

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4040439号  
(P4040439)

(45) 発行日 平成20年1月30日 (2008. 1. 30)

(24) 登録日 平成19年11月16日 (2007. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>384</b>
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	
<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>365</b>
<b>G03G</b>	<b>9/083</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>374</b>
			<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>375</b>

請求項の数 15 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-352033 (P2002-352033)  
 (22) 出願日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)  
 (65) 公開番号 特開2004-184720 (P2004-184720A)  
 (43) 公開日 平成16年7月2日 (2004. 7. 2)  
 審査請求日 平成17年10月27日 (2005. 10. 27)

(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 綱木 武志  
 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 橋本 昭  
 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】 トナー及びトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも着色剤を含有する重合性単量体組成物を重合する重合トナーの製造方法において、

該重合性単量体組成物の重合転化率が  $98 \sim 99.7\%$  でレドックス開始剤用還元剤を添加することを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項 2】

該重合性単量体組成物を重合した重合体の重量平均分子量を  $M_w$  とした場合、 $10000 \leq M_w \leq 1500000$  の範囲である時、レドックス開始剤用還元剤を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項 3】

重合開始剤として 10 時間半減期温度が 50 を超える有機過酸化物を使用することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項 4】

該レドックス開始剤用還元剤がアスコルビン酸の塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

【請求項 5】

該有機過酸化物が  $t$  - ブチルパーオキシピバレ - ト、 $t$  - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、 $t$  - ブチルパーオキシイソブチレートから選ばれることを特徴とする請求項 3 に記載の重合トナーの製造方法。

10

20

## 【請求項 6】

該重合性単量体組成物が、ワックスを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

## 【請求項 7】

該着色剤が、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤及びカーボンブラックからなるグループから選択される着色剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

## 【請求項 8】

該着色剤が磁性酸化鉄であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

10

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の重合トナーの製造方法で製造された重合トナー。

## 【請求項 10】

ワックスが、結着樹脂に対し 1 ～ 30 質量% 含有されることを特徴とする請求項 9 に記載の重合トナー。

## 【請求項 11】

該ワックスは、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に 40 ～ 110 の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の重合トナー。

## 【請求項 12】

20

該トナーの平均円形度が 0.970 以上であることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれかに記載の重合トナー。

## 【請求項 13】

該トナーのモード円形度が 0.99 以上であることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれかに記載の重合トナー。

## 【請求項 14】

該トナーは、トナー表面に個数平均一次粒径が 4 ～ 100 nm である無機微粉体を有することを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれかに記載の重合トナー。

## 【請求項 15】

該無機微粉体は、シリカ、酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも 1 種以上の無機微粉体であることを特徴とする請求項 14 に記載の重合トナー。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式記録法などを利用した、静電荷潜像を顕像化するためのトナー及びトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体（以下、感光体ともいう）上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

40

## 【0003】

また、プリンター装置は LED、LBP プリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来 240、300 dpi であったものが 400、600、800 dpi となって来ている。従って現像方式もこれにともなって、より高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電潜像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細

50

の現像方式が要求されてきている。この要求を満たす一つ的手段としてトナーの小粒径化が進んでおり、特許文献 1 ～ 6 などでは特定の粒度分布で粒径の小さいトナーが提案されている。

#### 【 0 0 0 4 】

このように近年、高解像度・高精細のためトナーの粒径を小さくする方向に進んでいるが、このようにトナー粒径が小さくなるほど、トナー粉体の安定な摩擦帯電は重要な技術となる。即ち、細かい個々のトナー粒子に均一な帯電量を持たせないと、前述したような画像安定性の低下がより顕著に現れやすい。これは、単純にトナーの粒径が小さくなるだけで、転写工程でトナー粒子にかかるクーロン力に比して、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力やファンデルワールス力など）が大きくなり、結果として転写残トナーが増加することに加えて、トナーの小径化には流動性の悪化が伴うため個々のトナー粒子の帯電量が不均一となりやすく、カブリや転写性の悪いトナー粒子が多くなるためである。

10

#### 【 0 0 0 5 】

このような背景により、トナーの性能向上のためには、より安定な帯電特性の維持が必要不可欠である。トナーの帯電を決定する因子は、トナー粒子同士が摩擦することによって発生する電荷量、及びトナー粒子が外部部材と摩擦もしくは接触することによって発生する電荷量等に大別されるが、各トナー粒子の表面材料及びトナー粒子の大きさと形状、帯電補助を目的とした外部添加剤、金属またはゴム材などを用いた規制部材、トナー粒子の構成材料である荷電制御剤の影響が大きく関与している。

20

#### 【 0 0 0 6 】

例えば、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基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また、ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その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、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物のような様々な荷電制御剤及びその存在状態が特許文献 7 ～ 10 等の開示されている。しかし、これらの公報に開示されている技術も、荷電制御剤はトナー粒子中をランダムに点在するため、帯電均一性について依然として不十分であった。

30

#### 【 0 0 0 7 】

一方、近年、他成分との相溶性に優れ、均一に帯電できる点から、極性高分子の荷電制御剤が注目されており、特許文献 11 ～ 17 において、スルホン酸基、或いは類似の官能基を必須成分として含有する単量体を用いたトナーとして開示されている。しかしながら、これらの荷電制御剤も帯電においてはある程度十分な性能を有するものの、制御剤そのものがトナー中の着色剤の分散性やトナー流動性にも影響を与えるため、帯電をするのに十分な量を添加した場合、過度のすべりが生じ、帯電分布の広いトナーとなることがわかってきており、またこれら極成高分子の荷電制御剤と無機系金属錯体の荷電制御剤とで併用した場合には、各荷電制御剤がその化学構造に起因した各々の帯電性能を発現するため特に帯電分布の広いトナーとなる。

40

#### 【 0 0 0 8 】

更に、上記問題点を改善し良好なトナーの流動特性、帯電特性等を得るためにトナー母粒子に外部添加剤として無機微粒子を添加する方法も提案され、広く用いられている。

#### 【 0 0 0 9 】

例えば、特許文献 18 及び 19 等で疎水化処理を施した無機微粒子若しくは疎水化処理した後さらにシリコンオイル等で処理した無機微粒子を添加、特許文献 20 及び 21 で疎水化処理無機微粒子とシリコンオイル処理無機微粒子を併用添加する方法が知られている。

#### 【 0 0 1 0 】

しかしながら、こういった改良手段を用いても、流動性・帯電性の双方の特性に関して性能を十分に引き出すには不十分であり、結果として画像特性及び耐久性にも十分な改良効

50

果があるとは言い難い。

【 0 0 1 1 】

一方、トナーの定着性の改良については、これまでに様々な提案がされている。例えば、特許文献 2 2 ~ 2 4 等にワックスをトナー粒子に含有させることが開示されている。

【 0 0 1 2 】

ワックスは、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、機内の昇温によってトナーの現像性が低下したり、また高温高湿下に長期間トナーを放置した際にワックスがトナー粒子表面にマイグレーションして現像性が低下したりする。

【 0 0 1 3 】

上記の課題に対して懸濁重合法により生成したトナーが提案されている。例えば、特許文献 2 5 によれば、水系分散媒体中において、単量体組成物中に極性成分を添加すると、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易くなり、非極性の成分は表層部に存在しにくくなり、そのため、トナー粒子はコア/シェル構造をとることが可能となる。

【 0 0 1 4 】

その結果、生成されたトナーは、トナー粒子内へのワックスの内包化により、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラーにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【 0 0 1 5 】

しかしながら、低温定着性については、コア/シェル構造を有するトナーのコア部のワックスをいかに迅速に定着時にトナー表層へ染み出させるかが重要な課題である。

【 0 0 1 6 】

また、特許文献 2 6 では、重合トナーの製造方法において、油溶性重合開始剤の存在下に懸濁重合を行い、次いで、レドックス開始剤用還元剤を添加することで、低温定着性と耐ブロッキング性を両立することを提案している。しかし、該効果についてはある程度満足しているものの、該公報ではレドックス開始剤用還元剤の添加時期が重合転化率 3 0 ~ 9 7 % と早期に添加するため、また該レドックス開始剤用還元剤添加時と同時に重合性単量体を添加するため、局所的に生じる超低分子量が原因となり帯電の均一性が損なわれるだけでなく、該超低分子量成分がトナー粒子の表層近傍に存在することにより特に高温高湿環境下においてトナー融着が発生することが分かってきた。

【 0 0 1 7 】

また、特許文献 2 7 では、ワックスエマルジョンをレドックス開始剤を用いてシード重合して得た、重合体一次粒子を凝集して製造するトナーについての技術が開示されており、該重合体一次粒子がワックスを実質的に包含することにより定着領域が拡大することを提案している。しかし、開始剤と同時にレドックス開始剤用還元剤を添加することが原因で、開始剤の分解が局所的に生じるため、超低分子量成分を発生させ、トナー融着を引き起こすことが分かってきた。

【 0 0 1 8 】

以上のように、現像性と転写性に加えて、低温定着性やトナー融着抑制をも十分に満足できるトナーが求められている。

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】

特開平 1 - 1 1 2 2 5 3 号公報

【 特許文献 2 】

特開平 1 - 1 9 1 1 5 6 号公報

【 特許文献 3 】

特開平 2 - 2 1 4 1 5 6 号公報

【 特許文献 4 】

10

20

30

40

50

特開平 2 - 2 8 4 1 5 8 号公報

【特許文献 5】

特開平 3 - 1 8 1 9 5 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 4 - 1 6 2 0 4 8 号公報

【特許文献 7】

特開平 4 - 3 0 3 8 5 0 号公報

【特許文献 8】

特開平 6 - 1 3 8 7 0 7 号公報

【特許文献 9】

10

特開平 6 - 3 4 8 0 5 5 号公報

【特許文献 10】

特開平 7 - 2 0 6 5 7 号公報

【特許文献 11】

特開平 3 - 1 5 8 5 8 号公報

【特許文献 12】

特開平 3 - 5 6 9 7 4 号公報

【特許文献 13】

特開平 8 - 1 7 9 5 6 4 号公報

【特許文献 14】

20

特開平 1 1 - 1 8 4 1 6 5 号公報

【特許文献 15】

特開平 1 1 - 2 8 1 2 6 号公報

【特許文献 16】

特開平 1 1 - 3 2 7 2 0 8 号公報

【特許文献 17】

特開 2 0 0 0 - 5 6 5 1 8 号公報

【特許文献 18】

特開平 5 - 6 6 6 0 8 号公報

【特許文献 19】

30

特開平 4 - 9 8 6 0 号公報

【特許文献 20】

特開平 4 - 2 6 4 4 5 3 号公報

【特許文献 21】

特開平 5 - 3 4 6 6 8 2 号公報

【特許文献 22】

特開平 3 - 5 0 5 5 9 号公報

【特許文献 23】

特開平 2 - 7 9 8 6 0 号公報

【特許文献 24】

40

特開平 1 - 1 0 9 3 5 9 号公報

【特許文献 25】

特開平 5 - 3 4 1 5 7 3 号公報

【特許文献 26】

特開平 1 1 - 2 0 2 5 5 3 号公報

【特許文献 27】

特開 2 0 0 1 - 2 7 8 2 1 号公報

【0 0 2 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決したトナーの製造方法及び、該方法で製造

50

した重合トナーを提供することにある。

【 0 0 2 1 】

即ち本発明の目的は、帯電安定性に優れ、良好な低温定着性を有し、高温高湿環境下においてもトナー融着が生じず、高精細な画像が得られるトナーの製造方法及び、該方法で製造した重合トナーを提供することにある。

【 0 0 2 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも着色剤を含有する重合性単量体組成物を重合する重合トナーの製造方法において、該重合性単量体組成物の重合転化率が  $98 \sim 99.7\%$  でレドックス開始剤用還元剤を添加することを特徴とする重合トナーの製造方法及び、該方法で製造した重合トナーに関する。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施形態】

本発明者らが鋭意検討を行なったところ、少なくとも着色剤を含有する重合性単量体組成物を重合する重合トナーの製造方法において、該重合性単量体組成物の重合転化率が  $98\%$  以上でレドックス開始剤用還元剤を添加することが、重合トナーの帯電安定性及び、トナー融着抑制のために有効であることが判明した。

【 0 0 2 4 】

高精細な画像を得る為には小粒径トナーが有利である。しかし、小粒径のトナーの帯電量を適度に制御して、カブリやゴースト、現像性を良好なものとするためには、本発明に示すようにレドックス開始剤用還元剤添加時のトナー粒子の重合転化率が非常に重要なものとなる。

【 0 0 2 5 】

具体的には、該重合性単量体組成物の重合転化率が  $98\%$  以上で、該レドックス開始剤用還元剤を添加することが必須となる。

【 0 0 2 6 】

該重合転化率以上のときにレドックス開始剤用還元剤を添加するのが必須である理由として、詳細には解明されていないが、極性の高いレドックス開始剤用還元剤が酸化剤（開始剤）との反応時にトナー粒子中に取り込まれ、トナー粒子表層近傍に存在することにより、トナー粒子の摩擦帯電時における帯電移動速度が向上し、高温高湿環境下においても帯電量の低下が抑制できると考えている。

【 0 0 2 7 】

重合転化率が  $98\%$  未満では、トナー粒子中に単量体が多量に存在していることから、該重合転化率の範囲でレドックス開始剤用還元剤を添加することにより、トナー粒子の粘性が低く、その為、添加したレドックス開始剤用還元剤がトナー内部に移動しやすくなり、トナー内部に埋め込まれることになる。更に、超低分子量成分の存在も増大傾向を示し、その結果、トナーの帯電性が不均一となり易い。更には、高温高湿環境下においてはトナー融着も生じやすくなると考えている。

【 0 0 2 8 】

また、 $10000 \leq Mw \leq 1500000$  の範囲の時、レドックス開始剤用還元剤を添加することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

$Mw < 10000$  では、トナー粒子の粘性が低い傾向にありレドックス開始剤用還元剤をトナー表層近傍に存在させることが困難になる。更に該分子量範囲でのレドックス開始剤用還元剤の添加は、トナー粒子の局所的に超低分子量成分を存在させやすくなり、トナー粒子の帯電性が不均一になりやすいばかりではなく、特に高温高湿環境下において連続印字することによりトナー融着が生じやすいと考えている。また、 $Mw > 1500000$  では、粒子表面の剛性が増しやすくなることにより、トナー粒子中にレドックス還元剤が取り込まれづらくなるためトナー粒子の帯電性は不均一となりやすく、また低温定着性も損なわれやすいと考えている。

10

20

30

40

50

## 【0030】

更に、本発明のトナーは重合開始剤として10時間半減期温度が50 を超える有機過酸化物を開始剤として用いて重合性単量体組成物を重合することが好ましい。50 以下の有機過酸化物を開始剤として使用した場合、開始剤の分解速度が著しいことにより反応を制御しにくく、トナー粒子の局所的に超低分子量成分が存在する傾向が強く、帯電均一性の悪化や、特に高温高湿環境下においてドラム融着の発生の原因となる場合がある。

## 【0031】

更に該有機過酸化物開始剤がt-ブチルパーオキシピバレ-ト(10時間半減期温度54.6)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ-ト(10時間半減期温度72.1)、t-ブチルパーオキシイソブチレ-ト(10時間半減期温度77.3)から選ばれることが好ましい。

10

## 【0032】

これは、これら有機過酸化物が分解し、その一部が水素引き抜き反応によってt-ブタノールを生じることで、トナーバインダー樹脂中により均一に分散されるためと考えられる。本発明者らが鋭意検討を行なったところ、トナー中にt-ブタノールを極微量含有させることが、トナー内部に存在しているワックスを定着時に瞬時にトナー表層へ染み出させるために有効であることが判明した。t-ブタノールが有効である理由として、融点が常温に近い約26 であるため、定着時に瞬時に溶解することで可塑剤として働き、ワックスがトナー表層へ染み出しやすくなるためと考えられる。

20

## 【0033】

本発明において、トナー中にt-ブタノールの含有量としては、0.1から1000ppmが好ましい。0.1ppm未満では上記効果が不十分となり、逆に1000ppmを超えてしまうと、高温高湿下等でトナーの耐ブロッキング性や流動性が悪化したり、帯電部材や感光体へのトナー融着が発生しやすくなる。

## 【0034】

本発明のトナー中のt-ブタノールの含有量は、ガスクロマトグラフィーにより、検量線を作成し、内部標準法により容易に測定される。

## 【0035】

また、本発明に使用される還元剤としては、 $Fe^{2+}$ 塩や亜硫酸塩、アルコール、アミン(ポリアミン、第三アミン)、ナフテン酸塩、メルカプタンなどが挙げられるが、この中で硫黄または窒素元素を含有しない有機化合物であることが好ましく、更には、アスコルビン酸の塩であることがより好ましい。これは、硫黄や、窒素原子を有する有機化合物がトナー中に残存した場合、トナーの帯電性が劣化する傾向にある。特にネガ性トナーの場合、窒素原子を含有する有機化合物が残存すると帯電性に好ましくない。還元剤としてアスコルビン酸の塩を使用した場合、水系媒体中での重合反応時に分散安定剤の効果も得られ、得られるトナー粒子の粒度分布は非常にシャープなものとなるため好ましい。

30

## 【0036】

本発明のトナーは定着性向上のために、ワックスを含有することが好ましい。結着樹脂に対し1~30質量%を含有することが好ましい。より好ましくは、3~25質量%である。ワックスの含有量が1質量%未満ではワックスの添加効果が十分ではなく、さらに、オフセット抑制効果も不十分である。一方、30質量%を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、着色剤等のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの着色力の悪化や画像特性の低下につながる。また、ワックスのしみ出しも起こりやすくなり、高温高湿下での耐久性が劣るものとなる。さらに、多量のワックスを内包するために、トナー形状がいびつになりやすくなる。

40

## 【0037】

本発明のトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャン

50

デリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックスなども使用できる。

#### 【0038】

これらのワックスの内でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時に40～110の領域に最大吸熱ピークを有するものが好ましく、さらには50～100の領域に有するものがより好ましい。上記温度領域に最大吸熱ピークを有することにより、t-ブタノールの効果と相まって低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。しかしながら、最大吸熱ピークが40未満であると離型剤成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化する。また、離型剤のしみだしが生じ易くなり、トナーの帯電量が低下すると共に、高温高湿下での耐久性が低下する。一方、該最大吸熱ピークが110を超えると、t-ブタノールの効果も不十分で定着温度が高くなり低温オフセットが発生しやすくなり好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒/重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと、主に造粒中に離型剤成分が析出する等の問題を生じ、造粒性が悪化しやすく好ましくない。

10

#### 【0039】

離型剤の吸熱量ならびに最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、試料を一回200まで昇温させ熱履歴を除いた後、急冷し、再度、昇温速度10/minにて温度30～200の範囲で昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。後述の実施例においても同様に測定し、ピーク温度を融点とした。

20

#### 【0040】

本発明においては更に優れた転写性と良好な帯電性能を得るために、トナー形状を球形とすることが好ましい。具体的にはトナーの平均円形度を0.970以上とすることが必要であり、そうすることで、トナー粒子と感光体との接触面積が小さくなり、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するため転写されやすい。さらには、円形度が高く球に近い形状をしているので凹凸部を有する不定形トナーと比較した場合には、表面全体を均一に摩擦させることが容易であるため特に帯電均一性に優れる。

30

#### 【0041】

この際、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.99以上であることがより好ましい。モード円形度が0.99以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、上記作用がより一層顕著になり、摩擦帯電特性や転写性が一層向上する。ここで、「モード円形度」とは、円形度を0.40から1.00までを0.01毎に61分割し、測定したトナーの円形度を円形度に応じて各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の下限値である。

40

#### 【0042】

本発明のトナーは重合法により製造されるが、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。本発明の重合トナーは、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系の有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は、水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法等を用いてトナーを製造することも可能であるが、これらの製造方法の何れにおいても本発明に関わるトナーの好ましい要件である平均円形度が0.970以上という物性を得るためには、製造工程上多量の有機溶剤の使用や機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行なう等の工程上の操作が必要でありコストアップになることがある。

#### 【0043】

50



そこで、上述の問題を解決するため、本発明においては重合トナーを特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し、同時に重合を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られたトナー粒子は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.970以上という本発明に好ましい要件を満たすトナーが得られやすく、更にこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0044】

本発明の重合トナーの製造において、重合性単量体組成物を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0045】

重合性単量体としては、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、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、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-プロピル、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等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-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等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいは他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0046】

本発明の重合トナーの製造においては、重合性単量体組成物に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐ブロッキング性、現像性の良好なトナーを得ることができる。

【0047】

これらの樹脂の中でも特にポリエステル樹脂を含有することにより、その効果は大きなものとなる。これは次に述べる理由からと考えている。ポリエステル樹脂は比較的極性の高い官能基であるエステル結合を数多く含む為、樹脂自身の極性が高くなる。その極性の為、水系分散媒中では液滴表面にポリエステルが偏在する傾向が強くなり、その状態を保ちながら重合が進行し、トナーとなる。この為、トナー表面にポリエステル樹脂が偏在することで表面状態や、表面組成が均一なものとなるばかりではなく、前述のレドックス開始剤用還元剤との相互作用が強いことにより、該還元剤をよりトナー粒子表層近傍に存在させることができる。その結果帯電性が均一になると共に、離型剤の内包性が良好なことの相乗効果により非常に良好な現像性を得ることが出来る。

【0048】

さらに、重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得

10

20

30

40

50

ることが出来る。

#### 【0049】

本発明で使用する重合開始剤としては、従来公知のアゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤などを併用しても良い。アゾ系重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が例示され、過酸化物系重合開始剤としては t - ブチルハイドロパーオキサイド、ジ - t - ブチルハイドロパーオキサイド、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシピバレート、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 - ヘキシルパーオキシアセテート、t - ヘキシルパーオキシラウレート、t - ヘキシルパーオキシピバレート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシイソブチレート、t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - t' - ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシ - m - トルオイルベンゾエート、ビス(t - ブチルパーオキシ)イソフタレート、t - ブチルパーオキシマレイックアシッド、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(m - トルオイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2 - ジ - t - ブチルパーオキシブタンなどのパーオキシケタール、ジクミルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド、その他として t - ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化水素等が挙げられる。

#### 【0050】

本発明に使用される架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合ものとして用いられる。添加量としては、使用する開始剤、架橋剤の種類、反応条件で調整が必要であるが、おおむね、重合性単量体100質量部に対して0.01～5質量部が適当である。

#### 【0051】

本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。また、重合法により生成されるトナーに用いられる着色剤の場合、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。着色剤を好ましくは表面改質(たとえば重合阻害のない

疎水化処理)を施したほうが良い。特に染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

#### 【0052】

イエロー着色剤としては、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、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

#### 【0053】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

#### 【0054】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用される。

#### 【0055】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

#### 【0056】

さらに本発明のトナーは着色剤として磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

#### 【0057】

本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

#### 【0058】

これらの磁性体は平均粒子が2 $\mu$ m以下、好ましくは0.1~0.5 $\mu$ m程度のものが好ましい。トナー粒子中に含有させる量としては結着樹脂100質量部に対し約20~200質量部、特に好ましくは結着樹脂100質量部に対し40~150質量部が良い。

#### 【0059】

また、 $7.96 \times 10^2$  kA/m印加での磁気特性が保磁力(Hc)1.59~23.9 kA/m、飽和磁化( $s$ )50~200 Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化( $r$ )2~20 Am<sup>2</sup>/kgの磁性体が好ましい。

#### 【0060】

本発明のトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造す

10

20

30

40

50

る場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物ものとしては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基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挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該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、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。

#### 【0061】

電荷制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、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、内部添加する場合は、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合、トナー100質量部に対し、好ましくは0.005～1.0質量部、より好ましくは0.01～0.3質量部である。

#### 【0062】

本発明のトナーを製造する重合方法では、一般に上述の着色剤、磁性粉体、離型剤等のトナー組成物等を重合性単量体に適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解または分散させ、重合性単量体組成物とする。これを、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤としての有機過酸化物の添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒中または、造粒直後に、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることも出来る。

#### 【0063】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

#### 【0064】

本発明の重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機分散剤・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は、有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ペントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

#### 【0065】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させて用いることが出来る。例えば、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることが出来、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に除去することが出来る。

#### 【0066】

また、これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2～20質量部

10

20

30

40

50

を単独で使うことが望ましいが、超微粒子を発生し難いもののトナーの微粒化はやや苦手であるので、0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0067】

界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0068】

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。また、本発明では、トナー中のt-ブタノール量を調整するために、蒸留を行うことが好ましい。

【0069】

重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、必要により無機微粉体を混合し表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、本発明の望ましい形態の一つである。

【0070】

本発明においてトナーは、流動化剤として個数平均一次粒径4～100nmの無機微粉体が添加されることも好ましい形態である。無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。

【0071】

無機微粉体の個数平均一次粒径が100nmよりも大きい場合、或いは100nm以下の無機微粉体が添加されていない場合には、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等の問題を避けられない。無機微粉体の個数平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粉体の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体の現像、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには無機微粉体の個数平均一次粒径は6～70nmであることがより良い。

【0072】

本発明において、無機微粉体の個数平均一次粒径の測定法は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉体の一次粒子を100個以上測定し、個数基準の平均一次粒径、個数平均一次粒径を求めることで測定出来る。

【0073】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどが使用でき、単独で用いても、複数種組み合わせ用いても良い。シリカとしては、例えば、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、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もの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。

10

20

30

40

50

## 【0074】

個数平均一次粒径が4～100nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子に対して0.1～3.0質量%であることが好ましく、添加量が0.1質量%未満ではその効果が十分ではなく、3.0質量%超では定着性が悪くなる。なお、無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

## 【0075】

また本発明において無機微粉体は、疎水化处理された物であることが高温高湿環境下での特性から好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、トナー飛散が起こり易くなる。

## 【0076】

疎水化处理に用いる処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

## 【0077】

その中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体をシラン化合物で疎水化处理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上でよい。

## 【0078】

そのような無機微粉体の処理方法としては、例えば第一段反応として、シラン化合物でシリル化反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。

## 【0079】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が10～200,000mm<sup>2</sup>/sのものが、さらには3,000～80,000mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。10mm<sup>2</sup>/s未満では、無機微粉体に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000mm<sup>2</sup>/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

## 【0080】

使用されるシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

## 【0081】

無機微粉体をシリコンオイルで処理する方法としては、例えば、シラン化合物で処理された無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散させた後、無機微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

## 【0082】

シリコンオイルの処理量は、無機微粉体100質量部に対し1～40質量部、好ましくは3～35質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる傾向がある。

## 【0083】

本発明で用いられる無機微粉体は、トナーに良好な流動性を付与させる為にシリカ、アルミナ、酸化チタンが好ましく、その中でも特にシリカであることが好ましい。更に、窒素吸着によるBET法で測定したシリカの比表面積が20～350m<sup>2</sup>/g範囲内のものが好ましく、より好ましくは25～300m<sup>2</sup>/gのものが更に良い。

## 【0084】

比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社

10

20

30

40

50

製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0085】

また、本発明のトナーは、クリーニング性向上等の目的で、さらに一次粒径30nmを超える(好ましくは比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満)、より好ましくは一次粒径50nm以上(好ましくは比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満)の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0086】

本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等の滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0087】

上記微粉末をトナーに外添する方法としてはトナーと微粉末を混合、攪拌することにより行う。具体的にはメカノフュージョン、I式ミル、ハイブリタイザー、ターボミル、ヘンシェルミキサー等が挙げられ、粗粒の発生を防ぐという観点からヘンシェルミキサーを用いることが特に好ましい。

【0088】

本発明のトナーは、非磁性一成分系現像剤のトナーとして使用することも可能であり、キャリア粒子を有する二成分系現像剤用のトナーとしても使用可能である。非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0089】

二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造(たとえば表面凹凸性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化ものと樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化ものとモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【0090】

上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に樹脂粉体とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0091】

キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂などが挙げられる。これらは単独或は複数で用いられる。

【0092】

キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の79.57kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さ( $\mu_0 M$ )は3.77乃至37.7mWb/cm<sup>3</sup>であることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは12.6乃至31.4mWb/cm<sup>3</sup>であることがよい。37.7mWb/cm<sup>3</sup>より大きい場には

10

20

30

40

50

、高画質なトナー画像が得られにくくなる。 $3.77 \mu\text{Wb}/\text{cm}^3$ 未満であると、磁気的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0093】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0094】

本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0095】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図2に示すような現像手段37を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電像保持体（例えば、感光体ドラム）33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）31と感光体ドラム33の距離（S-D間距離）Bは100～1000  $\mu\text{m}$ であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100  $\mu\text{m}$ より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000  $\mu\text{m}$ を超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。トナー41は、逐次現像器へ供給され、攪拌手段35及び36でキャリアと混合され、固定磁石34を内包している現像スリーブ31まで搬送される。

【0096】

交番電界のピーク間の電圧は500～5000 Vが好ましく、周波数は500～10000 Hz、好ましくは500～3000 Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500 Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000 Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0097】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（V back）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V backは、現像システムにもよるが150 V以下、より好ましくは100 V以下が良い。

【0098】

コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200 V～500 Vが好ましく用いられる。

【0099】

周波数が500 Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000 Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0100】

十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ31上の磁気ブラシの感光体ドラム33との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8 mmにすることである。現像ニップCが3 mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8 mmより広いと、現像剤のパッキングが生じ、機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材32と現像スリーブ31との距離Aを調整したり、現像スリーブ31と感光体ドラム33との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0101】

特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン

10

20

30

40

50



用、及びイエロー用の３個以上の現像器が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【０１０２】

さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【０１０３】

静電像保持体３３上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段４３により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ４６及び加圧ローラ４５を有する加熱加圧定着手段によって定着される。静電像保持体３３上の転写残トナーは、クリーニングブレードの如きクリーニング手段４４で静電像保持体３３から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電像保持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【０１０４】

良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【０１０５】

マルチカラー又はフルカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図３を参照しながら説明する。

【０１０６】

図３に示されるカラー電子写真装置は、装置本体の右側から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系Ⅰと、装置本体の略中央部に、上記転写材搬送系Ⅰを構成している転写ドラム４１５に近接して設けられている潜像形成部Ⅱと、上記潜像形成部Ⅱと近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）ⅢⅢⅢとに大別される。

【０１０７】

上記転写材搬送系Ⅰは、以下の様な構成となっている。上記装置本体の右壁（図３右側）に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ４０２及び４０３が一部機外に突出して配設されている。該トレイ４０２及び４０３の略直上部には給紙用ローラ４０４及び４０５が配設され、これら給紙用ローラ４０４及び４０５と左方に配された矢印Ａ方向に回転自在な転写ドラム４０５とを連係するように、給紙用ローラ４０６及び給紙ガイド４０７及び４０８が設けられている。上記転写ドラム４１５の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラ４０９、グリッパ４１０、転写材分離用帯電器４１１、分離爪４１２が順次配設されている。

【０１０８】

上記転写ドラム４１５の内周側には転写帯電器４１３、転写材分離用帯電器４１４が配設されている。転写ドラム４１５の転写材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム４１５の右側上部には上記分離爪４１２と近接して搬送ベルト手段４１６が配設され、該搬送ベルト手段４１６の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置４１８が配設されている。該定着装置４１８よりもさらに搬送方向後流には装置本体４０１の外へと延在し、装置本体４０１に対して着脱自在な排出用トレイ４１７が配設されている。

【０１０９】

次に、上記潜像形成部Ⅱの構成を説明する。図３矢印方向に回転自在な潜像担持体であ

10

20

30

40

50

る感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）419が、外周面を上記転写ドラム415の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム419の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム419の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器420、クリーニング手段421及び一次帯電器423が順次配設され、さらに上記感光ドラム419の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき像露光手段424、及びミラーのごとき像露光反射手段425が配設されている。

#### 【0110】

上記回転式現像装置IIIの構成は以下のごとくである。上記感光ドラム419の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）426が配設され、該回転体426中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光ドラム419の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置427Y、マゼンタ現像装置427M、シアン現像装置427C及びブラック現像装置427BKを有する。

10

#### 【0111】

上記したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム419が図3矢印方向に回転すると、該感光ドラム419は一次帯電器423によって帯電される。図3の装置においては、感光ドラム419の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130~250mm/sec）である。一次帯電器423による感光ドラム419に対する帯電が行われると、原稿428のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム419上に静電潜像が形成され、回転体426の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置427Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

20

#### 【0112】

給紙ガイド407、給紙ローラ406、給紙ガイド408を經由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ410により保持され、当接用ローラ409と該当接用ローラ409と対向している電極とによって静電的に転写ドラム415に巻き付けられる。転写ドラム415は、感光ドラム419と同期して図3矢印方向に回転しており、イエロー現像装置427Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム419の外周面と上記転写ドラム415の外周面とが当接している部位にて転写帯電器413によって転写材上に転写される。転写ドラム415はそのまま回転を継続し、次の色（図3においてはマゼンタ）の転写に備える。

30

#### 【0113】

感光ドラム419は、上記除電用帯電器420により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段421によってクリーニングされた後、再び一次帯電器423によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム419上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置427Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続いて、上述したごときプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色顕画像は各帯電器422及び414により除電され、上記グリッパ410による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪412によって転写ドラム415より分離され、搬送ベルト416で定着装置418に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が転写材の一方の面に形成される。

40

#### 【0114】

次に、図4を参照しながら、他の画像形成方法をより具体的に説明する。

#### 【0115】

図4に示す装置システムにおいて、現像器54-1、54-2、54-3、54-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナー

50

を有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方式等によって感光体 5 1 に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体 5 1 上に形成される。感光体 5 1 は a - S e、C d s、Z n O<sub>2</sub>、O P C、a - S i の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体 5 1 は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【 0 1 1 6 】

感光体 5 1 としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【 0 1 1 7 】

有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

10

【 0 1 1 8 】

有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【 0 1 1 9 】

帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体 5 1 とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図 4 に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

20

【 0 1 2 0 】

帯電ローラ 5 2 は、中心の芯金 5 2 b とその外周を形成した導電性弾性層 5 2 a とを基本構成とするものである。帯電ローラ 5 2 は、感光体 5 1 面に押圧力をもって圧接され、感光体 5 1 の回転に伴い従動回転する。

【 0 1 2 1 】

帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が 4 . 9 ~ 4 9 0 N / m ( 5 ~ 5 0 0 g / c m ) で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧 = 0 . 5 ~ 5 k V p p、交流周波数 = 5 0 H z ~ 5 k H z、直流電圧 = ± 0 . 2 ~ ± 1 . 5 k V であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 = ± 0 . 2 ~ ± 5 k V である。

30

【 0 1 2 2 】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【 0 1 2 3 】

接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、P V D F ( ポリフッ化ビニリデン )、P V D C ( ポリ塩化ビニリデン ) などが適用可能である。

40

【 0 1 2 4 】

感光体上のトナー像は、電圧 ( 例えば、± 0 . 1 ~ ± 5 k V ) が印加されている中間転写体 5 5 に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレード 5 8 を有するクリーニング手段 5 9 でクリーニングされる。

【 0 1 2 5 】

中間転写体 5 5 は、パイプ状の導電性芯金 5 5 b と、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層 5 5 a からなる。芯金 5 5 b は、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもののでも良い。

【 0 1 2 6 】

中抵抗の弾性体層 5 5 a は、シリコーンゴム、フッ素樹脂ゴム、クロロブレンゴム、ウレ

50

タンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0127】

中間転写体55は感光体51に対して並行に軸受けさせて感光体51の下面部に接触させて配設しており、感光体51と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0128】

感光体51の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体51と中間転写体55とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体55の外面对して順次に中間転写されていく。

10

【0129】

必要により、着脱自在なクリーニング手段500により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体55の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段500は、中間転写体表面から離される。

【0130】

中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段57は直接中間転写体55と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

20

【0131】

転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0132】

中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

30

【0133】

中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0134】

転写手段57は中間転写体55と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に、転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

40

【0135】

転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$ （ $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ ）で、直流電圧が $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ である。

【0136】

例えば、転写ローラの導電性弾性層57bは、カーボン等の導電材を分散させたポリウレ

50

タン、エチレン - プロピレン - ジエン系三元共重合体 (EPDM) 等の体積抵抗  $10^6 \sim 10^{10}$  cm 程度の弾性体でつくられている。芯金 57a には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10$  kV が好ましい。

【0137】

次いで転写材 56 は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器 501 へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0138】

次に、一成分系現像方法について説明する。本発明のトナーは、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法の如き一成分現像方法に適用し得る。

10

【0139】

磁性一成分現像方法について、図 5 をもとに説明する。

【0140】

図 5 において、現像スリーブ 73 の略右半周面はトナー容器 74 内のトナー溜りに常時接触して、その現像スリーブ 73 面近傍のトナーが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段 75 の磁力で及び / 又は静電気力により付着保持される。現像スリーブ 73 が回転駆動されるとそのスリーブ面の磁性トナー層が規制部材 76 の位置を通過する過程で各部略均一厚さの薄層磁性トナー  $T_1$  として整層化される。磁性トナーの帯電は主として現像スリーブ 73 の回転に伴うスリーブ面とその近傍のトナー溜りの磁性トナーとの摩擦接触によりなされ、現像スリーブ 73 上の上記磁性トナー薄層は現像スリーブの回転に伴ない潜像保持体 77 側へ回転し、潜像保持体 77 と現像スリーブ 73 の最接近部である現像領域部 A を通過する。この通過過程で現像スリーブ 73 面側の磁性トナー薄層の磁性トナーが潜像保持体 77 と現像スリーブ 73 間に印加した直流と交流電圧による直流と交流電界により飛翔し、現像領域部 A の潜像保持体 77 面と、現像スリーブ 73 面との間 ( 間隙 ) を往復運動する。最終的には現像スリーブ 73 側の磁性トナーが潜像保持体 77 面の表面に潜像の電位パターンに応じて選択的に移行付着してトナー像  $T_2$  が順次に形成される。

20

【0141】

現像領域部 A を通過して、磁性トナーが選択的に消費された現像スリーブ面はホッパ 74 のトナー溜りへ再回転することにより磁性トナーの再供給を受け、現像領域部 A へ現像スリーブ 73 の磁性トナー薄層  $T_1$  面が移送され、繰り返し現像工程が行われる。

30

【0142】

図 5 において用いられるトナー薄層化手段としての規制部材 76 は、スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、磁性ブレード等のドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミック製のローラを用いても良い。さらにトナー薄層化規制部材として現像スリーブ ( トナー担持体 ) 表面に弾性力で当接する弾性ブレード、弾性ローラを用いても良い。

【0143】

弾性ブレード又は弾性ローラを形成する材料としては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR の如きゴム弾性体 ; ポリエチレンテレフタレート の如き合成樹脂弾性体 ; ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。好ましくは、スリーブ当接部分はゴム弾性体あるいは樹脂弾性体が良い。

40

【0144】

弾性ブレードを使用する場合の例を図 6 に示す。

【0145】

弾性ブレード 80 上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレード 80 の弾性に抗して現像スリーブ 89 の順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側 ( 逆方向の場合には外面側 ) をスリーブ 89 表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対してもより安定に薄く、緻密なトナー層

50

が得られる。

#### 【0146】

弾性ブレードを使用する場合、スリーブ、ブレード表面にトナーが融着し易いが、本発明のトナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

#### 【0147】

磁性一成分現像方法の場合、ブレード80とスリーブ89との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、 $0.98 \text{ N/m}$  ( $0.1 \text{ kg/m}$ ) 以上、好ましくは $2.94 \sim 245 \text{ N/m}$  ( $0.3 \sim 25 \text{ kg/m}$ )、更に好ましくは $4.9 \sim 117.6 \text{ N/m}$  ( $0.5 \sim 12 \text{ kg/m}$ ) が有効である。潜像保持体88とスリーブ89との間隙は、例えば $50 \sim 500 \mu\text{m}$ に設定される。スリーブ89上の磁性トナー層の層厚は、潜像保持体88とスリーブ89との間隙よりも薄いことが最も好ましいが、場合により磁性トナー層を構成する磁性トナーの多数の穂のうち、一部は潜像保持体88に接する程度に磁性トナー層の層厚を規制してもよい。

10

#### 【0148】

また現像スリーブ89は、潜像保持体88に対し、 $100 \sim 200\%$ の周速で回転される。バイアス印加手段86による交番バイアス電圧は、ピークトゥピークで $0.1 \text{ kV}$ 以上、好ましくは $0.2 \sim 3.0 \text{ kV}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ kV}$ で用いるのが良い。交番バイアス周波数は、 $0.5 \sim 5.0 \text{ kHz}$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ kHz}$ 、更に好ましくは $1.5 \sim 3.0 \text{ kHz}$ で用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

20

#### 【0149】

トナーの各物性及び現像、定着、画質の評価方法について以下に説明する。後述の実施例もこれらの評価方法に従っている。

#### 【0150】

(1) 重合性単量体組成物を重合した重合体の分子量測定

重合性単量体組成物を重合した重合体の分子量測定はGPCによるTHFに可溶なバインダー樹脂成分の分子量とし、測定は以下の様にして行なった。

#### 【0151】

懸濁液に重合禁止剤を添加し、冷却後、濾過、乾燥したサンプルをTHFに室温で24時間静置して溶解した溶液を、ポア径が $0.2 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、THFに可溶な成分の濃度が $0.4 \sim 0.6$ 質量%になるようにTHFの量を調整する。

30

#### 【0152】

測定条件

装置： 高速GPC HLC8120 GPC (東ソー社製)

カラム： Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連 (昭和電工社製)

溶離液： テトラヒドロフラン

流速：  $1.0 \text{ ml/min}$

40

オープン温度：  $40.0$

試料注入量：  $0.10 \text{ ml}$

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (東ソー社製TSK スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500) により作成した分子量校正曲線を使用する。

#### 【0153】

(2) 現像剤の平均円形度とモード円形度

本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を

50

用いて測定を行い、 $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度 ( $C_i$ ) を下式 (2) によりそれぞれ求め、さらに下式 (3) で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数 ( $m$ ) で除し

た値を平均円形度 ( $\overline{C}$ ) と定義する。

【0154】

【数1】

式 (2)

$$\text{円形度 } (C_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲}}$$

10

式 (3)

$$\text{平均円形度 } (\overline{C}) = \sum_{i=1}^m C_i / m$$

【0155】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及びモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度  $0.40 \sim 1.00$  を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行なう算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短絡化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

20

【0156】

具体的な測定方法としては、界面活性剤を約  $0.1\text{mg}$  溶解している水  $10\text{ml}$  に現像剤約  $5\text{mg}$  を分散させて分散液を調整し、超音波 ( $20\text{kHz}$ 、 $50\text{W}$ ) を分散液に5分間照射し、分散液濃度を  $5000 \sim 2$  万個/ $\mu\text{l}$  として、前記装置により測定を行い、 $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群の平均円形度を求める。本発明における平均円形度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合  $1.00$  を示し、現像剤の表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

30

【0157】

なお、本測定において  $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、 $3\mu\text{m}$ 未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

【0158】

(3) 重合転化率の測定

重合転化率は、懸濁液  $1\text{g}$  に重合禁止剤を添加し、これを  $\text{THF } 4\text{ml}$  に溶解したものをを用いてガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法により測定した。

40

## G. C. 条件

測定装置：島津GC-15A (キャピラリー付)

キャリア：N<sub>2</sub>, 2 kg/cm<sup>2</sup> 50 ml/min. split  
10 ml/13 s

カラム：ULBON HR-1 50 m×0.25 mm

昇温：50℃ 5 min. 保持

↓ 10℃/min.

100℃

↓ 20℃/min.

200℃ 保持

試料量：2 μl

標準物質：トルエン

【0159】

a) 画像濃度

初期及び10000枚のプリントアウトを終了した後の画像濃度により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A; 1.48 画像濃度

B; 1.44 画像濃度 &lt; 1.48

C; 1.40 画像濃度 &lt; 1.44

D; 1.40 &gt; 画像濃度

【0160】

b) カブリ

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用い、下記の式より算出した。

カブリ(反射率)(%) = 標準紙上の反射率(%) - サンプル非画像部の反射率(%)

A; カブリ(反射率)(%) 0.5

B; 0.5 &lt; カブリ(反射率)(%) 1.0

C; 1.0 &lt; カブリ(反射率)(%) 1.5

D; 1.5 &lt; カブリ(反射率)(%) 2.0

E; 2.0 &lt; カブリ(反射率)(%)

【0161】

c) 転写性

転写効率は、ベタ黒画像転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上にマイラーテープを貼ったもののマクベス濃度をE、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度をDとし、近似的に以下の式で計算した。

【0162】

【数2】

$$\text{転写効率}(\%) = \frac{E - C}{E - D} \times 100$$

A; 95 転写効率(%)

B; 90 転写効率(%) &lt; 95



C ; 90 < 転写効率 (%)

【0163】

d) ゴースト

ゴーストの評価は、ベタ黒画像上先端のスリープ一周目の画像濃度と二周目以降の画像濃度の差で評価した。

A : 0 | (スリープ一周目の画像濃度) - (スリープ二周目以降の画像濃度) | 0.02

B : 0.02 < | (スリープ一周目の画像濃度) - (スリープ二周目以降の画像濃度) | 0.04

C : 0.04 < | (スリープ一周目の画像濃度) - (スリープ二周目以降の画像濃度) | 10  
0.06

D : 0.06 < | (スリープ一周目の画像濃度) - (スリープ二周目以降の画像濃度) |  
【0164】

A ~ C ならば実用上問題の無い画像である。

【0165】

e) 定着性

耐オフセット性は、耐久10000枚後の画像サンプルの裏側に発生する汚れを観察し、得られたプリントアウト画像の裏汚れの程度について、以下に基づいて評価した。

A : 未発生

B : ほとんど発生せず 20

C : 若干発生したが、実用的に問題がない

D : かなり発生し、実用的に問題がある

【0166】

また、定着こすり試験として、A4の複写機用普通紙(105 g/m<sup>2</sup>)に単位面積あたりのトナー質量を1.0 mg/cm<sup>2</sup>になるように調整し、濃度測定用の10 mm × 10 mmベタ画像を多数有する画像を出力し、得られた定着画像を4.9 kPa (50 g/cm<sup>2</sup>)の加重をかけたシルボン紙で5回摺擦し、摺擦後の画像濃度低下率から以下に基づいて評価した。

A : 2%未満

B : 2%以上、5%未満 30

C : 5%以上、10%未満

D : 10%以上

【0167】

A ~ C ならば実用上問題は無い。

【0168】

f) トナー融着

トナー融着の評価は、画像不良が現れやすいハーフトーン画像上に、トナー融着による画像不良、即ち黒点または白抜けが発生した耐久枚数で判断した。発生するまでの耐久枚数が多い程、画像形成方法の耐久性が良好なことを意味する。

【0169】

40

【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0170】

< 実施例 1 >

下記のようにして、水系分散媒及び重合性単量体組成物を夫々調製した。

【0171】

水系分散媒の調製

イオン交換水710質量部に、0.1 M - Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450質量部を投入し、60に加熱した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、13000 rpmに

50

て攪拌した。これに 1 . 0 M - C a C l <sub>2</sub> 水溶液 6 8 質量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含む p H 6 の水系媒体を得た。

#### 【 0 1 7 2 】

##### 重合性単量体組成物の調製

・ スチレン	8 5 質量部
・ n - ブチルアクリレート	1 5 質量部
・ 着色剤 ( C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 )	4 . 2 質量部
・ ジ - t - ブチルサリチル酸金属化合物	1 質量部
・ ビスフェノール A の P . O 及び E . O 付加ものとフマル酸の縮合反応により得られる不飽和ポリエステル樹脂	5 質量部
・ エステル系ワックス ( 融点 6 5 )	1 1 質量部
・ エチレングリコールジアクリレート	0 . 0 5 質量部

上記成分を 7 0 に加温して十分に溶解分散し、重合性単量体組成物とした。

#### 【 0 1 7 3 】

上記で調製した水系分散媒を高速回転剪断攪拌機クレアミックス ( エムテック社製 ) で、高攪拌下に、上記で調製した重合性単量体組成物を投入して 1 0 分間造粒を行った。ここに、重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 5 部及び t - ブチルパーオキシピバレート 2 質量部を添加し、さらに 5 分間造粒を行った。これをパドル攪拌翼に換え内温 6 0 で重合を継続させた。重合反応 5 時間後に重合温度を 8 0 に昇温し、更に 5 時間継続して攪拌し重合反応を完了させたが、該重合反応時、重合体の重量平均分子量 ( M w ) が 2 0 0 0 0 0 、重合転化率が 9 8 . 1 % の時、レドックス開始剤用還元剤としてアスコルビン酸ナトリウム 5 質量部を添加した。重合反応終了後、減圧下で蒸留を行い、反応液の一部を留去した。冷却後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより重合トナー粒子を得た。

#### 【 0 1 7 4 】

このシアントナー粒子の断面を T E M により観測したところ、図 1 に示すように離型剤 ( ワックス ) が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

#### 【 0 1 7 5 】

得られたシアントナー粒子 1 0 0 質量部と、一次粒径 9 n m のシリカにヘキサメチルジシラザンで処理をした後シリコンオイルで処理し、処理後の B E T 値が 2 0 0 m<sup>2</sup> / g の疎水性シリカ微粉体 1 . 2 質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナー 1 を得た。

#### 【 0 1 7 6 】

このシアントナー 6 質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 9 4 質量部を混合して現像剤を調製し、図 3 に示すような市販のデジタルフルカラー複写機 ( C L C 5 0 0 , キヤノン製 ) の改造機 ( 定着器のオイル塗布機構を除いた ) を用いて、シアントナーの 1 万枚連続通紙試験 ( 常温常湿 ( 2 3 , 6 0 % R H ) 環境下、及び高温高湿 ( 3 0 , 8 0 % R H ) 環境下 ) を行った。トナーの物性及び評価結果を表 1 、表 2 及び表 3 に示す。

#### 【 0 1 7 7 】

##### < 実施例 2 ~ 4 >

実施例 1 の着色剤を C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 、 C . I . ピグメントレッド 1 2 2 、カーボンブラックにそれぞれ変更し、実施例 1 と同様の操作を行い、イエロートナー 2 、マゼンタトナー 3 、ブラックトナー 4 を得た。これらトナー粒子の断面を T E M により観測したところ、図 1 に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表 1 、表 2 及び表 3 に示す。

#### 【 0 1 7 8 】

##### < 実施例 5 >

実施例 1 の還元剤をジメチルアニリンに変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、シアントナー 5 を得た。このトナー粒子の断面を T E M により観測したところ、図 1 に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び

10

20

30

40

50

評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 7 9 】

< 実施例 6 >

実施例 1 の還元剤を亜硫酸ナトリウムに変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、シアントナー 6 を得た。このトナー粒子の断面を T E M により観測したところ、図 1 に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 8 0 】

< 実施例 7 >

( 疎水性酸化鉄 1 の製造 )

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して 1 . 0 ~ 1 . 1 当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【 0 1 8 1 】

水溶液の p H を 9 前後に維持しながら、空気を吹き込み、8 0 ~ 9 0 で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【 0 1 8 2 】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 ( 苛性ソーダのナトリウム成分 ) に対し 0 . 9 ~ 1 . 2 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を p H 8 前後に維持して、空気を吹込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、濾過して一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液の p H を約 6 に調製し、充分撹拌しながらシランカップリング剤 ( n - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Si ( OC H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> ) を磁性酸化鉄 1 0 0 質量部に対し 3 . 0 質量部 ( 磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した ) 添加し、カップリング処理を行った。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、平均粒径 0 . 1 9 μ m の疎水性酸化鉄 1 を得た。

【 0 1 8 3 】

( 磁性トナー 7 の製造 )

イオン交換水 7 1 0 g に 0 . 1 M - N a<sub>3</sub>P O<sub>4</sub> 水溶液 4 4 8 g を投入し 6 0 に加温した後、1 . 0 M - C a C l<sub>2</sub> 水溶液 6 7 . 5 g を添加して C a<sub>3</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>2</sub> を含む水系媒体を得た。

【 0 1 8 4 】

- ・ スチレン 8 1 質量部
- ・ 2 - エチルヘキシルアクリレート 1 9 質量部
- ・ トリエチレングリコールジメタクリレート 1 . 0 質量部
- ・ ビスフェノール A の P . O 及び E . O 付加ものとテレフタル酸の縮合反応により得られる飽和ポリエステル樹脂 4 質量部
- ・ 負荷電性制御剤 ( モノアゾ染料系の F e 化合物 ) 1 質量部
- ・ 疎水性酸化鉄 1 8 5 質量部

上記処方をアトライター ( 三井三池化工機 ( 株 ) ) を用いて均一に分散混合し、次いでこの分散混合物を 6 0 に加温し、そこにエステルワックス ( 融点 8 0 ) 1 2 質量部を添加混合し重合性単量体組成物を得た。

【 0 1 8 5 】

そしてこれに、重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 5 部及び t - ブチルパーオキシピバレート 2 部を溶解後、前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、6 0 , N<sub>2</sub> 雰囲気下において T K 式ホモミキサー ( 特殊機化工業 ( 株 ) ) にて 1 0 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間撹拌し、造粒した。その後パドル撹拌翼で撹拌しつつ、6 0 で 2 時間反応させた。その後液温を 8 0 とし、更に 7 時間継続して撹拌し重合反応を完了させたが、該重合反応時、重合体の重量平均分子量 ( M w ) が 2 1 0 0 0 0 、重合転化率が 9 8 . 2 % の時、レドックス開始剤用還元剤としてアスコルビン酸ナト

10

20

30

40

50

リウム4質量部を添加した。反応終了後、蒸留を行い、その後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重合磁性トナー粒子を得た。

【0186】

この黒色粒子100質量部と、一次粒径9nmのシリカにヘキサメチルジシラザンで処理をした後シリコンオイルで処理し、処理後のBET値が $200\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1.0質量部とを混合し、磁性トナー7を得た。

【0187】

この磁性トナー7を用い、図7に示す磁性一成分現像装置(LBP-1760(キヤノン製))を用い、1万枚連続通紙試験(常温常湿(23, 60%RH)環境下、及び高温高湿(30, 80%RH)環境下)を行った。磁性トナー7の物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

10

【0188】

<実施例8>

実施例1のアスコルビン酸ナトリウムを添加するときの重合体の重量平均分子量を開始剤の量や重合反応温度を変更することにより9000にする以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー8を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

【0189】

<実施例9>

実施例1のアスコルビン酸を添加するときの重合体の重量平均分子量を開始剤の量や重合反応温度を変更することにより1510000にする以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー9を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

20

【0190】

<実施例10>

実施例1のt-ブチルパーオキシピバレートをt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートに変更する以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー10を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

30

【0191】

<実施例11>

実施例1のt-ブチルパーオキシピバレートを、t-ブチルパーオキシイソブチレートに変更する以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー11を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

【0192】

<実施例12>

実施例1のt-ブチルパーオキシピバレートを、ラウロイルパーオキサイドに変更する以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー12を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

40

【0193】

<実施例13>

実施例1のt-ブチルパーオキシピバレートを、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートに変更する以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー13を得た。これらトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図1に示すように離型剤が外殻樹

50

脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 9 4 】

< 実施例 1 4 >

実施例 1 のエステルワックスの添加部数を 0 . 5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、シアントナー 1 4 を得た。トナーの物性及び評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 9 5 】

< 実施例 1 5 >

実施例 1 のエステルワックスの添加部数を 3 3 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、シアントナー 1 5 を得た。これらトナー粒子の断面を T E M により観測したところ、離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 9 6 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 のエステルワックスをポリエチレンを主体とするワックス（融点 1 1 5 ）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、シアントナー 1 6 を得た。これらトナー粒子の断面を T E M により観測したところ、図 1 に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。トナーの物性及び評価結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 9 7 】

< 実施例 1 7 >

分散媒反応容器中のイオン交換水 1 0 0 0 質量部に、リン酸ナトリウム 1 4 質量部ならびに 1 0 % 塩酸を 4 . 5 質量部投入し、N<sub>2</sub> パージしながら 6 5 で 6 0 分保温した。T K 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、1 2 0 0 0 r p m にて攪拌しながら、イオン交換水 1 0 質量部に 8 質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【 0 1 9 8 】

重合性単量体組成物

・ スチレン	6 0 質量部	30
・ 着色剤（カーボンブラック）	7 質量部	
・ 負荷電性制御剤（モノアゾ染料系の F e 化合物）	1 . 0 質量部	

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径 2 m m のジルコニア粒子を用いて、2 2 0 r p m で 5 時間分散させて、重合性単量体混合物を得た。

【 0 1 9 9 】

上記重合性単量体混合物に更に

・ スチレン	2 2 質量部	
・ 2 - エチルヘキシルアクリレート	1 8 質量部	
・ ポリエステル樹脂	8 質量部	40

（飽和ポリエステル（イソフタル酸 - プロピレンオキシド変性ビスフェノール A ））

・ エステルワックス（融点 8 0 ）	4 質量部	
・ ジビニルベンゼン	0 . 6 質量部	

を加え重合性単量体組成物を得た。

【 0 2 0 0 】

別容器中で上記重合性単量体組成物を 6 5 に保温し、T K 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5 0 0 r p m にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス（2 , 4 - ジメチルバレロニトリル）5 部及び t - ブチルパーオキシピバレート 5 部を溶解し、次いで反応容器中の上記水系媒体中に投入し、6 5 , N<sub>2</sub> パージ下において、T K 式ホモミキサーにて 1 0 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌し、造粒した。その後、

パドル攪拌翼で攪拌しつつ65 で6時間攪拌後、さらに80 に昇温し、更に5時間継続して攪拌し重合反応を完了させたが、該重合反応時、重合体の重量平均分子量(Mw)が250000、重合転化率が99.7%の時、レドックス開始剤用還元剤としてアスコルビン酸ナトリウム4質量部を添加した。

【0201】

重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2の状態に2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2の状態に2時間攪拌する。上記と同様にこのエマルションを加圧濾過し得られたケーキを再び1000質量部のイオン交換水に戻し、このエマルションに6%の塩化アルミニウム水溶液100質量部を添加し凝集させる。その後加圧濾過を用いてさらに2000質量部以上のイオン交換水で濾過洗浄し、同濾過機上で得られたケーキに90 の温水3000質量部を添加し温水加熱処理を行ったところ、粒子同士が融着してなるブロック状物の塊状物を形成した。40 で乾燥後、このブロック状物を粗砕し、ハンマーミルにて粗砕して、目開き1mmの篩を通過させたトナー粗砕物をさらにジェット気流を利用した衝突式粉碎機で微粉碎した後、風力分級し、これ以外は実施例1と同様にしブラックトナー17を得て分析評価した。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

10

【0202】

<実施例18>

20

実施例1で使用したトナーを用い、図4に示すような非磁性一成分現像方式の装置を用いて、フルカラー1万枚連続通紙試験(常温常湿(23 , 60%RH)環境下、及び高温高湿(30 , 80%RH)環境下)を行った。評価結果を表2及び表3に示す。ベタ均一性のある安定した画質が得られた。

【0203】

<比較例1>

実施例1のアスコルビン酸ナトリウムを添加するときの重合体のスチレン重合転化率を97.8%にする以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー18を得た。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

【0204】

30

<比較例2>

実施例1において、還元剤を使用しなかった以外は実施例1と同様の操作を行い、シアントナー19を得た。トナーの物性及び評価結果を表1、表2及び表3に示す。

【0205】

【表1】

トナー	重合開始剤	還元剤	還元剤添加時の 重合体の重量 平均分子量 (Mw)	還元剤添加時の 重合転化率 (%)	t-BuOH (ppm)	ワックスの 種類	ワックスの 使用量 (部)	トナー粒子の 平均円形度/ モート円形度	トナー粒子の平均 粒径 (D4) (μm)
シアントナー-1	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	110	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.984/1.00	7.3
イエロートナー-2	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	120	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.983/81.00	7.0
マゼンダトナー-3	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	100	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.983/1.00	6.8
ブラックトナー-4	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	90	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.981/1.00	7.2
シアントナー-5	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	ジメチル アミン	200000	88.1	110	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.980/1.00	7.0
シアントナー-6	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	亜硫酸 ナトリウム	200000	88.1	120	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.972/0.98	7.1
磁性トナー-7	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	210000	88.2	80	エポキシ系 ワックス(融点80℃)	12	0.983/1.00	7.2
シアントナー-8	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	9000	88.1	90	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.974/0.98	7.0
シアントナー-9	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	1510000	88.1	100	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.980/1.00	7.1
シアントナー-10	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	110	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.976/0.98	6.9
シアントナー-11	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	100	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.975/0.98	7.0
シアントナー-12	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	0	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.972/0.98	7.1
シアントナー-13	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /ジ-2-エチルヘキシル・オキシル・カネート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	0	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.973/0.98	7.2
シアントナー-14	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	120	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	0.5	0.981/1.00	7.2
シアントナー-15	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	110	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	33	0.971/0.98	7.0
シアントナー-16	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.1	130	ポリアクリル酸 (融点115℃)	11	0.980/1.00	7.1
ブラックトナー-17	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	88.7	110	エポキシ系 ワックス(融点80℃)	11	0.930/0.98	7.0
シアントナー-18	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	アスコルビン 酸ナトリウム	200000	87.8	120	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.972/0.98	7.1
シアントナー-19	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヘキソニトリル) /テラブチル・オキシル・パレート	なし	200000	88.1	90	エポキシ系 ワックス(融点65℃)	11	0.977/0.98	7.0

【 0 2 0 6 】

【 表 2 】

10

20

30

40

常温常湿環境下

	画像濃度		カラー(%)		軽写性(%)		テスト		定着性		トナー融着 (発生枚数)
	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後	裏汚れ	こすり試験	
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 5	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	なし
実施例 6	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	なし
実施例 7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 8	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	なし
実施例 9	A	A	B	B	A	A	B	B	A	B	なし
実施例 10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 12	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 13	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	なし
実施例 14	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 15	B	B	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 16	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	なし
実施例 17	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	なし
実施例 18	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
比較例 1	B	B	C	C	B	B	C	C	A	A	なし
比較例 2	B	B	C	C	B	B	C	C	A	A	なし

【 0 2 0 7 】

【 表 3 】

10

20

30



高温高温環境下

	画像濃度		カブリ(%)		転写性(%)		ゴースト		定着性		トナー融着 (発生枚数)
	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後	裏汚れ	こすり試験	
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 5	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	なし
実施例 6	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	なし
実施例 7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 8	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	9000
実施例 9	A	A	B	B	A	A	B	B	A	B	なし
実施例 10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例 12	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 13	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	9000
実施例 14	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 15	B	B	A	A	A	A	A	A	B	B	なし
実施例 16	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	なし
実施例 17	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	なし
実施例 18	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
比較例 1	B	B	C	C	B	B	C	C	A	A	7000
比較例 2	C	C	C	C	B	B	C	C	A	A	なし

10

20

30

## 【 0 2 0 8 】

## 【 発明の効果 】

本発明のトナーを用いることにより、帯電均一性に優れ、良好な定着性を有し、長期の使用においても画像濃度が高く、カブリやゴーストも生じず、トナー融着も発生しない高精細な画像が得られる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 離型剤が外殻樹脂に内包化されているトナー粒子の断面の模式図である。

【 図 2 】 本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略図である。

【 図 3 】 フルカラー又はマルチカラーの画像形成方法を説明するための概略図である。

【 図 4 】 中間転写体使用の画像形成方法の概略図である。

【 図 5 】 磁性一成分現像装置を示す概略図である。

【 図 6 】 磁性一成分現像装置を示す概略図である。

【 図 7 】 磁性一成分現像装置を示す概略図である。

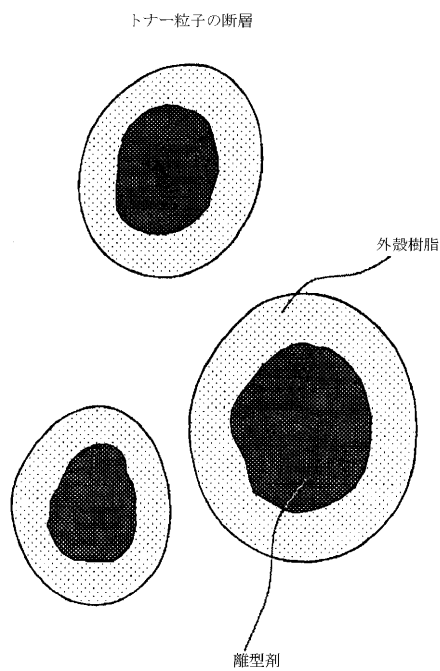
50

【符号の説明】

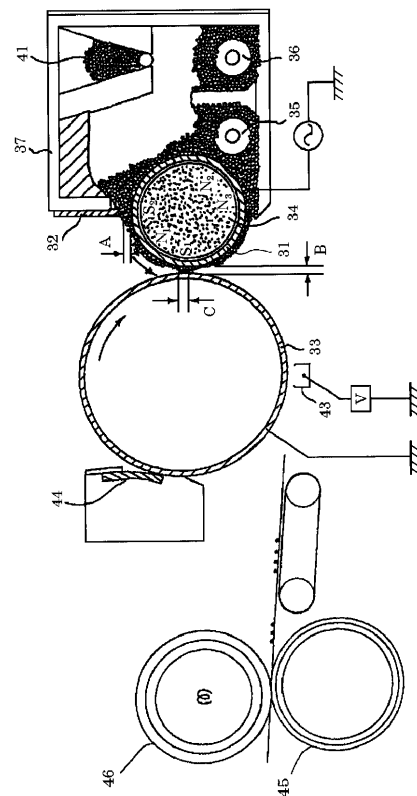
- |       |                           |
|-------|---------------------------|
| 3 1   | 現像剤担持体（現像スリーブ）            |
| 3 2   | 現像剤規制部材                   |
| 3 3   | 静電荷像保持体（感光ドラム）            |
| 4 5   | 加熱ローラ                     |
| 4 6   | 加圧ローラ                     |
| 1 0 0 | 感光体（像担持体、被帯電体）            |
| 1 0 2 | 現像スリーブ（磁性トナー担持体）          |
| 1 1 4 | 転写ローラー（転写部材）              |
| 1 1 6 | クリーナー                     |
| 1 1 7 | 帯電ローラー（接触帯電部材）            |
| 1 2 1 | レーザービームスキャナー（潜像形成手段、露光装置） |
| 1 2 4 | 給紙ローラー                    |
| 1 2 5 | 搬送部材                      |
| 1 2 6 | 定着装置                      |
| 1 4 0 | 現像装置                      |
| 1 4 1 | 攪拌部材                      |

10

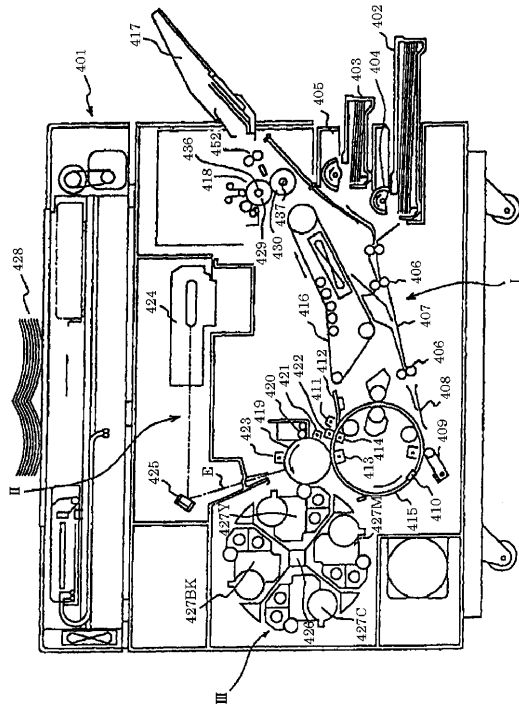
## 【圖 1】



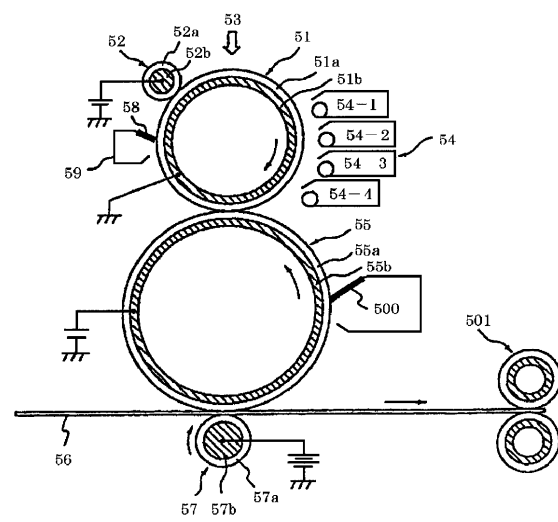
【 図 2 】



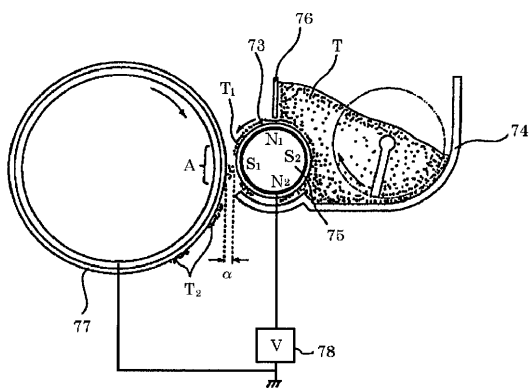
【図 3】



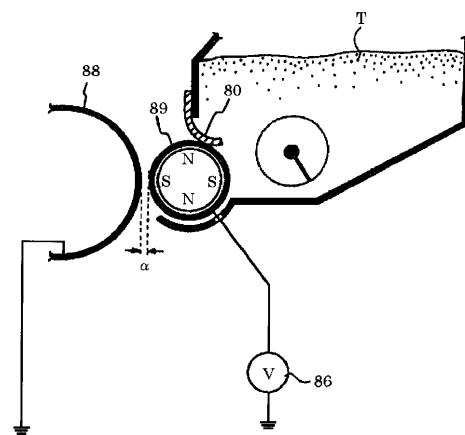
【図 4】



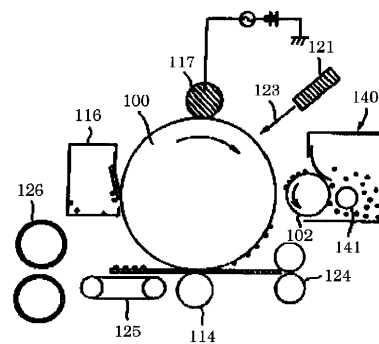
【図 5】



【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 9/08 3 6 1  
G 0 3 G 9/08 3 0 1

(72)発明者 中村 達哉  
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 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開平11-202553(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087  
G03G 9/08  
G03G 9/083  
G03G 9/09