

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-103573

(P2012-103573A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 375	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	2H171
G03G 15/00 (2006.01)	G03G 9/08 384	
	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 368	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-253489 (P2010-253489)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成22年11月12日(2010.11.12)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
		(74) 代理人	100119437 弁理士 吉村 康男
		(72) 発明者	小島 智之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	本多 隆浩 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		最終頁に続く	

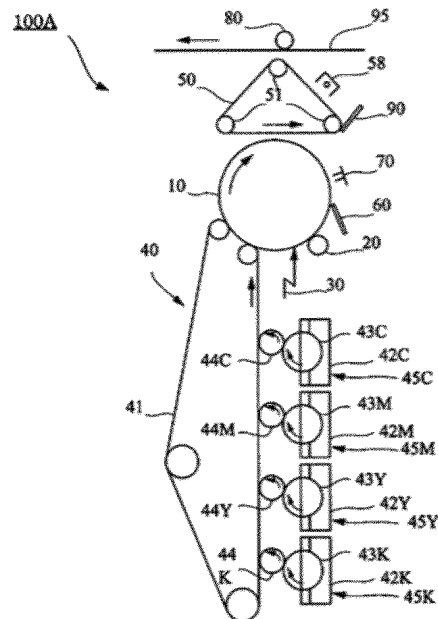
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよび画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】優れた低温定着性を有し、高温環境下においてもトナー凝集が発生せず、帯電安定性が確保できるとともにフィルミングを抑制して画像劣化を防ぐことができる画像形成装置およびトナーを提供すること。

【解決手段】帯電手段と、露光手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段と、クリーニング手段を有する画像形成装置において、画像形成に用いられるトナーは、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が2.0g/cm³以下であり、比表面積が20～500m²/gであることを特徴とする画像形成装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

帯電手段と、露光手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段と、クリーニング手段を有する画像形成装置において、画像形成に用いられるトナーは、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2】

前記トナーは、その結着樹脂が、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成装置。

【請求項 3】

前記トナーは、結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも1種以上含んでいることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成装置。

【請求項 4】

前記トナーは、結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に含むトナー原料の溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の25におけるCasson降伏値が $1\text{ Pa}\sim 100\text{ Pa}$ 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画像形成装置。

【請求項 5】

トナー母体粒子の平均円形度Aが $0.94\leq A\leq 0.99$ の範囲内である請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 6】

像担持体と、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、定着工程、クリーニング工程とを少なくとも有する画像形成方法において、該画像形成に用いられるトナーは、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】

前記トナーの結着樹脂は、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項6に記載の画像形成方法。

【請求項 8】

前記トナーは、結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも1種以上含んでいるものであることを特徴とする請求項6又は7に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

前記トナーは、結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に含むトナー原料の溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の25におけるCasson降伏値が $1\text{ Pa}\sim 100\text{ Pa}$ であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記トナーのトナー母体粒子の平均円形度 A が $0.94 < A < 0.99$ の範囲内である請求項 6 乃至 9 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 11】

像担持体と、帯電工程、露光工程、トナーを含む現像剤を用いる現像工程、転写工程、定着工程、クリーニング工程とを少なくとも有する画像形成方法のためのトナーにおいて、水系造粒により作製されたものであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が $5 \sim 20\%$ であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が $20 \sim 200 \text{ nm}$ であり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

10

【請求項 12】

前記結着樹脂は、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項 11 に記載のトナー。

【請求項 13】

前記結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも 1 種以上含んでいることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のトナー。

【請求項 14】

結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に有機溶媒中に含むトナー原料の溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の 25°C における Casson 降伏値が $1 \text{ Pa} \sim 100 \text{ Pa}$ であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のトナー。

20

【請求項 15】

トナー母体粒子の平均円形度 A が $0.94 < A < 0.99$ の範囲内である請求項 11 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録等により形成される静電荷像を現像する際に、現像剤として使用されるトナーおよび該トナーを使用する画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

画像形成装置は、像担持体表面の画像形成領域を均一に帯電させる帯電手段（又は装置）像担持体への書き込みを行う露光手段、像担持体上に摩擦帯電させたトナーにより画像を形成する現像手段、印刷用紙に直接、あるいは中間転写体を介して間接的に像担持体上の画像を転写する転写手段による処理工程を経た後、画像を印刷用紙に定着させる。また、像担持体上に転写しきれずに残った転写残トナーは、クリーニング手段により像担持体上から掻き落とされ、次画像形成プロセスに入る。

40

【0003】

使用される現像剤としては、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と磁性あるいは非磁性トナーのみの 1 成分現像剤がある。これらのトナーの製造は樹脂、顔料、帯電制御剤、離型剤を溶融混練し、冷却した後に粉碎、分級する混練粉碎法が、一般的であるが、粒径、形状が揃わず、これらを制御するのは困難である。

このような状況下で、近年トナー粒子の粒径を意図的に制御し、前述の問題を解消しようとする試みがあり、水系での造粒として乳化重合法や溶解懸濁法といった重合トナー工法が盛んになった。

50

【 0 0 0 4 】

近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成において高精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径均一化の要求も高まっている。粒径分布の広いトナーを用いて画像形成を行うと、微粉トナーが現像ローラ、帯電ローラ、帯電ブレード、感光体、キャリアなどを汚染したり、トナー飛散したりするという問題が大きくなり、高画質および高信頼性を同時に果たすことが困難であった。一方、粒径が揃い、粒径分布がシャープになると個々のトナー粒子の現像挙動が揃って、微小ドット再現性が大きく向上する。

【 0 0 0 5 】

前記電子写真法における定着の方式としては、エネルギー効率の良さの点から、加熱ローラを直接記録媒体上のトナー像に圧接して定着する加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。前記加熱ヒートローラ方式は、定着のために多大な電力が必要となる。

そこで、省エネルギー化を図る観点から、加熱ローラの消費電力を削減することが種々検討されている。例えば、画像を出力しない時には加熱ローラ用のヒータの出力を弱め、画像出力時にヒータの出力を上げて加熱ローラの温度を上昇させる方式が一般によく用いられている。

しかしこの場合、スリーブ時から加熱ローラの温度を定着に必要な温度に上昇させるためには、数10秒間程度の待機時間が必要となり、ユーザーにとってはこの待機時間がストレスになる。また、画像を出力しない時には、ヒータを完全にオフにすることで、消費電力を抑えることが望まれている。これらの要求を達成するためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナーの定着温度を低下させることが必要である。

【 0 0 0 6 】

前記現像剤に用いられるトナーでは、電子写真技術の発展に伴って、優れた低温定着性及び保存性（耐ブロッキング性）が要求されており、従来よりトナー用結着樹脂として一般に用いられてきたスチレン系樹脂に比べて記録媒体等との親和性が高く、低温定着性に優れたポリエステル樹脂を用いることが種々試みられている。

しかしながら、低温定着性を重視したトナーを設計する場合、保存性がトレードオフの関係となり、その両立が必要となる。

こうした問題点を解決するため、ガラス転移温度の低い樹脂を含む芯粒子と、該芯粒子の表面を被覆するように形成したガラス転移温度の高い樹脂を含む外殻から構成される、カプセル構造を有するトナーが考案されている。

例えば、熱可塑性樹脂の原料となるモノマー（重合性単量体）を含有してなる芯材構成材料と非晶質ポリエステルを含有してなる外殻構成材料の混合液を分散媒中に分散させ、重合による芯粒子形成の進行とともに該外殻構成材料を液滴の表面に偏在させる *in-situ* 重合法によって外殻を形成したカプセルトナーが提案されている（特許文献1の特許第3030741号公報参照）。

また、懸濁重合で得られたポリマー粒子（芯粒子）に対し、乳化重合またはソープフリー乳化重合で得られた樹脂微粒子の水分散液を加えることによって該ポリマー粒子の表面の95%以上を該微粒子で被覆させた後、該ポリマー粒子のガラス転移温度以上に加熱して実質的に隆起のない表面にしたトナーが提案されている（特許文献2の特開2000-112174号公報参照）。

また、少なくとも2種のガラス転移温度の異なる樹脂微粒子とトナー芯材（芯粒子）を混合し、温度を上昇させながらトナー芯材上に該樹脂粒子を固着又は融着させることにより被覆樹脂を設けたトナーが提案されている（特許文献3の特開2001-201891号公報参照）。

さらに、平均粒子径が2乃至20 μ mで、ガラス転移温度が30乃至55の結着樹脂からなる芯トナー（芯粒子）の表面に、ワックスを内包化した樹脂微粒子を被覆して固着または融着させる第一段目の工程と、ワックスを含まない樹脂微粒子を被覆して固着または融着させる第二段目の工程とを含む工程により得られるトナーが提案されている（特許文献4の特開2001-235894号公報参照）。

しかしながら、上記した特許文献では、高温下における保存性、耐ブロッキング性およ

10

20

30

40

50

び凝集性については述べられているが、高湿環境下における保存性、凝集性に関しては全く言及されておらず、対策が講じられていない。したがって、トナーとしての保存性としてはまだ不完全であると考えられる。

【0007】

また、高湿環境に対しての懸念点は保存性に限ったものではない。トナーの帯電量に与える影響も非常に大きく無視できない。

温湿度変化によるトナー帯電量変化に対して具体的に説明すると、現像剤のトナー帯電量は現像剤の吸湿状態によって変化し、低湿環境下においてトナー帯電量は高く、高湿環境下においてトナー帯電量は低くなる傾向がある。

このトナー帯電量変化は、画像品質の安定化、特に画像濃度安定化に大きな影響を及ぼすため、この問題に対して従来は、現像機周辺に温湿度センサーを設置し、温湿度変化により、像担持体を一様に帯電して、その帯電電位を変化させることで静電潜像を形成する画像形成装置における像担持体の静電潜像形成前の帯電条件、現像器に印加する現像バイアス等の現像条件、その他では転写電流等の画像形成条件を調整することで、温湿度変化とそれによって生じるトナー帯電量変化に対する画像濃度変化を防止してきた。

トナー帯電量の変化は現像剤のトナー濃度制御にも影響を与える場合があり、その対策として特許文献5の特開2001-215763号公報記載のような技術が開示されている。

つまりは温湿度変化に対するトナー帯電量変化量を、現像器近傍に設置させた温湿度センサーの検知値から見越して画像形成条件を制御してきた。

【0008】

しかしながら、トナー濃度をある一定レベルに保つことは可能であっても環境の変化に伴いトナーの摩擦帯電量の変化があった場合には、現像剤濃度を一定レベルに保つてもトナー帯電量変化による画像濃度変動には追従できない。

また、トナー帯電量の変動が大きいことは、現像剤粒子間の反発力の変化量が大きいことを示す。現像剤粒子間の反発力はトナー帯電量が高いほど反発しやすく、反発によって現像剤粒子間が広がるため現像剤の嵩密度が減少してしまう。この減少は現像剤の嵩密度変化が大きいことを示しており、トナー濃度検知センサーの使いこなしは困難である。

これらのように、トナーを搭載する画像形成装置において、温湿度変化に伴うトナーの帯電量変化を抑制することは非常に困難であるため、トナー自体を温湿度変化に左右されないように設計することが要求される。

【0009】

そこで、特許文献6の特開平2-73362号公報及び特許文献7の特開2008-76421号公報ではトナーの樹脂中および表層部にシリカゲルを含有することで、温湿度変化に対する帯電量変化を抑制する発明が提案されているが、これら技術は粉砕法トナーに関するものであって所謂ケミカルトナーに関するものではなく、また、このトナーではシリカゲルの添加量が過剰なため、現像中に感光体上でシリカゲルが遊離し、その遊離シリカゲルが感光体表面に付着する異物付着（以下、フィルミング）を助長させたり、感光体の摩耗を促進させ、画質の悪化を引き起こすことが懸念される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決したトナーを提供することにある。

すなわち、本発明の目的は、優れた低温定着性を有し、高湿環境下においてもトナー凝集が発生せず、帯電安定性が確保できるとともにフィルミングを抑制して画像劣化を防ぐことができる画像形成装置およびトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題はつぎの(1)乃至(15)の画像形成装置、画像形成方法及びそれらのためのトナーを含む本発明により解決される。

10

20

30

40

50

(1) 帯電手段と、露光手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段と、クリーニング手段を有する画像形成装置において、

画像形成に用いられるトナーは、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする画像形成装置。

(2) 前記トナーは、その結着樹脂が、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記(1)項に記載の画像形成装置。

(3) 前記トナーは、結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも1種以上含んでいることを特徴とする前記(1)項又は(2)項に記載の画像形成装置。

(4) 前記トナーは、結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に含むトナー原料の溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の25におけるCasson降伏値が $1\text{ Pa}\sim 100\text{ Pa}$ であることを特徴とする前記(1)項乃至(3)項のいずれかに記載の画像形成装置。

(5) 前記トナーのトナー母体粒子の平均円形度Aが $0.94\leq A\leq 0.99$ の範囲内である前記(1)項乃至(4)項のいずれかに記載の画像形成装置。

(6) 像担持体と、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、定着工程、クリーニング工程とを少なくとも有する画像形成方法において、該画像形成に用いられるトナーは、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする画像形成方法。

(7) 前記トナーの結着樹脂は、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記(6)項に記載の画像形成方法。

(8) 前記トナーは、結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも1種以上含んでいるものであることを特徴とする前記(6)項又は(7)項のいずれかに記載の画像形成方法。

(9) 前記トナーは、結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に含むトナー原料の溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の25におけるCasson降伏値が $1\text{ Pa}\sim 100\text{ Pa}$ であることを特徴とする前記(6)項乃至(8)項のいずれかに記載の画像形成方法。

(10) 前記トナーのトナー母体粒子の平均円形度Aが $0.94\leq A\leq 0.99$ の範囲内である前記(6)項乃至(9)項のいずれかに記載の画像形成方法。

(11) 像担持体と、帯電工程、露光工程、トナーを含む現像剤を用いる現像工程、転写工程、定着工程、クリーニング工程とを少なくとも有する画像形成方法のためのトナーにおいて、水系造粒により作製されたものであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5～20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであり、真比重が 2.0 g/cm^3 以下であり、比表面積が $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする静電潜像現像用トナ

10

20

30

40

50

一。

(12) 前記トナーの結着樹脂は、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする前記(11)項に記載のトナー。

(13) 結着樹脂成分として少なくとも結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を少なくとも1種以上含んでいることを特徴とする前記(11)項又は(12)項に記載のトナー。

(14) 結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長反応乃至架橋反応する化合物、着色剤、離型剤、層状無機鉱物における層間イオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した変性層状無機鉱物を有機溶媒中に含む溶解液乃至分散液を、水系媒体中で乳化乃至分散させて架橋反応乃至伸長反応させて得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであり、前記有機溶媒の溶解液乃至該分散液の25におけるCasson降伏値が1Pa~100Paであることを特徴とする前記(11)項又は(12)項に記載のトナー。

(15) トナー母体粒子の平均円形度Aが0.94 A 0.99の範囲内である前記(11)項乃至(14)項のいずれかに記載のトナー。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、水系で造粒するトナーにおいて、トナー母体表面を一定の粒径の多孔質シリカ微粒子により一定の割合で被覆することで、低温定着性を阻害することなく、高湿環境下でのトナー凝集の抑制と帯電量安定性およびフィルミング抑制を両立するトナーおよび画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明で用いられる画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

【図2】本発明で用いられる画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図3】本発明で用いられる画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図4】図3に示す画像形成装置の一部を示す概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

上記のように、本発明は、水系造粒により作製されるトナーであり、トナー母体表面に添加剤としてシリカ微粒子を有し、該シリカは表面に微細な細孔を有する多孔質シリカ微粒子であり、該多孔質シリカ微粒子のトナー母体表面に対する被覆面積の割合が5~20%であり、かつ該多孔質シリカ微粒子の平均一次粒径が20~200nmであることを特徴とするトナー、及び、帯電手段と露光手段と前記トナーを含む現像剤を搭載する現像手段と転写手段と定着手段とクリーニング手段を有する画像形成装置、並びに、帯電工程と露光工程と前記トナーを含む現像剤を用いる現像工程と転写工程と定着工程とクリーニング工程を有する画像形成方法、を包含する。

【0015】

上述した課題に対して、高湿環境下においてトナー表面に添加する多孔質のシリカ微粒子がシリカ表面の微細細孔による高い吸湿能力を有することから、雰囲気中の水蒸気を吸着させることで、トナー樹脂母体同士の付着力の上昇を抑え、トナー同士の凝集力を抑えることができる。さらに、高湿環境下での帯電量低下を抑制でき、経時で安定した画質を維持することができる。

シリカゲルは、乾燥食品や売薬の乾燥剤として知られているように、著しく多孔質であり、置かれた環境下の湿度に感応して吸湿-水分放出し、内包水分量を調節するが、水分は、内部に吸収されて表面に露出する傾向が少ないためか、超微粒状態で外添剤として重合トナーに用いられたときには、トナーの諸物性を損なうことなく、重合トナー粒子の流動性を非常によく保持することができる。

【0016】

トナー母体表面に添加する多孔質シリカ微粒子の被覆率として、5~20%であること

が好ましく、さらに7～15%がより好ましい。被覆率が5%未満だと多孔質シリカ微粒子による水分吸着能力が乏しく、高湿下での帯電量低下およびトナー凝集を抑制できない。

一方、20%を超えると低温定着性を阻害することが懸念される。また、その遊離シリカゲルが感光体表面に付着する異物付着（以下、フィルミング）を助長させたり、感光体の摩耗を促進させ、画質の悪化を引き起こす場合があることが懸念される。

【0017】

また、使用するシリカ微粒子の平均一次粒径が20～200nmであることが好ましく、さらに50～150nmがより好ましい。粒径が20nm未満だと、添加剤のスペーサー効果をほとんど発揮しないため、トナー母体間での接触面積が広いために多孔質シリカ微粒子が水分を吸着しても、トナー凝集を避けられない。一方、粒径が200nmを超えると母体とシリカ微粒子の付着面積が狭いためにシリカ-母体間の接着力が弱く、シリカ遊離が発生しやすくなり、フィルミングを引き起こしやすくなる。

シリカ微粒子については真比重が 2.0 g/cm^3 以下であることが好ましく、さらに 1.8 g/cm^3 以下が好ましい。 2.0 g/cm^3 を超えるとシリカ表面の細孔が少なくなり、水分の吸着サイトが減少するために、高湿下での帯電量低下およびトナー凝集を抑制できない。

【0018】

また、シリカ微粒子のBET比表面積が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあることが好ましく、さらに $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内が好ましい。 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、シリカ表面の細孔が少なくなり、水分の吸着サイトが減少するために、高湿下での帯電量低下およびトナー凝集を抑制できない。一方で $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると水分吸着サイトが多すぎるため、トナーの帯電環境安定性が劣ってしまう。

このような多孔質シリカは、我々が既に提案した特開2008-76421号公報記載の作製法にほぼ準じて、つぎのように作製することができる。すなわち、例えば市販（例えば、富士シリシア化学（株）製の疎水性多孔質シリカのサイロホービック200（表面処理：HMDS、一次粒子径：約 $4 \mu\text{m}$ ）に対し、アシザワ・ファインテック（株）製のスターミルZRS2を用いて、溶媒（例えばエタノール）中に5～30%濃度にて、直径 $0.1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ のジルコニアビーズで湿式粉碎することで、上記シリカ（BET比表面積： $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径：20～200nm）を調整することができる。

上記シリカはスラリー状態で管理し、外添前に乾燥し、ヘンシェルミキサー20Cを用いて解砕した後、使用することができる。

なお、本明細書記載の比較例外添剤としては、燃焼法（乾式法）で製造された、日本アエロジル（株）製の疎水性シリカのRX200（表面処理：HMDS、BET比表面積： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径：12nm）や、多孔質状ではないシリカのうち、比表面積がより大きいものとして、燃焼法（乾式法）で製造された、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製の疎水性シリカのTG-811F（表面処理：HMDS、BET比表面積： $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径：8nm）や、同じく多孔質状ではないシリカのうち、粒子径がより大きいものとして、燃焼法（乾式法）で製造された、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製の疎水性シリカのEP-BR0401（表面処理：HMDS、BET比表面積： $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径：200nm）を使用している。

【0019】

本発明のトナーとしては、結着樹脂成分は、結着樹脂前駆体を含有することが好ましい。

また、本発明のトナーとしては、有機溶媒中に、少なくとも着色剤、離型剤、結晶性ポリエステル樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成る結着樹脂前駆体、及びこれら以外の結着樹脂成分を溶解・分散させて得られる油相に、前記結着樹脂前駆体と伸長または架橋する化合物を溶解させた後、前記油相を微粒子分散剤の存在する水系媒体中に分散させて乳

10

20

30

40

50

化分散液を得、前記乳化分散液中で前記結着樹脂前駆体を架橋反応及び/又は伸長反応させ、有機溶剤を除去して得られるトナーが好ましい。

【0020】

本発明の製造方法によるトナーの平均円形度は、0.94～0.99であることが好ましく、0.94よりも低い場合には、現像時の画像均一性が悪化したり、電子写真感光体から中間転写体もしくは中間転写体から記録材へのトナー転写効率が低下し均一転写が得られなくなることがある。また、上記製造方法によるトナーは、水系媒体中で乳化処理をして作成されたものであり、特にカラートナーにおける小粒径化や、平均円形度が上記の範囲の形状を得るために効果的である。

上記製造方法において製造したトナーにおける重量平均粒径(D_w)と個数平均粒径(D_n)との比(D_w/D_n)としては、例えば、1.30以下が好ましく、1.00～1.30がより好ましい。重量平均粒径と個数平均粒径との比(D_w/D_n)が、1.00未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力の低下や、クリーニング性の悪化につながり易くなる場合がある。一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがある。また、 D_w/D_n が1.30を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

【0021】

また、トナーの重量平均粒径と個数平均粒径との比(D_w/D_n)が、1.00～1.30であると、保存安定性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れたトナーとなりやすい。特に、フルカラー複写機に使用した場合に画像の光沢性に優れる。

二成分現像剤では長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても良好で安定した現像性が得られ、一成分現像剤ではトナーの収支が行われてもトナーの粒子径の変動が少なくなるとともに、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等への部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期使用(攪拌)においても良好で安定した現像性が得られ、高画質の画像を得ることが可能となる。

【0022】

本発明によって製造されたトナーと共に用いるキャリアの粒径は、重量平均粒径が15～40 μm であることが好ましく、15 μm よりも小さい場合には、転写工程においてキャリアも一緒に転写されてしまうキャリア付着が起こりやすくなり、逆に40 μm よりも大きい場合には、キャリア付着は起りにくいものの、高画像濃度を得るためにトナー濃度を高くした場合、地汚れが発生しやすくなる恐れがある。また、潜像のドット径が小さい場合、ドット再現性のバラツキが大きくなり、ハイライト部の粒状性が悪くなる恐れもある。

【0023】

本発明の画像形成装置(画像形成方法)は、静電潜像形成手段(工程)(帯電手段または帯電工程と露光手段または露光工程)と、現像手段(工程)と、転写手段(工程)と、定着手段(工程)と、クリーニング手段(工程)を有し、必要に応じて、除電手段(工程)、リサイクル手段(工程)、制御手段(工程)等の手段(工程)をさらに有してもよい。

【0024】

静電潜像形成工程は、像担持体上に静電潜像を形成する工程である。像担持体の材質、形状、構造、大きさ等は、公知のものの中から適宜選択することができる。材質は、アモルファスシリコン、セレン等の無機物質、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機物質が挙げられるが、長寿命であることからアモルファスシリコンが好ましい。また、形状は、ドラム状であることが好ましい。静電潜像は、像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより形成することができ、静電潜像形成手段により行うことができる。

10

20

30

40

50

静電潜像形成手段は、像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器（帯電手段）と、像担持体の表面を露光する露光器（露光手段）を有することが好ましい。

【0025】

帯電は、帯電器を用いて像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

帯電器は、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器等が挙げられる。

【0026】

露光は、露光器を用いて像担持体の表面を露光することにより行うことができる。露光器は、目的に応じて適宜選択することができるが、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系等の各種露光器を用いることができる。なお、像担持体の裏面側から露光を行う光背面方式を採用してもよい。

10

【0027】

現像手段（工程）は、静電潜像を、本発明のトナーを用いて現像することにより、可視像を形成する手段（工程）である。可視像は、現像手段を用いて形成することができる。

現像手段は、公知のものの中から適宜選択することができ、本発明のトナーを収容し、静電潜像にトナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を有することが好ましい。現像器は、乾式現像方式であってもよいし、湿式現像方式であってもよい。また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよい。具体的には、現像剤を摩擦攪拌することにより帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラを有する現像器等が挙げられる。現像器に収容される現像剤は、本発明のトナーを用いた現像剤であるが、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

20

【0028】

二成分現像剤を有する現像器内では、トナーとキャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦によりトナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。マグネットローラは、像担持体の近傍に配置されているため、マグネットローラの表面に形成された磁気ブラシを構成するトナーの一部は、電気的な吸引力によって像担持体の表面に移動する。その結果、静電潜像がトナーにより現像されて像担持体の表面にトナーによる可視像が形成される。

30

【0029】

転写手段（工程）は、可視像を記録媒体に転写する手段（工程）であるが、中間転写体を用い、中間転写体上に可視像を一次転写した後、可視像を記録媒体上に二次転写することが好ましい。このとき、用いられるトナーは、通常、二色以上であり、フルカラートナーを用いることが好ましい。このため、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程を有することがより好ましい。

転写は、転写手段を用いて像担持体を帯電することにより行うことができる。転写手段は、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段を有することが好ましい。なお、中間転写体は、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、転写ベルト等を用いることができる。

40

転写手段は、像担持体上に形成された可視像を記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を有することが好ましい。転写手段は、一つであってもよいし、複数であってもよい。転写器の具体例としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器等が挙げられる。なお、記録媒体は、公知の記録媒体の中から適宜選択することができ、記録紙等を用いることができる。

【0030】

定着工程は、定着手段を用いて記録媒体に転写された可視像を定着させる工程であり、各色のトナーが記録媒体に転写される毎に定着してもよいし、各色のトナーを積層した状

50

態で一度に定着してもよい。定着手段は、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段を用いることができる。加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 であることが好ましい。なお、目的に応じて、定着手段と共に、又は、これらに代えて、公知の光定着器を用いてもよい。

【0031】

除電工程は、像担持体に除電バイアスを印加することにより除電する工程であり、除電手段を用いて行うことができる。除電手段は、公知の除電器の中から適宜選択することができ、除電ランプ等を用いることができる。

【0032】

クリーニング工程は、像担持体上に残留するトナーを除去する工程であり、クリーニング手段を用いて行うことができる。クリーニング手段は、公知のクリーナーの中から適宜選択することができ、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等を用いることができる。ブレードクリーナを用いることが好ましい。

リサイクル工程は、クリーニング工程により除去したトナーを現像手段にリサイクルする工程であり、リサイクル手段を用いて行うことができる。リサイクル手段は、目的に応じて適宜選択することができ、公知の搬送手段等を用いることができる。

【0033】

制御手段（工程）は、各手段、工程を制御する手段（工程）であり、制御手段を用いて行うことができる。制御手段は、目的に応じて適宜選択することができ、シーケンサ、コンピュータ等の機器を用いることができる。

【0034】

本発明のプロセカートリッジは、本発明の画像形成装置に用いるものであり、像担持体と、少なくとも帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる一つの手段を一体に支持し、本発明の画像形成装置本体に着脱自在である。

【0035】

図1に、本発明で用いられる画像形成装置の一例を示す。画像形成装置（100A）は、増担持体としてのドラム状の感光体（10）と、帯電手段としての帯電ローラ（20）と、露光手段としての露光装置（30）と、現像手段としての現像装置（40）と、中間転写体（50）と、クリーニング手段としてのクリーニング装置（60）と、除電手段としての除電ランプ（70）とを備える。

中間転写体（50）は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように3個のローラ（51）で張架されている。3個のローラ（51）の一部は、中間転写体（50）へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することができる転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体（50）の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置（90）が配置されている。また、記録媒体としての記録紙（95）に可視像（トナー像）を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加することができる転写手段としての転写ローラ（80）が対向して配置されている。中間転写体（50）の周囲には、中間転写体（50）上のトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電器（58）が、中間転写体（50）の回転方向において、感光体（10）と中間転写体（50）との接触部と、中間転写体（50）と転写紙（95）との接触部の間に配置されている。

【0036】

現像装置（40）は、現像剤担持体としての現像ベルト（41）と、現像ベルト（41）の周囲に併設したブラック現像器（45K）、イエロー現像器（45Y）、マゼンタ現像器（45M）及びシアン現像器（45C）とから構成されている。なお、ブラック現像器（45K）は、現像剤収容部（42K）と現像剤供給ローラ（43K）と現像ローラ（44K）を備えており、イエロー現像器（45Y）は、現像剤収容部（42Y）と現像剤供給ローラ（43Y）と現像ローラ（44Y）とを備えており、マゼンタ現像器（45M）は、現像剤収容部（42M）と現像剤供給ローラ（43M）と現像ローラ（44M）を

10

20

30

40

50

備えており、シアン現像器（４５Ｃ）は、現像剤収容部（４２Ｃ）と現像剤供給ローラ（４３Ｃ）と現像ローラ（４４Ｃ）を備えている。また、現像ベルト（４１）は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように複数のベルトローラで張架され、一部が感光体（１０）と接触している。

【００３７】

画像形成装置（１００Ａ）において、帯電ローラ（２０）は、感光体（１０）を一様に帯電させた後、露光装置（３０）を用いて感光体（１０）に露光を行い、静電潜像を形成する。次に、感光体（１０）上に形成された静電潜像に、現像装置（４０）から現像剤を供給することにより現像し、トナー像を形成する。さらに、トナー像がローラ（５１）により印加された電圧により中間転写体（５０）上に転写（一次転写）され、さらに記録紙（９５）上に転写（二次転写）される。この結果、記録紙（９５）上に転写像が形成される。なお、感光体（１０）上に残存したトナーは、クリーニングブレードを有するクリーニング装置（６０）により除去され、感光体（１０）の帯電電荷は、除電ランプ（７０）により除去される。

【００３８】

図２に、本発明で用いられる画像形成装置の他の例を示す。画像形成装置（１００Ｂ）は、現像ベルト（４１）を備えず、感光体（１０）の周囲に、ブラック現像ユニット（４５Ｋ）、イエロー現像ユニット（４５Ｙ）、マゼンタ現像ユニット（４５Ｍ）及びシアン現像ユニット（４５Ｃ）が対向して配置されている以外は、画像形成装置（１００Ａ）と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。

【００３９】

図３に、本発明で用いられる画像形成装置の他の例を示す。なお、図３において、図２におけるものと同じものは、同符号で示した。

画像形成装置（１００Ｃ）は、タンデム型カラー画像形成装置である。画像形成装置（１００Ｃ）は、複写装置本体（１５０）と、給紙テーブル（２００）と、スキャナ（３００）と、原稿自動搬送装置（４００）とを備えている。複写装置本体（１５０）には、無端ベルト状の中間転写体（５０）が中央部に設けられている。そして、中間転写体（５０）は、図中、時計回りに移動することができるように、支持ローラ（１４）、（１５）及び（１６）に張架されている。支持ローラ（１５）の近傍には、中間転写体（５０）上に残留したトナーを除去するための中間転写体クリーニング装置（１７）が配置されている。支持ローラ（１４）及び（１５）により張架された中間転写体（５０）には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの４色の画像形成手段（１８）が対向して並置されたタンデム型現像器（１２０）が配置されている。タンデム型現像器（１２０）の近傍には、露光装置（２１）が配置されている。中間転写体（５０）のタンデム型現像器（１２０）が配置された側と反対側には、二次転写装置（２２）が配置されている。二次転写装置（２２）は、無端ベルトである二次転写ベルト（２４）が一对のローラ（２３）に張架されており、二次転写ベルト（２４）上を搬送される記録紙と中間転写体（５０）は、互いに接触可能である。二次転写装置（２２）の近傍には定着装置（２５）が配置されている。定着装置（２５）は、無端ベルトである定着ベルト（２６）と、定着ベルト（２６）に押圧して配置された加圧ローラ（２７）を備えている。

【００４０】

なお、画像形成装置（１００Ｃ）においては、二次転写装置（２２）及び定着装置（２５）の近傍に、転写紙を反転させるシート反転装置（２８）が配置されている。これにより、記録紙の両面に画像を形成することができる。

次に、タンデム型現像器（１２０）を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。まず、原稿自動搬送装置（４００）の原稿台（１３０）上に原稿をセットするか、原稿自動搬送装置（４００）を開いてスキャナ（３００）のコンタクトガラス（３２）上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置（４００）を閉じる。

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置（４００）に原稿をセットしたときは、原稿がコンタクトガラス（３２）上へ搬送された後で、一方、コンタクトガラ

10

20

30

40

50

ス(32)上に原稿をセットした時は、直ちに、スキャナ(300)が駆動し、第1走行体(33)及び第2走行体(34)が走行する。このとき、第1走行体(33)により照射された光の原稿面からの反射光は、第2走行体(34)におけるミラーで反射され、結像レンズ(35)を通して読み取りセンサ(36)に受光される。これにより、カラー原稿(カラー画像)が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色の画像情報とされる。各色の画像情報は、タンデム型現像器(120)における各色の画像形成手段(18)にそれぞれ伝達され、各色のトナー像が形成される。

ブラック用感光体(10K)上のトナー像、イエロー用感光体(10Y)上のトナー像、マゼンタ用感光体(10M)上のトナー像及びシアン用感光体(10C)上のトナー像は、中間転写体(50)上に、順次転写(一次転写)される。そして、中間転写体(50)上で各色のトナー像が重ね合わされて合成カラー画像(カラー転写像)が形成される。

10

【0041】

図4に示すように、タンデム型現像器(120)における各色の画像形成手段(18)は、それぞれ、感光体(10)と、感光体(10)を一様に帯電させる帯電器(59)と、各色の画像情報に基づいて感光体(10)を露光(図中、符号(L))することにより、感光体(10)上に静電潜像を形成する露光装置(21)と、各色のトナーを用いて静電潜像を現像することにより、感光体(10)上に各色のトナー像を形成する現像器(61)と、各色のトナー像を中間転写体(50)上に転写する転写帯電器(62)と、感光体クリーニング装置(63)と、除電器(64)を備えている。

20

【0042】

一方、給紙テーブル(200)においては、給紙ローラ(142a)の一つを選択的に回転させ、ペーパーバンク(143)に多段に備える給紙カセット(144)の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ(145a)で1枚ずつ分離して給紙路(146)に送り出し、搬送ローラ(147)で搬送して複写機本体(150)内の給紙路(148)に導き、レジストローラ(49)に突き当てて止める。または、給紙ローラ(142b)を回転させて手差しトレイ(52)上の記録紙を繰り出し、分離ローラ(145b)で1枚ずつ分離して手差し給紙路(53)に入れ、同じくレジストローラ(49)に突き当てて止める。なお、レジストローラ(49)は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用してもよい。

そして、中間転写体(50)上に形成されたカラー転写像にタイミングを合わせてレジストローラ(49)を回転させ、中間転写体(50)と二次転写装置(22)との間に記録紙を送り出すことにより、記録紙上にカラー転写像が形成される。なお、転写後の中間転写体(50)上に残留するトナーは、中間転写体クリーニング装置(17)によりクリーニングされる。

30

カラー転写像が形成され記録紙は、二次転写装置(22)により定着装置(25)に搬送されて、熱と圧力によりカラー転写像が記録紙上に定着される。その後、記録紙は、切り換え爪(55)で切り換えて排出口ローラ(56)により排出され、排紙トレイ(57)上にスタックされる。または、切り換え爪(55)で切り換えてシート反転装置(28)により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を形成した後、排出口ローラ(56)により排出され、排紙トレイ(57)上にスタックされる。

40

本発明のプロセカートリッジは、本発明の画像形成装置に用いるものであり、像担持体と、少なくとも帯電装置、現像装置、クリーニング装置より選ばれる一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在である。

【0043】

[トナーの特性測定方法]

<Casson降伏値測定方法>

Casson降伏値は、ハイシェア粘度計などを用いて測定することができる。

測定条件は下記のとおりである。

装置：AR2000(TAインスツルメンツ社製)

シア-ストレス：120Pa/5分

50

ジオメトリー：40 mm スチールプレート

ジオメトリーギャップ：1 mm

解析ソフト：TA DATA ANALYSIS (TA インストルメンツ社製)

【0044】

< 重量平均粒径 (D_w)、体積平均粒径 (D_v)、及び個数平均粒径 (D_n) >

トナーの重量平均粒径 (D_w)、体積平均粒径 (D_v)、及び個数平均粒径 (D_n) は、粒度測定器 (「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製) を用い、アパーチャー径 $100 \mu\text{m}$ で測定し、解析ソフト (Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51) にて解析を行った。具体的にはガラス製 100 ml ビーカーに $10 \text{ wt} \%$ 界面活性剤 (アルキルベンゼンスフォン酸塩ネオゲン SC-A; 第一工業製薬性) を 0.5 ml 添加し、各トナー 0.5 g 添加しマイクロパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水 80 ml を添加した。得られた分散液を超音波分散器 (W-113 MK-II 本多電子社製) で 10 分間分散処理した。前記分散液を前記マルチサイザーIIIを用いて、測定用溶液としてアイソトンIII (ベックマンコールター製) を用いて測定を行なった。測定は装置が示す濃度が $8 \pm 2 \%$ に成るように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を $8 \pm 2 \%$ にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

10

【0045】

< 平均円形度 >

トナーの平均円形度は、平均円形度 $SR = (\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長} / \text{粒子投影像の周囲長}) \times 100 \%$ で定義される。フロー式粒子像分析装置 (「FPIA-2100」; シスメックス社製) を用いて計測し、解析ソフト (FPIA-2100 Data Processing Program for FPIA version 00-10) を用いて解析を行なった。具体的には、ガラス製 100 ml ビーカーに $10 \text{ wt} \%$ 界面活性剤 (アルキルベンゼンスフォン酸塩ネオゲン SC-A; 第一工業製薬性) を $0.1 \sim 0.5 \text{ ml}$ 添加し、各トナー $0.1 \sim 0.5 \text{ g}$ 添加しマイクロパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水 80 ml を添加した。得られた分散液を超音波分散器 (本多電子社製) で 3 分間分散処理した。前記分散液を前記 FPIA-2100 を用いて濃度を $5000 \sim 15000$ 個/ μl が得られるまでトナーの形状及び分布を測定した。本測定法は平均円形度の測定再現性の点から前記分散液濃度が $5000 \sim 15000$ 個/ μl にすることが重要である。前記分散液濃度を得るために前記分散液の条件、すなわち添加する界面活性剤量、トナー量を変更する必要がある。界面活性剤量は前述したトナー粒径の測定と同様にトナーの疎水性により必要量が異なり、多く添加すると泡によるノイズが発生し、少ないとトナーを十分にぬらすことができないため、分散が不十分となる。またトナー添加量は粒径のより異なり、小粒径の場合は少なく、また大粒径の場合は多くする必要があり、トナー粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の場合、トナー量を $0.1 \sim 0.5 \text{ g}$ 添加することにより分散液濃度を $5000 \sim 15000$ 個/ μl にあわせることが可能となる。

20

30

【0046】

< 被覆面積の割合 >

電子顕微鏡用観察基板にトナーを付着させ、トナーの付着した観察基板を金でコーティングし、トナーの表面を電子顕微鏡 (日立製作所製走査電子顕微鏡 S-4500) で観察した。

40

トナー表面を 3 万倍に拡大した画像をパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理ソフト (Media Cybernetics 製 Image-Pro Plus) を用いて多孔質シリカ微粒子の面積を計測し、トナー母体表面画像の面積に対する面積の割合を計算し求めた。

【0047】

[キャリアの特性測定方法]

< 重量平均粒径 >

キャリアの重量平均粒径 D_w は、個数基準で測定された粒子の粒径分布 (個数頻度と粒

50

径との関係)に基づいて算出されたものである。この場合の重量平均粒径 D_w は、式(1)で表わされる。

$$D_w = \{ 1 / (n D^3) \} \times \{ (n D^4) \} \cdots (1)$$

式(1)中、 D は、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径(μm)を示し、 n は、各チャンネルに存在する粒子の総数を示す。なお、チャンネルとは、粒径分布図における粒径範囲を等分に分割するための長さを示すもので、本発明においては、 $2\mu\text{m}$ を採用した。また、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径としては、各チャンネルに保存する粒子の粒径の下限値を採用した。

【0048】

また、キャリア及びキャリアの芯材粒子における個数平均粒径 D_p は、個数基準で測定された粒子の粒径分布に基づいて算出されたものである。この場合の個数平均粒径 D_p は、式(2)で表わされる。

$$D_p = (1 / N) \times (n D) \cdots (2)$$

式(2)中、 N は、計測した全粒子数を示し、 n は、各チャンネルに存在する粒子の総数を示し、 D は、各チャンネル($2\mu\text{m}$)に保存する粒子の粒径の下限値を示す。

本発明において、粒径分布を測定するための粒度分析計としては、マイクロトラック粒度分析計モデル HRA9320-X100 (Honewell社製)を用いることができる。その測定条件は以下のとおりである。

- [1] 粒径範囲：8 ~ 100 μm
- [2] チャンネル長さ(チャンネル幅)：2 μm
- [3] チャンネル数：46
- [4] 屈折率：2.42

【0049】

以下、本発明のトナーの製造方法例について具体的に説明する。

なお、本発明は、ここに例示されるトナーの製造方法に限定されるものではない。

乳化ないし分散においては、必要に応じて、油滴を安定化させ、所望の形状を得つつ粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。さらに有機溶媒除去後、添加剤を外添混合する工程において、シリカ微粒子を外添する。この際、添加する添加剤はシリカ微粒子1種を単独で使用してもよいし、2種以上の無機微粒子を併用してもよい。

【0050】

[本発明のトナー製造に用いる原料]

(アニオン性界面活性剤)

本発明の製造方法で用いられるアニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤が好適に挙げられる。フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[α -フルオロアルキル(炭素数6~11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3~4)スルホン酸ナトリウム、3-[α -フルオロアルカノイル(炭素数6~8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(炭素数11~20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7~13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(炭素数4~12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(炭素数6~10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(炭素数6~10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(炭素数6~16

) エチルリン酸エステル等が挙げられる。

フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロン S - 111、S - 112、S - 113 (旭硝子社製); フロラード FC - 93、FC - 95、FC - 98、FC - 129 (住友3M社製); ユニダイン DS - 101、DS - 102 (ダイキン工業社製); メガファック F - 110、F - 120、F - 113、F - 191、F - 812、F - 833 (大日本インキ社製); エクトップ EF - 102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204 (トケムプロダクツ社製); フタージェント F - 100、F150 (ネオス社製)、等が挙げられる。(結着樹脂: 説明の都合上、結着樹脂からこれ以降説明する磁性材料までをトナー材料と呼ぶことがある。)

10

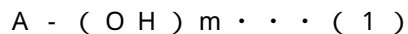
【0051】

本発明のトナーの製造方法に用いる結着樹脂としては、特に制限はなく、少なくとも2種類以上の樹脂を含むことが好ましく、ポリエステル系樹脂、シリコン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等、公知の結着樹脂を用いることができる。

この中でも本発明のトナーの製造方法用の樹脂相には、定着時にシャープメルトし、画像表面を平滑化できる点で、低分子量化しても十分な可とう性を有しているポリエステル樹脂(変性ポリエステル樹脂を含む)が好ましく、ポリエステル系樹脂にさらに他の樹脂を組み合わせて用いても良い。

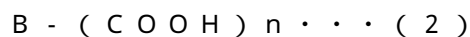
20

本発明で用いるポリエステル系樹脂とは、下記一般式(1)で表される1種若しくは2種以上のポリオールと、



[式中、Aは炭素数1~20のアルキル基、アルキレン基、置換基を有していてもよい芳香族基若しくはヘテロ環芳香族基を表す。mは2~4の整数を表わす。]

下記一般式(2)で表される1種若しくは2種以上のポリカルボン酸とをポリエステル化したものである。



[式中、Bは炭素数1~20のアルキル基、アルキレン基、置換基を有していてもよい芳香族基若しくはヘテロ環芳香族基を表す。nは2~4の整数を表わす。]

30

【0052】

一般式(1)で表される具体的なポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールA酸化エチレン付加物、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA酸化エチレン付加物、水素化ビスフェノールA酸化プロピレン付加物等が挙げられる。

40

【0053】

一般式(2)で表される具体的なポリカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、

50

イソオクチルコハク酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ (メチレンカルボキシル) メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸等、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス (トリメリット酸) 等が挙げられる。

【0054】

(活性水素基含有化合物、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体)

本発明におけるポリエステル樹脂のうち、変性ポリエステル樹脂は、活性水素基含有化合物、及び、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を反応させることにより得ることができる。

活性水素基含有化合物としては、アミノ基含有化合物、ヒドロキシ基含有化合物、水、メルカプト基含有化合物、ポリカルボキシル化合物、モノー又はジ燐酸エステル等が挙げられ、特にアミノ基含有材料、ポリオール材料を好ましく用いることができる。これらは、低分子化合物、オリゴマー、重合体例えばポリエステル化済みの未反応のヒドロキシ基を含むポリエステルオリゴマーやプレポリマー、比較的分子量 (例えば分子量1000以上20000以下) のポリエステルポリマー、であることができる。

活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 (以下「プレポリマー」) としては、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹脂、等を用いることができる。

これらの中でも、溶融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

なお、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

プレポリマーにおける活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができ、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、等が挙げられる。これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂 (RMPE) が特に好ましい。

ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基、等が挙げられる。ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂 (RMPE) における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂 (RMPE) としては、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) 等が特に好適である。イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物であり、かつ活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート (PIC) と反応させてなるもの、等が挙げられる。ポリオール (PO) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール (DIO)、3価以上のポリオール (TO)、ジオール (DIO) と3価以上のポリオール (TO) との混合物、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジオール (DIO) 単独、又はジオール (DIO) と少量の3価以上のポリオール (TO) との混合物、が好ましい。ジオール (DIO) としては、例えば、アルキレングリコール、アルキレンエーテルグリコール、脂環式ジオール、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

10

20

30

40

50

アルキレングリコールとしては、炭素数 2 ~ 12 のものが好ましく、例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール等が挙げられる。アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。また、脂環式ジオールとしては、例えば、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等が挙げられる。また、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、脂環式ジオールに対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたもの等が挙げられる。また、ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等が挙げられる。また、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたもの等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

10

3 価以上のポリオール (TO) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3 価以上の多価脂肪族アルコール、3 価以上のポリフェノール類、3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。また、3 価以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。また、3 価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノール体 (本州化学工業株式会社製のトリスフェノール PA など)、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。また、3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、3 価以上のポリフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物したものの等が挙げられる。

20

ジオール (DIO) と 3 価以上のポリオール (TO) との混合物におけるジオール (DIO) と 3 価以上のポリオール (TO) との混合質量比 (DIO : TO) としては、100 : 0.01 ~ 10 が好ましく、100 : 0.01 ~ 1 がより好ましい。

30

ポリカルボン酸 (PC) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジカルボン酸 (DIC)、3 価以上のポリカルボン酸 (TC)、ジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸との混合物、等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジカルボン酸 (DIC) 単独、又はジカルボン酸 (DIC) と少量の 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合物が好ましい。

ジカルボン酸 (DIC) としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、等が挙げられる。また、アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数 4 ~ 20 のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸としては、炭素数 8 ~ 20 のものが好ましく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸、炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

40

3 価以上のポリカルボン酸 (TC) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。また、芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数 9 ~ 20 のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

ポリカルボン酸 (PC) としては、ジカルボン酸 (DIC)、3 価以上のポリカルボン酸 (TC)、及び、ジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸との混合物、か

50

ら選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

ジカルボン酸(DIC)と3価以上のポリカルボン酸(TC)との混合物におけるジカルボン酸(DIC)と3価以上のポリカルボン酸(TC)との混合質量比(DIC:TC)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、100:0.01~10が好ましく、100:0.01~1がより好ましい。

ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)とを重縮合反応させる際の混合比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリオール(PO)における水酸基[OH]と、ポリカルボン酸(PC)におけるカルボキシル基[COOH]との当量比([OH]/[COOH])が、通常、2/1~1/1であるのが好ましく、1.5/1~1/1であるのがより好ましく、1.3/1~1.02/1であるのが特に好ましい。

ポリオール(PO)のイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5~40質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、2~20質量%が特に好ましい。何故なら、含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり、40質量%を超えると、低温定着性が悪化することがあるからである。

ポリイソシアネート(PIC)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらのフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたもの、などが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、テトラメチルヘキサジイソシアネート等が挙げられる。また、脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、',',','-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。また、イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート等が挙げられる。これらは、1種単独でも使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ポリイソシアネート(PIC)と、活性水素基含有ポリエステル樹脂(例えば水酸基含有ポリエステル樹脂)とを反応させる際の混合比率としては、ポリイソシアネート(PIC)におけるイソシアネート基[NCO]と水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基[OH]との混合当量比([NCO]/[OH])が、通常、5/1~1/1であるのが好ましく、4/1~1.2/1であるのがより好ましく、3/1~1.5/1であるのが特に好ましい。何故なら、イソシアネート基[NCO]が、5を超えると、低温定着性が悪化することがあり、1未満であると、耐オフセット性が悪化することがあるからである。

ポリイソシアネート(PIC)のイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5~40質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、2~20質量%がさらに好ましい。何故なら、含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが困難になることがあり

10

20

30

40

50

、40質量%を超えると、低温定着性が悪化するからである。

イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)の1分子当たりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1.2~5がより好ましく、1.5~4がより好ましい。何故なら、イソシアネート基の平均数が1未満であると、ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂(RMPE)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化するからである。

活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の重量平均分子量(Mw)としては、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による分子量分布で、3,000~40,000が好ましく、4,000~30,000がより好ましい。何故なら、重量平均分子量(Mw)が、3,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、40,000を超えると、低温定着性が悪化することがあるからである。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、40のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.05~0.6質量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200 μ l注入して測定する。試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co.又は東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、及び 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが好ましい。なお、検出器としてはRI(屈折率)検出器を用いることができる。

【0055】

(その他の成分)

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、着色剤、離型剤、帯電制御剤、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸、等が挙げられる。

【0056】

(着色剤)

本発明に使用するトナー用の着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、パルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、プリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、プリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリ

アンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

着色剤のトナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。着色剤の含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

【0057】

着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポリエステル、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、等が挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、等が挙げられる。

マスターバッチは、マスターバッチ用樹脂と、着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練して製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶媒を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶媒とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶媒成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。着色剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることができる。着色剤はトナー表面に存在した際にトナーの帯電性能を悪化させることが良く知られている。そのため内層に存在する第一の樹脂相に選択的に着色剤を含有させることで、トナーの帯電性能（環境安定性、電荷保持能、帯電量等）を向上させることができる。

【0058】

（離型剤）

離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、融点が50～120の低融点の離型剤が好ましい。低融点の離型剤は、前記樹脂と分散されることにより、離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これによりオイルレス（定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布しない）でもホットオフセット性が良好である。

離型剤としては、例えば、ロウ類、ワックス類、等が好適に挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。更に、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50～120が好ましく、60～90がより好ましい。融点が、50未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、120を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。離型剤の溶融粘度としては、該ワックスの融点より20高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、10～100cpsがより好ましい。溶融粘度が、5cps未満であると、離型性が低下することがあり、1,000cpsを超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。前記含有量が、40質量%を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

離型剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることができる。トナー外層に存在する第二の樹脂相に選択的に含有させることで、離型剤の染み出しが定着時の短い加熱時間でも充分生じるため、充分な離型性を得ることができる。また、離型剤を内層に存在する第一の樹脂相に選択的に含有させることで、感光体、キャリア等の他の部材への離型剤のスプレッドを抑制させることができる。本発明では、離型剤の配置を比較的自由に設計することがあり、各々の画像形成プロセスに応じて任意の配置を取ることができる。

【0059】

（帯電制御剤）

帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、ニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエン化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）

、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2 0 3 8、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー P R、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2 0 3 6、コピーチャージ N X V P 4 3 4（以上、ヘキスト社製）、L R A - 9 0 1、ホウ素錯体である L R - 1 4 7（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物、等が挙げられる。

帯電制御剤を内層に存在するトナー粒子本体中の樹脂相に選択的に含有させることで、感光体、キャリア等の他の部材への帯電制御剤のスペントを抑制させることができる。本発明のトナーの製造方法では、帯電制御剤の配置を比較的自由に設計することがあり、各々の画像形成プロセスに応じて任意の配置を取ることができる。

帯電制御剤のトナーに対する含有量としては、前記樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 ~ 1 0 質量部が好ましく、0 . 2 ~ 5 質量部がより好ましい。帯電制御剤の含有量が、0 . 1 質量部未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、1 0 質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【 0 0 6 0 】

（非結晶性ポリエステル樹脂）

本発明において、前記結着樹脂成分として非結晶性の未変性ポリエステル樹脂を用いることができ、かつ、好ましい。変性ポリエステル系樹脂からなる結着樹脂前駆体を架橋及び/又は伸長反応させて得られる変性ポリエステル樹脂と未変性のポリエステル樹脂は、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。

これにより、低温定着性及び耐ホットオフセット性を向上させることができる。このため、変性ポリエステル樹脂と未変性のポリエステル樹脂のポリオールとポリカルボン酸は、類似の組成であることが好ましい。また、未変性ポリエステル樹脂として、結晶性ポリエステル分散液に用いた非結晶性ポリエステル樹脂も未変性であれば、用いることができる。

未変性のポリエステル樹脂の酸価は、通常、1 ~ 5 0 K O H m g / g であり、5 ~ 3 0 K O H m g / g が好ましい。これにより、酸価が 1 K O H m g / g 以上であるため、トナーが負帯電性となりやすく、さらには、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上させることができる。しかしながら、酸価が 5 0 K O H m g / g を超えると、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性が低下することがある。本発明において、未変性のポリエステル樹脂は、酸価が 1 ~ 5 0 K O H m g / g であることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

未変性のポリエステル樹脂の水酸基価は、5 K O H m g / g 以上であることが好ましい。

水酸基価は、J I S K 0 0 7 0 - 1 9 6 6 に準拠した方法を用いて測定される。

具体的には、まず、試料 0 . 5 g を 1 0 0 m l のメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 5 m l を加える。次に、1 0 0 ± 5 の温浴中で 1 ~ 2 時間加熱した後、フラスコを温浴から取り出して放冷する。さらに、水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。

次に、無水酢酸を完全に分解させるために、再びフラスコを温浴中で 1 0 分以上加熱して放冷した後、有機溶剤でフラスコの壁を十分に洗う。

さらに、電位差自動滴定装置 D L - 5 3 T i t r a t o r（メトラー・トレド社製）及び電極 D G 1 1 3 - S C（メトラー・トレド社製）を用いて、2 3 で水酸基価を測定し、解析ソフト L a b X L i g h t V e r s i o n 1 . 0 0 . 0 0 0 を用いて解析する。なお、装置の校正には、トルエン 1 2 0 m l とエタノール 3 0 m l の混合溶媒を用いる。

10

20

30

40

50

このとき、測定条件は、以下のとおりである。

```

S t i r
  S p e e d [ % ]   2 5
  T i m e [ s ]   1 5
E Q P   t i t r a t i o n
  T i t r a n t / S e n s o r
    T i t r a n t   C H 3 O N a
    C o n c e n t r a t i o n [ m o l / L ]   0 . 1
    S e n s o r     D G 1 1 5
    U n i t   o f   m e a s u r e m e n t   m V
  P r e d i s p e n s i n g   t o   v o l u m e
    V o l u m e [ m L ]   1 . 0
    W a i t   t i m e [ s ]   0
  T i t r a n t   a d d i t i o n   D y n a m i c
    d E ( s e t ) [ m V ]           8 . 0
    d V ( m i n ) [ m L ]           0 . 0 3
    d V ( m a x ) [ m L ]           0 . 5
  M e a s u r e   m o d e   E q u i l i b r i u m   c o n t r o l l e d
    d E [ m V ]           0 . 5
    d t [ s ]             1 . 0
    t ( m i n ) [ s ]     2 . 0
    t ( m a x ) [ s ]    2 0 . 0
  R e c o g n i t i o n
    T h r e s h o l d     1 0 0 . 0
    S t e e p e s t   j u m p   o n l y   N o
    R a n g e             N o
    T e n d e n c y      N o n e
  T e r m i n a t i o n
    a t   m a x i m u m   v o l u m e [ m L ]   1 0 . 0
    a t   p o t e n t i a l   N o
    a t   s l o p e   N o
    a f t e r   n u m b e r   E Q P s   Y e s
      n = 1
    c o m b . t e r m i n a t i o n   c o n d i t i o n s   N o
  E v a l u a t i o n
    P r o c e d u r e     S t a n d a r d
    P o t e n t i a l 1   N o
    P o t e n t i a l 2   N o
    S t o p   f o r   r e e v a l u a t i o n   N o

```

10

20

30

40

50

【0062】

なお、ウレア変性ポリエステル樹脂は、未変性のポリエステル樹脂以外に、ウレア結合以外の化学結合で変性されているポリエステル樹脂、例えば、ウレタン結合で変性されているポリエステル樹脂と併用することができる。

トナー組成物がウレア変性ポリエステル樹脂等の変性ポリエステル樹脂を含有する場合、変性ポリエステル樹脂は、ワンショット法等により製造することができる。

【0063】

一例として、ウレア変性ポリエステル樹脂を製造方法について説明する。

まず、ポリオールとポリカルボン酸を、テトラブトキシチタネート、ジブチルスズオキサイド等の触媒の存在下で、150～280 に加熱し、必要に応じて、減圧しながら生成する水を除去して、水酸基を有するポリエステル樹脂を得る。次に、水酸基を有するポ

リエステル樹脂とポリイソシアネートを40～140 で反応させ、イソシアネート基を有するリエステルプレポリマーを得る。さらに、イソシアネート基を有するリエステルプレポリマーとアミン類を0～140 で反応させ、ウレア変性リエステル樹脂を得る。

ウレア変性リエステル樹脂の数平均分子量は、通常、1000～10000であり、1500～6000が好ましい。

【0064】

なお、水酸基を有するリエステル樹脂とポリイソシアネートを反応させる場合及びイソシアネート基を有するリエステルプレポリマーとアミン類を反応させる場合には、必要に応じて、溶剤を用いることもできる。

溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレン等）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）；エステル類（酢酸エチル等）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）；エーテル類（テトラヒドロフラン等）等のイソシアネート基に対して不活性なものが挙げられる。

なお、未変性のリエステル樹脂を併用する場合は、水酸基を有するリエステル樹脂と同様に製造したものを、ウレア変性リエステル樹脂の反応後の溶液に混合してもよい。

本発明において、油相に含有される結着樹脂成分としては、結晶性リエステル樹脂、非結晶性リエステル樹脂、結着樹脂前駆体、未変性樹脂を併用してもよいが、更にこれらの樹脂以外の結着樹脂成分を含有してもよい。結着樹脂成分としては、リエステル樹脂を含有することが好ましく、リエステル樹脂を50重量%以上含有することがさらに好ましい。リエステル樹脂の含有量が50重量%未満であると、低温定着性が低下することがある。結着樹脂成分のいずれもがリエステル樹脂であることが特に好ましい。

【0065】

なお、リエステル樹脂以外の結着樹脂成分としては、ポリスチレン、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリビニルトルエン等のスチレン又はスチレン置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられる。

【0066】

（無機微粒子）

本発明で使用する前記多孔質シリカ微粒子以外にも、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するための外添剤として無機微粒子を使用できる。この無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2

10

20

30

40

50

種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 7 】

(流動性向上剤)

流動性向上剤とは、表面処理を行って疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止する剤のことであり、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイル、等が挙げられる。シリカ、酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

(クリーニング性向上剤)

クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにトナーに添加される剤のことであり、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01~1 μmのものが好適である。

【 0 0 6 9 】

(磁性材料)

磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライト、等を用いることができる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【 0 0 7 0 】

[本発明のトナーの製造方法]

本発明のトナーの製造方法においては、結着樹脂又は結着樹脂原料と着色剤とを主成分としたトナー材料(トナー原料)を有機溶媒中に溶解又は分散させて形成した溶解物又は分散物を、水系媒体中で乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を調製することにより所望のトナーを製造することができる。好ましくは、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含むトナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に乳化ないし分散させ、水系媒体中で活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を少なくとも含むトナー前駆体粒子を生成させることにより所望のトナーを製造する。

【 0 0 7 1 】

(トナー材料の溶解ないし分散液)

トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を溶媒に溶解ないし分散させて調製する。

トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(プレポリマー)のいずれかを含み、さらに必要に応じて、未変性ポリエステル樹脂や、離型剤、着色剤、帯電制御剤等の上記その他の成分を含んでもよい。トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を有機溶媒に溶解ないし分散させて調製することが好ましい。なお、有機溶媒は、トナーの造粒時ないし造粒後に除去することが好ましい。

【 0 0 7 2 】

(有機溶媒)

トナー材料を溶解ないし分散する有機溶媒としては、トナー材料を溶解ないし分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーの造粒時ないし造粒後の除去の容易性の点で沸点が150 未満のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼ

10

20

30

40

50

ン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル等の非水溶性溶剤に加えて、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の水混和性溶剤を用いることができる。また、エステル系溶剤が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。有機溶媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100質量部に対し40～300質量部が好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部がさらに好ましい。なお、トナー材料の溶解ないし分散液の調製は、有機溶媒中に、活性水素基含有化合物、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、未変性ポリエステル樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤、等のトナー材料を、溶解ないし分散させることにより行うことができる。

10

また、トナー材料の中で、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）以外の成分は、後述する水系媒体の調製において、水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体に添加する際に、溶解ないし分散液と共に水系媒体に添加してもよい。

【0073】

（水系媒体）

水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、水、水と混和可能な溶剤、これらの混合物、などを用いることができるが、これらの中でも、水が特に好ましい。水と混和可能な溶剤としては、水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソ

20

【0074】

（乳化ないし分散）

トナー材料の溶解ないし分散液の水系媒体中への乳化ないし分散は、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体中で攪拌しながら分散させることが好ましい。分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機などを用いて行うことができる。分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機

30

【0075】

（接着性基材）

接着性基材は、紙等の記録材に対し接着性を示し、活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、を水系媒体中で反応させてなる接着性ポリマーを含むことが好ましい。なお、公知の結着樹脂から適宜選択した結着樹脂を含んでいてもよい。

接着性基材の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3,000以上が好ましく、5,000～1,000,000がより好ましく、7,000～500,000が特に好ましい。何故なら、重量平均分子量が、3,000未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

40

【0076】

接着性基材のガラス転移温度（ T_g ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、30～70が好ましく、40～65がより好ましい。

何故なら、ガラス転移温度（ T_g ）が30未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が十分でないことがあるからである。本実施形態の電子写真用トナーでは、架橋反応、伸長反応したポリエステル樹脂が共存して

50

いるので、従来のポリエステル系トナーと比較してガラス転移温度が低くても良好な保存性を示す。

ガラス転移温度 (T_g) は、例えば、TG-DSCシステムTAS-100 (理学電機社製) を用いて、以下の方法により測定する。まず、トナー約 10 mg をアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。室温から昇温速度 10 / min で 150 まで加熱した後、150 で 10 min 間放置し、室温まで試料を冷却して 10 min 放置する。その後、窒素雰囲気下、150 まで昇温速度 10 / min で加熱して示差走査熱量計 (DSC) により DSC 曲線を計測する。

得られた DSC 曲線から、TG-DSC システム TAS-100 システム中の解析システムを用いて、ガラス転移温度 (T_g) 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点からガラス転移温度 (T_g) を算出する。

【0077】

接着性基材用の樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、などが特に好適である。ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ウレア変性ポリエステル系樹脂、などが特に好適なものとして挙げられる。ウレア変性ポリエステル系樹脂は、活性水素基含有化合物としてのアミン類 (B) と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としてのイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) とを水系媒体中で反応させて得られる。ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほかに、ウレタン結合を含んでいてもよい。この場合、該ウレア結合と該ウレタン結合との含有モル比 (ウレア結合 / ウレタン結合) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100 / 0 ~ 10 / 90 が好ましく、80 / 20 ~ 20 / 80 がより好ましく、60 / 40 ~ 30 / 70 が特に好ましい。何故なら、ウレア結合が 10 未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

【0078】

ウレア変性ポリエステル樹脂の好ましい具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

(2) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

(3) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

(4) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

(5) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

(6) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビス

10

20

30

40

50

フェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物
 (7) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物を
 イソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをエチレンジアミン
 でウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフ
 タル酸の重縮合物との混合物

(8) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物を
 ジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチ
 レンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物
 及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

(9) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビスフェノール A プロピレン
 オキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸 / ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフ
 ェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレン
 ジアミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 / ビ
 スフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合
 物

(10) ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物
 をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジ
 アミンでウレア化したものと、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物及びイ
 ソフタル酸の重縮合物との混合物

【0079】

接着性基材（例えば、ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、(1) 活性水素基含
 有化合物と反応可能な重合体（例えば、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー
 (A)）を含むトナー材料の溶解ないし分散液を、活性水素基含有化合物（例えば、アミ
 ン類 (B)）と共に、水系媒体中に乳化ないし分散させ、油滴を形成し、該水系媒体中で
 両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよく、(2) トナー材料の
 溶解ないし分散液を、予め活性水素基含有化合物を添加した水系媒体中に乳化ないし分散
 させ、油滴を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生
 成させてもよい。あるいは(3) トナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に添加混
 合させた後で、活性水素基含有化合物を添加し、油滴を形成し、該水系媒体中で粒子界面
 から両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、(3) の
 場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子に
 濃度勾配を設けることが可能となる。

【0080】

乳化ないし分散により、接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限は
 なく、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と活性水素基含有化合物との組み合わせ
 に応じて適宜選択することができる。なお、反応時間としては、10 分間 ~ 40 時間が好
 ましく、2 時間 ~ 24 時間がより好ましい。

【0081】

水系媒体中において、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、イソシアネ
 ート基含有ポリエステルプレポリマー (A)）を含む分散体を安定に形成する方法として
 は、例えば、水系媒体中に、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、イソシ
 アネート基含有ポリエステルプレポリマー (A)）、着色剤、離型剤、帯電制御剤、未変
 性ポリエステル樹脂等のトナー材料を有機溶媒に溶解ないし分散させて調製したトナー材
 料の溶解ないし分散液を添加し、せん断力により分散させる方法、等が挙げられる。

【0082】

乳化ないし分散において、水系媒体の使用量としては、トナー材料 100 質量部に対し
 、50 ~ 2,000 質量部が好ましく、100 ~ 1,000 質量部がより好ましい。何故
 なら、使用量が 50 質量部未満であると、トナー材料の分散状態が悪く、所定の粒径のト
 ナー粒子が得られないことがあり、2,000 質量部を超えると、生産コストが高くなる
 からである。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。

10

ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。また、ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。また、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。

20

クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。また、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。

ポリオキシエチレン系としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル等が挙げられる。また、セルロース類としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

30

【 0 0 8 4 】

リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能な分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することが可能となる。

【 0 0 8 5 】

（有機溶媒の除去）

乳化ないし分散により得られた乳化スラリーから、有機溶媒を除去する。有機溶媒の除去は、（１）反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法、（２）乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。有機溶媒の除去が行われるとトナー粒子が形成される。形成されたトナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行い、さらにその後、所望により分級等を行う。該分級は、例えば、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行う。なお、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

40

【 0 0 8 6 】

こうして得られたトナー粒子を、着色剤、離型剤、帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、さらに機械的衝撃力を印加したりすることにより、トナー粒子の表面から離型剤等の

50

粒子が脱離するのを防止することができる。機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し加速させて粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、例えば、オングミル（ホソカワミクロン株式会社製）、I式ミル（日本ニューマチック株式会社製）を改造して粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所株式会社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業株式会社製）、自動乳鉢、等が挙げられる。

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例及び比較例にて更に詳細に説明する。なお、本発明は、ここに例示される実施例及び比較例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は、特に記載がなければ質量部を表わす。

10

【実施例1】

【0088】

[トナーの製造]

評価に用いたトナーの具体的な作製例について説明する。本発明で用いるトナーは、これらの例に限定されるものではない。

【0089】

(トナー材料の溶解液乃至分散液の調製)

～未変性ポリエステル（低分子量ポリエステル）の合成～

20

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物67質量部、ビスフェノールAプロピオンオキサイド3モル付加物84質量部、テレフタル酸274質量部、及びジブチルチンオキサイド2質量部を投入し、常圧下、230にて8時間反応させた。次いで、該反応液を10～15mmHgの減圧下にて5時間反応させて、未変性ポリエステルを合成した。

得られた未変性ポリエステルは、数平均分子量（ M_n ）が2,100、重量平均分子量（ M_w ）が5,600、ガラス転移温度（ T_g ）が55であった。

【0090】

～マスターバッチ（MB）の調製～

水1000質量部、及びカーボンブラック（「Printex 35」；デグサ社製、DBP吸油量=42ml/100g、pH=9.5）540質量部、及び前記未変性ポリエステル1200質量部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン社製）で粉碎して、マスターバッチを調製した。

30

【0091】

～ワックス分散液の作製～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、未変性ポリエステル樹脂（1）378部、カルナバワックス110部、サリチル酸金属錯体E-84（オリエント化学工業社製）22部及び酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下、80[]まで昇温し、80[]で5[時間]保持した後、1[時間]かけて30[]まで冷却した。次に、反応容器中に、マスターバッチ（1）500部及び酢酸エチル500部を仕込み、1[時間]混合して原料溶解液（1）を得た。

40

得られた原料溶解液（1）1324部を反応容器に移し、ピーズミルのウルトラビスコムル（アイメックス社製）を用いて、0.5mmジルコニアピーズを80[体積%]充填し、送液速度が1[kg/時]、ディスク周速度が6[m/秒]の条件で3パスして、C.I.ピグメントレッド及びカルナバワックスを分散させ、ワックス分散液（1）を得た。

【0092】

～トナー材料の分散液の作製～

次に、ワックス分散液（1）に未変性ポリエステル樹脂（1）の65[重量%]酢酸工

50

チル溶液 1 3 2 4 部を添加した。上記と同様の条件でウルトラビスコミルを用いて 1 パスして得られた分散液 2 0 0 部に、少なくとも一部をベンジル基を有する第 4 級アンモニウム塩で変性した層状無機鉱物モンモリロナイト（クレイトン A P A S o u t h e r n C l a y P r o d u c t s 社製）1 . 0 部を添加し、T . K . ホモディスペー（特殊機化工業社製）を用いて、3 0 [分間] 攪拌し、トナー材料の分散液（1）を得た。

【 0 0 9 3 】

（トナー a の製造）

～水系媒体相の調製～

水 6 6 0 質量部、前記微粒子分散液 A 1、2 5 質量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 質量 % の水溶液（「エレミノール M O N - 7」；三洋化成工業製）2 5 質量部、及び酢酸エチル 6 0 質量部を混合攪拌し、乳白色の液体（水相）を得た。光学顕微鏡で観察すると数百 μm の凝集体が見られた。本水系媒体相を T K 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 8 0 0 0 r p m で攪拌すると該凝集体がほぐれ、数 μm の小凝集体に分散できることを光学顕微鏡によって確認した。

10

【 0 0 9 4 】

～乳化乃至分散液の調製～

前記水系媒体相 1 5 0 質量部を容器に入れ、T K 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で攪拌し、これに前記トナー材料分散液（1）を 1 0 0 質量部を添加し、1 0 分間混合して乳化乃至分散液（乳化スラリー）を調製した。

20

【 0 0 9 5 】

～有機溶媒の除去～

脱気用配管、攪拌機及び温度計をセットしたフラスコに、前記乳化スラリー 1 0 0 質量部を仕込み、攪拌周速 2 0 m / 分で攪拌しながら 3 0 にて 1 2 時間減圧下、脱溶剤し脱溶剤スラリーとした。その後分散液を 6 0 まで加熱してトナー表面に付着した樹脂微粒子 B 1 を固定化处理した。

【 0 0 9 6 】

～洗浄・乾燥～

前記脱溶剤スラリー全量を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 質量部を添加し、T K 式ホモミキサーで混合、再分散（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m にて 1 0 分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 質量部を添加し、T K 式ホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m にて 1 0 分間）した後濾過する操作を 3 回行った。得られた濾過ケーキを順風乾燥機にて 4 5 で 4 8 時間乾燥し、目開き 7 5 μm メッシュで篩い、トナー母体粒子 a を得た。

30

【 0 0 9 7 】

～外添処理～

トナー母体粒子 a を 1 0 0 質量部に対して平均粒径 2 0 n m の多孔質シリカ微粒子 S 1 （平均一次粒径 2 0 n m 、比表面積 4 8 0 m^2 / g ）を 0 . 1 1 質量部と、平均粒径 2 0 n m の酸化チタン 1 . 0 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナー a を得た。

【 0 0 9 8 】

（トナー b ～トナー q の製造）

得られたトナー a の評価結果を実施例 1 とし、トナー a の製造条件を、実施例 2 ～ 1 0 、比較例 1 ～ 7 とし、下記の条件変更及び表 1 に示すような多孔質シリカ微粒子に変更をして、それぞれトナー b ～トナー j 、トナー k ～トナー q を作成した。なお、使用量など記載していない製造条件は、トナー a の製造条件と同一とした。

40

【 実施例 2 】

【 0 0 9 9 】

層状無機鉱物モンモリロナイトの添加量を 0 . 8 部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子を S 2 （平均一次粒径 1 8 0 n m 、比表面積 2 5 m^2 / g 、真比重、1 . 8 g / cm^3 ）を 1 . 0 5 部添加に変更した以外は実施例 1 と同様に製造し、トナー b を作製した。

【 実施例 3 】

50

【0100】

層状無機鉛物モンモリロナイトの添加量を0.6部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS2(平均一次粒径20nm、比表面積480m²/g、真比重、2.0g/cm³)を0.42部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーcを作製した。

【実施例4】

【0101】

外添する多孔質シリカ微粒子をS2(平均一次粒径180nm、比表面積25m²/g、真比重、1.8g/cm³)を4.19部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーdを作製した。

【実施例5】

【0102】

層状無機鉛物モンモリロナイトの添加量を0.8部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS3(平均一次粒径50nm、比表面積250m²/g、真比重、1.7g/cm³)を0.75部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーeを作製した。

【実施例6】

【0103】

層状無機鉛物モンモリロナイトの添加量を0.6部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS4(平均一次粒径100nm、比表面積50m²/g、真比重、1.8g/cm³)を0.85部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーfを作製した。

【実施例7】

【0104】

層状無機鉛物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径15nm、日産化学工業製)に変更してその添加量を20部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS5(平均一次粒径80nm、比表面積100m²/g、真比重、1.9g/cm³)を0.53部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーgを作製した。

【実施例8】

【0105】

層状無機鉛物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径15nm、日産化学工業製)に変更してその添加量を18部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS4(平均一次粒径100nm、比表面積60m²/g、真比重、1.8g/cm³)を1.05部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーhを作製した。

【実施例9】

【0106】

層状無機鉛物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径15nm、日産化学工業製)に変更してその添加量を16部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS3(平均一次粒径50nm、比表面積250m²/g、真比重、1.7g/cm³)を0.74部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーiを作製した。

【実施例10】

【0107】

層状無機鉛物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径15nm、日産化学工業製)に変更してその添加量を14部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS2(平均一次粒径180nm、比表面積25m²/g、真比重、2.0g/cm³)を1.05部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーjを作製した。

【0108】

(比較例1)

外添する多孔質シリカ微粒子をS6(平均一次粒径15nm、比表面積500m²/g

10

20

30

40

50

、真比重、 1.8 g/cm^3)を0.08部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーkを作製した。

【0109】

(比較例2)

層状無機鉱物モンモリロナイトの添加量を0.8部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS7(平均一次粒径 250 nm 、比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 1.7 g/cm^3)を4.95部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーlを作製した。

【0110】

(比較例3)

層状無機鉱物モンモリロナイトの添加量を0.6部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS4(平均一次粒径 100 nm 、比表面積 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 1.8 g/cm^3)を0.1部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーmを作製した。

【0111】

(比較例4)

層状無機鉱物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径 15 nm 、日産化学工業製)に変更してその添加量を20部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS2(平均一次粒径 180 nm 、比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 2.0 g/cm^3)を5.23部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーnを作製した。

【0112】

(比較例5)

層状無機鉱物モンモリロナイトをオルガノシリカゾル(MEK-ST-UP、固形分濃度20%、平均一次粒子径 15 nm 、日産化学工業製)に変更してその添加量を16部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS8(平均一次粒径 120 nm 、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 2.1 g/cm^3)を1.46部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーoを作製した。

【0113】

(比較例6)

外添する多孔質シリカ微粒子をS7(平均一次粒径 100 nm 、比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 2.0 g/cm^3)を0.08部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーpを作製した。

【0114】

(比較例7)

層状無機鉱物モンモリロナイトの添加量を0.8部に変更し、外添する多孔質シリカ微粒子をS8(平均一次粒径 120 nm 、比表面積 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重、 1.9 g/cm^3)を4.95部添加に変更した以外は実施例1と同様に製造し、トナーqを作製した。

【0115】

[評価項目]

(高湿環境下保存性)

トナーを3590%で14日間保管した後、200メッシュの篩で1分間篩い、金網上の残存率を測定した。

このとき、高湿環境下保存性が良好なトナー程、残存率は小さい。

なお、高湿環境下保存性は、残存率が0.1%未満である場合を○、0.1%~1%を△、1%以上である場合を×として、判定した。

【0116】

(高温高湿下帯電安定性)

帯電量の測定にはVブローオフ装置シングルモード法により行なう。

トナーとキャリアを、トナー濃度(トナー重量/(トナー重量+キャリア重量))7wt%として、所定の環境(温度、湿度)に2時間放置し、回転数 285 rpm のマグロー

10

20

30

40

50

ルで600秒攪拌混合した6gの初期剤から1gの現像剤を計量し、Vブローオフ装置（リコー創造開発株式会社製）シングルモード法によるトナーの帯電量分布を測定した。ブロー時、目開き635メッシュを使用した。

シングルモード法の測定条件は高さ5mm、吸い込み100、2回ブローである。

32、相対湿度54%の環境時トナー帯電量をH、25、相対湿度50%の環境時トナー帯電量をMとしたときの $|M - H|$ の値が $5 \mu\text{C} / \text{g}$ 未満である場合を、 $10 \mu\text{C} / \text{g}$ 未満である場合を、 $10 \mu\text{m}$ 以上である場合をxとして判定した。

【0117】

（低温定着性）

定着ローラとして、テフロン（登録商標）ローラを使用した複写機MF2200（リコー社製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ6200紙（リコー社製）に複写テストを行った。

具体的には、定着温度を変化させてコールドオフセット温度（定着下限温度）及びホットオフセット温度（定着上限温度）を求めた。

定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を $120 \sim 150 \text{ mm} / \text{秒}$ 、面圧を $1.2 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、ニップ幅を3mmとした。

また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を $50 \text{ mm} / \text{秒}$ 、面圧を $2.0 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、ニップ幅を4.5mmとした。

なお、従来の低温定着トナーの定着下限温度は、140程度である。

このとき、定着下限温度は、120未満である場合を、120以上140未満である場合を、140以上150未満である場合をxとして、判定した。

【0118】

<フィルミング評価方法>

1. 評価に用いるトナー、装置を全て25[]、50%環境室に1日放置。

2. 複写機（100）のPCUのトナーを全て除去し、現像装置61中にキャリアのみを残す。

3. キャリアのみになった現像装置（61）中に、サンプルとなるブラックトナーを28[g]投入し、トナー濃度7[%]の現像剤を400[g]作成した。

4. 複写機（100）本体に、現像装置（61）を装着し、現像スリーブ（現像ローラ（61a）の表面を形成するスリーブ）線速 300 [mm/s] で、現像装置（61）のみを5[分間]空回しさせた。

5. 現像スリーブ、感光体（10）ともに狙いの線速でトレーリングで回転させ、感光体（10）上のトナー $0.4 \pm 0.05 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ となるように帯電電位、現像バイアスを調整した。

6. 上記現像条件において、転写率が $96 \pm 2 \text{ [%]}$ となるよう、転写電流を調整。

7. 全面ベタ画像を連続10000[枚]出力した。

8. 出力した画像の画質を官能評価し、フィルミングによる白抜け数をカウントした。

フィルミング性の評価判断基準は以下のとおりとした。

：白抜け画像部分が少なくかなり優れる

：白抜け部分が普通

x：白抜け部分が非常に多い

製造したトナーa～トナーqの評価結果を実施例1～10、比較例1～7として表1に示した。

【0119】

10

20

30

40

【表 1】

	トナー	多孔質シリカ粒子				トナー粒径D _v 〔μm〕	トナー 粒径分布	平均 円形度	高湿下 保存性	高湿下 帯電安定性	低温 定着性	フィルミング 性	総合判断
		平均一次 粒径(nm)	比表面積 (m ² /g)	真比重 (g/cm ³)	被覆率 (%)								
実施例1	トナーa	20	480	1.8	5	5.0	1.2	0.94	○	○	◎	◎	○
実施例2	トナーb	180	25	2.0	5	5.0	1.2	0.96	◎	○	◎	○	○
実施例3	トナーc	20	480	1.8	20	5.0	1.2	0.98	○	◎	○	◎	○
実施例4	トナーd	180	25	2.0	20	5.0	1.2	0.94	◎	◎	○	○	○
実施例5	トナーe	50	250	1.7	15	5.0	1.2	0.96	○	◎	○	◎	○
実施例6	トナーf	100	50	1.8	8	5.0	1.2	0.98	◎	○	◎	○	○
実施例7	トナーg	60	100	1.9	6	5.0	1.2	0.94	○	○	◎	◎	○
実施例8	トナーh	100	50	1.8	10	5.0	1.2	0.95	◎	○	○	○	○
実施例9	トナーi	50	250	1.7	15	5.0	1.2	0.96	○	◎	○	◎	○
実施例10	トナーj	180	25	2.0	5	5.0	1.2	0.97	◎	○	◎	○	○
比較例1	トナーk	15	500	1.8	5	5.0	1.2	0.94	×	○	◎	○	×
比較例2	トナーl	250	20	1.7	20	5.0	1.2	0.96	◎	◎	○	×	×
比較例3	トナーm	100	50	1.8	1	5.0	1.2	0.98	×	×	○	○	×
比較例4	トナーn	180	25	2.0	25	5.0	1.2	0.94	◎	○	×	○	×
比較例5	トナーo	120	40	2.1	10	5.0	1.2	0.96	×	×	○	○	×
比較例6	トナーp	100	15	2.0	5	5.0	1.2	0.94	×	×	○	○	×
比較例7	トナーq	120	600	1.9	20	5.0	1.2	0.96	○	×	○	○	×

10

【符号の説明】

【0120】

- 10 感光体
- 10K ブラック用感光体
- 10Y イエロー用感光体
- 10M マゼンタ用感光体
- 10C シアン用感光体
- 14、15、16 支持ローラ
- 17 中間転写体クリーニング装置
- 18 画像形成手段
- 20 帯電ローラ
- 21 露光装置
- 22 二次転写装置
- 23 ローラ
- 24 二次転写ベルト
- 25 定着装置
- 26 定着ベルト
- 27 加圧ベルト
- 28 シート反転装置
- 30 露光装置
- 32 コンタクトガラス
- 33 第1走行体
- 34 第2走行体
- 35 結像レンズ
- 36 読み取りセンサ
- 40 現像装置
- 41 現像ベルト
- 42K、42Y、42M、42C 現像剤収容部
- 43K、43Y、43M、43C 現像剤供給ローラ
- 44K、44Y、44M、44C 現像ローラ
- 45K ブラック用現像器
- 45Y イエロー用現像器

20

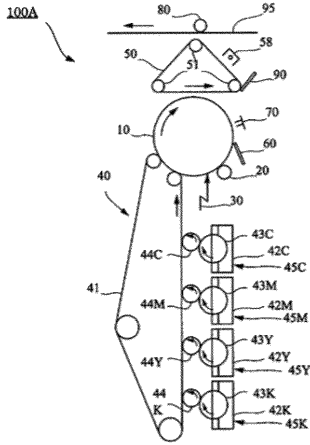
30

40

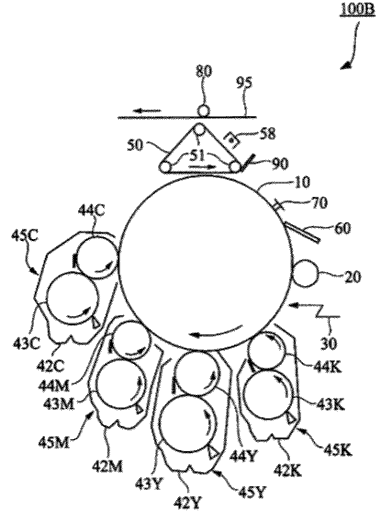
50

4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	手差しトレイ	
5 3	手差し給紙路	
5 5	切り換え爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	10
5 8	コロナ帯電器	
5 9	帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	20
9 5	記録紙	
1 0 0 A、1 0 0 B、1 0 0 C	画像形成装置	
1 1 0	ベルト式定着装置	
1 2 0	タンデム型現像器	
1 3 0	原稿台	
1 4 2 a、1 4 2 b	給紙ローラ	
1 4 3	ペーパーバンク	
1 4 4	給紙カセット	
1 4 5 a、1 4 5 b	分離ローラ	
1 4 6	給紙路	30
1 4 7	搬送ローラ	
1 4 8	給紙路	
1 5 0	複写装置本体	
2 0 0	給紙テーブル	
3 0 0	スキャナ	
【先行技術文献】		
【特許文献】		
【0 1 2 1】		
【特許文献 1】	特許第 3 0 3 0 7 4 1 号公報	
【特許文献 2】	特開 2 0 0 0 - 1 1 2 1 7 4 号公報	40
【特許文献 3】	特開 2 0 0 1 - 2 0 1 8 9 1 号公報	
【特許文献 4】	特開 2 0 0 1 - 2 3 5 8 9 4 号公報	
【特許文献 5】	特開 2 0 0 1 - 2 1 5 7 6 3 号公報	
【特許文献 6】	特開平 2 - 7 3 3 6 2 号公報	
【特許文献 7】	特開 2 0 0 8 - 0 7 6 4 2 1 号公報	

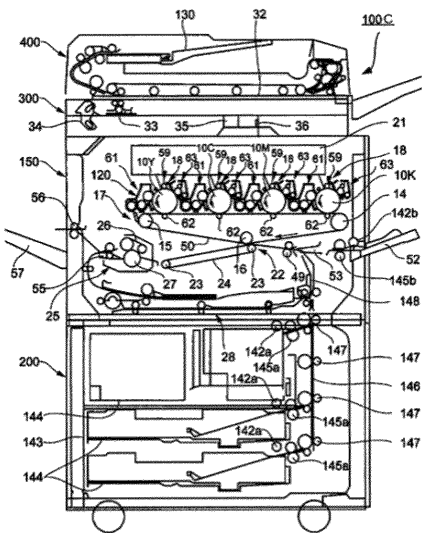
【 図 1 】



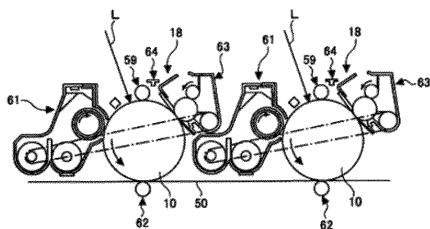
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 3 G 15/00

- (72)発明者 佐藤 祥子
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内
- (72)発明者 内野倉 理
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 栗村 順一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 小川 哲
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 草原 輝樹
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 伊藤 大介
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 井上 大佑
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 佐藤 幸史
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内
- (72)発明者 吉田 隆太
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AB06 CA08 CA14 CB07 CB08 CB13 EA05
EA10
2H171 FA14 GA18 GA24 QA02 QA04 QA08 QA17 QA18 QA24 QB02
QB03 QB17 QB18 QB32 QB33 QB35 QB53 QB55 QC02 QC03
QC23 QC26 QC29 QC32 QC33 QC38 SA11 SA12 SA15 SA19
SA22 SA28 SA31 TA05 TA15 UA03