

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4829489号  
(P4829489)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl. F I  
**G03G 9/087 (2006.01)** G03G 9/08 381  
 G03G 9/08 384

請求項の数 26 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2004-272511 (P2004-272511)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成16年9月17日(2004.9.17)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2006-85095 (P2006-85095A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成18年3月30日(2006.3.30)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成19年1月12日(2007.1.12)		弁理士 廣田 浩一
審判番号	不服2010-15749 (P2010-15749/J1)	(72) 発明者	田中 千秋
審判請求日	平成22年7月13日(2010.7.13)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	渡邊 真弘
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	大木 正啓
			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、並びに、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤及び有機溶媒を含有し、Casson降伏値が0.5Pa超である構造粘性を有する非ニュートニアン流体のトナー材料を、水系媒体中で、少なくとも該トナー材料の構造粘性が破壊されるせん断力を加えて乳化乃至分散させて油滴を形成した後、

前記せん断力を解放して該油滴の構造粘性を回復させながら該油滴どうしを会合、収斂させて会合油滴を形成し、

該会合油滴から、その構造粘性を維持させたまま有機溶媒を除去することにより得られ、少なくとも2個の球状粒子が合着部分を介して連結してなる形状を有することを特徴とするトナー。

【請求項2】

少なくとも重合性単量体、結晶性ポリエステル樹脂及び着色剤を含有し、Casson降伏値が0.5Pa超である構造粘性を有する非ニュートニアン流体のトナー材料を、水系媒体中で、少なくとも該トナー材料の構造粘性が破壊されるせん断力を加えて乳化乃至分散させて油滴を形成した後、

前記せん断力を解放して該油滴の構造粘性を回復させながら該油滴どうしを会合、収斂させて会合油滴を形成し、

前記会合油滴中の重合性単量体を、該会合油滴の構造粘性を維持させたまま反応させて結着樹脂となし、

さらに前記トナー材料が有機溶媒を含む場合には前記会合油滴から、その構造粘性を維持させたまま有機溶媒を除去することにより得られ、少なくとも2個の球状粒子が合着部分を介して連結してなる形状を有することを特徴とするトナー。

【請求項3】

前記球状粒子の円弧に沿って描いた仮想円の直径を $R$  ( $\mu\text{m}$ )とし、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さを $L$  ( $\mu\text{m}$ )とすると、次式、 $0.1R \leq L \leq 0.9R$ を満たす請求項1から2のいずれかに記載のトナー。

【請求項4】

電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、 $0.1R \leq L \leq 0.9R$ の形状を満たすトナー粒子を30～100個数%含有する請求項3に記載のトナー。

10

【請求項5】

球状粒子が2～20個合着した形状を有しており、かつ、電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、 $0.1R \leq L \leq 0.9R$ の形状を満たすトナー粒子を30～100個数%有し、かつ直径 $R$ の個数平均が $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ である請求項4に記載のトナー。

【請求項6】

トナー2.5gとキャリア47.5gからなる現像剤50gを100mlの瓶中で、ペイントコンディショナーを用いて50Hz、30分間の条件で攪拌後の、走査電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子1000個のうち、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合が10%以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のトナー。

20

【請求項7】

トナーの平均円形度が $0.900 \sim 0.980$ である請求項1から6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】

トナーのガラス転移温度( $T_g$ )が $40 \sim 70$ である請求項1から7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】

トナーの体積平均粒径( $D_v$ )が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である請求項1から8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】

トナーの体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_n$ )の比( $D_v/D_n$ )が $1.05 \sim 1.25$ である請求項1から9のいずれかに記載のトナー。

30

【請求項11】

トナーの酸価が $1.0 \sim 50.0$  ( $\text{KOHmg/g}$ )である請求項1から10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】

トナーが、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、着色剤、及び離型剤を含むトナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中に乳化乃至分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて、前記収斂をさせつつ接着性基材を粒子状に生成させ、前記有機溶剤を除去して得られる請求項1から11のいずれかに記載のトナー。

40

【請求項13】

活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量( $M_w$ )が $3,000 \sim 40,000$ である請求項12に記載のトナー。

【請求項14】

結着樹脂がポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂のトナーにおける含有量が $50 \sim 100$ 質量%である請求項1から13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】

ポリエステル樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量( $M_w$ )が $1,000 \sim 30,000$

50

0である請求項14に記載のトナー。

【請求項16】

ポリエステル樹脂の酸価が1.0～50.0(KOHmg/g)である請求項14から15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度(Tg)が35～70である請求項14から16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価が8mgKOH/g以上である請求項1から17のいずれかに記載のトナー。

10

【請求項19】

結晶性ポリエステル樹脂のDSC吸熱ピーク温度が50～150である請求項18に記載のトナー。

【請求項20】

結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布が、重量平均分子量(Mw)で1000～30000であり、数平均分子量(Mn)で500～6000であり、かつMw/Mnが2～8である請求項18から19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】

結晶性ポリエステル樹脂の赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のいずれかにオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有する請求項18から20のいずれかに記載のトナー。

20

【請求項22】

請求項1から21のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

【請求項23】

請求項1から21のいずれかに記載のトナーが充填されてなることを特徴とするトナー入り容器。

【請求項24】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を請求項1から21のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジ。

30

【請求項25】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を請求項1から21のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項26】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に請求項1から21のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に好適に用いられるトナー及びその効率的な製造方法、並びに、該トナーを用いた現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法による画像形成は、一般に、感光体(静電荷像担持体)上に静電荷像を形成

50

し、該静電荷像を現像剤で現像して可視像（トナー像）とした後、該可視像を紙等の記録媒体に転写し定着することにより定着像とする一連のプロセスにより行われる（特許文献1参照）。一方、記録媒体に転写されずに感光体上に残留したトナーは、例えば、感光体表面に圧接配置されたブレード等のクリーニング部材によりクリーニングされる。

#### 【0003】

前記現像剤としては、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤と、トナーとキャリアとからなる二成分現像剤とが知られている。また、トナーとしては、通常、熱可塑性樹脂を顔料、ワックス等の離型剤、帯電制御剤などと共に溶融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されるトナーが用いられている。なお、必要に応じて、流動性やクリーニング性の改善を目的として、無機微粒子や有機微粒子がトナー粒子表面に添加されることがある。

10

#### 【0004】

しかし、前記混練粉碎法により得られるトナーは、一般に粒度分布が広く、トナーの摩擦帯電性にムラが生じ、カブリなどが発生しやすい。また、生産効率の関係上、体積平均粒径が2～8 μmの小粒径トナーが得られにくく、高画質化の要求に対応できないという問題がある。

#### 【0005】

そこで、水相中で造粒することにより得られるトナーが注目されている。該トナーは、粒度分布が狭く、小粒径化が容易であるとともに、高画質かつ高精細な画像を得ることができ、離型剤の高分散による耐オフセット性、及び低温定着性にも優れる。また、帯電の均一性によって転写性に優れ、しかも流動性が良好であり、ホッパーの設計や現像ロールを回転させるためのトルクの小型化が可能になるなど、現像装置の設計上も有利である。

20

前記水相中で造粒することにより得られるトナーとして、従来より、重合法や乳化分散法により得られるトナー（以下、「ケミカルトナー」と称することがある）の開発が行われている。

#### 【0006】

重合法としては、各種方法が知られているが、中でも、モノマー、重合開始剤、着色剤、及び帯電制御剤等を、分散安定剤を含む水相中に攪拌しながら加えて油滴を形成させ、その後、昇温して重合反応を行わせることにより、トナー粒子を得る懸濁重合法が広く知られている。また、乳化重合や懸濁重合により微粒子を形成させ、該微粒子を凝集させ、更に、凝集した微粒子を融着させることによりトナー粒子を得る会合法が提案されている。

30

#### 【0007】

しかしながら、前記重合法や前記会合法により得られるトナーは、トナー粒子の小粒径化を図ることはできるものの、結着樹脂の主成分がラジカル重合可能なビニル重合体に限られるため、カラートナー等に好適なポリエステル樹脂やエポキシ樹脂を使用することができない。また、重合法では、VOC（未反応モノマー等からなる揮発性有機化合物）の低減が困難であるほか、粒度分布の狭いトナーが得られにくいという問題がある。

#### 【0008】

乳化分散法は、例えば、結着樹脂と着色剤等の混合物を水相中と混合し、乳化させてトナー粒子を得る方法であり（特許文献2～3参照）、重合法と同様、トナーの小粒径化や球形化を容易に行うことができるだけでなく、重合法と比べて結着樹脂の種類の選択の幅が広く、また、残留モノマーの低減が容易であり、更に着色剤等の濃度を低濃度から高濃度まで任意に変化させることができる、などの利点を有している。

40

ここで、結着樹脂としては、定着温度が比較的低く、定着時に鋭敏に溶融して画像表面が平滑になりやすいものが好ましく、例えば、スチレン-アクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特に、カラートナーについては、可撓性に優れるポリエステル樹脂が好ましい。そこで、近年では、上述の重合法では製造することができなかったポリエステル樹脂を結着樹脂とする小粒径トナーを、乳化分散法を用いて製造することが注目されている。

50

## 【0009】

しかしながら、乳化分散法によって製造されたトナーにおいても、定着温度の低温化や耐オフセット温度領域の広域化等が必ずしも十分に実現されず、また、製造工程において、微粒子の発生が不可避であり、乳化ロスも生じることからトナーの収率が低下し、生産性が劣るといった問題があった。

## 【0010】

このような問題を解決する製造方法として、例えば、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を凝集させ、さらに融着させることによりトナー粒子を製造する方法などが提案されている（特許文献4～5参照）。この製造方法よれば、超微粒子の発生が無いため、乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープな分級フリーのトナーの製造が可能になるものの、ポリエステル樹脂として使用されるものは、直鎖、あるいは低粘度のものが主体となっており、低温定着性と高温での耐オフセット性との両立を図ることができず、特に、最近望まれているオイルレス方式のヒートロール定着への適正に欠けるものであった。

## 【0011】

また、これらケミカルトナーは、分散工程で生ずる液滴の界面張力により必然的に球形となる傾向がある。球形トナーは小粒径であっても流動性が良く、ホッパーの設計や現像ロールを回転させるためのトルクが小さくなる等現像装置の設計に有利である反面、一部のクリーニング方式ではクリーニングされにくいという問題があった。すなわち、トナー像を転写した後の感光体表面は、例えば、ブレード、ファーブラシ、あるいは磁気ブラシ等の手段でクリーニングされるが、中でも構造が簡単で、しかもクリーニング性が良好なブレードクリーニング方式が一般的には多用されている。この方式の場合、クリーニングブレードと感光体との間で球形トナーが回転し、その隙間に入り込むため、クリーニングされにくいという大きな問題があった。

## 【0012】

そこで、ケミカルトナーをブレードクリーニング方式に適応させるため、例えば、重合終了前に高速攪拌を行い、粒子に機械的な力を加え、重合体粒子を不定形とする方法（特許文献6参照）が提案されている。しかし、この方法では、安定な分散状態が破られるため、粒子同士の会合が進み、ついには塊状の重合体となるおそれがあり、攪拌の調節が難しく実用的でない。

また、例えば、特定のケン化度を有するポリビニルアルコールを分散剤として用いることにより、粒子を凝集させ、5～25 $\mu\text{m}$ の会合体粒子とすることにより、クリーニング性の向上を図る方法（特許文献7参照）が提案されている。しかし、この方法では会合体粒子の粒径が大きくなり易いため、小粒径トナーの製造には不向きである。

更に、例えば、転相乳化の後、有機溶剤の除去を途中で止めた後、凝集・融着させることで異形粒子を形成する方法（特許文献8参照）が知られている。しかし、この方法では、自己乳化性のある樹脂が必要であり、樹脂の種類や酸価に大きな制限が加わることから材料の選択性に乏しい。また、有機溶剤除去を途中で止める形状の制御方法は、何段階もの微妙な調整、制御が必要なことから設備的や生産効率の面でコストアップとなり、現実的な量産には向かない。

## 【0013】

したがって、小粒径かつ粒度分布が狭く、しかも流動性に優れるというケミカルトナーの利点を保持しつつ、クリーニング性に優れ（例えばブレードによるクリーニング不良を伴わず）、高画質が得られる異形化したトナーは未だ提供されていないのが現状である。

## 【0014】

【特許文献1】米国特許第2297691号明細書

【特許文献2】特開平5-66600号公報

【特許文献3】特開平8-211655号公報

【特許文献4】特開平10-020552号公報

【特許文献5】特開平11-007156号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開昭62-266550号公報  
 【特許文献7】特開平2-51164号公報  
 【特許文献8】特開2002-351139号公報  
 【発明の開示】  
 【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、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、本発明は、クリーニング性に優れ、高画質が得られる、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有するトナー、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー材料を、水系媒体中に乳化乃至分散させて油滴を形成した後、該油滴を収斂させることにより得られるトナーであって、前記収斂の際、該油滴が非ニュートニアン粘性を示す状態であることを特徴とするトナーである。

< 2 > トナー材料は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を有機溶媒に溶解乃至分散した溶解液乃至分散液である前記< 1 >に記載のトナーである。

20

< 3 > トナー材料は、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有する前記< 1 >に記載のトナーである。

< 4 > 前記油滴に由来する球状粒子に対応させて描いた仮想円の直径を $R$  ( $\mu\text{m}$ )とし、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さを $L$  ( $\mu\text{m}$ )とすると、次式、 $0.1R \leq L < 1.0R$ を満たす前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のトナーである。

< 5 > 電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、 $0.1R \leq L < 1.0R$ の形状を満たすトナー粒子を30~100個数%含有する前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のトナーである。

< 6 > 前記油滴が2~20個合着した形状を有しており、かつ、電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、 $0.1R \leq L < 1.0R$ の形状を満たすトナー粒子を30~100個数%有し、かつ直径 $R$ の個数平均が $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載のトナーである。

30

< 7 > 水系媒体中で、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー材料が造粒されてなるトナーであって、

前記トナーは、前記水系媒体中の有機相の油滴が複数合着した形状を有しており、かつ前記油滴に由来する球状粒子に対応させて描いた仮想円の直径を $R$  ( $\mu\text{m}$ )とし、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さを $L$  ( $\mu\text{m}$ )とすると、次式、 $0.1R \leq L < 1.0R$ を満たす形状を有することを特徴とするトナーである。

< 8 > トナー2.5gとキャリア47.5gからなる現像剤50gを100mlの瓶中で、ペイントコンディショナーを用いて50Hz、30分間の条件で攪拌後の、走査電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子1000個のうち、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合が10%以下であることを特徴とする前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のトナーである。

40

< 9 > トナーの平均円形度が $0.900 \sim 0.980$ である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のトナーである。

< 10 > トナーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が $40 \sim 70$  である前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載のトナーである。

< 11 > トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載のトナーである。

< 12 > トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v / D_n$ )

50

が 1.05 ~ 1.25 である前記 < 1 > から < 11 > のいずれかに記載のトナーである。

< 13 > トナーの酸価が 1.0 ~ 50.0 (KOHmg/g) である前記 < 1 > から < 12 > のいずれかに記載のトナーである。

< 14 > トナーが、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、着色剤、及び離型剤を含むトナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させてトナー溶液を調製した後、該トナー溶液を水系媒体中に乳化乃至分散させて分散液を調製し、該水系媒体中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を粒子状に生成させ、前記有機溶剤を除去して得られる前記 < 1 > から < 13 > のいずれかに記載のトナーである。

< 15 > 活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体の重量平均分子量 (Mw) が 3,000 ~ 40,000 である前記 < 14 > に記載のトナーである。

< 16 > 結着樹脂がポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂のトナーにおける含有量が 50 ~ 100 質量% である前記 < 1 > から < 15 > のいずれかに記載のトナーである。

< 17 > ポリエステル樹脂の THF 可溶分の重量平均分子量 (Mw) が 1,000 ~ 30,000 である前記 < 16 > に記載のトナーである。

< 18 > ポリエステル樹脂の酸価が 1.0 ~ 50.0 (KOHmg/g) である前記 < 16 > から < 17 > のいずれかに記載のトナーである。

< 19 > ポリエステル樹脂のガラス転移温度 (Tg) が 35 ~ 70 である前記 < 16 > から < 18 > のいずれかに記載のトナーである。

< 20 > トナーが結晶性ポリエステル樹脂を含有する前記 < 1 > から < 19 > のいずれかに記載のトナーである。

< 21 > 結晶性ポリエステル樹脂の DSC 吸熱ピーク温度が 50 ~ 150 である前記 < 20 > に記載のトナーである。

< 22 > 結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分の GPC による分子量分布が、重量平均分子量 (Mw) で 1000 ~ 30000 であり、数平均分子量 (Mn) で 500 ~ 6000 であり、かつ Mw/Mn が 2 ~ 8 である前記 < 20 > から < 21 > のいずれかに記載のトナーである。

< 23 > 結晶性ポリエステル樹脂の赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  及び  $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  のいずれかにオレフィンの CH (面外変角振動) に基づく吸収を有する前記 < 20 > から < 22 > のいずれかに記載のトナーである。

< 24 > 前記 < 1 > から < 23 > のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。

< 25 > 前記 < 1 > から < 23 > のいずれかに記載のトナーが充填されてなることを特徴とするトナー入り容器である。

< 26 > 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を前記 < 1 > から < 23 > のいずれかに記載のトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジである。

< 27 > 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記 < 1 > から < 23 > のいずれかに記載のトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法である。

< 28 > 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、該静電潜像を前記 < 1 > から < 23 > のいずれかにトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置である。

【0017】

本発明のトナーは、第 1 形態では、水系媒体中で、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー材料が造粒されてなるトナーであって、前記トナーは、前記水系媒体中の有

10

20

30

40

50

機相の一次油滴が複数合着して形成されたジャガイモ形状を有する。その結果、本発明のトナーによれば、クリーニング性に優れ、低温定着性が良好であり、高画質が得られる。

本発明のトナーは、第2形態では、少なくとも結着樹脂、及び着色剤を含有する水系媒体中で造粒されたトナーであって、該トナー2.5gとキャリア47.5gからなる現像剤50gを100mlの瓶中で、ペイントコンディショナーを用いて50Hz、30分間の条件で攪拌後の、走査電子顕微鏡写真観察によるトナー1000個のうち、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合が10%以下である。その結果、本発明のトナーによれば、クリーニング性に優れ、低温定着性が良好であり、高画質が得られる。

【0018】

本発明の現像剤は、前記本発明の第1及び第2形態のいずれかのトナーを含む。このため、該現像剤を用いて電子写真法により画像形成を行うと、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

10

【0019】

本発明のトナー入り容器は、本発明の前記第1及び第2形態のいずれかのトナーが充填されてなる。このため、該トナー入り容器に充填された本発明の前記トナーを用いて電子写真法により画像形成を行うと、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

【0020】

本発明のプロセカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を本発明の前記第1及び第2形態のいずれかのトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有する。該プロセカートリッジは、画像形成装置に着脱可能であり、利便性に優れ、また、前記本発明のトナーを用いるので、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

20

【0021】

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、該静電潜像を本発明の前記第1及び第2形態のいずれかのトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、該可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有する。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成手段が、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する。前記現像手段が、該静電潜像を前記本発明のトナーを用いて現像して可視像を形成する。前記転写手段が、前記可視像を記録媒体に転写する。前記定着手段が、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる。その結果、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

30

【0022】

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を本発明の前記第1及び第2形態のいずれかのトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む。該画像形成装置においては、前記静電潜像形成工程において、静電潜像担持体上に静電潜像が形成される。前記現像工程において、前記静電潜像が前記本発明のトナーを用いて現像され、可視像が形成される。前記転写工程において、前記可視像が記録媒体に転写される。前記定着工程において、前記記録媒体に転写された転写像が定着される。その結果、高画像濃度で高鮮鋭な高品質画像が形成される。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、クリーニング性に優れ、高画質が得られる、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有するトナー、並びに、該トナーを用い、高画質化が可能な、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

50

(トナー)

本発明のトナーは、第1形態では、水系媒体中で、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー材料が造粒されてなるトナーであって、前記トナーは、前記水系媒体中の有機相の一次油滴(球状粒子)が複数合着して形成されたジャガイモ形状を有する。

【0025】

前記有機相は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を有機溶媒に溶解乃至分散した溶解液乃至分散液であることが好ましい。

前記有機相は、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有することが好ましい。前記有機相の1次油滴はモノマーの重合反応が進行している状態、粘性を有している状態で複数の1次油滴(球状粒子)を合着させることもできる。重合が終了した樹脂粒子を凝集させる場合、凝集体に熱をかける場合と異なり、粘性を有する流体の状態、複数の1次油滴(球状粒子)の合着を進行させることができるので、トナーの合着界面での割れ乃至崩壊が極めて少ないトナーを製造できる。また、トナー製造におけるエネルギー負荷の大きい、熔融温度又は軟化温度までの加熱の工程を省くことができるので、生産性の大幅な向上を図ることができる。

【0026】

ここで、前記複数の1次油滴(球状粒子)が合着して形成されたジャガイモ形状とは、図1Aの電子顕微鏡写真及びその模式図である図1Bに示すように、少なくとも2個の球状粒子が合着部分(結合部)を介して連結した形状を意味し、球状粒子の直径を $R$ ( $\mu\text{m}$ )とし、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さを $L$ ( $\mu\text{m}$ )とすると、次式、 $0.1R < L < 1.0R$ を満たす形状であることが好ましく、 $0.3R < L < 0.9R$ がより好ましい。

【0027】

前記有機相の一次油滴である球状粒子の直径 $R$ ( $\mu\text{m}$ )、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さ $L$ ( $\mu\text{m}$ )の測定は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行うことができる。

【0028】

前記トナーは、電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、前記ジャガイモ形状を有するトナー粒子を、30~100個数%含有することが好ましく、40~100個数%がより好ましい。前記ジャガイモ形状を有するトナー粒子が30個数%未満であると、クリーニング性が不良となることがある。

また、前記トナーは、球状粒子が2~20個(好ましくは3~15個)合着した形状を有しており、かつ電子顕微鏡写真観察によるトナー粒子100個のうち、前記ジャガイモ形状を有するトナー粒子を30~100個数%(好ましくは40~100個数%)有し、かつ該球状粒子に対応させて描いた仮想円の直径 $R$ の個数平均が $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ (好ましくは $1 \sim 6 \mu\text{m}$ )であることが好ましい。

【0029】

本発明のトナーは、第2形態では、少なくとも結着樹脂、及び着色剤を含有する水系媒体中で造粒され、所定の耐割れ性試験によるトナー1000個のうち、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合が10%以下であり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。前記耐割れ性試験によるトナー1000個のうち、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合は、10%以下であり、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0%が最も好ましい。

前記割れ乃至崩壊しているトナーの割合が多くなりすぎると、微粉が生じてキャリアを汚染したり、画質が低下したり、割れ面の帯電性確保が困難になることによる画質低下が生じることがある。本発明では、ポリエステル樹脂を有機溶媒に溶解して、非ニュートン状態を作っているため、造粒粒子の1つ1つは樹脂が溶媒に溶解状態なので、粒子同士が結合した場合に界面なしに結合することが可能であり、割れ乃至崩壊が生じるのを防止できる。

10

20

30

40

50

なお、前記割れ乃至崩壊しているトナーには、トナーの一部が割れているもの、トナーの半分程度が割れているもの、トナーの大部分が割れているもの（崩壊）などがすべて含まれる。

【0030】

ここで、前記耐割れ性試験は、トナー2.5gとキャリア47.5gからなる現像剤50gを100mlの瓶（日電理硝子株式会社製）に入れ、ペイントコンディショナーを用いて50Hz、30分間の条件で攪拌した後、電界分離によりトナーを分離し、走査顕微鏡（SEM）観察を行った。このSEM観察によって、トナー1000個中における、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合（%）を求めることができる。

【0031】

本発明の第1及び第2形態に係るトナーは、製法や材料は、上記条件を満たしていれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、以下の第一の態様及び第二の態様に係るトナーの製造方法により製造することが好ましい。

【0032】

前記トナーの製造方法の第一の態様は、油相を水相中に乳化乃至分散させて油滴を形成し、該油滴を収斂させることを少なくとも含み、該収斂の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示す。

前記トナーの製造方法の第二の態様は、有機溶媒を含む油相を水相中に乳化乃至分散させて油滴を形成し、該油滴から前記有機溶媒を除去することを少なくとも含み、該有機溶媒の除去の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示す。

【0033】

本発明のトナーの好ましい態様としては、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含むトナー材料を有機溶媒に溶解乃至分散させて油相を調製した後、該油相を水相中に乳化乃至分散させ、該水相中で、前記活性水素基含有化合物と、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を少なくとも含む粒子を生成させることにより製造されるトナーが挙げられる。

【0034】

前記油滴の粘性としては、ニュートニアン粘性と非ニュートニアン粘性とが挙げられる。

前記ニュートニアン粘性においては、ニュートンの粘性法則が成立し、剪断応力が剪断速度に比例（すなわち、前記剪断速度を0から徐々に上昇させると、該剪断速度の増加に比例し、前記剪断応力も0から徐々に増加する）し、温度が一定であれば粘性率が一定となる。

一方、前記非ニュートニアン粘性においては、ニュートンの粘性法則が成立せず、見かけの粘性率が剪断応力（又は剪断速度）によって変化する。

なお、本発明において、前記ニュートニアン粘性には、後述する構造粘性を有していても、該構造粘性が弱く前記ニュートニアン粘性に近い状態を示す態様をも含み、例えば、後述するCasson降伏値が0.5Pa以下のものが含まれる。

【0035】

前記非ニュートニアン粘性としては、例えば、構造粘性、ダイラタンシーなどが挙げられる。

前記構造粘性では、剪断応力が増加すると見かけの粘性率が減少し、逆に前記ダイラタンシーでは、粘性率が増大する。

なお、一般的な構造粘性については、数多くの成書の中で説明されており、例えば、「化学者のためのレオロジー」（小野木重治著、化学同人社、p.37）などに記載されている。

【0036】

前記構造粘性としては、例えば、チクソトロピー、レオペクシーなどが挙げられる。

前記チクソトロピーは、剪断速度が、剪断応力と剪断応力がかかる時間とに依存する。すなわち、剪断力を加えることにより粘度が低下し、流動を示すが、放置すると元の固さ

10

20

30

40

50

に戻る。

前記レオペクシーでは、前記チクソトロピーとは逆に、一定の剪断速度で流動させると、粘度が増大する。

【0037】

前記ニュートニアン粘性と前記非ニュートニアン粘性とは、前記油滴の粘性を変換させる粘性変換処理により、互いに可変である。

前記粘性変換処理には、一般に、前記非ニュートニアン粘性から前記ニュートニアン粘性へ変換する処理と、前記ニュートニアン粘性から前記非ニュートニアン粘性へ変換する処理とがある。

【0038】

本発明においては、前記収斂の際、あるいは、前記有機溶媒の除去の際に、前記油滴が非ニュートニアン粘性を示すため、前記粘性変換処理は必要ではないが、前記第一の態様のトナーの製造方法では、前記油滴を形成後、遅くとも収斂時までの間に、前記油滴の粘性が非ニュートニアン粘性になっていることが必要であり、前記第二の態様のトナーの製造方法では、前記油滴を形成後、遅くとも有機溶媒の除去時までの間に、前記油滴の粘性が非ニュートニアン粘性になっていることが必要である。仮に、前記収斂後に前記油滴の粘性がニュートニアン粘性になった場合には、前記粘性変換処理により、前記有機溶媒の除去時まで、前記油滴の粘性を非ニュートニアン粘性に変換することができる。

【0039】

前記非ニュートニアン粘性から前記ニュートニアン粘性へ変換する粘性変換処理の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、攪拌処理、振動処理などが挙げられる。

前記ニュートニアン粘性から前記非ニュートニアン粘性へ変換する粘性変換処理の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、異形化剤（粘性コントロール剤、チクソ性付与剤）の添加などが挙げられるが、前記ニュートニアン粘性から前記非ニュートニアン粘性へ変換する粘性変換処理の方法には、非ニュートニアン粘性を示す油滴が前記攪拌処理などにより攪拌されて構造粘性が破壊され、一時的にニュートニアン粘性を示す場合において、該油滴を放置することにより、経時で失われた構造粘性を回復させる方法も含まれる。

【0040】

- 油相 -

前記油相は、例えば、モノマー、ポリマー、活性水素基含有化合物、及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）のいずれかを含み、更に必要に応じて、着色剤、離型剤、帯電制御剤などのその他の成分を含むトナー材料を含んでなり、好ましくは有機溶媒を含み、該有機溶媒に前記トナー材料を溶解させてなる。

【0041】

前記有機溶媒としては、前記トナー材料を溶解乃至分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、除去の容易性の点で沸点が150未滿の揮発性のものが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、等が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記有機溶媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記トナー材料100質量部に対し、40～300質量部が好ましく、60～140質量部がより好ましく、80～120質量部が更に好ましい。

【0042】

- - 活性水素基含有化合物 - -

10

20

30

40

50

前記活性水素基含有化合物は、前記水相中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体が伸長反応、架橋反応等する際の伸長剤、架橋剤等として作用する。

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

前記活性水素基としては、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、水酸基(アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール性水酸基、が特に好ましい。

10

#### 【0043】

前記アミン類(B)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、前記B1~B5のアミノ基をブロックしたものの(B6)等、が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジアミン(B1)、ジアミン(B1)と少量の3価以上のポリアミン(B2)との混合物、が特に好ましい。

#### 【0044】

20

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

前記3価以上のポリアミン(B2)としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、等が挙げられる。

前記アミノアルコール(B3)としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、等が挙げられる。

30

前記アミノメルカプタン(B4)としては、例えば、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。

前記アミノ酸(B5)としては、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸、等が挙げられる。

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

#### 【0045】

40

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

#### 【0046】

前記アミン類(B)と、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)との混合比率としては、前記イソシアネート基含有プレポリマー(A)中のイソシアネート基[NC O]と、前記アミン類(B)中のアミノ基[NH x]の混合当量比([NC O]

50

/ [NHx]) が、1/3 ~ 3/1 であるのが好ましく、1/2 ~ 2/1 であるのがより好ましく、1/1.5 ~ 1.5/1 であるのが特に好ましい。

前記混合当量比 ([NCO] / [NHx]) が、1/3 未満であると、低温定着性が低下することがあり、3/1 を超えると、前記ウレア変性ポリエステル樹脂の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0047】

- - 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体 - -

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（以下「プレポリマー」と称することがある）としては、前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位を少なくとも有しているものであれば特に制限はなく、公知の樹脂等の中から適宜選択することができ、例えば、ポリオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、これらの誘導体樹脂、等が挙げられる。

10

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶解時の高流動性、透明性の点で、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0048】

前記プレポリマーにおける前記活性水素基含有化合物と反応可能な部位としては、特に制限はなく、公知の置換基等の中から適宜選択することができるが、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基、等が挙げられる。

これらは、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これらの中でも、イソシアネート基が特に好ましい。

20

【0049】

前記プレポリマーの中でも、高分子成分の分子量を調節し易く、乾式トナーにおけるオイルレス低温定着特性、特に定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない場合でも良好な離型性及び定着性を確保できる点で、ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂 (RMPE) であるのが特に好ましい。

前記ウレア結合生成基としては、例えば、イソシアネート基、等が挙げられる。前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂 (RMPE) における該ウレア結合生成基が該イソシアネート基である場合、該ポリエステル樹脂 (RMPE) としては、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) 等が特に好適に挙げられる。

【0050】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物であり、かつ前記活性水素基含有ポリエステル樹脂をポリイソシアネート (PIC) と反応させてなるもの、等が挙げられる。

30

【0051】

前記ポリオール (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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記ジオール (DIO) 単独、又は前記ジオール (DIO) と少量の前記3価以上のポリオール (TO) との混合物、等が好ましい。

40

【0052】

前記ジオール (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。

前記アルキレングリコールとしては、炭素数2 ~ 12のものが好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。前記アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラ

50

メチレンエーテルグリコール等が挙げられる。前記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。前記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、前記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したもの等が挙げられる。前記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。前記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、前記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したもの等が挙げられる。

これらの中でも、炭素数2~12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物と炭素数2~12のアルキレングリコールとの混合物が特に好ましい。

#### 【0053】

前記3価以上のポリオール(TO)としては、3~8価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、3価以上の多価脂肪族アルコール、3価以上のポリフェノール類、3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

前記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。前記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、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。前記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、前記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したもの等が挙げられる。

#### 【0054】

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

#### 【0055】

前記ポリカルボン酸(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、等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジカルボン酸(DIC)単独、又は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。

前記ジカルボン酸としては、例えば、アルキレンジカルボン酸、アルケニレンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、等が挙げられる。

前記アルキレンジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。前記アルケニレンジカルボン酸としては、炭素数4~20のものが好ましく、例えば、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8~20のものが好ましく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

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

#### 【0056】

前記3価以上のポリカルボン酸(TO)としては、3~8価又はそれ以上のものが好ましく、例えば、芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。

前記芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9~20のものが好ましく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

前記ポリカルボン酸（PC）としては、前記ジカルボン酸（DIC）、前記3価以上のポリカルボン酸（TC）、及び、前記ジカルボン酸（DIC）と前記3価以上のポリカルボン酸との混合物、から選択されるいずれかの酸無水物又は低級アルキルエステル物を用いることもできる。前記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。

## 【 0 0 5 8 】

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

10

## 【 0 0 5 9 】

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

## 【 0 0 6 0 】

前記ポリオール（PO）の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5～40質量％が好ましく、1～30質量％がより好ましく、2～20質量％が特に好ましい。

20

前記含有量が、0.5質量％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、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、低温定着性が悪化することがある。

## 【 0 0 6 1 】

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

30

前記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。前記脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。前記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。前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記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。

40

これらは、1種単独でも使用することができ、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 2 】

前記ポリイソシアネート（PIC）と、前記活性水素基含有ポリエステル樹脂（例えば

50

水酸基含有ポリエステル樹脂)とを反応させる際の混合比率としては、該ポリイソシアネート(PIC)におけるイソシアネート基[NCO]と、該水酸基含有ポリエステル樹脂における水酸基[OH]との混合当量比([NCO]/[OH])が、通常、5/1~1/1であるのが好ましく、4/1~1.2/1であるのがより好ましく、3/1~1.5/1であるのが特に好ましい。

前記イソシアネート基[NCO]が、5を超えると、低温定着性が悪化することがあり、1未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

#### 【0063】

前記ポリイソシアネート(PIC)の前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.5~40質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、2~20質量%が更に好ましい。

10

前記含有量が、0.5質量%未満であると、耐ホットオフセット性が悪化し、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、低温定着性が悪化することがある。

#### 【0064】

前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)の1分子当たりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1.2~5がより好ましく、1.5~4がより好ましい。

前記イソシアネート基の平均数が、1未満であると、前記ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂(RMPE)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

20

#### 【0065】

前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体の重量平均分子量(Mw)としては、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)による分子量分布で、3,000~40,000が好ましく、4000~30,000がより好ましい。該重量平均分子量(Mw)が、3,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、40,000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

#### 【0066】

前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。

30

すなわち、まず、40のヒートチャンパー中でカラムを安定させる。この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.05~0.6質量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200μl注入して測定する。前記試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。前記検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co.又は東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^2$ 、 $4 \times 10^2$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、及び $4.48 \times 10^6$ のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが好ましい。なお、前記検出器としてはRI(屈折率)検出器を用いることができる。

40

#### 【0067】

- - その他の成分 - -

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

#### 【0068】

前記着色剤としては、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

50

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、バルカンファストルピン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルピン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6 B、ボ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、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、等が挙げられる。

10

20

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0069】

前記着色剤の前記トナーにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

前記含有量が、1質量%未満であると、トナーの着色力の低下が見られ、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、着色力の低下、及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

30

#### 【0070】

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。該樹脂としては、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、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、ポリエステル、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、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィン、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0071】

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

50

クリル酸ブチル共重合体、スチレン - クロル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。

#### 【 0 0 7 2 】

前記マスターバッチは、前記マスターバッチ用樹脂と、前記着色剤とを高せん断力をかけて混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶媒を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。このフラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶媒とともに混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水分及び有機溶媒成分を除去する方法である。前記混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に用いられる。

10

#### 【 0 0 7 3 】

前記離型剤としては、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る。例えば、ワックス類、等が好適に挙げられる。

前記ワックス類としては、例えば、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カルボニル基含有ワックスが好ましい。

20

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン、等が挙げられる。前記ポリアルカン酸エステルとしては、例えば、カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレート等が挙げられる。前記ポリアルカノールエステルとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエート等が挙げられる。前記ポリアルカン酸アミドとしては、例えば、ジベヘニルアミド等が挙げられる。前記ポリアルキルアミドとしては、例えば、トリメリット酸トリステアリルアミド等が挙げられる。前記ジアルキルケトンとしては、例えば、ジステアリルケトン等が挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

30

前記ポリオレフィンワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックス等が挙げられる。

#### 【 0 0 7 4 】

前記離型剤の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、40 ~ 160 が好ましく、50 ~ 120 がより好ましく、60 ~ 90 が特に好ましい。

40

前記融点が、40 未満であると、ワックスが耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、160 を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こし易いことがある。

前記離型剤の熔融粘度としては、該ワックスの融点より20 高い温度での測定値として、5 ~ 1000 c p s が好ましく、10 ~ 100 c p s がより好ましい。

前記熔融粘度が、5 c p s 未満であると、離型性が低下することがあり、1000 c p s を超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

#### 【 0 0 7 5 】

前記離型剤の前記トナーにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0 ~ 40 質量% が好ましく、3 ~ 30 質量% がより好ましい。

50

前記含有量が、40質量%を超えると、トナーの流動性が悪化することがある。

【0076】

前記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るが、有色材料を用いると色調が変化することがあるため、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

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

前記帯電制御剤は、前記マスターバッチと共に溶融混練させた後、溶解乃至分散させてもよく、あるいは前記トナーの各成分と共に前記有機溶媒に直接、溶解乃至分散させる際に添加してもよく、あるいはトナー粒子製造後にトナー表面に固定させてもよい。

【0077】

前記帯電制御剤の前記トナーにおける含有量としては、前記結着樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法等により異なり、一概に規定することができないが、例えば、前記結着樹脂100質量部に対し、0.1~10質量部が好ましく、0.2~5質量部がより好ましい。該含有量が、0.1質量部未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、10質量部を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【0078】

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5nm~2μmが好ましく、5nm~500nmがより好ましい。また、前記無機微粒子のBET法による比表面積としては、20~500m<sup>2</sup>/gが好ましい。

前記無機微粒子の前記トナーにおける含有量としては、0.01~5.0質量%が好ましく、0.01~5.0質量%がより好ましい。

【0079】

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものを意味し、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、シリコンオイル、変性シリコンオイル、等が挙げられる。

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去

するために前記トナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01~1μmのものが好適である。

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

#### 【0080】

本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法において、前記油相の調製は、前記有機溶媒中に、前記活性水素基含有化合物、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、等のトナー材料を、溶解乃至分散させることにより行うことができる。

なお、前記トナー材料の中で、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）以外の成分は、後述する水相の調製において、樹脂微粒子を前記水相に分散させる際に該水相中に添加混合してもよいし、あるいは、前記油相を前記水相に添加する際に、該油相と共に前記水相に添加してもよい。

#### 【0081】

- 水相 -

前記水相としては、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、該水と混和可能な溶剤、これらの混合物、などが挙げられるが、これらの中でも、水が特に好ましい。

前記水と混和可能な溶剤としては、前記水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類、などが挙げられる。

前記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。前記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。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0082】

前記水相の調製は、例えば、樹脂微粒子を前記水相に分散させることにより行うことができる。該樹脂微粒子の該水相中の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.5~10質量%が好ましい。

#### 【0083】

前記樹脂微粒子としては、水相中で水性分散液を形成しうる樹脂であれば特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性樹脂であってもよいし、熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂樹脂粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されているのが好ましい。

なお、前記ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレン - (メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸 - アクリル酸エステル重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、などが挙げられる。

また、前記樹脂微粒子としては、少なくとも2つの不飽和基を有する単量体を含んでな

10

20

30

40

50

る共重合体を用いることもできる。

前記少なくとも2つの不飽和基を持つ単量体としては、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、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（「エレミノールRS-30」、三洋化成工業株式会社製）、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールアクリレートなどが挙げられる。

#### 【0084】

前記樹脂微粒子は、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って重合させることにより得ることができるが、該樹脂微粒子の水性分散液として得るのが好ましい。該樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、(1)前記ビニル樹脂の場合、ビニルモノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法から選択されるいずれかの重合反応により、直接、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(2)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液を適当な分散剤の存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱、又は硬化剤を添加して硬化させて、樹脂微粒子の水性分散液を製造する方法、(3)前記ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加乃至縮合系樹脂の場合、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、(4)予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂微粒子を得た後、適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(5)予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂微粒子を得た後、該樹脂微粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(6)予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂微粒子を析出させ、次に溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下、水中に分散させる方法、(7)予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下、水性媒体中に分散させた後、加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法、(8)予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であってもよい）により調製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法、などが好適に挙げられる。

#### 【0085】

- 乳化乃至分散 -

前記油相の前記水相中への乳化乃至分散は、前記油相を前記水相中で攪拌しながら分散させるのが好ましい。該分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機などを用いて行うことができ、該分散機としては、例えば、低速せん断式分散機、高速剪断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、などが挙げられる。これらの中でも、前記油滴（分散体）の粒径を3~8 $\mu\text{m}$ に制御することができる点で、高速剪断式分散機が好ましい。

前記高速剪断式分散機を用いた場合、回転数、攪拌羽根の周速、分散時間、分散温度などの条件につい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、前記回転数としては、1,000~30,000rpmが好ましく、5,000~20,000rpmがより好ましく、前記攪拌羽根の周速としては、5~30m/sが好ましく、前記分散時間としては、バッチ方式の場合は、0.1~5分が好ましく、前記分散温度としては、加圧下において0~150 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、10~98 $^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。なお、前記分散温度は高温である方が一般に分散が容易である。

#### 【0086】

本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法においては、前記乳化乃至分散の際、前記活性水素基含有化合物と前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを伸長反応乃至架橋反応させると、接着性基材が生成する。

【0087】

- - 接着性基材 - -

前記接着性基材は、紙等の記録媒体に対し接着性を示し、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を前記水相中で反応させてなる接着性ポリマーを少なくとも含み、更に公知の結着樹脂から適宜選択した結着樹脂を含んでいてもよい。

【0088】

前記接着性基材の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、3,000以上が好ましく、5,000~1,000,000がより好ましく、7,000~500,000が特に好ましい。

前記重量平均分子量が、3,000未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0089】

前記接着性基材のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、30~70が好ましく、40~65がより好ましい。前記トナーでは、架橋反応、伸長反応したポリエステル樹脂が共存していることにより、従来のポリエステル系トナーと比較してガラス転移温度が低くても良好な保存性を示すものである。

前記ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、30未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が十分でないことがある。

【0090】

前記ガラス転移温度は、例えば、TG-DSCシステムTAS-100(理学電機社製)を用いて、以下の方法により測定することができる。まず、トナー約10mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。室温から昇温速度10/minで150まで加熱した後、150で10min間放置し、室温まで試料を冷却して10min放置する。その後、窒素雰囲気下、150まで昇温速度10/minで加熱して示差走査熱量計(DSC)によりDSC曲線を計測する。得られたDSC曲線から、TG-DSCシステムTAS-100システム中の解析システムを用いて、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点からガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を算出することができる。

【0091】

前記接着性基材の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

前記ポリエステル系樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ウレア変性ポリエステル系樹脂、などが特に好適に挙げられる。

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、前記活性水素基含有化合物としてのアミン類(B)と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体としてのイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A)とを前記水相中で反応させて得られる。

前記ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほか、ウレタン結合を含んでいてもよく、この場合、該ウレア結合と該ウレタン結合との含有モル比(ウレア結合/ウレタン結合)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100/0~10/90が好ましく、80/20~20/80がより好ましく、60/40~30/70が特に好ましい。

前記ウレア結合が10未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【0092】

前記ウレア変性ポリエステル樹脂の好ましい具体例としては、以下(1)から(10)、即ち、(1)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重

10

20

30

40

50

縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物との混合物、(2)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(3)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物との混合物、(4)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物及びテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたポリエステルプレポリマーをイソホロンジアミンでウレア化したものと、ビスフェノールA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、(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、(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、(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、等が好適に挙げられる。

### 【0093】

- - - 結着樹脂 - - -

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂等が挙げられるが、特に、未変性ポリエステル樹脂(変性されていないポリエステル樹脂)が好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナー中に含有させると、低温定着性及び光沢性を向上させることができる。

前記未変性ポリエステル樹脂としては、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル樹脂と同様のもの、即ちポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物、等が挙げられる。該未変性ポリエステル樹脂は、その一部が前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂(RMPE)と相溶していること、すなわち、互いに相溶可能な類似の構造であるのが、低温定着性、耐ホットオフセット性の点で好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 4 】

前記未変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）としては、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）による分子量分布で、1,000～30,000が好ましく、1,500～15,000がより好ましい。前記重量平均分子量（Mw）が、1,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあるので、上述したように前記重量平均分子量（Mw）が1,000未満である成分の含有量は、8～28質量%であることが必要である。一方、前記重量平均分子量（Mw）が30,000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

前記未変性ポリエステル樹脂のガラス転移温度としては、35～70が好ましい。前記ガラス転移温度が、35未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70を超えると、低温定着性が不十分となることがある。

10

前記未変性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、5mg KOH/gが以上が好ましく、10～120mg KOH/gがより好ましく、20～80mg KOH/gが更に好ましい。前記水酸基価が、5未満であると、耐熱保存性と低温定着性とが両立し難くなることがある。

前記未変性ポリエステル樹脂の酸価としては、通常、1.0～50.0mg KOH/gであり、5.0～20.0mg KOH/gが好ましい。

前記未変性ポリエステル樹脂を前記トナーに含有させる場合、前記ウレア結合生成基含有ポリエステル系樹脂（RMPE）と該未変性ポリエステル樹脂（PE）との混合質量比（RMPE/PE）としては、5/95～25/75が好ましく、10/90～25/75がより好ましい。

20

前記未変性ポリエステル樹脂（PE）の混合質量比が、95を超えると、耐ホットオフセット性が悪化することがあり、75未満であると、低温定着性や画像の光沢性が悪化することがある。

## 【 0 0 9 5 】

前記結着樹脂における前記未変性ポリエステル樹脂の含有量としては、例えば、50～100質量%が好ましく、55～95質量%がより好ましい。該含有量が50質量%未満であると、低温定着性や定着画像強度、光沢などが悪化することがある。

## 【 0 0 9 6 】

- 結晶性ポリエステル樹脂 -

30

前記結晶性ポリエステル樹脂は、結晶性を有し、定着開始温度付近において急激な粘度低下を生ずる熱溶融特性を示す。すなわち、溶融開始温度直前までは結晶性により耐熱保存性が良好で、溶融開始温度では急激な粘度低下（シャープメルト性）を生じて定着することから、優れた耐熱保存性と低温定着性とを両立するトナーを作製することができる。また、離型幅（低温定着下限温度とホットオフセット発生温度との差）にも優れる。

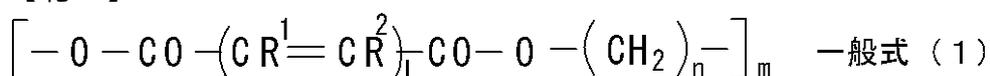
## 【 0 0 9 7 】

前記結晶性ポリエステルとしては、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、アルコール成分としての炭素数2～6のジオール化合物、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、及びこれらの誘導体を80モル%以上、好ましくは85～100モル%含有したものと、少なくとも酸性分としてのマレイン酸、フマル酸、コハク酸、及びこれらの誘導体と、を用いて合成される下記一般式（1）で表される結晶性ポリエステル樹脂が好適に挙げられる。

40

## 【 0 0 9 8 】

【化1】



ただし、前記一般式（1）中、n及びmは、繰返単位数を表し、Lは1～3の整数を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す。

## 【 0 0 9 9 】

50

前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶性及び軟化点を制御するため、前記結晶性ポリエステルの合成を行う際に、アルコール成分にグリセリン等の3価以上の多価アルコールや、酸成分に無水トリメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸を追加して縮重合を行った非線状ポリエステルなどを使用してもよい。なお、前記結晶性ポリエステルの分子構造は、固体NMRなどにより確認することができる。

前記結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、オルトジクロロベンゼン可溶分のGPCによる分子量分布で、1,000~30,000が好ましく、1,000~6,500がより好ましい。該重量平均分子量(Mw)が、1,000未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、30,000を超えると、低温定着性が悪化することがある。

10

前記結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)としては、オルトジクロロベンゼン可溶分のGPCによる分子量分布で、500~6,000が好ましく、500~2,000がより好ましい。また、(Mw/Mn)としては、2~8が好ましく、2~5がより好ましい。

なお、前記GPCによる分子量分布において、横軸を $\log(M)$ 、縦軸を質量%で表した分子量分布図のピーク位置が3.5~4.0の範囲にあり、ピークの半値幅が1.5以下であるのが好ましい。

#### 【0100】

前記結晶性ポリエステル樹脂の融解温度及び $F_{1/2}$ 温度としては、耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが好ましく、例えば、DSC吸熱ピーク温度が50~150であるのが好ましい。該融解温度及び該 $F_{1/2}$ 温度が50未満であると、耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でプロッキングが発生しやすくなり、150を超えると、定着下限温度が高くなるため低温定着性が悪化することがある。

20

#### 【0101】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、赤外吸収スペクトルにおいて $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ の少なくともいずれかにオレフィンのC-H(面外変角振動)に基づく吸収を有するのが好ましい。該オレフィンのC-Hに基づく吸収が前記位置に存在すると、低温定着性が向上する。

#### 【0102】

前記結晶性ポリエステルの酸価としては、紙と樹脂との親和性の観点から、低温定着性を実現するためには、8mg KOH/g以上が好ましく、20mg KOH/g以上がより好ましい。一方、ホットオフセット性を向上させるためには、45mg KOH/g以下が好ましい。

30

前記結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、低温定着性、帯電特性の向上の点で、0~50mg KOH/gが好ましく、5~50mg KOH/gがより好ましい。

#### 【0103】

前記未変性ポリエステル樹脂(b)及び前記結晶性ポリエステル樹脂(c)を前記トナーに含有させる場合、前記ウレア結合性生成基含有ポリエステル樹脂(a)と前記未変性ポリエステル樹脂(b)と前記結晶性ポリエステル樹脂(c)との混合質量比としては、通常(a)/(b)+(c)が5/95~25/75であり、10/90~25/75が好ましく、12/88~25/75がより好ましく、12/88~22/78が更に好ましく、かつ、(b)と(c)との質量比が、99/1~50/50であり、95/5~60/40が好ましく、90/10~65/35がより好ましい。前記質量比が前記数値範囲を外れると、耐ホットオフセット性が悪化し、耐熱保存性と低温定着性が両立し難くなることがある。

40

#### 【0104】

前記接着性基材(例えば、前記ウレア変性ポリエステル樹脂)は、例えば、(1)前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))を含む前記油相を、前記活性水素基含有化合物(例えば、前記アミン類(B))と共に、前記水相中に乳化乃至分散させ、前記油滴を形成し、該水相中

50

で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、(2)前記油相を、予め前記活性水素基含有化合物を添加した前記水相中に乳化乃至分散させ、前記油滴を形成し、該水相中で両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよく、あるいは(3)前記油相を、前記水相中に添加混合させた後で、前記活性水素基含有化合物を添加し、前記油滴を形成し、該水相中で粒子界面から両者を伸長反応乃至架橋反応させることにより生成させてもよい。なお、前記(3)の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子において濃度勾配を設けることもできる。

#### 【0105】

前記乳化乃至分散により、前記接着性基材を生成させるための反応条件としては、特に制限はなく、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と前記活性水素基含有化合物との組合せに応じて適宜選択することができ、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましく、反応温度としては、0～150℃が好ましく、40～98℃がより好ましい。

10

#### 【0106】

前記水相中において、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))を含む前記分散体を安定に形成する方法としては、例えば、前記水相中に、前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体(例えば、前記イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A))、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤、前記未変性ポリエステル樹脂等の前記トナー材料を前記有機溶媒に溶解乃至分散させて調製した前記油相を添加し、剪断力により分散させる方法、等が挙げられる。

20

#### 【0107】

前記乳化乃至分散において、前記水相の使用量としては、前記トナー材料100質量部に対し、50～2,000質量部が好ましく、100～1,000質量部がより好ましい。

前記使用量が、50質量部未満であると、前記トナー材料の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られないことがあり、2,000質量部を超えると、生産コストが高くなることがある。

#### 【0108】

前記乳化乃至分散においては、必要に応じて、前記油滴を安定化させ、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、分散剤を用いることが好ましい。

30

前記分散剤としては、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、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

#### 【0109】

前記界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、等が挙げられる。

前記陰イオン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ものが好適に挙げられる。該フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-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-[オメガ-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

40

50

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。該フルオロアルキル基を有する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（トケムプロダクツ社製）；フタージェントF-100、F150（ネオス社製）等が挙げられる。

10

#### 【0110】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル（炭素数6～10個）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-121（旭硝子社製）；フロラードFC-135（住友3M社製）；ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）；エクトップEF-132（トケムプロダクツ社製）；フタージェントF-300（ネオス社製）等が挙げられる。

20

#### 【0111】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

30

前記両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

#### 【0112】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト、等が挙げられる。

前記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、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、ビニルアルコールとカルボキシ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もの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。

40

前記酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、シヤノアクリル酸、シヤノメタクリル酸、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。前記水酸基を含有する（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

50

アミド、N - メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。前記ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等が挙げられる。前記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。前記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、などが挙げられる。前記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。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記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。前記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。

10

## 【0113】

前記分散液の調製においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。

該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。

20

該分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。

## 【0114】

前記分散液の調製においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。

## 【0115】

- 油滴 -

30

前記油滴は、前記油相を前記水相中に乳化乃至分散させてなる。

前記油滴は、前記油相が前記水相中に乳化乃至分散されて形成されたものであり、前記油滴の組成としては、前記油相の組成と同一である。すなわち、前記油滴は、例えば、前記モノマー、前記ポリマー、及び前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体のいずれかを含み、更に必要に応じて、前記着色剤、前記離型剤、前記帯電制御剤などの前記その他の成分を含む前記トナー材料を含んでなり、好ましくは前記有機溶媒を含み、該有機溶媒に前記トナー材料を溶解させてなる。

## 【0116】

前記油滴の粘性については、例えば、動的粘弾性測定により行うことができ、前記油滴の流動性については、例えば、C a s s o n 降伏値の測定により行うことができる。

40

前記動的粘弾性測定の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハイシェア粘度計(「AR2000」; T A インスツルメンツ社製)を用いて測定した流動曲線(ヒステリシスカーブ)から、求めることができる。

## 【0117】

前記収斂の際及び前記有機溶媒の除去の際のいずれかの前記油滴は、例えば、25 におけるC a s s o n 降伏値で、0.5 Paより大きく10,000 Pa以下であることが好ましい。

前記C a s s o n 降伏値が0.5 Pa以下であると、異形化したトナーが得られないことがあり、10,000 Paを超えると、前記油滴の流動性や粘度が高くなり、生産性が悪くなることがある。

50

なお、前記Casson降伏値が0.5Pa以下である場合には、前記油滴が前記構造粘性を有していても、該構造粘性が弱く、前記ニュートニアン粘性に近い状態を示す。

【0118】

前記Casson降伏値は、例えば、「化学者のためのレオロジー」（小野木重治著、化学同人社、p.205）などの著書に記載されており、下記数式1で表されるCassonの近似式により求めることができる。すなわち、Casson降伏値は、図2に示すように、剪断速度が0のときの剪断応力の値を示す。

【数1】

$$\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_0} = \sqrt{E_{ta} \times D} \quad \text{数式 1}$$

ただし、前記数式1中、 $\tau$ は剪断応力、 $\tau_0$ は降伏値、 $E_{ta}$ は塑性粘度、 $D$ は剪断速度を表す。

前記Casson降伏値は、例えば、ハイシェア粘度計（「AR2000」、TAインスツルメンツ社製）などを用いて測定することができる。

【0119】

前記油滴における前記水相及び前記油相の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記水相を90～10質量%含み、前記油相を10～90質量%含むのが好ましい。前記水相及び前記油相の含有量が該数値範囲内にあると、前記水相に前記油相が分散された水中油型エマルジョン乃至サスペンションが形成される。

【0120】

<収斂>

前記収斂は、前記油相を前記水相中に乳化乃至分散させて形成した油滴において、互いに近傍に存在する前記油滴同士を会合させることにより行う。前記収斂により、互いに近傍に存在する前記油滴同士から一つの粒子が形成される。

前記収斂は、水相中でトナーを造粒するトナーの製造方法、すなわち、公知の懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法、後述する接着性基材を粒子状に生成させて得られるトナーの製造方法などによりトナーを製造する場合に行われる。

【0121】

前記油相を前記水相中に乳化乃至分散させる際、高剪断力を加えることにより乳化乃至分散を行うと、前記油相がニュートニアン粘性を示す場合だけでなく、非ニュートニアン粘性を示す場合であっても、前記高剪断力により構造粘性が破壊され、ニュートニアン流動体に近い粘性を示し、前記油相と前記水相との界面張力差に従い、真球状の油滴が形成される。

そして、この油滴に、ゆっくり攪拌する程度の低剪断力を加える、あるいは、静止状態にて前記収斂を行うと、粒度分布の狭いトナーを得ることができる。これは、前記油滴の粒度分布が広い場合でも、大きな油滴に小さな油滴が会合することにより微粉領域が減り、全体の粒度分布が狭くなるためであると考えられる。

【0122】

異形化したトナーを得るためには、前記収斂時の油滴内で、流動が生じないようにすることが必要である。

前記収斂においては、前記油滴が高剪断力から解放されるため、前記油滴が前記非ニュートニアン粘性であり、構造粘性を有する場合には、該構造粘性を回復して、あるいは、回復しながら前記油滴同士が会合する。このとき、会合した前記油滴は、前記構造粘性を有しているため、前記油滴同士が前記油滴内で流動せず、形成した粒子内の各油滴が、それぞれの形状を維持し、異形化した粒子を形成する。例えば、図3aに示すように、大粒径の油滴は、前記収斂後において、形成された粒子内で、大粒径の油滴の形状を維持する。また、図3bに示すように、小粒径の油滴は、前記収斂後において、大粒径の油滴に会合しつつも、該小粒径の油滴形状を維持する。

したがって、前記油滴が大粒径及び小粒径のいずれであっても、油滴界面は会合するが

10

20

30

40

50

、各油滴の形状は比較的維持し、異形化したトナーを形成する。

【0123】

<有機溶媒の除去>

前記有機溶媒の除去は、前記有機溶媒を含む油相を前記水相中に乳化乃至分散させて形成した油滴から、前記有機溶媒を除去する。

前記有機溶媒の除去は、例えば、公知の溶解懸濁法や、本発明の前記好ましい態様のトナーの製造方法などによりトナーを製造する場合に行われる。

【0124】

異形化したトナーを得るためには、前記有機溶媒の除去時に前記油滴内で、流動が生じないようにすることが必要である。

前記油滴が、前記非ニュートニアン粘性であり、構造粘性を有する場合には、前記乳化乃至分散により構造粘性が破壊されても、経時により前記油滴の粘性が回復する。図4に示すように、例えば、前記収斂の際には構造粘性が回復せず、大きな真球状乃至略球形状の油滴を得た場合でも、経時により構造粘性を回復させ、前記有機溶媒を除去すると、該有機溶媒の除去の際、前記油滴内での流動が生じないため、均一な体積収縮に対して、表面積収縮が追従することができず、異形化した粒子を形成する。

【0125】

前記有機溶媒の除去においては、該除去の際に前記油滴が非ニュートニアン粘性を示す限り、異形化したトナーを得ることができるが、前記油滴を収斂させることを含み、該収斂後の油滴から前記有機溶媒を除去することを含み、前記収斂の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示し、かつ前記有機溶媒の除去の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示すことが好ましい。前記収斂の際、及び前記有機溶媒の除去の際に、前記油滴が非ニュートニアン粘性を示すと、小粒径かつ、より異形化したトナーを得ることができる。

【0126】

前記有機溶媒の除去は、(1)反応系全体を徐々に昇温させて、前記油滴中の前記有機溶媒を完全に蒸発除去する方法、(2)乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。

【0127】

前記有機溶媒の除去が行われると、トナー粒子が形成される。該トナー粒子に対し、洗浄、乾燥等を行うことができ、更にその後、所望により分級等を行うことができる。該分級は、例えば、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行うことができ、乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよい。

【0128】

こうして、得られたトナー粒子を、前記着色剤、離型剤、前記帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、更に機械的衝撃力を印加することにより、該トナー粒子の表面から該離型剤等の粒子が脱離するのを防止することができる。

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、例えば、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し加速させて粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法、等が挙げられる。この方法に用いる装置としては、例えば、オングミル(ホソカワミクロン社製)、I式ミル(日本ニューマチック社製)を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)、自動乳鉢、等が挙げられる。

【0129】

本発明のトナーは、以下のような、平均円形度、体積平均粒径( $D_v$ )、体積平均粒径( $D_v$ )/個数平均粒径( $D_n$ )、針入度、低温定着性、オフセット未発生温度、熱特性、ガラス転移温度、酸価、画像濃度、などを有していることが好ましい。

【0130】

前記平均円形度は、前記トナーの形状と投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の

10

20

30

40

50

周囲長で除した値であり、例えば、0.900～0.980が好ましく、0.900～0.970がより好ましい。なお、前記平均円形度が0.970以上の粒子が10%以下であることが好ましい。

前記平均円形度が、0.980を超えると、ブレードクリーニングなどを採用している画像形成システムでは、感光体上及び転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れ、例えば、写真画像等の画像面積率の高い画像形成の場合において、給紙不良等で未転写の画像を形成したトナーが感光体上に転写残トナーとなって蓄積した画像の地汚れが発生してしまうことがあり、あるいは、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまうことがある。

#### 【0131】

前記平均円形度は、例えば、トナーを含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法などにより計測することができ、例えば、フロー式粒子像分析装置（「FPIA-2100」；シスメックス社製）を用いて、以下のようにして測定することができる。

まず、容器中の予め不純固形分を除去した水100～150ml中に、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～0.5ml添加し、更に測定試料を0.1～0.5g程度添加する。次いで、試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000～10,000個/μlとして、前記フロー式粒子像分析装置によりトナーの形状及び分布を測定することができる。

#### 【0132】

前記トナーの体積平均粒径（ $D_v$ ）としては、例えば、3～8μmが好ましく、4～7がより好ましい。

前記体積平均粒径が、3μm未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、8μmを超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

#### 【0133】

前記トナーにおける体積平均粒径（ $D_v$ ）と個数平均粒径（ $D_n$ ）との比（ $D_v/D_n$ ）としては、例えば、1.05～1.25が好ましく、1.05～1.20がより好ましい。

前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（ $D_v/D_n$ ）が、1.05未満であると、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、クリーニング性を悪化させることがあり、また、一成分現像剤では、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するため、ブレード等の部材へのトナー融着が発生し易くなることがあり、1.25を超えると、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなり、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなることがある。

前記体積平均粒径と個数平均粒径との比（ $D_v/D_n$ ）が、1.05～1.20であると、耐熱保存性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、特に、フルカラー複写機に使用した場合に画像の光沢性に優れる。二成分現像剤では長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られ、一成分現像剤ではトナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなるとともに、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等への部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性が得られるため、高画質な画像を得ることができる。

#### 【0134】

前記体積平均粒径、及び、前記体積平均粒径と個数平均粒子径との比 ( $D_v / D_n$ ) は、例えば、ベックマン・コールター社製の粒度測定器「マルチサイザー II」を用いて測定することができる。

【0135】

前記針入度としては、例えば、針入度試験 (JIS K 2235 - 1991) で測定した針入度が、15 mm 以上であることが必要であり、20 ~ 30 mm がより好ましい。

前記針入度が、15 mm 未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。

前記針入度は、JIS K 2235 - 1991 に従って測定することができ、具体的には、50 ml のガラス容器にトナーを充填し、50 の恒温槽に20時間放置する。このトナーを室温まで冷却し、針入度試験を行うことにより針入度を測定することができる。10

なお、前記針入度の値が大きい程、前記耐熱保存性が優れることを示している。

【0136】

前記低温定着性としては、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させる観点からは、定着下限温度が低くなるほど好ましく、また、オフセット未発生温度が高くなるほど好ましく、定着温度低下とオフセット未発生とを両立させ得る温度領域としては、前記定着下限温度が140 未満であり、前記オフセット未発生温度が200 以上である。

なお、前記定着下限温度は、例えば、画像形成装置を用い、転写紙をセットし、複写テストを行い、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着部材温度を定着下限温度としたものである。

前記オフセット未発生温度は、例えば、画像形成装置を用いて、評価するトナーが所定量で現像されるように調整し、定着部材の温度が可変となるように調整して、オフセットの発生しない温度を測定することによって求めることができる。20

【0137】

前記熱特性は、フローテスター特性とも言われ、例えば、軟化温度 ( $T_s$ )、流出開始温度 ( $T_{fb}$ )、1/2法軟化点 ( $T_{1/2}$ ) などとして評価される。

これらの熱特性は、適宜選択した方法により測定することができ、例えば、高架式フローテスター CFT 500 型 (島津製作所製) を用いて測定したフローカーブから求めることができる。

前記軟化温度 ( $T_s$ ) 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、30 以上が好ましく、50 ~ 90 がより好ましい。前記軟化温度 ( $T_s$ ) が、30 未満であると、耐熱保存性が悪化することがある。30

前記流出開始温度 ( $T_{fb}$ ) 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、60 以上が好ましく、80 ~ 120 がより好ましい。前記流出開始温度 ( $T_{fb}$ ) が、60 未満であると、耐熱保存性及び耐オフセット性の少なくともいずれかが悪化することがある。

前記1/2法軟化点 ( $T_{1/2}$ ) 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、90 以上が好ましく、100 ~ 170 がより好ましい。前記1/2法軟化点 ( $T_{1/2}$ ) が、90 未満であると、耐オフセット性が悪化することがある。

【0138】

前記ガラス転移温度としては、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、40 ~ 70 が好ましく、45 ~ 65 がより好ましい。該ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が、40 未満であると、トナーの耐熱保存性が悪化することがあり、70 を超えると、低温定着性が十分でないことがある。40

前記ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計 (「DSC - 60」; 島津製作所製など) を用いて測定することができる。

【0139】

前記トナーの酸価としては、例えば、1.0 ~ 50.0 ( $KOH\text{mg/g}$ ) が好ましく、3 ~ 35 ( $KOH\text{mg/g}$ ) がより好ましい。該トナーに酸価をもたせることによって負帯電性となり易くなる。

【0140】

前記画像濃度は、分光計（X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ）を用いて測定した濃度値が、例えば、1.40以上が好ましく、1.45以上がより好ましく、1.50以上が更に好ましい。

前記画像濃度が、1.40未満であると、画像濃度が低く、高画質が得られないことがある。

前記画像濃度は、例えば、タンデム型カラー電子写真装置（「i m a g i o N e o 450」；株式会社リコー製）を用いて、複写紙（「タイプ 6200」；株式会社リコー製）に現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を定着ローラの表面温度が $160 \pm 2$ で形成し、得られたベタ画像における任意の5箇所の画像濃度を、分光計（X-ライト社製、938 スペクトロデンシトメータ）を用いて測定しその平均値を算出することにより、測定することができる。

10

#### 【0141】

本発明のトナーの着色としては、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。ブラックトナー、シヤントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーから選択される少なくとも1種とすることができ、各色のトナーは前記着色剤の種類を適宜選択することにより得ることができる。

#### 【0142】

本発明のトナーの製造方法は、前記油相を前記水相中に乳化乃至分散させて油滴を形成し、該油滴を収斂させることを少なくとも含み、該収斂の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示すので、前記収斂において、前記油滴同士が会合しても、前記油滴内での流動が生じず、異形化した粒子が得られる。

20

また、本発明のトナーの製造方法は、前記有機溶媒を含む油相を前記水相中に乳化乃至分散させて油滴を形成し、該油滴から前記有機溶媒を除去することを少なくとも含み、該有機溶媒の除去の際の前記油滴が非ニュートニアン粘性を示すので、前記有機溶媒の除去において、前記油滴内での流動が生じず、体積収縮に対して表面積収縮が追従できない。このため、異形化した粒子が得られる。

したがって、クリーニング性に優れ、高画質が得られる、クリーニング性に優れ、高画質が得られる、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有するトナーを効率的に製造することができる。

#### 【0143】

本発明のトナーは、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有するため、クリーニング性に優れ、高品質な画像を形成することができる。また、本発明のトナーが、前記活性水素基含有化合物及び該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体を水相中で反応させて得られる前記接着性基材を含むと、耐凝集性、帯電性、流動性、離型性、定着性等の諸特性、特に低温定着性に優れる。このため、本発明のトナーは、各種分野において好適に使用することができ、電子写真法による画像形成に、より好適に使用することができ、以下の本発明のトナー入り容器、現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に使用することができる。

30

#### 【0144】

（現像剤）

本発明の現像剤は、本発明のトナーを少なくとも含有してなり、前記キャリア等の適宜選択したその他の成分を含有してなる。該現像剤としては、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が、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命向上等の点で前記二成分現像剤が好ましい。

40

本発明の前記トナーを用いた前記一成分現像剤の場合、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なく、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。また、本発明の前記トナーを用いた前記二成分現像剤の場合、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が

50

得られる。

【0145】

前記キャリアとしては、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、芯材と、該芯材を被覆する樹脂層とを有するものが好ましい。

【0146】

前記芯材の材料としては、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るが、例えば、50～90emu/gのマンガン-ストロンチウム(Mn-Sr)系材料、マンガン-マグネシウム(Mn-Mg)系材料等が好ましく、画像濃度の確保の点では、鉄粉(100emu/g以上)、マグネタイト(75～120emu/g)等の高磁化材料が好ましい。また、トナーが穂立ち状態となっている感光体への当りを弱くでき高画質化に有利である点で、銅-ジンク(Cu-Zn)系(30～80emu/g)等の弱磁化材料が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

10

【0147】

前記芯材の粒径としては、体積平均粒径で、10～150μmが好ましく、40～100μmがより好ましい。

前記平均粒径(体積平均粒径(D<sub>50</sub>))が、10μm未満であると、キャリア粒子の分布において、微粉系が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなってキャリア飛散を生じることがあり、150μmを超えると、比表面積が低下し、トナーの飛散が生じることがあり、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪くなることがある。

【0148】

20

前記樹脂層の材料としては、特に制限はなく、公知の樹脂の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アミノ系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0149】

30

前記アミノ系樹脂としては、例えば、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる前記ポリビニル系樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられる。前記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂等が挙げられる。前記ハロゲン化オレフィン樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。

【0150】

40

前記樹脂層には、必要に応じて導電粉等を含有させてもよく、該導電粉としては、例えば、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、等が挙げられる。これらの導電粉の平均粒子径としては、1μm以下が好ましい。前記平均粒子径が1μmを超えると、電気抵抗の制御が困難になることがある。

【0151】

前記樹脂層は、例えば、前記シリコーン樹脂等を溶剤に溶解させて塗布溶液を調製した後、該塗布溶液を前記芯材の表面に公知の塗布方法により均一に塗布し、乾燥した後、焼付を行うことにより形成することができる。前記塗布方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、等が挙げられる。

前記溶剤としては、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、例え

50

ば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート、等が挙げられる。

前記焼付としては、特に制限はなく、外部加熱方式であってもよいし、内部加熱方式であってもよく、例えば、固定式電気炉、流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉等を用いる方法、マイクロウェーブを用いる方法、などが挙げられる。

【0152】

前記樹脂層の前記キャリアにおける量としては、0.01～5.0質量%が好ましい。

前記量が、0.01質量%未満であると、前記芯材の表面に均一な前記樹脂層を形成することができないことがあり、5.0質量%を超えると、前記樹脂層が厚くなり過ぎてキャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られないことがある。

10

【0153】

前記現像剤が前記二成分現像剤である場合、前記キャリアの該二成分現像剤における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、90～98質量%が好ましく、93～97質量%がより好ましい。

【0154】

本発明の現像剤は、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有する本発明のトナーを含有しているため、クリーニング性に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。

本発明の現像剤は、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法、二成分現像方法等の公知の各種電子写真法による画像形成に好適に用いることができ、以下の本発明のトナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に用いることができる。

20

【0155】

(トナー入り容器)

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナー乃至前記現像剤を容器中に充填してなる。

前記容器としては、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、トナー入り容器本体とキャップとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

前記トナー入り容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質等につい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、前記形状としては、円筒状等が好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより内容物であるトナーが排出口側に移行可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、等が特に好ましい。

30

前記トナー入り容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、中でも、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂、等が好適に挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する本発明のプロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーの補給に好適に使用することができる。

40

【0156】

(プロセスカートリッジ)

本発明のプロセスカートリッジは、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記現像手段としては、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しかつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。

本発明のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置に着脱自在に備えさせることがで

50

き、後述する本発明の電子写真装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

【0157】

ここで、前記プロセスカートリッジは、例えば、図5に示すように、感光体101を内蔵し、他に帯電手段102、現像手段104、クリーニング手段107を含み、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

前記感光体101としては、上述したようなものを用いることができる。

露光手段103には、高解像度で書き込みが行うことのできる光源が用いられる。

帯電手段102には、任意の帯電部材が用いられる。

【0158】

(画像形成方法及び画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

【0159】

- 静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段 -

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体(「光導電性絶縁体」、「感光体」と称することがある)としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

【0160】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0161】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、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、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それ自体公知の接触帯電器、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。

【0162】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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、等の各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【0163】

- 現像工程及び現像手段 -

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像し

10

20

30

40

50

て可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、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、本発明の前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられ、本発明の前記トナー入り容器を備えた現像器等がより好ましい。

【0164】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってよいし、多色用現像器であってよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

10

【0165】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、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。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

20

【0166】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってよいし、二成分現像剤であってよい。該現像剤に含まれるトナーは、本発明の前記トナーである。

【0167】

- 転写工程及び転写手段 -

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

30

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、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、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

【0168】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってよいし、2以上であってよい。

40

前記転写器としては、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。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【0169】

- 定着工程及び定着手段 -

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着手段を用いて定着させる工程であ

50

り、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着手段としては、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、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

#### 【0170】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

10

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができるべく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

#### 【0171】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができるべく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、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、ウェブクリーナ等が好適に挙げられる。

20

#### 【0172】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記電子写真用カラートナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

#### 【0173】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

30

#### 【0174】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の態様について、図6を参照しながら説明する。図6に示す画像形成装置100は、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10（以下「感光体10」という）と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像装置40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

#### 【0175】

40

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって、矢印方向に移動可能に設計されている。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）を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50には、その近傍にクリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されており、また、最終転写材としての転写紙95に現像像（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可能な前記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、該中間転写体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との接触部との間に配置されている。

50

## 【 0 1 7 6 】

現像装置 4 0 は、前記現像剤担持体としての現像ベルト 4 1 と、現像ベルト 4 1 の周囲に併設したブラック現像ユニット 4 5 K、イエロー現像ユニット 4 5 Y、マゼンタ現像ユニット 4 5 M 及びシアン現像ユニット 4 5 C とから構成されている。なお、ブラック現像ユニット 4 5 K は、現像剤収容部 4 2 K と現像剤供給ローラ 4 3 K と現像ローラ 4 4 K とを備えており、イエロー現像ユニット 4 5 Y は、現像剤収容部 4 2 Y と現像剤供給ローラ 4 3 Y と現像ローラ 4 4 Y とを備えており、マゼンタ現像ユニット 4 5 M は、現像剤収容部 4 2 M と現像剤供給ローラ 4 3 M と現像ローラ 4 4 M とを備えており、シアン現像ユニット 4 5 C は、現像剤収容部 4 2 C と現像剤供給ローラ 4 3 C と現像ローラ 4 4 C とを備えている。また、現像ベルト 4 1 は、無端ベルトであり、複数のベルトローラに回転可能に張架され、一部が感光体 1 0 と接触している。

10

## 【 0 1 7 7 】

図 6 に示す画像形成装置 1 0 0 において、例えば、帯電ローラ 2 0 が感光体ドラム 1 0 を一様に帯電させる。露光装置 3 0 が感光ドラム 1 0 上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光ドラム 1 0 上に形成された静電潜像を、現像装置 4 0 からトナーを供給して現像して可視像（トナー像）を形成する。該可視像（トナー像）が、ローラ 5 1 から印加された電圧により中間転写体 5 0 上に転写（一次転写）され、更に転写紙 9 5 上に転写（二次転写）される。その結果、転写紙 9 5 上には転写像が形成される。なお、感光体 1 0 上の残存トナーは、クリーニング装置 6 0 により除去され、感光体 1 0 における帯電は除電ランプ 7 0 により一旦、除去される。

20

## 【 0 1 7 8 】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 7 を参照しながら説明する。図 7 に示す画像形成装置 1 0 0 は、図 6 に示す画像形成装置 1 0 0 において、現像ベルト 4 1 を備えてなく、感光体 1 0 の周囲に、ブラック現像ユニット 4 5 K、イエロー現像ユニット 4 5 Y、マゼンタ現像ユニット 4 5 M 及びシアン現像ユニット 4 5 C が直接対向して配置されていること以外は、図 6 に示す画像形成装置 1 0 0 と同様の構成を有し、同様の作用効果を示す。なお、図 7 においては、図 6 におけるものと同じものは同符号で示した。

## 【 0 1 7 9 】

本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の態様について、図 8 を参照しながら説明する。図 8 に示す画像形成装置 1 0 0 は、タンデム型カラー画像形成装置である。タンデム画像形成装置 1 0 0 は、複写装置本体 1 5 0 と、給紙テーブル 2 0 0 と、スキャナ 3 0 0 と、原稿自動搬送装置（ADF）4 0 0 とを備えている。

30

複写装置本体 1 5 0 には、無端ベルト状の中間転写体 5 0 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 5 0 は、支持ローラ 1 4、1 5 及び 1 6 に張架され、図 8 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 1 5 の近傍には、中間転写体 5 0 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置 1 7 が配置されている。支持ローラ 1 4 と支持ローラ 1 5 とにより張架された中間転写体 5 0 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの 4 つの画像形成手段 1 8 が対向して並置されたタンデム型現像器 1 2 0 が配置されている。タンデム型現像器 1 2 0 の近傍には、露光装置 2 1 が配置されている。中間転写体 5 0 における、タンデム型現像器 1 2 0 が配置された側とは反対側には、二次転写装置 2 2 が配置されている。二次転写装置 2 2 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 2 4 が一對のローラ 2 3 に張架されており、二次転写ベルト 2 4 上を搬送される転写紙と中間転写体 5 0 とは互いに接触可能である。二次転写装置 2 2 の近傍には定着装置 2 5 が配置されている。定着装置 2 5 は、無端ベルトである定着ベルト 2 6 と、これに押圧されて配置された加圧ローラ 2 7 とを備えている。

40

なお、タンデム画像形成装置 1 0 0 においては、二次転写装置 2 2 及び定着装置 2 5 の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置 2 8 が配置されている。

## 【 0 1 8 0 】

50

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。即ち、先ず、原稿自動搬送装置（ADF）400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 32 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。

#### 【0181】

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、原稿が搬送されてコンタクトガラス 32 上へと移動された後で、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、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 34 におけるミラーで反射し、結像レンズ 35 を通して読取りセンサ 36 で受光されてカラー原稿（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画像情報とされる。

#### 【0182】

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段）にそれぞれ伝達され、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアン各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段）は、図 9 に示すように、それぞれ、感光体 10（ブラック用感光体 10K、イエロー用感光体 10Y、マゼンタ用感光体 10M 及びシアン用感光体 10C）と、該感光体を一様に帯電させる帯電器 60 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記感光体を露光（図 9 中、L）し、該感光体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光器と、該静電潜像を各カラートナー（ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー）を用いて現像して各カラートナーによるトナー像を形成する現像器 61 と、該トナー像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帯電器 62 と、感光体クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えており、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動される中間転写体 50 上にそれぞれ、ブラック用感光体 10K 上に形成されたブラック画像、イエロー用感光体 10Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用感光体 10M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用感光体 10C 上に形成されたシアン画像が、順次転写（一次転写）される。そして、中間転写体 50 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像（カラー転写像）が形成される。

#### 【0183】

一方、給紙テーブル 200 においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つからシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離して給紙路 146 に送出し、搬送ローラ 147 で搬送して複写機本体 150 内の給紙路 148 に導き、レジストローラ 49 に突き当てて止める。あるいは、給紙ローラ 150 を回転して手差しトレイ 51 上のシート（記録紙）を繰り出し、分離ローラ 52 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に入れ、同じくレジストローラ 49 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 49 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されてもよい。

そして、中間転写体 50 上に合成された合成カラー画像（カラー転写像）にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させ、中間転写体 50 と二次転写装置 22 との間にシート（記録紙）を送出させ、二次転写装置 22 により該合成カラー画像（カラー転写像）を該シート（記録紙）上に転写（二次転写）することにより、該シート（記録紙）上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 50 上の残留トナーは

、中間転写体クリーニング装置 17 によりクリーニングされる。

【0184】

カラー画像が転写され形成された前記シート（記録紙）は、二次転写装置 22 により搬送されて、定着装置 25 へと送出され、定着装置 25 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像（カラー転写像）が該シート（記録紙）上に定着される。その後、該シート（記録紙）は、切換爪 55 で切り換えて排出口ラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされ、あるいは、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

【0185】

本発明の画像形成装置及び画像形成方法では、クリーニング性に優れ、高画質が得られる、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有する本発明の前記トナーを用いているので、高画質な画像を効率よく形成できる。

【実施例】

【0186】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

【0187】

（製造例 1）

- 油相の調製 -

以下のようにして、製造例 1 の油相を調製した。

【0188】

- 未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 質量部、ビスフェノール A プロピオンオキサイド 3 モル付加物 529 質量部、テレフタル酸 208 質量部、アジピン酸 46 質量部、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を投入し、常圧下、230 にて 8 時間反応させた。次いで、該反応液を 10 ~ 15 mmHg の減圧下にて 5 時間反応させた後、反応容器中に無水トリメリット酸 44 質量部を添加し、常圧下、180 にて 2 時間反応させて、未変性ポリエステルを合成した。

得られた未変性ポリエステルは、数平均分子量（Mn）が 2,600、重量平均分子量（Mw）が 5,800、ガラス転移温度（Tg）が 45、酸価が 24 であった。

【0189】

- マスターバッチ（MB）の調製 -

水 1200 質量部、カーボンブラック（「PB-k7: Printex 60」、デグサ社製、DBP 吸油量 = 114 ml / 100 g、pH = 7）540 質量部、及びポリエステル樹脂 1200 質量部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合した。該混合物を二本ロールで 150 にて 30 分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン社製）で粉碎して、マスターバッチを調製した。

【0190】

- プレポリマーの合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 質量部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 質量部、テレフタル酸 283 質量部、無水トリメリット酸 22 質量部、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕込み、常圧下で、230 にて 8 時間反応させた。次いで、10 ~ 15 mmHg の減圧下で、5 時間反応させて、中間体ポリエステルを合成した。

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量（Mn）が 2,100、重量平均分子量（Mw）が 9,500、ガラス転移温度（Tg）が 55、酸価が 0.5、水酸基価が 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル

10

20

30

40

50

410質量部、イソホロンジイソシアネート89質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、100にて5時間反応させて、プレポリマー（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体）を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.74質量%であった。

【0191】

- ケチミン（前記活性水素基含有化合物）の合成 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン170質量部及びメチルエチルケトン75質量部を仕込み、50にて5時間反応を行い、ケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）を合成した。

得られたケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）のアミン価は418であった。

【0192】

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記未変性ポリエステル300質量部、カルナウバワックス90質量部、ライスワックス10質量部、及び酢酸エチル1000質量部を仕込み、攪拌下、79まで昇温し、溶解させた後、一気に4まで急冷した。これをピーズミル（「ウルトラビスコムル」、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアピーズを80体積%充填した条件で3パスして、体積平均粒径0.6μmのワックス分散液を得た。次いで、該ワックス分散液に、前記マスターバッチ500質量部、及び前記未変性ポリエステルの70質量%酢酸エチル溶液640質量部を添加し、10時間混合した後、上記同様の条件のピーズミルで5パスし、分散させ、酢酸エチルを加えて固形分濃度（130、30分）50質量%の原料溶解液を得た。

【0193】

反応容器中に、前記原料溶解液73.2質量部、前記プレポリマー6.6質量部、及び前記ケチミン化合物0.48質量部を仕込み、充分混合して、油相を調製した。

【0194】

- 油相の粘性 -

得られた油相について、以下のようにしてCasson降伏値及び構造粘性を測定した。結果を表1に示す。

【0195】

< Casson降伏値の測定 >

前記油相のCasson降伏値をハイシェア粘度計（「AR2000」、TAインスツルメンツ社製）により測定した。測定条件は、25にて、40mm平行プレート、ギャップ1.000mmで流動曲線を測定し、下記数式1で表されるCasson近似式を用いて計算して求めた。

【数2】

$$\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_0} = \sqrt{E_{ta} \times D} \quad \text{数式 1}$$

ただし、前記数式1中、 $\tau$ は剪断応力、 $\tau_0$ は降伏値、 $E_{ta}$ は塑性粘度、 $D$ は剪断速度を表す。

その結果、前記油相のCasson降伏値は10.5Paであった。

【0196】

< 構造粘性の測定 >

前記油相の構造粘性をハイシェア粘度計（「AR2000」、TAインスツルメンツ社製）により測定した。測定条件は、30、40mm平行プレート、ギャップ0.500mm、剪断速度は2分間で0~1,800(1/s)まで測定した後、更に1,800~0(1/s)まで2分間かけて測定し、流動曲線（ヒステリシスカーブ）から、その構造粘性を求めた。その結果、構造粘性を有する非ニュートニアン粘性を示し、該構造粘性はチクソトロピーであった。

【0197】

（製造例2~4）

10

20

30

40

50

- 油相の調製 -

製造例 1 において、マスターバッチにおけるカーボンブラック及び樹脂を、表 1 に示す顔料及び樹脂に代えたマスターバッチを使用し、原料溶解液における固形分濃度を、表 1 に示す固形分濃度に調製した以外は、製造例 1 と同様な方法により、製造例 2 ~ 4 の油相を調製した。得られた油相の Casson 降伏値及び構造粘性を、製造例 1 と同様な方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 8 】

( 製造例 5 )

- 油相の調製 -

製造例 3 において、マスターバッチの使用量を 2 5 0 0 質量部に、原料溶解液における固形分濃度を 7 0 質量% に、それぞれ変えた以外は、製造例 3 と同様な方法により、製造例 5 の油相を調製した。得られた油相の Casson 降伏値及び構造粘性を、製造例 1 と同様な方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 9 】

【表 1】

油相	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
顔料 (製造会社名)	PB-k7 (デグサ)	PY155 (クラリアント)	PR269 (大日本インキ)	PB15:3 (大日精化)	PY155 (クラリアント)
樹脂	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
固形分濃度 (質量%)	50	53	55	40	75
Casson降伏値 (Pa)	10.5	25.3	19.9	0.9	240
構造粘性	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー

【 0 2 0 0 】

( 実施例 1 )

- 油滴の形成 -

製造例 1 で調製した油相を用い、以下のようにして油滴を形成し、トナーを製造した。

【 0 2 0 1 】

- - 水相の調製 - -

- - - 微粒子分散液の調製 - - -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水 6 8 3 質量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(「エレミノールRS-30」、三洋化成工業株式会社製) 1 1 質量部、スチレン 8 3 質量部、メタクリル酸 8 3 質量部、アクリル酸ブチル 1 1 0 質量部、及び過硫酸アンモニウム 1 質量部を仕込み、4 0 0 回転/分で 1 5 分間攪拌し、白色の乳濁液を得た。該乳濁液を加熱して、系内温度 7 5 まで昇温して 5 時間反応させた。次いで、1 質量% 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 質量部を添加し、7 5 にて 5 時間熟成して、ビニル系樹脂粒子(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液(微粒子分散液)を調製した。

得られた微粒子分散液に含まれる微粒子の体積平均粒径を、レーザー光散乱法を用いた粒径分布測定装置(「LA-920」、堀場製作所製)により測定したところ、1 0 5 n mであった。また、該微粒子分散液の一部を乾燥して樹脂分を単離し、該樹脂分のガラス転移温度(Tg)を測定したところ、5 9 であり、重量平均分子量(Mw)を測定したところ 1 5 0 , 0 0 0 であった。

【 0 2 0 2 】

水 9 9 0 質量部、前記微粒子分散液 8 3 質量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 質量% 水溶液(「エレミノールMON-7」、三洋化成工業株

10

20

30

40

50

式会社製) 37質量部、及び酢酸エチル90質量部を、混合攪拌し、乳白色の液体(水相)を得た。

【0203】

- 乳化乃至分散 -

製造例1で得られた前記油相80.48質量部に、前記水相120質量部を加え、TK式ホモキサー(特殊機化製)で、回転数13,000rpmにて1分間混合して、油滴を含む乳化スラリーを調製した。

【0204】

<収斂>

得られた乳化スラリーを、室温にてゆっくり攪拌し、1時間にわたって収斂を行った。乳化スラリー(油滴)の1時間経過後のCasson降伏値及び構造粘性を測定した。結果を表2に示す。

10

【0205】

<有機溶媒の除去>

攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記収斂後の乳化スラリーを仕込み、30にて1時間脱溶剤した後、60にて5時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

【0206】

- 洗浄・乾燥 -

前記分散スラリー100質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモキサーで混合(回転数12,000rpmにて10分間)した後濾過する操作を3回行い、最終濾過ケーキを得た。

20

得られた最終濾過ケーキを循環乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い、実施例1のトナー母体粒子を得た。

【0207】

- 外添剤処理 -

得られた実施例1のトナー母体粒子100質量部に対し、外添剤としての疎水性シリカ0.7質量部と、疎水化酸化チタン0.3質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)を用いて混合処理し、実施例1のトナーを製造した。

得られたトナーを走査型電子顕微鏡(SEM)FE-SEM(「S-4200」、日立製作所製)により観察した。このときのSEM写真を図1Aに示す。該SEM写真から、実施例1のトナーは、ジャガイモ形状をしており、球状粒子の直径R( $\mu$ m)と、該球状粒子同士の間隙部分の深さ方向の長さL( $\mu$ m)とを求めた結果、いずれも、 $0.1R < L < 1.0R$ を満たしていた。

30

【0208】

得られたトナーについて、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)、個数平均粒径(D<sub>n</sub>)、粒度分布(体積平均粒径(D<sub>v</sub>)/個数平均粒径(D<sub>n</sub>))、平均円形度、を下記方法により測定した。結果を表3に示す。

【0209】

<トナー粒径>

トナーの体積平均粒径(D<sub>v</sub>)及びトナーの個数平均粒径(D<sub>n</sub>)は、粒度測定器(「マルチサイザーII」;ベックマン・コールター社製)を用い、アパーチャー径100 $\mu$ mで測定した。これらの結果から粒度分布(体積平均粒径(D<sub>v</sub>)/個数平均粒径(D<sub>n</sub>))を算出した。その結果、体積平均粒径は5.5 $\mu$ m、個数平均粒径は4.9 $\mu$ m粒度分布(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)は1.12であった。

40

【0210】

<平均円形度>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置(「FPIA-1000」、東亜医用電子株式会社製)を用いて計測した。具体的には、容器中に、予め不純固形物を除去した水100~150mlに分散剤としての界面活性剤(アルキルベンゼンスフオン酸塩)を0.1~0.5ml添加し、更に、各トナーを0.1~0.5g添加して分散させた。得

50

られた分散液を超音波分散器（本多電子株式会社製）で約1～3分間分散処理して、分散液の濃度を3,000～10,000個/μlとしてトナーの形状及び分布を測定した。これらの測定結果から平均円形度を算出した。その結果、平均円形度は0.978であった。

【0211】

（実施例2～5）

実施例1において、製造例1の油相を、それぞれ製造例2～5の油相に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例2～5のトナー母体粒子を作製し、外添剤処理を行い、実施例2～5のトナーを製造した。また、実施例1と同様にして諸物性等を測定した。結果を表2及び表3に示す。

また、実施例2～5のトナーのSEM写真から、実施例2から5のトナーは、ジャガイモ形状をしており、球状粒子の直径R(μm)と、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さL(μm)とを求めた結果、いずれも、 $0.1R < L < 1.0R$ を満たしていた。

【0212】

（実施例6）

- 油滴の形成 -

以下のようにして、油相と水相とを調製し、油滴を形成し、トナーを製造した。

【0213】

- - 油相の調製 - -

- - - マスターバッチ(MB)の調製 - - -

水1200質量部、顔料(「PY155」；クラリアント社製)540質量部、及びポリエステル樹脂1200質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)を用いて混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー(ホソカワミクロン社製)で粉碎して、マスターバッチを調製した。

【0214】

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、カルナウバワックス90質量部、ライスワックス10質量部、及びトルエン300質量部を仕込み、攪拌下、80まで昇温し、溶解させた後、一気に4まで急冷した。これをビーズミル(「ウルトラビスコムル」、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填した条件で5パスして、体積平均粒径0.6μmのワックス分散液を得た。次いで、該ワックス分散液に、前記マスターバッチ600質量部を添加し、10時間混合した後、上記同様の条件のビーズミルで5パスした。これを、攪拌棒及び温度計をセットした別の容器に100質量部採り、更にスチレン70質量部、メタクリル酸5質量部、n-ブチルアクリレート25質量部、及びジアルキルサルチル酸金属化合物(前記帯電制御剤)5質量部を加え、TK式ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて、10,000rpmで均一に溶解乃至分散させた。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)5質量部を溶解させ、重合性単量体組成物の油相を調製した。

【0215】

- - 油相の粘性 - -

得られた油相について、Casson降伏値及び構造粘性を測定した。該Casson降伏値は1.0Paであり、構造粘性を有していた。該構造粘性はチクソトロピーであった。

【0216】

- - 水相の調製 - -

イオン交換水350質量部、及び0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液230質量部を60に加温した後、TK式ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌した。これに、1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液34質量部を徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水分散体の水相を調製した。

【0217】

10

20

30

40

50

得られた水相に、前記油相を投入し、窒素雰囲気下、60 にてTK式ホモミキサーで11,000rpm、3分間攪拌し、重合性単量体組成物（前記油滴）を造粒した。

【0218】

<収斂>

得られた重合性単量体組成物を、パドル攪拌翼でゆっくり攪拌しながら1時間にわたって収斂を行った。重合性単量体組成物（油滴）の1時間経過後のCasson降伏値及び構造粘性を測定した。結果を表3に示す。

【0219】

収斂後の重合性単量体組成物を、80 に昇温し、10時間反応させた後、減圧下、残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をさせて、イエロー色のトナー母体粒子を得た。

10

【0220】

- 外添剤処理 -

得られた実施例6のトナー母体粒子に対し、実施例1と同様な方法により、外添剤処理を行い、実施例6のトナーを製造した。

【0221】

得られたトナーについて、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)、個数平均粒径(D<sub>n</sub>)、粒度分布(体積平均粒径(D<sub>v</sub>)/個数平均粒径(D<sub>n</sub>))、及び平均円形度を、実施例1と同様な方法により測定した。結果を表3に示す。

また、実施例6のトナーのSEM写真から、実施例6のトナーは、ジャガイモ形状をしており、球状粒子の直径R(μm)と、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さL(μm)とを求めた結果、いずれも、0.1R < L < 1.0Rを満たしていた。

20

【0222】

(比較例1)

実施例5において、製造例5で得られた油相の固形分濃度を50質量%に変えた以外は、実施例5と同様な方法により、トナー母体粒子を作製し、外添剤処理を行い、比較例1のトナーを製造した。また、実施例1と同様にして諸物性等を測定した。結果を表3に示す。

得られたトナーを走査型電子顕微鏡(SEM)FE-SEM(「S-4200」;日立製作所製)により観察した。このときのSEM写真を図10に示す。該SEM写真から、比較例1のトナーは、形状が真球状であることが確認された。

30

【0223】

(比較例2)

特開2001-66820号公報の実施例1と同様にして、比較例2のトナーを調製した。

得られたトナーを走査型電子顕微鏡(SEM)FE-SEM(「S-4200」;日立製作所製)により観察した。このSEM写真から、比較例2のトナーは、形状が真球状であることが確認された。

【0224】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
油相No.	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
油相のCasson降伏値(Pa)	10.5	25.3	19.9	0.9
油相の構造粘性	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー
固形分濃度(質量%)	50	53	55	40
収斂の際の 油滴のCasson降伏値(Pa)	21	110	85	20
収斂の際の油滴の粘性	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー	チクソトロピー
平均円形度	0.978	0.965	0.973	0.974
体積平均粒径Dv( $\mu\text{m}$ )	5.5	6.1	5.8	5.4
個数平均粒径Dn( $\mu\text{m}$ )	4.9	5.2	5.0	4.9
粒度分布(Dv/Dn)	1.12	1.17	1.16	1.10

【0225】

【表 3】

	実施例5	実施例6	比較例1
油相No.	製造例5	—	製造例5
油相のCasson降伏値(Pa)	240	1.0	0.11
油相の構造粘性	チクソトロピー	チクソトロピー	ニュートニアン
固形分濃度(質量%)	75	—	50
収斂の際の 油滴のCasson降伏値(Pa)	6500	2.311	0.12
収斂の際の油滴の粘性	チクソトロピー	チクソトロピー	ニュートニアン
平均円形度	0.938	0.971	0.988
体積平均粒径Dv( $\mu\text{m}$ )	7.8	7.5	5.3
個数平均粒径Dn( $\mu\text{m}$ )	6.4	6.0	4.7
粒度分布(Dv/Dn)	1.22	1.25	1.13

【0226】

次に、外添剤処理済の実施例1～6及び比較例1～2の各トナー5質量%と、シリコン樹脂で被覆した平均粒径40 $\mu\text{m}$ の銅-亜鉛フェライトキャリア95質量%とから常法により実施例1～6及び比較例1～2の各現像剤を製造した。

【0227】

得られた各現像剤を用いて、以下のようにして、(a)クリーニング性、(b)定着性、(c)画像濃度、及び(d)耐割れ性を評価した。結果を表4に示す。

【0228】

(a) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーを、スコッチテープ(住友スリーエム株式会社製)を用いて白紙に移し、これをマクベス反射濃度計(RD514型)で測定し、下記基準に基づいて、クリーニング性を評価した。

〔評価基準〕

(良好) : ブランクとの差が0.01以下である。

×(不良) : ブランクとの差が0.01を超える。

【0229】

(b) 定着性(オフセット発生温度及び定着下限温度)

タンデム型カラー画像形成装置(imagio Neo 450、株式会社リコー製)

、普通紙（「TYPE 6200」；株式会社リコー製）、及び厚紙の転写紙（「複写印刷用紙<135>」；NBSリコー製）を用い、定着性（オフセット未発生温度及び定着下限温度）を評価した。なお、前記タンデム型カラー画像形成装置は、A4サイズの内紙を、毎分45毎連続印刷することが可能である。

【0230】

<オフセット発生温度>

画像形成は、前記タンデム型カラー画像形成装置を用いて、前記普通紙に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各単色、及び中間色としてレッド、ブルー、及びグリーンのパタ画像を各単色で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を定着ベルト（加熱ローラ）の温度を変えて定着し、オフセットの発生する定着温度の下限値（オフセット発生温度）を測定した。

10

【0231】

<定着下限温度>

画像は、前記タンデム型カラー画像形成装置を用いて、前記厚紙をセットし、複写テストを行った。得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0232】

(c) 画像濃度

タンデム型カラー画像形成装置（「imaggio Neo 450」；株式会社リコー製）を用いて、転写紙（「タイプ 6200」；株式会社リコー製）に各現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のパタ画像を定着ローラの表面温度が $160 \pm 2$ で形成した。得られたパタ画像における任意の5箇所の画像濃度を、分光計（「938 スペクトロデンストメータ、X-Rite社製」）を用いて測定した。画像濃度値は、5箇所の画像濃度の平均値で示した。なお、得られた画像濃度値が高い程、画像濃度が高く、高濃度の画像が形成できることを意味し、画像濃度が1.4以上であると、実用可能なレベルであると認められる。

20

【0233】

(d) 耐割れ性試験

各現像剤50gを100mlの瓶（日電理化社製）に入れ、ペイントコンディショナーを用いて、50Hz、30分間の条件で攪拌した後、電界分離によりトナーを分離し、走査電子顕微鏡（SEM）観察を行った。このSEM観察において、トナー1000個中における、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合（%）で割れ性を評価した。なお、数字が大きいほど耐割れ性が劣ることを示す。

30

【0234】

【表4】

	クリーニング性			定着性		画像濃度	耐割れ性
	スタート	1万枚後	10万枚後	定着下限 温度(°C)	オフセット発生 温度(°C)	10万枚後	
実施例1	○	○	○	140	220以上	1.51	0%
実施例2	○	○	○	140	220以上	1.48	0%
実施例3	○	○	○	145	220以上	1.46	0%
実施例4	○	○	○	140	220以上	1.50	0%
実施例5	○	○	○	140	220以上	1.53	0%
実施例6	○	○	○	140	220以上	1.49	0%
比較例1	×	×	×	140	220以上	1.35	0%
比較例2	×	×	×	165	200	1.28	19%

40

表2～4の結果より、以下のことが明らかである。即ち、実施例1～6では、小粒径かつ異形化したトナーが得られた。また、該トナーは、クリーニング性に優れ、低温定着性も良好であり、画像濃度の評価結果も良好で、高画質が得られることが判った。

50

一方、比較例 1 及び 2 で得られたトナーは、真球状であり、クリーニング性に劣ることが判った。また、比較例 2 のトナーは耐割れ性が劣ることが認められる。

## 【 0 2 3 5 】

(合成例 1)

- 結晶性ポリエステル樹脂 ( 1 ) の合成 -

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を備えた 5 リットルの四つ口フラスコに、1, 4 - ブタンジオール 2 0 7 0 g、フマル酸 2 5 3 5 g、無水トリメリット酸 2 9 1 g、及びヒドロキノン 4 . 9 g を入れ、1 6 0 で 5 時間反応させた後、2 0 0 に昇温して 1 時間反応させた。更に、8 . 3 k P a にて 1 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 ( 1 ) を合成した。

得られた結晶性ポリエステル樹脂の D S C の吸熱ピーク温度は 1 2 3 、オルトジクロロベンゼン可溶分の G P C による分子量分布は、重量平均分子量 ( M w ) で 2 , 1 0 0、数平均分子量 ( M n ) で 7 1 0、M w / M n で 2 . 9 6 であった。また、赤外吸収スペクトルにおいて、オレフィンの  $\delta$  C H (面外変角振動) に基づく吸収を測定したところ、9 7 0  $\text{cm}^{-1}$  であった。

## 【 0 2 3 6 】

(合成例 2 ~ 7)

- 結晶性ポリエステル樹脂 ( 2 ) ~ ( 7 ) の合成 -

合成例 1 において、アルコール成分及び酸性分の種類、使用量を表 4 に示すように変えた以外は、合成例 1 と同様な方法により、合成例 2 ~ 7 の結晶性ポリエステル樹脂 ( 2 ) ~ ( 7 ) を合成した。得られた結晶性ポリエステル樹脂の特性を表 5 に示す。

## 【 0 2 3 7 】

## 【表 5】

結晶性 ポリエステル	Tm (°C)	DSC吸熱 ピーク(°C)	Mw	Mn	Mw /Mn	$\delta$ C H ( $\text{cm}^{-1}$ )
合成例 1	-	123	2,100	710	2.96	970
合成例 2	128	130	3,500	900	3.89	970
合成例 3	139	140	2,800	800	3.50	968
合成例 4	113	119	3,300	700	4.71	970
合成例 5	94	100	1,500	800	1.88	970
合成例 6	91	99	11,900	2,400	4.96	999
合成例 7	55	53	9,735	3,425	2.84	961

## 【 0 2 3 8 】

(調製例 1)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液 ( 1 ) の調製 -

金属製 2 L 容器に、合成例 5 で合成した前記結晶性ポリエステル樹脂 ( 5 ) を 1 0 0 g、及び酢酸エチル 4 0 0 g を採り、7 9 で加熱溶解させた後、氷水浴中で冷却した。これに、ガラスビーズ (直径 3 mm) 5 0 0 m l を加え、バッチ式サンドミル装置 (カンペハピオ社製) で 1 0 時間粉碎を行った後、酢酸エチルを一部留去し、体積平均粒径が 0 .

4  $\mu\text{m}$ 、固形分濃度 50 質量%の結晶性ポリエステル樹脂分散液(1)を得た。

【0239】

(調製例2~6)

- 結晶性ポリエステル樹脂分散液(2)~(6)の調製 -

調製例1において、分散条件を表6に示すように変えた以外は、調製例1と同様な方法により、調製例2~6の結晶性ポリエステル樹脂分散液(2)~(6)を調製した。

【0240】

【表6】

結晶性ポリエステル分散液No.	結晶性ポリエステルNo.	有機溶媒	溶解温度(°C)	粉碎時間(hr)	体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )
(1):調製例1	(5):合成例5	酢酸エチル	79	10	0.4
(2):調製例2	(2):合成例2	メチルエチルケトン	80	30	0.7
(3):調製例3	(3):合成例3	トルエン	110	60	0.9
(4):調製例4	(4):合成例4	酢酸エチル	79	45	0.6
(5):調製例5	(6):合成例6	酢酸エチル	79	18	0.4
(6):調製例6	(7):合成例7	酢酸エチル	79	8	0.3

10

【0241】

(製造例6)

- 油相の調製 -

- 未変性ポリエステル(低分子ポリエステル)の合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229質量部、ビスフェノールAプロピオンオキサイド3モル付加物529質量部、テレフタル酸208質量部、アジピン酸46質量部、及びジブチルチンオキサイド2質量部を投入し、常圧窒素気流下にて、230で8時間縮合反応した。更に10~15mmHgの減圧下で脱水しながら5時間反応を継続した後、無水トリメリット酸44質量部を添加し、常圧下、180で2時間反応し、未変性ポリエステルを得た。

。

得られた未変性ポリエステルは、数平均分子量( $M_n$ )が2,500、重量平均分子量( $M_w$ )が6,700、ガラス転移温度( $T_g$ )が43、酸価が25であった。

30

【0242】

- マスターバッチ(MB)の調製 -

着色剤としてのカーボンブラック(「PBk-7 Printex」、デグサ社製)540質量部(DBP吸油量114ml/100g、pH10)、ポリエステル樹脂(「RS801」、三洋化成工業株式会社製、酸価=10、重量平均分子量( $M_w$ )=20,000、ガラス転移温度( $T_g$ )=64)1200質量部、及び水1200質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山株式会社製)で混合した。該混合物を二本ロールで150にて30分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー(ホソカワミクロン社製)で直径1mmの大きさに粉碎して、マスターバッチを調製した。

40

【0243】

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、前記未変性ポリエステル378質量部、カルナバワックス92質量部、CCA(「サリチル酸金属錯体E-84」、オリエント化学工業株式会社製)22質量部、及び酢酸エチル947質量部を仕込み、攪拌下、80まで昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間かけて30まで冷却した。次いで、反応容器中に、前記マスターバッチ500質量部、及び酢酸エチル500質量部を仕込み、1時間混合して原料溶解液を得た。

得られた原料溶解液1324質量部を反応容器に移し、ビーズミル(「ウルトラビスコムイル」、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、及び0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填した条件で3パスして、前記カーボ

50

ンブラック、及びカルナバワックスの分散を行った。次いで、該分散液に前記未変性ポリエステル<sup>6</sup>の65質量%酢酸エチル溶液1042.3質量部を添加した。上記同様の条件のビーズミルで1パスし、分散させ、油相を調製した。得られた油相の固形分濃度は(130、30分)は、50質量%であった。

【0244】

(製造例7)

- 油相の調製 -

製造例6において、未変性ポリエステル樹脂の65質量%酢酸エチル溶液1042.3質量部と共に、結晶性ポリエステル樹脂分散液(1)200質量部を添加し、更に酢酸エチルの一部を蒸発させた以外は、製造例6と同様な方法により、製造例7の油相を調製した。

【0245】

(製造例8~12)

- 油相の調製 -

製造例7において、結晶性ポリエステル樹脂分散液(1)を、表7に示す結晶性ポリエステル樹脂分散液(2)~(6)にそれぞれ代え、更に、表7に示す固形分濃度に調製した以外は、製造例7と同様な方法により、製造例8~12の油相を調製した。

【0246】

【表7】

油相(油滴)	結晶性ポリエステル分散液No.	固形分濃度 (質量%)
製造例6	—	50
製造例7	(1):調製例1	79
製造例8	(2):調製例2	79
製造例9	(3):調製例3	55
製造例10	(4):調製例4	63
製造例11	(5):調製例5	70
製造例12	(6):調製例6	37

【0247】

(実施例7)

- トナーの製造 -

製造例6で得た油相を用い、以下のようにしてトナーを製造した。

【0248】

- 微粒子分散液の調製 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水683質量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(「エレミノールRS-30」、三洋化成工業株式会社製)11質量部、スチレン83質量部、メタクリル酸83質量部、アクリル酸ブチル110質量部、及び過硫酸アンモニウム1質量部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌し、白色の乳濁液を得た。該乳濁液を加熱して、系内温度75℃まで昇温して5時間反応させた。次いで、1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30質量部を添加し、75℃にて5時間熟成してビニル樹脂粒子(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)の水性分散液(微粒子分散液)を調製した。

得られた微粒子分散液に含まれる微粒子の体積平均粒径を、レーザー光散乱法を用いた粒径分布測定装置(「LA-920」、堀場製作所製)により測定したところ、105nmであった。また、該微粒子分散液の一部を乾燥して樹脂分を単離し、該樹脂分のガラス転移温度(Tg)を測定したところ、59℃であり、重量平均分子量(Mw)を測定した

ところ 150,000 であった。

【0249】

- 水相（水系媒体）の調製 -

水 990 質量部、前記微粒子分散液 83 質量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5 質量% 水溶液（「エレミノール MON-7」、三洋化成工業株式会社製）37 質量部、及び酢酸エチル 90 質量部を、混合攪拌し、乳白色の液体（水相）を得た。

【0250】

- プレポリマーの合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 質量部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 質量部、テレフタル酸 283 質量部、無水トリメリット酸 22 質量部、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕込み、常圧下で、230 にて 8 時間反応させた。次いで、10 ~ 15 mHg の減圧下で、5 時間反応させて、中間体ポリエステルを合成した。

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量（ $M_n$ ）が 2,100、重量平均分子量（ $M_w$ ）が 9,500、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が 55、酸価が 0.5、水酸基価が 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル 410 質量部、イソホロンジイソシアネート 89 質量部、及び酢酸エチル 500 質量部を仕込み、100 にて 5 時間反応させて、プレポリマー（前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体）を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.53 質量% であった。

【0251】

- ケチミン（前記活性水素基含有化合物）の合成 -

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン 170 質量部及びメチルエチルケトン 75 質量部を仕込み、50 にて 5 時間反応を行い、ケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）を合成した。

得られたケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）のアミン価は 418 であった。

【0252】

- 乳化・分散（油滴の形成） -

反応容器中に、前記油相 664 質量部、前記プレポリマー 109.4 質量部、及び前記ケチミン化合物 4.6 質量部を仕込み、TK 式ホモミキサー（特殊機化製）を用いて 5,000 rpm にて 1 分間混合して、乳化油相（前記油滴）を得た。該乳化油相に前記水相 1200 質量部を加え、TK 式ホモミキサー（特殊機化製）を用い、攪拌羽根の周速 18.4 m/s で 20 分間混合して乳化スラリーを調製した。

次に、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、前記乳化スラリーを仕込み、30 にて 1 時間脱溶剤した後、45 にて 4 時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

前記乳化油相の固形分濃度は 50 質量% であった。また、該乳化油相の粘度を下記方法により測定した。結果を表 8 に示す。

【0253】

< 粘度の測定 >

前記乳化油相の粘度をブルックフィールド社製回転粘度計（DV-E VISCOMETER: HADVE 115 型）を用いて測定した。測定条件は、25 にて、5 rpm の回転数で測定し、粘度比は、同一の乳化油相を用いて、50 rpm の回転数での粘度を測定し、下記式を用いて計算して求めた。その結果、前記乳化油相の粘度は 3.5 Pa·s、粘度比は 3.2 であった。

< 粘度比の式 >

$$\text{粘度比} = \text{粘度} (5 \text{ rpm}) / \text{粘度} (50 \text{ rpm})$$

【0254】

- 洗浄・乾燥 -

前記分散スラリー 100 質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 100 質量部を添加し、混合した後濾過した。該濾過ケーキに 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液 100 質量部を加え、混合した後濾過した。該濾過ケーキに 10 質量%塩酸 100 質量部を加え、混合した後濾過した。更に、この濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を加え、混合した後濾過する操作を 2 回行い、最終濾過ケーキを得た。

【0255】

ここで、得られた最終濾過ケーキを循風乾燥機にて 45 で 48 時間乾燥し、目開き 75  $\mu\text{m}$ メッシュで篩い、実施例 7 のトナーを得た。該トナーを走査型電子顕微鏡 (SEM) FE-SEM (「S-4200」、日立製作所製) により観察した。このときの SEM 写真を図 11A 及び図 11B に示す。該 SEM 写真から、得られたトナーはジャガイモ形状を有しており、球状粒子の直径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) と、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さ  $L$  ( $\mu\text{m}$ ) とを求めた結果、いずれも、 $0.1R < L < 1.0R$  を満たしていた。

10

なお、図 11A 及び図 11B の SEM 写真の倍率は、それぞれ 1500 倍、3000 倍である。

また、トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ )、個数平均粒径 ( $D_n$ )、( $D_v / D_n$ )、及び平均円形度を実施例 1 と同様な方法により測定した。結果を表 8 に示す。

【0256】

(実施例 8 ~ 13)

- トナーの製造 -

実施例 7 において、製造例 6 の油相を表 8 に示す製造例 7 ~ 12 の油相にそれぞれ代え、乳化油相 (油滴) の粘度、固形分濃度、及び攪拌羽根の周速を表 8 に示すように変えた以外は、実施例 7 と同様な方法により、トナーを製造した。得られたトナーの体積平均粒径 ( $D_v$ )、個数平均粒径 ( $D_n$ )、( $D_v / D_n$ )、及び平均円形度を測定した。結果を表 8 に示す。

20

また、得られた実施例 8 ~ 13 のトナーを SEM 写真により観察した。その結果、実施例 8 ~ 13 のトナーはジャガイモ形状をしており、球状粒子の直径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) と、該球状粒子同士の合着部分の深さ方向の長さ  $L$  ( $\mu\text{m}$ ) とを求めた結果、いずれも、 $0.1R < L < 1.0R$  を満たしていた。

【0257】

(比較例 3)

- トナーの製造 -

実施例 7 において、乳化油相 (油滴) に酢酸エチルを加え、固形分濃度を 25 質量%とし、乳化油相粘度 0.5 Pa·s のときに、周速 4.8 m/s で分散を行った以外は、実施例 7 と同様な方法により、トナーを製造した。得られたトナーの体積平均粒径 ( $D_v$ )、個数平均粒径 ( $D_n$ )、( $D_v / D_n$ )、及び平均円形度を測定した。結果を表 8 に示す。また、比較例 3 のトナーを SEM 写真より観察した。その結果、球状のトナーであることが判った。

30

【0258】

【表 8】

	乳化油相 粘度(Pa・s)	粘度比	乳化油相固形分 濃度(質量%)	周速 (m/s)	平均円形度	平均粒径 Dv(μm)	Dv/Dn
実施例7	3.5	3.2	50	18.4	0.965	7.5	1.11
実施例8	17.5	17.8	78	28.7	0.911	7.8	1.23
実施例9	21.5	8.9	77	11.1	0.975	5.3	1.09
実施例10	6.5	8.9	53	7.1	0.960	3.9	1.14
実施例11	9.8	9.2	61	20.9	0.945	6.5	1.19
実施例12	12.8	13.5	68	14.2	0.923	6.8	1.24
実施例13	1.1	1.1	35	5.5	0.965	4.8	1.15
比較例3	0.5	-	25	4.8	0.985	6.5	1.26

10

## 【0259】

次に、得られた実施例7～13及び比較例3のトナー（トナー母体粒子）100質量部に対し、外添剤としての疎水性シリカ0.7質量部と、疎水化酸化チタン0.3質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）を用いて混合処理して、外添剤処理が施されたトナーを得た。得られたトナーの各種物性値を表9～11に示す。

## 【0260】

- 現像剤の調製 -

次に、外添剤処理済の実施例7～13及び比較例3の各トナー5質量%と、シリコーン樹脂で被覆した平均粒径40μmの銅-亜鉛フェライトキャリア95質量%とから常法により実施例7～13及び比較例3の各現像剤を製造した。

20

## 【0261】

前記各トナー及び得られた各現像剤を用いて、以下のようにして、(a)帯電量、(b)トナーの熱特性、(c)定着性（オフセット未発生温度及び定着下限温度）、(d)画像濃度、(e)地肌汚れ、(f)クリーニング性、(g)フィルミング、(h)耐熱保存性、並びに(i)耐割れ性を測定した。結果を表9～11に示す。

## 【0262】

(a)帯電量

現像剤6gを計量し、該現像剤を密閉可能な金属円柱に仕込み、ブローを行い帯電量を求めた。なお、前記トナーの濃度は、4.5～5.5質量%に調整した。

30

## 【0263】

(b)トナーの熱特性（フローテスター特性）

前記熱特性は、高架式フローテスターCFT500型（島津製作所製）を用いて測定したフローカーブ（図12A～図12B参照）から求めた。ここで、図12A～図12B中、Tsは軟化温度を、Tfbは流出開始温度を、1/2法における溶融温度は1/2法軟化点(F<sub>1/2</sub>)を、それぞれ表す。なお、測定条件は、荷重10kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度3.0/min、ダイ口径0.50mm、ダイ長さ10.0mmで行った。

## 【0264】

(c)定着性（オフセット未発生温度及び定着下限温度）

タンデム型カラー画像形成装置（imagio Neo 450、株式会社リコー製）を用いて、普通紙（「TYPE 6200」、株式会社リコー製）及び厚紙の転写紙（「複写印刷用紙<135>」、株式会社NBSリコー製）を用いて、定着性（オフセット未発生温度及び定着下限温度）を評価した。なお、前記タンデム型カラー画像形成装置は、A4サイズの内紙を、毎分45毎連続印刷することが可能である。

40

## 【0265】

<オフセット未発生温度>

画像形成は、前記タンデム型カラー画像形成装置を用いて、前記普通紙に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各単色、及び中間色としてレッド、ブルー、及びグリ

50

ーンのベタ画像を各単色で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を定着ベルト（加熱ローラ）の温度を変えて定着し、オフセットの発生しない定着温度（オフセット未発生温度）を測定した。

【0266】

<定着下限温度>

画像は、前記前記タンデム型カラー画像形成装置を用いて、前記厚紙をセットし、複写テストを行った。得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0267】

(d) 画像濃度

前記タンデム型カラー画像形成装置（*imagio Neo 450*、株式会社リコー製）を用いて、普通紙（TYPE 6200、株式会社リコー製）に各現像剤の付着量が $1.00 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のベタ画像を定着ローラの表面温度が $160 \pm 2$  で形成した。得られたベタ画像における任意の5箇所の画像濃度を、分光計（938 スペクトロデンシトメータ、X-Rite社製）を用いて測定した。画像濃度値は、5箇所の画像濃度の平均値で示した。なお、得られた画像濃度値が高い程、画像濃度が高く、高濃度の画像が形成できることを意味する。

【0268】

(e) 地肌汚れ

画像形成装置（「*imagio Neo 450*」、株式会社リコー製）を用いて、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を分光計（「938 スペクトロデンシトメータ」、X-ライト社製）で測定した。

【0269】

(f) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーを、スコッチテープ（住友スリーエム株式会社製）を用いて白紙に移し、これをマクベス反射濃度計（RD514型）で測定し、下記基準に基づいて、クリーニング性を評価した。

〔評価基準〕

（良好）：ブランクとの差が0.01以下である。

×（不良）：ブランクとの差が0.01を超える。

【0270】

(g) フィルミング

現像ローラ、又は、感光体上のトナーフィルミングの発生状況の有無を目視で観察し、下記基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

：フィルミングが観られない。

：筋状のフィルミングが観られる。

×：全体的にフィルミングが観られる。

【0271】

(h) 耐熱保存性

50mlのガラス容器に各トナーを充填し、50の恒温槽に20時間放置した。このトナーを室温に冷却し、針入度試験（JIS K2235-1991）により針入度（%）を測定した。密に固めた後のトナーに対する針入度（%）より、下記基準に基づいて耐熱保存性を評価した。

〔評価基準〕

：針入度が60%以上である。

×：針入度が60%未満である。

【0272】

(j) 耐割れ性試験

10

20

30

40

50

各現像剤50gを100mlの瓶(日電理化学硝子株式会社製)に入れ、ペイントコンディショナーを用いて、50Hz、30分間の条件で攪拌した後、電界分離によりトナーを分離し、走査電子顕微鏡(SEM)観察を行った。このSEM観察において、トナー1000個中における、割れ乃至崩壊しているトナーの個数の割合(%)で割れ性を評価した。なお、数字が大きいくほど耐割れ性が劣ることを示す。

【0273】

【表9】

	粒径分布			形状	熱特性	
	体積平均粒径 Dv( $\mu\text{m}$ )	数平均粒径 Dn( $\mu\text{m}$ )	Dv/Dn	平均円形度	軟化温度 Ts( $^{\circ}\text{C}$ )	流出開始温度 Tfb( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例7	7.5	6.75	1.11	0.965	57	106
実施例8	7.8	6.34	1.23	0.911	56	100
実施例9	5.3	4.86	1.09	0.975	58	103
実施例10	3.9	3.42	1.14	0.960	54	91
実施例11	6.5	5.46	1.19	0.945	53	87
実施例12	6.8	5.48	1.24	0.923	54	96
実施例13	4.8	4.17	1.15	0.965	50	82
比較例3	6.5	5.16	1.26	0.985	57	107

【0274】

【表10】

	定着特性		帯電量( $-\mu\text{C}/\text{g}$ )			画像濃度		
	定着下限 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	オフセット未発生 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後
実施例7	140	220以上	28.6	26.2	25.5	1.43	1.42	1.40
実施例8	130	220以上	26.5	24.1	23.9	1.43	1.43	1.41
実施例9	130	220以上	25.3	23.5	22.7	1.42	1.41	1.39
実施例10	125	220以上	27.2	24.5	23.1	1.45	1.42	1.40
実施例11	120	220以上	25.3	22.7	21.6	1.45	1.40	1.38
実施例12	125	220以上	27.6	23.7	21.9	1.43	1.41	1.39
実施例13	115	220以上	26.3	24.3	23.0	1.42	1.41	1.40
比較例3	145	220以上	27.5	25.7	24.2	1.42	1.39	1.38

【0275】

【表11】

	地汚れ			クリーニング性			フィルミング 10万枚後	耐熱保 存性	耐割れ性
	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後			
実施例7	0.00	0.01	0.02	○	○	○	○	○	0%
実施例8	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	0%
実施例9	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	0%
実施例10	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	○	0%
実施例11	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	0%
実施例12	0.01	0.00	0.00	○	○	○	○	○	0%
実施例13	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	0%
比較例3	0.01	0.14	0.25	×	×	×	△	○	17%

【産業上の利用可能性】

【0276】

本発明のトナーは、小粒径かつ複数の球状粒子が合着して形成されたジャガイモ形状を有しているため、クリーニング性に優れ、高品質な画像形成に好適に使用される。本発明のトナーを用いた本発明の現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装

10

20

30

40

50

置及び画像形成方法は、高品質な画像形成に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【0277】

【図1A】図1Aは、実施例1で製造したジヤガイモ形状を有するトナーの電子顕微鏡写真である。

【図1B】図1Bは、図1Aの模式図である。

【図2】図2は、C a s s o n降伏値を示すグラフの一例である。

【図3a】図3aは、大粒径の油滴が非ニュートニアン粘性を示すときの収斂の一例を示す説明図である。

【図3b】図3bは、小粒径の油滴が非ニュートニアン粘性を示すときの収斂の一例を示す説明図である。

【図4】図4は、油滴が非ニュートニアン粘性を示すときの有機溶媒の除去の一例を示す説明図である。

【図5】図5は、本発明のプロセカートリッジの一例を示す概略図である。

【図6】図6は、本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する一の例を示す概略説明図である。

【図7】図7は、本発明の画像形成装置により本発明の画像形成方法を実施する他の例を示す概略説明図である。

【図8】図8は、本発明の画像形成装置（タンデム型カラー画像形成装置）により本発明の画像形成方法を実施する一例を示す概略説明図である。

【図9】図9は、図8に示す画像形成装置における一部拡大概略説明図である。

【図10】図10は、比較例1で製造したトナーのSEM写真である。

【図11A】図11Aは、実施例7で製造したトナーのSEM写真（倍率：1500倍）である。

【図11B】図11Bは、実施例7で製造したトナーのSEM写真（倍率：3000倍）である。

【図12A】図12Aは、熱特性の評価で用いたフローテスターのフローカーブの一例を示すグラフである。

【図12B】図12Bは、熱特性の評価で用いたフローテスターのフローカーブの一例を示すグラフである。

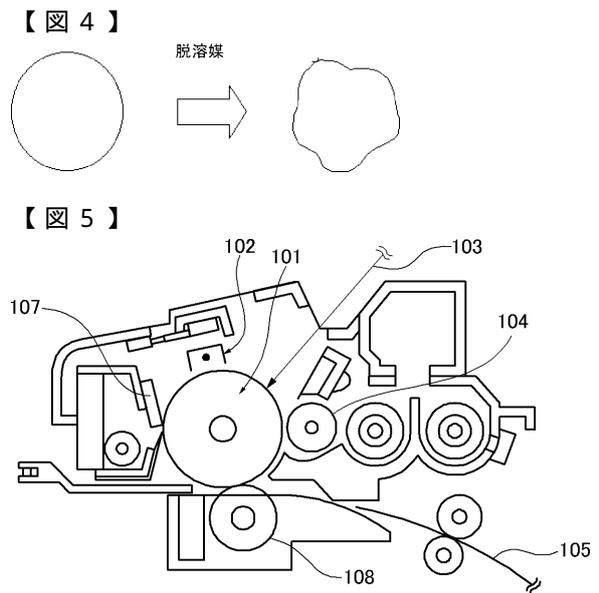
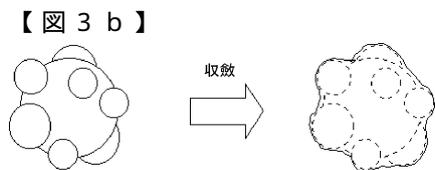
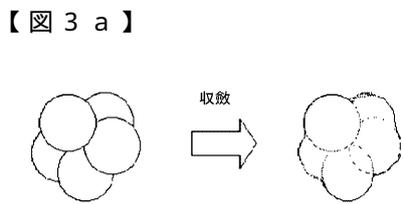
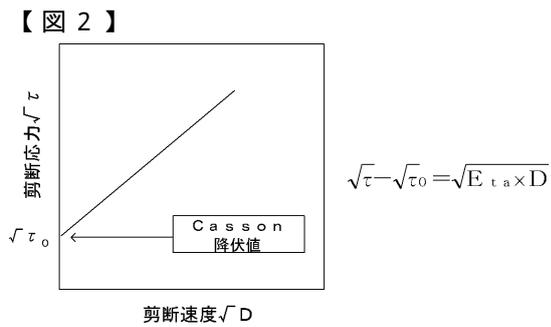
【符号の説明】

【0278】

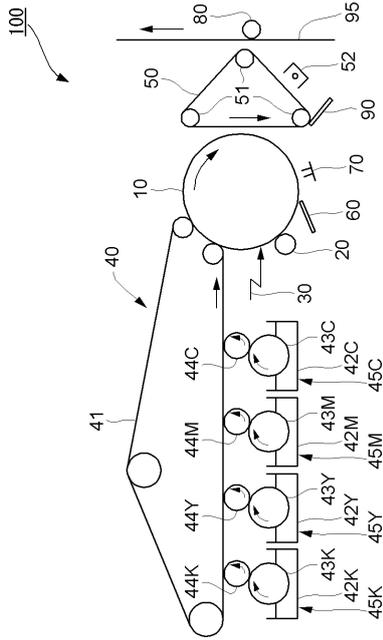
- |     |              |    |
|-----|--------------|----|
| 10  | 感光体（感光体ドラム）  |    |
| 10K | ブラック用感光体     |    |
| 10Y | イエロー用感光体     |    |
| 10M | マゼンタ用感光体     |    |
| 10C | シアン用感光体      |    |
| 14  | 支持ローラ        |    |
| 15  | 支持ローラ        |    |
| 16  | 支持ローラ        | 40 |
| 17  | 中間転写クリーニング装置 |    |
| 18  | 画像形成手段       |    |
| 20  | 帯電ローラ        |    |
| 21  | 露光装置         |    |
| 22  | 二次転写装置       |    |
| 23  | ローラ          |    |
| 24  | 二次転写ベルト      |    |
| 25  | 定着装置         |    |
| 26  | 定着ベルト        |    |
| 27  | 加圧ローラ        | 50 |

2 8	シート反転装置	
3 0	露光装置	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第 1 走行体	
3 4	第 2 走行体	
3 5	結像レンズ	
3 6	読取りセンサ	
4 0	現像装置	
4 1	現像ベルト	
4 2 K	現像剤収容部	10
4 2 Y	現像剤収容部	
4 2 M	現像剤収容部	
4 2 C	現像剤収容部	
4 3 K	現像剤供給ローラ	
4 3 Y	現像剤供給ローラ	
4 3 M	現像剤供給ローラ	
4 3 C	現像剤供給ローラ	
4 4 K	現像ローラ	
4 4 Y	現像ローラ	
4 4 M	現像ローラ	20
4 4 C	現像ローラ	
4 5 K	ブラック用現像器	
4 5 Y	イエロー用現像器	
4 5 M	マゼンタ用現像器	
4 5 C	シアン用現像器	
4 9	レジストローラ	
5 0	中間転写体	
5 1	ローラ	
5 2	分離ローラ	
5 3	定電流源	30
5 5	切換爪	
5 6	排出口ローラ	
5 7	排出トレイ	
5 8	コロナ帯電器	
6 0	クリーニング装置	
6 1	現像器	
6 2	転写帯電器	
6 3	感光体クリーニング装置	
6 4	除電器	
7 0	除電ランプ	40
8 0	転写ローラ	
9 0	クリーニング装置	
9 5	転写紙	
1 0 0	画像形成装置	
1 0 1	感光体	
1 0 2	帯電手段	
1 0 3	露光手段	
1 0 4	現像手段	
1 0 7	クリーニング手段	
1 1 0	ベルト式定着装置	50

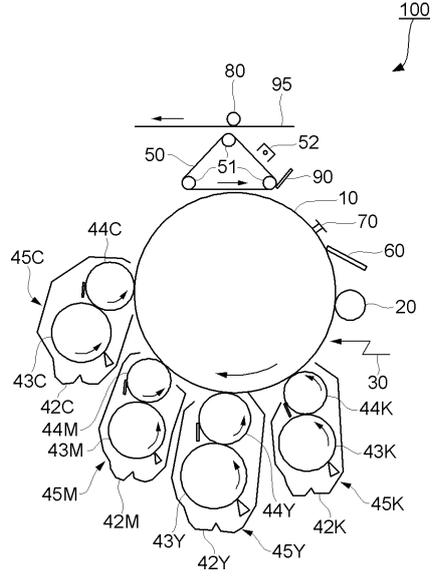
- 1 2 0 タンデム型現像器
- 1 3 0 原稿台
- 1 4 2 給紙ローラ
- 1 4 3 ペーパーバンク
- 1 4 4 給紙カセット
- 1 4 5 分離ローラ
- 1 4 6 給紙路
- 1 4 7 搬送ローラ
- 1 4 8 給紙路
- 1 5 0 複写装置本体
- 2 0 0 給紙テーブル
- 3 0 0 スキャナ
- 4 0 0 原稿自動搬送装置 ( A D F )



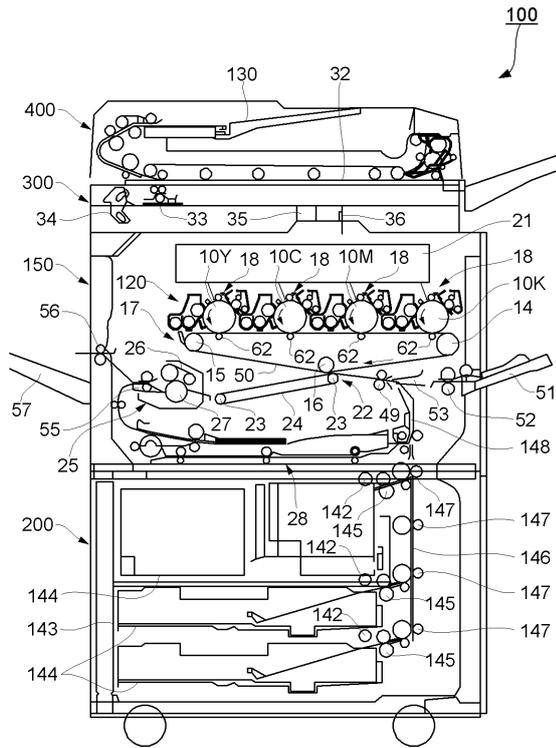
【 図 6 】



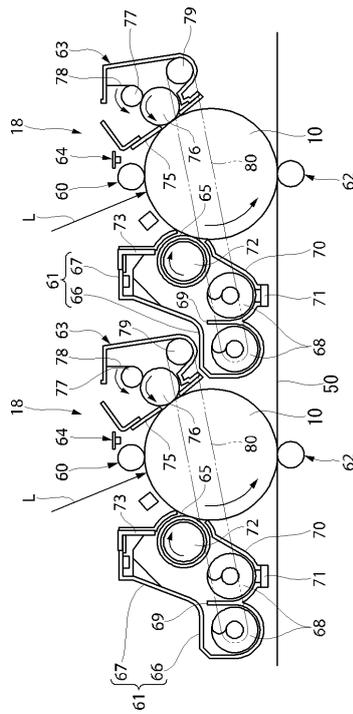
【 図 7 】



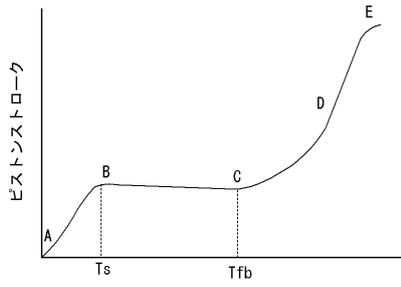
【 図 8 】



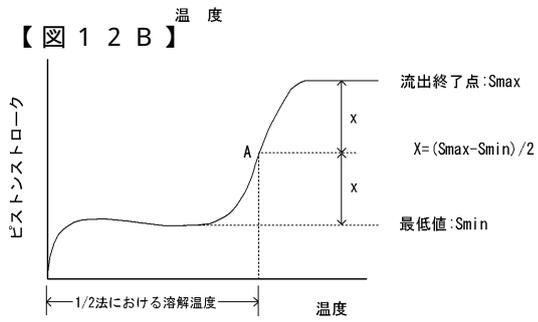
【 図 9 】



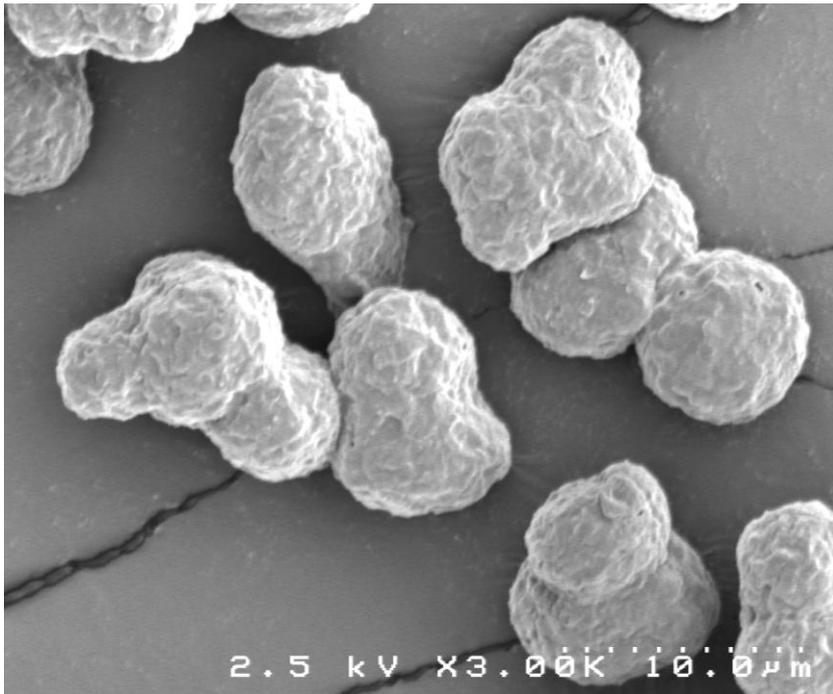
【図 1 2 A】



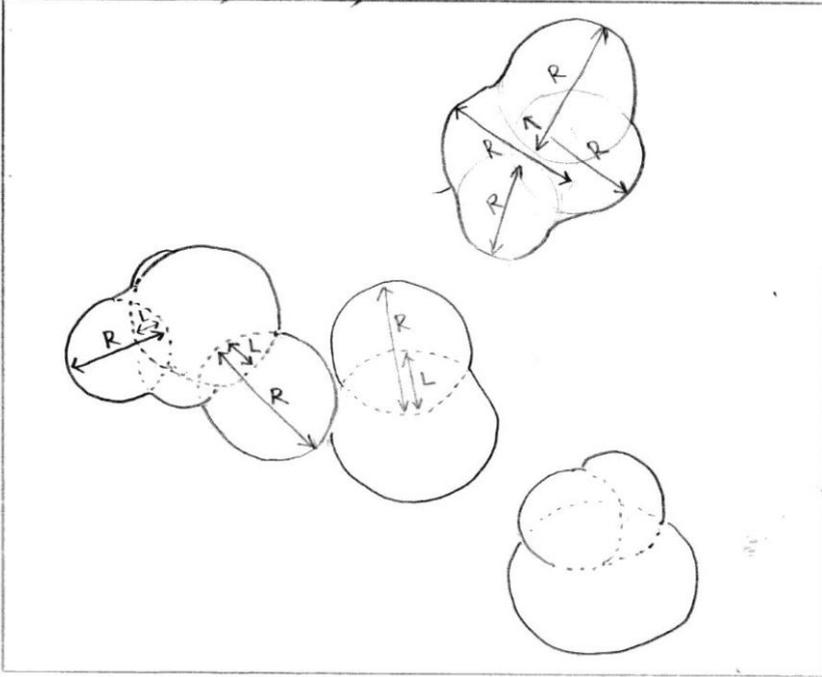
【図 1 2 B】



【図 1 A】



【 1 B】



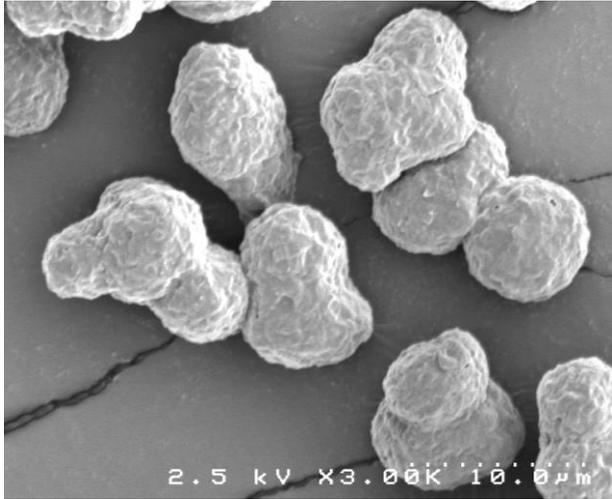
【 1 0】



【 1 1 A】



【 1 1 B】



## フロントページの続き

- (72)発明者 山田 雅英  
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 斉藤 彰法  
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 松岡 園生  
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 井上 竜太  
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 江本 茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

## 合議体

- 審判長 木村 史郎  
審判官 磯貝 香苗  
審判官 住田 秀弘

- (56)参考文献 特開平10-20552(JP,A)  
特開平11-7156(JP,A)  
特開平2002-351139(JP,A)  
特開平5-165253(JP,A)  
特開2002-40709(JP,A)  
特開2003-66649(JP,A)  
特開2003-5557(JP,A)  
特開2001-305796(JP,A)  
特開2002-82485(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G9/00-9/113,9/16