(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2019-164209
(P2019-164209A)
(43)公開日　令和1年9月26日(2019.9.26)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331	2H500
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/097	365	
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	381	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 42 頁）

(21)出願番号　特願2018-50851(P2018-50851)
(22)出願日　平成30年3月19日(2018.3.19)

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．テフロン

(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
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　佐藤　歩
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　鈴木　浩介
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

Ｆターム(参考)　2H500 AA01 AA08 BA10 CA06 CA14 CA26 EA33A EA36A EA40B EA42B EA44B EA49C EA61C

(54)【発明の名称】トナー及びその製造方法、現像剤、並びに前記トナーを用いたプロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法

(57)【要約】
【課題】　耐熱保存性、低温定着性、環境安定性、及び画像品質に優れたトナーの提供。
【解決手段】　結着樹脂、及び離型剤を含有するトナーであって、前記トナーを加熱したトナー加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｋ）と樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、特定の関係を満たし、前記トナーを加熱しないトナー非加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｎ）と樹脂ピーク（Ｒｎ）と前記離型剤ピーク（Ｗｋ）と前記樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、特定の関係を満たし、前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であるトナーである。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
結着樹脂、及び離型剤を含有するトナーであって、
前記トナーを加熱したトナー加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｋ）と樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（１）の関係を満たし、
前記トナーを加熱しないトナー非加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｎ）と樹脂ピーク（Ｒｎ）と前記離型剤ピーク（Ｗｋ）と前記樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（２）の関係を満たし、
前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることを特徴とするトナー。
０．２０≦Ｗｋ／Ｒｋ≦０．２５　　式（１）
０．６５≦（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）≦０．８４　　式（２）
ピーク強度：ＧＰＣ測定により、縦軸が強度、横軸が分子量の分子量分布曲線でプロットし、分子量が２０，０００以下の範囲において最大となる強度の値を１００としたときの相対的な値
【請求項２】
前記結着樹脂が、樹脂（Ａ）とブロック共重合体（Ｂ）とを含み、
前記ブロック共重合体（Ｂ）が、前記樹脂（Ａ）と相溶性をもつ樹脂、及び酢酸エチル難溶性の樹脂を含有する請求項１に記載のトナー。
【請求項３】
前記ブロック共重合体（Ｂ）において、前記樹脂（Ａ）と相溶性をもつ樹脂（Ｌ１）と前記酢酸エチル難溶性樹脂（Ｌ２）との配合質量比が、２≦Ｌ２／Ｌ１≦４である請求項２に記載のトナー。
【請求項４】
前記結着樹脂を含む液体を、水系媒体中に分散して水中油滴（Ｏ／Ｗ型）エマルションを作製する工程を含む請求項１から３のいずれかに記載のトナーを製造することを特徴とするトナーの製造方法。
【請求項５】
請求項１から３のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。
【請求項６】
静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、
前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、
前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段と、を有し、
前記トナーが、請求項１から３のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。
【請求項７】
静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを有し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジであって、前記トナーが、請求項１から３のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。
【請求項８】
静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、
前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、
前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、
前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程と、を有し、
前記トナーが、請求項１から３のいずれかに記載の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、トナー及びその製造方法、現像剤、並びに前記トナー用いたプロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、電子写真方式の画像形成技術分野では、高速かつ高品質な画像形成が可能である画像形成装置が求められている。前記画像形成装置は、高速な画像形成を行うために、トナーには低温定着性が求められる。更に前記画像形成装置においては、前記トナーは熱及び撹拌によるストレスを受けることから、これらに耐えられる安定した帯電特性及び耐熱保存性などの耐久性が求められている。
【０００３】
トナーの低温定着性を向上させるためには、トナーの大半を占める結着樹脂の分子量、分子量分布、及び熱特性を制御することが必要である。そこで、例えば、軟化点が２５℃以上異なる少なくとも２種類以上の樹脂を含有し、各樹脂のＴＨＦ可溶分により求められたＧＰＣによる分子量分布が、１，０００～１０，０００の間にメインピークを有し、該分布の半値幅が分子量１５，０００以下であり、クロロホルム不溶分を５～４０％含有させるトナーが提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【０００４】
一方、トナーの帯電安定性を向上させるためには、一般的に、トナー表面に疎水性の添加剤を外添してトナーの高湿度下における帯電低下を抑制する方法や、高湿度下において帯電性を低下させるトナー中の成分を除去する方法、帯電部材やキャリアに対するトナー成分の耐汚染性を向上させる方法等が有効とされている。
そこで、例えば、トナーのＧＰＣにおける結着樹脂由来の分子量５００～１，０００の成分比率、及び分子量５００以下の成分比率を特定の範囲に制御することが提案されている（例えば、特許文献２参照）。
また、結着樹脂のＧＰＣにおける分子量５００以下の成分含有率を制御することが提案されている（例えば、特許文献３参照）。
【０００５】
しかし、低温定着性と、耐熱保存性及び帯電安定性とはトレードオフの関係にある。
そこで、末端親水基を親油基に置換した樹脂を使用することにより、これまでの課題であった低温定着性、耐熱保存性、帯電安定性は満足するトナーが提案されている（例えば、特許文献４参照）。
また、加熱により得られたトナー溶解物について、フーリエ変換型赤外分光装置のＡＴＲ法（全反射法）測定の際の、離型剤由来のピークと結着樹脂由来のピークとの相対強度を制御することで、低温定着性、耐熱保存性、及び帯電安定性を満足するトナーが提案されている（例えば、特許文献５参照）。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、耐熱保存性、低温定着性、環境安定性、及び画像品質に優れたトナーを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
前記課題を解決するための手段としての本発明のトナーは、
結着樹脂、及び離型剤を含有するトナーであって、
前記トナーを加熱したトナー加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｋ）と樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（１）の関係を満たし、
前記トナーを加熱しないトナー非加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）

法測定時の離型剤ピーク（Ｗｎ）と樹脂ピーク（Ｒｎ）と前記離型剤ピーク（Ｗｋ）と前記樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（２）の関係を満たし、
前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることを特徴とする。
０．２０≦Ｗｋ／Ｒｋ≦０．２５　　式（１）
０．６５≦（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）≦０．８４　　式（２）
ピーク強度：ＧＰＣ測定により、縦軸が強度、横軸が分子量の分子量分布曲線でプロットし、分子量が２０，０００以下の範囲において最大となる強度の値を１００としたときの相対的な値
【発明の効果】
【０００８】
本発明によると、耐熱保存性、低温定着性、環境安定性、及び画像品質に優れたトナーを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】図１は、本発明トナーのＴＨＦ可溶成分におけるＧＰＣ分析結果を示す図である。
【図２】図２は、従来のトナーのＴＨＦ可溶成分におけるＧＰＣ分析結果を示す図である。
【図３】図３は、本発明トナーのＴＨＦ可溶成分におけるＧＰＣ分析結果を示す図である。
【図４】図４は、従来のトナーのＴＨＦ可溶成分におけるＧＰＣ分析結果を示す図である。
【図５】図５は、本発明に係る画像形成装置の一例を示す模式図である。
【図６】図６は、本発明に係る画像形成装置の他の例を示す模式図である。
【図７】図７は、本発明に係る画像形成装置の他の例を示す模式図である。
【図８】図８は、本発明に係る画像形成装置の他の例を示す模式図である。
【図９】図９は、光沢ムラ評価における評価チャートの一例を示す模式図である。
【図１０】図１０は、トナーの分離安定性を評価するための、記録媒体の押し付け力の測定装置の一例を示す概略説明図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
（トナー）
本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂及び離型剤を含有するトナーである。
前記トナーを加熱したトナー加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｋ）と樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（１）の関係を満たし、
前記トナーを加熱しないトナー非加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｎ）と樹脂ピーク（Ｒｎ）と前記離型剤ピーク（Ｗｋ）と前記樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（２）の関係を満たす。
前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下である。
０．２０≦Ｗｋ／Ｒｋ≦０．２５　　式（１）
０．６５≦（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）≦０．８４　　式（２）
ピーク強度：ＧＰＣ測定により、縦軸が強度、横軸が分子量の分子量分布曲線でプロットし、分子量が２０，０００以下の範囲において最大となる強度の値を１００としたときの相対的な値

以下、詳細を説明する。

【００１１】

特開２０１６－１２６１９６号公報には、末端親水基を親油基に置換した樹脂を使用することにより、これまでの課題であった低温定着性、耐熱保存性、帯電安定性は満足するトナーが提案されている。しかし、前記樹脂を含有するトナーはその剛直性より離型剤の染み出しに難があり、使用により新たに光沢ムラの課題が発生することが分かっている。このような課題に対しては、離型剤の含有量を上げることにより光沢ムラの課題は改善できることが判明しているが、トナーに含有される離型剤の総量が多くなると、結着樹脂に剛直性があっても内部に含有した離型剤の軟化によりトナー自体の耐久性が落ちてしまう。具体的には、経時で使用することによりトナー凝集体が発生してしまい該凝集体起因で画像上に白ぬけした“ポチ”が発生したり、トナーに含有される離型剤がユニット内の部材やキャリアを汚染し帯電能力が低下することによる濃度ムラが発生したりすることが分かっている。

そこで、本発明者らは、結着樹脂と離型剤との関係に着目した。

【００１２】

＜強度比（Ｗ／Ｒ）＞

本発明では、ＦＴＩＲ－ＡＴＲ（全反射吸収赤外分光）法により求められるトナー中の離型剤及び結着樹脂に関する相対強度比が、以下の式（１）及び（２）を満たす。

０．２０≦Ｗｋ／Ｒｋ≦０．２５　　式（１）

０．６５≦［（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）］≦０．８４　　式（２）

上記式（１）、（２）において、Ｗｋはトナー加熱物の離型剤由来ピークを、Ｒｋはトナー加熱物の樹脂由来ピークを、Ｗｎはトナー非加熱物の離型剤由来ピークを、Ｗｎはトナー非加熱物の樹脂由来ピークの測定強度を表す。

【００１３】

前記トナー加熱物は、以下の方法により得られる。４０ｋＮの力をかけて、トナー０．８ｇを直径２０ｍｍのペレットへ加圧成型し、加熱ステージ（例えば、顕微鏡用冷却加熱ステージ（ジャパンハイテック社製））で昇温速度１３０℃／ｍｉｎで２４℃から１６０℃まで加熱して２分間保持した後、室温まで冷却し得られる。

前記トナー非加熱物は、４０ｋＮの力をかけて、トナー０．８ｇを直径２０ｍｍのペレットへ加圧成型し得られる。

【００１４】

前記式（１）で表した比（Ｗｋ／Ｒｋ）は、トナーペレットを加熱して際の前記トナーの内部から染み出した離型剤が考慮された比であり、前記トナー最表面だけでなく内部の離型剤の存在割合を現したものである。

【００１５】

前記式（２）で表した（Ｗｎ／Ｒｎ）と（Ｗｋ／Ｒｋ）の比は、トナーの最表面にある離型剤の存在割合とトナー最表面から内部にかけての離型剤の存在割合との比を取ったものである。

前記式（２）で表した比の値が大きいほどトナーの表面離型剤割合／全体離型剤割合が大きいことを示し、より表面に離型剤が配置されていることを示している。

【００１６】

本発明において、前記離型剤は、前記トナーに含有する割合が高すぎないことが望ましく、且つトナー表面に存在する割合がトナー内部と比べて相対的に高いことが好ましい。低分子量成分が少なく耐熱保存性に比較的強いトナーでも、内部に含有する離型剤の割合が高いと、高速機の現像ユニット内などで過酷な耐圧・耐熱のストレスを受けた際に、トナー形状全体の変形などが引き起こされ、ユニット内で凝集体形成を引き起こす。また、前記離型剤の量が少ないと、トナーの剛直性から離型剤が定着時に十分に染み出さず、本来の離型剤の機能を発揮できず、定着後の分離性の悪化や光沢ムラなどの画像エラーを引き起こす原因となる。

【００１７】

そこで、本発明者らは、前記トナーに含有される前記離型剤の割合が比較的少ない場合であっても、前記離型剤のトナー表面に存在する割合が全体の中で相対的に高くすると、定着後の分離性の悪化や光沢ムラなどの画像エラーは引き起こされないことを見出した。しかし、表面の離型剤割合を高める欠点として、表面の離型剤露出が多くなり、作像時など現像剤撹拌中に、キャリア、あるいは現像部材へ付着し、経時での帯電性が著しく低下してしまうことが考えられる。これらの欠点については、前記低分子量成分の少ないトナーを用いることで解決される。詳しい原因は分からないが、前記トナーの変形しにくい性質が故に、耐熱・耐圧ストレスによりトナーが変形しトナー表面に存在する離型剤が過剰にトナー表面に露出するのを防いでいるためと考えられる。

前記トナーの表面離型剤割合／全体離型剤割合が相対的に低い状態にあると、定着時に効果的にトナー最表面に離型剤が染み出してこないため、定着後の分離性の悪化や光沢ムラなどの画像エラーが引き起こされやすくなる。そして、前記トナーの表面離型剤割合／全体離型剤割合が相対的に極めて高い状態にあると、前記トナー表面に対する離型剤露出が過剰になり、現像機内での離型剤によるキャリアの汚染などで現像剤の帯電能力が落ち、画像濃度ムラなどの画像エラーの原因になる。

【００１８】

そこで、トナーが前記式（１）及び（２）の規定を満たすことで、前記トナーへの過度な離型剤の含有は抑えられ、トナー表面近傍に離型剤を配置することにより効率的に離型剤の効果を引き出すことができる。

【００１９】

前記式（１）について、Ｗｋ／Ｒｋ＜０．２０であると、前記トナーに含有される前記離型剤の量が少ない事を意味する。このため、離型剤が定着時に十分に染み出さず、本来の離型剤の機能を発揮できないため、定着後の分離性の悪化や光沢ムラなどの画像エラーを引き起こすことがある。また、０．２５＜Ｗｋ／Ｒｋであると、前記トナーの表面から内部に掛けての前記離型剤の量が多い事を意味する。このため、高速機の現像ユニット内などで過酷な耐圧・耐熱のストレスを受けた際に、内部に含有される離型剤の量が多い故にトナー形状全体の変形などが引き起こされ、ユニット内で凝集体形成を引き起こしてしまう。

【００２０】

前記式（２）について、（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）＜０．６５であると、比（表面離型剤割合／全体離型剤割合）が相対的に低い状態にあることを意味する。このため、定着時にトナー最表面に離型剤が十分存在しないことにより、定着後に離型剤がトナー周りの効果的な位置に存在せず、分離性の悪化や光沢ムラなどの画像エラーが起こることがある。

また、０．８４＜（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）であると、表面離型剤割合／全体離型剤割合が相対的に極めて高い状態にあることを意味する。このため、前記トナー表面に対する離型剤露出が過剰になり、現像機内での離型剤によるキャリアの汚染などで現像剤の帯電能力が落ち、画像濃度ムラなどの画像エラーが起こることがある。

【００２１】

前記式（１）及び（２）に関する比（Ｗ／Ｒ）の測定方法としては、フーリエ変換型赤外分光装置（例えば、ＮＩＣＯＬＥＴ　ＡＶＡＴＡＲ　３７０　ＤＴＧＳ（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製））のＡＴＲ法を用いる。

具体例としては、トナー加熱物もしくは非加熱物をＡＴＲユニットで固定させ、Ｇｅ結晶のクリスタル、入射角４５°、一回反射、分解能４ｃｍ$^{-1}$、積算回数２０回で測定し、離型剤の特徴的なピークの吸光度の高さと、結着樹脂の特徴的なピークの吸光度の高さの比より離型剤／結着樹脂の相対強度値（Ｗ／Ｒ）を求める。

【００２２】

離型剤の特徴的なピーク、及び結着樹脂の特徴的なピークの決定の方法の一例として、離型剤としてメチレン基を有するものを用い、結着樹脂として芳香族を有するものを用いた場合を示す。この場合、前記離型剤の特徴的なピーク（前記メチレン基由来の２，８５

０ｃｍ$^{-1}$のピーク）の高さをＷ（ピーク高さのベースラインは２，８３０ｃｍ$^{-1}$～２８７０ｃｍ$^{-1}$の範囲で引く）とし、前記結着樹脂の特徴的なピーク（前記芳香族由来の８２８ｃｍ$^{-1}$のピーク）の高さをＲ（ピーク高さのベースラインは７７８ｃｍ$^{-1}$～８９８ｃｍ$^{-1}$の範囲で引く）とし、相対強度（Ｗ／Ｒ）を求める。

【００２３】

前記のトナー加熱物の離型剤／結着樹脂の相対強度値（Ｗｋ／Ｒｋ）を増加させる方法としては、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、以下の方法などが挙げられる。

・離型剤分散液中の２μｍ以上の粒径の分散剤量を増やす方法
・離型剤分散液の投入量を増やす方法
・結着樹脂との親和性を下げる方法

【００２４】

前記のトナー加熱物と非加熱物の離型剤／結着樹脂の相対強度値（Ｗ／Ｒ）の比（（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ））を増加させる方法としては、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、以下の方法などが挙げられる。

・離型剤粒子をトナーに外添することで表面近傍の離型剤の割合を上げる方法
・離型剤よりもトナーの内部に存在しやすい別の樹脂を含有させることで相対的に表面近傍の離型剤の存在割合を上げる方法

【００２５】

＜ピーク強度差＞

本発明者らは、前記課題に対する検討を行った結果、前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーとも称する）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることが重要であることを見出した。このようにすることで、トナーにおける低分子量成分が少ないトナーとなり、トナーの剛直性に優れ、長期にわたる使用、高温高湿下での使用による帯電性低下を抑制できることを見出した。

【００２６】

前記分子量Ｍの±３００の範囲における強度の最大値と最小値の差が３０以下であるということは、トナー中に含有される低分子量成分が少ないことを意味する。

前記分子量Ｍ±３００の範囲において、強度の最大値と最小値の差が３０を超える場合、前記差は主に低分子量側にみられるピークを意味する。分子量分布において低分子量側にみられるピークは、主に原材料に由来する低分子量成分に起因する。例えば結着樹脂においては、結着樹脂中に含まれる未反応の残留モノマー、あるいは低重合体であるダイマー、トリマーに由来するものである。

【００２７】

強度の最大値と最小値の差が３０を超えることは、トナー中に含まれる低分子量成分が多いことを示し、低分子量成分は外部からの熱に対して溶融しやすい特徴を有することになる。そのため、使用している機械から発生する熱や保存時の熱等によって容易に軟化する。したがって、低分子量成分の多いトナーでは、耐熱保存性が悪く、熱によりトナー粒子の凝集が形成しやすい。

【００２８】

さらに、低分子量成分は外部からの圧に対して変形しやすく付着しやすい特徴をもつため、低分子量成分の多いトナーを現像剤として使用した場合、長期にわたる使用やあるいは高温高湿下での使用により、キャリア、あるいは現像部材へ付着し、経時での帯電性が著しく低下してしまう。

【００２９】

そこで、本発明のようにすることで、耐熱保存性に優れる。また、トナーの剛直性に優れ、長期にわたる使用や高温高湿下での使用により、経時での帯電性の低下を防止できる

。
【００３０】
本発明では、トナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣにより測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲におけるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることを特徴とする。このように制御する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、結着樹脂の末端親水基を親油基に置換する方法や樹脂合成の反応条件を加速する方法が挙げられる。末端親水基を親油基に置換する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば末端のヒドロキシル基をフェノキシ酢酸や安息香酸で置換する等の方法が挙げられる。また、樹脂合成の反応条件を加速する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば高温で長時間反応させ、減圧度を上げてモノマーを除去する等の方法が挙げられる。
【００３１】
前記トナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣにより測定される分子量分布は、下記のように測定する。
【００３２】
ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定装置：ＧＰＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）
カラム：ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２０００、ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２５００、ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ３０００
温度：４０℃
溶媒：ＴＨＦ
流速：０．３５ｍｌ／ｍｉｎ
試料：０．１５質量％に調整したＴＨＦ試料溶液
試料の前処理：トナーをテトラヒドロフランＴＨＦ（安定剤含有、和光純薬社製）に０．１５質量％で溶解後０．４５μｍフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。
【００３３】
測定は前記ＴＨＦ試料溶液を１０μＬ～２００μＬ注入して測定することができる。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。
【００３４】
検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、分子量＝３７２００、６２００、２５００、５８９の東ソー社製ＴＳＫ標準ポリスチレン、分子量２８４００、２０２９８、１０９００、４７８２、１６８９、１３０９の昭和電工製標準ポリスチレン及びトルエンを用いる。検出器にはＲＩ（屈折率）検出器を用いる。
【００３５】
ＧＰＣの測定結果について、縦軸が強度、横軸が分子量の分子量分布曲線でプロットし、分子量が２０，０００以下の範囲におけるピーク強度の最大値となる点を１００として分子量分布曲線全体の強度を補正する。強度の最大、最小の差については、得られた分子量分布曲線の任意の分子量Ｍ±３００の範囲において、強度の最大値－最小値から算出する。
本発明のトナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣ測定はカラムの選定が重要となる。以下に記載のカラムで「トナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣにより測定される分子量分布において、分子量が３００以上５０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であるトナーＡ」を測定した結果は図１となる。従来トナーＢ（本発明の規定に入らない）の測定した結果は図２となる。以下のカラム「（東ソー社製）
カラム：
ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２０００、
ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２５００、

ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ３０００」
を「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺＭ－Ｈを３本直列に変更」して分析した結果を図３、図４に示す。本カラムでは、本願記載のトナーＡと従来トナーＢに差が見られず、カラムの選定が重要となる。

【００３６】

＜トナーの形状、大きさ＞

前記トナーの形状、大きさ等については、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、以下のような、重量平均分子量（Ｍｗ）、平均円形度、体積平均粒径、体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）等を有していることが好ましい。

【００３７】

＜＜トナーの重量平均分子量（Ｍｗ）＞＞

前記トナーの重量平均分子量（Ｍｗ）としては、５，０００～１８，０００であることが好ましい。前記Ｍｗが５，０００以上である場合、トナーの凝集体が発生しにくくなり、異常画像の発生を十分に抑制でき、好ましい。前記Ｍｗが１８，０００以下であると、トナーの低温定着性が良くなり、低温域において特に定着部材が直接当たらない記録媒体側（下側）のトナー層の溶融も十分となり、画像剥がれが発生することがなく、好ましい。

前記トナーの重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法としては、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）によって測定することができる。具体的には、４０℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させる。この温度で安定化したカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を毎分１ｍＬの流速で流し、試料濃度として０．０５質量％～０．６質量％に調整したトナーのＴＨＦ試料溶液を５０μＬ～２００μＬ注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対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．社製又は東洋ソーダ工業株式会社製の分子量が6×10^{2}、2.1×10^{3}、4×10^{3}、1.75×10^{4}、5.1×10^{4}、1.1×10^{5}、3.9×10^{5}、8.6×10^{5}、2×10^{6}、4.48×10^{6}のものを用い，少なくとも１０点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また，検出器にはＲＩ（屈折率）検出器を用いる。

【００３８】

＜＜トナーの平均円形度＞＞

前記平均円形度は、前記トナーの形状と投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値であり、例えば、０．９５０～０．９８０が好ましく、０．９６０～０．９７５がより好ましい。なお、前記平均円形度が０．９５未満の粒子が１５％以下であるものが好ましい。

前記平均円形度が、０．９５０以上であると、満足できる転写性やチリのない高画質画像が得られないという不具合を防ぐことができる。０．９８０以下であると、以下の不具合を防ぐことができる。

・ブレードクリーニング等を採用している画像形成システムでは、感光体上及び転写ベルト等のクリーニング不良が発生し、画像上の汚れ、例えば、写真画像等の画像面積率の高い画像形成の場合において、給紙不良等で未転写の画像を形成したトナーが感光体上に転写残トナーとなって蓄積した画像の地汚れが発生する不具合

・感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染し、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう不具合

【００３９】

前記平均円形度は、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　ｖｅｒｓｉｏｎ００－１０）を用いて解析を

行うことができる。
【００４０】
具体的には、ガラス製１００ｍｌビーカーに１０質量％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、第一工業製薬株式会社製）を０．１～０．５ｍｌ添加し、各トナー０．１～０．５ｇ添加し、ミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水８０ｍＬを添加する。得られた分散液を超音波分散器（本多電子株式会社製）で３分間分散処理する。前記分散液を前記ＦＰＩＡ－２１００にて濃度を５，０００～１５，０００個／μＬが得られるまでトナーの形状及び分布を測定する。
【００４１】
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５，０００～１５，０００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、即ち、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濡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により異なり、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３μｍ～１０μｍの場合、トナー量を０．１ｇ～０．５ｇ添加することにより分散液濃度を５，０００個／μＬ～１５，０００個／μＬに合わせることが可能となる。
【００４２】
＜＜トナーの体積平均粒径＞＞
前記トナーの体積平均粒径としては、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、３μｍ～１０μｍが好ましく、４μｍ～７μｍがより好ましい。前記体積平均粒径が、３μｍ以上であると、二成分現像剤では現像装置における長期の撹拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させる不具合を防止できる。１０μｍ以上であると、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径の変動が大きくなる不具合を防止できる。
【００４３】
前記トナーにおける体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）としては、１．００～１．２５が好ましく、１．００～１．１５がより好ましい。
前記体積平均粒径、及び前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（体積平均粒径／個数平均粒径）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１００μｍで測定し、解析ソフト（Ｂｅｃｋｍａｎ　ＣｏｕｌｔｅｒＭｕｔｌｉｓｉｚｅｒ　３　Ｖｅｒｓｉｏｎ３．５１）にて解析を行うことができる。
【００４４】
具体的には、ガラス製１００ｍｌビーカーに１０質量％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、第一工業製薬株式会社製）を０．５ｍｌ添加し、各トナー０．５ｇ添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水８０ｍｌを添加する。得られた分散液を超音波分散器（Ｗ－１１３ＭＫ－ＩＩ、本多電子株式会社製）で１０分間分散処理する。前記分散液を前記マルチサイザーＩＩＩを用い、測定用溶液としてアイソトンＩＩＩ（ベックマンコールター社製）を用いて測定を行う。
【００４５】
測定は装置が示す濃度が８±２％になるように前記トナーサンプル分散液を滴下する。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を８±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。
【００４６】
＜トナー原料＞
本発明のトナーは、例えば、少なくとも結着樹脂と離型剤とを含有するトナー母体に、必要に応じてその他の成分を含有させることができ、必要に応じて外添剤を添加するものである。

【００４７】
＜＜結着樹脂＞＞
前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、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などが挙げられる。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。
【００４８】
前記結着樹脂としては、離型剤よりトナー内部に存在させることのできる、樹脂（Ａ）とブロック共重合体（Ｂ）とを含むことが好ましい。
前記ブロック共重合体（Ｂ）は、樹脂（Ａ）と相溶性を持つ樹脂（Ｌ１）と酢酸エチル難溶性の樹脂（Ｌ２）を含有する樹脂との共重合体が好ましい。
【００４９】
前記共重合体において、前記樹脂（Ｌ１）と前記樹脂（Ｌ２）との配合質量比としては、２≦Ｌ２／Ｌ１≦４が好ましい。前記樹脂（Ｌ１）と前記樹脂（Ｌ２）との配合質量比がこの範囲である場合、前記共重合体のトナーの内部に存在する割合が大きくなり、前記共重合体の前記トナーに対する質量比を減らすことができる。このため、トナー全体の物性についての前記共重合体の影響が少なくなり、望ましい。
【００５０】
前記樹脂（Ａ）と相溶性を持つ樹脂（Ｌ１）とは具体的に以下の方法で判断できる。
（１）５０ｍＬのスクリューバイアルに、樹脂（Ａ）と相溶性を持つ樹脂（Ｌ１）を９／１，８／２，７／３の重量比で全量１０ｇ計量
（２）ブロックヒーターで１５０度、１時間加熱しながらスパチュラで混ぜる
（３）溶融した樹脂をテフロンシートに流し、室温で１時間程度冷却（手で割れるくらいまで冷却）
（４）解砕
（５）樹脂（Ａ）、樹脂（Ａ）と相溶性を持つ樹脂（Ｌ１）単体及び、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｌ１）の混合品のＤＳＣ測定
相溶している場合、樹脂（Ａ）、樹脂（Ａ）の単体でのガラス転移点（Ｔｇ）ピーク以外の相溶樹脂のＴｇが観測される。
【００５１】
測定装置として島津製作所製ＴＡ－６０ＷＳ、及びＤＳＣ－６０を用い、次に示す測定条件で測定した。
測定条件
サンプル容器：アルミニウム製サンプルパン（フタあり）
サンプル量：５ｍｇ
リファレンス：アルミニウム製サンプルパン（アルミナ１０ｍｇ）
雰囲気：窒素（流量５０ｍｌ／ｍｉｎ）
温度条件
開始温度：２０℃
昇温速度：１０℃／ｍｉｎ
終了温度：１５０℃
測定した結果は前記島津製作所製データ解析ソフト（ＴＡ－６０、バージョン１．５２）を用いて解析を行う。ガラス転移点の解析方法は昇温時のＤＳＣ微分曲線であるＤｒＤＳＣ曲線のもっとも低温側に最大ピークを示す点を中心として±５℃の範囲を指定し、解析ソフトのピーク解析機能を用いてピーク温度を求める。次にＤＳＣ曲線で前記ピーク温度＋５℃、及び－５℃の範囲で解析ソフトのピーク解析機能をもちいてＤＳＣ曲線の最大吸熱温度を求める。ここで示された温度がトナーのガラス転移点に相当する。
【００５２】
酢酸エチル難溶性の樹脂（Ｌ２）とは具体的に以下の方法で判断できる。

５０ｍＬのスクリューバイアルに、酢酸エチル４５ｇと酢酸エチル難溶性の樹脂（Ｌ２）を５ｇ計量し、水浴で５０℃に温めながら１０時間攪拌する。その後、前記スクリューバイアルの中身をろ紙（商品名：定性ろ紙（Ｎｏ．２、１１０ｍｍ）、アドバンテック東洋株式会社製）で吸引ろ過紙し、そのまま５０ｍｌの酢酸エチルを吸引ろ過紙し、ろ紙を十分乾燥させたあと、その濾過前後の重量増加分が０．５ｍｇ以上であることにより、樹脂（Ｌ２）が酢酸エチル難溶性であると判断する。

【００５３】

－ポリエステル樹脂－

前記ポリエステル樹脂としては、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、未変性ポリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂が好ましい。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。

なお、前記樹脂（Ａ）は、未変性ポリエステル樹脂が好ましく、前記ブロック共重合体（Ｂ）は、変性ポリエステル樹脂が好ましい。

【００５４】

－－未変性ポリエステル樹脂－－

前記未変性ポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（１）で表されるポリオールと、下記一般式（２）で表されるポリカルボン酸とをポリエステル化した樹脂、結晶性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【化３】

$$A-[OH]_m \quad \cdots \text{ 一般式(1)}$$

$$B-[COOH]_n \quad \cdots \text{ 一般式(2)}$$

ただし、前記一般式（１）中、Ａは、炭素数１～２０のアルキル基、アルキレン基、置換基を有してもよい芳香族基又はヘテロ環芳香族基を表し、ｍは、２～４の整数を表す。

ただし、前記一般式（２）中、Ｂは、炭素数１～２０のアルキル基、アルキレン基、置換基を有してもよい芳香族基又はヘテロ環芳香族基を表し、ｎは、２～４の整数を表す。

【００５５】

前記一般式（１）で表されるポリオールとしては、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、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブテンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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－ヘキサンテトロール、１，４－ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，５－ペンタントリオール、グリセロール、２－メチルプロパントリオール、２－メチル－１，２，４－ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，３，５－トリヒドロキシメチルベンゼン、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などが挙げられる。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。

【００５６】

前記一般式（２）で表されるポリカルボン酸としては、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、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、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）などが挙げられる。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。

【００５７】

本発明では、トナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣにより測定される分子量分布において、分子量が３００以上５０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、該分子量Ｍの±３００の範囲におけるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることを特徴とする。このように制御する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、結着樹脂の末端親水基を親油基に置換する方法や樹脂合成の反応条件を加速する方法が挙げられる。末端親水基を親油基に置換する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば末端のヒドロキシル基をフェノキシ酢酸や安息香酸で置換する等の方法が挙げられる。また、樹脂合成の反応条件を加速する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば高温で長時間反応させ、減圧度を上げてモノマーを除去する等の方法が挙げられる。

【００５８】

－－変性ポリエステル樹脂－－

前記変性ポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能なポリエステル（以下、「ポリエステルプレポリマー」と称することがある）とを、伸長反応及び／又は架橋反応して得られる樹脂などが挙げられる。前記伸長反応及び／又は架橋反応は、必要に応じて、反応停止剤（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、ケチミン化合物等のモノアミンをブロックしたものなど）により停止させてもよい。

【００５９】

－－－活性水素基含有化合物－－－

前記活性水素基含有化合物は、水相中で、前記ポリエステルプレポリマーが伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

【００６０】

前記活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有すれば、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、前記ポリエステルプレポリマーが後述するイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーである場合、高分子量化が可能となる点で、アミン類が好ましい。

【００６１】

前記活性水素基としては、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、水酸基（アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられる。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。

【００６２】

前記活性水素基含有化合物である前記アミン類としては、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、ジアミン、３価以上のポリアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、これらのアミン類のアミノ基をブロックしたものなどが挙げられる。前記ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン

、ジエチルトルエンジアミン、４，４’ジアミノジフェニルメタン等）；脂環式ジアミン（４，４’－ジアミノ－３，３’ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等）；脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等）などが挙げられる。前記３価以上のポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。前記アミノアルコールとしては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。前記アミノメルカプタンとしては、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。前記アミノ酸としては、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。前記これらのアミン類のアミノ基をブロックしたものとしては、例えば、前記これらのアミン類（ジアミン、３価以上のポリアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸等）のいずれかとケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物などが挙げられる。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、前記アミン類は、ジアミン、ジアミンと少量の３価以上のポリアミンとの混合物が特に好ましい。

【００６３】

－－－活性水素基含有化合物と反応可能な重合体－－－

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な基を少なくとも有する重合体であれば、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、溶融時の高流動性、透明性に優れ、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性、離型性に優れる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂（ＲＭＰＥ）が好ましく、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーがより好ましい。

【００６４】

－－－活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の合成方法－－－

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の合成方法としては、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、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーの場合、前記ポリオールと前記ポリカルボン酸とを公知のエステル化触媒（チタンテトラブトキシド、ジブチルチンオキサイド等）の存在下、１５０℃～２８０℃に加熱し、必要により適宜減圧しながら生成し、水を溜去して水酸基含有ポリエステルを得た後に、４０℃～１４０℃にて、前記水酸基含有ポリエステルに前記ポリイソシアネートを反応させることにより合成する方法などが挙げられる。

【００６５】

前記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、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、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。前記重量平均分子量（Ｍｗ）が、３，０００未満であると、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。前記重量平均分子量（Ｍｗ）の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。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５０μＬ～２００μＬ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対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。

【００６６】
＜＜結晶性ポリエステル樹脂＞＞
前記トナーは、シャープメルト性を有し、低温定着性に有利なトナー特性を実現するため、結晶性ポリエステルを含有させることができる。
結晶性ポリエステル樹脂は、例として、アルコール成分として炭素数２～１２の飽和脂肪族ジオール化合物、特に１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１、８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオールおよびこれらの誘導体と、少なくとも酸性分として二重結合（Ｃ＝Ｃ結合）を有する炭素数２～１２のジカルボン酸、もしくは、炭素数２～１２の飽和ジカルボン酸、特にフマル酸、１，４－ブタン二酸、１，６－ヘキサン二酸、１，－８オクタン二酸、１，１０－デカン二酸、１，１２ドデカン二酸およびこれらの誘導体を用いて合成される結晶性ポリエステルが好ましい。
【００６７】
これらの中でも、吸熱ピーク温度と吸熱ショルダー温度の差をより小さくする点で、特に１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１、９－ノナンジオールなどの一種類の脂肪族アルコール成分と、セバシン酸、１，１２－ドデカン二酸などの一種類の脂肪族ジカルボン酸成分のみで構成されることが好ましい。
【００６８】
＜＜離型剤＞＞
前記離型剤としては、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。例えば、植物系ワックス（カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等）、動物系ワックス（ミツロウ、ラノリン等）、鉱物系ワックス（オゾケライト、セルシン等）、石油ワックス（パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等）等のロウ類及びワックス類；合成炭化水素ワックス（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）、合成ワックス（エステル、ケトン、エーテル等）等の天然ワックス以外のもの；１，２－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であるポリメタクリル酸ｎ－ステアリル、ポリメタクリル酸ｎ－ラウリル等のポリアクリレートのホモポリマー又はコポリマー（アクリル酸ｎ－ステアリルーメタクリル酸エチル共重合体等）等の側鎖に長鎖アルキル基を有する結晶性高分子；などが挙げられる。
【００６９】
これらの中でも、定着時の不必要な揮発性有機化合物の発生が少ないという点で、フィッシャートロプシュワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モノエステルワックス、ライスワックスが好ましい。
【００７０】
前記離型剤は、市販品を用いることができる。前記マイクロクリスタリンワックスとしては、例えば、日本精鑞株式会社製の「ＨＩ－ＭＩＣ－１０４５」、「ＨＩ－ＭＩＣ－１０７０」、「ＨＩ－ＭＩＣ－１０８０」、「ＨＩ－ＭＩＣ－１０９０」、東洋アドレ株式会社製の「ビースクエア１８０ホワイト」、「ビースクエア１９５」、ＷＡＸＰｅｔｒｏｌｉｆｅ社製の「ＢＡＲＥＣＯ　Ｃ－１０３５」、Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｙ社製の「ＣＲＡＹＶＡＬＬＡＣ　ＷＮ-１４４２」などが挙げられる。
【００７１】
前記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、６０℃～１００℃が好ましく、６５℃～９０℃がより好ましい。融点が、６０℃以上であると、３０℃～５０℃程度の高温保管時においても、トナー母体からの離型剤の染み出しの発生を抑制し、耐熱保存性を良好に維持することができ、１００℃以下であると、低温での定着時にコールドオフセットを起こしにくいため、好ましい。
【００７２】
前記離型剤は、前記トナー母体粒子中に分散した状態で存在することが好ましい。前記離型剤が、前記トナー母体粒子中に微分散する方法としては、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、トナー製造時の混練の剪断力をかけて分散させる方法などが挙げられる。

【００７３】

前記離型剤の分散状態は、トナー粒子の薄膜切片を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察することにより確認することができる。前記離型剤の分散径は、小さい方が好ましいが、小さすぎると定着時の染み出しが不十分な場合がある。したがって、倍率１万倍で前記離型剤を確認することができれば、前記離型剤が分散した状態で存在していることになる。１万倍で前記離型剤が確認できない場合、微分散していたとしても、定着時の染出しが不十分となる。

【００７４】

前記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、３質量％～１５質量％が好ましく、５質量％～１０質量％がより好ましい。前記含有量が、３質量以上であると耐ホットオフセット性が悪化するという不具合を防止できる。１５質量％以下であると、定着時の離型剤の染み出し量が過剰になり易く、耐熱保存性が悪化するという不具合を防止できる。

【００７５】

＜＜その他の成分＞＞

前記その他の成分としては、例えば、着色剤、帯電制御剤などが挙げられる。

【００７６】

－着色剤－

前記トナーに用いられる着色剤としては、特に制限はなく、公知の着色剤から目的に応じて適宜選択することができる。

【００７７】

前記トナーの着色剤の色としては、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。ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーから選択される少なくとも１種とすることができ、各色のトナーは着色剤の種類を適宜選択することにより得ることができるが、カラートナーであるのが好ましい。

【００７８】

ブラック用着色剤としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）類、銅、鉄（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１１）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１）等の有機顔料などが挙げられる。

【００７９】

マゼンタ用着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２１、２２、２３、３０、３１、３２、３７、３８、３９、４０、４１、４８、４８：１、４９、５０、５１、５２、５３、５３：１、５４、５５、５７、５７：１、５８、６０、６３、６４、６８、８１、８３、８７、８８、８９、９０、１１２、１１４、１２２、１２３、１５０、１６３、１７７、１７９、１８４、２０２、２０６、２０７、２０９、２１１、２６９；Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９；Ｃ．Ｉ．バットレッド１、２、１０、１３、１５、２３、２９、３５などが挙げられる。

【００８０】

シアン用着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２、３、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、１７、６０；Ｃ．Ｉ．バットブルー６；Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４５又フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を１～５個置換した銅フタロシアニン顔料、グリーン７、グリーン３６などが挙げられる。

【００８１】

イエロー用着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、７、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、２３、５５、６５、７３、７４、８３、９７、１１０、１３９、１５１、１５４、１５５、１８０、１８５；Ｃ．

Ｉ．バットイエロー１、３、２０、オレンジ３６などが挙げられる。
【００８２】
トナー中における着色剤の含有量は、１質量％～１５質量％が好ましく、３質量％～１０質量％がより好ましい。前記含有量が、１質量％以上であると、トナーの着色力が低下する不具合を防ぐことができ、１５質量％以下であると、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防ぐことができる。
【００８３】
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。このような樹脂としては、特に制限はないが、結着樹脂との相溶性の点から、結着樹脂、又は結着樹脂と類似した構造の樹脂を用いることが好ましい。
【００８４】
前記マスターバッチは、高せん断力をかけて、樹脂と着色剤を混合又は混練させ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エ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。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共に混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水及び有機溶媒を除去する方法である。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を用いることができる。
【００８５】
－帯電制御剤－
また、トナーに適切な帯電能を付与するために、必要に応じて帯電制御剤をトナーに含有させることも可能である。
帯電制御剤としては、公知の帯電制御剤がいずれも使用可能である。有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、トリフェニルメタン系染料、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などが挙げられる。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。
【００８６】
前記帯電制御剤の含有量は、結着樹脂の種類、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるものであり、一義的に限定されるものではないが、前記結着樹脂に対し０．０１質量％～５質量％が好ましく、０．０２質量％～２質量％がより好ましい。前記添加量が、５質量％以下であると、トナーの帯電性が大きすぎ、帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電気的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を防止でき、０．０１質量％以上であると、帯電立ち上り性や帯電量が十分でなく、トナー画像に影響を及ぼすことを防止できる。
【００８７】
＜＜外添剤＞＞
前記外添剤としては、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る。例えば、シリカ微粒子、疎水化されたシリカ微粒子、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）；金属酸化物（例えばチタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど）又はこれらの疎水化物、フルオロポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、疎水化されたシリカ微粒子、チタニア粒子、疎水化されたチタニア微粒子、が好適に挙げられる。
【００８８】
前記疎水化されたシリカ微粒子としては、例えば、ＨＤＫ　Ｈ２０００Ｔ、ＨＤＫ　Ｈ２０００／４、ＨＤＫ　Ｈ２０５０ＥＰ、ＨＶＫ２１、ＨＤＫ　Ｈ１３０３ＶＰ（いずれも、クラリアントジャパン社製）；Ｒ９７２、Ｒ９７４、ＲＸ２００、ＲＹ２００、Ｒ２０２、Ｒ８０５、Ｒ８１２、ＮＸ９０Ｇ（いずれも日本アエロジル株式会社製）などが挙

げられる。前記チタニア微粒子としては、例えば、Ｐ－２５（日本アエロジル株式会社製）；ＳＴＴ－３０、ＳＴＴ－６５Ｃ－Ｓ（いずれも、チタン工業株式会社製）；ＴＡＦ－１４０（富士チタン工業株式会社製）；ＭＴ－１５０Ｗ、ＭＴ－５００Ｂ、ＭＴ－６００Ｂ、ＭＴ－１５０Ａ（いずれも、テイカ株式会社製）などが挙げられる。前記疎水化された酸化チタン微粒子としては、例えば、Ｔ－８０５（日本アエロジル株式会社製）；ＳＴＴ－３０Ａ、ＳＴＴ－６５Ｓ－Ｓ（いずれも、チタン工業株式会社製）；ＴＡＦ－５００Ｔ、ＴＡＦ－１５００Ｔ（いずれも、富士チタン工業株式会社製）；ＭＴ－１００Ｓ、ＭＴ－１００Ｔ（いずれも、テイカ株式会社製）；ＩＴ－Ｓ（石原産業株式会社製）などが挙げられる。

【００８９】

前記外添剤の含有量としては、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、トナー母体粒子１００質量部に対して、０．３質量部～３．０質量部が好ましく、０．５質量部～２．０質量部がより好ましい。

【００９０】

前記外添剤の、トナー母体粒子に対する総被覆率としては、特に制限はないが、５０％～９０％であることが好ましく、６０％～８０％であることがより好ましい。

【００９１】

＜トナーの製造方法＞

本発明におけるトナーの製法や材料は、条件を満たしていれば公知のものが全て使用可能であり、特に限定されるものではないが、例えば、混練粉砕法や、水系媒体中にてトナー粒子を造粒する、いわゆるケミカル工法がある。

前記ケミカル工法としては、例えば、モノマーを出発原料として製造する懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法、分散重合法等；樹脂や樹脂前駆体を有機溶剤などに溶解して水系媒体中にて分散乃至乳化させる溶解懸濁法；溶解懸濁法において、活性水素基と反応可能な官能基を有する樹脂前駆体（反応性基含有プレポリマー）を含む油相組成物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に乳化乃至分散させ、該水系媒体中で、活性水素基含有化合物と、前記反応性基含有プレポリマーとを反応させる方法（製造方法（Ｉ））；樹脂や樹脂前駆体と適当な乳化剤からなる溶液に水を加えて転相させる転相乳化法；これらの工法によって得られた樹脂粒子を水系媒体中に分散させた状態で凝集させて加熱溶融等により所望サイズの粒子に造粒する凝集法などが挙げられる。これらの中でも、溶解懸濁法、前記製造方法（Ｉ）、凝集法で得られるトナーが、造粒性（粒度分布制御や、粒子形状制御等）の観点から好ましく、前記製造方法（Ｉ）で得られるトナーがより好ましい。

以下に、これらの製法についての詳細な説明をする。

【００９２】

前記混練粉砕法は、例えば、少なくとも着色剤、結着樹脂、離型剤を有するトナー材料を溶融混練したものを、粉砕し、分級することにより、前記トナーの母体粒子を製造する方法である。

【００９３】

前記溶融混練では、前記トナー材料を混合し、該混合物を溶融混練機に仕込んで溶融混練する。該溶融混練機としては、例えば、一軸又は二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所製ＫＴＫ型二軸押出機、東芝機械社製ＴＥＭ型押出機、ケイシーケイ社製二軸押出機、池貝鉄工所製ＰＣＭ型二軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、結着樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが好ましい。具体的には、溶融混練温度は、結着樹脂の軟化点を参考にして行われ、該軟化点より高温過ぎると切断が激しく、低温すぎると分散が進まないことがある。

【００９４】

前記粉砕では、前記混練で得られた混練物を粉砕する。この粉砕においては、まず、混練物を粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉砕したり、機械的に回転

するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

【００９５】

前記分級は、前記粉砕で得られた粉砕物を分級して所定粒径の粒子に調整する。前記分級は、例えば、サイクロン、デカンター、遠心分離器等により、微粒子部分を取り除くことにより行うことができる。

前記粉砕及び分級が終了した後に、粉砕物を遠心力などで気流中に分級し、所定の粒径のトナー母体粒子を製造することができる。

【００９６】

前記溶解懸濁法は、例えば、少なくとも結着樹脂乃至樹脂前駆体、着色剤、及び離型剤を含有してなるトナー組成物を有機溶媒中に溶解乃至分散させた油相組成物を、水系媒体中で分散乃至乳化させて水中油滴（Ｏ／Ｗ型）エマルションを作製することにより、トナーの母体粒子を製造する方法である。

【００９７】

前記トナー組成物を溶解乃至分散させる場合に用いる有機溶媒としては、沸点が１００℃未満の揮発性であることが、後の溶剤除去が容易になる点から好ましい。

該有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ－ｎ－ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、２－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶剤、これらの２種以上の混合溶剤が挙げられる。

【００９８】

前記溶解懸濁法では、油相組成物を水系媒体中で分散乃至乳化させる際に、必要に応じて、乳化剤や分散剤を用いても良い。

該乳化剤又は分散剤としては、公知の界面活性剤、水溶性ポリマー等を用いることができる。該界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸、リン酸エステル等）、カチオン界面活性剤（四級アンモニウム塩型、アミン塩型等）、両性界面活性剤（カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩型等）、非イオン界面活性剤（ＡＯ付加型、多価アルコール型等）等が挙げられる。界面活性剤は、１種単独又は２種以上の界面活性剤を併用してもよい。

該水溶性ポリマーとしては、セルロース系化合物（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びそれらのケン化物など）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム－アクリル酸エステル共重合体）、スチレン－無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

また、乳化又は分散の助剤として、上記の有機溶剤及び可塑剤等を併用することもできる。

【００９９】

本発明に係るトナーは、溶解懸濁法において、少なくとも結着樹脂、活性水素基と反応可能な官能基を有する結着樹脂前駆体（反応性基含有プレポリマー）、着色剤、及び離型剤を含む油相組成物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散乃至乳化させ、該油相組成物

中及び／又は水系媒体中に含まれる活性水素基含有化合物と、前記反応性基含有プレポリマーとを反応させる方法（製造方法（Ｉ））によりトナーの母体粒子を造粒して得ることが好ましい。

【０１００】

前記樹脂微粒子は、公知の重合方法を用いて形成することができるが、樹脂微粒子の水性分散液として得ることが好ましい。樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法としては、例えば、以下の（ａ）～（ｈ）に示す方法が挙げられる。

（ａ）ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法のいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｂ）ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｃ）ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好ましく、加熱により液状化してもよい。）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｄ）予め重合反応（例えば、付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等）により合成した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉砕機を用いて粉砕し、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤の存在下、水中に分散させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｅ）予め重合反応（例えば、付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等）により合成した樹脂を溶剤に溶解させた樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を形成した後、樹脂微粒子を適当な分散剤の存在下、水中に分散させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｆ）予め重合反応（例えば、付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等）により合成した樹脂を溶剤に溶解させた樹脂溶液に貧溶剤を添加する、又は予め溶剤に加熱溶解させた樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、溶剤を除去して樹脂微粒子を形成した後、樹脂微粒子を適当な分散剤の存在下、水中に分散させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｇ）予め重合反応（例えば、付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等）により合成した樹脂を溶剤に溶解させた樹脂溶液を、適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、減圧等によって溶剤を除去して、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

（ｈ）予め重合反応（例えば、付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等）により合成した樹脂を溶剤に溶解させた樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化させて、樹脂微粒子の水性分散液を調製する方法。

【０１０１】

前記樹脂微粒子の体積平均粒径は１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下がより好ましい。該樹脂微粒子の体積平均粒径が１０ｎｍ未満である場合、及び３００ｎｍを超える場合、トナーの粒度分布が悪化することがあるため好ましくない。

【０１０２】

前記油相の固形分濃度は、４０～８０％程度であることが好ましい。濃度が高すぎると、溶解乃至分散が困難になり、また粘度が高くなって扱いづらく、濃度が低すぎると、トナーの製造性が低下する。

【０１０３】

前記着色剤や離型剤等の結着樹脂以外のトナー組成物、及びそれらのマスターバッチ等は、それぞれ個別に有機溶剤に溶解乃至分散させた後、結着樹脂溶解液又は分散液に混合しても良い。

【０１０４】
前記水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）等が挙げられる。
【０１０５】
前記水系媒体中への分散乃至乳化の方法としては、特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。中でも、粒子の小粒径化の観点からは、高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常１０００～３００００ｒｐｍ、好ましくは５０００～２００００ｒｐｍである。分散時の温度としては、通常、０～１５０℃（加圧下）、好ましくは２０～８０℃である。
【０１０６】
前記有機溶媒を、得られた乳化分散体から除去するためには、特に制限はなく、公知の方法を使用することができ、例えば、常圧または減圧下で系全体を撹拌しながら徐々に昇温し、液滴中の有機溶剤を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。
【０１０７】
水系媒体に分散されたトナーの母体粒子を洗浄、乾燥する方法としては、公知の技術が用いられる。即ち、遠心分離機、フィルタープレスなどで固液分離した後、得られたトナーケーキを常温～約４０℃程度のイオン交換水に再分散させ、必要に応じて酸やアルカリでｐＨ調整した後、再度固液分離するという工程を数回繰り返すことにより不純物や界面活性剤などを除去した後、気流乾燥機や循環乾燥機、減圧乾燥機、振動流動乾燥機などにより乾燥することによってトナー粉末を得る。この際、遠心分離などでトナーの微粒子成分を取り除いても良いし、また、乾燥後に必要に応じて公知の分級機を用いて所望の粒径分布にすることができる。
【０１０８】
前記凝集法では、例えば、少なくとも結着樹脂からなる樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じて離型剤粒子分散液を混合し、凝集させることによりトナー母体粒子を製造する方法である。該樹脂微粒子分散液は、公知の方法、例えば乳化重合や、シード重合、転相乳化法等により得られ、該着色剤粒子分散液や、該離型剤粒子分散液は、公知の湿式分散法等により着色剤や、離型剤を水系媒体に分散させることで得られる。
【０１０９】
凝集状態の制御には、熱を加える、金属塩を添加する、ｐＨを調整するなどの方法が好ましく用いられる。
前記金属塩としては特に制限はなく、ナトリウム、カリウム等の塩を構成する一価の金属；カルシウム、マグネシウム等の塩を構成する二価の金属；アルミニウム等の塩を構成する三価の金属などが挙げられる。
前記塩を構成する陰イオンとしては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオンが挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウムや塩化アルミニウム及びその複合体や多量体が好ましい。
また、凝集の途中や凝集完了後に加熱することで樹脂微粒子同士の融着を促進することができ、トナーの均一性の観点から好ましい。さらに、加熱によりトナーの形状を制御することができ、通常、より加熱すればトナーは球状に近くなっていく。
【０１１０】
水系媒体に分散されたトナーの母体粒子を洗浄、乾燥する方法は、前述の方法等を用いることができる。
【０１１１】
また、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナー母体粒子に前記合着粒子を添加混合するが、更に疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

添加剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。なお、添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次添加剤を加えていけばよい。この場合、混合機の回転数、転動速度、時間、温度等を変化させてもよい。又はじめに強い負荷を、次に、比較的弱い負荷を与えてもよいし、その逆でもよい。使用できる混合設備としては、例えば、Ｖ型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー等が挙げられる。次いで、２５０メッシュ以上の篩を通過させて、粗大粒子、凝集粒子を除去し、トナーが得られる。

【０１１２】

（現像剤）

本発明の画像形成装置に搭載される現像剤は、前記トナーを少なくとも含有してなり、キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、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が、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

【０１１３】

前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、現像手段によるストレス等に対しても、経時に渡ってトナーの凝集体を生じにくく、現像剤担持体としての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のブレード等の層厚規制部材へのトナーの融着がなく、画像濃度安定性、及び転写性を良好に維持することで、良好で安定した画像品質が得られる。また、前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、現像手段による撹拌ストレス等に対しても、経時に渡ってトナーの凝集体を生じにくく、異常画像の発生を抑制すると共に、画像濃度安定性、及び転写性を良好に維持することで、良好で安定した画像品質が得られる。

【０１１４】

＜キャリア＞

前記キャリアとしては、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、芯粒子と、該芯粒子を被覆する樹脂層（被覆層）とを有するものが好ましい。

【０１１５】

＜＜芯粒子＞＞

前記芯粒子としては、磁性を有する芯粒子であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄、コバルト等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；各種合金、化合物等の磁性体を樹脂中に分散させた樹脂粒子などが挙げられる。これらの中でも、環境面への配慮の点で、Ｍｎ系フェライト、Ｍｎ－Ｍｇ系フェライト、Ｍｎ－Ｍｇ－Ｓｒ系フェライトなどが好ましい。

【０１１６】

－芯粒子の重量平均粒径Ｄｗ－

前記芯粒子の重量平均粒径Ｄｗは、レーザー回折乃至散乱法によって求めた前記芯粒子の粒度分布における積算値５０％での粒径をいう。前記芯粒子の重量平均粒径Ｄｗ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、１０μｍ～８０μｍが好ましく、２０μｍ～６５μｍがより好ましい。

【０１１７】

前記芯粒子の重量平均粒径Ｄｗの測定は、個数基準で測定された粒子の粒径分布（個数頻度と粒径との関係）をマイクロトラック粒度分布計（ＨＲＡ９３２０－Ｘ１００、Ｈｏｎｅｗｅｌｌ社製）を用いて下記に記載の条件にて測定し、下記式（III）を用いて算出した。なお、各チャネルは、粒径分布図における粒径範囲を測定幅単位に分割するための長さを表し、前記代表粒径は、各チャネルに保存する粒子粒径の下限値を採用した。

Ｄｗ＝｛１／Σ（ｎD3）｝×｛Σ（ｎD4）｝　・・・（III）

ただし、前記式（III）中、Ｄは、各チャネルに存在する芯粒子の代表粒径（μｍ）を表し、ｎは、各チャネルに存在する芯粒子の総数を表す。

［測定条件］
［１］粒径範囲：１００μｍ～８μｍ
［２］チャネル長さ（チャネル幅）：２μｍ
［３］チャネル数：４６
［４］屈折率：２．４２
【０１１８】
＜＜被覆層＞＞
前記被覆層は、少なくとも樹脂を含有しており、必要に応じてフィラー等の他の成分を含有していても良い。
【０１１９】
－樹脂－
キャリアの被覆層を形成するための樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）やその変性品、ポリスチレン、アクリル樹脂、アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルアルコール、塩化ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルエーテル等を含む架橋性共重合物；オルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂又はその変性品（例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリイミド等による変性品）；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；ユリア樹脂；メラミン樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；エポキシ樹脂；アイオノマー樹脂；ポリイミド樹脂、及びこれらの誘導体等が挙げられる。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、シリコーン樹脂が好ましい。
【０１２０】
前記シリコーン樹脂としては、特に制限はなく、一般的に知られているシリコーン樹脂の中から目的に合わせて適宜選択することができ、例えば、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン樹脂、およびアルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。
前記ストレートシリコーン樹脂としては、ＫＲ２７１、ＫＲ２７２、ＫＲ２８２、ＫＲ２５２、ＫＲ２５５、ＫＲ１５２（信越化学工業社製）、ＳＲ２４００、ＳＲ２４０５、ＳＲ２４０６（東レダウコーニングシリコーン社製）などが挙げられる。また、上記変性シリコーン樹脂の具体例としては、エポキシ変性物：ＥＳ－１００１Ｎ、アクリル変性シリコーン：ＫＲ－５２０８、ポリエステル変性物：ＫＲ－５２０３、アルキッド変性物：ＫＲ－２０６、ウレタン変性物：ＫＲ－３０５（以上、信越化学工業社製）、エポキシ変性物：ＳＲ２１１５、アルキッド変性物：ＳＲ２１１０（東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられる。
【０１２１】
なお、前記シリコーン樹脂は、単体で用いることも可能であるが、架橋反応性成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。該架橋反応性成分としては、シランカップリング剤等が挙げられる。該シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、アミノシランカップリング剤等が挙げられる。
【０１２２】
－フィラー－
前記フィラーとしては、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、導電性フィラー、非導電性フィラーなどが挙げられる。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、前記被覆層に、導電性フィラー及び非導電性フィラーを含有させることが好ましい。
【０１２３】
前記導電性フィラーは、粉体比抵抗値が１００Ω・ｃｍ以下のフィラーを指す。
前記非導電性フィラーは、粉体比抵抗値が１００Ω・ｃｍを超えるフィラーを指す。
前記フィラーの粉体比抵抗値の測定は、粉体抵抗測定システム（ＭＣＰ－ＰＤ５１、ダ

イアインスツルメンツ社製）及び抵抗率計（４端子４探針方式、ロレスターＧＰ、三菱化学アナリテック社製）を使用して、試料１．０ｇ、電極間隔３ｍｍ、試料半径１０．０ｍｍ、荷重２０ｋＮの条件にて測定することにより行った。

【０１２４】

－－導電性フィラー－－

前記導電性フィラーとしては、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、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム等の基体に二酸化スズや酸化インジウムを層として形成する導電性フィラー；カーボンブラックを用いて形成する導電性フィラーなどが挙げられる。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウムを含有する導電性フィラーが好ましい。

【０１２５】

－－非導電性フィラー－－

前記非導電性のフィラーとしては、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、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、二酸化珪素、酸化ジルコニウム等を用いて形成する非導電性フィラーなどが挙げられる。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウムを含有する非導電性フィラーが好ましい。

【０１２６】

＜＜キャリアの製造方法＞＞

前記キャリアの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、流動床型コーティング装置を使用して、前記芯粒子の表面に、前記樹脂及び前記フィラーを含有する被覆層形成溶液を塗布することにより製造する方法が好ましい。なお、前記被覆層形成溶液を塗布する際に、前記被覆層に含有される樹脂の縮合を進めてもよいし、前記被覆層形成溶液を塗布した後に、前記被覆層に含有される樹脂の縮合を進めてもよい。前記樹脂の縮合方法としては、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、前記被覆層形成溶液に、熱、光等を付与して樹脂を縮合する方法などが挙げられる。

【０１２７】

－キャリアの重量平均粒径Ｄｗ－

前記キャリアの重量平均粒径Ｄｗは、レーザー回折・散乱法によって求めた前記芯粒子の粒度分布における積算値５０％での粒径をいう。前記キャリアの重量平均粒径Ｄｗ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、１０μｍ～８０μｍが好ましく、２０μｍ～６５μｍがより好ましい。

【０１２８】

前記キャリアの重量平均粒径Ｄｗの測定は、個数基準で測定された粒子の粒径分布（個数頻度と粒径との関係）をマイクロトラック粒度分布計（ＨＲＡ９３２０－Ｘ１００、Ｈｏｎｅｗｅｌｌ社製）を用いて下記に記載の条件にて測定し、下記式（Ｖ）を用いて算出した。なお、各チャネルは、粒径分布図における粒径範囲を測定幅単位に分割するための長さを表し、前記代表粒径は、各チャネルに保存する粒子粒径の下限値を採用した。

Ｄｗ＝｛１／Σ（ｎＤ３）｝×｛Σ（ｎＤ４）｝　・・・（Ｖ）

ただし、前記式（Ｖ）中、Ｄは、各チャネルに存在するキャリアの代表粒径（μｍ）を表し、ｎは、各チャネルに存在するキャリアの総数を表す。

［測定条件］

［１］粒径範囲：１００ｎｍ～８μｍ

［２］チャネル長さ（チャネル幅）：２μｍ

［３］チャネル数：４６

［４］屈折率：２．４２

【０１２９】

前記現像剤が二成分現像剤である場合には、該二成分現像剤におけるトナーとキャリアの混合割合は、キャリアに対するトナーの質量比が２．０～１２．０質量％であることが

好ましく、２．５～１０．０質量％であることがより好ましい。
【０１３０】
（画像形成方法及び画像形成装置）
本発明に用いられる画像形成方法は、静電潜像形成工程（帯電工程と露光工程）と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。
本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電させる帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記静電潜像を複数色のトナーにより順次現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。
【０１３１】
―静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段―
前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。
前記静電潜像担持体（「電子写真感光体」、「感光体」と称することがある）としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体（ＯＰＣ）、等が挙げられる。これらの中でも、より高精細な画像が得られる点で、有機感光体（ＯＰＣ）が好ましい。
【０１３２】
前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜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行うことができ、静電潜像形成手段により行うことができる。
前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電手段（帯電器）と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光手段（露光器）とを少なくとも備える。
【０１３３】
前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜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。
前記帯電器としては、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、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それ自体公知の接触帯電器、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。
前記帯電器としては、静電潜像担持体に接触乃至非接触状態で配置され、直流及び交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。
また、前記帯電器が、静電潜像担持体にギャップテープを介して非接触に近接配置された帯電ローラであり、該帯電ローラに直流並びに交流電圧を重畳印加することによって静電潜像担持体表面を帯電するものが好ましい。
【０１３４】
前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。
前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができ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るが、例えば、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、等の各種露光器が挙げられる。
なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。
【０１３５】

－現像工程及び現像手段－

前記現像工程は、前記静電潜像を、前記トナーを用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を前記トナーを用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、前記トナーを収容し、前記静電潜像に該トナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適であり、トナー入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

【０１３６】

前記現像器は、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く、例えば、前記トナーを摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有するもの等が好適に挙げられる。

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、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。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【０１３７】

－転写工程及び転写手段－

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、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、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、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、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、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、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【０１３８】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は１つであってもよいし、２以上であってもよい。

前記転写器としては、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、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【０１３９】

－定着工程及び定着手段－

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色の現像剤に対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色の現像剤に対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着装置としては、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、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、該加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間

に未定着画像を形成させた記録媒体を通過させて加熱定着する手段であることが好ましい。前記加熱加圧手段における加熱は、通常、８０℃～２００℃が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【０１４０】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【０１４１】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、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、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

【０１４２】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、各工程は制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができ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、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【０１４３】

図５に、本発明の画像形成装置の第一例を示す。画像形成装置１００Ａは、感光体ドラム１０と、帯電ローラ２０と、露光装置（不図示）と、現像装置４０と、中間転写ベルト５０と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置６０と、除電ランプ７０とを備える。

【０１４４】

中間転写ベルト５０は、内側に配置されている３個のローラ５１で張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。３個のローラ５１の一部は、中間転写ベルト５０に転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することが可能な転写バイアスローラとしても機能する。また、中間転写ベルト５０の近傍に、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。さらに、転写紙９５にトナー像を転写するための転写バイアス（二次転写バイアス）を印加することが可能な転写ローラ８０が中間転写ベルト５０と対向して配置されている。また、中間転写ベルト５０の周囲には、中間転写ベルト５０に転写されたトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電装置５８が、中間転写ベルト５０の回転方向に対して、感光体ドラム１０と中間転写ベルト５０の接触部と、中間転写ベルト５０と転写紙９５の接触部との間に配置されている。

【０１４５】

現像装置４０は、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から構成されている。なお、各色の現像ユニット４５は、現像剤収容部４２、現像剤供給ローラ４３及び現像ローラ（現像剤担持体）４４を備える。また、現像ベルト４１は、複数のベルトローラで張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。さらに、現像ベルト４１の一部が感光体ドラム１０と接触している。

【０１４６】
次に、画像形成装置１００Ａを用いて画像を形成する方法について説明する。まず、帯電ローラ２０を用いて、感光体ドラム１０の表面を一様に帯電させた後、露光装置（不図示）を用いて、感光ドラム１０に露光光Ｌを露光し、静電潜像を形成する。次に、感光ドラム１０上に形成された静電潜像を、現像装置４０から供給されたトナーで現像してトナー像を形成する。さらに、感光体ドラム１０上に形成されたトナー像が、ローラ５１から印加された転写バイアスにより、中間転写ベルト５０上に転写（一次転写）された後、転写ローラ８０から印加された転写バイアスにより、転写紙９５上に転写（二次転写）される。一方、トナー像が中間転写ベルト５０に転写された感光体ドラム１０は、表面に残留したトナーがクリーニング装置６０により除去された後、除電ランプ７０により除電される。

【０１４７】
図６に、本発明で用いられる画像形成装置の第二例を示す。画像形成装置１００Ｂは、現像ベルト４１を設けずに、感光体ドラム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が直接対向して配置されている以外は、画像形成装置１００Ａと同様の構成を有する。

【０１４８】
図７に、本発明で用いられる画像形成装置の第三例を示す。画像形成装置１００Ｃは、タンデム型カラー画像形成装置であり、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（ＡＤＦ）４００とを備える。

複写装置本体１５０の中央部に設けられている中間転写ベルト５０は、３個のローラ１４、１５及び１６に張架されている無端ベルトであり、図中、矢印方向に移動することができる。ローラ１５の近傍には、トナー像が記録紙に転写された中間転写ベルト５０上に残留したトナーを除去するためのクリーニングブレードを有するクリーニング装置１７が配置されている。ローラ１４及び１５により張架された中間転写ベルト５０に対向すると共に、搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの画像形成ユニットが並置されている。また、画像形成ユニット１２０の近傍には、露光装置２１が配置されている。さらに、中間転写ベルト５０の画像形成ユニット１２０が配置されている側とは反対側には、二次転写ベルト２４が配置されている。なお、二次転写ベルト２４は、一対のローラ２３に張架されている無端ベルトであり、二次転写ベルト２４上を搬送される記録紙と中間転写ベルト５０は、ローラ１６と２３の間で接触することができる。また、二次転写ベルト２４の近傍には、一対のローラに張架されている無端ベルトである定着ベルト２６と、定着ベルト２６に押圧されて配置された加圧ローラ２７とを備える定着装置２５が配置されている。なお、二次転写ベルト２４及び定着装置２５の近傍に、記録紙の両面に画像を形成する場合に、記録紙を反転させるためのシート反転装置２８が配置されている。

【０１４９】
次に、画像形成装置１００Ｃを用いて、フルカラー画像を形成する方法について説明する。まず、原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）４００の原稿台１３０上に、カラー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、カラー原稿をセットし、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場合は、原稿が搬送されてコンタクトガラス３２上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス３２上に原稿をセットした場合は、直ちに、スキャナ３００が駆動し、光源を備える第１走行体３３及びミラーを備える第２走行体３４が走行する。このとき、第１走行体３３から照射された光の原稿面からの反射光を第２走行体３４で反射した後、結像レンズ３５を介して、読み取りセンサ３６で受光することにより、原稿が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報が得られる。

【０１５０】
各色の画像情報は、各色の画像形成ユニット１２０に伝達され、各色のトナー像が形成

される。各色の画像形成ユニット１２０は、図８に示すように、それぞれ、感光体ドラム１０と、感光体ドラム１０を一様に帯電させる帯電ローラ１６０と、各色の画像情報に基づいて、感光体ドラム１０に露光光Ｌを露光し、各色の静電潜像を形成する露光装置と、静電潜像を各色の現像剤で現像して各色のトナー像を形成する現像装置６１と、トナー像を中間転写ベルト５０上に転写させるための転写ローラ６２と、クリーニングブレードを有するクリーニング装置６３と、除電ランプ６４とを備える。

各色の画像形成ユニット１２０で形成された各色のトナー像は、ローラ１４、１５及び１６に張架されて移動する中間転写体５０上に順次転写（一次転写）され、重ね合わされて複合トナー像が形成される。

【０１５１】

一方、給紙テーブル２００においては、給紙ローラ１４２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１４５で１枚ずつ分離して給紙路１４６に送出し、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。あるいは、給紙ローラを回転して手差しトレイ５４上の記録紙を繰り出し、分離ローラ５２で１枚ずつ分離して手差し給紙路５３に導き、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、記録紙の紙粉を除去するためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。次に、中間転写ベルト５０上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ４９を回転させることにより、中間転写ベルト５０と二次転写ベルト２４との間に記録紙を送出させ、複合トナー像を記録紙上に転写（二次転写）する。なお、複合トナー像を転写した中間転写ベルト５０上に残留したトナーは、クリーニング装置１７により除去される。

【０１５２】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写ベルト２４により搬送された後、定着装置２５により複合トナー像が定着される。次に、記録紙は、切換爪５５により搬送経路が切り換えられ、排出ローラ５６により排紙トレイ５７上に排出される。あるいは、記録紙は、切換爪５５により搬送経路が切り換えられ、シート反転装置２８により反転され、裏面にも同様にして画像が形成された後、排出ローラ５６により排紙トレイ５７上に排出される。

【０１５３】

本発明の画像形成装置は、高画質な画像を長期にわたって提供することができる。

【実施例】

【０１５４】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。ただし、「部」は、特に明示しない限り「質量部」を表し、「％」は、特に明示しない限り「質量％」を表す。

【０１５５】

－結着樹脂Ａ－１の合成－

窒素導入管、脱水管、攪拌器、及び熱伝対を装備した反応容器中に、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物３４６部とビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物９４部とをモル比（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物）で８０／２０、イソフタル酸１１６部とアジピン酸４４部とをモル比（イソフタル酸／アジピン酸）で７０／３０とし、ＯＨ／ＣＯＯＨ＝１．３３となるように仕込み、５００ｐｐｍのチタンテトライソプロポキシドと共に常圧で２３０℃で１０時間反応させた。次いで、反応容器に安息香酸２６部を加え、１０ｍｍＨｇ～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応後、反応容器に無水トリメリット酸１１部を入れ、１８０℃、常圧で３時間反応し、［結着樹脂Ａ－１］を得た。

【０１５６】

－結着樹脂Ａ－２の合成－

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した反応容器中に、ビスフェノールＡプ

ロピレンオキサイド２モル付加物３４６部とビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物９４部とをモル比（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物）で８０／２０、イソフタル酸１１６部とアジピン酸４４部とをモル比（イソフタル酸／アジピン酸）で７０／３０とし、ＯＨ／ＣＯＯＨ＝１．３３となるように仕込み、５００ｐｐｍのチタンテトライソプロポキシドと共に常圧で２３０℃で１０時間反応させた。次いで、１０ｍｍＨｇ～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応後、反応容器に無水トリメリット酸１１部を入れ、１８０℃、常圧で３時間反応し、［結着樹脂Ａ－２］を得た。

【０１５７】

－結着樹脂Ａ－３の合成－

結着樹脂Ａ－１の合成において、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物２１６部とビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物２３５部とに（モル比（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物）で５０／５０）、イソフタル酸１６６部とアジピン酸０部とに（モル比（イソフタル酸／アジピン酸）で１００／０）、ＯＨ／ＣＯＯＨを１．２９に変えた以外は、決着樹脂Ａ－１の合成と同様にして、［結着樹脂Ａ－３］を得た。

【０１５８】

－結着樹脂Ｂ－１の合成－

結着樹脂Ａ－３を２．８部と、テレフタル酸ビス（２－ヒドロキシエチル）（以下、「ＢＨＥＴ」と略記する）５．２部とを３つ口のセパラブルフラスコに投入して減圧下、マントルヒーターで１０分間１５０℃にて加熱し乾燥させた。次に乾留管をとりつけた状態で、５０℃まで冷却させてから酢酸エチルを投入し、撹拌して試薬を溶解させた。溶解後、イソホロンジイソシアネート（以下、「ＩＰＤＩ」と略記する）を３分間かけて２．３部投入し、さらにスズ触媒（Ｔｉｎ（ＩＩ）２－ｅｔｈｙｌｈｅｘａｎｏａｔｅ）を０．０５部投入した。急激に温度が高くならないことを確認した後、徐々に溶解液の温度を上げ、８０℃で安定したことを確認してから５時間攪拌し、［結着樹脂Ｂ－１］を合成した。この反応は、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．９５の比率であった。

なお、ＢＨＥＴとＩＰＤＩとが反応して生成される樹脂部分は、酢酸エチル難溶性であった。

【０１５９】

－結着樹脂Ｂ－２の合成－

結着樹脂Ｂ－１の合成において、結着樹脂Ａ－２を１．５部とＢＨＥＴを６．５部とに変えた以外は、結着樹脂Ｂ－１と同様にして、［結着樹脂Ｂ－２］を合成した。

【０１６０】

－結着樹脂Ｂ－３の合成－

結着樹脂Ｂ－１の合成において、結着樹脂Ａ－２を１．６部とＢＨＥＴを６．４部とに変えた以外は、結着樹脂Ｂ－１と同様にして、［結着樹脂Ｂ－３］を合成した。

【０１６１】

－結着樹脂Ｂ－４の合成－

結着樹脂Ｂ－１の合成において、結着樹脂Ａ－２を２．７部とＢＨＥＴを５．３部とに変えた以外は、結着樹脂Ｂ－１と同様にして、［結着樹脂Ｂ－４］を合成した。

【０１６２】

－結着樹脂Ｂ－５の合成－

結着樹脂Ｂ－１の合成において、結着樹脂Ａ－２を２．０部とＢＨＥＴを６．０部とに変えた以外は、結着樹脂Ｂ－１と同様にして、［結着樹脂Ｂ－５］を合成した。

【０１６３】

－ポリエステルプレポリマーの合成－

冷却管、撹拌機及び窒素挿入管を備えた反応槽中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２ｍｏｌ付加物７２０質量部、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２ｍｏｌ付加物９０質量部、テレフタル酸２９０質量部、及びテトラブトキシチタネート１質量部を入

れ、窒素気流下にて２３０℃、常圧で、生成する水を留去しながら８時間反応させた。次いで、１０～１５ｍｍＨｇの減圧下にて７時間反応させ、中間体ポリエステルを得た。得られた中間体ポリエステルは、重量平均分子量（Ｍｗ）が９，３００であった。

【０１６４】

次に、冷却管、撹拌機及び窒素挿入管を備えた反応槽中に、得られた中間体ポリエステル４００質量部、イソホロンジイソシアネート９５質量部、及び酢酸エチル５００質量部を入れ、窒素気流下にて８０℃で８時間反応させて、末端にイソシアネート基を有する［ポリエステルプレポリマー］の５０質量％酢酸エチル溶液を得た。得られたポリエステルプレポリマーの遊離イソシアネート質量％は、１．４７％であった。

【０１６５】

（実施例１）

＜トナー１の製造＞

－マスターバッチ（ＭＢ）の調製－

水１，２００部、カーボンブラック（Ｐｒｉｎｔｅｘ３５デクサ製）〔ＤＢＰ吸油量＝４２ｍＬ／１００ｍｇ、ｐＨ＝９．５〕５４０部、及び［ポリエステル樹脂Ａ－１］を１，２００部加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を２本ロールを用いて１５０℃で３０分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉砕し、［マスターバッチ］を得た。

【０１６６】

－離型剤分散液の調製－

撹拌棒及び温度計をセットした容器にカルナウバワックス（ＷＡ－０５、セラリカ野田社製）７０質量部、結着樹脂Ａ－１１４０質量部、及び酢酸エチル２９０質量部を入れ、撹拌下７５℃に昇温し、７５℃のまま１．５時間保持した後、１時間で３０℃に冷却し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度５ｋｇ／ｈｒ、ディスク周速度６ｍ／ｓｅｃ、０．５ｍｍジルコニアビーズを８０体積％充填、３パスの条件で、分散を行い［離型剤分散液］を得た。

【０１６７】

－油相１の作製－

温度計及び撹拌機を備えた容器に、［結着樹脂Ａ－１］１１３質量部、［結着樹脂Ｂ－１］４０質量部、［離型剤分散液］４０質量部、［マスターバッチ］４２質量部、及び酢酸エチル１５０質量部を入れて、撹拌機にてプレ分散させた後、ＴＫ式ホモミキサー（特殊機化社製）にて回転数５，０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させて［油相１］を得た。

【０１６８】

－樹脂微粒子の水分散液の製造－

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水６００質量部、スチレン１２０質量部、メタクリル酸１００質量部、アクリル酸ブチル４５質量部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム塩（エレミノールＪＳ－２、三洋化成工業社製）１０質量部、及び過硫酸アンモニウム１質量部を仕込み、４００回転／分で２０分撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。この乳濁液を加熱して、系内温度７５℃まで昇温し、６時間反応させた。さらに１％過硫酸アンモニウム水溶液３０質量部を加え、７５℃で６時間熟成して［樹脂微粒子の水分散液］を得た。この［樹脂微粒子の水分散液］中に含まれる粒子の体積平均粒径は６０ｎｍであり、樹脂分の重量平均分子量は１４０，０００、Ｔｇは７３℃であった。

【０１６９】

－水相の調製－

水９９０質量部、［樹脂微粒子の水分散液］８３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４８．５質量％水溶液（エレミノールＭＯＮ－７、三洋化成工業社製）３７質量部、及び酢酸エチル９０質量部を混合撹拌し、［水相］を得た。

【０１７０】

－乳化乃至分散－

前記［油相１］３９３質量部に［ポリエステルプレポリマー］の酢酸エチル溶液５８質量部、及びイソホロンジアミンの５０質量％酢酸エチル溶液３．５質量部を添加し、ＴＫ式ホモミキサー（特殊機化社製）にて回転数５，０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散して［油相１’］を得た。次いで、撹拌機及び温度計をセットした別の容器内に［水相］５５０質量部を入れ、ＴＫ式ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて１１，０００ｒｐｍで攪拌しながら、［油相１’］を添加し、１分間乳化して［乳化スラリー１］を得た。

【０１７１】

－脱溶剤～洗浄～乾燥－

撹拌機及び温度計をセットした容器内に、［乳化スラリー１］を投入し、３０℃で８時間脱溶剤して、［スラリー１］を得た。得られた［スラリー１］を４０℃で４時間保持した後、減圧濾過し、以下の洗浄処理を行った。

（１）濾過ケーキにイオン交換水１００質量部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数６，０００ｒｐｍで５分間）した後濾過した。

（２）前記（１）の濾過ケーキにイオン交換水１００質量部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数６，０００ｒｐｍで５分間）した後、攪拌下で１質量％塩酸をｐＨ３．３程度になるまで加え、その状態で１時間撹拌を続けた後濾過した。

（３）前記（２）の濾過ケーキにイオン交換水３００質量部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数６，０００ｒｐｍで５分間）した後濾過する操作を２回行い、濾過ケーキ１を得た。

【０１７２】

得られた濾過ケーキ１を循風乾燥機にて４０℃で４８時間乾燥した。その後目開き７５μｍメッシュで篩い、［トナー母体粒子１］を作製した。

【０１７３】

－混合－

上記［トナー母体粒子１］に対して疎水性シリカ（ＨＤＫ－２０００、ワッカー・ケミー社製）を母粒子１００部に対して１．５部添加し、２０Ｌヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）にて周速３３ｍ／ｓにて５分間混合した。上記を５００メッシュの篩により風篩し、［トナー１］を得た。

【０１７４】

（実施例２～１３、比較例２～５）

実施例１の－油相の調製－において、表１に示すような組成にした以外は、実施例１と同様にして、実施例２～１３、比較例２～５のトナーを得た。また、得られたトナーのそれぞれについて、下記の物性測定を行った。測定結果は表１に併記した。

【０１７５】

（比較例１）

実施例１のトナーの製造の全体において、［結着樹脂Ａ－１］を［結着樹脂Ａ－２］に置き換えた以外は、実施例１と同様にして、比較例１のトナーを得た。また、得られたトナーについて、下記の物性測定を行った。測定結果は表１に併記した。

【０１７６】

＜トナー加熱物の赤外全反射吸収測定（ＦＴＩＲ－ＡＴＲ）＞

－トナー加熱物の作製－

得られたそれぞれのトナー０．８ｇを、４０ｋＮの力をかけて直径２０ｍｍのペレットになるよう加圧成形した。加圧成形したものを、顕微鏡用冷却加熱ステージ（ジャパンハイテック社製）で、昇温速度１３０℃／ｍｉｎで２４℃から１６０℃まで加熱し、２分間保持した後、室温まで冷却し、トナー加熱物を得た。

－トナー非加熱物の作製－

得られたそれぞれのトナー０．８ｇを、４０ｋＮの力をかけて直径２０ｍｍのペレットになるよう加圧成形し、トナー非加熱物を得た。

【０１７７】

－相対強度値（トナー加熱物の離型剤の強度値／結着樹脂の強度値（Ｗｋ／Ｒｋ）、又は

トナー非加熱物の離型剤の強度値／結着樹脂の強度値（Ｗｎ／Ｒｎ））の算出－
ピーク強度比Ｗｋ／Ｒｋ及びＷｎ／Ｒｎはフーリエ変換赤外分光分析測定装置（Ａｖａｔａｒ３７０／ＴｈｅｒｍｏＳｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）ＡＴＲ法（全反射法）を用いて測定したスペクトルから求めた。スペクトルは、得られたトナー加熱物又はトナー非加熱物をＡＴＲユニットで固定したものを測定して得られる。
測定条件は以下のようにした。
［測定条件］
入射角：４５°
ＡＴＲプリズム：Ｇｅ結晶
反射：１回反射
分解能：４ｃｍ$^{-1}$
積算回数：２０回
対象となるピークは、離型剤由来のピークは、メチレン基由来の２，８５０ｃｍ$^{-1}$のピーク、結着樹脂由来のピークは、芳香族環由来の８２８ｃｍ$^{-1}$のピークである。これらの吸光度の高さの比から、相対強度値を求めた。

【０１７８】

＜トナー加熱物とトナー非加熱物との関係（前記式（２））＞
トナー加熱物の相対強度比（トナー加熱物の離型剤由来のピーク強度（Ｗｋ）／結着樹脂由来のピーク強度（Ｒｋ））と、トナー非加熱物の相対強度比（トナー非加熱物の離型剤由来のピーク強度（Ｗｎ）／結着樹脂由来のピーク強度（Ｒｎ））と、の比［（Ｗｎ／Ｒｎ）／（Ｗｋ／Ｒｋ）］においても、上記で得られたピーク強度の比から算出した。

【０１７９】

＜ＧＰＣのシグナル強度差（最大）＞
トナーのＴＨＦ可溶成分のＧＰＣにより測定される分子量分布は、下記のように測定した。

【０１８０】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定装置：ＧＰＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）
カラム：ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２０００、ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ２５００、ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＺ３０００
温度：４０℃
溶媒：ＴＨＦ
流速：０．３５ｍＬ／ｍｉｎ
試料：０．１５質量％に調整したＴＨＦ試料溶液
試料の前処理：トナーをテトラヒドロフランＴＨＦ（安定剤含有、和光純薬社製）に０．１５質量％で溶解後０．４５μｍフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いた。

【０１８１】

測定は前記ＴＨＦ試料溶液を１０μＬ～２００μＬ注入して行った。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

【０１８２】

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、分子量＝３７２００、６２００、２５００、５８９の東ソー社製ＴＳＫ標準ポリスチレン、分子量２８４００、２０２９８、１０９００、４７８２、１６８９、１３０９の昭和電工製標準ポリスチレン及びトルエンを用いた。検出器にはＲＩ（屈折率）検出器を用いた。

【０１８３】

＜ブロック共重合体の質量比（Ｌ２／Ｌ１）＞
ブロック共重合体の質量比（Ｌ２／Ｌ１）については、樹脂Ｂ－１～Ｂ－５における原料比（樹脂Ａ－１～Ａ－３とＢＨＥＴとの比）により算出した。

【０１８４】

【表１】

	トナーNo.	結着樹脂				離型剤分散液	トナー加熱物のATR (Wk/Rk)	トナー加熱物とトナー非加熱物との関係 (Wk/Rk)/(Wn/Rn)	GPCのシグナル強度差（最大）	ブロック共重合体の質量比（Ｌ２/Ｌ１）
		種類	量（部）	種類	量（部）					
実施例１	トナー１	A-1	113	B-1	40	40	0.20	0.65	25	1.9
実施例２	トナー２	A-1	123	B-2	30	40	0.20	0.84	26	4.2
実施例３	トナー３	A-1	93	B-1	45	55	0.25	0.65	29	1.9
実施例４	トナー４	A-1	98	B-2	40	55	0.25	0.84	25	4.2
実施例５	トナー５	A-1	88	B-1	50	55	0.25	0.75	27	1.9
実施例６	トナー６	A-1	108	B-1	45	40	0.20	0.75	27	1.9
実施例７	トナー７	A-1	102	B-1	45	46	0.22	0.84	26	1.9
実施例８	トナー８	A-1	112	B-1	35	46	0.22	0.65	25	1.9
実施例９	トナー９	A-1	115	B-2	32	46	0.22	0.75	25	4.2
実施例１０	トナー１０	A-1	105	B-1	42	46	0.22	0.75	28	1.9
実施例１１	トナー１１	A-1	113	B-3	34	46	0.22	0.75	27	4.0
実施例１２	トナー１２	A-1	106	B-4	41	46	0.22	0.75	25	2.0
実施例１３	トナー１３	A-1	110	B-5	37	46	0.22	0.75	25	3.0
比較例１	トナー１４	A-2	113	B-1	40	40	0.22	0.75	33	3.0
比較例２	トナー１５	A-1	93	B-5	42	58	0.26	0.75	25	3.0
比較例３	トナー１６	A-1	124	B-5	32	37	0.19	0.75	26	3.0
比較例４	トナー１７	A-1	102	B-5	45	46	0.22	0.85	27	3.0
比較例５	トナー１８	A-1	117	B-5	30	46	0.22	0.63	25	3.0

【０１８５】

次に、得られたトナーについて、以下のように、耐熱保存性、低温定着性、環境安定性、及び画像品質の評価を行った。画像品質の評価は、光沢ムラ、分離安定性、異常画像のなさ（ポチ）、及び画像濃度ムラの評価による。評価結果は、表２に記載した。

【０１８６】

＜耐熱保存性＞

トナーを５０℃、８時間保管後、４２メッシュの篩にて２分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性の指標とした。

耐熱保存性は以下の４段階で評価した。

【０１８７】

［評価基準］

◎：５％未満。全く問題ないレベル

○：５～１０％。全く問題ないレベル

△：１０～２５％。若干保存性が悪いが、実用上問題ないレベル

×：２５％以上。高品質なトナーとして問題のあるレベル

【０１８８】

＜低温定着性＞

図画像は、画像形成装置（「ＩＰＳＩＯ　Ｃｏｌｏｒ　８１００」；株式会社リコー社製）をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、厚紙（「複写印刷用紙＜１３５＞」；株式会社ＮＢＳリコー製）をセットし、ベタ画像で１．０±０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}のトナーが現像されるように調節した。得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【０１８９】

［評価基準］

◎：定着下限が１２０℃未満

○：定着下限が１２０℃以上１３５℃未満

△：定着下限が１３５℃以上１５０℃未満

×：定着下限が１５０℃以上

【０１９０】

＜光沢ムラ＞
画像形成装置を用いて、まず、ｍｏｎｄｉ社製ｍｏｎｄｉ　Ｃｏｌｏｒ　Ｃｏｐｙ　３００（坪量：３００ｇ／ｍ^2）に、付着量１．００±０．０３ｍｇ／ｃｍ^{2}にて、評価用チャート（図９）の１枚目の画像と、２枚目の全ベタ画像を続けて形成し、紙送りの線速度：４００ｍｍ／秒、面圧：１．６ｋｇｆ／ｃｍ^2、ニップ幅：１５ｍｍとして、定着温度を変化させて定着し、それぞれの定着温度での前記２枚目の定着画像を光沢ムラの評価画像とした。光沢残像の評価は、光沢度計ＶＧ－７０００（日本電色工業製）を用いて、前記評価画像の評価部位（１）、及び（２）のそれぞれ任意の３箇所の６０度光沢度を測定し、それぞれの平均光沢度を求め、これらの光沢度差が２０％以上となる定着温度を調べた。

【０１９１】
［評価基準］
◎：なお、前記光沢度差が２０％以上となる定着温度が１９０℃以上又は
　　前記光沢度差が２０％以上にならないもの
○：前記光沢度差が２０％以上となる定着温度が１８０℃以上１９０℃未満であるもの
△：前記光沢度差が２０％以上となる定着温度が１７０℃以上１８０℃未満であるもの
×：前記光沢度差が２０％以上となる定着温度が１７０℃未満であるもの

【０１９２】
＜分離安定性＞
記録媒体を定着ローラから剥離するのに必要な分離抵抗力を、図１０に示す記録媒体の押し付け力の測定装置を用いて測定し、分離安定性を評価した。
記録媒体の押し付け力の測定装置において、図に示すように荷重４０６がかかることで記録媒体Ｓは測定爪４０５に押し付けられる形で搬送される。このとき、測定爪４０５の他端に支点４０４を介して設けられているロードセル４０３により、記録媒体の押し付け力が読み取られる。ロードセル４０３により読み取られる値が分離抵抗力である。測定爪４０５は、定着ローラ４０１及び加圧ローラ４０２の間のニップ部Ｎの直後の定着ローラ４０１の側に設けられる。

【０１９３】
このとき、記録媒体の押し付け力の測定装置を、治具により測定爪４０５が適切な位置になるように、画像形成装置の定着部に固定した。また、記録媒体Ｓとして、Ａ４用紙タイプ６２００紙（リコー社製）を用い、トナーの付着量を０．８５±０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}の３ｃｍ×１０ｃｍ未定着ベタ画像を、上端から３ｃｍで左右方向の中央部に作成した。この未定着ベタ画像を、定着温度１６０℃で定着させるときに発生する分離抵抗力を測定し、下記基準で評価した。

【０１９４】
［評価基準］
◎：分離抵抗力が２００ｇｆ未満
○：分離抵抗力が２００ｇｆ以上３００ｇｆ以下
△：分離抵抗力が３００ｇｆより大きく、４００ｇｆ以下
×：分離抵抗力が４００ｇｆより大きい

【０１９５】
＜環境安定性＞
画像形成装置（株式会社リコー製、Ｒｉｃｏｈ　ＭＰ　Ｃ３０５ＳＰ）の現像機内の現像ローラの線速を変更できるように改造した装置を使用して下記の条件で画像形成を行った。なお、特に記載がない場合、剤容量は１１０ｇ、現像機内の現像ローラの線速を２６６ｍｍ／ｓｅｃとした。
０枚以上１０，０００枚未満までを２３℃で５０％ＲＨ、１０，０００枚以上２０，０００枚未満までを２８℃で８５％ＲＨ、２０，０００枚以上３０，０００枚未満までを１５℃で３０％ＲＨの条件で、画像面積率５％画像及び画像面積率２０％画像を１，０００枚ごとに交互に出力した。この実機作像を３セットで９０，０００枚まで実施した。

上記１０，０００枚の画像形成終了後と９０，０００枚の画像形成終了後にスリーブ上から現像剤を少量採取し、ブローオフ法により帯電量変化を求め、下記基準により評価した。

【０１９６】

［評価基準］

◎：帯電量の変化が２．０μｃ／ｇ未満

○：帯電量の変化が５．０μｃ／ｇ未満

△：帯電量の変化が８．０μｃ／ｇ未満

×：帯電量の変化が８．０μｃ／ｇ超

【０１９７】

＜異常画像のなさ（ポチ）＞

前記画像形成装置を用いて、１枚以上１０，０００枚未満までを２３℃で５０％ＲＨ、１０，０００枚以上２０，０００枚未満までを２８℃で８５％ＲＨ、２０，０００枚以上３０，０００枚未満までを１５℃で３０％ＲＨの条件で、画像面積率５％画像及び画像面積率２０％画像を１，０００枚ごとに交互に出力した。この実機作像を３セットで９０，０００枚まで実施した。この後、サンプル画像として、全ベタ画像を３枚のＡ３サイズ紙に出力し、それぞれにおける白抜けやスジを目視で評価した。

評価については、予め作成されているランク見本用の全ベタ画像と、サンプル画像とを目視で比べる官能評価法にて行った。

【０１９８】

［評価基準］

◎：画像に白抜けやスジは見られず、全く問題ないレベル

○：画像にわずか（目安として全画像で２～１０個ほど）に直径０．５ｍｍ以下の白抜けが見られるが、全く問題ないレベル

△：画像の一部（目安として全画像で１０～２５個ほど）に直径０．５ｍｍ以下の白抜けが見られるが、実用上問題ないレベル

×：画像に白抜けが見られる（全画像で２５個以上）、直径０．５ｍｍ以上の白抜けがみられる、又は画像に色抜けしたスジがみられるなど高品質なトナーとして問題のあるレベル

【０１９９】

＜画像濃度ムラ＞

前記画像形成装置を用いて、印字率６［％］のテスト画像をＡ３サイズ紙に連続で５万枚出力した。この後、サンプル画像として、ハーフトーン画像を３枚のＡ３サイズ紙に出力し、それぞれにおけるボソツキを目視で評価した。評価については、予め作成されているランク見本用のハーフトーン画像と、サンプル画像とを目視で比べる官能評価法にて行った。

【０２００】

［評価基準］

◎：画像に粗は見られず、全く問題ないレベル

○：画像の一部（目安として全画像の５％ほど）にわずかに粗が見られるが、全く問題ないレベル

△：画像の一部（目安として全画像の１０～２５％ほど）に若干の粗が見られるが、実用上問題ないレベル

×：画像に粗が見られ（目安として全画像の２５％以上）、高品質なトナーとして問題のあるレベル

【０２０１】

＜総合評価＞

総合評価の評価基準は以下の通りである。全ての項目が○又は◎であるものを◎、△が１つ以上あるが使用上は問題ないものを○、×が１つ以上のものを×として判定した。

【０２０２】

［評価基準］
◎：非常に優れている
○：優れている
△：実用に耐える
×：実用に耐えない

【０２０３】
【表２】

	耐熱保存性	低温定着性	光沢ムラ	分離安定性	環境安定性	異常画像のなさ（ポチ）	画像濃度ムラ	総合
実施例１	○	◎	△	△	◎	◎	◎	○
実施例２	◎	△	△	△	◎	◎	○	○
実施例３	△	○	○	○	◎	△	◎	○
実施例４	○	△	◎	◎	△	◎	△	○
実施例５	△	○	○	◎	△	○	△	△
実施例６	◎	△	△	△	◎	◎	◎	○
実施例７	○	△	○	◎	○	◎	△	○
実施例８	△	○	○	△	◎	○	◎	○
実施例９	△	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例１０	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例１１	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例１２	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例１３	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例１	×	◎	△	◎	×	×	×	×
比較例２	×	◎	◎	◎	△	×	◎	×
比較例３	◎	△	×	×	◎	◎	◎	×
比較例４	◎	△	△	◎	△	◎	×	×
比較例５	×	◎	◎	○	◎	×	◎	×

【０２０４】
本発明である実施例１～１３について、耐熱保存性、低温定着性、光沢ムラ、分離安定性、環境安定性、異常画像のなさ（ポチ）、画像濃度ムラが十分に優れる結果となっている。この中でも、特に、実施例１１、１２、１３についてはその結果が優れる結果となっている。これに対して、比較例１～５のトナーに関しては耐熱保存性、光沢ムラ、分離安定性、環境安定性、異常画像のなさ（ポチ）、画像濃度ムラがいずれかが、高品質なトナーとしては、実用上問題のある結果となっている。

【０２０５】
本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。
＜１＞　結着樹脂、及び離型剤を含有するトナーであって、
前記トナーを加熱したトナー加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｋ）と樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（１）の関係を満たし、
前記トナーを加熱しないトナー非加熱物のＦＴＩＲ－ＡＴＲ法（全反射吸収赤外分光）法測定時の離型剤ピーク（Ｗｎ）と樹脂ピーク（Ｒｎ）と前記離型剤ピーク（Ｗｋ）と前記樹脂ピーク（Ｒｋ）とが、下記式（２）の関係を満たし、
前記トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶成分のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布において、分子量が３００以上５，０００以下の範囲における任意の分子量Ｍを選んだとき、前記分子量Ｍの±３００の範囲における以下に定義されるピーク強度の最大値と最小値の差が３０以下であることを特徴とするトナー。

$$0.20 \leqq Wk/Rk \leqq 0.25 \quad \text{式（１）}$$

$$0.65 \leqq (Wn/Rn)/(Wk/Rk) \leqq 0.84 \quad \text{式（２）}$$

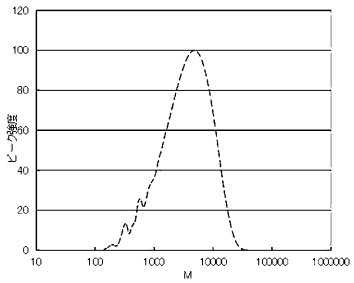
ピーク強度：ＧＰＣ測定により、縦軸が強度、横軸が分子量の分子量分布曲線でプロットし、分子量が２０，０００以下の範囲において最大となる強度の値を１００としたときの相対的な値

＜２＞　前記結着樹脂が、樹脂（Ａ）とブロック共重合体（Ｂ）とを含み、
前記ブロック共重合体（Ｂ）が、前記樹脂（Ａ）と相溶性をもつ樹脂、及び酢酸エチル難溶性の樹脂を含有する前記＜１＞に記載のトナーである。
＜３＞　前記ブロック共重合体（Ｂ）において、前記樹脂（Ａ）と相溶性をもつ樹脂（Ｌ１）と前記酢酸エチル難溶性樹脂（Ｌ２）との配合質量比が、２≦Ｌ２／Ｌ１≦４である前記＜２＞に記載のトナーである。
＜４＞　前記結着樹脂を含む液体を、水系媒体中に分散して水中油滴（Ｏ／Ｗ型）エマルションを作製する工程を含む前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナーを製造することを特徴とするトナーの製造方法である。
＜５＞　前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。
＜６＞　静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、
前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、
前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段と、を有し、
前記トナーが、前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置である。
＜７＞　静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを有し、画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジであって、前記トナーが、前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジである。
＜８＞　静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、
前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、
前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、
前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程と、を有し、
前記トナーが、前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法である。
【０２０６】
前記＜１＞から＜３＞に記載のトナー、前記＜４＞に記載のトナーの製造方法、前記＜５＞に記載の現像剤、前記＜６＞に記載の画像形成装置、前記＜７＞に記載のプロセスカートリッジ、及び前記＜８＞に記載の画像形成方法は、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。
【符号の説明】
【０２０７】
１０　静電潜像担持体（感光体ドラム）
１０Ｋ　ブラック用静電潜像担持体
１０Ｙ　イエロー用静電潜像担持体
１０Ｍ　マゼンタ用静電潜像担持体
１０Ｃ　シアン用静電潜像担持体
１４　ローラ
１５　ローラ
１６　ローラ
１７　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

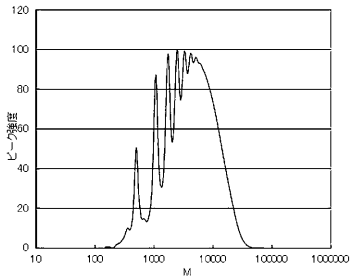
２６　定着ベルト
２７　加圧ローラ
２８　シート反転装置
３２　コンタクトガラス
３３　第１走行体
３４　第２走行体
３５　結像レンズ
３６　読み取りセンサ
４０　現像装置
４１　現像ベルト
４２Ｋ　現像剤収容部
４２Ｙ　現像剤収容部
４２Ｍ　現像剤収容部
４２Ｃ　現像剤収容部
４３Ｋ　現像剤供給ローラ
４３Ｙ　現像剤供給ローラ
４３Ｍ　現像剤供給ローラ
４３Ｃ　現像剤供給ローラ
４４Ｋ　現像ローラ
４４Ｙ　現像ローラ
４４Ｍ　現像ローラ
４４Ｃ　現像ローラ
４５Ｋ　ブラック現像ユニット
４５Ｙ　イエロー現像ユニット
４５Ｍ　マゼンタ現像ユニット
４５Ｃ　シアン現像ユニット
４９　レジストローラ
５０　中間転写ベルト
５１　ローラ
５２　分離ローラ
５３　手差し給紙路
５４　手差しトレイ
５５　切換爪
５６　排出ローラ
５７　排紙トレイ
５８　コロナ帯電装置
６０　クリーニング装置
７０　除電ランプ
８０　転写ローラ
９０　クリーニング装置
９５　転写紙
１００Ａ、１００Ｂ、１００Ｃ　画像形成装置
１２０　画像形成ユニット
１３０　原稿台
１４２　給紙ローラ
１４３　ペーパーバンク
１４４　給紙カセット
１４５　分離ローラ
１４６　給紙路
１４７　搬送ローラ

１４８　給紙路
１５０　複写装置本体
２００　給紙テーブル
３００　スキャナ
４００　原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）
４０１　定着ローラ
４０２　加圧ローラ
４０３　ロードセル
４０４　支点
４０５　測定爪
４０６　荷重
　Ｓ　記録媒体
　Ｎ　ニップ
【先行技術文献】
【特許文献】
【０２０８】
【特許文献１】特許第４１１８４９８号公報
【特許文献２】特許第４１５６７５９号公報
【特許文献３】特許第４９９３５３３号公報
【特許文献４】特開２０１６－１２６１９６号公報
【特許文献５】特開２０１７－１５１１８５号公報

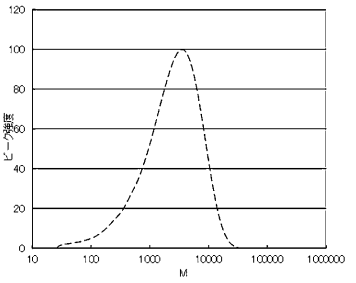
【図１】



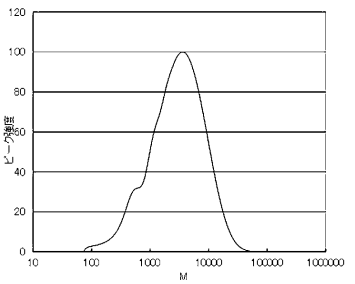
【図２】



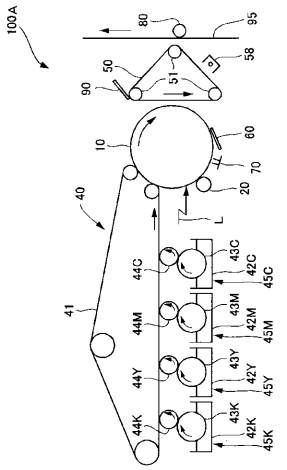
【図３】



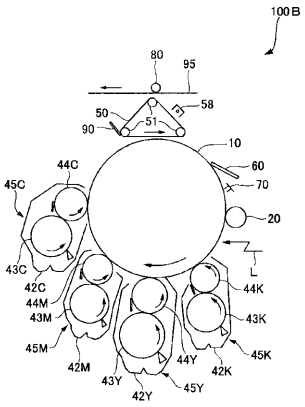
【図４】



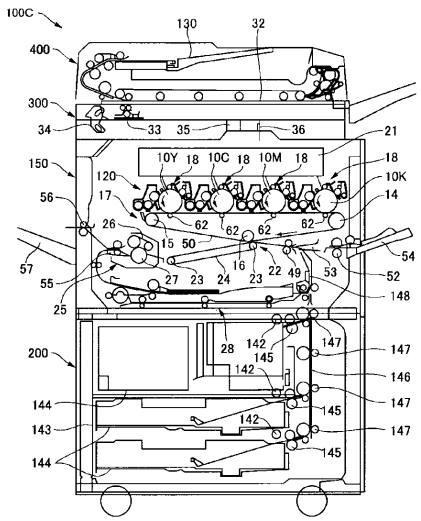
【図５】


100A
80
95
58
50
51
90
10
60
70
20
40
41
44C
43C
42C
45C
44M
43M
42M
45M
44Y
43Y
42Y
45Y
44K
43K
42K
45K

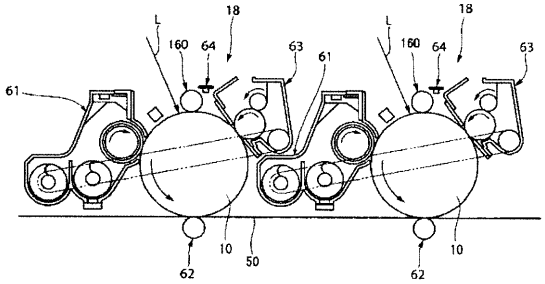
【図６】


100B
80
95
58
50
51
90
10
60
70
20
44C
45C
43C
42C
44M
43M
45M
42M
43Y
42Y
44Y
45Y
42K
44K
43K
45K

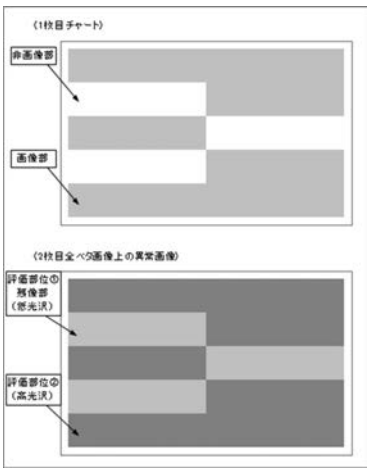
【図７】


100C
130
32
400
300
34
33
35
36
21
150
120
10Y
18
10C
10M
10K
56
17
14
26
62
15
50
54
57
55
27
23
24
16
22
49
53
52
148
25
28
142
145
147
200
146
144
143

【図８】


18
160
64
63
61
10
50
62

【図９】


(1枚目チャート)
非画像部
画像部
(2枚目全ベタ画像上の異常画像)
評価部位の
画像部
(低光沢)
評価部位の
(高光沢)

【図１０】

