

(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2007-86493

(P2007-86493A)

(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int.C1.

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 15/20 (2006.01)

F 1

G03G 9/08
G03G 15/20 515

テーマコード(参考)

2H005
2H033

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号

特願2005-276070 (P2005-276070)

(22) 出願日

平成17年9月22日 (2005.9.22)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂九丁目7番3号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 中嶋 真也

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー、静電潜像現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 離型性高い樹脂で被覆されていない定着ロールを使用した場合でも、定着時の剥離性に優れ、かつ感光体へのストレスを軽減し、長期わたって安定した画質を保証する静電潜像現像用トナー及びそれを利用した静電潜像現像剤、並びに画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を含有する静電潜像現像用トナーであつて、X線光電子分光法により測定されるトナーの表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量(A)と2価の金属元素の含有量(B)との比(A/B)が、0.20~0.55の範囲であり、かつ、前記トナーの重量平均分子量(Mw)が200000~500000の範囲である静電潜像現像用トナーである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

結着樹脂及び着色剤を含有する静電潜像現像用トナーであって、
X線光電子分光法により測定されるトナーの表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量(A)と2価の金属元素の含有量(B)との比(A/B)が、0.20～0.55の範囲であり、かつ、前記トナーの重量平均分子量(Mw)が200000～500000の範囲であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】

請求項1に記載の静電潜像現像用トナーを含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項 3】

少なくとも、像担持体表面を帯電する帯電工程と、帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像とする現像工程と、前記像担持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する工程と、被記録体表面に形成されたトナー像を定着部材により被記録体表面に定着する定着工程と、を含む画像形成方法において、

前記定着部材表面の熱伝導率が1～1000W/m·Kの範囲であり、前記トナーが、請求項1に記載の静電潜像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真プロセス等において形成される静電潜像を現像する際に用いる静電潜像現像用トナー及びそれを用いた静電潜像現像剤、並びに画像形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

電子写真法としては、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用した感光体層に種々の手段を用い電気的な潜像を形成する露光工程、トナーを用いてトナー画像に現像する工程、該トナー画像を紙等の記録材(被記録体)に転写する工程、トナー画像を加熱、圧力、熱圧あるいは溶剤蒸気などにより記録材に定着する工程、感光体層に残存したトナーを除去する工程といった基本工程から成り立っている。

【0003】

トナーを紙に溶融定着させる手段としては、現在熱定着ロール(定着部材)による定着法が最も一般的に用いられている。熱定着ロールとしては、トナーを熱で定着した際に熱定着ロールへのトナーの付着を防ぐために、ロール表面層としてフッ素系樹脂などの表面エネルギーが小さく離型性の高い材料が被覆されており、ロール表面層構成材料が限定されていた。また、これらの樹脂は繰り返しの使用で磨耗したり、傷ついたりするため、定着ロール表面の濡れ性を長期間安定して維持できなくなる。さらに、このような樹脂で定着ロール表面を被覆すると、熱伝導性が悪くなり、低温定着には不利である。このため、定着ロール表面をフッ素系樹脂等で被覆する必要のないトナーの開発が望まれている。

【0004】

上記に関し、定着性・耐オフセット性改善のために、トナー中の結着樹脂の分子量を大きくした例が知られている(例えば、特許文献1、2参照)。しかし、混練粉碎法でトナーを製造する場合、あまりに高分子量の樹脂を用いると、原料を溶融混練する際に増粘が激しくなってしまうため、製造に用いる樹脂の分子量には限界があり、加えて形状制御性も悪くなってしまう。

また、溶液中でトナー製造を行う化学製法を用いれば、トナーの形状制御は可能であるが、例えば化学製法の1つである懸濁重合法で高分子量樹脂の作製を試みると、重合反応時に急激な発熱を伴うため、反応の制御が困難であるために、所望の高分子量の樹脂を含むトナーは得られない。

【0005】

10

20

30

40

50

一方、2種類の樹脂を用いて分子量分布が2ピークであるトナーにより低温定着を維持しつつ、耐ホットオフセット性を改善する例がある（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、トナー分子量をあまりに大きくすると、トナー自体が硬くなり、感光体上のクリーニングの際に感光体を傷つけてしまう。近年では、複写機やプリンターの複写速度はより高速化する傾向にあり、それに伴って感光体にかかるストレスも増加し、長期にわたる使用で感光体上の傷が増え、あるいは大きくなり、長期間安定した画質をもったドキュメントを提供できない場合がある。

【0006】

これに対して、従来、流動性、耐久性、あるいはクリーニング性を改善するために、種々の添加剤をトナー粒子に外部添加することが提案されている。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機微粒子を添加してトナーを得ることが提案されている（例えば、特許文献4～8参照）。しかし、これら無機微粒子は、形状が完全な球形でないため、トナー表面に添加した場合、外添剤の穂立ちを完全に制御することは困難である。そのため、スペーサーとして機能する微細な表面凸形状にはらつきが生じ、感光体へのストレスを十分に軽減することができない場合がある。

【0007】

また、感光体との有効にスペーサー機能を発現させるために、球形有機微粒子をトナーに添加する例が開示されている（例えば、特許文献9参照）。しかし、繰り返しクリーニングされる間に、トナー、感光体、クリーニング部材間の圧力により、有機微粒子自身が変形するために高いスペーサー機能を長期わたって安定に発現することは困難である。

【0008】

さらに、有機微粒子自身が変形する欠点を補うために、硬質な有機架橋微粒子を添加剤として用いることが提案されている（例えば、特許文献10, 11）。しかし、これら硬質な有機架橋微粒子では、あまりに分子量の大きなトナーと組み合わせた場合、感光体へのストレスを増進する可能性がある。

このように、分子量が大きい結着樹脂を用いたトナーを他の部材等にストレスを与えることなく使いこなすには、種々の課題があった。

【特許文献1】特開平5-88403号公報

【特許文献2】特開2003-76066号公報

【特許文献3】特開2004-109939号公報

【特許文献4】特開昭59-226355号公報

【特許文献5】特開昭61-23160号公報

【特許文献6】特開昭63-118757号公報

【特許文献7】特開平2-1870号公報

【特許文献8】特開平2-90175号公報

【特許文献9】特開平6-266152号公報

【特許文献10】特開平6-11883号公報

【特許文献11】特開平11-338183号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、離型性高い樹脂で被覆されていない定着ロールを使用した場合でも、定着時の剥離性に優れ、かつ感光体へのストレスを軽減し、長期わたって安定した画質を保証する静電潜像現像用トナー及びそれを利用した静電潜像現像剤、並びに画像形成方法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】

【0010】

前記課題は、以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、

<1> 結着樹脂及び着色剤を含有する静電潜像現像用トナーであって、

10

20

30

40

50

X線光電子分光法により測定されるトナーの表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量(A)と2価の金属元素の含有量(B)との比(A/B)が、0.20~0.55の範囲であり、かつ、前記トナーの重量平均分子量(Mw)が200000~500000の範囲である静電潜像現像用トナーである。

【0011】

<2> 有機架橋微粒子を外添剤として含み、該有機架橋微粒子が架橋剤として炭素数10~40のアルキレン鎖を有する脂肪族系架橋剤を0.1~5質量%の範囲で含有する<1>に記載の静電潜像現像用トナーである。

【0012】

<3> 体積平均粒径が1μm以下の第1の樹脂微粒子を分散した第1樹脂微粒子分散液及び着色剤粒子を分散した着色剤粒子分散液を混合し、前記第1の樹脂微粒子及び着色剤粒子を含むコア凝集粒子を形成し、該コア凝集粒子を分散させてなる分散液に、第2の樹脂微粒子を分散した第2樹脂微粒子分散液を混合し、前記コア凝集粒子の表面上に前記第2の樹脂微粒子を付着させたコア/シェル凝集粒子を形成し、該コア/シェル凝集粒子を前記第1の樹脂微粒子または前記第2の樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱して融合・合一させてなる<1>または<2>に記載の静電潜像現像用トナーである。

【0013】

<4> <1>~<3>のいずれかに記載の静電潜像現像用トナーを含有する静電潜像現像剤である。

【0014】

<5> 像担持体表面を帯電する帯電工程と、帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像とする現像工程と、前記像担持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する工程と、被記録体表面に形成されたトナー像を定着部材により被記録体表面に定着する定着工程と、を含む画像形成方法において、

前記定着部材表面の熱伝導率が1~1000W/m·Kの範囲であり、前記トナーが、<1>~<3>のいずれかに記載の静電潜像現像用トナーである画像形成方法である。

【発明の効果】

【0015】

以上に説明したように、本発明によれば、定着時の剥離性に優れ、長期にわたって安定した画像を提供できる静電潜像現像用トナー及びその製造方法、並びに、この静電潜像現像用トナーを用いた静電潜像現像剤、画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

<静電潜像現像用トナー>

本発明の静電潜像現像用トナー(以下、単に「トナー」という場合がある)は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含む静電潜像現像用トナーであって、X線光電子分光法により測定されるトナーの表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量(A)と2価の金属元素の含有量(B)との比(A/B)が0.20~0.55であり、かつ、前記結着樹脂の重量平均分子量(Mw)が200000~500000の範囲であることを特徴とする。

【0017】

通常、電子写真法における定着工程では、トナー像を表面に付着させた用紙、透明シート等の被記録体を加熱した定着部材と接触させ、前記トナー像(トナー)を溶融させることにより被記録体にしみこませる等の方法により定着させる。このとき、定着温度が低いとトナーが溶融しきれず、定着画像から孤立したトナー等が定着ロールに付着する現象、いわゆるコールドオフセットが起こり、逆に定着温度が高すぎると、トナーが溶融しそうで粘性が低下しトナー構成樹脂(結着樹脂)分子間の分子間凝集力が弱まり、その結果、定着ロールとの接着力よりも凝集力が弱くなった分子は定着ロール表面に移行し付着する

10

20

30

40

50

現象、いわゆるホットオフセットが起こる。よって、前記コールドオフセットが起こる温度より高く、前記ホットオフセットが起こる温度より低い温度領域が、定着可能温度のラチチュードと定義する。

【0018】

離型性の高い樹脂で被覆されていない表面の熱伝導性が高いロール、例えば、無垢の金属ロールを定着ロールとして用いる場合、前述のラチチュードが問題となる。一般に、金属は熱の伝導性が高い物質であり、熱しやすく、かつ、冷めやすい。そのため、定着時に用紙のような被記録体を加熱した定着ロールに通すと、被記録体と定着ロールとの接触により、定着ロールの温度が低下する。その後、加熱により金属ロールは比較的速やかに再び設定温度に戻るが、連続して被記録体を流すと、定着ロールの温度低下が顕著になり、コールドオフセットを引き起こす原因となる。従って、定着工程における定着部材として金属ロールを用いる場合、従来よりも広い定着ラチチュードが求められる。10

【0019】

ここで、低温側にラチチュードを広げる場合、溶融しやすい低分子量の樹脂を結着樹脂として含むトナーを用いる必要があるが、このようなトナーでは結着樹脂における分子間の凝集力が弱く、耐ホットオフセット性に難が有り、さらに定着画像の強度も弱い。したがって、従来の定着ラチチュードの下限は維持したままで、高温側にラチチュードを広げたトナーの開発が必要となる。

【0020】

前記高温側に定着ラチチュードを広げるためには、トナーを構成する結着樹脂における分子間の凝集力を上げる、すなわち、結着樹脂分子量を高分子量化する必要がある。しかしながら、前述したように、混練粉碎法や懸濁重合法では所望の高分子量樹脂を含むトナーは中々得られない。乳化重合法においては、2種類の樹脂を用いて高分子量の樹脂を含むトナーを作製した例があるが、この場合、分子レベルでの結着樹脂間の相溶性が悪く、分子間凝集力が不十分で、離型性高い樹脂で被覆されていないロールを用いた定着時の耐ホットオフセット性は充分でない。20

【0021】

また、トナーの高分子量化にともない、トナーが硬質化し、感光体上のクリーニングの際に感光体を傷つけてしまう。この傾向は複写機の高速化にともない促進され、長期にわたって安定した画質をもったドキュメントを提供することが困難となる。さらに、このとき、感光体に生じる傷はトナーに起因しているため、外添剤のように微粒子による傷と比べて、より大きく、深いものであるため、感光体の寿命という観点から見ても深刻な影響を与える。30

【0022】

本発明においては、充分な分子間凝集力を潜在させた高分子量の結着樹脂により耐ホットオフセット性は維持しつつ、例えば、後述する乳化凝集法における凝集工程中に加える凝集剤種および添加量を調整することにより、トナー内部及び表面の分子架橋状態を制御することで、感光体にかかるストレスを低減できることが見出された。

【0023】

さらに、このトナーに外添剤として、長鎖のアルキレン鎖を有する架橋剤を一定量加えた有機架橋微粒子を添加することにより、長期にわたって感光体へのストレスを低減し、安定した画質を提供できる現像剤となることが見出された。40

【0024】

具体的には、トナー粒子の構成を複合的なものとし、分子量の大きい結着樹脂でトナー粒子全体を構成しつつ、表面近傍のみを柔らかくし、トナーと接触する感光体等へのストレスを低減させる。この構成とするためには、水中で樹脂微粒子を凝集させてトナー粒子を形成する乳化凝集法を用いることが好適であり、凝集工程における凝集剤である金属元素の価数をコントロールすることで、凝集粒子における凝集状態を変化させ、トナー内部よりも表面近傍のみを柔らかくすることができる。

【0025】

10

20

30

40

50

例えば、トナー粒子の内部を形成する第一の凝集工程では、凝集剤としてアルミニウム（3価の金属元素）イオンのみの存在下で行い、続く第二の凝集工程の際はアルミニウムイオンよりもイオン価数の小さな金属イオン、例えばカルシウム（2価の金属元素）イオンを凝集剤として添加する。アルミニウムイオンは三次元的に架橋構造を形成するが、イオン価数が2価のカルシウムイオンは2次元的な架橋構造しか形成しない。凝集剤としてカルシウムイオンのみを使用すると、凝集力が不足して、トナーが全体的にやわらかくなり、耐ホットオフセット性が低下する。そこで、トナー表面近傍の凝集（第2の凝集工程）においてのみ、一定の割合で凝集剤としてカルシウムイオンを用いることにより、クリーニング時に感光体にかかるストレスを低減しつつ、トナー全体としては耐ホットオフセット性を維持することができる。

10

【0026】

前記3価の金属元素としては特にアルミニウムに限定されるわけではなく、前記2価の金属元素としても特にカルシウムに限定されるわけではない。そして、このようにして凝集してなるトナー粒子においては、表面近傍においてのみ、3価の金属元素の含有量と2価の金属元素の含有量の比が一定範囲で存在することとなる。

【0027】

本発明においては、X線光電子分光法（XPS）により測定されるトナーの表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量（A）と2価の金属元素の含有量（B）との比（A/B）が、0.20～0.55の範囲であることが必要である。前記含有量の比（A/B）が0.20未満の場合、トナー表面の樹脂部分が柔らかくならず、感光体上の傷の発生を防止することができない。A/Bが0.55を超えると、樹脂が柔らかくなりすぎホットオフセットが発生してしまう。

20

【0028】

なお、上記においてトナーの表面近傍とは、トナー表面から深さ0.01～0.2μmの範囲をいう。

前記3価の金属元素の含有量（A）と2価の金属元素の含有量（B）との比（A/B）は0.25～0.50の範囲であることが好ましく、0.30～0.45の範囲であることがより好ましい。一方、トナーの内部（表面から0.5μm以上の深さ程度）の前記A/Bは0～0.0004の範囲であることが好ましい。

30

【0029】

本発明によるトナー表面近傍に含まれる3価の金属元素の含有量および2価の金属元素の含有量は、ESCA（X線光電子分光分析）により表面組成分析を行い算出した。

本発明における、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

- ・ 使用装置：PHI社（Physical Electronics Industries, Inc.）製 1600S型 X線光電子分光装置
- ・ 測定条件：X線源 MgK（400W）
- ・ 分光領域：直径800μm

【0030】

なお、本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度（原子%）を算出した。

40

【0031】

前記3価の金属元素としては、アルミニウム、鉄などを挙げることができる。また、前記2価の金属元素としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、ストロンチウムなどを挙げることができる。これらのうち、3価の金属元素としてはアルミニウム、2価の金属元素としてはカルシウムを用いることが、造粒時の顔料の取り込みの点で好ましい。

【0032】

さらに、本発明におけるトナーでは、その重量平均分子量（Mw）が200000～500000の範囲である。Mwが200000に満たないと、加熱に対する可塑化が生じやすくホットオフセットの発生を防止することができない。Mwが500000を超える

50

と、樹脂の軟化点が高くなりすぎ通常の定着を行うことができない。

前記 M_w は 250000 ~ 470000 の範囲であることが好ましく、300000 ~ 450000 の範囲であることがより好ましい。

【0033】

前記 M_w の測定は、ゲルバーミュエーションクロマトグラフィ (G P C) を用い、以下の条件で行ったものである。G P C は「HLC - 8120 GPC、SC - 8020 (東ソー (株) 社製) 装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H (東ソー (株) 社製 6.0 mm ID × 15 cm) 」を 2 本用い、溶離液として THF (テトラヒドロフラン) を用いた。測定条件としては、試料濃度 0.5% 、流速 0.6 ml / min 、サンプル注入量 10 μ l 、測定温度 40 °C 、IR 検出器を用いて行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene 標準試料 TSK standard」：「A - 500」、「F - 1」、「F - 10」、「F - 80」、「F - 380」、「A - 2500」、「F - 4」、「F - 40」、「F - 128」、「F - 700」の 10 サンプルから作製した。10

【0034】

なお、本発明におけるトナーの M_w の測定は、トナーをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、着色剤等の不溶成分をろ別した溶液を、前記サンプルとして測定されたものである。

【0035】

本発明においては、さらに、長鎖のアルキレン鎖を有する架橋剤を一定量加えて適度な弾性をもった有機架橋微粒子を、トナーの外添剤として添加することにより、この有機架橋微粒子がトナーと感光体との間でクッショングとして働き、長期にわたって感光体の劣化を軽減することができる。20

【0036】

具体的には、前記有機架橋微粒子は、架橋剤として炭素数 10 ~ 40 のアルキレン鎖をもつ脂肪族系架橋剤を 0.1 ~ 5 質量 % 含有することが好ましい。

アルキレン鎖の炭素数が 10 未満では、本発明に必要な適度な弾性を有機架橋微粒子に付与することができない場合がある。炭素数が 40 を超えると、硬度が低下し、現像機内でのストレスにより変形し十分なスペーサー効果が得られない場合がある。また、前記架橋剤の添加量が 0.1 質量 % 未満では、架橋度が低下し弾性が不十分となり、5 質量 % を超えると、有機微粒子が硬質化して感光体へのストレスが増進してしまう場合がある。30

【0037】

上記アルキレン鎖の炭素数は 10 ~ 30 の範囲であることがより好ましく、10 ~ 20 の範囲であることがさらに好ましい。また、前記架橋剤の添加量は、0.5 ~ 4.5 質量 % の範囲がより好ましく、0.7 ~ 4.2 質量 % の範囲がさらに好ましい。

【0038】

トナーを以上のような構成とすることにより、離型性の高い樹脂で被覆されていない定着ロールを用いた場合でも、十分な定着性は維持しつつ、長期にわたって感光体の劣化を軽減し、良好な画質を得ることができる。

【0039】

以下、本発明の静電潜像現像用トナーの構成について、さらに順を追って説明する。40

(結着樹脂)

まず、本発明に用いられる結着樹脂としては、特に限定されるわけではないが、公知の樹脂材料を用いることができる。例えば、スチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸エチルヘキシル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニル基を有するエステル類；マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、などの二重結合を有するカルボン酸類；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン等のオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の二重結合を

有するカルボン酸類；などを単独で重合又は2種類以上を共重合したもの、並びにこれらを混合したものを挙げることができる。

【0040】

さらには、エポキシ樹脂、メラミン樹脂ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物や、これらの共存下でビニル系单量体を重合する際に得られるグラフト重合体などが挙げられる。中でもスチレン単独重合体またはアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルとの共重合体、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0041】

本発明における結着樹脂には、重合度の制御等のために、解離性ビニル系单量体を非晶性樹脂を構成する单量体とともに重合時に含有させても良い。

解離性ビニル系单量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルfonyl酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなど高分子酸、高分子塩基の原料となる单量体をいずれも使用することができる。重合体形成反応の容易性などから高分子酸が好適であり、さらには、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を有する解離性ビニル系单量体が重合度制御、ガラス転移点の制御のために好ましい。

【0042】

前記ビニル系单量体の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合を実施して樹脂粒子分散液を作製することができる。その他の樹脂の場合、その樹脂が油性であって水への溶解度が比較的低い溶剤に溶解するものであれば、該樹脂をそれらの溶剤に溶解し、水にイオン性界面活性剤及び／または高分子電解質を溶解し、それらと共にホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子分散するのがよい。その後、加熱又は減圧して溶剤を蒸散することにより、樹脂分散液を調製するのがよい。

【0043】

本発明におけるトナーのM_wには、結着樹脂の重量平均分子量(M_w)が大きく反映される。

本発明における結着樹脂の重量平均分子量(M_w)は250000～700000の範囲であることが好ましく、350000～600000の範囲であることがより好ましい。分子量が250000より低いと耐ホットオフセット性が悪くなる場合があり、700000より大きいとトナー造粒性・形状制御性が悪くなる場合がある。さらに、結着剤樹脂中の解離基含有成分量は2質量%以下が好ましい。これより大きいと形状制御性が損なわれる。なお、解離基含有成分量としてより好ましくは0.25～1.75%の範囲、さらに好ましくは0.5～1.5質量%の範囲である。

【0044】

本発明においては、結着樹脂の重合時に連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に制限はないが、チオール成分を有する化合物を用いることが好ましい。

このとき、主に重合開始剤量と連鎖移動剤量とが分子量制御に影響し、一般的に重合開始剤量を減少し、連鎖移動剤量を減少させると分子量は増加する。

【0045】

本発明における結着樹脂は、重合性单量体のラジカル重合により製造することができる。

ここで用いるラジカル重合用開始剤としては、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸tert-ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過フェニル酢酸tert-ブチル、過メトキシ酢酸tert-ブチル、

10

20

30

40

50

過N-(3-トルイル)カルバミン酸tert-ブチル等の過酸化物類、2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)硝酸塩、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-ブロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2,2'-アゾビス-2-ブロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1,1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノールA-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)等のアゾ化合物類、1,4-ビス(ペンタエチレン)-2-テトラゼン、1,4-ジメトキシカルボニル-1,4-ジフェニル-2-テトラゼン等が挙げられる。
10
20

【0046】

なお、本発明における結着樹脂のガラス転移温度は、45~80 の範囲であることが好ましく、50~70 の範囲であることがより好ましい。ガラス転移温度が45 未満であると、トナーが貯蔵中または現像器中でブロッキング(トナーの粒子が凝集して塊になる現象)を起こしやすい傾向にある。一方、ガラス転移温度が80 を超えると、トナーの定着温度が高くなってしまい好ましくない。

【0047】

30

(着色剤)

着色剤としては、公知の有機、もしくは、無機の顔料や染料、油溶性染料を使用することができる。例えばC.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-97、C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-185、C.I.ピグメントブルー-15:1、C.I.ピグメントブルー-15:3、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45432)、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、金属錯塩染料、金属錯塩染料の誘導体これらの混合物等を挙げることができる。
40

【0048】

さらにはシリカ、酸化アルミニウム、マグネタイトや各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、酸化チタン、及び酸化マグネシウムなどの種々の金属酸化物及びこれらの適宣の混合物などが挙げられる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中の分散性の観点から選択される。

着色剤の含有量は、トナー粒径や現像量に依存するが、一般にトナー100質量部に対して1~50質量部程度の割合が適切である。特に、2~25質量部が好ましい。

【0049】

50

これらの着色剤は、公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型のホモジナイザー、メディア式のボールミル、サンドミルなどが用いられる。

更に、これらの着色剤が後述する乳化凝集法等に用いられる場合には、極性を有する界面活性剤を用い、前記ホモジナイザーによって水系に分散される。

【0050】

(その他の成分)

本発明のトナーを構成する成分としては、既述したように、少なくとも結晶性樹脂及び非晶性樹脂を含む接着樹脂と着色剤とを含有するものであれば特に限定されないが、必要に応じて、離型剤等の他の成分を含んでいてもよい。

【0051】

離型剤としては、以下のような具体例が挙げられる。

例えば、ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、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、及びパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等である。またこれら天然ワックスの外に、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、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、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックスも使用できる。

【0052】

さらに他の離形剤としては、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）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子が挙げられる。これらの中により好ましいものとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックスあるいは合成ワックスが挙げられる。

【0053】

離型剤の含有量は10~40質量%であることが好ましく、10~30質量%がより好ましく、15~30質量%がさらに好ましく、15~25質量%が特に好ましい。離型剤の含有率が10質量%以上であれば、充分な離型性を確保することができ、ホットオフセットの発生が防止できる。一方、40質量%以下であればトナー表面への離型剤の露出がなく、良好な流動性や帯電性を得ることができる。

【0054】

またその他に、本発明のトナーには、必要により滑剤や帯電制御剤を加えても良い。

使用できる滑剤としては、例えば、エチレンビスステアリル酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げができる。

【0055】

前記帯電制御剤は、帯電性をより向上安定化させるために添加するものであり、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができるが、後述する乳化凝集法等によりトナーを作製する場合の凝集工程や融合・合一工程において、凝集粒子の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から、水に溶解しにくい材料が好適である。

【0056】

特に、帯電制御剤としては、粉体トナーにおいて使用されている、安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属塩、含金属ビスマゾ染料、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩からなる群より選ばれる化合物、さらにこれらを適宜組合せたものが好ましく使用できる。

【0057】

また、帯電制御剤として、湿式で無機微粒子をトナーに添加する場合、このような無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム

10

20

30

40

50

、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべての無機微粒子を挙げることができる。この場合、これら無機微粒子はイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基等を用いて溶媒中に分散させて利用することができる。

【0058】

前述のように、本発明においては、トナー粒子に有機架橋微粒子を外添剤として含有させることが好ましい。

有機架橋微粒子は、例えば、水または水を主成分とする分散媒中で、スチレン系单量体等の重合性单量体と分子内にエチレン性不飽和基を2個以上有する单量体（架橋剤）とが乳化共重合されてなるエマルジョンを乾燥して得られる。上記分散媒として用いられる水はイオン交換水もしくは純水であることが好ましい。また、水を主成分とする分散媒とは、水と例えばメタノールのような有機溶剤、界面活性剤や乳化剤あるいはポリビニルアルコールのような水溶性高分子系保護コロイド等との混合水溶液を意味する。

【0059】

上記界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、本発明の課題達成を阻害しない限り、反応性であっても良いし、非反応性であっても良い。また、これらの界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0060】

反応性界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合性のプロペニル基が導入されたアニオン系反応性界面活性剤やノニオン系反応性界面活性剤等が挙げられる。これらの反応性界面活性剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0061】

前記重合性单量体としては、前記結着樹脂の構成成分として挙げたものを同様に用いることができるが、それの中では特にスチレン系单量体を好ましく用いることができる。

スチレン系单量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*2*,*4*-ジメチルスチレン、*2*,*5*-ジメチルスチレン、*3*,*4*-ジメチルスチレン、*3*,*5*-ジメチルスチレン、*2*,*4*,*5*-トリメチルスチレン、*2*,*4*,*6*-トリメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシリスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、*3*,*4*-ジクロルスチレン、スチレンスルホン酸カリウム等が挙げられるが、なかでもスチレンが好適に用いられる。これらのスチレン系单量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0062】

また、前記分子内にエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、主鎖炭素数が10～40程度の大きな脂肪族系のものを用いることにより、不要な硬質化を防ぎ、トナーと感光体との間でクッションとして充分に機能する適度な弾性を持った有機架橋微粒子を得ることができる。

【0063】

このような脂肪族系架橋剤としては、直鎖多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類、置換多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；多価カルボン酸の多ビニルエステル類等を用いることができる。

具体的には、ポリエチレングリコール#200グリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400グリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#600グリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#1000グリコールジアクリレート、*1*,*10*-デカンジオールジアクリレート等が挙げられる。

【0064】

前記架橋剤の含有量は、单量体全体の0.1～5質量%の範囲であることが好ましく、0.5～4.5質量%の範囲がより好ましく、0.7～4.2質量%の範囲がさらに好ましい。前記架橋剤の添加量が0.1質量%未満だと架橋度が低下し弾性が不十分となり、

10

20

30

40

50

5質量%を超えると有機微粒子が硬質化して、感光体へのストレスを増進してしまう場合がある。

【0065】

前記重合性单量体とエチレン性不飽和基含有单量体とのラジカル重合反応による乳化共重合を惹起ならびに促進するために重合開始剤が用いられても良い。

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化水素水や過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0066】

本発明における有機架橋微粒子を得るため作製方法は、特に限定されるものではなく、
10 例えは、前記エマルジョンからの作製は次のような手順で行えば良い。

攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた例えはセパラブルフラスコのような反応容器中に、水や水を主成分とする分散媒、重合性单量体及びエチレン性不飽和基含有单量体の各所定量を仕込み、例えは窒素ガスのような不活性ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで約70℃に昇温した後、重合開始剤を添加し、ラジカル重合反応による乳化共重合を開始させる。その後、反応系の温度を約70℃に維持し、約24時間で乳化共重合を完了させることにより、所望のエマルジョンを得ることができる。

【0067】

この重合完了後のエマルジョンに対し、pHを調整する目的で塩酸、酢酸その他の酸、
20 或いは水酸化ナトリウム等のアルカリを投入しても良い。

次いで、上記で得られたエマルジョンを、例えは凍結乾燥法やスプレードライ法等の乾燥方法で乾燥することにより、有機架橋微粒子を得ることができる。

【0068】

こうして得られる有機架橋微粒子は、体積平均粒径が80～300nmの範囲が好ましく、100～250nmの範囲がより好ましい。また、通常トナーの外添剤として無機微粒子が用いられるが、この無機微粒子の粒径の1.5～10倍程度の大きさであることが好ましい。

【0069】

有機架橋微粒子の体積平均粒径が300nmを超えると、スペーサー効果は得られるものの過大な量をトナーに添加しなければならず、その粒子自体の帶電性の為にトナーの帶電特性への悪影響が避けられない、あるいはトナー表面から遊離しトナー像保持体への汚染を引き起こす等の悪影響があり得る。体積平均粒径が80nmに満たないと、粒径が小さすぎてトナーと感光体とのスペーサー効果を得ることができない場合がある。
30

【0070】

なお、上記有機架橋粒子の体積平均粒径とは、レーザー回折散乱を利用した粒度分析計を用いて、イオン交換水や純水で希釈したエマルジョン中の微粒子の粒子分布を測定し、体積平均粒子径として求めたものである。測定装置として具体的には、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(HORIBA LA-910)等が挙げられる。

【0071】

また、前記有機架橋微粒子の粒径分布が大きく、標準偏差がD50v(体積平均粒径)
40 ×0.20以上である場合、トナーへの添加量を多くしないとスペーサー効果が十分に得られないことがあり、添加量を多くすると前述のような悪影響が出る場合がある。

【0072】

また、有機架橋微粒子の硬度は通常架橋度と相関があり、例えは架橋度を示すゲル分率の大きさで表現することができる。本発明における有機架橋微粒子のゲル分率は30～60%の範囲であることが好ましい。

なお、上記ゲル分率は、有機溶剤30g中に乾燥した微粒子を約0.3g加え、有機溶剤への未溶解物を真空乾燥機で乾燥した後、その質量を測定し、下記式(1)により算出した。なお、上記有機溶剤としては、前記单量体からなる重合体を溶解し得る有機溶剤であれば如何なるものであっても良く、例えは、テトラヒドロフランが挙げられる。

10

20

20

30

40

50

ゲル分率(質量%) = (THFに未溶解の微粒子の質量 / 全微粒子の質量) × 100 · · · 式(1)

【0073】

また、本発明における有機架橋微粒子の帯電性は、トナーと同極性であることが好ましい。例えばトナーが負帯電性であり有機架橋微粒子が正帯電性である場合、有機架橋微粒子をトナーに添加すると大きく低帯電化する不具合があり、更に、この構成の添加トナーをキャリアと長時間攪拌後トナーを補充すると逆極性トナーが発生しやすくなる。これは長時間攪拌によりトナー表面にあるべき有機架橋微粒子がややトナーバルクに埋まれ込むことでトナー表面構成が変化することと、トナー、単分散樹脂粒子の帯電極性が異なることが原因と考えられる。

10

【0074】

有機架橋微粒子の帯電極性は、所定のフェライト粉と混合、それと帯電させて粉体帯電量測定装置(TB-200:東芝ケミカル(株)製)を用いて測定することができる。トナーの帯電極性も同様に測定することができる。

【0075】

上記有機架橋微粒子以外にも、本発明のトナーには、流動性助剤やクリーニング助剤等として用いることを目的として、無機微粒子や有機微粒子を乾燥状態で剪断力をかけて表面へ添加することができる。

20

前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒体を挙げることができ、また前記有機微粒子としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒体を挙げることができる。

【0076】

上記無機微粒子、有機微粒子の体積平均粒径は10~150nmの範囲であることが好ましい。

特に、トナーに無機微粒子を外添した場合には、感光体にはトナー粒子そのものだけでなく、外添剤である無機微粒子によるストレスも発生しやすくなるため、前記有機架橋微粒子によるスペーサー効果を得ることが必要となる。

30

【0077】

本発明において、有機架橋微粒子も含めた外添剤の総添加量は、2質量%以上が好ましく、より好ましくは3質量%以上である。2質量%未満の場合は空隙が足らず定着時に十分な離型剤染み出しが得られないことがある。なお、外添剤の総添加量の上限としては、10質量%以下が好ましく、より好ましくは8質量%以下である。なお、定着時におけるトナー溶融阻害に対しては、熱伝導率のよい金属ロールを用いることで解決できる。

なお、有機架橋微粒子の添加量Cと無機微粒子の添加量Dとの比C/Dは0.4~0.8の範囲が好ましく、0.4~0.65の範囲がより好ましい。

【0078】

本発明のトナーの体積平均粒径D_{50v}は、4.0~10.0μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは5.0~8.0μmの範囲であり、さらに好ましくは5.5~7.5μmの範囲である。4.0μm以上であれば、トナーの舞いによるクラウドの発生を防止することができる。一方、10.0μm以下であれば良質な画像を得ることができる。

40

【0079】

また、本発明のトナーの粒度分布は、体積平均粒度分布指標(GSD_v)が1.30以下、個数平均粒度分布指標(GSD_p)が1.40以下であることが好ましい。GSD_vが1.30以下であり、かつGSD_pが1.40以下であれば、良質な画像を得ることができる。

また、体積平均粒度分布指標GSD_vと数平均粒度分布指標GSD_pとの比(GSD_v/GSD_p)が、0.95以上であることが好ましい。ただし、体積分布指標GSD_vが

50

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

【0080】

上記体積平均粒系、体積平均粒度分布指標 GSD_v 及び個数平均粒度分布指標 GSD_p の値は、次のように測定し算出した。まず、コールターカウンター TA-II (ベックマン・コールター社製) を用いて測定されたトナーの粒度分布を、分割された粒度範囲 (チャンネル) に対し、個々のトナー粒子の体積及び数について小径側から累積分布を描き、累積 16 % となる粒径を体積平均粒子径 D_{16v}、及び、数平均粒子径 D_{16p} と定義し、累積 50 % となる粒径を、体積平均粒子径 D_{50v}、及び、数平均粒子径 D_{50p} と定義する。同様に、累積 84 % となる粒径を、体積平均粒子径 D_{84v}、及び、数平均粒子径 D_{84p} と定義する。そして、体積平均粒度分布指標 (GSD_v) は (D_{84v} / D_{16v})^{1/2} として定義され、個数平均粒度分布指標 (GSD_p) は (D_{84p} / D_{16p})^{1/2} として算出される。10

【0081】

また、本発明のトナーは、下式 (2) で表される表面性指標値が、2 以下であることが好ましい。

$$(表面性指標値) = (\text{比表面積実測値}) / (\text{比表面積計算値}) \cdots \text{式 (2)}$$

但し、式中、比表面積計算値は、 $6(n \times R^2) / \{ \times (n \times R^3) \}$ で表され、前記比表面積計算値を表す式において、n はコールターカウンターにおけるチャンネル内の粒子数 (個 / 1 チャンネル) を表し、R はコールターカウンターにおけるチャンネル粒径 (μm) を表し、 \times はトナー密度 ($\text{g} / \mu\text{m}^3$) を表す。また、前記チャンネルの分割数は 16 である。なお、分割の大きさは 10 g スケールで 0.1 間隔である。20

【0082】

ここで、表面性指標値は、2 以下が好ましく、更に好ましくは 1.8 以下である。2 を超えるとトナー表面の平滑性が損なわれ、トナー表面に外添剤を外添した際にこの外添剤の埋没等が発生し、帶電性が低下することがある。

【0083】

なお、比表面積計算値は、上記の比表面積計算値を表す式に示したようにコールターカウンターの各チャンネルの粒径とその粒径の粒子数を測定し、各粒子を球換算して、粒度分布を加味した形で求めた。また、比表面積実測値は、ガス吸着・脱着法に基づき測定され、ラングミュラ比表面積を求ることにより得られる。測定装置としては、コールター SA 3100 型 (コールター株式会社製) や、ジェミニ 2360 / 2375 (島津製作所製) 等を使用することができる。30

【0084】

さらに、本発明のトナーは、下式 (3) で表される形状係数 SF1 が、120 ~ 135 の範囲内であることが好ましい。

$$SF1 = (M L^2 / A) \times (/ 4) \times 100 \cdots \text{式 (3)}$$

ここで、M L はトナーの最大長 (μm)、A はトナーの投影面積 (μm^2) を表す。40

【0085】

形状係数 SF1 が 120 未満の場合には、転写工程後の残存トナー除去の際にクリーニング不良を引き起こすことがある。形状係数 SF1 が 135 を超えると転写性が損なわれることがある。また、トナーを現像剤として使用するときに、現像器内でのキャリアとの衝突によりトナーが破壊されることがある。この際、結果として微粉が増加したり、これによってトナー表面に露出した離型剤成分により感光体表面等が汚染され帶電特性を損なうことがあるばかりでなく、微粉に起因するかぶりの発生等の問題を起こすことがある。40

【0086】

形状係数 SF1 はルーゼックス画像解析装置 (株式会社ニレコ製、LUXEX III) を用いて以下のように測定した。

まず、スライドグラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーラークス画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーについて最大長(ML)と投影面積(A)を測定し、個々のトナーについて前記SF1の値を求め、これらを平均して形状係数SF1とした。

【0087】

次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。

本発明のトナーの製造方法としては、特に限定されないが、結着樹脂のMwを前記範囲とし、トナー表面近傍の2価の金属元素及び3価の金属元素の存在比を前記範囲のように制御するためには、実用上は、乳化重合凝集法や懸濁重合法等の湿式造粒法、特に以下に説明する方法(乳化重合凝集法)により作製することが望ましい。

10

【0088】

すなわち、本発明のトナーは、体積平均粒径が1μm以下の第1の樹脂微粒子を分散させてなる第1樹脂微粒子分散液、及び着色剤を分散させてなる着色剤分散液等を混合してコア凝集粒子を形成する第1の凝集工程と、該凝集粒子を分散させてなる分散液に、第2の樹脂微粒子を分散させてなる第2樹脂微粒子分散液を混合して、前記凝集粒子に前記第2の樹脂微粒子を付着させたコア/シェル凝集粒子を形成する第2の凝集工程と、該コア/シェル凝集粒子を加熱して融合・合一させて融合・合一する融合・合一工程と、を少なくとも含む工程を経て作製されたものであることが好ましい。

【0089】

上記第1及び第2の凝集工程においては、pH変化により凝集を発生させ、粒子を調製することがよい。同時に粒子の凝集を安定に、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得るため、凝集剤を添加することが好ましい。

20

【0090】

上記凝集剤としては、一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、その化合物の具体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩、アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられる。

30

【0091】

本発明においては、凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮した場合、凝集剤としては、無機酸の3価の金属塩およびその重合体を用いる必要があり、特にアルミニウム系凝集剤が性能、使用の点で好ましい。具体的には、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等の無機酸の金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。

【0092】

また、本発明のトナーを得るためにには、前記3価の金属よりも電荷の小さい無機酸の2価の金属塩およびその重合体を、第2の凝集工程の際に添加してやる必要がある。このとき、加える凝集剤としては、電荷が2価で、無色であるカルシウム系凝集剤が特に好ましい。

40

このようなカルシウム系凝集剤としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機酸の金属塩などが挙げられる。

【0093】

これらの凝集剤の添加量は、シェル層の厚さにもよるが、前記3価の金属元素を含む凝集剤で混合液全体の0.35質量%以下、前記2価の金属元素を含む凝集剤で混合液全体の0.1質量%以上であることが好ましい。

【0094】

特に3価の金属元素を含む凝集剤を0.35質量%を超えて加えると、第2の凝集工程

50

の際にも凝集剤として活性な3価の金属イオンが多数存在し、結果として、表面の3価の金属元素含有量を減らすことができず、所望のトナーが得られない場合がある。また、2価の金属元素を含む凝集剤の添加量が0.1質量%未満であると、もともと3価の金属元素を含む凝集剤の添加量が少ないため、シェル層を形成するための凝集力が不足して、満足のいくシェル層ができない場合がある。

【0095】

また、前記樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、さらには離型剤分散液の分散安定を目的として界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、例えば硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤；などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。

【0096】

一般的にはアニオン系界面活性剤は分散力が強く、樹脂微粒子、着色剤の分散に優れているため、離型剤を分散させるための界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤を用いることが有利である。

【0097】

非イオン系界面活性剤は、前記アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0098】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム；ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類；スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0099】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスボリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼントリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0100】

非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル

10

20

30

40

50

類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

10

20

【0101】

界面活性剤の各分散液中における含有量としては、本発明を阻害しない程度であれば良く、一般的には少量であり、具体的には0.01～10質量%程度の範囲であり、より好ましくは0.05～5質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1～2質量%程度の範囲である。含有量が0.01質量%未満であると、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の各分散液が不安定になり、そのため凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる等の問題があり、また、10質量%を越えると、粒子の粒度分布が広くなったり、また、粒子径の制御が困難になる等の理由から好ましくない。一般的には粒子径の大きい懸濁重合トナー分散物は、界面活性剤の使用量は少量でも安定である。

20

30

【0102】

また、融合・合一の工程時にトナーの形状を制御しつつ、トナー同士の融着防止を目的として、多価カルボン酸を用いることができる。以下に挙げるような多価カルボン酸は、トナー形状の制御に必要な値に溶液pHを調整すると同時に、トナー表面に付着してトナー間融着を防ぐ保護膜としても作用していると推測される。

多価カルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、クエン酸、リンゴ酸、トリメリット酸などが挙げられる。

30

40

【0103】

次に、このような本発明のトナーの好適な製造方法について、詳細について説明する。

第1の凝集工程においては、まず、第1樹脂微粒子分散液と、着色剤粒子分散液と、好ましくは離型剤粒子分散液とを準備する。第1樹脂微粒子分散液は、公知の転相乳化、あるいは、乳化重合などによって作製した樹脂微粒子をイオン性界面活性剤を用いて溶媒中に分散させることにより調製することができる。

【0104】

着色剤粒子分散液は、樹脂微粒子分散液の作製に用いたイオン性界面活性剤と反対極性イオン性界面活性剤を用いて、所望の色の着色剤粒子を溶媒中に分散させることにより調製する。また、離型剤粒子分散液は、離型剤を、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機により微粒子化することにより調製する。

40

【0105】

次に、第1樹脂微粒子分散液と、着色剤粒子分散液と、離型剤粒子分散液と、3価の金属元素含有凝集剤とを混合し、第1の樹脂微粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とをヘテロ凝集させ所望のトナー径にほぼ近い径を持つ、第1の樹脂微粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とを含む凝集粒子（コア凝集粒子）を形成する。

【0106】

第2の凝集工程は、第1の凝集工程で得られたコア凝集粒子の表面に、第2の樹脂微粒

50

子を含む樹脂微粒子分散液と2価の金属元素含有凝集剤を用いて、第2の樹脂微粒子を付着させ、所望の厚みの被覆層（シェル層）を形成することによりコア凝集粒子表面にシェル層が形成されたコア／シェル構造も持つ凝集粒子（コア／シェル凝集粒子）を得る。なお、この際用いる第2の樹脂微粒子は、第1の樹脂微粒子と同じであってもよく、異なったものであってもよい。

【0107】

また、第1及び第2の凝集工程において用いられる、第1の樹脂微粒子、第2の樹脂微粒子、着色剤粒子、離型剤粒子の粒子径は、トナー径及び粒度分布を所望の値に調整するのを容易とするために、1μm以下であることが好ましく、100～300nmの範囲内であることがより好ましい。10

【0108】

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

【0109】

このような場合、第2の凝集工程においては、上記の2つの極性の分散剤のバランスのずれを補填するような極性及び量の分散剤で処理された樹脂微粒子分散液を、コア凝集粒子を含む溶液中に添加し、さらに必要に応じてコア凝集粒子又は第2の凝集工程において用いられる第2の樹脂微粒子のガラス転移温度以下でわずかに加熱してコア／シェル凝集粒子を作製することができる。20

【0110】

前記凝集粒子のコア／シェル構造において、シェル層の厚みは特に限定されないが、150～300nmの範囲内であることが好ましい。シェル層の厚みが150nm未満の場合には、トナー表面に離型剤が流出し、流出した離型剤が結果として感光体等を汚染してしまう場合がある。また、シェル層の厚みが300nmを超える場合には、コア成分を形成させる工程のスラリー系内粘度が低下し、シェル形成時に添加される樹脂微粒子の数が急激に増加するために系内スラリー粘度が大きく上昇するため、シェル形成の際に粒子径や粒子径分布が悪化する場合がある。更に、前記シェル形成時に微粒子が生成しやすく、このような残留樹脂微粒子を含むトナースラリーをフィルター等で固液分離、除去する際の目詰まりが発生し易くなる等のトナー製造上の問題が発生する場合がある。30

【0111】

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

【0112】

次に、融合・合一工程において、第2の凝集工程を経て得られたコア／シェル凝集粒子を、溶液中に、このコア／シェル凝集粒子中に含まれる第1または第2の樹脂微粒子のガラス転移温度（樹脂の種類が2種類以上の場合は最も高いガラス点移温度を有する樹脂のガラス転移温度）以上に加熱し、融合・合一することによりトナー粒子を得る。40

【0113】

融合・合一工程終了後は、溶液中に形成されたトナー粒子を、公知の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て乾燥した状態のトナー粒子とする。

なお、洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが好ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましく用いられる。更に乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0114】

<静電潜像現像剤>

本発明の静電潜像現像剤は、前記本発明の静電潜像現像用トナーを含有する以外は特に50

制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。本発明における静電潜像現像剤は、静電潜像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電潜像現像剤となり、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電潜像現像剤となる。

【0115】

例えばキャリアを用いる場合のそのキャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアが挙げられる。

【0116】

キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その体積平均粒径は、30～200μm程度の範囲である。

【0117】

また、上記樹脂被覆キャリアの被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の-メチレン脂肪酸モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー；などの単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、さらに、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等を含むシリコーン樹脂類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。被覆樹脂の被覆量としては、前記核体粒子100質量部に対して0.1～10質量部程度の範囲が好ましく、0.5～3.0質量部の範囲がより好ましい。

【0118】

キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0119】

二成分系の静電荷像現像剤における前記本発明の静電潜像現像用トナーとキャリアとの混合比としては、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。

【0120】

<画像形成方法>

次に、本発明のトナーを用いた画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法は、像担持体表面を帯電する帯電工程と、帯電された前記像担持体表面に画像情報に応じた静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記像担持体表面に形成された前記静電潜像をトナーにより現像してトナー像とする現像工程と、前記像担持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、被記録体表面に転写された前記トナー像を、表面の熱伝導率が1～1000W/m·Kの範囲の定着部材を用いて定着する定着工程と、を少なくとも含む画像形成方法であって、前記トナーとして、既述した本発明のトナーを用いることを特徴とする。

【0121】

従って、本発明の画像形成方法は、定着時に金属ロール等の熱伝導率の高い熱ロールを用いた場合でも、定着時の剥離性にきわめて優れた本発明のトナーを用いているために、定着に際し、トナー像と接触する定着部材との剥離性に優れ、特に、定着部材の表面温度

10

20

30

40

50

が低下しやすい連続画像出し時でもホットオフセット、定着後に得られた画像の画質低下等の問題の発生を防止することができる。また、もちろん加熱部材表面の熱伝導率を高くすることにより、事実上電源オン時の待ち時間をゼロとすることができます。

【0122】

本発明において用いられる定着部材は、表面の熱伝導率が $1 \sim 1000\text{W/m}\cdot\text{K}$ の範囲であることを必要とする。ここで、上記「表面」とは、定着部材全体の前記範囲の熱伝導率を有する構成であってもよいし、定着部材に設けられた最表層のみが前記範囲の熱伝導率を有する構成であってもよいことを意味する。

【0123】

前記熱伝導率は $5 \sim 500\text{W/m}\cdot\text{K}$ の範囲であることが好ましく、 $10 \sim 400\text{W/m}\cdot\text{K}$ の範囲であることがより好ましい。熱伝導率が $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 未満では、ハロゲンランプ等の熱源からの熱供給に対して加熱部材全体を瞬時に所望の温度に加熱することができない。また、 $1000\text{W/m}\cdot\text{K}$ を超える値とすることは实际上困難である。10

【0124】

なお、本発明における定着部材の表面の熱伝導率は、市販の熱伝導率測定器（例えば英弘精機株式会社製N C 0 7 4シリーズや株式会社シロ産業社製迅速熱伝導率計M 6 9 M - 5 0 0など）により測定することができる。

【0125】

上記 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する材料としては、セラミックスや一般的な金属及び各種合金類の殆どが使用できる。前記セラミックスとしては、アルマイトなどを用いることができる。また、前記金属としては、特にアルミニウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、ニッケル、チタン、亜鉛などの常用金属類と、それらにケイ素や炭素、リン、イオウ、酸素、塩素などの非金属、または上記の金属の一種または二種以上、さらにモリブデン、タンクス滕、バナジウム、コバルト、ベリリウム、ビスマス、鉛、スズ、リチウム、ナトリウム、カルシウム、ガリウム、砒素、ストロンチウム、ジルコニウム、カドミウム、インジウム、テルル、バリウム、タンタル、金、銀などの金属の一種または二種以上を含有する合金などを使用することができる。20

【0126】

これらの中では、鉄、銅、及びアルミニウムのうちのいずれか、またはこれらのいずれかを主成分とする合金を用いることが、価格や強度の点から好ましく、特に鉄を用いることが好ましい。30

【0127】

本発明において用いられる定着部材は、円筒形状をしたいわゆるロールが一般的であるが、支持体に応じて変形するベルト形状のものも用いることができる。ロール形状の加熱部材は安価で定着圧力性に優れるが、ベルト状の加熱部材は比較的自由な定着機設計が許容される上に用紙剥離その他の性能に優れるという特徴を有する。

なお、上記定着部材には、加熱部材だけでなく加圧部材も含まれる。

【0128】

例えば定着ロールとしての金属ロールは、従来の定着ロール（樹脂被覆ロール）の芯金属であるS U S材やA 1材がそのまま露出したロール構成とすることができます。具体的には、金属ロールの材質としては、機械的強度に優れ、熱伝導性の良好な材質のものであれば、特に制限はないが、例えば、アルミニウム、S U S、鉄、銅、真鍮等の金属や合金等が挙げられる。40

【0129】

また、この金属ロールは、その表面材料として、耐久性、熱伝導性が高い、例えばF e、C r、C u、N i、C o、M n、A 1などの金属及びこれらの酸化物を単独でまた混合した材料で被覆したものであってもよい。

【0130】

このような金属ロールを定着ロールとして用いることによっては、ロールの強度、耐磨耗性などの耐久性が向上しあつ熱伝導性が良いため、熱効率が良くなる。即ち、金属ロー50

ルは、耐摩耗性が一般的な定着ロールのようにトナー像と接触する部材表面にフッ素系樹脂やシリコーン系樹脂に代表される低表面エネルギー材料を被覆したものに比較して格段に向上する。

【0131】

また、一般的な定着ロールでは、剥離爪に代表されるような定着ロール接触型の離型補助機構に対して強度を保つために、フィラーを導入し離型層を硬化する必要がある。さらに、定着ロールの電気抵抗に起因した静電的なオフセットを抑制するために離型層中に導電性材料を分散させたりしなければならない。

【0132】

これに対して、金属ロールはロール自体に硬度及び導電性であるため、わざわざ強度補強や導電性付与の必要が無い。このことは、製造工程に関しても一般的な定着ロールのように何層にもわたり塗布、乾燥、研磨等の煩雑な繰り返し工程の必要が無いことを表している。環境負荷の観点からも、前述したように工程簡略化により製造エネルギーを減らすことにより環境負荷を低減でき、廃棄に関してはフッ素系樹脂やシリコーン系樹脂に代表される低表面エネルギー材料を使用しないため燃焼廃棄によるフッ化物等は発生しない。また定着ロールと離型層を分離する必要がなく廃棄工程も簡略化できる。さらにリサイクル・リユースの観点でも、金属であるので少なくとも材料リサイクルは可能である。また、多少の表面洗浄・研磨を付与すれば再度定着ロールとしてリユースできる。

【0133】

金属ロールは、未定着トナー画像面と直接触れる表面の算術平均粗さ R_a が $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.10 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の範囲内である。この表面粗さ R_a が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合、定着画像面の溶融ムラ、グロスに関しては優位ではあるが高温オフセットが発生してしまうことがある。

【0134】

一方、定着ロール表面の算術平均粗さ R_a が $5.0 \mu\text{m}$ より大きい場合、上述の理由から高温オフセットに関しては離型剤保持性及び接触面積・接触状態は有利に働く。しかしながら、定着画像表面の荒れ、グロスの観点で不具合が発生したり、カラートナーを2色以上積層して定着する場合グロス、発色に関して均一な画像面が得られなかったりするなどの不具合も発生することができる。

【0135】

本発明の画像形成方法は、前記したような帯電工程と、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程と、を少なくとも含むものであれば特に限定されないが、その他の工程を含んでいてもよい。なお、本発明においては、感光体からトナー像が用紙等に直接転写される場合は用紙（被記録体）が被転写体となるが、フルカラー画像形成のように中間転写体を用いる場合には中間転写体も被転写体に含まれるものである。

【0136】

以上説明した本発明の画像形成方法では、定着時の金属ロール等との剥離性にきわめて優れた本発明のトナーを用いているために、定着に際し、トナー像と接触する定着部材との剥離性に優れ、ホットオフセット、定着後に得られる画像の画質低下等の問題発生を防止することができる。また、定着部材として金属ロール等を用いた場合の連続画像出し時においても、安定した剥離性と定着性を維持することができる。

【実施例】

【0137】

以下に、本発明を実施例及び比較例をもって具体的に説明する。ただし下記の実施例及び比較例によって本発明が限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

【0138】

<各種特性の測定方法>

まず、実施例、比較例で用いたトナー等の物性測定方法について説明する。

（トナー粒度及び粒度分布測定方法）

10

20

30

40

50

本発明におけるトナー粒度及び粒度分布測定は、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（ベックマン・コールター社製）を用い、電解液はISOTON-II（ベックマン・コールター社製）を使用した。

【0139】

測定法としては、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液2ml中に測定試料を0.5~50mg加える。これを前記電解液100~150ml中に添加した。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパー・チャーツとして100μmアパー・チャーツを用いて2~60μmの粒子の粒度分布を測定して、前述のようにして体積平均粒径、GSDv、GSDpを求めた。測定する粒子数は50000であった。

10

【0140】

(トナーの形状係数SF1測定方法)

トナー形状係数SF1は、スライドグラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、50個のトナーの最大長の2乗(ML²)、投影面積(A)とから、以下の式で求めた各々のトナーの形状係数SF1を計算し、平均値を求ることにより得られたものである。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100 \quad (\pi \text{ は円周率})$$

【0141】

(樹脂の分子量、分子量分布測定方法)

本発明において、結着樹脂等の分子量、分子量分布は以下の条件で行ったものである。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSKgel SuperHM-H（東ソー（株）社製6.0mmID×15cm）」を2本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40℃、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polyethylene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。

20

【0142】

(樹脂微粒子、着色剤粒子等の体積平均粒径)

樹脂微粒子、着色剤粒子等の体積平均粒子径は、レーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で測定した。

30

【0143】

(樹脂の融点、ガラス転移温度の測定方法)

非晶性樹脂のガラス転移点(Tg)及び結晶性樹脂の融点(Tm)は、ASTM D3418-8に準拠して、示差走査熱量計（マックサイエンス社製：DSC3110、熱分析システム001）を用い、室温から150℃まで昇温速度10℃/分の条件下で測定することにより求めた。なお、ガラス転移点は吸熱部におけるベースラインと立ち上がりラインとの延長線の交点の温度とし、融点は吸熱ピークの頂点の温度とした。

点(Tg)を示した。

40

【0144】

<トナーの作製>

(各分散液の調製)

- 樹脂微粒子分散液(1) -
- ・スチレン（和光純薬製）：300部
- ・n-ブチルアクリレート（和光純薬製）：115部
- ・アクリル酸（ローディア日華製）：5部
- ・1,10-デカンジオールジアクリレート（新中村化学製）：1.2部

【0145】

前記成分を混合溶解したものに、アニオン性界面活性剤ダウファックス（ダウケミカル

50

社製) 1.5部をイオン交換水550部に溶解した溶液を加えてフラスコ内で分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌混合しながら、さらに、過硫酸アンモニウム4.2部を溶解したイオン交換水50部を投入した。次いで、フラスコ内の窒素置換を充分に行つた後、フラスコ内の溶液を攪拌しながらオイルバスで65になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、アニオン性の樹脂粒子分散液(1)を得た。樹脂粒子分散液(1)中の樹脂微粒子の体積平均粒径は169nm、固形分量は41.9%、重量平均分子量Mwが410000、ガラス転移温度は54.2であった。

【0146】

-樹脂微粒子分散液(2)～(3)-

樹脂粒子分散液(1)の調製において、過硫酸アンモニウム(APS)量を表1に示すように変更した以外は同様にして、分子量の異なる樹脂微粒子分散液(2)～(3)を調製した。

各分散液における各樹脂特性、分散液特性をまとめて表1に示す。

【0147】

【表1】

樹脂微粒子分散液	APS量(部)	Mw	Tg(°C)	体積平均粒径(nm)	固形分量(%)
(1)	4.2	410000	54.2	169	41.9
(2)	6.5	158000	53.5	172	41.2
(3)	2.0	818000	54.9	172	42.0

【0148】

(着色剤粒子分散液の調製)

-着色剤分散液(1)-

- ・カーボンブラック(キャボット社製、リーガル330) 30部
- ・アニオン界面活性剤(日本油脂製、ニューレックスR) 2部
- ・イオン交換水 220部

【0149】

上記成分を混合し、ホモジナイザー(ウルトラタラックス、IKA社製)により10分間予備分散した後、対向衝突型湿式粉碎機(アルチマイザー、杉野マシン製)を用い、圧力245MPaで15分間分散処理を行い、体積平均粒径が328nmの着色剤分散液(1)を得た。

【0150】

- 着色剤分散液(2)-
- ・銅フタロシアニンB15:3(大日精化製) 45部
- ・カチオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬製) 5部
- ・イオン交換水 200部

【0151】

前記成分を混合し、ホモジナイザー(ウルトラタラックス、IKA社製)により10分間予備分散した後、対向衝突型湿式粉碎機(アルチマイザー、杉野マシン製)を用い、圧力245MPaで15分間分散処理を行い、体積平均粒径が385nmの着色剤分散液(2)を得た。

【0152】

(離型剤分散液の調製)

- ・パラフィンワックス(HNP9、日本精鑄製、融点:75) 45部
- ・カチオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬製) 5部
- ・イオン交換水 200部

10

20

30

40

50

【0153】

前記成分を混合し80に加熱し、ホモジナイザー（ウルトラタラックス、IKA社製）により10分間予備分散した後、圧力噴出型粉碎機（ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製）を用い、分散処理を行い、体積平均粒径が185nmの離型剤粒子分散液を得た。

【0154】

(有機架橋微粒子の調製)

- ・スチレン（和光純薬製）：450部
- ・n-ブチルアクリレート（和光純薬製）：140部
- ・アクリル酸（ローディア日華製）：6部
- ・ドデカンチオール（新中村化学製）：24部
- ・1,10-デカンジオールジアクリレート（新中村化学製）：19部

10

【0155】

前記成分を混合し、非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）6部、及びアニオン性界面活性剤（第一製薬社製、ネオゲンR）10部をイオン交換水1000部に溶解した溶液をフラスコ中に入れて分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム8.5部を溶解したイオン交換水50部を投入した。その後、フラスコ内を窒素で充分に置換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、エマルジョンを作製した。次いで、凍結乾燥機を用いて、上記で得られたエマルジョンを一昼夜かけて乾燥し、白色粉末状の有機架橋微粒子を得た。

20

この有機架橋微粒子の体積平均粒径は150nmであった。

【0156】

(トナー粒子の作製)

- トナー粒子(1) 1 -
- ・樹脂微粒子分散液(1)：260部
- ・着色剤粒子分散液(1)：36部
- ・離型剤粒子分散液：81部

【0157】

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックスT50で十分に混合・分散した溶液を得た。次いで、この溶液にポリ塩化アルミニウム0.2部を加えてコア凝集粒子を作製し、ウルトラタラックスを用いて分散操作を継続した。さらに加熱用オイルバスでフラスコ内の溶液を攪拌しながら47まで加熱し、47で60分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液1:42部と塩化カルシウム：0.1部を緩やかに追加し、コア/シェル凝集粒子を作製した。

30

【0158】

その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液のpHを6.5にし後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁カシールを用いて攪拌を継続しながら98まで加熱し、0.3mol/Lの硝酸水溶液を加えて溶液のpHを4.2、次いで0.3mol/Lのクエン酸水溶液を加えて溶液のpHを3.1に調整した後、5時間保持した。

40

【0159】

冷却後、溶液中に分散した状態の粒子を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、又ッヂエ式吸引濾過により固液分離を施した。これを更に40のイオン交換水3Lに再分散し、15分300rpmで攪拌・洗浄した。この操作を更に5回繰り返し、濾液のpHが7.01、電気伝導度15.8μS/cmとなったところで、又ッヂエ式吸引濾過によりNo5Aろ紙を用いて固液分離を行い、得られた黒色トナーからなる固体物を、12時間かけて真空乾燥させ、黒色のトナー粒子(1)を得た。

【0160】

トナー粒子(1)の粒子径をコールター カウンターにて測定したところ、体積平均粒子

50

径 D₅₀ は 6.4 μm、数平均粒度分布指標 GSD_p は 1.25 であり、体積平均粒度分布指標 GSD_v は 1.28 であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めたトナー粒子の形状係数 S_{F1} は 131 であった。

【0161】

トナー粒子(1)のゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる THF 可溶分の重量平均分子量 (M_w) は 368100 であった。また、X 線光電子分光法 (XPS) により測定したトナー粒子(1)の表面近傍に含まれるアルミニウム元素の含有量 (A) とカルシウム元素の含有量 (B) との比 (A / B) は 0.32 であった。結果を表 2 にまとめて示す。

【0162】

- トナー粒子(2) -

トナー粒子(1)の作製において、樹脂微粒子分散液(1)の代わりに樹脂微粒子分散液(2)を用いた以外は同様にしてトナー粒子(2)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0163】

- トナー粒子(3) -

トナー粒子(1)の作製において、樹脂微粒子分散液(1)の代わりに樹脂微粒子分散液(3)を用いた以外は同様にしてトナー粒子(3)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0164】

- トナー粒子(4) -

トナー粒子(1)の作製において、ポリ塩化アルミニウムの添加量を 0.5 部に変更した以外は同様にしてトナー粒子(4)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0165】

- トナー粒子(5) -

トナー粒子(1)の作製において、塩化カルシウムの添加量を 0.5 部に変更した以外は同様にしてトナー粒子(5)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0166】

- トナー粒子(6) -

トナー粒子(1)の作製において、ポリ塩化アルミニウムの添加量を 0.18 部、塩化カルシウムの添加量を 0.12 部とした以外は同様にしてトナー粒子(6)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0167】

- トナー粒子(7) -

トナー粒子(1)の作製において、ポリ塩化アルミニウムの添加量を 0.38 部、塩化カルシウムの添加量を 0.1 部とした以外は同様にしてトナー粒子(7)を作製した。

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

【0168】

- トナー粒子(8) -

トナー粒子(1)の作製において、ポリ塩化アルミニウム 0.2 部の代わりに硫酸鉄 0.4 部を、塩化カルシウム 0.1 部の代わりに塩化バリウム 0.1 部を用いた以外は同様にしてトナー粒子(8)を作製した。

10

20

30

40

50

このトナー粒子について、同様にしてトナー物性の評価を行った。結果を表2にまとめて示す。

【0169】

【表2】

トナー粒子	体積平均粒径 (μm)	GSDv	GSDp	SF1	Mw	XPSによる元素比 (A/B)
(1)	6.4	1.25	1.28	131	326000	0.32
(2)	6.5	1.21	1.20	128	127000	0.33
(3)	6.8	1.31	1.33	135	775000	0.29
(4)	6.4	1.25	1.28	132	339000	0.62
(5)	6.4	1.23	1.27	131	324000	0.15
(6)	6.7	1.28	1.28	131	336000	0.23
(7)	6.5	1.24	1.22	132	328000	0.48
(8)	6.5	1.31	1.33	131	333000	0.34

10

20

30

40

【0170】

<現像剤の調製>

上記各トナー粒子50部に対して、外添剤として有機架橋微粒子1.5部と疎水性シリカ(TS720、キャボット社製)2.5部を添加し、サンプルミルにてブレンドし、外添処理された各トナーを得た。

一方、トルエン11部、ジエチルアミノエチルメタクリレート-スチレン-メチルメタクリレート共重合体(共重合比:2/20/78、重量平均分子量:50,000)2部、カーボンブラック(キャボット社製、R330R)0.2部及びガラスピーズ(粒径1mm、トルエンと同量)を関西ペイント社製サンドミルに投入し、回転速度1200rpmで30分間攪拌して被覆樹脂層形成用溶液を調製した。

50

【0171】

次に、この被覆樹脂層形成用溶液とMn - Mg系フェライト粒子（真比重：4.6 g / cm³、体積平均粒径：35 μm、飽和磁化：65 emu / g）100部を真空脱気型ニーダーに入れ、温度を60℃を保って10分間攪拌した後、減圧してトルエンを留去することにより、被覆樹脂層が形成されたフェライトキャリアを得た。

このフェライトキャリアに対し、前記トナーをトナー濃度が5%になるように混合し、ボールミルで5分間攪拌・混合し、前記トナー粒子（1）～（8）を各々含む現像剤（1）～（8）を調製した。また、外添剤として疎水性シリカ（TS720、キャボット社製）のみ3.5質量部加えた以外は現像剤（1）と同様にして、現像剤（9）を調製した。

【0172】

<実施例1>

上記の現像剤を使用し、画像形成装置としてDocuCentre Color 1250（富士ゼロックス社製）改造機を用いて、トナー載り量4.5 g / m²に調整して、プロセススピード220 mm / sec、定着温度190℃にて画像形成を行った。なお、画像形成に際して、用紙としてはJ紙（富士ゼロックス社製）を用いた。また、画像形成装置の定着ロールは、直径35 mmのSUS304（表面熱伝導率：16 W / m · K、算術平均粗さRa：1.0 μm）製で、その表面に何らの被覆処理が施されていないものを用いた。なお、表面粗さ測定は、粗さ測定機（サーフコム1400A：（株）東京精密製表面）を使用した。測定条件はJIS B601：94'規格、測定長さ4.0 mm、カットオフ波長0.80 mm、測定速度0.30 mm / s、傾斜補正を最小二乗直線補正で行った。

【0173】

上記の条件により、連続して20000枚画像出しを行い、1000枚後と20000枚終了後について、画像剥離性、ドキュメントの線状・すじ状の画質欠陥の有無、および、感光体上の傷の有無を以下の基準で評価した。

【0174】

- 画像剥離性の評価 -

定着時における用紙と金属ロールとの剥離性は、以下の基準により評価した。

：特に剥離性が良好であるレベル。

：定着時の剥離がスムースで、実用上問題の無いレベル。

：剥離爪を使用して剥離は可能であり問題ないレベル。

×：定着時の剥離が不充分で、実用上問題となるレベル。を意味する。

【0175】

- 画質評価 -

ドキュメントの線状・すじ状の画質欠陥の有無、および、感光体上の傷の有無を以下の基準で評価した。

G0：感光体上の傷は全くなく、画像欠陥なし

G1：目視可能な軽微な傷はあるが、画像欠陥なし

G2：明らかな傷があり、画像欠陥発生

以上の評価結果を表3に示す。

【0176】

<実施例2～5、比較例1～4>

実施例1における現像剤（1）の代わりに、表3に各々示すような現像剤（2）～（9）を用い、実施例1と同様の実機評価を実施した。

結果を表3にまとめて示す。

【0177】

10

20

30

40

【表3】

現像剤	画像特性(1000枚後)		画像特性(20000枚後)	
	画質評価	剥離性	画質評価	剥離性
実施例1 (1)	G 0	○	G 0	○
実施例2 (6)	G 0	○	G 0	○
実施例3 (7)	G 0	○	G 0	○
実施例4 (8)	G 0	○	G 0	○
実施例5 (9)	G 0	○	G 1	○
比較例1 (2)	—	×	—	—
比較例2 (3)	評価に耐えうる定着画像得られず(未定着)。			
比較例3 (4)	G 1	○	G 2	○
比較例4 (5)	—	×	—	—

【0178】

表3の結果に示すように、実施例の本発明のトナーを含む現像剤を用いた場合には、初期において金属ロールに対する定着時の剥離性、画質に優れると共に、連続画像形成直後においても前記良好な特性が維持され、長期に亘って安定性の良好な画像を形成することが可能であることがわかる。一方、比較例で用いた現像剤では、金属ロールとの離型性、画質のいずれかにおいて何らかの問題が発生した。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 角倉 康夫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 有馬 康浩
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 菅原 淳
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 石原 由架
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 中村 正樹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 大矢 康博
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 CB01 EA06 EA07 EA10 FB01
2H033 AA09 BA58 BB04 BB14