

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4123121号
(P4123121)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 8 1
 G O 3 G 9/08 3 2 5

請求項の数 4 (全 32 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-339535 (P2003-339535) (22) 出願日 平成15年9月30日(2003.9.30) (65) 公開番号 特開2005-107089 (P2005-107089A) (43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21) 審査請求日 平成18年2月7日(2006.2.7)</p>	<p>(73) 特許権者 303000372 コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 (72) 発明者 廣瀬 尚弘 東京都八王子市石川町2970番地コニカ ビジネステクノロジー株式会社内 (72) 発明者 大村 健 東京都八王子市石川町2970番地コニカ ビジネステクノロジー株式会社内 (72) 発明者 白勢 明三 東京都八王子市石川町2970番地コニカ ビジネステクノロジー株式会社内 審査官 高松 大</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、

該トナー粒子の個数平均粒径が $2.5 \mu\text{m} \sim 7.5 \mu\text{m}$ であり、アクリル酸エステルを 12 ppm 未満含有し、且つ、炭素数が $4 \sim 12$ の脂肪族アルコールを $40 \text{ ppm} \sim 300 \text{ ppm}$ 含有し、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含み、トナー中の該元素の含有率 A と該トナー中の塩素の含有率 B との比 (B/A) が下記一般式(1)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

一般式(1)

$$0.7 < B/A < 5$$

【請求項2】

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含み、トナー中の該元素の含有率 A と該トナー中の硫黄元素の含有率 C との比 (C/A) が下記一般式(2)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

一般式(2)

$$5 < C/A < 20$$

【請求項3】

請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナーを製造方法であって、水系媒体中で重合

性単量体の重合反応を行わせて、樹脂粒子の分散液を調製する工程、次いで、該樹脂粒子を凝集させる工程中または、前記樹脂粒子を凝集させながら融着・融合させる工程中に少なくとも1種の酸を添加する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】

前記酸が、塩酸または硫酸であることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー及び静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子写真プロセスによる画像形成方法においては、光導電性物質を利用した感光体上に潜像を形成し、この潜像をトナーを用いて現像し、感光体上に形成された画像を中間転写体を経由し、紙等の記録媒体上に直接転写した後、この転写画像を記録媒体上に定着し、記録媒体上にトナー画像を形成する。そして、感光体上に残ったトナーをクリーニングする。これらの工程が繰り返される。

【0003】

近年では、このような電子写真プロセスを用いてフルカラーの画像形成も行われる様になり、複写機、プリンタによるオフィスでのドキュメント作成のみならず、軽印刷の分野にもそのニーズを拡げようとする勢いである。

20

【0004】

そして、印刷物と同等、もしくはそれ以上の高い解像度や美しい色調を有する画像形成が要求され、このような要求を達成させる手段の一つとして、重合トナーによる小径化が検討されてきた（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかしながら、トナーの小径化を進めていくことで、新たな問題が発生することが確認された。それは、小径化に伴ってトナーに比表面積が増大するために、単位質量当たりの帯電量が著しく上昇するという問題だった。

30

【0006】

その結果、画像形成時の現像量が不安定になり、好ましい画質を有するトナー画像を形成することが困難になった。また、小径トナーを用いた画像形成方法では、キャリアや現像ロールといった帯電付与部材の寿命にも影響を与えていた。

【0007】

この様に画像の解像度を上げるために行われたトナーの小径化が現像量を変動させる要因となり、高画質の画像形成を実現する上での障壁となったのである。

【0008】

この様に画像形成時の現像量を変動すると、ユーザが全く予期せぬ時にトナー交換を行わなくてはならない事態が発生しやすくなり、例えば、会議直前の試料作りの様な一刻を争う時にトナー交換が必要になると大変である。

40

【0009】

また、軽印刷を生業としているユーザには、作業中にトナー交換の為に装置を停止した時間が直接お金の損失につながることもあるので、ユーザサイドの視点からトナー交換によるダウンタイムの問題も無視できないものである。

【0010】

以上の様なことから、小径トナーを重合法で製造する工程では、トナーの過剰帯電を発生する様な要因を極力排除する様に生産を管理していたのでトナー製造時の生産性にもかなりの影響がでている。

【0011】

50

さらに製造上、小径化に有利な重合トナーは、製造上のコストダウンが急務であることから生産効率（生産性）の向上が強く要請されていた。

【特許文献1】特開2003-207938号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、現像量を安定させ、高解像度の画像が提供し、帯電付与部材の寿命が長く、交換によるダウンタイムを大幅に縮小可能にするトナーを提供することであり、また、生産性の高いトナー製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の上記目的は、下記の構成1~4により達成された。

1. 結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子の個数平均粒径が $2.5\mu\text{m} \sim 7.5\mu\text{m}$ であり、アクリル酸エステルを 12ppm 未満含有し、且つ、炭素数が4~12の脂肪族アルコールを $40\text{ppm} \sim 300\text{ppm}$ 含有し、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含み、トナー中の該元素の含有率Aと該トナー中の塩素の含有率Bとの比 (B/A) が下記一般式(1)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

20

【0014】

一般式(1)

$$0.7 < B/A < 5$$

2. ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含み、トナー中の該元素の含有率Aと該トナー中の硫黄元素の含有率Cとの比 (C/A) が下記一般式(2)を満たすことを特徴とする前記1に記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】

一般式(2)

$$5 < C/A < 20$$

3. 前記1または2に記載の静電荷像現像用トナーを製造方法であって、水系媒体中で重合性単量体の重合反応を行わせて、樹脂粒子の分散液を調製する工程、次いで、該樹脂粒子を凝集させる工程中または、前記樹脂粒子を凝集させながら融着・融合させる工程中に少なくとも1種の酸を添加する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

30

4. 前記酸が、塩酸または硫酸であることを特徴とする前記3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、現像量が安定し、高解像度の画像が得られ、帯電付与部材の寿命が長く、交換によるダウンタイムを大幅に縮小可能にしたトナーを提供し、また、生産性の高いトナー製造方法を提供することが出来た。即ち、本発明は特定炭素数の脂肪族アルコールを含有させると共に、トナーに残留するアクリル酸エステル量を特定範囲内にすることで、小径トナーにおける過剰帯電の発生を防止することを可能にしたものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、小径トナーに特定炭素数の脂肪族アルコールを特定範囲内の量含有させ、且つ、トナーに残留するモノマーであるアクリル酸エステルの量を特定範囲内とする静電荷像現像用トナーに関する。

50

【0018】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、請求項1～3のいずれか1項で規定される構成にすることにより、現像量を安定させ、高解像度の画像が提供し、帯電付与部材の寿命が長く、交換によるダウンタイムを大幅に縮小可能にするトナーを提供することが可能になった。また、請求項4で規定される構成にすることにより、生産性の高いトナー製造方法を提供することを可能にした。

【0019】

この様に、本発明はトナーに脂肪族アルコールを付与し、且つ、アクリル酸エステル等の残留モノマー量を制御することで、両者のバランスによってトナーの帯電性を安定化し、現像性を向上させることを可能にした発明である。

10

【0020】

本発明者等は上記の問題点を種々検討した結果、現像を変動させている要因として、第一に過剰帯電した小径トナーに着目し、これらに特定炭素数のアルコールを含有させることでこの問題を解消できることを見いだした。更に、第二の要因として、トナーと帯電付与部材間に作用するファンデルワールス力を縮小させることに着目して、重合できずにトナーに残留しているアクリル酸エステル単量体の量を抑制することによって、両者間でのファンデルワールス力を縮小することができることを見出した。

【0021】

また、これらの構成とすることにより、トナーの過剰帯電を抑制することが可能になり、帯電付与部材の寿命を延長させることが出来ることを併せて見いだした。

20

【0022】

更に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法では、上記の本発明の効果を示すトナーを従来よりも遙かに製造時間を短縮できることがわかり、高性能トナーを低コストで生産できることが可能になった。

【0023】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について順次説明する。

【0024】

《静電荷像現像用トナー》

本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

【0025】

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤をその構成成分として有するが、本発明に記載の効果を得るためには、アクリル酸エステルを12ppm未満含有し、且つ、炭素数が4～12の脂肪族アルコールを40ppm～300ppm含有することが必要である。

30

【0026】

《アクリル酸エステル》

本発明に係るアクリル酸エステルについて説明する。

【0027】

本発明に係るアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体が挙げられる。アクリル酸エステルのトナー中の含有量は、好ましくは、6ppm以下であり、更に好ましくは、0～3ppmである。

40

【0028】

ここで、トナー中のアクリル酸エステルの含有量は、後述するヘッドスペース法によりアクリル酸エステルの特定及び含有量の分析を行うことが出来る。

【0029】

本発明に係るアクリル酸エステルは、トナーの構成成分である結着樹脂の作製の為に、後述する重合性単量体として用いることが出来るが、トナー中の含有量は上記の通りであ

50

る。

【0030】

《炭素数4～12の脂肪族アルコール》

本発明の静電荷像現像用トナー（単にトナーともいう）は、炭素数が4～12の脂肪族アルコールを40ppm～300ppm含有することを特徴とする。

【0031】

本発明に係る脂肪族アルコールの炭素数としては、炭素数が4～9の範囲が好ましく、更に好ましくは、炭素数が4～6である。また、含有量としては、70ppm～250ppmの範囲が好ましく、更に好ましくは、100ppm～200ppmの範囲である。

【0032】

ここで、アルコール成分は後述するヘッドスペース法により成分特定並びにトナー中の含有量が測定される。

【0033】

炭素数4～12の脂肪族アルコールとしては、1-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、n-デシルアルコール、n-ドデシルアルコール等のアルコールがあげられるが、好ましくは、1-ブタノール、sec-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-ヘキサノール、n-オクタノール等であり、多価アルコール誘導体としては、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

【0034】

中でも特に好ましいアルコール成分としては、1-ブタノール、tert-ブタノールがあげられる。

【0035】

《重合性単量体》

本発明に係る重合性単量体について説明する。

【0036】

本発明に係る重合性単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。

【0037】

《ヘッドスペース法による分析》

本発明のトナー中のアクリル酸エステル、炭素数4～12の脂肪族アルコール、重合性

10

20

30

40

50

単量体等の各々の成分の特定並びに定量方法としてヘッドスペース法が好ましく用いられる。本来、ヘッドスペース法はトナー中の揮発成分を測定するのに非常に適している方法である。本発明では、ヘッドスペース法の測定精度が極めて高精度であり、且つ、本発明の記載の種々の効果とのあいだで高い相関がとれるために、ヘッドスペース法を分析、定量方法として採用した。

【0038】

ヘッドスペース法とは、所定量のトナーを開閉容器中に封入し、複写機等の熱定着時程度に加温し、容器中に揮発成分が充満した状態で速やかに容器中のガスをガスクロマトグラフに注入し、質量分析を行って化合物の同定を行いながら、揮発分量を測定するというものである。バインダー樹脂由来の不純物や微量の添加物量を測定する方法としては、溶媒によりバインダー樹脂またはトナーを溶解して、ガスクロマトグラフに注入する方法も良く知られているが、この方法では溶媒のピークに不純物や測定しようとする微量の添加物成分のピークが隠れてしまうことがあり、トータル揮発性成分量を測定するには、上記のヘッドスペース法を適用することが好ましい。また、ヘッドスペース法ではガスクロマトグラフにより、揮発成分の全ピークを観測することを可能にするとともに、電磁気的相互作用を利用した分析方法を用いることによって、高精度で、アクリル酸エステル、炭素数4～12の脂肪族アルコール成分、揮発性物質や重合性単量体等の特定並びに定量化をも併せて実施することが出来る。

10

【0039】

《ヘッドスペース法による測定条件》

以下に、ヘッドスペース法による測定を詳細に説明する。

20

【0040】

(測定方法)

1. 試料の採取

20mlヘッドスペース用バイアルに0.8gの試料を採取する。試料量は、0.01gまで秤量する(単位質量あたりの面積を算出するのに必要)。専用クリンパーを用いてバイアルをセプタムを用いてシールする。

【0041】

2. 試料の加温

170の恒温槽に試料を立てた状態に入れ、30分間加温する。

30

【0042】

3. ガスクロマトグラフィ分離条件の設定

質量比で15%になるようにシリコンオイルSE-30でコーティングした担体を内径3mm、長さ3mのカラムに充填したものを分離カラムとして用いる。該分離カラムをガスクロマトグラフに装着し、Heをキャリアーとして、50ml/分で流す。分離カラムの温度を40にし、15/分で260まで昇温させながら測定する。260到達後5分間保持する。

【0043】

4. 試料の導入

バイアルピンを恒温槽から取り出し、直ちにガスタイトシリンジで1mlを注入する。

40

【0044】

5. 計算

アルコール成分の定量にはn-ブタノール、芳香族アルデヒド成分の定量にはベンズアルデヒドを基準物質とし、更にベンゼン、トルエン、キシレンに対してはそれぞれベンゼン、トルエン、キシレンで予め検量線を作成し、それぞれ各成分の濃度を求める。

【0045】

6. 装置構成としては、下記に記載の装置構成が好ましく用いられる。

【0046】

(a)ヘッドスペース条件

ヘッドスペース装置：

50

HP7694 Head Space Sampler
(ヒューレットパッカー社製)

温度条件：

トランスファーライン：200

ループ温度：200

サンプル量：0.8g / 20ml バイアル

(b) GC / MS 条件

GC：HP5890 (ヒューレットパッカー社製)

MS：HP5971 (ヒューレットパッカー社製)

カラム：HP-624 (30m x 0.25mm)

オープン温度：

初期温度：40 (3分)

昇温速度：15 /分

到達温度：260

測定モード：SIM (セレクトイオンモニター) モード

《トナー中に含有される金属元素と、塩素または硫黄との含有率比 (モル比)》

本発明のトナーは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、更に好ましくは、ナトリウム、マグネシウム及びアルミニウムからなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を含むことである。

【0047】

本発明のトナーにおいて、請求項2または3に記載のように、トナー中の上記元素と塩素または硫黄との比率 (モル比) が下記一般式 (1) または (2) で表される関係式を満たすことが好ましい。

【0048】

トナー中の塩素元素または硫黄元素は、後述する静電荷像現像用トナーの製造方法において、樹脂粒子の凝集工程、または凝集しながら融着・融合する工程において、添加される酸から由来することが好ましい。ここで、添加される酸として好ましいのは、塩酸、硫酸であり、最も好ましいのは、塩酸である。

【0049】

酸として塩酸が用いられて得られたトナーは、下記一般式 (1) を満たすことが好ましく、酸として硫酸が用いられて得られたトナーは、下記一般式 (2) を満たすことが好ましい。

【0050】

また、酸としては、樹脂粒子の凝集工程、または凝集しながら融着・融合する工程において、酸の濃度としては、1モル/リットル～3モル/リットルの濃度の酸を使用することが好ましく、凝集工程に添加する場合、樹脂分散液 (会合液ともいう) の1/10～2/5 (体積比) の範囲で用いられることが好ましい。

【0051】

樹脂粒子の凝集工程、または、凝集しながら融着・融合する工程において、酸を添加することにより、生産性の高いトナーの製造方法であることについては、後述する静電荷像現像用トナーの製造方法のところで説明する。

【0052】

(塩酸添加の場合)

本発明のトナーは、上記元素のトナー中の含有率をA、該トナー中の塩素の含有率をBとの比 (B/A) が下記一般式 (1) を満たすことが好ましい。

【0053】

一般式 (1)

$0.7 < B/A < 5$

好ましくは、 $0.97 < B/A < 3$ であり、更に好ましくは、 $1.1 < B/A < 2.5$

10

20

30

40

50

の範囲である。

【0054】

(硫酸添加の場合)

また、硫酸が用いられる場合には、本発明のトナーは、上記元素のトナー中の含有率をA、該トナー中の硫黄元素の含有率Cとの比(C/A)が下記一般式(2)を満たすことが好ましい。

【0055】

一般式(2)

$$5 < C/A < 20$$

好ましくは、 $6 < C/A < 15$ であり、更に好ましくは $8 < C/A < 12$ である。

10

【0056】

ここで、上記一般式(1)、(2)で各々表される、トナー中に含有される金属元素と、塩素や硫黄との含有率比(モル比)は、WDX(波長分散X線分光法)を用いて元素の特定及び定量分析を行うことが出来る。

【0057】

《静電荷像現像用トナーの製造方法》

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

【0058】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の特徴は、請求項4に記載のように、水系媒体中で重合性単量体の重合反応を行わせて、樹脂粒子の分散液を調製する工程、次いで、該樹脂粒子を凝集させる工程中または、前記樹脂粒子を凝集させながら融着・融合させる工程中に少なくとも1種の酸(酸の種類、添加量については上記に記載)を添加する工程を有することである。

20

【0059】

本発明においては、結着樹脂粒子を得る重合反応の実施に当たっては、1工程のみの重合反応工程で結着樹脂を得ても良いが、本発明では、後述するように、少なくとも2段階の重合反応工程を経て、複合結着樹脂を作製する、いわゆる、多段階重合反応を用いて、最終的に得られたトナーが好ましく用いられる。

【0060】

(多段階重合反応工程による複合結着樹脂の作製)

本発明のトナーは、着色剤の不存在的下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより調製されることが好ましい。

30

【0061】

このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0062】

また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

40

【0063】

さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【0064】

本発明のトナーを構成する「複合樹脂粒子」とは、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量および/または組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子をいうものとする。

【0065】

50

また、複合樹脂粒子の「中心部（核）」とは、複合樹脂粒子を構成する「核粒子」をいう。

【0066】

また、複合樹脂粒子の「外層（殻）」とは、複合樹脂粒子を構成する「1または2以上の被覆層」のうち最外層をいう。

【0067】

また、複合樹脂粒子の「中間層」とは、中心部（核）と外層（殻）の間に形成される被覆層をいうものとする。

【0068】

複合樹脂粒子の分子量分布は単分散ではなく、また、複合樹脂粒子は、通常、その中心部（核）から外層（殻）にかけて分子量勾配を有している。

10

【0069】

本発明において、複合樹脂粒子を得るために「多段重合法」を用いることが、分子量分布制御の観点から、すなわち定着強度、耐オフセット性を確保する観点から好ましい。本発明において、複合樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体（ n ）を重合処理（第 n 段）して得られた樹脂粒子（ n ）の存在下に、単量体（ $n+1$ ）を重合処理（第 $n+1$ 段）して、当該樹脂粒子（ n ）の表面に、単量体（ $n+1$ ）の重合体（樹脂粒子（ n ）の構成樹脂とは分散および/または組成の異なる樹脂）からなる被覆層（ $n+1$ ）を形成する方法を示す。

【0070】

20

ここに、樹脂粒子（ n ）が核粒子である場合（ $n=1$ ）には、「二段重合法」となり、樹脂粒子（ n ）が複合樹脂粒子である場合（ $n=2$ ）には、三段以上の多段重合法となる。

【0071】

多段重合法によって得られる複合樹脂粒子中には、組成および/または分子量が異なる複数の樹脂が存在することになる。従って、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のバラツキがきわめて小さい。

【0072】

このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

30

【0073】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の一例を具体的に示すと、

(1) 離型剤及び/又は結晶性ポリエステルが、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されるように調製された複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）、

(2) 複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させてトナー粒子を得る塩析、凝集、融着する工程（II）、

上記の工程（2）において、上記の酸（塩酸、硫酸など）の添加が行われる。

40

【0074】

(3) トナー粒子の分散系からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過、洗浄工程、

(4) 洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、

(5) 乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0075】

以下、各工程について説明する。

【0076】

《多段重合工程（I）》

多段重合工程（I）は、樹脂粒子（ n ）の表面に、単量体（ $n+1$ ）の重合体からなる

50

被覆層 ($n + 1$) を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。ここで、製造の安定性、および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【 0 0 7 7 】

以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【 0 0 7 8 】

《二段重合法の説明》

二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部 (核) と、低分子量樹脂から形成される外層 (殻) とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。すなわち、二段重合法で得られる複合樹脂粒子は核と一層の被覆層から構成される。

10

【 0 0 7 9 】

この方法を具体的に説明すると、先ず、離型剤を単量体 (H) に溶解させて得られた単量体溶液を水系媒体 (界面活性剤の水溶液) 中に油滴分散させた後、この系を重合処理 (第 1 段重合) することにより、離型剤を含有する高分子量の樹脂粒子 (H) の分散液を調製する。

【 0 0 8 0 】

次いで、この樹脂粒子 (H) の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体 (L) とを添加し、当該樹脂粒子 (H) の存在下に単量体 (L) を重合処理 (第二段重合) することにより、当該樹脂粒子 (H) の表面に、低分子量の樹脂 (単量体 (L) の重合体) からなる被覆層 (L) を形成する。

20

【 0 0 8 1 】

《三段重合法の説明》

三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部 (核) と、離型剤を含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層 (殻) とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。すなわち、三段重合法で得られる複合樹脂粒子は核と 2 層の被覆層から構成される。

【 0 0 8 2 】

この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理 (第 1 段重合) により得られた樹脂粒子 (H) の分散液を、水系媒体 (界面活性剤の水溶液) に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤を単量体 (M) に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理 (第二段重合) することにより、当該樹脂粒子 (H) (核粒子) の表面に、離型剤を含有する樹脂 (単量体 (M) の重合体) からなる被覆層 (M) (中間層) を形成してなる複合樹脂粒子 [高分子量樹脂 (H) - 中間分子量樹脂 (M)] の分散液を調製する。

30

【 0 0 8 3 】

次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体 (L) とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に単量体 (L) を重合処理 (第三段重合) することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂 (単量体 (L) の重合体) からなる被覆層 (L) を形成する。

【 0 0 8 4 】

この三段重合法において、樹脂粒子 (H) の表面に被覆層 (M) を形成する際に、当該樹脂粒子 (H) の分散液を水系媒体 (界面活性剤の水溶液) に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤を単量体 (M) に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理 (第二段重合) する方法を採用することにより、離型剤を微細かつ均一に分散させることができる。

40

【 0 0 8 5 】

尚、樹脂粒子 (H) の分散液の添加処理および、単量体溶液の油滴分散処理については、下記に記載のように何れを先行して実施してもよいし、同時に行ってもよい。

【 0 0 8 6 】

(a) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部 (核) と

50

なる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加した後、当該水溶液中に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様、

(b) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を界面活性剤の水溶液中に分散させた後、当該水溶液中に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を添加し、この系を重合処理する態様、

(c) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加すると同時に、当該水溶液中に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様が含まれる。

【0087】

離型剤を含有する樹脂粒子(核粒子)または被覆層(中間層)を形成する方法としては、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。

【0088】

ここで、「水系媒体」とは、水50～100質量%と、水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランを例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0089】

離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法(以下、「ミニエマルジョン法」という)を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0090】

機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常、の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

【0091】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クリアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmとされる。

【0092】

尚、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子(核粒子)または被覆層であって、離型剤及び結晶性ポリエステルを含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0093】

この重合工程(I)で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0094】

また、複合樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)は48～74の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64である。複合樹脂粒子の軟化点は95～140の範囲にあることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0095】

《塩析、凝集、融着する工程(II)》

この塩析、凝集、融着する工程(II)は、多段重合工程(I)によって得られた複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させる(塩析と融着とを同時に起こさせる)ことによって、不定形(非球形)のトナー粒子を得る工程である。

【0096】

この塩析、凝集、融着する工程(II)においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子(数平均一次粒子径が10~1000nm程度の微粒子)を塩析、凝集、融着させてもよい。

【0097】

着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0098】

着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析、凝集、融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

【0099】

ここに界面活性剤としては、多段重合工程(I)で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0100】

着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クリアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック(株)製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0101】

複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)以上に加熱することが好ましい。

【0102】

更に好ましくは、凝集剤により複合樹脂粒子が所望の粒径に達した段階で凝集停止剤が用いられる。その凝集停止剤としては、1価の金属塩、中でも塩化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0103】

塩析、凝集、融着させるために好適な温度範囲としては、(Tg+10)~(Tg+50)とされ、特に好ましくは(Tg+15)~(Tg+40)とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0104】

ここに、塩析、凝集、融着の際に使用する「凝集剤」としては、前述のようなアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0105】

(塩析・凝集)

本発明に係る塩析、凝集について説明する。

【0106】

本発明において、「塩析、凝集、融着」とするとは、塩析(粒子の凝集)と融着(粒子間の界面消失)とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。

【0107】

塩析と融着とを同時に進行させるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度(Tg)以上の温度条件下において粒子(複合樹脂粒子、着色剤粒子)を凝集させるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

【0108】

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより調製されることが好ましい。

【0109】

このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

10

【0110】

本発明のトナーの製造方法においては、請求項4に記載のように、水系媒体中で重合性単量体の重合反応を行わせて、樹脂粒子の分散液を調製する工程、次いで、該樹脂粒子を凝集させる工程中または、前記樹脂粒子を凝集させながら融着・融合させる工程中に少なくとも1種の酸を添加する工程を取り入れることにより、従来のトナーの製造方法における、樹脂粒子の凝集または凝集・融着、融合によりも、はるかに短時間で目的とする粒径の樹脂粒子を得ることが出来る。それにより、従来のトナーの製造方法に比べて、高性能を示す本発明のトナーの生産コストを飛躍的に下げることに成功した。

【0111】

次に、図3を用いて、従来のトナーの製造方法による、樹脂粒子の凝集粒径の変化と、本発明のトナーの製造方法における、樹脂粒子の凝集粒径の変動の違いを説明する。

20

【0112】

図3において、52は、従来の重合トナーの結着樹脂の製造工程における凝集樹脂粒子の粒径の経時変化を示す曲線を表し、51は、本発明のトナーの結着樹脂の製造工程における凝集樹脂粒子の粒径の経時変化を示す曲線を表す。

【0113】

従来の重合トナーの結着樹脂粒子の凝集も、本発明のトナーの結着樹脂の凝集も、図3の50で示す、樹脂分散液に凝集剤の添加50から凝集が開始される。

【0114】

従来の重合トナーの結着樹脂の凝集を示す曲線52では、凝集剤の添加50から、凝集停止剤の添加52aまで、経時により凝集粒子の粒径がゆるやかに増加していることが判る。

30

【0115】

それに比べて、本発明のトナーの結着樹脂の凝集を示す曲線51では、凝集剤の添加50から、酸（具体的には、塩酸または硫酸が好ましい）の添加51aまでは、曲線52と同様な凝集粒子の粒径の増加傾向であるが、酸添加直後に急激（ほぼ時間と凝集粒径の変動がリニアである）に増加し、従来の曲線52に比べて、目標である凝集粒径にはるかに短時間に到達していることが判る。

【0116】

凝集が開始してから、酸を加えることにより、急激な凝集粒子の粒径増大が発現する理由については、現在定かではないが、驚くべきことに、タイミング51bで凝集停止剤を添加した後、凝集粒子の粒径はほぼ一定となり、得られた凝集粒子の分散安定性は比較的良好である。

40

【0117】

以上から、本発明の静電荷像現像用トナーの製造において、樹脂粒子の会合時に酸を用いることにより、上記の曲線51に示すような急激な凝集促進効果が見られ、従来の方法に比べて、はるかに短時間で所定の粒径を有する凝集粒子を得ることができることがわかった。

【0118】

また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子

50

中に単量体やオリゴマーの残留が極めて少量であり、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭の発生がほとんどないのは画期的なことである。

【0119】

さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0120】

本発明のトナーは下記のような連鎖移動剤の存在下に作製されてもよい。

【0121】

（連鎖移動剤）

例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸 ϵ -ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物等が挙げられる。

【0122】

本発明のトナーに用いられる離型剤について説明する。

【0123】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0124】

離型剤は低分子量ポリプロピレン（数平均分子量 = 1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよく、好ましい離型剤は下記一般式で表されるエステル系化合物が好ましい。

【0125】

一般式



式中、 n は1～4の整数を表し、好ましくは2～4、更に好ましくは3～4であり、特に好ましくは4である。

【0126】

R_1 、 R_2 は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。

【0127】

R_1 ：炭素数 = 1～40、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5

R_2 ：炭素数 = 1～40、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26

以下に、上記一般式で表されるエステル化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0128】

10

20

30

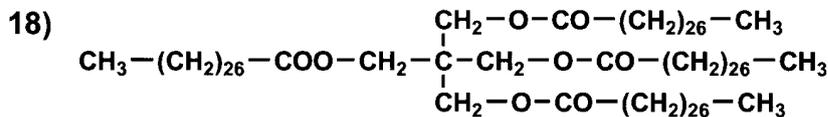
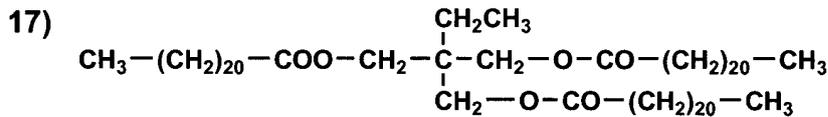
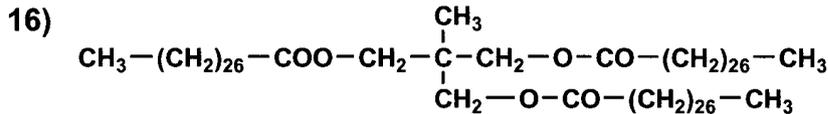
40

【化 1】

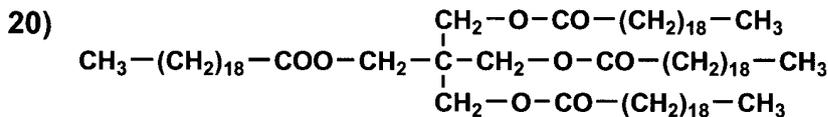
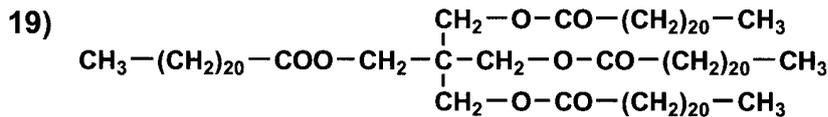
- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
 10
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
 20
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 30
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 40

【 0 1 2 9 】

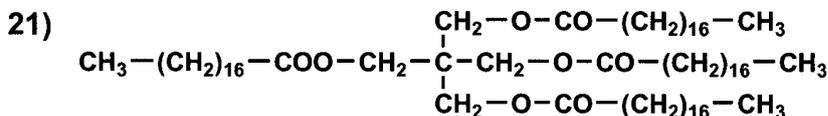
【化2】



10



20



【0130】

上記記載の離型剤、一般式で表される定着改良剤の添加量としては、静電荷像現像用トナー全体に1質量%～30質量%、好ましくは2質量%～20質量%、さらに好ましくは3質量%～15質量%である。

【0131】

30

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する樹脂成分の好ましい分子量、分子量範囲、ピーク分子量等について説明する。

【0132】

本発明のトナーは、ピークまたはショルダーが100,000～1,000,000、および1,000～50,000に存在することが好ましく、さらにピークまたはショルダーが100,000～1,000,000と、25,000～150,000と、1,000～50,000の範囲に存在することがさらに好ましい。

【0133】

トナーの樹脂の分子量は、100,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩(ショルダー)を有する高分子量成分と、1,000～50,000未満の領域にピークもしくは肩(ショルダー)を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましい。さらに好ましくは、ピーク分子量で15,000～100,000の部分にピークまたは肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することである。

40

【0134】

上記の分子量の測定は、THF(テトラヒドロフラン)をカラム溶媒として用いるGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて分子量測定を行う。

【0135】

具体的には、測定試料を1mgに対してTHFを1ml加え、室温下にてマグネチックスターラーを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件

50

は、40 にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100 μ l注入して測定する。カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどをあげることができる。

【0136】

検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、あるいはUV検出器が好ましく用いられる。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いることが好ましい。

10

【0137】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造に係る、濾過・洗浄工程について説明する。

【0138】

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系からトナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0139】

ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

20

【0140】

《乾燥工程》

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0141】

この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0142】

乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

30

【0143】

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

【0144】

本発明に係る重合性単量体について説明する。

【0145】

(1) 疎水性単量体

40

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0146】

具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0147】

ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-ク

50

ロロスチレン、p - エチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、3 , 4 - ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

アクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、 - ヒドロキシアクリル酸エチル、 - アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

10

【 0 1 4 9 】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン等が挙げられる。

20

【 0 1 5 2 】

ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

(2) 架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【 0 1 5 4 】

(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基 (- C O O H) を有する , - エチレン性不飽和化合物及び (b) スルホン基 (- S O ₃ H) を有する , - エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

30

【 0 1 5 5 】

(a) の - C O O 基を有する , - エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらの N a 、 Z n 等の金属塩類等を挙げることができる。

【 0 1 5 6 】

(b) スルホ基 (- S O ₃ H 基) を有する , - エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、その N a 塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、その N a 塩等を挙げることができる。

40

【 0 1 5 7 】

本発明に係る重合性単量体の重合に用いられる開始剤 (重合開始剤ともいう) について説明する。

【 0 1 5 8 】

本発明に用いられる重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩 (過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等) 、アゾ系化合物 (4 , 4 - アゾビス 4 - シアノ吉草酸及びその塩、2 , 2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 塩等) 、過酸化

50

水素、ベンゾイルパーオキシド等のパーオキシド化合物等が挙げられる。

【0159】

更に上記重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0160】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、例えば50 から80 の範囲が用いられる。又、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素 - 還元剤 (アスコルビン酸等) の組み合わせを用いる事で室温またはそれに近い温度で重合する事も可能である。

10

【0161】

本発明に用いられる連鎖移動剤について説明する。

【0162】

本発明においては、重合性単量体が重合して生成する樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、従来公知の一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

【0163】

連鎖移動剤としては、上記記載の、本発明に係るチオール化合物を用いることが好ましい。

【0164】

また、チオール化合物の他には、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのチオグリコール酸エステル、ネオペンチルグリコールのチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトールのチオグリコール酸エステル等を必要に応じて併用してもよい。

20

【0165】

中でも、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点から、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが好ましく用いられる。

【0166】

本発明に係る着色剤について説明する。

30

【0167】

本発明の静電荷像現像用トナーに係る着色剤は、トナーの帯電の均一性向上の観点から、トナー製造時、上記記載の複合樹脂粒子の塩析、凝集、融着時に樹脂粒子と共に塩析、凝集、融着され、トナー粒子中に含有されることが好ましい。

【0168】

本発明のトナーを構成する着色剤 (複合樹脂粒子との塩析、凝集、融着に供される着色剤粒子) としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0169】

黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

40

【0170】

これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0171】

磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~120質量%添加することが好ましい。

50

【 0 1 7 2 】

有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【 0 1 7 3 】

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C . I . ピグメントレッド 2、C . I . ピグメントレッド 3、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 6、C . I . ピグメントレッド 7、C . I . ピグメントレッド 1 5、C . I . ピグメントレッド 1 6、C . I . ピグメントレッド 4 8 : 1、C . I . ピグメントレッド 5 3 : 1、C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントレッド 1 2 3、C . I . ピグメントレッド 1 3 9、C . I . ピグメントレッド 1 4 4、C . I . ピグメントレッド 1 4 9、C . I . ピグメントレッド 1 6 6、C . I . ピグメントレッド 1 7 7、C . I . ピグメントレッド 1 7 8、C . I . ピグメントレッド 2 2 2 等が挙げられる。

10

【 0 1 7 4 】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C . I . ピグメントオレンジ 3 1、C . I . ピグメントオレンジ 4 3、C . I . ピグメントイエロー 1 2、C . I . ピグメントイエロー 1 3、C . I . ピグメントイエロー 1 4、C . I . ピグメントイエロー 1 5、C . I . ピグメントイエロー 1 7、C . I . ピグメントイエロー 9 3、C . I . ピグメントイエロー 9 4、C . I . ピグメントイエロー 1 3 8、C . I . ピグメントイエロー 1 8 0、C . I . ピグメントイエロー 1 8 5、C . I . ピグメントイエロー 1 5 5、C . I . ピグメントイエロー 1 5 6 等が挙げられる。

20

【 0 1 7 5 】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C . I . ピグメントブルー 1 5、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 2、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、C . I . ピグメントブルー 1 6、C . I . ピグメントブルー 6 0、C . I . ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【 0 1 7 6 】

また、染料としてはC . I . ソルベントレッド 1、同 4 9、同 5 2、同 5 8、同 6 3、同 1 1 1、同 1 2 2、C . I . ソルベントイエロー 1 9、同 4 4、同 7 7、同 7 9、同 8 1、同 8 2、同 9 3、同 9 8、同 1 0 3、同 1 0 4、同 1 1 2、同 1 6 2、C . I . ソルベントブルー 2 5、同 3 6、同 6 0、同 7 0、同 9 3、同 9 5 等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

30

【 0 1 7 7 】

これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して 2 ~ 2 0 質量%であり、好ましくは 3 ~ 1 5 質量%が選択される。

【 0 1 7 8 】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

40

【 0 1 7 9 】

シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

50

チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。

【0181】

アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクトAL-M」等が挙げられる。

【0182】

これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%~5質量%とされる。

10

【0183】

着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0184】

表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0185】

本発明のトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤など、離型剤以外の内添剤が含まれていてもよい。

20

【0186】

トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩またはその金属錯体等が挙げられる。

【0187】

本発明のトナーに用いられる外添剤について説明する。

【0188】

外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

30

【0189】

シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル(株)製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト(株)製のHVK-2150、H-200、キャボット(株)製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0190】

チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品T-805、T-604、テイカ(株)製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン(株)製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産(株)製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

40

【0191】

アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品RFY-C、C-604、石原産業(株)製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0192】

外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0193】

50

外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0194】

外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1質量%～5質量%程度であることが好ましい。

10

【0195】

外添剤の添加工程に着いて説明する。

【0196】

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0197】

外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0198】

本発明の静電荷像現像用トナーの粒径について説明する。

20

【0199】

本発明のトナー粒子の粒径は個数平均粒径が2.5 μ m～7.5 μ mである。

【0200】

この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0201】

数平均粒径を2.5 μ m～7.5 μ mの範囲に調整することにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

30

【0202】

トナーの個数平均粒径は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100（島津製作所社製レーザ回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0203】

本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 μ mのものを用いて、2 μ m以上（例えば2 μ m～40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

40

【0204】

また、粒度分布の分散度としては、10～25の範囲が好ましい。

【0205】

（CV値：粒度分布の分散度）

ここで、粒度分布について、CV値とは粒度分布の分散度を表した値であり、以下の式によって定義される数値であり、この値が小さい程、粒度分布がシャープである事を示す。

【0206】

また、ここで議論している粒度分布測定には、レーザ回折式粒子径測定装置SALD-

50

1 1 0 0 (株式会社島津製作所製)により測定を行ったものである。

【0207】

$$CV = 50 / d50$$

d50 : 粒度分布の50%径(体積基準)

50 : d50を基準としたときの標準偏差

(トナー粒子の形状係数)

本発明のトナー粒子の形状係数について説明する。

【0208】

本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0209】

$$\text{形状係数} = \left(\left(\text{最大径} / 2 \right)^2 \times \right) / \text{投影面積}$$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0210】

本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0211】

前記構成の(1)および(9)においては、この形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが好ましく、より好ましくは、70個数%以上である。さらに好ましくは、この形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。

【0212】

この形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0213】

また、前記構成の(16)においては、この形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが必要であり、好ましくは、70個数%以上である。

【0214】

この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.0~1.6、または1.2~1.6にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.0~1.6、または1.2~1.6に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0215】

本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μm)とするととき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70

10

20

30

40

50

%以上であるトナーであることが好ましい。

【0216】

相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0217】

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を0.23間隔で複数の階級 (0 ~ 0.23 : 0.23 ~ 0.46 : 0.46 ~ 0.69 : 0.69 ~ 0.92 : 0.92 ~ 1.15 : 1.15 ~ 1.38 : 1.38 ~ 1.61 : 1.61 ~ 1.84 : 1.84 ~ 2.07 : 2.07 ~ 2.30 : 2.30 ~ 2.53 : 2.53 ~ 2.76 ···) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

10

【0218】

《測定条件》

(1) アパーチャー : 100 μm

(2) サンプル調製法 : 電解液 [ISOTON R - 11 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)] 50 ~ 100 ml に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 10 ~ 20 mg を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

20

【0219】

本発明に用いられる現像剤について説明する。

【0220】

本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0221】

一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1 ~ 0.5 μm 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

30

【0222】

また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15 μm ~ 100 μm 、より好ましくは25 μm ~ 80 μm のものがよい。

【0223】

キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMPATEC) 社製) により測定することができる。

40

【0224】

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

【0225】

本発明の画像形成方法について説明する。

50

【 0 2 2 6 】

図 1 は、本発明の画像形成装置としてのレーザープリンタの一実施形態を示す要部側断面図である。図 1 において、レーザープリンタ 1 は、本体ケーシング 2 内に、記録媒体としての用紙 3 を供給するためのフィードユニット 4 や、供給された用紙 3 に所定の画像を形成するための画像形成ユニット 5 などを備えている。

【 0 2 2 7 】

フィードユニット 4 は、本体ケーシング 2 内の底部に、着脱可能に装着される給紙トレイ 4 3 と、給紙トレイ 4 3 内に設けられた用紙押圧板 6 と、給紙トレイ 4 3 の一端側端部の上方に設けられる給紙ローラ 7 および給紙パット 8 と、給紙ローラ 7 に対し用紙 3 の搬送方向の下流側に設けられるレジストローラ 9 とを備えている。

10

【 0 2 2 8 】

用紙押圧板 6 は、用紙 3 を積層状にスタック可能とされ、給紙ローラ 7 に対して遠い方の端部が揺動可能に支持されるとともに、近い方の端部が上下方向に回動可能とされており、また、その裏側から図示しないばねによって上方向に付勢されている。そのため、用紙押圧板 6 は、用紙 3 の積層量が増えるに従って、給紙ローラ 7 に対して遠い方の端部を支点として、ばねの付勢力に抗して下向きに回動される。給紙ローラ 7 および給紙パット 8 は、互いに対向状に配設され、給紙パット 8 の裏側に配設されるばね 1 0 によって、給紙パット 8 が給紙ローラ 7 に向かって押圧されている。用紙押圧板 6 上の最上位にある用紙 3 は、用紙押圧板 6 の裏側から図示しないばねによって給紙ローラ 7 に向かって押圧され、その給紙ローラ 7 の回転によって給紙ローラ 7 と給紙パット 8 とで挟まれた後、1 枚

20

【 0 2 2 9 】

画像形成ユニット 5 は、静電潜像形成手段を形成する露光手段としてのスキャナユニット 1 1、現像ユニット 1 2、定着ユニット 1 3 などを備えている。

【 0 2 3 0 】

スキャナユニット 1 1 は、本体ケーシング 2 内の上部に設けられ、レーザー発光部（図示せず）、回転駆動されるポリゴンミラー 1 4、レンズ 1 5 および 1 6、反射鏡 1 7、1 8 および 1 9 などを備えており、レーザー発光部からの発光される所定の画像データに基づくレーザービームを、鎖線で示すように、ポリゴンミラー 1 4、レンズ 1 5、反射鏡 1 7 および 1 8、レンズ 1 6、反射鏡 1 9 の順に通過あるいは反射させて、後述する現像ユニット 1 2 の感光ドラム 2 1 の表面上に高速走査にて照射させている。

30

【 0 2 3 1 】

図 2 は、現像ユニット 1 2 を拡大して示す側断面図である。次に、図 2 に基づいて現像ユニット 1 2 を説明する。図 2 において、現像ユニット 1 2 は、スキャナユニット 1 1 の下方に配設され、本体ケーシング 2 に対して着脱自在に装着されるドラムカートリッジ 2 0 内に、像担持体としての感光ドラム 2 1、現像カートリッジ 3 6、静電潜像形成手段を形成する帯電手段としてのスコロトロン型帯電器 2 5、転写手段としての転写ローラ 2 6 などを備えている。現像カートリッジ 3 6 は、ドラムカートリッジ 2 0 に対して着脱自在に装着されており、現像剤担持体としての現像ローラ 2 2、層厚規制ブレード 2 3、供給ローラ 2 4 およびトナーボックス 2 7 などを備えている。

40

【 0 2 3 2 】

トナーボックス 2 7 内には、現像剤として、正帯電性の非磁性 1 成分のトナーが充填されている。このトナーとしては、重合性単量体、たとえば、スチレンなどのスチレン系単量体や、アクリル酸、アルキル（C 1 ~ C 4）アクリレート、アルキル（C 1 ~ C 4）メタアクリレートなどのアクリル系単量体を、懸濁重合などの公知の重合方法によって共重合させることにより得られる重合トナーが使用されている。このような重合トナーは、球状をなし、流動性が極めて良好である。なお、このようなトナーには、カーボンブラックなどの着色剤やワックスなどが配合されるとともに、流動性を向上させるために、シリカ

50

などの外添剤が添加されている。その粒子径は、約 6 ~ 10 μm 程度である。

【実施例】

【0233】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0234】

実施例 1

《ラテックスの調製》

(ラテックス 1HML の調製)

(1) ラテックス (1H) の調製 (核粒子の形成: 第一段重合)

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに、下記式 (101) で表されるアニオン系界面活性剤



4 g をイオン交換水 3040 g に溶解させた界面活性剤溶液 (水系媒体) を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80 に昇温させた。

【0235】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム: KPS) 10 g をイオン交換水 400 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 75 とした後、スチレン 528 g、n-ブチルアクリレート 204 g、メタクリル酸 68 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 24.4 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 75 にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックスを調製した。これを「ラテックス (1H)」とする。

【0236】

(2) ラテックス (1HM) の調製 (中間層の形成: 第二段重合)

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 95 g、n-ブチルアクリレート 36 g、メタクリル酸 9 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 0.59 g からなる単量体混合液に、結晶性物質として、上記式 (19) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (19)」という。) 77 g を添加し、90 に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0237】

一方、アニオン系界面活性剤 (上記式 (101)) 1 g をイオン交換水 1560 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 98 に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液であるラテックス (1H) を固形分換算で 28 g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テック (株) 製) により、前記例示化合物 (19) の単量体溶液を 8 時間混合分散させ、分散粒子径 (284 nm) を有する乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0238】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5 g をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を 98 にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合

(第二段重合) を行い、ラテックスを得た。これを「ラテックス (1HM)」とする。

【0239】

(3) ラテックス (1HML) の調製 (外層の形成: 第三段重合)

上記の様に得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 6.8 g をイオン交換水 265 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80 の温度条件下に、スチレン 249 g、n-ブチルアクリレート 88.2 g、メタクリル酸 2 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 7.45 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第三段重合) を行った後、28 まで冷却しラテックスを得た。このラテックスを「ラテックス (1HML)」とする。

【0240】

10

20

30

40

50

このラテックス(1HML)を構成する複合樹脂粒子の重量平均粒径は122nmであった。

【0241】

(ラテックス2L(シェル剤)の調製)

攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、重合開始剤(KPS)14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を仕込み、80の温度条件下に、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸10.0g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行った後、27まで冷却しラテックス(低分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(2L)」とする。

10

【0242】

このラテックス(2L)を構成する樹脂粒子は11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂粒子の重量平均粒径は128nmであった。

【0243】

《着色粒子の作製例》

下記のようにして、着色粒子Bk1(ブラック)、Y1(イエロー)、M1(マゼンタ)、C1(シアン)の4色の着色粒子を各々作製した。

【0244】

《着色粒子Bk1の作製》：ブラック

20

(1)着色剤の分散液1の調製

前記式(101)で表される、アニオン性界面活性剤90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック(リーガル330R:キャボット社製)400.0gを徐々に添加し、次いで、攪拌装置「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理して、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液1」という。)を調製した。

【0245】

この着色剤分散液1における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、110nmであった。

【0246】

30

(2)(凝集・融着)会合粒子の調製

ラテックス1HML420.7g(固形分換算)と、イオン交換水900gと「着色剤分散液1」200gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。容器内の温度を30に調整した後、この溶液に5mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10.0に調整した。

【0247】

次いで、塩化マグネシウム・6水和物2gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を30分間かけて90まで昇温した。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が2.5μmになった時点で、2mol/リットルの塩酸を825.3g加えた。この時点で、粒子径の拡大速度(凝集速度)が増したことが確認できた。

40

【0248】

個数平均粒径が4.4μmになった時点で塩化ナトリウム40.2gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に、熟成処理として液温度98にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。

【0249】

(3)シェリング操作

更に、ラテックス2L(樹脂粒子の分散液)96gを添加し、3時間にわたり加熱攪拌を継続し、ラテックス(1HML)の凝集粒子表面にラテックス2Lを融着させた。ここ

50

で、塩化ナトリウム 40.2 g を加え、8 / 分の条件で 30 まで冷却し、塩酸を添加して pH を 2.0 に調整し、攪拌を停止した。生成した塩析、凝集、融着粒子を濾過し、45 のイオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40 の温風で乾燥することにより、着色粒子 Bk1 を得た。

【0250】

《着色粒子 Bk2 ~ Bk8 の作製》

着色粒子 Bk1 の作製において、(凝集・融着) 会合粒子の調製に用いた酸の種類、酸の濃度、添加量を表 1 に記載のように変化させた以外は同様にして、着色粒子 Bk2 ~ Bk8 を各々作製した。

【0251】

【表 1】

着色粒子 No.	会合粒子の調製時に用いる酸、酸の種類、添加量		
	酸濃度	添加量(g)	備考
Bk1	2 モル/リットル	825.3	塩酸
Bk2	1 モル/リットル	412.8	塩酸
Bk3	3 モル/リットル	1650.6	塩酸
Bk4	2 モル/リットル	412.8	硫酸
Bk5	1 モル/リットル	206.4	硫酸
Bk6	3 モル/リットル	825.3	硫酸
Bk7	無添加	0	無添加
Bk8	4 モル/リットル	3301.2	塩酸

【0252】

《黒色トナー粒子 Bk1 ~ Bk8 の作製》

上記の着色粒子 Bk1 ~ Bk8 の各々の着色粒子 100 部に対し、疎水性シリカ(平均一次粒子径 12 nm, シクロシラザンで疎水化したもの。疎水化度 80%) 0.4 部、疎水性チタン(平均一次粒子径 110 nm, N-ブチルトリメトキシシランで疎水化したもの。疎水化度 40%) 1.0 部をヘンシェルミキサーで混合して、黒色トナー粒子 Bk1 ~ Bk8 を各々作製した。

【0253】

《アクリル酸エステル含有量と脂肪族アルコール含有量の測定》

得られた黒色トナー粒子 Bk1 ~ Bk8 の各々について、上記のヘッドスペース法を用いてトナー中のアクリル酸エステル単量体と炭素数 4 ~ 12 の脂肪族アルコールの含有量を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0254】

《トナー中に含有される金属元素と、塩素または硫黄との含有率比(モル比)》

得られた黒色トナー粒子 Bk1 ~ Bk8 の各々について、トナー中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムからなる元素群について、WDX(波長分散 X 線分光法)により定量分析を行い、元素量の合計量(モル)と塩素または硫黄との比率(モル比)を上記一般式(1)または(2)で表した。得られた結果を表 2 に示す。

【0255】

10

20

30

40

【表 2】

トナー粒子No.	アクリル酸エステル単量体	脂肪族アルコール量	B/A	C/A	備考
Bk1	0.56	86.67	2.9	10.2	本発明
Bk2	1.82	60.46	3.7	7.2	本発明
Bk3	0.01	267.93	4.8	5.1	本発明
Bk4	5.52	129.67	0.8	15.8	本発明
Bk5	11.82	41.79	1.2	17.6	本発明
Bk6	3.46	292.33	0.7	19.7	本発明
Bk7	13.2	38	0.5	5	比較例
Bk8	0	321	5.6	4.8	比較例

10

【0256】

《現像剤の作製》

次いで、表2に記載の各々のトナー粒子に対してシリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60 μ mのフェライトキャリアを混合し、トナー濃度が6%の黒色用現像剤Bk1～Bk8を各々調製した。

【0257】

《実写評価》

得られた黒色用現像剤Bk1～Bk8の各々を図1に記載の画像形成装置にセットし、
現像剤の安定性、解像度、耐電付与部材の寿命を各々評価した。

20

【0258】

《現像剤の安定性》

0.6mg/cmねらいのパッチ画像と、0.3mg/cmねらいのパッチ画像をそれぞれ20回現像させ、感光体上の付着量を粘着テープで剥がし取り、付着量を測定し、下記のようなランク評価した。

【0259】

：付着量設定において、実際の付着量が $\pm 2.5\%$ 以内に収まった

：付着量設定において、実際の付着量が $\pm 3.0\%$ 以内に収まった

×：付着量設定において、実際の付着量が $\pm 3.0\%$ を超えるバラツキがあった

30

《解像度》

解像度を判別するテストチャートをプリントし、20倍のルーペで解像度を評価し、下記のようなランク評価を行った

：主走査方向、副走査方向ともに14本/mmのラインまで識別できた

：主走査方向、副走査方向ともに10本/mmのラインまで識別できた

×：主走査方向、副走査方向ともに10本/mmのラインが識別できなかった

《帯電付与部材の寿命》

帯電付与部材である、現像ローラ、層厚規制部材について下記の評価を行った。

【0260】

：現像ローラ、層厚規制部材共に500万プリント以上の寿命があった

40

：現像ローラ、層厚規制部材共に300万以上、500万プリント未満寿命であった

×：現像ローラ、層厚規制部材共に300万プリント未満で、交換が必要であった

得られた結果を表3に示す。

【0261】

【表 3】

現像剤No.	トナー粒子No.	現像量の安定性	解像度	帯電付与部材の寿命	備考
Bk1	Bk1	◎	◎	◎	本発明
Bk2	Bk2	◎	◎	◎	本発明
Bk3	Bk3	◎	○	◎	本発明
Bk4	Bk4	◎	◎	◎	本発明
Bk5	Bk5	○	○	○	本発明
Bk6	Bk6	◎	○	○	本発明
Bk7	Bk7	×	×	×	比較例
Bk8	Bk8	○	×	×	比較例

10

【0262】

表3から、比較に比べて、本発明のトナーは現像剤の安定性が高く、得られた画像は高解像度であり、且つ、画像形成装置の帯電付与部材の寿命が長くなることが判った。

【図面の簡単な説明】

【0263】

【図1】本発明の画像形成装置としての、レーザープリンタの一実施形態を示す要部側断面図である。

20

【図2】現像ユニットを拡大して示す側断面図である。

【図3】トナーの構成成分である樹脂粒子の凝集または凝集、融着・融合時に塩酸を加える、本発明のトナーの製造方法を説明する模式図である。

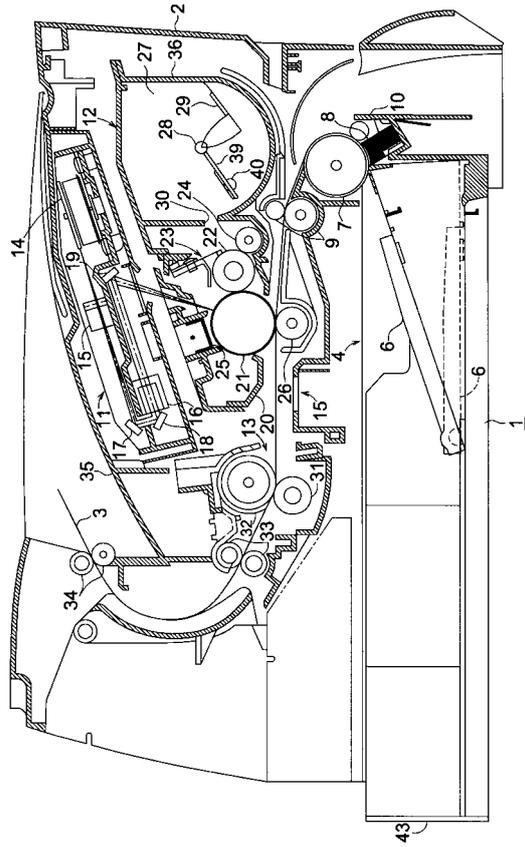
【符号の説明】

【0264】

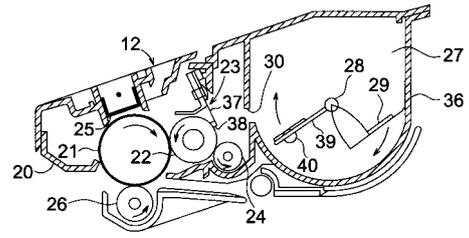
- 1 レーザプリンタ
- 3 用紙
- 11 スキャナユニット
- 21 感光ドラム
- 22 現像ローラ
- 25 スコロトロン型帯電器
- 26 転写ローラ
- 41 クリーニングローラ

30

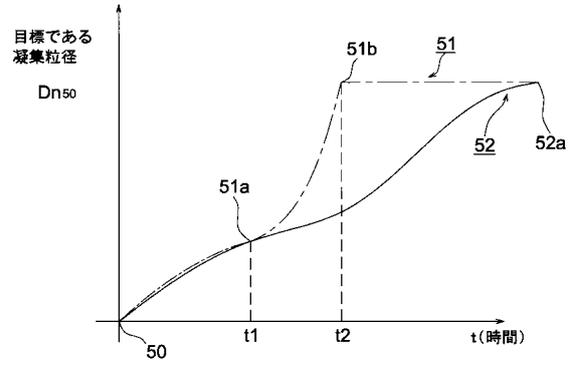
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-148857(JP,A)
特開平05-127424(JP,A)
特開2001-117272(JP,A)
特開平10-207122(JP,A)
特開2003-231757(JP,A)
特開2002-072559(JP,A)
特開2000-321809(JP,A)
特開平07-173273(JP,A)
特開2000-112180(JP,A)
特開2002-030192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087