワックスの分散を行なった。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部、前記の[無機微粒子1]34部を加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・ワックス分散液1]を得た。[顔料・ワックス分散液1]の固形分濃度(130、30分)は50%であった。

【0116】

～乳化～

[顔料・ワックス分散液1]648部、[プレポリマー1]を154部、[ケチミン化合物1]8.5部を容器に入れ、TKホモキサー(特殊機化製)で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモキサーで、回転数10000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。すなわち、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長反応が行なわれる。

40

【0117】

～脱溶剤～

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30 で8時間脱溶剤した後、45 で4時間熟成を行ない、[分散スラリー1]を得た。

【0118】

～洗浄・乾燥～

50

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

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

(4) : (3)の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い、ケーキ状物を得た。これを、〔濾過ケーキ1〕とする。

10

〔濾過ケーキ1〕を循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥した。その後、目開き75μmメッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。これを、〔トナー母体粒子1〕とする。

【0119】

〔実施例2〕

実施例1の油相、すなわちトナー組成物の作製乳化において、酸化チタン(タイペークCR-50-2 石原産業社製)1500部を、酸化チタン(タイペークCR-60-2 石原産業社製)400部に変えたこと以外は実施例1と同様にして〔トナー母体粒子2〕を得た。

【0120】

〔比較例1〕

20

実施例1の油相、すなわちトナー組成物の作製乳化において、酸化チタン(タイペークCR-50-2 石原産業社製)1500部を、酸化チタン(タイペークR-780 石原産業社製)1500部に変えたこと以外は実施例1と同様にして〔トナー母体粒子3〕を得た。

【0121】

〔比較例2〕

～粉砕法での静電荷像現像用白色トナーの製造例～

(ポリエステル樹脂Aの合成例)

温度計、攪拌機、冷却器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のPO付加物(水酸基価320)443部、ジエチレングリコール135部、テレフタル酸422部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、200℃で酸価が10になるまで反応させて、〔ポリエステル樹脂A〕を得た。本樹脂のTgは63℃、ピーク個数平均分子量6000であった。

30

【0122】

(ポリエステル樹脂Bの合成例)

温度計、攪拌機、冷却器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のPO付加物(水酸基価320)443部、ジエチレングリコール135部、テレフタル酸422部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、230℃で酸価が7になるまで反応させて、〔ポリエステル樹脂B〕を得た。本樹脂のTgは65℃、ピーク個数平均分子量16000であった。

40

【0123】

(トナー母体の作製)

ポリエステル樹脂A 40部

ポリエステル樹脂B 60部

酸化チタン(タイペークCR-50-2 石原産業社製) 30部

カルナバワックス 5部

上記のトナー構成材料を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製のヘンシェル20Bで1500rpmで3分間)で混合し、一軸混練機(Buss社製の小型ブス・コ・ニーダー)にて以下の条件(設定温度:入口部100℃、出口部50℃で、フィード量:2kg/Hr)で混練を行い、〔トナー母体4〕を得た。

50

〔トナー母体４〕を混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎し、更に、１式ミル（日本ニューマチック社製ＩＤＳ－２型にて、平面型衝突板を用い、エアー圧力：６．８ａｔｍ／ｃｍ^２、フィード量：０．５ｋｇ／ｈｒの条件）にて微粉碎を行い、更に分級を行って（アルピネ社製の１３２ＭＰ）、〔トナー母体粒子４〕を得た。

【０１２４】

〔比較例３〕

比較例２のトナー構成材料の、酸化チタン（タイペークＣＲ－５０－２ 石原産業社製）３０部を、酸化チタン（タイペークＣＲ－６０－２ 石原産業社製）１５部に変えたこと以外は比較例２と同様にして〔トナー母体粒子５〕を得た。

【０１２５】

〔比較例４〕

スチレン９０部、ジビニルベンゼン１０部、酸化チタン（タイペークＣＲ－５０－２ 石原産業社製）３０部をＴＫホモミキサー（特殊機化製）で分散させ、〔重合性単量体組成物１〕を得た。

イオン交換水２５０部に塩化マグネシウム９．８部を溶解した塩化マグネシウム水溶液を攪拌しながら、イオン交換水５０部に水酸化ナトリウム６．９部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、〔水酸化マグネシウムのコロイド分散液１〕を調製した。

水酸化マグネシウムのコロイド分散液１〕に、〔重合性単量体組成物１〕を投入し、攪拌し、重合開始剤ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（パーブチルＯ 日本油脂社製）を３部添加した後、エバラマイルダー（ＭＤＮ３０３Ｖ 荏原製作所製）を用いて〔重合性単量体組成物の液滴１〕を形成させた。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔重合性単量体組成物の液滴１〕を投入し、８０で重合添加率が８０％になるまで、温度が一定になるように制御し、重合添加率が８０％に達した後、さらに昇温し、９０で４時間加熱し、冷却し、〔分散スラリー３〕を得た。

（１）：〔分散スラリー３〕１００部に１０％塩酸をｐＨが６になるまで加え、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５００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過する操作を２回行い、ケーキ状物を得た。これを、〔濾過ケーキ３〕とする。

〔濾過ケーキ３〕を循風乾燥機にて４５で４８時間乾燥した。その後目開き７５μｍメッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。これを、〔トナー母体粒子６〕とする。

【０１２６】

〔比較例５〕

比較例４の重合性単量体組成物の、酸化チタン（タイペークＣＲ－５０－２ 石原産業社製）３０部を、酸化チタン（タイペークＣＲ－６０－２ 石原産業社製）１５部に変えたこと以外は比較例４と同様にして〔トナー母体粒子７〕を得た。

【０１２７】

< 外添剤処理 >

上記で得られた〔トナー母体粒子１～７〕１００部に対して、外添剤として疎水性シリカ（ＨＤＫ２０００Ｈ：クラリアントジャパン社製）１．０部と、酸化チタン（ＪＭＴ－１５０ＩＢ：テイカ社製）０．８部をヘンシェルミキサーにて混合処理し、トナーを得た。これを、〔トナー１～７〕とする。

【０１２８】

< キャリア製造例 >

下記に示す原材料をホモミキサーで１０分間分散し、アルミナ粒子を含むアクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得た。芯材として焼成フェライト粉〔（ＭｇＯ）１．８（ＭｎＯ）４９．５（Ｆｅ_２Ｏ_３）４８．０：平均粒径；５０μｍ〕を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚０．１５μｍになるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて１５０で１時

10

20

30

40

50

間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕しキャリアを得た。

アクリル樹脂溶液 (固形分 $50\text{ wt}\%$) 21.0 部
 グアミン溶液 (固形分 $70\text{ wt}\%$) 6.4 部
 アルミナ粒子 [$0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、固有抵抗 $10^{14}(\Omega\cdot\text{cm})$] 7.6 部
 シリコン樹脂溶液 [固形分 $23\text{ wt}\%$
 (SR2410:東レ・ダウコーニング・シリコン社製)] 65.0 部
 アミノシラン [固形分 $100\text{ wt}\%$
 (SH6020:東レ・ダウコーニング・シリコン社製)] 0.3 部
 トルエン 60 部
 ブチルセロソルブ 60 部

【0129】

<現像剤>

トナー7部と、キャリア93部とを、ターブラーミキサー(Willy A. Bach
 ofen AG Maschinenfabrik社 T2F)で5分攪拌して現像剤を
 作製した。

【0130】

[トナーの粒子特性]

トナーの粒子特性としては、体積平均粒径(D_v)、個数平均粒径(D_n)、 D_v/D_n 、及び円形度を下記測定法により測定した。

(1)体積平均粒径(D_v)及び(D_v/D_n)

コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTA
 II」により求めた。また、(D_v/D_n)は上記の値より自動的に算出した。

(2)平均円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-2100(東亜医用電子株式会社製)により平均円
 形度として計測される。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フォ
 ン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を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分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000
 ~1万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得ら
 れる。

【0131】

作像試験は、次のように行った。

<作像装置>

実施例及び比較例の白色トナーを評価するに当り、デジタルフルカラー複写機とデジタ
 ルモノクロ複写を連結した試作機を作製した。デジタルフルカラー複写機はリコー社製 i
 magio MP

C4500(評価機A)を、デジタルモノクロ複写機はリコー社製 i magio Neo
 453(評価機B)を改造して用いた。デジタルフルカラー複写機は、標準のフルカラー
 トナーをそのまま使用し、定着部から出てくる用紙やOHPが、デジタルモノクロ複写機に
 、給紙されるようにした。なお、リコー社製 i magio MP

C4500のフルカラートナーは重合法により製造されたカラートナーである。デジタル
 モノクロ複写機には、実施例と比較例の白色トナーを入れて、それぞれ評価を行った。白
 色トナーの作像は、付着量が約 1.0 mg/cm^2 となるように調整し、ベタ画像を出す
 ように、デジタルモノクロ複写機を設定した。

【0132】

<作像サンプル>

作像サンプルは、OHPフィルムにフルカラー画像を作像し、更にその上に白色トナー
 を一面に作像した。すなわち、白色トナーが形成された画像側とは逆の方向(フィルム側
)からフルカラー画像を見るサンプルを作成した。OHPフィルムは、3M社製CG37

00を使用した。フルカラー画像は、高精細カラーデジタル標準画像データ（ISO/JIS-SCIDサンプル N5 自転車）を印字した。

【0133】

<評価項目及び評価方法>

（折り曲げ試験）

評価機Aで、OHPフィルム（3M社製CG3700）に、高精細カラーデジタル標準画像データ（ISO/JIS-SCIDサンプル N5 自転車）を印字しフルカラー画像を作像し、更にその上に、評価機Bで白色トナーを一面に印字した画像の強度を評価した。折り曲げ試験として、トナー定着面が外側になるようにOHPを折り曲げていき、トナーが剥がれる時のOHPの曲率Rmmを測定した。

10

【0134】

（擦り試験）

折り曲げ試験と同様に作像した印字画像をクロックメーター（Atlas Electric Devices社製Model 1）を使用してJISスミア布（JIS L0849）で、トナー定着面を擦り、トナーが剥がれるかを測定した。

【0135】

（帯電量（Q/M））

評価機Bで、5%画像面積の画像チャートを画像1000枚出力後の、白色トナーの現像剤の帯電量（Q/M）をブローオフ装置によって測定した。

20

【0136】

（白色度）

評価機Bで白色トナーを一面に印字した画像を黒紙の上に置き、画像の白色度を確認した。

【0137】

（クリーニング性）

評価機Aを用い、100枚出力後の清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で黒紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを○、0.005～0.010のものを○、0.011～0.02のものを○、0.02を超えるものを×として評価した。

30

【0138】

（地汚れ）

評価機Bで、5%画像面積の画像チャートを画像1000枚出力後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤を黒紙にテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差をスペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定して定量評価し、その差が0.30未満のものを○とし、0.30以上のものを×とした。

【0139】

（定着性）

評価機Aを用い、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製、タイプ6200及びNBSリコー製複写印刷用紙<135>）にベタ画像で、 $0.85 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナー付着量で定着評価した。定着ベルトの温度を変化させて定着試験を行ない、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。定着上限温度は190 以上の場合は、190～180 の場合は○、180～170 の場合は、170 以下の場合は×とした。また、定着下限温度は135 以下の場合は、135～145 の場合は○、145～155 の場合は、155 以上の場合は×とした。

40

【0140】

表2に、実施例及び比較例トナーの製法と、二酸化チタンの種類及びトナー中の含有量を示す。

50

【 0 1 4 1 】

【 表 2 】

	トナーの製法	二酸化チタンの種類	トナー中の二酸化チタンの含有量
実施例 1	本発明による方法	C R - 5 0 - 2	2 3 %
実施例 2	同上	C R - 6 0 - 2	1 1 %
比較例 1	同上	R - 7 8 0	2 3 %
比較例 2	粉碎法	C R - 5 0 - 2	2 2 %
比較例 3	同上	C R - 6 0 - 2	1 3 %
比較例 4	懸濁法	C R - 5 0 - 2	2 3 %
比較例 5	同上	C R - 6 0 - 2	1 3 %

10

【 0 1 4 2 】

表 3 に実施例及び比較例トナーの粒径及び円形度等を示す。

【 0 1 4 3 】

【 表 3 】

		体積平均粒径 Dv (μm)	個数平均粒径 Dn (μm)	Dv/Dn	円形度
実施例 1	トナー 1	5. 1	4. 3	1. 1 9	0. 9 6
実施例 2	トナー 2	4. 9	4. 1	1. 2 0	0. 9 7
比較例 1	トナー 3	5. 8	4. 8	1. 2 1	0. 9 5
比較例 2	トナー 4	7. 2	5. 7	1. 2 6	0. 9 3
比較例 3	トナー 5	8. 8	7. 1	1. 2 4	0. 9 8
比較例 4	トナー 6	8. 8	7. 1	1. 2 4	0. 9 8
比較例 5	トナー 7	8. 3	6. 8	1. 2 2	0. 9 8

20

【 0 1 4 4 】

表 4 に、実施例及び比較例トナーの作像による評価結果を示す。

【 0 1 4 5 】

【 表 4 】

	クリーニング性	折り曲げ試験 (曲率(mm))	擦り試験	白色度	帯電量 (-μC/g)	地汚れ	定着性	
							定着 下限温度	定着 上限温度
実施例 1	○	2	○	◎	22.1	○	○	◎
実施例 2	○	1	○	○	27.9	○	◎	○
比較例 1	○	1	◎	×	29.2	○	◎	○
比較例 2	◎	5	×	◎	18.3	×	×	◎
比較例 3	◎	5	×	○	21.9	○	○	○
比較例 4	×	5	○	◎	14.8	×	△	○
比較例 5	×	5	○	○	19.4	×	○	◎

30

40

【 0 1 4 6 】

上表より、実施例のトナーは、比較例のトナーに比較して、折り曲げ試験の結果からは、小さな曲率まで曲げて剥がれず、定着されたトナー層の強度が高い。また、擦り試験の結果からも、実施例のトナーは、トナー層の強度が高く、1000枚作像後のQ/Mも比較例のトナーに対して大きく、良好な帯電性を示し、地汚れも少なく、白色トナーの隠蔽性も高く、問題ない白色性を示している。また、低温定着性も耐オフセット性も良好であることがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 4 7 】

50

【図 1】本発明で使用する画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】本発明で使用する画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【図 3】本発明で使用する画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【図 4】図 3 の一部拡大図である。

【図 5】本発明による白色トナー画像とフルカラー画像を 1 機で形成できる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 6】本発明で使用するプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【 0 1 4 8 】

(図 1 ~ 図 4 について)

- 1 0 感光体 (感光体ドラム)
- 1 0 K ブラック用感光体
- 1 0 Y イエロー用感光体
- 1 0 M マゼンタ用感光体
- 1 0 C シアン用感光体
- 1 4 支持ローラ
- 1 5 支持ローラ
- 1 6 支持ローラ
- 1 7 中間転写クリーニング装置
- 1 8 画像形成手段
- 2 0 帯電ローラ
- 2 1 露光装置
- 2 2 二次転写装置
- 2 3 ローラ
- 2 4 二次転写ベルト
- 2 5 定着装置
- 2 6 定着ベルト
- 2 7 加圧ローラ
- 2 8 シート反転装置
- 3 0 露光装置
- 3 2 コンタクトガラス
- 3 3 第 1 走行体
- 3 4 第 2 走行体
- 3 5 結像レンズ
- 3 6 読取りセンサ
- 4 0 現像装置
- 4 1 現像ベルト
- 4 2 K 現像剤収容部
- 4 2 Y 現像剤収容部
- 4 2 M 現像剤収容部
- 4 2 C 現像剤収容部
- 4 3 K 現像剤供給ローラ
- 4 3 Y 現像剤供給ローラ
- 4 3 M 現像剤供給ローラ
- 4 3 C 現像剤供給ローラ
- 4 4 K 現像ローラ
- 4 4 Y 現像ローラ
- 4 4 M 現像ローラ
- 4 4 C 現像ローラ
- 4 5 K ブラック用現像器

10

20

30

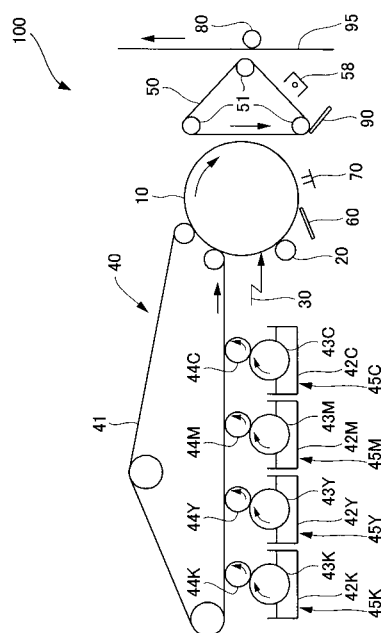
40

50

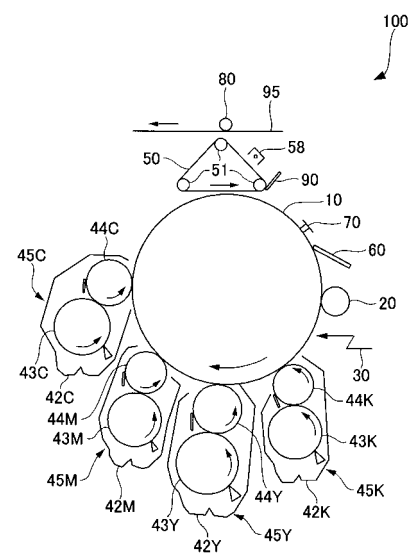
4 5 Y	イエロー用現像器	
4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	手差し給紙路	
5 4	手差しトレイ	
5 5	切換爪	10
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	20
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 2 0	タンデム型現像器	
1 3 0	原稿台	
1 4 2	給紙ローラ	
1 4 3	ペーパーバンク	
1 4 4	給紙カセット	
1 4 5	分離ローラ	
1 4 6	給紙路	30
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	
2 0 0	給紙テーブル	
3 0 0	スキャナ	
4 0 0	原稿自動搬送装置 (A D F)	
(図 5 について)		
1	給紙部	
5 , 1 1 , 1 7 , 2 3 , 2 9	感光体	
8 , 1 4 , 2 0 , 2 6 , 3 2	現像器	40
9 , 1 5 , 2 1 , 2 7 , 3 3	クリーニング装置	
3 5	白色トナー現像ユニット	
3 6	ブラックトナー現像ユニット	
3 7	シアントナー現像ユニット	
3 8	マゼンタトナー現像ユニット	
3 9	イエロートナー現像ユニット	
4 0	中間転写ベルト	
4 1	転写装置	
4 3	定着装置	
(図 6 について)		

- 1 0 1 感光体
- 1 0 2 帯電手段（帯電装置）
- 1 0 3 露光（露光装置）
- 1 0 4 現像手段（現像装置）
- 1 0 5 記録媒体
- 1 0 6 転写手段（転写装置）
- 1 0 7 クリーニング手段

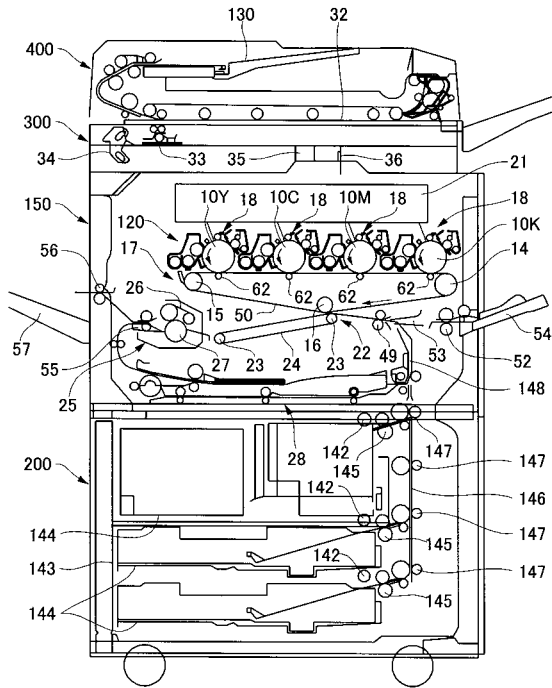
【 図 1 】



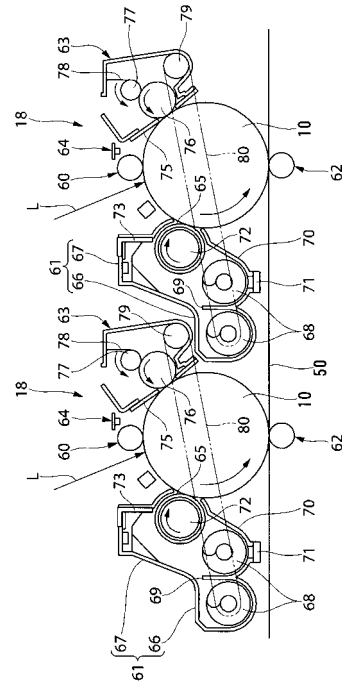
【 図 2 】



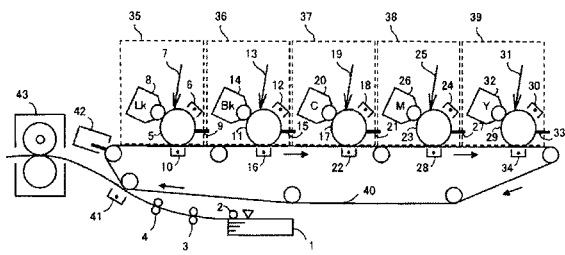
【図 3】



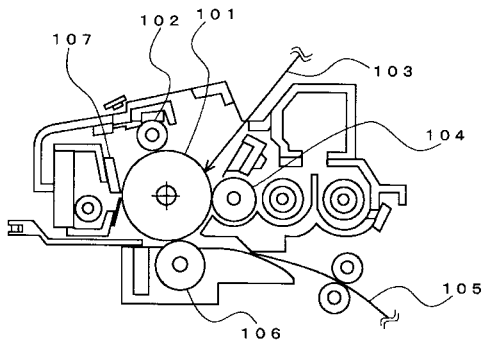
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 哲

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA21 AB03 CA08 CB07 EA05 EA07 EA10 FA01