(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4093023号
(P4093023)

(45)発行日　平成20年5月28日(2008.5.28)　(24)登録日　平成20年3月14日(2008.3.14)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/08 (2006.01)　G03G 9/08 372
G03G 21/10 (2006.01)　G03G 9/08
G03G 21/00 318

請求項の数 2　(全 35 頁)

(21)出願番号　特願2002-332035(P2002-332035)
(22)出願日　平成14年11月15日(2002.11.15)
(65)公開番号　特開2004-163807(P2004-163807A)
(43)公開日　平成16年6月10日(2004.6.10)
審査請求日　平成17年8月10日(2005.8.10)

(73)特許権者　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　筒井　主税
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　安野　政裕
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非磁性一成分現像用トナーおよび画像形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非磁性一成分現像用トナーをトナー担持体により静電潜像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、該トナー担持体の表面に接触して配置された規制部材により現像領域に搬送されるトナーの量を規制し、規制されたトナーを現像領域に搬送し、静電潜像担持体表面に形成された潜像を現像して画像を形成し、画像を転写材に転写後、静電潜像担持体上の残留トナーを、静電潜像担持体に対する圧接角が１０～２０°かつ圧接力が２０～５０Ｎ／ｍで配置されたクリーニングブレードによりクリーニングする画像形成方法であって、非磁性一成分現像用トナーが、体積平均粒径が３～７μｍであり、平均円形度が０．９６０～０．９９５であり、円形度の標準偏差が０．０４０以下であり、かつ表面性状が以下の条件式を満たすトナー粒子に、体積平均粒径が１．５～１２μｍの脂肪酸金属塩を０．００５～０．０１５重量％外添混合してなる画像形成方法；

$$D / d_{50} \geqq 0.40$$

（式中、Ｄ＝６／（ρ・Ｓ）を表し、ρはトナー粒子の真密度（ｇ／ｃｍ^3）、Ｓはトナー粒子のＢＥＴ比表面積（ｍ^2／ｇ）、d_{50}はトナー粒子の重量平均粒径（μｍ）を表す）。

【請求項２】

脂肪酸金属塩がステアリン酸カルシウムである請求項１に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる非磁性一成分現像用トナーおよび画像形成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年は、形成画像の高画質化や転写性の向上のためにトナーの小径化や球形化を図る技術が開発されている。球形化については懸濁重合法や乳化重合法などによって湿式中で球形トナーを製造する技術（特許文献１）や粉砕トナーを熱処理することによって球形化する技術（特許文献２および特許文献３）が提案されている。
【０００３】
しかしながら、トナーの小径化や球形化を図ると、クリーニングブレードと感光体表面とのニップ部において、クリーニングブレードのエッジ部近傍の隙間からの残留トナーのすり抜けが多くなり、クリーニング不良が発生しやすくなる。そのため、感光体に対するクリーニングブレードの圧接力を大きくして、残留トナーのすり抜けを防止する必要があるが、圧接力を大きくすると、感光体に対するクリーニングブレードに局所的なせん断力がかかり、これによりクリーニングブレードのチッピング（欠け）が発生する。また、感光体が磨耗する。
【０００４】
これらの問題を解決するために、脂肪酸金属塩粒子を外添する技術が報告されている。例えば、結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、第１成分として個数平均粒径５～４０ｎｍの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを０．０５～２．００重量％；第２成分として個数平均粒径２０～１６０ｎｍの疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第１成分の個数平均粒径より大きい）を０．０５～２．００重量％；第３成分として個数平均粒径８０～１２００ｎｍおよび粒径１５００ｎｍ以上の粒子の含有割合２０個数％以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第２成分の個数平均粒径より大きい）を０．４～３．５重量％；および第４成分として体積平均粒径１．５～１２μｍの脂肪酸金属塩を０．０２～０．２５重量％；外添してなる静電潜像現像用トナー（特許文献４）、および少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩からなる外添剤とから構成されることを特徴とするトナー（特許文献５）を例示できる。
【０００５】
しかしながら、上記トナーを非磁性一成分現像用トナーとして使用すると、脂肪酸金属塩が帯電付与部材（規制部材）に付着し、帯電性能に悪影響を及ぼし、画像濃度の低下やカブリが発生する問題が生じた。帯電性能悪化の問題は、Ｌ／Ｌ環境（１０℃、１５％ＲＨ）やＨ／Ｈ環境下で連続的に画像形成したときに顕著であった。
【０００６】
【特許文献１】
特開平１－２５７８５７号公報
【特許文献２】
特公平４－２７８９７号公報
【特許文献３】
特開平６－３１７９２８号公報
【特許文献４】
特開２００１－１００４５２号公報（第２頁）
【特許文献５】
特開２００２－１４４８８号公報（第２頁）
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、トナー粒子が小径かつ球形であっても、クリーニングブレードのチッピングおよび感光体の磨耗を抑制しながら、カブリ、スジ、ふき残し等のノイズのない画質の良好

な画像を長期にわたって形成可能なクリーニング性、帯電性、環境安定性および耐久性に優れた非磁性一成分現像用トナーおよび画像形成方法を提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明は非磁性一成分現像用トナーをトナー担持体により静電潜像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、該トナー担持体の表面に接触して配置された規制部材により現像領域に搬送されるトナーの量を規制し、規制されたトナーを現像領域に搬送し、静電潜像担持体表面に形成された潜像を現像して画像を形成し、画像を転写材に転写後、静電潜像担持体上の残留トナーを、静電潜像担持体に対する圧接角が１０～２０°かつ圧接力が２０～５０Ｎ／ｍで配置されたクリーニングブレードによりクリーニングする画像形成方法において使用される非磁性一成分現像用トナーであって、体積平均粒径が３～７μｍであり、平均円形度が０．９６０～０．９９５であり、円形度の標準偏差が０．０４０以下であり、かつ表面性状が以下の条件式を満たすトナー粒子に、体積平均粒径が１．５～１２μｍの脂肪酸金属塩を０．００１～０．１重量％外添混合してなる非磁性一成分現像用トナー；

$D/d_{50} \geqq 0.40$

（式中、Ｄ＝６／（ρ・Ｓ）を表し、ρはトナー粒子の真密度（ｇ／ｃｍ^3）、Ｓはトナー粒子のＢＥＴ比表面積（ｍ^2／ｇ）、d_{50}はトナー粒子の重量平均粒径（μｍ）を表す）に関する。

【０００９】

本発明はまた、非磁性一成分現像用トナーをトナー担持体により静電潜像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、該トナー担持体の表面に接触して配置された規制部材により現像領域に搬送されるトナーの量を規制し、規制されたトナーを現像領域に搬送し、静電潜像担持体表面に形成された潜像を現像して画像を形成し、画像を転写材に転写後、静電潜像担持体上の残留トナーを、静電潜像担持体に対する圧接角が１０～２０°かつ圧接力が２０～５０Ｎ／ｍで配置されたクリーニングブレードによりクリーニングする画像形成方法であって、非磁性一成分現像用トナーが、体積平均粒径が３～７μｍであり、平均円形度が０．９６０～０．９９５であり、円形度の標準偏差が０．０４０以下であり、かつ表面性状が以下の条件式を満たすトナー粒子に、体積平均粒径が１．５～１２μｍの脂肪酸金属塩を０．００１～０．１重量％外添混合してなる画像形成方法；

$D/d_{50} \geqq 0.40$

（式中、Ｄ＝６／（ρ・Ｓ）を表し、ρはトナー粒子の真密度（ｇ／ｃｍ^3）、Ｓはトナー粒子のＢＥＴ比表面積（ｍ^2／ｇ）、d_{50}はトナー粒子の重量平均粒径（μｍ）を表す）に関する。

【００１０】

【発明の実施の形態】

（画像形成方法）

本発明の非磁性一成分現像用トナーを使用するのに適した画像形成方法をまず、説明する。かかる画像形成方法では、静電潜像担持体（以下、感光体という）表面に形成された潜像を非磁性一成分現像方法により現像して感光体上に画像を形成し、画像を転写材に転写後、感光体上の残留トナーをクリーニングブレードによりクリーニングする。以下、図１を用いて説明する。図１は本発明の非磁性一成分現像用トナーを使用するのに適した画像形成方法を説明するための感光体１０とクリーニングブレード１と現像装置８との概略関係図である。

【００１１】

非磁性一成分現像方法においては、非磁性一成分現像用トナー２をトナー担持体３により感光体１０と対向する現像領域Ｙ（トナー担持体３と感光体１０との間隙）に搬送する途中において、トナー担持体３の表面に接触して配置された規制部材４により現像領域Ｙに搬送されるトナーの量を規制するとともに、トナーを帯電する。次いで、規制・帯電されたトナー２ａを現像領域Ｙに搬送し、感光体１０表面に形成された潜像を現像し、感光体

１０上に画像５を形成する。
【００１２】
感光体上に形成された画像５は転写ローラ７等の転写手段によって転写材６に転写する。転写材６は記録材であってもよいし、または一旦、１またはそれ以上の色の画像を保持するための中間転写体であってもよい。中間転写体が使用される場合、中間転写体に転写された画像は最終的に記録材に転写される。
【００１３】
感光体１０から転写材６への画像の転写後は、感光体上に残留したトナー２ｂをクリーニングブレード１によりクリーニングする。クリーニングに際し、クリーニングブレード１は図１に示すように、先端部が感光体１０に圧接しており、感光体１０上の残留トナー２ｂを掻き落し、除去する。本発明においてはトナー粒子が比較的小径かつ球形であっても、クリーニングブレードのチッピングおよび感光体の磨耗を抑制しつつ、クリーニングブレード１と感光体１０との間からの残留トナーのスリ抜け（ふき残し）を有効に防止できる。クリーニングブレード１は詳しくは、感光体１０の回転方向におけるクリーニングブレード１と感光体１０との接点Ａの下流側に位置するように配置され、感光体１０に対する圧接角（θ）が１０～２０°かつ圧接力（Ｐ）が２０～５０Ｎ／ｍ、特に２０～４５Ｎ／ｍとなるように固定されている。
【００１４】
θが２０°を超えたり、またはＰが５０Ｎ／ｍを超えると、感光体磨耗が多くなりすぎ、感光体の寿命が顕著に短くなる。またクリーニングブレードのチッピング（欠け）が起こり、画像上にスジとしてノイズが発生する。θが１０°未満であったり、またはＰが２０Ｎ／ｍ未満であると、残留トナーのすり抜けが起こり、クリーニング性低下によるノイズが画像上に発生する。
【００１５】
圧接角（θ）は図１において感光体１０の接点Ａにおける接線Ｘと変形前のクリーニングブレード１（破線で示す）とのなす角を指す。
圧接力（Ｐ）はクリーニングブレード１と感光体１０との圧接時においてクリーニングブレード１が感光体１０を押圧する感光体中心方向の力を指す。
【００１６】
上記画像形成方法の具体例を図２に示すフルカラー画像形成装置を例にあげて説明する。なお、以下のフルカラー画像形成装置は、４つの現像装置Ａ１～Ａ４と１つの感光体１０が使用された４サイクル式であり、感光体が１つであることに伴って、１つのクリーニング装置４４が使用されている。クリーニング装置４４においてクリーニングブレード１は感光体１０に対する圧接角（θ）および圧接力（Ｐ）が上記範囲内となるように配置されている。また転写材として中間転写体（中間転写ベルト）が使用され、中間転写体に転写された画像は記録材（シート状記録紙）に転写されるようになっている。
【００１７】
図２のフルカラー画像形成装置は４つの現像装置Ａ１～Ａ４に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の異なった色彩のトナーを収容する。この４つの現像装置Ａ１～Ａ４は回転するホルダー４０に保持され、ホルダー４０により各現像装置Ａ１～Ａ４の位置を変更させて、各現像装置Ａ１～Ａ４におけるトナー担持体２１を感光体１０と対向する位置に順々に導くようになっている。トナー担持体２１と感光体１０とが対向する現像領域においては、トナー担持体２１と感光体１０とがそれぞれ下方から上方に移動するようになっている。
【００１８】
このようなフルカラー画像形成装置によってフルカラー画像を形成するにあたっては、例えば、先ず黄色のトナーが収容された第１の現像装置Ａ１におけるトナー担持体２１を感光体１０と対向するように位置させ、感光体１０を回転させて、感光体１０の表面を帯電装置４１によって一様に帯電させる。このように帯電された感光体１０に対して露光装置４２により画像信号に従った露光を行って、この感光体１０の表面に静電潜像を形成する

。
【００１９】
次いで、このように静電潜像が形成された感光体１０と第１の現像装置Ａ１におけるトナー担持体２１とが対向する現像領域において、トナー担持体２１と感光体１０とをそれぞれ下方から上方に移動させる。このとき、トナー担持体２１から黄色のトナーを感光体１０に形成された静電潜像部分に供給して、感光体１０に静電潜像に対応した黄色のトナー像を形成する。
【００２０】
そして、このように感光体１０に形成された黄色のトナー像を、感光体１０の上方において架け渡された無端ベルト状になった中間転写体４３に転写させる。一方で、転写後における感光体１０に残留している黄色のトナーをクリーニング装置４４のクリーニングブレード１によって感光体１０から除去する。
【００２１】
次に、上記のホルダー４０を回転させて、マゼンダ色のトナーが収容された第２の現像装置Ａ２におけるトナー担持体２１を感光体１０と対向するように位置させる。上記の第１の現像装置Ａ１の場合と同様にして、感光体１０の表面にマゼンダ色のトナー像を形成し、このマゼンダ色のトナー像を黄色のトナー像が転写された上記の中間転写体４３に転写させる。一方で、転写後における感光体１０に残留しているマゼンダ色のトナーをクリーニング装置４４のクリーニングブレード１によって感光体１０から除去する。
【００２２】
そして、同様の操作を行って、シアン色のトナーが収容された第３の現像装置Ａ３により感光体１０の表面にシアン色のトナー像を形成し、このシアン色のトナー像を上記の中間転写体４３に転写させる。次いで、黒色のトナーが収容された第４の現像装置Ａ４により感光体１０の表面に黒色のトナー像を形成し、この黒色のトナー像を上記の中間転写体４３に転写させる。このように中間転写体４３上に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の各トナー像を転写させてフルカラーのトナー像を得る。
【００２３】
そして、このフルカラー画像形成装置の下部に設けられた用紙カセット４５から記録シート４６を、送りローラ４７によって中間転写体４３と転写ローラ４８とが対向する部分に導き、中間転写体４３に形成されたフルカラーのトナー像をこの記録シート４６に転写させる。このように記録シート４６上に転写されたフルカラーのトナー像は定着装置４９により記録シート４６に定着されて排紙される。一方で、転写されずに中間転写体４３に残ったトナーは中間転写体用クリーニング装置５０によって中間転写体４３から除去するようにしている。
【００２４】
前記画像形成方法の別の具体例を図３に示すフルカラー画像形成装置を例にあげて説明する。なお、以下のフルカラー画像形成装置は、４つの現像装置Ａ１～Ａ４と４つの感光体１０が使用されたタンデム式であり、感光体が４つであることに伴って、４つのクリーニング装置４４が使用されている。各クリーニング装置４４においてクリーニングブレード１は感光体１０に対する圧接角（θ）および圧接力（Ｐ）が前記記範囲内となるように配置されている。また転写材として中間転写体（中間転写ベルト）が使用され、中間転写体に転写された画像は記録材（シート状記録紙）に転写されるようになっている。
【００２５】
図３のフルカラー画像形成装置は４つの現像装置Ａ１～Ａ４に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の異なった色彩のトナーを収容する。この４つの現像装置Ａ１～Ａ４はフルカラー画像形成装置内に並列に配置され、各現像装置Ａ１～Ａ４におけるトナー担持体２１と対向するようにしてそれぞれ感光体１０を設けている。また、感光体１０を基準にして現像装置Ａ１～Ａ４と反対側の位置に無端ベルト状になった中間転写体４３を設け、この中間転写体４３が各感光体１０と接触するようにしている。
【００２６】

このようなフルカラー画像形成装置によってフルカラー画像を形成するにあたっては、まず、黄色のトナーが収容された第１の現像装置Ａ１のトナー担持体２１と対向する感光体１０を回転させて、この感光体１０の表面を帯電装置４１によって一様に帯電させ、このように帯電された感光体１０に対して露光装置４２により画像信号に従った露光を行って、この感光体１０の表面に静電潜像を形成する。このように静電潜像が形成された感光体１０と第１の現像装置Ａ１におけるトナー担持体２１とが対向する現像領域において、トナー担持体２１から黄色のトナーを感光体１０に形成された静電潜像部分に供給して、感光体１０に静電潜像に対応した黄色のトナー像を形成する。そして、このように感光体１０に形成された黄色のトナー像を、上記の中間転写体４３に転写させる。一方で、転写後における感光体１０に残留している黄色のトナーをクリーニング装置４４のクリーニングブレード１によって感光体１０から除去する。

【００２７】

次いで、第２～第４の現像装置Ａ２～Ａ４においても、上記の第１の現像装置Ａ１おいてと同様にして、中間転写体４３上にマゼンダ色、シアン色、黒色のトナー像を順々に転写（形成）し、中間転写体４３上にフルカラーのトナー像を形成する。その後は、上記の４サイクル式フルカラー画像形成装置と同様にして、フルカラーのトナー像を記録シート４６に転写し、記録シート４６上に転写されたフルカラーのトナー像を定着装置４９により記録シート４６に定着させて排紙させる。

【００２８】

（非磁性一成分現像用トナー）

本発明の非磁性一成分現像用トナーは特定のトナー粒子に少なくとも脂肪酸金属塩粒子を外添混合してなる。本明細書中、「外添」とは予め得られたトナー粒子に、その外部に存在させるべく添加することをいう。

【００２９】

本発明において脂肪酸金属塩（ＳＣＰ）は体積平均粒径が１．５～１２μｍ、好ましくは２～１０μｍ、より好ましくは３～７μｍであり、トナー粒子に対して比較的少ない割合、すなわち０．００１～０．１重量％、好ましくは０．００１～０．０８重量％、より好ましくは０．００５～０．０１５重量％の割合で外添される。本発明においてはこのような脂肪酸金属塩の添加条件を、前記のクリーニング条件および後述のトナー粒子条件と組み合わせて採用することにより、脂肪酸金属塩の優れた潤滑作用が得られる。すなわち本発明において脂肪酸金属塩は、上記添加条件ならびに前記クリーニング条件および後述のトナー粒子条件で使用されることにより、感光体表面に潤滑性の皮膜を有効に付与して、トナーの帯電性を良好に保持しつつ、クリーニングブレードのチッピングや感光体の磨耗の抑制と、ふき残し等の画像上のノイズに関する優れたクリーニング性とを両立させ得る。例えば、トナー粒子条件および／またはクリーニング条件が所定の範囲にないとき、脂肪酸金属塩の外添量を上記のように少なくすると、良好な帯電性が得られなかったり、クリーニングブレードのチッピングや感光体の磨耗を抑制できなかったり、ふき残しによる画像上のノイズが発生する。このとき感光体の磨耗等の抑制と優れたクリーニング性とを両立するために脂肪酸金属塩の外添量を増加させると、帯電性がさらに悪化し、画像濃度が低下したり、画像上にカブリが発生する。

【００３０】

脂肪酸金属塩の添加量が少なすぎると脂肪酸金属塩の感光体上での潤滑作用が確保できず、感光体磨耗量が多くなりすぎたり、クリーニングブレードのチッピングが発生する。添加量が多すぎると、帯電性が悪化し、画像濃度が低下したり、感光体上カブリが発生する。かかる問題は、特にＬ／Ｌ環境（１０℃、１５％ＲＨ）やＨ／Ｈ環境下で連続的に画像形成したときに顕著になる。

脂肪酸金属塩の体積平均粒径が小さすぎると、脂肪酸金属塩がトナー粒子とともに紙上に移動し、感光体上で機能する脂肪酸金属塩の量が著しく減少するため、感光体磨耗量が多くなりすぎたり、クリーニングブレードのチッピングが発生する。またふき残しトナーによるノイズが画像上に現れる。体積平均粒径が大きすぎると、脂肪酸金属塩粒子の数が少

なくなるため、脂肪酸金属塩の感光体上での潤滑作用が有効に確保できず、クリーニングブレードのチッピングが発生したり、ふき残しトナーによるノイズが画像上に現れる。

【００３１】

本発明において脂肪酸金属塩は上記のような粒径を有し、かつ上記のような割合で使用される限り、その種類は特に制限されない。例えば、一般式；

$C_nH_{2n+1}COOH$（式中、ｎは１２～１８を示す）で表される脂肪酸と金属との塩が挙げられる。金属としては上記脂肪酸と塩を形成できる金属であれば特に制限されず、例えば、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、リチウム等が挙げられる。好ましくはコスト、安全性および潤滑作用の観点からカルシウムが好適である。

【００３２】

脂肪酸金属塩は耐熱性および潤滑作用のさらなる向上の観点から、融点が１００～１５０℃程度のものが良く、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等を用いることが好ましい。融点が１００℃より低いとトナーの耐熱性が悪化し、高温環境での保管時に凝集してしまう。１５０℃より高いと潤滑作用が低減してしまう。ステアリン酸カルシウムとしては直接法で製造されたものと複分解法で製造されたものが知られているが、不純分の少ない直接法で得られたものを粉砕して粒度調整して用いることが好ましい。

【００３３】

上記のような脂肪酸金属塩が外添されるトナー粒子は体積平均粒径が３～７μｍであり、平均円形度が０．９６０～０．９９５、好ましくは０．９７０～０．９９０であり、円形度の標準偏差が０．０４０以下、好ましくは０．０１～０．０３５であり、かつ表面性状が以下の条件式を満たす；

$D/d_{50} \geqq 0.40$

好ましくは

$0.8 \geqq D/d_{50} \geqq 0.40$

より好ましくは

$0.7 \geqq D/d_{50} \geqq 0.45$

（式中、Ｄ＝６／（ρ・Ｓ）を表し、ρはトナー粒子の真密度（ｇ／ｃｍ^3）、Ｓはトナー粒子のＢＥＴ比表面積（ｍ^2／ｇ）、d_{50}はトナー粒子の重量平均粒径（μｍ）を表す）。

【００３４】

体積平均粒径が小さすぎると、取り扱いが困難になる。体積平均粒径が大きすぎると、所望の帯電性が得られず、カブリ等のノイズが発生する。

平均円形度が小さすぎると、所望の帯電性が得られず、ノイズが発生する。円形度が大きすぎると、製造が困難になり、また製造できたとしても感光体クリーニング時においてクリーニングブレードと感光体との間からすり抜けるトナー粒子が多くなってふき残しによるノイズが発生する。

円形度の標準偏差が大きすぎると、トナー粒子形状がそろっていないために、所望の帯電性が得られず、ノイズが発生する。

表面性状を示すD/d_{50}が小さすぎると、トナー粒子表面および内部に多くの細孔が存在するため、現像器内での混合撹拌によってトナーが割れてトナー微粉が発生し、ブレード固着が起こり、帯電性が悪化する。また流動化剤のトナー粒子への埋め込みが起こる。このため、帯電性が低下し、画像上にカブリが発生する。さらに画像上に中抜けも発生する。

【００３５】

本明細書中、トナー粒子の体積平均粒径は「コールターマルチサイザーＩＩ」（コールターベックマン社製）により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【００３６】

平均円形度とは、次式：

【数１】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹凸状態を正確に反映する指標となる。即ち１に近い程、真円に近いことを示している。また、平均円形度はトナー粒子（３０００個）の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高い。本発明において、平均円形度は「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」はフロー式粒子像分析装置（ＥＰＩＡ－１０００またはＥＰＩＡ－２０００；東亞医用電子株式会社製）を用いて水分散系で測定を行って得られる値をもって示している。しかし上記装置によって測定されなければならないというわけでなく、原理的に上式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。

【００３７】

円形度の標準偏差とは円形度分布における標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子像分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナー粒子形状がそろっていることを意味する。

【００３８】

表面性状を示すＤ／d_{50}はトナー粒子表面あるいは内部に細孔の存否を示す指標であり、上記値を有するトナー粒子であれば、細孔部を中心にしてトナー粒子が割れたり、凹部に外添剤として加えられる流動化剤であるシリカ等が埋め込まれたり、また凸部が削られて微粉が発生するなどの不都合が生じない。Ｄはトナー粒子の形状を球と仮定した時のＢＥＴ比表面積からの換算粒径（μｍ）であり、６／（ρ・Ｓ）で表される。ρはトナー粒子の真密度（ｇ／ｃｍ^3）、Ｓはトナー粒子のＢＥＴ比表面積（ｍ^2／ｇ）、d_{50}はトナー粒子の粒径別相対重量分布の５０％相当粒径（重量平均粒径）（μｍ）を表す。

【００３９】

ここで真密度（ρ）は、「空気比較式比重計」（ベックマン社製）により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

ＢＥＴ比表面積（Ｓ）は、「フローソーブ２３００型」（島津製作所社製）で測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

重量平均粒径（d_{50}）は、「コールターマルチサイザー」（コールターカウンタ社製）により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【００４０】

トナー粒子は少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、所望によりワックスおよび帯電制御剤をさらに含んでも良い。

【００４１】

結着樹脂としては、トナー構成用結着樹脂として使用される熱可塑性樹脂を用いることができる。本発明においては、ガラス転移温度が５０～７５℃、軟化点が８０～１６０℃、数平均分子量が１０００～３００００および重量平均分子量／数平均分子量が２～１００である樹脂を用いることが好ましい。特に、フルカラートナー（黒トナーを含む）を目的とするときは、ガラス転移温度５０～７５℃、軟化点８０～１２０℃、数平均分子量２０００～３００００および重量平均分子量／数平均分子量が２～２０である樹脂を使用するのがよい。

【００４２】
また、オイルレス定着用トナーとしての定着性を向上させ且つ耐オフセット性を向上させるため、あるいは、透光性を必要とするフルカラートナーにおいて画像の光沢性を制御する為に結着樹脂として軟化点の異なる２種類の結着樹脂を使用することが好ましい。詳しくはオイルレス定着用トナーにおいて、定着性を向上させるために軟化点が８０～１２５℃の第１樹脂を使用し、耐オフセット性を向上させるために軟化点が１２５～１６０℃の第２樹脂を使用する。この場合に第１樹脂の軟化点が８０℃より低くなると耐オフセット性が低下したりドットの再現性が低下し、１２５℃より高いと定着性向上の効果が不十分となる。また第２樹脂の軟化点が１２５℃より低いと耐オフセット性向上の効果が不十分となり、１６０℃より高くなると定着性が低下する。このような観点からより好ましい第１樹脂の軟化点は好ましくは９５～１２０℃、より好ましくは１００～１１５℃で、第２樹脂の軟化点は好ましくは１３０～１６０℃、より好ましくは１３５～１５５℃である。また第１および第２樹脂のガラス転移点は５０～７５℃、好ましくは５５～７０℃とすること望ましい。これはガラス転移点が低いとトナーの耐熱性が不十分となり、また高すぎると、粉砕法によってトナー粒子を製造する時の粉砕性が低下し生産効率が低くなるためである。また第２樹脂の軟化点は第１樹脂の軟化点より１０℃以上、好ましくは１５℃以上高いことが好ましい。

【００４３】
第１樹脂と第２樹脂との重量比は８：２～２：８、好ましくは６：４～３：７とすることが好ましい。第１樹脂と第２樹脂とをこのような範囲で使用することにより、トナーとして定着時のつぶれによる広がりが小さくドット再現性に優れており、さらに低温定着性に優れ低速および高速の画像形成装置においても優れた定着性を確保することができる。また、両面画像形成時（定着機を２度通過時）にも優れたドット再現性を維持することができる。第１樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、低温定着性が不十分となり幅広い定着性を確保できなくなる。また、第２樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、耐オフセット性が低下するとともに定着時のトナーのつぶれが大きくなりドット再現性が低下する傾向がある。

【００４４】
透光性が要求されるフルカラーは従来、分子量分布のシャープなシャープメルトタイプの樹脂が使用され、このような樹脂を使用することにより、光沢のあるピクトリアル画像が再現された。しかしながら、近年、通常のオフィスカラー等においては、光沢度を落とした画像が要求されるケースも出てきている。このような要求に対しては、例えば、樹脂の分子量分布を高分子側に広げることにより達成できる。また、その具体的方策の一つとして分子量の異なる２種以上の樹脂を組み合わせて用いることにより達成でき、最終的に組み合わせてなる樹脂物性が、ガラス転移温度５０～７５℃、軟化点８０～１２０℃、数平均分子量２５００～３００００および重量平均分子量／数平均分子量が２～２０であれば好適に使用できる。光沢度を落として使用する場合には、重量平均分子量／数平均分子量の値を４以上に設定し、溶解粘度曲線を傾かせることにより、定着温度に対する光沢度制御領域を広げることが可能となる。

【００４５】
結着樹脂の種類としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂等が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【００４６】
多価アルコール成分のうち２価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（３，３）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（６）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（２，０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールＡアルキレンオキサイド付加物、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、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等が挙げられる。

【００４７】

３価以上のアルコール成分としては、例えば、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等が挙げられる。

【００４８】

また、多価カルボン酸成分のうち２価のカルボン酸成分としては、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、シクロヘキサンジカルボン酸、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、イソオクテニルコハク酸、ｎ－オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【００４９】

３価以上のカルボン酸成分としては、例えば、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、１，２，５－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、エンボール二量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【００５０】

また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、これら両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびスチレン系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

【００５１】

ポリエステル系樹脂を構成し得るビニル系樹脂の原料モノマー（ビニル系モノマー）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、ｐ－メチルスチレン、α－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、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸３－（メチル）ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキ

ルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸３－（メチル）ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。

【００５２】

ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、油溶性のものと、水溶性ものとがある。油溶性重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンペルオキサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキサイド、ｔ－ブチルヒドロペルオキサイド、ジ－ｔ－ブチルペルオキサイド、ジクミルペルオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルペルオキサイド、ラウロイルペルオキサイド、２，２－ビス－（４，４－ｔ－ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン、トリス－（ｔ－ブチルペルオキシ）トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【００５３】

また結着樹脂として使用されるビニル系樹脂としては、上記ビニル系モノマーからなるビニル系樹脂が使用できる。ビニル系樹脂のなかでもスチレンまたはスチレン誘導体と、メタクリル酸アルキルエステル類および／またはアクリル酸アルキルエステル類と、不飽和カルボン酸とを共重合させて得られるスチレンアクリル系樹脂が好ましい。

【００５４】

その他、特にフルカラートナーにおいては、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンとの重縮合物などが好適に使用できる。例えば、エポミックＲ３６２、Ｒ３６４、Ｒ３６５、Ｒ３６７、Ｒ３６９（以上　三井石油化学工業社製）、エポトートＹＤ－０１１、ＹＤ－０１２、ＹＤ－０１４、ＹＤ－９０４、ＹＤ－０１７（以上　東都化成社製）、エピコート１００２、１００４、１００７（以上シエル化学社製）等、市販のものも使用できる。

【００５５】

より好ましい結着樹脂としては、上記特性を有し、かつ酸価が２～５０ＫＯＨｍｇ／ｇ、好ましくは３～３０ＫＯＨｍｇ／ｇのポリエステル系樹脂を使用する。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や帯電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。酸価が２ＫＯＨｍｇ／ｇより小さくなると上述した効果が小さくなる。また酸価が５０ＫＯＨｍｇ／ｇより大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる傾向がある。

【００５６】

着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド５７：１、Ｃ

．Ｉ．ピグメント・レッド１８４、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１７、Ｃ．Ｉ．ソルベント・イエロー１６２、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等を挙げることができる。また、黒トナーには、各種カーボンブラック、活性炭、チタンブラックに加えて、着色剤の一部を磁性体と置き換えることができる。このような磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄等、公知の磁性体微粒子が使用可能である。磁性粒子の平均粒径は製造時における分散性を得る意味において、好ましくは１μｍ以下特に０．５μｍ以下が好ましい。着色剤の含有量は通常、結着樹脂１００重量部に対して０．５～１０重量部、好ましくは０．５～８重量部、より好ましくは１～５重量部である。

【００５７】

ワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシャートロプシュワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる場合は、その含有量は通常、結着樹脂１００重量部に対して０．５～５重量部である。

【００５８】

帯電制御剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第４級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。

【００５９】

上記のようなトナー成分からなるトナー粒子は、前記した平均円形度等のトナー粒子条件を満たす限り、乾式法または湿式法のいずれの方法によって製造されてもよい。

【００６０】

トナー粒子を乾式法により製造する場合、上記した結着樹脂、着色剤、その他所望の添加剤を、従来の方法で混合、混練、粉砕、分級し、所望の粒径を有する粒子を得、本発明においては、以上のようにして得られた粒子を瞬間加熱処理する。分級工程は、本発明での瞬間加熱処理を施した後、行っても良い。この際、粉砕工程で使用する粉砕装置として被粉砕粒子を球形化できる粉砕装置を用いることにより、この後で処理する瞬間的熱処理の制御が行いやすくなる為好ましい。このような装置として、イノマイザーシステム（ホソカワミクロン社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）等を挙げることができる。また、分級工程で使用する分級装置として被処理粒子を球形化できる分級装置を用いることにより、円形度等の制御が容易になる。このような分級装置としてティープレックス型分級機（ホソカワ社製）等を挙げることができる。

【００６１】

また、本発明で示してなる瞬間加熱処理と組み合わせて各種トナー粒子の表面改質装置における各種処理を行っても良い。これら表面改質装置としては、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンコスモスシリーズ（川崎重工業社製）、イノマイザーシステム（ホソカワミクロン社製）等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等の乾式メカノケミカル法を応用した表面改質装置、ティスバーコート（日清エンジニアリング社製）、コートマイザー（フロイント産業社製）の湿式コーティング法を応用した表面改質装置を適宜、組み合わせて使用できる。

【００６２】

本発明においては、瞬間的加熱処理を施すことにより、混練－粉砕法で得られるトナー粒子の形状を球状でかつ均一な形状に制御し、さらには、トナー粒子の表面に有する細孔を低減し、平滑性を上げることができる。

【００６３】

瞬間的加熱処理の前および／または後には、トナー粒子に各種有機／無機微粒子を添加混合することが好ましい（流動化処理）。

無機の微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクタム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独であるいは組み合わせて用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーンオイル、さらにアミノ基や第４級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい。

【００６４】

有機微粒子としては乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、（メタ）アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【００６５】

チタン酸金属塩等の比較的大径の無機微粒子ならびに各種有機微粒子は、疎水化処理してもしなくても良い。これら流動化剤の添加量は、熱処理前の添加量として、トナー粒子１００重量部に対して、０．１～６重量部、好ましくは、０．５～３重量部添加される。また、熱処理後の外添処理は、トナー粒子１００重量部に対して、０．１～５重量部、好ましくは、０．５～３重量部添加されるが、熱処理前と熱処理後で適宜添加量を調整して使用することが好ましい。

【００６６】

本発明において使用する瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより、トナー粒子を熱により表面改質する。その際、後述の熱処理条件（例えば、現像剤供給部、分散ノズルの数、噴出角度、熱風風量、分散風量、吸引風量、分散濃度、処理温度、滞留時間、冷却風温度、および冷却水温度等）を適宜選択することにより、トナー粒子の平均円形度（球形度）とその標準偏差（球形度の均一性）および平滑性（表面性状）を所定の範囲に設定できる。

【００６７】

瞬間的加熱処理を行なう装置の概略構成図を図４および図５を用いて説明する。

図４に示す如く、熱風発生装置１０１にて調製された高温高圧エアー（熱風）は導入管１０２を経て熱風噴射ノズル１０６より噴射される。一方、トナー粒子１０５は定量供給器１０４から所定量の加圧エアーによって導入管１０２’を経て搬送され、前記熱風噴射ノズル１０６の周囲に設けられた試料噴射室１０７へ送り込まれる。

【００６８】

試料噴射室１０７は、図５に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル１０３が等間隔に配置されている。試料噴射室１０７へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室１０７で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアーの圧力によって複数の試料噴射ノズル１０３から熱風気流中へ噴射される。

【００６９】

また、試料噴射ノズル１０３の噴出流が熱風気流を横切ることがないように試料噴射ノズル１０３に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的には、トナー噴出流が熱風気流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風気流の中心領域の流れ方向なす角度が２０～４０°、好ましくは２５～３５°が好ましい。４０°よりも広いとトナー噴出流が熱風気流を横切るように噴射されることになり、他のノズルから噴射

されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、一方、２０°よりも狭いと熱風中に取り込まれないトナー粒子が発生し、トナー粒子の形状が不均一となる。

【００７０】

また、試料噴射ノズル１０３は複数本必要であり、少なくとも３本以上、４本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風気流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子１つ１つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風気流全体へ分散されることが望ましい。

【００７１】

このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風気流中での濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質（加熱処理）が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が発生しない時間であり、通常２秒以下、好ましくは１秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管１０２”に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が２秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

【００７２】

次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部１０８から導入される冷風によって冷却され、装置器壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管１０２”を経てサイクロン１０９により捕集され、製品タンク１１１に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアーはさらにバグフィルター１１２を通過して微粉が除去された後、ブロアー１１３を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン１０９は冷却水が流れている冷却ジャケットを設け、トナー粒子の凝集を防止することが好ましい。

【００７３】

その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散濃度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

熱風風量とは、熱風発生装置１０１により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

【００７４】

分散風量とは、加圧エアーによって、導入管１０２’に送り込まれる風量のことである。その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

分散濃度とは、熱処理領域（具体的にはノズル吐出領域）でのトナー粒子の分散濃度をいう。好適な分散濃度はトナー粒子の比重によって異なり、分散濃度を各トナー粒子の比重で割った値が、５０～３００ｇ／ｍ^3、好ましくは、５０～２００ｇ／ｍ^{3}で処理することが好ましい。

【００７５】

処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では中心から外側に向け温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好ましい。装置面からは、スタビライザー等により風を安定化層流状態で供給することが好ましい。分子量分布のシャープな結着樹脂、例えば重量平均分子量／数平均分子量が２～２０を有する結着樹脂を使用してなる非磁性トナーにおいては、結着樹脂のガラス転移点＋１００℃以上～ガラス転移点＋３００℃のピーク温度範囲で処理することが好ましい。より好ましくは結着樹脂のガラス転移点＋１２０℃以上～ガラス転移点＋２５０℃のピーク温度範囲で処理する。なお、ピーク温度範囲とはトナーが熱風と接触する領域での最高温度をいう。

【００７６】

分子量分布の比較的広いタイプの結着樹脂、例えば重量平均分子量／数平均分子量が３０～１００を有する結着樹脂を使用してなる非磁性トナーにおいては、結着樹脂のガラス転移温度＋１００℃以上～ガラス転移温度＋３００℃のピーク温度範囲で処理することが好ましい。さらに好ましくは結着樹脂のガラス転移温度＋１５０℃以上～ガラス転移温度＋

２８０℃のピーク温度範囲で処理する。これは、トナー粒子の形状並びに表面の均一性を向上させる為には、結着樹脂の高分子量領域の改質をも達成できるよう高めの処理温度に設定する必要が生じる為である。しかしながら、処理温度を高めに設定すると逆に合一粒子が発生しやすくなる為、熱処理前の流動化処理を多めに設定する、処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが必要となる。

【００７７】

トナー粒子にワックスを添加すると合一粒子が発生しやすくなる。そのため、熱処理前の流動化処理（特に大粒径成分の流動化剤）を多めに設定する、処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが形状並びに形状のバラツキを押さえた均一なトナー粒子を得る上で重要となる。この操作は分子量分布の比較的広いタイプの結着樹脂を使用しているときや、球形度を高めようとして、処理温度を高めに設定するときにより重要となる。

【００７８】

冷却風温度とは、冷却風導入部１０８から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移温度以下の雰囲気下に戻すことが好ましい。この為、冷却風の温度は、２５℃以下、好ましくは１５℃以下、さらに好ましくは、１０℃以下で冷却する。しかしながら、必要以上に温度を下げると条件によっては結露が発生する可能性があり、逆に副作用が生じるので注意が必要である。かかる瞬間的加熱処理では、次に示す装置内の冷却水による冷却と併せて、結着樹脂が溶融状態にある時間が非常に短い為、粒子相互および熱処理装置の器壁への粒子付着がなくなる。この結果、連続生産時の安定性に優れ、製造装置の清掃頻度も極端に少なくでき、また、収率を高く安定的に制御できる。

【００７９】

吸引風量はブロアー１１３により処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送する為のエアーをいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

冷却水温度とは、サイクロン１０９、１１４ならびに導入管１０２”に設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。冷却水温度は、２５℃以下、好ましくは１５℃以下、さらに好ましくは、１０℃以下である。

【００８０】

球形度（円形度）が高く、かつ、形状のバラツキを小さく押さえる為には、さらに以下の工夫を施すことが好ましい。

【００８１】

▲１▼熱風気流中に供給するトナー粒子量を一定に制御し、脈動等を発生させないこと。このためには；

（ｉ）図４中１１５で使用されるテーブルフィーダーおよび振動フィーダー等を複数種組み合わせて使用し、定量供給性を高める。テーブルフィーダーおよび振動フィーダーを使用して、精度の高い定量供給を行うことができれば、微粉砕あるいは分級工程を連結し、そのままオンラインで熱処理工程にトナー粒子を供給することも可能となる；

（ｉｉ）トナー粒子を圧縮空気で供給後、熱風中に供給する前に、トナー粒子を試料供給室１０７内で再分散させ、均一性を高める。例えば、二次エアーにより再分散させる、バッファ部を設けてトナー粒子の分散状態を均一化する、または同軸二重管ノズル等で再分散させる等の手段を採用する；

【００８２】

▲２▼熱風気流中に噴霧供給した際のトナー粒子の分散濃度を最適化かつ均一に制御すること。このためには；

（ｉ）熱風気流中への供給は、全周方向から均一に、かつ、高分散状態で投入する。より具体的には分散ノズルから供給する場合には、スタビライザ等を有するノズルを使用し、個々のノズルから分散されるトナー粒子の分散均一性を向上させる；

（ｉｉ）熱風気流中のトナー粒子の分散濃度を均一化する為、ノズル本数は、前記したよ

うに少なくとも３本以上、好ましくは４本以上とできる限り多くし、かつ、全周方向に対して、対称形で配置する。３６０度全周領域に設けられたスリット部から均一にトナー粒子を供給してもよい；

【００８３】

▲３▼すべての粒子に対して、均一な熱エネルギーがかかる様、トナー粒子が処理される領域での熱風の温度分布がなき様制御され、かつ、熱風が層流状態に制御されていること。このためには；

（ｉ）熱風を供給する熱源の温度バラツキを低減すること；

（ｉｉ）熱風供給前の直管部分をできる限り長くしたりする。または、熱風供給口付近に熱風を安定化させる為のスタビライザを設けることも好ましい。さらに、図４に例示した装置構成は、開放系であり、そのため外気と接する方向に熱風が拡散する傾向にある為、熱風の供給口を必要に応じて絞っても良い；

【００８４】

▲４▼トナー粒子が熱処理中に均一分散状態が保持できるだけの流動化処理がされていること。このためには；

（ｉ）トナー粒子の分散・流動性を確保するため、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇ、好ましくは１３０～３００ｍ^2／ｇの無機微粒子（第１無機微粒子）を用いる。この無機微粒子は公知の疎水化剤によって疎水化処理されていることが好ましい。無機微粒子の添加量はトナー粒子１００重量部に対して０．１～６重量部、好ましくは０．３～３重量部である。

（ｉｉ）分散・流動性を向上させる為の混合処理は、トナー粒子表面に均一かつ強く固定化されない付着した状態で存在することが好ましい；

【００８５】

▲５▼トナー粒子表面が熱を受けた時点でもトナー粒子表面に各トナー粒子間のスペーサ効果が保持でき軟化しない粒子をトナー粒子表面に存在させること。このためには；

（ｉ）上記▲４▼で示した無機微粒子と比較して大き目の粒径を有し、かつ、処理温度で軟化しない微粒子を添加することが好ましい。トナー粒子表面の本粒子の存在により、熱を受け始めた後においても、トナー粒子表面が完全な樹脂成分のみの表面とはならず、トナー粒子間においてスペーサ効果をもたらし、トナー粒子同士の凝集・合一を防止する；

（ｉｉ）このような効果を達成するためには、ＢＥＴ比表面積が１０～１００ｍ^2／ｇ、好ましくは２０～９０ｍ^2／ｇ、より好ましくは２０～８０ｍ^2／ｇの無機微粒子（第２無機微粒子）を用いる。無機微粒子の添加量はトナー粒子１００重量部に対して０．０５～５重量部、好ましくは０．３～３重量部である。

なお、上述した第１無機微粒子と第２無機微粒子とを併用する場合には、両者のＢＥＴ比表面積の差が３０ｍ^2／ｇ以上、好ましくは５０ｍ^2／ｇ以上となるようにすることが好ましい。

【００８６】

▲６▼熱処理品の捕収は、熱を発生させないよう制御されてなること。このためには；

（ｉ）熱処理ならびに冷却されてなる粒子は、配管系（特にアール部分）ならびに通常トナー粒子の捕収で使用されているサイクロンで発生する熱を押さえる為、チラーでの冷却をすることが好ましい。

【００８７】

トナー粒子を湿式法により製造する場合、結着樹脂を形成し得るモノマー（例えば、前記のビニル系モノマー等；以下、「重合性単量体」という）中に必要に応じて着色剤、ワックス、帯電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性組成物を、分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌翼を有する反応装置へ移し、撹拌しながら加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、得られた樹脂粒子から分散安定剤

を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで、均一で球形のトナー粒子を得ることができる。着色剤、ワックス、帯電制御剤は独立して重合性組成物に添加されてもよいし、または水系媒体中に添加・分散されてもよい。着色剤、ワックス、帯電制御剤を水系媒体中に添加・分散する場合は、重合性組成物を分散させるときに添加してもよいし、または重合反応終了後、樹脂粒子分散液に添加して該粒子と会合または融着させてもよい。
水系媒体とは、少なくとも水が５０質量％以上含有されたものを示す。

【００８８】

重合反応を行うに際しては、反応装置内での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、反応装置内での媒体の流れを層流として、液滴粒子の衝突を避けることにより、より均一でより球形の粒子が得られる。例えば、図６（Ｂ）に示すようなタイプの反応装置が一般的によく使用されている。２０２は攪拌槽、２０３は回転軸、２０４は攪拌翼、２０９は乱流形成部材である。当該装置においては、攪拌槽２０２の壁面などに乱流形成部材２０９を配置することで乱流を形成し、攪拌の効率を増加することがなされている。本発明においては、そのような乱流形成部材２０９がないこと以外、上記装置と同様の装置（すなわち、図６（Ａ）の装置）を使用して層流状態で重合反応を行うことが好ましい。

【００８９】

重合反応は例えば、乳化重合反応または懸濁重合反応であってよく、特に乳化重合反応は多段階で行ってもよい。すなわち、重合性組成物を水系媒体中、シードの存在下または不存在下で乳化重合し、得られた樹脂微粒子分散液と別途調製された水系媒体とを混合した後、さらに別途調製された重合性組成物を混合・撹拌し、乳化重合を行う。このような操作はさらに繰り返し行われても良い。３段階で乳化重合を行なう場合、特にワックスは２段階目の重合性組成物に添加するのがよい。

【００９０】

本発明の別の態様では、上記湿式法において、重合性組成物を水系媒体中にナノメーターオーダー（例えば、５０～１５０ｎｍ）の大きさの油滴に分散させて得られた樹脂微粒子を、水系媒体中で会合あるいは融着させてトナー粒子を調製する方法を採用する。得られるトナー粒子の体積平均粒径、平均円形度、円形度の標準偏差および表面性状を制御し易いためである。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平５－２６５２５２号公報や特開平６－３２９９４７号公報、特開平９－１５９０４号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、以下の方法が挙げられる。
▲１▼粒径が異なること以外、上記湿式法と同様の方法で得られた樹脂微粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される樹脂微粒子を複数以上会合させる方法；および
▲２▼特に▲１▼の方法において水中にてそれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させる。塩析と同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で粒子を加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止する。さらに加熱、撹拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その着色粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、トナー粒子を形成する。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【００９１】

上記▲２▼の方法においては、粒径成長停止後の加熱条件および撹拌条件、ならびに流動乾燥条件を適宜選択することによって、トナー粒子の平均円形度、円形度標準偏差、表面性状を制御できる。例えば、加熱温度を所定範囲内で上げたり、撹拌速度を所定範囲内で大きくしたり、撹拌時間を長くすると、平均円形度は大きくなり、円形度標準偏差は小さくなる。特に加熱温度を上げると、表面はより平滑になりＤ／ｄ５０は大きくなる。

【００９２】

着色剤は、製造容易性の観点から、凝集剤を添加することで樹脂微粒子を凝集・融着させる段階で添加することが好ましい。

【００９３】
トナー粒子を湿式法で製造するときの好ましい材料を以下に説明する。
（重合性単量体）
重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体が用いられる。また、下記の様に構造中に酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも１種類含有するのが望ましい。
【００９４】
疎水性単量体；
単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、１種または２種以上のものを組み合わせて用いることができる。
具体的には、モノビニル芳香族系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。
【００９５】
ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、３，４－ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。
【００９６】
（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、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－２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、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、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、β－ヒドロキシアクリル酸エチル、γ－アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。
【００９７】
ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられ、ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。
又、モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン等が挙げられ、ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。
【００９８】
架橋性単量体；
樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を２個以上有するものが挙げられる。
【００９９】
（重合開始剤）
ラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（例えば、４，４’－アゾビス４－シアノ吉草酸及びその塩、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合せレドックス系開始剤とする事が可能である。

【０１００】
（連鎖移動剤）
分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れることから好ましく用いられる。好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸ｔ－ブチル、チオグリコール酸２－エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。
【０１０１】
（界面活性剤）
前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものでは無いが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。
【０１０２】
イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、３，３－ジスルホンジフェニル尿素－４，４－ジアゾ－ビス－アミノ－８－ナフトール－６－スルホン酸ナトリウム、オルト－カルボキシベンゼン－アゾ－ジメチルアニリン、２，２，５，５－テトラメチル－トリフェニルメタン－４，４－ジアゾ－ビス－β－ナフトール－６－スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。
【０１０３】
（凝集剤）
水系媒体中で調製した樹脂微粒子の分散液から、樹脂微粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩を凝集剤として好ましく用いることができ、２価または３価の金属塩を凝集剤として用いることが更に好ましい。
【０１０４】
これら金属塩の具体的な例を以下に示す。１価の金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、２価の金属塩としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられ、３価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。
これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こるときの凝集剤の添加濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著　　高分子化学１７，６０１（１９６０）等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液のζ電位を測定し、ζ電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。
【０１０５】
（着色剤）
本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着して得られるものも好ましい。本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析／融着に供される着

色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。
【０１０６】
無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。
黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。
【０１０７】
有機顔料及び染料も従来公知のものを用いることができ、具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。
マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、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．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２２等が挙げられる。
オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８、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．ピグメントイエロー１５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５６等が挙げられる。
グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等が挙げられる。
また、染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ソルベントレッド１、同４９、同５２、同５８、同６３、同１１１、同１２２、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１９、同４４、同７７、同７９、同８１、同８２、同９３、同９８、同１０３、同１０４、同１１２、同１６２、Ｃ．Ｉ．ソルベントブルー２５、同３６、同６０、同７０、同９３、同９５等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。
【０１０８】
（結晶性物質）
本発明のトナーでは、離型機能を有する結晶性物質として、低分子量ポリプロピレンや低分子量ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスとして、三洋化成工業社製のサンワックスＥ３００（軟化点１０３．５℃，酸価２２），サンワックスＥ２５０Ｐ（軟化点１０３．５℃，酸価１９．５），ビスコール２００ＴＳ（軟化点１４０℃，酸価３．５），ビスコール１００ＴＳ（軟化点１４０℃，酸価３．５），等や、単官能、多官能エステルワックスとして、ミリスチルアルコール、エチレングリコール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、グルコース、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。
【０１０９】
以上のような乾式法または湿式法で得られたトナー粒子には、前記の脂肪酸金属塩だけでなく、前記の無機微粒子あるいは有機微粒子等の後処理剤を外添・混合してトナーを得ることが好ましい。後処理剤としては、ＢＥＴ比表面積が１～３５０ｍ^2／ｇの無機微粒子を用いることが好ましい。
トナーの流動性を向上させる観点からは、後処理用の無機微粒子としてＢＥＴ比表面積が

１００～３５０ｍ^2／ｇ、好ましくは１３０～３００ｍ^2／ｇのものを用いる。この無機微粒子は公知の疎水化剤によって疎水化処理されていることが好ましい。この無機微粒子の添加量はトナー粒子に対して０．１～３重量％、好ましくは０．３～１重量％である。２種類以上使用する場合はそれらの合計添加量が上記範囲内であればよい。
また、トナーの環境安定性および耐久安定性を向上させる観点からは、後処理用の無機微粒子としてＢＥＴ比表面積が１～１００ｍ^2／ｇ、好ましくは５～９０ｍ^2／ｇ、より好ましくは５～８０ｍ^2／ｇのものを用いる。無機微粒子の添加量はトナー粒子に対して０．０５～５重量％、好ましくは０．３～４重量％である。２種類以上使用する場合はそれらの合計添加量が上記範囲内であればよい。
なお、後処理用の無機微粒子として、流動性向上用の無機微粒子と安定性向上用の無機微粒子とを併用する場合には、両者のＢＥＴ比表面積の差が３０ｍ^2／ｇ以上、好ましくは５０ｍ^2／ｇ以上となるようにすることが好ましい。
【０１１０】
【実施例】
実施例中、「部」は「重量部」を意味する。
（ポリエステル樹脂Ａの製造例）
温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製４つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（２，０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンおよびテレフタル酸をモル比４：６：９に調整して重合開始剤（ジブチル錫オキシド）とともに入れた。これをマントルヒーター中において窒素雰囲気下にて、撹拌加熱しながら加熱することにより反応させた。そして、この反応の進行は、酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点で反応を終了させて室温まで冷却し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂を１ｍｍ以下に粗砕したものを以下のトナーの製造で用いた。なお、ここで得られたポリエステル樹脂Ａの軟化点（Ｔｍ）は１１０．３℃、ガラス転移点（Ｔｇ）は６８．５℃、酸価は３．３ＫＯＨｍｇ／ｇ、水酸価は２８．１ＫＯＨｍｇ／ｇ、数平均分子量（Ｍｎ）は３３００、重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）は４．２であった。
【０１１１】
（ポリエステル系樹脂Ｂ及びＣの製造例）
ポリエステル樹脂Ａの製造例において表１のモル比でアルコール成分及び酸成分に変更する以外は同等に樹脂Ｂ、Ｃを得た。
【０１１２】
【表１】

ポリエステル樹脂	アルコール成分			酸成分			Mn	Mw／Mn	Tg (℃)	Tm (℃)	酸価 (KOHmg/g)	水酸価 (KOHmg/g)
	PO	EO	GL	FA	TPA	TMA						
A	4.0	6.0	—	—	9.0	—	3300	4.2	68.5	110.3	3.3	28.1
B	5.0	5.0	—	5.0	4.0	—	3800	3.0	68.3	102.8	3.8	28.7
C	3.0	7.0	—	—	7.0	2.0	2800	2.3	59.5	101.8	1.3	60.4

【０１１３】

（ポリエステル樹脂Ｄの製造例）

温度計、撹拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製４つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸およびフマル酸を重量比８２：７７：１６：３２：３０に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、２２０℃で撹拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂Ｄの軟化点は１１０℃、ガラス転移点は６０℃、酸価は１７．５ＫＯＨｍｇ／ｇであった。

【０１１４】
（ポリエステル樹脂Ｅの製造例）
スチレンおよび２－エチルヘキシルアクリレートを重量比１７：３．２に調整し、重合開始剤であるジグミルパーオキサイドとともに滴下ロートに入れた。一方、温度計、撹拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製４つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸、無水１，２，４－ベンゼントリカルボン酸およびアクリル酸を重量比４２：１１：１１：１１：８：１に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、１３５℃で撹拌しつつ、滴下ロートよりスチレン等を滴下した後、昇温して２３０℃で反応させた。得られたポリエステル系樹脂Ｅの軟化点は１５０℃、ガラス転移点は６２℃、酸価は２４．５ＫＯＨｍｇ／ｇであった。
【０１１５】
トナーの製造
マゼンタマスターバッチ
ポリエステル樹脂Ａ（Ｔｇ：６８．５℃、Ｔｍ：１１０．３℃）　７０重量部
マゼンタ顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８４）　３０重量部
上記組成よりなる混合物を加圧ニーダーに仕込み混練りした。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉砕し顔料マスターバッチを得た。

（トナー粒子Ａ１）

ポリエステル樹脂Ａ　９３重量部
上記マスターバッチ　１０重量部
サリチル酸亜鉛金属錯体（Ｅ８４；オリエント化学工業社製）　２重量部
酸化型低分子ポリプロピレン（ビスコールＴＳ２００；三洋化成工業社製）　２重量部

【０１１６】
上記よりなる材料をヘンシェルミキサーで十分混合した後、混合物を２軸押出混練機（ＰＣＭ－３０；池貝鉄工社製）の排出部ノズルの口径を大きくしたもので溶融混練し得られた混練を迅速に冷却した後、フェザーミルで粗粉砕した。その粗粉砕物をジェット粉砕機（ＩＤＳ；日本ニューマチック工業社製）で粉砕粗分分級したのち、ＤＳ分級機（日本ニューマチック工業社製）で微粉分級することにより重量平均粒径６．１μｍのトナー粒子を得た。
【０１１７】
このトナー粒子１００重量部に対してＢＥＴ比表面積２２５ｍ^2／ｇ疎水性シリカ（ＴＳ－５００：キャボジル社製）０．５重量部と、疎水性シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ９０Ｇ：日本アエロジル社製）のヘキサメチレンジシラザン処理品：ＢＥＴ比表面積６５ｍ^2／ｇ、ＰＨ６．０（疎水化度６５％以上）１．０重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで（周速４０ｓｅｃ、６０秒間）混合した後、図４に示す構成を有する瞬間的加熱装置により以下の条件で熱による表面改質を行いトナー粒子Ａ１（重量平均粒径６．１μｍ）を得た。
【０１１８】
（表面改質処理の条件）
現像剤供給部　；　テーブルフィーダー＋振動フィーダー
分散ノズル　；　４本（全周に対して、各９０度の対称形配置）
噴出角度　；　３０度
熱風風量　；　８００Ｌ／ｍｉｎ
分散風量　；　５５Ｌ／ｍｉｎ

吸引風量　；　－１２００Ｌ／ｍｉｎ
分散濃度　；　１００ｇ／ｍ^3
処理温度　；　２５０℃
滞留時間　；　０．５秒
冷却風温度　；　１５℃
冷却水温度　；　１０℃

【０１１９】

（トナー粒子Ａ２～Ａ５）

トナー粒子Ａ１の製法において微粉、分級条件を変え、トナー粒子の重量平均粒径を違える以外、トナー粒子Ａ１の製法と同様にしてトナー粒子Ａ２～Ａ５を得た。

トナー粒子Ａ２：　重量平均粒径　４．１μｍ
トナー粒子Ａ３：　重量平均粒径　５．１μｍ
トナー粒子Ａ４：　重量平均粒径　３．２μｍ
トナー粒子Ａ５：　重量平均粒径　７．０μｍ

【０１２０】

（トナー粒子Ａ６～Ａ８）

トナー粒子Ａ１の製造例において、重量平均粒径６．１μｍ、処理温度をそれぞれ２００℃、３００℃、および２２０℃に変更する以外は、同様の方法、組成によりトナー粒子Ａ６～Ａ８を得た。

【０１２１】

（トナー粒子Ａ９）

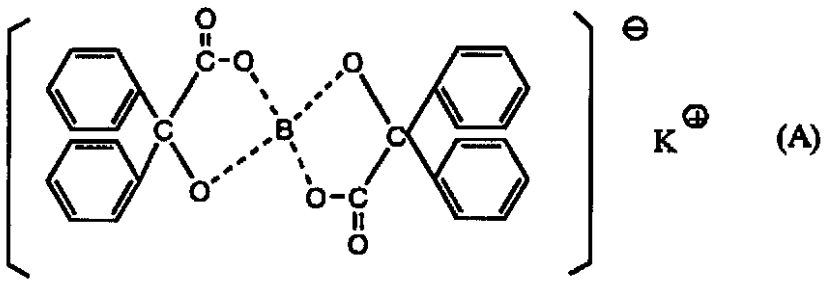
ポリエステル樹脂Ａの量を１００重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルＬ；キャボット社製）４重量部に変更する以外はトナー粒子Ａ１の製造例と同様の組成方法により、トナー粒子Ａ９を得た。

【０１２２】

（トナー粒子Ａ１０）（オイルレス定着用黒トナー）

ポリエステル樹脂Ｄを４０重量部、ポリエステル樹脂Ｅを６０重量部、ポリエチレンワックス（８００Ｐ；三井石油化学工業社製；１６０℃における溶融粘度５４００ｃｐｓ；軟化点１４０℃）２重量部、ポリプロピレンワックス（ＴＳ－２００；三井化成工業社製；１６０℃における溶融粘度１２０ｃｐｓ；軟化点１４５℃；酸価３．５ＫＯＨｍｇ／ｇ）２重量部、酸性カーボンブラック（モーガルＬ；キャボット社製；ｐＨ２．５；平均１次粒径２４ｎｍ）８重量部および下記式で示される負帯電制御剤２重量部；

【化１】



(A)

をヘンシェルミキサーで充分混合し、二軸押出混練機で溶融混練後、冷却しその後、ハンマーミルで粗粉砕しジェット粉砕機で微粉砕した後、分級して重量平均粒径６．３μｍのトナー粒子を得た。

【０１２３】

トナー粒子Ａ１の製造例において、熱処理前の流動化処理の量を疎水性シリカ（ＴＳ－５００：キャボジル社製）０．６重量部と、疎水性シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　９０Ｇ；日本アエロジル社製）のヘキサメチレンジシラザン処理品；ＢＥＴ比表面積６５ｍ^2／ｇ，ｐＨ６．０，疎水化度６５％以上）１．２重量部と増量し、表面改質処理の条件として、処

理温度を２７０℃とする以外はトナー粒子Ａ１の製造と同様にしてトナー粒子Ａ１０（重量平均粒径６．３μｍ）を得た。

【０１２４】

（トナー粒子Ａ１１）

トナー粒子Ａ１の製法においてポリエステル樹脂Ｂと樹脂Ｃを２０：８０の割合でブレンドしたものに変更する以外は同様の組成によりトナー粒子Ａ１１（重量平均粒径６．３μｍ）を得た。

【０１２５】

（トナー粒子Ａ１２）

トナー粒子Ａ１１の製法においてポリエステル樹脂Ｂの量を２０重量部、ポリエステル樹脂Ｃの量を８０重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルＬ；キャボット社製）４重量部に変更する以外は同様の組成によりトナー粒子Ａ１２（重量平均粒径６．３μｍ）を得た。

【０１２６】

（トナー粒子Ａ１３）

トナー粒子Ａ１の製法において微粉分級条件を変え、トナー粒子の重量平均粒径７．３μｍのトナー粒子を得た。このトナー粒子１００重量部に対して疎水性シリカ（ＲＸ２００：日本アエロジル社製：ＢＥＴ比表面積１４０m^2／ｇ、ＰＨ７．０）１．０重量部を添加し、以下の条件で熱による表面改質を行い重量平均粒径７．３μｍのトナー粒子Ａ１３を得た。

（表面改質処理の条件）

現像剤供給部　；　テーブルフィーダー
分散ノズル　；　２本（全周に対して、対称形配置）
噴出角度　；　４５度
熱風風量　；　６２０Ｌ／ｍｉｎ
分散風量　；　６８Ｌ／ｍｉｎ
吸引風量　；　－９００Ｌ／ｍｉｎ
分散濃度　；　１５０ｇ／m^3
処理温度　；　３００℃
滞留時間　；　０．５秒
冷却風温度　；　３０℃
冷却水温度　；　２０℃

【０１２７】

（トナー粒子Ａ１４）

トナー粒子Ａ７の製造例において、処理温度１５０℃（重量平均粒径６．１μｍ）に変更する以外は同様の方法、組成によりトナー粒子Ａ１４を得た。

（トナー粒子Ａ１５）

トナー粒子Ａ５の熱処理前の粒子をトナー粒子Ａ１５とした。

【０１２８】

（トナー粒子Ｂ１）（乳化重合法の例）

（第一段重合）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた５０００ｍｌの反応釜にアニオン系界面活性剤 $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ ７．０８ｇをイオン交換水３０１０ｇに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下２３０ｒｐｍの攪拌速度で攪拌しながら、反応釜内の温度を８０℃に昇温させた。

この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：ＫＰＳ）９．２ｇをイオン交換水２００ｇに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を７５℃とした後、スチレン７０．１ｇ、ｎ－ブチルアクリレート１９．９ｇ、メタクリル酸１０．９ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン１０．０ｇからなる単量体混合液を１時間かけて滴下し、この系を８０℃にて２時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第一段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹

脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。

【０１２９】

（第二段重合）

撹拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン１０５．６ｇ、ｎ－ブチルアクリレート３０．０ｇ、メタクリル酸６．２ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン５．６ｇからなる単量体混合液に、結晶性物質として、ＷＥＰ－５（日本油脂）９８．０ｇを添加し、８０℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

一方、アニオン系界面活性剤（上記式）１．６ｇをイオン交換水２７００ｍｌに溶解させた界面活性剤溶液を８２℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックスを固形分換算で２８ｇ添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（ＣＬＥＡＲＭＩＸ）」（エム・テクニック（株）製）により、前記例示ＷＥＰ－５の単量体溶液を０．５時間混合分散させ、乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（ＫＰＳ）５．１ｇをイオン交換水２４０ｍｌに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水７５０ｍｌとを添加し、この系を８２℃にて１２時間にわたり加熱撹拌することにより重合（第二段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の樹脂微粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス１」とする。

【０１３０】

（第三段重合）

上記の様にして得られたラテックス１に、重合開始剤（ＫＰＳ）７．４ｇをイオン交換水２００ｍｌに溶解させた開始剤溶液を添加し、８０℃の温度条件下に、スチレン３００ｇ、ｎ－ブチルアクリレート９５ｇ、メタクリル酸１５．３ｇ、ｎ－オクチル－３－メルカプトプロピオン酸エステル１０．０ｇからなる単量体混合液を１時間かけて滴下した。滴下終了後、２時間にわたり加熱撹拌することにより重合（第三段重合）を行った後、２８℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層にＷＥＰ－５をが含有されている樹脂微粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス２」とする。

このラテックス２を構成する樹脂微粒子は、２０，０００、８０，０００にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の重量平均粒径は１３０ｎｍであった。

ラテックス２を４２０．７ｇ（固形分換算）と、イオン交換水９００ｇと、着色剤分散液１１６６ｇとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、撹拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ撹拌した。容器内の温度を３０℃に調製した後、この溶液に５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを８～１０．０に調製した。

【０１３１】

次いで、塩化マグネシウム・６水和物１２．１ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を、撹拌下、３０℃にて１０分間かけて添加した。３分間放置した後に８４℃まで昇温し、会合粒子の生成（会合時間９０分）を行った。その状態で、「コールターカウンター　ＴＡ－ＩＩ」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が６．１μｍになった時点で、塩化ナトリウム８０．４ｇをイオン交換水１０００ｍｌに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度９８℃にて２時間にわたり加熱撹拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた（熟成工程）。

その後、３０℃まで冷却し、塩酸を添加してｐＨを２．０に調整し、撹拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、４５℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、４０℃の温風で乾燥することにより、トナー粒子Ｂ１を得た。

【０１３２】

（トナー粒子Ｂ２）

会合時間を４５分に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ２を得た。

（トナー粒子Ｂ３）

会合時間を６０分に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ３を得た。
（トナー粒子Ｂ４）
会合時間を３０分に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ４を得た。
【０１３３】
（トナー粒子Ｂ５）
会合時間を１２０分に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ５を得た。
（トナー粒子Ｂ６）
熟成処理温度９４℃、熟成処理攪拌時間４時間に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ６を得た。
（トナー粒子Ｂ７）
熟成処理温度９９℃、熟成処理攪拌時間８時間に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ７を得た。
（トナー粒子Ｂ８）
熟成処理温度９４℃、熟成処理攪拌時間５時間に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ８を得た。
【０１３４】
（トナー粒子Ｂ９）（懸濁重合法の例）
スチレン＝１６５ｇ、ｎ－ブチルアクリレート＝３５ｇ、カーボンブラック＝１０ｇ、ジ－ｔ－ブチルサリチル酸金属化合物＝２ｇ、スチレン－メタクリル酸共重合体＝８ｇ、パラフィンワックス（ｍｐ＝７０℃）＝２０ｇを６０℃に加温し、ＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）にて１２０００ｒｐｍで均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として２，２′－アゾビス（２，４－バレロニトリル）＝１０ｇを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水７１０ｇに０．１Ｍ燐酸ナトリウム水溶液４５０ｇを加え、ＴＫホモミキサーにて１３０００ｒｐｍで攪拌しながら１．０Ｍ塩化カルシウム６８ｇを徐々に加え、燐酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、ＴＫホモミキサーにて１００００ｒｐｍで２０分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、７５～９５℃にて５～１５時間反応させた。塩酸により燐酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥してトナー粒子Ｂ９を得た。
【０１３５】
（トナー粒子Ｂ１０）
会合時間を１３０分に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ１０を得た。
（トナー粒子Ｂ１１）
熟成処理温度９２℃、熟成処理攪拌時間１．５時間に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ１の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ１１を得た。
（トナー粒子Ｂ１２）
熟成処理温度９２℃、熟成処理攪拌時間１時間に変更したこと以外、トナー粒子Ｂ５の製造方法と同様にしてトナー粒子Ｂ１２を得た。
【０１３６】
（実施例、参考例および比較例）
表２～５に記載のトナー粒子に対して、該表に記載の体積平均粒径を有するステアリン酸カルシウムを表に記載の量で添加し、さらにＢＥＴ比表面積２２５m^2／ｇの疎水性シリカ（ＴＧ－８１１Ｆ；キャボジル社製）１．０重量％、ＢＥＴ比表面積９m^2／ｇのチタン酸ストロンチウム粒子１．５重量％およびＢＥＴ比表面積６５m^2／ｇのＮＸ９０（日本アエロジル社製）１．０重量％を添加し、混合して非磁性一成分現像用トナーを得た。

【０１３７】
【表２】

	トナー粒子	粒径	円形度	SD 値	D/d50	SCP粒径	添加量	圧接角	圧接力
実施例 A1	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	15	30
実施例 A2	A2	4.1	0.988	0.026	0.54	5	0.01	15	30
実施例 A3	A3	5.1	0.986	0.028	0.55	5	0.01	15	30
実施例 A4	A4	3.2	0.99	0.025	0.56	5	0.01	15	30
実施例 A5	A5	7	0.981	0.026	0.54	5	0.01	15	30
実施例 A6	A6	6.1	0.96	0.034	0.55	5	0.01	15	30
実施例 A7	A7	6.1	0.994	0.018	0.52	5	0.01	15	30
実施例 A8	A8	6.1	0.971	0.027	0.54	5	0.01	15	30
実施例 A9	A9	6.1	0.985	0.027	0.54	5	0.01	15	30
実施例 A10	A10	6.3	0.983	0.03	0.53	5	0.01	15	30
実施例 A11	A11	6.3	0.982	0.028	0.55	5	0.01	15	30
実施例 A12	A12	6.3	0.982	0.028	0.55	5	0.01	15	30
参考例 A1	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.1	15	30
参考例 A2	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.001	15	30
実施例 A13	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.008	15	30
実施例 A14	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	2	0.01	15	30
実施例 A15	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	10	0.01	15	30
実施例 A16	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	20	50
実施例 A17	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	10	20

【０１３８】
【表３】

	トナー粒子	粒径	円形度	SD 値	D/d50	SCP粒径	添加量	圧接角	圧接力
比較例 A1	A13	7.3	0.988	0.046	0.54	5	0.01	15	30
比較例 A2	A14	6.1	0.955	0.03	0.035	5	0.01	15	30
比較例 A3	A15	7	0.945	0.028	0.038	5	0.01	15	30
比較例 A4	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	1	0.01	15	30
比較例 A5	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	15	0.01	15	30
比較例 A6	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.15	15	30
比較例 A7	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	21	30
比較例 A8	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	9	30
比較例 A9	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	15	51
比較例 A10	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	5	0.01	15	19
比較例 A11	A1	6.1	0.984	0.027	0.55	-	無添加	15	30

【０１３９】
【表４】

	トナー粒子	粒径	円形度	SD 値	D/d50	SCP粒径	添加量	圧接角	圧接力
実施例 B1	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	15	30
実施例 B2	B2	4.0	0.988	0.026	0.54	5	0.01	15	30
実施例 B3	B3	5.0	0.986	0.028	0.55	5	0.01	15	30
実施例 B4	B4	3.2	0.99	0.025	0.56	5	0.01	15	30
実施例 B5	B5	7.0	0.981	0.026	0.54	5	0.01	15	30
実施例 B6	B6	6.1	0.96	0.032	0.55	5	0.01	15	30
実施例 B7	B7	6.1	0.993	0.019	0.52	5	0.01	15	30
実施例 B8	B8	6.1	0.971	0.027	0.54	5	0.01	15	30
実施例 B9	B9	6.1	0.985	0.027	0.54	5	0.01	15	30
参考例 B1	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.1	15	30
参考例 B2	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.001	15	30
実施例 B10	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.008	15	30
実施例 B11	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	2	0.01	15	30
実施例 B12	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	10	0.01	15	30
実施例 B13	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	20	50
実施例 B14	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	10	20

【０１４０】
【表５】

	トナー粒子	粒径	円形度	SD 値	D/d50	SCP粒径	添加量	圧接角	圧接力
比較例 B1	B10	7.3	0.988	0.047	0.54	5	0.01	15	30
比較例 B2	B11	6.1	0.955	0.031	0.035	5	0.01	15	30
比較例 B3	B12	7.0	0.945	0.029	0.038	5	0.01	15	30
比較例 B4	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	1	0.01	15	30
比較例 B5	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	15	0.01	15	30
比較例 B6	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.15	15	30
比較例 B7	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	21	30
比較例 B8	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	9	30
比較例 B9	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	15	51
比較例 B10	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	5	0.01	15	19
比較例 B11	B1	6.1	0.985	0.027	0.55	-	無添加	15	30

【０１４１】
得られたトナーを、上記表に記載のクリーニング条件（圧接角および圧接力）に設定されたフルカラープリンター（ｍａｇｉｃｏｌｏｒ２２００；ミノルタ社製）にセットし、以下の項目について評価した。上記プリンターは図２に示すような構成を有しており、全てのクリーニングブレードが表に記載のクリーニング条件に設定されている。なお、各実施例、参考例または比較例の評価においては１種類のトナーが４つの全ての現像装置に搭載されている。
【０１４２】
（感光体上カブリ）
Ｃ／Ｗ比２０％の画像で７０００枚の連続ランニングを行い、感光体上のカブリを目視観察した。なお、Ｃ／Ｗ比とは画像部の非画像部に対する面積割合を意味する。
○；カブリは発生していなかった；
△；カブリが若干発生していたが、実用上問題のないレベルであった；

×；カブリが発生し、実用上問題があった。
【０１４３】
（感光体上削れ）
Ｃ／Ｗ比２０％の画像で７０００枚の連続ランニングを行った。渦電流式膜厚測定器（ＨＥＬＭＵＴ　ＦＩＳＣＨＥＲ　ＦＩＳＣＨＥＲ社製）により感光体層膜厚を、連続ランニング前後で測定し、感光体１０万回転あたりの削れ量を算出して評価した。また連続ランニング後の感光体表面のキズについても目視で評価した。
○；削れ量が５μｍ未満であり、キズも発生していなかった；
△；削れ量が５μｍ未満であり、キズが発生していたが、実用上問題のないレベルであった；
×；削れ量が５μｍ以上であり、キズが発生し実用上問題があった。
【０１４４】
（ふき残し）
Ｃ／Ｗ比２０％の画像で７０００枚の連続ランニングを行った後、先端ベタ画像のトナーふき残し程度を観察した。
○；ふき残しは発生していなかった；
△；ふき残しが若干発生していたが、実用上問題のないレベルであった；
×；ふき残しが発生し、実用上問題があった。
【０１４５】
（ハーフ画像上スジ）
Ｌ／Ｌ環境（１０℃、１５％ＲＨ）およびＨ／Ｈ環境（３０℃、８５％ＲＨ）においてＣ／Ｗ比２０％の画像で１０００枚の連続ランニングを行った後、ハーフ画像上のスジを目視観察した。
○；ハーフ画像上スジは発生していなかった；
△；ハーフ画像上スジが若干発生していたが、実用上問題のないレベルであった；
×；ハーフ画像上スジが発生し、実用上問題があった。
【０１４６】
（環境安定性）
Ｌ／Ｌ環境（１０℃、１５％ＲＨ）およびＨ／Ｈ環境（３０℃、８５％ＲＨ）においてＣ／Ｗ比２０％の画像で１０００枚の連続ランニングを行った後、画像濃度と感光体上のカブリを目視観察した。
○；画像濃度低下およびカブリはいずれも発生していなかった；
△；画像濃度低下および／またはカブリが若干発生していたが、実用上問題のないレベルであった；
×；画像濃度低下および／またはカブリが発生し、実用上問題があった。
【０１４７】
【表６】

	感光体上カブリ	感光体削れ	ふき残し	ハーフスジ	環境安定性 HH/LL
実施例 A1	○	○	○	○	○/○
実施例 A2	○	○	○	○	○/○
実施例 A3	○	○	○	○	○/○
実施例 A4	○	○	○	○	○/○
実施例 A5	○	○	○	○	○/○
実施例 A6	○	○	○	○	○/○
実施例 A7	○	○	△	○	○/○
実施例 A8	○	○	○	○	○/○
実施例 A9	○	○	○	○	○/○
実施例 A10	○	○	○	○	○/○
実施例 A11	○	○	○	○	○/○
実施例 A12	○	○	○	○	○/○
参考例 A1	△	○	○	○	△/○
参考例 A2	○	○	○	△	○/○
実施例 A13	○	○	○	○	○/○
実施例 A14	○	○	○	○	○/○
実施例 A15	○	○	○	○	○/○
実施例 A16	○	△	○	△	○/○
実施例 A17	○	○	△	○	○/○
比較例 A1	×	○	○	○	○/○
比較例 A2	×	○	○	○	○/○
比較例 A3	×	○	○	○	○/○
比較例 A4	○	×	×	×	○/○
比較例 A5	○	○	×	×	○/○
比較例 A6	○	○	○	○	×/× (H/H、L/Lともに 濃度低下、かぶり)
比較例 A7	○	×	○	×	○/○
比較例 A8	○	○	×	○	○/○
比較例 A9	○	×	○	×	○/○
比較例 A10	○	○	×	○	○/○
比較例 A11	○	×	○	×	○/○

【０１４８】
【表７】

	感光体上カブリ	感光体削れ	ふき残し	ハーフスジ	環境安定性 HH/LL
実施例 B1	○	○	○	○	○/○
実施例 B2	○	○	○	○	○/○
実施例 B3	○	○	○	○	○/○
実施例 B4	○	○	○	○	○/○
実施例 B5	○	○	○	○	○/○
実施例 B6	○	○	○	○	○/○
実施例 B7	○	○	△	○	○/○
実施例 B8	○	○	○	○	○/○
実施例 B9	○	○	○	○	○/○
参考例 B1	△	○	○	○	△/○ (H/H で濃度低下)
参考例 B2	○	○	○	△	○/○
実施例 B10	○	○	○	○	○/○
実施例 B11	○	○	○	○	○/○
実施例 B12	○	○	○	○	○/○
実施例 B13	○	△	○	△	○/○
実施例 B14	○	○	△	○	○/○
比較例 B1	×	○	○	○	○/○
比較例 B2	×	○	○	○	○/○
比較例 B3	×	○	○	○	○/○
比較例 B4	○	×	×	×	○/○
比較例 B5	○	○	×	×	○/○
比較例 B6	○	○	○	○	×/× (H/H、L/L ともに 濃度低下、かぶり)
比較例 B7	○	×	○	×	○/○
比較例 B8	○	○	×	○	○/○
比較例 B9	○	×	○	×	○/○
比較例 B10	○	○	×	○	○/○
比較例 B11	○	×	○	×	○/○

【０１４９】
樹脂のガラス転移点Ｔｇの測定は示差走査熱量計（ＤＳＣ－２００：セイコー電子社製）を用いて、リファレンスをアルミナとし、１０ｍｇの試料を昇温速度１０Ｃ／ｍｉｎの条件で２０～１６０℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【０１５０】
樹脂の軟化点Ｔｍの測定はフローテスター（ＣＦＴ－５００：島津製作所社製）を用い、ダイスの細孔（径１ｍｍ、長さ１ｍｍ）、加圧２０ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度６℃／ｍｉｎの条件下で１ｃｍ^{3}の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの１／２に相当する温度を軟化点とした。

【０１５１】
数平均分子量、重量平均分子量についてはゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（８０７－ＩＴ型：日本分光工業社製）を用いて測定を行い、カラムを４０℃に保ち、キャリア溶媒としてテトラヒドロフランを１０ｋｇ／ｃｍ^{3}で流し、測定する試料３０ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解させ、この溶液０．５ｍｇを上記キャリア溶媒ととも

に導入して、ポリスチレン換算により求めた。

【０１５２】

【発明の効果】

本発明の非磁性一成分現像用トナーは、特定のクリーニングブレード条件の画像形成方法において使用されることにより、トナー粒子が小径かつ球形であっても、クリーニングブレードのチッピングおよび感光体の磨耗を抑制しながら、カブリ、スジ、ふき残し等のノイズのない画質の良好な画像を長期にわたって形成可能であり、クリーニング性、帯電性、環境安定性および耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の非磁性一成分現像用トナーを使用するのに適した画像形成方法を説明するための感光体とクリーニングブレードと現像装置との概略関係図を示す。

【図２】　本発明のトナーを使用するのに適したフルカラー画像形成装置の一例の概略構成図を示す。

【図３】　本発明のトナーを使用するのに適したフルカラー画像形成装置の一例の概略構成図を示す。

【図４】　本発明のトナーの製造に使用され得る瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図を示す。

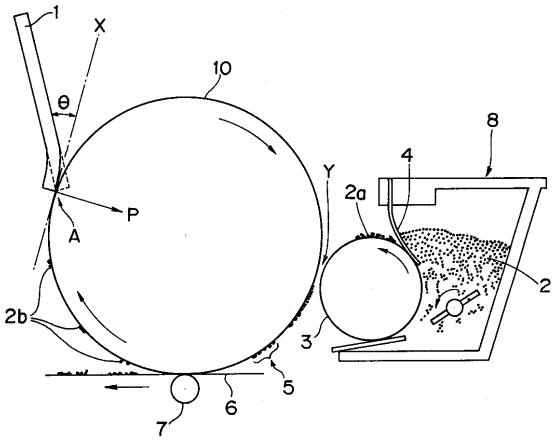
【図５】　図４の装置における試料噴射室の概略水平断面図を示す。

【図６】　（Ａ）本発明のトナーの製造に使用され得る反応装置の一例の概略構成図であり、（Ｂ）は一般的な反応装置の一例の概略構成図である。

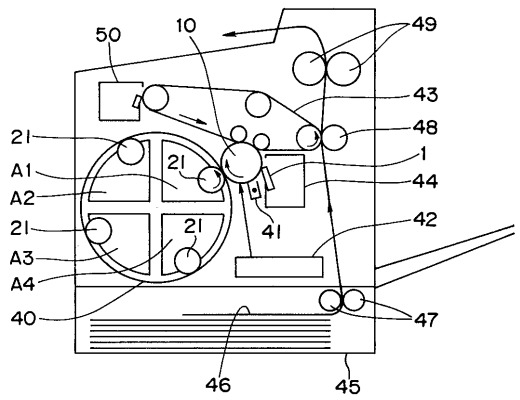
【符号の説明】

１；クリーニングブレード、２；トナー、３；トナー担持体、４；規制部材、５；現像画像、６；転写材、７；転写ローラ、１０；感光体。

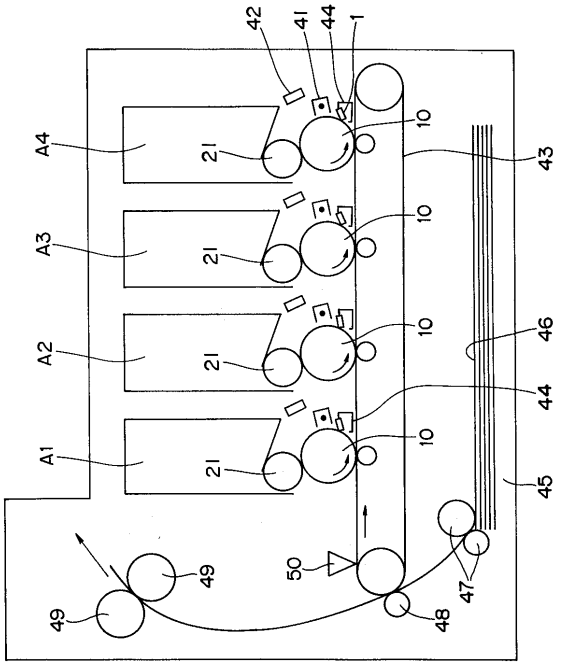
【図１】



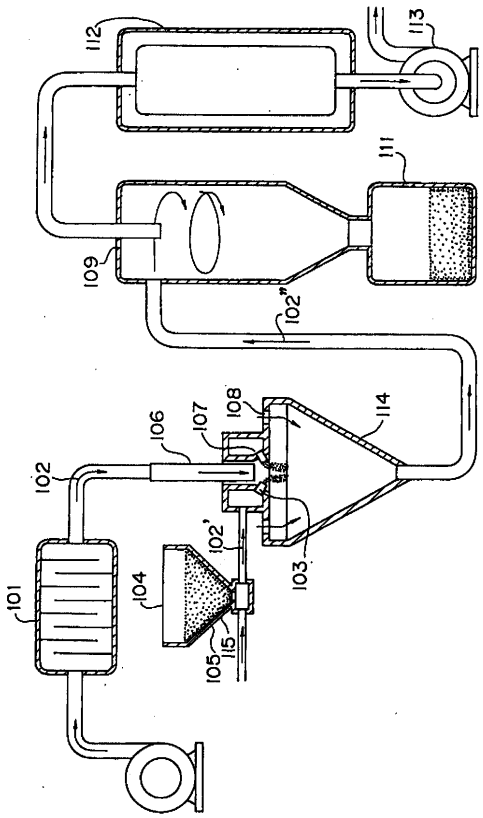
【図２】



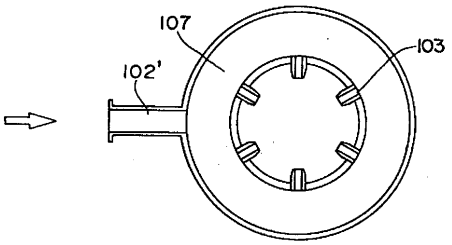
【図３】



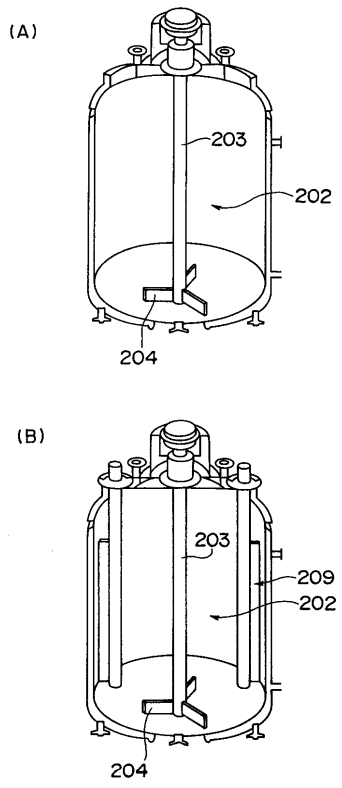
【図４】


112
113
111
109
102"
106
107
108
114
102
102'
104
103
101
105
115

【図５】


107
103
102'

【図６】


(A)
203
202
204
(B)
203
209
202
204

フロントページの続き

(72)発明者　井上　雅偉
東京都港区高輪二丁目１６番２９号　丸高高輪ビル　エフ・アンド・エム・イメージング・テクノロジー株式会社内
(72)発明者　黒瀬　克宣
東京都港区高輪二丁目１６番２９号　丸高高輪ビル　エフ・アンド・エム・イメージング・テクノロジー株式会社内

審査官　鈴木　雅雄

(56)参考文献　特開２００１－２２８６５２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０８９５０２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０３９７０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１０６２３１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G　9/08
G03G　21/10