

(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2007-121411

(P2007-121411A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 384	2H005
<b>G03G 9/097 (2006.01)</b>	G03G 9/08 331	
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 344	
	G03G 9/08 365	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2005-309845 (P2005-309845)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成17年10月25日(2005.10.25)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	神山 幹夫 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
		(72) 発明者	林 健司 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AA06 AA15 AB06 CA08 CA14 CA23 DA01 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法およびトナー並びに画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂および荷電制御剤を含有する重合トナーであって、長期間にわたって安定した帯電性が得られると共に細線再現性に優れ、荷電制御剤の遊離現象を発生させずに、高画質な画像を長期間にわたって安定的に形成することができるトナーの製造方法、およびトナー、並びに当該トナーを用いた画像形成方法の提供。

【解決手段】 トナーの製造方法は、炭化水素基および酸性基を有する界面活性剤が含有された水系媒体中において、少なくとも1種の2価以上のカルボン酸と少なくとも1種の2価以上のアルコールとを含有する重合性単量体成分および荷電制御剤を含有する樹脂粒子形成用組成物からなる油滴を形成させ、油滴においてカルボン酸とアルコールとを重縮合させて荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得る重合工程と、少なくとも当該荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる凝集工程とを有することを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

長鎖の炭化水素基および酸性基を有する化合物よりなる界面活性剤が含有された水系媒体中において、少なくとも 1 種の 2 価以上のカルボン酸と少なくとも 1 種の 2 価以上のアルコールとを含有する重合性単量体成分および荷電制御剤を含有する樹脂粒子形成用組成物からなる油滴を形成させ、当該油滴において前記カルボン酸と前記アルコールとを重縮合させて荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得る重合工程と、

少なくとも当該荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる凝集工程とを有することを特徴とするトナーの製造方法。

## 【請求項 2】

前記重合工程において形成される油滴の数平均一次粒子径が 50 nm ~ 500 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

10

## 【請求項 3】

水系媒体中に含有される界面活性剤が、臨界ミセル濃度以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 4】

界面活性剤の酸性基が、スルホン酸基、リン酸基およびカルボン酸基のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 5】

界面活性剤は、その炭化水素基が炭素数 8 ~ 40 のものであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

20

## 【請求項 6】

前記重合工程が行われた水系媒体において、前記凝集工程が行われることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 7】

重合性単量体成分が、少なくとも 1 種の 3 価以上のカルボン酸および / または少なくとも 1 種の 3 価以上のアルコールを含有するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 8】

樹脂粒子形成用組成物が、さらにワックスを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれかに記載のトナーの製造方法によって得られることを特徴とするトナー。

## 【請求項 10】

形状係数が 1.0 ~ 1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 65 個数% 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のトナー。

## 【請求項 11】

形状係数の変動係数が 16% 以下であるトナー粒子からなることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載のトナー。

40

## 【請求項 12】

個数粒度分布における個数変動係数が 27% 以下であるトナー粒子からなることを特徴とする請求項 9 ~ 請求項 11 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 13】

角がないトナー粒子の割合が 50 個数% 以上であることを特徴とする請求項 9 ~ 請求項 12 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 14】

潜像担持体上に形成された潜像をトナーを含む現像剤で現像し、可視化した後に転写材にトナーを転写する工程を含む画像形成方法において、前記トナーとして、請求項 9 ~ 請求項 13 のいずれかに記載のトナーが用いられることを特徴とする画像形成方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、トナーの製造方法およびこの製造方法によって得られるトナー並びに画像形成方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真方式による画像形成方法によって画像を形成するに際して、画像の高画質化を図るためにトナーの小粒径化が求められており、この要請に応じて重合トナーが製造されている。この重合トナーは、乳化重合法などの重合法による重合工程を経ることによって得られる樹脂粒子、着色剤粒子および必要に応じてその他の粒子などのトナー構成成分の粒子を凝集させて得られるトナー粒子により、構成されるものである。

10

従来、重合トナーを得るための樹脂粒子としては、乳化剤を含有してなる水系媒体中に原料の重合性単量体成分を分散させて油滴を形成させ、重合開始剤を添加することで油滴においてラジカル重合が行われる乳化重合法によって調製した、例えばスチレン-アクリル系樹脂粒子が挙げられる（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

## 【0003】

しかしながら、このようなトナーの製造方法においては、ラジカル重合に用いることができる単量体の種類が限定されるために、得られるトナーがビニル系樹脂粒子やアクリル系樹脂粒子よりなるトナー粒子からなるものに限定されてしまう。

20

## 【0004】

そして、ポリエステル樹脂は、その優れた粘弾性により得られるトナーが定着性に優れたものとなることから、ポリエステル樹脂よりなるトナー粒子を含有するトナーが望まれている。一方、ポリエステル樹脂のみよりなるトナー粒子からなるトナーにおいては、ポリエステル樹脂の特有の構造に起因して摩擦帯電により高い負帯電性が発揮され、所望の帯電性に制御することが困難である場合がある。すなわち、ポリエステル樹脂はそれ自体が高い絶縁性を有するものであることから、発生した電荷がリークされずにトナー粒子に蓄積され続け、このために、長期間にわたって画像形成を行うとトナーの帯電性が変化してしまい、この結果、現像性が変化して長期間にわたって安定的に画像を形成することができない、という問題がある。

30

このため、長期間にわたって安定した帯電性を発揮させるために、例えばトナー粒子を構成するポリエステル樹脂中に荷電制御剤を添加することにより、帯電性を制御することが広く行われている。

## 【0005】

しかしながら、荷電制御剤を高い均一性でポリエステル樹脂中に分散させることは難しく、その結果、形成されたトナー粒子からの荷電制御剤の遊離現象が発生して、遊離された荷電制御剤が例えば二成分現像剤においてはキャリアへ移行、一成分現像剤においては現像スリーブなどへ移行することによりトナーの帯電量が大きく低減され、結局、カブリやトナー飛散などの異常画像を生じ、長期間にわたって安定した画像を形成することが困難となってしまう。

40

特に、カラートナーによるトナー像を複数重ねてカラー画像を形成する画像形成方法では、帯電量などの微小変化による現像トナー量の僅かな変化により、色再現性が大きく低減されてしまう。

## 【0006】

ポリエステル樹脂中に荷電制御剤を高い均一性で分散することが難しい理由としては、明確ではないが、例えば、従来の、ポリエステル樹脂および荷電制御剤を溶融・混練した後に粉碎して粒子を形成する方法においては、溶融・混練工程において荷電制御剤自体がいわゆる金属錯体構造を有する結晶構造が堅固な物質であるためにポリエステル樹脂中に細かく分散させることができず、このため、粉碎工程において荷電制御剤の凝集体が粉碎核となって荷電制御剤が粉碎トナーの表面に露出した状態が形成され易い、あるいは、荷

50

電制御剤のみからなる凝集粒子が形成され易いものと推定される。

また、ポリエステル樹脂および荷電制御剤を共溶媒に溶解させて水系媒体中に分散させ、次いで脱溶媒して粒子を形成する方法においては、荷電制御剤が共溶媒に完全に溶解されないことがあるために、脱溶媒段階において荷電制御剤成分がポリエステル樹脂成分よりも早く析出して粒径の大きな荷電制御剤の凝集体が形成されることとなり、その結果として、ポリエステル樹脂からの遊離現象などが発生しやすくなっているものと推定される。

【特許文献1】特開2000-214629号公報

【特許文献2】特開2001-125313号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、ポリエステル樹脂および荷電制御剤を含有する重合トナーであって、長期間にわたって安定した帯電性が得られると共に細線再現性に優れ、しかも、荷電制御剤の遊離現象などを発生させずに、高画質な画像を長期間にわたって安定的に形成することができるトナーの製造方法、およびこのトナーの製造方法によって得られるトナー、並びに当該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のトナーの製造方法は、長鎖の炭化水素基および酸性基を有する化合物よりなる界面活性剤が含有された水系媒体中において、少なくとも1種の2価以上のカルボン酸と少なくとも1種の2価以上のアルコールとを含有する重合性単量体成分および荷電制御剤を含有する樹脂粒子形成用組成物からなる油滴を形成させ、当該油滴において前記カルボン酸と前記アルコールとを重縮合させて荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得る重合工程と、

少なくとも当該荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる凝集工程とを有することを特徴とする。

【0009】

本発明のトナーの製造方法においては、前記重合工程において形成される油滴の数平均一次粒子径が50nm～500nmであることが好ましい。

【0010】

本発明のトナーの製造方法においては、水系媒体中に含有される界面活性剤が、臨界ミセル濃度以下であることが好ましく、また、界面活性剤の酸性基が、スルホン酸基、リン酸基およびカルボン酸基のいずれかであることが好ましく、さらに、界面活性剤は、その炭化水素基が炭素数8～40のものであることが好ましい。

【0011】

本発明のトナーの製造方法においては、前記重合工程が行われた水系媒体において、前記凝集工程が行われることが好ましい。

【0012】

本発明のトナーの製造方法においては、重合性単量体成分が、少なくとも1種の3価以上のカルボン酸および/または少なくとも1種の3価以上のアルコールを含有するものであることが好ましい。

【0013】

本発明のトナーの製造方法においては、樹脂粒子形成用組成物が、さらにワックスを含有する構成とすることができる。

【0014】

本発明のトナーは、上記のトナーの製造方法によって得られることを特徴とする。

また、本発明のトナーは、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることが好ましく、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒

10

20

30

40

50

子からなることが好ましく、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることが好ましく、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることが好ましい。

【0015】

本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に形成された潜像をトナーを含む現像剤で現像し、可視化した後に転写材にトナーを転写する工程を含む画像形成方法において、前記トナーとして、上記のトナーが用いられることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂の原料である2価以上のカルボン酸および2価以上のアルコールと、離型剤である荷電制御剤とが共存してなる油滴を水系媒体中で調製し、荷電制御剤の存在下で前記カルボン酸と前記アルコールとの重縮合によりポリエステル樹脂を形成させることによって、荷電制御剤がポリエステル樹脂中に高い均一性で分散された荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を調製し、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を着色剤粒子などと共に水系媒体中で会合させることによって、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子による重合トナーを簡単に調製できることを見出した。

【0017】

本発明のトナーの製造方法によれば、重合工程においてポリエステル樹脂の原料および荷電制御剤を含有した油滴において、水系媒体中で荷電制御剤の存在下に重縮合によりポリエステル樹脂が調製されるので、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子によるトナーを簡単に製造することができる。

すなわち、ポリエステル樹脂それ自体と荷電制御剤との混合工程なしに、ポリエステル樹脂を重合するための原料と荷電制御剤とを混合、あるいは溶解させ、特定の酸性基を有する界面活性剤が含有された水系媒体中に分散させて油滴を形成させ、次いで、ポリエステル樹脂粒子の原料である2価以上のカルボン酸および2価以上のアルコールを、荷電制御剤の存在下で重縮合させることで、荷電制御剤が高い均一性で分散された荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を簡単に調製することができ、従って、当該荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を着色剤粒子などと共に凝集させてトナー粒子を得ることによって、荷電制御剤が高い均一性で分散されたトナーを簡単に製造することができる。

【0018】

また、本発明のトナーの製造方法において、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を調製するための重合性単量体成分として、少なくとも1種の、3価以上のカルボン酸または3価以上のアルコールを含有するものを用いることで、重合工程において架橋構造の荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得ることができ、従って、架橋構造の荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を含有するトナーを簡単に製造することができる。

【0019】

さらに、本発明のトナーの製造方法において、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を凝集させる凝集工程を、重合工程において油滴を形成した水系媒体において行うことで、重合工程および凝集工程を反応容器の移し替えなどを行うことなく連続して行うことができるため、トナーをより簡単に製造することができる。

【0020】

本発明のトナーによれば、基本的に、これを構成するトナー粒子が、荷電制御剤がポリエステル樹脂中に高い均一性で分散された荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を有するものであるために、トナーに含有されたポリエステル樹脂が有する高い負帯電性を維持しながら、荷電制御剤の有する高い帯電立ち上がり特性および電荷をリークする特性が共に発揮されることによって、安定した帯電性が長期間にわたって得られ、さらに、トナー粒子において荷電制御剤の遊離現象などが発生することがない。

また、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子が特定の重合工程を経て得られるものであるために、小粒径でかつ粒子間のバラツキがなく、帯電量分布がシャープであるトナ

10

20

30

40

50

一粒子が得られて転写材への優れた定着性が実現されると共に、形成される画像について優れた細線再現性が実現され、その結果、高画質な画像を長期間にわたって安定的に形成することができる。

【0021】

本発明の画像形成方法によれば、上記のトナーを使用するために、高画質な画像を長期間にわたって安定的に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明のトナーは、以下に詳述するトナーの製造方法によって得られる重合トナーであって、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を必要に応じて着色剤粒子などと共に凝集させてなるトナー粒子によって、構成されるものである。

10

【0023】

<トナーの製造方法>

本発明のトナー製造方法は、長鎖の炭化水素基および酸性基を有する化合物よりなる界面活性剤（以下、「酸性基含有界面活性剤」ともいう。）が含有された水系媒体中において、少なくとも1種の2価以上のカルボン酸（以下、「多価カルボン酸」という。）および少なくとも1種の2価以上のアルコール（以下、「多価アルコール」という。）よりなる重合性単量体成分および荷電制御剤を含有する樹脂粒子形成用組成物からなる油滴を形成させ、当該油滴において荷電制御剤の存在下に多価カルボン酸と多価アルコールとを重縮合させることによって荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得る重合工程と、少なくとも当該荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で凝集させてトナー粒子を得る凝集工程とを有する。

20

【0024】

このようなトナーの製造方法の一例としては、

（1）多価カルボン酸、多価アルコールおよび荷電制御剤を混合して樹脂粒子形成用組成物を調製し、当該樹脂粒子形成用組成物を酸性基含有界面活性剤が含有された水系媒体中に分散させる油滴形成工程、

（2）得られる樹脂粒子形成用組成物の水系分散系を重合処理することにより、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の分散液を調製する重合工程、

（3）得られる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子、着色剤粒子、および必要に応じてワックス粒子などのトナー構成成分の粒子を水系媒体中で凝集して融着させてトナー粒子を得る凝集工程、

30

（4）得られるトナー粒子を水系媒体中より濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、

（5）洗浄処理されたトナー粒子の乾燥工程

から構成された方法が挙げられ、

（6）乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程

を加えてもよい。

【0025】

（1）油滴形成工程；

多価カルボン酸および多価アルコールが含有されてなる重合性単量体成分および荷電制御剤からなる樹脂粒子形成用組成物が、臨界ミセル濃度以下の濃度の酸性基含有界面活性剤が溶解された水系媒体中に添加され、機械的エネルギーを利用して分散されて油滴が形成される。

40

【0026】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば高速回転するローターを備えた攪拌装置「クリアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げるができる。

また、油滴は、分散した状態で数平均一次粒子径が50～500nmとされることが好

50

ましく、更に好ましくは70～300nmである。

油滴の数平均一次粒子径は、例えば電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）によって測定することができる。

#### 【0027】

本発明でいうところの「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いう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶剤を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶剤を使用することが好ましい。

10

#### 【0028】

〔酸性基含有界面活性剤〕

本発明のトナーの製造方法において用いられる酸性基含有界面活性剤は、長鎖の炭化水素基よりなる疎水性基と酸性基よりなる親水基とを有する化合物である。

ここに、「長鎖の炭化水素基」とは、主鎖の炭素数が8以上である炭化水素基により構成されているものを示し、この長鎖の炭化水素基としては、例えば炭素数が8～40のアルキル基、アルキル基を置換基として有してもよい芳香族炭化水素基などが挙げられ、好ましくは炭素数が8～30のアルキル基を有するフェニル基を挙げることができる。

#### 【0029】

この酸性基含有界面活性剤を構成する酸性基としては、高い酸性を有するものが好ましく、例えばスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などを挙げることができ、これらのうち、スルホン酸基が好ましい。

20

酸性基含有界面活性剤の具体的な好ましい例として、長鎖の炭化水素基を有するスルホン酸、カルボン酸、リン酸を挙げることができる。具体的な例としては、ドデシルスルホン酸、エイコシルスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびエイコシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類、ドデシルカルボン酸などのカルボン酸類、ドデシルリン酸、エイコシルリン酸などのリン酸類などを挙げることができ、特に好ましくは前記スルホン酸類の化合物である。

#### 【0030】

酸性基含有界面活性剤は、酸性基および長鎖の炭化水素基が種々の無機基あるいは有機基を介して結合されたものとすることができるが、酸性基および長鎖の炭化水素基が直接結合されたものであることが好ましい。この理由としては明確ではないが、疎水性基である長鎖の炭化水素基と親水性基である酸性基とが直結した構造であることで、水系媒体中において水系媒体（水相）へ酸性基が配向すると共に樹脂粒子形成用組成物よりなる油滴（油相）へ疎水性基が配向する状態が確実に実現され、油滴の安定化が得られると共に重縮合反応において生成する水を効果的に水相へ排出することができるためであると推定される。

30

#### 【0031】

この酸性基含有界面活性剤は、水系媒体中において臨界ミセル濃度以下の濃度となる量が含有されることが必要である。水系媒体中に酸性基含有界面活性剤が臨界ミセル濃度以下の濃度となる量が含有されることによって、水系媒体中においてミセルを形成させずに油滴を安定に形成させることができる。また、過剰な界面活性剤が存在していないために、安定した油滴が形成された状態ではすべての界面活性剤が当該油滴の周囲において適正に配向しているものと予想され、このような適正な配向状態によって、下記（2）に詳述する重合工程における重縮合反応の脱水に係る触媒としての機能が確実に発揮されて重縮合反応の反応速度を高くすることができるものと推定される。

40

具体的には、酸性基含有界面活性剤は、水系媒体中において臨界ミセル濃度以下であればよく、具体的には臨界ミセル濃度の80%以下、さらに好ましくは70%以下であるが、限定されるものではない。酸性基含有界面活性剤の含有量の下限值は、ポリエステルを得るための重縮合反応において触媒の作用が発揮される程度であればよく、この下限値を

50

含めると、酸性基含有界面活性剤の含有量は、より具体的には、水系媒体中の 0.01 ~ 2 質量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量%である。

#### 【0032】

水系媒体中には、重合性単量体成分および荷電制御剤を含有する樹脂粒子形成用組成物よりなる油滴の安定化のために、適宜のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を含有させてもよい。

#### 【0033】

##### 〔多価カルボン酸〕

本発明のトナーの製造方法に用いられる重合性単量体成分に含有される多価カルボン酸は、2価以上のカルボン酸であって、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、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、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸などのジカルボン酸類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、あるいは酸塩化物などの3価以上のカルボン酸類などを挙げることができる。

多価カルボン酸は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0034】

多価カルボン酸として3価以上のカルボン酸類を用いると、重合工程において架橋構造のポリエステル樹脂よりなる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得ることができる。

3価以上のカルボン酸類の使用割合は、多価カルボン酸全体の0.1質量%~10質量%であることが好ましい。

#### 【0035】

##### 〔多価アルコール〕

本発明のトナーの製造方法に用いられる重合性単量体成分に含有される多価アルコールは、2価以上のアルコールであって、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,7-ヘプタングリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールAなどのジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの3価以上の多価脂肪族アルコール類；上記3価以上の多価脂肪族アルコール類のアルキレンオキサイド付加物などを挙げることができる。

多価アルコールは、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0036】

多価アルコールとして3価以上の多価脂肪族アルコール類、またはそのアルキレンオキサイド付加物を用いると、重合工程において架橋構造のポリエステル樹脂よりなる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を得ることができる。

3価以上の多価脂肪族アルコール類、またはそのアルキレンオキサイド付加物の使用割合は、多価アルコール全体の0.1質量%~10質量%であることが好ましい。

#### 【0037】

上記の多価アルコールと多価カルボン酸との比率は、多価アルコールの水酸基[OH]と多価カルボン酸のカルボキシル基[COOH]との当量比[OH]/[COOH]が、好ましくは1.5/1~1/1.5、更に好ましくは1.2/1~1/1.2である。

10

20

30

40

50

多価アルコールと多価カルボン酸との比率が上記の範囲であることにより、所望の分子量を有するポリエステル樹脂を確実に得ることができる。

【0038】

多価カルボン酸および多価アルコールとしては、これらが重縮合されることによって得られるポリエステル樹脂のガラス転移点温度が20～90、軟化点温度が80～220となるものが選択されることが好ましく、ガラス転移点温度が35～65、軟化点温度が80～150となるものがさらに好ましい。ガラス転移点温度は示差熱量分析方法の第2回目の昇温時にオンセット法で測定されるものであり、軟化点温度は高化式フローテスターの1/2法で測定することができる。

【0039】

重合性単量体成分には、多価カルボン酸および多価アルコールと共に、極少量の1価のカルボン酸および/または1価のアルコールを含有させることができる。このような1価のカルボン酸および1価のアルコールは、油滴における重縮合反応において重合停止剤として作用するものであって、その添加量によって得られるポリエステル樹脂の分子量を調節することができる。

【0040】

〔荷電制御剤〕

本発明のトナーの製造方法に用いられる樹脂粒子形成用組成物に含有される荷電制御剤としては、特に限定されるものではなく、種々の公知のものを使用することができる。

具体的には、オリエント化学工業社製の「S-34」、保土谷化学工業社製の「TRH」などのアゾ系クロム錯体、保土谷化学工業社製の「T-77」などのアゾ系鉄錯体などのアゾ系金属錯体；保土谷化学工業社製の「E-81」、「E-87」などのサリチル酸金属塩あるいはその金属錯体；カリックスアレン系化合物；「LR-217」などのポロン錯体化合物；「P-51」などの第4級アンモニウム塩化合物などが挙げられる。

これらは、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】

荷電制御剤の含有量は、樹脂粒子形成用組成物全体において0.1～5質量%、好ましくは0.3～3質量%、さらに好ましくは0.5～2質量%とされる。樹脂粒子形成用組成物全体における荷電制御剤の含有量が過小である場合には、荷電制御剤による高い帯電立ち上がり特性および電荷をリークする特性が得られず、短期間に帯電性が変化してしまうものとなるおそれがある。一方、樹脂粒子形成用組成物全体における荷電制御剤の含有量が過大である場合には、荷電制御剤による高い帯電立ち上がり特性および電荷をリークする特性はそれぞれ発揮されるものの、その作用のバランスが環境変動、特に、高温高湿環境と低温低湿環境との間で大きく変化し、常に安定した帯電性を得ることができないものとなるおそれがある。

【0042】

〔ワックス〕

本発明のトナーの製造方法に用いられる樹脂粒子形成用組成物には、ワックスが添加されていてもよい。このワックスとしては特に限定されるものではないが、例えば炭化水素系ワックス類、エステル系ワックス類、天然物系ワックス類、およびアミド系ワックス類より選択されたものであることが好ましい。

【0043】

炭化水素系ワックス類としては、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシワックス、パラフィンワックスなどを挙げるることができる。

エステル系ワックス類としては、高級脂肪酸と高級アルコール類とのエステルなどを挙げることができ、さらに具体的には、エチレングリコールステアリン酸エステル、エチレングリコールベヘン酸エステル、ネオペンチルグリコールステアリン酸エステル、ネオペンチルグリコールベヘン酸エステル、1,6-ヘキサンジオールステアリン酸エステル、1,6-ヘキサンジオールベヘン酸エステル、グリセリンステアリン酸エステル、グリセ

10

20

30

40

50

リンベヘン酸エステル、ペンタエリスリトールステアリン酸エステル、ペンタエリスリトールベヘン酸エステル、クエン酸ステアリル、クエン酸ベヘニル、リンゴ酸ステアリル、リンゴ酸ベヘニルなどを挙げることができる。

天然物系ワックスとしては、カルナウバワックス、蜜蝋、雪蝋などを挙げることができる。

これらは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0044】

ワックスの含有量は、樹脂粒子形成用組成物全体において2～30質量%、好ましくは3～25質量%、さらに好ましくは4～20質量%とされる。

【0045】

〔有機溶剤〕

本発明のトナーの製造方法に用いられる樹脂粒子形成用組成物は、有機溶剤などの種々の油溶性の成分を含有するものであってもよい。このような有機溶剤としては、例えばトルエン、酢酸エチルなど、沸点が低く、かつ、水への溶解性が低いものを挙げることができる。

【0046】

(2) 重合工程；

重合工程においては、油滴形成工程において水系媒体中に分散された油滴において、多価カルボン酸と多価アルコールとが重縮合されて荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子が得られる。

【0047】

この重合工程においては、形成された油滴の表面において酸性基含有界面活性剤が酸性基からなる親水基を水相に、長鎖の炭化水素基からなる疎水基を油相に配向した状態となっており、この油滴と水相との界面に存在する酸性基が脱水の触媒的な効果を発揮して重縮合において生成する水が油滴から除去され、結果として、水系媒体中に存在する油滴において脱水を伴う重縮合反応が進むものと推定される。

【0048】

重縮合を行う重合温度は、樹脂粒子形成用組成物に含有される多価カルボン酸および多価アルコールの種類にもよるが、通常40以上、好ましくは50～150であり、水系媒体における水の沸点以下とする目的から、50～100であることがさらに好ましい。また、重合反応時間は、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を形成する重縮合の反応速度にもよるが、通常は4～10時間である。

【0049】

重合工程において得られる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量が重量平均分子量(Mw)で10,000以上、好ましくは20,000～10,000,000、さらに好ましくは30,000～1,000,000であることが好ましい。重量平均分子量が10,000未満である場合は、当該トナーを用いた画像形成動作の定着工程において高温時にオフセット現象が発生するおそれがあるものとなる。

また、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子は、GPCにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で20,000以下、好ましくは1,000～10,000、さらに好ましくは2,000～8,000である。数平均分子量が20,000を超える場合は、当該トナーを用いた画像形成の定着工程における低温定着性、およびカラーのトナーとした場合に画像形成によって得られる画像について所望の光沢性が得られないおそれがある。

【0050】

(3) 凝集工程；

凝集工程においては、上記(2)の重合工程により得られる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の分散液と、着色剤粒子や必要に応じて荷電制御剤粒子、その他トナー構成成分の粒子の分散液とを混合して凝集用分散液を調製し、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂

10

20

30

40

50

粒子および着色剤粒子などを水系媒体中で凝集させて融着させ、トナー粒子の分散液を形成させる。

【0051】

具体的には、凝集用分散液に臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置（図1参照）において攪拌し、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子のガラス転移点温度以上で加熱融着させて凝集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し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御してトナー粒子を形成させる。

なお、ここにおいて凝集用分散液に凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶剤を加えてもよい。また、例えば消石灰、ソーダ灰、ペントナイト、フライアッシュ、カオリンなどよりなる凝集助剤を用いることができる。

10

【0052】

凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属の塩から選択されるものが好適に使用される。

具体的には、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の塩などの一価の金属の塩、例えばカルシウム、マグネシウム、マンガン、銅などの二価の金属の塩、鉄、アルミニウムなどの三価の金属の塩などが挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなどを挙げる事ができ、これらの中で特に好ましくは二価の金属の塩である。二価の金属の塩を使用すると、より少量で凝集を進めることができる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0053】

凝集剤の凝集用分散液に対する添加量は、臨界凝集濃度以上である必要があり、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは、1.5倍以上添加することが好ましい。

ここに、「臨界凝集濃度」とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、分散された粒子成分などによって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17,601(1960)日本高分子学会編」などに記述されている手法により、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする凝集用分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その凝集用分散液の（ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

30

【0054】

水に対して無限溶解する有機溶剤としては、形成されるポリエステル樹脂を溶解させないものが選択され、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトンなどが挙げられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

この水に対して無限溶解する有機溶剤の添加量は、凝集剤を添加した凝集用分散液に対して1~100体積%が好ましい。

40

【0055】

凝集工程においては、凝集剤を添加した後に放置する放置時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、凝集剤を添加した後、凝集用分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子のガラス転移点温度以上とすることが好ましい。この理由は明確ではないが、放置時間の経過によって粒子の凝集状態が変動して、得られるトナー粒子の粒径分布が不安定になったり、表面性が変動したりする問題が発生するからである。放置時間は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。凝集剤を添加する温度は特に限定されないが、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子のガラス転移点温度以下であることが好ましい。

【0056】

50

また、凝集工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度は1 /分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から15 /分以下とすることが好ましい。さらに、凝集用分散液がガラス転移点温度以上の温度に到達した後、当該凝集用分散液の温度を一定時間保持することにより、融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面の消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナー粒子の耐久性を向上することができる。

## 【0057】

〔着色剤〕

着色剤粒子の分散液は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水系媒体中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度以上にした状態で行われる。着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、上記（1）の油滴形成工程において用いたものを挙げることができる。また、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ないが、下記のアニオン系界面活性剤を好適なもの例として挙げることができる。

## 【0058】

アニオン系界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリーラ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、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-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩類；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などの硫酸塩類；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などの脂肪酸塩類が挙げられる。

## 【0059】

使用される着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、染料、顔料などを任意に使用することができる。カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどが使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイトなどの強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロムなどを用いる事ができる。

## 【0060】

染料としては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などを用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC.I.ピグメントレッド5、同48：1、同53：1、同57：1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C.I.ピグメントオレンジ31、同43、C.I.ピグメントイエロー14、同17、同74、同93、同94、同138、同155、同180、同185、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントブルー15：3、同60などを用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10～200nm程度が好ましい。

## 【0061】

〔反応装置〕

荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を凝集させて融着させて得られるトナー粒子によって構成されるトナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化する

10

20

30

40

50

ことができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、凝集工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一性の高い形状分布を有するものとすることができる。均一性の高い形状分布を有するトナーを得ることができる理由は、層流を形成させた場で凝集工程を行うと、凝集および融着が進行している凝集粒子に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、凝集粒子の形状分布が均一になるからであると推定される。さらに、加熱、攪拌による形状制御工程を行うことで、凝集粒子は徐々に球形化し、得られるトナー粒子の形状を任意に制御できる。

#### 【0062】

荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子を凝集させて融着させて得られるトナー粒子によって構成されるトナーを製造する際に使用される攪拌翼および攪拌槽としては、例えば図1に示すものを好適な例として挙げるることができる。

この反応装置は、上段の攪拌翼が下段の攪拌翼に対して回転方向に先行した交差角を持って配設された、多段の構成とされた攪拌翼を備え、攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板などの障害物を設けない特徴を有する。

#### 【0063】

図1に示す反応装置においては、熱交換用のジャケット1を外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2内の中心部に回転軸3が垂設され、この回転軸3に、攪拌槽2の底面に近接された下段に位置する攪拌翼4bと、より上段に位置する攪拌翼4aとが設けられている。上段の攪拌翼4aは、下段に位置する攪拌翼4bに対して回転方向に先行した交差角をもった状態とされている。

なお、図1中、矢印は回転方向を示し、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口である。

#### 【0064】

本発明のトナーの製造方法においては、攪拌翼4a、4bの交差角は90°未満であることが好ましい。この交差角の下限は特に限定されるものではないが、5°以上90°未満であることが好ましく、さらに好ましくは10°以上90°未満である。

このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼4aによりまず凝集用分散液が攪拌され、下側への流れが形成される。次いで、下段に配設された攪拌翼4bにより、上段の攪拌翼4aで形成された流れがさらに下方へ加速されると共にこの攪拌翼4a自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。

#### 【0065】

攪拌翼の形状については、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、図1に示した方形板状のものなど、貫通孔などを有さない連続した面を有するものより形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

攪拌翼が乱流を形成させないものであることによって、重合工程においては荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子同士の合一が発生せず、さらに、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の破壊による再分散も発生しない。また、凝集工程においては過度な凝集粒子同士の衝突を抑制することができ、粒径分布の均一性を高めることができ、従って、均一な粒径分布のトナーを得ることができる。また、粒子の過度な合一を抑制することができるため、均一な形状のトナーを得ることができる。

#### 【0066】

##### (4) 濾過・洗浄工程；

この濾過・洗浄工程では、上記の凝集工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子(ケーキ状の集合物)から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェなどを使用して行う減圧濾過法、フィルタープレスなどを使用して行う濾過法などがあり、特に限定されるものではない。

#### 【0067】

10

20

30

40

50

## (5) 乾燥工程；

この乾燥工程では、洗浄処理されたトナー粒子に乾燥処理が施される。この乾燥工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができる。乾燥処理されたトナー粒子の水分量は、1.0質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5質量%以下とされる。

## 【0068】

ここに、トナー粒子の水分量は、カールフィッシャー法によって測定することができる。具体的には、温度30、湿度85%RHの試料調湿環境条件、110の試料加熱条件で水分量測定装置「AQS-724」（平沼産業（株）製）を用い、温度30、湿度85%RHの高温高湿環境下において24時間放置したトナー粒子において測定される水分量をトナー粒子の水分量とした。

10

## 【0069】

また、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集して凝集体を形成している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサなどの機械式の解砕装置を使用することができる。

## 【0070】

## (6) 外添剤添加工程；

この外添剤添加工程は、乾燥処理されたトナー粒子に、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

20

## 【0071】

外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤などを使用することができる。無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナなどの無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤などによって疎水化処理されていることが好ましい。

疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットピリティーとして40～95のものが好ましい。メタノールウェットピリティーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸漬されているピュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式1により疎水化度が算出される。

30

$$(式1) \quad \text{疎水化度} = \{ a / ( a + 50 ) \} \times 100$$

## 【0072】

この外添剤の添加量は、トナー中に0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%であることが好ましい。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

## 【0073】

## 〔トナーの形状係数〕

以上のような製造方法によって得られたトナーにおいては、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることが好ましく、70個数%以上であることがより好ましい。この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることにより、転写材に転写されたトナー層におけるトナー粒子の充填密度が高くなって定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

40

## 【0074】

トナーの形状係数とは、下記式2により算出されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

50

(式2) 形状係数 = { (最大径 / 2)<sup>2</sup> × } / 投影面積

【0075】

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線で挟んだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。ここでは、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して形状係数を上記式2にて算出し、その算術平均値を形状係数とした。

【0076】

この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではなく、例えば、上記(3)の凝集工程に続いて反応装置によって旋回流を付与しながら加熱、攪拌する方法などを利用することができる。

【0077】

〔トナーの形状係数の変動係数〕

また、以上のような製造方法によって得られたトナーにおいては、形状係数の変動係数が16%以下であることが好ましく、14%以下であることがより好ましい。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、転写されたトナー層(粉体層)の空隙が減少して定着性が向上し、定着オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなるため、転写効率が高くなって画質が向上する。

【0078】

トナーの形状係数の変動係数とは、下記式3により算出されるものである。

(式3) 変動係数 = (S<sub>1</sub> / K) × 100

【0079】

式3中、S<sub>1</sub>は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。

【0080】

このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、凝集工程において、形成されつつある凝集粒子の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、凝集工程において逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置「FPIA-2000」(東亜医用電子社製)を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0081】

〔トナーの個数変動係数〕

また、以上のような製造方法によって得られたトナーにおいては、トナーの個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることが好ましく、25%以下であることがさらに好ましい。個数変動係数が27%以下であることにより、転写されたトナー層(粉体層)の空隙が減少して定着性が向上し、定着オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなるため、転写効率が高くなって画質が向上する。

【0082】

この個数粒度分布および個数変動係数はコールターマルチサイザー(コールター社製)で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機製)、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100μmの

10

20

30

40

50

ものを用いて、2 μm以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。

【0083】

トナーの個数粒度分布における個数変動係数とは、下記式4から算出されるものである。

$$(式4) \quad \text{個数変動係数} = (S_2 / D_n) \times 100 (\%)$$

【0084】

式4中、 $S_2$ は個数粒度分布における標準偏差を示し、 $D_n$ は個数平均粒径(μm)を示す。

【0085】

トナーの個数粒度分布における個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0086】

〔角がないトナー粒子の割合〕

また、以上のような製造方法によって得られたトナーにおいては、トナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることが好ましく、70個数%以上であることがさらに好ましい。

【0087】

角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、転写されたトナー層(粉体層)の空隙が減少して定着性が向上し、定着オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0088】

ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図2(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとすると、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの投影像の周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側を転がした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみ出さない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線で挟んだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図2(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0089】

角がないトナー粒子の割合は、まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得、次いでこの写真像について前記の角の有無を検出し、この検出作業を100個のトナー粒子について行うことにより、測定した。

【0090】

角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の凝集停止段階では凝集粒子の表面には多くの凹凸があって平滑でないが、形状制御工程における攪拌温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間などの条件を適当なものとすることによって、角がないトナー粒子が得られる。これらの条件は、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面

は滑らかとなり、角がないトナー粒子が形成できる。

【0091】

〔トナー粒子の粒径〕

また、以上のような製造方法によって得られたトナーにおいては、トナー粒子の粒径が体積基準のメディアン径で3～8 μmであることが好ましい。このトナー粒子の粒径は、凝集工程における凝集剤の濃度や有機溶剤の添加量、または融着時間、さらにはポリエステル樹脂の組成によって制御することができる。体積基準のメディアン径が3～8 μmであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着し定着オフセットを発生させる付着力の大きいトナー粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドットなどの画質が向上する。

なお、この体積基準のメディアン径は、「コールタマルチサイザー」（コールター社製）にてアパーチャー径が50 μmのものを使用し、1～20 μmまでの測定条件にて測定されたものである。

【0092】

< 現像剤 >

本発明のトナーは、例えば磁性体を含む一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合などが考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することが好ましい。

【0093】

二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、特にフェライト粒子を用いることが好ましい。

キャリアとしては、その体積平均粒径としては15～100 μmのものが好ましく、25～60 μmのものがより好ましい。キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

キャリアとしては、さらに樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアを用いることが好ましい。被覆用の樹脂組成としては、特に限定はないが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂あるいはフッ素含有重合体系樹脂などが用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂など使用することができる。

【0094】

< 現像方法 >

本発明のトナーが使用できる現像方法としては特に限定されない。いわゆるキャリアと混合して調製される二成分現像剤による方式やトナーのみよりなる一成分現像剤による方式など、いずれの方式にも好適に使用することができる。本発明のトナーは、帯電量分布がシャープであり、かつ、トナー間のパラッキの殆どないものである。

【0095】

使用される現像器における現像剤担持体と潜像担持体との間には、交番電界を印加することが好ましい。この交番電界の条件は、交流周波数  $f$  が200～8000 Hzであり、ピーク間電圧  $V_{p-p}$  が500～3000 Vであることが好ましい。

【0096】

< 画像形成方法 >

本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に形成された潜像を本発明のトナーを含む現像剤で現像し、可視化した後に転写材にトナーを転写する工程を含むものである。

具体的には、潜像担持体上に静電的に形成されたトナー潜像を、上記の現像方法などを適用して現像剤によって顕在化させてトナー像を得、このトナー像を転写電界を作用させ

10

20

30

40

50

ることにより転写材に転写し、その後、転写材上に転写されたトナー像を後述する定着方法などを適用することによって転写材に定着させることにより、可視画像が得られる。

【0097】

< 定着方法 >

本発明のトナーを使用する好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式のものを挙げることができる。接触加熱方式としては、特に熱圧定着方式、さらには熱ロール定着方式および固定配置された加熱体を内包した回動する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式を挙げることができる。

【0098】

熱ロール定着方式の定着方法においては、通常、表面にフッ素樹脂などが被覆された鉄やアルミニウムなどよりなる金属シリンダー内部に熱源が備えられた上ローラと、シリコーンゴムなどで形成された下ローラとから構成された定着装置が用いられる。 10

熱源としては、線状のヒータが用いられ、このヒータによって上ローラの表面温度が120～200程度に加熱される。上ローラおよび下ローラ間には圧力が加えられており、この圧力によって下ローラが変形されることにより、この変形部にいわゆるニップが形成される。ニップの幅は1～10mm、好ましくは1.5～7mmとされる。定着線速は40mm/sec～600mm/secとされることが好ましい。ニップの幅が過小である場合には、熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着ムラが発生するおそれがあり、一方、ニップ幅が過大である場合には、トナー粒子に含有されるポリエステル樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが発生するおそれがある。 20

【0099】

定着装置は、クリーニング機構が付与されたものであってもよい。クリーニング機構としては、シリコーンオイルを上ローラまたはフィルム部材に供給する機構やシリコーンオイルを含浸したパッド、ローラ、ウェッジなどでクリーニングする機構が挙げられる。なお、シリコーンオイルとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサンなどを使用することが出来る。さらに、フッ素を含有するシロキサンも好適に使用することが出来る。

【0100】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は上記の態様に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。 30

【実施例】

【0101】

以下に、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0102】

< 荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の調製例1 >

アゼライン酸32g(139mmol)と、1,10-デカンジオール28g(139mmol)および荷電制御剤「S-34」(オリエンタル化学工業社製)0.6gを混合し、95に加熱した状態で2gのドデシルベンゼンスルホン酸を含有する240gの水に添加し、超音波分散機にて分散させて油滴を形成させる。ついでこの反応液を95にて24時間反応させ、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(1)を調製した。この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(1)におけるGPCにより測定される重量平均分子量(Mw)は20,000、数平均分子量(Mn)が10,000、ガラス転移点温度Tgが60、軟化点温度が125であり、また、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(1)の大きさは数平均一次粒子径で230nmであった。 40

【0103】

< 荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の調製例2 >

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22g(54mmol)、ネオペンチルグリコール1.2g(10mmol)、テレフタル酸10gおよびイソフタル酸0.6g(合わせて64mmol)、並びに荷電制御剤「T 50

RH」(保土谷化学工業社製)0.3gを混合し、95 に加熱した状態で3gのドデシルベンゼンスルホン酸を含有する240gの水に添加し、超音波分散機にて分散させて油滴を形成させる。ついでこの反応液を98 にて36時間反応させ、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(2)を調製した。この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(2)におけるGPCにより測定される重量平均分子量(Mw)は30,000、数平均分子量(Mn)が9,000、ガラス転移点温度Tgが52、軟化点温度が117であり、また、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(2)の大きさは数平均一次粒子径で240nmであった。

#### 【0104】

<荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の調製例3>

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22g(54mmol)、ネオペンチルグリコール1.2g(10mmol)、テレフタル酸9.5gおよびイソフタル酸0.5g(合わせて60mmol)、トリメリット酸0.5g(2mmol)、荷電制御剤「E-81」(保土谷化学工業社製)0.3g並びにカルナウバワックス「精製カルナウバワックス1号」(野田ワックス社製)8gを95 に加熱した状態で3gのドデシルベンゼンスルホン酸を含有する240gの水に添加し、超音波分散機にて分散させて油滴を形成させる。ついでこの反応液を95 にて24時間反応させ、ワックスが含有されてなる荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(3)を調製した。この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(3)におけるGPCにより測定される重量平均分子量(Mw)は30,000、数平均分子量(Mn)が8,500、ガラス転移点温度Tgが50、軟化点温度が116であり、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(3)の大きさは数平均一次粒子径で260nmであった。

#### 【0105】

<荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子の調製例4>

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22g(54mmol)、ネオペンチルグリコール1.2g(10mmol)、テレフタル酸9.5gおよびイソフタル酸0.5g(合わせて60mmol)、トリメリット酸0.5g(2mmol)およびカリックスアレン系の荷電制御剤「E-91」(オリエント化学工業社製)0.6gを混合し、95 に加熱した状態で3gのドデシルベンゼンスルホン酸を含有する240gの水に添加し、超音波分散機にて分散させて油滴を形成させる。ついでこの反応液を95 にて24時間反応させ、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(4)を調製した。この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(4)におけるGPCにより測定される重量平均分子量(Mw)は50,000、数平均分子量(Mn)が5,000、ガラス転移点温度Tgが56、軟化点温度が120であり、また、この荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(4)の大きさは数平均一次粒子径で250nmであった。

#### 【0106】

<着色剤分散液の調製例1>

アニオン系界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0gをイオン交換水30mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、着色剤としてカーボンブラック「リーガル330R」(キャボット社製)7gを徐々に添加し、ついで、機械式分散機「クレアミックス」(エム・テック(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下「着色剤分散液」ともいう。)(1)を調製した。得られた着色剤分散液(1)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重合平均粒径で92nmであった。

#### 【0107】

<着色剤分散液の調製例2>

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック7gに代えて顔料「C.I.ピグメントイエロー185」8gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤分散液(2)を調製した。得られた着色剤分散液(2)における着色剤粒子の粒子径

10

20

30

40

50

を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重合平均粒径で87nmであった。

【0108】

<着色剤分散液の調製例3>

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック7gに代えてキナクリドン系マゼンタ顔料「C.I.ピグメントレッド122」8gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤分散液(3)を調製した。得られた着色剤分散液(3)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重合平均粒径で90nmであった。

【0109】

<着色剤分散液の調製例4>

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック7gに代えてフタロシアニン系シアン顔料「C.I.ピグメントブルー15:3」7gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤分散液(4)を調製した。得られた着色剤分散液(4)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重合平均粒径で90nmであった。

【0110】

<ワックス分散液の調製例1>

アニオン系界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0gをイオン交換水40mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、ワックスとしてペンタエリスリトーステトラステアリン酸エステル7gを徐々に添加し、80に加熱し、機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて7時間分散処理し、次いで30に冷却し、ワックスの分散液（以下、「ワックス分散液」という。）(1)を調製した。得られたワックス分散液(1)におけるワックスの粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重合平均粒子径で130nmであった。

【0111】

<ワックス分散液の調製例2>

アニオン系界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0gをイオン交換水40mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、ワックスとしてマイクロクリスタリンワックス7gを徐々に添加し、75に加熱し、機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて7時間分散処理し、次いで30に冷却し、ワックスの分散液（以下、「ワックス分散液」という。）(1)を調製した。得られたワックス分散液(1)におけるワックスの粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重合平均粒子径で140nmであった。

【0112】

<着色剤粒子の製造例K1>

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子(1)と、イオン交換水30gと、着色剤分散液(1)と、ワックス分散液(1)とを仕込み、内温を30に調製した後、この凝集用分散液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10.0に調製した。次いで、塩化マグネシウム・6水和物1gをイオン交換水20mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30にて10分間かけて添加した。1分間放置した後に昇温を開始し、この会合系を10分間かけて90まで昇温した。攪拌は図1に示すような攪拌装置を使用した。

その状態でFPIA2000にて凝集粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が5.2μmになった時点で、塩化ナトリウム2gをイオン交換水20mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、95にて10時間にわたり加熱攪拌することにより、融着を継続させて形状制御を行った後、この系を30まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調製し、攪拌を停止した。

生成した粒子を濾過し、45のイオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40の温

10

20

30

40

50

風で乾燥して着色粒子 ( K 1 ) を得た。

この着色粒子 ( K 1 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 3 】

< 着色粒子の製造例 K 2 >

着色粒子の製造例 K 1 において、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 1 ) の代わりに荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 2 ) を使用し、さらに分散液混合液の pH を 11.0 に調製し、個数平均粒径が 5.5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 1 と同様にして着色粒子 ( K 2 ) を得た。

この着色粒子 ( K 2 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 4 】

< 着色粒子の製造例 K 3 >

着色粒子の製造例 K 1 において、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 1 ) の代わりにワックスが含有された荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 3 ) を使用し、ワックス分散液 ( 1 ) を使用せず、さらに分散液混合液の pH を 10.5 に調製し、個数平均粒径が 5.5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 1 と同様にして着色粒子 ( K 3 ) を得た。

この着色粒子 ( K 3 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 5 】

< 着色粒子の製造例 K 4 >

着色粒子の製造例 K 1 において、荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 1 ) の代わりに荷電制御剤含有ポリエステル樹脂粒子 ( 4 ) を使用し、ワックス分散液 ( 1 ) の代わりにワックス分散液 ( 2 ) を使用し、さらに分散液混合液の pH を 10.5 に調製し、個数平均粒径が 5.5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 1 と同様にして着色粒子 ( K 4 ) を得た。

この着色粒子 ( K 4 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 6 】

< 着色粒子の製造例 K 5 >

着色粒子の製造例 K 1 において、攪拌装置として通常の錨型攪拌装置を使用した他は着色粒子の製造例 K 1 と同様にして着色粒子 ( K 5 ) を得た。

この着色粒子 ( K 5 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 7 】

< 着色粒子の製造例 Y 1 >

着色粒子の製造例 K 3 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 2 ) を使用し、個数平均粒径が 5.5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 3 と同様にして着色粒子 ( Y 1 ) を得た。

この着色粒子 ( Y 1 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 1 8 】

< 着色粒子の製造例 Y 2 >

着色粒子の製造例 K 4 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 2 ) を使用し、分散液混合液の pH を 9.0 に調製し、個数平均粒径が 5.4  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 4 と同様にして着色粒子 ( Y 2 ) を得た。

この着色粒子 ( Y 2 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 9 】

## &lt; 着色粒子の製造例 Y 3 &gt;

着色粒子の製造例 Y 1 において、攪拌装置として通常の錨型攪拌装置を使用した他は着色粒子の製造例 Y 1 と同様にして着色粒子 ( Y 3 ) を得た。

この着色粒子 ( Y 3 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 0 】

## &lt; 着色粒子の製造例 M 1 &gt;

着色粒子の製造例 K 3 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 3 ) を使用し、個数平均粒径が 5 . 5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 3 と同様にして着色粒子 ( M 1 ) を得た。

この着色粒子 ( M 1 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 1 】

## &lt; 着色粒子の製造例 M 2 &gt;

着色粒子の製造例 K 4 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 3 ) を使用し、分散液混合液の pH を 9 . 0 に調製し、個数平均粒径が 5 . 4  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 4 と同様にして着色粒子 ( M 2 ) を得た。

この着色粒子 ( M 2 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 2 】

## &lt; 着色粒子の製造例 M 3 &gt;

着色粒子の製造例 M 1 において、攪拌装置として通常の錨型攪拌装置を使用した他は着色粒子の製造例 M 1 と同様にして着色粒子 ( M 3 ) を得た。

この着色粒子 ( M 3 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 3 】

## &lt; 着色粒子の製造例 C 1 &gt;

着色粒子の製造例 K 3 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 4 ) を使用し、個数平均粒径が 5 . 5  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 3 と同様にして着色粒子 ( C 1 ) を得た。

この着色粒子 ( C 1 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 4 】

## &lt; 着色粒子の製造例 C 2 &gt;

着色粒子の製造例 K 4 において、着色剤分散液 ( 1 ) の代わりに着色剤分散液 ( 4 ) を使用し、分散液混合液の pH を 9 . 0 に調製し、個数平均粒径が 5 . 4  $\mu\text{m}$  となった時点で粒子成長を停止させたこと以外は着色粒子の製造例 K 4 と同様にして着色粒子 ( C 2 ) を得た。

この着色粒子 ( C 2 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 5 】

## &lt; 着色粒子の製造例 C 3 &gt;

着色粒子の製造例 C 1 において、攪拌装置として通常の錨型攪拌装置を使用した他は着色粒子の製造例 C 1 と同様にして着色粒子 ( C 3 ) を得た。

この着色粒子 ( C 3 ) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

## 【 0 1 2 6 】

## &lt; トナーの製造例 &gt;

10

20

30

40

50

以上の合計 20 種類の着色粒子 (K1) ~ 着色粒子 (C3) の各々 100 質量部に、数平均一次粒子径が 12 nm の疎水化度が 80 であるシリカ 1.0 質量部と、数平均一次粒子径が 25 nm の疎水化度が 80 であるチタニア 1.0 質量部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、トナー (K1) ~ トナー (C3) のそれぞれを得た。

なお、これらのトナーを構成するトナー粒子について、外添剤の添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

#### 【0127】

##### < 比較用トナーの製造例 1 >

テレフタル酸 299 g と、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 211 g と、ペンタエリスリトール 82 g とを、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管および流下式コンデンサを備えた丸底フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒータにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気にした状態で昇温せしめた。そして、0.05 g のジブチル錫オキシドを加え、軟化点温度において反応を追跡しながら温度 200 で反応せしめ、以ってクロロホルム不溶分 17 質量% のポリエステル樹脂 A を製造した。このポリエステル樹脂 A のガラス転移点温度は 59 であり、軟化点温度は 131 であった。

ポリエステル樹脂 A の 100 質量部に荷電制御剤「S-34」(オリエント化学工業社製) 1 質量部、カーボンブラック 6 質量部およびペンタエリスリトールベヘン酸エステル 6 質量部を混合し、熔融、混練、冷却、粉碎および分級し、体積基準のメジアン径が 6.8 μm の比較用着色粒子 (K6) を得、次いで、疎水性シリカ (数平均一次粒子径が 12 nm) 1.0 質量部と、疎水性酸化チタン (数平均一次粒子径が 25 nm) 1.2 質量部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、比較用トナー (K6) を得た。

この比較用着色粒子 (K6) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

#### 【0128】

##### < 比較用トナーの製造例 2 >

比較用トナーの製造例 1 において、カーボンブラックの代わりに顔料「C.I. ピグメントイエロー 185」8 質量部を用いたこと以外は比較用着色粒子 (K6) と同様にして体積基準のメジアン径が 6.4 μm の比較用着色粒子 (Y4) を得、比較用トナーの製造例 1 と同様にして比較用トナー (Y4) を得た。

この比較用着色粒子 (Y4) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

#### 【0129】

##### < 比較用トナーの製造例 3 >

比較用トナーの製造例 1 において、カーボンブラックの代わりにキナクリドン系マゼンタ顔料「C.I. ピグメントレッド 122」9 質量部を用いたこと以外は比較用着色粒子 (K6) と同様にして体積基準のメジアン径が 6.4 μm の比較用着色粒子 (M4) を得、比較用トナーの製造例 1 と同様にして比較用トナー (M4) を得た。

この比較用着色粒子 (M4) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

#### 【0130】

##### < 比較用トナーの製造例 4 >

比較用トナーの製造例 1 において、カーボンブラックの代わりにタロシアニン系シアン顔料「C.I. ピグメントブルー 15:3」9 質量部を用いたこと以外は比較用着色粒子 (K6) と同様にして体積基準のメジアン径が 6.4 μm の比較用着色粒子 (C4) を得、比較用トナーの製造例 1 と同様にして比較用トナー (C4) を得た。

この比較用着色粒子 (C4) についての形状係数、形状係数の変動係数、個数粒度分布

10

20

30

40

50

における個数変動係数、角がないトナーの割合を表 1 に示した。

【 0 1 3 1 】

【表 1】

トナー	形状係数1.0～1.6の割合(個数%)	形状係数の変動係数(%)	角が無いトナー粒子の割合(個数%)	個数粒度分布における個数変動係数(%)
トナー (K1)	91.2	12.1	94	21.5
トナー (K2)	90.3	12.1	91	20.7
トナー (K3)	87	13.2	91	22.3
トナー (K4)	86.9	14.1	89	23
トナー (K5)	85	16.9	78	25.8
トナー (Y1)	91.2	12.1	93	21.3
トナー (Y2)	90.3	12.2	91	20.7
トナー (Y3)	84	16.7	75	26.1
トナー (M1)	91.3	12.3	95	21.2
トナー (M2)	90.4	12.5	92	20.9
トナー (M3)	83.2	16.9	71	26.7
トナー (C1)	91.6	12.3	93	21.7
トナー (C2)	90.5	12.3	91	20.3
トナー (C3)	83.1	16.5	70	26.3
比較用トナー (K6)	61.5	19.9	41	28.8
比較用トナー (Y4)	61.9	19.2	43	28.8
比較用トナー (M4)	61.1	20.9	41	28.9
比較用トナー (C4)	62.9	19.9	42	28.9

【 0 1 3 2 】

< 現像剤の製造例 >

以上のように製造した 14 種類のトナー K1～C3 および 4 種類の比較用トナー (K6), (Y4), (M4), (C4) の各々 20 g と、アクリル樹脂で被覆した 45 μm フェライトキャリア 400 g とを混合することにより、現像剤 (K1)～(C3) および比較用現像剤 (K6), (Y4), (M4), (C4) のそれぞれを製造した。

【 0 1 3 3 】

< 実施例 1～5、比較例 1 >

複写機「bizhub C500」(コニカミノルタ社製)を使用して 14 種類の現像剤 (K1)～(C3) および 4 種類の比較用現像剤 (K6), (Y4), (M4), (C4) を、現像剤 (K1) のみ (実施例 1)、現像剤 (K2) のみ (実施例 2)、現像剤 (K3)、(Y1)、(C1) および (M1) の組み合わせ (実施例 3)、現像剤 (K4)、(Y2)、(C2) および (M2) の組み合わせ (実施例 4)、現像剤 (K5)、(Y3)、(C3) および (M3) の組み合わせ (実施例 5)、並びに比較用現像剤 (K6)、(Y4)、(C4) および (M4) の組み合わせ (比較例 1) で使用し、以下の条件においてフルカラーの画像形成を行い、下記の方法でカブリ濃度の評価、画像の細線再現性の評価および定着オフセット発生の有無についての評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 4 】

[ 潜像担持体 ] : 潜像担持体としては積層型有機感光体を用い、感光体表面電位が -750 V となるよう設定した。

[ 現像器 ] : 現像器としては、接触現像方式のものを用い、-610 V の直流電圧に、交

10

20

30

40

50

流周波数 2 0 0 0 H z、ピーク間電圧 ( $V_{p-p}$ ) 2 7 0 0 V の交番電圧を重畳して印加するよう設定した。

【 0 1 3 5 】

〔定着装置〕：定着装置としては圧接加熱定着方式の定着装置を用いた。構成は下記の通りである。

テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で表面を被覆した直径 3 0 m m のヒータを中央部に内蔵した円柱状の鉄からなる上ローラを有し、表面が同様にテトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルエーテル共重合体で被覆したシリコンゴムで構成された直径 3 0 m m の下ローラを有している。線圧は 0 . 8 k g / c m に設定され、ニップの幅は 4 . 3 m m とした。

この定着装置を使用して、印字の線速を 2 5 0 m m / s e c に設定した。定着の温度は上ローラの表面温度で制御し、1 8 5 の設定温度とした。なお、定着装置のクリーニング機構としてポリジフェニルシリコン ( 2 0 の粘度が 1 0 , 0 0 0 c p のもの ) を含浸したパッドを押し当てる方式のものを使用した。

【 0 1 3 6 】

〔カブリ濃度の評価〕

印字されていない白紙について、マクベス反射濃度計「R D - 9 1 8」を用いて 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、白紙濃度とする。そして、フルカラーにて各色 1 5 % の画素率で 1 枚間欠モードにて、高温高湿環境下 ( 温度 3 5 、湿度 8 5 % R H ) にて 2 0 0 0 0 0 枚にわたる画像形成を行い、2 0 0 0 0 0 枚目に形成された画像の白地部分について、同様に 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、この平均濃度から白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価した。カブリ濃度が 0 . 0 0 5 以下であれば、カブリは実用的に問題ないといえる。

【 0 1 3 7 】

〔細線再現性の評価〕

画像形成初期および 5 0 , 0 0 0 枚形成後において、細線チャートを複写し、識別可能な細線の 1 m m あたりの本数を測定した。ここに、「識別可能な細線」とは、倍率 5 倍のルーペを用いて観察したときに、分断されず連続してラインが判別できるものをいう。

【 0 1 3 8 】

〔定着オフセットの発生およびパッドの汚れについて評価〕

各色 5 % の画素率で形成されたフルカラーのハーフトーン画像を使用し、低温低湿 ( 温度 1 0 、湿度 1 0 % R H ) にて連続で 1 0 0 0 0 枚印字する。次いで、一晚機械を停止した後に、再度機械を立ち上げ、最初の一枚目に発生する定着オフセット現象による画像汚れの有無及びパッドの汚れの状態を目視評価した。

【 0 1 3 9 】

10

20

30

【表 2】

	現像剤の 組み合わせ	カブリ 濃度	定着オフ セット	パッドの汚れ	細線再現性 (本/mm)	
					1枚 目	5万枚 目
実施例 1	K1	0.001	発生なし	殆ど汚れていない	6	6
実施例 2	K2	0.001	発生なし	殆ど汚れていない	6	6
実施例 3	K3/Y1/M1/C1	0.001	発生なし	殆ど汚れていない	6	6
実施例 4	K4/Y2/M2/C2	0.001	発生なし	若干汚れが発生	6	6
実施例 5	K5/Y3/M3/C3	0.003	発生なし	若干汚れが発生	6	6
比較例 6	K6/Y4/M4/C4	0.009	発生	激しく汚れている	6	4

10

## 【0140】

表 2 から明らかのように、実施例 1 ~ 5 に係るトナーを使用して行った画像形成においては、形成された画像におけるカブリ濃度が 0.005 以下と、実質的にカブリが発生しないことが確認された。また、定着オフセットも実用上問題のない程度しか発生しないことが確認され、さらに、優れた細線再現性が得られることが確認された。一方、比較例 1 に係るトナーを使用して行った画像形成においては、荷電制御剤の遊離現象に起因すると推測されるカブリが発生すると共に、定着オフセットの発生が観察され、十分な細線再現性が得られないことが確認された。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0141】

【図 1】反応装置の一例を示す斜視図である。

【図 2】(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

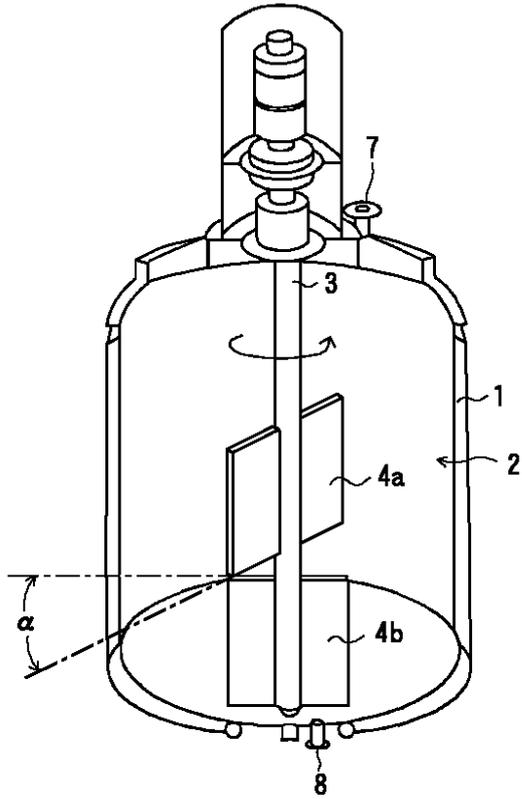
## 【符号の説明】

## 【0142】

- 1 熱交換用ジャケット
  - 2 攪拌槽
  - 3 回転軸
  - 4 a、4 b 攪拌翼
  - 7 上部材料投入口
  - 8 下部材料投入口
- 交差角

30

【 図 1 】



【 図 2 】

