

(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2017-3659  
(P2017-3659A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F 1			テーマコード (参考)		
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G	9/08	375	2H500		
<b>G03G 9/09 (2006.01)</b>	G03G	9/08	361			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2015-115059 (P2015-115059)  
(22) 出願日 平成27年6月5日 (2015.6.5)

(71) 出願人 000006150  
京セラドキュメントソリューションズ株式会社  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
(74) 代理人 100168583  
弁理士 前井 宏之  
(72) 発明者 溝部 猛雄  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
京セラドキュメントソリューションズ株式会社内  
Fターム(参考) 2H500 AA09 AA13 CB06 CB08 CB12  
EA01D EA42D EA60D FA15

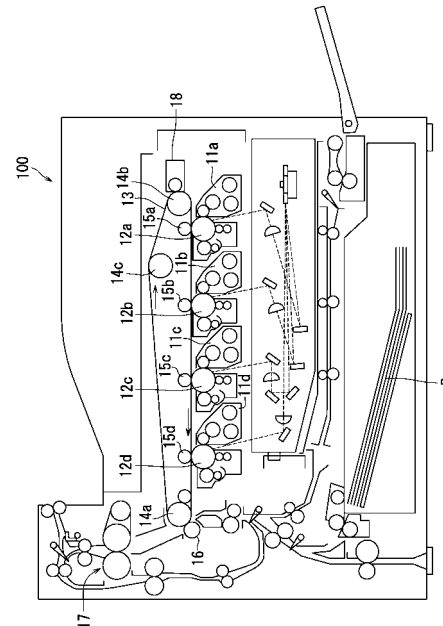
(54) 【発明の名称】 複数色のトナー、画像形成装置、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】トナーのチャージアップに起因する定着不良を抑制できる複数色のトナーを提供する。

【解決手段】複数色のトナーは、複数色のトナー像を中間転写体上に順に重ねて画像を形成するために用いられる。複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含む。シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、式1「 $n_{n-1} > n_n$ 」を満たす。式1中、 $n$ は2以上の整数であって複数色のトナーの色数以下の整数である。 $n_{n-1}$ はトナー $T_{n-1}$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数である。トナー $T_{n-1}$ は複数色のトナーのうち中間転写体上に $n-1$ 番目に重ねられるトナー像を形成するトナーである。 $n_n$ はトナー $T_n$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数である。トナー $T_n$ は複数色のトナーのうち中間転写体上に $n$ 番目に重ねられるトナー像を形成するトナーである。 $n_{n-1}$ 及び $n_n$ は、正の数である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数色のトナー像を中間転写体上に順に重ねて画像を形成するための複数色のトナーであって、

前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含み、  
前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式 1 を満たす、複数色のトナー。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式 1})$$

(式 1 中、 $n$  は、2 以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数であり、

$n_{-1}$  は、トナー  $T_{n-1}$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_{n-1}$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n - 1$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n$  は、トナー  $T_n$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_n$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n_{-1}$ 、及び  $n$  は、正の数である。)

## 【請求項 2】

前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に 1 番目に重ねられる前記トナー像を形成するトナー  $T_1$  において、

前記トナー  $T_1$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数  $\alpha_1$  は、温度  $32.5$ 、湿度  $80\%RH$  の環境下で、 $0.020$  以上  $0.200$  以下である、請求項 1 に記載の複数色のトナー。

## 【請求項 3】

前記複数色のトナーのうちの少なくとも 1 つのトナーにおいて、

前記少なくとも 1 つのトナーが含む前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤は、外添剤コアと、外添剤コアを被覆する被覆層とを備え、

前記外添剤コアは、シリカを含有し、

前記被覆層は、金属水酸化物を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の複数色のトナー。

## 【請求項 4】

前記電荷減衰定数  $n_{-1}$  を有する前記シリカ含有外添剤は、前記電荷減衰定数  $n$  を有する前記シリカ含有外添剤よりも、前記シリカの質量に対する前記金属水酸化物の含有率が高い、請求項 3 に記載の複数色のトナー。

## 【請求項 5】

前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に 1 番目に重ねられる前記トナー像を形成するトナー  $T_1$  において、

前記トナー  $T_1$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記金属水酸化物の含有率は、前記シリカの質量に対して、 $5.0$  質量% 以上  $50.0$  質量% 以下である、請求項 3 又は 4 に記載の複数色のトナー。

## 【請求項 6】

前記金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、又は水酸化マグネシウムである、請求項 3 ~ 5 の何れか一項に記載の複数色のトナー。

## 【請求項 7】

複数色のトナーを用いる画像形成装置であって、

複数の静電潜像担持体と、

前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された静電潜像を、前記複数色のトナーの各々を用いて現像することにより、前記複数の静電潜像担持体の各々に各色のトナー像を形成する現像部と、

前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された前記各色のトナー像を、中間転写体上に

順に重ねる一次転写部と、

前記中間転写体上に重ねられた前記各色のトナー像を、記録媒体に一括して転写する二次転写部とを備え、

前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含み、  
前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式 1 を満たす、画像形成装置。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式 1})$$

(式 1 中、 $n$  は、2 以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数であり

、  
 $n_{-1}$  は、トナー  $T_{n-1}$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_{n-1}$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n - 1$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n$  は、トナー  $T_n$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_n$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n_{-1}$ 、及び  $n$  は、正の数である。)

【請求項 8】

複数色のトナーを用いる画像形成方法であって、

複数の静電潜像担持体の各々に形成された静電潜像を、前記複数色のトナーの各々を用いて現像することにより、前記複数の静電潜像担持体の各々に各色のトナー像を形成する現像工程と、

前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された前記各色のトナー像を、中間転写体上に順に重ねる一次転写工程と、

前記中間転写体上に重ねられた前記各色のトナー像を、記録媒体に一括して転写する二次転写工程とを含み、

前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含み、  
前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式 1 を満たす、画像形成方法。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式 1})$$

(式 1 中、 $n$  は、2 以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数であり

、  
 $n_{-1}$  は、トナー  $T_{n-1}$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_{n-1}$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n - 1$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n$  は、トナー  $T_n$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数であり、

前記トナー  $T_n$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーであり、

$n_{-1}$ 、及び  $n$  は、正の数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数色のトナー（特に、複数色の静電潜像現像用トナー）、画像形成装置、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

画像形成装置の一例として、タンデム方式の画像形成装置が知られている。タンデム方式の画像形成装置は、例えば、直接転写方式、又は中間転写方式を採用する。タンデム方式と直接転写方式とを採用する画像形成装置では、複数の静電潜像担持体の各々に、各色

10

20

30

40

50

のトナー像が形成される。形成された各色のトナー像は、搬送ベルトにより搬送される記録媒体に順次転写される。一方、タンデム方式と中間転写方式とを採用する画像形成装置では、複数の静電潜像担持体の各々に、各色のトナー像が形成される。形成された各色のトナー像は、中間転写体に順次転写され、中間転写体上で重ねられる。続いて、重ねられた各色のトナー像が、記録媒体に一括して転写される。

【0003】

中間転写方式を採用する画像形成装置において、中間転写体上でのトナーの帯電量を制御するために、種々の検討がなされている。特許文献1に記載の画像形成装置は、中間転写体の近傍に転写前帯電制御手段(プレ転写チャージャー)を備える。特許文献2に記載の画像形成装置は、複数のトナー供給手段(現像器)を備える。複数のトナー供給手段の各々に収納されているトナー毎に、トナーに含まれる外添剤の添加量が異なる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-305566号公報

【特許文献2】特開2002-23459号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の画像形成装置では、プレ転写チャージャーを設けることで、画像形成装置の高コスト化及び構成の複雑化を招く。また、特許文献2に記載の画像形成装置では、各トナーに含まれる外添剤の添加量が異なることで、現像条件の設定の複雑化を招く。そのため、特許文献1及び2に記載の画像形成装置では、トナーのチャージアップに起因する定着不良(例えば、静電オフセット)の発生を抑制することが困難であった。

20

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、トナーのチャージアップに起因する定着不良(例えば、静電オフセット)を抑制できる複数色のトナー、画像形成装置、及び画像形成方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明に係る複数色のトナーは、複数色のトナー像を中間転写体上に順に重ねて画像を形成するために用いられる。前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含む。前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式1を満たす。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式1})$$

(式1中、 $n$ は、2以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数である。

$n_{-1}$ は、トナー $T_{n-1}$ に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー $T_{n-1}$ は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に $n-1$ 番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n$ は、トナー $T_n$ に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー $T_n$ は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に $n$ 番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n_{-1}$ 、及び $n$ は、正の数である。)

40

【0008】

本発明に係る画像形成装置は、複数色のトナーを用いる。画像形成装置は、複数の静電潜像担持体と、現像部と、一次転写部と、二次転写部とを備える。前記現像部は、前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された静電潜像を、前記複数色のトナーの各々を用いて現像することにより、前記複数の静電潜像担持体の各々に各色のトナー像を形成する。前記一次転写部は、前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された前記各色のトナー像を、中間転写体上に順に重ねる。前記二次転写部は、前記中間転写体上に重ねられた前記各色のトナー像を、記録媒体に一括して転写する。前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有

50

外添剤を備えるトナー粒子を含む。前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式 1 を満たす。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式 1})$$

(式 1 中、 $n$  は、2 以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数である。 $n_{-1}$  は、トナー  $T_{n-1}$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー  $T_{n-1}$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n - 1$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n$  は、トナー  $T_n$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー  $T_n$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n_{-1}$ 、及び  $n$  は、正の数である。)

10

#### 【0009】

本発明に係る画像形成方法は、複数色のトナーを用いる。画像形成方法は、現像工程と、一次転写工程と、二次転写工程とを含む。現像工程では、複数の静電潜像担持体の各々に形成された静電潜像を、前記複数色のトナーの各々を用いて現像することにより、前記複数の静電潜像担持体の各々に各色のトナー像を形成する。一次転写工程では、前記複数の静電潜像担持体の各々に形成された前記各色のトナー像を、中間転写体上に順に重ねる。二次転写工程では、前記中間転写体上に重ねられた前記各色のトナー像を、記録媒体に一括して転写する。前記複数色のトナーの各々は、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含む。前記シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、下記式 1 を満たす。

$$n_{-1} > n \quad (\text{式 1})$$

(式 1 中、 $n$  は、2 以上の整数であって、前記複数色のトナーの色数以下の整数である。 $n_{-1}$  は、トナー  $T_{n-1}$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー  $T_{n-1}$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n - 1$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n$  は、トナー  $T_n$  に含まれる前記トナー粒子が備える前記シリカ含有外添剤の前記電荷減衰定数である。前記トナー  $T_n$  は、前記複数色のトナーのうち前記中間転写体上に  $n$  番目に重ねられる前記トナー像を形成する前記トナーである。 $n_{-1}$ 、及び  $n$  は、正の数である。)

20

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）を抑制できる複数色のトナー、画像形成装置、及び画像形成方法を提供することができる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図 1】本発明に係る複数色のトナーを用いる画像形成装置の概略構成を示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

以下、本発明の実施形態を説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されない。本発明の目的の範囲内で適宜変更を加えて、本発明を実施することができる。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨は限定されない。

40

#### 【0013】

以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。また、化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。

#### 【0014】

以下、平均値は、何ら規定していなければ、算術平均値を意味する。また、粉体（例えば後述する、トナー、トナー粒子、トナー母粒子、シリカ含有外添剤、又はシリカ含有外添剤以外の外添剤）に関する評価値（形状又は物性などを示す値）も、何ら規定していなければ、算術平均値を意味する。算術平均値は、相当数の測定対象について測定した値の

50

和を、測定した個数で除算した値である。更に、粉体の粒子径は、何ら規定していなければ、一次粒子の円相当径である。円相当径は、粒子の投影面積と同じ面積を有する円の直径である。

【0015】

本実施形態は、複数色のトナー（特に、静電潜像現像用トナー）に関する。以下、複数色のトナーを説明する。

【0016】

< 1 . 複数色のトナー >

複数色のトナーは、色の異なる複数のトナーを備えるトナーセットである。複数色のトナーの各々は、トナー粒子を複数含む。トナー粒子は、シリカ含有外添剤を備える。

10

【0017】

シリカ含有外添剤は、式  $1 \left( \frac{n-1}{n} \right)^n$  を満たす電荷減衰定数を有する。これにより、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）を抑制できる。その理由は、以下のように推測される。

【0018】

一次転写工程では、複数の静電潜像担持体の各々に形成された各色のトナー像が、中間転写体上に順に重ねられる。中間転写体上のトナー像には、次の色のトナー像を一次転写する際に、一次転写バイアス（トナーと逆極性のバイアス）が印加される。中間転写体上のトナー像に、逆極性の一次転写バイアスが印加されると、静電摩擦力による反発と同様の機構により、トナー像を形成するトナーがチャージアップし易くなる。最も早く一次転写する一次転写部を基準として、中間転写体の回転方向の上流側で転写されるトナーであるほど、チャージアップし易いと考えられる。中間転写体上のトナー像を形成するトナーに、一次転写バイアスが印加される回数が多くなるためである。

20

【0019】

ここで、本実施形態の複数色のトナーの各々に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、式  $1 \left( \frac{n-1}{n} \right)^n$  を満たす。電荷減衰定数が大きいシリカ含有外添剤ほど電荷が抜け易く、ひいてはシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子にチャージされた電荷も抜け易い。このため、式  $1 \left( \frac{n-1}{n} \right)^n$  が満たされることにより、中間転写体上に重ねられた各色のトナー像を形成するトナーのチャージアップを抑制し易くなる。また、各色トナー間での帯電量のばらつきを低減し易くなる。トナーのチャージアップが抑制されると、定着部（例えば、トナーと逆極性の材料で形成される定着ローラー）にトナーが静電的に付着し難くなる。その結果、定着不良（例えば、静電オフセット）が抑制されると考えられる。なお、静電オフセットは、定着部に付着したトナーが定着部の回転周期毎に形成画像に現れる画像不良である。

30

【0020】

既に述べたように、トナー粒子は、シリカ含有外添剤を備える。トナー粒子は、トナー母粒子を更に備えてもよい。トナー粒子がトナー母粒子を備える場合、シリカ含有外添剤はトナー母粒子の表面に備えられる。トナー粒子は、トナー母粒子の表面に、シリカ含有外添剤以外の外添剤を更に備えてもよい。以下、トナー母粒子、シリカ含有外添剤、及びシリカ含有外添剤以外の外添剤を説明する。

40

【0021】

< 1 - 1 . トナー母粒子 >

トナー母粒子は、例えば、結着樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤、及び/又は磁性粉を含有してもよい。以下、結着樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤、及び磁性粉について説明する。

【0022】

< 1 - 1 - 1 . 結着樹脂 >

結着樹脂は、トナーの調製に用いられる結着樹脂である限り、特に限定されない。結着樹脂としては、トナーの定着性を向上させるという観点から、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂の例としては、アクリル酸系樹脂、スチレンアクリル酸系樹脂、ポリエステル

50

ル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、又はビニルアルコール系樹脂が挙げられる。着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体（例えば、紙）に対するトナーの定着性を向上させる点で、結着樹脂としてはポリエステル樹脂が特に好ましい。以下、ポリエステル樹脂について説明する。

【0023】

ポリエステル樹脂は、例えばアルコールとカルボン酸とを縮重合又は共縮重合させることで得られる。

【0024】

ポリエステル樹脂を合成する際に用いられるアルコールの例としては、2価アルコール、又は3価以上のアルコールが挙げられる。

10

【0025】

2価アルコールの例としては、ジオール類、又はビスフェノール類が挙げられる。ジオール類の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、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-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールが挙げられる。ビスフェノール類の例としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、又はポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテルが挙げられる。ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテルの具体例としては、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)プロパンが挙げられる。

20

【0026】

3価以上のアルコールの例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、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、又は1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0027】

ポリエステル樹脂を合成する際に用いられるカルボン酸の例としては、2価カルボン酸、又は3価以上のカルボン酸が挙げられる。

30

【0028】

2価カルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、コハク酸、アルキルコハク酸、又はアルケニルコハク酸が挙げられる。アルキルコハク酸の例としては、n-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、又はイソドデシルコハク酸が挙げられる。アルケニルコハク酸の例としては、n-ブテニルコハク酸、イソブテニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸が挙げられる。

40

【0029】

3価以上のカルボン酸の例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、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、又はエンポール三量体酸が挙げられる。

【0030】

アルコール、及びカルボン酸は、各々1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み

50

合わせて使用してもよい。更に、カルボン酸を、エステル形成性の誘導体に誘導体化して使用してもよい。エステル形成性の誘導体の例としては、酸ハライド、酸無水物、又は低級アルキルエステルが挙げられる。ここで、「低級アルキル」とは、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を意味する。

【0031】

ポリエステル樹脂の酸価は、5 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の水酸基価は、15 mg KOH / g 以上 80 mg KOH / g 以下であることが好ましい。

【0032】

ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価は、ポリエステル樹脂を調製する際の、アルコールの使用量とカルボン酸の使用量とをそれぞれ変更することで、調整することができる。ポリエステル樹脂の分子量を上げると、ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価は低下する傾向がある。ポリエステル樹脂の酸価、及び水酸基価は、JIS (日本工業規格) K0070 - 1992 に準拠する方法に従って測定することができる。

10

【0033】

結着樹脂としてポリエステル樹脂が使用される場合、結着樹脂中のポリエステル樹脂の含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

【0034】

結着樹脂として熱可塑性樹脂が使用される場合、熱可塑性樹脂の1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、熱可塑性樹脂に、架橋剤又は熱硬化性樹脂を添加してもよい。結着樹脂内に部分的に架橋構造を導入すると、トナーの定着性を確保しながら、トナーの保存安定性、形態保持性、及び耐久性を向上させ易くなる。

20

【0035】

熱可塑性樹脂と共に使用できる熱硬化性樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂、又はシアネート系樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂の1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0036】

結着樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) は、30 以上 60 以下であることが好ましい。結着樹脂のガラス転移点は、例えば、以下の方法に従って測定される。

【0037】

[ガラス転移点測定方法]

示差走査熱量計 (DSC) (例えば、セイコーインスツル株式会社製「DSC - 6220」) を用いて結着樹脂の吸熱曲線を測定する。結着樹脂 (測定試料) 10 mg をアルミパン中に入れる。リファレンスとして空のアルミパンを使用する。測定温度範囲 25 以上 200 以下、昇温速度 10 / 分という条件で、結着樹脂の吸熱曲線を測定する。得られた吸熱曲線 (詳しくは、結着樹脂の比熱の変化点) から結着樹脂のガラス転移点を求める。

40

【0038】

結着樹脂の軟化点 ( $T_m$ ) は、60 以上 150 以下であることが好ましい。結着樹脂の軟化点がこのような範囲内になるように、異なる軟化点を有する複数種類の樹脂を組み合わせて用いることもできる。結着樹脂の軟化点は、例えば、以下の方法に従って測定される。

【0039】

[軟化点測定方法]

結着樹脂 (試料) を高化式フローテスター (例えば、株式会社島津製作所製「CFT -

50

500D」)にセットする。ダイス細孔径1mm、プランジャー荷重20kg/cm<sup>2</sup>、及び昇温速度6 /分という条件で、1cm<sup>3</sup>の試料を溶融し流出させる。これにより、温度( ) /ストローク(mm)に関するS字カーブを得る。得られたS字カーブから、試料の軟化点を読み取る。具体的には、得られたS字カーブに関して、ストロークの最大値をS<sub>1</sub>とし、低温側のベースラインのストローク値をS<sub>2</sub>とする。ストロークの値が(S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>)/2となる温度を、試料の軟化点とする。これにより、結着樹脂(試料)の軟化点を求める。

【0040】

< 1 - 1 - 2 . 着色剤 >

着色剤には、複数色のトナーの各々の色に合わせて、公知の顔料又は染料を用いることができる。

10

【0041】

複数色のトナーのうちの1つがブラックトナーである場合、ブラックトナーにはブラック着色剤が使用される。ブラック着色剤の例としては、カーボンブラックが挙げられる。後述するイエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色された黒色着色剤を使用してもよい。

【0042】

複数色のトナーのうちの1つがイエロートナーである場合、イエロートナーにはイエロー着色剤が使用される。イエロー着色剤の例としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、又はアリアルアミド化合物が挙げられる。より具体的には、C . I . ピグメントイエロー(3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191、又は194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、又はC . I . パットイエローが挙げられる。

20

【0043】

複数色のトナーのうちの1つがマゼンタトナーである場合、マゼンタトナーにはマゼンタ着色剤が使用される。マゼンタ着色剤の例としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、又はペリレン化合物が挙げられる。より具体的には、C . I . ピグメントレッド(2、3、5、6、7、19、23、48 : 2、48 : 3、48 : 4、57 : 1、81 : 1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、又は254)が挙げられる。

30

【0044】

複数色のトナーのうちの1つがシアントナーである場合、シアントナーにはシアン着色剤が使用される。シアン着色剤の例としては、銅フタロシアニン、銅フタロシアニンの誘導体、アントラキノン化合物、又は塩基染料レーキ化合物が挙げられる。より具体的には、C . I . ピグメントブルー(1、7、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、60、62、又は66)、フタロシアニンブルー、C . I . パットブルー、又はC . I . アシッドブルーが挙げられる。

40

【0045】

複数色のトナーのうちの1つ以上は、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアン以外の別の色のトナーであってもよい。別の色のトナーに使用される着色剤は、公知の染料、又は顔料から適宜選択される。

【0046】

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0047】

< 1 - 1 - 3 . 電荷制御剤 >

50

電荷制御剤は、帯電レベル、及び帯電立ち上がり特性を向上させる目的で使用される。また、耐久性及び安定性に優れたトナーを得る目的で使用される。帯電立ち上がり特性は、短時間で所定の帯電レベルに帯電可能か否かの指標である。

【0048】

正帯電させたトナーを用いて現像する場合には、正帯電性の電荷制御剤を使用することが好ましい。一方、負帯電させたトナーを用いて現像する場合には、負帯電性の電荷制御剤を使用することが好ましい。ただし、トナーにおいて十分な帯電性が確保される場合には、電荷制御剤を使用しなくてもよい。

【0049】

正帯電性の電荷制御剤の例としては、アジン化合物、アジン化合物からなる直接染料、ニグロシン化合物、ニグロシン化合物からなる酸性染料、ナフテン酸又は高級脂肪酸の金属塩類、アルコキシル化アミン、アルキルアミド、又は4級アンモニウム塩が挙げられる。

10

【0050】

アジン化合物の例としては、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,2-オキサジン、1,3-オキサジン、1,4-オキサジン、1,2-チアジン、1,3-チアジン、1,4-チアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-オキサジアジン、1,3,4-オキサジアジン、1,2,6-オキサジアジン、1,3,4-チアジアジン、1,3,5-チアジアジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、1,2,4,6-オキサトリアジン、1,3,4,5-オキサトリアジン、フトラジン、キナゾリン、又はキノキサリンが挙げられる。

20

【0051】

アジン化合物からなる直接染料の例としては、アジンファストレッドFC、アジンファストレッド12BK、アジンバイオレットBO、アジンブラウン3G、アジンライトブラウンGR、アジンダークグリーンBH/C、アジンディープブラックEW、又はアジンディープブラック3RLが挙げられる。ニグロシン化合物の例としては、ニグロシン、ニグロシン塩、又はニグロシン誘導体が挙げられる。

【0052】

ニグロシン化合物からなる酸性染料の例としては、ニグロシンBK、ニグロシンNB、又はニグロシンZが挙げられる。4級アンモニウム塩の例としては、ベンジルデシルヘキシルメチルアンモニウムクロライド、又はデシルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。

30

【0053】

また、4級アンモニウム塩、カルボン酸塩、又はカルボキシル基を有する樹脂も、正帯電性の電荷制御剤として使用できる。迅速な立ち上がり性を得るためには、ニグロシン化合物が特に好ましい。1種の電荷制御剤を単独で使用してもよいし、複数種の電荷制御剤を併用してもよい。

【0054】

< 1-1-4 . 離型剤 >

離型剤は、例えばトナーの定着性及び耐オフセット性を向上させる目的で使用される。トナーの定着性及び耐オフセット性を向上させるためには、離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、5質量部以上20質量部以下であることがより好ましい。

40

【0055】

離型剤の例としては、脂肪族炭化水素ワックス、脂肪族炭化水素ワックスの酸化物、植物由来のワックス、動物由来のワックス、鉱物由来のワックス、脂肪酸エステルを主成分とするワックス、又は脂肪酸エステルの一部もしくは全部が脱酸化されたワックスが挙げられる。脂肪族炭化水素ワックスの例としては、エステルワックス、ポリエチレンワックス（例えば、低分子量ポリエチレン）、ポリプロピレンワックス（例えば、低分子量ポリブ

50

ロピレン)、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、又はフィッシュアトロブシュワックスが挙げられる。脂肪族炭化水素ワックスの酸化物の例としては、酸化ポリエチレンワックス、又は酸化ポリエチレンのブロック共重合体が挙げられる。植物由来のワックスの例としては、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックスが挙げられる。動物由来のワックスの例としては、みつろう、ラノリン、又は鯨ろうが挙げられる。鉱物由来のワックスの例としては、オゾケライト、セレシン、又はペトロラタムが挙げられる。脂肪酸エステルを主成分とするワックスの例としては、モンタン酸エステルワックス、又はカスターワックスが挙げられる。脂肪酸エステルの一部もしくは全部が脱酸化されたワックスの例としては、脱酸カルナバワックスが挙げられる。

10

## 【0056】

離型剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

## 【0057】

離型剤の融点は、50以上100以下であることが好ましい。離型剤の融点がこのような範囲内であると、離型剤を含有するトナーの低温定着性が向上し、トナーの高温でのオフセットの発生が抑制される傾向にある。離型剤の融点は、例えば、示差走査熱量計(DSC)(例えば、セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」)を用いて測定することができる。

## 【0058】

<1-1-5.磁性粉>

磁性粉の例としては、鉄、強磁性金属、鉄及び/又は強磁性金属を含む合金、鉄及び/又は強磁性金属を含む化合物、強磁性化処理を施された強磁性合金、あるいは二酸化クロムが挙げられる。鉄の例としては、フェライト、又はマグネタイトが挙げられる。強磁性金属の例としては、コバルト、又はニッケルが挙げられる。強磁性化処理の例としては、熱処理が挙げられる。

20

## 【0059】

磁性粉の粒子径は、0.1 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m以下であることが好ましい。このような範囲の粒子径を有する磁性粉を用いる場合、結着樹脂中に磁性粉を均一に分散させ易い。

## 【0060】

<1-2.シリカ含有外添剤>

トナーに含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、複数色のトナー間で異なっている。シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、式1「 $n_{-1} > n$ 」を満たす。式1中、 $n$ は、2以上の整数であって、複数色のトナーの色数以下の整数である。 $n_{-1}$ は、トナー $T_{n-1}$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数である。トナー $T_{n-1}$ は、複数色のトナーのうち中間転写体上に $n-1$ 番目に重ねられるトナー像を形成する。 $n$ は、トナー $T_n$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数である。トナー $T_n$ は、複数色のトナーのうち中間転写体上に $n$ 番目に重ねられるトナー像を形成する。 $n_{-1}$ 、及び $n$ は、正の数である。

30

## 【0061】

説明の便宜のため、複数色のトナーが4色トナーである場合を例に挙げて説明する。この場合、式1中、 $n$ は2以上4以下の整数である。4色トナーのうち中間転写体上に1番目、2番目、3番目、及び4番目に重ねられるトナー像を形成するトナーを、各々、トナー $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、及び $T_4$ とする。トナー $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、及び $T_4$ が含むトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数を、各々、電荷減衰定数 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、及び $n_4$ とする。このとき、各シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は「 $n_1 > n_2 > n_3 > n_4$ 」の関係を満たす。なお、複数色のトナーは、4色トナーに限定されない。複数色のトナーが用いられる画像形成装置に使用可能な色数を適宜選択できる。例えば、 $n$ は、2以上10以下の整数であってもよいし、2以上7以下の整数であってもよいし、2以上6以下の整数であってもよい。

40

## 【0062】

50

電荷減衰定数が大きいシリカ含有外添剤ほど電荷が抜け易く、ひいてはシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子にチャージされた電荷も抜け易い。このため、式1「 $n_{-1} > n$ 」が満たされることにより、中間転写体上に重ねられた各色のトナー像を形成するトナーのチャージアップを抑制でき、各色トナー間での帯電量のばらつきを低減できると考えられる。その結果、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）が抑制されると考えられる。

【0063】

更に、シリカ含有外添剤はトナー母粒子の表面に位置するため、シリカ含有外添剤は、静電潜像担持体及び中間転写体に直接接触する。そのため、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、トナー粒子全体の電荷減衰定数に大きく影響する傾向にある。シリカ含有外添剤の電荷減衰定数を制御することにより、トナー母粒子の電荷減衰定数を制御するよりも効率的に、トナー粒子全体の電荷減衰定数を制御できると考えられる。その結果、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）が抑制され、良好な画像が安定的に得られる傾向にある。

10

【0064】

トナーの電荷減衰定数（ $\lambda$ ）は、式2「 $V = V_0 \cdot \exp(-\lambda t)$ 」に基づいて、静電気拡散率測定装置（例えば、株式会社ナノシーズ製「NS-D100」）を用いて測定される。式2中、 $V$ は表面電位、 $V_0$ は初期表面電位、 $t$ は減衰時間をそれぞれ示す。また、 $\lambda$ は正の数である。

【0065】

複数色のトナーのうち中間転写体上に1番目に重ねられるトナー像を形成するトナー $T_1$ において、トナー $T_1$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数 $\lambda_1$ は、温度 $32.5$ 、湿度 $80\%RH$ の環境下で、 $0.020$ 以上 $0.200$ 以下であることが好ましい。電荷減衰定数 $\lambda_1$ が $0.020$ 以上であると、中間転写体上のトナーのチャージアップを抑制し、各色トナー間での帯電量のばらつきを抑制し易くなる。その結果、定着不良（例えば、静電オフセット）の発生を一層抑制し易くなる。また、形成画像における中抜けの発生を抑制し易くなる。ここで、二次転写時のトナーの帯電量が不足すると、トナーの帯電極性と逆極性の二次転写バイアスを印加した際に、トナーが記録媒体に引き寄せられ難く、記録媒体の所望の位置にトナーが付着しないことがある。しかし、電荷減衰定数 $\lambda_1$ が $0.200$ 以下であると、二次転写に必要なトナーの帯電量を確保し易くなる。その結果、二次転写時のトナーの帯電量不足に起因する二次転写不良（例えば、転写散り）の発生を抑制し易くなる。なお、転写散りとは、形成画像の文字部の周囲に、トナーによる微細な点が現れる画像不良である。

20

30

【0066】

更に、電荷減衰定数 $\lambda_1$ が $0.020$ 以上 $0.200$ 以下であることに加えて、複数色のトナーのうち中間転写体上に最後に重ねられるトナー像を形成するトナーに含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、 $0.020$ 以上であることがより好ましい。なお、電荷減衰定数は、温度 $32.5$ 、湿度 $80\%RH$ の環境下で測定される値である。

【0067】

シリカ含有外添剤は、シリカを含有する。シリカは、外添剤として使用できる限り特に限定されない。シリカとしては、親水性のシリカが好ましく、親水性のフュームドシリカがより好ましい。

40

【0068】

シリカ含有外添剤は、所定の構造を有することが好ましい。具体的には、シリカ含有外添剤は、外添剤コアと、被覆層とを備えることが好ましい。被覆層は、外添剤コアを被覆する。このような構造を有するシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子は、複数色のトナーのうち少なくとも1つのトナーに含まれていればよい。外添剤コアの質量に対する被覆層の質量が増加すると、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数が増加する傾向にある。そのため、複数色のトナーのうち、中間転写体上に最後に重ねられるトナー像を形成するトナー

50

以外のトナーの全てに、このような構造を有するシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子が含まれることがより好ましい。更に、複数色のトナーの全てに、このような構造を有するシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子が含まれることが特に好ましい。外添剤コアの質量に対する被覆層の質量を調整することにより、式1を満たす電荷減衰定数を有するシリカ含有外添剤が得られ易くなる。

【0069】

外添剤コアは、シリカを含有することが好ましい。外添剤コアに含有されるシリカは、外添剤に使用できる限り特に限定されない。シリカとしては、親水性のシリカが好ましく、親水性のフュームドシリカがより好ましい。

【0070】

被覆層は、金属水酸化物を含有することが好ましい。金属水酸化物の水酸基は、トナーの正電荷を逃す傾向にある。そのため、複数色のトナーが正帯電性トナーである場合、被覆層が金属水酸化物を含有することにより、中間転写体上のトナーの正電荷を減衰させ易くなる。その結果、一次転写バイアスの印加によるトナーのチャージアップを抑制し易くなり、定着不良（例えば、静電オフセット）を抑制し易くなる。また、形成画像における転写ムラ及び中抜けの発生を抑制し易くなる。

【0071】

金属水酸化物の例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、又は水酸化亜鉛が挙げられる。金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、又は水酸化マグネシウムであることが好ましい。

【0072】

電荷減衰定数  $n_{i-1}$  を有するシリカ含有外添剤は、電荷減衰定数  $n_i$  を有するシリカ含有外添剤よりも、シリカの質量に対する金属水酸化物の含有率が高いことが好ましい。例えば、電荷減衰定数  $n_1$  を有するシリカ含有外添剤は、電荷減衰定数  $n_2$  を有するシリカ含有外添剤よりも、シリカの質量に対する金属水酸化物の含有率が高いことが好ましい。金属水酸化物の含有率を調整することにより、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数を調整できる傾向にある。そのため、トナー母粒子の質量に対するシリカ含有外添剤の含有率を、複数色のトナーの各々の間で同一の値に設定することもできる。

【0073】

既に述べたように、金属水酸化物の水酸基は、トナーにチャージされた正電荷を逃す傾向にある。複数のトナーが正帯電性トナーである場合、シリカの質量に対する金属水酸化物の含有率が高くなると、中間転写体上のトナーの正電位が減衰し易くなる。そのため、一次転写されるタイミングが早いトナー像を形成するトナーほど、トナーに含まれるシリカ含有外添剤の金属水酸化物の含有率を高くすることにより、一次転写バイアスの印加によるトナーのチャージアップを抑制し易くなる。その結果、トナーの定着不良（例えば、静電オフセット）を抑制し易くなる。また、シリカの質量に対する金属水酸化物の含有率を調整することにより、各色トナーに含まれるシリカ含有外添剤の含有量を一定に維持しつつ、トナーの帯電量を調整し易くなる。その結果、トナーの流動性を維持し易くなり、現像条件の設定の複雑化を回避し易くなる。

【0074】

シリカ含有外添剤の表面には、疎水化処理が行われることがより好ましい。換言すると、シリカ含有外添剤は、疎水層を備えていてもよい。シリカ含有外添剤が被覆層を備える場合、疎水層は、被覆層が備えられた外添剤コアを更に被覆するように備えられる。シリカ含有外添剤が被覆層を備えない場合、疎水層は、外添剤コアを被覆するように備えられる。疎水化処理には、例えば、シランカップリング剤（例えば、アミノシラン化合物、又はアルキルシラン化合物）が使用される。

【0075】

シリカ含有外添剤の疎水化処理により、常温常湿環境下又は高温高湿環境下でトナーを長期間保存した後に画像を形成する場合であっても、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子の帯電性が安定化すると考えられる。また、トナーの良好な流動性が維持されると考え

10

20

30

40

50

られる。

【0076】

複数色のトナーのうち中間転写体上に1番目に重ねられるトナー像を形成するトナーをトナー $T_1$ とする。この場合、トナー $T_1$ に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の金属水酸化物の含有率は、シリカの質量に対して、5.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましい。金属水酸化物の含有率が5.0質量%以上であると、中間転写体上のトナーのチャージアップを抑制でき、定着不良(例えば、静電オフセット)の発生を一層抑制できる傾向にある。また、形成画像に中抜けが発生することを抑制できる傾向にある。一方、金属水酸化物の含有率が50.0質量%以下であると、電荷減衰定数が大きくなり過ぎない。そのため、二次転写時にトナーに必要な帯電量を確保し易くなり、二次転写不良(例えば、転写散り)の発生を抑制し易くなる。

10

【0077】

以下、シリカ含有外添剤の製造方法の一例を説明する。なお、目的に応じて、必要のない操作は適宜割愛してもよい。まず、水性媒体とシリカとを混合装置を用いて攪拌し、シリカの水性媒体分散液を得る。水性媒体分散液に、金属水酸化物と塩基とを滴下する。滴下終了後、水性媒体分散液に酸を添加して中和する。これにより、シリカ(外添剤コア)の表面に、金属水酸化物を含有する被覆層を形成する。

【0078】

続いて、シリカの表面に形成された被覆層の表面部分を、疎水化処理する。まず、水性媒体分散液にシランカップリング剤(例えば、アミノ基を有するシランカップリング剤)を添加し、攪拌する。続いて、水性媒体分散液を固液分離して、ウェットケーキを得る。得られたウェットケーキを水で洗浄した後、乾燥する。得られた乾燥物を、粉碎機を用いて粉碎し、粉碎物を得る。粉碎物を、アミノ変性シリコンオイルに添加し、攪拌しながら加熱する。得られた生成物を、窒素気流下において高温(例えば、200度)で更に加熱する。これにより、シリカ(外添剤コア)を被覆する被覆層の表面部分が疎水化処理される。具体的には、被覆層の表面部分に含有される金属水酸化物の水酸基が、アミノ基を有するシラノール基で置換される。更に、アミノ基を有するシラノール基中のケイ素原子(Si)間に、エーテル結合が形成される。これにより、シリカ含有外添剤が得られる。

20

【0079】

<1-3.シリカ含有外添剤以外の外添剤>

シリカ含有外添剤以外の別の外添剤は、公知の外添剤から適宜選択される。別の外添剤の例としては、シリカ、又は金属酸化物(より具体的には、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、又はチタン酸バリウム)が挙げられる。別の外添剤は1種を単独で使用してもよいし、複数種を組み合わせて使用してもよい。別の外添剤の数平均粒子径は、1nm以上1 $\mu$ m以下であることが好ましく、1nm以上50nm以下であることがより好ましい。外添剤の使用量は、100質量部のトナー母粒子に対して、0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

30

【0080】

<2.キャリア>

複数色のトナーの各々は、所望のキャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。二成分現像剤を調製する場合、磁性キャリアを用いることが好ましい。

40

【0081】

キャリアとして、樹脂により被覆されたキャリアコアを使用してもよい。また、キャリアとして、樹脂中にキャリアコアを分散させた樹脂キャリアを用いてもよい。

【0082】

キャリアコアの例としては、鉄、酸化処理鉄、還元鉄、マグネタイト、銅、ケイ素鋼、フェライト、ニッケル、又はコバルトの粒子;これらの材料と金属(例えば、マンガン、マグネシウム、亜鉛、及び/又はアルミニウム)との合金の粒子;鉄-ニッケル合金の粒子;鉄-コバルト合金の粒子;セラミックスの粒子;あるいは高誘電率物質の粒子が挙げ

50

られる。セラミックスの例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸リチウム、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、又はニオブ酸リチウムが挙げられる。高誘電率物質の例としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、又はロッシェル塩が挙げられる。これらのキャリアコアは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0083】

キャリアコアを被覆する樹脂の例としては、アクリル酸系重合体、スチレン系重合体、スチレン-アクリル酸系共重合体、オレフィン重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、又はアミノ樹脂が挙げられる。オレフィン重合体の例としては、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、又はポリプロピレンが挙げられる。フッ素樹脂の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、又はポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0084】

キャリアの粒子径は、20  $\mu\text{m}$ 以上120  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、25  $\mu\text{m}$ 以上80  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。キャリアの粒子径は、電子顕微鏡により測定することができる。

20

【0085】

トナーを二成分現像剤において用いる場合、トナーの含有量は、二成分現像剤の質量に対して、3質量%以上20質量%以下であることが好ましく、5質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。

【0086】

< 3 . 複数色のトナーの製造方法 >

以下、複数色のトナーの製造方法の一例を説明する。

【0087】

< 3 - 1 . トナー母粒子の形成工程 >

トナー母粒子の製造方法の例としては、凝集法、又は粉砕法が挙げられる。凝集法は、粉砕法よりも、円形度の高いトナー母粒子を製造し易い。また、凝集法は、均一な形状及び粒子径を有するトナー母粒子を製造し易い。一方、粉砕法は、凝集法よりも簡単にトナー母粒子を製造できる。

30

【0088】

(粉砕法)

以下、粉砕法の一例を説明する。先ず、結着樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤、及び/又は磁性粉を混合する。続けて、得られた混合物を溶融し混練する。続けて、得られた溶融混練物を粉砕し分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナー母粒子を得る。

【0089】

(凝集法)

次に、凝集法の一例を説明する。先ず、結着樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤、及び/又は磁性粉を含む微粒子を水性媒体中で凝集させて、凝集粒子を得る。続けて、得られた凝集粒子を加熱して、凝集粒子に含まれる成分を合一化させる。その結果、トナー母粒子を含む水性分散液が得られる。

40

【0090】

続いて、水性分散液からトナー母粒子以外の成分(例えば、分散剤)を除去することにより、トナー母粒子を得る。具体的には、トナー母粒子を含む分散液から、固液分離によりウェットケーキ状のトナー母粒子を回収する。得られたウェットケーキ状のトナー母粒子を、水を用いて洗浄する。固液分離により分離される濾過液の導電率は、10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電率の測定には、例えば、株式会社堀場製作所製の電気

50

伝導率計「Horiba COND METER ES-51」を用いることができる。固液分離に代えて、以下の方法を用いてもよい。水性分散液中のトナー母粒子を沈降させ、上澄み液を水と置換する。置換後にトナー母粒子を水に再分散させる。

【0091】

続いて、トナー母粒子を乾燥させる。トナー母粒子を乾燥させる方法の例としては、乾燥機（例えば、スプレードライヤー、流動層乾燥機、真空凍結乾燥機、又は減圧乾燥機）を用いる方法が挙げられる。これらの方法の中では、乾燥中のトナー母粒子の凝集を抑制するため、スプレードライヤーを用いる方法が好ましい。スプレードライヤーを用いる場合、乾燥と後述の外添工程とを同時に行うことができる。具体的には、トナー母粒子の分散液と共に、シリカ含有外添剤の分散液を噴霧する。これにより、トナー母粒子の表面にシリカ含有外添剤を付着させることができる。

10

【0092】

< 3 - 2 . 外添工程 >

外添工程では、トナー母粒子の表面にシリカ含有外添剤を付着させる。シリカ含有外添剤を付着させる方法の例としては、シリカ含有外添剤がトナー母粒子の表面に埋没しないような条件で、混合機（例えば、FMミキサー、又はナウターミキサー（登録商標））を用いて、トナー母粒子とシリカ含有外添剤とを混合する方法が挙げられる。

【0093】

トナーの製造方法は、要求されるトナーの構成又は特性に応じて任意に変更することができる。また、必要のない操作、及び工程は割愛してもよい。効率的にトナーを製造するためには、多数のトナー粒子を同時に形成することが好ましい。

20

【0094】

< 4 . 画像形成装置及び画像形成方法 >

以下、本実施形態に係る複数色のトナーを用いる、画像形成装置及び画像形成方法を説明する。以下、図1を参照して、タンデム方式の画像形成装置の一例を説明する。

【0095】

図1は、画像形成装置100を示す。画像形成装置100は、複数の現像部11a~11dと、複数の静電潜像担持体12a~12dと、中間転写体13と、複数の一次転写部15a~15dと、二次転写部16と、定着部17と、クリーニングローラー18とを有する。現像部11a~11d、静電潜像担持体12a~12d、中間転写体13、一次転写部15a~15d、二次転写部16、及び定着部17の具体例としては、各々、現像器、感光体ドラム、転写ベルト、一次転写ローラー、二次転写ローラー、及び定着器が挙げられる。

30

【0096】

中間転写体13は、駆動ローラー14a、従動ローラー14b、及びテンションローラー14cに張架される。中間転写体13は、駆動ローラー14aにより駆動されて、図1中の矢印で示される方向に回転する。クリーニングローラー18は、中間転写体13上に残留するトナーを除去する。

【0097】

複数のトナー $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、及び $T_4$ を用いて画像形成装置100により画像を形成する場合、トナー $T_1$ を含む現像剤、トナー $T_2$ を含む現像剤、トナー $T_3$ を含む現像剤、及びトナー $T_4$ を含む現像剤を、現像部11a、11b、11c、及び11dの各々にセットする。

40

【0098】

現像工程は以下のように行われる。現像部11a、11b、11c、及び11dは各々、静電潜像担持体12a、12b、12c、及び12dに形成された静電潜像を、トナー $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、及び $T_4$ を用いて現像する。これにより、静電潜像担持体12a、12b、12c、及び12dの各々に、トナー $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、及び $T_4$ に対応する色のトナー像（各色のトナー像）を形成する。

【0099】

50

一次転写工程は以下のように行われる。一次転写部 15 a、15 b、15 c、及び 15 d は、中間転写体 13 を介して、静電潜像担持体 12 a、12 b、12 c、及び 12 d 上のトナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> に、一次転写バイアスをかける。一次転写バイアスは、例えば、トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> の帯電極性と逆極性のバイアスである。これにより、静電潜像担持体 12 a、12 b、12 c、及び 12 d に形成された各色のトナー像が、中間転写体 13 に転写される。

#### 【0100】

一次転写部 15 a、15 b、15 c、及び 15 d は、一次転写部 15 a を基準として、中間転写体 13 の回転方向の上流側から、この順で配置される。つまり、一次転写部 15 a は、最も早く一次転写する位置に配置される。一次転写部 15 d は、最も遅く一次転写する位置に配置される。一次転写部 15 a、15 b、15 c、及び 15 d に対応する静電潜像担持体 12 a、12 b、12 c、及び 12 d 上に形成された各色のトナー像は、中間転写体 13 上に順に重ねられる。具体的には、中間転写体 13 上に、先ず、トナー T<sub>1</sub> により形成されるトナー像が配置される。トナー T<sub>1</sub> により形成されるトナー像の上に、トナー T<sub>2</sub> により形成されるトナー像が重ねられる。トナー T<sub>2</sub> により形成されるトナー像の上に、トナー T<sub>3</sub> により形成されるトナー像が重ねられる。トナー T<sub>3</sub> により形成されるトナー像の上に、トナー T<sub>4</sub> により形成されるトナー像が重ねられる。

10

#### 【0101】

中間転写体 13 上のトナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> に、逆極性の一次転写バイアスが印加されると、静電摩擦力による反発と同様の機構により、トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> がチャージアップし易くなる。なかでもトナー T<sub>1</sub> が、最もチャージアップし易いと考えられる。中間転写体 13 上のトナー T<sub>1</sub> には、一次転写部 15 a、15 b、15 c、及び 15 d により、計 4 回一次転写バイアスが印加されるからである。

20

#### 【0102】

しかし、トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> の各々に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、式 1 「 $n_{-1} > n_n$ 」を満たす。具体的には、トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> に含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数を  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、及び  $\alpha_4$  とするとき「 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$ 」の関係が満たされる。なお、トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> は各々、中間転写体 13 上に 1 番目、2 番目、3 番目、及び 4 番目に重ねられるトナー像を形成する。

30

#### 【0103】

電荷減衰定数が大きいシリカ含有外添剤ほど電荷が抜け易く、ひいてはシリカ含有外添剤を備えるトナー粒子にチャージされた電荷も抜け易い。このため、「 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$ 」の関係が満たされることにより、中間転写体 13 上に重ねられた各色のトナー像を形成するトナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> のチャージアップを抑制でき、帯電量のばらつきを低減できると考えられる。その結果、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）が抑制されることが考えられる。

#### 【0104】

次に、二次転写工程は以下のように行われる。二次転写部 16 は、記録媒体 P を介して、中間転写体 13 上に重ねられた各色のトナー像に二次転写バイアス（トナー T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、及び T<sub>4</sub> の帯電極性と逆極性のバイアス）をかける。これにより、中間転写体 13 上に重ねられた各色のトナー像は、記録媒体 P に一括して転写される。なお、記録媒体 P としては、例えば用紙を用いることができる。

40

#### 【0105】

定着部 17 は、各色トナー像が転写された記録媒体 P を加熱及び / 又は加圧する。これにより、各色トナー像が記録媒体 P に定着する。その結果、記録媒体 P に画像が形成される。以上、図 1 を参照して、本実施形態に係る複数色のトナーを用いる、画像形成装置及び画像形成方法を説明した。

#### 【0106】

以上説明したように、本実施形態に係る複数色のトナー、画像形成装置、及び画像形成

50

方法によれば、トナーのチャージアップに起因する定着不良（例えば、静電オフセット）を抑制できる。

【実施例】

【0107】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は実施例の範囲に何ら限定されない。

【0108】

< 1. 測定方法 >

先ず、物性値の測定方法を説明する。

【0109】

（軟化点の測定）

結着樹脂の軟化点は、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「CF T - 500 D」）を用いて測定した。具体的には、結着樹脂（試料）を高化式フローテスターにセットした。ダイス細孔径1 mm、プランジャー荷重20 kg / cm<sup>2</sup>、及び昇温速度6 / 分という条件で、1 cm<sup>3</sup>の試料を溶融し流出させた。これにより、温度（ ） / ストローク（mm）に関するS字カーブを得た。得られたS字カーブから、試料の軟化点を読み取った。具体的には、得られたS字カーブに関して、ストロークの最大値をS<sub>1</sub>とし、低温側のベースラインのストローク値をS<sub>2</sub>とした。ストロークの値が（S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>） / 2となる温度を、試料の軟化点とした。

【0110】

（トナー母粒子の体積中位径の測定）

トナー母粒子の体積中位径（D<sub>50</sub>）は、精密粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製「コールターカウンターマルチサイザー3」）を用いて測定した。

【0111】

（シリカ含有外添剤の体積中位径の測定）

シリカ含有外添剤の体積中位径（D<sub>50</sub>）は、透過型電子顕微鏡（H - 7100FA（株式会社日立製作所製）、TEM）を用いて、倍率1,000,000倍で、100個以上のシリカ粒子のTEM写真を撮影した。得られたTEM写真の任意に選択した100個のシリカ粒子について、画像解析ソフト（三谷商事株式会社WinROOF）を用いて円相当径を測定し、その平均値を算出した。

【0112】

（電荷減衰定数の測定）

シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、静電気拡散率測定装置（株式会社ナノシーズ製「NS - D100」）を用いて、JIS C 61340 - 2 - 1に準拠した方法で測定した。以下に、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数の測定方法を詳述する。

【0113】

測定セルに試料（シリカ含有外添剤）を入れた。測定セルは、内径10 mm、深さ1 mmの凹部が形成された金属製のセルであった。スライドガラスを用いて試料を上から押し込み、セルの凹部に試料を充填した。セルの表面においてスライドガラスを往復移動させることによって、セルから溢れた試料を除去した。試料の充填量は0.04 g以上0.06 g以下であった。

【0114】

続けて、試料が充填された測定セルを、温度32.5、湿度80%RHの環境下で12時間放置した。続けて、接地させた測定セルを静電気拡散率測定装置内に置き、コロナ放電によって試料にイオンを供給して、試料を帯電させた。そして、コロナ放電終了後0.7秒経過した時点から、試料の表面電位を連続的に測定した。測定された表面電位と、式2「 $V = V_0 \cdot e^{-t/\tau}$ 」とに基づいて、電荷減衰定数（電荷減衰速度）を算出した。式2中、Vは表面電位[V]、V<sub>0</sub>は初期表面電位[V]、tは減衰時間[秒]をそれぞれ示す。また、 $\tau$ は電荷減衰定数を示す正の数である。

【0115】

10

20

30

40

50

## < 2 . トナーの調製 >

次に、トナーの調製方法を説明する。トナーの調製では、先ず、結着樹脂を調製した。得られた結着樹脂を用いて、トナー母粒子を調製した。次に、シリカ含有外添剤を調製した。得られたシリカ含有外添剤を、トナー母粒子に外添した。これにより、トナー粒子を含むトナーを調製した。なお、以下の記載において、常温とは25を意味する。

### 【 0 1 1 6 】

#### < 2 - 1 . 結着樹脂の調製 >

結着樹脂を以下のように調製した。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1.0モルと、テレフタル酸4.5モルと、無水トリメリット酸0.5モルと、酸化ジブチル錫4gとを反応容器に入れた。反応容器の内容物を、窒素雰囲気下、230で8時間反応させた。続いて、反応容器の内容物を、8.3kPaの条件で減圧留去することにより、未反応の原料を除去した。得られた反応生成物を、洗浄した後乾燥した。これにより、軟化点が120であるポリエステル樹脂を得た。

10

### 【 0 1 1 7 】

#### < 2 - 2 . トナー母粒子の調製 >

得られたポリエステル樹脂を結着樹脂として用いて、イエロートナー母粒子、シアントナー母粒子、マゼンタトナー母粒子、及びブラクトナー母粒子を以下のように調製した。

### 【 0 1 1 8 】

#### (イエロートナー母粒子)

ポリエステル樹脂100質量部、着色剤としてのフタロシアニン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントイエロー180」)4質量部、ワックスとしてのカルナバワックス(株式会社加藤洋行製「カルノウバ1号」)10質量部、及び電荷制御剤としての4級アンモニウム塩化合物(藤倉化成株式会社製「FCA201PS」)3質量部を、FMミキサー(日本コークス工業株式会社製「FM20B」)を用いて混合した。得られた混合物を、2軸押出機(東芝機械株式会社製「TEM45」)を用いて、150で熔融し混練した。得られた混練物を冷却した。冷却した混練物を、衝撃型スクリーン式微粉碎機(ホソカワミクロン株式会社製「フェザミル(FM-2S)350×600型」)を用いて粗粉碎した。得られた粗粉碎物を、超音速ジェット粉碎機(日本ニューマチック工業株式会社製「ジェットミルIDS-2」)を用いて微粉碎した。得られた微粉碎物を、分級機(日鉄鉱業株式会社製「エルボージェットEJ-LABO型」)を用いて分級した。これにより、イエロートナー母粒子を得た。イエロートナー母粒子の体積中位径(D<sub>50</sub>)は7μmであった。

20

30

### 【 0 1 1 9 】

#### (シアントナー母粒子)

フタロシアニン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントイエロー180」)4質量部の代わりに、フタロシアニン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントブルー15:1」)3質量部を用いたこと以外は、イエロートナー母粒子の調製と同様の方法で、シアントナー母粒子を調製した。

### 【 0 1 2 0 】

#### (マゼンタトナー母粒子)

フタロシアニン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントイエロー180」)4質量部の代わりに、キナクリドン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントレッド122」)3質量部を用いたこと以外は、イエロートナー母粒子の調製と同様の方法で、マゼンタトナー母粒子を調製した。

40

### 【 0 1 2 1 】

#### (ブラクトナー母粒子)

フタロシアニン顔料(山陽色素株式会社製「C.I.ピグメントイエロー180」)の代わりに、カーボンブラック(キャボット社製「REGAL(登録商標)330R」)を用いたこと以外は、イエロートナー母粒子の調製と同様の方法で、ブラクトナー母粒子

50

を調製した。

【0122】

< 2 - 3 . シリカ含有外添剤の調製 >

シリカ含有外添剤 A ~ J を、以下のように調製した。

【0123】

(シリカ含有外添剤 A)

イオン交換水 500 mL と、シリカ (親水性フュームドシリカ、日本アエロジル株式会社製「アエロジル (登録商標) 200」) 50 g とを、混合装置 (プライミクス株式会社製「T . K . ハイビスディスパーミックス HM - 3 D - 5 型」) を用いて、常温にて 30 分間、攪拌速度 30 rpm で攪拌した。これにより、シリカの水性媒体分散液を調製した。得られたシリカの水性媒体分散液を、分散液の温度が 45 になるまで加熱した。分散液の温度を 45 に維持しながら、アルミン酸ナトリウム溶液 (濃度:  $Al(OH)_3$  として 50 g / L) 500 mL と、5 N 水酸化ナトリウム水溶液とを、分散液の pH が 6 . 0 となるように同時に滴下した。滴下終了後、分散液を 30 まで冷却した。得られたシリカの水性媒体分散液に、0 . 5 N 希塩酸を添加し、分散液の pH 3 以上 pH 4 以下に調整した。これにより、シリカ (外添剤コア) の表面に、水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) を含有する被覆層を形成した。

10

【0124】

続いて、シリカの表面に形成された被覆層の表面部分を、以下のように疎水化処理した。まず、- アミノプロピルトリエトキシシラン 25 g を分散液に添加した。分散液を 4 時間攪拌した後、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を分散液に加えて、分散液の pH を 6 . 5 に調整した。分散液を、更に 2 時間攪拌した。続いて、分散液をろ過して、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを水で洗浄した。洗浄したウェットケーキを 130 で乾燥した。続いて、得られた乾燥物を、衝突板式ジェット粉砕機 (日本ニューマチック工業株式会社製「I J T - 2」) を用いて粉砕し、粉砕物を得た。粉砕において、衝突板としてセラミック製の平板を使用した。粉砕圧は 0 . 6 MPa に設定した。

20

【0125】

次に、混合装置 (プライミクス株式会社製「T . K . ハイビスディスパーミックス HM - 3 D - 5 型」) に、n - ヘキサン (和光純薬工業株式会社製「n - ヘキサン一級」) 500 mL と、アミノ変性シリコンオイル (信越化学工業株式会社製「KF 857」) 0 . 2 g とを投入した。これにより、アミノ変性シリコンオイルを n - ヘキサンに溶解させた。混合装置内のアミノ変性シリコンオイルの n - ヘキサン溶液に、得られた粉砕物 50 g を加えた。その後、混合装置の内容物を、常温にて 30 分間、攪拌速度 30 rpm で攪拌した。攪拌後、混合装置の内容物を、温度計及び攪拌羽根を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに移した。

30

【0126】

フラスコの内容物を、攪拌装置を用いて攪拌しながら、35 から 70 まで 5 / 15 分の速度で昇温した。攪拌装置として、攪拌羽根 (アズワン株式会社販売「アズワン攪拌羽根 R - 1345 型」) をモーター (アズワン株式会社販売「アズワントルネードモーター 1 - 5472 - 04」) に取り付けられた攪拌装置を使用した。その後、70 のフラスコの内容物を、設定温度 70 の減圧乾燥機を用いて、内容物の質量が減少しなくなるまで乾燥した。得られた乾燥物を、電気炉を用いて、窒素気流下において 200 で 3 時間、更に加熱した。これにより、シリカ (外添剤コア) を被覆する被覆層の表面部分を疎水化処理した。具体的には、被覆層の表面部分に含有される水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) の水酸基を、アミノプロピルシラノール基で置換した。更に、アミノプロピルシラノール基中のケイ素原子 (Si) 間に、エーテル結合を形成させた。その結果、シリカ含有外添剤 A の粗粉体を得た。

40

【0127】

得られたシリカ含有外添剤 A の粗粉体を、衝突板式ジェット粉砕機 (日本ニューマチック工業株式会社製「I J T - 2」) を用いて粉砕した。粉砕において、衝突板としてセラ

50

ミック製の平板を使用した。粉碎圧は0.6 MPaに設定した。これにより、シリカ含有外添剤Aを得た。

【0128】

得られたシリカ含有外添剤Aでは、シリカ（外添剤コア）は水酸化アルミニウムを含有する被覆層で被覆されていた。被覆層は疎水層で更に被覆されていた。シリカ含有外添剤Aの体積中位径（ $D_{50}$ ）は、20 nmであった。シリカ含有外添剤Aの電荷減衰定数は0.200であった。

【0129】

（シリカ含有外添剤B）

アルミン酸ナトリウム溶液の添加量を、500 mLから400 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Aの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Bを得た。シリカ含有外添剤Bの電荷減衰定数は0.161であった。

10

【0130】

（シリカ含有外添剤C）

アルミン酸ナトリウム溶液の添加量を、500 mLから200 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Aの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Cを得た。シリカ含有外添剤Cの電荷減衰定数は0.082であった。

【0131】

（シリカ含有外添剤D）

アルミン酸ナトリウム溶液の添加量を、500 mLから50 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Aの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Dを得た。シリカ含有外添剤Dの電荷減衰定数は0.020であった。

20

【0132】

（シリカ含有外添剤E）

イオン交換水500 mLと、シリカ（親水性フュームドシリカ、日本アエロジル株式会社製「アエロジル（登録商標）200」）50 gとを、混合装置（プライミクス株式会社製「T.K.ハイビスディスパーミックスHM-3D-5型」）を用い、常温にて30分間、攪拌速度30 rpmで攪拌した。これにより、シリカの水性媒体分散液を調製した。得られたシリカの水性媒体分散液に、水酸化マグネシウムのスラリー（濃度：50 g/L）500 mLを添加した。続いて、スラリーを含有する水性媒体分散液のpHが9になるまで、硫酸を1時間かけて滴下した。滴下後、水性媒体分散液を、80℃で1時間加熱した。その後、水性媒体分散液を30℃まで冷却した。冷却した水性媒体分散液に0.5 N希塩酸を添加して、水性媒体分散液のpHを3以上4以下に調整した。これにより、シリカ（外添剤コア）の表面に、水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）を含有する被覆層を形成した。

30

【0133】

続いて、シリカの表面に形成された被覆層の表面部分を、以下のように疎水化処理した。まず、まず、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン25 gを分散液に添加した。分散液を4時間攪拌した。攪拌後、2 N水酸化ナトリウム水溶液を分散液に加えて、分散液のpHを6.5に調整した。分散液を、更に2時間攪拌した。続いて、分散液をろ過して、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを水で洗浄した。洗浄したウェットケーキを130℃で乾燥した。続いて、衝突板式ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製「IJT-2」）を用いて粉碎し、粉碎物を得た。粉碎において、衝突板としてセラミック製の平板を使用した。粉碎圧は0.6 MPaに設定した。

40

【0134】

次に、混合装置（プライミクス株式会社製「T.K.ハイビスディスパーミックスHM-3D-5型」）に、*n*-ヘキサン（和光純薬工業株式会社製「*n*-ヘキサンー級」）500 mLと、アミノ変性シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製「KF857」）0.2 gとを投入した。これにより、アミノ変性シリコーンオイルを*n*-ヘキサンに溶解させた。混合装置内のアミノ変性シリコーンオイルの*n*-ヘキサン溶液に、得られた粉碎物

50

50 gを加えた。その後、混合装置の内容物を、常温にて30分間、攪拌速度30 rpmで攪拌した。攪拌後、混合装置の内容物を、温度計及び攪拌羽根を備えた1リットルのセパラブルフラスコに移した。

【0135】

フラスコの内容物を、攪拌装置を用いて攪拌しながら35 から70 まで5 / 15分の速度で昇温した。攪拌装置として、攪拌羽根（アズワン株式会社販売「アズワン攪拌羽根R-1345型」）を、モーター（アズワン株式会社販売「アズワントルネードモーター1-5472-04」）に取り付けた攪拌装置を使用した。その後、70 のフラスコの内容物を、設定温度70 の減圧乾燥機を用いて、内容物の質量が減少しなくなるまで乾燥した。得られた乾燥物を、電気炉を用いて、窒素気流下において200 で3時間、更に加熱した。これにより、シリカ（外添剤コア）を被覆する被覆層の表面部分を疎水化処理した。具体的には、被覆層の表面部分に含有される水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）の水酸基をアミノプロピルシラノール基で置換した。更に、アミノプロピルシラノール基中のケイ素原子（Si）間に、エーテル結合を形成させた。その結果、シリカ含有外添剤Eの粗粉体を得た。

10

【0136】

得られたシリカ含有外添剤Eの粗粉体を、衝突板式ジェット粉砕機（日本ニューマチック工業株式会社製「IJT-2」）を用いて粉砕した。粉砕において、衝突板としてセラミック製の平板を使用した。粉砕圧は0.6 MPaに設定した。これにより、シリカ含有外添剤Eを得た。

20

【0137】

得られたシリカ含有外添剤Eでは、シリカ（外添剤コア）は水酸化マグネシウムを含有する被覆層で被覆されていた。被覆層は疎水層で更に被覆されていた。シリカ含有外添剤Eの体積中位径（ $D_{50}$ ）は、20 nmであった。シリカ含有外添剤Eの電荷減衰定数は0.200であった。

【0138】

（シリカ含有外添剤F）

水酸化マグネシウムのスラリーの添加量を、500 mLから400 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Eの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Fを得た。シリカ含有外添剤Fの電荷減衰定数は0.160であった。

30

【0139】

（シリカ含有外添剤G）

水酸化マグネシウムのスラリーの添加量を、500 mLから200 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Eの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Gを得た。シリカ含有外添剤Gの電荷減衰定数は0.080であった。

【0140】

（シリカ含有外添剤H）

水酸化マグネシウムのスラリーの添加量を、500 mLから50 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Eの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Hを得た。シリカ含有外添剤Hの電荷減衰定数は0.020であった。

40

【0141】

（シリカ含有外添剤I）

イオン交換水500 mLと、シリカ（親水性フュームドシリカ、日本アエロジル株式会社製「アエロジル（登録商標）200」）50 gとを、混合装置（プライミクス株式会社製「T.K.ハイビスディスパーミックスHM-3D-5型」）を用いて、常温にて30分間、攪拌速度30 rpmで攪拌した。これにより、シリカの水性媒体分散液を調製した。得られたシリカの水性媒体分散液に、-アミノプロピルトリエトキシシラン25 gを添加した。分散液を4時間攪拌した後、分散液に2 N水酸化ナトリウム水溶液を加えて、分散液のpHを6.5に調整した。pH調整後、分散液を更に2時間攪拌した。続いて、分散液をろ過して、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを水で洗浄した。洗

50

浄したウェットケーキを130℃で乾燥した。続いて、得られた乾燥物を、衝突板式ジェット粉砕機（日本ニューマチック工業株式会社製「IJT-2」）を用いて粉砕し、粉砕物を得た。粉砕において、衝突板としてセラミック製の平板を使用した。粉砕圧は0.6 MPaに設定した。

#### 【0142】

次に、混合装置（プライミクス株式会社製「T.K.ハイビスディスパーミクスHM-3D-5型」）に、n-ヘキサン（和光純薬工業株式会社製「n-ヘキサンー級」）500 mLと、アミノ変性シリコンオイル（信越化学工業株式会社製「KF857」）0.2 gとを投入した。これにより、アミノ変性シリコンオイルをn-ヘキサンに溶解させた。混合装置内のアミノ変性シリコンオイルのn-ヘキサン溶液に、得られた粉砕物50 gを加えた。その後、混合装置の内容物を、常温にて30分間、攪拌速度30 rpmで攪拌した。攪拌後、混合装置の内容物を、温度計及び攪拌羽根を備えた1リットルのセパラブルフラスコに移した。

10

#### 【0143】

フラスコの内容物を、攪拌装置を用いて攪拌しながら、35℃から70℃まで5/15分の速度で昇温した。攪拌装置として、攪拌羽根（アズワン株式会社販売「アズワン攪拌羽根R-1345型」）をモーター（アズワン株式会社販売「アズワントルネードモーター1-5472-04」）に取り付けた攪拌装置を使用した。その後、70℃のフラスコの内容物を、設定温度70℃の減圧乾燥機を用いて、内容物の質量が減少しなくなるまで乾燥した。得られた乾燥物を、電気炉を用いて、窒素気流下において200℃で3時間、更に加熱した。これにより、シリカ（外添剤コア）の表面部分を疎水化处理した。具体的には、シリカの表面に存在する水酸基を、アミノプロピルシラノール基で置換した。更に、アミノプロピルシラノール基中のケイ素原子（Si）間に、エーテル結合を形成させた。その結果、シリカ含有外添剤Iの粗粉体を得た。

20

#### 【0144】

得られたシリカ含有外添剤Iの粗粉体を、衝突板式ジェット粉砕機（日本ニューマチック工業株式会社製「IJT-2」）を用いて粉砕した。粉砕において、衝突板としてセラミック製の平板を使用した。粉砕圧は0.6 MPaに設定した。これにより、シリカ含有外添剤Iを得た。

#### 【0145】

得られたシリカ含有外添剤Iでは、シリカ（外添剤コア）が疎水層で被覆されていた。シリカ含有外添剤Iの体積中位径（ $D_{50}$ ）は、20 nmであった。シリカ含有外添剤Iの電荷減衰定数は0.005であった。

30

#### 【0146】

（シリカ含有外添剤J）

アルミン酸ナトリウム溶液の添加量を、500 mLから600 mLに変更した以外は、シリカ含有外添剤Aの調製と同様にして、シリカ含有外添剤Jを得た。シリカ含有外添剤Jの電荷減衰定数は0.241であった。

#### 【0147】

シリカ含有外添剤A～Jについて、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数、シリカ（外添剤コア）の含有量、及び金属水酸化物（被覆層）の種類と含有量とを、表1に示す。表1中、「 $\alpha$ 」はシリカ含有外添剤の電荷減衰定数を示す。「含有率」は、シリカの質量（含有量）に対する金属水酸化物の含有量の比率を示す。

40

#### 【0148】

【表 1】

シリカ含有 外添剤	$\alpha$	外添剤コア	被覆層		
		シリカ	金属水酸化物		
		含有量 [質量部]	種類	含有量 [質量部]	含有率 [質量%]
A	0.200	50.0	Al(OH) <sub>3</sub>	25.0	50.0
B	0.161	50.0	Al(OH) <sub>3</sub>	20.0	40.0
C	0.082	50.0	Al(OH) <sub>3</sub>	10.0	20.0
D	0.020	50.0	Al(OH) <sub>3</sub>	2.5	5.0
E	0.200	50.0	Mg(OH) <sub>2</sub>	25.0	50.0
F	0.160	50.0	Mg(OH) <sub>2</sub>	20.0	40.0
G	0.080	50.0	Mg(OH) <sub>2</sub>	10.0	20.0
H	0.020	50.0	Mg(OH) <sub>2</sub>	2.5	5.0
I	0.005	50.0	なし	0.0	0.0
J	0.241	50.0	Al(OH) <sub>3</sub>	30.0	60.0

10

20

## 【0149】

&lt; 2 - 4 . 外添処理 &gt;

以下のようにして、得られたシリカ含有外添剤を、トナー母粒子（マゼンタ、シアン、イエロー、及びブラックトナー母粒子）に外添させた。これにより、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、及びブラックトナーを調製した。

## 【0150】

30

(マゼンタトナー)

マゼンタトナー母粒子100質量部、シリカ含有外添剤1.5質量部、酸化チタン（テイカ株式会社製「MT-500B」、未処理の酸化チタン微粒子）1.0質量部を、容器に投入した。容器の内容物を、FMミキサー（日本コークス工業株式会社製「FM-10B」）を用いて、回転速度3500rpmで5分間混合した。これによりマゼンタトナーを得た。その後、得られたトナーを、200メッシュ（目開き75 $\mu$ m）の篩を用いて篩別した。これにより、多数のトナー粒子を含むトナーが製造された。なお、各実施例、及び各比較例で使用されるマゼンタトナーには、シリカ含有外添剤として、表2に示す種類のシリカ含有外添剤を使用した。

## 【0151】

40

(シアントナー)

マゼンタトナー母粒子をシアントナー母粒子に変更した以外は、マゼンタトナーの調製と同様にして、シアントナーを調製した。なお、各実施例、及び各比較例で使用されるシアントナーには、シリカ含有外添剤として、表2に示す種類のシリカ含有外添剤を使用した。

## 【0152】

(イエロートナー)

マゼンタトナー母粒子をイエロートナー母粒子に変更した以外は、マゼンタトナーの調製と同様にして、イエロートナーを調製した。なお、各実施例、及び各比較例で使用されるイエロートナーには、シリカ含有外添剤として、表2に示す種類のシリカ含有外添剤を

50

使用した。

【0153】

(ブラックトナー)

マゼンタトナー母粒子をブラックトナー母粒子に変更した以外は、マゼンタトナーの調製と同様にして、ブラックトナーを調製した。なお、各実施例、及び各比較例で使用されるブラックトナーには、シリカ含有外添剤として、表2に示す種類のシリカ含有外添剤を使用した。

【0154】

<3.二成分現像剤の調製>

得られたマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、及びブラックトナーの何れかと、キャリアとを混合して、二成分現像剤を調製した。

10

【0155】

先ず、以下のようにしてキャリアを調製した。エポキシ樹脂(三菱化学株式会社製「jER(登録商標)1004」)2kgを、アセトン20リットルに溶解させた。得られた溶液に、ジエチレントリアミン100gと無水フタル酸150gとを添加し混合した。得られた混合液を、流動層コーティング装置(フロイント産業株式会社製「スパイラフロー(登録商標)SFC-5」)を用いて、80の熱風を送り込みながら、キャリアコア10kgにスプレーした。キャリアコアとしては、Mn-Mg-Sr系フェライトコア(パウダーテック株式会社製「EF-35」、粒子径35 $\mu$ m)を用いた。その結果、キャリアコアが、未硬化の有機層(流動層)で被覆された。未硬化の有機層(流動層)で被覆されたキャリアコアを、乾燥機を用いて、180で1時間加熱した。これにより、流動層を硬化させた。その結果、キャリアコアと、キャリアコアを覆う樹脂層(コート層)とを有するキャリアが得られた。

20

【0156】

次に、得られたキャリアと、キャリアの質量に対して10質量%のトナー(マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、又はブラックトナー)とを、ボールミルを用いて30分間混合した。これにより、二成分現像剤(マゼンタ用、シアン用、イエロー用、又はブラック用二成分現像剤)を調製した。

【0157】

<4.静電オフセット、及び転写散りの評価>

調製した二成分現像剤を用いて画像を形成し、転写散り、及び静電オフセットを評価した。評価機として、カラー複合機(京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「TASKALFA 5551ci」)を用いた。二成分現像剤を、評価機の現像器に投入した。投入した二成分現像剤に対応するトナーを、評価機のトナーコンテナに投入した。

30

【0158】

詳しくは、評価機は、4つの現像器(第1~第4現像器)を有していた。第1現像器は、一次転写の最上流に位置していた(最も早く一次転写される位置にあった)。第1~第4現像器は、第1現像器を基準として、一次転写の下流(一次転写のタイミングが遅くなる側)に向かう方向に、第1現像器、第2現像器、第3現像器、及び第4現像器の順で配置されていた。第1現像器にはマゼンタ用二成分現像剤を投入した。第2現像器にはシアン用二成分現像剤を投入した。第3現像器にはイエロー用二成分現像剤を投入した。第4現像器にはブラック用二成分現像剤を投入した。

40

【0159】

静電オフセット、及び転写散りの評価では、上記評価機を用いて、100枚の評価用紙に評価用画像を連続して形成した。評価用画像として、印字率100%のソリッド部と印字率50%のハーフトーン部と文字部とを含む画像を使用した。評価用紙として、モンディ社製「Color Copy(登録商標)」(A4サイズ、90g/m<sup>2</sup>)を使用した。

【0160】

トナーの静電オフセットの評価を以下のように評価した。具体的には、上記のようにして形成された100枚目の画像(主に、印字率100%のソリッド部)について、静電オ

50

フセットの発生の有無を観察した。観察結果から、下記評価基準に従い、静電オフセットを評価した。なお、静電オフセットが発生すると、画像中に、印字率100%のソリッド部に対応する画像が、定着ローラーの回転周期毎に現れる。

(静電オフセットの評価基準)

A：静電オフセットが観察されず、画像品質は極めて良好である。

B：静電オフセットが観察され、画像品質が悪い。

【0161】

トナーの転写散りを以下のように評価した。具体的には、上記のようにして形成された100枚目の画像(主に、文字部)について、光学顕微鏡を用いて倍率50倍で、転写散りの有無を観察した。観察結果から、下記評価基準に従い、転写散りを評価した。なお、転写散りが発生すると、形成画像の文字部の周囲に、トナーによる微細な点が現れる。

(転写散りの評価基準)

A：転写散りが観察されず、画像品質は極めて良好である。

B：転写散りが観察され、画像品質が悪い。

【0162】

静電オフセット、及び転写散りの評価結果から、下記評価基準に従い、総合評価を行った。

(総合評価基準)

(非常に良好)：静電オフセットの評価がAであった。更に、転写散りの評価もAであった。

(良好)：静電オフセットの評価がAであった。転写散りの評価はBであった。

×(不良)：静電オフセットの評価がBであった。

【0163】

各実施例、及び各比較例に関し、トナーの静電オフセット、トナーの転写散り、及び総合評価の評価結果を、表2に示す。

【0164】

【表2】

転写順	1番目		2番目		3番目		4番目		静電 オフセット	転写チリ	総合評価
	トナー		マゼンタ		シアン		イエロー				
シリカ含有外添剤	種類	$\alpha_1$	種類	$\alpha_2$	種類	$\alpha_3$	種類	$\alpha_4$			
実施例1	A	0.200	B	0.161	C	0.082	D	0.020	A	A	◎
実施例2	E	0.200	F	0.160	G	0.080	H	0.020	A	A	◎
実施例3	E	0.200	B	0.161	C	0.082	I	0.005	A	A	◎
実施例4	J	0.241	B	0.161	G	0.080	I	0.005	A	B	○
比較例1	I	0.005	G	0.080	B	0.161	A	0.200	B	A	×
比較例2	F	0.160	C	0.082	I	0.005	I	0.005	B	A	×

【0165】

実施例1～4に係る複数色のトナー(マゼンタ、シアン、イエロー、及びブラックの4色トナー)は、各々、シリカ含有外添剤を備えるトナー粒子を含んでいた。更に、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数は、「 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$ 」の関係性を有していた。そのため、表2に示されるように、これらの複数色のトナーを用いて形成された画像では、静電オフセットが観察されなかった。このことから、これらの複数色のトナーは、トナーのチャージアップに起因する定着不良を抑制できると考えられる。

【0166】

実施例1～3に係る複数色のトナー(マゼンタ、シアン、イエロー、及びブラックの4色トナー)は、各々、中間転写体上に1番目に重ねられるマゼンタトナー像を形成するマ

ゼンタトナーに含まれるトナー粒子が備えるシリカ含有外添剤の電荷減衰定数  $\alpha_1$  が、温度  $32.5$ 、湿度  $80\%RH$  の環境下で、 $0.020$  以上  $0.200$  以下であった。そのため、表 2 に示されるように、これらの複数色のトナーを用いて形成された画像では、静電オフセットだけでなく、転写散りも観察されなかった。このことから、これらの複数色のトナーは、定着不良の抑制に加えて、二次転写時のトナーの帯電量不足に起因する二次転写不良も抑制できると考えられる。

【0167】

比較例 1 及び 2 に係る複数色のトナー（マゼンタ、シアン、イエロー、及びブラックの 4 色トナー）では、シリカ含有外添剤の電荷減衰定数が、 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$  の関係を有していなかった。そのため、複数色のトナーのうちの少なくとも 1 つに、チャージアップが引き起こされたと考えられる。その結果、表 2 に示されるように、これらの複数色のトナーを用いて形成された画像では、静電オフセットが観察された。

10

【産業上の利用可能性】

【0168】

本発明に係る複数色のトナー、画像形成装置、及び画像形成方法は、例えば、電子写真法、静電記録法、又は静電印刷法を採用する画像形成装置において画像を形成するために用いることができる。

【符号の説明】

【0169】

- 100 画像形成装置
- 11a ~ 11d 現像部
- 12a ~ 12d 静電潜像担持体
- 13 中間転写体
- 14a 駆動ローラー
- 14b 従動ローラー
- 14c テンションローラー
- 15a ~ 15d 一次転写部
- 16 二次転写部
- 17 定着部
- 18 クリーニングローラー
- P 記録媒体

20

30

【図 1】

