

(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2010-77183

(P2010-77183A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 20/26 (2006.01)	C O 8 F 20/26	2 H O O 5
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 7 2	4 J 1 0 0
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 8 1	
	G O 3 G 9/08	
	G O 3 G 9/08 3 3 1	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 70 頁) 最終頁に続く		

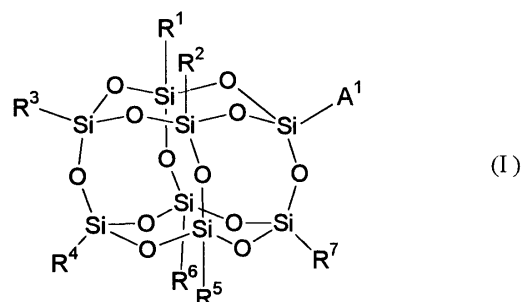
(21) 出願番号	特願2008-243913 (P2008-243913)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(71) 出願人	000002071
			チッソ株式会社
			大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	渡邊 政樹
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子、トナー並びにこれを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 トナー用添加剤として有用な樹脂粒子の提供。

【解決手段】 下記式(I)で示されるシルセスキオキサン(a)を含む付加重合性単量体を重合させるか、該シルセスキオキサン(a)と付加重合性単量体(b)とを共重合体させて得られる、体積平均粒径10～500nmの樹脂粒子。〔式中、R¹～R⁷は水素、炭素数1～40のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；そして、A¹は付加重合性官能基である。〕



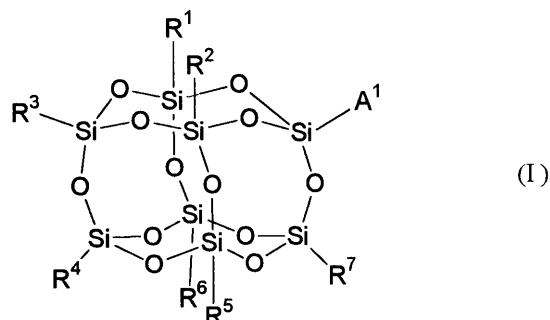
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で示されるシルセスキオキサン (a) を含む付加重合性単量体を重合させるか、または該シルセスキオキサン (a) と付加重合性単量体 (b) とを共重合体させて得られる、体積平均粒径 10 ~ 500 nm の樹脂粒子。

【化 1】



10

[式 (I) において、 $R^1 \sim R^7$ は水素、炭素数 1 ~ 40 のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい；そして、 A^1 は付加重合性官能基である。]

20

【請求項 2】

前記式 (I) において $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、任意のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル；少なくとも 1 つの水素がフッ素もしくはトリフルオロメチルで置き換えられた、炭素数 6 ~ 20 のフルオロアリール；またはアリール中の少なくとも 1 つの水素がフッ素もしくはトリフルオロメチルで置き換えられた、炭素数 7 ~ 20 のフルオロアリールアルキルを示すことを特徴とする、請求項 1

30

【請求項 3】

式 (I) における $R^1 \sim R^7$ がそれぞれ独立して、エチル、イソブチル、イソオクチル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、3,3,3-トリフルオロプロピル、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、ヘンイコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロドデシル、ペンタコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロテトラデシル、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピル、ペンタフルオロフェニルプロピル、ペンタフルオロフェニル、または α, α, α -トリフルオロメチルフェニルを示すことを特徴とする、請求項 1 または請求項 2

40

【請求項 4】

式 (I) における A^1 が、ラジカル重合性官能基を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の樹脂粒子。

【請求項 5】

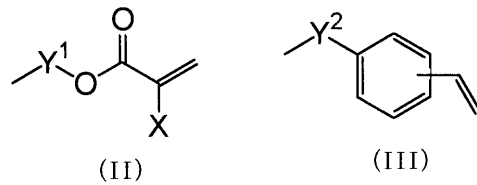
式 (I) における A^1 が、(メタ)アクリルまたはスチリルを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂粒子。

【請求項 6】

式 (I) における A^1 が、下記式 (II) または (III) で示されるいずれかであることを特徴とする、請求項 5 記載の樹脂粒子。

50

【化 2】



〔式 (II) において、 Y^1 が炭素数 2 ～ 10 のアルキレンを示し、 X が水素または炭素数 1 ～ 5 のアルキルまたは炭素数 6 ～ 10 のアリールを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレンを示す。〕

【請求項 7】

式 (II) において、 Y^1 が炭素数 2 ～ 6 のアルキレンを示し、 X が水素または炭素数 1 ～ 3 のアルキルを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレンを示す、請求項 6 記載の樹脂粒子。

【請求項 8】

式 (II) において、 Y^1 がプロピレンを示し、 X は水素またはメチルを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合またはエチレンを示す、請求項 7 記載の樹脂粒子。

【請求項 9】

付加重合性単量体 (b) が、(メタ) アクリル酸化合物またはスチレン化合物である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項記載の樹脂粒子。

【請求項 10】

前記樹脂粒子が、スチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、又はメタクリル酸エステル重合体を含む架橋樹脂の微粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 11】

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を有機溶媒に溶解又は分散してトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水系媒体中に添加して乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を作成する工程と、前記乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程とによって製造されるトナーであって、前記乳化乃至分散液を作成する工程または乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程において、水系媒体中に、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

【請求項 12】

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を重合性単量体に溶解又は分散してトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水系媒体中に添加して乳化分散させて乳化分散液を作成する工程と、得られた乳化分散液を重合する工程とによって製造されるトナーであって、前記乳化分散液を作成する工程または乳化分散液を重合する工程において、水系媒体中に、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

【請求項 13】

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を水系媒体中で分散してトナー材料の分散液を得る工程と、該分散物を水系媒体中で凝集させる工程と、凝集物を加熱融着させる工程によって製造されるトナーであって、前記凝集工程又は加熱融着工程において水系媒体中に請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

【請求項 14】

前記トナーの平均円形度が 0.950 から 0.990 を特徴とする請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項記載のトナー

【請求項 15】

前記トナーの比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ から $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を特徴とする請求項 11～14 のいずれか 1 項記載のトナー。

【請求項 16】

前記結着樹脂がポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする請求項 11～15 のいずれか 1 項記載のトナー。

【請求項 17】

前記トナー材料は、活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項 11～16 のいずれか 1 項記載のトナー。

【請求項 18】

電子写真感光体を帯電手段により帯電させる帯電工程と、前記帯電された電子写真感光体上に露光手段により静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を形成された電子写真感光体上にトナーを含む現像手段によりトナー像を形成する現像工程と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を一次転写手段により中間転写体上に転写する一次転写工程と、前記中間転写体上に転写されたトナー像を二次転写手段により記録材上に転写する二次転写工程と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材を含む定着手段により記録材上に定着させる定着工程と、前記一次転写手段によりトナー像を中間転写体上に転写した電子写真感光体の表面に付着している転写残トナーをクリーニング手段によりクリーニングするクリーニング工程とを備え、前記現像工程におけるトナーが請求項 11～17 のいずれか 1 項記載のトナーであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

10

20

【請求項 19】

前記二次転写工程において、トナー像の記録材への転写の線速度は $300 \sim 1000 \text{ m}/\text{sec}$ であり、二次転写手段のニップ部での転写時間は $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ であることを特徴とする請求項 18 記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 20】

タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを採用したことを特徴とする請求項 18 又は 19 記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 21】

電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、前記帯電された電子写真感光体上に静電潜像を形成する露光手段と、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーによりトナー像とする現像手段と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する転写手段と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材により記録材上に定着させる定着手段定着工程と、前記転写手段によりトナー像を中間転写体又は記録材上に転写した後の電子写真感光体表面に付着している転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備えた画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、少なくとも前記電子写真感光体、及び請求項 11～17 のいずれか 1 項記載のトナーを備えた前記現像手段を、一体に支持して画像形成装置本体に着脱自在としたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

30

【請求項 22】

前記帯電手段、前記転写手段及び前記クリーニング手段から選ばれる少なくとも一つの手段をさらに含むことを特徴とする請求項 21 記載のプロセスカートリッジ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂粒子、トナー並びにこれを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式の画像形成技術分野では、高速の画像形成が可能で、しかも画像品位の高いカラー画像形成装置の開発競争が激化している。このため、フルカラー画像を高

50

速で得るために、画像形成方法において複数の電子写真感光体を直列に並べ、それぞれの電子写真感光体において各色成分ごとの画像を形成し、中間転写体上で重ね合わせて記録材上へ一括転写するいわゆるタンデム方式が多く採用されてきている（例えば、特許文献1、特許文献2）。中間転写体を用いた場合には、現像時に電子写真感光体上に地肌汚れが発生したときには、直接紙などの記録材に地肌汚れが転写することを防止する効果はあるが、中間転写体を用いる方式は、電子写真感光体から中間転写体への転写工程（一次転写）と、中間転写体から最終画像を得る記録材上への転写工程（二次転写）という2回にわたる転写工程を経るため転写効率が低下する。

【0003】

一方、上記のような問題に加え、より高画質のフルカラー画像形成が要求されており、高画質化への現像剤設計がなされてきている。高画質化、特にフルカラー画質への要求に対応するために、トナーとしてはますます小粒径化が進み、潜像を忠実に再現することが検討されている。この小粒径化に対しては、トナーを所望のトナー形状及び表面構造に制御することを可能とする手段として、重合法によるトナー製造方法が提案されている。（例えば、特許文献3、特許文献4）。重合法トナーでは、トナー粒子の粒径制御に加えて形状制御も可能である。また、これと併せて粒径を小さくすることにより、ドットや細線の再現性が良くなり、パイルハイト（画像層厚）も低くすることが可能となり、より高画質化が期待できる。

【0004】

しかしながら、小粒径トナーを用いた場合には、トナー粒子と電子写真感光体、又はトナー粒子と中間転写体との非静電的付着力が増加するため、転写効率がさらに低下し易い。このため、高速のフルカラー画像形成装置において小粒径トナーを使用した場合には、特に二次転写での転写効率の低下が顕著となる。その理由は、トナー小粒径化によりトナー1粒子あたりの中間転写体との非静電的付着力が増加している上に、二次転写では複色のトナーが重ねあった状態で存在していることと、高速化に伴い二次転写のニップ部においてトナー粒子が転写電界を受ける時間が短くなるため、より転写されにくい条件となるためである。

【0005】

上記問題点に対処するためには、二次転写の転写電界をさらに強くすることが考えられるが、転写電界を強くしすぎるとかえって転写効率が低下してしまい限界がある。また、二次転写のニップ部の幅を広くすることでトナー粒子が転写電界を受ける時間を長くすることが考えられるが、バイアスローラ等による接触式の電圧印加方式の場合は、ニップ幅を広くするにはバイアスローラの当接圧力を高くするか、あるいは、バイアスローラのローラ径を大きくするかの何れかの方法しかない。当接圧力を高くするのは画像品質との関係から、ローラ径を大きくするのは装置の小型化との関係から、それぞれ限界がある。また、チャージャ等による非接触式の電圧印加方式の場合は、チャージャの数を増やすなどして二次転写のニップ幅を稼がなければならないため、やはり限界がある。そのため、特に高速機では、これ以上の転写効率を得るまでニップ幅を拡げることは実質的には不可能であると言える。

【0006】

これに対し、トナー粒子と電子写真感光体、又はトナー粒子と中間転写体との非静電的付着力を低減する手段として、添加剤の種類や添加量を調整する（特に粒径の大きい添加剤を添加する）方法が提案されている（例えば、特許文献5、特許文献6）。この方法により、トナー粒子は非静電的付着力低減効果を得て転写効率を向上させることが可能となるとともに、現像の安定性、クリーニングの向上といった効果も得ることが可能となる。

【特許文献1】特開平07-209952号公報

【特許文献2】特開2000-075551号公報

【特許文献3】特許第3640918号公報

【特許文献4】特開平06-250439号公報

【特許文献5】特開2001-066820号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 6】特許第 3 6 9 2 8 2 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述のトナー粒子は、初期的には、画像形成装置の転写効率を向上させることが可能となる。しかしながら、画像形成装置の現像装置内でトナーが長期間攪拌等の機械的ストレスを受けていると、添加剤がトナー母体中に埋没してしまい、添加剤による付着力低減効果が発揮されなくなり、画像形成装置の転写効率が低下してしまう。特に高速機の場合、現像装置内での攪拌が激しいため、この機械的ストレスが大きく、添加剤のトナー母体中への埋没が加速され易い。このため、比較的早い段階で転写効率の低下に繋がることが想定される。

10

【0008】

このため、高速機において長期に渡り安定して高い転写効率を維持するためには、機械的ストレスを受けても添加剤がトナー母体中に埋没することなく表面に存在できるようにトナーの表面性（機械強度）を制御する必要がある。さらに、トナーの表面性（機械強度）を強く（硬く）しすぎると、定着時にトナーの溶融を阻害したり、ワックス等の離型剤が含有されたトナーの場合には、定着時の定着ローラに対する離型剤の染み出しが不十分となり、定着性が悪化してしまうという副作用にも注意が必要である。

【0009】

本発明の目的は、上記課題を踏まえ、上記トナーへの添加剤として有用な樹脂粒子を提供すること、高速のフルカラー画像形成方法において、転写効率を向上させ、各々の転写時に画像欠陥をなくし長期的に再現性の良い画像を出力するトナーの製造方法、及び前記トナーを用いたフルカラー画像形成方法、プロセスカートリッジを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

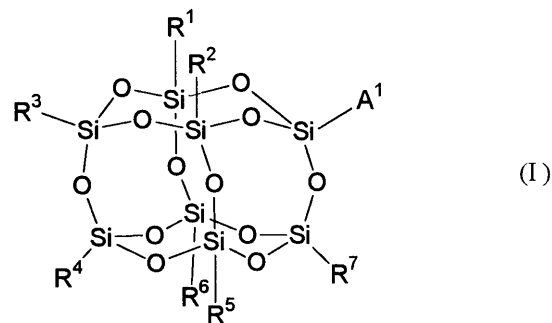
【0010】

上記課題を解決するため本発明者等は、以下の発明を完成させた。

(1) 下記式 (I) で示されるシルセスキオキサン (a) を含む付加重合性単量体を重合させるか、または該シルセスキオキサン (a) と付加重合性単量体 (b) とを共重合体させて得られる、体積平均粒径 10 ~ 500 nm の樹脂粒子。

【化 1】

30



40

〔式 (I) において、 $R^1 \sim R^7$ は水素、炭素数 1 ~ 40 のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい；そして、 A^1 は付加重合性官能基である。〕

(2) 前記式 (I) において $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、任意のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル；少なくとも 1 つの水素がフ

50

ッ素もしくはトリフルオロメチルで置き換えられた、炭素数 6～20 のフルオロアリール；またはアリール中の少なくとも 1 つの水素がフッ素もしくはトリフルオロメチルで置き換えられた、炭素数 7～20 のフルオロアリールアルキルを示すことを特徴とする、(1) 記載の樹脂粒子。

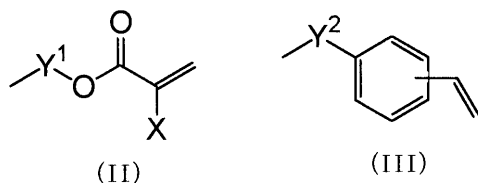
(3) 式 (I) における $R^1 \sim R^7$ がそれぞれ独立して、エチル、イソブチル、イソオクチル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、3,3,3-トリフルオロプロピル、3,3,4,4,4-ペンタフルオロプロピル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、ヘンイコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、ペンタコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロテトラデシル、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピル、ペンタフルオロフェニルプロピル、ペンタフルオロフェニル、または α, α, α -トリフルオロメチルフェニルを示すことを特徴とする、(1) 又は (2) 記載の樹脂粒子。

(4) 式 (I) における A^1 が、ラジカル重合性官能基を示すことを特徴とする、(1)～(3) のいずれか一項記載の樹脂粒子。

(5) 式 (I) における A^1 が、(メタ)アクリルまたはスチリルを含むことを特徴とする、(1)～(4) のいずれか一項に記載の樹脂粒子。

(6) 式 (I) における A^1 が、下記式 (II) または (III) で示されるいずれかであることを特徴とする、(5) 記載の樹脂粒子。

【化 2】



[式 (II) において、 Y^1 が炭素数 2～10 のアルキレンを示し、 X が水素または炭素数 1～5 のアルキルまたは炭素数 6～10 のアリールを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合または炭素数 1～10 のアルキレンを示す。]

(7) 式 (II) において、 Y^1 が炭素数 2～6 のアルキレンを示し、 X が水素または炭素数 1～3 のアルキルを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合または炭素数 1～6 のアルキレンを示す、(6) 記載の樹脂粒子。

(8) 式 (II) において、 Y^1 がプロピレンを示し、 X は水素またはメチルを示し、式 (III) において、 Y^2 が単結合またはエチレンを示す、(7) 記載の樹脂粒子。

(9) 付加重合性単量体 (b) が、(メタ)アクリル酸化合物またはスチレン化合物である、(1)～(8) のいずれか一項記載の樹脂粒子。

(10) 前記樹脂粒子が、スチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、又はメタクリル酸エステル重合体を含む架橋樹脂の微粒子であることを特徴とする (1)～(9) のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

(11) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を有機溶媒に溶解又は分散してトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水系媒体中に添加して乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を作成する工程と、前記乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程とによって製造されるトナーであって、前記乳化乃至分散液を作成する工程または乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程において、水系媒体中に、(1)～(10) のいずれか 1 項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

(12) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を重合性単量体に溶解又は分散してトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水

10

20

30

40

50

系媒体中に添加して乳化分散させて乳化分散液を作成する工程と、得られた乳化分散液を重合する工程とによって製造されるトナーであって、前記乳化分散液を作成する工程または乳化分散液を重合する工程において、水系媒体中に、(1)～(10)のいずれか1項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

(13) 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含むトナー材料を水系媒体中で分散してトナー材料の分散液を得る工程と、該分散物を水系媒体中で凝集させる工程と、凝集物を加熱融着させる工程によって製造されるトナーであって、前記凝集工程又は加熱融着工程において水系媒体中に(1)～(10)のいずれか1項記載の樹脂粒子を含有させたことを特徴とするトナー。

(14) 前記トナーの平均円形度が0.950から0.990を特徴とする(11)～(13)のいずれか1項記載のトナー。 10

(15) 前記トナーの比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ から $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を特徴とする(11)～(14)のいずれか1項記載のトナー。

(16) 前記結着樹脂がポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする(11)～(15)のいずれか1項記載のトナー。

(17) 前記トナー材料は、活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする(11)～(16)のいずれか1項記載のトナー。

(18) 電子写真感光体を帯電手段により帯電させる帯電工程と、前記帯電された電子写真感光体上に露光手段により静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を形成された電子写真感光体上にトナーを含む現像手段によりトナー像を形成する現像工程と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を一次転写手段により中間転写体上に転写する一次転写工程と、前記中間転写体上に転写されたトナー像を二次転写手段により記録材上に転写する二次転写工程と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材を含む定着手段により記録材上に定着させる定着工程と、前記一次転写手段によりトナー像を中間転写体上に転写した電子写真感光体の表面に付着している転写残トナーをクリーニング手段によりクリーニングするクリーニング工程とを備え、前記現像工程におけるトナーが(11)～(17)のいずれか1項記載のトナーであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。 20

(19) 前記二次転写工程において、トナー像の記録材への転写の線速度は $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ であり、二次転写手段のニップ部での転写時間は $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ であることを特徴とする(18)記載のフルカラー画像形成方法。 30

(20) タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを採用したことを特徴とする(18)又は(19)記載のフルカラー画像形成方法。

(21) 電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、前記帯電された電子写真感光体上に静電潜像を形成する露光手段と、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーによりトナー像とする現像手段と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する転写手段と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材により記録材上に定着させる定着手段定着工程と、前記転写手段によりトナー像を中間転写体又は記録材上に転写した後の電子写真感光体表面に付着している転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備えた画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、少なくとも前記電子写真感光体、及び(11)～(17)のいずれか1項記載のトナーを備えた前記現像手段を、一体に支持して画像形成装置本体に着脱自在としたことを特徴とするプロセスカートリッジ。 40

(22) 前記帯電手段、前記転写手段及び前記クリーニング手段から選ばれる少なくとも一つの手段をさらに含むことを特徴とする(21)記載のプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高速のフルカラー画像形成方法において、転写効率を向上させ、各々の転写時に画像欠陥をなくし長期的に再現性の良い画像を出力するトナーの製造方法、こ 50

これらの性能を付与するために、トナーへ添加する樹脂粒子を提供すること、及び前記トナーを用いたフルカラー画像形成方法、プロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明を実施するための最良の形態を必要に応じて図面を参照にして説明する。なお、いわゆる当業者は上記に示した本発明の態様について適宜変更・修正をして他の実施形態をなすことは容易であり、これらの変更・修正は本発明に含まれるものであり、以下の説明はこの発明の好ましい実施形態における例であって、本発明を限定するものではない。

【0013】

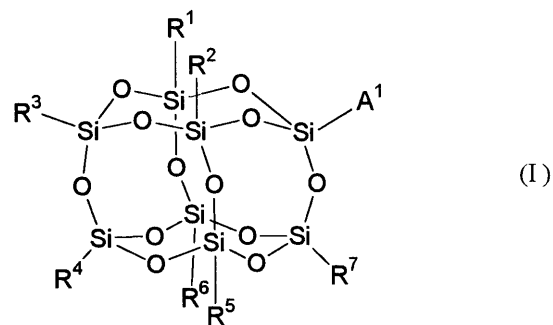
<樹脂粒子>

本発明の樹脂粒子は、付加重合性官能基を有するシルセスキオキサン（a）を含む付加重合体を重合または付加重合性官能基を有するシルセスキオキサン（a）と付加重合性単量体（b）との共重合体であり、その体積平均粒径は10～500nmである。

【0014】

<シルセスキオキサン（a）>

【化1】



式（I）で示される付加重合性官能基を有するシルセスキオキサン（a）は、その分子構造にシルセスキオキサン骨格を有する。シルセスキオキサンとは、 $[(R-SiO_{1.5})_n]$ で示される（ここで、Rは任意の置換基であり、式（I）においては、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 A^1 を示す）ポリシロキサン（ポリシロキサン）の総称である。このシルセスキオキサンの構造は、そのSi-O-Si骨格に応じて、一般的にランダム構造、ラダー構造、カゴ構造に分類される。さらに、カゴ構造は T_8 、 T_{10} 、 T_{12} 型などに分類される。その中で、本発明に使用されるシルセスキオキサン（a）は、好ましくは T_8 型 $[(R-SiO_{1.5})_8]$ のカゴ構造を有する。

【0015】

上記のシルセスキオキサン（a）は、少なくとも1つの付加重合性官能基を有することを特徴とする。すなわち、シルセスキオキサン $[(R-SiO_{1.5})_n]$ のRのうちの1つが付加重合性官能基 A^1 である。

【0016】

上記の付加重合性官能基の例としては、末端オレフィン型または内部オレフィン型のラジカル重合性官能基を有する基；ビニルエーテル、プロペニルエーテルなどのカチオン重合性官能基を有する基；およびビニルカルボキシル、シアノアクリロイルなどのアニオン重合性官能基を有する基が含まれるが、好ましくはラジカル重合性官能基が挙げられる。

【0017】

上記のラジカル重合性官能基には、ラジカル重合する基であれば特に制限はなく、例えばメタクリロイル、アクリロイル、アリル、スチリル、 α -メチルスチリル、ビニル、ビニルエーテル、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルアミド、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、N-置換マレイミドなどが含まれ、中でも（メタ）アクリルまたはスチリルを含む基が好ましい。ここに（メタ）アクリルとは、アク

10

20

30

40

50

リルおよびメタクリルの総称であり、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。以下、同様とする。

【0018】

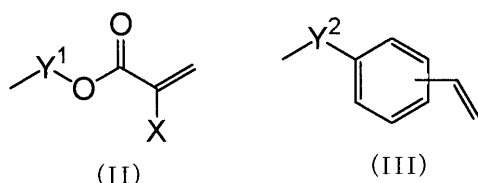
上記の(メタ)アクリルを有するラジカル重合性官能基の例には、以下の式(II)に示される基が含まれる。式(II)において Y^1 は、炭素数2～10のアルキレン、好ましくは炭素数2～6のアルキレン、さらに好ましくは炭素数3のアルキレンであるプロピレンを示す。またXは、水素または炭素数1～3のアルキルを示し、好ましくは水素またはメチルを示す。

【0019】

また、上記のスチリルを有するラジカル重合性官能基の例には、以下の式(III)に示される基が含まれる。式(III)において Y^2 は、単結合または炭素数1～10のアルキレン、好ましくは単結合または炭素数1～6のアルキレン、より好ましくは単結合または炭素数2のアルキレンであるエチレンを示す。またビニルは、ベンゼン環のいずれかの炭素に結合しており、好ましくは Y^2 に対してパラ位の炭素に結合している。

【0020】

【化2】



【0021】

前記のシルセスキオキサン(a)は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群から、それぞれ独立して選択される基を有する。

【0022】

前記 $R^1 \sim R^7$ がアルキルであるとき、その炭素数は1～40である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このようなアルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～30のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、ここに挙げたこれらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8である。

【0023】

前記 $R^1 \sim R^7$ が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 $R^1 \sim R^7$ が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

【0024】

前記 $R^1 \sim R^7$ が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は 1 ~ 12 であり、より好ましい炭素数は 1 ~ 8 である。

【0025】

さらに前記 $R^1 \sim R^7$ は、少なくとも 1 つのフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル、又はフルオロアリールを有することが好ましい。すなわち、シルセスキオキサン $[(R-SiO_{1.5})_n]$ の R の 1 つ以上、より好ましくは前記の付加重合性官能基以外の R がすべてフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル及び／又はフルオロアリールである。

10

【0026】

上記のフルオロアルキルは、直鎖状または分岐鎖状のいずれでもよい。このフルオロアルキルの炭素数は 1 ~ 20 であり、好ましくは 3 ~ 14 である。さらに、このフルオロアルキルの任意のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい。ここでメチレンとは、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ または $-CF_2-$ を含む。つまり、「任意のメチレンが酸素で置き換えられてもよい」とは、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ または $-CF_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいことを意味する。ただし、フルオロアルキルにおいて、2 つの酸素が結合 ($-O-O-$) していることはない。すなわちフルオロアルキルはエーテル結合を有していてもよい。また、好ましいフルオロアルキルにおいては、Si に隣接するメチレンは酸素で置き換えられることはなく、Si とは反対側の末端は CF_3 である。さらに、 $-CH_2-$ または $-CFH-$ が酸素で置き換えられるよりは、 $-CF_2-$ が酸素で置き換えられる方が好ましい。かかるフルオロアルキルの好ましい具体例には、3,3,3-トリフルオロプロピル、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロドデシル、ヘンイコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロドデシル、ペンタコサフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロテトラデシル、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルなどが含まれる。中でも、パーフルオロアルキルエチルが好ましく例示される。

20

30

【0027】

前記のフルオロアリールアルキルは、フッ素を含有するアリールを含むアルキルであって、その炭素数が 7 ~ 20 であるのが好ましく、さらに 7 ~ 10 がより好ましい。含まれるフッ素はアリール中の任意の 1 または 2 以上の水素が、フッ素またはトリフルオロメチルとして置き換えられたものが好ましい。アリール部分の例にはフェニル、ナフチルなどのほか、ヘテロアリールも含まれ、アルキル部分の例には、メチル、エチルおよびプロピルなどが含まれる。

【0028】

また、前記のフルオロアリールは、アリール中の任意の 1 または 2 以上の水素が、フッ素またはトリフルオロメチルで置き換えられているものであり、その炭素数は 6 ~ 20 であることが好ましく、より好ましくは 6 である。かかるアリールの例にはフェニル、ナフチルなどのほか、ヘテロアリールも含まれる。具体的にはペンタフルオロフェニルなどのフルオロフェニルや、トリフルオロメチルフェニルが挙げられる。

40

【0029】

シルセスキオキサン (a) に含まれる前記のフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル、またはフルオロアリールのうち、好ましい基はフルオロアルキルであり、より好ましくはパーフルオロアルキルエチルであり、さらに好ましくは 3,3,3-トリフルオロプロピルまたは 3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルである。

【0030】

前述の通り、好ましいシルセスキオキサン (a) は、 T_8 型の構造を有し、1 つの付加

50

重合性官能基を有し、かつ1つまたは2つ以上のフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル及び／又はフルオロアリールを有し、構造式（I）で表わされる。

【0031】

上記の式（I）において、 A^1 は前述のラジカル重合性官能基であることが好ましく、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、前述のフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル、またはフルオロアリールであることが好ましい。 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ相違する基であっても、すべて同一の基であってもよい。

【0032】

また、上記の式（I）において、 $R^1 \sim R^7$ がフルオロアルキル、フルオロアリールアルキル、またはフルオロアリール以外の例としては、メタクリルイソブチルPOSS（MA0702、Hybrid Plastics社製）、メタクリルエチルPOSS（MA0717、Hybrid Plastics社製）、メタクリレートシクロヘキシルPOSS（MA0703、Hybrid Plastics社製）、メタクリルイソオクチルPOSS（MA0719、Hybrid Plastics社製）、メタクリルフェニルPOSS（MA0734、Hybrid Plastics社製）、メタクリルキシプロピルヘプタシクロペンチル-T8-シルセスキオキサン（SIM6486、Gelest社製）などのシルセスキオキサンも含まれる。

【0033】

<付加重合性単量体（b）>

樹脂粒子においては、前記のシルセスキオキサン（a）に加え、必要に応じて前記付加重合性単量体（b）も併用することができる。

【0034】

前記付加重合性単量体（b）としては、1つの付加重合性二重結合を有する（メタ）アクリル酸誘導体及び1つの付加重合性二重結合を有するスチレン誘導体が挙げられる。

かかる（メタ）アクリル酸化合物の具体例には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレートなどのアリール（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレートなどのアリールアルキル（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物；などが含まれる。

【0035】

さらに、1つの付加重合性二重結合を有する（メタ）アクリル酸化合物の例には、シルセスキオキサン骨格を有する（メタ）アクリル酸化合物がある。かかるシルセスキオキサン骨格を有する（メタ）アクリル酸化合物の具体例には、3-（（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタエチルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン-1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン-1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン-1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン-1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタフェニルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン-1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-〔（3,5,7,9,11,13,15-ヘプタエチルペンタシクロ

[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタインブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタインブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレートなどが含まれる。

10

【0036】

また、前記 (メタ) アクリル酸化合物は、フッ素を含んでもよい。

フッ素原子を有する単量体としては、例えばフルオロアルキル (メタ) アクリレートおよび含フッ素ポリエーテル化合物を挙げることができる。このようなフッ素原子を有する付加重合性単量体としては、特開平10-251352号公報、特開2004-043671号公報、特開2004-155847号公報、特開2005-029743号公報、特開2006-117742号公報、特開2006-299016号公報および特開2005-350560号公報等に関示された単量体を挙げることができる。

【0037】

20

フッ素を含んでもよい単量体としては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-t-ペンチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-t-ヘキシル (メタ) アクリレート、2, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ビス (トリフルオロメチル) ペンチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロオクチル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサデカフルオロデシル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-オクタデカフルオロウンデシル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ノナデカフルオロウンデシル (メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-エイコサフルオロドデシル (メタ) アクリレートが挙げられる。

30

40

含フッ素ポリエーテル化合物の具体例としては、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6-ジオキサヘプチル (メタ) アクリレート、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6-ジオキサオクチル (メタ) アクリレート、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6-ジオキサデカニル (メタ) アクリレート、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6, 9-トリオキサデカニル (メタ) アクリレート、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6, 9-トリオキサウンデカニル (メタ) アクリレート、1H, 1H-パーフルオロ-3, 6, 9-トリオキサトリデカニ

50

ル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12-テトラオキサトリデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12-テトラオキサヘキサデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘキサデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘプタデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサノナデカニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15, 18-ヘキサオキサイコサニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15, 18-ヘキサオキサドコサニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-ヘプタオキサトリコサニル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H-パーフルオロ-3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-ヘプタオキサペンタコサニル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0038】

このようなフッ素原子を有する付加重合性単量体は、例えば、水酸基を有するフッ素化合物と、付加重合性官能基を有する酸ハロゲン化物と反応させて合成することができる。水酸基を有するフッ素化合物としては、例えば $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基を有する化合物、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ が挙げられる。これらの水酸基を有するフッ素化合物は、合成して使用することもでき、例えば特開平10-147639号公報に合成方法が記載されている。

また、フッ素原子を有する付加重合性単量体はExfluor Research Corporationより市販されており、購入して使用することもできる。

【0039】

また、（メタ）アクリル酸化合物である単量体は、架橋性官能基を有する付加重合性単量体であってもよい。このような、架橋性官能基を有する付加重合性単量体は、1つまたは2つ以上の付加重合性二重結合を有する化合物であればよく、例えば、ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物のいずれでもよく、具体的には、（メタ）アクリル酸誘導体またはスチレン誘導体などが例示される。上記の（メタ）アクリル酸誘導体の例には、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルの他、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリルなどが含まれる。

【0040】

前記架橋性官能基は、本発明の重合体と他の成分とを含有する組成物としたときに、この他の成分と架橋することができる官能基から選択することができる。このような単量体は、1または2以上の架橋性官能基を有してよい。かかる架橋性官能基の例には、グリシジル及びエポキシシクロヘキシル等のエポキシやオキセタニル等の環状エーテルを含む一価の官能基、イソシアネート、酸無水物、カルボキシル、アミン、ハロゲン化アルキル、チオール、シロキシならびにヒドロキシル等が含まれる。

【0041】

架橋性官能基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ含有（メタ）アクリレート；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどの脂環式エポキシ含有（メタ）アクリレート；3-エチル-3-（メタ）アクリロイルオキシメチルオキセタンなどのオキセタニル含有（メタ）アクリレート；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート； γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン；（メタ）アクリレート-2-アミノエチル、2-（2-プロモプロピオニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-プロモイソブチリルオキシ）エチル（メタ）アクリレート；1-（メタ）アクリロキシ-2-フェニル-2-（2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ）エタン、1-（4-（（4-（メタ）アクリロキシ）エトキシ

エチル) フェニルエトキシ) ピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル (メタ) アクリレート、2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル (メタ) アクリレート; が挙げられる。

【0042】

スチレン誘導体の例として、1つの付加重合性二重結合を有するスチレン誘導体がある。

かかるスチレン化合物の具体例には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレンが挙げられる。

【0043】

さらに、1つの付加重合性二重結合を有するスチレン化合物の例としては、さらに、シルセスキオキサンを含むスチレン化合物が挙げられる。かかるシルセスキオキサンを含むスチレン誘導体の例には、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、および1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンなどの、4-ビニルフェニル基を有するオクタシロキサン (T₈型シルセスキオキサン); および、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、および3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレンなどの、4-ビニルフェニルエチル基を有するオクタシロキサン (T₈型シルセスキオキサン); などが挙げられる。

【0044】

また、スチレン化合物である単量体は、フッ素を含んでもよい。フッ素原子を有する単量体としては、例えばフルオロスチレンを挙げることができる。このようなフッ素原子を有する付加重合性単量体としては、特開平10-251352号公報、特開2004-155847号公報、および特開2006-299016号公報等に関示された単量体を挙げることができる。

【0045】

フッ素を含んでもよい単量体としては、例えば、p-トリフルオロメチルスチレン、p

10

20

30

40

50

ーヘプタフルオロプロピルスチレン、p-ペンタフルオロエチルスチレンなどのフルオロアルキルスチレンが挙げられる。

【0046】

このようなフッ素原子を有する付加重合性単量体は、(メタ)アクリル酸化合物である単量体に記載されたように合成することも市場から入手することもできる。

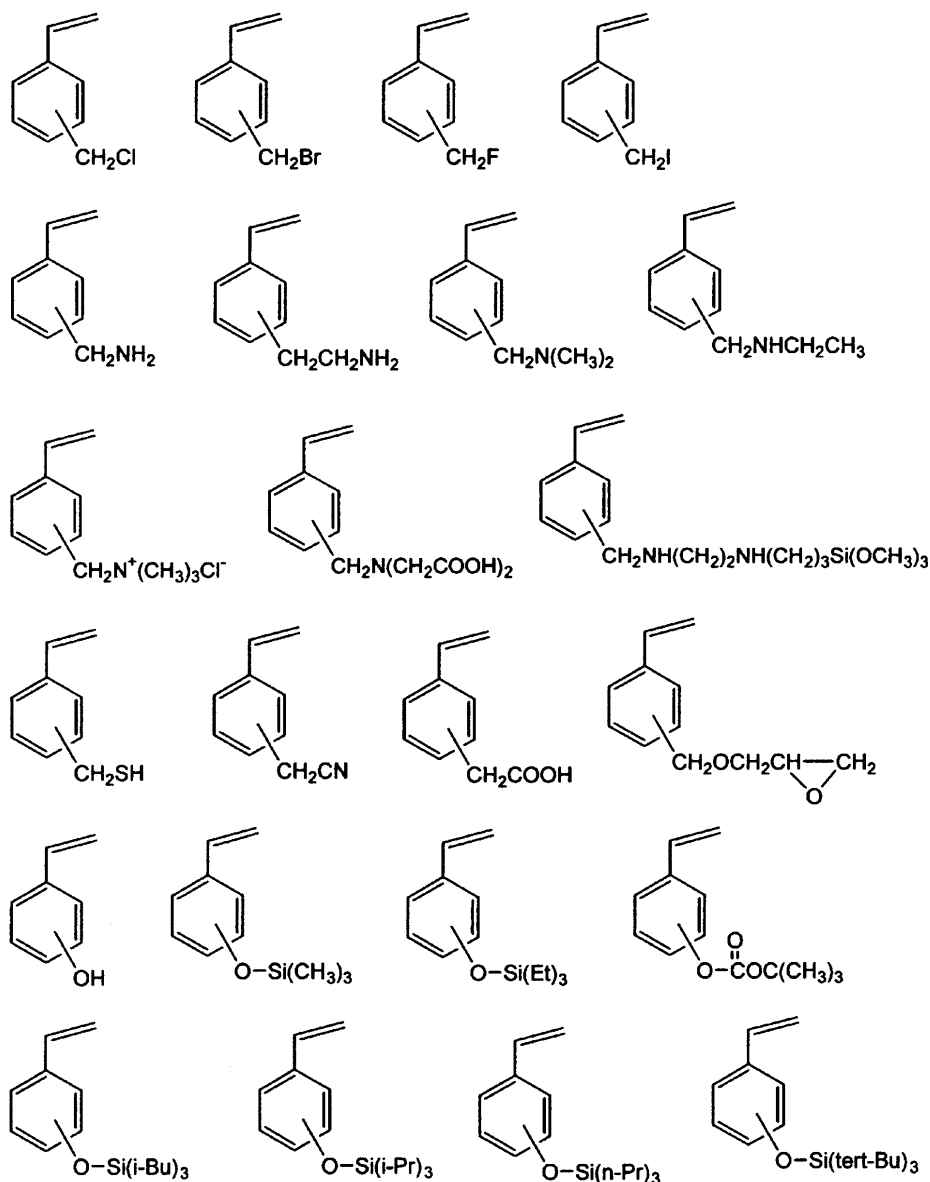
【0047】

また、(メタ)アクリル酸化合物である単量体と同様に、スチレン化合物である単量体は、架橋性官能基を有する付加重合性単量体であってもよい。

【0048】

架橋性官能基を有する単量体としては、例えば、o-アミノスチレン、p-スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルフェニルメチルジチオカルバメート、2-(2-プロモプロピオニルオキシ)スチレン、2-(2-プロモイソブチリルオキシ)スチレン、1-(2-((4-ビニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンが挙げられる。さらに、スチレン誘導体には下記式に示される化合物が挙げられる。

【化3】



【0049】

さらに、前記付加重合性単量体(b)として、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル

、シロキサン、及びアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどから誘導された主鎖を有し、一つの重合性二重結合を有するマクロ単量体も例示される。

本発明で好ましく用いられる付加重合性単量体 (b) の例には、サイラプレーン FM0711 (チッソ株式会社製)、サイラプレーン FM0721 (チッソ株式会社製)、サイラプレーン FM0725 (チッソ株式会社製) などオルガノポリシロキサンも含まれる。

【0050】

付加重合性単量体 (b) の例には、二つの付加重合性二重結合を有する化合物も含まれる。二つの付加重合性二重結合を有する化合物の例には、1,3-ブタンジオール=ジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオール=ジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサレンジオール=ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール=ジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコール=ジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール=ジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコール=ジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコール=ジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール=ジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン=ジ (メタ) アクリレート、ビス [(メタ) アクリロイルオキシエトキシ] ビスフェノール A、ビス [(メタ) アクリロイルオキシエトキシ] テトラプロモビスフェノール A、ビス [(メタ) アクロキシポリエトキシ] ビスフェノール A、1,3-ビス (ヒドロキシエチル) 5,5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオール=ジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール化合物のジ (メタ) アクリレートおよびビス [(メタ) アクリロイルオキシプロピル] テトラメチルジシロキサン等のジ (メタ) アクリレート系単量体、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0051】

付加重合性単量体 (b) の例には、付加重合性二重結合を三つ以上有する化合物も含まれる。三つの付加重合性二重結合を有する化合物の例には、トリメチロールプロパン=トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール=トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール=テトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール=モノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチルイソシアネート) =トリ (メタ) アクリレート、トリス (ジエチレングリコール) トリメレート=トリ (メタ) アクリレート、3,7,14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1,3,5,7,9,11,14-ヘプタエチルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1,3,5,7,9,11,14-ヘプタイソブチルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1,3,5,7,9,11,14-ヘプタイソオクチルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1,3,5,7,9,11,14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1,3,5,7,9,11,14-ヘプタフェニルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサンおよびオクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル) オクタシルセスキオキサンが挙げられる。

【0052】

付加重合性単量体 (b) は、好ましくは (メタ) アクリル酸化合物であり、より好ましくは (メタ) アクリル酸エステルであり、さらに好ましくは (メタ) アクリル酸の、低級アルキル (例えば炭素数 1~3) エステルや、架橋性官能基を有するエステルなどである。

なお、上記付加重合性単量体 (b) は 1 種類を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ

せて用いてもよい。複数種を組み合わせる場合には、目的とする共重合体の特定に応じて各種の組成比を適宜調整して用いることができる。

【0053】

<重合方法>

前記樹脂粒子の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、塊状－懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー乳化重合法、シード乳化重合法、マイクロエマルジョン重合法、ミニエマルジョン重合法、超臨界CO₂等を用いた重合法を挙げることができる。

【0054】

具体例としては、前記樹脂粒子は前記シルセスキオキサン(a)、および必要に応じて付加重合性単量体(b)を水系溶媒中で乳化重合することにより調製することができる。また、使用するモノマーによっては、乳化剤を用いない、ソープフリー重合により調製することもできる。

【0055】

乳化重合に用いることができる乳化剤としては、例えば、直鎖または分岐状のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルファスルフォ脂肪酸エステルナトリウム、またはアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン界面活性剤；および脂肪酸アルカノールアミド、アルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンニルフェニルオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのノニオン界面活性剤が挙げられる。

【0056】

乳化重合に用いることができる重合開始剤としては、例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、1-ブチルヒドロパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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(2-ブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、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(2-メチルプロピオンアミド) ジヒドロキシクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] ジヒドロキシクロライドがラジカル重合開始剤として挙げられる。

【0057】

乳化重合に用いられる溶媒としては、水、または水と水溶性有機溶媒との混合液、その他を用いることができる。水溶性溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどのアルコール類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物類、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒を挙げることができる。

【0058】

乳化重合反応は、用いられるモノマーおよびラジカル重合開始剤の種類、その他の条件に応じた温度および反応時間で行うことができる。重合条件としては、例えば、重合反応温度50～90℃、および重合反応時間1～24時間の条件下で行うことができる。また、窒素ガスまたはアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。

【0059】

前記樹脂粒子の分散処理に使用する分散機としては特に限定されず、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置、マイクロ流動化装置、超音波分散機、機械的および加圧式ホモジナイザーなどが挙げられる。

【0060】

前記樹脂粒子はエマルジョンの形態であってもよい。あるいは粉末形態であってもよい。粉末形態にする方法としては、例えば上記方法などにより調製される樹脂粒子を乾燥させる方法などが挙げられる。

【0061】

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂を含むトナー材料を有機溶媒に溶解又は分散し

10

20

30

40

50

てトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水系媒体中に添加して乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を作成する工程と、前記乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程によって製造されるトナーであって、前記乳化乃至分散液を作成する工程または乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程において、水系媒体中に、シルセスキオキサンを含む付加重合性単量体を重合させて得られる樹脂粒子を添加することを特徴とするトナーである。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの乳化乃至分散液を作成する工程の後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

【0062】

さらに本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を重合性単量体に溶解または分散し、該溶解物または分散物を水系媒体中で乳化分散し、得られた乳化分散液を重合して得られるトナーであって、前記樹脂粒子を乳化分散工程中、または重合工程中の水系媒体に存在させて得られることを特徴とするトナーである。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの該溶解物または分散物を水系媒体中で乳化分散後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

【0063】

またさらに本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を水系媒体中で分散し、該分散物を水系媒体中で凝集させ、該凝集物を加熱融着させて得られるトナーであって、前記樹脂粒子を凝集工程中、または加熱融着工程中の水系媒体に存在させて得られることを特徴とするトナーである。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの該分散物を水系媒体中で凝集させた後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

【0064】

前記乳化乃至分散液を作成する工程において、水系媒体中に平均粒径10～500nmの樹脂粒子を添加する。好ましくは平均粒径50～200nmの樹脂粒子を添加する。樹脂粒子は、好ましくはアクリル系のエマルジョンとして使用し、特徴的な元素としてSiを含んでおり、さらにFを含んでいることが好ましい。樹脂粒子の添加は、トナー材料を核としたトナー粒子本体の表面に樹脂粒子が付着するように添加すればよく、その添加するタイミングは上述に記載した時期であればいずれも可能である。

図1は本発明のトナーの表面の状態を模式的に示したものであり、トナー1のトナー粒子本体2の表面には樹脂粒子が付着している。

【0065】

上記のようにして得られたトナーはあらかじめ水系媒体中に樹脂粒子よりも粒子径の小さい分散安定剤として樹脂微粒子を存在させることもできる。得られたトナーには着色剤及び結着樹脂を中心としたトナー材料を核としたトナー粒子本体の表面に、樹脂微粒子及び樹脂粒子が付着している。しかし、樹脂微粒子は粒子径が小さいのでトナー粒子本体の中に埋没したり、トナー粒子本体と樹脂粒子との間に付着したりしている。この為、あまり微細に観察しなければ、このトナーはトナー粒子本体の表面に樹脂粒子が付着しているように見える。なお、トナーの平均粒径は、乳化工程における水系媒体の攪拌等の乳化乃至分散条件により調整される。

【0066】

通常、電子写真式の画像形成装置において、小粒径トナーを用いた場合には、トナー粒子と電子写真感光体、又はトナー粒子と中間転写体との非静電的付着力が増加するため、より転写効率が低下する。特に、高速機において小粒径トナーを使用した場合には、トナーの小粒径化により中間転写体との非静電的付着力が増加した上に、高速化に伴い転写のニップ部、特に二次転写のニップ部においてトナー粒子が転写電界を受ける時間が短くなるため、二次転写での転写効率の低下が顕著となることが知られている。しかし、本発明の製造方法で製造されたトナーにおいては、トナー表面に比較的大粒径の微粒子（樹脂粒子）が付着していることと、この大粒径の微粒子がある程度の硬さを有することで、トナー粒子の非静電的付着力が低減され、高速機のように転写時間が短くなった場合においても、定着性を阻害することなく十分な転写効率を得ることができる。さらに、大粒径の微

粒子が十分な硬さを有しているため、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合においても、トナー表面に付着した大粒径の微粒子がトナー中に埋没することなく存在し続けることができるため、長期的にも十分な転写効率を維持することが可能である。同時にトナー表面に付着させる外添剤の埋没も防止することができる。

【0067】

乳化前、もしくは乳化後に樹脂粒子を添加すると、このタイミングではトナー組成物の液滴に有機溶媒が存在しているため樹脂粒子は液滴表面に付着した後に液滴表面からある程度進入し、有機溶媒が除去された後にトナー表面に付着固定化されるといった望ましい形態を実現することができる。

【0068】

前述の樹脂微粒子は、トナー表面に付着して融着、融合し、比較的硬い表面を形成する。したがって付着固定化された樹脂粒子の機械的ストレスによる埋没や移動を防止する効果がある。また、樹脂微粒子は、極性を持たせることが多く、トナー材料を含む液滴に吸着し、液滴同士の合一を抑える効果があり、トナーの粒度分布を制御するのに重要である。さらにトナーの負帯電性を与えることもできる。これらの効果を発揮するために、アニオン性の樹脂微粒子は、樹脂粒子より小さくし、平均粒径を5～50nmとするとよい。

【0069】

トナーの粒径は、本発明の目的を達成するために、重量平均粒径が1～6μmとなるように制御されることが好ましい。特にトナーの重量平均粒径が2～5μmであることがより好ましい。1μmよりも小さい場合には、一次転写及び二次転写においてトナーチリが発生しやすく、逆に6μmよりも大きい場合には、ドット再現性が不十分になり、ハーフトーン部分の粒状性も悪化して高精細な画像が得られなくなってしまう。

【0070】

トナーの表面には、少なくとも体積平均粒径が10～500nmの大微粒子（樹脂粒子）が付着固定化されていることが必要であり、特に50～200nmの大粒径微粒子が付着固体化されていることが好ましい。これによりスペーサ効果によりトナー粒子の非静電的付着力を低減することができるとともに、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合においても微粒子がトナーの表面に埋没することによる非静電的付着力の増加を抑制することが可能となり、長期に渡り十分な転写効率を維持することができる。特に中間転写方式での一次転写工程と二次転写工程と二度の転写工程を有す場合に本発明の製造方法で製造したトナーは非常に有効である。比較的高速の画像形成プロセス（転写線速300～1000mm/sec、二次ニップ部での転写時間が0.5～20msec）において特にその効果が大きく発揮できる。これよりも低速の線速や二次転写時間が短いプロセスでは本発明と表面に樹脂粒子を配置しないトナーとの差は大きくはない。また、これ以上の高速機であると転写効率の低下は防ぎきれない傾向がある。

【0071】

樹脂粒子の体積平均粒径が10nmよりも小さい場合には、スペーサ効果が十分に得られないためトナー粒子の非静電的付着力を低減することができず、さらに、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合には、トナーの表面に樹脂粒子や外添剤が埋没しやすくなり、長期に渡り十分な転写効率を維持することができない恐れがある。また、樹脂粒子の一次平均粒径が500nmよりも大きい場合には、トナーの流動性が悪くなり、均一転写性を阻害する場合がある。

【0072】

一般に、現像機に充填されたトナーは、主に現像機内部での機械的ストレスによってトナー表面の樹脂微粒子はトナーの内部に埋め込まれたりトナー粒子本体の表面の凹部に移動したりして、付着力の低減効果が失われる。また外添剤が同様のストレスにさらされることによってトナー内部に埋没し、トナーの付着力が増大する。

しかし、本発明の製造方法によるトナーは、樹脂粒子が比較的大きくトナー粒子本体に埋没しにくい。特に、樹脂粒子がスチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、又はメタクリル酸エステル重合体を含む架橋樹脂の微粒子であることが好ましい。このような樹脂

10

20

30

40

50

粒子は、架橋されていて比較的硬いため、現像器内での機械的ストレスによってトナー粒子表面で変形することなく、スパーサ効果も保つため外添剤の埋没も防止し、上述の付着力維持にはさらに適している。

【0073】

結着樹脂は、ポリエステル系樹脂であることが好ましい。結着樹脂は樹脂粒子と非相溶であることが重要であり、ポリエステル系樹脂は、特に樹脂粒子がスチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、又はメタクリル酸エステル重合体を含む架橋樹脂の微粒子の場合ほとんど相溶性がない。乳化工程において、乳化前又は乳化後に樹脂粒子が添加された時にトナー材料の液滴に有機溶媒や重合性単量体が存在しているため樹脂粒子は液滴表面に付着した後に溶解してしまう場合がある。トナーを構成する樹脂成分がポリエステル樹脂であり、樹脂粒子がスチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、又はメタクリル酸エステル重合体を含む架橋樹脂の微粒子である場合、樹脂同士の相溶性が悪いため樹脂粒子はトナー材料の液滴と相溶せずに付着した状態で存在する。したがって、液滴表面からある程度進入し、有機溶媒が除去されたり、重合が進行した後にトナー表面に付着固定化されるといった望ましい形態を実現することができる。

10

【0074】

樹脂粒子はイオン性界面活性剤を含む水系媒体中で凝集体を生成する性質を有してもよい。本発明の製造方法において、乳化工程で乳化前又は乳化後に樹脂粒子が添加された時に、樹脂粒子がトナー材料の液滴に付着せずに独立して安定に存在することは好ましくない。イオン性界面活性剤を含む水系媒体中で樹脂粒子が凝集体を作る性質を有することによって、乳化時、もしくは乳化後に水相側に存在していた樹脂粒子がトナー材料の粒子表面に移動し、容易にトナー材料の粒子表面に付着することができる。すなわち、イオン性界面活性剤を含む水系媒体中では、樹脂粒子が不安定で、通常であれば凝集してしまうところ、トナー材料の粒子があるとトナー材料の液滴との引力が強い場合異種粒子の複合体が形成される。

20

【0075】

得られた複合体はそのままでも強固な接着力を示すが、乳化後樹脂粒子がトナー材料の粒子表面に移動し、トナー材料の粒子表面に付着した後に加熱工程を経ることによってより強固にトナー表面に固定化できる。固定化させる温度はトナーに用いた樹脂のガラス転移点よりも高い温度が好ましい。

30

【0076】

トナー材料は、結着樹脂前駆体として活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むことが好ましい。トナー材料の液滴中に活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂が含まれることにより、得られるトナーの機械的強度が高まり樹脂粒子や外添剤の埋没を抑制することができる。活性水素基含有化合物がカチオン性の極性を有す場合には樹脂粒子を静電的に引き寄せることもできる。またトナーの加熱定着時の流動性を調節でき定着温度幅を広げることができる。

【0077】

樹脂粒子の添加量は、トナー100重量%に対して0.5～5重量%であることが好ましく、特に1～4重量%であることが好ましい。添加される割合が0.5重量%よりも少ない場合には、スパーサ効果が十分に得られないためトナー粒子の非静電的付着力を低減することができず、5重量%よりも多い場合には、トナーの流動性が悪くなり、均一転写性を阻害したり、微粒子がトナーに充分固定化できずに離脱しやすくなり、キャリアや感光体などに付着し、感光体などを汚染してしまう恐れがある。

40

【0078】

トナーは、ナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が1～3GPa、特に1.2～2.6GPa、かつマイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が40～120N/mm²、特に60～110N/mm²、であることが好ましい。ナノインデンテーション法はミクロ的な硬さを測定するためトナー最表面の硬さを表し、マイクロインデンテーション法はマクロ的な硬さを測定するためトナー全体の硬さ

50

を表している。したがって、ナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値は、トナー表面に添加された微粒子の埋没しにくさを表す指標となる。

【００７９】

ナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が１ＧＰａよりも小さいと、トナー表面に添加された微粒子が機械的ストレスを受けると埋没しやすい恐れがある。ナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が３ＧＰａよりも大きいと、トナーが機械的ストレスを受けてもトナー表面に添加された微粒子は埋没しにくい、トナー表面が硬すぎるため定着においてトナーが十分に溶融できずに定着性が悪化する恐れがある。さらに、ナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が１～３ＧＰａであると、トナー１粒子表面の粘着性が適度であるためか弾性が適度であるためかは定かではないが、大粒径微粒子が添加されていない場合でもトナー粒子の非静電的付着力が低減される傾向にある。この特性と大粒径微粒子によるスペーサ効果が相まって、トナー粒子の非静電的付着力をより低減することができる。なお、ナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が１～３ＧＰａ以外だと、大粒径微粒子が添加されていない場合のトナー粒子の非静電的付着力の低減の傾向は見られない。

10

【００８０】

また、マイクロインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値は、トナーの定着での溶融しにくさを表す指標となる。マイクロインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が４０Ｎ／ｍｍ^２よりも小さいと、トナー１粒子全体としては軟らかいため定着性は良好であるが、現像部での攪拌や転写部での転写圧等によりトナーが変形しやすくなり画像品質が乱れたり、トナー粒子中にＷＡＸなどの離型剤が含有されている場合は、離型剤が析出してキャリアや感光体などにスペントし汚染してしまう恐れがある。マイクロインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値が１２０Ｎ／ｍｍ^２よりも大きいと、トナー１粒子全体としては硬いためトナーが機械的ストレスを受けてもトナー表面に添加された微粒子は埋没しにくい、トナー表面が硬すぎるため定着においてトナーが十分に溶融できずに定着性が悪化する恐れがある。

20

【００８１】

このように、機械的ストレスによるトナー表面に添加された樹脂粒子や外添剤の埋没と、定着性の悪化とを抑制するためには、トナーはナノインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値の範囲と、マイクロインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値の範囲の双方を満たすように制御されることが好ましい。実際に双方の値の範囲を満たすためには、トナーは最表面に樹脂粒子によるスペーサ部分を設け、トナー粒子本体は比較的軟らかくして機能分離を達成させるような構造が好ましい。

30

【００８２】

本発明の製造方法によるトナーの平均円形度は、０．９５０～０．９９０であることが好ましく、０．９５０よりも低い場合には、現像時の画像均一性が悪化したり、電子写真感光体から中間転写体もしくは中間転写体から記録材へのトナー転写効率が低下し均一転写が得られなくなる。また、本発明の製造方法によるトナーは、水系媒体中で乳化処理をして作成されたものであり、特にカラートナーにおける小粒径化や、平均円形度が上記の範囲の形状を得るために効果的である。

40

【００８３】

本発明の製造方法において製造したトナーにおける重量平均粒径（ D_w ）と個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_w/D_n ）としては、例えば、１．３０以下が好ましく、１．００～１．３０がより好ましい。重量平均粒径と個数平均粒径との比（ D_w/D_n ）が、１．００未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力の低下や、クリーニング性の悪化につながり易い。一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがある。また、 D_w/D_n が１．３０を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

50

【0084】

また、トナーの重量平均粒径と個数平均粒径との比 (D_w/D_n) が、 $1.00 \sim 1.30$ であると、保存安定性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れたトナーとなりやすい。特に、フルカラー複写機に使用した場合に画像の光沢性に優れる。二成分現像剤では長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても良好で安定した現像性が得られ、一成分現像剤ではトナーの収支が行われてもトナーの粒子径の変動が少なくなるとともに、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等への部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期使用（攪拌）においても良好で安定した現像性が得られ、高画質の画像を得ることが可能となる。

10

【0085】

本発明によって製造されたトナーと共に用いるキャリアの粒径は、重量平均粒径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \mu\text{m}$ よりも小さい場合には、転写工程においてキャリアも一緒に転写されてしまうキャリア付着が起こりやすくなり、逆に $40 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、キャリア付着は起こりにくいものの、高画像濃度を得るためにトナー濃度を高くした場合、地汚れが発生しやすくなる恐れがある。また、潜像のドット径が小さい場合、ドット再現性のバラツキが大きくなり、ハイライト部の粒状性が悪くなる恐れもある。

【0086】

本発明のフルカラー画像形成方法は、電子写真感光体を帯電手段により帯電させる帯電工程と、前記帯電された電子写真感光体上に露光手段により静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を形成された電子写真感光体上にトナーを含む現像手段によりトナー像を形成する現像工程と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を一次転写手段により中間転写体上に転写する一次転写工程と、前記中間転写体上に転写されたトナー像を二次転写手段により記録材上に転写する二次転写工程と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材を含む定着手段により記録材上に定着させる定着工程と、前記一次転写手段によりトナー像を中間転写体上に転写した電子写真感光体の表面に付着している転写残トナーをクリーニング手段によりクリーニングするクリーニング工程とを備えている。そして、現像工程におけるトナーが上述の本発明のトナーである。このフルカラー画像形成方法においては、二次転写工程におけるトナー像の記録材への転写の線速度、所謂印字速度は $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ であり、二次転写手段のニップ部での転写時間は $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ であることが好ましい。

20

30

【0087】

さらに、本発明のフルカラー画像形成方法は、電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、一次転写手段、及びクリーニング手段のセットを複数有するタンデム型であることが好ましい。電子写真感光体を複数個配備して、各々の回転時に1色ずつ現像するいわゆるタンデム型では、潜像形成工程と現像・転写工程とが各色毎に行なわれて各色のトナー像が形成されるため、単色の画像形成速度とフルカラーの画像形成速度との差が小さく、高速印字に対応できる利点を有している。しかし、各色のトナー像を別々の電子写真感光体に形成し、各色トナー層の積層（色重ね）を行うことによりフルカラー画像を形成するため、各色のトナー粒子間での帯電性等が異なるなど、特性にばらつきがあると各色のトナー粒子による現像トナー量に差が生じ、色重ねによる二次色の色相の変化が大きくなり、色再現性が低下する。

40

【0088】

タンデム型による画像形成方法に使用されるトナーにおいては、各色のバランスを制御するための現像トナー量を安定化すること（各色のトナー粒子間でばらつきがないこと）、各色のトナー粒子間で電子写真感光体及び記録材に対する付着性が均一であることが必要である。この点に関しては、本発明のトナーは好適である。

【0089】

帯電手段は、少なくとも交番電圧を重畳した直流電圧を印加するのが好ましい。交番電

50

圧を重畳した直流電圧を印加することにより、直流電圧のみを印加する場合に比べて電子写真感光体の表面電圧を所望の値に安定化させることができるため、より均一帯電させることが可能となる。さらに、帯電手段は、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行うのが好ましい。電子写真感光体に帯電部材を接触させ、帯電部材に電圧を印加して帯電を行うことによって、特に交番電圧を重畳した直流電圧を印加することで得られる均一帯電性の効果をさらに向上させることが可能となる。

【0090】

定着手段は、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、加熱ローラと定着ローラとに張り渡され、加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端帯状のトナー加熱媒体（加熱ベルト）と、加熱ベルトを介して定着ローラに圧接されるとともに、加熱ベルトに対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することにより、定着ベルトの温度が短時間で上昇し、かつ安定した温度制御が可能となる。また、表面の粗い記録材を使用した場合にも、定着時にある程度転写紙の表面に応じた状態で定着ベルトが作用するため、十分な定着性が得られるようになる。

【0091】

定着手段は、オイルレスあるいはオイル微量塗布タイプであることが好ましい。これを達成するために、トナー粒子中に離型剤（WAX）を含有し、さらにそれがトナー粒子中に微分散しているものを定着することが好ましい。離型剤がトナー粒子中に微量分散しているトナーにより、定着時に離型剤が浸み出しやすく、オイルレス定着装置において、あるいは微量オイル塗布定着装置でオイル塗布効果が少なくなってきた場合においても、トナーのベルト側への転移を抑制することができる。離型剤がトナー粒子中に分散した状態で存在するためには、離型剤と結着樹脂とは相溶しないことが好ましい。また、離型剤がトナー粒子中に微分散するためには、例えばトナー製造時の混練の剪断力を利用する方法がある。離型剤の分散状態は、トナー粒子の薄膜切片をTEMで観察することにより判断できる。離型剤の分散径は小さい方が好ましいが、小さすぎると定着時の染み出しが不十分な場合がある。従って、倍率1万倍で離型剤が確認できれば、離型剤が分散した状態で存在していると判断する。1万倍で離型剤が確認できない大きさでは、微分散していたとしても、定着時の染み出しが不十分な場合がある。

【0092】

〔トナーの特性測定方法〕

＜重量平均粒径（D_w）、体積平均粒径（D_v）、及び個数平均粒径（D_n）＞

トナーの重量平均粒径（D_w）、体積平均粒径（D_v）、及び個数平均粒径（D_n）は、粒度測定器（「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製）を用い、アパーチャー径100μmで測定し、解析ソフト（Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51）にて解析を行った。具体的にはガラス製100mlビーカーに10重量%界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩ネオゲンSC-A；第一工業製薬性）を0.5ml添加し、各トナー0.5g添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80mlを添加した。得られた分散液を超音波分散器（W-113MK-II本多電子社製）で10分間分散処理した。前記分散液を、前記マルチサイザーIIIを用いて、測定用溶液としてアイソトンIII（ベックマンコールター製）を用いて測定を行った。測定は装置が示す濃度が8±2重量%に成るように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を8±2重量%にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

【0093】

＜平均円形度＞

トナーの平均円形度は、平均円形度SR＝（粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長／粒子投影像の周囲長）×100%で定義される。フロー式粒子像分析装置（「FPIA-2100」；シスメックス社製）を用いて計測し、解析ソフト（FPIA-2100 Da

10

20

30

40

50

ta Processing Program For FPIA Version 00-10)を用いて解析を行った。具体的には、ガラス製100mlビーカーに10wt%界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩ネオゲンSC-A;第一工業製薬性)を0.1~0.5ml添加し、各トナー0.1~0.5g添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80mlを添加した。得られた分散液を超音波分散器(本多電子社製)で3分間分散処理した。前記分散液を、前記FPIA-2100を用いて濃度を5000~15000個/ μ lが得られるまでトナーの形状及び分布を測定した。本測定法は平均円形度の測定再現性の点から前記分散液濃度が5000~15000個/ μ lにすることが重要である。前記分散液濃度を得るために前記分散液の条件、すなわち添加する界面活性剤量、トナー量を変更する必要がある。界面活性剤量は前述したトナー粒径の測定と同様にトナーの疎水性により必要量が異なり、多く添加すると泡によるノイズが発生し、少ないとトナーを十分にぬらすことができないため、分散が不十分となる。またトナー添加量は粒径のより異なり、小粒径の場合は少なく、また大粒径の場合は多くする必要がある、トナー粒径が3~7 μ mの場合、トナー量を0.1~0.5g添加することにより分散液濃度を5000~15000個/ μ lにあわせることが可能となる。

【0094】

<ナノインデンテーション法>

ナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さは、Hysitron Inc.製のTribo Indenterを使用して測定する。詳細条件は、以下に示す通りである。

使用圧子：Berkovich(三角錐形)

最大押込み深さ：20nm

上記条件にて、トナー1粒子の表面から圧子を押込み、最大圧入時の圧痕の大きさから硬さH[GPa]を測定する。なお、実際の測定では、製品形態のトナー100粒子(1粒子については、測定箇所を変えてN=10にて測定し、平均値化。)について測定し、その平均値をナノインデンテーション法でのトナー1粒子の硬さとした。

【0095】

<マイクロインデンテーション法>

マイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さは、(株)フィッシャー・インストルメンツのフィッシャースコープH100(微小硬さ試験システム)を使用して測定する。詳細条件は、以下に示す通りである。

使用圧子：ビッカース圧子

最大押込み深さ：2 μ m

最大押込み荷重：9.8mN

クリープ時間：5sec

負荷(除荷)時間：30sec

上記条件にて、トナー1粒子の表面からビッカース圧子を押込み、マルテンス硬度[N/mm²]を測定する。なお、実際の測定では、製品形態のトナー100粒子について測定し、その平均値をマイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さとした。

【0096】

[キャリアの特性測定方法]

<重量平均粒径>

キャリアの重量平均粒径Dwは、個数基準で測定された粒子の粒径分布(個数頻度と粒径との関係)に基づいて算出されたものである。この場合の重量平均粒径Dwは、式(1)で表わされる。

$$Dw = \{1 / \sum (n D^3)\} \times \{\sum (n D^4)\} \quad \cdots \quad (1)$$

式(1)中、Dは、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径(μ m)を示し、nは、各チャンネルに存在する粒子の総数を示す。なお、チャンネルとは、粒径分布図における粒径範囲を等分に分割するための長さを示すもので、本発明においては、2 μ mを採用した。また、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径としては、各チャンネルに保存する粒子の粒径の下

限值を採用した。

【0097】

また、キャリア及びキャリアの芯材粒子における個数平均粒径 D_p は、個数基準で測定された粒子の粒径分布に基づいて算出されたものである。この場合の個数平均粒径 D_p は、式(2)で表わされる。

$$D_p = (1 / \Sigma N) \times (\Sigma n D) \quad \cdots \quad (2)$$

式(2)中、 N は、計測した全粒子数を示し、 n は、各チャンネルに存在する粒子の総数を示し、 D は、各チャンネル(2 μm)に保存する粒子の粒径の下限値を示す。

【0098】

本発明において、粒径分布を測定するための粒度分析計としては、マイクロトラック粒度分析計モデルHRA9320-X100(Honewell社製)を用いることができる。その測定条件は以下の通りである。

[1] 粒径範囲：8～100 μm

[2] チャンネル長さ(チャンネル幅)：2 μm

[3] チャンネル数：46

[4] 屈折率：2.42

【0099】

トナーのBET比表面積は、自動比表面積／細孔分布測定装置Tristar3000(島津製作所製)を用いて測定した。トナー1gを専用セルに入れ、Tristar用脱ガス専用ユニット、バキュプレップ061(島津製作所製)を用いて、前記専用セルないの脱気処理を行った。脱気処理は室温で行い、少なくとも100mtorr以下の減圧条件下で20時間行った。脱気処理を行った専用セルは、Tristar3000を用いて自動でBET比表面積を得ることができる。なお、吸着ガスとしてはチソガスを用いて行った。

【0100】

トナーの飽和帯電量は、Vブローオフ装置(リコー創造開発株式会社製)を用いて測定した。トナーとキャリアを、トナー濃度7重量%の現像剤として、所定の環境(温度、湿度)に2時間放置した後、上記現像剤を金属ゲージに入れ、回転数285rpmの攪拌装置で600秒攪拌混合した6gの初期剤から、1gの現像剤を計量し、Vブローオフ装置(リコー創造開発株式会社製)シングルモード法によるトナーの帯電量分布を測定する。ブロー時、目開き635メッシュを用いる。ここでのシングルモード法とは、上記記載のVブローオフ装置(リコー創造開発株式会社製)で、装置マニュアルに従い、シングルモードを選び、測定条件は高さ5mm、吸い込み100、2回ブローである。

【0101】

以下、本発明のトナーの製造方法例について具体的に説明する。なお、本発明は、ここに例示されるトナーの製造方法に限定されるものではない。

[トナーの製造方法]

本発明のトナーを製造する方法としては、凝集法、溶解懸濁法及び懸濁重合法等を挙げることができる。以下これらの方法について説明する。

(凝集法)

水溶性重合開始剤、重合性単量体を水中で界面活性剤を用いて乳化し、例えば通常の乳化重合もしくは樹脂分散体の製法によりラテックスを合成する。別途着色剤、離型剤等を水系媒体中分散した分散体を用意し、混合の後にトナーサイズまで凝集させ、加熱融着させることによりトナーを得る。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を水系媒体中で分散し、該分散物を水系媒体中で凝集させ、該凝集物を加熱融着させて得られるトナーであって、前記樹脂粒子を凝集工程中、または加熱融着工程中の水系媒体に存在させて得られることを特徴とするトナーである。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの該分散物を水系媒体中で凝集させた後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

本発明のトナーは、例えば、調製した樹脂粒子分散液を、着色剤粒子分散液及び離型剤

粒子分散液と混合し、さらに凝集剤を添加しヘテロ凝集を生じさせることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後、樹脂粒子のガラス転移点以上又は融点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・合一し洗浄、乾燥することにより得られる。なお、トナー形状は不定形から球形までのものが好ましく用いられる。また、凝集剤としては界面活性剤の他、無機塩、2価以上の金属塩を好適に用いることができる。特に金属塩を用いる場合、凝集性制御及びトナー帯電性の特性において好ましい。

また前述の凝集工程において本発明の樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液を予め凝集し、第一の凝集粒子形成後、さらに本発明の樹脂粒子分散液又は別の樹脂粒子分散液を添加して第一の粒子表面に第二のシェル層を形成することも可能である。

本発明において、凝集粒子の形成方法としては、特に限定されるものではなく、従来静電荷像現像とトナーの乳化重合凝集法において用いられている公知の凝集法、例えば、昇温、pH変化、塩添加等によってエマルジョンの安定性を低減化させてディスパーザー等で攪拌する方法が用いられる。更に、凝集処理後、粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により粒子表面を架橋せしめてもよい。なお、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

なお、本発明の静電荷像現像トナーの製造方法には、必要に応じて、この種のトナーに用いられる帯電制御剤を用いてもよく、その場合、帯電制御剤は、前記単量体粒子エマルジョンの製造開始時、あるいは重合開始時、又は、前記樹脂粒子の凝集開始等に、水性分散液等としてもよい。帯電制御剤の添加量は、単量体又は重合体100重量部に対して、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは5～15重量部である。

【0102】

(溶解懸濁法)

ポリマー懸濁法は、結着樹脂又は結着樹脂前駆体と着色剤とを主成分としたトナー材料を有機溶媒中に溶解又は分散させて形成した溶解物又は分散物を、必要であれば樹脂微粒子を含む水系媒体中で乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を調製し、造粒し、乳化乃至分散したトナー材料を含むトナー前駆体に樹脂粒子を付着させることにより所望のトナーを製造する方法である。好ましくは、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを含むトナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に乳化ないし分散させ、水系媒体中で活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させた接着性基材を含むトナー前駆体粒子を生成させて、樹脂粒子を付着させることにより所望のトナーを製造する。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂を含むトナー材料を有機溶媒に溶解又は分散してトナー材料の溶解又は分散液を作成する工程と、前記トナー材料の溶解又は分散液を水系媒体中に添加して乳化乃至分散させて乳化乃至分散液を作成する工程と、前記乳化乃至分散液から有機溶媒を除去する工程によって製造されるトナーであって、前記乳化乃至分散液を作成する工程または有機溶媒を除去する工程において、水系媒体中に、シルセスキオキサンを含む付加重合性単量体を重合させて得られる樹脂粒子を添加することを特徴とするトナーである。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの乳化乃至分散液を作成する工程の後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

【0103】

(懸濁重合法)

懸濁重合法は、先に述べたポリマー懸濁法における結着樹脂の他に油溶性重合開始剤、重合性単量体中に着色剤、離型剤等を分散し、界面活性剤、その他固体分散剤等が含まれる水系媒体中で後に述べる乳化法によって乳化分散し、その後重合反応を行なって粒子化する方法であるが、この方法によっても樹脂粒子は同様にトナー表面に付着させることができる。

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を重合性単量体に溶解または分散し、該溶解物または分散物を水系媒体中で乳化分散し、得られた乳化分散液を重合して得られるトナーであって、前記樹脂粒子を乳化分散工程中、または重合工程

中の水系媒体に存在させて得られる。好ましくはトナー粒子としての大きさが形成されてからの該溶解物または分散物を水系媒体中で乳化分散後のタイミングで樹脂粒子を添加すればよい。

【0104】

(トナー材料の溶解ないし分散液)

トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を溶媒に溶解ないし分散させて調製する。トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、結着樹脂もしくは活性水素基含有化合物、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）と着色剤を含み、さらに必要に応じて、離型剤、帯電制御剤等の上記その他の成分を含んでいてもよい。トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を有機溶媒に溶解ないし重合性単量体に分散させて調製することが好ましい。なお、有機溶媒は、トナーの造粒時ないし造粒後に除去することが好ましい。

10

【0105】

(有機溶媒)

トナー材料を溶解ないし分散する有機溶媒としては、トナー材料を溶解ないし分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーの造粒時ないし造粒後の除去の容易性の点で沸点が150℃未満のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を用いることができる。また、エステル系溶剤が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。有機溶媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100重量部に対し40～300重量部が好ましく、60～140重量部がより好ましく、80～120重量部がさらに好ましい。なお、トナー材料の溶解ないし分散液の調製は、有機溶媒中に、活性水素基含有化合物、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、未変性ポリエステル樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤、等のトナー材料を、溶解ないし分散させることにより行うことができる。また、トナー材料の中で、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）以外の成分は、後述する水系媒体の調製において、水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体に添加する際に、溶解ないし分散液と共に水系媒体に添加してもよい。

20

30

【0106】

(水系媒体)

水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、水、水と混和可能な溶剤、これらの混合物を用いることができるが、これらの中でも、水が特に好ましい。水と混和可能な溶剤としては、水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類を用いることができる。アルコールとしては、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールが挙げられる。また、低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0107】

水系媒体の調製は、例えば、アニオン性界面活性剤の存在下で樹脂微粒子を水系媒体に分散させることにより行う。アニオン性界面活性剤と樹脂微粒子の水系媒体中への添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、それぞれ0.5～10重量%が好ましい。樹脂粒子は、その後水系媒体に加えられる。樹脂粒子がアニオン性界面活性剤と凝集性を有す場合は、水系媒体を乳化前に高速せん断分散機にて分散させておくことが好ましい。

【0108】

(乳化ないし分散)

50

トナー材料の溶解ないし分散液の水系媒体中への乳化ないし分散は、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体中で攪拌しながら分散させることが好ましい。分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機を用いて行うことができる。分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機などが挙げられる。このトナーの製造方法においては、乳化ないし分散の際、活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、を伸長反応ないし架橋反応させると、接着性基材が生成する。樹脂粒子は乳化中または乳化後に水系媒体に加えてもよい。高速せん断分散機にて分散させながら行うか乳化後低速攪拌に切り替えて添加するか適宜トナーへの樹脂粒子の付着性、固定化状況を見ながら行われる。

【0109】

10

(結着樹脂)

結着樹脂は、紙等の記録材に対し接着性を示し、活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、を水系媒体中で反応させてなる接着性ポリマーを含むことが好ましい。結着樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3,000以上が好ましく、5,000~1,000,000がより好ましく、7,000~500,000が特に好ましい。何故なら、重量平均分子量が、3,000未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

【0110】

20

結着樹脂のガラス転移温度(T_g)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、30~70℃が好ましく、40~65℃がより好ましい。何故なら、ガラス転移温度(T_g)がこの範囲内であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがなく、低温定着性が十分となるからである。本実施形態の電子写真用トナーでは、架橋反応、伸長反応したポリエステル樹脂が共存しているので、従来のポリエステル系トナーと比較してガラス転移温度が低くても良好な保存性を示す。

【0111】

ここで、本発明におけるガラス転移点(T_g)とは、具体的に次のような手順で決定される。測定装置として島津製作所製TA-60WS、及びDSC-60を用い、次に示す測定条件で測定した。

測定条件

30

サンプル容器：アルミニウム製サンプルパン（フタあり）

サンプル量：5mg

リファレンス：アルミニウム製サンプルパン（アルミナ10mg）

雰囲気：窒素（流量50ml/min）

温度条件

開始温度：20℃

昇温速度：10℃/min

終了温度：150℃

保持時間：なし

降温速度：10℃/min

40

終了温度：20℃

保持時間：なし

昇温速度：10℃/min

終了温度：150℃

【0112】

測定した結果は前記島津製作所製データ解析ソフト（TA-60、バージョン1.52）を用いて解析を行った。解析方法は2度目の昇温のDSC微分曲線であるDrDSC曲線のもっとも低温側に最大ピークを示す点を中心として±5℃の範囲を指定し、解析ソフトのピーク解析機能を用いてピーク温度を求める。次にDSC曲線で前記ピーク温度+5℃、及び-5℃の範囲で解析ソフトのピーク解析機能をもちいてDSC曲線の最大吸熱温

50

度を求める。ここで示された温度がトナーの T_g に相当する。

【0113】

トナーに含有される結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、などが特に好適である。ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ウレア変性ポリエステル系樹脂と未変性ポリエステル樹脂が特に好適なものとして挙げられる。ウレア変性ポリエステル系樹脂は、活性水素基含有化合物としてのアミン類（B）と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としてのイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）とを水系媒体中で反応させて得られる。ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほかに、ウレタン結合を含んでいてもよい。この場合、該ウレア結合と該ウレタン結合との含有モル比（ウレア結合／ウレタン結合）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100／0～10／90が好ましく、80／20～20／80がより好ましく、60／40～30／70が特に好ましい。何故なら、ウレア結合が10未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

10

【0114】

ウレア変性ポリエステル樹脂と未変性ポリエステル樹脂の好ましい具体例としては、以下のものが挙げられる。

（1）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

20

（2）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

【0115】

（3）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

30

（4）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

【0116】

（5）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

40

（6）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

【0117】

（7）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをエチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

（8）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物を

50

ジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

【0118】

(9) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸／ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

10

(10) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをヘキサメチレンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

【0119】

ウレア変性ポリエステル樹脂は、例えば、(1) 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))を含むトナー材料の溶解ないし分散液を、活性水素基含有化合物(例えば、アミン類(B))と共に、水系媒体中に乳化ないし分散させ、油滴を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよく、(2) トナー材料の溶解ないし分散液を、予め活性水素基含有化合物を添加した水系媒体中に乳化ないし分散させ、油滴を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよい。あるいは(3) トナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に添加混合させた後で、活性水素基含有化合物を添加し、油滴を形成し、該水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、(3)の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子に濃度勾配を設けることが可能となる。

20

【0120】

乳化ないし分散により、結着樹脂を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と活性水素基含有化合物との組み合わせに応じて適宜選択することができる。なお、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましい。

30

【0121】

水系媒体中において、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))を含む分散体を安定に形成する方法としては、例えば、水系媒体中に、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))、着色剤、離型剤、帯電制御剤、未変性ポリエステル樹脂等のトナー材料を有機溶媒に溶解ないし分散させて調製したトナー材料の溶解ないし分散液を添加し、せん断力により分散させる方法、等が挙げられる。

【0122】

乳化ないし分散において、水系媒体の使用量としては、トナー材料100重量部に対し、50～2,000重量部が好ましく、100～1,000重量部がより好ましい。使用量がこの範囲内であると、トナー材料の分散状態が良好であり、所定の粒径のトナー粒子が得られ、生産コストが適正の範囲内となるからである。

40

水系媒体には界面活性剤、樹脂微粒子の他に以下の無機化合物分散剤や高分子系保護コロイドを併用することができる。難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト、が挙げられる。

【0123】

高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する(メタ)アクリル系

50

単量体、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、ビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類が挙げられる。酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が挙げられる。水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドが挙げられる。

10

【0124】

ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルが挙げられる。また、ビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルが挙げられる。また、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド酸、又はこれらのメチロール化合物が挙げられる。

20

【0125】

クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドが挙げられる。また、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンが挙げられる。

【0126】

ポリオキシエチレン系としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルが挙げられる。また、セルロース類としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。

30

【0127】

リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能な分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することが可能となる。

【0128】

（有機溶媒の除去）

40

乳化ないし分散により得られた乳化スラリーから、有機溶媒を除去する。有機溶媒の除去は、（１）反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法、（２）乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。有機溶媒の除去が行われるとトナー粒子が形成される。形成されたトナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行い、さらにその後、所望により分級等を行う。該分級は、例えば、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行う。なお、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

【0129】

こうして得られたトナー粒子を、着色剤、離型剤、帯電制御剤等の粒子と共に混合した

50

り、さらに機械的衝撃力を印加したりすることにより、トナー粒子の表面から離型剤等の粒子が脱離するのを防止することができる。機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し加速させて粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法が挙げられる。この方法に用いる装置としては、例えば、オングミル（ホソカワミクロン株式会社製）、I式ミル（日本ニューマチック株式会社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所株式会社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業株式会社製）、自動乳鉢が挙げられる。

トナー本体表面に樹脂粒子が付着固定化した構造を取るには、あらかじめ水系媒体中に樹脂粒子を存在させておけばよい。もしくは、トナー材料を有機溶媒に溶解または分散し、このトナー前駆体の溶解または分散液を界面活性剤と必要であれば樹脂微粒子が含まれる水系媒体中で乳化乃至分散した後に有機溶媒を除去してトナーを製造する際に、有機溶媒を除去前または除去している途中、終了後に水系媒体中へ樹脂粒子を添加してもよい。

【0130】

〔本発明のトナー製造に用いる原料〕
（樹脂微粒子）

本発明で用いられる樹脂微粒子用の樹脂としては、水系媒体中で水性分散液を形成する樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができる。樹脂微粒子用の樹脂としては、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂微粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されるのが好ましい。なお、ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体が挙げられる。

【0131】

樹脂中にカルボン酸基、スルホン酸基などのアニオン性基を導入することもできる。粒子径としては一次粒子の平均粒径として5～50nmが乳化粒子の粒子径と粒子径分布を制御するのに重要であり、さらに好ましくは10～25nmの粒子径である。なお、粒子径はSEM、TEM、光散乱法などによって測定できる。好ましくはレーザー散乱測定法による堀場製作所製LA-920によって、測定レンジに入るように適切な濃度に希釈して測定すればよい。粒子径は体積平均径として求められる。

【0132】

樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、樹脂微粒子の水性分散液として得ることが好ましい。樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、以下の方法が好適に挙げられる。

（1）ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法

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

【0133】

（3）ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加ないし縮合系樹脂の場合、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好まし

10

20

30

40

50

い。加熱により液状化してもよい) 中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

(4) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤の存在下、水中に分散させる方法

【0134】

(5) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、該樹脂微粒子を適当な分散剤の存在下、水中に分散させる方法

(6) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して樹脂微粒子を得た後、樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法

【0135】

(7) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法

(8) 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい)により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

【0136】

(樹脂粒子の効果)

樹脂粒子が酢酸エチルに対する膨潤性を有していれば、安定した転写率及び目的の定着上下限温度が期待できるのみならず、0.950~0.990の円形度を有し、且つ、BET比表面積0.5~4.0m²/g程度の滑らかな表面性状を有するクリーニング性に優れた異形化トナーが作成できる。しかし、膨潤性の程度が大きすぎると、円形度が低くなり過ぎる傾向があり、また、膨潤性の程度が小さすぎると、BET比表面積が大きく、転写率の劣るトナーが作成される傾向がある。

【0137】

(界面活性剤)

本発明のトナーの製造で用いられるアニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルが挙げられ、フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤が好適に挙げられる。フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-[ω -フルオロアルキル(炭素数6~11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3~4)スルホン酸ナトリウム、3-[ω -フルオロアルカノイル(炭素数6~8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(炭素数11~20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7~13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(炭素数4~12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(炭素数6~10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(炭素数6~10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル(炭素数6~16)エチルリン酸エステルが挙げられる。

【0138】

フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフ

10

20

30

40

50

ロン S-111、S-112、S-113（旭硝子社製）；フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友 3M 社製）；ユニダイン DS-101、DS-102（ダイキン工業社製）；メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）；エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204（トーケムプロダクツ社製）；フタージェント F-100、F150（ネオス社製）が挙げられる。

そのほかにかチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤も使用可能である。

【0139】

（結着樹脂）

本発明のトナーの製造方法に用いるトナー材料に含まれる結着樹脂としては、特に制限はなく、ポリエステル系樹脂、シリコーン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等、公知の結着樹脂を用いることができる。

【0140】

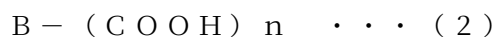
この中でも本発明のトナーの製造方法に用いる結着樹脂としては、定着時にシャープメルトし、画像表面を平滑化できる点で、低分子量化しても十分な可とう性を有しているポリエステル系樹脂が好ましく、ポリエステル系樹脂にさらに他の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

本発明で用いるポリエステル系樹脂とは、下記一般式（1）で表される 1 種若しくは 2 種以上のポリオールと、



〔式中、A は炭素数 1～20 のアルキル基、アルキレン基、置換基を有していてもよい芳香族基若しくはヘテロ環芳香族基を表す。m は 2～4 の整数を表す。〕

下記一般式（2）で表される 1 種若しくは 2 種以上のポリカルボン酸とをポリエステル化したものである。



〔式中、B は炭素数 1～20 のアルキル基、アルキレン基、置換基を有していてもよい芳香族基若しくはヘテロ環芳香族基を表す。n は 2～4 の整数を表す。〕

【0141】

一般式（1）で表される具体的なポリオールとしては、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-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノール A、ビスフェノール A 酸化エチレン付加物、ビスフェノール A 酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A 酸化エチレン付加物、水素化ビスフェノール A 酸化プロピレン付加物等が挙げられる。

【0142】

一般式（2）で表される具体的なポリカルボン酸としては、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、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、

10

20

30

40

50

イソオクチルコハク酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸等、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(トリメリット酸)等が挙げられる。

【0143】

(活性水素基含有化合物)

10

本発明のトナー材料中に活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂が含まれることにより、得られるトナーの機械的強度が高まり、樹脂粒子や外添剤の埋没を抑制することができる。活性水素基含有化合物がカチオン性の極性を有す場合には、樹脂粒子を静電的に引き寄せることもできる。また、トナーの加熱定着時の流動性を調節でき定着温度幅を広げることできる。なお、活性水素基含有化合物及び該化合物と反応可能な変性ポリエステル樹脂は、結着樹脂前駆体であるとも言える。

【0144】

活性水素基含有化合物は、水系媒体中で、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体がイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)である場合には、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)と伸長反応、架橋反応等の反応により高分子量化可能な点で、アミン類(B)が好適である。

20

【0145】

活性水素基としては、活性水素基を有すれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基(アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0146】

30

アミン類(B)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプトタン(B4)、アミノ酸(B5)、B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジアミン(B1)、ジアミン(B1)と少量の3価以上のポリアミン(B2)との混合物、が特に好ましい。

【0147】

ジアミン(B1)としては、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンが挙げられる。該芳香族ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが挙げられる。該脂環式ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンが挙げられる。該脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

40

【0148】

3価以上のポリアミン(B2)としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンが挙げられる。また、アミノアルコール(B3)としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。また、アミノメルカプトタン(B4)としては、例えば、アミノエチルメルカプトタン、アミノプロピルメルカプトタン、が挙げられる。また、アミノ酸(B5)としては、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロ

50

ン酸が挙げられる。

【0149】

B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、例えば、B1からB5のいずれかのアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物が挙げられる。

【0150】

活性水素基含有化合物と活性水素基含有化合物と反応可能な重合体との伸長反応、架橋反応等を停止させるには、反応停止剤を用いる。反応停止剤を用いると、接着性基材の分子量等を所望の範囲に制御することができる点で好ましい。該反応停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等）、又はこれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）、などを用いることができる。

10

【0151】

アミン類（B）と、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）との混合比率としては、イソシアネート基含有プレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NHx}]$ の混合当量比（ $[\text{NCO}] / [\text{NHx}]$ ）が、 $1/3 \sim 3/1$ であることが好ましく、 $1/2 \sim 2/1$ であることがより好ましく、 $1/1.5 \sim 1.5/1$ であることが特に好ましい。何故なら、混合当量比（ $[\text{NCO}] / [\text{NHx}]$ ）が、 $1/3$ 以上であると、低温定着性が低下することがなく、 $3/1$ 以下であると、ウレア変性ポリエステルの樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがないからである。

20

【0152】

（活性水素基含有化合物と反応可能な重合体）

活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（以下「プレポリマー」）としては、活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹脂を用いることができる。これらの中でも、溶融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。なお、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0153】

プレポリマーにおける活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができ、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基が挙げられる。これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂（RMPE）が特に好ましい。

30

【0154】

ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基が挙げられる。ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂（RMPE）における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂（RMPE）としては、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）等が特に好適である。イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物であり、かつ活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート（PIC）と反応させてなるものが挙げられる。ポリオール（PO）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール（DIO）、3価以上のポリオール（TO）、ジオール（DIO）と3価以上のポリオール（TO）との混合物が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジオール（DIO）単独、又はジオール（DIO）と少量の3価以上のポリオール（TO）との混合物、が好ましい。

40

50

【0155】

ジオール（DIO）としては、例えば、アルキレングリコール、アルキレンエーテルグリコール、脂環式ジオール、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

アルキレングリコールとしては、炭素数2～12のものが好ましく、例えば、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、1,6-ヘキサンジオールが挙げられる。アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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エーテルグリコールが挙げられる。また、脂環式ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。また、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、脂環式ジオールに対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたものが挙げられる。また、ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSが挙げられる。また、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたものが挙げられる。これらの中でも、炭素数2～12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数2～12のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

10

20

【0156】

3価以上のポリオール（TO）としては、3～8価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3価以上の多価脂肪族アルコール、3価以上のポリフェノール類、3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。また、3価以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、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、ソルビトールが挙げられる。また、3価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノール体（本州化学工業株式会社製のトリスフェノールPAなど）、フェノールノボラック、クレゾールノボラックが挙げられる。また、3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、3価以上のポリフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたものが挙げられる。

30

【0157】

ジオール（DIO）と3価以上のポリオール（TO）との混合物におけるジオール（DIO）と3価以上のポリオール（TO）との混合質量比（DIO：TO）としては、100：0.01～10が好ましく、100：0.01～1がより好ましい。

【0158】

ポリカルボン酸（PC）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジカルボン酸（DIC）、3価以上のポリカルボン酸（TC）、ジカルボン酸（DIC）と3価以上のポリカルボン酸との混合物が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジカルボン酸（DIC）単独、又はジカルボン酸（DIC）と少量の3価以上のポリカルボン酸（TC）との混合物が好ましい。

40

【0159】

ジカルボン酸（DIC）としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。また、アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸が挙げられる。また、アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数4～20のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～20のものが好ましく、例えば、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が挙げられる。

50

これらの中でも、炭素数 4～20 のアルケニレンジカルボン酸、炭素数 8～20 の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【0160】

3 価以上のポリカルボン酸 (TC) としては、3～8 価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。また、芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数 9～20 のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸が挙げられる。

【0161】

ポリカルボン酸 (PC) としては、ジカルボン酸 (DIC)、3 価以上のポリカルボン酸 (TC)、及び、ジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸との混合物、から選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルが挙げられる。

【0162】

ジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合物におけるジカルボン酸 (DIC) と 3 価以上のポリカルボン酸 (TC) との混合質量比 (DIC:TC) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、100:0.01～10 が好ましく、100:0.01～1 がより好ましい。

【0163】

ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) とを重縮合反応させる際の混合比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリオール (PO) における水酸基 [OH] と、ポリカルボン酸 (PC) におけるカルボキシル基 [COOH] との当量比 ($[OH] / [COOH]$) が、通常、 $2/1 \sim 1/1$ であるのが好ましく、 $1.5/1 \sim 1/1$ であるのがより好ましく、 $1.3/1 \sim 1.02/1$ であるのが特に好ましい。

【0164】

ポリオール (PO) のイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40 重量%が好ましく、1～30 重量%がより好ましく、2～20 重量%が特に好ましい。何故なら、含有量が、0.5 重量%以上であると、耐ホットオフセット性が良好であり、トナーの耐熱保存性と低温定着性とを両立させることが可能であり、40 重量%以下であると、低温定着性が悪化することがないからである。

【0165】

ポリイソシアネート (PIC) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらのフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたものが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネートが挙げられる。また、脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートが挙げられる。また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネートが挙げられる。また、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。また、イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イ

10

20

30

40

50

ソシアヌレート、トリイソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレートが挙げられる。これらは、1種単独でも使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0166】

ポリイソシアネート（PIC）と、活性水素基含有ポリエステル樹脂（例えば水酸基含有ポリエステル樹脂）とを反応させる際の混合比率としては、ポリイソシアネート（PIC）におけるイソシアネート基〔NCO〕と水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基〔OH〕との混合当量比（〔NCO〕／〔OH〕）が、通常、5／1～1／1であるのが好ましく、4／1～1．2／1であるのがより好ましく、3／1～1．5／1であるのが特に好ましい。何故なら、イソシアネート基〔NCO〕が、5以下であると、低温定着性が悪化することがなく、1以上であると、耐オフセット性が悪化することがないからである。

10

【0167】

ポリイソシアネート（PIC）のイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0．5～40重量%が好ましく、1～30重量%がより好ましく、2～20重量%がさらに好ましい。何故なら、含有量が、0．5重量%以上であると、耐ホットオフセット性が良好であり、耐熱保存性と低温定着性とを両立させることができ、40重量%以下であると、低温定着性が悪化することがないからである。

【0168】

イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）の1分子あたりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1．2～5がより好ましく、1．5～4がより好ましい。何故なら、イソシアネート基の平均数が1以上であると、ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂（RMPE）の分子量が低くなり過ぎず、耐ホットオフセット性が良好となるからである。

20

【0169】

活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の重量平均分子量（Mw）としては、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）による分子量分布で、3,000～40,000が好ましく、4,000～30,000がより好ましい。何故なら、重量平均分子量（Mw）が、3,000以上であると、耐熱保存性が良好であり、40,000以下であると、低温定着性が良好となるからである。

30

【0170】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による分子量分布の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0．05～0．6重量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. 又は東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、及び 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが好ましい。なお、検出器としてはRI（屈折率）検出器を用いることができる。

40

【0171】

（その他の成分）

その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、着色剤、離型剤、帯電制御剤、無機微粒子、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料、金属石鹸が挙げられる。

【0172】

（着色剤）

50

本発明に使用するトナー用の着色剤としては、特に制限はなく、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボンが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0173】

着色剤のトナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～15重量%が好ましく、3～10重量%がより好ましい。着色剤の含有量が、1重量%以上であると、トナーの着色力の低下がなく、15重量%以下であると、トナー中での顔料の分散不良が起こらず、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがない。

【0174】

着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポリエステル、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0175】

前記スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンが挙げられる。前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン

ーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体、が挙げられる。

【0176】

マスターバッチは、マスターバッチ用樹脂と、着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練して製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶媒を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶媒とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶媒成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。着色剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることができる。着色剤はトナー表面に存在した際にトナーの帯電性能を悪化させることが良く知られている。そのため内層に存在する第一の樹脂相に選択的に着色剤を含有させることで、トナーの帯電性能（環境安定性、電荷保持能、帯電量等）を向上させることができる。

【0177】

（離型剤）

離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、融点が50～120℃の低融点の離型剤が好ましい。低融点の離型剤は、前記樹脂と分散されることにより、離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これによりオイルレス（定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布しない）でもホットオフセット性が良好である。

【0178】

離型剤としては、例えば、ロウ類、ワックス類が好適に挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロブシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；が挙げられる。更に、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ- n -ステアリルメタクリレート、ポリ- n -ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、 n -ステアリルアクリレートーエチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子；などを用いてもよい。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0179】

離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50～120℃が好ましく、60～90℃がより好ましい。融点が、50℃以上であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがなく、120℃以下であると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし難い。離型剤の溶融粘度としては、該ワックスの融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、10～100 c p s がより好ましい。溶融粘度が、5 c p s 以上であると、離型性が良好であり、1,000 c p s 以下であると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られる。離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

することができるが、0～40重量%が好ましく、3～30重量%がより好ましい。前記含有量が、40重量%以下であると、トナーの流動性が良好である。

【0180】

離型剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることができる。トナー外層に存在する第二の樹脂相に選択的に含有させることで、離型剤の染み出しが定着時の短い加熱時間でも充分生じるため、充分な離型性を得ることができる。また、離型剤を内層に存在する第一の樹脂相に選択的に含有させることで、感光体、キャリア等の他の部材への離型剤のスเปントを抑制させることができる。本発明では、離型剤の配置を比較的自由に設計することがあり、各々の画像形成プロセスに応じて任意の配置を取ることができる。

10

【0181】

(帯電制御剤)

帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0182】

帯電制御剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、ニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（以上、日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

20

30

【0183】

帯電制御剤のトナーに対する含有量としては、前記樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、結着樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。帯電制御剤の含有量が、0.1重量部以上であると、帯電制御性が得られ、10重量部以下であると、トナーの帯電性が大きくなり過ぎることがない。

【0184】

(無機微粒子)

無機微粒子は、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するための外添剤として使用する。この無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0185】

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための無機微粒子としては、80～500nmの一次平均粒径を有する大粒径の無機微粒子の他にも、小粒径の

50

無機微粒子を好ましく用いることができる。特に、疎水性シリカおよびまたは疎水性酸化チタンが好ましい。この無機微粒子の一次平均粒径は、5～50nmであることが好ましく、特に10～30nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

【0186】

(流動性向上剤)

流動性向上剤とは、表面処理を行って疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止する剤のことであり、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルが挙げられる。シリカ、酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0187】

(クリーニング性向上剤)

クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにトナーに添加される剤のことであり、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子が挙げられる。ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01～1μmのものが好適である。

【0188】

(磁性材料)

磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、鉄粉、マグネタイト、フェライトを用いることができる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0189】

[フルカラー画像形成方法]

本発明のフルカラー画像形成方法は、電子写真感光体を帯電手段により帯電させる帯電工程と、前記帯電された電子写真感光体上に露光手段により静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を形成された電子写真感光体上にトナーを含む現像手段によりトナー像を形成する現像工程と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を一次転写手段により中間転写体上に転写する一次転写工程と、前記中間転写体上に転写されたトナー像を二次転写手段により記録材上に転写する二次転写工程と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材を含む定着手段により記録材上に定着させる定着工程と、前記一次転写手段によりトナー像を中間転写体上に転写した電子写真感光体の表面に付着している転写残トナーをクリーニング手段によりクリーニングするクリーニング工程とを備えている。そして、現像工程において使用するトナーが、上述の本発明のトナーである。本発明のフルカラー画像形成方法は、二次転写工程において、トナー像の記録材への転写の線速度は300～1000mm/secであり、二次転写手段のニップ部での転写時間は0.5～20msecとすることが好ましい。また、本発明のフルカラー画像形成方法は、タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを採用することが好ましい。

【0190】

(帯電工程)

本発明の画像形成方法において使用される帯電装置としては、例えば図2及び図3に示した接触式の帯電装置を用いることができる。

【0191】

<ローラ式帯電装置>

図2に接触式帯電装置の一種であるローラ式帯電装置(500)の一例の概略構成を示

した。被帯電体である像担持体としての感光体（５０５）は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体（５０５）に接触させた帯電部材である帯電ローラ（５０１）は芯金（５０２）とこの芯金（５０２）の外周に同心一体にローラ上に形成した導電ゴム層（５０３）を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させるとともに、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラ（５０１）は感光体（５０５）の回転駆動に従動して回転する。帯電ローラ（５０１）は、直径９mmの芯金上に１００，０００Ω・cm程度の中抵抗の導電ゴム層（５０３）を被膜して直径１６mmに形成されている。帯電ローラ（５０１）の芯金（５０２）と図示の電源（５０４）とは電氣的に接続されており、電源（５０４）により帯電ローラ（５０１）に対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体（６０５）の周面が所定の極性、電位に様に帯電処理される。

10

【０１９２】

<ファーブラシ式帯電装置>

本発明で使われる帯電装置の形状としてはローラ式帯電装置の他にも、磁気ブラシ式帯電装置、ファーブラシ式帯電装置など、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシ式帯電装置を用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。また、ファーブラシ式帯電装置を用いる場合、例えばファーブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電装置とする。

20

【０１９３】

図３に接触式のブラシ式帯電装置（５１０）の一例の概略構成を示した。被帯電体としての像担持体としての感光体（５１５）は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体（５１５）に対して、ファーブラシによって構成されるファーブラシローラ（５１１）が、ブラシ部（５１３）の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

【０１９４】

本例における接触式帯電装置としてのファーブラシローラ（５１１）は、電極を兼ねる直径６mmの金属製の芯金（５１２）に、ブラシ部（５１３）としてユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維REC-Bをパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付けて、外径１４mm、長手方向長さ２５０mmのロールブラシとしたものである。ブラシ部（５１３）のブラシは３００デニール／５０フィラメント、１平方ミリメートル当たり１５５本の密度である。このロールブラシを内径が１２mmのパイプ内に一方向に回転させながらさし込み、ブラシと、パイプが同心となるように設定し、高温多湿雰囲気中に放置してクセ付けで斜毛させた。

30

【０１９５】

ファーブラシローラ（５１１）の抵抗値は印加電圧１００Vにおいて $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径φ３０mmのドラムにファーブラシローラをニップ幅３mmで当接させ、１００Vの電圧を印加したときに流れる電流から換算した。このブラシ式帯電装置（５１０）の抵抗値は、被帯電体である感光体（５１５）上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帯電ニップ部が帯電不良になる画像不良を防止するために $10^4 \Omega$ 以上必要であり、感光体（５１５）表面に十分に電荷を注入させるために $10^7 \Omega$ 以下である必要がある。

40

【０１９６】

ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製のREC-B以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製のSA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が３～１０デ

50

ニールで、10～100フィラメント／束、80～600本／mmの密度が好ましい。毛足は1～10mmが好ましい。

【0197】

このファークラシローラ（511）は感光体（515）の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って接触する。そしてこのクラシローラ（511）に電源（514）から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に様に接触帯電処理される。

本例では該ファークラシローラ（511）による感光体（515）の接触帯電は直接注入帯電が支配的となって行なわれ、回転感光体表面はファークラシローラ（511）に対する印加帯電電圧とほぼ等しい電位に帯電される。

本発明で使われる帯電部材の形状としてはファークラシローラ（511）の他にも、帯電ローラ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に100000Ω・cm程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネトロールによって構成される。

【0198】

<磁気ブラシ式帯電装置>

磁気ブラシ式帯電装置の例の概略構成を図3に基づいて説明する。被帯電体、像担持体としての感光体（515）は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体（515）に対して、磁気ブラシによって構成されるクラシローラ（511）が、ブラシ部（513）の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

【0199】

本例における接触帯電部材としての磁気ブラシとしては、体積平均粒径25μmのZn-Cuフェライト粒子と、体積平均粒径10μmのZn-Cuフェライト粒子を、重量比1：0.05で混合して、それぞれの平均粒径の位置にピークを有する、平均粒径25μmのフェライト粒子を、中抵抗樹脂層でコートした磁性粒子を用いた。接触帯電部材は、上述で作成された被覆磁性粒子、および、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネトロールによって構成され、上記被覆磁性粒子をスリーブ上に、厚さ1mmでコートして、感光体との間に幅約5mmの帯電ニップを形成した。また、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は、約500μmとした。さらに、マグネトロールは、スリーブ表面が、感光体表面の周速に対して、その2倍の速さで逆方向に摺擦するように、回転され、感光体と磁気ブラシとが均一に接触するようにした。

【0200】

（現像工程）

本発明において感光体の潜像を現像するに際しては、交互電界を印加することが好ましい。図4に示した現像器（600）において、現像時、現像スリーブ（601）には、電源（602）により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重ねた振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部（603）に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナー（605）が現像スリーブ（601）およびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体（604）に飛翔し、感光体の潜像に対応して付着する。なお、トナー（605）は、上述の本発明の製造方法で製造されたトナーである。

【0201】

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差（ピーク間電圧）は、0.5～5kVが好ましく、周波数は1～10kHzが好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と

画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

【0202】

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を50%以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの1周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。またトナーとは逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

10

【0203】

(定着装置)

本発明の画像形成方法において使用される定着装置としては、例えば図5に示した定着装置を用いることができる。図5に示す定着装置は、誘導加熱手段(760)の電磁誘導により加熱される加熱ローラ(710)と、加熱ローラ(710)と平行に配置された定着ローラ(720)(対向回転体)と、加熱ローラ(710)と定着ローラ(720)とに張り渡され、加熱ローラ(710)により加熱されるとともに少なくともこれらの何れかのローラの回転により矢印A方向に回転する無端帯状の定着ベルト(耐熱性ベルト、トナー加熱媒体)(730)と、定着ベルト(730)を介して定着ローラ(720)に圧接されるとともに定着ベルト(730)に対して順方向に回転する加圧ローラ(740)(加圧回転体)とから構成されている。

20

【0204】

加熱ローラ(710)は、例えば鉄、コバルト、ニッケルまたはこれら金属の合金等の中空円筒状の磁性金属部材からなり、外径を例えば20~40mm、肉厚を例えば0.3~1.0mmとして、低熱容量で昇温の早い構成となっている。

定着ローラ(720)(対向回転体)は、例えばステンレススチール等の金属製の芯金(721)と、耐熱性を有するシリコンゴムをソリッド状または発泡状にして芯金(721)を被覆した弾性部材(722)とからなる。そして、加圧ローラ(740)からの押圧力でこの加圧ローラ(740)と定着ローラ(720)との間に所定幅の接触部を形成するために外形を20~40mm程度として加熱ローラ(710)より大きくしている。弾性部材(722)は、その肉厚を4~6mm程度としている。この構成により、加熱ローラ(710)の熱容量は定着ローラ(720)の熱容量より小さくなるので、加熱ローラ(710)が急激に加熱されてウォームアップ時間が短縮される。

30

【0205】

加熱ローラ(710)と定着ローラ(720)とに張り渡された定着ベルト(730)は、誘導加熱手段(760)により加熱される加熱ローラ(710)との接触部位(W1)で加熱される。そして、加熱ローラ(710)と定着ローラ(720)の回転によって定着ベルト(730)の内面が連続的に加熱され、結果としてベルト全体に渡って加熱される。

40

【0206】

図6に定着ベルト(730)の層構成を示す。ベルト(730)の構成は、内層から表層に向かって下記4層であり、以下のようにすることができる。

- ・基体(731): ポリイミド(PI)樹脂などの樹脂層
- ・発熱層(732): Ni, Ag, SUS等の導電材料層
- ・中間層(733): 均一定着のための弾性層
- ・離型層(734): 離型効果とオイルレス化のための弗素樹脂材料等の樹脂層

【0207】

離型層(734)の厚さとしては、10μmから300μm程度が望ましく、特に20

50

0 μm程度が望ましい。このようにすれば、図5に示すような定着装置(700)において、記録材(770)上に形成されたトナー像(T)を定着ベルト(730)の表層部が十分に包み込むため、トナー像(T)を均一に加熱溶融することが可能になる。離型層(734)の厚さ、即ち表面離型層は経時耐磨耗性を確保するためには最低10 μmは必要である。また、離型層(734)の厚さが300 μmよりも大きい場合には、定着ベルト(730)の熱容量が大きくなってウォームアップにかかる時間が長くなる。さらに、トナー像定着工程において定着ベルト(730)の表面温度が低下しにくくなって、定着部出口における融解したトナーの凝集効果が得られず、定着ベルト(730)の離型性が低下してトナー像(T)のトナーが定着ベルト(730)に付着し、いわゆるホットオフセットが発生する。なお、定着ベルト(730)の基体として、上記金属からなる発熱層(732)としてもよいが、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、PEEK樹脂、PES樹脂、PPS樹脂などの耐熱性を有する樹脂層を用いてもよい。

【0208】

加圧ローラ(740)は、例えば銅またはアルミ等の熱伝導性の高い金属製の円筒部材からなる芯金(741)と、この芯金(741)の表面に設けられた耐熱性およびトナー離型性の高い弾性部材(742)とから構成されている。芯金(741)には上記金属以外にSUSを使用してもよい。加圧ローラ(740)は定着ベルト(730)を介して定着ローラ(720)を押圧して定着ニップ部(N)を形成しているが、本実施の形態では、加圧ローラ(740)の硬度を定着ローラ(720)に比べて硬くすることによって、加圧ローラ(740)が定着ローラ(720)(及び定着ベルト(730))へ食い込む形となり、この食い込みにより、記録材(770)は加圧ローラ(740)表面の円周形状に沿うため、記録材(770)が定着ベルト(730)表面から離れやすくなる効果を持たせている。この加圧ローラ(740)の外径は定着ローラ(720)と同じ20~40 mm程度であるが、肉圧は0.5~2.0 mm程度で定着ローラ(720)より薄く構成されている。

【0209】

電磁誘導により加熱ローラ(710)を加熱する誘導加熱手段(760)は、図5に示すように、磁界発生手段である励磁コイル(761)と、この励磁コイル(761)が巻き回されたコイルガイド板(762)とを有している。コイルガイド板(762)は加熱ローラ(710)の外周面に近接配置された半円筒形状をしており、励磁コイル(761)は長い一本の励磁コイル線材をこのコイルガイド板(762)に沿って加熱ローラ(710)の軸方向に交互に巻き付けたものである。なお、励磁コイル(761)は、発振回路が周波数可変の駆動電源(図示せず)に接続されている。励磁コイル(761)の外側には、フェライト等の強磁性体よりなる半円筒形状の励磁コイルコア(763)が、励磁コイルコア支持部材(764)に固定されて励磁コイル(761)に近接配置されている。

【0210】

[プロセスカートリッジ]

本発明のプロセスカートリッジは、電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、前記帯電された電子写真感光体上に静電潜像を形成する露光手段と、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーによりトナー像とする現像手段と、前記電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する転写手段と、前記記録材上に転写されたトナー像を熱及び圧力定着部材により記録材上に定着させる定着手段と、前記転写手段によりトナー像を中間転写体又は記録材上に転写した後の電子写真感光体表面に付着している転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備えた画像形成装置における各手段のうち、少なくとも電子写真感光体、及び現像手段を含む上記手段を一体に支持して画像形成装置本体に着脱自在としたものである。そして、現像手段には、上述の本発明の製造方法によって製造したトナーを備えている。現像手段及び帯電手段としては、上述の現像装置及び帯電装置が好適に使用できる

。

【0211】

本発明のプロセскарトリッジの例を図7に示す。図7に示したプロセскарトリッジ(800)は、感光体(801)、帯電手段(802)、現像手段(803)、クリーニング手段(806)を備えている。このプロセскарトリッジ(800)の動作を説明すると、感光体(801)が所定の周速度で回転駆動される。感光体(801)は回転過程において、帯電手段(802)によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の不図示の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体(801)の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段(802)によりトナー像化され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体(801)と不図示の転写手段との間に感光体(801)の回転と同期されて給送された記録材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた記録材は感光体面から分離されて不図示の像定着手段へ導入されて像定着され、複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体(801)の表面は、クリーニング手段(806)によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

10

【0212】

(フルカラー画像形成方法)

本発明のフルカラー画像形成方法において使用されるフルカラー画像形成装置としては、例えば図8、図9に示したタンデム方式の画像形成装置(100)を用いることができる。図8において、画像形成装置(100)は電子写真方式によるカラー画像形成を行なうための画像書込部(120Bk, 120C, 120M, 120Y)、画像形成部(130Bk, 130C, 130M, 130Y)、給紙部(140)から主に構成されている。画像信号を元に、画像処理部(図示せず)で画像処理を行い、画像形成用の黒(Bk)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色信号に変換し、画像書込部(120Bk, 120C, 120M, 120Y)に送信する。画像書込部(120Bk, 120C, 120M, 120Y)は、例えば、レーザ光源、回転多面鏡等の偏向器、走査結像光学系及びミラー群(いずれも図示せず)からなるレーザ走査光学系であり、上記の各色信号に対応した4つの書込光路を有し、画像形成部(130Bk, 130C, 130M, 130Y)に各色信号に応じた画像書込を行なう。

20

30

【0213】

画像形成部(130Bk, 130C, 130M, 130Y)は、黒、シアン、マゼンタ、イエロー用の各感光体(210Bk, 210C, 210M, 210Y)を備え、これらの各色用の感光体(210Bk, 210C, 210M, 210Y)には通常OPC感光体が用いられる。各感光体(210Bk, 210C, 210M, 210Y)の周囲には、帯電装置(215Bk, 215C, 215M, 215Y)、上記画像書込部(120Bk, 120C, 120M, 120Y)からのレーザ光の露光部、各色用の現像装置(200Bk, 200C, 200M, 200Y)、1次転写装置(230Bk, 230C, 230M, 230Y)、クリーニング装置(300Bk, 300C, 300M, 300Y)、除電装置(図示せず)等が配設されている。なお、上記現像装置(200Bk, 200C, 200M, 200Y)には、2成分磁気ブラシ現像方式を用いている。また、中間転写ベルト(220)が各感光体(210Bk, 210C, 210M, 210Y)と1次転写装置(230Bk, 230C, 230M, 230Y)との間に介在し、この中間転写ベルト(220)に各感光体から各色のトナー像が順次重ね合わせて転写され、各感光体上のトナー像を担持する。

40

【0214】

場合によっては、この中間転写ベルト(220)の外側で、最終色の1次転写位置通過後で2次転写位置通過前の位置に転写前帯電手段としてのプレ転写チャージャ(502)が配設されるのが好ましい。このプレ転写チャージャ(502)は、上記1次転写部で感光体(210)に転写された中間転写ベルト(220)上のトナー像を記録材としての転

50

写紙に転写する前に、トナー像をトナー像と同極性に均一に帯電するものである。

【0215】

各感光体（210Bk, 210C, 210M, 210Y）から転写された中間転写ベルト（220）上のトナー像は、ハーフトーン部及びベタ部を含んでいたりトナーの重ね合せ量が異なる部分を含んでいたりするため、帯電量がばらついている場合がある。また、中間転写ベルト移動方向における1次転写部の隣接下流側の空隙に発生する剥離放電により、1次転写後の中間転写ベルト（220）上のトナー像内に帯電量のばらつきが発生する場合もある。このような同一トナー像内の帯電量のばらつきは中間転写ベルト（220）上のトナー像を転写紙に転写する2次転写部における転写余裕度を低下させてしまう。そこで、プレ転写チャージャで転写紙へ転写する前のトナー像をトナー像と同極性に均一に帯電することにより、同一トナー像内の帯電量のばらつきを解消し、2次転写部における転写余裕度を向上させている。

10

【0216】

以上、この画像形成方法によれば、各感光体（210Bk, 210C, 210M, 210Y）から転写した中間転写ベルト（220）上のトナー像をプレ転写チャージャ（502）で均一に帯電することにより、中間転写ベルト（220）上のトナー像内に帯電量のばらつきがあっても、2次転写部における転写特性を、中間転写ベルト（220）上のトナー像の各部に渡ってほぼ一定にすることができる。従って、転写紙へ転写する時の転写余裕度の低下を抑え、トナー像を安定して転写できる。

【0217】

なお、この画像形成方法において、プレ転写チャージャで帯電される帯電量は、帯電対象物である中間転写ベルト（220）の移動速度に依存して変化する。例えば、中間転写ベルト（220）の移動速度が遅ければ、中間転写ベルト（220）上のトナー像の同一部分がプレ転写チャージャによる帯電領域を通過する時間が長くなるので、帯電量が大きくなる。逆に、中間転写ベルト（220）の移動速度が速いと、中間転写ベルト（220）上のトナー像の帯電量が小さくなる。従って、中間転写ベルト（220）上のトナー像がプレ転写チャージャによる帯電位置を通過している途中に中間転写ベルト（220）の移動速度が変化するような場合には、その中間転写ベルト（220）の移動速度に応じて、トナー像に対する帯電量が途中で変化しないようにプレ転写チャージャを制御することが望ましい。

20

30

【0218】

1次転写装置（230Bk, 230C, 230M, 230Y）の間に導電性ローラ（241）,（242）,（243）が設けられている。そして、転写紙は給紙部（140）から給紙された後、レジストローラ対（160）を介して転写ベルト（500）に担持され、中間転写ベルト（220）と転写ベルト（500）が接触するところで2次転写ローラ（600）により中間転写ベルト（220）上のトナー像が転写紙に転写され、カラー画像形成が行なわれる。

【0219】

そして、画像形成後の転写紙は2次転写ベルト（180）で定着装置（150）に搬送され、画像が定着されてカラー画像が得られる。転写されずに残った中間転写ベルト（220）上のトナーは、中間転写ベルトクリーニング装置（260）によってベルトから除去される。

40

【0220】

転写紙への転写前の中間転写ベルト（220）上のトナー極性は、現像時と同じマイナス極性であるため、2次転写ローラ（170）にはプラスの転写バイアス電圧が印加され、トナーは転写紙上に転写される。この部分でのニップ圧が転写性に影響し、定着性に大きく影響する。また、転写されずに残った中間転写ベルト（220）上のトナーは、転写紙と中間転写ベルト（220）とが離れる瞬間にプラス極性側に放電帯電され、0～プラス側に帯電される。なお、転写紙のジャム時や非画像域に形成されたトナー像は、2次転写の影響を受けないため、もちろんマイナス極性のままである。

50

【0221】

感光体層の厚みを30 μ mとし、光学系のビームスポット径を50×60 μ m、光量を0.47mWとしている。感光体（黒）（210Bk）の帯電（露光側）電位V₀を-700V、露光後電位V_Lを-120Vとして現像バイアス電圧を-470Vすなわち現像ポテンシャル350Vとして現像工程が行なわれるものである。感光体（黒）（210Bk）上に形成されたトナー（黒）の顕像はその後、転写（中間転写ベルト及び転写紙）、定着工程を経て画像として完成される。転写は最初、1次転写装置（230Bk, 230C, 230M, 230Y）から中間転写ベルト（220）へ全色転写された後、更に別の2次転写ローラ（170）へのバイアス印加により転写紙へ転写される。

【0222】

次に、感光体クリーニング装置について詳細に説明する。図8において、各現像装置（200Bk, 200C, 200M, 200Y）と各クリーニング装置（300Bk, 300C, 300M, 300Y）とは、各々トナー移送管（250Bk, 250C, 250M, 250Y）で接続されている（図8中の破線）。そして、各トナー移送管（250Bk, 250C, 250M, 250Y）の内部には、スクリュウ（図示せず）が入っており、各クリーニング装置（300Bk, 300C, 300M, 300Y）で回収されたトナーが、各現像装置（200Bk, 200C, 200M, 200Y）へ移送されるようになっている。

【0223】

従来の4つの感光体ドラムとベルト搬送との組み合わせによる直接転写方式では、感光体と転写紙が当接することにより紙粉が付着しトナーを回収すると紙粉が含有しているので、画像形成時にトナー抜け等の画像劣化をきたし使用することができなかった。更に、従来の一つの感光体ドラムと中間転写とを組合わせたシステムでは、中間転写体の採用で転写紙転写時の感光体への紙粉付着はなくなったが、感光体への残トナーのリサイクルを行おうした場合、混色したトナーを分離することは実用上不可能である。また、混色トナーを黒トナーとして使用する提案があるが、全色混合しても黒にならず、プリントモードにより色が変化するため1つの感光体の構成ではトナーリサイクルは不可能であった。

【0224】

これに対して、このフルカラー画像形成装置では、中間転写ベルト（220）を使用するので紙粉の混入が少なく、かつ、紙転写時の中間転写ベルト（220）への紙粉の付着も防止される。各感光体（210Bk, 210C, 210M, 210Y）が独立した色のトナーを使用するので各感光体クリーニング装置（300Bk, 300C, 300M, 300Y）を接離する必要もなく、確実にトナーのみを回収することができる。

【0225】

上記中間転写ベルト（220）上に残ったプラス帯電されたトナーは、マイナス電圧が印加された導電性ファーブラシ（262）でクリーニングされる。導電性ファーブラシ（262）への電圧印加方法は、導電性ファーブラシ（261）と極性が異なるだけで全く同一である。転写されずに残ったトナーも2つの導電性ファーブラシ（261）,（262）でほとんどクリーニングされる。ここで、導電性ファーブラシ（262）でクリーニングされずに残ったトナー、紙粉、タルク等は、導電性ファーブラシ（262）のマイナス電圧により、マイナス帯電される。次の黒色の1次転写は、プラス電圧による転写であり、マイナス帯電したトナー等は中間転写ベルト（220）側に引き寄せられるため、感光体（黒）（210Bk）側への移行は防止できる。

【0226】

次に、この画像形成装置に使用される中間転写ベルト（220）について説明する。中間転写ベルトは前述のとおり、単層の樹脂層であることが好ましいが、必要に応じて、弾性層や、表層を保有してもよい。

【0227】

上記樹脂層を構成する樹脂材料としては、ポリカーボネート、フッ素系樹脂（ETFE, PVDF）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレ

10

20

30

40

50

ン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体）、メタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸ブチル樹脂、アクリル酸エチル樹脂、アクリル酸ブチル樹脂、変性アクリル樹脂（シリコーン変性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂変性アクリル樹脂、アクリル・ウレタン樹脂等）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

10

【0228】

20

また、上記弾性層を構成する弾性材料（弾性材ゴム、エラストマー）としては、ブチルゴム、フッ素系ゴム、アクリルゴム、EPDM、NBR、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム天然ゴム、イソプレングム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレンターポリマー、クロロプレングム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタンゴム、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリン系ゴム、リコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム、熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリウレア、ポリエステル系、フッ素樹脂系）等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

30

【0229】

また、上記表層の材料は特に制限は無いが、中間転写ベルト表面へのトナーの付着力を小さくして2次転写性を高めるものが要求される。例えば、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の1種類あるいは2種類以上を使用し表面エネルギーを小さくし潤滑性を高める材料、例えばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、2酸化チタン、シリコンカーバイド等の粉体、粒子を1種類あるいは2種類以上または粒径を異ならしたものを分散させ使用することができる。また、フッ素系ゴム材料のように熱処理を行なうことで表面にフッ素リッチな層を形成させ表面エネルギーを小さくさせたものを使用することもできる。

40

【0230】

上記樹脂層や弾性層には、抵抗値調節用導電剤が添加される。この抵抗値調節用導電剤は特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化錫、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化インジウム、チタン酸カリウム、酸化アンチモン-酸化錫複合酸化物（ATO）、酸化インジウム-酸化錫複合酸化物（ITO）等の導電性金属酸化物が利用できる。この導電性金属酸化物は、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の絶縁性微粒子を被覆したものでもよい。上記導電剤に限定されるものではないことは当然である。

【0231】

図9は、本発明の画像形成方法において使用される画像形成装置の他の例を示すもので

50

、タンデム型間接転写方式の電子写真式の画像形成装置を備えた複写装置（１００）である。図９中、（１０１）は複写装置本体、（２００）はそれを載せる給紙テーブル、（３００）は複写装置本体（１０１）上に取り付けるスキャナ、（４００）はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）である。複写装置本体（１０１）には、中央に、無端ベルト状の中間転写体（１０）を設ける。

【０２３２】

そして、図９に示すとおり、この例では３つの支持ローラ（１４）、（１５）、（１６）に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。この図示例では、３つのなかで第２の支持ローラ（１５）の左に、画像転写後に中間転写体（１０）上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置（１７）を設ける。また、３つのなかで第１の支持ローラ（１４）と第２の支持ローラ（１５）間に張り渡した中間転写体（１０）上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの４つの画像形成手段（１８）を横に並べて配置してタンデム画像形成装置（２０）を構成する。

【０２３３】

このタンデム画像形成装置（２０）の上には、図９に示すように、さらに露光装置（２１）を設ける。一方、中間転写体（１０）を挟んでタンデム画像形成装置（２０）と反対の側には、２次転写装置（２２）を備える。２次転写装置（２２）は、図示例では、２つのローラ（２３）間に、無端ベルトである２次転写ベルト（２４）を掛け渡して構成し、中間転写体（１０）を介して第３の支持ローラ（１６）に押し当てて配置し、中間転写体（１０）上の画像をシートに転写する。２次転写装置（２２）の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置（２５）を設ける。定着装置（２５）は、無端ベルトである定着ベルト（２６）に加圧ローラ（２７）を押し当てて構成する。上述した２次転写装置（２２）には、画像転写後のシートをこの定着装置（２５）へと搬送するシート搬送機能も備えてなる。もちろん、２次転写装置（２２）として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合はこのシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。なお、図示例では、このような２次転写装置（２２）および定着装置（２５）の下に、上述したタンデム画像形成装置（２０）と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置（２８）を備える。

【０２３４】

さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置（４００）の原稿台（３０）上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置（４００）を開いてスキャナ（３００）のコンタクトガラス（３２）上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置（４００）を閉じてそれで押さえる。

【０２３５】

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置（４００）に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス（３２）上へと移動した後、他方コンタクトガラス（３２）上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ（３００）を駆動し、第１走行体（３３）および第２走行体（３４）を走行する。そして、第１走行体（３３）で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第２走行体（３４）に向け、第２走行体（３４）のミラーで反射して結像レンズ（３５）を通して読取りセンサ（３６）に入れ、原稿内容を読み取る。

【０２３６】

また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ（１４）、（１５）、（１６）の１つを回転駆動して他の２つの支持ローラを従動回転し、中間転写体（１０）を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段（１８）でその感光体（４０）を回転して各感光体（４０）上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体（１０）の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体（１０）上に合成カラー画像を形成する。

【０２３７】

一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル（２００）の給紙ローラ（４

10

20

30

40

50

2) の 1 つを選択回転し、ペーパーバンク (43) に多段に備える給紙カセット (44) の 1 つからシートを繰り出し、分離ローラ (45) で 1 枚ずつ分離して給紙路 (46) に入れ、搬送ローラ (47) で搬送して複写機本体 (100) 内の給紙路 (48) に導き、レジストローラ (49) に突き当てて止める。

【0238】

または、給紙ローラ (50) を回転して手差しトレイ (51) 上のシートを繰り出し、分離ローラ (52) で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 (53) に入れ、同じくレジストローラ (49) に突き当てて止める。

【0239】

そして、中間転写体 (10) 上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ (49) を回転し、中間転写体 (10) と 2 次転写装置 (22) との間にシートを送り込み、2 次転写装置 (22) で転写してシート上にカラー画像を記録する。

10

【0240】

画像転写後のシートは、2 次転写装置 (22) で搬送して定着装置 (25) へと送り込み、定着装置 (25) で熱と圧力とを加えて転写画像を定着した後、切換爪 (55) で切り換えて排出ローラ (56) で排出し、排紙トレイ (57) 上にスタックする。または、切換爪 (55) で切り換えてシート反転装置 (28) に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出ローラ (56) で排紙トレイ (57) 上に排出する。

【0241】

20

一方、画像転写後の中間転写体 (10) は、中間転写体クリーニング装置 (17) で、画像転写後に中間転写体 (10) 上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置 (20) による再度の画像形成に備える。ここで、レジストローラ (49) は一般的には接地されて使用されることが多いが、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

【実施例】

【0242】

以下、本発明を実施例及び比較例にて更に詳細に説明する。なお、本発明は、ここに例示される実施例及び比較例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は、特に記載がなければ重量部を表わす。

30

【0243】

[トナーの製造]

評価に用いたトナーの具体的な作成例について説明する。本発明で用いるトナーは、これらの例に限定されるものではない。

【0244】

(トナー材料の溶解液乃至分散液の調製)

～未変性ポリエステル (低分子量ポリエステル) の合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 67 重量部、ビスフェノール A プロピオンオキサイド 3 モル付加物 84 重量部、テレフタル酸 274 重量部、及びジブチルチンオキサイド 2 重量部を投入し、常圧下、230℃にて 8 時間反応させた。次いで、該反応液を 10～15 mmHg の減圧下にて 5 時間反応させて、未変性ポリエステルを合成した。

40

得られた未変性ポリエステルは、数平均分子量 (Mn) が 2,100、重量平均分子量 (Mw) が 5,600、ガラス転移温度 (Tg) が 55℃であった。

【0245】

～マスターバッチ (MB) の調製～

水 1000 重量部、及びカーボンブラック (「Printex 35」; デグサ社製、DBP 吸油量 = 42 ml / 100 g、pH = 9.5) 540 重量部、及び前記未変性ポリエステル 1200 重量部を、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) を用いて混合した。該混合物を二本ロールで 150℃にて 30 分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー (ホソ

50

カワミクロン社製)で粉碎して、マスターバッチMB1を調製した。

【0246】

～プレポリマーの合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682重量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81重量部、テレフタル酸283重量部、無水トリメリット酸22重量部、及びジブチルチンオキサイド2重量部を仕込み、常圧下で、230℃にて8時間反応させた。次いで、10～15mmHgの減圧下で、5時間反応させて、中間体ポリエステルを合成した。得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量(Mn)が2,100、重量平均分子量(Mw)が9,600、ガラス転移温度(Tg)が55℃、酸価が0.5、水酸基価が49であった。

10

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル411重量部、イソホロンジイソシアネート89重量部、及び酢酸エチル500重量部を仕込み、100℃にて5時間反応させて、プレポリマー(前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体)を合成した。得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.60重量%であり、プレポリマーの固形分濃度(150℃、45分間放置後)は50重量%であった。

【0247】

～トナー材料相の調製～

ビーカー内に前記未変性ポリエステル100重量部、酢酸エチル130重量部を、攪拌し溶解させた。次いで、カルナウバワックス(分子量=1,800、酸価=2.5、針入度=1.5mm(40℃))10重量部、及び前記マスターバッチ10重量部を仕込み、ビーズミル(「ウルトラビスコムル」;アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/s、及び0.5mmジルコニアビーズを80容量%充填した条件で3パスして原料溶解液を調製し、前記プレポリマーを40重量部添加し、攪拌した後、トナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

20

【0248】

(樹脂微粒子の調製)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683重量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)16重量部、スチレン83重量部、メタクリル酸83重量部、アクリル酸ブチル110重量部、過硫酸アンモニウム1重量部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1容量%過硫酸アンモニウム水溶液30重量部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[樹脂微粒子分散液]を得た。[樹脂微粒子分散液]の体積平均粒径(堀場製作所製 LA-920で測定)は、42nmであった。

30

【0249】

(樹脂粒子の調製)

40

【0250】

[製造例1] 樹脂粒子1の合成

イオン交換水516重量部にアニオン界面活性剤(アルキル硫酸エステルナトリウム塩)5重量部と重合開始剤(過硫酸カリウム)3重量部を添加させた水溶液とメタクリロキシ基含有カゴ型フルオロアルキルシルセスキオキサン(XQ1159、チッソ(株)製)26重量部、メチルメタクリレート104重量部、ジビニルベンゼン7重量部が含まれたモノマー溶液を高速乳化重合装置(チッソ(株)製)を用い、70℃、6時間反応を行い、樹脂粒子1を含有する水分散液を得た。

得られた樹脂粒子1の粒径測定装置(大塚電子(株)製、ELS-500SD)より求めた体積平均粒径は110nm、多分散度指数は0.2であった。

50

〔製造例 2〕 樹脂粒子 2 の合成

XQ 1 1 5 9 を 1 3 重量部、メチルメタクリレート 1 1 7 重量部にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 2 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 2 の体積平均粒径は 1 0 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 3〕 樹脂粒子 3 の合成

XQ 1 1 5 9 を 1 重量部、メチルメタクリレート 1 2 9 重量部にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 3 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 3 の体積平均粒径は 1 0 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 4〕 樹脂粒子 4 の合成

アニオン界面活性剤（アルキル硫酸エステルナトリウム塩）量を製造例 1 のときの 3 倍にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 4 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 4 の体積平均粒径は 6 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 5〕 樹脂粒子 5 の合成

アニオン界面活性剤（アルキル硫酸エステルナトリウム塩）量を製造例 1 のときの 1 / 1 0 倍にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 5 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 5 の体積平均粒径は 1 7 0 n m、多分散度指数は 0. 1 であった。

〔製造例 6〕 樹脂粒子 6 の合成

XQ 1 1 5 9 を添加せず、メチルメタクリレート 1 3 0 重量部にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 6 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 6 の体積平均粒径は 9 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 7〕 樹脂粒子 7 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリルイソブチル P O S S（MA 0 7 0 2、Hybrid Plastics 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 7 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 7 の体積平均粒径は 9 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 8〕 樹脂粒子 8 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリルエチル P O S S（MA 0 7 1 7、Hybrid Plastics 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 8 を含有する水分散液を得た。得られた樹脂粒子 8 の体積平均粒径は 8 0 n m、多分散度指数は 0. 2 であった。

〔製造例 9〕 樹脂粒子 9 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリレートシクロヘキシル P O S S（MA 0 7 0 3、Hybrid Plastics 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 9 を含有する水分散液を得た。

〔製造例 1 0〕 樹脂粒子 1 0 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリルイソオクチル P O S S（MA 0 7 1 9、Hybrid Plastics 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 1 0 を含有する水分散液を得た。

〔製造例 1 1〕 樹脂粒子 1 1 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリルフェニル P O S S（MA 0 7 3 4、Hybrid Plastics 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 1 1 を含有する水分散液を得た。

〔製造例 1 2〕 樹脂粒子 1 2 の合成

XQ 1 1 5 9 をメタクリルキシプロピルヘプタシクロペンチル-T 8 -シルセスキオキサン（SIM 6 4 8 6. 6、Gelest 社製）にした以外は製造例 1 と同様に合成し、樹脂粒子 1 2 を含有する水分散液を得た。

【0 2 5 1】

樹脂粒子のフッ素含有率、ケイ素含有率、及び体積平均粒径の特性を表 1 に示す。

表 1 に示した樹脂粒子中に含まれる F および S i の重量割合は、仕込時のモノマー組成から計算で求めた。

また、平均粒径は以下のようにして求めた。

樹脂粒子を含んだ水分散液（固形分 2 0 重量％）を固形分 0. 1 重量％になるように純水で希釈し、ゼータ電位・粒子測定システム（ELS-5 0 0 0 SD、大塚電子株式会社製）を用いて平均粒径を測定した。

10

20

30

40

50

なお、製造例 1 ～ 1 2 中、製造例 6 を除き、本発明の樹脂粒子の実施例である。

【 0 2 5 2 】

【表 1】

樹脂粒子	F (wt%)	Si (wt%)	平均粒径 (nm)
樹脂粒子1	6	4	110
樹脂粒子2	3	2	100
樹脂粒子3	0.3	0.2	100
樹脂粒子4	6	4	60
樹脂粒子5	6	4	170
樹脂粒子6	0	0	90
樹脂粒子7	0	0.2	90
樹脂粒子8	0	0.3	80

10

【 0 2 5 3 】

〔実施例 1〕

（トナー a の製造）

～水系媒体相の調製～

水 6 6 0 重量部、前記微粒子分散液 2 5 重量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 重量 % の水溶液（「エレミノール M O N - 7」；三洋化成工業製） 2 5 重量部、及び酢酸エチル 6 0 重量部を混合攪拌し、乳白色の液体（水相）を得た。さらに固形分 2 0 重量 % に調整した樹脂粒子 1 の分散液を 5 0 重量部加えた。光学顕微鏡で観察すると数百 μm の凝集体が見られた。本水系媒体相を T K 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 8 0 0 0 r p m で攪拌すると該凝集体がほぐれ、分散できることを光学顕微鏡によって確認した。したがってこの後行われるトナー材料の乳化工程においても樹脂粒子 1 は分散してトナー材料成分の液滴に付着することが期待できた。このように樹脂粒子 1 は初期はある程度不安定で凝集を生じるがせん断によってほぐれることがトナー表面に均一に付着させる上で重要である。

20

30

【 0 2 5 4 】

～乳化乃至分散液の調製～

前記水系媒体相 1 5 0 重量部を容器に入れ、T K 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 1 2 , 0 0 0 r p m で攪拌し、これに前記トナー材料の溶解乃至分散液 1 0 0 重量部を添加し、1 0 分間混合して乳化乃至分散液（乳化スラリー）を調製した。

【 0 2 5 5 】

～有機溶媒の除去～

脱気用配管、攪拌機及び温度計をセットしたフラスコに、前記乳化スラリー 1 0 0 重量部を仕込み、攪拌周速 2 0 m / 分で攪拌しながら 3 0 $^{\circ}\text{C}$ にて 1 2 時間減圧下、脱溶剤し脱溶剤スラリーとした。その後分散液を 6 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱してトナー表面に付着した樹脂粒子 1 を固定化処理した。

40

【 0 2 5 6 】

～洗浄・乾燥～

前記脱溶剤スラリー全量を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 重量部を添加し、T K 式ホモミキサーで混合、再分散（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m にて 1 0 分間）した後、濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 重量部を添加し、T K 式ホモミキサーで混合（回転数 1 2 , 0 0 0 r p m にて 1 0 分間）した後濾過する操作を 3 回行った。得られた濾過ケーキを順風乾燥機にて 4 5 $^{\circ}\text{C}$ で 4 8 時間乾燥し、目開き 7 5 μm メッシュで篩い、重量平均粒径 5 . 2 μm のトナー母体粒子 a を得た。

【 0 2 5 7 】

50

～外添処理～

トナー母体粒子 a 1 0 0 重量部に対して、平均粒径 1 0 0 n m の疎水性シリカ 0 . 6 重量部と、平均粒径 2 0 n m の酸化チタン 1 . 0 重量部と、平均粒径 1 5 n m の疎水性シリカ微粉体を 0 . 8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー a を得た。

【 0 2 5 8 】

[実施例 2]

～トナー b の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 5 . 1 μ m のトナー b を作成した。トナー b に用いた樹脂粒子 2 は、フルオロシルセスキオキサン の フッ素 と ケイ素 双方 の 含有率 を 低く した もの で、結着樹脂 と 相溶せず、且つ、高い膨潤性を示すものである。

【 0 2 5 9 】

[実施例 3]

～トナー c の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 3 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 5 . 3 μ m のトナー b を作成した。トナー b に用いた樹脂粒子 2 は、フルオロシルセスキオキサン の フッ素 と ケイ素 双方 の 含有率 を 低く した もの で、結着樹脂 と 相溶せず、且つ、高い膨潤性を示すものである。

【 0 2 6 0 】

[実施例 4]

～トナー d の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 4 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 5 . 0 μ m のトナー d を作成した。

【 0 2 6 1 】

[実施例 5]

～トナー e の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 5 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 5 . 3 μ m のトナー e を作成した。

【 0 2 6 2 】

[比較例 1]

～トナー f の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 4 . 9 μ m のトナー f を作成した。

【 0 2 6 3 】

[実施例 6]

～トナー g の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 7 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 5 . 2 μ m のトナー g を作成した。

【 0 2 6 4 】

[実施例 7]

～トナー h の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 8 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 4 . 8 μ m のトナー h を作成した。

【 0 2 6 5 】

[実施例 8]

～トナー i の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 9 を用いた以外は実施例 1 と同様に重量平均粒径 4 . 9 μ m のトナー i を作成した。

【 0 2 6 6 】

[実施例 9]

10

20

30

40

50

～トナー j の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 10 を用いた以外は実施例 1 と同様にして重量平均粒径 5.1 μm のトナー j を作成した。

【0267】

[実施例 10]

～トナー k の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 11 を用いた以外は実施例 1 と同様にして重量平均粒径 5.1 μm のトナー k を作成した。

【0268】

[実施例 11]

～トナー l の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 12 を用いた以外は実施例 1 と同様にして重量平均粒径 5.0 μm のトナー l を作成した。

【0269】

[比較例 2]

～トナー m の製造～

樹脂粒子 1 を用いずに実施例 1 と同様に重量平均粒径 5.2 μm のトナー g を作成した。

【0270】

[実施例 12]

～トナー n の製造～

脱溶剤後分散液の加熱を 70℃ で 6 時間行った他は実施例 1 と同様にして重量平均粒径 5.3 μm のトナー n を作成した。

【0271】

[実施例 13]

～トナー o の製造～

脱溶剤後分散液の加熱を行わない他は実施例 1 と同様にして重量平均粒径 5.0 μm のトナー o を作成した。

【0272】

[実施例 14]

～トナー材料相の調製～

ビーカー内にスチレンモノマー 100 重量部、n-ブチルアクリレート 30 重量部を、攪拌し混合させた。次いで、カルナウバワックス（分子量＝1,800、酸価＝2.5、針入度＝1.5 mm（40℃））10 重量部、及び前記マスターバッチ MB1 を 10 重量部を仕込み、ビーズミル（「ウルトラビスコミル」；アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/s、及び 0.5 mm ジルコニアビーズを 80 容量％充填した条件で 3 パスした。その後アゾビスイソブチロニトリルを 2 重量部添加し、トナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

～水系媒体相の調製～

水 200 重量部に 50℃ で加熱しながら部分ケン化ポリビニルアルコールの 6 重量部を溶解させ、その後冷却し水相媒体を調整した。さらに固形分 20 重量％に調整した樹脂粒子 1 の分散液を 10 重量部加えた。

～乳化乃至分散液の調製～

前記水系媒体相 150 重量部を容器に入れ、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 12,000 rpm で攪拌し、これに前記トナー材料の溶解乃至分散液 75 重量部を添加し、10 分間混合して乳化乃至分散液（乳化スラリー）を調製した。

～重合反応～

窒素ガス用配管、攪拌機及び温度計をセットしたフラスコに、前記乳化スラリー 100 重量部を仕込み、フラスコ内を窒素ガスで置換した後に、攪拌周速 10 m/分で攪拌しながら 50℃ にて 12 時間重合しスラリーを得た。その後分散液を 65℃ で 2 時間加熱して

10

20

30

40

50

トナー表面に付着した樹脂微粒子 1 を固定化処理した。

【0273】

～洗浄・乾燥～

前記重合、微粒子付着スラリー全量を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 300 重量部を添加し、TK 式ホモキサーで混合、再分散（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 重量部を添加し、TK 式ホモキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過する操作を 3 回行った。得られた濾過ケーキを順風乾燥機にて 45℃で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い、重量平均粒径 5.8 μm のトナー母体粒子 p を得た。

【0274】

～外添処理～

トナー母体粒子 j を 100 重量部に対して、平均粒径 100 nm の疎水性シリカ 0.6 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 重量部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー p を得た。

【0275】

[実施例 15]

～トナー q の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 2 を用いた以外は実施例 14 と同様にして重量平均粒径 5.7 μm のトナー q を作成した。

【0276】

[実施例 16]

～トナー r の製造～

脱溶剤後分散液の加熱を行わない他は実施例 15 と同様にして重量平均粒径 5.8 μm のトナー r を作成した。

【0277】

[比較例 3]

～トナー s の製造～

樹脂粒子 1 の代わりに、樹脂粒子 6 を用いた以外は実施例 14 と同様にして重量平均粒径 5.7 μm のトナー s を作成した。

【0278】

[比較例 4]

～トナー t の製造～

樹脂粒子 1 を用いずに実施例 14 と同様にして重量平均粒径 6.0 μm のトナー n を作成した。

【0279】

[実施例 17]

～樹脂分散体の調製～

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 600 部、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 3 部、スチレン 160 部、アクリル酸-n ブチル 40 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、窒素ガス置換しながら 400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-アクリル酸-n ブチルの共重合体）の水性樹脂分散液を得た。

～トナー材料相の調製～

水 100 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 重量部、カルナウバワックス（分子量 = 1,800、酸価 = 2.5、針入度 = 1.5 mm (40℃)）10 重量部、及び前記カーボンブラック 15 重量部をビーズミル（「ウルトラビスコミル」；アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/s、及び 0.5 mm ジルコニアビーズを 80 容量% 充填した条件で 10 パスした。その後、前記合成したビニル系樹脂（スチレン-アクリル酸-n ブチルの共重合体）の水性樹脂分散液を 800 重量

10

20

30

40

50

部添加混合し、トナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

【0280】

～トナー粒子分散液の調製～

前記水トナー材料の溶解乃至分散液系150重量部を容器に入れ、容器内を50℃に設定して、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数3000rpmで攪拌しながら、塩化カルシウムの10重量%溶液を10重量部徐々に添加することにより凝集体を作成した。容器内を室温まで冷却し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数3000rpmで攪拌しながらこれに樹脂粒子1の分散液をさらに7.5重量部徐々に添加し、トナー組成物凝集体とした。その後分散液を65℃で2時間加熱してトナー表面に付着した樹脂粒子1を固定化処理した。

10

【0281】

～洗浄・乾燥～

前記固定化処理後スラリー全量を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水300重量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合、再分散（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300重量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過する操作を3回行った。得られた濾過ケーキを順風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、重量平均粒径5.0μmのトナー母体粒子uを得た。

～外添処理～

トナー母体粒子oを100重量部に対して、平均粒径100nmの疎水性シリカ0.6重量部と、平均粒径20nmの酸化チタン1.0重量部と、平均粒径15nmの疎水性シリカ微粉体を0.8重量部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナーuを得た

20

【0282】

〔実施例18〕

～トナーvの製造～

樹脂粒子1の代わりに、樹脂粒子2を用いた以外は実施例17と同様にして重量平均粒径5.1μmのトナーvを作成した。

【0283】

〔実施例19〕

～トナーwの製造～

トナー組成物凝集体とした後の分散液を加熱しないで、トナー表面に付着した樹脂粒子1を固定化処理しなかった。その他は実施例17と同様にして重量平均粒径4.8μmのトナーwを作成した。

30

【0284】

〔比較例5〕

～トナーxの製造～

樹脂粒子1の代わりに、樹脂粒子6を用いた以外は実施例17と同様にして重量平均粒径55.0μmのトナーxを作成した。

【0285】

〔比較例6〕

～トナーyの製造～

樹脂粒子1を用いずに実施例17と同様にしてと同様に重量平均粒径4.9μmのトナーyを作成した。

40

【0286】

実施例1～19、比較例1～6で得られたトナーの物性を表2に示す。

【表 2】

実施例	製造法	樹脂粒子	円形度	BET比表面積 (m^2/g)	飽和帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)
実施例1	溶解懸濁法	樹脂粒子1	0.975	2.4	-45
実施例2	溶解懸濁法	樹脂粒子2	0.968	2.5	-42
実施例3	溶解懸濁法	樹脂粒子3	0.968	2.3	-38
実施例4	溶解懸濁法	樹脂粒子4	0.952	2.9	-47
実施例5	溶解懸濁法	樹脂粒子5	0.985	1.8	-35
比較例1	溶解懸濁法	樹脂粒子6	0.970	2.2	-15
実施例6	溶解懸濁法	樹脂粒子7	0.968	2.1	-39
実施例7	溶解懸濁法	樹脂粒子8	0.969	1.9	-35
実施例8	溶解懸濁法	樹脂粒子9	0.974	2.5	-33
実施例9	溶解懸濁法	樹脂粒子10	0.971	2.3	-41
実施例10	溶解懸濁法	樹脂粒子11	0.966	2.6	-39
実施例11	溶解懸濁法	樹脂粒子12	0.970	2.1	-35
比較例2	溶解懸濁法	なし	0.995	0.45	-10
実施例12	溶解懸濁法	樹脂粒子1	0.995	1.1	-42
実施例13	溶解懸濁法	樹脂粒子1	0.978	5.2	-38
実施例14	懸濁重合法	樹脂粒子1	0.982	2.3	-46
実施例15	懸濁重合法	樹脂粒子2	0.972	1.8	-42
実施例16	懸濁重合法	樹脂粒子2	0.973	6.3	-35
比較例3	懸濁重合法	樹脂粒子6	0.980	2.5	-11
比較例4	懸濁重合法	なし	0.980	0.4	-8
実施例17	凝集法	樹脂粒子1	0.942	3.5	-42
実施例18	凝集法	樹脂粒子2	0.953	3.2	-38
実施例19	凝集法	樹脂粒子2	0.943	6.2	-39
比較例5	凝集法	樹脂粒子6	0.980	3.3	-13
比較例6	凝集法	なし	0.950	4.2	-3

【0287】

[キャリアの作製]

次に、トナーの実機評価に用いたキャリアの具体的な作製例について説明する。本発明で用いるキャリアは、これらの例に限定されるものではない。

～キャリア～

アクリル樹脂溶液（固形分 50 重量%） 21.0 重量部

グアナミン溶液（固形分 70 重量%） 6.4 重量部

アルミナ粒子 [0.3 μm 、固有抵抗 10^{14} ($\Omega \cdot \text{cm}$)] 7.6 重量部

部

シリコーン樹脂溶液 65.0 重量部

[固形分 23 重量% (SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]

アミノシラン 1.0 重量部

[固形分 100 重量% (SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]

トルエン 60 重量部

ブチルセロソルブ 60 重量部

上記キャリア原料をホモミキサーで 10 分間分散し、アルミナ粒子を含むアクリル樹脂及びシリコーン樹脂の被覆膜形成溶液を得た。芯材として焼成フェライト粉 [(MgO)_{1.8}(MnO)_{4.9}(Fe₂O₃)_{4.8}：体積平均粒径；25 μm] に上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚 0.15 μm になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥し被覆フェライト粉を得た。得られた被覆フェライト粉を電気炉中に

て150℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106μmの篩を用いて解砕し、キャリアを得た。結着樹脂膜厚測定は、透過型電子顕微鏡にてキャリア断面を観察することにより、キャリア表面を覆う被覆膜を観察することができるため、その膜厚の平均値をもって膜厚とした。こうして、重量平均粒径35μmのキャリアAを得た。

【0288】

[2成分系現像剤の作製]

上記トナーa～yと上記キャリアAを用い、キャリア100重量部に対しトナー7重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラミキサーを用いて均一混合し帯電させて2成分系現像剤a～yを作製した。

【0289】

[トナーの評価]

(転写効率(%))

富士ゼロックス社製のDocuColor 8000 Digital Pressを改造して、線速及び転写時間を調整可能にチューニングした評価機を用い、各現像剤について、A4サイズ、トナー付着量0.6mg/cm²のベタパターンをテスト画像として出力するランニング試験を行った。テスト画像10万枚、100万枚出力後、一次転写における転写効率を下記式(3)により、二次転写における転写効率を下記式(4)により、それぞれ求めた。なお、評価基準は下記のとおりである。

一次転写効率(%) = (中間転写体上に転写されたトナー量 / 電子写真感光体上に現像されたトナー量) × 100 …… (3)

二次転写効率(%) = (中間転写体上に転写されたトナー量 - 中間転写体上の転写残トナー量 / 中間転写体上に転写されたトナー量) × 100 …… (4)

評価基準は下記の通りとした。

◎ …… 90%以上

○ …… 85%以上90%未満

△ …… 80%以上85%未満

× …… 80%未満

【0290】

(定着下限温度)

リコー製フルカラー複合機Imagio NeoC600Proの定着部を改造し、温度及び線速を調整可能にした定着装置を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙(株式会社リコー製のタイプ6000<70W>及び複写印刷用紙<135>)にベタ画像で、0.85±0.1mg/cm²のトナー付着量で定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

評価基準は下記の通りとした。

◎ : 120℃未満

○ : 140℃未満120℃以上

△ : 160℃未満140℃以上

× : 160℃以上

【0291】

(定着上限温度)

～ホットオフセット発生温度～

リコー製フルカラー複合機Imagio NeoC600Proの定着部を改造し、温度及び線速を調整可能にした定着装置を用いて、前記普通紙にベタ画像で0.85±0.3mg/cm²のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を加熱ローラの温度を変えて定着し、ホットオフセットの発生する定着温度(オフセット発生温度)を測定した。

評価基準は下記の通りとした。

◎ : 210℃以上

○：210℃未満190℃以上

△：190℃未満170℃以上

×：170℃未満

【0292】

トナー評価結果を表3に示す

【表3】

実施例 比較例	転写初期	転写劣化	定着下限	定着上限
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	△	○	○
実施例4	○	○	◎	◎
実施例5	○	△	○	○
比較例1	○	×	×	×
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	◎	◎
実施例8	○	△	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	◎	◎
実施例11	○	○	○	○
比較例2	×	×	○	△
実施例12	○	○	△	○
実施例13	○	△	○	○
実施例14	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○
実施例16	○	○	△	○
比較例3	△	×	×	×
比較例4	×	×	○	△
実施例17	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○
実施例19	○	◎	○	○
比較例5	△	×	×	×
比較例6	×	×	○	△

【産業上の利用可能性】

【0293】

本発明のトナーは定着性を維持したまま、高速のフルカラー画像形成方法において転写効率を向上させ、転写時に画像欠陥をなくし長期的に再現性の良い画像を出力することを可能にするので、電子写真感光体から中間転写体への転写工程（一次転写）及び中間転写体から最終画像を得る記録材上への転写工程（二次転写）という2回にわたる転写工程を経る電子写真装置において好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0294】

【図1】本発明のトナーの形状の例を示す模式図である。

【図2】本発明のローラ式帯電装置の一例を示す概略図である。

【図3】本発明の画像形成方法におけるブラシ式帯電装置の一例を示す概略図である。

【図4】本発明の画像形成方法における現像装置の一例を示す概略図である。

【図5】本発明の画像形成方法における定着装置の一例を示す概略図である。

【図6】本発明の画像形成方法における定着装置に備えたベルトの層構成の一例を示す概

略図である。

【図 7】本発明のプロセカートリッジの一例を示す概略図である。

【図 8】本発明の画像形成装置の構成の一例を示す概略図である。

【図 9】本発明の画像形成装置の構成の他の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0295】

(図 1 の符号)

- 1 トナー
- 2 トナー粒子本体
- 3 樹脂粒子

10

(図 2 の符号)

- 500 ローラ式帯電装置
- 501 帯電ローラ
- 502 芯金
- 503 導電ゴム層
- 504 電源
- 505 感光体

(図 3 の符号)

- 510 ブラシ式帯電装置
- 511 ブラシローラ (ファーブラシローラ又は磁気ブラシローラ)
- 512 芯金
- 513 ブラシ部
- 514 電源
- 515 感光体

20

(図 4 の符号)

- 600 現像装置
- 601 現像スリーブ
- 602 電源
- 603 現像部
- 604 感光体
- 605 トナー

30

(図 5、6 の符号)

- 710 加熱ローラ
- 710 定着ローラ (対向回転体)
- 721 芯金
- 722 弾性部材
- 730 定着ベルト (耐熱性ベルト、トナー加熱媒体)
- 731 基体
- 732 発熱層
- 733 中間層
- 734 離型層
- 740 加圧ローラ (加圧回転体)
- 741 芯金
- 742 弾性部材
- 750 温度検知部材
- 760 誘導加熱手段
- 761 励磁コイル
- 762 コイルガイド板
- 763 励磁コイルコア
- 764 励磁コイルコア支持部材

40

50

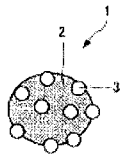
7 7 0	記録媒体	
A	ベルトの回転方向	
N	定着ニップ部	
W 1	接触部位	
T	トナー像	
	(図 7 の符号)	
8 0 0	プロセスカートリッジ	
8 0 1	感光体	
8 0 2	帯電手段	
8 0 3	現像手段	10
8 0 4	トナー	
8 0 5	現像ローラ	
8 0 6	クリーニング手段	
	(図 8 の符号)	
1 0 0	画像形成装置	
1 2 0 B k	画像書込部 (黒)	
1 2 0 C	画像書込部 (シアン)	
1 2 0 M	画像書込部 (マゼンダ)	
1 2 0 Y	画像書込部 (イエロー)	
1 3 0 B k	画像形成部 (黒)	20
1 3 0 C	画像形成部 (シアン)	
1 3 0 M	画像形成部 (マゼンダ)	
1 3 0 Y	画像形成部 (イエロー)	
1 4 0	給紙部	
1 5 0	定着装置	
1 6 0	レジストローラ対	
1 7 0	2 次転写ローラ	
1 8 0	転写ベルト	
2 0 0 B k	現像装置 (黒)	
2 0 0 C	現像装置 (シアン)	30
2 0 0 M	現像装置 (マゼンダ)	
2 0 0 Y	現像装置 (イエロー)	
2 1 0 B k	感光体 (黒)	
2 1 0 C	感光体 (シアン)	
2 1 0 M	感光体 (マゼンダ)	
2 1 0 Y	感光体 (イエロー)	
2 1 5 B k	帯電装置 (黒)	
2 1 5 C	帯電装置 (シアン)	
2 1 5 M	帯電装置 (マゼンダ)	
2 1 5 Y	帯電装置 (イエロー)	40
2 2 0	中間転写ベルト	
2 3 0 B k	1 次転写装置 (黒)	
2 3 0 C	1 次転写装置 (シアン)	
2 3 0 M	1 次転写装置 (マゼンダ)	
2 3 0 Y	1 次転写装置 (イエロー)	
2 4 1	導電性ローラ	
2 4 2	導電性ローラ	
2 4 3	導電性ローラ	
2 5 0 B k	トナー移送管 (黒)	
2 5 0 C	トナー移送管 (シアン)	50

2 5 0 M	トナー移送管 (マゼンダ)	
2 5 0 Y	トナー移送管 (イエロー)	
2 6 0	中間転写ベルトクリーニング装置	
2 6 1	導電性ファークラシ	
2 6 2	導電性ファークラシ	
3 0 0 B k	クリーニング装置 (黒)	
3 0 0 C	クリーニング装置 (シアン)	
3 0 0 M	クリーニング装置 (マゼンダ)	
3 0 0 Y	クリーニング装置 (イエロー)	
(図 9 の符号)		10
1 0	中間転写体	
1 4	第 1 の支持ローラ	
1 5	第 2 の支持ローラ	
1 6	第 3 の支持ローラ	
1 7	中間転写体クリーニング装置	
1 8	画像形成手段	
2 0	タンデム画像形成装置	
2 1	露光手段	
2 2	2 次転写手段	
2 3	ローラ	20
2 4	2 次転写ベルト	
2 5	定着装置	
2 6	定着ベルト	
2 7	加圧ローラ	
2 8	シート反転装置	
3 0	原稿台	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第 1 走行体	
3 4	第 2 走行体	
3 5	結像レンズ	30
3 6	読取りセンサ	
4 0、4 0 Y、4 0 C、4 0 M	感光体	
4 2	給紙ローラ	
4 3	ペーパーバンク	
4 4	給紙カセット	
4 5	分離ローラ	
4 6	給紙路	
4 7	搬送ローラ	
4 8	給紙路	
4 9	レジストローラ	40
5 0	給紙ローラ	
5 1	手差しトレイ	
5 2	分離ローラ	
5 3	給紙路	
5 5	切換爪	
5 6	排出ローラ	
5 7	排紙トレイ	
6 2	1 次転写装置	
1 0 0	画像形成装置	
1 0 1	画像形成装置本体	50

200 給紙テーブル
 300 スキャナ
 400 原稿自動搬送装置 (ADF)

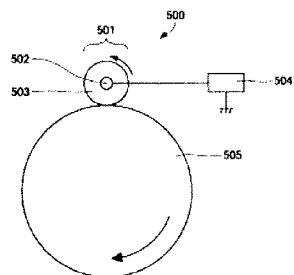
【図 1】

トナー形状の模式図



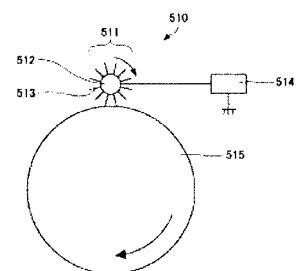
【図 2】

ローラ式帯電装置の例



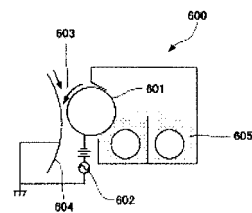
【図 3】

ブラシ式帯電装置の例



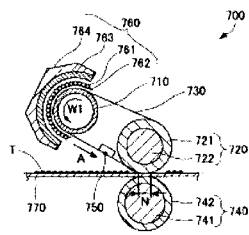
【図 4】

現像装置の例



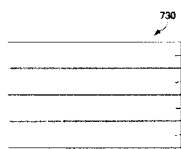
【図 5】

定着装置の例



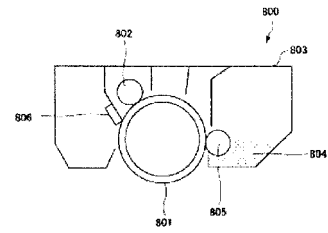
【図 6】

定着ベルトの層構造

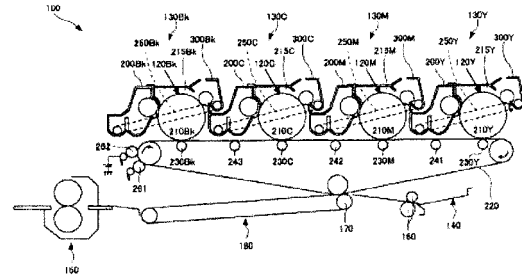


【図 7】

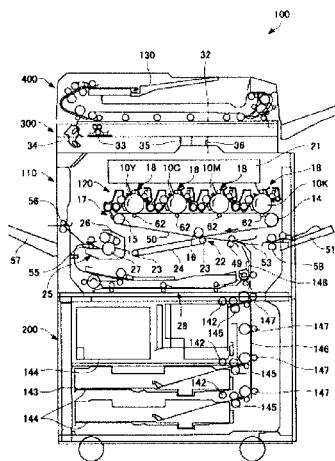
本発明のプロセスカートリッジの例



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08 3 8 4

- (72)発明者 霜田 直人
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山下 裕士
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 渡邊 真弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 長友 庸泰
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 杉本 強
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 若松 慎一
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 伊藤 賢哉
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内
- (72)発明者 山廣 幹夫
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA08 AB03 CA03 CA08 CA11 EA05 EA10

4J100 AB07P AB07Q AB08Q AB09Q AB10Q AB16Q AJ02Q AL03Q AL04Q AL05Q
AL08P AL08Q AL62Q AL63Q AL66Q AL67R BA02Q BA03Q BA05Q BA08Q
BA16Q BA22Q BA29Q BA30Q BA31Q BA32Q BA40Q BA52Q BA75Q BA76Q
BA77Q BA81P BA81Q BB03Q BB11P BB12P BB17P BB17Q BB18P BB18Q
BC43P BC54Q BC65Q CA01 CA04 EA06 EA09 FA20 JA09