

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6160100号  
(P6160100)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	375
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	384
			G03G	9/08	381
			G03G	9/08	331

請求項の数 8 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2013-20424 (P2013-20424)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成25年2月5日(2013.2.5)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2014-153409 (P2014-153409A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成26年8月25日(2014.8.25)	(74) 代理人	100107766
審査請求日	平成28年1月21日(2016.1.21)		弁理士 伊東 忠重
		(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	小島 智之
			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	粟村 順一
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、現像剤及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

母体粒子の表面に、第一のシリカ粒子及び第二のシリカ粒子を付着させることにより製造されており、

前記第一のシリカ粒子は、平均一次粒径が75nm以上250nm以下であり、

前記第二のシリカ粒子は、平均一次粒径が10nm以上50nm以下であり、

前記母体粒子に対する前記第一のシリカ粒子の質量比が0.010以上0.040以下であり、

前記母体粒子に対する前記第二のシリカ粒子の質量比が0.005以上0.030以下であり、

超音波振動法により遊離するシリカ粒子の遊離率が5質量%以上20質量%以下であり、

該超音波振動法により遊離したシリカ粒子は、粒径が30nm以下の粒子の含有量が20個数%以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記超音波振動法により遊離したシリカ粒子は、一次粒径が30nm以下の粒子の含有量が15個数%以下であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記第一のシリカ粒子は、平均一次粒径が120nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

**【請求項 4】**

前記第二のシリカ粒子は、平均一次粒径が 20 nm 以上 40 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 5】**

前記母体粒子は、ウレア変性ポリエステルを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 6】**

前記母体粒子は、結晶性ポリエステル及び/又は非結晶性ポリエステルを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

10

**【請求項 8】**

感光体と、  
該感光体に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、  
該感光体に形成された静電潜像を、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のトナーを用いて、現像してトナー像を形成する現像手段と、  
該感光体に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写手段と、  
該記録媒体に転写されたトナー像を定着させる定着手段を有することを特徴とする画像形成装置。

**【発明の詳細な説明】**

20

**【技術分野】****【0001】**

本発明の一実施形態は、トナー、現像剤及び画像形成装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電子写真方式の画像形成装置は、感光体の表面の画像形成領域を均一に帯電させる帯電工程、感光体への書き込みを行う露光工程、感光体上に摩擦帯電させたトナーによりトナー像を形成する現像工程、直接、あるいは中間転写体を介して間接的に、感光体上のトナー像を記録媒体に転写する転写工程を経た後、トナー像を記録媒体に定着させる。また、印刷用紙に転写しきれずに感光体上に残留したトナーは、クリーニング工程により、感光体上から掻き落とされ、次の画像形成プロセスに入る。

30

**【0003】**

現像工程で用いられる現像剤としては、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と磁性あるいは非磁性トナーのみの 1 成分現像剤が用いられている。

**【0004】**

トナーは、電子写真技術の発展に伴って、優れた低温定着性及び耐熱保存性が要求されている。

**【0005】**

また、トナーには、流動性を補完するために流動性向上剤が添加されている。

**【0006】**

40

特許文献 1 には、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を溶融混練、冷却した後粉碎および分級を行って母体粒子を得、その後、少なくとも一種類以上の添加剤を混合してトナーを得るトナー製造方法が開示されている。このとき、添加剤の混合が 2 段階の混合工程からなり、1 段階目の混合工程は分級後の母体粒子と添加剤の一部とで混合を行い、2 段階目の混合工程で残りの全ての添加剤を追加して混合を行う。また、トナーの超音波振動法によって測定した母体粒子に対する添加剤の遊離率が 1 ~ 7 % である。

**【0007】**

しかしながら、シリカのフィルミングの発生を抑制し、転写安定性を向上させることが望まれている。

**【発明の概要】**

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明の一実施形態は、上記従来技術が有する問題に鑑み、低温定着性、耐熱保存性及び転写安定性に優れ、シリカのフィルミングの発生を抑制することが可能なトナーを提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

本発明の一実施形態は、トナーにおいて、母体粒子の表面に、第一のシリカ粒子及び第二のシリカ粒子を付着させることにより製造されており、前記第一のシリカ粒子は、平均一次粒径が75nm以上250nm以下であり、前記第二のシリカ粒子は、平均一次粒径が10nm以上50nm以下であり、前記母体粒子に対する前記第一のシリカ粒子の質量比が0.010以上0.040以下であり、前記母体粒子に対する前記第二のシリカ粒子の質量比が0.005以上0.030以下であり、超音波振動法により遊離するシリカ粒子の遊離率が5質量%以上20質量%以下であり、該超音波振動法により遊離したシリカ粒子は、粒径が30nm以下の粒子の含有量が20個数%以下である。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明の一実施形態によれば、低温定着性、耐熱保存性及び転写安定性に優れ、シリカのフィルミングの発生を抑制することが可能なトナーを提供することができる。

**【図面の簡単な説明】****【0011】**

【図1】画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

【図2】画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図3】画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図4】図3の画像形成装置の一部を示す概略説明図である。

**【発明を実施するための形態】****【0012】**

次に、本発明のトナーの一実施形態を説明する。

**【0013】**

トナーは、母体粒子の表面に、平均一次粒径が異なる第一のシリカ粒子及び第二のシリカ粒子を付着させることにより製造されている。

**【0014】**

シリカのフィルミングは、トナーから遊離したシリカ粒子、特に、粒径が小さいシリカ粒子が感光体上に固着して発生する。粒径が小さいシリカ粒子は、トナーから遊離して、感光体上に付着した後、凝集して固着する。一方、粒径が大きいシリカ粒子は、凝集しにくいいため、固着せず、凝集して固着したシリカ粒子を感光体上から削り取る。

**【0015】**

シリカのフィルミングの発生を抑制するためには、トナーからシリカ粒子を遊離させないことが考えられるが、シリカ粒子が埋没することにより、トナーの耐熱保存性が低下する。

**【0016】**

そこで、平均一次粒径が異なる第一のシリカ粒子及び第二のシリカ粒子を、一定量のシリカ粒子が遊離するように、母体粒子の表面に付着させる。これにより、シリカ粒子の埋没を抑制し、転写安定性及び耐熱保存性を確保することができる。一方、遊離したシリカ粒子のうち、粒径が小さいシリカ粒子は、感光体上で凝集して固着するが、遊離したシリカ粒子のうち、粒径が大きいシリカ粒子は、凝集しにくいいため、固着せず、感光体上で凝集して固着したシリカ粒子を削り取る。これにより、シリカのフィルミングの発生を抑制することができる。

**【0017】**

また、粒径が小さいシリカ粒子が感光体上で凝集して固着することにより、粒径が大きい

10

20

30

40

50

いシリカ粒子が感光体の表面を削り取ることを抑制できる。

【0018】

第一のシリカ粒子の平均一次粒径は、75～250nmであり、120～200nmであることが好ましい。第一のシリカ粒子の平均一次粒径が75nm未満であると、シリカのフィルミングが発生し、250nmを超えると、トナーの転写安定性が低下する。

【0019】

第二のシリカ粒子の平均一次粒径は、10～50nmであり、20～40nmであることが好ましい。第二のシリカ粒子の平均一次粒径が10nm未満であると、シリカのフィルミングが発生し、50nmを超えると、トナーの転写安定性が低下する。

【0020】

母体粒子に対する第一のシリカ粒子の質量比は、0.010～0.040であり、0.020～0.030であることが好ましい。母体粒子に対する第一のシリカ粒子の質量比が0.010未満であると、トナーの転写安定性が低下し、0.040を超えると、トナーの低温定着性が低下する。

【0021】

母体粒子に対する第二のシリカ粒子の質量比は、0.005～0.030であり、0.010～0.020であることが好ましい。母体粒子に対する第二のシリカ粒子の質量比が0.005未満であると、トナーの耐熱保存性及び転写安定性が低下し、0.030を超えると、トナーの低温定着性が低下する。

【0022】

超音波振動法によりトナーから遊離するシリカ粒子の遊離率は、5～20質量%であり、10～15質量%であることが好ましい。トナーの超音波振動法により遊離するシリカ粒子の遊離率が5質量%未満であると、シリカのフィルミングが発生すると共に、トナーの耐熱保存性が低下し、20質量%を超えると、シリカのフィルミングが発生する。

【0023】

超音波振動法によりトナーから遊離したシリカ粒子中の粒径が30nm以下の粒子の含有量は、20個数%以下であり、15個数%以下であることが好ましい。超音波振動法によりトナーから遊離したシリカ粒子中の粒径が30nm以下の粒子の含有量が20個数%を超えると、シリカのフィルミングが発生する。

【0024】

母体粒子の種類あるいは硬さに応じて、平均一次粒径が異なる第一のシリカ粒子及び第二のシリカ粒子を付着させる条件や順序を適宜変更することにより、低温定着性、耐熱保存性及び転写安定性に優れ、フィルミングの発生を抑制することが可能なトナーを提供することができる。

【0025】

母体粒子の製造方法としては、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、粉碎法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法等が挙げられるが、粒径が小さく、粒度分布が狭い母体粒子を得るためには、溶解懸濁法が好ましい。

【0026】

粉碎法による母体粒子の製造方法は、結着樹脂を含むトナー組成物を熔融混練する工程と、熔融混練されたトナー組成物を粉碎する工程と、粉碎されたトナー組成物を分級する工程を有することが好ましい。

【0027】

なお、粉碎法による母体粒子の製造方法は、トナーの平均円形度を0.97以上にする目的で、機械的衝撃力を印加して母体粒子の形状を制御する工程をさらに有してもよい。この場合、機械的衝撃力は、例えば、ハイブリタイザー、メカノフュージョン等の装置を用いて印加することができる。

【0028】

乳化重合凝集法による母体粒子の製造方法は、結着樹脂の前駆体としてのモノマーを水系媒体中で乳化重合して結着樹脂の分散液を調製する工程と、結着樹脂の分散液と、結着

10

20

30

40

50

樹脂を含まないトナー組成物が水系媒体中に分散している分散液を混合して凝集させる工程と、凝集した粒子を加熱融合させる工程を有することが好ましい。

【0029】

水系媒体の具体例としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0030】

水系媒体は、界面活性剤を含むことが好ましい。

【0031】

界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等のノニオン性界面活性剤等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、イオン性界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤がより好ましい。

10

【0032】

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

20

【0033】

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

30

【0034】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンなたね油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタ

40

50

ノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類等が挙げられる。

【0035】

結着樹脂の分散液中の界面活性剤の含有量は、通常、0.01～1質量%であり、0.02～0.5質量%であることが好ましく、0.1～0.2質量%であることがより好ましい。結着樹脂の分散液中の界面活性剤の含有量が0.01質量%未満の場合、特に結着樹脂の分散液のpHが十分に塩基性でない状態で凝集を生じる場合があり、1質量%を超えると、トナーの低温定着性が低下する場合がある。

10

【0036】

結着樹脂を含まないトナー組成物が水系媒体中に分散している分散液中の界面活性剤の含有量は、通常、0.01～10質量%であり、0.1～5質量%であることが好ましく、0.5～0.2質量%であることがより好ましい。結着樹脂を含まないトナー組成物が水系媒体中に分散している分散液中の界面活性剤の含有量が0.01質量%未満では、凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる場合があり、10質量%を超えると、粒子の粒度分布が広がったり、粒子径の制御が困難になったりする場合がある。

【0037】

凝集させる際に、pHを調整することができる。同時に、粒子の凝集を安定に、迅速にすると共に、粒度分布が狭い母体粒子を得るために、凝集剤を添加してもよい。

20

【0038】

凝集剤は、一価以上の電荷を有する化合物であることが好ましい。

【0039】

凝集剤の具体例としては、凝集する粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩、アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられる。中でも、凝集した粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮すると、無機酸の金属塩が好ましい。

30

【0040】

凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、一価の場合、通常、3質量%以下であり、二価の場合、通常、1質量%以下であり、三価の場合、通常、0.5質量%以下である。

【0041】

凝集した粒子を加熱融合する際には、結着樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱して融合させることが好ましい。

40

【0042】

乳化重合凝集法による母体粒子の製造方法は、加熱融合した粒子を洗浄する工程と、洗浄された粒子を乾燥させる工程をさらに有することが好ましい。

【0043】

加熱融合した粒子を洗浄する際には、通常、酸性又は塩基性の水溶液を、加熱融合した粒子に対して、数倍の量で加えて攪拌した後、ろ過する。次に、ろ物に対して数倍の純水を加えて攪拌した後、ろ過する。このような操作を、ろ液のpHが約7になるまで繰り返す。

【0044】

洗浄された粒子を乾燥させる際には、結着樹脂のガラス転移点未満の温度で乾燥させる

50

ことが好ましい。この時、必要に応じて、乾燥空気を循環させたり、真空条件下で加熱したりする。

【0045】

溶解懸濁法による母体粒子の製造方法は、結着樹脂又は結着樹脂の前駆体の一成分としてのプレポリマーを含むトナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させて第一の液を調製する工程と、第一の液を水系媒体中に乳化又は分散させて第二の液を調製する工程と、第二の液から有機溶媒を除去する工程を有することが好ましい。

【0046】

有機溶媒としては、トナー組成物を溶解又は分散させることが可能であれば、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、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、二種以上併用してもよい。中でも、エステル系溶剤が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。

10

【0047】

有機溶媒は、除去の容易性の点で沸点が150以下であることが好ましい。

【0048】

トナー組成物に対する有機溶媒の質量比は、通常、0.4~3であり、0.6~1.4であることが好ましく、0.8~1.2であることがさらに好ましい。

20

【0049】

なお、トナー組成物の中で、結着樹脂又はプレポリマー以外の成分は、水系媒体中に添加してもよいし、第一の液を水系媒体に添加する際に、水系媒体に添加してもよい。

【0050】

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、水と混和することが可能な溶剤等を用いることができ、二種以上併用してもよい。中でも、水が好ましい。

【0051】

水と混和することが可能な溶剤としては、水と混和することが可能であれば、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、低級ケトン類等を用いることができる。

30

【0052】

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等が挙げられる。

【0053】

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等が挙げられる。

【0054】

水系媒体は、必要に応じて、油滴を安定化させ、所望の形状を得つつ粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を含むことが好ましい。

【0055】

分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド等を用いることができ、二種以上併用してもよい。中でも、界面活性剤が好ましい。

40

【0056】

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、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、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ましい。

【0057】

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ニルグルタ

50

ミン酸ジナトリウム、3-[ -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-[ -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-エチルスルホニルグリシン塩、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等が挙げられる。

10

## 【0058】

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、F-150(ネオス社製)等が挙げられる。

## 【0059】

難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸カルシウム等が挙げられる。

20

## 【0060】

リン酸カルシウム等の酸、アルカリに溶解可能な分散剤を用いる場合は、塩酸等の酸により分散剤を溶解させた後、水で洗浄する方法、酵素により分解する方法等により、分散剤を除去することが可能となる。

## 【0061】

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)アクリル系単量体、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ル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単量体等の単独重合体又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類等が挙げられる。

30

## 【0062】

酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 -シアノアクリル酸、 -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、無水マレイン酸等が挙げられる。

## 【0063】

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 -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 -ヒドロキシエチル、アクリル酸 -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 -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等が挙げられる。

40

## 【0064】

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等が挙げられる。

## 【0065】

ビニルアルコールとカルボキシル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、酪酸ビニル等が挙げられる。

50



## 【 0 0 6 6 】

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等が挙げられる。

## 【 0 0 6 7 】

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等が挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

窒素原子若しくはその複素環を有する単量体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンジミン等が挙げられる。

10

## 【 0 0 6 9 】

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等が挙げられる。

## 【 0 0 7 0 】

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等が挙げられる。

20

## 【 0 0 7 1 】

トナー組成物に対する水系媒体の質量比は、通常、0.5 ~ 2.0であり、1 ~ 1.0であることが好ましい。トナー組成物に対する水系媒体の質量比が0.50未満であると、トナー組成物の分散状態が悪くなって、所定の粒径の母体粒子が得られないことがあり、2.0を超えると、生産コストが高くなることがある。

## 【 0 0 7 2 】

第一の液を水系媒体中に乳化又は分散させる際に用いられる分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機等が挙げられる。

## 【 0 0 7 3 】

第二の液から有機溶媒を除去する方法としては、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、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、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法等が挙げられる。

30

## 【 0 0 7 4 】

溶解懸濁法による母体粒子の製造方法は、第二の液から有機溶媒を除去することにより形成された粒子を洗浄する工程と、洗浄された粒子を乾燥させる工程をさらに有することが好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

洗浄された粒子を分級してもよい。

## 【 0 0 7 6 】

洗浄された粒子を分級する際には、例えば、サイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を除去することが好ましい。

40

## 【 0 0 7 7 】

なお、乾燥した粒子を分級してもよい。

## 【 0 0 7 8 】

母体粒子に含まれる結着樹脂としては、特に制限はなく、結晶性ポリエステル、非結晶性ポリエステル、ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステル、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等のスチレン又はスチレン置換体の重合体；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-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリ

50

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、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 - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、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、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等を用いることができ、二種以上併用してもよい。中でも、定着時にシャープメルトし、画像表面を平滑化できる点及び低分子量化しても十分な可とう性を有する点で、ポリエステルが好ましく、結晶性ポリエステル及びノ又は非結晶性ポリエステルがさらに好ましい。

10

## 【0079】

結着樹脂の重量平均分子量は、通常、3000以上であり、5000～1000000であることが好ましく、7000～500000であることがより好ましい。結着樹脂の重量平均分子量が3000未満であると、トナーの耐ホットオフセット性が低下することがある。

## 【0080】

20

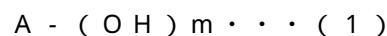
結着樹脂のガラス転移温度は、通常、30～70であり、40～65であることが好ましい。結着樹脂のガラス転移温度が30未満であると、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、70を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

## 【0081】

結着樹脂中のポリエステルの含有量は、通常、50質量%以上である。結着樹脂中のポリエステルの含有量が50質量%未満であると、トナーの低温定着性が低下することがある。

## 【0082】

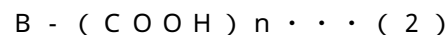
非結晶性ポリエステルは、一般式



30

(式中、Aは、炭素数が1～20のアルキル基、アルキレン基又は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であり、mは、2～4の整数である。)

で表されるポリオール由来の構成単位と、一般式



(式中、Bは、炭素数が1～20のアルキル基、アルキレン基又は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であり、nは、2～4の整数である。)

で表されるポリカルボン酸由来の構成単位を有することが好ましい。

## 【0083】

一般式(1)で表される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-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラール、1,4-ソルピタン、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

40

50

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、二種以上併用してもよい。

【0084】

一般式(2)で表される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、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、二種以上併用してもよい。

10

【0085】

非結晶性ポリエステルは、通常、1~50 KOH mg/gであり、5~30 KOH mg/gであることが好ましい。非結晶性ポリエステルの酸価が1 KOH mg/g以上であるため、トナーが負帯電性となりやすく、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、トナーの低温定着性を向上させることができる。しかしながら、非結晶性ポリエステルの酸価が50 KOH mg/gを超えると、トナーの環境変動に対する帯電安定性が低下することがある。

20

【0086】

非結晶性ポリエステルの水酸基価は、通常、5 KOH mg/g以上である。

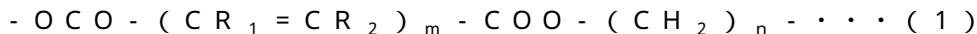
【0087】

結晶性ポリエステルは、溶融開始温度付近において、急激に粘度が低下する熱溶融特性を示す。このため、結晶性ポリエステルを含むトナーは、溶融開始温度直前までは耐熱保存性が良く、溶融開始温度で急激に粘度が低下し、定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性を兼ね備える。また、結晶性ポリエステルを含むトナーは、離型幅、即ち、定着下限温度とホットオフセット発生温度の差についても、良好な結果を示す。

30

【0088】

結晶性ポリエステルは、一般式



(式中、nは繰り返し単位の数であり、mは1~3の整数であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基である。)

で表される構造を有することが好ましい。

【0089】

結晶性ポリエステルを合成する際に用いられるアルコール成分としては、炭素数が2~6のジオール化合物等が挙げられる。中でも、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及びこれらの誘導体が好ましい。

40

【0090】

アルコール成分中の炭素数が2~6のジオール化合物の含有量は、通常、80モル%以上であり、85モル%以上であることが好ましい。

【0091】

結晶性ポリエステルを合成する際に用いられる酸性分としては、フマル酸、炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0092】

結晶性ポリエステルの結晶性及び軟化点を制御する方法としては、アルコール成分として、グリセリン等の3価以上の多価アルコールを添加したり、酸成分として、無水トリメ

50

リット酸等の3価以上の多価カルボン酸を添加したりして縮重合して非線状ポリエステルを合成する方法等が挙げられる。

【0093】

結晶性ポリエステルの分子構造は、溶液や固体におけるNMR測定、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定等により確認することができるが、簡便には、赤外線吸収スペクトルの $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 又は $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるオレフィンのC-H（面外変角振動）に基づく吸収により確認することができる。

【0094】

結晶性ポリエステルは、低温定着性の観点から、o-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量(M)の分布で、横軸を $\log(M)$ 、縦軸を質量%とした場合のピーク位置が3.5~4.0であり、ピークの半値幅が1.5以下であり、重量平均分子量(Mw)が1000~30000、数平均分子量(Mn)が500~6000、Mw/Mnが2~10であることが好ましい。

10

【0095】

結晶性ポリエステルは、DSCにおける吸熱ピーク温度が50~130であることが好ましい。結晶性ポリエステルのDSCにおける吸熱ピーク温度が50未満であると、トナーの耐熱保存性が低下して、現像装置の内部の温度でブロッキングが発生しやすくなることがあり、130を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

【0096】

結晶性ポリエステルの酸価は、低温定着性の観点から、通常、5mg KOH/g以上であり、10mg KOH/g以上であることが好ましく、ホットオフセット性の観点から、通常、45mg KOH/g以下である。

20

【0097】

結晶性ポリエステルの水酸基価は、低温定着性及び帯電特性の観点から、通常、0~50mg KOH/gであり、5~50mg KOH/gであることが好ましい。

【0098】

結着樹脂の前駆体は、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマー及び活性水素基を有する化合物であることが好ましい。

【0099】

このとき、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーを含むトナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させた第一の液を、活性水素基を有する化合物と共に、水系媒体中に乳化又は分散させてもよい。また、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーを含むトナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させた第一の液を、予め活性水素基を有する化合物を添加した水系媒体中に乳化又は分散させてもよい。さらに、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーを含むトナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させた第一の液を、水系媒体中に溶解又は分散させた後、活性水素基を有する化合物を添加してもよい。なお、この場合、母体粒子の表面に優先的に結着樹脂が生成し、母体粒子に結着樹脂の濃度勾配を形成することが可能となる。

30

【0100】

なお、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーと、活性水素基を有する化合物を反応させるための条件は、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーと、活性水素基を有する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。

40

【0101】

また、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーと、活性水素基を有する化合物を反応させる時間は、通常、10分間~40時間であり、2時間~24時間であることが好ましい。

【0102】

活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーとしては、活性水素基と反応することが可能な基を有していれば、特に制限はなく、例えば、ポリオール樹脂、アク

50

リル樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、これらの誘導体等を用いることができ、二種以上併用してもよい。中でも、熔融時の高流動性、透明性の点で、ポリエステルが好ましい。

【0103】

活性水素基と反応することが可能な基としては、特に制限はなく、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、酸クロリド基等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、イソシアネート基が好ましい。

【0104】

母体粒子は、高分子成分の分子量を調節しやすく、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、プレポリマー由来の結着樹脂として、ウレア変性ポリエステル(RMPE)を含むことが好ましい。

10

【0105】

ウレア変性ポリエステル(RMPE)は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)と、アミン(B)とを反応させることにより合成することができる。

【0106】

ウレア変性ポリエステル(RMPE)は、ウレタン結合を有していてもよい。

【0107】

この場合、ウレア変性ポリエステル(RMPE)におけるウレア結合とウレタン結合とのモル比(ウレア結合/ウレタン結合)は、通常、100/0~10/90であり、80/20~20/80であることが好ましく、60/40~30/70であることがより好ましい。ウレア変性ポリエステル(RMPE)におけるウレア結合とウレタン結合とのモル比(ウレア結合/ウレタン結合)が10未満であると、トナーの耐ホットオフセット性が低下することがある。

20

【0108】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)は、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)を重縮合して水酸基を有するポリエステルを合成した後、水酸基を有するポリエステルとポリイソシアネート(PIC)と反応させて合成することができる。

【0109】

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)との混合物等が挙げられ、二種以上併用してもよい。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)の混合物が好ましい。

30

【0110】

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等が挙げられる。中でも、炭素数が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が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。

40

【0111】

アルキレングリコールとしては、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-ヘキサンジオール等が挙げられる。

【0112】

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

50

コール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0113】

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等が挙げられる。

【0114】

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等が挙げられる。

【0115】

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等が挙げられる。

10

【0116】

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等が挙げられる。

【0117】

3価以上のポリオール(TO)としては、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等が挙げられる。

【0118】

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、ソルビトール等が挙げられる。

20

【0119】

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PA(本州化学工業社製)等のトリスフェノール体、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0120】

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等が挙げられる。

30

【0121】

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)は、100:0.01~10であることが好ましく、100:0.01~1であることがより好ましい。

【0122】

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等が挙げられ、二種以上併用してもよい。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。中でも、炭素数が4~20のアルケニレンジカルボン酸、炭素数が8~20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

40

【0123】

ジカルボン酸(DIC)としては、例えば、アルケニレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0124】

アルケニレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0125】

アルケニレンジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0126】

50

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフトレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0127】

3価以上のポリカルボン酸（TC）としては、例えば、芳香族ポリカルボン酸等が挙げられる。

【0128】

芳香族ポリカルボン酸は、炭素数が9～20であることが好ましい。

【0129】

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

10

【0130】

ポリカルボン酸（PC）の代わりに、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なる群より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を用いることもできる。

【0131】

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等が挙げられる。

【0132】

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）は、100：0.01～10であることが好ましく、100：0.01～1であることがより好ましい。

20

【0133】

ポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）とを重縮合させる際のポリオール（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〕）は、通常、2／1～1／1であり、1.5／1～1／1であることが好ましく、1.3／1～1.02／1であることがより好ましい。

【0134】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中のポリオール（PO）由来の構成単位の含有量は、通常、0.5～40質量％であり、1～30質量％であることが好ましく、2～20質量％であることがより好ましい。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中のポリオール（PO）由来の構成単位の含有量が0.5質量％未満であると、トナーの耐ホットオフセット性が低下して、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困難になることがあり、40質量％を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

30

【0135】

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等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

40

【0136】

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、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0137】

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

50

キシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0138】

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'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0139】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、, , ' , ' -テトラメチルキシレンジイソシアネート等が挙げられる。

10

【0140】

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)イソシアヌレート、トリス(イソシアナトシクロアルキル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0141】

ポリイソシアネート(PIC)の代わりに、ポリイソシアネート(PIC)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をを用いてもよい。

【0142】

ポリイソシアネート(PIC)と水酸基を有するポリエステルとを反応させる際のポリイソシアネート(PIC)におけるイソシアネート基[NC O]と水酸基を有するポリエステルにおける水酸基[OH]との当量比([NC O]/[OH])は、通常、5/1~1/1であり、4/1~1.2/1であることが好ましく、3/1~1.5/1であることがより好ましい。[NC O]/[OH]が5/1を超えると、トナーの低温定着性が低下することがあり、1/1未満であると、トナーの耐オフセット性が低下することがある。

20

【0143】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(PIC)由来の構成単位の含有量は、通常、0.5~40質量%であり、1~30質量%であることが好ましく、2~20質量%であることがより好ましい。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(PIC)由来の構成単位の含有量が0.5質量%未満であると、トナーの耐ホットオフセット性が低下して、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困難になることがあり、40質量%を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

30

【0144】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)の1分子当たりのイソシアネート基数は、通常、1以上であり、1.2~5であることが好ましく、1.5~4であることがより好ましい。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)の1分子当たりのイソシアネート基数が1未満であると、ウレア変性ポリエステル(RMPE)の分子量が低くなり、トナーの耐ホットオフセット性が低下することがある。

【0145】

活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーのテトラヒドロフランに可溶性成分の重量平均分子量は、通常、3000~40000であり、4000~30000であることが好ましい。活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーのテトラヒドロフランに可溶性成分の重量平均分子量が3000未満であると、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、40000を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

40

【0146】

なお、活性水素基と反応することが可能な基を有するプレポリマーのテトラヒドロフランに可溶性成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定することができる。

【0147】

50



アミン（Ｂ）としては、特に限定されないが、ジアミン、３価以上の多価アミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【 0 1 4 8 】

ジアミン化合物としては、芳香族ジアミン（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等）；脂環式ジアミン（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等）；脂肪族ジアミン（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等）等が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

３価以上の多価アミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

10

【 0 1 5 0 】

アミノアルコールとしては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

アミノメルカプタンとしては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン等が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

アミノ酸化合物としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。これらのアミノ基をブロックした化合物としては、前記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など）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類のうち好ましいものは、ジアミン化合物およびジアミン化合物と少量のポリアミン化合物の混合物である。

20

【 0 1 5 3 】

なお、アミン（Ｂ）の代わりに、アミン（Ｂ）のアミノ基をブロックした化合物を用いてもよい。

【 0 1 5 4 】

結着樹脂として、ウレア変性ポリエステル（RMPE）と非結晶性ポリエステルを併用する場合、ウレア変性ポリエステル（RMPE）と非結晶性ポリエステルは、少なくとも一部が相溶していることが好ましい。これにより、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性を向上させることができる。このため、ウレア変性ポリエステル（RMPE）と非結晶性ポリエステルを合成する際に用いるポリオールとポリカルボン酸は、類似の組成であることが好ましい。

30

【 0 1 5 5 】

ウレア変性ポリエステル（RMPE）と非結晶性ポリエステルの組み合わせの具体例としては、以下のものが挙げられる。

（１）ビスフェノールＡエチレンオキシド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エチレンオキシド２モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物

40

（２）ビスフェノールＡエチレンオキシド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エチレンオキシド２モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

（３）ビスフェノールＡエチレンオキシド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキシド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エチレンオキシド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレンオキシド２モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物

（４）ビスフェノールＡエチレンオキシド２モル付加物／ビスフェノールＡプロピレン

50

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

( 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

( 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

10

( 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

( 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

20

( 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

トナーは、着色剤、離型剤、帯電制御剤、シリカ粒子以外の流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料等をさらに含んでもよい。

30

#### 【 0 1 5 6 】

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 ( 10 G、5 G、G )、カドミュウムイエロー、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 ( 5 G、R )、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュ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 4 R、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 6 B、ポグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、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 10 B、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、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペ

40

50

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、ピ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、ジルクグリーン、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、リトボン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0157】

トナー中の着色剤の含有量は、通常、1～15質量%であり、3～10質量%であることが好ましい。トナー中の着色剤の含有量が1質量%未満であると、トナーの着色力が低下することがあり、15質量%を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、トナーの着色力が低下したり、トナーの電気特性が低下したりすることがある。

【0158】

顔料は、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。

【0159】

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、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、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、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0160】

スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、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等が挙げられる。

【0161】

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-ビニルナフタレン共重合体、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-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、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-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等が挙げられる。

【0162】

マスターバッチは、樹脂と、顔料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、顔料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顔料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。フラッシング法は、顔料の水性ペーストを樹脂と有機溶媒と共に混合又は混練し、顔料を樹脂側に移行させて水分及び有機溶媒を除去する方法である。

【0163】

混合又は混練する際には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置を用いることができる。

【0164】

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

10

20

30

40

50

50～120 の低融点の離型剤が好ましい。低融点の離型剤は、結着樹脂中に分散することにより、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。

【0165】

離型剤としては、例えば、天然ワックス等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0166】

天然ワックスとしては、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等が挙げられる。

10

【0167】

天然ワックス以外の離型剤としては、例えば、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性樹脂である、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）、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレート共重合体等のポリアクリレートの単独重合体又は共重合体；側鎖に長鎖アルキル基を有する結晶性高分子等を用いることができる。

【0168】

離型剤の融点は、通常、50～120 であり、60～90 であることが好ましい。離型剤の融点が50 未満であると、トナーの耐熱保存性が低下することがあり、120 を超えると、トナーの低温定着性が低下することがある。

20

【0169】

離型剤の融点より20 高い温度における溶融粘度は、通常、5～1000 cps であり、10～100 cps であることが好ましい。離型剤の融点より20 高い温度における溶融粘度が5 cps 未満であると、トナーの離型性が低下することがあり、1000 cps を超えると、トナーの耐ホットオフセット性及び低温定着性が低下することがある。

【0170】

トナー中の離型剤の含有量は、通常、0～40 質量%であり、3～30 質量%であることが好ましい。トナー中の離型剤の含有量が40 質量%を超えると、トナーの流動性が低下することがある。

30

【0171】

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、リン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、フッ素系界面活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0172】

帯電制御剤の市販品としては、例えば、ニグロシン系染料のボントロン03、4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）、4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）、4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、4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（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、スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩基等の基を有する高分子化合物等が挙げられる。

40

50

## 【0173】

結着樹脂に対する帯電制御剤の質量比は、通常、0.1～10質量%であり、0.2～5質量%であることが好ましい。結着樹脂に対する帯電制御剤の質量比が0.1質量%未満であると、トナーの帯電制御性が低下することがあり、10質量%を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎて、現像ローラとの静電的引力が増大し、現像剤の流動性が低下したり、画像濃度が低下したりすることがある。

## 【0174】

シリカ粒子以外の流動性向上剤としては、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、アルミナ粒子、酸化チタン粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸マグネシウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化スズ粒子、ケイ砂粒子、クレー粒子、雲母粒子、ケイ灰石粒子、ケイソウ土粒子、酸化クロム粒子、酸化セリウム粒子、ベンガラ粒子、三酸化アンチモン粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、硫酸バリウム粒子、炭酸バリウム粒子、炭酸カルシウム粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ケイ素粒子等を用いることができ、二種以上併用してもよい。

## 【0175】

流動性向上剤は、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等により疎水化処理されていることが好ましい。

## 【0176】

クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残留したトナーを除去しやすくするためにトナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート粒子、ポリスチレン粒子等のソープフリー乳化重合により製造されているポリマー粒子等が挙げられる。

## 【0177】

ポリマー粒子は、比較的粒度分布が狭いことが好ましく、体積平均粒径が0.01～1μmであることが好ましい。

## 【0178】

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、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属、合金、又はこれら金属を含有する化合物等を用いることができ、二種以上併用してもよい。

## 【0179】

次に、本発明の現像剤の一実施形態を説明する。

## 【0180】

現像剤は、前述のトナーを含み、キャリアをさらに含んでいてもよい。

## 【0181】

キャリアは、通常、磁性を有する芯材粒子を有し、芯材粒子の表面に、樹脂を含む保護層が形成されている。

## 【0182】

キャリアの重量平均粒径は、通常、20～45μmである。キャリアの重量平均粒径が20μm未満であると、キャリア付着が発生しやすくなることがあり、45μmを超えると、ドット径のバラツキが大きくなって、粒状性（ざらつき）が低下することがある。

## 【0183】

なお、キャリアの重量平均粒径は、マイクロトラック粒度分析計モデルHRA9320-X100（Honeywell社製）を用いて測定することができる。

## 【0184】

キャリアの1000エルステッド（Oe）の磁場を印加した時の質量磁化率は、通常、40～100emu/gであり、50e～90mu/gであることが好ましい。キャリア

10

20

30

40

50

の1000エルステッドの磁場を印加した時の質量磁化率が40 emu/g未満であると、キャリア付着が発生しやすくなることがあり、100 emu/gを超えると、磁気ブラシの穂跡が強くなることがある。

【0185】

なお、キャリアの1000エルステッドの磁場を印加した時の質量磁化率は、以下のようにして測定することができる。まず、B-HトレーサーBHU-60（理研電子社製）を使用し、円筒のセルにキャリア1gを詰めて装置にセットする。次に、磁場を徐々に大きくして、3000エルステッドまで変化させた後、磁場を徐々に小さくして零にする。さらに、反対向きの磁場を徐々に大きくして、3000エルステッドとした後、磁場を徐々に小さくして零にし、最初と同じ向きに磁場をかける。以上のようにして、B-H曲線を描画した後、B-H曲線からキャリアの1000エルステッドの磁場を印加した時の質量磁化率を算出する。

10

【0186】

芯材粒子を構成する材料としては、特に限定されないが、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、MnZn系フェライト、CuZn系フェライト、NiZn系フェライト、Ba系フェライト、Mn系フェライト等が挙げられる。

【0187】

キャリアの電気抵抗率の常用対数は、通常、11~17 [ $\log(\cdot \text{cm})$ ]であり、11.5~16.5 [ $\log(\cdot \text{cm})$ ]であることが好ましい。キャリアの電気抵抗率の常用対数が11 [ $\log(\cdot \text{cm})$ ]未満であると、現像ギャップが狭くなった場合に、キャリアに電荷が誘導されて、キャリア付着が発生しやすくなることがある。一方、キャリアの電気抵抗率の常用対数が17 [ $\log(\cdot \text{cm})$ ]を超えると、エッジ効果が強くなって、ベタ画像部の画像濃度が低下したり、トナーと反対極性の電荷が溜まりやすくなって、キャリア付着が発生しやすくなったりすることがある。

20

【0188】

保護層に含まれる樹脂としては、特に限定されないが、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリ(メチルスチレン)、スチレン-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-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、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-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-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、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン、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、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、シリコーン樹脂が好ましい。

30

40

シリコーン樹脂としては、ストレートシリコーン樹脂を用いることができる。

【0189】

ストレートシリコーン樹脂の市販品としては、KR271、KR272、KR282、KR252、KR255、KR152（以上、信越化学工業社製）、SR2400、SR2406（以上、東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられる。

【0190】

シリコーン樹脂としては、変性シリコーン樹脂を用いることができる。

【0191】

変性シリコーン樹脂としては、エポキシ変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン

50

樹脂、フェノール変性シリコーン樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、ポリエステル変性シリコーン樹脂、アルキッド変性シリコーン樹脂等が挙げられる。

【0192】

変性シリコーン樹脂の市販品としては、エポキシ変性シリコーン樹脂ES-1001N、アクリル変性シリコーン樹脂KR-5208、ポリエステル変性シリコーン樹脂KR-5203、アルキッド変性シリコーン樹脂KR-206、ウレタン変性シリコーン樹脂KR-305（以上、信越化学工業社製）、エポキシ変性シリコーン樹脂SR2115、アルキッド変性シリコーン樹脂SR2110（東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられる。

【0193】

保護層は、アミノシランカップリング剤をさらに含んでいてもよい。これにより、キャリアの耐久性を向上させることができる。

【0194】

保護層中のアミノシランカップリング剤の含有量は、通常、0.001～30質量%である。

【0195】

芯材粒子の表面に保護層を形成する方法としては、特に限定されないが、スプレードライ法、浸漬法、パウダーコーティング法等が挙げられる。中でも、保護層の均一性の観点から、流動層型コーティング装置を用いる方法が好ましい。

【0196】

保護層は、導電性粉末をさらに含んでいてもよい。

【0197】

導電性粉末としては、特に限定されないが、ZnO粉末、Al粉末、酸化セリウム粉末、アルミナ粉末、表面が疎水化されているSiO<sub>2</sub>粉末、TiO<sub>2</sub>粉末、種々の元素がドーピングされているSnO<sub>2</sub>粉末、TiB<sub>2</sub>粉末、ZnB<sub>2</sub>粉末、MoB<sub>2</sub>粉末、炭化ケイ素粉末、ポリアセチレン粉末、ポリパラフェニレン粉末、ポリ(p-フェニレンスルフィド)粉末、ポリピロール粉末、ポリエチレン粉末、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【0198】

保護層は、溶媒又は樹脂溶液に導電性粉末を投入した後、ボールミル、ビーズミル等のメディアを使用した分散機又は高速回転する羽根を備えた攪拌機を用いて均一に分散させることにより塗布液を調製した後、芯材粒子の表面に塗布液を塗布することにより形成することができる。

【0199】

保護層の厚みは、通常、0.02～1μmであり、0.03～0.8μmであることが好ましい。

【0200】

キャリアの嵩密度は、通常、2.15～2.70g/cm<sup>3</sup>であり、2.25～2.60g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。キャリアの嵩密度が2.15g/cm<sup>3</sup>未満であると、キャリアの体積磁化率が小さくなるため、キャリア付着が発生しやすくなることがある。嵩密度が2.70g/cm<sup>3</sup>を超えるキャリアは、焼成温度を高くすることにより作製することができるが、芯材粒子同士が融着しやすくなり、解砕しにくくなることがある。

【0201】

なお、キャリアの嵩密度は、金属粉-見掛密度試験方法(JIS-Z-2504)に従って、直径が2.5mmのオリフィスからキャリアを自然に流出させて、その直下に置いた体積が25cm<sup>3</sup>のステンレス鋼製の円柱状容器にキャリアを溢れるまで流入させた後、容器の上面を非磁性の水平なへらを用いて容器の上端に沿って一回の操作で平らに掻き取ることにより測定することができる。このとき、容器に流入したキャリアの質量を、容器の体積で割ることにより、キャリアの嵩密度を算出することができる。ここで、直径が

10

20

30

40

50

2. 5 mmのオリフィスからキャリアが流出しにくい場合は、直径が5 mmのオリフィスからキャリアを自然流出させる。

【0202】

次に、本発明の画像形成装置の一実施形態を説明する。

【0203】

画像形成装置は、感光体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段を有し、必要に応じて、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段等の手段をさらに有してもよい。

【0204】

感光体の材質、形状、構造、大きさ等は、公知のものの中から適宜選択することができる。

10

【0205】

感光体の材質としては、アモルファスシリコン、セレン等の無機物質、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機物質等が挙げられるが、長寿命であることからアモルファスシリコンが好ましい。

【0206】

感光体の形状は、ドラム状であることが好ましい。

【0207】

静電潜像形成手段は、感光体の表面を一様に帯電させる帯電器と、感光体の表面を露光する露光器を有することが好ましい。

20

【0208】

帯電器は、感光体の表面に電圧を印加する。

【0209】

帯電器としては、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器等が挙げられる。

【0210】

露光器は、感光体の表面を露光する。

【0211】

露光器としては、目的に応じて適宜選択することができるが、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系等の各種露光器を用いることができる。

30

【0212】

なお、感光体の裏面側から露光を行う光背面方式の露光器を用いてもよい。

【0213】

現像手段は、静電潜像を、前述のトナーを用いて現像することにより、トナー像を形成する。

【0214】

現像手段は、公知のものの中から適宜選択することができ、前述のトナーを収容し、静電潜像にトナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を有することが好ましい。

40

【0215】

現像器は、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよい。具体的には、現像剤を摩擦攪拌することにより帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラを有する現像器等が挙げられる。現像器に収容される現像剤は、前述の現像剤であるが、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

【0216】

二成分現像剤を有する現像器内では、トナーとキャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦によりトナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。マグネットローラは、感光体の近傍に配置されているため、マグネットローラの表面に形成された磁気ブラシを構成するトナーの一部は、電気的な引力に

50



より、感光体の表面に移動する。その結果、静電潜像がトナーにより現像されて感光体の表面にトナー像が形成される。

【0217】

転写手段は、トナー像を記録媒体に転写するが、中間転写体上にトナー像を一次転写した後、トナー像を記録媒体上に二次転写することが好ましい。このとき、トナーとしては、モノクロトナー、フルカラートナー又は透明トナーを用いることができる。

【0218】

転写手段は、複数色のトナー像を中間転写体上に転写して重ね合わせて複合トナー像を形成する一次転写手段と、複合トナー像を記録媒体上に転写する二次転写手段を有することが好ましい。

10

【0219】

中間転写体としては、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、転写ベルト等を用いることができる。

【0220】

転写手段は、感光体上に形成されたトナー像を記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を有することが好ましい。

【0221】

転写手段は、一つであってもよいし、複数であってもよい。

【0222】

転写器の具体例としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器等が挙げられる。

20

【0223】

記録媒体としては、公知の記録媒体の中から適宜選択することができ、記録紙等を用いることができる。

定着手段は、記録媒体に転写されたトナー像を定着させ、各色のトナー像が記録媒体に転写される毎に定着させてもよいし、各色のトナー像が重なった状態で定着させてもよい。

【0224】

定着手段としては、目的に応じて適宜選択することができ、公知の加熱加圧手段を用いることができる。

30

【0225】

加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトの組み合わせ等が挙げられる。

【0226】

加熱加圧手段における加熱は、通常、80～200である。

【0227】

なお、目的に応じて、定着手段と共に、又は、これらに代えて、公知の光定着器を用いてもよい。

【0228】

除電手段は、感光体に除電バイアスを印加することにより除電する。

40

【0229】

除電手段としては、公知の除電器の中から適宜選択することができ、除電ランプ等を用いることができる。

【0230】

クリーニング手段は、感光体上に残留するトナーを除去する。

【0231】

クリーニング手段は、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等を用いることができる。中でも、ブレードクリーナが好ましい。

【0232】

50

リサイクル手段は、クリーニング手段により除去されたトナーを現像手段でリサイクルする手段である。

【0233】

リサイクル手段としては、目的に応じて適宜選択することができ、公知の搬送手段等を用いることができる。

【0234】

制御手段は、各手段を制御する。

【0235】

制御手段としては、目的に応じて適宜選択することができ、シーケンサー、コンピュータ等の機器を用いることができる。

10

【0236】

画像形成装置は、本体に着脱自在であるプロセスカートリッジを有していてもよい。このとき、プロセスカートリッジは、感光体と現像手段が一体に支持されており、帯電手段、クリーニング手段等がさらに一体に支持されていてもよい。

【0237】

図1に、画像形成装置の一例を示す。

【0238】

画像形成装置100Aは、ドラム状の感光体10と、帯電手段としての帯電ローラ20と、露光手段としての露光装置30と、現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、除電手段としての除電ランプ70とを備える。

20

【0239】

中間転写体50は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように3個のローラ51で張架されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス（一次転写バイアス）を印加することができる転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。また、記録媒体としての記録紙95にトナー像を転写（二次転写）するための転写バイアスを印加することができる転写手段としての転写ローラ80が対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー像に電荷を付与するためのコロナ帯電器58が、中間転写体50の回転方向において、感光体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と転写紙95との接触部の間に配置されている。

30

【0240】

現像装置40は、現像剤担持体としての現像ベルト41と、現像ベルト41の周囲に併設したブラック現像器45K、イエロー現像器45Y、マゼンタ現像器45M及びシアン現像器45Cとから構成されている。なお、ブラック現像器45Kは、現像剤収容部42Kと現像剤供給ローラ43Kと現像ローラ44Kを備えており、イエロー現像器45Yは、現像剤収容部42Yと現像剤供給ローラ43Yと現像ローラ44Yとを備えており、マゼンタ現像器45Mは、現像剤収容部42Mと現像剤供給ローラ43Mと現像ローラ44Mを備えており、シアン現像器45Cは、現像剤収容部42Cと現像剤供給ローラ43Cと現像ローラ44Cを備えている。また、現像ベルト41は、無端ベルトであり、矢印方向に移動することができるように複数のベルトローラで張架され、一部が感光体10と接触している。

40

【0241】

画像形成装置100Aにおいて、帯電ローラ20は、感光体10を一様に帯電させた後、露光装置30を用いて感光体10に露光を行い、静電潜像を形成する。次に、感光体10上に形成された静電潜像に、現像装置40から現像剤を供給することにより現像し、トナー像を形成する。さらに、トナー像がローラ51により印加された電圧により中間転写体50上に転写（一次転写）され、さらに記録紙95上に転写（二次転写）される。この結果、記録紙95上に転写像が形成される。なお、感光体10上に残存したトナーは、ク

50

リーニングブレードを有するクリーニング装置 60 により除去され、感光体 10 の帯電電荷は、除電ランプ 70 により除去される。

【0242】

図 2 に、画像形成装置の他の例を示す。

【0243】

画像形成装置 100B は、現像ベルト 41 を備えず、感光体 10 の周囲に、ブラック現像ユニット 45K、イエロー現像ユニット 45Y、マゼンタ現像ユニット 45M 及びシアン現像ユニット 45C が対向して配置されている以外は、画像形成装置 100A と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図 2 において、図 1 におけるものと同じものは、同符号で示した。

10

【0244】

図 3 に、画像形成装置の他の例を示す。

【0245】

画像形成装置 100C は、タンデム型カラー画像形成装置である。画像形成装置 100C は、複写装置本体 150 と、給紙テーブル 200 と、スキャナ 300 と、原稿自動搬送装置 400 とを備えている。複写装置本体 150 には、無端ベルト状の中間転写体 50 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 50 は、図中、時計回りに移動することができるように、支持ローラ 14、15 及び 16 に張架されている。支持ローラ 15 の近傍には、中間転写体 50 上に残留したトナーを除去するためのクリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14、15 及び 16 により張架された中間転写体 50 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 色の画像形成手段 18 が対向して並置されたタンデム型現像器 120 が配置されている。タンデム型現像器 120 の近傍には、露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 のタンデム型現像器 120 が配置された側と反対側には、二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 は、無端ベルトである二次転写ベルト 24 が一對のローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される記録紙と中間転写体 50 は、互いに接触可能である。二次転写装置 22 の近傍には定着装置 25 が配置されている。定着装置 25 は、無端ベルトである定着ベルト 26 と、定着ベルト 26 に押圧して配置された加圧ローラ 27 を備えている。

20

【0246】

なお、画像形成装置 100C においては、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、転写紙を反転させるシート反転装置 28 が配置されている。これにより、記録紙の両面に画像を形成することができる。

30

【0247】

次に、タンデム型現像器 120 を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。まず、原稿自動搬送装置 400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、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 を閉じる。

【0248】

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットした時は、原稿がコンタクトガラス 32 上へ搬送された後で、一方、コンタクトガラス 32 上に原稿をセットした時は、直ちに、スキャナ 300 が駆動し、第 1 走行体 33 及び第 2 走行体 34 が走行する。このとき、第 1 走行体 33 により照射された光の原稿面からの反射光は、第 2 走行体 34 におけるミラーで反射され、結像レンズ 35 を通して読み取りセンサ 36 に受光される。これにより、カラー原稿（カラー画像）が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色の画像情報とされる。各色の画像情報は、タンデム型現像器 120 における各色の画像形成手段 18 にそれぞれ伝達され、各色のトナー像が形成される。

40

【0249】

ブラック用感光体 10K 上のトナー像、イエロー用感光体 10Y 上のトナー像、マゼンタ用感光体 10M 上のトナー像及びシアン用感光体 10C 上のトナー像は、中間転写体 5

50

0 上に、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 5 0 上で各色のトナー像が重ね合わされて複合トナー像が形成される。

【0250】

図 4 に示すように、タンデム型現像器 1 2 0 における各色の画像形成手段 1 8 は、それぞれ、感光体 1 0 と、感光体 1 0 を一様に帯電させる帯電器 5 9 と、各色の画像情報に基づいて感光体 1 0 に露光光 L を照射することにより、感光体 1 0 上に静電潜像を形成する露光装置と、各色のトナーを用いて静電潜像を現像することにより、感光体 1 0 上に各色のトナー像を形成する現像器 6 1 と、各色のトナー像を中間転写体 5 0 上に転写する転写帯電器 6 2 と、クリーニング装置 6 3 と、除電器 6 4 を備えている。

【0251】

一方、給紙テーブル 2 0 0 においては、給紙ローラ 1 4 2 a の一つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 1 4 3 に多段に備える給紙カセット 1 4 4 の一つから記録紙を繰り出し、分離ローラ 1 4 5 a で 1 枚ずつ分離して給紙路 1 4 6 に送り出し、搬送ローラ 1 4 7 で搬送して複写機本体 1 5 0 内の給紙路 1 4 8 に導き、レジストローラ 4 9 に突き当てて止める。または、給紙ローラ 1 4 2 b を回転させて手差しトレイ 5 2 上の記録紙を繰り出し、分離ローラ 1 4 5 b で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 5 3 に入れ、同じくレジストローラ 4 9 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 4 9 は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用してもよい。

【0252】

そして、中間転写体 5 0 上に形成された複合トナー像にタイミングを合わせてレジストローラ 4 9 を回転させ、中間転写体 5 0 と二次転写装置 2 2 との間に記録紙を送り出すことにより、記録紙上に複合トナー像が転写される。なお、転写後の中間転写体 5 0 上に残留するトナーは、クリーニング装置 1 7 によりクリーニングされる。

【0253】

複合トナー像が転写された記録紙は、二次転写装置 2 2 により定着装置 2 5 に搬送されて、熱と圧力により複合トナー像が記録紙上に定着される。その後、記録紙は、切り換え爪 5 5 で切り換えて排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされる。または、切り換え爪 5 5 で切り換えてシート反転装置 2 8 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を形成した後、排出口ローラ 5 6 により排出され、排紙トレイ 5 7 上にスタックされる。

【実施例】

【0254】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、部は、質量部を意味する。

【0255】

（母体粒子 A の製造）

～結晶性ポリエステル～

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、1, 6 - アルカンジオール 2 3 0 0 部、フマル酸 2 5 3 0 部、無水トリメリット酸 2 9 1 部及び八ヒドロキノン 4 . 9 部を入れた後、1 6 0 で 5 時間反応させた。次に、2 0 0 に昇温して 1 時間反応させた後、8 . 3 k P a の減圧下で 1 時間反応させて、結晶性ポリエステル 1 を得た。

【0256】

～非結晶性ポリエステル～

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L の四つ口フラスコに、ビスフェノール A のエチレンオキサイドサイド 2 モル付加物 2 2 9 部、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 2 9 部、テレフタル酸 2 0 8 部、アジピン酸 4 6 部及びジブチルスズオキサイド 2 部を入れた。次に、2 3 0 で 7 時間反応させた後、1 0 ~ 1 5 m m H g の減圧下で 4 時間反応させた。さらに、無水トリメリット酸 4 4 部を加えた後、1 8 0 で 2 時間反応させ、非結晶性ポリエステル 1 を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 5 7 】

～ ポリエステルプレポリマーの合成 ～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応容器に、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルスズオキサイド2部を入れた。次に、230 で8時間反応させた後、10～15mmHgの減圧下で5時間反応させ、水酸基を有するポリエステル1を得た。水酸基を有するポリエステル1は、数平均分子量が2100、重量平均分子量が9500、ガラス転移温度が55、酸価が0.5mg KOH/g、水酸基価が51mg KOH/gであった。

## 【 0 2 5 8 】

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応容器に、410部の水酸基を有するポリエステル1、イソホロンジイソシアネート89部及び酢酸エチル500部を入れた後、100 で5時間反応させ、ポリエステルプレポリマー1を得た。

## 【 0 2 5 9 】

～ ケチミンの合成 ～

攪拌棒及び温度計を装備した反応容器に、イソホロンジアミン170部及びメチルエチルケトン75部を入れた後、50 で5時間反応させ、ケチミン1を得た。ケチミン1は、アミン価が418mg KOH/gであった。

## 【 0 2 6 0 】

～ マスターバッチの作製 ～

水1200部、DBP吸油量が42ml/100mg、pHが9.5のカーボンブラックPrintex 35（デクサ社製）540部及び1200部の非結晶ポリエステル1を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合した後、2本ロールを用いて、150 で30分混練した。次に、混練物を圧延冷却した後、パルペライザーで粉碎し、マスターバッチ1を得た。

## 【 0 2 6 1 】

～ 顔料・ワックス分散液の調製 ～

攪拌棒及び温度計を装備した容器に、378部の非結晶性ポリエステル1、カルナバワックス110部、サリチル酸金属錯体E-84（オリエント化学工業社製）22部及び酢酸エチル947部を入れた。次に、80 に昇温して5時間保持した後、1時間で30まで冷却した。さらに、500部のマスターバッチ1及び酢酸エチル500部を加えた後、1時間混合し、原料溶解液1を得た。

## 【 0 2 6 2 】

1324部の原料溶解液1を容器に移し、ビーズミルのウルトラビスコムル（アイメックス社製）を用いて、送液速度を1kg/h、ディスクの周速度を6m/sとし、粒径が0.5mmのジルコニアビーズを80体積%充填して、3パスの条件で分散させた。次に、非結晶性ポリエステル1の65%酢酸エチル溶液1042.3部を加えた後、上記の条件で1パスし、顔料・ワックス分散液1を得た。顔料・ワックス分散液1は、固形分濃度（130、30分）が50質量%であった。

## 【 0 2 6 3 】

～ 結晶性ポリエステルの分散液の調製 ～

2Lの金属製容器に、100gの結晶性ポリエステル1及び酢酸エチル400gを入れた。次に、75 で結晶性ポリエステル1を加熱溶解させた後、氷水浴中で27/minで急冷した。さらに、直径が3mmのガラスビーズ500mlを加えた後、バッチ式サンドミル装置（カンペハピオ社製）を用いて10時間粉碎し、結晶性ポリエステルの分散液1を得た。

## 【 0 2 6 4 】

～ 樹脂粒子の分散液の合成 ～

攪拌棒及び温度計を装備した反応容器に、水683部、メタクリル酸のエチレンオキサイド付加物の硫酸エステルのナトリウム塩エレミノールRS-30（三洋化成工業社製）

10

20

30

40

50

11部、スチレン138部、メタクリル酸138部及び過硫酸アンモニウム1部を入れた後、400rpmで15分間攪拌した。次に、75℃まで昇温した後、5時間反応させた。さらに、1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30部を加えた後、75℃で5時間熟成し、樹脂粒子の分散液1を得た。樹脂粒子の分散液1は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(HORIBA社製)を用いて測定した体積平均粒径が0.14μmであった。

#### 【0265】

～水系媒体の調製～

水990部、83部の樹脂粒子の分散液1、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48.5質量%水溶液エレミノールMON-7(三洋化成工業社製)37部及び酢酸エチル90部を混合攪拌し、水系媒体1を得た。

10

#### 【0266】

～乳化・脱溶剤～

容器に、664部の顔料・ワックス分散液1、109.4部のポリエステルプレポリマー1、120.1部の結晶性ポリエステル分散液1、4.6部のケチミン1を入れた後、TKホモミキサー(特殊機化社製)を用いて、5000rpmで1分間混合した。次に、1200部の水系媒体1を加えた後、TKホモミキサーを用いて、8000rpmで60秒間混合し、乳化スラリー1を得た。

#### 【0267】

攪拌機及び温度計を装備した容器に、乳化スラリー1を入れた後、30℃で8時間脱溶剤した。次に、45℃で4時間熟成し、分散スラリー1を得た。

20

#### 【0268】

～洗浄・乾燥～

100部の分散スラリー1を減圧濾過した。次に、濾過ケーキにイオン交換水100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで10分間混合し、濾過した。さらに、濾過ケーキに10質量%水酸化ナトリウム水溶液100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで30分間混合し、減圧濾過した。次に、濾過ケーキに10質量%塩酸100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて12000rpmで10分間混合し、濾過した。濾過ケーキにイオン交換水300部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで10分間混合し、濾過する操作を2回繰り返した。

30

#### 【0269】

循風乾燥機を用いて、45℃で48時間濾過ケーキを乾燥させた後、目開きが75μmメッシュを用いて篩い、母体粒子Aを得た。

#### 【0270】

(実施例1)

100部の母体粒子A、平均一次粒径が120nmの第一のシリカ粒子X-24(信越化学社製)1.1部、平均一次粒径が23nmの第二のシリカ粒子H1303VP(クラリアント社製)0.6部及び平均一次粒径が20nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

40

#### 【0271】

(シリカ粒子Aの製造)

メタノール700部、水46部、25質量%アンモニア水溶液55部を混合し、混合液を得た。次に、混合液を35℃に昇温し、3500rpmで攪拌しながら、テトラメトキシシラン1300部及び5.3質量%のアンモニア水溶液470部を同時に滴下し始め、それぞれ7時間及び4時間かけて滴下した後、0.5時間攪拌し、シリカ粒子の懸濁液を得た。さらに、室温でヘキサメチルジシラザン550部を加えた後、55℃に昇温して3

50

時間反応させ、平均一次粒径が170 nmのシリカ粒子Aを得た。

【0272】

(実施例2)

第一のシリカ粒子をシリカ粒子Aに変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0273】

(実施例3)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子を平均一次粒径が40 nmのRX50(アエロジル社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

10

【0274】

(実施例4)

100部の母体粒子A、第一のシリカ粒子としての3.8部のシリカ粒子A、平均一次粒径が40 nmの第二のシリカ粒子RX50(アエロジル社製)2.8部及び平均一次粒径が20 nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

【0275】

(実施例5)

第一のシリカ粒子を平均一次粒径が78 nmのUFP-35H(電気化学社製)に変更すると共に、第二のシリカ粒子を平均一次粒径が19 nmのHDK/2000H(クラリアント社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

20

【0276】

(実施例6)

100部の母体粒子A、平均一次粒径が78 nmの第一のシリカ粒子UFP-35H(電気化学社製)3.8部、平均一次粒径が50 nmの第二のシリカ粒子TG-C413(キャボット社製)0.6部及び平均一次粒径が20 nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

30

【0277】

(シリカ粒子Bの製造)

バーナーの中心部に設けられているスラリー噴霧用二流体ノズルの中心部から、平均粒径が6.7 μmの金属シリコン粉末50部と水50部からなるスラリーを約1800の火炎中に12.3 kg/hで噴射すると共に、その周囲から酸素を供給し、球状シリカ粉末を生成させた。次に、球状シリカ粉末をブローにより捕集ラインへ空気輸送した後、バグフィルターで捕集した。

40

【0278】

球状シリカ粉末250 gを振動流動層に仕込んだ後、吸引ブローにより循環させた空気流動化させながら水3.2 gを噴霧して5分間流動混合させた。次に、ヘキサメチルジシラザン5.3 gを噴霧し、40分間流動混合し、平均一次粒径が250 nmのシリカ粒子Bを得た。

【0279】

(実施例7)

100部の母体粒子A、第一のシリカ粒子としての、1.1部のシリカ粒子B、平均一次粒径が19 nmの第二のシリカ粒子HDK/2000H(クラリアント社製)2.8部及び平均一次粒径が20 nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0

50

部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

【0280】

(実施例8)

100部の母体粒子A、第一のシリカ粒子としての、3.8部のシリカ粒子B、平均一次粒径が50nmの第二のシリカ粒子TG-C413(キャボット社製)2.8部及び平均一次粒径が20nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

10

【0281】

(実施例9)

第二のシリカ粒子を平均一次粒径が19nmのHDK/2000H(クラリアント社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0282】

(実施例10)

第一のシリカ粒子をシリカ粒子Aに変更すると共に、第二のシリカ粒子を平均一次粒径が50nmのTG-C413(キャボット社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

20

【0283】

(実施例11)

100部の母体粒子A、平均一次粒径が120nmの第一のシリカ粒子X-24(信越化学社製)3.8部、平均一次粒径が19nmの第二のシリカ粒子HDK/2000H(クラリアント社製)2.8部及び平均一次粒径が20nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

30

【0284】

(実施例12)

100部の母体粒子A、第一のシリカ粒子としての、3.8部のシリカ粒子A、平均一次粒径が50nmの第二のシリカ粒子TG-C413(キャボット社製)2.8部及び平均一次粒径が20nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

40

【0285】

(実施例13)

第一のシリカ粒子を平均一次粒径が78nmのUFP-35H(電気化学社製)に変更すると共に、第二のシリカ粒子を平均一次粒径が23nmのH1303VP(クラリアント社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0286】

(実施例14)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更した以外は、実施例13と同様にして、トナーを得た。

【0287】

50



(実施例15)

第一のシリカ粒子をシリカ粒子Bに変更すると共に、第二のシリカ粒子を平均一次粒径が40nmのRX50(アエロジル社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0288】

(実施例16)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更した以外は、実施例15と同様にして、トナーを得た。

【0289】

(母体粒子Bの製造)

~ポリエステルプレポリマーの合成~

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応容器に、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルスズオキサイド2部を入れた。次に、230で8時間反応させた後、10~15mmHgの減圧下で6時間反応させ、水酸基を有するポリエステル2を得た。水酸基を有するポリエステル2は、数平均分子量が2100、重量平均分子量が9000、ガラス転移温度が58、酸価が0.5mgKOH/g、水酸基価が51mgKOH/gであった。

【0290】

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管を装備した反応容器に、410部の水酸基を有するポリエステル2、イソホロンジイソシアネート89部及び酢酸エチル500部を入れた後、100で5時間反応させ、ポリエステルプレポリマー2を得た。

【0291】

~乳化・脱溶剤~

容器に、664部の顔料・ワックス分散液1、109.4部のポリエステルプレポリマー2、4.6部のケチミン1を入れた後、TKホモミキサー(特殊機化社製)を用いて、5000rpmで1分間混合した。次に、1200部の水系媒体1を加えた後、TKホモミキサーを用いて、11000rpmで5分間混合し、乳化スラリー2を得た。

【0292】

攪拌機及び温度計を装備した容器に、乳化スラリー2を入れた後、30で8時間脱溶剤した。次に、45で4時間熟成し、分散スラリー2を得た。

【0293】

~洗浄・乾燥~

100部の分散スラリー2を減圧濾過した。次に、濾過ケーキにイオン交換水100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで10分間混合し、濾過した。さらに、濾過ケーキに10質量%水酸化ナトリウム水溶液100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで30分間混合し、減圧濾過した。次に、濾過ケーキに10質量%塩酸100部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで10分間混合し、濾過した。さらに、濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーを用いて、12000rpmで10分間混合し、濾過する操作を2回繰り返した。

【0294】

循風乾燥機を用いて、45で48時間濾過ケーキを乾燥した後、目開きが75μmのメッシュを用いて篩い、母体粒子Bを得た。

【0295】

(実施例17~32)

母体粒子Aの代わりに、母体粒子Bを用いた以外は、実施例1~16と同様にして、トナーを得た。

【0296】

(母体粒子Cの製造)

10

20

30

40

50

スチレン 7 1 部、アクリル酸 n - ブチル 2 5 部及びアクリル酸 4 部を混合し、モノマー混合液を得た。

【 0 2 9 7 】

水 1 0 0 部、ノニオン性界面活性剤エマルゲン 9 5 0 (花王社製) 1 部及びアニオン性界面活性剤ネオゲン R (第一工業製薬社製) 1 . 5 部を反応容器に入れた後、7 0 まで昇温した。次に、モノマー混合液及び過硫酸カリウムの 1 質量%水溶液 5 部をそれぞれ同時に 4 時間で滴下した後、7 0 で 2 時間反応させて、固形分が 5 0 質量%の樹脂粒子の分散液 2 を得た。

【 0 2 9 8 】

カーボンブラック P r i n t e x 3 5 (デクサ社製) 2 0 部、サリチル酸金属錯体 E - 8 4 (オリエント化学工業社製) 1 部、アニオン性界面活性剤ネオゲン R (第一工業製薬社製) 0 . 5 部及び水 3 1 0 部を、ディスパーを用いて、2 5 で 2 時間攪拌した。次に、樹脂粒子の分散液 1 8 8 部を加えた後、2 時間攪拌した。さらに、6 0 まで昇温した後、アンモニアを加えて p H を 7 . 0 に調整した。次に、9 0 まで昇温して 2 時間保持し、分散スラリー 3 を得た。

【 0 2 9 9 】

1 0 0 部の分散スラリー 3 を減圧濾過した。次に、濾過ケーキにイオン交換水 1 0 0 部を加えた後、TKホモミキサー(特殊機化社製)を用いて、1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間混合し、濾過した。さらに濾過ケーキに 1 0 質量%塩酸を加えて p H を 2 . 8 に調整した後、TKホモミキサーを用いて、1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間混合し、濾過した。次に、濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 部を加えた後、TKホモミキサーを用いて、1 2 0 0 0 r p m で 1 0 分間混合し、濾過する操作を 2 回繰り返した。

【 0 3 0 0 】

循風乾燥機を用いて、4 5 で 4 8 時間濾過ケーキを乾燥させた後、目開きが 7 5 μ m のメッシュを用いて篩い、母体粒子 C を得た。

【 0 3 0 1 】

(実施例 3 3 ~ 4 8 )

母体粒子 A の代わりに、母体粒子 C を用いた以外は、実施例 1 ~ 1 6 と同様にして、トナーを得た。

【 0 3 0 2 】

(母体粒子 D の製造)

~ 非結晶性ポリエステル の合成 ~

温度計、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を装備した反応容器に、水酸基価が 3 2 0 m g K O H / g のビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物 4 4 3 部、ジエチレングリコール 1 3 5 部、テレフタル酸 2 1 1 部、フマル酸 2 1 1 部及びジブチルスズオキシド 2 . 5 部を入れた後、1 5 0 ~ 1 8 0 で反応させて、非結晶性ポリエステル 2 を得た。

【 0 3 0 3 】

~ マスターバッチの作製 ~

水 2 5 部、銅フタロシアニン(東洋インキ社製) 5 0 部及び 1 0 0 部の非結晶性ポリエステル 2 を、ヘンシェルミキサーのヘンシェル 2 0 B (三井鉱山社製)を用いて、1 5 0 0 r p m で 3 分間混合した後、2 本ロールを用いて、1 2 0 で 4 5 分間混練した。次に、混練物を圧延冷却した後、パルペライザーで粉碎し、マスターバッチ 2 を得た。

【 0 3 0 4 】

~ 混練 ~

5 1 部の非結晶性ポリエステル 2、パラフィンワックス H N P - 1 1 (日本精錬社製) 5 部及び 8 部のマスターバッチ 2 を、ヘンシェルミキサーのヘンシェル 2 0 B (三井鉱山社製)を用いて、1 5 0 0 r p m で 3 分間混合した。次に、一軸混練機の小型プス・コ・ニーダー(B u s s 社製)を用いて、混練した後、圧延冷却し、母体中間体 D を得た。このとき、一軸混練機の入口部の設定温度を 9 0 、出口部の設定温度を 6 0 、フィード量を 1 0 k g / h とした。

10

20

30

40

50

## 【0305】

～粉砕～

パルペライザー（ホソカワミクロン社製）を用いて、母体中間体Dを粗粉砕した後、I式ミルIDS-2型（日本ニューマチック社製）の平面型衝突板を用いて、エア圧力を $6.0 \text{ atm/cm}^2$ 、フィード量を $0.5 \text{ kg/h}$ として微粉砕した。次に、風力分級機マイクロプレックス132MP（アルピネ社製）を用いて分級し、母体粒子Dを得た。

## 【0306】

（実施例49～64）

母体粒子Aの代わりに、母体粒子Dを用いた以外は、実施例1～16と同様にして、トナーを得た。

10

## 【0307】

（比較例1）

第一のシリカ粒子の添加量を0.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を0.3部に変更した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

## 【0308】

（比較例2）

100部の母体粒子B、第一のシリカ粒子としての、0.8部のシリカ粒子A、平均一次粒径が $40 \text{ nm}$ の第二のシリカ粒子RX50（アエロジル社製）3.5部及び平均一次粒径が $20 \text{ nm}$ の酸化チタン粒子JMT-150IB（テイカ社製）1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

20

## 【0309】

（比較例3）

100部の母体粒子C、平均一次粒径が $120 \text{ nm}$ の第一のシリカ粒子X-24（信越化学社製）4.2部、平均一次粒径が $23 \text{ nm}$ の第二のシリカ粒子H1303VP（クラリアント社製）0.3部及び平均一次粒径が $20 \text{ nm}$ の酸化チタン粒子JMT-150IB（テイカ社製）1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

30

## 【0310】

（比較例4）

100部の母体粒子D、第一のシリカ粒子としての、4.2部のシリカ粒子A、平均一次粒径が $40 \text{ nm}$ の第二のシリカ粒子RX50（アエロジル社製）3.5部及び平均一次粒径が $20 \text{ nm}$ の酸化チタン粒子JMT-150IB（テイカ社製）1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

40

## 【0311】

（比較例5）

100部の母体粒子A、第一のシリカ粒子としての、0.8部のシリカ粒子A、平均一次粒径が $23 \text{ nm}$ の第二のシリカ粒子H1303VP（クラリアント社製）0.6部及び平均一次粒径が $20 \text{ nm}$ の酸化チタン粒子JMT-150IB（テイカ社製）1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に酸化チタン粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

50

## 【 0 3 1 2 】

( 比較例 6 )

1 0 0 部の母体粒子 B、平均一次粒径が 1 2 0 n m の第一のシリカ粒子 X - 2 4 ( 信越化学社製 ) 0 . 8 部、平均一次粒径が 4 0 n m の第二のシリカ粒子 R X 5 0 ( アエロジル社製 ) 2 . 8 部及び平均一次粒径が 2 0 n m の酸化チタン粒子 J M T - 1 5 0 I B ( テイカ社製 ) 1 . 0 部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1 段目に第一のシリカ粒子のみを添加して 1 0 分間混合し、2 段目に酸化チタン粒子を追加して 1 0 分間混合し、3 段目に第二のシリカ粒子を添加して 1 0 分間混合した。次に、5 0 0 メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

## 【 0 3 1 3 】

( 比較例 7 )

1 0 0 部の母体粒子 C、第一のシリカ粒子としての、4 . 2 部のシリカ粒子 A、平均一次粒径が 2 3 n m の第二のシリカ粒子 H 1 3 0 3 V P ( クラリアント社製 ) 0 . 6 部及び平均一次粒径が 2 0 n m の酸化チタン粒子 J M T - 1 5 0 I B ( テイカ社製 ) 1 . 0 部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1 段目に第一のシリカ粒子のみを添加して 1 0 分間混合し、2 段目に酸化チタン粒子を追加して 1 0 分間混合し、3 段目に第二のシリカ粒子を添加して 1 0 分間混合した。次に、5 0 0 メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

## 【 0 3 1 4 】

( 比較例 8 )

1 0 0 部の母体粒子 D、平均一次粒径が 1 2 0 n m の第一のシリカ粒子 X - 2 4 ( 信越化学社製 ) 4 . 2 部、平均一次粒径が 4 0 n m の第二のシリカ粒子 R X 5 0 ( アエロジル社製 ) 2 . 8 部及び平均一次粒径が 2 0 n m の酸化チタン粒子 J M T - 1 5 0 I B ( テイカ社製 ) 1 . 0 部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1 段目に第一のシリカ粒子のみを添加して 1 0 分間混合し、2 段目に酸化チタン粒子を追加して 1 0 分間混合し、3 段目に第二のシリカ粒子を添加して 1 0 分間混合した。次に、5 0 0 メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

## 【 0 3 1 5 】

( 比較例 9 )

第一のシリカ粒子の添加量を 1 . 1 部に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナーを得た。

## 【 0 3 1 6 】

( 比較例 1 0 )

第一のシリカ粒子の添加量を 1 . 1 部に変更した以外は、比較例 2 と同様にして、トナーを得た。

## 【 0 3 1 7 】

( 比較例 1 1 )

第一のシリカ粒子の添加量を 3 . 8 部に変更した以外は、比較例 3 と同様にして、トナーを得た。

## 【 0 3 1 8 】

( 比較例 1 2 )

第一のシリカ粒子の添加量を 3 . 8 部に変更した以外は、比較例 4 と同様にして、トナーを得た。

## 【 0 3 1 9 】

( 比較例 1 3 )

第一のシリカ粒子の添加量を 1 . 1 部に変更すると共に、1 段目に第一のシリカ粒子のみを添加して 1 0 分間混合し、2 段目に第二のシリカ粒子を追加して 1 0 分間混合し、3 段目に酸化チタン粒子を添加して 1 0 分間混合した以外は、比較例 5 と同様にして、トナーを得た。

## 【 0 3 2 0 】

10

20

30

40

50

(比較例 14)

100部の母体粒子B、平均一次粒径が120nmの第一のシリカ粒子X-24(信越化学社製)1.1部、平均一次粒径が40nmの第二のシリカ粒子RX50(アエロジル社製)0.6部及び平均一次粒径が20nmの酸化チタン粒子JMT-150IB(テイカ社製)1.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。具体的には、1段目に第一のシリカ粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に第二のシリカ粒子を追加して10分間混合し、3段目に酸化チタン粒子を添加して10分間混合した。次に、500メッシュの篩を用いて篩い、トナーを得た。

【0321】

(比較例 15)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更し、1段目に酸化チタン粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に第二のシリカ粒子を追加して10分間混合し、3段目に第一のシリカ粒子を添加して10分間混合した以外は、比較例3と同様にして、トナーを得た。

【0322】

(比較例 16)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更し、1段目に酸化チタン粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に第二のシリカ粒子を追加して10分間混合し、3段目に第一のシリカ粒子を添加して10分間混合した以外は、比較例4と同様にして、トナーを得た。

【0323】

(比較例 17)

第一のシリカ粒子の添加量を1.1部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更し、1段目、2段目、3段目の混合時間を3分間とした以外は、比較例1と同様にして、トナーを得た。

【0324】

(比較例 18)

第一のシリカ粒子の添加量を1.1部に変更し、1段目、2段目、3段目の混合時間を5分間とした以外は、比較例6と同様にして、トナーを得た。

【0325】

(比較例 19)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、第二のシリカ粒子の添加量を2.8部に変更し、1段目に酸化チタン粒子のみを添加して10分間混合し、2段目に第一のシリカ粒子を追加して10分間混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して10分間混合した以外は、比較例3と同様にして、トナーを得た。

【0326】

(比較例 20)

第一のシリカ粒子の添加量を3.8部に変更すると共に、1段目に酸化チタン粒子のみを添加して混合し、2段目に第一のシリカ粒子を追加して混合し、3段目に第二のシリカ粒子を添加して混合し、1段目、2段目、3段目の混合時間を3分間とした以外は、比較例8と同様にして、トナーを得た。

【0327】

表1~3に、トナーの特性を示す。なお、質量比は、母体粒子に対する質量比を意味する。

【0328】

10

20

30

40

【表 1】

	母体粒子	第一のシリカ粒子		第二のシリカ粒子		超音波振動法	
		平均一次 粒径[nm]	質量比	平均一次 粒径[nm]	質量比	Xs [質量%]	R30 [個数%]
実施例1	A	120	0.011	23	0.006	9	15
実施例2	A	170	0.011	23	0.028	12	17
実施例3	A	120	0.038	40	0.006	10	9
実施例4	A	170	0.038	40	0.028	11	8
実施例5	A	78	0.011	19	0.006	5	18
実施例6	A	78	0.038	50	0.006	8	8
実施例7	A	250	0.011	19	0.028	12	20
実施例8	A	250	0.038	50	0.028	15	6
実施例9	A	120	0.011	19	0.006	7	20
実施例10	A	170	0.011	50	0.006	8	6
実施例11	A	120	0.038	19	0.028	6	19
実施例12	A	170	0.038	50	0.028	12	7
実施例13	A	78	0.011	23	0.006	5	12
実施例14	A	78	0.038	23	0.028	5	14
実施例15	A	250	0.011	40	0.006	13	9
実施例16	A	250	0.038	40	0.028	15	7
実施例17	B	120	0.011	23	0.006	11	16
実施例18	B	170	0.011	23	0.028	14	18
実施例19	B	120	0.038	40	0.006	13	9
実施例20	B	170	0.038	40	0.028	12	9
実施例21	B	78	0.011	19	0.006	6	17
実施例22	B	78	0.038	50	0.006	10	7
実施例23	B	250	0.011	19	0.028	12	20
実施例24	B	250	0.038	50	0.028	17	9
実施例25	B	120	0.011	19	0.006	9	19
実施例26	B	170	0.011	50	0.006	11	8
実施例27	B	120	0.038	19	0.028	8	18
実施例28	B	170	0.038	50	0.028	14	8
実施例29	B	78	0.011	23	0.006	7	11
実施例30	B	78	0.038	23	0.028	8	14
実施例31	B	250	0.011	40	0.006	15	10
実施例32	B	250	0.038	40	0.028	17	7

【 0 3 2 9 】

【表 2】

	母体粒子	第一のシリカ粒子		第二のシリカ粒子		超音波振動法	
		平均一次 粒径[nm]	質量比	平均一次 粒径[nm]	質量比	Xs [質量%]	R30 [個数%]
実施例33	C	120	0.011	23	0.006	12	14
実施例34	C	170	0.011	23	0.028	14	18
実施例35	C	120	0.038	40	0.006	13	10
実施例36	C	170	0.038	40	0.028	13	9
実施例37	C	78	0.011	19	0.006	7	15
実施例38	C	78	0.038	50	0.006	12	8
実施例39	C	250	0.011	19	0.028	13	20
実施例40	C	250	0.038	50	0.028	17	8
実施例41	C	120	0.011	19	0.006	10	20
実施例42	C	170	0.011	50	0.006	12	10
実施例43	C	120	0.038	19	0.028	9	18
実施例44	C	170	0.038	50	0.028	14	9
実施例45	C	78	0.011	23	0.006	7	12
実施例46	C	78	0.038	23	0.028	9	14
実施例47	C	250	0.011	40	0.006	14	11
実施例48	C	250	0.038	40	0.028	17	9
実施例49	D	120	0.011	23	0.006	16	15
実施例50	D	170	0.011	23	0.028	18	15
実施例51	D	120	0.038	40	0.006	16	9
実施例52	D	170	0.038	40	0.028	17	9
実施例53	D	78	0.011	19	0.006	10	19
実施例54	D	78	0.038	50	0.006	14	7
実施例55	D	250	0.011	19	0.028	18	20
実施例56	D	250	0.038	50	0.028	20	8
実施例57	D	120	0.011	19	0.006	14	19
実施例58	D	170	0.011	50	0.006	14	6
実施例59	D	120	0.038	19	0.028	13	18
実施例60	D	170	0.038	50	0.028	18	8
実施例61	D	78	0.011	23	0.006	9	14
実施例62	D	78	0.038	23	0.028	13	13
実施例63	D	250	0.011	40	0.006	19	10
実施例64	D	250	0.038	40	0.028	20	7

【 0 3 3 0 】

【表 3】

	母体粒子	第一のシリカ粒子		第二のシリカ粒子		超音波振動法	
		平均一次 粒径[nm]	質量比	平均一次 粒径[nm]	質量比	Xs [質量%]	R30 [個数%]
比較例1	A	120	0.008	23	0.003	6	8
比較例2	B	170	0.008	40	0.035	8	14
比較例3	C	120	0.042	23	0.003	10	9
比較例4	D	170	0.042	40	0.035	18	12
比較例5	A	170	0.008	23	0.006	8	18
比較例6	B	120	0.008	40	0.028	10	14
比較例7	C	170	0.042	23	0.006	12	13
比較例8	D	120	0.042	40	0.028	17	15
比較例9	A	120	0.011	23	0.003	6	16
比較例10	B	170	0.011	40	0.035	9	9
比較例11	C	120	0.038	23	0.003	9	12
比較例12	D	170	0.038	40	0.035	19	11
比較例13	A	170	0.011	23	0.006	4	14
比較例14	B	120	0.011	40	0.006	3	18
比較例15	C	120	0.038	23	0.028	22	20
比較例16	D	170	0.038	40	0.028	25	14
比較例17	A	120	0.011	23	0.028	12	29
比較例18	B	120	0.011	40	0.028	14	25
比較例19	C	120	0.038	23	0.028	11	25
比較例20	D	120	0.038	40	0.028	16	32

(シリカ粒子の遊離率)

500 mLのビーカーに、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのノイゲンET-165(第一工業製薬社製)10g及び純水300 mLを入れた後、1時間超音波分散させ、分散液Aを得た。次に、2 Lのメスフラスコに分散液Aを移してメスアップした後、1時間超音波分散させ、固形分が0.5質量%の分散液Bを得た。

【0331】

110 mLのスクリー管に、50 mLの分散液Bを入れた後、トナー3.75 gを加えた。次に、スクリー管が分散液になじむまで30~90分間攪拌した。

【0332】

十分にトナーを分散させた後、750 Wの超音波ホモジナイザーVCX750(SONICS社製)を用いて、振動部を分散液に2.5 cm進入させ、出力エネルギーを40%として、1分間振動させた。

【0333】

50 mLの遠沈管に分散液を入れた後、2000回転で2分間遠心分離した。沈殿物を60 mLの純水で洗い込みながらセパロートに注ぎ、吸引ろ過した。

【0334】

ろ物をミニカップに入れた後、純水60 mLをミニカップに加え、スパチュラの柄で5回かき混ぜた。



## 【0335】

再度吸引る過して、ろ物を回収し、40 の恒温槽で8時間乾燥させた。乾燥させたろ物3gを、自動加圧成型機T-BRB-32(Maekawa社製)を用いて、荷重を6.0t、加圧時間を60秒間として、直径3mm、厚さ2mmにペレット成型し、処理後のトナーとした。

## 【0336】

上記の処理をしていないトナーを、同様に、直径3mm、厚さ2mmにペレット成型し、処理前のトナーとした。

## 【0337】

蛍光X線装置ZSX-100e(理学電気社製)を用いて、トナー中のシリカ粒子の含有量[部]を測定した。このとき、予めシリカ粒子の含有量が0.1部、1部、1.8部のトナーを用いて、検量線を作成し、式

$$X_s = \{ (\text{処理前のトナー中のシリカ粒子の含有量[部]} ) - (\text{処理後のトナー中のシリカ粒子の含有量[部]} ) \} / (\text{処理前のトナー中のシリカ粒子の含有量[部]} ) \times 100$$

から、シリカ粒子の遊離率 $X_s$ [質量%]を算出した。

## 【0338】

(遊離したシリカ粒子の粒度分布)

1回目の吸引濾過により得られたろ液を、超音波ホモジナイザーを用いて、30Wで30秒間分散させた後、UPA-EX150(日機装社製)を用いて、粒度分布を測定した。このとき、周辺環境を23/50%RH、溶媒の屈折率を1.333、粒子の屈折率を1.45、チャンネル数を52、測定時間を60秒間、粒子の形状を非球形、ローディングインデックスを0.200~0.300とした。32チャンネルに表記される粒径が30nm以下の頻度の累計R30[個数%]を求めた。

## 【0339】

次に、シリカのフィルミング、低温定着性、耐熱保存性及び転写安定性を評価した。

## 【0340】

(シリカのフィルミング)

トナー及び複写機を25、50%RHの環境室に1日放置した。次に、複写機Imageone C6000(リコー社製)のPCUのトナーを全て除去し、現像装置中にキャリアのみを残した。キャリアのみになった現像装置中に、トナー28gを入れ、トナーの濃度が7質量%の現像剤400gを作製した。複写機の本体に、現像装置を装着し、現像スリーブの線速を300mm/sとして、現像装置のみを5分間空回しさせた。感光体の線速を352mm/s、現像スリーブの線速を430mm/sとして、トレーリングで回転させ、感光体上のトナーが $0.4 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ となるように帯電電位、現像バイアスを調整した。このような現像条件において、転写率が $96 \pm 2\%$ となるように、転写電流を調整した。全面ベタ画像を連続10000枚出力し、出力した画像の画質を官能評価し、フィルミングによる白抜け数をカウントした。なお、キャリアとしては、複写機に搭載されているキャリアを使用した。なお、白抜け部分が少なくかなり優れる場合を、白抜け部分がまれに見られる場合を、白抜け部分が目立つ場合を、白抜け部分が非常に多い場合をxとして、判定した。

## 【0341】

(低温定着性)

定着ローラとして、テフロン(登録商標)ローラを使用した複写機MF2200(リコー社製)の定着部を改造した装置を用いて、タイプ6200紙(リコー社製)に複写した。具体的には、定着温度を変化させて定着下限温度を求めた。定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を120~150mm/s、面圧を $1.2 \text{ kgf/cm}^2$ 、ニップ幅を3mmとした。なお、定着下限温度が120未満である場合を、120以上130未満である場合を、130以上140未満である場合を、140以上である場合をxとして、判定した。

10

20

30

40

50

## 【0342】

(耐熱保存性)

トナーを40、70%RHで14日間保管した後、200メッシュの篩で1分間篩い、金網上の残存率を測定した。なお、残存率が0.1%未満である場合を、0.1%以上0.5%未満である場合を、0.5%以上1%未満である場合を、1%以上である場合を×として、判定した。

## 【0343】

(転写安定性)

複写機Imagio neo C6000(リコー社製)を用いて、画像面積率が20%のチャートを感光体から紙に転写した後、クリーニングの直前で感光体上に残留したトナーを、スコッチテープ(住友スリーエム社製)を用いて白紙に移し、マクベス反射濃度計RD514型を用いて測定した。なお、ブランクとの差が0.005未満である場合を、0.005以上0.010未満である場合を、0.011以上0.020未満である場合を、0.020以上である場合を×として、判定した。

10

## 【0344】

表4~6に、シリカのフィルミング、低温定着性、耐熱保存性及び転写安定性の評価結果を示す。

## 【0345】

【表4】

	シリカの フィルミング	低温定着性	耐熱保存性	転写安定性
実施例1	◎	◎	○	○
実施例2	◎	◎	○	○
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎
実施例5	○	◎	○	○
実施例6	○	◎	○	○
実施例7	○	◎	◎	◎
実施例8	○	◎	◎	◎
実施例9	○	◎	○	○
実施例10	◎	◎	○	○
実施例11	○	◎	◎	◎
実施例12	◎	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	○	○
実施例14	◎	◎	○	○
実施例15	◎	◎	◎	◎
実施例16	◎	◎	◎	◎
実施例17	◎	○	○	○
実施例18	◎	○	○	○
実施例19	◎	○	◎	◎
実施例20	◎	△	◎	◎
実施例21	○	◎	△	△
実施例22	○	○	△	△
実施例23	○	△	◎	◎
実施例24	○	△	◎	◎
実施例25	○	◎	○	○
実施例26	◎	◎	○	○
実施例27	○	△	◎	◎
実施例28	◎	△	◎	◎
実施例29	◎	◎	△	△
実施例30	◎	○	○	○
実施例31	◎	○	◎	◎
実施例32	◎	○	◎	◎

10

20

30

40

【表5】

	シリカの フィルミング	低温定着性	耐熱保存性	転写安定性
実施例33	◎	○	○	○
実施例34	◎	○	○	○
実施例35	◎	△	◎	◎
実施例36	◎	△	◎	◎
実施例37	○	○	△	△
実施例38	○	△	△	○
実施例39	○	△	◎	◎
実施例40	○	△	◎	◎
実施例41	○	○	○	○
実施例42	◎	○	○	○
実施例43	○	△	◎	◎
実施例44	◎	△	◎	◎
実施例45	◎	○	△	△
実施例46	◎	○	△	○
実施例47	◎	○	◎	◎
実施例48	◎	○	◎	◎
実施例49	◎	△	◎	○
実施例50	◎	△	◎	○
実施例51	◎	△	◎	◎
実施例52	◎	△	◎	◎
実施例53	△	△	◎	△
実施例54	○	△	◎	○
実施例55	△	△	◎	◎
実施例56	○	△	◎	◎
実施例57	○	△	◎	○
実施例58	◎	△	◎	○
実施例59	○	△	◎	◎
実施例60	◎	△	◎	◎
実施例61	◎	△	◎	△
実施例62	◎	△	◎	○
実施例63	◎	△	◎	◎
実施例64	◎	△	◎	◎

10

20

30

40

【表 6】

	シリカの フィルミング	低温定着性	耐熱保存性	転写安定性
比較例1	○	◎	×	×
比較例2	○	×	○	×
比較例3	○	×	×	◎
比較例4	○	×	◎	◎
比較例5	○	◎	×	×
比較例6	○	○	△	×
比較例7	○	×	○	◎
比較例8	○	×	◎	◎
比較例9	○	◎	×	×
比較例10	○	×	○	△
比較例11	○	○	×	×
比較例12	○	×	◎	△
比較例13	×	◎	×	△
比較例14	×	◎	×	△
比較例15	×	△	○	◎
比較例16	×	△	◎	◎
比較例17	×	○	△	○
比較例18	×	△	○	○
比較例19	×	△	○	◎
比較例20	×	△	◎	◎

10

20

30

## 【符号の説明】

## 【0348】

- 10 感光体
- 20 帯電ローラ
- 21 露光装置
- 22 二次転写装置
- 25 定着装置
- 30 露光装置
- 40 現像装置
- 59 帯電器
- 61 現像器
- 80 転写ローラ
- 100A、100B、100C 画像形成装置
- 110 ベルト式定着装置
- 120 タンデム型現像器

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

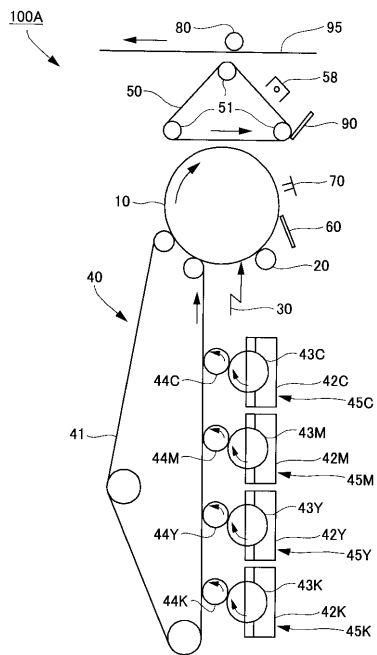
## 【0349】

50

【特許文献1】特開2011-2557号公報

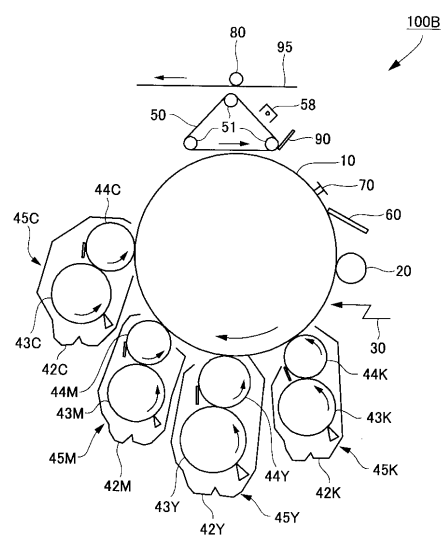
【図1】

画像形成装置の一例を示す概略説明図



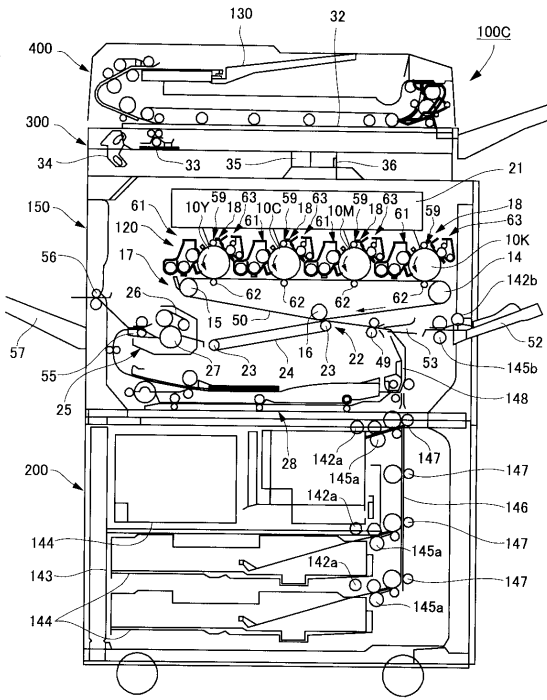
【図2】

画像形成装置の他の例を示す概略説明図



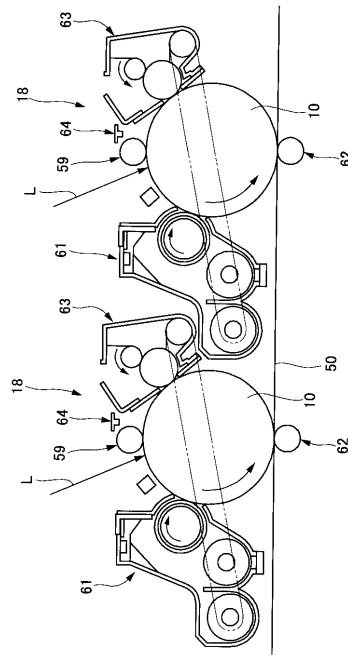
【図3】

画像形成装置の他の例を示す概略説明図



【図4】

図3の画像形成装置の一部を示す概略説明図



---

フロントページの続き

- (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 阪下 真悟  
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 村山 智紀  
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内
- (72)発明者 福田 将也  
宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2006-039023(JP,A)  
特開2006-154387(JP,A)  
特開2002-251035(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00 - 9/16