

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4600272号
(P4600272)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| G03G 9/083 (2006.01) | G O 3 G 9/08 1 O 1 |
| G03G 9/087 (2006.01) | G O 3 G 9/08 3 3 1 |
| | G O 3 G 9/08 3 8 1 |

請求項の数 3 (全 25 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-370949 (P2005-370949) | (73) 特許権者 | 000005496 |
| (22) 出願日 | 平成17年12月22日(2005.12.22) | | 富士ゼロックス株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-171692 (P2007-171692A) | | 東京都港区赤坂九丁目7番3号 |
| (43) 公開日 | 平成19年7月5日(2007.7.5) | (74) 代理人 | 100079049 |
| 審査請求日 | 平成20年12月22日(2008.12.22) | | 弁理士 中島 淳 |
| | | (74) 代理人 | 100084995 |
| | | | 弁理士 加藤 和詳 |
| | | (74) 代理人 | 100085279 |
| | | | 弁理士 西元 勝一 |
| | | (74) 代理人 | 100099025 |
| | | | 弁理士 福田 浩志 |
| | | (72) 発明者 | 石山 孝雄 |
| | | | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナーの製造方法、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非結晶性ポリエステル樹脂、離型剤、及び磁性金属微粒子を含み、且つ該磁性金属微粒子が結晶性ポリエステル樹脂を50質量%以上含む被覆樹脂で被覆されていることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法であって、

少なくとも1 μm以下の前記非結晶性ポリエステル樹脂の粒子である樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、前記被覆樹脂で被覆された前記磁性金属微粒子を分散した磁性金属微粒子分散液、及び前記離型剤の粒子である離型剤微粒子を分散した離型剤微粒子分散液を混合し、前記樹脂微粒子、前記被覆樹脂で被覆された前記磁性金属微粒子、及び前記離型剤微粒子の凝集粒子を形成する凝集工程と、前記凝集粒子を前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して、融合・合一する融合・合一工程と、を有することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】

前記結晶性ポリエステル樹脂を溶媒に溶解し、且つ該樹脂の融点以上、該溶媒の沸点以下の温度で攪拌せん断を与えながらアニオン性界面活性剤存在下、該磁性金属微粒子を添加、該結晶性ポリエステル樹脂で被覆した後、これと当量以上の水を添加し該磁性金属微粒子乳化分散液を得る工程を有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】

像担持体表面を均一に帯電する帯電工程と、均一に帯電された前記像担持体表面に画像

情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像してトナー像を得る現像工程と、前記トナー像を記録媒体表面に定着する定着工程と、を含む画像形成方法であって、

前記トナーが請求項 1 又は請求項 2 に記載の静電荷現像用トナーの製造方法により製造された静電荷現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法又は静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷現像用トナーの製造方法、及び画像形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法に於いては帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。

ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる 1 成分現像剤とが知られているが、そのトナーの製法は通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに溶融混練し、冷却後、微粉碎・分級する混練粉碎製法が利用されている。これらトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。これらの方法はかなり優れたトナーを製造しうるが、以下に記載する如きいくつかの問題点を有する。

20

【0003】

通常の混練粉碎製法では、トナー形状及びトナーの表面構造が不定型であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの意図的なトナー形状及び表面構造の制御は困難である。また、混練粉碎法では材料選択の範囲に制限がある。具体的には、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎されうる物でなければならない。ところがこういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、現像機中に於いて与えられる機械的せん断力などによりさらに微粉の発生させたり、トナー形状に変化をきたすことがある。

30

【0004】

これらの影響により 1 成分現像剤に於いては粒度分布の拡大により現像時にトナー飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じやすくなる。また、ワックスなどの離型剤を多量に内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせにより表面への離型剤の露出が影響されることが多い。特に高分子量成分により弾性が増したやや粉碎されにくい樹脂とポリエチレンやポリプロピレンのような脆いワックスとの組み合わせではトナー表面にはこれらのワックス成分の露出が多く見られる。これにより定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、表層のポリエチレンが機械力により容易に移行するために現像ロールや感光体、キャリアの汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

40

【0005】

更に、磁性金属微粒子を含む場合、定着画像の折り曲げ耐性に乏しく、この問題を回避するためにプロセス速度に制限があり、高速プロセスには適用が困難である。

近年、意図的にトナー形状及び表面構造の制御を可能とする手段として乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。これらは、一般に乳化重合などにより樹脂分散液を調製し、更に溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を調製した後、これらを混合し、トナー粒径に相当する凝集体を形成し、加熱することによって融合・合一させトナーとする製造方法である。

この方法によってある程度は形状を制御でき、帯電性、耐久性の改善をはかることができるが、内部構造がほぼ均一になることから定着の際における被定着シートの剥離性、帯

50

電の環境依存安定性などに問題を残している。

【0006】

上記のように電子写真プロセスにおいては、様々な機械的ストレス下でもトナーが安定して性能を維持するためには表面への離型剤の露出を抑制したり、定着性を損なわずに表面硬度を高くするとともにトナー自体の機械的強度を向上させ且つ十分な帯電性・定着性とを両立させることが必要である。

【0007】

更に近年、高画質化への要求が高まり画像形成では、高精細な画像を実現するためにトナーの小径化傾向が著しい。しかし、従来の粒度分布のままでの単純な小径化では、微粉側トナーの存在により、キャリアや感光体の汚染やトナー飛散の問題が著しくなり高画質と高信頼性を同時に実現することは困難である。このためには粒度分布をシャープ化でき、かつ小粒径化が可能ことも必要になる。

【0008】

また、近年の高速化やこれに伴う低エネルギー消費の観点から、均一帯電性、持続性、トナー強度、粒度分布のシャープネスがますます重要になりつつある。また、更に、これらのマシンの高速化や省エネルギー性等に鑑みると一層の低温定着性も必要となる。これらの点からも粒度分布のシャープで小粒子径の製造に適する凝集・融合合ートナー、や懸濁重合トナー、懸濁造粒トナー、懸濁乳化凝集合ートナー等の湿式製法トナーは優れた特性を有している。

【0009】

一般に離型剤成分には、定着時の低温オフセットを防止する目的でポリオレフィン系ワックスが内添されている。また、これとあわせて定着ローラーに微量のシリコンオイルを均一に塗布せしめ高温オフセット性の向上を図っている。このため、出力された出力転写材にはシリコンオイルが付着しておりこれを取り扱う際にべたつきの不快感があり、好ましくない。このためトナー中に大量の離型剤成分を内包させたオイルレス定着用のトナーが提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【0010】

しかし、この場合多量の離型剤の添加によってある程度は剥離性の改善を行うことができるが、バインダー成分と離型剤との相溶が発生し、安定な離型剤のしみだしが均一でないことから剥離の安定性は得にくい。更にトナーのバインダー樹脂の凝集力を制御する手段がバインダーのMw、Tgに依存する為、トナーの定着時における曳糸性、凝集性を直接的に制御することは困難である。更に、離型剤の遊離成分が帯電障害の原因となることもある。

【0011】

これらの問題点を解決する方法として、バインダー樹脂の剛直性を高分子量成分の添加によって得る方法（例えば、特許文献4及び5参照）や、化学架橋の導入によって補填し、結果的にトナーの定着温度における曳糸性を減少させるオイルレス定着における剥離性を改善する方法が提案されている（例えば、特許文献6及び7参照）。

また、単に架橋剤成分をバインダー内に添加した場合においては、トナーの粘性、即ち熔融時の凝集力は大きくなりバインダー樹脂自体の剛直性が増加するためオイルレス剥離における温度依存性やトナー載り量依存性はある程度改善できるものの、定着画像の表面光沢性を同時に得ることが困難であり（例えば、特許文献8及び9参照）、定着画像の折り曲げ耐性も乏しくなる。

【0012】

更に、架橋剤の分子量を大きくしただけでは確かに絡み合い点間分子量は大きくなり、定着像自体のかとう性は若干向上するものの、弾性と粘性の適切なバランスを得ることは難しく、結果としてオイルレス定着における剥離の温度依存性やトナー載り依存性と定着像表面の光沢性を両立することは困難である（例えば、特許文献10参照）。また、トナーに磁性金属微粒子を含む1成分現像剤では、一層この傾向が顕著となる。特に、低温、低圧の省エネルギータイプの定着装置やプリントスピードの早いタイプの複写機やプリン

10

20

30

40

50

ターに用いた場合、満足な定着画像を得ることは基本的に困難である。

【 0 0 1 3 】

磁性金属微粒子を着色剤として用いる 1 成分現像剤においては、乾式製法である溶融混連粉砕法においては、確かにトナー比重を大きくできることから、着色機能と帯電機能とを適切に制御でき、安定な帯電性と着色性を同時に発現でき、電子写真プロセスにおけるトナー濃度の制御系の簡略化ができ、極めて有用なトナーを得ることができる。しかし、トナーのコア/シェル構造等の構造制御性が劣ることから、流動性の点で問題があり、画像の精細性が得られにくいという問題があった。

【 0 0 1 4 】

この問題を解決するトナーとして湿式製法である凝集合法（ヘテロ凝集法）や懸濁重合法、溶解懸濁造粒法、あるいは溶解乳化凝集合法などの新たな製法が提案されている。しかし、これらの湿式製法は、酸性やアルカリ性の水系媒体中でトナー粒子を生成するため、磁性金属微粒子をこれらの媒体に分散した際に酸化や還元によって磁性体自体の表面特性が大きく変化し、酸性下では磁性体表面が酸化され、赤褐色に色調が変化したり、アルカリ性下では、水酸化鉄粒子を生成し、磁性の変化が発生するため、帯電性阻害を発生させる。

【 0 0 1 5 】

また、酸性下では、溶解した磁性金属微粒子金属イオンが水系媒体中に存在し、凝集合法では、凝集系のイオンバランスが崩れるため、凝集速度の制御が困難となったり、あるいは懸濁重合法では、重合阻害が発生することから、特に粒子径の制御が困難であった。更に溶解懸濁造粒法や溶解乳化凝集合法では、造粒や乳化の際の粒子安定化が得られにくいといった問題があった。

【 0 0 1 6 】

これらの問題を解決する手段として予め磁性金属微粒子の酸、アルカリに対する溶解度を低下させこれらの問題を改善する方法が提案されている。

確かにこれらの方策によって、トナーの製造性や色味の問題は改善される。

しかしながら、その一方で、上述のような近年の省エネルギー対応の定着システムやプリントスピードのアップといった生産性の改善においては、定着性、即ち、定着された画像の折り曲げ耐性の低下を避けることが困難であった。

【特許文献 1】特開昭 6 3 - 2 8 2 7 5 2 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 2 5 0 4 3 9 号公報

【特許文献 3】特開平 5 - 0 6 1 2 3 9 号公報

【特許文献 4】特開平 4 - 6 9 6 6 6 号公報

【特許文献 5】特開平 9 - 2 5 8 4 8 1 号公報

【特許文献 6】特開昭 5 9 - 2 1 8 4 6 0 号公報

【特許文献 7】特開昭 5 9 - 2 1 8 4 5 9 号公報

【特許文献 8】特開昭 5 9 - 2 1 8 4 6 0 号公報

【特許文献 9】特開昭 5 9 - 2 1 8 4 5 9 号公報

【特許文献 1 0】特開昭 5 9 - 2 1 8 4 6 0 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 4 - 2 8 7 1 5 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、磁性金属微粒子を含むトナーであって、色目が良好で黒色度が高く、高速プロセスにおいても画像の折り曲げ耐性に優れた静電荷現像用トナーの製造方法、及び該静電荷現像用トナーの製造方法により製造された静電荷現像用トナーを用いる画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

上記課題は、以下の本発明により解決される。

10

20

30

40

50

即ち、本発明は、

< 1 > 非結晶性ポリエステル樹脂、離型剤、及び磁性金属微粒子を含み、且つ該磁性金属微粒子が結晶性ポリエステル樹脂を50質量%以上含む被覆樹脂で被覆されていることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法であって、

少なくとも1 μ m以下の前記非結晶性ポリエステル樹脂の粒子である樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、前記被覆樹脂で被覆された前記磁性金属微粒子を分散した磁性金属微粒子分散液、及び前記離型剤の粒子である離型剤微粒子を分散した離型剤微粒子分散液を混合し、前記樹脂微粒子、前記被覆樹脂で被覆された前記磁性金属微粒子、及び前記離型剤微粒子の凝集粒子を形成する凝集工程と、前記凝集粒子を前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して、融合・合一する融合・合一工程と、を有することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法である。

10

< 2 > 前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が60～90 であって、該結晶性ポリエステル樹脂の含有量がトナーを構成する結着樹脂総量に対し5～30質量%であることを特徴とする< 1 >に記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

< 3 > 前記結晶性ポリエステル樹脂の融点から60 以下の温度に15 /分以上の速度で冷却することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

【0019】

< 4 > 前記磁性金属微粒子の直径が50～250nmであることを特徴とする< 1 >～< 3 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

20

< 5 > 前記磁性金属微粒子の含有量が5～50質量%であることを特徴とする< 1 >～< 4 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

【0020】

< 6 > 形状係数(SF1)が110～140であることを特徴とする< 1 >～< 5 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

< 7 > 体積平均粒度分布指標GSDvが1.3以下であることを特徴とする< 1 >～< 6 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

【0021】

< 8 > 前記離型剤の180 における粘度が15mPa・s以下であり、且つ前記トナーの示差熱分析より求められる吸熱ピークの極大値が70～120 であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量が5～30質量%であることを特徴とする< 1 >～< 7 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

30

< 9 > 前記融合・合一工程において融合・合一した凝集粒子を、15 /分以上の速度で、60 まで冷却する冷却工程を更に有することを特徴とする< 1 >～< 8 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

< 10 > 結晶性ポリエステル樹脂を溶媒に溶解し、且つ該樹脂の融点以上、該溶媒の沸点以下の温度で攪拌せん断を与えながらアニオン性界面活性剤存在下、該磁性金属微粒子を添加、該結晶性ポリエステル樹脂で被覆した後、これと当量以上の水を添加し該磁性金属微粒子乳化分散液を得る工程を有することを特徴とする< 1 >～< 9 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

40

【0022】

< 11 > 像担持体表面を均一に帯電する帯電工程と、均一に帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像してトナー像を得る現像工程と、前記トナー像を記録媒体表面に定着する定着工程と、を含む画像形成方法であって、前記トナーが< 1 >～< 10 >の何れか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法により製造された静電荷現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【発明の効果】

【0026】

本発明は、磁性金属微粒子を含むトナーであって、色目が良好で黒色度が高く、高速ブ

50

ロセスにおいても画像の折り曲げ耐性に優れた静電荷現像用トナーの製造方法、及び該静電荷現像用トナーの製造方法により製造された静電荷現像用トナーを用いる画像形成方法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】

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

(静電荷現像用トナー及びその製造方法)

本発明の静電荷現像用トナー(以下、「本発明のトナー」という場合がある)は、非結晶性ポリエステル樹脂、離型剤、及び磁性金属微粒子を含み、且つ該磁性金属微粒子が結晶性ポリエステル樹脂を被覆樹脂の50質量%以上含む樹脂で被覆されていることを特徴とする。一般に磁性金属微粒子は、例えば、酸性やアルカリ性の水系媒体中でトナー粒子を生成する湿式製法などの製造時において、酸化や還元が生じ易いが、樹脂で被覆し表面酸化を防止することで磁性体自体の表面特性が変化せず、酸化による赤褐色への色調変化や、例えば水酸化鉄粒子の生成による磁性変化の発生が抑制される。更に、結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂で被覆することで非結晶性樹脂を主体とするトナーの結着樹脂とのハイブリッド構造が任意に構築できることから、前記磁性金属微粒子を含む本発明のトナーは色目が良好で黒色度が高く、帯電性、定着画像の折り曲げ耐性に優れたトナーとなる。

【0028】

磁性金属微粒子

前記磁性金属微粒子は、結晶性ポリエステル樹脂を被覆樹脂の50質量%以上含む樹脂で被覆し、結晶性ポリエステル樹脂を被覆樹脂の50質量%以上含む樹脂を含む被覆層を形成することで、水層中でのトナーを得るため磁性体の水層移行性や溶解性、酸化性に優れるものとなる。前記結晶性ポリエステル樹脂を被覆樹脂の50質量%以上含む樹脂の含有量(被覆量)がトナーを構成する結着樹脂総量に対し3~30質量%であることが好ましく、より好ましくは、5~25質量%である。前記結晶性ポリエステル樹脂の含有量が30質量%を超えると、トナー粒子を形成した際のトナー内部での磁性金属微粒子の分散性が低下しトナーの誘電特性が低下する場合がある。更に、バインダーの非結晶性樹脂と相溶し可塑を発生することがあり、トナーの熱保管性や流動性を損なう場合がある。一方、前記結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂の含有量が3%未満であると、被覆が十分に均一にならず、トナーの製造工程で酸、アルカリの雰囲気下にさらされた場合に、該磁性金属微粒子の表面酸化などによって赤色に色味が変化し、所望の発色性が得られない場合がある。

【0029】

前記磁性金属微粒子としては、磁場中で磁化される物質、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性の粉末や、フェライト、マグネタイト、黒色酸化チタンなどが挙げられるが、溶解度を上述の範囲とするには、例えば、これらの磁性金属微粒子に例えば、疎水化処理などの表面改質処理を施し、磁性金属微粒子の表面に1層以上の表面改質処理による被覆層を形成することが好ましい。

【0030】

例えば、磁性金属微粒子として磁性フェライト、マグネタイト、黒色酸化チタンを用いる場合は、耐酸性或いは耐アルカリ性処理を施して被覆層を形成することが好ましい。この耐酸性或いは耐アルカリ性処理による被覆層として具体的には、例えば、カップリング剤による被覆層;金、白金、カーボン蒸着、スパッタ等による被覆層;ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウム、スチレンアクリル酸共重合体による被覆層;等が挙げられるが、特に、本発明においては、被覆層がSi、Ti、Ca、P、Srから選ばれる少なくとも1種の元素を含んで構成されることが好ましい。これらの元素は、蒸着やスパッタなどで粒子表面に吸着させることで被覆層としてもよく(この場合、更に該被覆層表面に、結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂を含む被覆層が形成される。)、後述する結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂に分散させることで、結晶性ポリエ

テル樹脂を主成分とする樹脂を含む被覆層に含ませてもよい。

【0031】

これらの被覆層の厚さは、耐酸性、アルカリ性改善のためには、重量平均膜厚で10～500nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。10nm未満では、被覆が不均一で被覆効果に乏しく、耐酸性や耐アルカリ性に乏しく、溶出や変質が防げない場合がある。また、500nmを超えると被覆の際の粒度分布が得られにくばかりでなく、経済的にも不利となる場合がある。特に、これらの被覆層は溶解度を上述の範囲とするためには高密度で形成されていることがよい。更に、定着画像の折り曲げ耐性を改善するためには、前述の理由で結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂は、全結着樹脂に対して3～30質量%が好ましい。

10

【0032】

磁性金属微粒子には、さらに、水系媒体中での分散性を安定的に得るために、被覆層表面に SO_3 基、及び/又は COOH 基を有する化合物を付与し、被覆層表面に極性基として SO_3^- 基、及び/又は COO^- 基を持たせることも好適に行なわれる。

【0033】

このような、 SO_3 基、及び/又は COOH 基を有する化合物を付与方法として具体的には、磁性金属微粒子を含む分散液に、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやこれを含む混合物、あるいはアクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸カリウムなどの化合物を0.01～3質量%添加することで行なわれる。この添加量が0.01質量%未満であると、分散効果が乏しく、十分な内包や凝集性が得られない場合があり、3質量%を超えると、洗浄の際に十分に除去するための時間が多くかかり経済的に不利となることがある。

20

これらの被覆樹脂は、耐酸性、耐アルカリ性について十分な改善性を示すことができるが、後述するように結晶性ポリエステル樹脂で磁性金属微粒子（前記被覆樹脂で被覆された磁性金属微粒子を含む。）を被覆することによって、定着画像の折り曲げ耐性を大幅に改善することができる。

【0034】

このような極性基として SO_3^- 基、及び/又は COO^- 基を持った被覆層が形成された磁性金属微粒子は、離型剤の極性が結着樹脂の極性よりも小さいことが好ましい。また、帯電性、耐久性の点から、その酸価が2.5～6.0meq/mg-KOHであることが好ましい。更に、内包性の観点から、その酸価と結着樹脂（非結晶性ポリエステル樹脂）の酸価との差が0.5～6.0meq/mg-KOHであることが好ましい。より好ましくは、極性基として SO_3^- 基、及び/又は COO^- 基を持った被覆層が形成された磁性金属微粒子の酸価が3.0～4.5meq/mg-KOHであり、その酸価と結着樹脂の酸価との差が1.5～4.0meq/mg-KOHである。さらに好ましくは、極性基として SO_3^- 基、及び/又は COO^- 基を持った被覆層が形成された磁性金属微粒子の酸価が3.0～3.7meq/mg-KOHであり、その酸価と結着樹脂の酸価との差が2.8～3.5meq/mg-KOHである。

30

【0035】

ここで、本発明における酸価は、例えば、KOH滴定（中和滴定）より求められる。1molのKOH水溶液を調製し、結着樹脂、あるいは離型剤の水溶液を調製し、これに指示薬としてメチルオレンジ等を用いて中和までのKOH滴定量を求める。また、酸価は、該滴定量をKOHの分子量56で除し、等量として表す。

40

【0036】

前記磁性金属微粒子の形状は、球形、八面体、もしくは直方体、あるいはそれらの混合物が使用でき、これらは、カーボンブラック等の色材とともに使用することもできる。

【0037】

前記磁性金属微粒子の粒径（直径）は、50～250nmであることが好ましく、より好ましくは80～220nmであり、さらに好ましくは100～200nmである。この粒径が、50nmよりも小さいと分散処理後に再度凝集し、結果として大粒子を形成し、

50

内包性が低下することがある。また、粒径が250nmよりも大きいとトナー粒子を形成させる際の分散制御性が低下し、任意の制御が困難となることがある。

【0038】

本発明のトナーにおける前記磁性金属微粒子の含有量は、5～50質量%であることが好ましく、より好ましくは30～50質量%であり、さらに好ましくは、40～50質量%である。前記磁性金属微粒子の含有量が5質量%未満であると、着色性が低下し、十分な黒色度が得られず、帯電性も不十分となることがあり、50質量%を超えると、該磁性金属微粒子のトナー内部での分散性が悪化し、発色性が低下し、トナー自体の誘電性が悪化し、帯電性が損なわれることがある。

【0039】

結着樹脂

結着樹脂として用いる非結晶性ポリエステル樹脂としては、公知のポリエステル樹脂が挙げられる。該樹脂は、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば樹脂をそれらの溶剤に解かして、転相乳化法によって乳化微粒子を得たり、或いは、水中にイオン性の界面活性剤や高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子分散し、その後加熱又は減圧して溶剤を蒸散することにより、樹脂微粒子分散液を調製することができる。

このようにして得られた樹脂微粒子分散液の粒子径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置(LA-700堀場製作所製)で測定することができる。

【0040】

また、前記磁性金属微粒子の被覆に用いる結晶性ポリエステル樹脂(以下、「被覆樹脂」という場合がある。)は、その主成分に結晶性樹脂を用いる。ここで「主成分」とは、前記被覆樹脂を構成する成分のうち、主たる成分のことを指し、具体的には、前記被覆樹脂の50質量%以上を構成する成分を指す。ただし、本発明において、前記被覆樹脂のうち、結晶性ポリエステル樹脂が70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、全てが結晶性ポリエステル樹脂であることが特に好ましい。前記結着樹脂の主成分を構成する樹脂が結晶性でない場合、すなわち非晶性である場合には、良好な低温定着性を確保しつつ、耐トナーブロッキング性、画像保存性を保つことができない。尚、「結晶性樹脂」とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものを指す。

【0041】

結晶性ポリエステル樹脂としては、結晶性を持つポリエステル樹脂であれば特に制限はなく、適度な融点をもつ脂肪族系の結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂は、酸(ジカルボン酸)成分と、アルコール(ジオール)成分とから合成されるものである。なお、本発明においては、前記結晶性ポリエステル主鎖に対して、他成分を50質量%以下の割合で共重合した共重合体も結晶性ポリエステルとする。

【0042】

結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば、直接重縮合、エステル交換法等が挙げられ、モノマーの種類によって使い分けて製造する。

結晶性ポリエステル樹脂の製造は、重合温度180～230の間で行うことができ、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる。モノマーが反応温度下で溶解又は相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させても良い。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーと、そのモノマーと重縮合予定の酸又はアルコールとを縮合させておいてから主成分と共に重縮合させるとよい。

【0043】

結晶性ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、ナトリウム、リチウム等

10

20

30

40

50

のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物、リン酸化合物、及びアミン化合物等が挙げられ、具体的には、以下の化合物が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、チタントトラエトキシド、チタントトラプロボキシド、チタントトライソプロボキシド、チタントトラブトキシド、三酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、ギ酸スズ、シュウ酸スズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニール、酢酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、オクチル酸ジルコニール、酸化ゲルマニウム、トリフェニルホスファイト、トリス（2，4 - t - ブチルフェニル）ホスファイト、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等の化合物が挙げられる。

10

【0044】

結晶性ポリエステル樹脂の融点としては、好ましくは60～90であり、より好ましくは60～80である。前記融点が60より低いとトナーの保存性や、定着後のトナー画像の保存性が問題となる場合がある一方、90より高いと定着画像の折り曲げ耐性が十分に得られない場合がある。ここで、結晶性樹脂の融点の測定には、示差走査熱量計（DSC）を用い、室温から150まで毎分10の昇温速度で測定を行った時の、JIS K-7121に示す入力補償示差走査熱量測定で融解ピーク温度として求めることができる。また、結晶性の樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明においては、最大のピークをもって融点とみなす。

20

【0045】

離型剤

本発明のトナーに用いられる離型剤としては、ASTMD3418-8に準拠して測定された主体極大ピークが50～140の範囲内にある物質が好ましい。主体極大ピーク50未満であると定着時にオフセットを生じやすくなる場合がある。また、140を超えると定着温度が高くなり、画像表面の平滑性が不十分なため光沢性を損なう場合がある。

30

主体極大ピークの測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用いることができる。この装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10/minで測定を行う。

【0046】

離型剤の粘度は、定着開始時の温度、たとえば180における粘度が15mPa・s以下であることが好ましいが、より好ましくは、1～10mPa・sであり、さらに好ましくは1.5～8mPa・sである。15mPa・sを超えると定着時の溶出性が低下し、剥離性が悪化したり、オフセットが生じやすくなる場合がある。

【0047】

離型剤は、吸熱ピークの面積より求めた含有量として、トナー中に5～30質量%含まれることが好ましく、該含有量は、より好ましくは5～25質量%であり、さらに好ましくは5～20質量%である。

40

離型剤は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機により微粒子化し、粒子径が1μm以下の離型剤粒子を含む離型剤分散液を作製することができる。得られた離型剤粒子分散液の粒子径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置（LA-700堀場製作所製）で測定することができる。

【0048】

離型剤は、その極性は結着樹脂粒子の極性よりも小さいことが、帯電性、耐久性の点か

50

ら好ましい。即ち、離型剤の酸価は、結着樹脂の酸価よりも $0.5 \text{ meq/mg} - \text{KOH}$ 以上小さいことが、内包性の観点から好ましい。

ここで、本発明における酸価は、例えば、 KOH 滴定（中和滴定）より求められる。 1 mol の KOH 水溶液を調製し、結着樹脂、あるいは離型剤の水溶液を調製し、これに指示薬としてメチルオレンジ等を用いて中和までの KOH 滴定量を求める。また、酸価は、該滴定量を KOH の分子量 56 で除し、等量として表す。

【0049】

離型剤の例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等のような鉱物或いは石油系ワックス；などが挙げられ、さらにそれらの変性物が使用できる。

10

【0050】

その他の材料

本発明のトナーは、既述の磁性金属微粒子は、着色剤と併用することもできる。このような着色剤としては、公知のものが使用できる。例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、黒色酸化チタン、黒色水酸化鉄、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

20

また、着色剤としては、染料を使用することも可能で、使用できる染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、ニグロシン等があげられる。また、これらの単独、もしくは混合し、更には固溶体の状態で使用できる。

【0051】

これらの着色剤は、公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザーやボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

なお、磁性金属微粒子共に、カーボンブラック等の着色剤は、極性を有する界面活性剤を用い、前記ホモジナイザーによって水系に分散されるため、着色剤はトナー中での分散性の観点から選択される。着色剤の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して 3 ~ 50 質量部添加されることが好ましい。

30

【0052】

本発明のトナーは、帯電性のより向上安定化のために含むことができる帯電制御剤としては、4 級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することが出来るが、凝集や合一時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から水に溶解しにくい材料が好適である。

【0053】

本発明のトナーには、帯電性の安定のために湿式で無機微粒子を添加することができる。

40

この添加する無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

【0054】

また、本発明のトナーは、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のトナーと同様に乾燥後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせん断をかけて表面へ添加し、流動性助剤やクリーニング助剤として用いることもできる。

50

【0055】

- トナーの特性 -

本発明のトナーは、結晶性樹脂の融点以上の温度から融点以下の温度（好ましくは60以下）に冷却する場合、15 /分以上の速度で冷却することが望ましい。更には20 /分以上の速度で冷却することが、結晶性樹脂の結晶サイズのためには好ましい。本発明のトナーは結晶性樹脂を含むことから、該樹脂が溶融した状態、即ち、一般的には融点以上の温度から凍結する温度、即ち融点以下の温度に冷却する際の速度が該樹脂の結晶サイズに影響を及ぼす場合がある。具体的には、15 /分以下の冷却速度範囲における徐冷では、結晶成長が発生し、トナー内部で該結晶が肥大かすることで、トナー強度やその電気抵抗の低さから注入帯電性が悪化するばかりでなく、肥大かした該結晶性樹脂がトナー表面に露出し、トナーの帯電性やトナーの流動性などの低下を引き起こす場合がある。

10

【0056】

本発明のトナーの体積平均粒子径は、1 ~ 12 μm が好ましく、3 ~ 9 μm がより好ましく、3 ~ 8 μm が更に好ましい。また、本発明のトナーの数平均粒子径は、1 ~ 10 μm が好ましく、2 ~ 8 μm がより好ましい。これらトナーの粒子径が小さすぎると製造製が不安定になるばかりでなく、内包構造制御が難しく、帯電性が不十分になり、現像性が低下することがあり、大きすぎると画像の解像性が低下することがある。

【0057】

本発明のトナーは、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.30以下であることが好ましい。また、体積平均粒度分布指標 GSD_v と数平均粒度分布指標 GSD_p との比 (GSD_v / GSD_p) が、0.95以上であることが好ましい。

20

前期体積分布指標 GSD_v が1.30を超えた場合には、画像の解像性が低下する場合があります。また、体積平均粒度分布指標 GSD_v と数平均粒度分布指標 GSD_p の比 (GSD_v / GSD_p) が0.95未満の場合、トナーの帯電性低下やトナーの飛散、カブリ等が発生し画像欠陥を招く場合があります。

【0058】

なお、本発明において、トナー及び磁性金属微粒子の粒径や、前記体積平均粒度分布指標 GSD_v 、数平均粒度分布指標 GSD_p の値は、次のようにして測定し算出した。まず、コールターマルチサイザー II (ベックマン - コールター社製) 等の測定器を用いて測定されたトナーの粒度分布を分割された粒度範囲 (チャンネル) に対し、個々のトナー粒子の体積及び数について小径側から累積分布を描き、累積16%となる粒径を、体積平均粒子径 D_{16v} 、及び、数平均粒子径 D_{16p} と定義し、累積50%となる粒径を、体積平均粒子径 D_{50v} 、及び、数平均粒子径 D_{50p} と定義する。同様に、累積84%となる粒径を、体積平均粒子径 D_{84v} 、及び、数平均粒子径 D_{84p} と定義する。この際、体積平均粒度分布指標 (GSD_v) は、 D_{84v} / D_{16v} として定義され、数平均粒度分布指標 (GSD_p) は、 D_{84p} / D_{16p} として定義され、これらの関係式を用いて体積平均粒度分布指標 (GSD_v) 及び数平均粒度分布指標 (GSD_p) を算出できる。

30

【0059】

本発明のトナーの帯電量は、絶対値で15 ~ 60 $\mu\text{C} / \text{g}$ が好ましく、20 ~ 50 $\mu\text{C} / \text{g}$ がより好ましい。前記帯電量が15 $\mu\text{C} / \text{g}$ 未満であると背景汚れ (カブリ) が発生しやすくなり、60 $\mu\text{C} / \text{g}$ を超えると画像濃度が低下し易くなる。

40

また、本発明のトナーの夏場 (高温多湿) に於ける帯電量と冬場 (低温低湿) に於ける帯電量の比率としては、0.5 ~ 1.5 が好ましく、0.7 ~ 1.3 がより好ましい。前記比率がこれらの範囲外にあると帯電性の環境依存性が強く、帯電の安定性に欠け実用上好ましくない。

【0060】

本発明のトナーの形状係数 SF_1 は、画像形成性の点より110 SF_1 140にすることが好ましい。この形状係数 SF_1 は、形状係数の平均値 (絶対最大長の2乗 / 投影面積) は、例えば、以下の如き方法にて算出される。即ち、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、5

50

0 個以上のトナーの絶対最大長の 2 乗 / 投影面積 (ML^2 / A) を計算し、平均値を求め、以下の式により得られるものである。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (100 / 4)$$

ここで、 ML は絶対最大長を、 A は投影面積を示す。

【0061】

本発明のトナーは、示差熱分析により求められる吸熱ピークの最大値が $70 \sim 120$ であることがトナーのオイルレス剥離性、製造性の観点から好ましく、より好ましくは $75 \sim 110$ であり、さらに好ましくは $75 \sim 103$ である。

【0062】

本発明のトナーは、前記離型剤の 180 における粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、且つ前記トナーの示差熱分析より求められる吸熱の極大値が $70 \sim 120$ であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量が $5 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。

【0063】

以上説明した各トナーの特性を満たすことで、高速プロセスにおいても、帯電性に優れ、且つ帯電の色間差も少なく、オイルレス定着において剥離性の温度によるばらつきがなく、且つ良好な光沢性を維持し、定着シートへの定着像付着性、被定着シートの剥離性、耐HOT性（ホットオフセット性）、定着像折り曲げ耐性、定着像表面光沢性といった定着特性に優れた 1 成分静電荷現像用トナーを得ることができる。

【0064】

トナーの製造方法

本発明のトナーは、凝集・合法などの、酸性やアルカリ性の水系媒体中でトナー粒子を生成する湿式製法で製造されるが、上記磁性金属微粒子を用いることで、例えば、凝集合法においては、凝集系のイオンバランスが崩れるのを抑制し凝集速度の制御が容易となり、造粒や乳化の際の粒子安定化を図ることが可能となる。

【0065】

凝集・合法は、少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、結晶性ポリエステル樹脂で被覆された磁性金属微粒子を分散した磁性金属微粒子分散液、及び離型剤微粒子分散した離型剤微粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、結晶性ポリエステル樹脂で被覆された磁性金属微粒子及び離型剤微粒子の凝集粒子を形成する凝集工程と、該凝集粒子を樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して、融合・合一する融合・合一工程と、を有する製造方法である。

【0066】

具体的には、一般に転相乳化法などで作製された樹脂粒子をイオン性界面活性剤によって分散した樹脂分散液を用い、これと反対極性イオン性界面活性剤で分散された結晶性ポリエステル被覆磁性金属微粒子分散液などを混合し、ヘテロ凝集を生じせしめる。ついでこれに樹脂微粒子を添加、表面に付着・凝集させることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後樹脂のガラス転移点以上に加熱することにより凝集体を融合・合一し、洗浄、乾燥する方法である。

【0067】

また、プロセスは一括で混合し、凝集することによりなされるものであっても、凝集工程において、初期に各極性のイオン性分散剤の量のバランスを予めずらしておき、例えば少なくとも 1 種の金属塩の重合体を用いてこれをイオンの中和し、ガラス転移点以下で第 1 段階の母体凝集を形成、安定化の後、第 2 段階としてバランスのずれを補填するような極性、量の分散剤で処理された粒子分散液を添加し、さらに必要に応じ母体又は追加粒子に含まれる樹脂のガラス転移点以下でわずかに加熱して、より高い温度で安定化させたのち、ガラス転移点以上に加熱することにより凝集形成の第 2 段階で加えた粒子を母体凝集粒子の表面に付着させたまま合一させる方法でもよい。更にこの凝集の段階的操作は複数回、くり返し実施したものでよい。

【0068】

凝集工程において、各分散液の混合の際に添加される少なくとも 1 種の金属塩の重合体

は、前記金属塩の重合体が4価のアルミニウム塩の重合体、又は4価のアルミニウム塩重合体と3価のアルミニウム塩重合体との混合物であることが好適であり、これら重合体として具体的には、硝酸カルシウム等の無機金属塩、もしくはポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体が挙げられる。また、この金属塩の重合体は、その濃度が0.11~0.25質量%となるように添加することが好ましい。

【0069】

凝集工程は、少なくとも粒子径が1 μm 以下の第1樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液と、磁性金属微粒子を分散した磁性金属微粒子分散液と、離型剤粒子を分散した離型剤粒子分散液と、を混合し前記第1樹脂微粒子と磁性金属微粒子と離型剤粒子とを含むコア凝集粒子を形成する第1凝集工程と、コア凝集粒子の表面に第2樹脂微粒子を含むシェル層を形成しコア/シェル凝集粒子を得る第2凝集工程と、を含むことが好適である。

10

【0070】

第1凝集工程においては、まず、第1樹脂微粒子分散液と、結晶性ポリエステル樹脂被覆磁性金属微粒子分散液と、離型剤粒子分散液とを準備する。第1樹脂微粒子分散液は、乳化重合などによって作製した第1の樹脂微粒子をイオン性界面活性剤を用いて溶媒中に分散させることにより調製する。着色剤粒子分散液は、樹脂微粒子分散液の作製に用いたイオン性界面活性剤と反対極性イオン性界面活性剤を用いて、青色、赤色、黄色等の所望の色の着色剤粒子を溶媒中に分散させることにより調製する。また、離型剤粒子分散液は、離型剤を、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機により微粒子化することにより調整する。

20

次に、第1樹脂微粒子分散液と着色剤粒子分散液と離型剤粒子分散液とを混合し、第1樹脂微粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とをヘテロ凝集させ所望のトナー径にほぼ近い径を持つ、第1の樹脂微粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とを含む凝集粒子(コア凝集粒子)を形成する。

【0071】

第2凝集工程では、第1凝集工程で得られたコア凝集粒子の表面に、第2の樹脂微粒子を含む第2樹脂微粒子分散液を用いて、第2の樹脂微粒子を付着させ、所望の厚みの被覆層(シェル層)を形成することにより、コア凝集粒子表面にシェル層が形成されたコア/シェル構造も持つ凝集粒子(コア/シェル凝集粒子)を得る。なお、この際用いる第2の樹脂微粒子は、第1の樹脂微粒子と同じであってもよく、異なったものであってもよい。

30

【0072】

また、第1及び第2凝集工程において用いられる、第1の樹脂微粒子、第2の樹脂微粒子、磁性金属微粒子、離型剤粒子の粒子径は、トナー径及び粒度分布を所望の値に調整するのを容易とするために、1 μm 以下であることが好ましく、100~300 nmの範囲内であることがより好ましい。

【0073】

第1凝集工程においては、第1の樹脂微粒子分散液や結晶性ポリエステル樹脂被覆磁性金属微粒子分散液に含まれる2つの極性のイオン性界面活性剤(分散剤)の量のバランスを予めずらしておくことができる。例えば、硝酸カルシウム等の無機金属塩、もしくはポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体を用いてこれをイオンの的に中和し、第1の樹脂微粒子のガラス転移温度以下で加熱してコア凝集粒子を作製することができる。

40

このような場合、第2凝集工程においては、上記したような2つの極性の分散剤のバランスのずれを補填するような極性及び量の分散剤で処理された樹脂微粒子分散液を、コア凝集粒子を含む溶液中に添加し、さらに必要に応じてコア凝集粒子又は第2の凝集工程において用いられる第2樹脂微粒子のガラス転移温度以下でわずかに加熱してコア/シェル凝集粒子を作製することができる。

なお、第1及び第2凝集工程は、段階的に複数回に分けて繰り返し実施したものであってもよい。

【0074】

50

次に、融合・合一工程において、凝集工程（第2凝集工程）を経て得られた凝集粒子（第1及び第2凝集工程を有する場合はコア/シェル凝集粒子）を、溶液中にて、この凝集粒子中に含まれる樹脂微粒子のガラス転移温度（第1及び第2凝集工程を有する場合はコア/シェル凝集粒子中に含まれる第1又は第2の樹脂微粒子のガラス転移温度、樹脂の種類が2種類以上の場合は最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度）以上に加熱し、融合・合一することによりトナーを得る。

【0075】

また、本発明においては、前記融合・合一工程において融合・合一した凝集粒子を、15 /分以上の速度で、60 まで冷却する冷却工程を更に有することが好ましい。該冷却工程を有することにより、前記トナー中に含まれる結晶性樹脂の結晶成長が抑制され、微細化し、トナー内部での電気同通路の形成が抑制され、且つトナー表面への露出もなくなり、トナーの注入帯電性の抑制、トナー流動性、及び帯電性維持の観点から好ましい。また、冷却工程としては、排出時に送液配管経路内での急冷が望ましく、該送液過程において熱交換器を通して冷却される。この場合の熱交換器の容量は伝熱面積で5～8 m²のものが好ましく用いられる。特に排出時間の遅れによる徐冷の発生を抑制するためにスパイラルタイプの熱交換器が好ましい。更に、この際の冷媒は、ブライン、井水など冷媒として用いられるものであれば特に限定はされないが、熱交換器への入り口温度は25 以下、出口温度で50 以下となるように流量が調整される。尚、スラリー温度は、合一温度から65 の範囲のものが好ましく用いられる。この場合、合一温度から60 まで徐冷した場合、この際に該結晶性樹脂の結晶成長が発生する場合がある。

【0076】

本発明のトナーを製造する際に使用できる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、アルキルベンゼンスルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。

また、分散のため手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【0077】

粒子形成後、塩酸、硫酸、硝酸等の強酸の水溶液で分散剤を除去後、ろ液が中性になるまでイオン交換水などですすぎ、更に任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナーを得る。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましく用いられる。更に乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0078】

また、結晶性ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂で被覆された磁性金属微粒子は、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を溶媒に溶解し、且つ該樹脂の融点以上、該溶媒の沸点以下の温度で攪拌せん断を与えながらアニオン性界面活性剤存在下、該磁性金属微粒子を添加、該結晶性ポリエステル樹脂で被覆した後、これと当量以上の水を添加し該磁性金属微粒子乳化分散液を得る工程により、得ることができる。

【0079】

（画像形成方法）

次に、本発明のトナーを用いた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、像担持体表面を均一に帯電する帯電工程と、均一に帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像を、少なくともトナーを含む現像剤により現像してトナー像を得る現像工程と、前記トナー像を記録媒体表面に定着する定着工程と、を少なくとも含む画像形成方法であって、前記トナーとして、既述した本発明のトナーを用いることを特徴とする。

従って、本発明の画像形成方法は、既述の本発明のトナーを用いているので、色目が良好で黒色度が高く、高速プロセスにおいても画像の折り曲げ耐性に優れた画像が得られる。

【 0 0 8 0 】

なお、本発明の画像形成方法は、上記したような帯電工程と、静電潜像形成工程と、現像工程と、定着工程と、を少なくとも含むものであれば特に限定されないが、その他の工程を含んでもよく、例えば、現像工程を経た後の像担持体表面に形成されたトナー像を転写体に転写する転写工程等を有してもよい。

【 0 0 8 1 】

本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置は、像担持体表面を均一に帯電する帯電手段と、均一に帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像を、少なくともトナーを含む現像剤により現像してトナー像を得る現像手段と、前記トナー像を記録媒体表面に定着する定着手段と、を少なくとも含む画像形成装置である。

なお、本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置は、上記したような帯電手段、静電潜像形成手段、現像手段、及び定着手段、を少なくとも含み、更にその他の手段を含んでもよく、例えば、現像工程を経た後の像担持体表面に形成されたトナー像を転写体に転写する転写手段等を有していてもよい。

【 0 0 8 2 】

次に、上記したような画像形成装置を用いた本発明の画像形成方法について具体的に説明する。但し、本発明は、以下に説明する具体例のみに限定されるものではない。

図 1 は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。図 1 において画像形成装置 1 0 0 は、像担持体 1 0 1、帯電器 1 0 2、静電潜像形成用の書込装置 1 0 3、ブラック (K)、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) の各色の現像剤を収容した現像器 1 0 4、除電ランプ 1 0 5、クリーニング装置 1 0 6、中間転写体 1 0 7、及び、転写ロール 1 0 8 からなる。なお、現像器 1 0 4 中に収納される現像剤には、本発明のトナーが含まれている。

【 0 0 8 3 】

像担持体 1 0 1 の周囲には、像担持体 1 0 1 の回転方向 (矢印 A 方向) に沿って順に、像担持体 1 0 1 表面を均一に帯電させる非接触型の帯電器 1 0 2、画像情報に応じた矢印 L で示される走査露光を像担持体 1 0 1 表面に照射することにより、像担持体 1 0 1 表面に静電潜像を形成させる書込装置 1 0 3、前記静電潜像にトナーを供給する現像器 1 0 4、像担持体 1 0 1 表面に当接し像担持体 1 0 1 の矢印 A 方向への回転に伴い矢印 B 方向に従動回転することができるドラム状の中間転写体 1 0 7、像担持体 1 0 1 表面を除電する除電ランプ 1 0 5、及び、像担持体 1 0 1 表面に当接するクリーニング装置 1 0 6、が配置されている。

【 0 0 8 4 】

また、中間転写体 1 0 7 に対して像担持体 1 0 1 の反対側に、中間転写体 1 0 7 表面に当接 / 非当接の制御が可能な転写ロール 1 0 8 が配置されており、当接時には転写ロール 1 0 8 は、中間転写体 1 0 7 の矢印 B 方向への回転に伴い、矢印 C 方向に従動回転することができる。

【 0 0 8 5 】

中間転写体 1 0 7 と転写ロール 1 0 8 との間は、矢印 N 方向と反対側から不図示の搬送手段により矢印 N 方向に搬送される記録媒体 1 1 1 が挿通可能である。中間転写体 1 0 7 の矢印 N 方向側には加熱源 (不図示) を内蔵した定着ロール 1 0 9 が配置され、転写ロール 1 0 8 の矢印 N 方向側には押圧ロール 1 1 0 が配置され、定着ロール 1 0 9 と押圧ロール 1 1 0 とは圧接し、圧接部 (ニップ部) を形成している。また、中間転写体 1 0 7 と転写ロール 1 0 8 との間を通過した記録媒体 1 1 1 は、この圧接部を矢印 N 方向へと挿通可能である。

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

なお、本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置は、定着時の剥離性に優れた本発明のトナーを用いているため、定着ロール109表面を、従来のようにフッ素系樹脂被膜などの低表面エネルギーの膜で被覆したものをいなくてもよい。このような場合、定着ロール109表面は、例えば、定着ロール109の芯金材であるSUS材やAl材がそのまま露出したものであってもよい。

【0087】

次に、画像形成装置100を用いた画像形成について説明する。まず、像担持体101の矢印A方向への回転に伴い、非接触型の帯電器102により像担持体101表面を均一に帯電し、書込装置103により均一に帯電された像担持体101表面に各色の画像情報に応じた静電潜像を形成し、この静電潜像が形成された像担持体101表面に、前記静電潜像の色情報に応じて現像器104から本発明のトナーを供給することによりトナー像を形成する。

10

次に、像担持体101表面に形成されたトナー像は、不図示の電源により、像担持体101に電圧が印加されることより、像担持体101と中間転写体107との接触部にて、中間転写体107表面に転写される。

【0088】

像担持体101の表面は、除電ランプ108から光が照射されることにより除電され、さらに前記表面に残留しているトナーはクリーニング装置106のクリーニングブレードによって除去される。

【0089】

20

このようにして中間転写体107表面に積層形成されたトナー像は、中間転写体107の矢印B方向への回転に伴い、中間転写体107と転写ロール108との接触部に移動する。この際、接触部を、記録媒体111が、不図示の用紙搬送ロールにより矢印N方向に挿通され、転写ロール108との間に印加された電圧により、形成されたトナー像が接触部にて記録媒体111表面に一括して転写される。

このようにしてトナー像がその表面に転写された記録媒体111は、定着ロール109と押圧ロール110とのニップ部に搬送され、ニップ部を通過する際に、内蔵された加熱源（不図示）によってその表面が加熱された定着ロール109によって加熱される。この際、トナー像が記録媒体111表面に定着されることにより画像が形成される。

【0090】

30

また、上記定着工程は、図2に示す定着装置を用いて行なわれてもよい。図2を参照して本発明の画像形成方法に用いられる定着装置について説明する。図2に示すように、定着装置は、加熱定着ロール1と、複数の支持ロール21、22、23とそれらによって張架されたエンドレスベルト（耐熱ベルト）2とを備える。尚、本発明に用いられる定着装置は、加熱定着ロール1を囲むように、別のエンドレスベルトが設けられ、かかる別のエンドレスベルトを介在して、エンドレスベルト2との間にニップを形成する構造を有していてもよい。

【0091】

加熱定着ロール1は、加熱源としてのハロゲンランプ11が内蔵された金属製の中空ロール12上に、0.5mm以上の耐熱性弾性体からなる下地層（耐熱性弾性体層）13、さらにトップコート14が順次被覆された構造を有する。加熱定着ロール1は、温度センサー15により表面温度が監視されて、所定温度に制御可能となっている。尚、下地層（耐熱性弾性体層）13の厚みは、0.5mm以上であることが好ましく、1mm以上であることがより好ましい。

40

【0092】

エンドレスベルト2は、該エンドレスベルト2と加熱定着ロール1との間にニップを形成されるように加熱定着ロール1の周りに所定角度だけ巻きつけられている。この角度は、通常、10～65°の範囲が好ましく、20～60°の範囲がより好ましく、30～50°の範囲が特に好ましい。

【0093】

50

エンドレスベルト 2 を張架する支持ロール 2 1、2 2、2 3 の中で、支持ロール 2 3 はモーター 2 4 に接続しているため、回転駆動が可能である。そのため、支持ロール 2 3 は駆動ロールとして機能し、エンドレスベルト 2 を矢印 A 方向に回転させることができる。従って、エンドレスベルト 2 に接触している加熱定着ロール 1 は、矢印 A の方向に従動回転することになる。

【0094】

また、本定着装置には、ニップの出口においてエンドレスベルト 2 の内側に圧力ロール 2 5 がさらに配設されている。該圧力ロール 2 5 は、接続されている圧縮コイルスプリング 2 6 によって、エンドレスベルト 2 を介して加熱定着ロール 1 を圧接する。これにより、圧力ロール 2 5 は加熱定着ロール 1 の耐熱性弾性体層に歪を生じさせることができる。ゆえに、圧力ロール 2 5 は、加熱定着ロール 1 に歪みを低荷重で効率よく与えるため、加熱定着ロール 1 より小径で、その表面は硬質である方が望ましい。

10

【0095】

圧力ロール 2 5 と加熱定着ロール 1 が荷重のもとで圧接した場合、ニップ領域で加熱定着ロール 1 の表面は弾性変形し、その表面は円周方向に歪みが生じる。この状態で、加熱定着ロール 1 を回転させ、ニップ領域を用紙 P が通過すると、用紙 P は歪みを生じたニップ領域で搬送される。

【0096】

また、定着装置には、転写材の離型を促すのに有効な離型剤塗布装置 3 を配していてもよい。離型剤塗布装置 3 は離型剤用容器 2 1 と 3 つの接触したロール 3 2、3 3、3 4 とからなる。その一つのロール 3 2 は、加熱定着ロール 1 に、一つのロール 3 4 は、離型剤用容器 3 1 内に入れられた離型剤に接触するように配されている。該離型剤は、離型剤塗布装置 3 から、加熱定着ロール 1 を介して、用紙 P に塗布され、用紙 P の離型がスムーズに行われる。

20

【0097】

上記に例示されるような離型剤塗布装置 3 によって離型剤を用紙 P へ塗布する際には、用紙 P への塗布量が $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 以上 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ 未満になるように加熱定着ロール 1 に離型剤を塗布することが好ましい。その塗布量が、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ 以上となると、定着画像上へのボールペンによる記入や粘着テープ野貼り付けに悪影響を及ぼす場合があり、また、塗布量が $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 未満となると、離型剤としての機能を十分に発揮できない場合がある

30

【0098】

前記用紙 P へ塗布する離型剤としては、シリコン組成物であるオルガノシロキサンを用いることが好ましく、アミノ基含有オルガノシロキサン化合物がより好ましく用いられる。特に、25 における粘度が $50 \sim 10000 \text{ cS}$ 、より好ましくは $100 \sim 1000 \text{ cS}$ のアミノ変成シリコンオイルを用いることにより、効果を著しく向上することができる。

【0099】

尚、エンドレスベルト 2 は、少なくとも 3 つ以上の支持ロールにより張架され、これらの支持ロールの一つは変位ロールで、他の支持ロールは固定ロールで構成され、変位ロールはロール軸の位置を他の固定ロールのロール軸と交差するように移動できるように構成されてもよい。この場合には、エンドレスベルト 2 の波打ち、しわ、破損を十分に抑えることができる。

40

【0100】

更に、前記変位ロールの中心軸は、エンドレスベルト 2 の回転方向に対して、変位ロールに最も近い上流側と下流側に位置する二つの固定ロールの中心軸を焦点とする楕円軌跡に沿って変位するよう構成されてもよい。この場合、エンドレスベルト 2 のストレスがもっとも小さく、エンドレスベルト 2 の波打ち、しわ、破損をより十分に抑えることができる。

前記加熱定着ロール 1 は、二つの固定ロールの間において張架されたエンドレスベルト

50

2 とニップを形成するように構成されてもよい。この場合には、ロールニップ方式よりも小さな荷重で同等な定着性が得られ、高速定着に適する。

【0101】

前記加熱定着ロール1とエンドレスベルト2とにより形成されたニップ領域の前記圧力ロールの上流側において、エンドレスベルト2内側から該エンドレスベルト2を介して加熱定着ロール1に圧接する弾性体ロールを更に設けてもよい。これによって、画像ずれ防止機能、セルフストリッピング性、定着性等が向上する。

【0102】

このように構成された定着装置による定着プロセスは、未定着トナー画像Tを有する用紙(転写材)Pが、エンドレスベルト2に移送され、更に、所定温度に制御された加熱定着ロール1と、エンドレスベルト2を介して圧力ロール25とが形成するニップに進み、そこで加熱圧接され、用紙Pにトナー画像Tが定着されることで終了する。

【0103】

- トナーカートリッジ -

次に、本発明の画像形成方法に用いられるトナーカートリッジについて説明する。本発明の画像形成方法に用いられるトナーカートリッジは、画像形成装置に着脱可能に装着され、少なくとも、前記画像形成装置内に設けられた現像手段に供給するためのトナーを収納するトナーカートリッジであって、前記トナーとして既述した本発明のトナーをもちいることができる。

従って、トナーカートリッジの着脱が可能な構成を有する画像形成装置においては、本発明のトナーを収納したトナーカートリッジを利用することにより、色目が良好で黒色度が高く、高速プロセスにおいても画像の折り曲げ耐性に優れた画像が得られる。

【0104】

なお、図1に示す画像形成装置が、トナーカートリッジの着脱が可能な構成を有する画像形成装置である場合には、例えば、現像器104は、トナーカートリッジ(不図示)と、トナー供給管(不図示)で接続される。

この場合、画像形成に際しては、各々の現像器に対応したトナーカートリッジからトナー供給管を通じて、現像器104へとトナーが供給されるため、長期間にわたり、本発明のトナーを用いて画像を形成することが可能である。また、トナーカートリッジ内に収納されているトナーが少なくなった場合には、このトナーカートリッジを交換することができる。

【実施例】

【0105】

以下実施例を交えて詳細に本発明を説明するが、何ら本発明を限定するものではない。

なお、実施例におけるトナーは、以下の如き方法にて得られる。

非結晶性ポリエステル樹脂微粒子、結晶性ポリエステル樹脂で被覆された磁性金属微粒子分散液(必要に応じ、着色剤粒子分散液)、離型剤粒子分散液をそれぞれ調製する。この際、磁性金属微粒子分散液、無機微粒子分散液は、これに予め所定量の一部の無機金属塩重合体を添加、攪拌し凝集させておいても構わない。

次いでこれらを所定量混合攪拌しながら、これに無機金属塩の重合体を添加、イオンの中和させ上記各粒子の凝集体を形成せしめる。所望のトナー粒子径到達前に樹脂微粒子を追添加し、トナー粒子径を得る。無機水酸化物で系内のpHを弱酸性から中性の範囲に調製後、当該樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱し、合一融合せしめる。反応終了後、十分な洗浄・固液分離・乾燥の工程を経て所望のトナーを得る。

【0106】

以下にそれぞれの材料の調製方法、トナー粒子の作製方法を例示する。

結晶性ポリエステル樹脂(1)の合成

加熱乾燥した三口フラスコに、エチレングリコール122質量部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル23.2質量部、セバシン酸ジメチル217質量部、と触媒としてジブチル錫オキサイド0.3質量部を入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガ

10

20

30

40

50

スにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180 で5時間攪拌を行った。その後、減圧下にて220 まで徐々に昇温を行い2時間攪拌し、反応を停止させ、結晶性ポリエステル樹脂(1) 220質量部を合成した。

【0107】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量測定(ポリスチレン換算)の結果、得られた結晶性ポリエステル樹脂(1)の重量平均分子量(Mw)は9900であり、数平均分子量(Mn)は6100であった。

なお、平均分子量の測定は、以下の条件で行ったものである。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020(東ソー(株)社製)装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H(東ソー(株)社製6.0mmID×15cm)」を2本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」:「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。なお特にことわりがない限りGPCは上記方法を用いた。

また、結晶性ポリエステル樹脂の融点(Tm)を、前述の測定方法により、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は70 であり、KOHにより求められる酸価は、5.5meq/mg-KOHであった。

【0108】

結晶性ポリエステル樹脂(2)の合成

加熱乾燥した3口フラスコにエチレングリコール122質量部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル23.2質量部、セバシン酸ジメチル217質量部、と触媒としてジブチル錫オキサイド0.3質量部を入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180 で5時間攪拌を行った。その後、減圧下にて220 まで徐々に昇温を行い4時間攪拌し、反応を停止させ、結晶性ポリエステル樹脂(2) 220質量部を合成した。

【0109】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量測定(ポリスチレン換算)の結果、得られた結晶性ポリエステル樹脂(2)の重量平均分子量(Mw)は13000であり、数平均分子量(Mn)は8500であった。

また、結晶性ポリエステル樹脂の融点(Tm)を、前述の測定方法により、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は70 であり、KOHにより求められる酸価は、3.2meq/mg-KOHであった。

【0110】

非結晶性ポリエステル樹脂分散液(1)の調製

加熱乾燥した二口フラスコに、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン35モル部と、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン63モル部と、テレフタル酸79モル部と、n-ドデセニルコハク酸12モル部と、トリメリット酸10モル部と、これらの酸成分(テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸、トリメリット酸)に対して0.05モル部のジブチル錫オキサイドを入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気に保ち昇温した後、150~230 で約12時間共縮重合反応させ、その後、210~250 で徐々に減圧して、非結晶ポリエステル樹脂(1)を合成した。

【0111】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定(ポリスチレン換算)の結果、得られた非結晶性ポリエステル樹脂(1)の重量平均分子量(Mw)は15400であり、数平均分子量(Mn)は6900であった。

また、非結晶性ポリエステル樹脂のDSCスペクトルを、前述の融点の測定と同様にし

て、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定したところ、明確なピークを示さず、階段状の吸熱量変化が観察された。階段状の吸熱量変化の中間点をとったガラス転移は65であった。

【0112】

非結晶性ポリエステル樹脂（1） 150質量部を蒸留水850質量部中に入れ、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20質量部を加え、99に加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタックス）にて混合攪拌して、非結晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液（1）を得た。

なお、この非結晶性ポリエステル樹脂（1）のKOHにより求められる酸価は、7 meq / mg - KOHであった。

10

【0113】

（着色剤分散液（1）の調製）

- ・カーボンブラック（R330キャボット社製） 45質量部
- ・イオン性界面活性剤ネオゲンSC（第一工業製薬） 5質量部
- ・イオン交換水 200質量部

以上を混合溶解し、ホモジナイザー（IKAウルトラタックス）により10分間分散し、次いで超音波分散機を用いて、28KHzの超音波を10分間照射し、中心粒径92nmの着色剤分散液（1）を得た。

【0114】

（磁性金属微粒子分散液（1）の調製）

20

結晶性ポリエステル樹脂（1） 50質量部を酢酸エチル25質量部に溶解し、ついでIPA 15質量部をこれに添加し、45下、純水100質量部に溶解した溶液に添加し、更に10%アンモニア水溶液15質量部を添加したのち、これに中心粒子径90nmのフェライト粒子MTS010（戸田工業社製）の100質量部を添加し、4枚傾斜パドルを用いて攪拌混合した。次いで、攪拌しながらこれに45に保った蒸留水を10g / mの速度で添加し、フェライト表面を結晶性ポリエステル樹脂（1）で被覆した。目視で乳化が確認されたのち、30分攪拌しながら、これにネオゲンSC（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）（第一工業製薬社製）5質量%を入れ、更に45下、30分攪拌し、表面に該界面活性剤を吸着させた。その後該乳化液を減圧下（-700mmHg）下で、60分減圧蒸留し、溶剤分を除去し、磁性金属微粒子分散液（1）を得た。このときの磁性金属微粒子のマイクロトラックで測定した粒度D50は、104nmであった。

30

また、KOHにより求められる酸価は、3.3 meq / mg - KOHであった。

この磁性金属粒子分散液（1）の一部をガラス板に広げ、25で乾燥させ、粒子を断面観察したところ、磁性金属粒子に樹脂が被覆しているのが確認された。

【0115】

（磁性金属微粒子分散液（2）の調製）

結晶性ポリエステル樹脂（1）の使用量を10質量部に、酢酸エチルの使用量を5質量部に、IPAの使用量を3質量部に変更した以外は、磁性金属微粒子分散液（1）の調製と同様にして、磁性金属微粒子分散液（2）を得た。このときの磁性金属微粒子のマイクロトラックで測定した粒度D50は、94nmであった。また、KOHにより求められる酸価は、3.4 meq / mg - KOHであった。

40

この磁性金属粒子分散液（2）の一部をガラス板に広げ、25で乾燥させ、粒子を断面観察したところ、磁性金属粒子に樹脂が被覆しているのが確認された。

【0116】

（磁性金属微粒子分散液（3）の調製）

結晶性ポリエステル樹脂（1）を結晶性ポリエステル樹脂（2）に変更した以外は、磁性金属微粒子分散液（1）の調製と同様にして、磁性金属微粒子分散液（3）を得た。このときの磁性金属微粒子のマイクロトラックで測定した粒度D50は、106nmであった。また、KOHにより求められる酸価は、1.9 meq / mg - KOHであった。

この磁性金属粒子分散液（3）の一部をガラス板に広げ、25で乾燥させ、粒子を断

50

面観察したところ、磁性金属粒子に樹脂が被覆しているのが確認された。

【0117】

(磁性金属微粒子分散液(4)の調製)

結晶性ポリエステル樹脂(1)の使用量を8質量部に変更した以外は、磁性金属微粒子分散液(1)の調製と同様にして、磁性金属微粒子分散液(4)を得た。このときの磁性金属微粒子のマイクロトラックで測定した粒度D50は、91nmであった。また、KOHにより求められる酸価は、0.5meq/mg-KOHであった。

この磁性金属粒子分散液(4)の一部をガラス板に広げ、25℃で乾燥させ、粒子を断面観察したところ、磁性金属粒子の露出が見られ、樹脂が被覆している磁性金属微粒子に被覆されているのが確認された。

10

【0118】

(離型剤分散液(1)の調製)

- ・ポリエチレンWax PW500 (mp 85℃ 粘度 5.2 mPa・s (180℃) 東洋ペトロライト社製) 45質量部
- ・カチオン性界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬) 5質量部
- ・イオン交換水 200質量部

以上を95℃に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径200nm固形分量25%の離型剤分散液(1)を得た。

【0119】

(トナー1の製造)

- ・非結晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液(1) 80質量部
- ・磁性金属微粒子分散液(1) 12.5質量部
- ・離型剤分散液(1) 20質量部
- ・ポリ塩化アルミニウム 0.41質量部

以上を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックスT50で十分に混合・分散した。

次いで、これにポリ塩化アルミニウム0.36質量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら47℃まで加熱した。50℃で60分保持した後、ここに樹脂分散液を緩やかに31質量部を追加した。

30

その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で系内のpHを5.4にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。

【0120】

反応終了後、20℃/分で3分30秒で26℃に冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施した。これを更に40℃のイオン交換水3Lに再分散し、15分300rpmで攪拌・洗浄した。

これを更に5回繰り返し、濾液のpHが6.99、電気伝導度9.4μS/cm、表面張力が71.1N/mとなったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりNo5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を12時間継続し、トナー粒子を得た。

40

【0121】

この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径D50は5.6μm、体積平均粒度分布指標GSDvは1.20であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は128.9でポテト状であることが観察された。また、トナー粒子の示差熱分析より求められる吸熱ピークの極大値は84℃であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量は16質量%であった。

得られたトナー粒子100質量部に対し、2質量部の疎水性シリカ(TS720:キャボット製)を添加し、サンプルミルにてブレンドしてトナー1を得た。

【0122】

(トナー2の製造)

50

磁性金属微粒子分散液(1)の代わりに、磁性金属微粒子分散液(2)を用いた以外は、トナー1の製造と同様にして、トナー2を得た。ここで、トナー2の疎水性シリカをブレンドする前の体積平均径D50が5.4 μ m、体積平均粒度分布指標GSDvは1.24であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は135, 2でポテト状であることが観察された。また、トナー粒子の示差熱分析より求められる吸熱ピークの極大値は69であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量は19質量%であった。

【0123】

(トナー3の製造)

磁性金属微粒子分散液(1)の代わりに、磁性金属微粒子分散液(3)を用いた以外は、トナー1の製造と同様にして、トナー3を得た。ここで、トナー3の疎水性シリカをブレンドする前の体積平均径D50が5.5 μ m、体積平均粒度分布指標GSDvは1.22であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は130.8でポテト状であることが観察された。また、トナー粒子の示差熱分析より求められる吸熱ピークの極大値は69であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量は14質量%であった。

【0124】

(トナー4の製造)

磁性金属微粒子分散液(1)の代わりに、磁性金属微粒子分散液(4)を用いた以外は、トナー1の製造と同様にして、トナー4を得た。ここで、トナー4の疎水性シリカをブレンドする前の体積平均径D50が5.3 μ m、体積平均粒度分布指標GSDvは1.22であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は130.8でポテト状であることが観察された。また、トナー粒子の示差熱分析より求められる吸熱ピークの極大値は70であり、該吸熱ピークの面積より求めた離型剤の含有量は16質量%であった。

【0125】

(実施例1)

トナー1を用い、Able3300改造機(富士ゼロックス社製)にて、トナー載り量4.5g/m²に調整して画だしした後、図2に示した高速・低圧・低電力タイプの定着機を用い、Nip6.5mm下、定着速度定着速度350mm/secにて定着した。

得られた画像を評価したところ、この画像の黒色度は良好であり、トナーの飛び散り、かぶりもなく良好な帯電性を示すことが確認された。更に、定着画像を二つに折り再度開いた際の画像欠損の有無を確認したところ、欠損は確認されなかった。

また、定着器の剥離性は良好で、何ら抵抗無く剥離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、定着画像を2つに折り曲げ再度引き伸ばした際の画像欠損も観察されなかった。

【0126】

(実施例2)

トナー2を用い、Able3300改造機(富士ゼロックス社製)にて、トナー載り量4.5g/m²に調整して画だしした後、図2に示した高速・低圧・低電力タイプの定着機を用い、Nip6.5mm下、定着速度定着速度350mm/secにて定着した。

得られた画像を評価したところ、この画像の黒色度は良好で、精細な画像が得られた。さらに、トナーの飛散、かぶりもなく良好な帯電性を示すことが確認された。

また、定着器の剥離性は良好で、何ら抵抗無く剥離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、定着画像を2つに折り曲げ再度引き伸ばした際の画像欠損も観察されなかった。

【0127】

(実施例3)

トナー3を用い、Able3300改造機(富士ゼロックス社製)にて、トナー載り量4.5g/m²に調整して画だしした後、図2に示した高速・低圧・低電力タイプの定着

10

20

30

40

50

機を用い、N i p 6 . 5 m m 下、定着速度定着速度 3 5 0 m m / s e c にて定着した。

得られた画像を評価したところ、この画像の黒色度は良好で精細な画像が得られた。また、トナーのかぶりや飛散も観察されず、良好な帯電性を示すことが確認された。

また、定着器の剥離性は良好で、何ら抵抗無く剥離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、定着画像を2つに折り曲げ再度引き伸ばした際の画像欠損も観察されなかった。

【 0 1 2 8 】

(比較例 1)

トナー4を用い、A b l e 3 3 0 0 改造機(富士ゼロックス社製)にて、トナー載り量 4 . 5 g / m ² に調整して画だしした後、図2に示した高速・低圧・低電力タイプの定着機を用い、N i p 6 . 5 m m 下、定着速度定着速度 3 5 0 m m / s e c にて定着した。

得られた画像を評価したところ、この画像の黒色度はやや赤みが観られ精細性を欠いた。また、トナーのかぶりや飛散も観察された。

また、定着器の剥離性は良好で、何ら抵抗無く剥離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかったが、定着画像を2つに折り曲げ再度引き伸ばした際の著しい画像欠損が観察された。更に、画出しの際にトナーの飛散、かぶりもみられなかった。

【 0 1 2 9 】

これら実施例から、特定の磁性金属微粒子を用いたトナーは、色目が良好で黒色度が高く、帯電性に優れたものであることがわかる。

また、実施例に示すトナーは、飛び散りもなく精細な画像が得られ、さらにオイルレス定着において剥離性の温度によるばらつきが無く、定着シートへの定着像付着性、被定着シートの剥離性、耐HOT性(ホットオフセット性)といった定着特性に優れたものであることもわかる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 0 】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の画像形成装置に適用される定着装置の一例を示す概略図である。

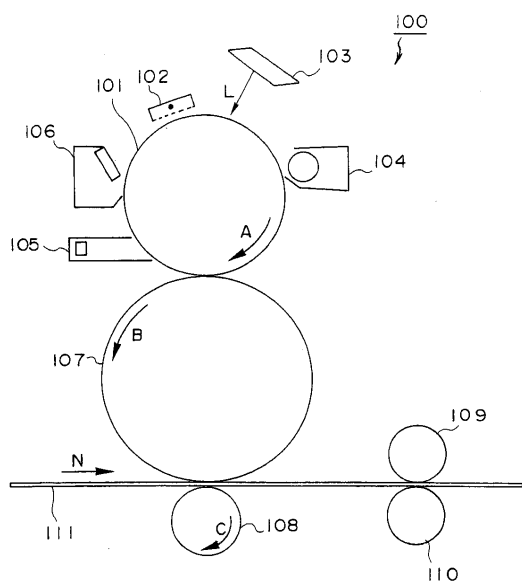
【符号の説明】

【 0 1 3 1 】

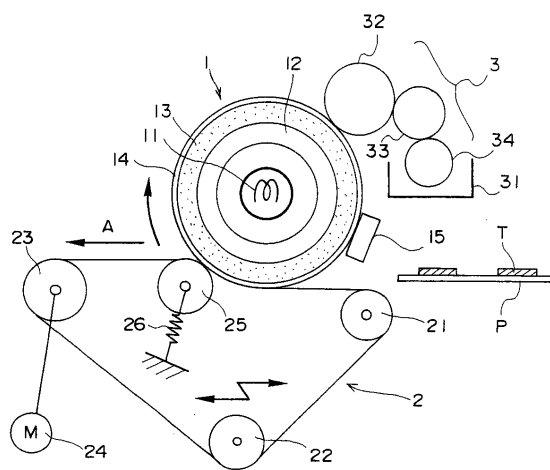
- | | | |
|-------|--------------|----|
| 1 | 加熱定着ロール | 30 |
| 2 | エンドレスベルト | |
| 3 | 離型剤塗布装置 | |
| 1 1 | ハロゲンランプ | |
| 1 2 | 中空ロール | |
| 1 3 | 下地層(耐熱性弾性体層) | |
| 1 4 | トップコート | |
| 1 5 | 温度センサ | |
| 2 1 | 支持ロール | |
| 2 2 | 支持ロール | |
| 2 3 | 支持ロール | 40 |
| 2 4 | モータ | |
| 2 5 | 圧力ロール | |
| 2 6 | 圧縮コイルスプリング | |
| 3 1 | 離型剤用容器 | |
| 3 2 | ロール | |
| 3 3 | ロール | |
| 3 4 | ロール | |
| 1 0 0 | 画像形成装置 | |
| 1 0 1 | 像担持体 | |
| 1 0 2 | 帯電器 | 50 |

- | | |
|-------|--------------|
| 1 0 3 | 静電潜像形成用の書込装置 |
| 1 0 4 | 現像器 |
| 1 0 5 | 除電ランプ |
| 1 0 6 | クリーニング装置 |
| 1 0 7 | 中間転写体 |
| 1 0 8 | 転写ロール |
| 1 0 9 | 定着ロール |
| 1 1 0 | 押圧ロール |
| 1 1 1 | 記録媒体 |

【 図 1 】



【圖 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 中沢 博
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 二宮 正伸
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平07-114201(JP,A)
特開2005-107519(JP,A)
特開2004-287153(JP,A)
特開2005-195670(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08