

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-156902

(P2009-156902A)

(43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08	2H005
G03G 15/01 (2006.01)	G03G 15/01 J	2H068
G03G 15/02 (2006.01)	G03G 15/02 101	2H200
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 371	2H300
G03G 9/10 (2006.01)	G03G 9/08 311	
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 147 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-331702 (P2007-331702)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成19年12月25日 (2007.12.25)		株式会社リコー
(31) 優先権主張番号	特願2007-63344 (P2007-63344)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(32) 優先日	平成19年3月13日 (2007.3.13)	(74) 代理人	100116713
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 正己
(31) 優先権主張番号	特願2007-312149 (P2007-312149)	(74) 代理人	100078994
(32) 優先日	平成19年12月3日 (2007.12.3)		弁理士 小松 秀岳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	石川 正彦
			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	富田 正実
			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	

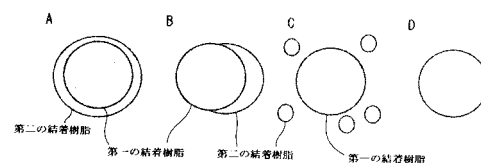
(54) 【発明の名称】 高速のフルカラー画像形成方法、画像形成装置及びトナー

(57) 【要約】

【課題】感光体から中間転写体ならびに中間転写体から画像支持体へのトナーの転写効率を向上させ、各々の転写時に画像欠陥をなくし、高速、高精細、高精度で長期的に再現性の良い画像を出力する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】トナーが少なくとも樹脂および着色剤を含有し、トナーの重量平均粒径が1～6 μmであり、該トナーの表面に一次平均粒径が80～500 nmの微粒子が付着されており、該微粒子の添加量がトナー100重量%に対して0.5～5重量%であり、ナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が1～3 GPaかつマイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が40～120 N/mm²であることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ で、二次転写ニップ部での転写時間が $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ である高速のフルカラー画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂および着色剤を含有し、トナーの重量平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、該トナーの表面に一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の微粒子が付着されており、一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の該微粒子の添加量がトナー 100 重量%に対して $0.5 \sim 5$ 重量%であり、ナノインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $1 \sim 3 \text{ GPa}$ かつマイクロインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $40 \sim 120 \text{ N/mm}^2$ であることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

10

【請求項 2】

前記トナーは、平均円形度が $0.95 \sim 0.99$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルカラー画像形成方法。

20

【請求項 3】

前記トナーの樹脂は、第一の結着樹脂と第二の結着樹脂からなり、第一の結着樹脂が第二の結着樹脂を被覆したコアシェル構造を持つことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 4】

前記トナーは、水系媒体中で作製されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 5】

前記現像手段においてキャリアが使用され、該キャリアの重量平均粒径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

30

【請求項 6】

前記電子写真感光体が、表面層に少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射手段で硬化した架橋層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 7】

前記フルカラー画像形成方法が、タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを用いて行われることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 8】

前記定着手段が、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、前記加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、前記加熱ローラと前記定着ローラとに張り渡され、前記加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端带状のトナー加熱媒体と、前記トナー加熱媒体を介して前記定着ローラに圧接されるとともに、前記トナー加熱媒体に対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

40

【請求項 9】

前記帯電手段が、少なくとも交番電圧を重畳した直流電圧を印加することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 10】

50

前記潜像担持体を帯電させる装置は、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項 11】

少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ で、二次転写ニップ部での転写時間が $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ である高速のフルカラー画像形成方法に用いられるトナーであって、該トナーは少なくとも樹脂および着色剤を含有し、重量平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、前記トナーの表面に一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の微粒子が付着されており、一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の該微粒子の添加量がトナー 100 重量%に対して $0.5 \sim 5$ 重量%であり、ナノインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $1 \sim 3 \text{ GPa}$ かつマイクロインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $40 \sim 120 \text{ N/mm}^2$ であることを特徴とするフルカラー画像形成用トナー。

10

【請求項 12】

前記トナーの平均円形度が $0.95 \sim 0.99$ であることを特徴とする請求項 11 に記載のフルカラー画像形成用トナー。

20

【請求項 13】

前記トナーの樹脂が第一の結着樹脂と第二の結着樹脂からなり、第一の結着樹脂が第二の結着樹脂を被覆したコアシェル構造を持つことを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のフルカラー画像形成用トナー。

【請求項 14】

前記トナーは、水系媒体中で作製されたものであることを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナー。

【請求項 15】

重量平均粒径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ のキャリアと請求項 11 乃至 14 のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナーとからなるフルカラー画像形成用現像剤。

30

【請求項 16】

少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ で、二次転写ニップ部での転写時間が $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ であり、請求項 11 乃至 14 のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナーを用いてフルカラー画像形成を行うことを特徴とする、高速のフルカラー画像形成装置。

40

【請求項 17】

少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをク

50

リーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が300～1000 mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5～20 msecであり、請求項15に記載のフルカラー画像形成用現像剤を用いてフルカラー画像形成を行なうことを特徴とする、高速のフルカラー画像形成装置。

【請求項18】

少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が300～1000 mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5～20 msecであり、前記電子写真感光体が表面層に少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射手段で硬化した架橋層を有することを特徴とする請求項16又は17に記載の高速のフルカラー画像形成装置。

【請求項19】

タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを用いてフルカラー画像形成を行なうことを特徴とする、請求項16乃至18のいずれかに記載の高速のフルカラー画像形成装置。

【請求項20】

前記定着手段が、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、該加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、該加熱ローラと該定着ローラとに張り渡され、該加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端帯状のトナー加熱媒体と、該トナー加熱媒体を介して該定着ローラに圧接されるとともに、該トナー加熱媒体に対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することを特徴とする請求項16乃至19のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置。

【請求項21】

前記帯電手段が、少なくとも交番電圧を重ねた直流電圧を印加することを特徴とする請求項16乃至20のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置。

【請求項22】

前記潜像担持体を帯電させる装置が、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする請求項16乃至21のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置。

【請求項23】

請求項16乃至22のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、トナー像を担持するための電子写真感光体と、現像手段、該電子写真感光体を帯電する帯電手段、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

近年、電子写真方式の技術分野では、高速の画像形成が可能で、しかも画像品位の高いカラー画像形成装置の開発競争が激化している。そのため、フルカラー画像を高速で得るために、画像形成方法において複数の電子写真感光体を直列に並べ、それぞれの電子写真感光体において各色成分ごとの画像を形成し、中間転写体上で重ね合わせ転写材上へ一括転写するいわゆるタンデム方式が多く採用されてきている（例えば、特許文献1、特許文献2）。中間転写体を用いた場合には、現像時に電子写真感光体上に地肌汚れが発生したときには、直接紙などの転写材に地肌汚れが転移することを防止する効果はあるが、中間

10

20

30

40

50

転写体を用いる方式は、電子写真感光体から中間転写体への転写工程（一次転写）と、中間転写体から最終画像を得る転写材上への転写工程（二次転写）という2回にわたる転写工程を経るため転写効率が低下する。

【0002】

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

10

【0003】

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

20

【0004】

上記課題に対して、二次転写の転写電界をさらに強くすることが考えられるが、転写電界を強くしすぎるとかえって転写効率が低下してしまう。また、二次転写のニップ部の幅を広くすることでトナー粒子が転写電界を受ける時間を長くすることが考えられるが、バイアスローラ等による接触式の電圧印加方式の場合は、ニップ幅を稼ぐにはバイアスローラの当接圧を高くするか、あるいは、バイアスローラのローラ径を大きくするかの何れかの方法しかない。当接圧を高くするのは画像品質との関係から、ローラ径を大きくするのは装置の小型化との関係から、それぞれ限界がある。一方、チャージャ等による非接触式の電圧印加方式の場合は、チャージャの数を増やすなどして二次転写のニップ幅を稼がなければならないため、やはり限界がある。そのため、特に高速機では、十分な転写効率を得るまでのニップ幅を稼ぐことは実質不可能であると言える。

30

【0005】

これに対し、トナー粒子と電子写真感光体またはトナー粒子と中間転写体との非静電的付着力を低減する手段として、添加剤の処方量を調整する（特に粒径の大きい添加剤を添加する）方法が提案されている。（例えば、特許文献5、特許文献6）。この方法により、初期的に非静電的付着力低減効果を得て転写効率を向上させることが可能となるとともに、現像の安定性、クリーニングの向上といった効果も得ることが可能となる。しかしながら、経時で機械的ストレスを受けて添加剤がトナー母体中に埋没してしまうと、添加剤による付着力低減効果が発揮されなくなり、転写効率が低下してしまう。特に高速機の場合、この機械的ストレスが大きく添加剤のトナー母体中への埋没が加速されるため、比較的早い段階で転写効率の低下に繋がるのが想定される。

40

【0006】

よって、高速機において長期に渡り安定して高い転写効率を維持するためには、添加剤の処方量を調整することに加えて、機械的ストレスを受けても添加剤がトナー母体中に埋没することなく表面に存在できるようにトナーの表面性（機械強度）を制御する必要がある。

ただし、トナーの表面性（機械強度）を強く（硬く）しすぎると、定着時にトナーの溶解を阻害したり、ワックス等の離型剤が含有されたトナーの場合には、定着時の定着ロー

50

ラに対する離型剤の染み出しが不十分となり、定着性が悪化してしまうという副作用が問題となる。

【0007】

【特許文献1】特開平7-209952号公報

【特許文献2】特開2000-075551号公報

【特許文献3】特第3640918号公報

【特許文献4】特開平6-250439号公報

【特許文献5】特開2001-66820号公報

【特許文献6】特第3692829号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、今後の高速化、高精細化、高精度化に対応するため、感光体から中間転写体ならびに中間転写体から画像支持体へのトナーの転写効率を向上させ、各々の転写時に画像欠陥をなくし長期的に再現性の良い画像を出力することを可能とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題は、以下の本発明により解決できることを見出した。

(1) 少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が300~1000mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5~20msecである高速のフルカラー画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂および着色剤を含有し、トナーの重量平均粒径が1~6μmであり、該トナーの表面に一次平均粒径が80~500nmの微粒子が付着されており、一次平均粒径が80~500nmの該微粒子の添加量がトナー100重量%に対して0.5~5重量%であり、ナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が1~3GPaかつマイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が40~120N/mm²であることを特徴とするフルカラー画像形成方法である。

【0010】

(2) 前記トナーは、平均円形度が0.95~0.99であることを特徴とする上記(1)に記載のフルカラー画像形成方法である。

(3) 前記トナーの樹脂は、第一の結着樹脂と第二の結着樹脂からなり、第一の結着樹脂が第二の結着樹脂を被覆したコアシェル構造を持つことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のフルカラー画像形成方法である。

(4) 前記トナーは、水系媒体中で作製されたものであることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

(5) 前記現像手段においてキャリアが使用され、該キャリアの重量平均粒径が15~40μmであることを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

(6) 前記電子写真感光体が、表面層に少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射手段で硬化した架橋層を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

10

20

30

40

50

【0011】

(7) 前記フルカラー画像形成方法が、タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを用いて行われることを特徴とする上記(1)乃至(6)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

(8) 前記定着手段が、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、前記加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、前記加熱ローラと前記定着ローラとに張り渡され、前記加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端帯状のトナー加熱媒体と、前記トナー加熱媒体を介して前記定着ローラに圧接されるとともに、前記トナー加熱媒体に対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することを特徴とする上記(1)乃至(7)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

(9) 前記帯電手段が、少なくとも交番電圧を重畳した直流電圧を印加することを特徴とする上記(1)乃至(8)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

(10) 前記潜像担持体を帯電させる装置は、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする上記(1)乃至(9)のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法である。

【0012】

(11) 少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ で、二次転写ニップ部での転写時間が $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ である高速のフルカラー画像形成方法に用いられるトナーであって、該トナーは少なくとも樹脂および着色剤を含有し、重量平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、前記トナーの表面に一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の微粒子が付着されており、一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の該微粒子の添加量がトナー 100 重量%に対して $0.5 \sim 5$ 重量%であり、ナノインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $1 \sim 3 \text{ GPa}$ かつマイクロインデンテーション法でのトナー 1 粒子表面の硬さの値が $40 \sim 120 \text{ N/mm}^2$ であることを特徴とするフルカラー画像形成用トナーである。

【0013】

(12) 前記トナーの平均円形度が $0.95 \sim 0.99$ であることを特徴とする上記(11)に記載のフルカラー画像形成用トナーである。

(13) 前記トナーの樹脂が第一の結着樹脂と第二の結着樹脂からなり、第一の結着樹脂が第二の結着樹脂を被覆したコアシェル構造を持つことを特徴とする上記(11)又は(12)に記載のフルカラー画像形成用トナーである。

(14) 前記トナーは、水系媒体中で作製されたものであることを特徴とする上記(11)乃至(13)のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナーである。

(15) 重量平均粒径が $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ のキャリアと上記(11)乃至(14)のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナーとからなるフルカラー画像形成用現像剤である。

【0014】

(16) 少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が $300 \sim$

1000mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5~20msecであり、上記(11)乃至(14)のいずれかに記載のフルカラー画像形成用トナーを用いてフルカラー画像形成を行うことを特徴とする、高速のフルカラー画像形成装置である。

(17) 少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が300~1000mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5~20msecであり、上記(15)に記載のフルカラー画像形成用現像剤を用いてフルカラー画像形成を行なうことを特徴とする、高速のフルカラー画像形成装置である。

10

(18) 少なくともトナー像を担持するための電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電する帯電手段と、該電子写真感光体に静電潜像を形成する露光手段と、該電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を電子写真感光体上に形成する現像手段と、該電子写真感光体上に形成されたトナー像を中間転写体上に転写する一次転写手段と、該中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する二次転写手段と、該転写材上のトナー像を熱及び圧力定着部材で定着する定着手段と、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段とを備え、該電子写真感光体の線速が300~1000mm/secで、二次転写ニップ部での転写時間が0.5~20msecであり、前記電子写真感光体が表面層に少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射手段で硬化した架橋層を有することを特徴とする上記(16)又は(17)に記載の高速のフルカラー画像形成装置である。

20

【0015】

(19) タンデム方式の電子写真画像形成プロセスを用いてフルカラー画像形成を行なうことを特徴とする、上記(16)乃至(18)のいずれかに記載の高速のフルカラー画像形成装置である。

(20) 前記定着手段が、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、該加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、該加熱ローラと該定着ローラとに張り渡され、該加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端带状のトナー加熱媒体と、該トナー加熱媒体を介して該定着ローラに圧接されるとともに、該トナー加熱媒体に対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することを特徴とする上記(16)乃至(19)のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置である。

30

【0016】

(21) 前記帯電手段が、少なくとも交番電圧を重畳した直流電圧を印加することを特徴とする上記(16)乃至(20)のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置である。

(22) 前記潜像担持体を帯電させる装置が、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする上記(16)乃至(21)のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置である。

40

(23) 上記(16)乃至(22)のいずれかに記載のフルカラー画像形成装置において用いられるプロセスカートリッジであって、トナー像を担持するための電子写真感光体と、現像手段、該電子写真感光体を帯電する帯電手段、該電子写真感光体表面の転写残トナーをクリーニングするクリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の画像形成方法およびトナーを用いることにより、高速のフルカラー画像形成方

50

法において、感光体から中間転写体ならびに中間転写体から画像支持体へのトナーの転写効率を向上させ、各々の転写時に画像欠陥をなくし長期的に再現性の良い画像を出力することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

該電子写真感光体の線速が $300 \sim 1000 \text{ mm/sec}$ で、二次転写ニップ部での転写時間が $0.5 \sim 20 \text{ msec}$ である高速のフルカラー画像形成方法において、少なくとも樹脂および着色剤を含有し、トナーの重量平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、該トナーの表面に一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の微粒子が付着されており、ナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が $1 \sim 3 \text{ GPa}$ かつマイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が $40 \sim 120 \text{ N/mm}^2$ であるトナーを使用することにより、十分な転写性を得られ、長期的に再現性の良い画像を得ることができた。

例えば、第一の樹脂としてポリエステル骨格を持つ樹脂を採用し低分子量化させ、第二の樹脂との割合を調整することで、マイクロインデンテーション法による硬さを規定範囲にすることが可能となり、第二の樹脂をシリコン樹脂やスチレン-アクリル樹脂等を採用し高分子量化させ、第一の樹脂との割合を調整することで、ナノインデンテーション法による硬さを規定範囲にすることが可能となる。このように第一の樹脂と第二の樹脂で機能分離させることにより、トナー粒子の内側を軟らかくし、外側を硬くすることが可能となり、機械的ストレスに対する強さ（微粒子の埋没しにくさ）と良好な定着性を両立させることができる。

【0019】

本発明において、高速のフルカラー画像形成方法で小粒径トナーを使用しても十分な転写性を得られ、長期的に再現性の良い画像を得られる理由は定かではないが、次のことが考えられる。通常、小粒径トナーを用いた場合には、トナー粒子と電子写真感光体またはトナー粒子と中間転写体との非静電的付着力が増加するため、より転写効率が低下する。特に、高速機において小粒径トナーを使用した場合には、トナー小粒径化により中間転写体との非静電的付着力が増加した上に、高速化に伴い転写のニップ部、特に二次転写のニップ部においてトナー粒子が転写電界を受ける時間が短くなるため、二次転写での転写効率の低下が顕著となることが知られている。しかし、本発明では、トナー表面に大粒径の微粒子が付着されていることと、トナー表面がマイクロインデンテーション法及びナノインデンテーション法で規定される範囲の硬さを有することで、トナー粒子の非静電的付着力が低減され、高速機のように転写時間が短くなった場合においても、定着性を阻害することなく十分な転写効率を得ることができるのだと思われる。さらに、トナー表面が十分な硬さを有しているため、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合においても、トナー表面に付着された大粒径微粒子がトナー中に埋没することなく存在し続けることができるため、長期的にも十分な転写効率を維持することが可能であると思われる。

【0020】

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

【0021】

トナーの表面には、少なくとも一次平均粒径が $80 \sim 500 \text{ nm}$ の大粒径微粒子が添加されることが好ましく、特に $100 \sim 400 \text{ nm}$ の大粒径微粒子が添加されることが好ましい。これによりスペーサ効果によりトナー粒子の非静電的付着力を低減することができるとともに、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合においても微粒子がトナーの表面に埋没することによる非静電的付着力の増加を抑制することが可能となり、長期に渡り十分な転写効率を維持することができる。

【0022】

微粒子の一次平均粒径が80nmよりも小さい場合には、スペーサ効果が十分に得られないためトナー粒子の非静電的付着力を低減することができず、さらに、高速機のように経時での機械的ストレスの大きい場合には、トナーの表面に微粒子が埋没しやすくなり、長期に渡り十分な転写効率を維持することができない恐れがある。また、微粒子の一次平均粒径が500nmよりも大きい場合には、トナーの流動性が悪くなり、均一転写性を阻害する場合がある。

【0023】

この微粒子が添加される割合は、トナー100重量%に対して0.5～5重量%であることが好ましく、特に1～4重量%であることが好ましい。添加される割合が0.5重量%よりも少ない場合には、スペーサ効果が十分に得られないためトナー粒子の非静電的付着力を低減することができず、5重量%よりも多い場合には、トナーの流動性が悪くなり、均一転写性を阻害したり、微粒子がトナーから離脱しやすくなり、キャリアや感光体などにスペントし、汚染してしまう恐れがある。

【0024】

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

【0025】

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

【0026】

また、マイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値は、トナーの定着での溶融しにくさを表す指標となる。マイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が40N/mm²よりも小さいと、トナー1粒子全体としては軟らかいため定着性は良好であるが、現像部での攪拌や転写部での転写圧等によりトナーが変形しやすくなり画像品質が乱れたり、トナー粒子中にWAXなどの離型剤が含有されている場合は、離型剤が析出してキャリアや感光体などにスペントし汚染してしまう恐れがある。マイクロインデンテーション法でのトナー1粒子表面の硬さの値が120N/mm²よりも大きいと、トナー1粒子全体としては硬いためトナーが機械的ストレスを受けてもトナー表面に添加された微粒子は埋没しにくい、トナー表面が硬すぎるため定着においてトナーが十分に溶融できずに定着性が悪化する恐れがある。

【0027】

このように、機械的ストレスによるトナー表面に添加された微粒子の埋没と、定着性の悪化とを抑制するためには、トナーはナノインデンテーション法でのトナー1粒子表面の

硬さの値の範囲と、マイクロインデンテーション法でのトナー１粒子表面の硬さの値の範囲の双方を満たすように制御されなければならない。実際に双方の値の範囲を満たすためには、トナーは最表面は硬く内部は比較的軟らかくして機能分離を達成させるコアシェルのような構造が好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００２８】

トナーの平均円形度は、０．９５～０．９９であることが好ましく、０．９５よりも低い場合には、現像時の画像均一性が悪化したり、電子写真感光体から中間転写体もしくは中間転写体から転写材へのトナー転写効率が低下し均一転写が得られなくなる。

また、本発明のカラートナーは、水系媒体中で作成され得られたものであることが好ましく、特に本発明のトナーにおける小粒径や、形状を得るために効果的である。

製法としては、懸濁重合法、乳化会合法、溶解懸濁法などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【００２９】

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

【００３０】

体積平均粒径と個数平均粒径との比（ D_v/D_n ）が、１．００～１．３０であると、保存安定性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、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。また、二成分現像剤では長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なく、現像装置における長期の攪拌においても良好で安定した現像性が得られ、一成分現像剤ではトナーの収支が行われてもトナーの粒子径の変動が少なくなるとともに、現像ローラへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するブレード等への部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期使用（攪拌）においても良好で安定した現像性が得られ、高画質の画像を得ることが可能となる。

【００３１】

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

【００３２】

電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも感光層を有し、該感光層の表面層に少なくとも電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射手段で硬化した架橋層を有することが好ましい。これにより、耐摩耗性及び耐傷性が高く、転写特性に優れ、かつ長期間にわたり高画質化を実現することができる。

【００３３】

この理由としては以下の要因が考えられる。

本発明の架橋表面層に、３官能以上のラジカル重合性モノマーを用いており、これにより３次元の網目構造が発達し、架橋度が非常に高い高硬度架橋表面層が得られ、高い耐摩耗性が達成される。これに対し、１官能及び２官能のラジカル重合性モノマーのみを用い

10

20

30

40

50

た場合は、架橋表面層中の架橋結合が希薄となり飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。架橋表面層に高分子材料が含有されている場合、3次元網目構造の発達が阻害され架橋度の低下が起こり、本発明に比べ十分な耐摩耗性が得られない。更に、含有される高分子材料とラジカル重合性組成物（ラジカル重合性モノマーや電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物）の反応より生じた硬化物との相溶性が悪く、相分離から局所的な摩耗が生じ、表面の傷となって現れる。

【0034】

また本発明の架橋表面層は、上記3官能性ラジカル重合性モノマーに加え、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これが上記3官能以上のラジカル重合性モノマー硬化時に架橋結合中に取り込まれる。これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。

【0035】

次に、本発明の架橋表面層塗布液の構成材料について説明する。

本発明に用いられる電荷輸送性を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引力芳香族環などの電子輸送構造を有しておらず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2重結合を有し、ラジカル重合可能な基であれば何れでもよい。これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1,1-置換エチレン官能基等が挙げられる。

【0036】

(1) 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式中、 X_2 は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}_{36})-$ 基(R_{36} は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または $-\text{S}-$ 基を表す。)

【0037】

これらの置換基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

(2) 1,1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式中、 Y_4 は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{37}$ 基(R_{37} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、または $-\text{CONR}_{38}\text{R}_{39}$ (R_{38} および R_{39} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、互いに同一または異なってもよい。)、また、 X_3 は上記式10の X_2 と同一の置換基及び単結合、アルケニレン基を表す。ただし、 Y_4 、 X_3 の少なくとも何れか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。)

【0038】

これらの置換基を具体的に例示すると、 α -塩化アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、 α -シアノエチレン基、 α -シアノアクリロイルオキシ基、 α -シアノフェニレン基、メタクリロイルアミノ基等が挙げられる。

なお、これら X_2 、 X_3 、 Y_4 についての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

これらのラジカル重合性官能基の中では、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用であり、3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸（塩）、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得ることができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0039】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、トリメチロールプロパントリメタクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PET TA）、グリセロールトリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DP HA）、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート（DTMP TA）、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を併用しても差し支えない。

【0040】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合は、架橋表面層全量に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。モノマー成分が20重量%未満では架橋表面層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。また、80重量%以上では電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる。使用されるプロセスによって要求される耐摩耗性や電気特性が異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

【0041】

本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特に

アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。

【0042】

また、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、官能基が、2官能以上の多官能のものを使用することが出来るが、膜質及び静電特性的に、1官能であるものが好ましい。これは、2官能以上の電荷輸送性化合物を用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるが、電荷輸送性構造が非常に嵩高いため硬化樹脂中に歪みが発生し架橋表面層の内部応力が高くなり、キャリア付着等でクラックや傷の発生を引き起こしやすくなる。5 μm以下の膜厚の場合、特に問題とはならないが、5 μmを越える膜を形成した場合、前記架橋表面層の内部応力が非常に高くなり、架橋直後にクラックが発生しやすくなる。

【0043】

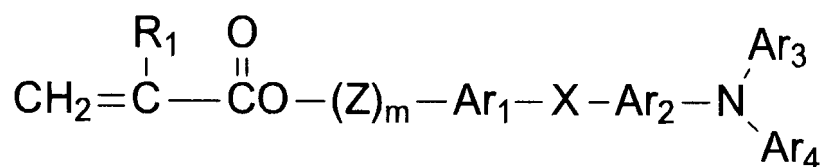
また静電的特性においても、2官能以上の電荷輸送性化合物を用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるため、電荷輸送時の中間体構造（カチオンラジカル）が安定して保てず、電荷のトラップによる感度の低下、残留電位の上昇が起こりやすくなる。これらの電気的特性の劣化は、画像濃度低下、文字の細り等の画像として現れる。このようなことから、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用い、架橋結合間にペンダント状に固定化することにより、クラックや傷の発生、及び静電的特性の安定化しやすくなる。

また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造の効果が高い。また官能基数が1つであるものが好ましく、さらには下記一般式1又は2の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

【0044】

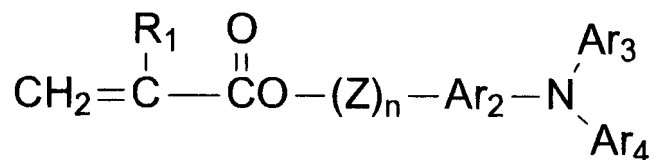
【化1】

一般式(1)



【化2】

一般式(2)



(式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、-COOR₇(R₇は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくはCONR₈R₉(R₈及びR₉は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、Ar₁、Ar₂は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。Ar₃、Ar₄は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。Xは単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わ

す。Zは置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。m、nは0～3の整数を表わす。)

【0045】

以下に、一般式(1)、(2)の具体例を示す。

前記一般式(1)、(2)において、 R_1 の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。

10

【0046】

R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

置換もしくは未置換の Ar_3 、 Ar_4 はアリール基であり、アリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基が挙げられる。

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、a sーインダセニル基、sーインダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。

20

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1, 1ージフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9, 9ージフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げられる。

30

【0047】

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

また、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。

(2) アルキル基、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ とりわけ $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、nーブチル基、iープロピル基、tーブチル基、sーブチル基、nープロピル基、トリフルオロメチル基、2ーヒドロキエチル基、2ーエトキシエチル基、2ーシアノエチル基、2ーメトキシエチル基、ベンジル基、4ークロロベンジル基、4ーメチルベンジル基、4ーフェニルベンジル基等が挙げられる。

40

【0048】

(3) アルコキシ基($-OR_2$)であり、 R_2 は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、iープロポキシ基、tーブトキシ基、nーブトキシ基、sーブトキシ基、iーブトキシ基、2ーヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられ

50

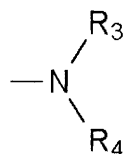
る。これは、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0049】

(6)

【化3】



10

(式中、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、前記(2)で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。 R_3 及び R_4 は共同で環を形成してもよい)

具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

20

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基等が挙げられる。

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換のβ-フェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

【0050】

前記 Ar_1 、 Ar_2 で表わされるアリーレン基としては、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表されるアリール基から誘導される2価基である。

前記 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。

30

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、n-ブチレン基、i-プロピレン基、t-ブチレン基、s-ブチレン基、n-プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

40

【0051】

置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、 $C_5 \sim C_7$ の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基を有していても良い。具体的にはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3,3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基アルキレン

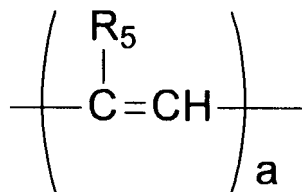
50

基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

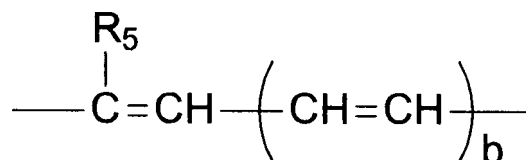
【0052】

ビニレン基は、

【化4】



または



10

で表わされ、

R₅ は水素、アルキル基（前記（2）で定義されるアルキル基と同じ）、アリール基（前記 Ar₃、Ar₄ で表わされるアリール基と同じ）、a は 1 または 2、b は 1～3 を表わす。

20

前記 Z は置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。

【0053】

置換もしくは未置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、前記 X のアルキレンエーテル基が挙げられる。

アルキレンオキシカルボニル基としては、カプロラクトン変性基が挙げられる。

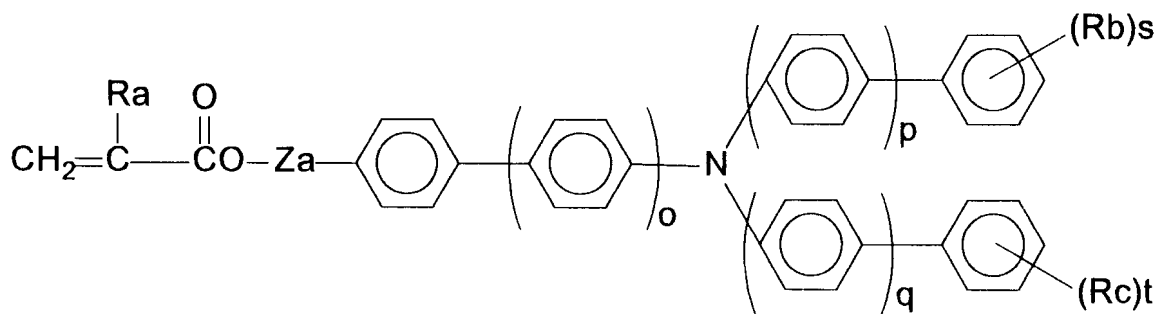
また、本発明の 1 官能の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式（3）の構造の化合物が挙げられる。

30

【0054】

【化5】

一般式（3）



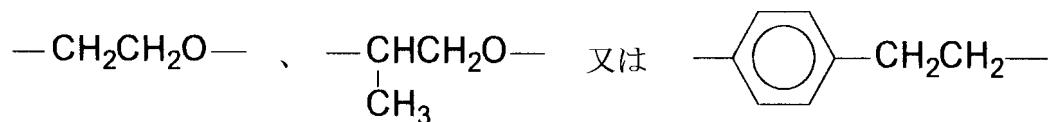
40

（式中、o、p、q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、Ra は水素原子、メチル基を表わし、Rb、Rc は水素原子以外の置換基で炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。s、t は 0～3 の整数を表わす。Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【0055】

50

【化 6】



を表わす。)

【0056】

上記一般式で表わされる化合物としては、R b、R c の置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

10

本発明で用いる上記一般式(1)及び(2)特に(3)の1官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素—炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖—主鎖間の架橋鎖中に存在(この架橋鎖には1つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある)するが、主鎖中に存在する場合であってもまた架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリアルアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも3つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリアルアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

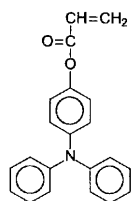
20

【0057】

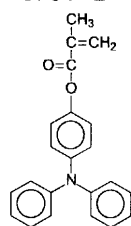
本発明の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【化 7】

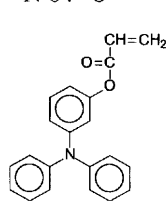
No. 1



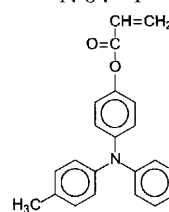
No. 2



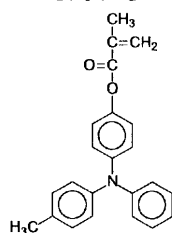
No. 3



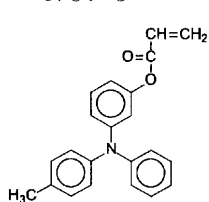
No. 4



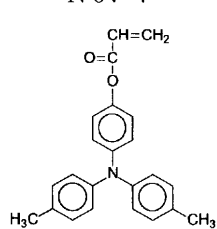
No. 5



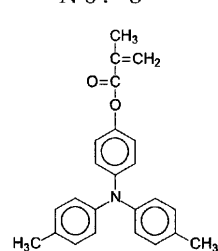
No. 6



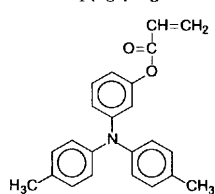
No. 7



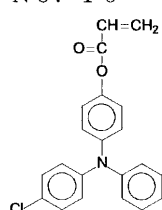
No. 8



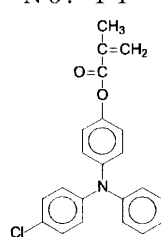
No. 9



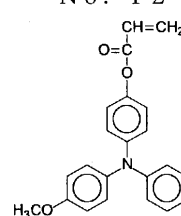
No. 10



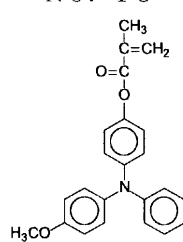
No. 11



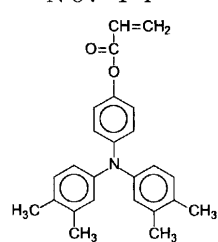
No. 12



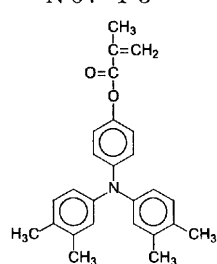
No. 13



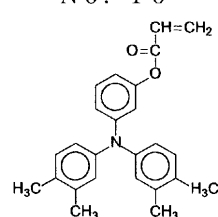
No. 14



No. 15



No. 16



【 0 0 5 8 】

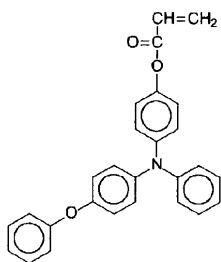
10

20

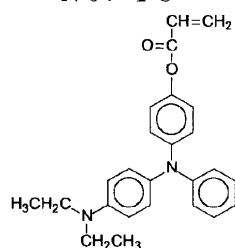
30

【化 8】

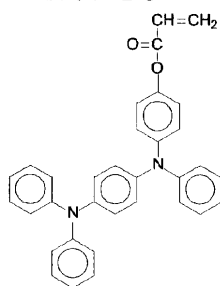
No. 17



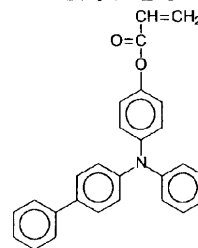
No. 18



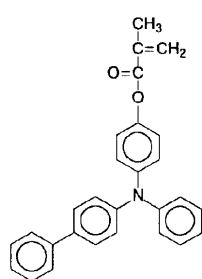
No. 19



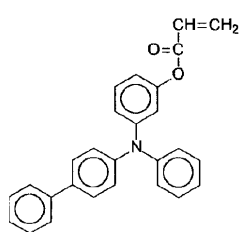
No. 20



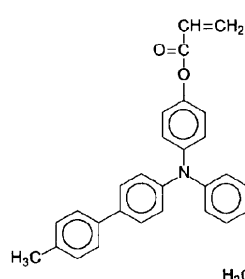
No. 21



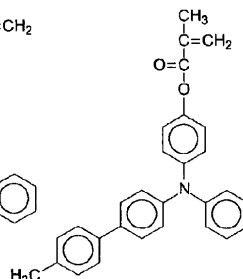
No. 22



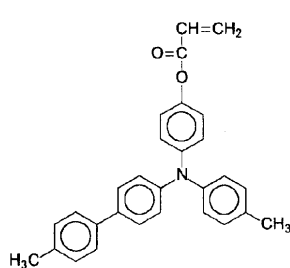
No. 23



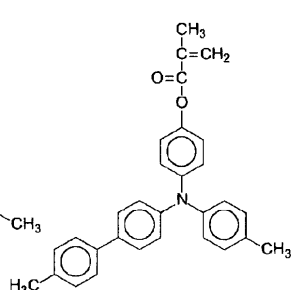
No. 24



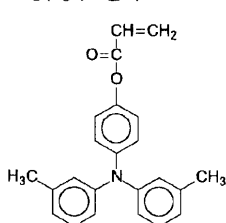
No. 25



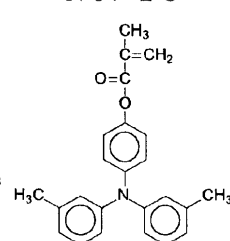
No. 26



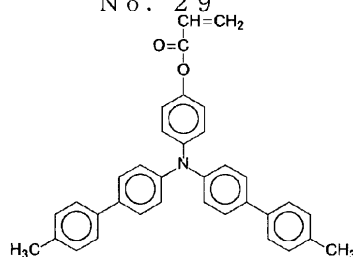
No. 27



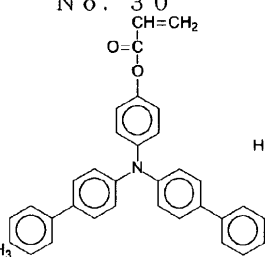
No. 28



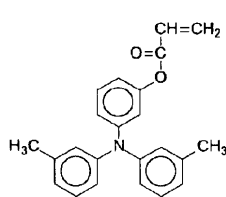
No. 29



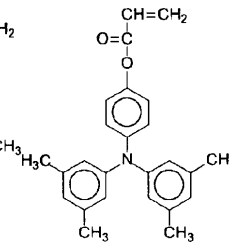
No. 30



No. 31



No. 32



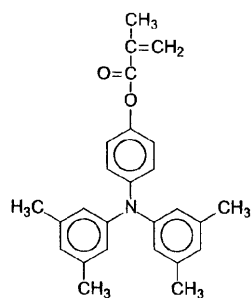
10

20

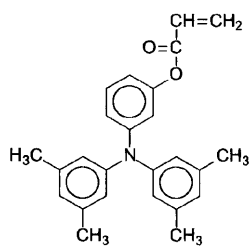
30

【化 9】

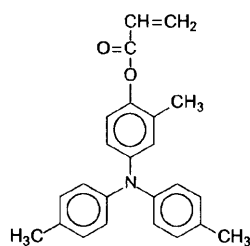
No. 33



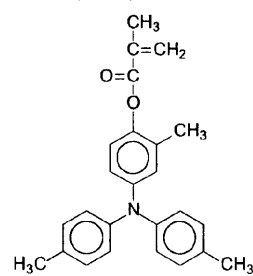
No. 34



No. 35

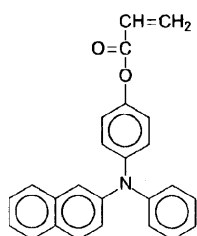


No. 36

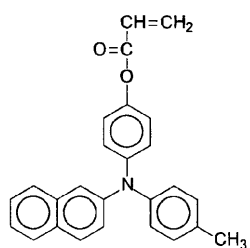


10

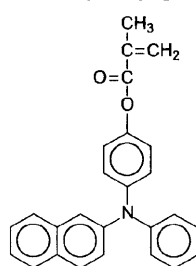
No. 37



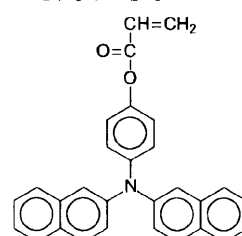
No. 38



No. 39

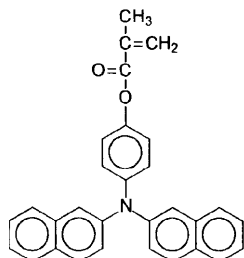


No. 40

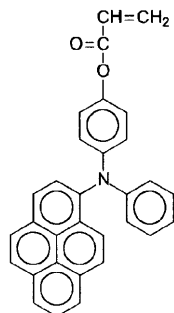


20

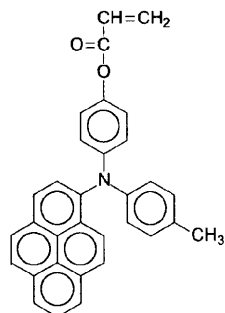
No. 41



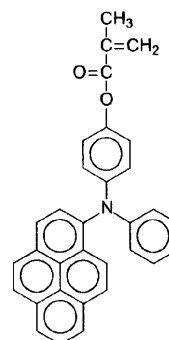
No. 42



No. 43

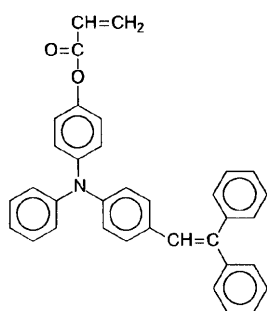


No. 44

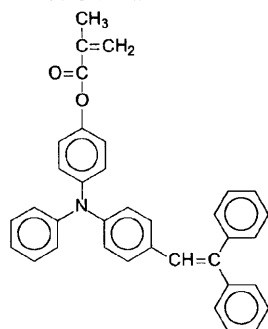


30

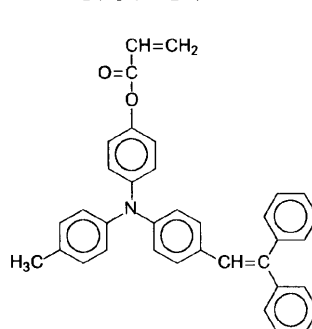
No. 45



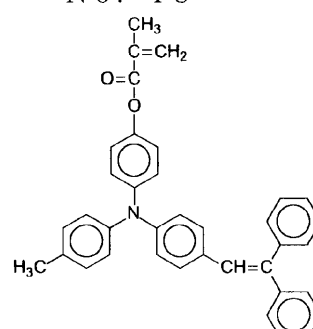
No. 46



No. 47



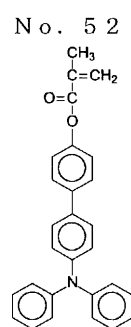
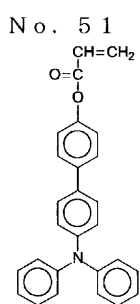
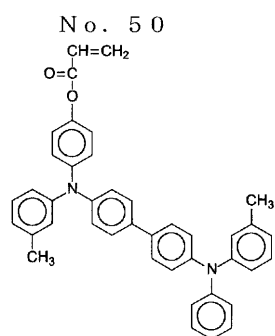
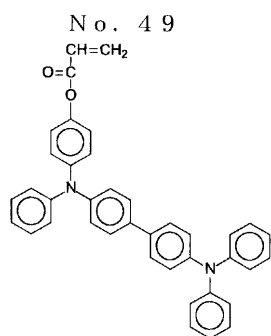
No. 48



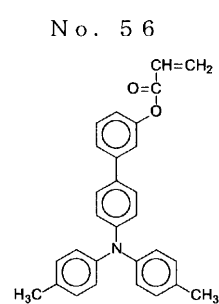
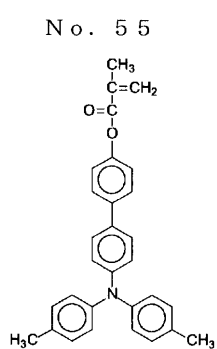
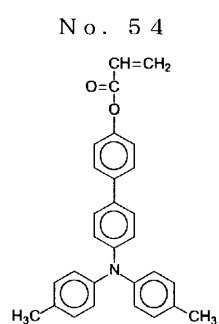
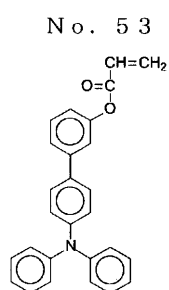
40

【0059】

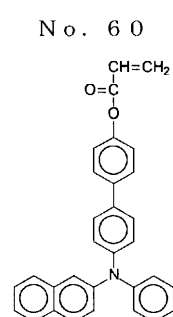
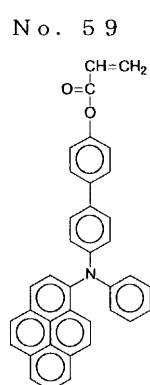
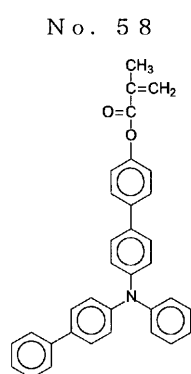
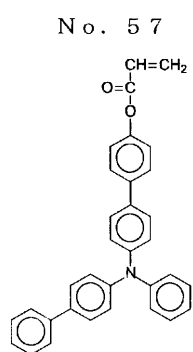
【化 1 0】



10



20

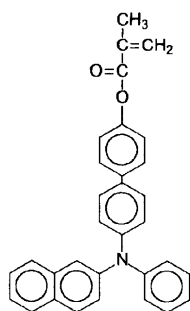


30

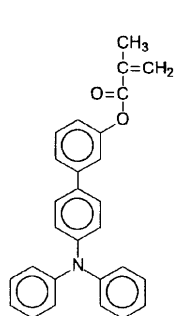
【0060】

【化 1 1】

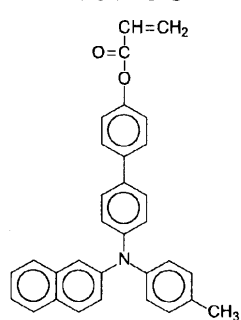
No. 6 1



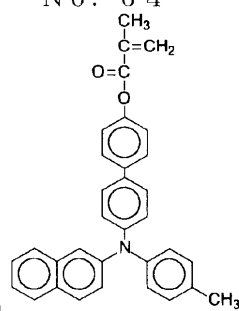
No. 6 2



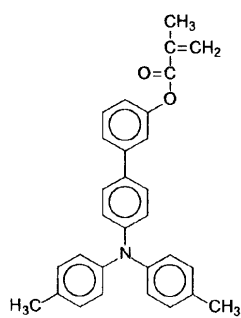
No. 6 3



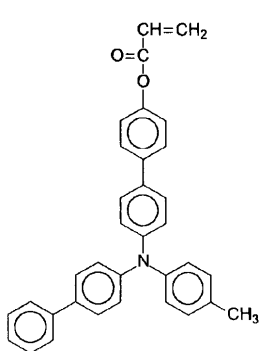
No. 6 4



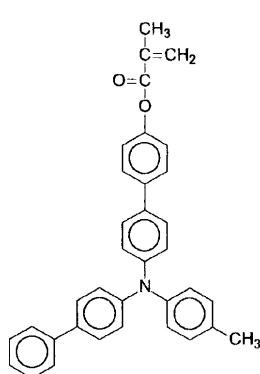
No. 6 5



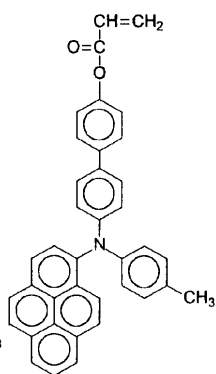
No. 6 6



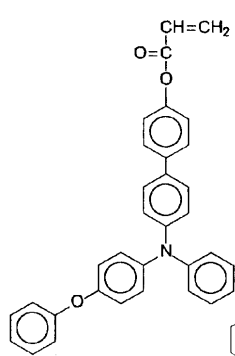
No. 6 7



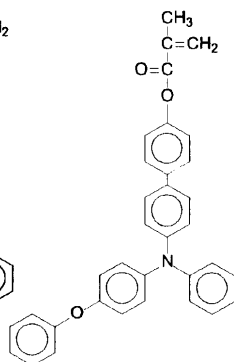
No. 6 8



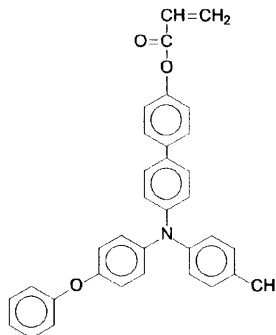
No. 6 9



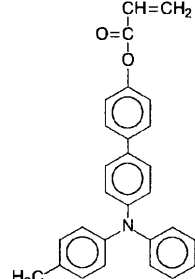
No. 7 0



No. 7 1



No. 7 2



【 0 0 6 1】

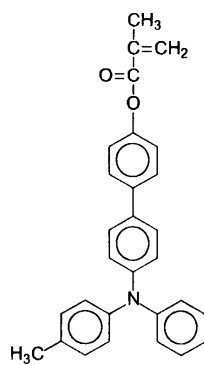
10

20

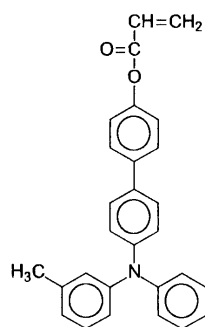
30

【化 1 2】

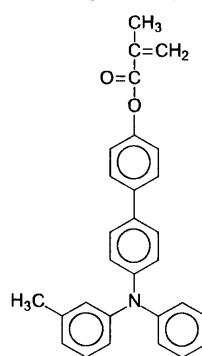
No. 73



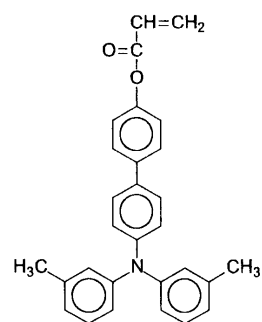
No. 74



No. 75

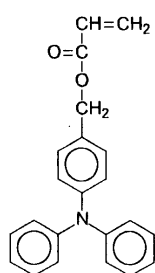


No. 76

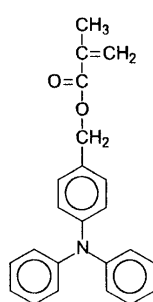


10

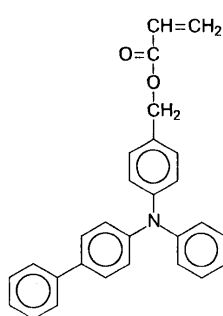
No. 77



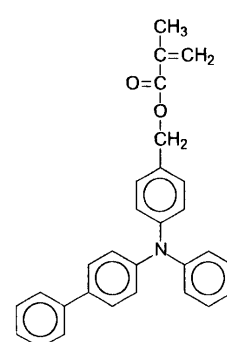
No. 78



No. 79

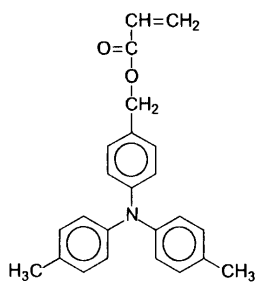


No. 80

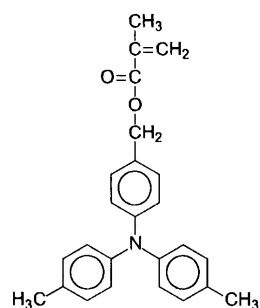


20

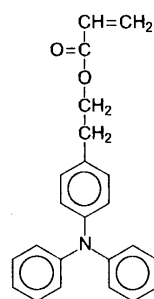
No. 81



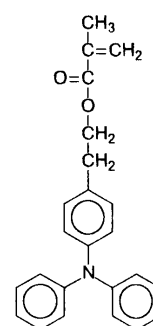
No. 82



No. 83

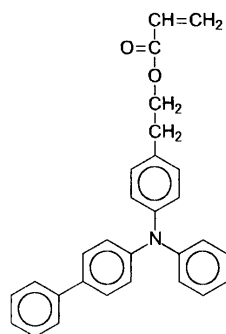


No. 84

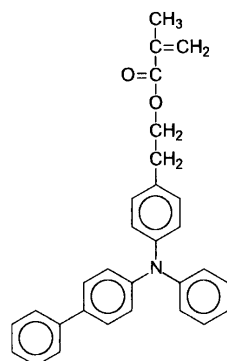


30

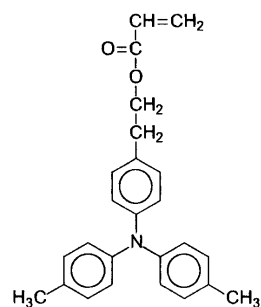
No. 85



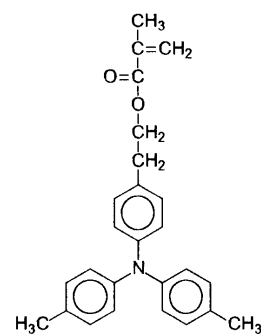
No. 86



No. 87



No. 88

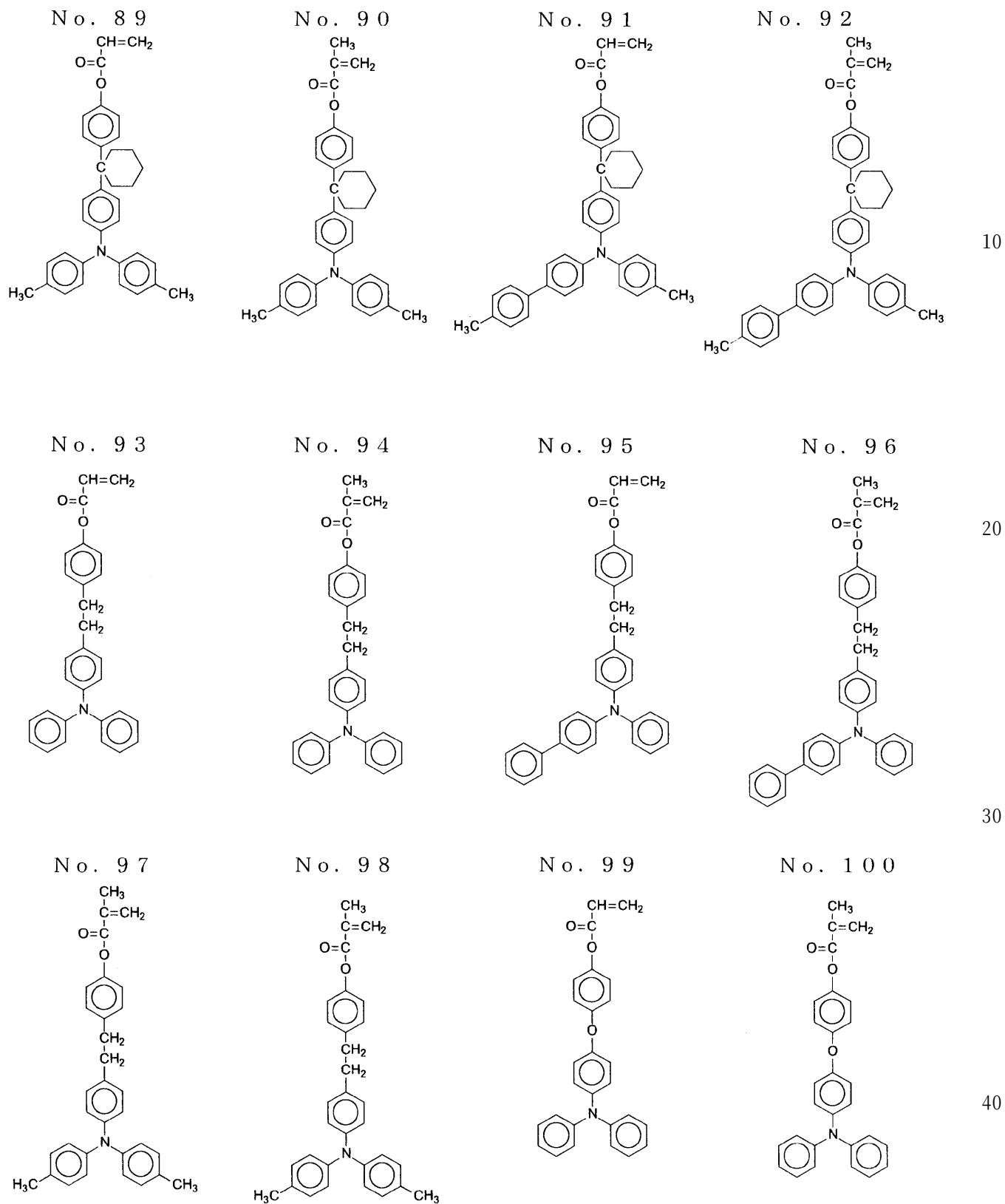


40

【0062】

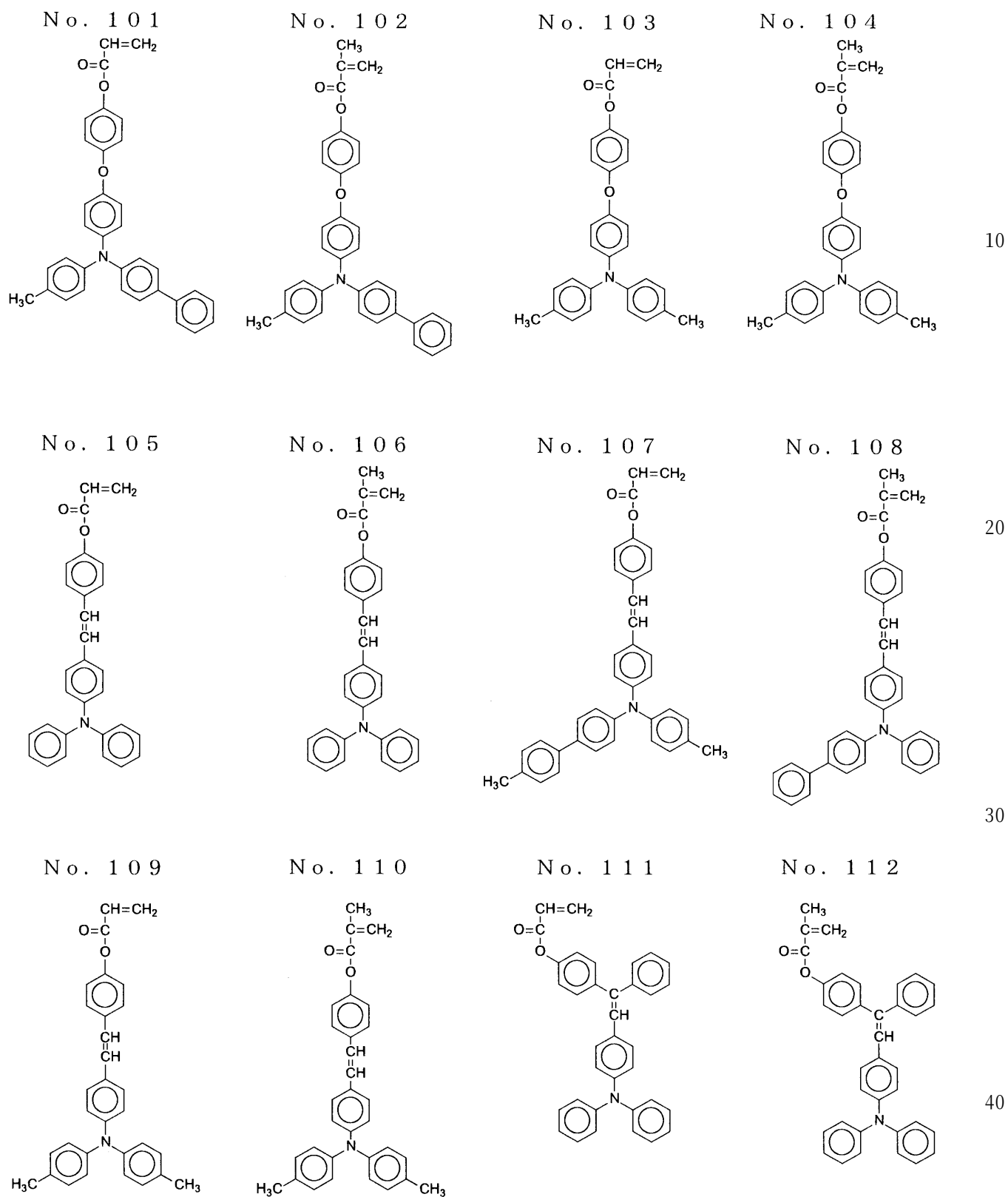
50

【化 1 3】



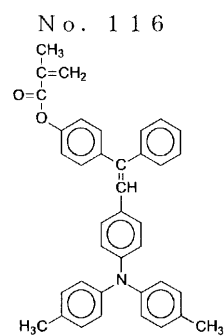
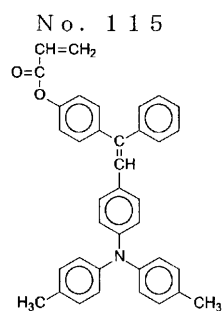
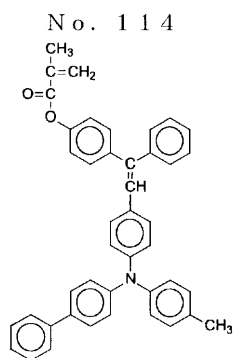
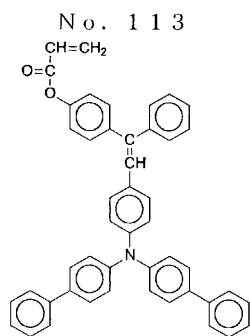
【0063】

【化 1 4】



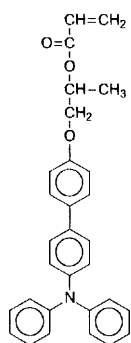
【0064】

【化 1 5】

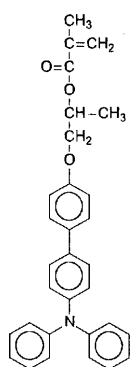


10

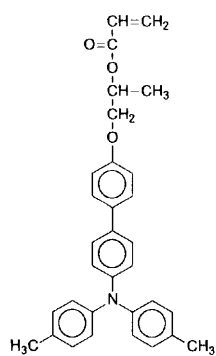
No. 117



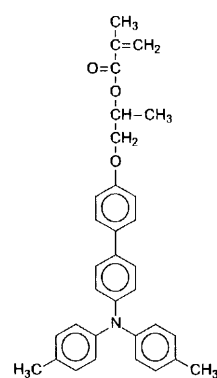
No. 118



No. 119

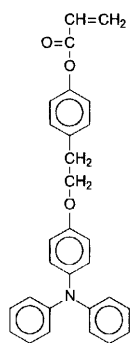


No. 120

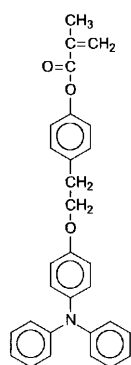


20

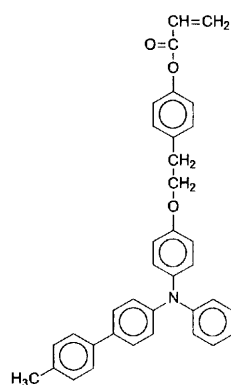
No. 121



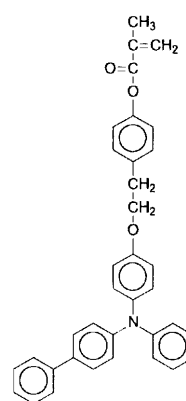
No. 122



No. 123



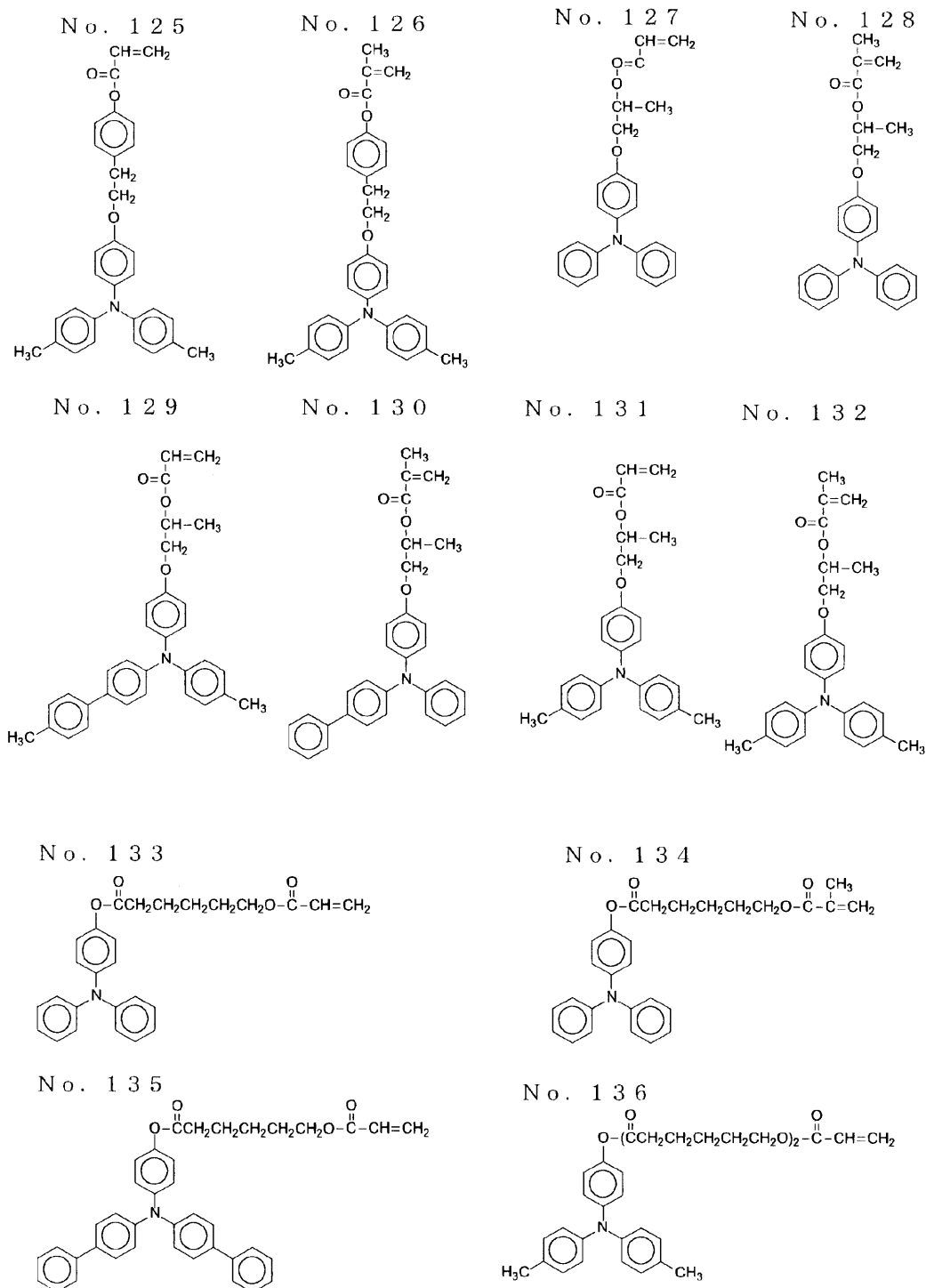
No. 124



30

【0065】

【化 1 6】



10

20

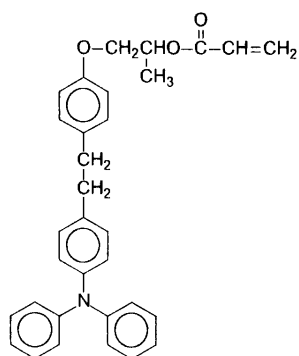
30

40

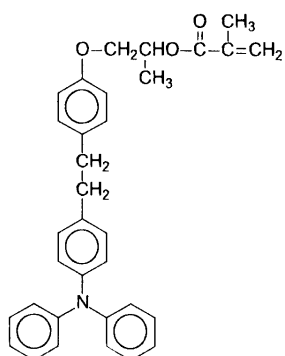
【0066】

【化 17】

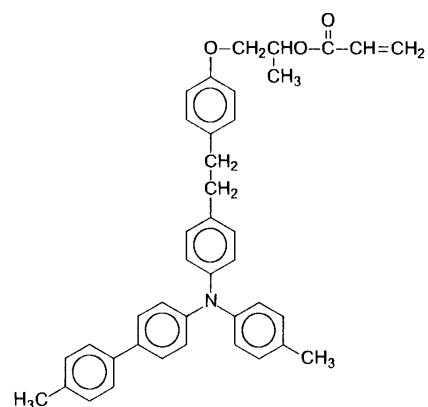
No. 137



No. 138

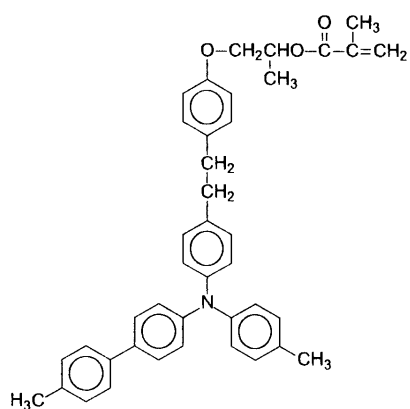


No. 139

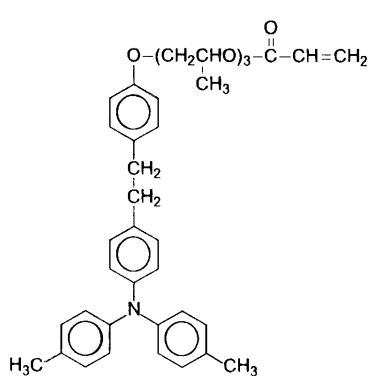


10

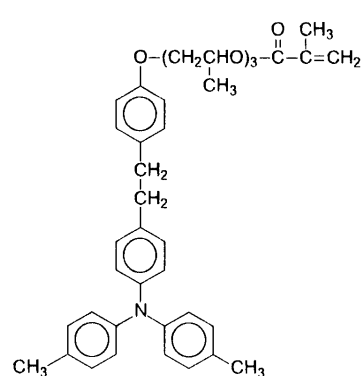
No. 140



No. 141



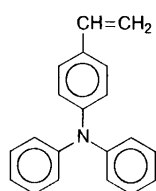
No. 142



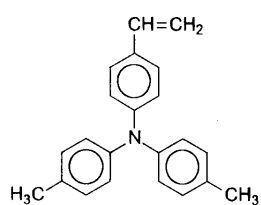
20

30

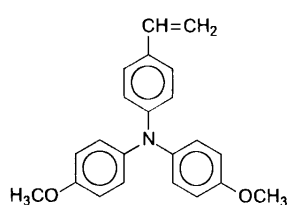
No. 143



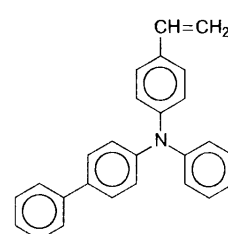
No. 144



No. 145

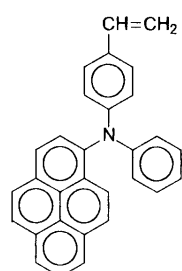


No. 146

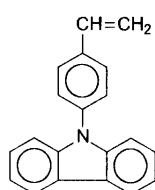


40

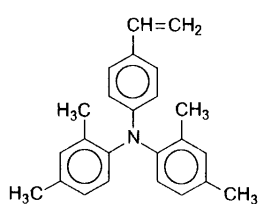
No. 147



No. 148



No. 149

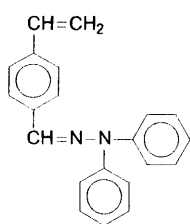


【0067】

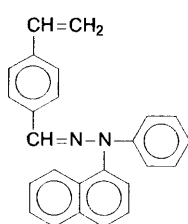
50

【化 18】

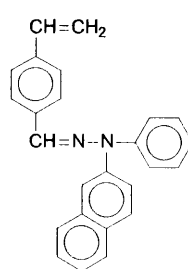
No. 150



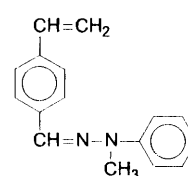
No. 151



No. 152

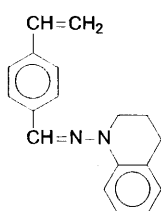


No. 153

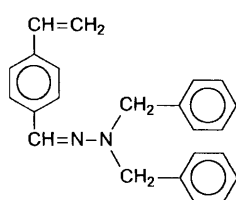


10

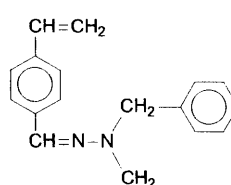
No. 154



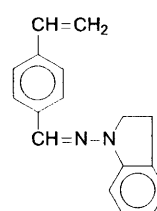
No. 155



No. 156

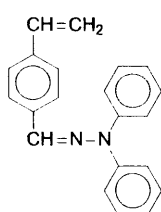


No. 157

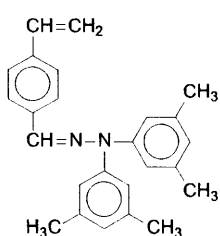


20

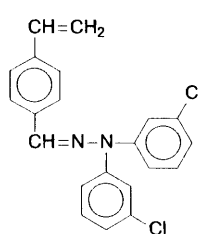
No. 158



No. 159



No. 160



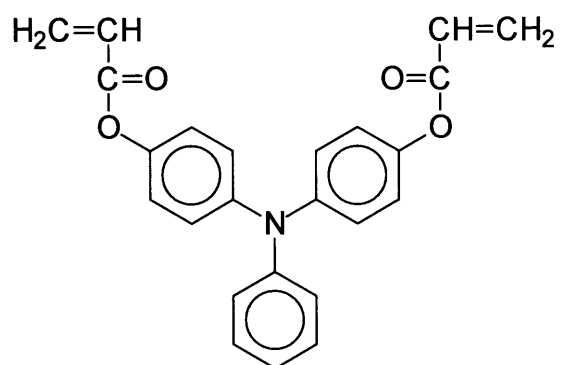
【0068】

30

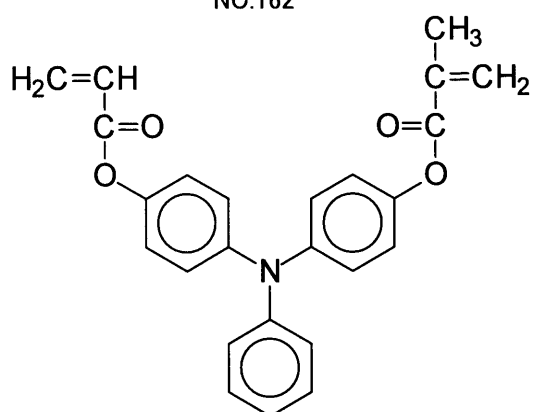
本発明の2官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【化 1 9】

NO.161

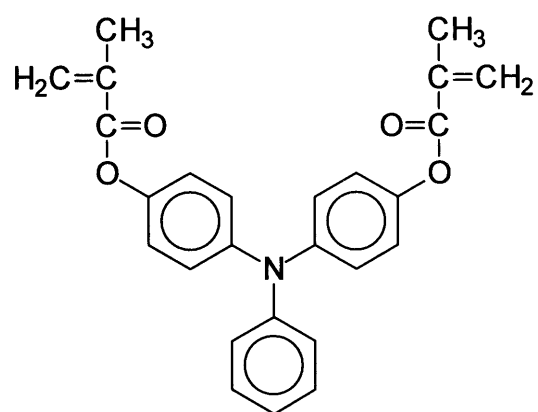


NO.162



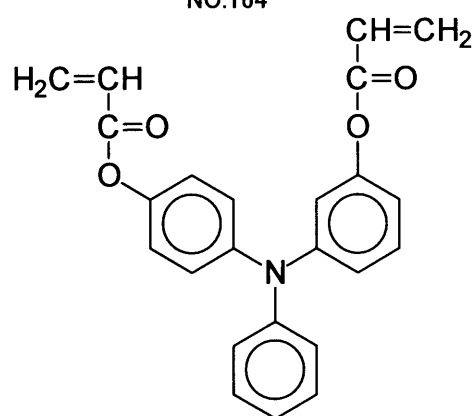
10

NO.163

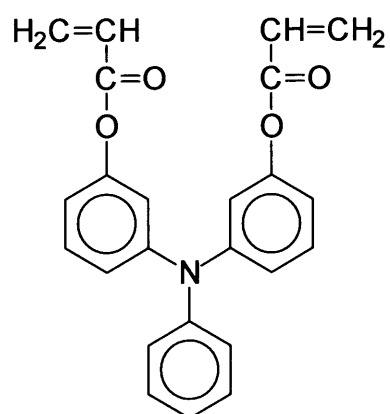


20

NO.164



NO.165



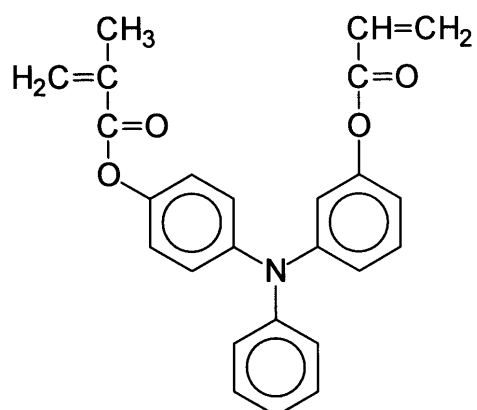
30

【 0 0 6 9】

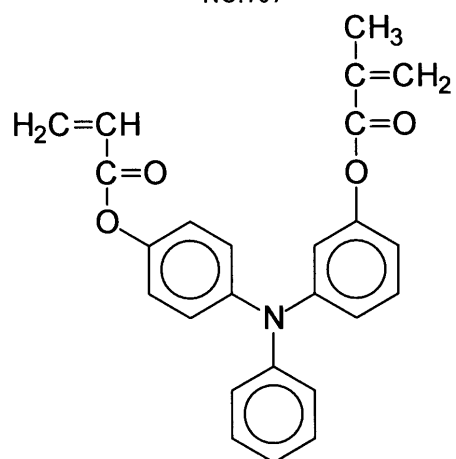
40

【化 2 0】

NO.166

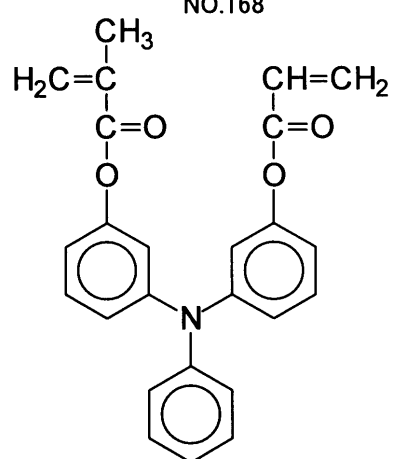


NO.167

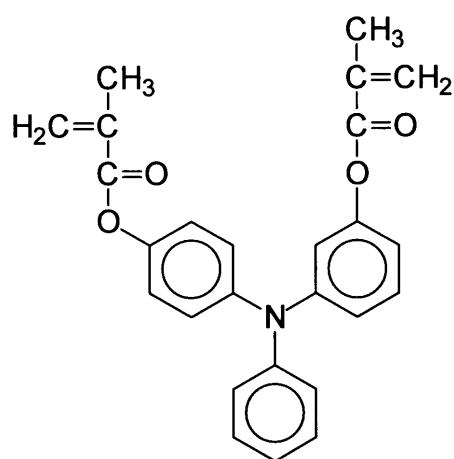


10

NO.168

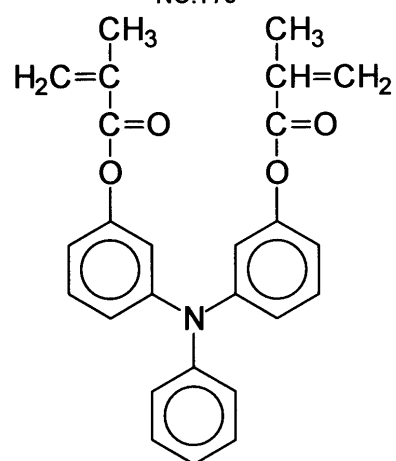


NO.169



20

NO.170

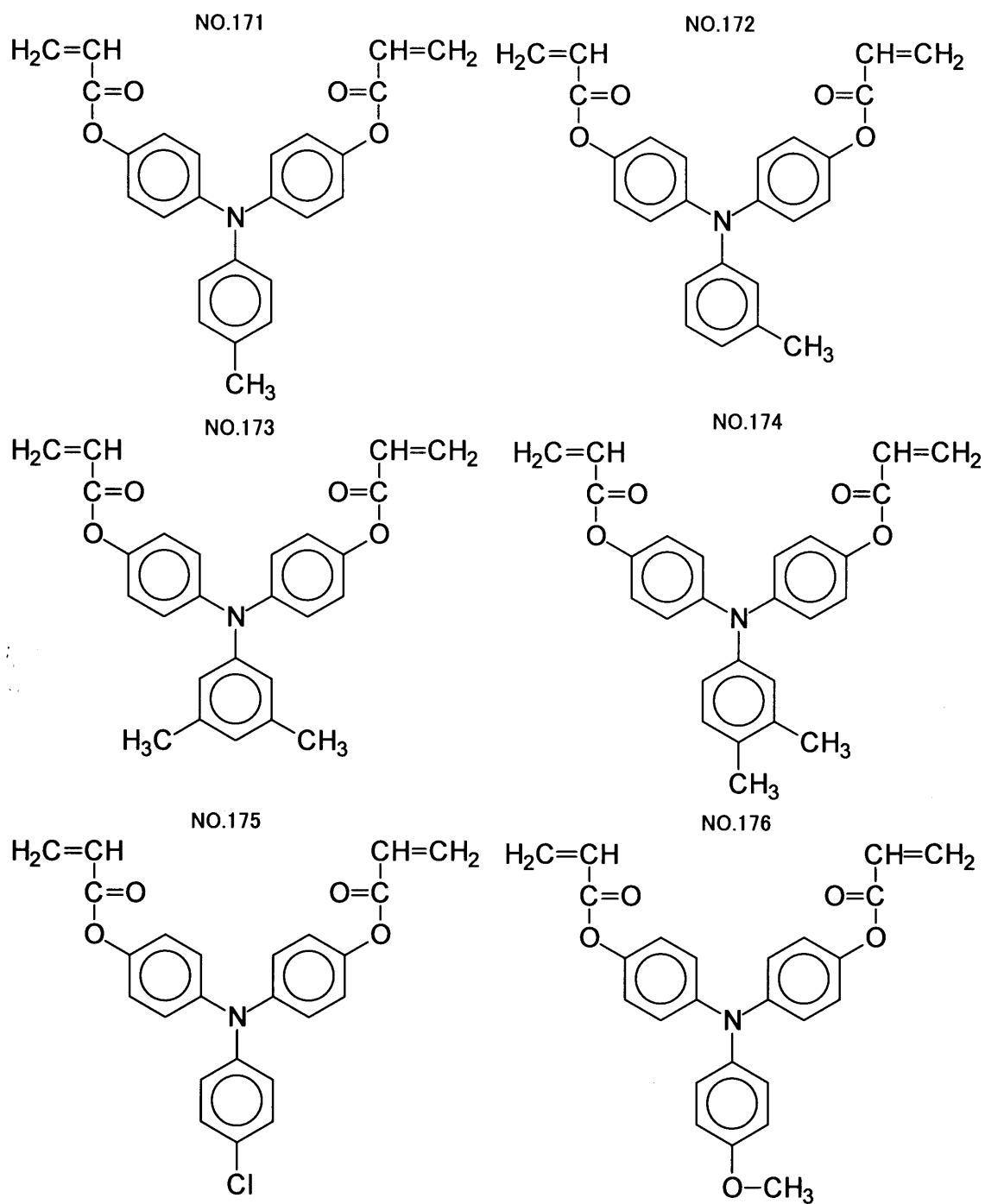


30

40

【 0 0 7 0】

【化 2 1】



10

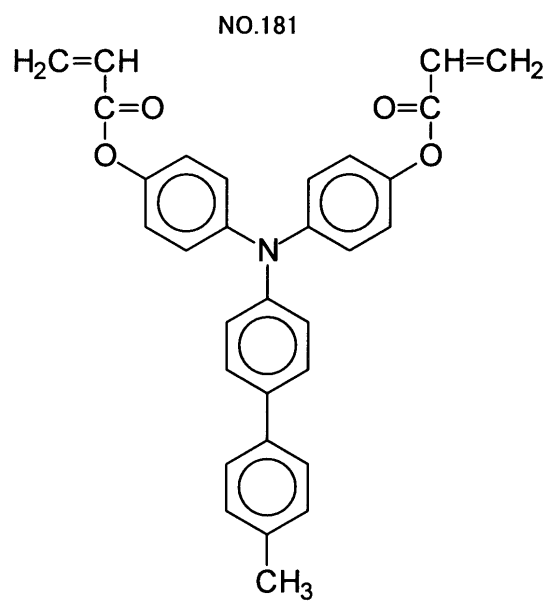
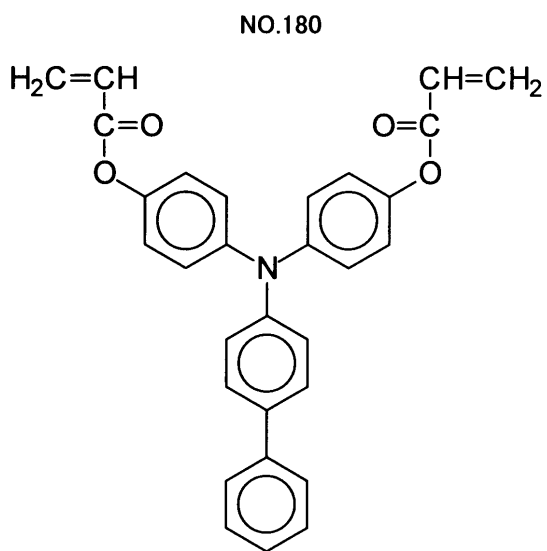
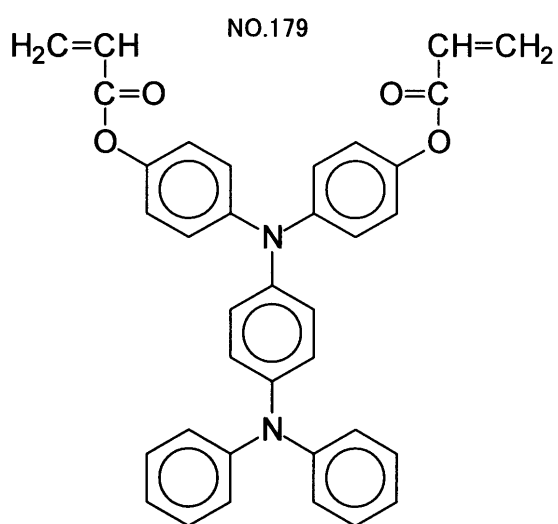
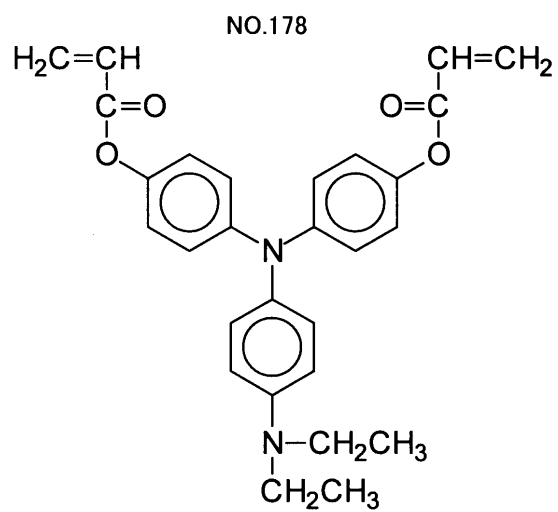
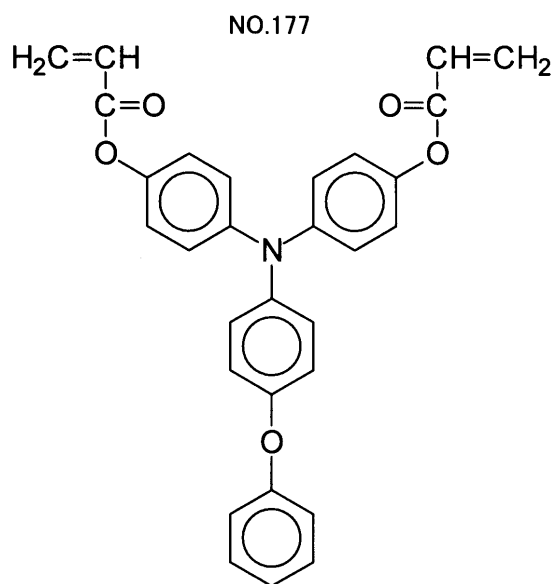
20

30

40

【 0 0 7 1】

【化 2 2】



【 0 0 7 2】

10

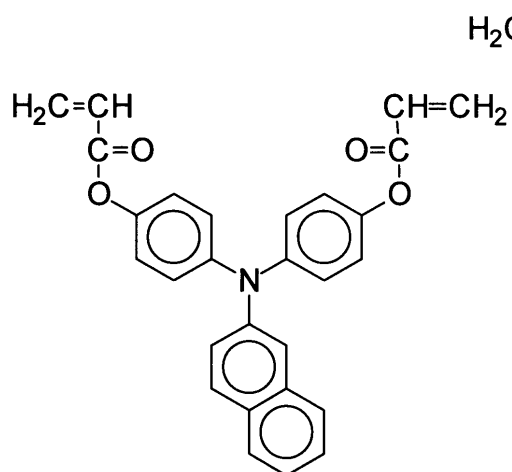
20

30

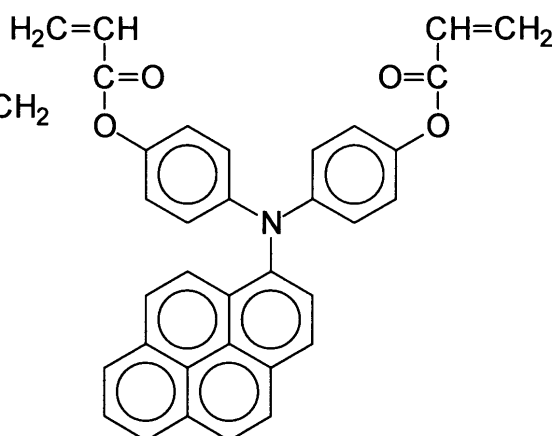
40

【化 2 3】

NO.182

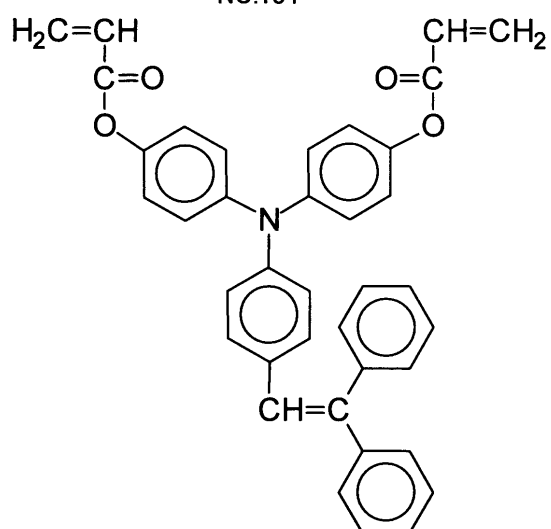


NO.183

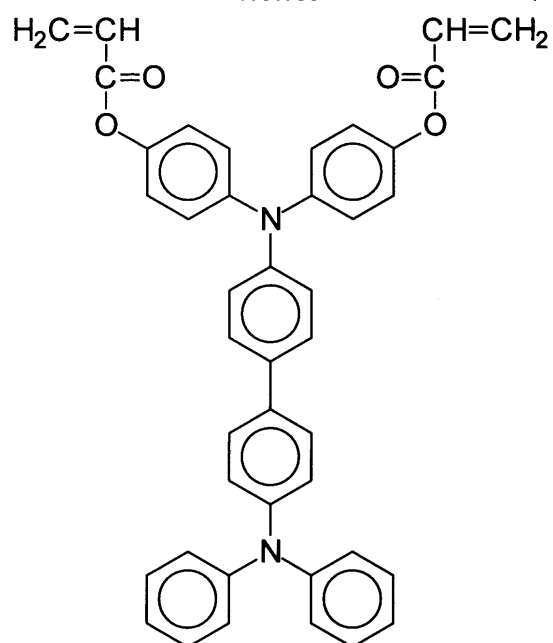


10

NO.184



NO.185

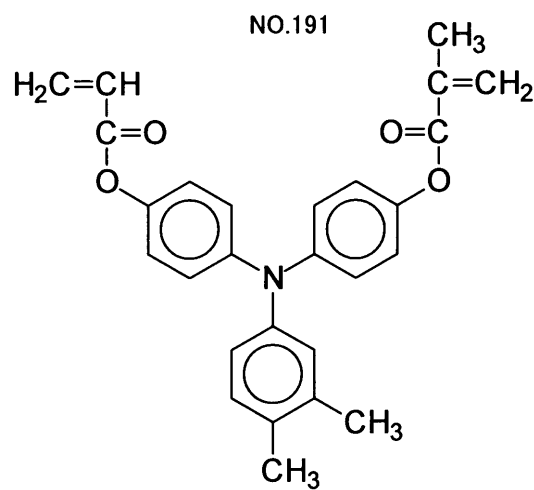
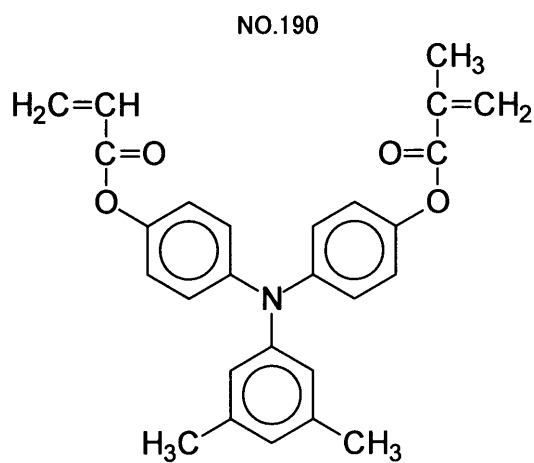
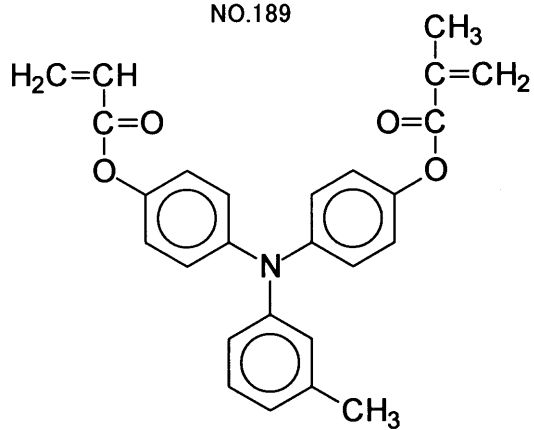
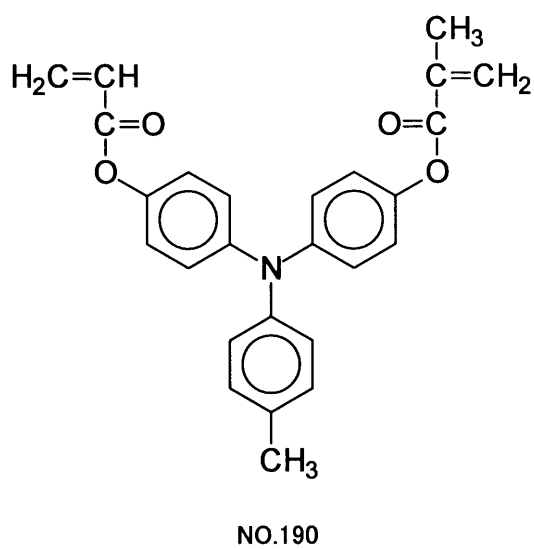
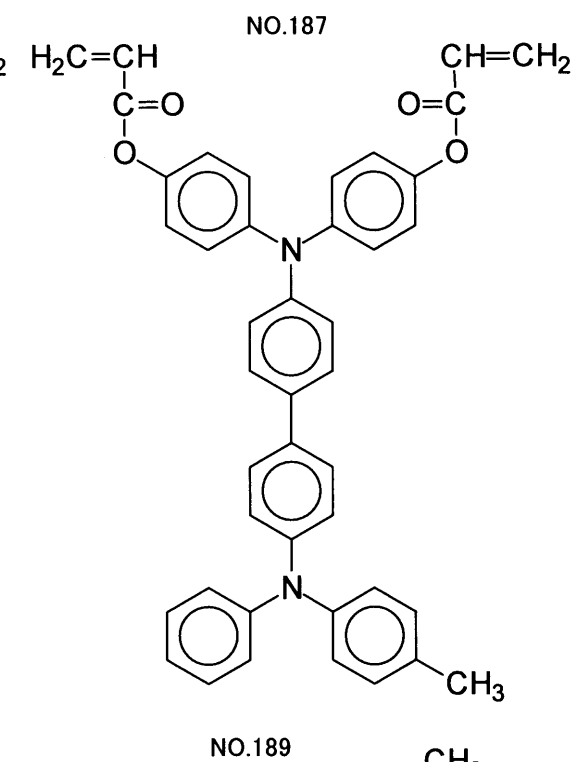
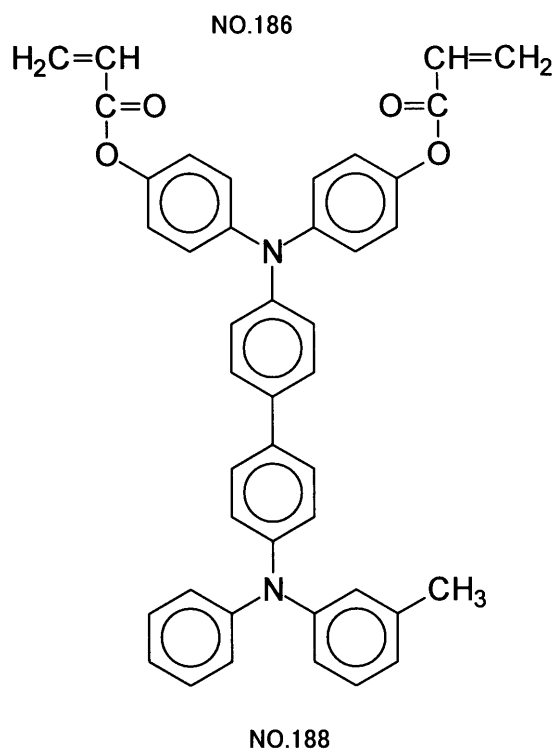


20

30

【 0 0 7 3 】

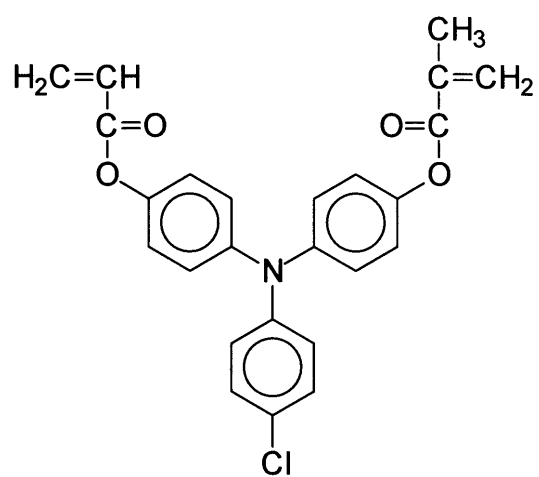
【化 2 4】



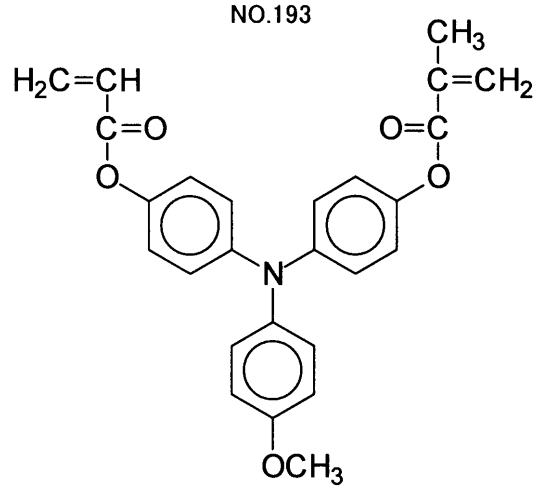
【 0 0 7 4】

【化 2 5】

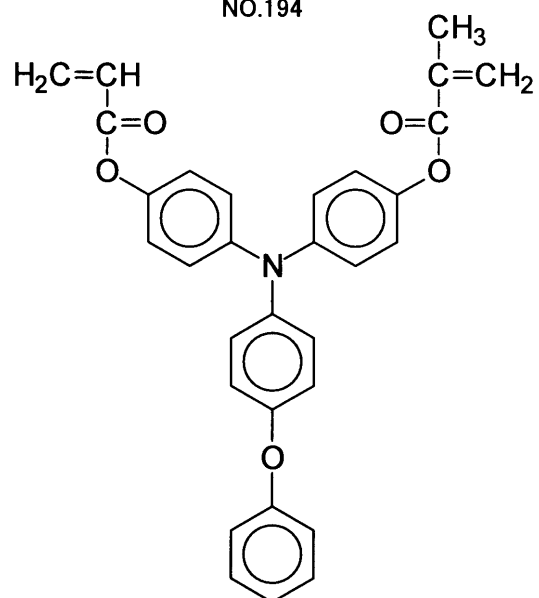
NO.192



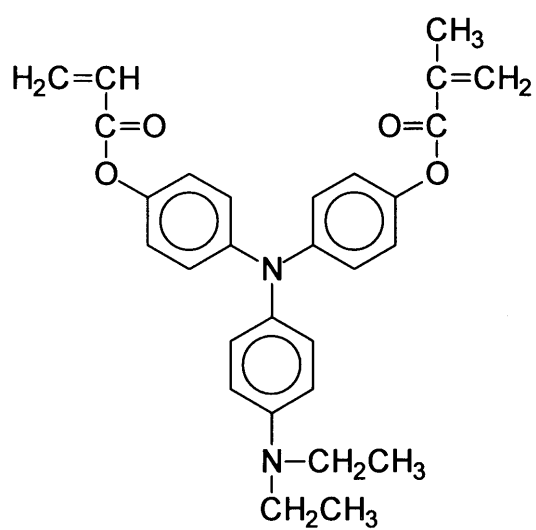
NO.193



NO.194



NO.195



10

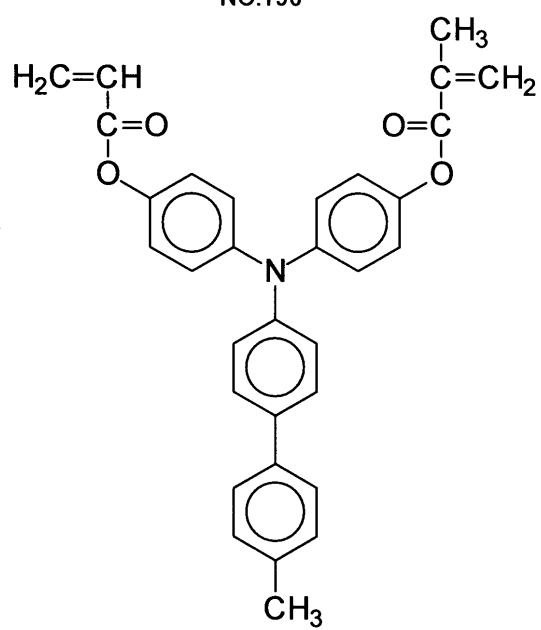
20

30

【 0 0 7 5】

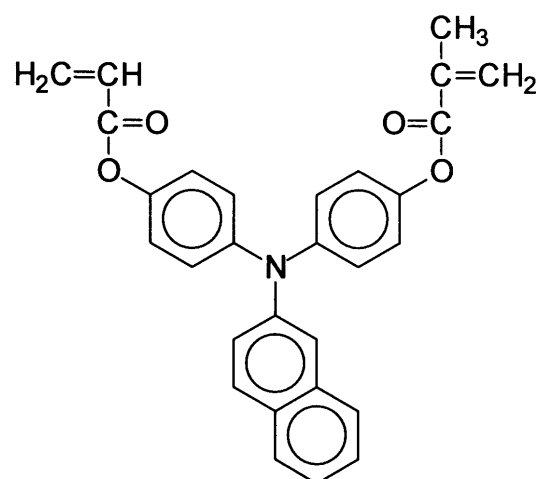
【化 2 6】

NO.196



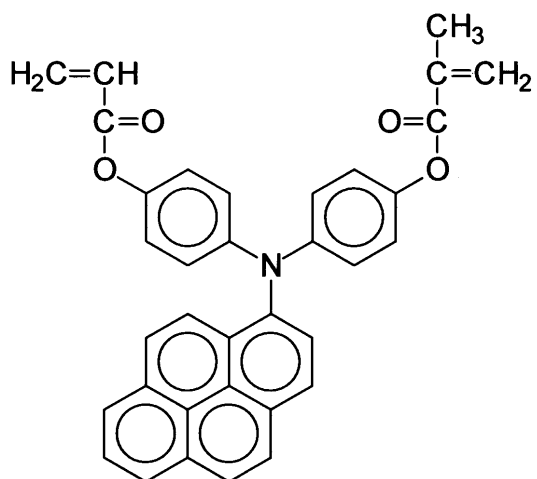
10

NO.197



20

NO.198

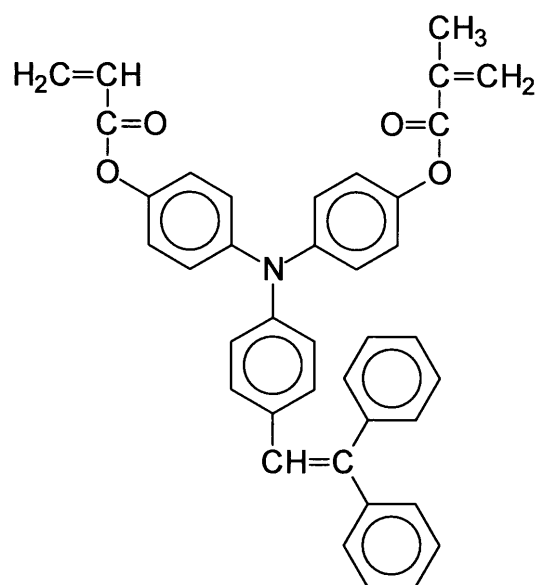


30

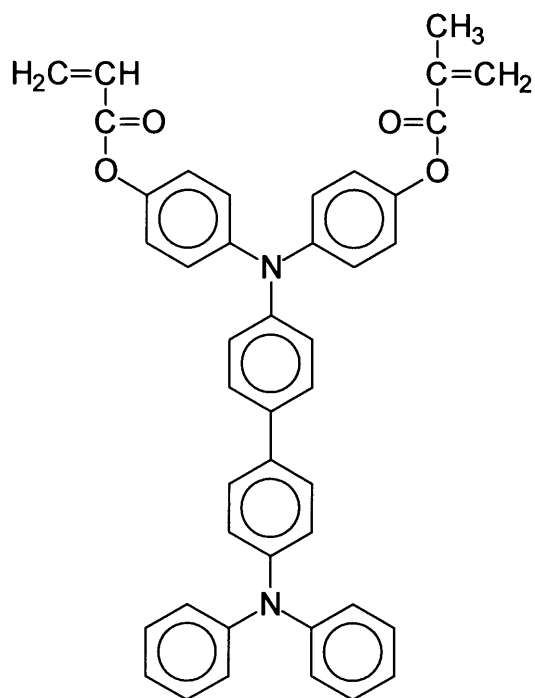
【 0 0 7 6 】

【化 2 7】

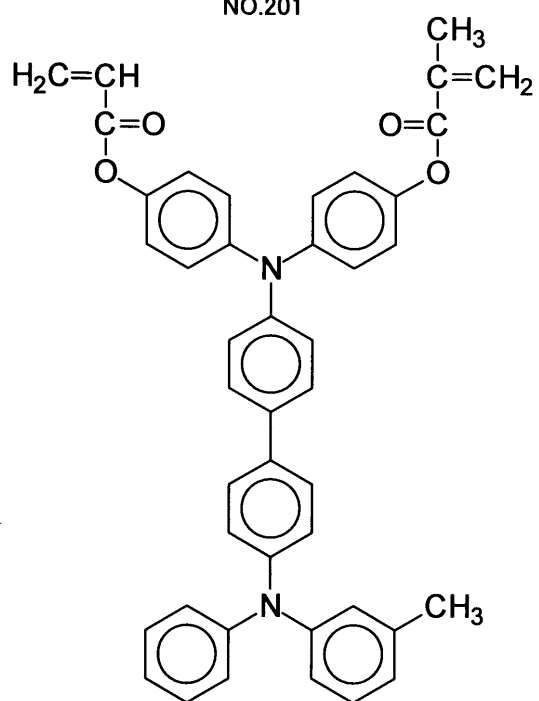
NO.199



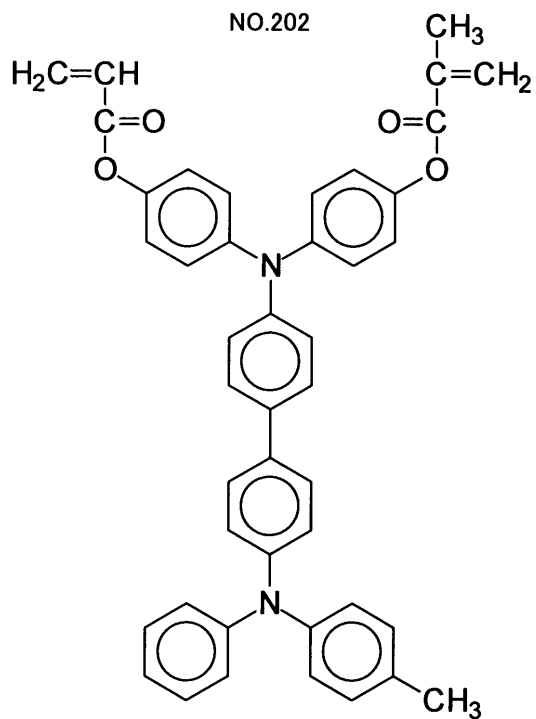
NO.200



NO.201

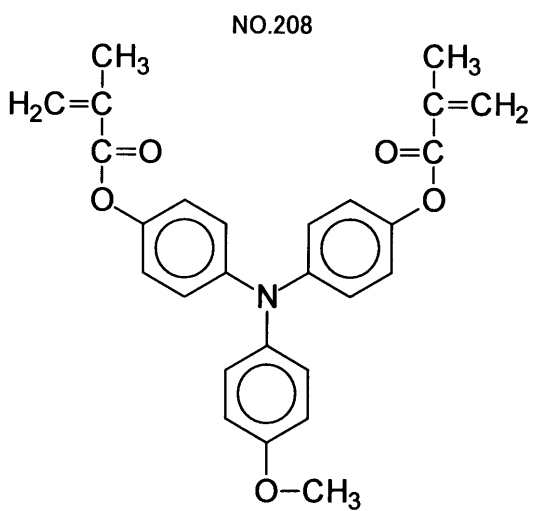
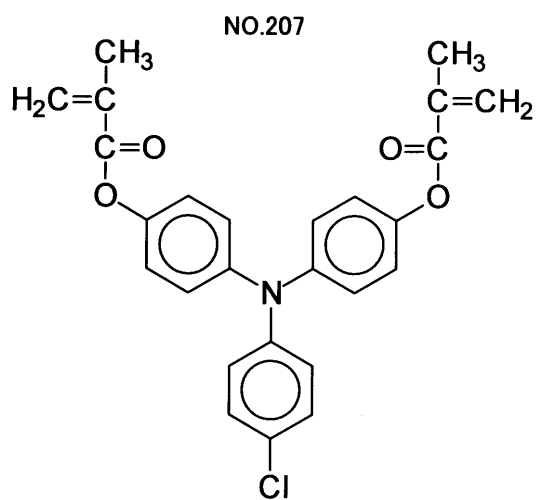
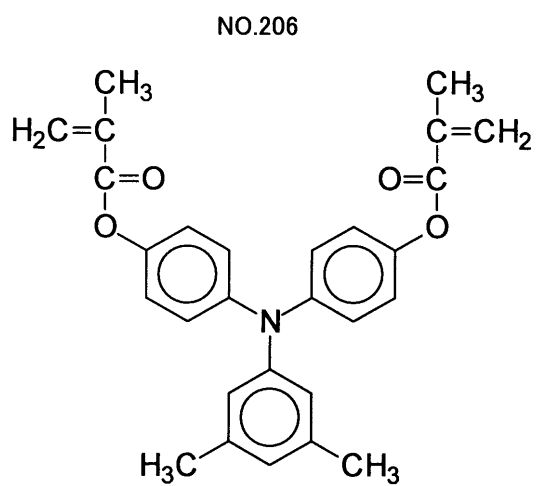
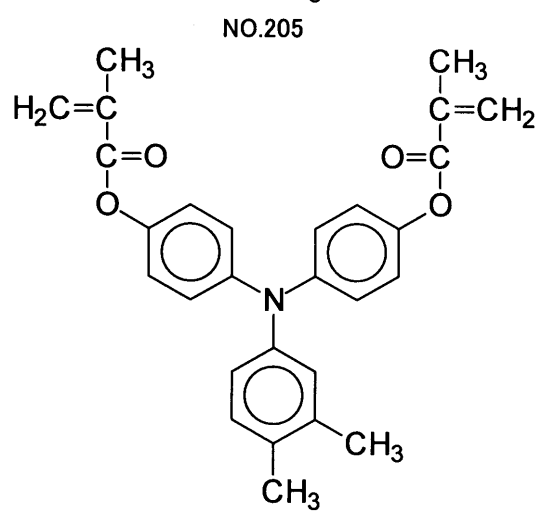
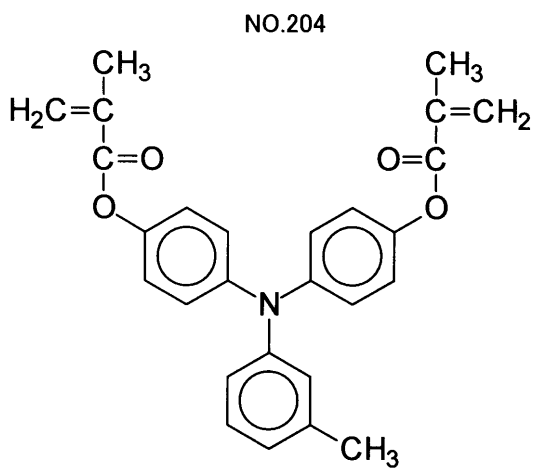
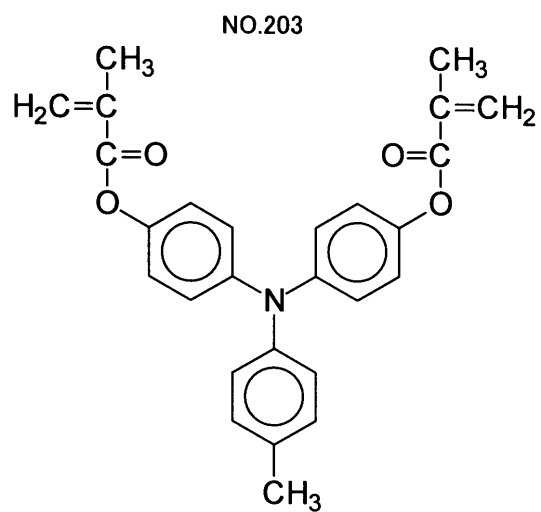


NO.202



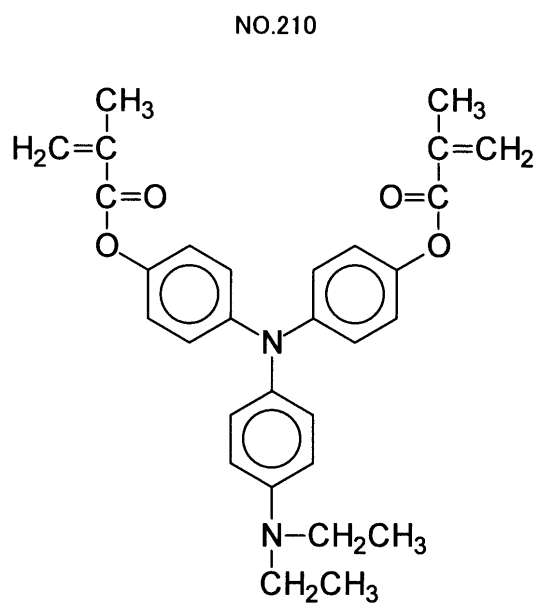
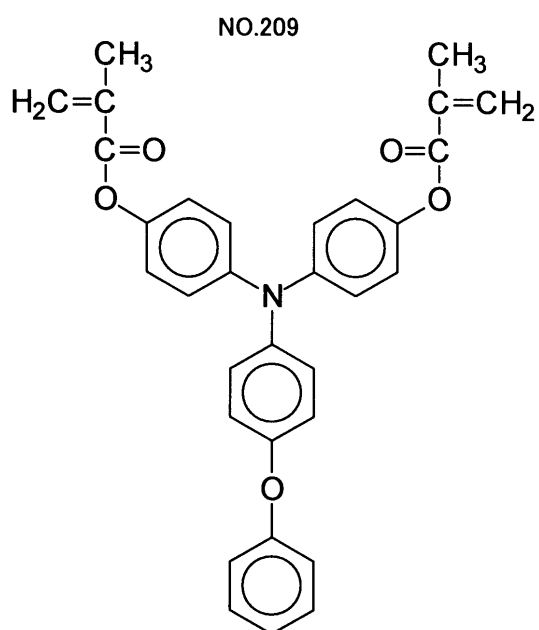
【 0 0 7 7 】

【化 2 8】

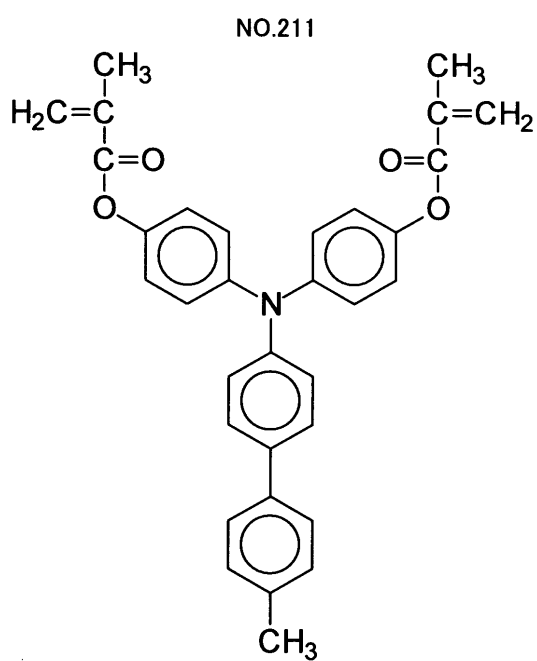


【 0 0 7 8】

【化 2 9】



10



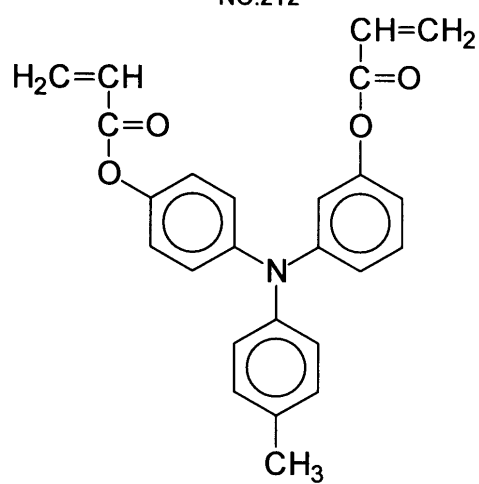
20

30

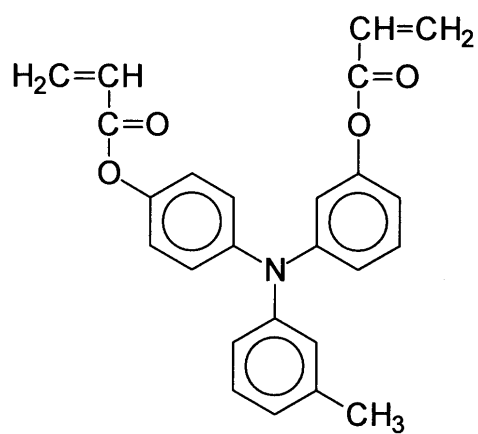
【 0 0 7 9】

【化 3 0】

NO.212

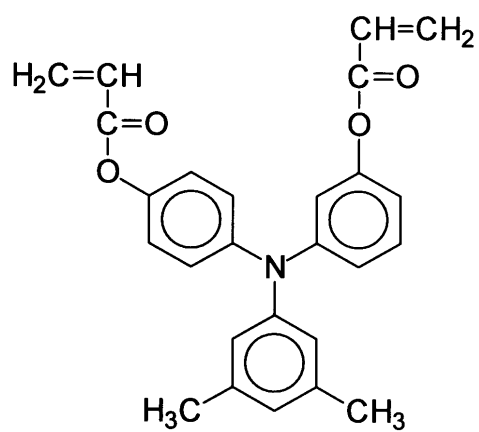


NO.213

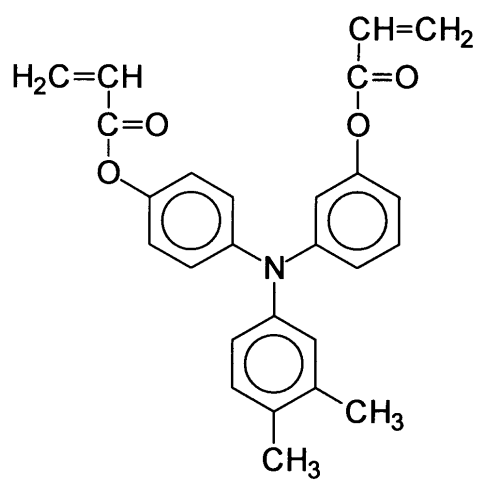


10

NO.214

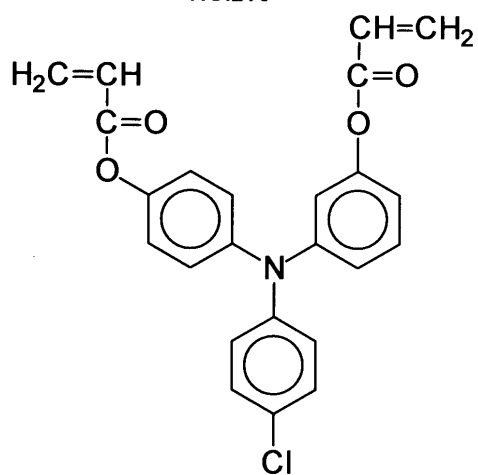


NO.215

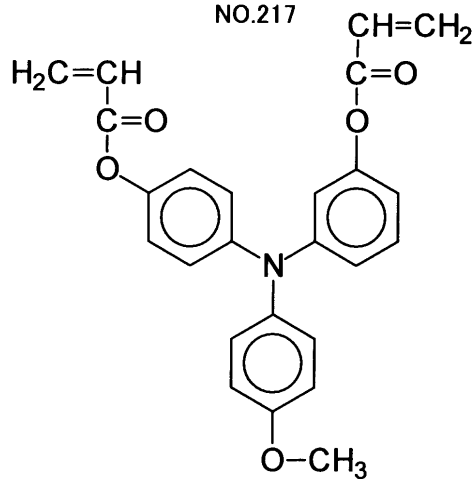


20

NO.216



NO.217

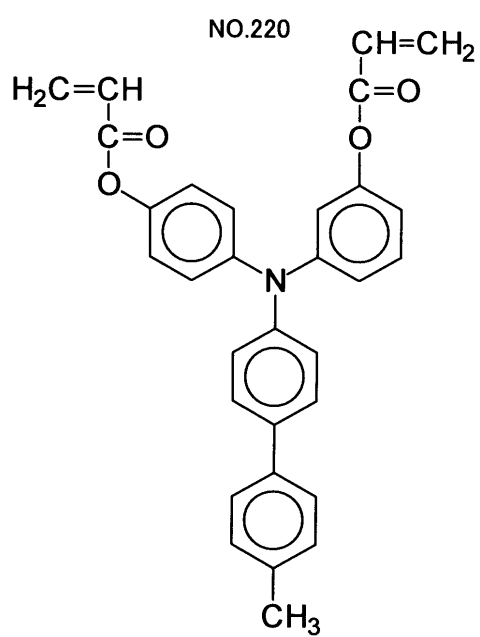
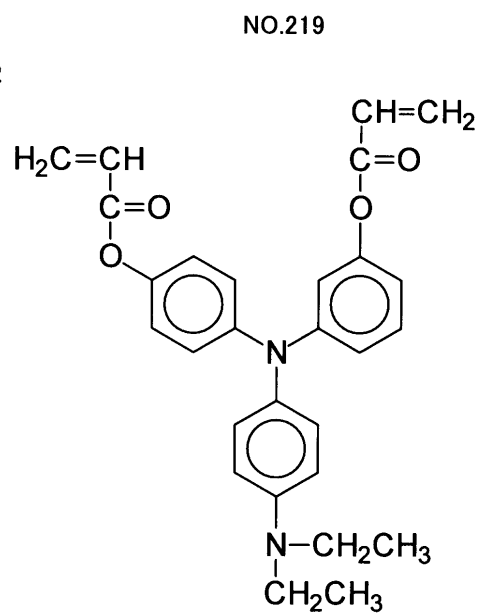
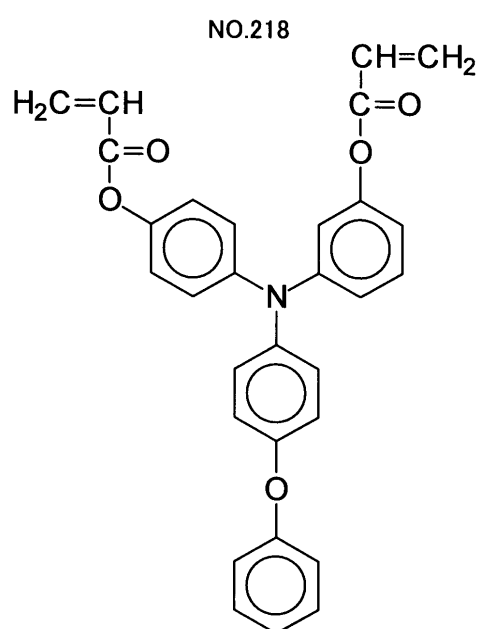


30

40

【 0 0 8 0】

【化 3 1】



10

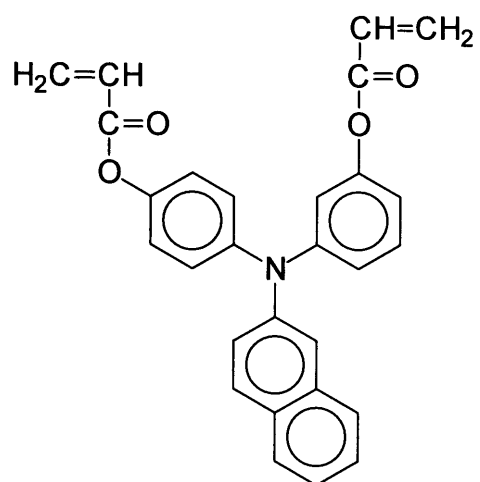
20

30

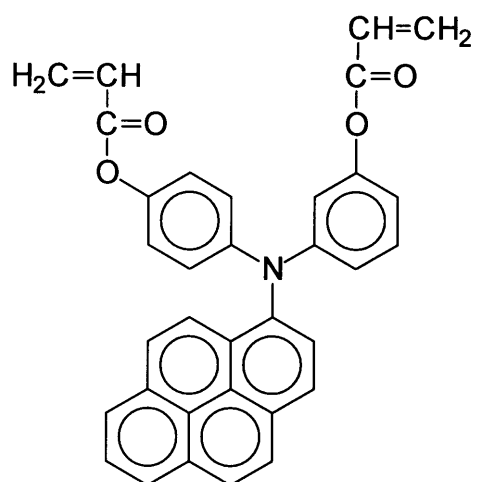
【 0 0 8 1】

【化 3 2】

NO.221

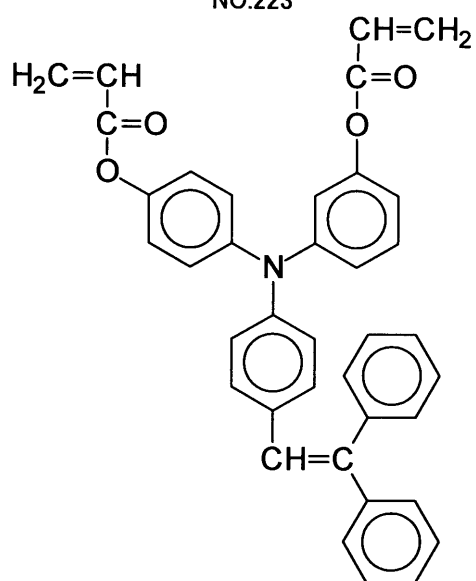


NO.222

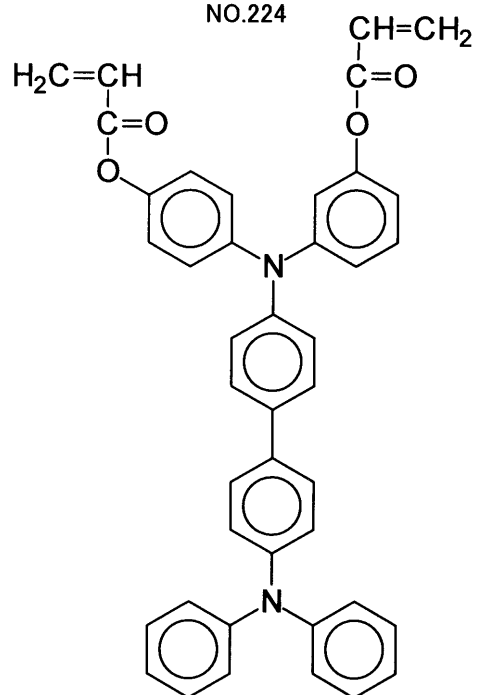


10

NO.223



NO.224

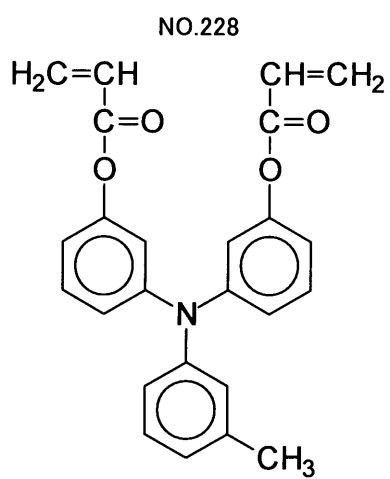
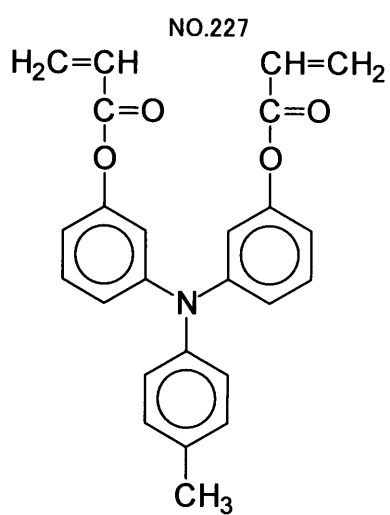
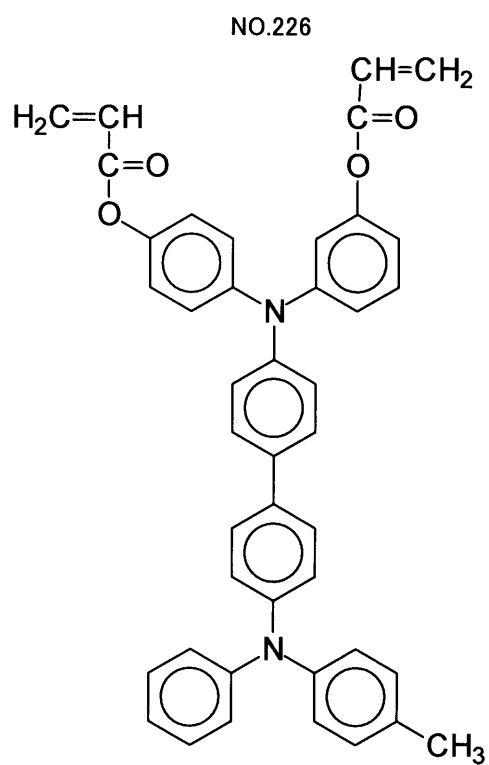
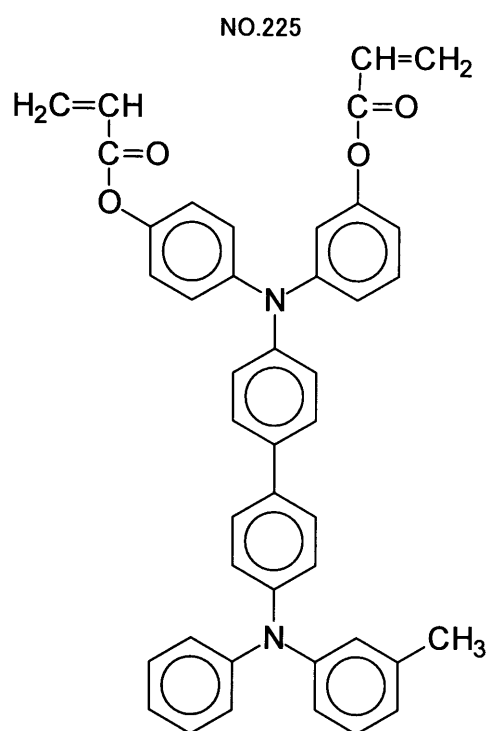


20

30

【 0 0 8 2 】

【化 3 3】



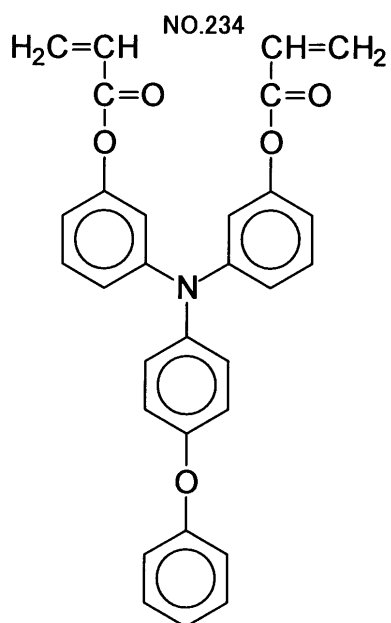
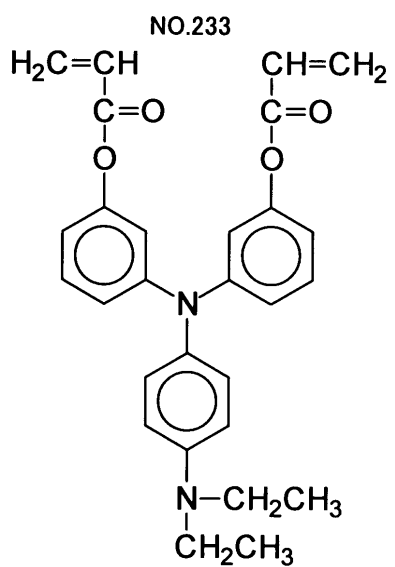
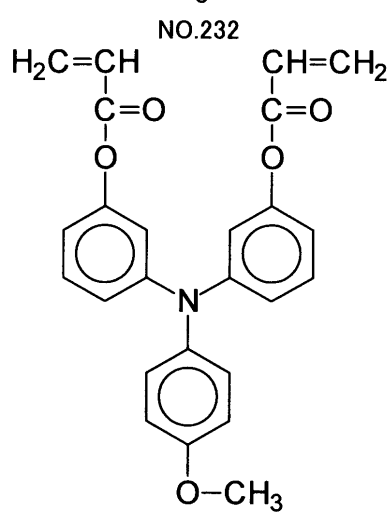
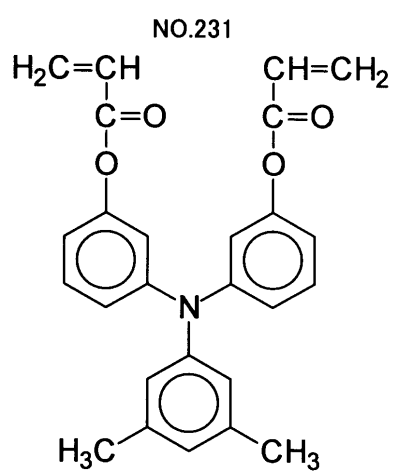
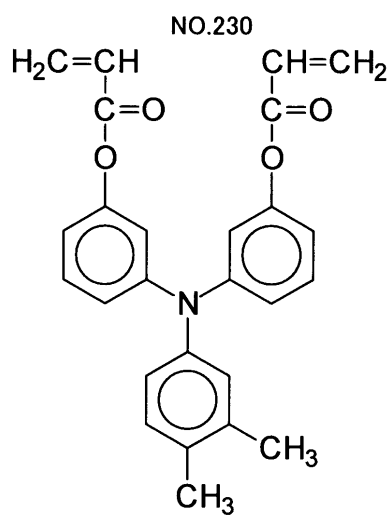
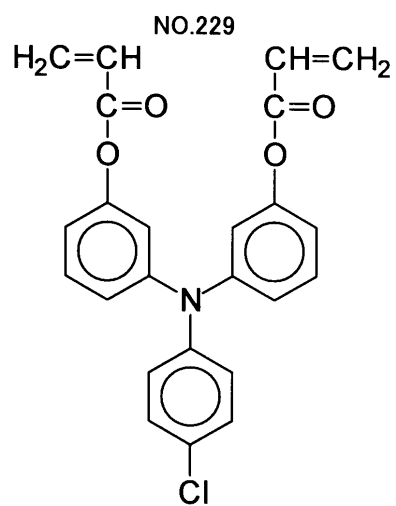
【 0 0 8 3 】

10

20

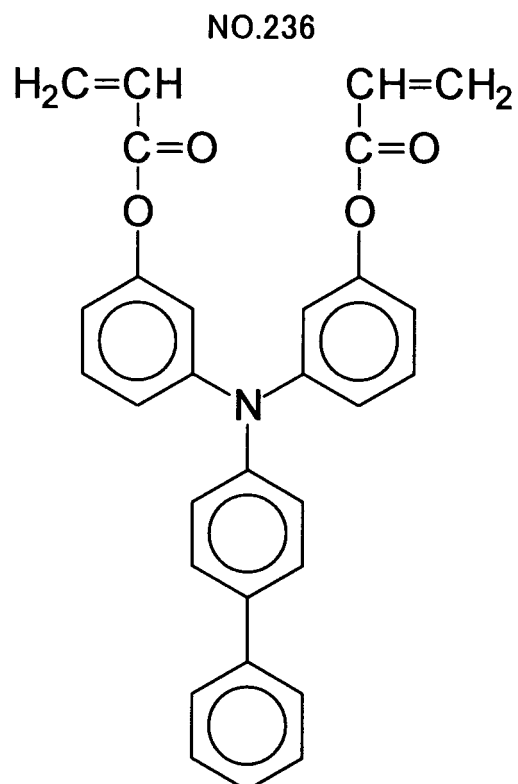
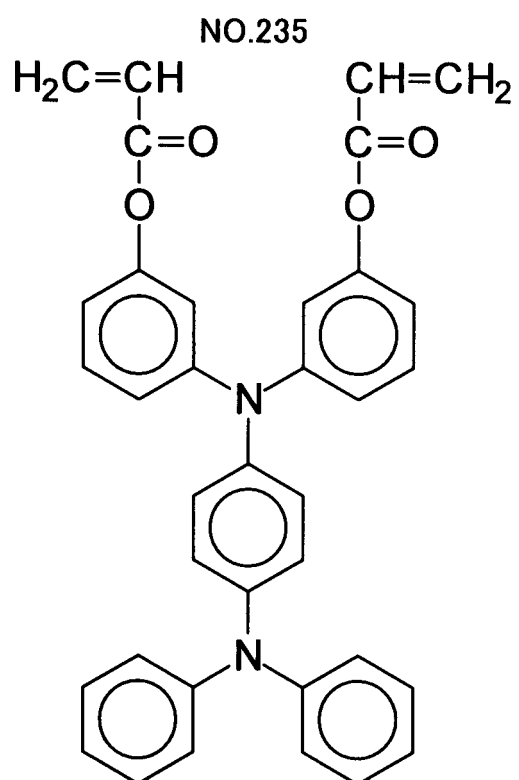
30

【化 3 4】



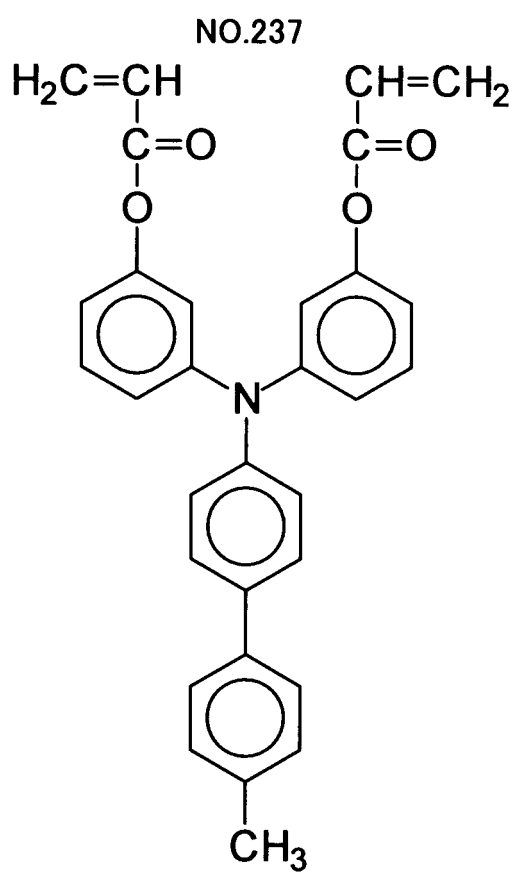
【 0 0 8 4】

【化 3 5】



10

20



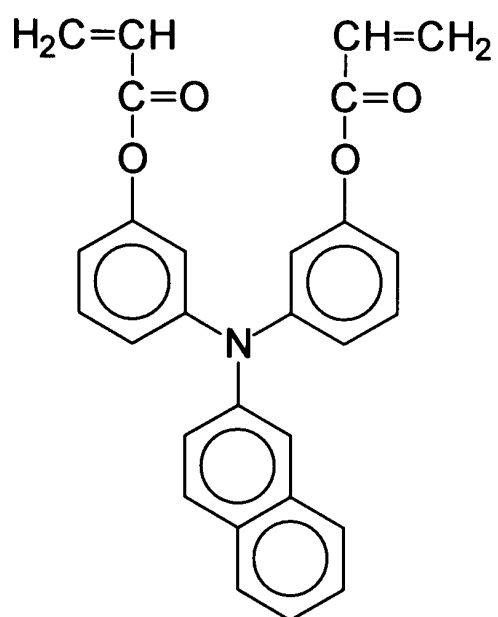
30

40

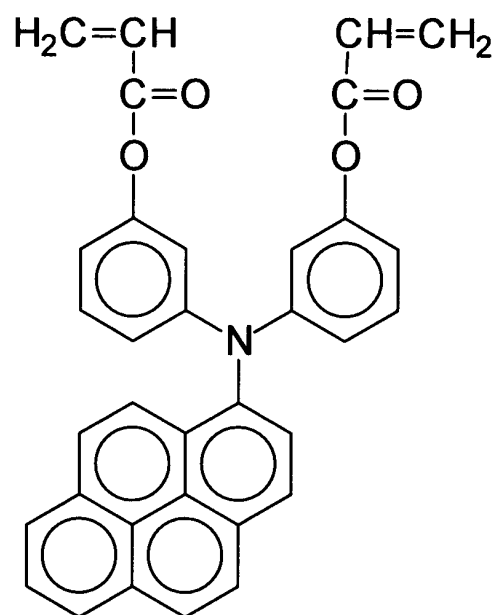
【 0 0 8 5】

【化 3 6】

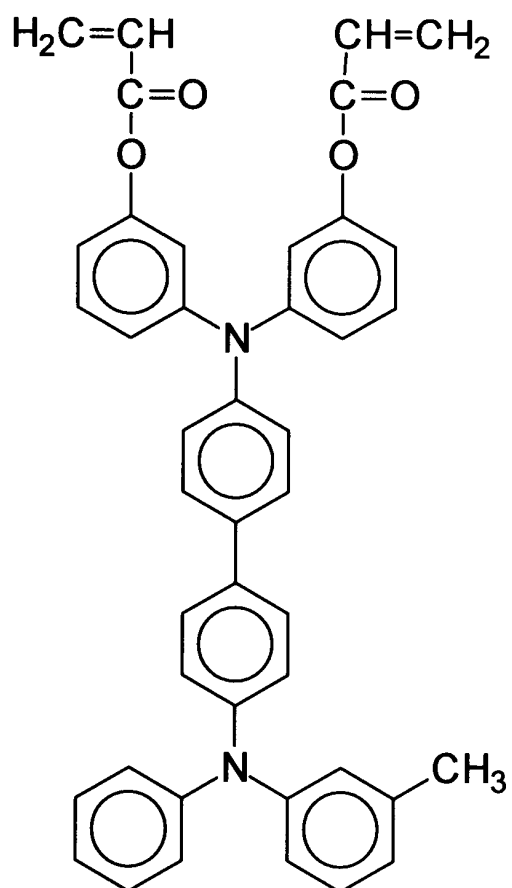
NO.238



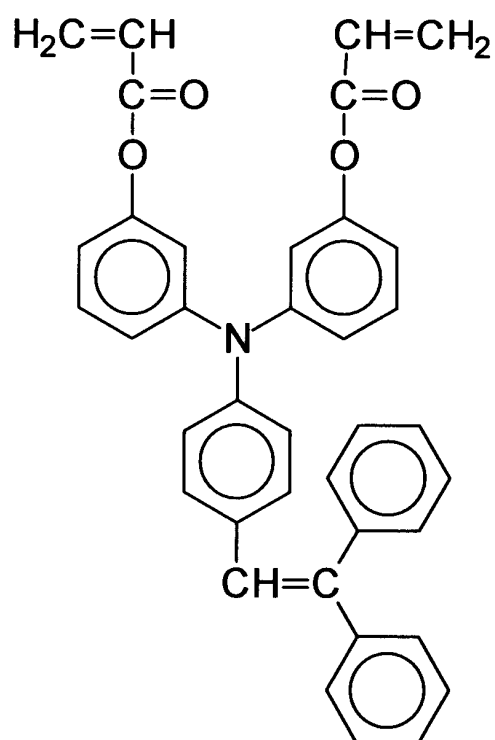
NO.239



NO.240

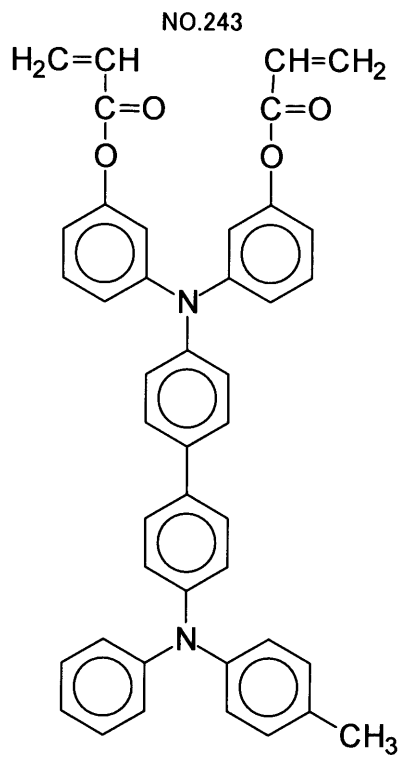
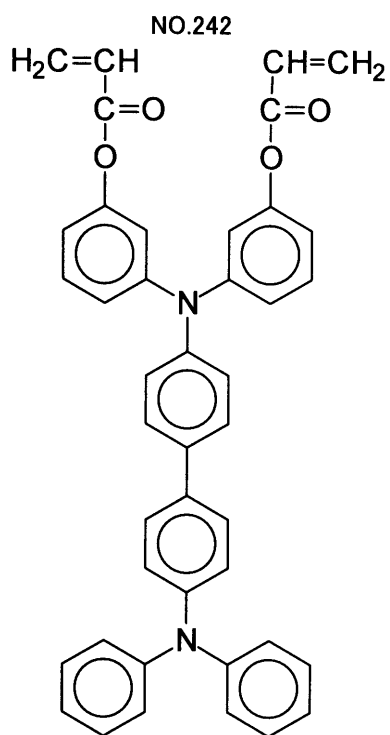


NO.241



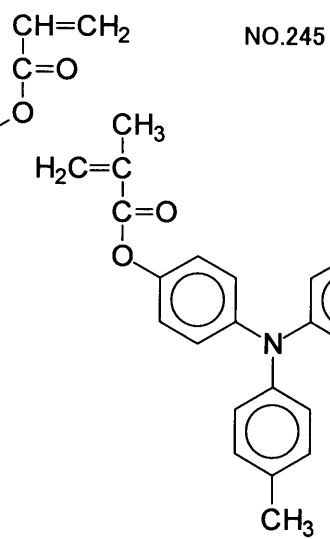
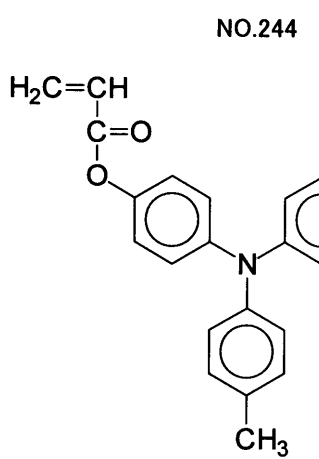
【 0 0 8 6 】

【化 3 7】



10

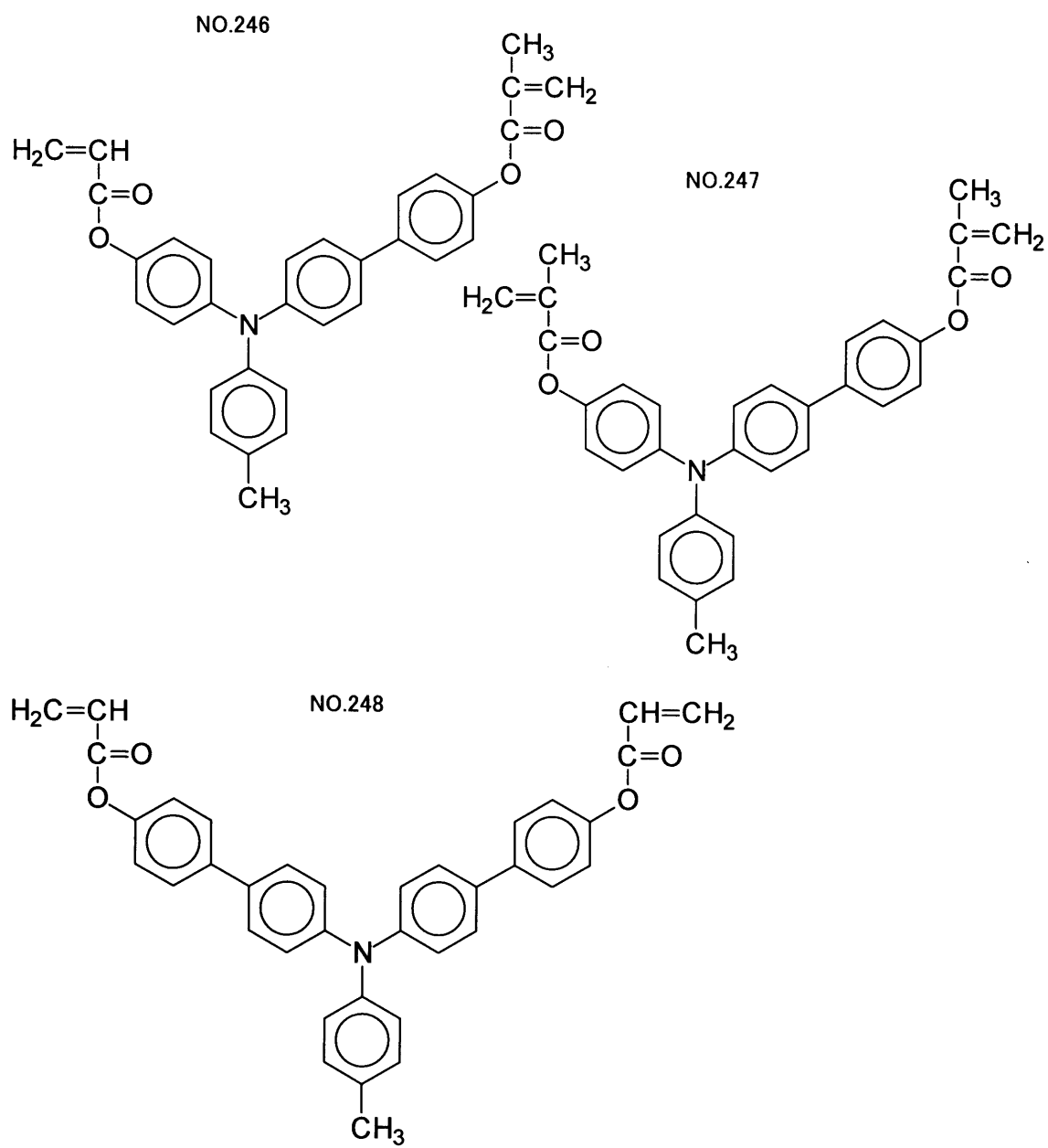
20



30

【 0 0 8 7 】

【化 3 8】



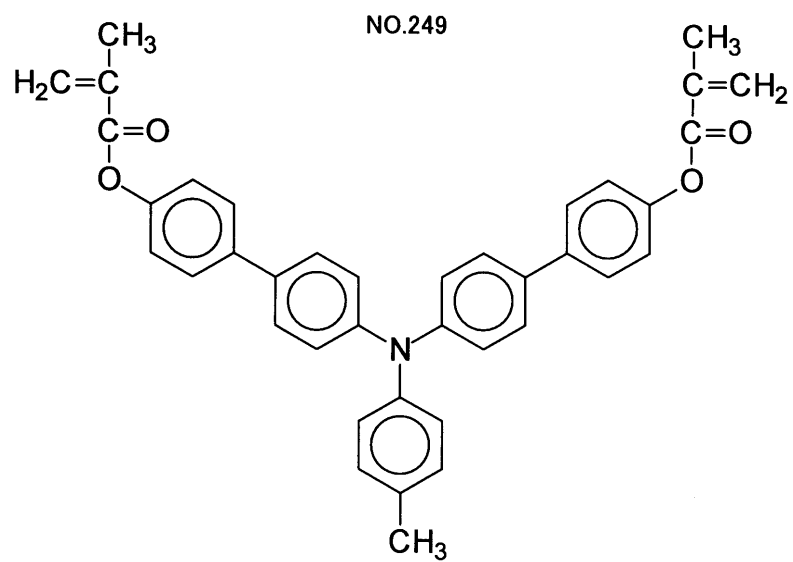
10

20

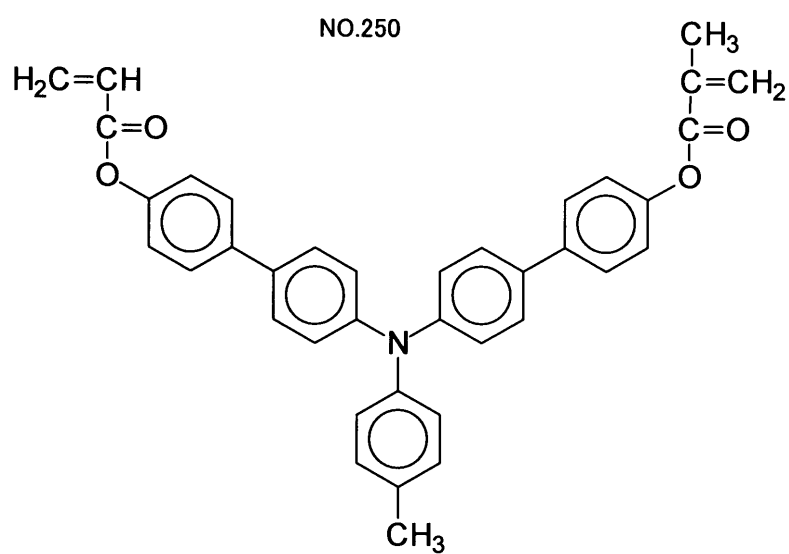
30

【 0 0 8 8 】

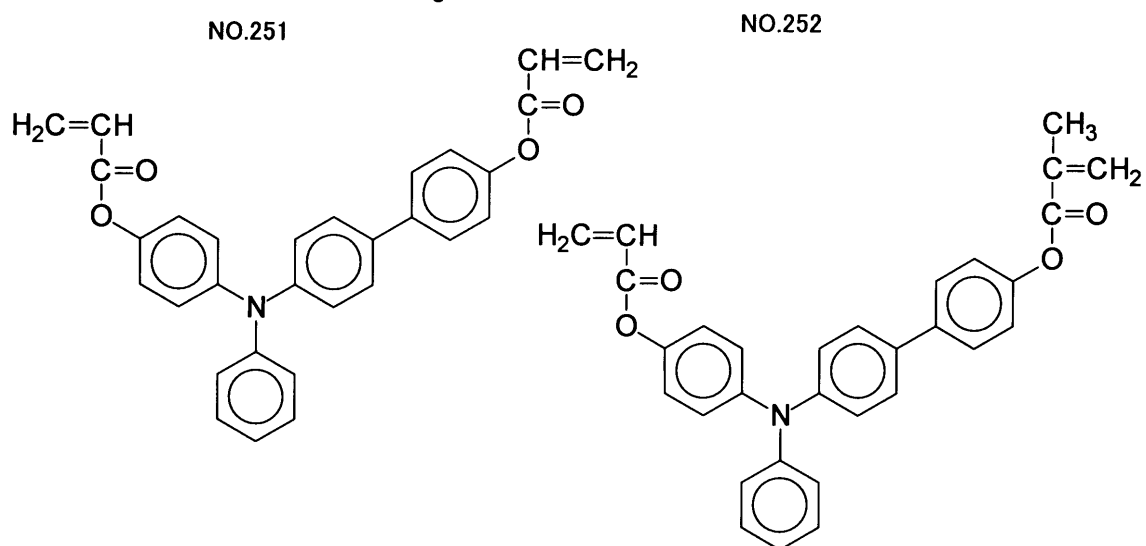
【化 3 9】



10



20



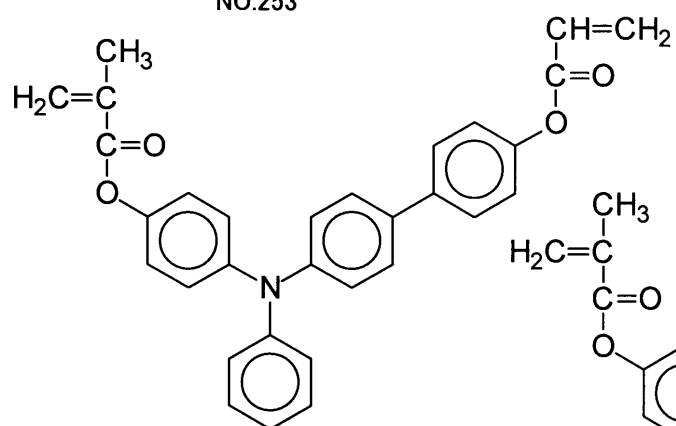
30

40

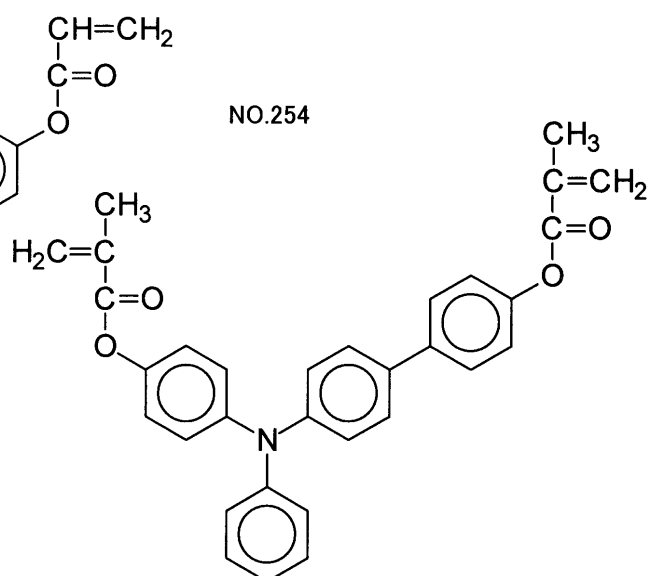
【 0 0 8 9】

【化 4 0】

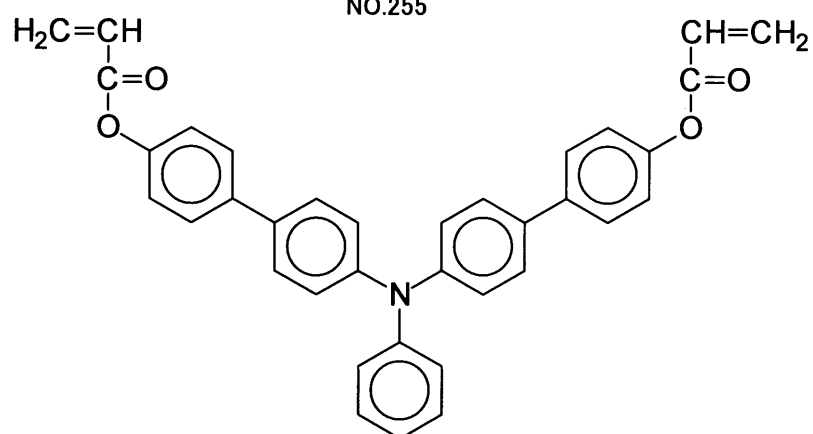
NO.253



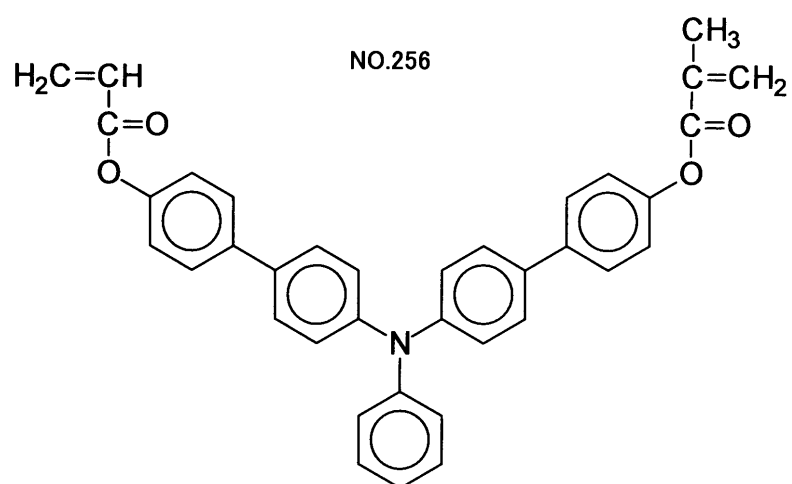
NO.254



NO.255



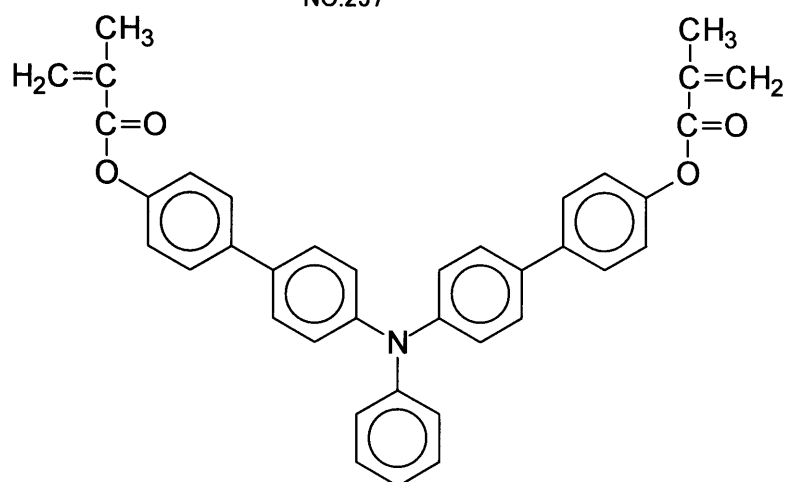
NO.256



【 0 0 9 0 】

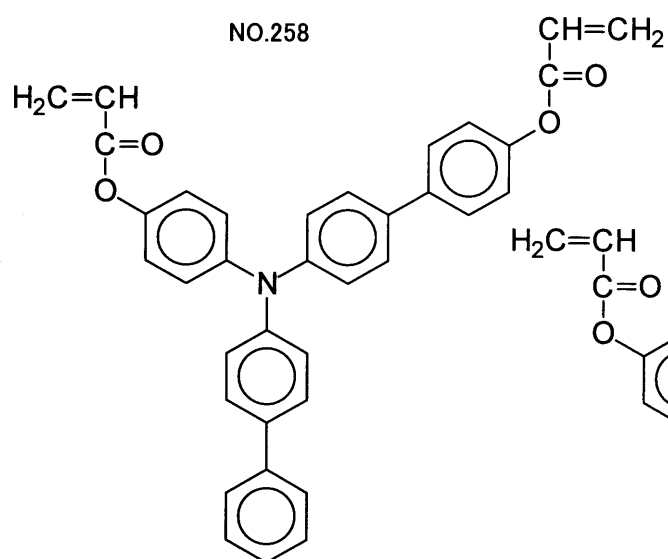
【化 4 1】

NO.257

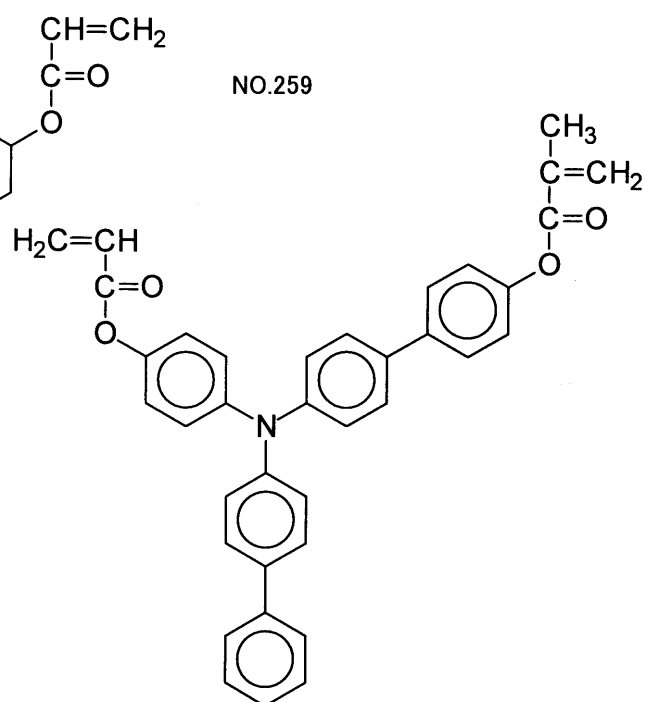


10

NO.258



NO.259

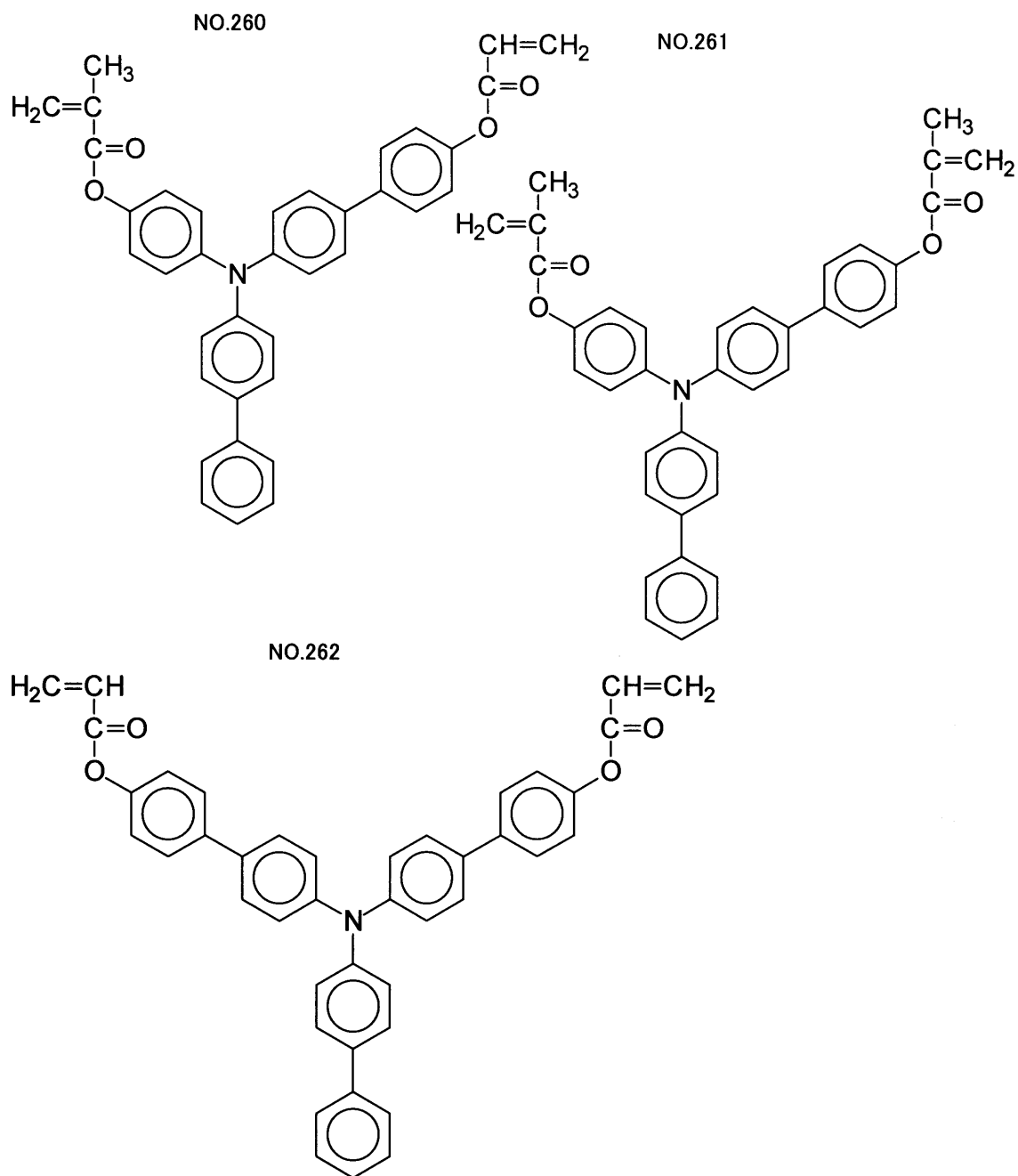


20

30

【 0 0 9 1 】

【化 4 2】



10

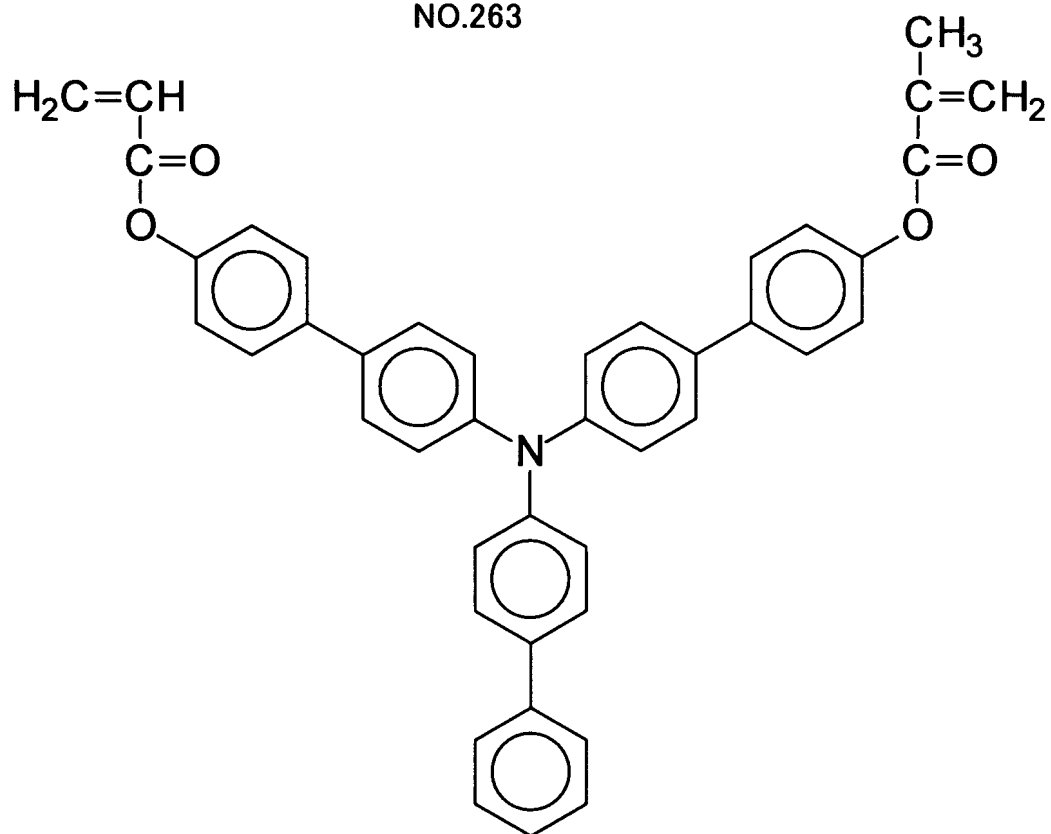
20

30

【 0 0 9 2 】

【化 4 3】

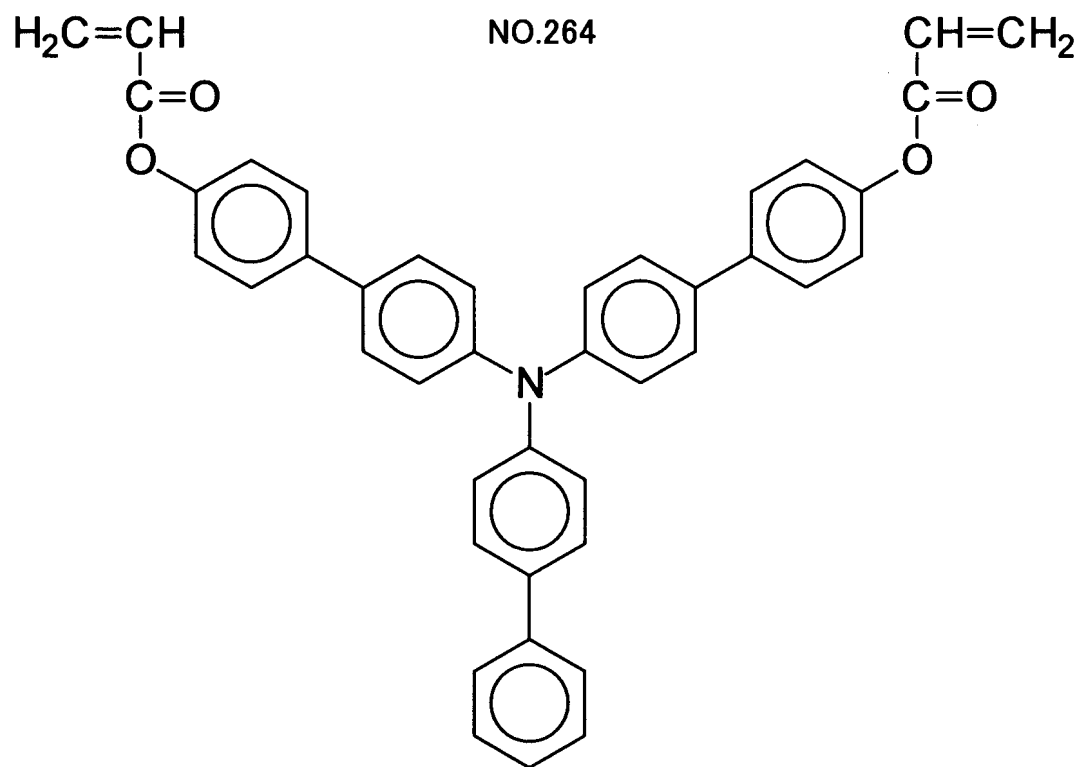
NO.263



10

20

NO.264



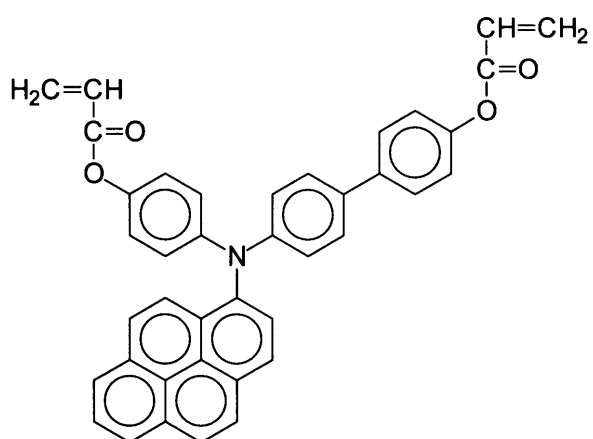
30

40

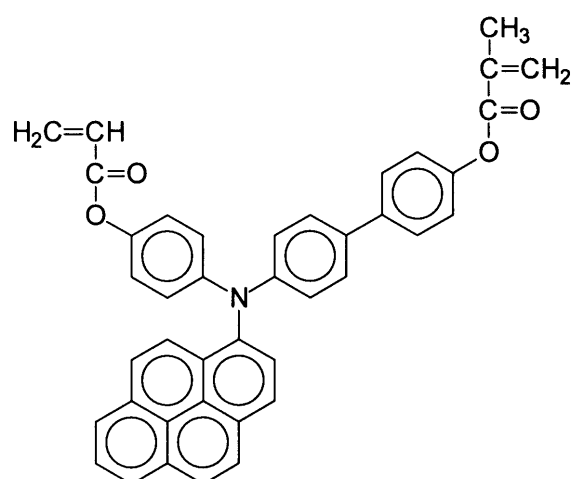
【 0 0 9 3 】

【化 4 4】

NO.265

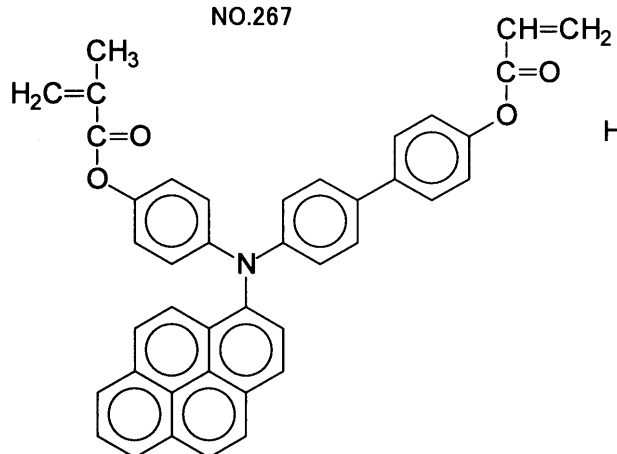


NO.266

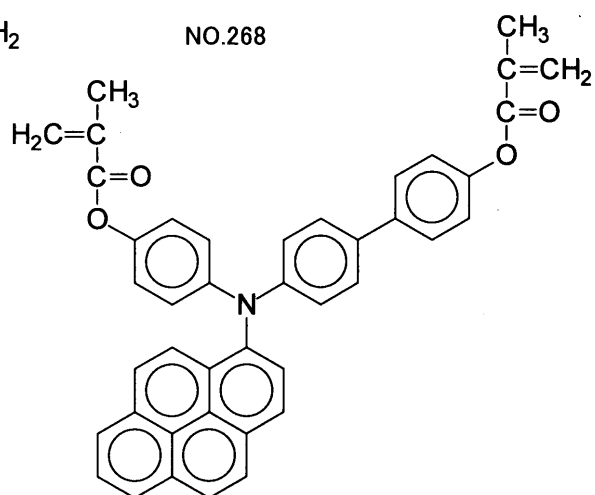


10

NO.267



NO.268



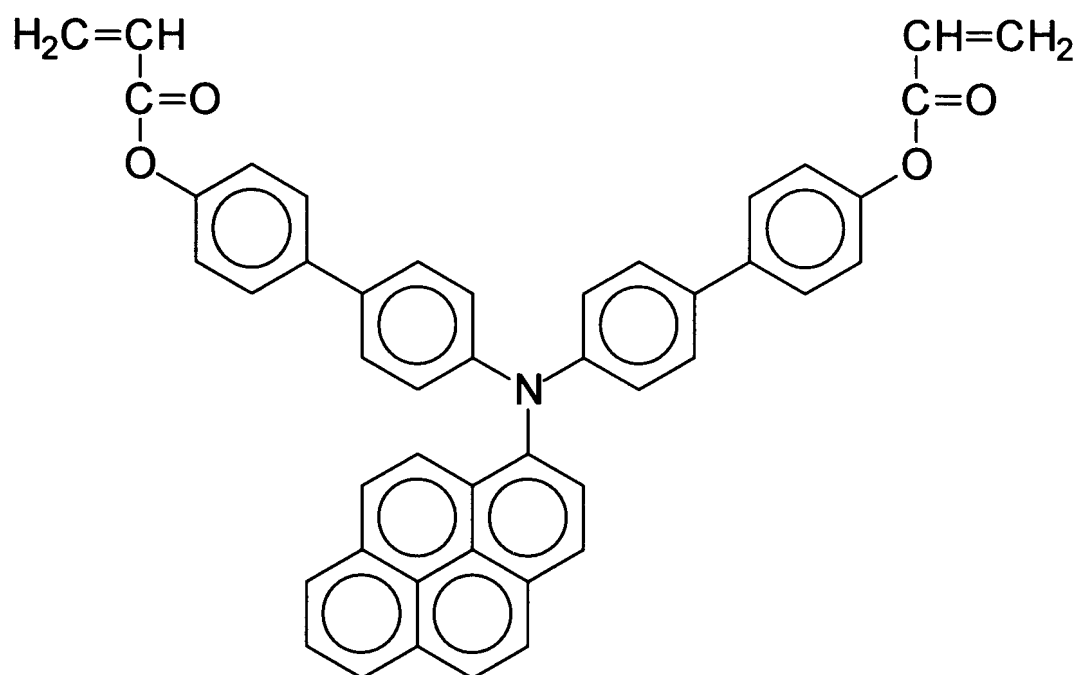
20

30

【 0 0 9 4】

【化 4 5】

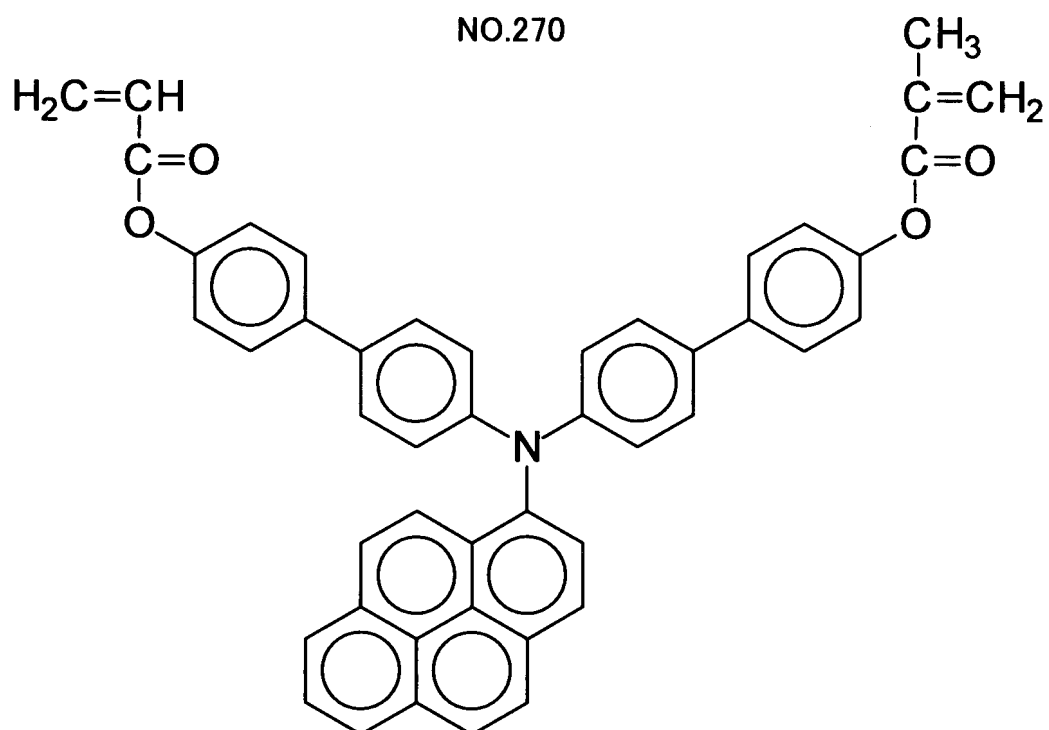
NO.269



10

20

NO.270



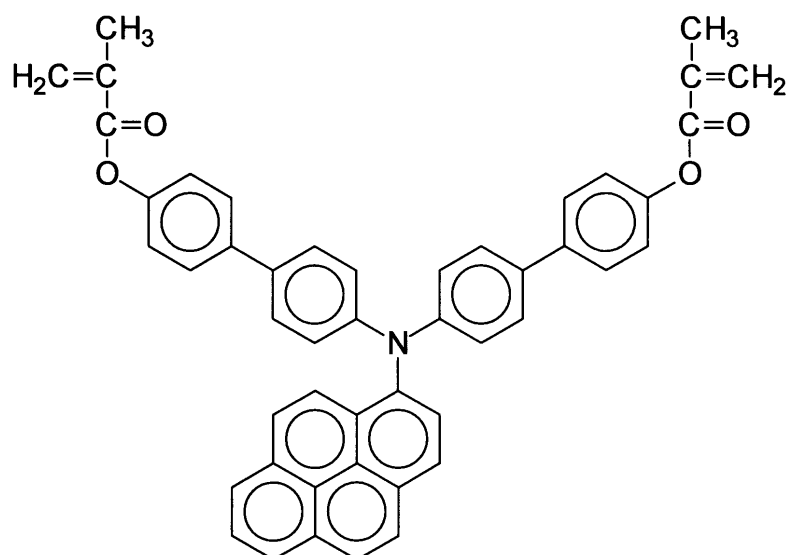
30

40

【0095】

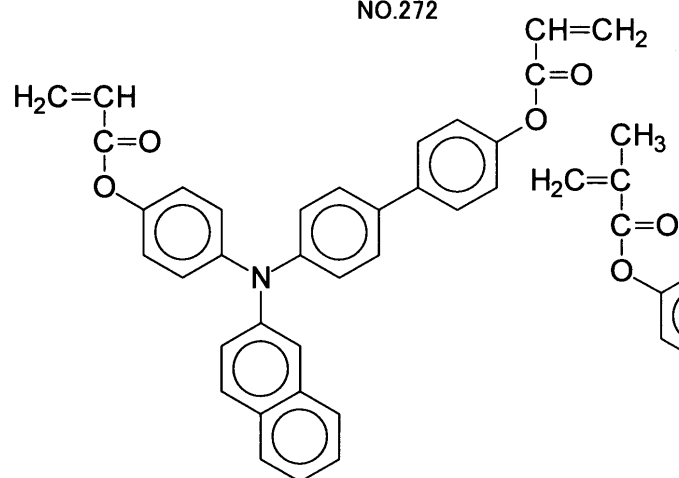
【化 4 6】

NO.271

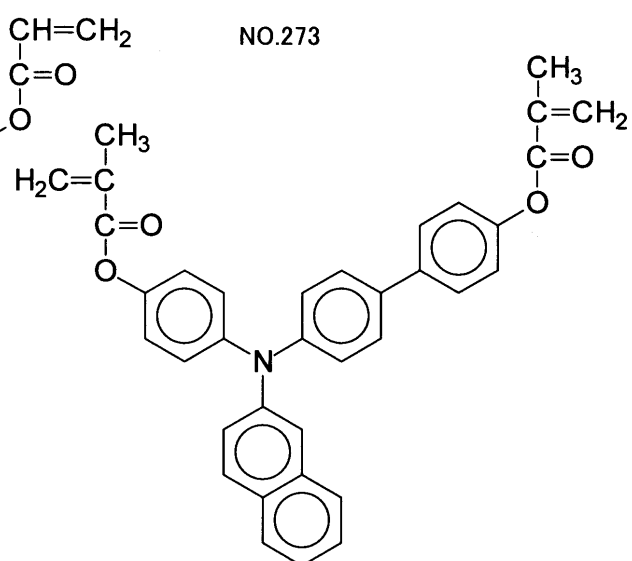


10

NO.272



NO.273

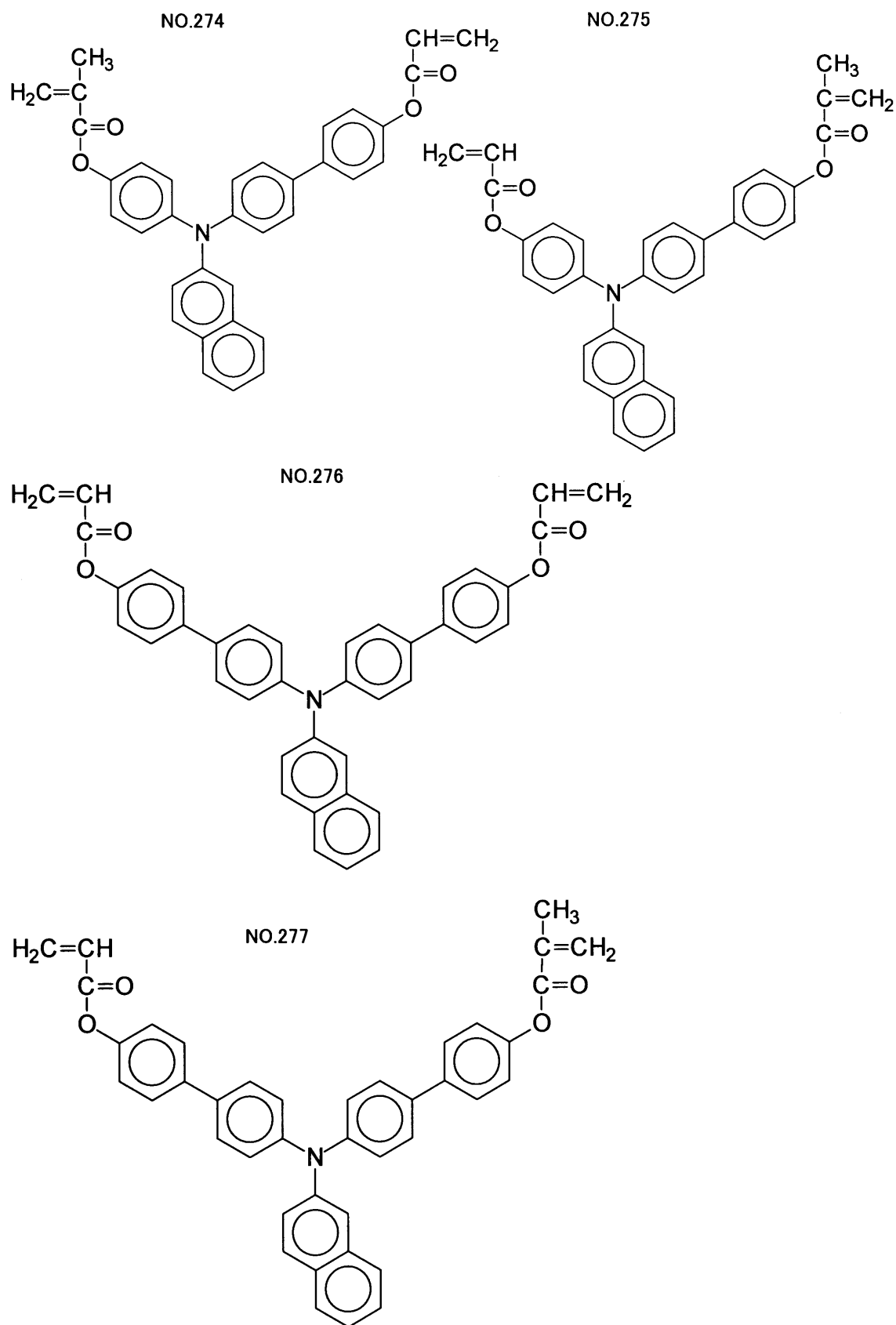


20

30

【 0 0 9 6 】

【化 4 7】



10

20

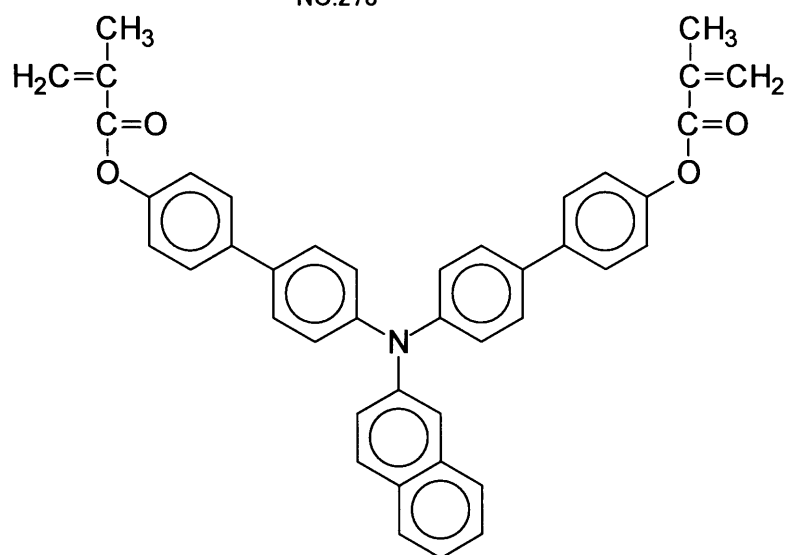
30

40

【 0 0 9 7 】

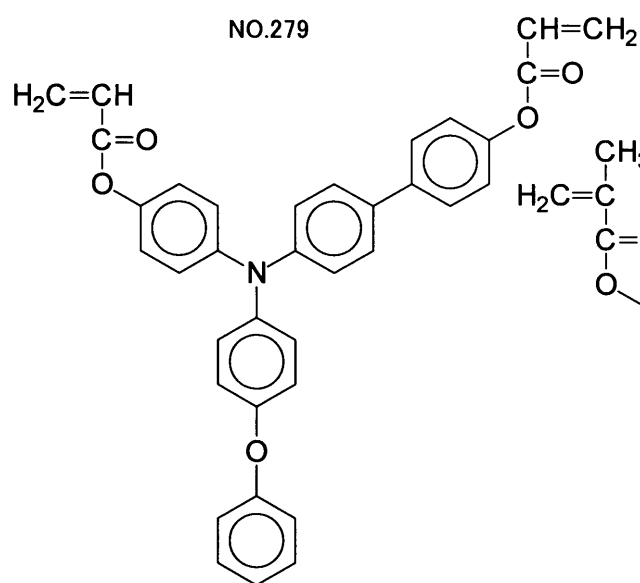
【化 4 8】

NO.278

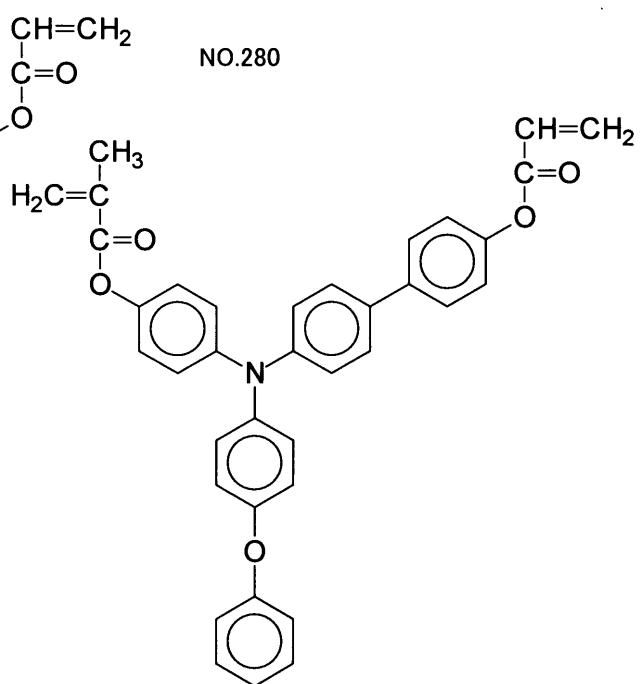


10

NO.279



NO.280

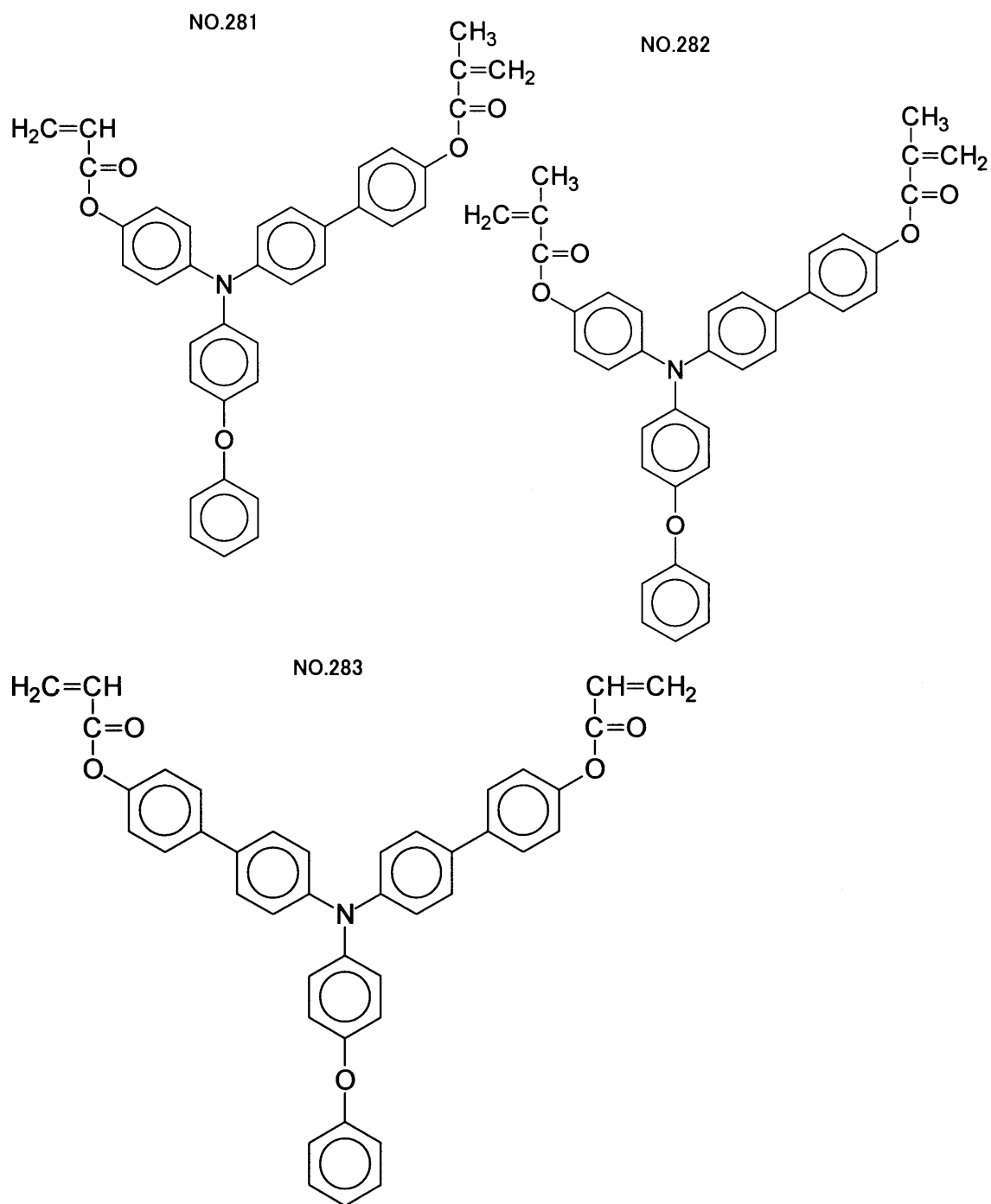


20

30

【 0 0 9 8 】

【化 4 9】



10

20

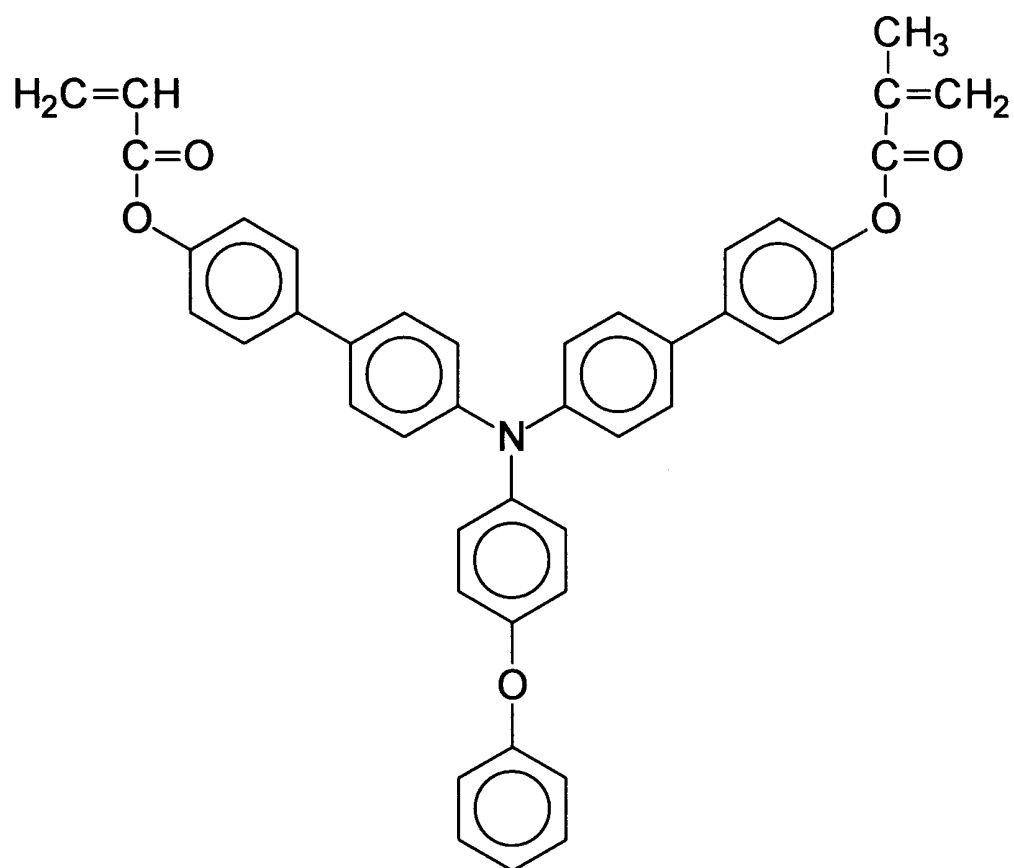
30

40

【 0 0 9 9】

【化 5 0】

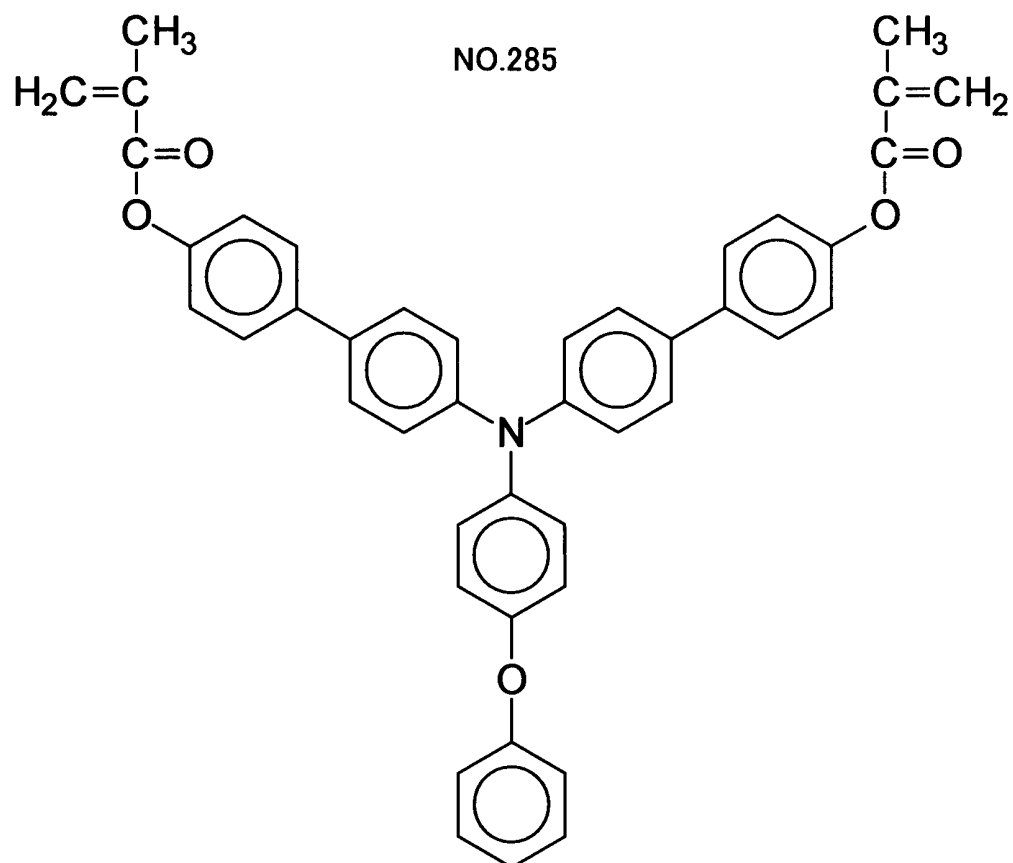
NO.284



10

20

NO.285



30

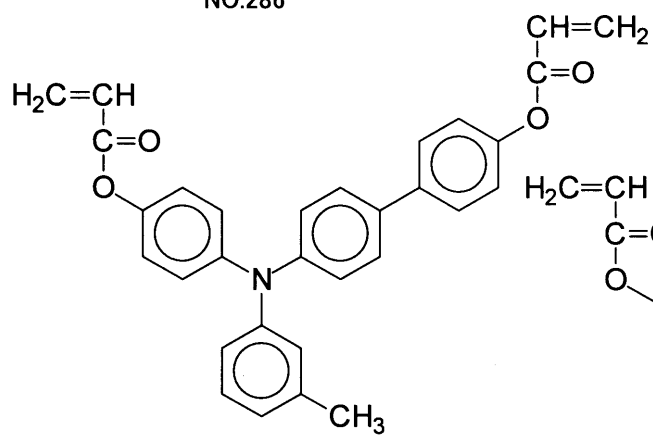
40

【 0 1 0 0】

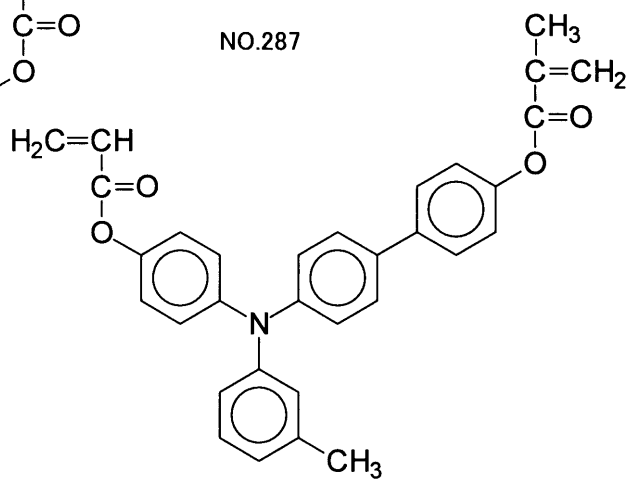
50

【化 5 1】

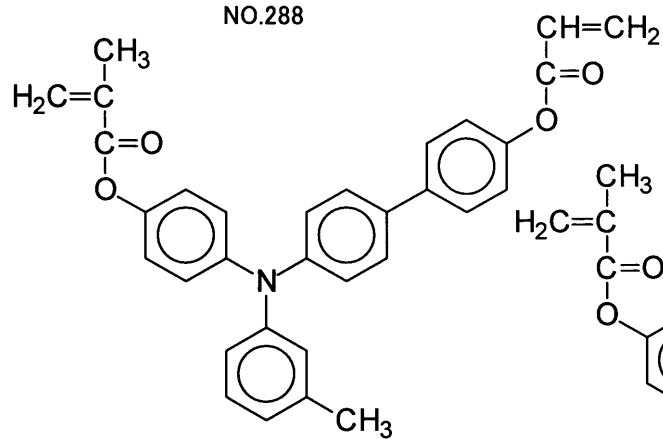
NO.286



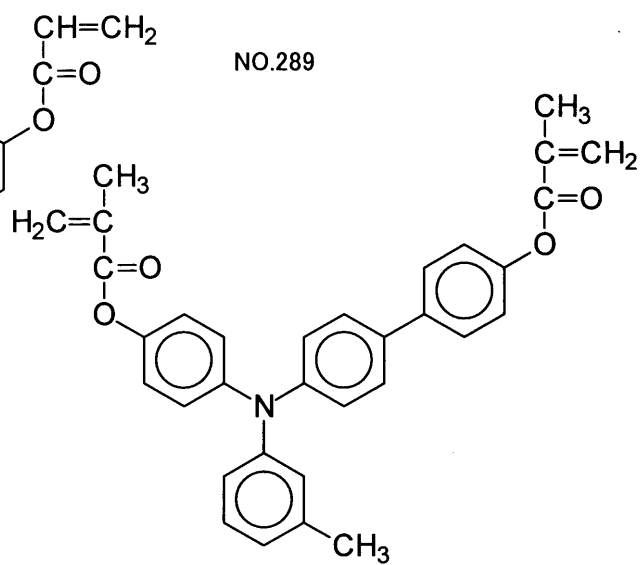
NO.287



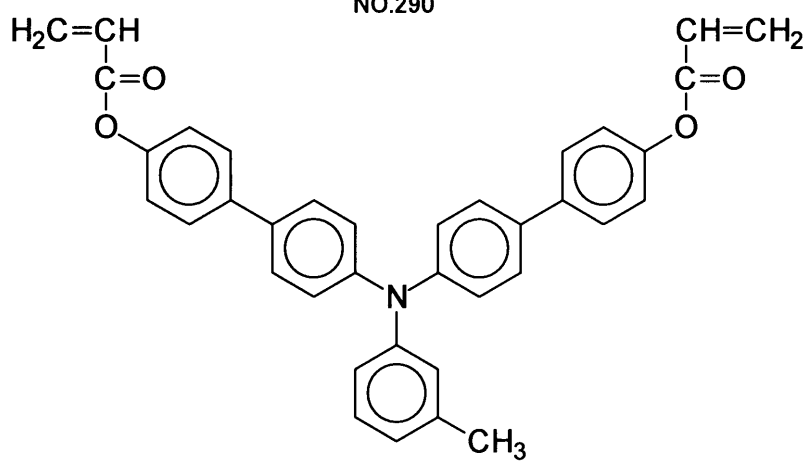
NO.288



NO.289



NO.290



【 0 1 0 1】

10

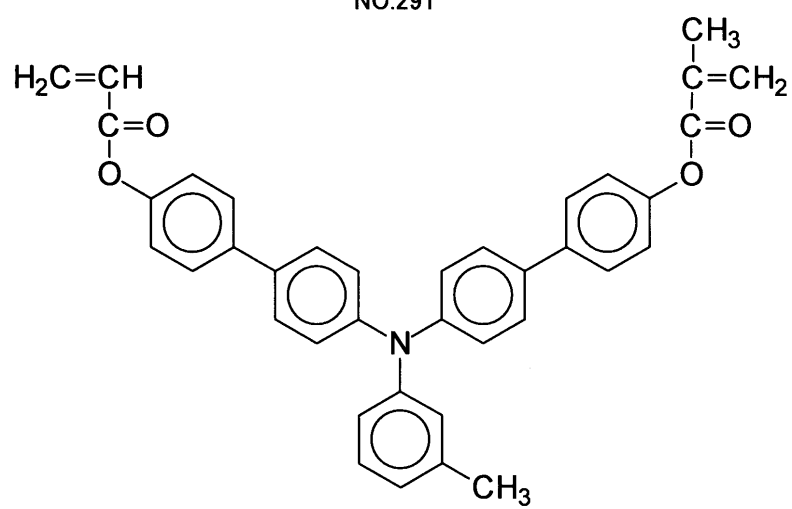
20

30

40

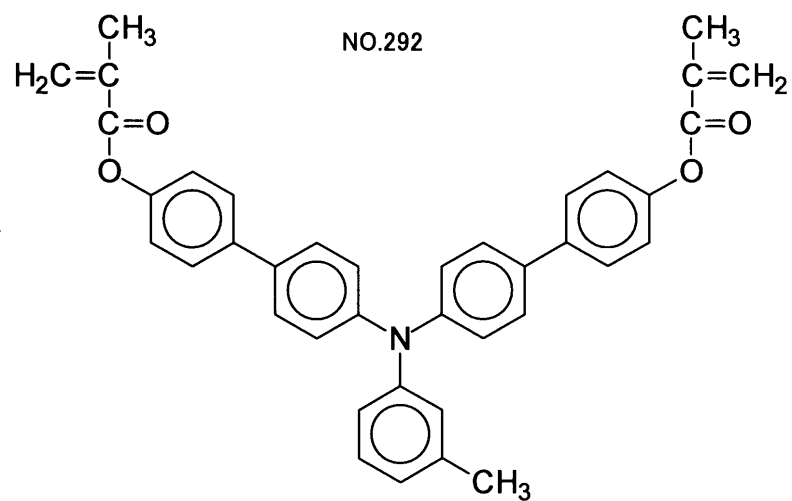
【化 5 2】

NO.291



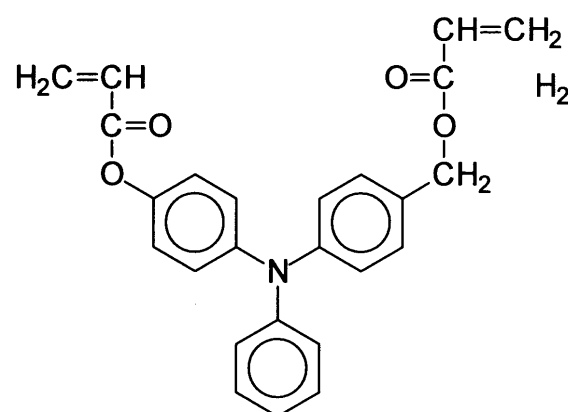
10

NO.292

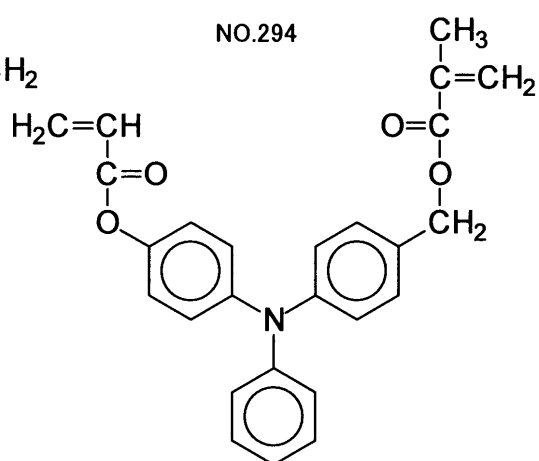


20

NO.293



NO.294



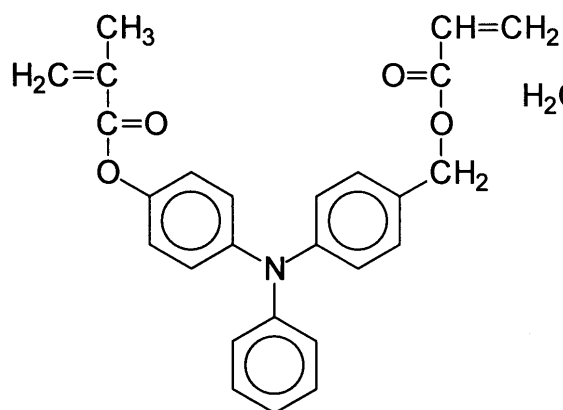
30

40

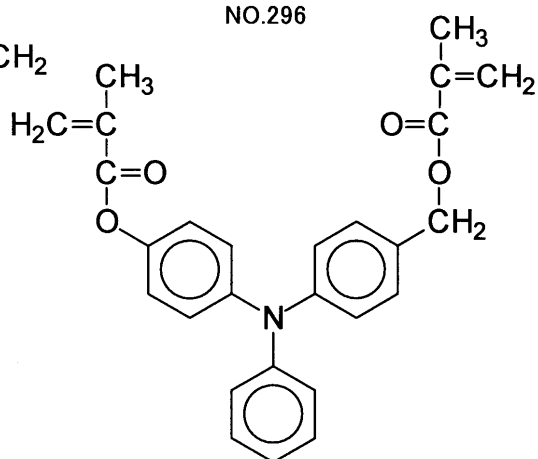
【 0 1 0 2】

【化 5 3】

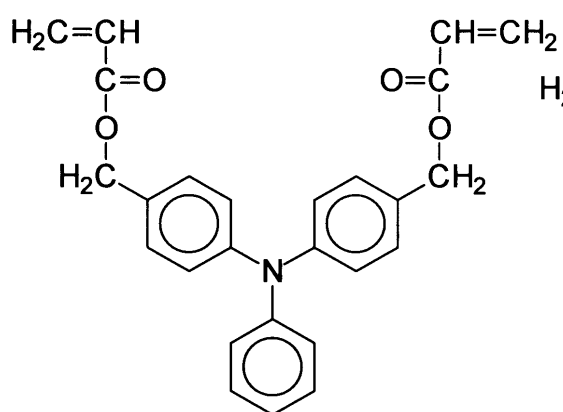
NO.295



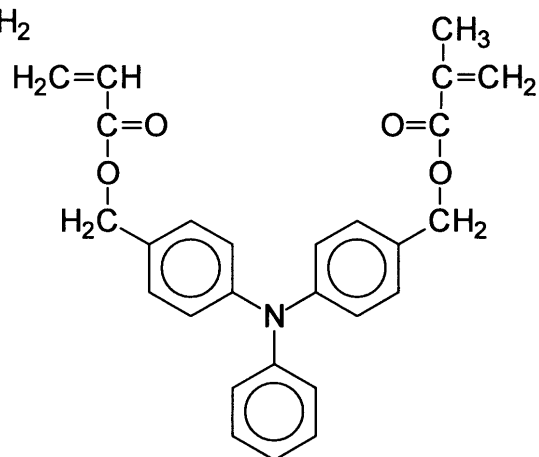
NO.296



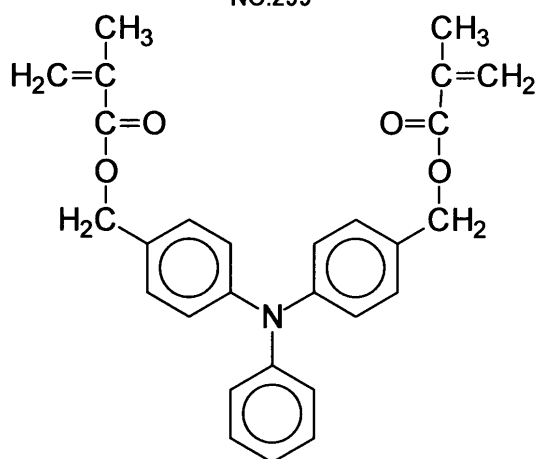
NO.297



NO.298



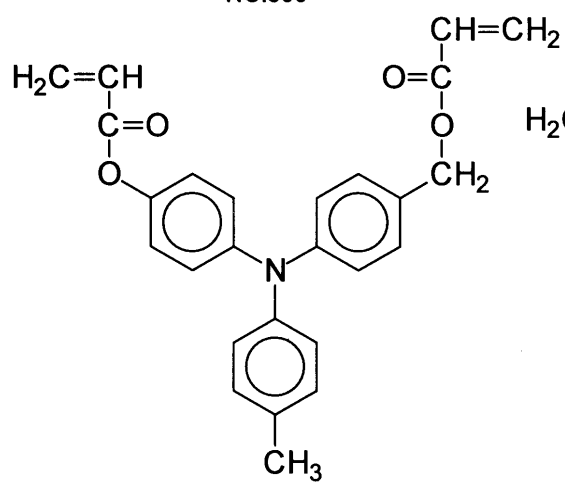
NO.299



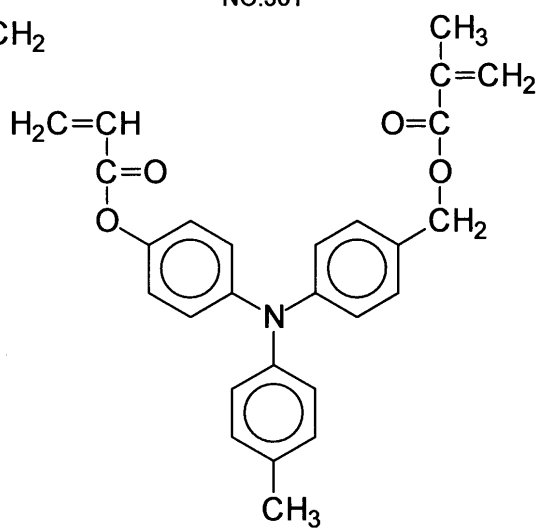
【 0 1 0 3 】

【化 5 4】

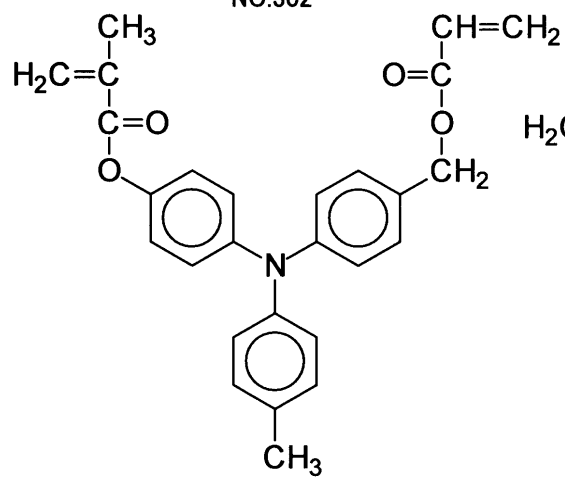
NO.300



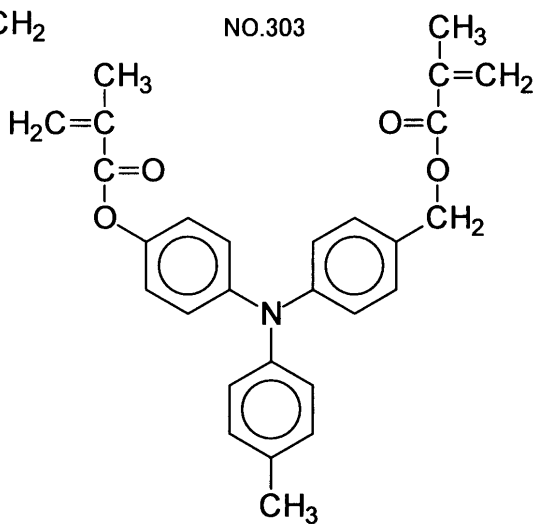
NO.301



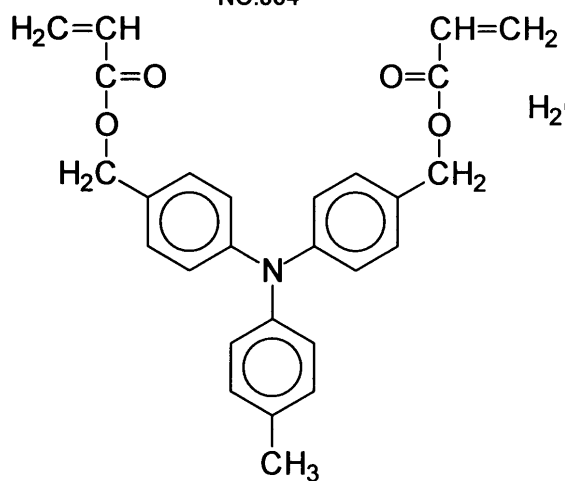
NO.302



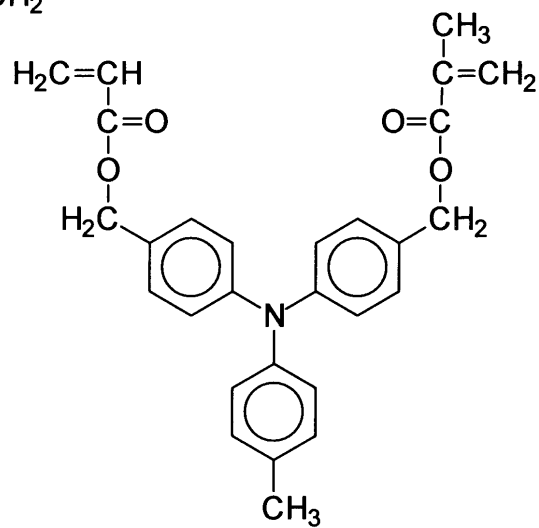
NO.303



NO.304

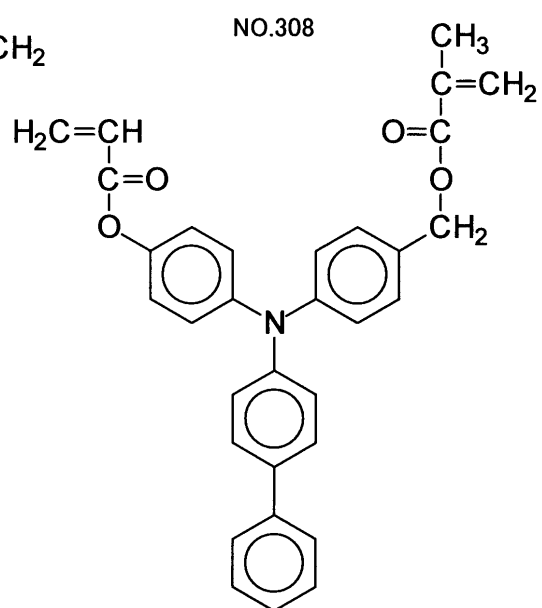


NO.305



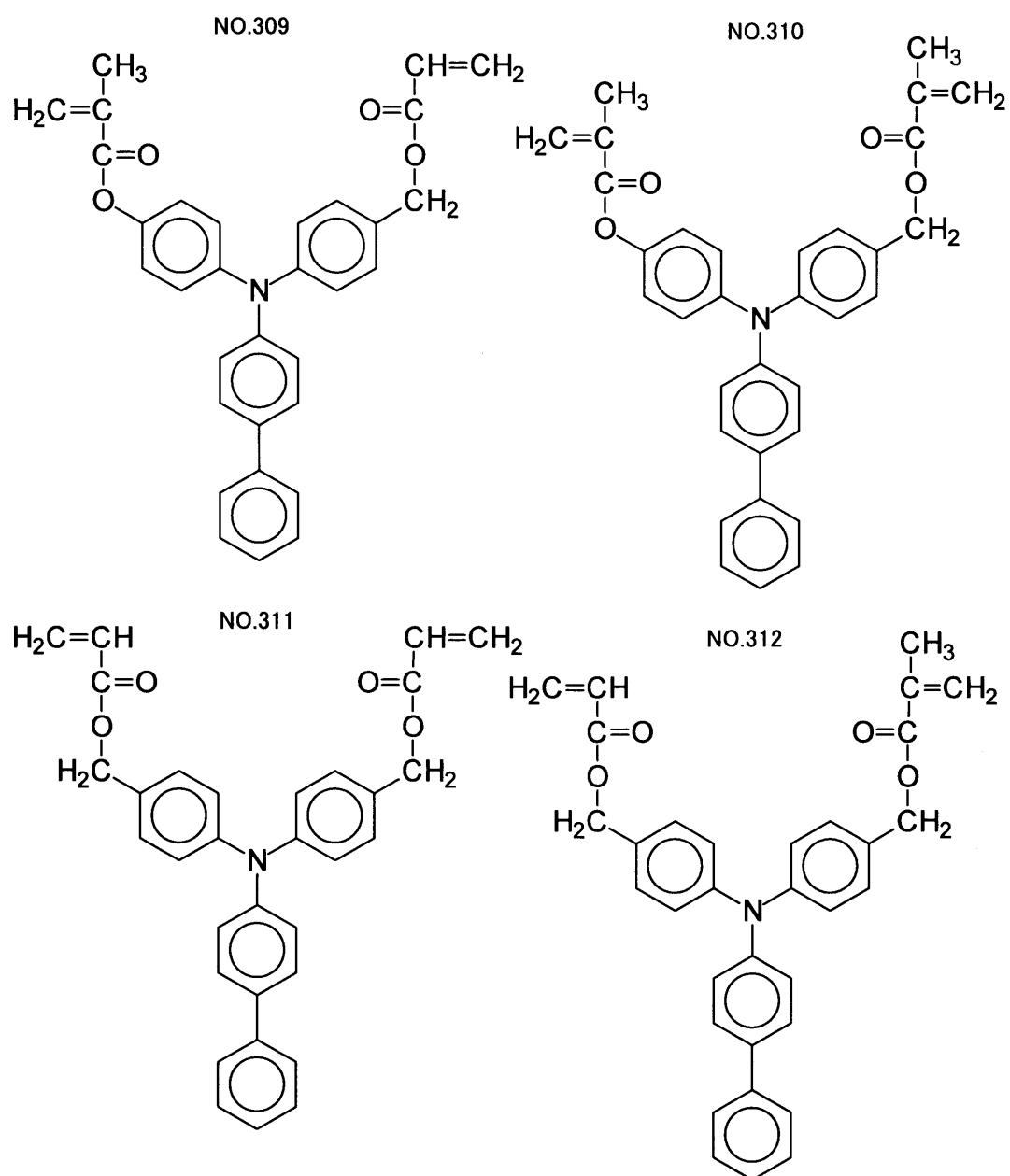
【 0 1 0 4】

10



【 0 1 0 5 】

【化 5 6】



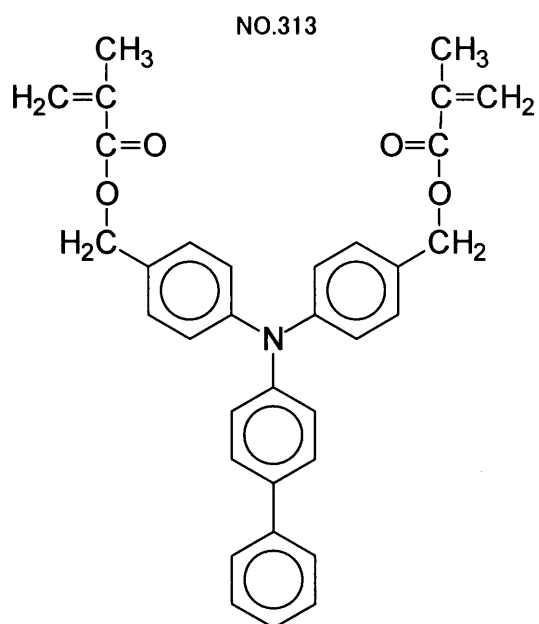
10

20

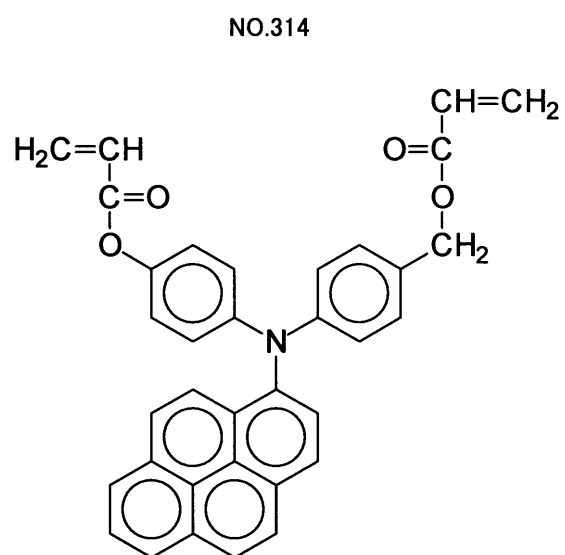
30

【 0 1 0 6】

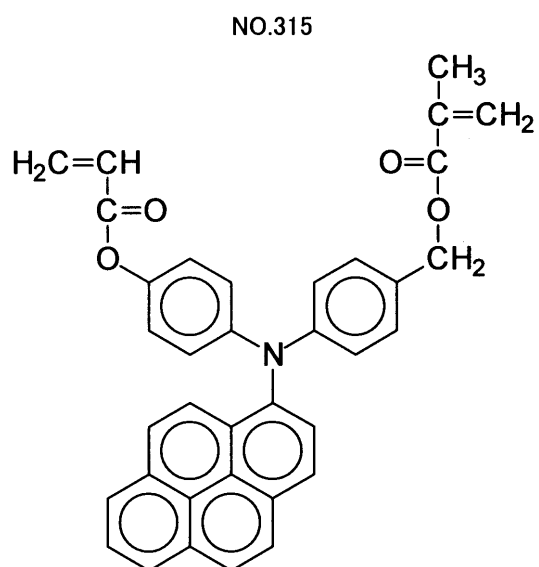
【化 5 7】



10



20

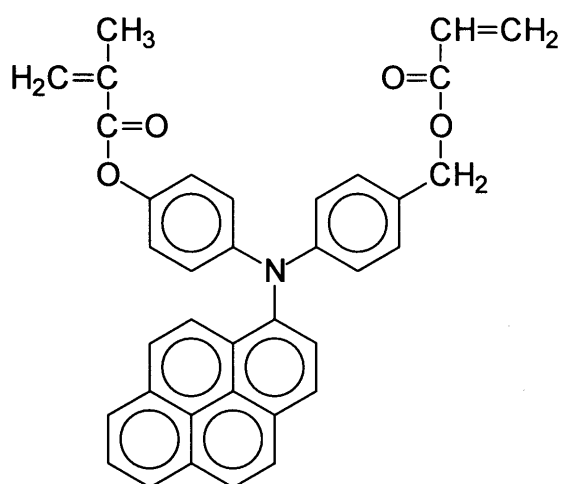


30

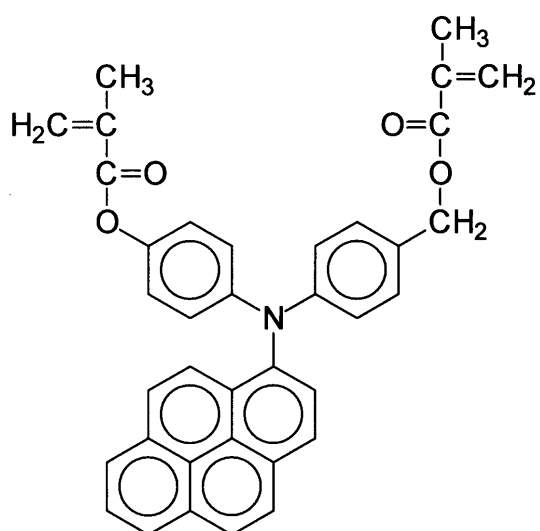
【 0 1 0 7】

【化 5 8】

NO.316

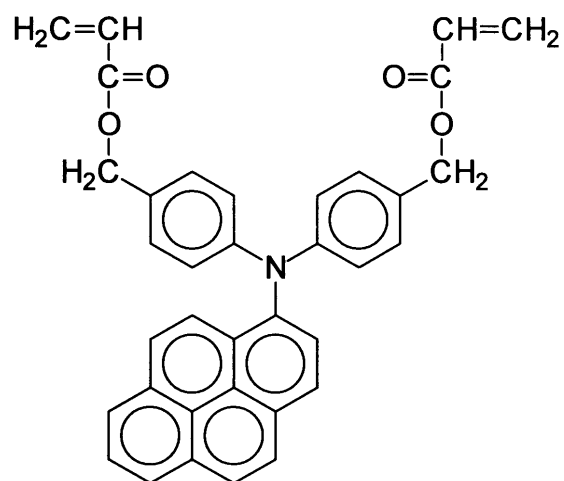


NO.317

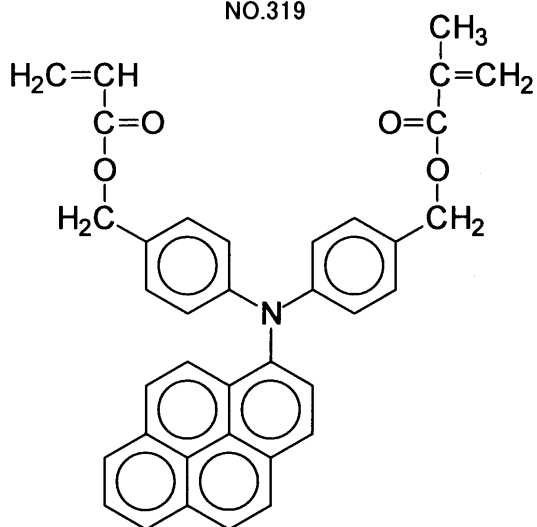


10

NO.318



NO.319



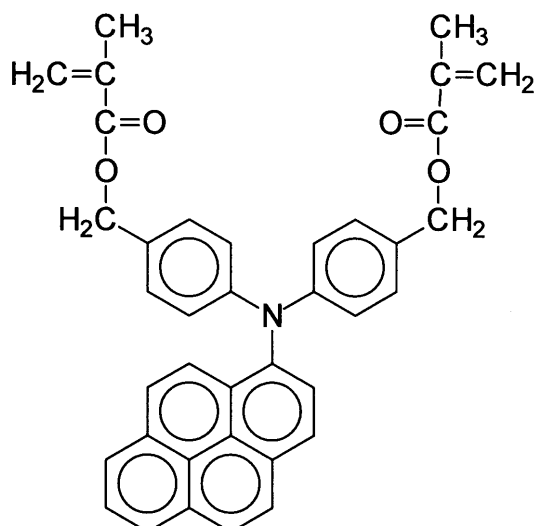
20

30

【 0 1 0 8 】

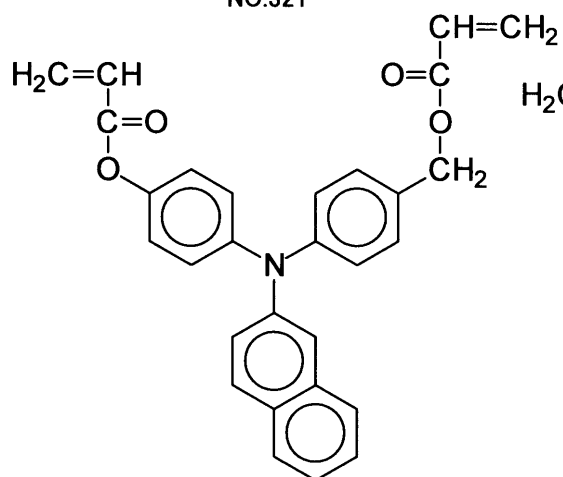
【化 5 9】

NO.320

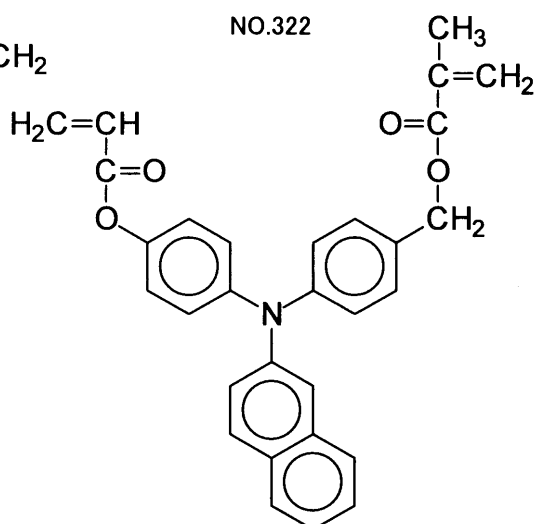


10

NO.321

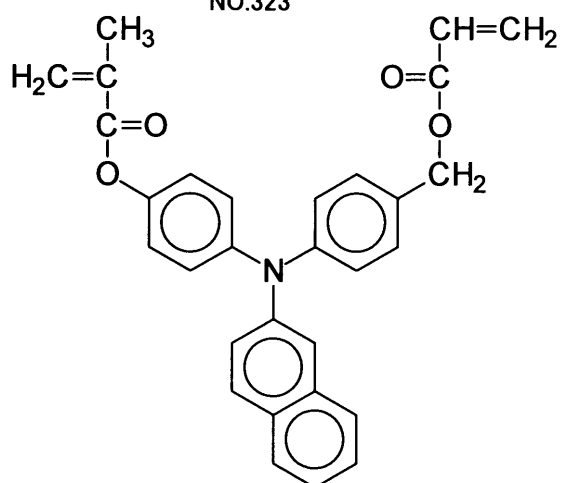


NO.322

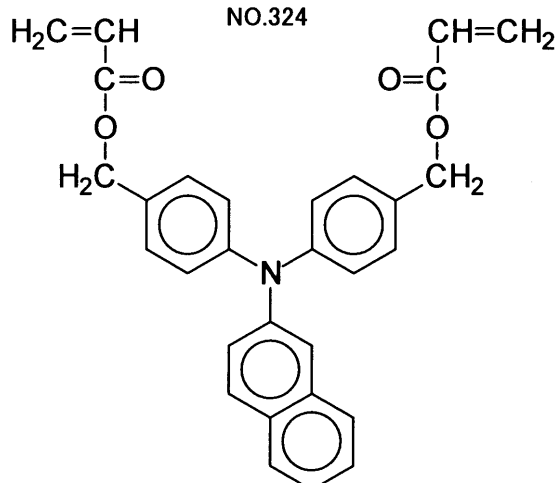


20

NO.323



NO.324



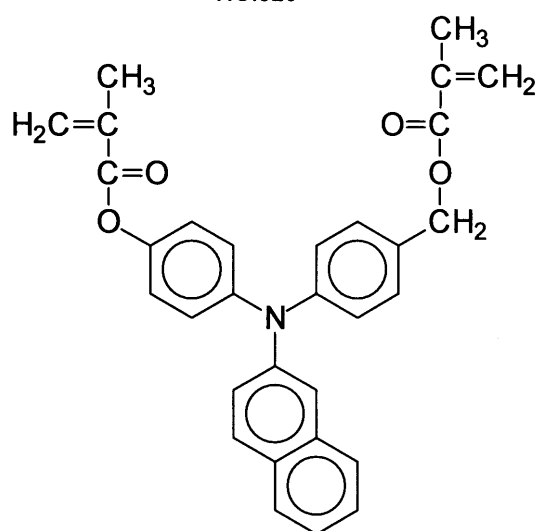
30

40

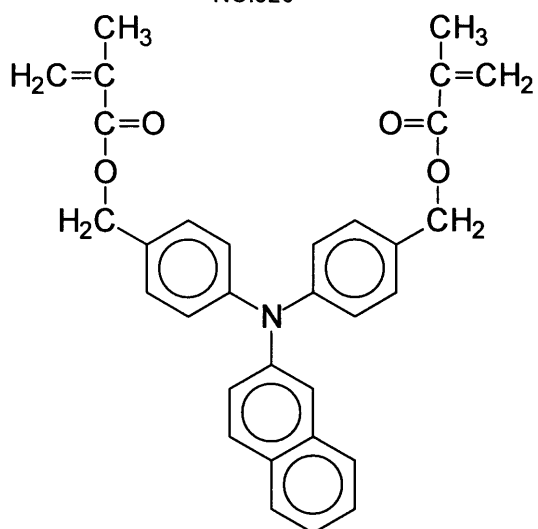
【 0 1 0 9 】

【化 6 0】

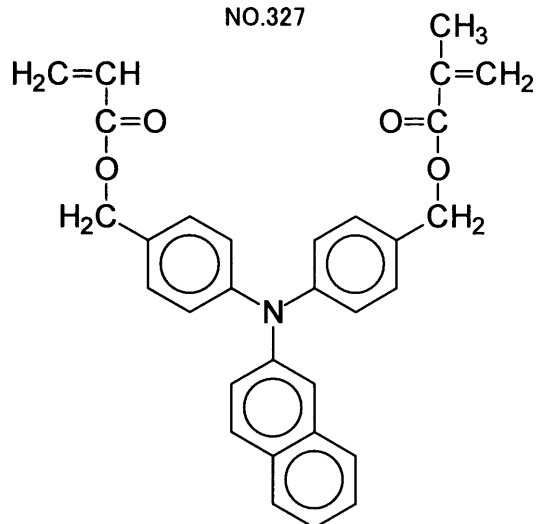
NO.325



NO.326



NO.327



【 0 1 1 0】

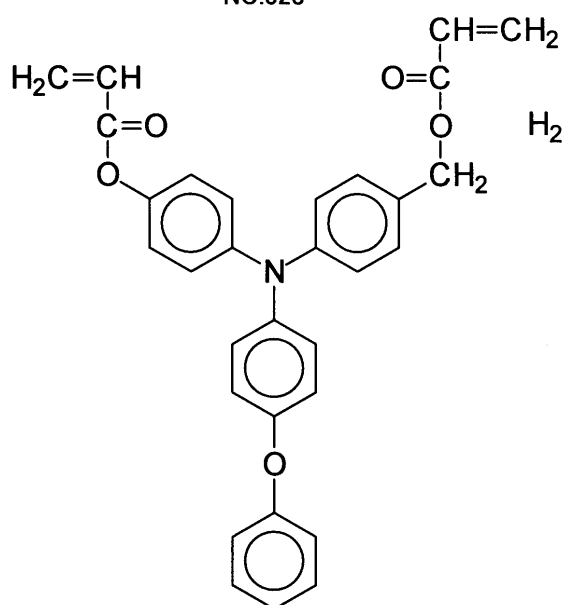
10

20

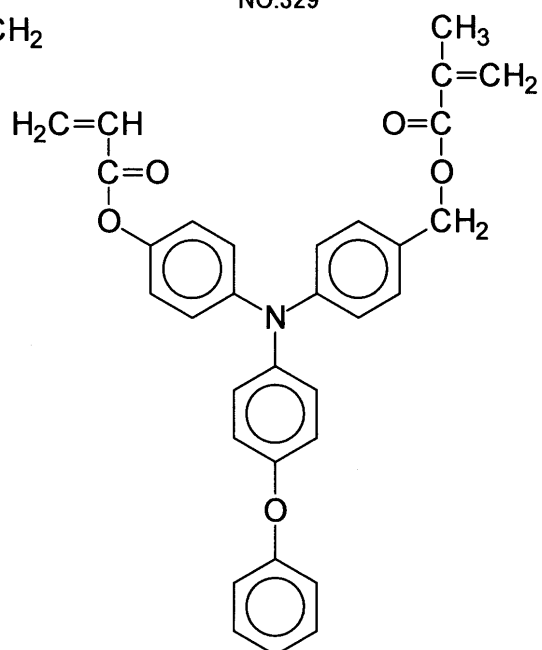
30

【化 6 1】

NO.328

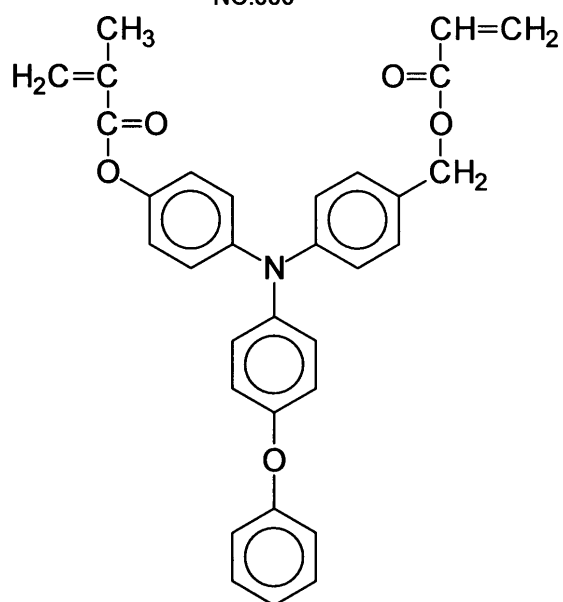


NO.329

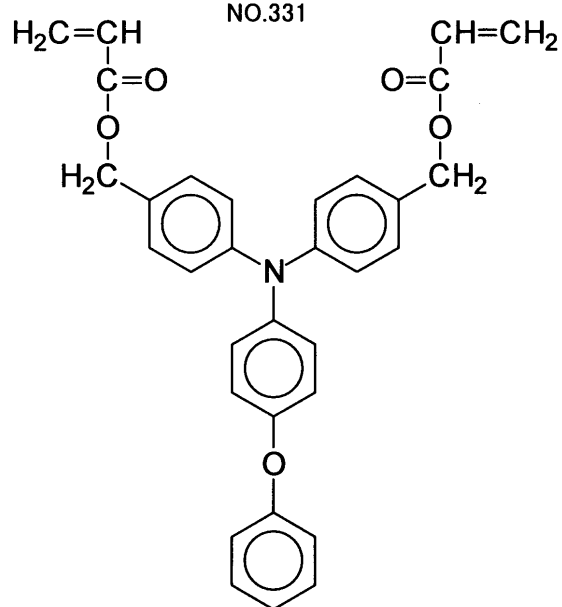


10

NO.330



NO.331



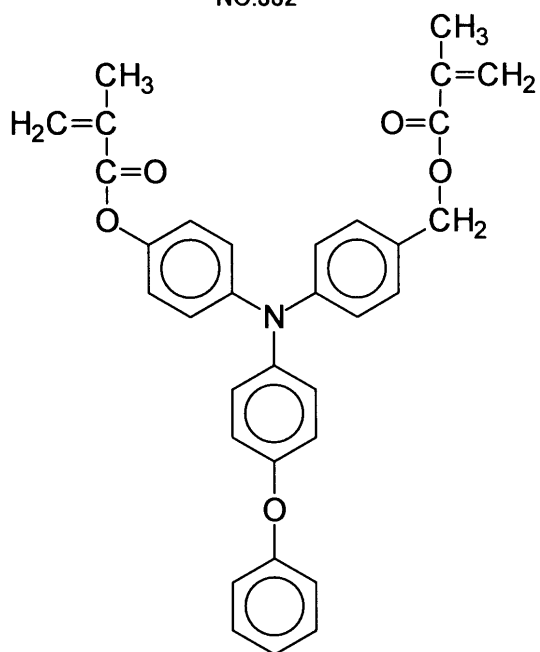
20

30

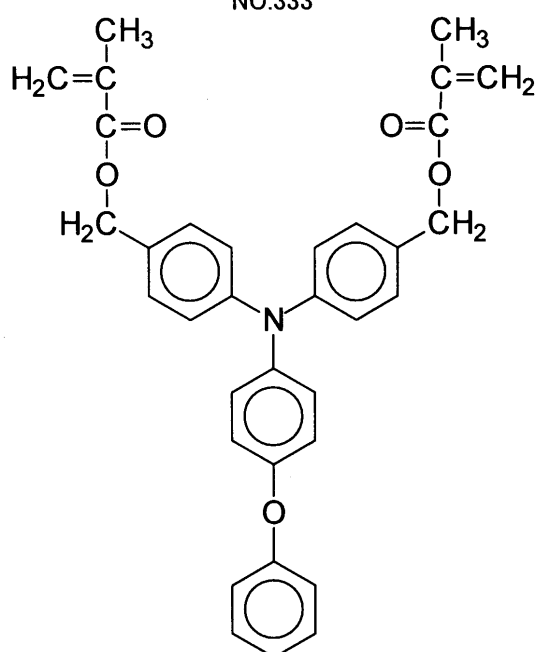
【 0 1 1 1】

【化 6 2】

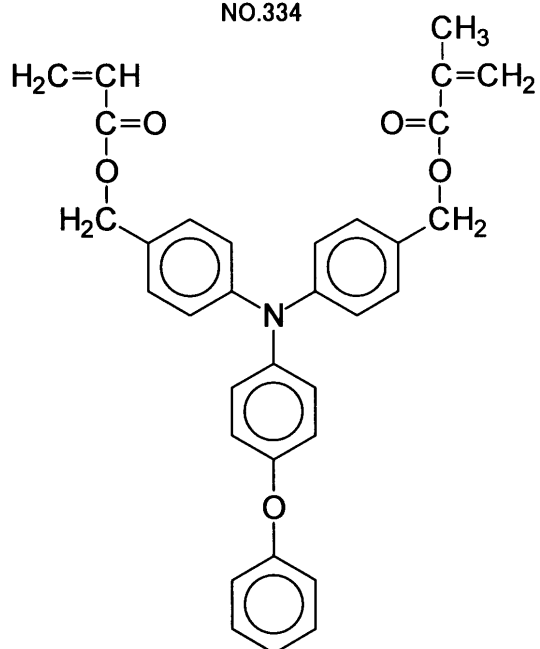
NO.332



NO.333



NO.334



【 0 1 1 2】

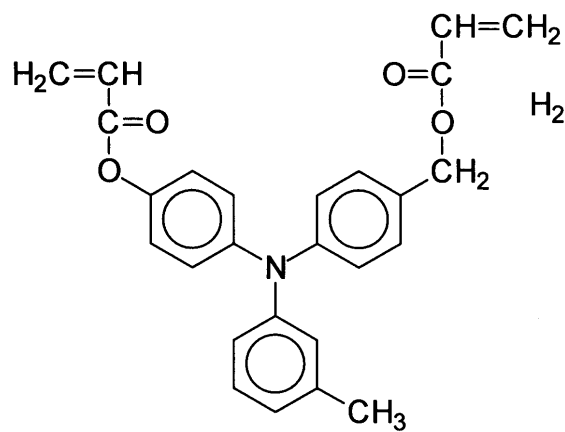
10

20

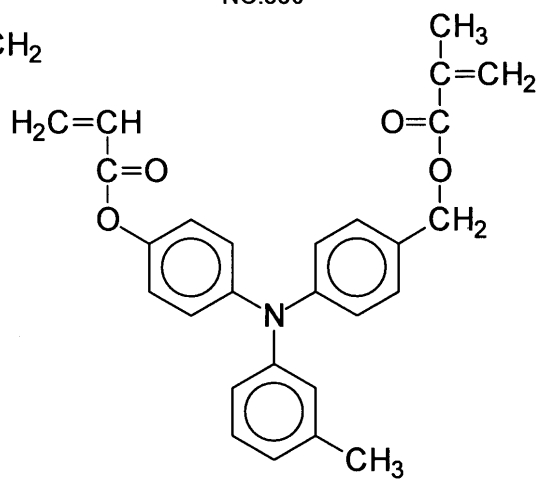
30

【化 6 3】

NO.335

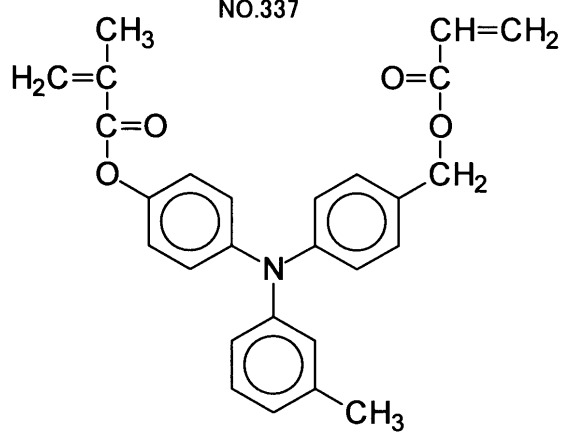


NO.336

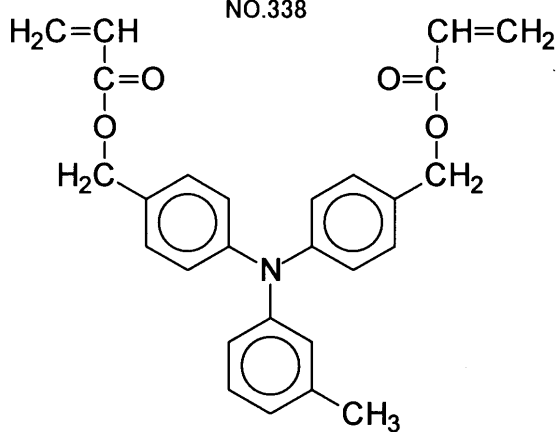


10

NO.337

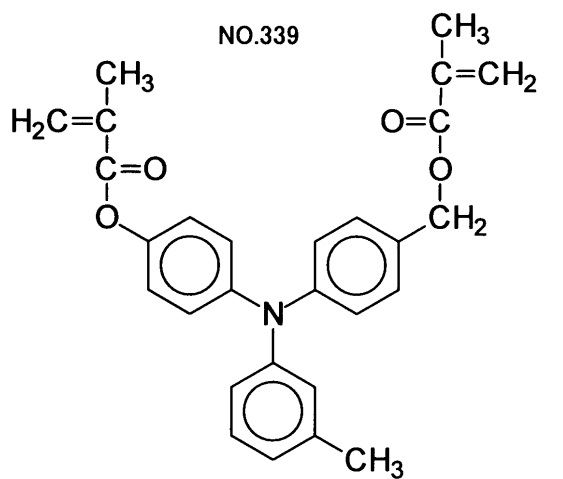


NO.338

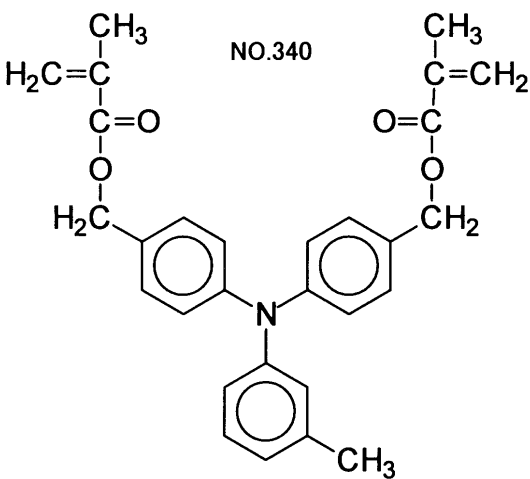


20

NO.339



NO.340



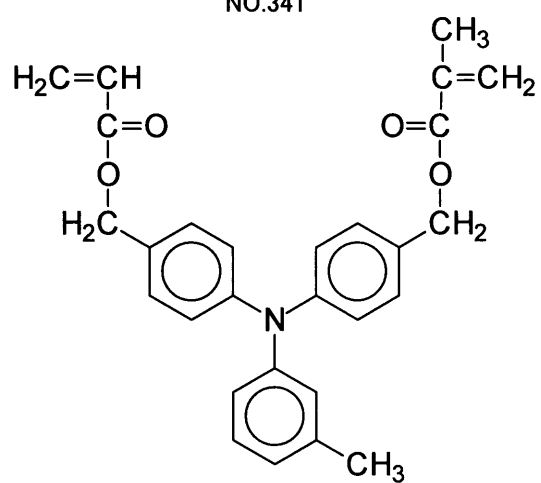
30

40

【 0 1 1 3 】

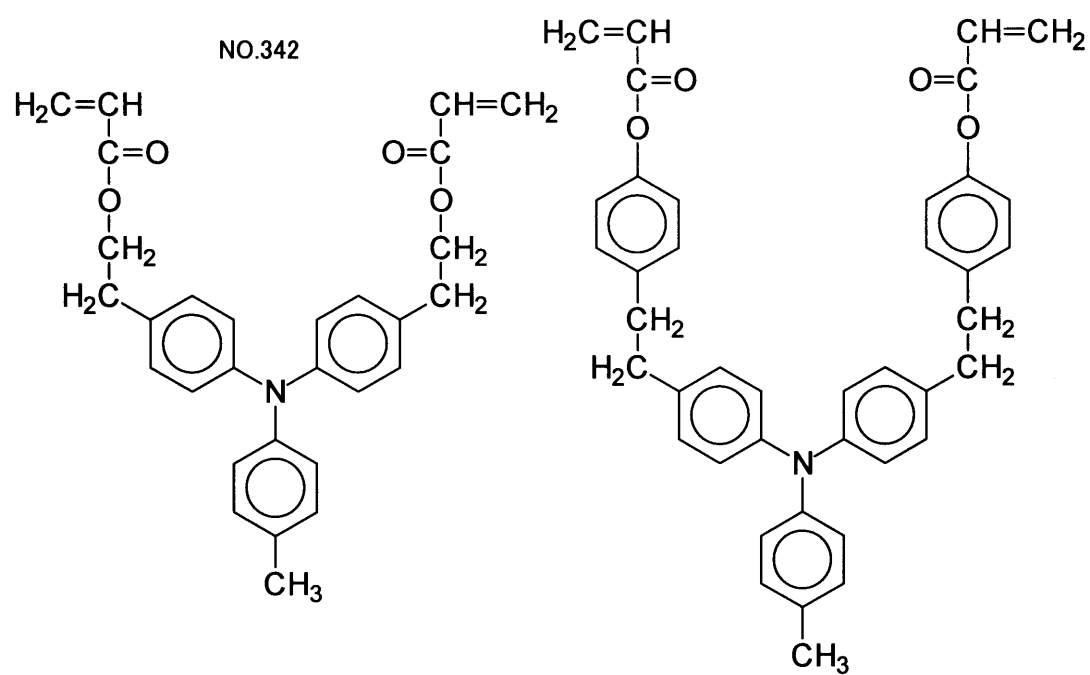
【化 6 4】

NO.341



10

NO.343

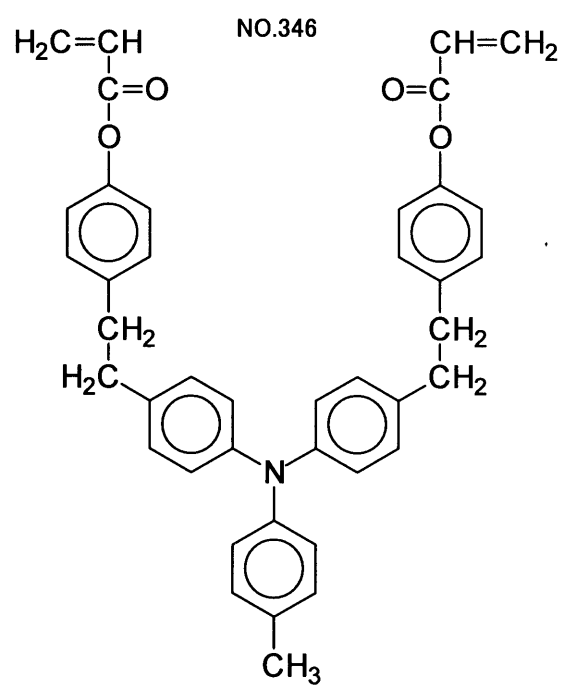
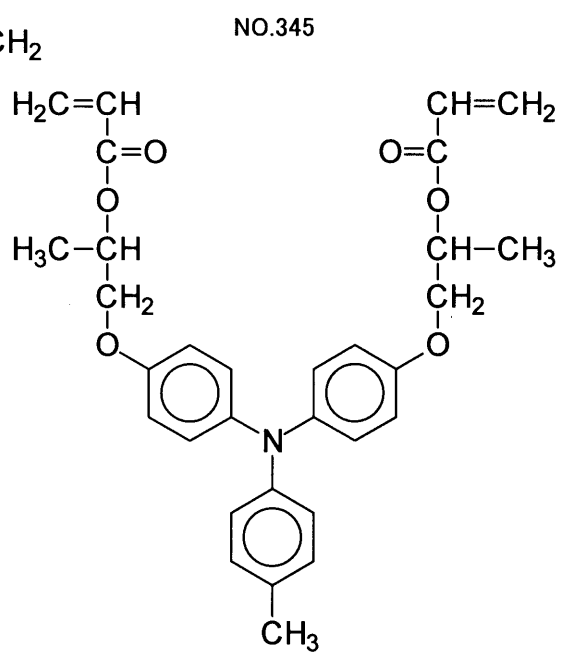
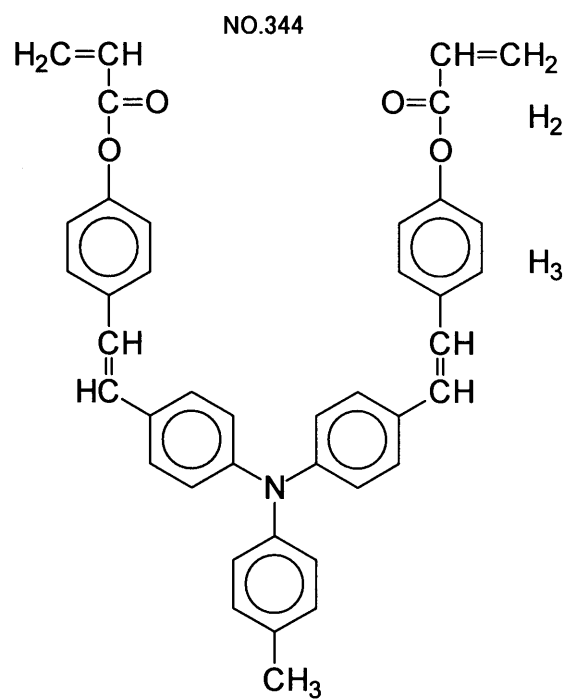


20

30

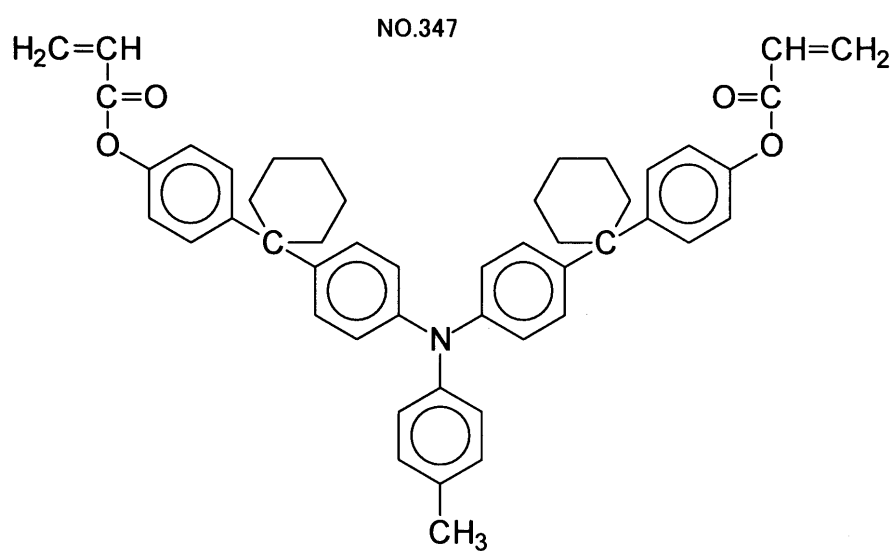
【 0 1 1 4 】

【化 6 5】

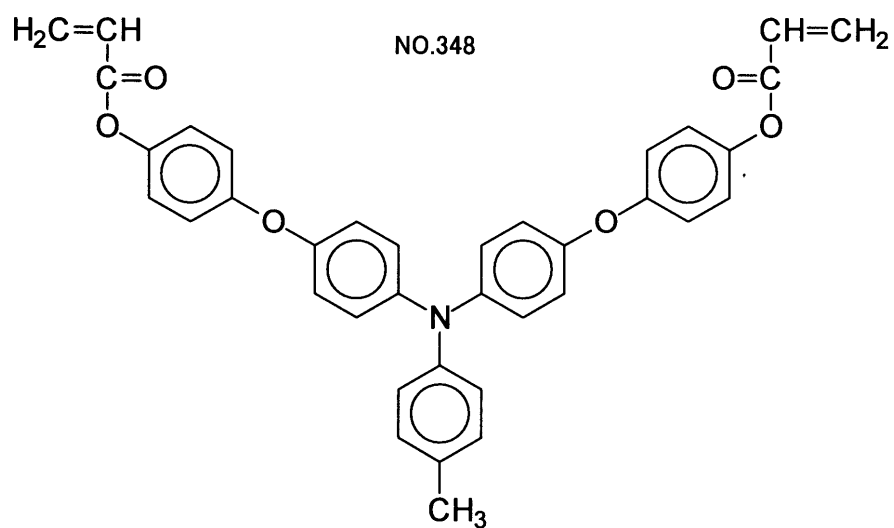


【 0 1 1 5】

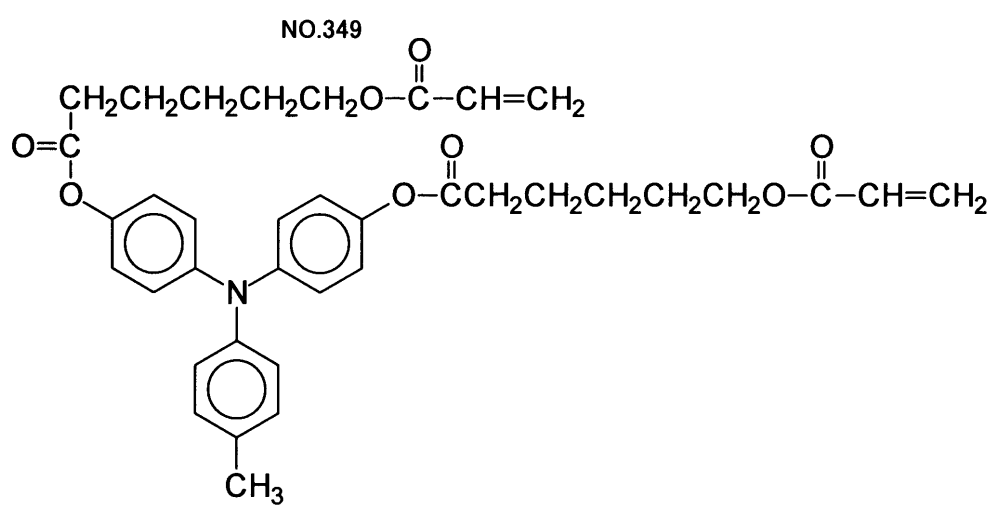
【化 6 6】



10



20

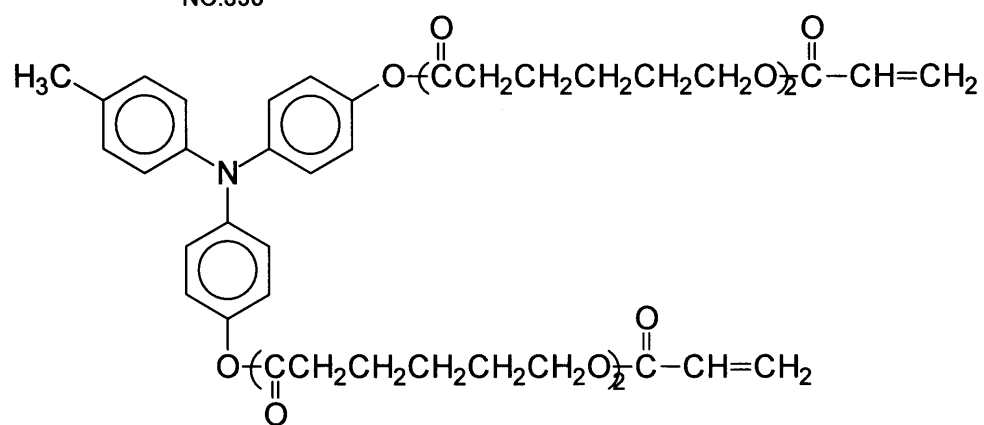


40

【 0 1 1 6】

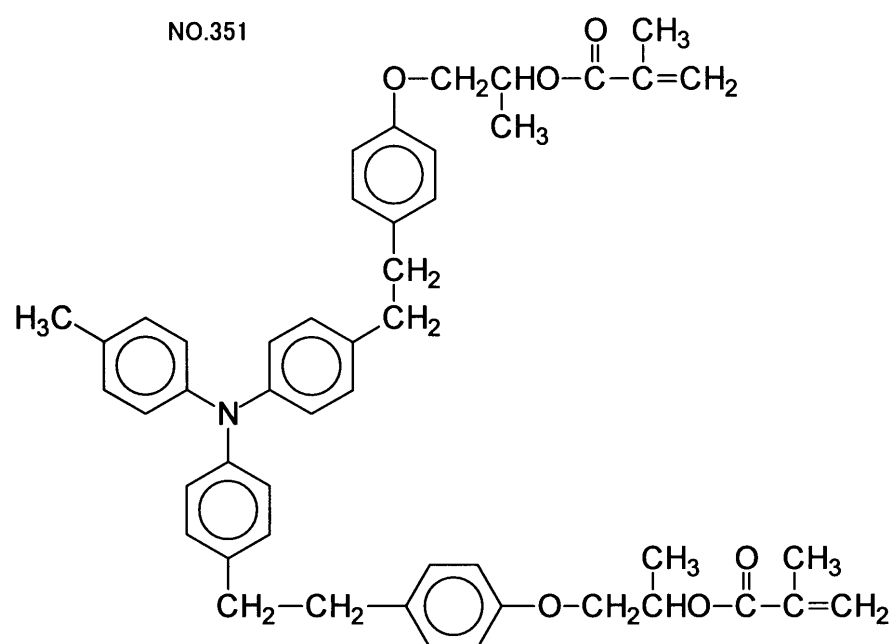
【化 6 7】

NO.350



10

NO.351



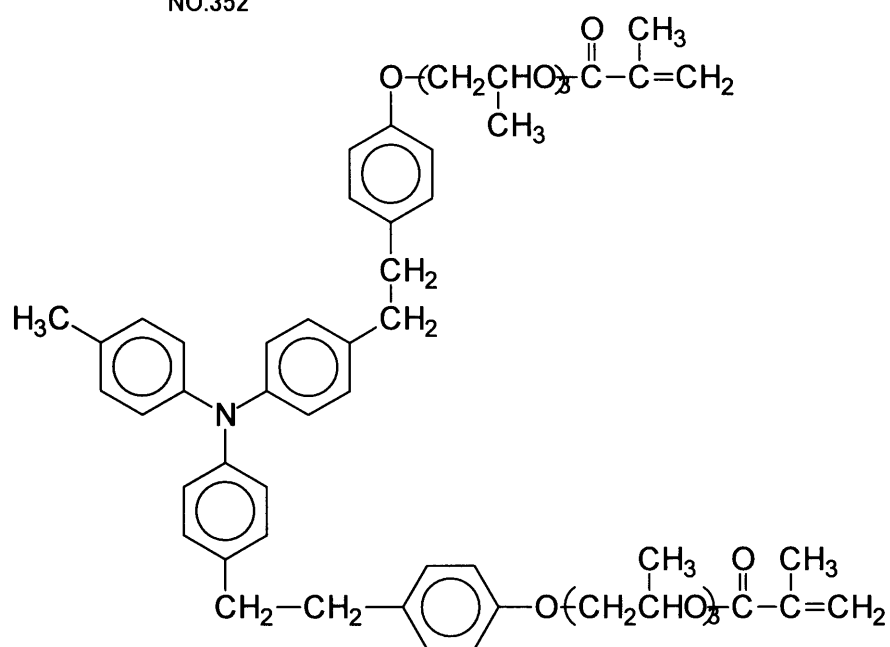
20

30

【 0 1 1 7】

【化 6 8】

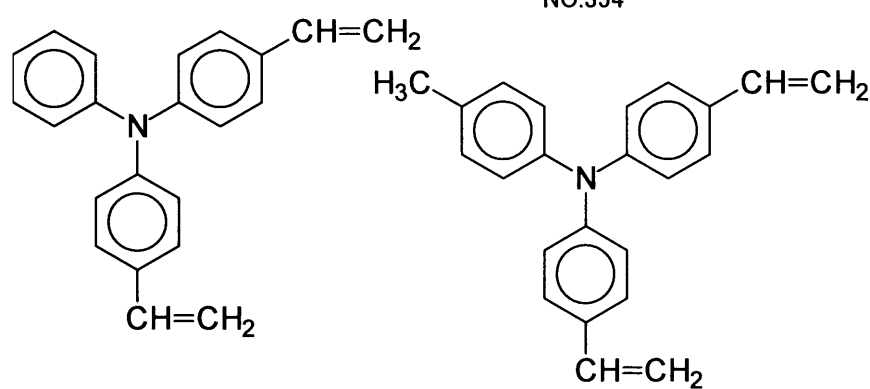
NO.352



10

NO.353

NO.354

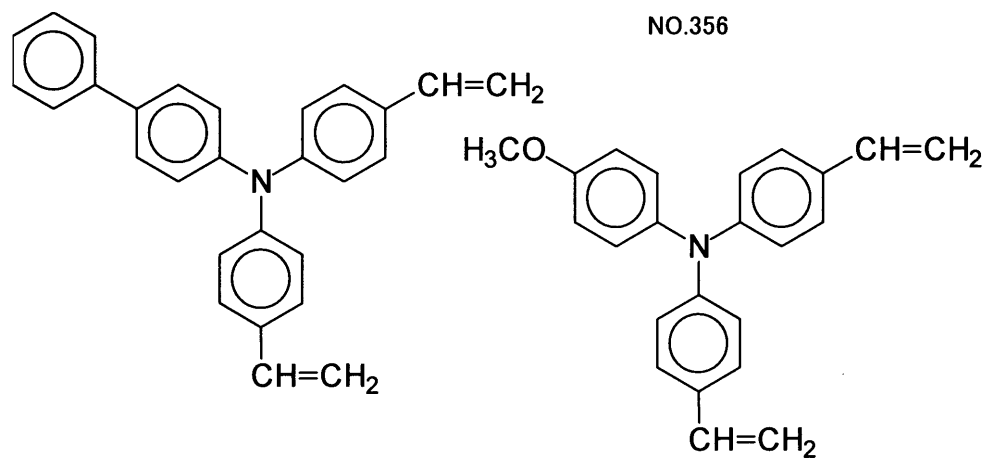


20

30

NO.355

NO.356

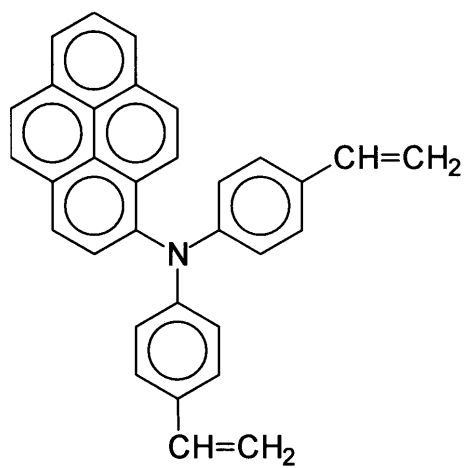


40

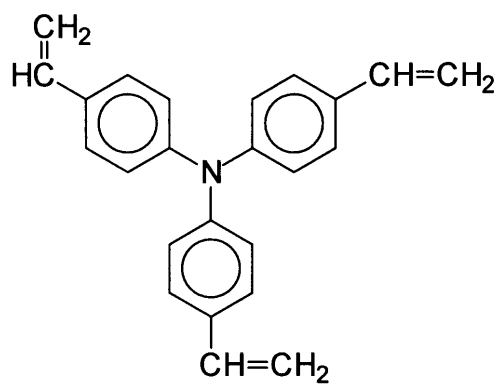
【 0 1 1 8 】

【化 6 9】

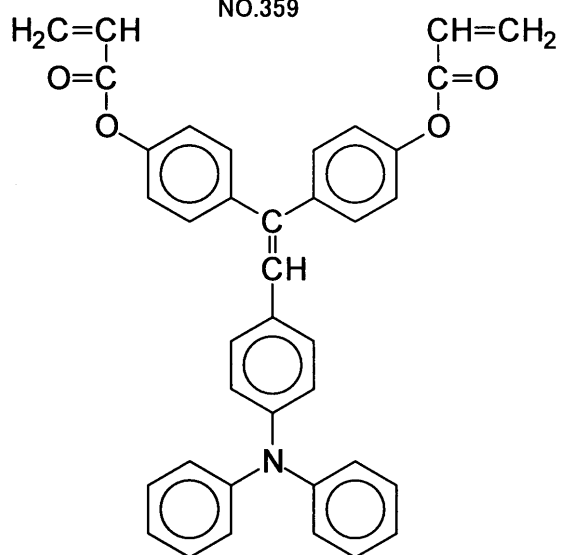
NO.357



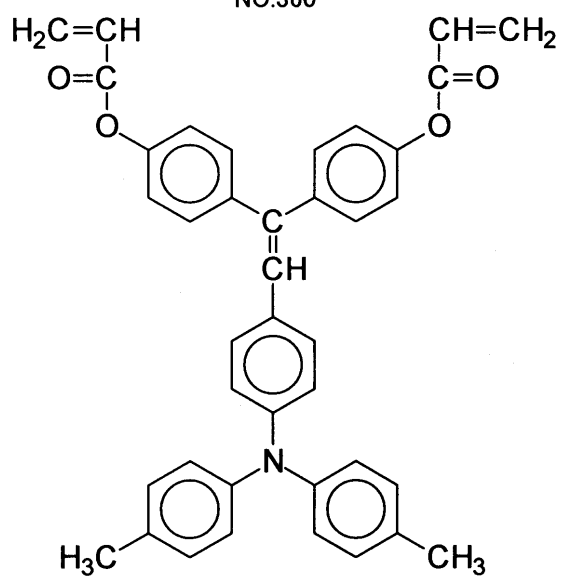
NO.358



NO.359

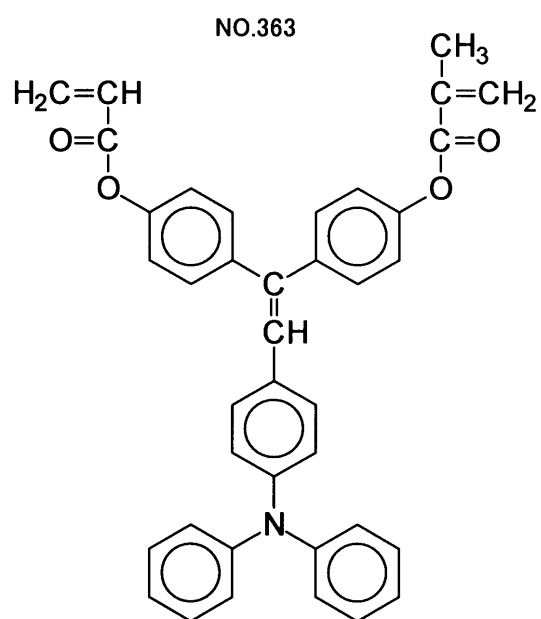
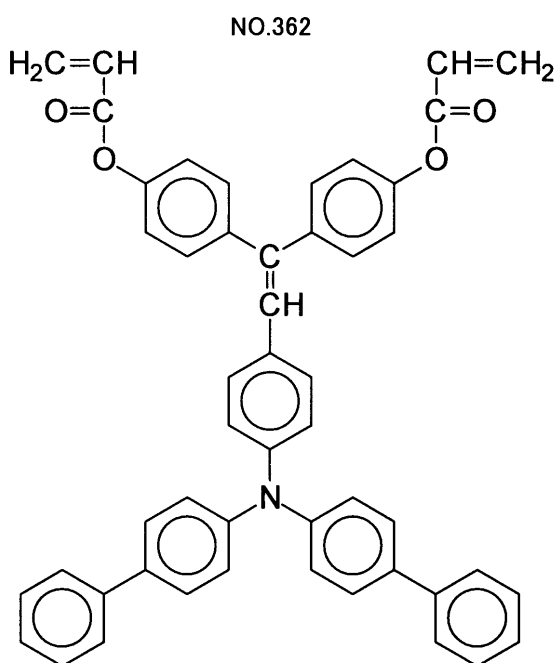
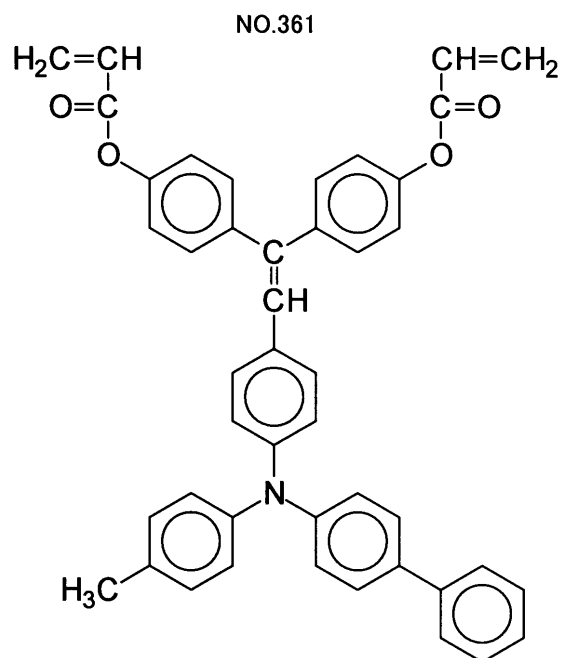


NO.360



【 0 1 1 9】

【化 7 0】



10

20

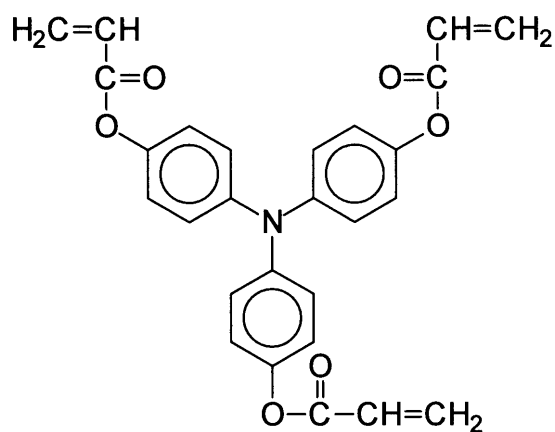
30

【 0 1 2 0 】

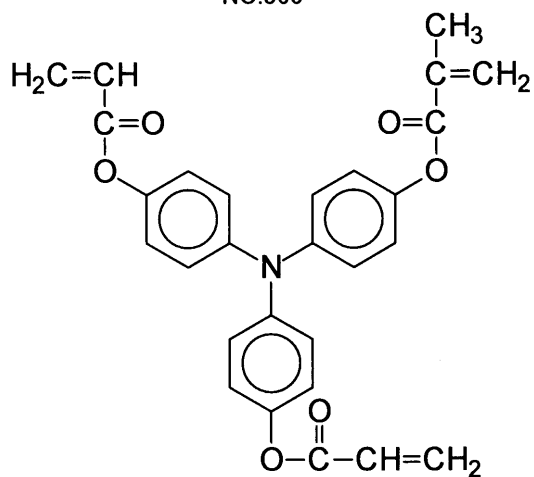
本発明の 3 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【化 7 1】

NO.364

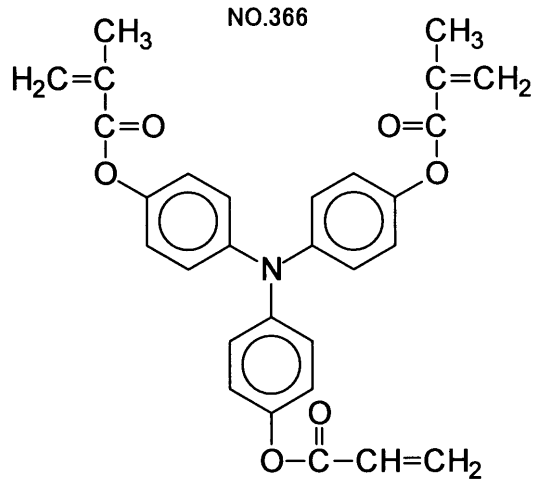


NO.365

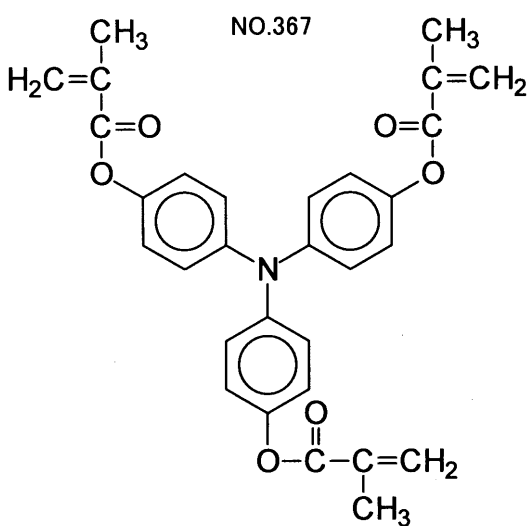


10

NO.366

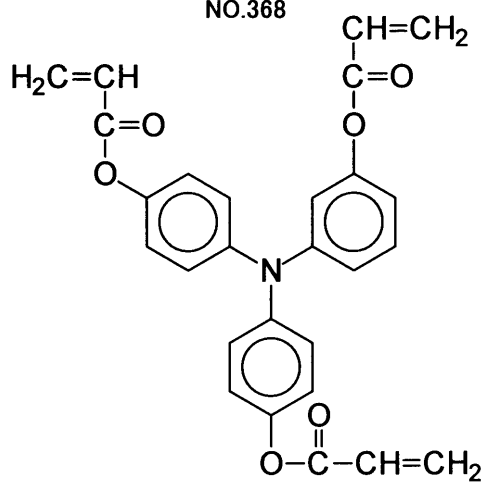


NO.367

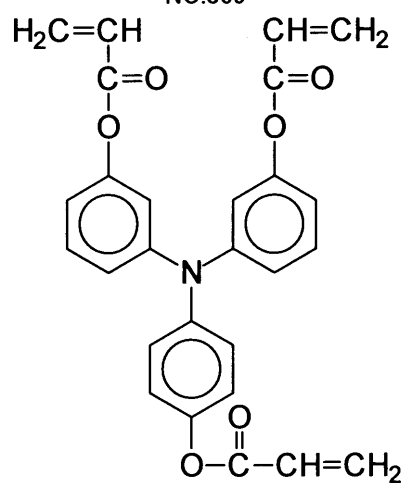


20

NO.368



NO.369



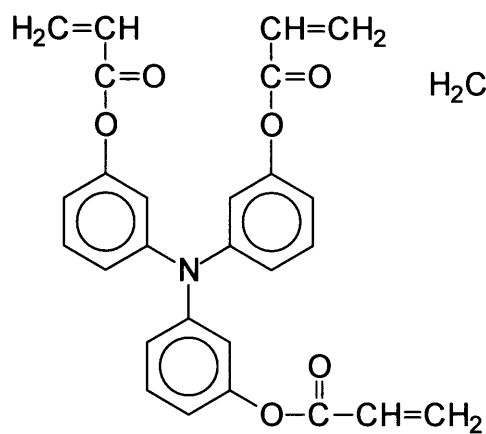
30

40

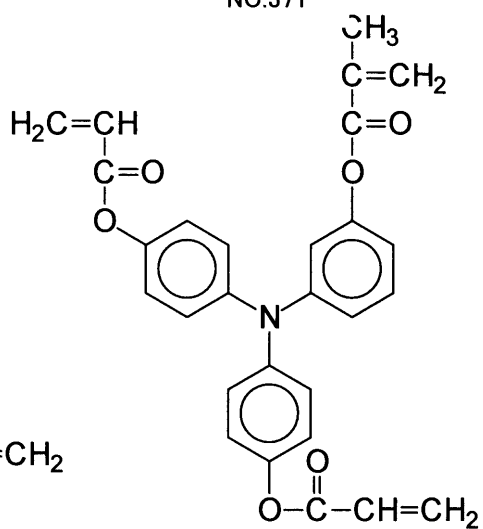
【 0 1 2 1】

【化 7 2】

NO.370

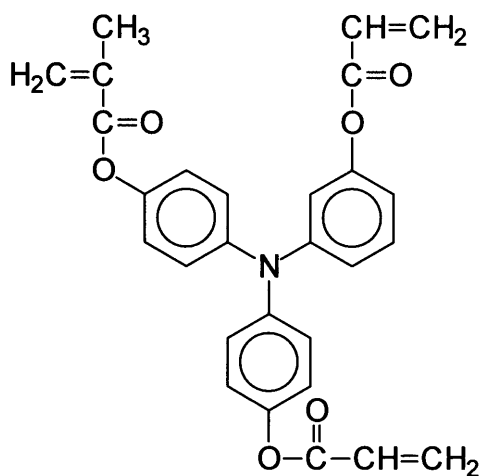


NO.371

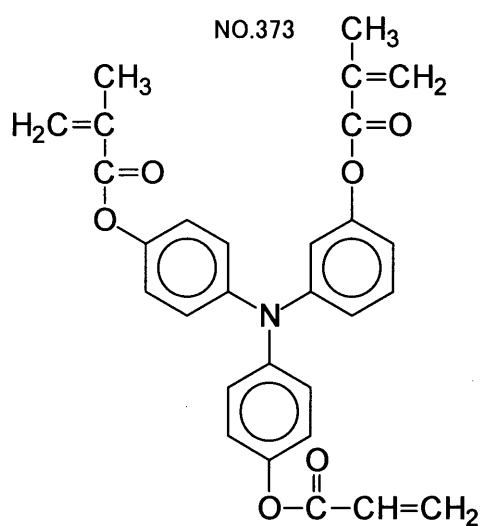


10

NO.372

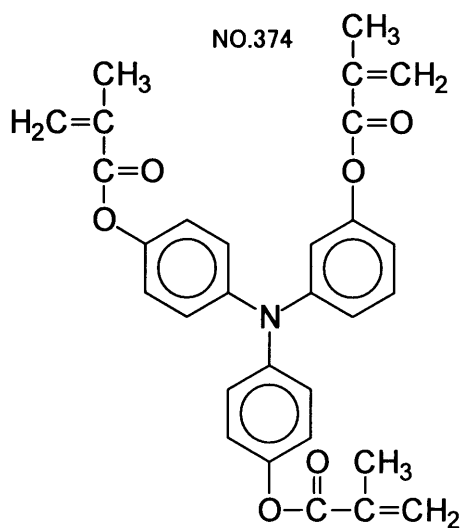


NO.373

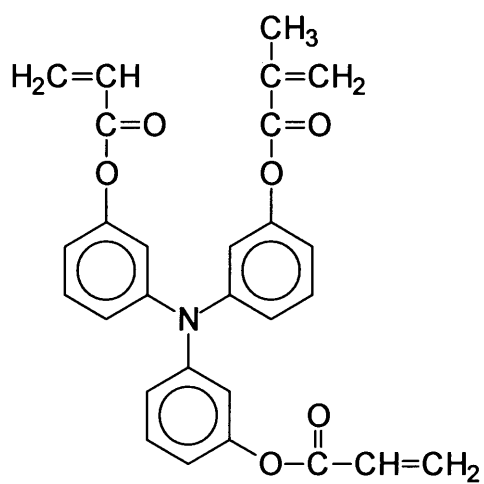


20

NO.374



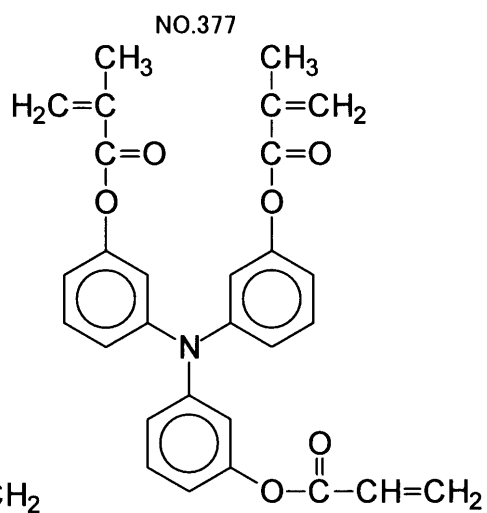
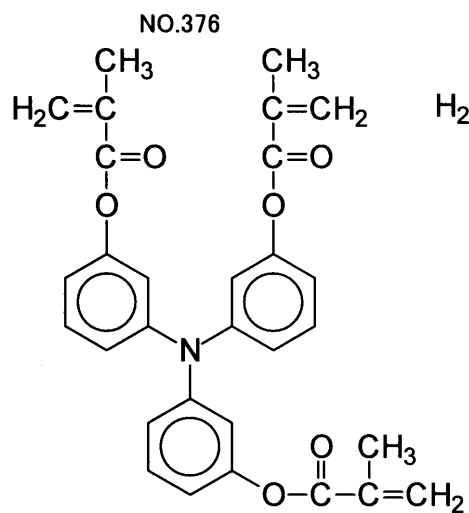
NO.375



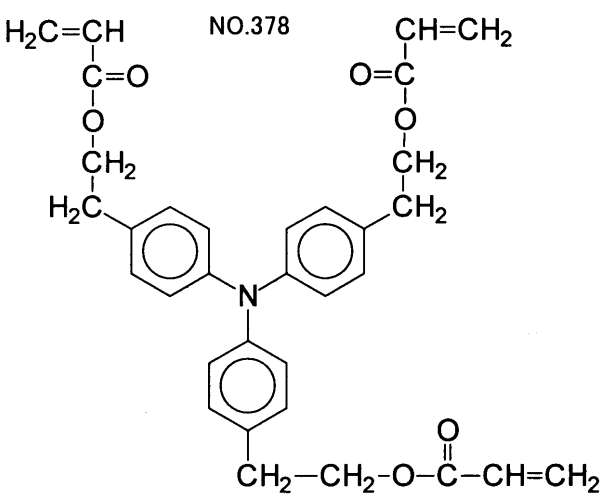
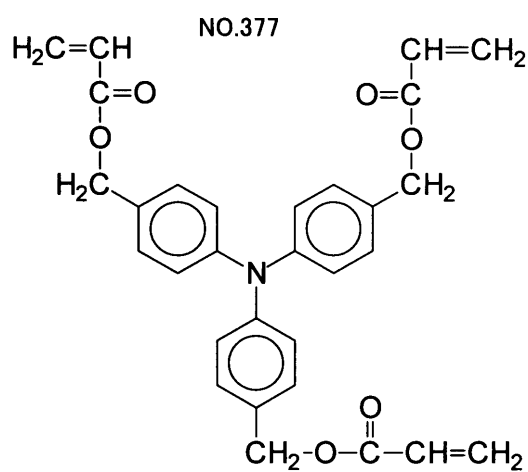
40

【 0 1 2 2】

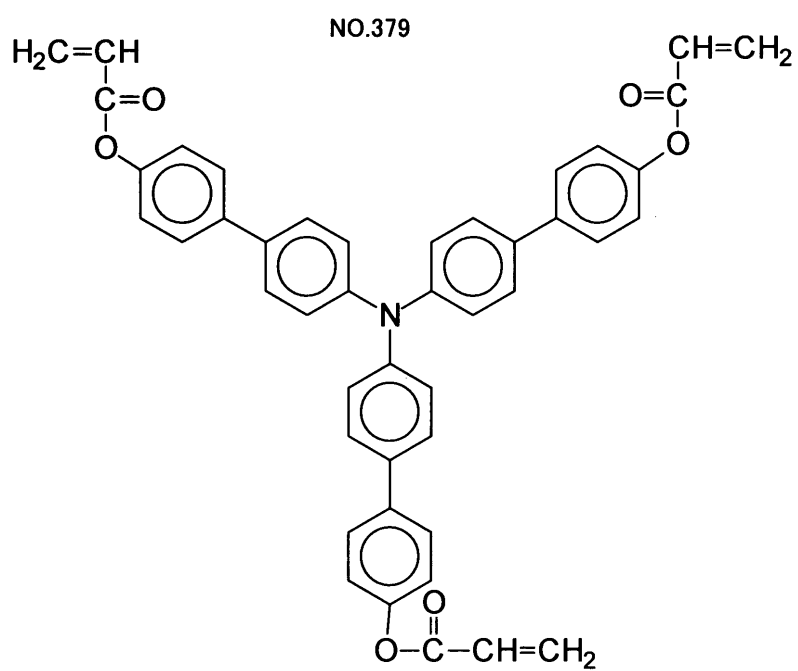
【化 7 3】



10



20



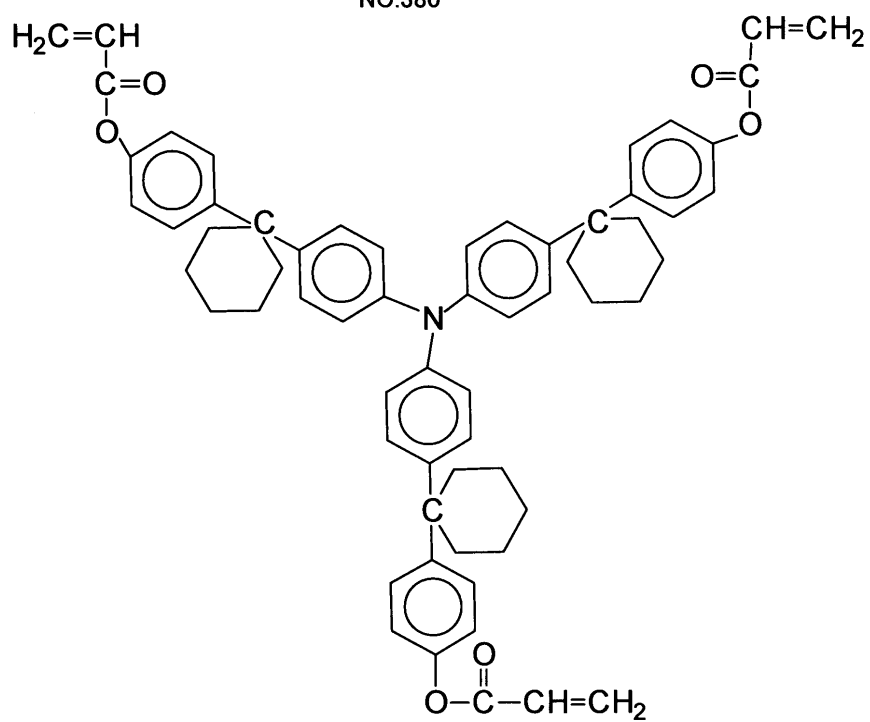
30

40

【 0 1 2 3】

【化 7 4】

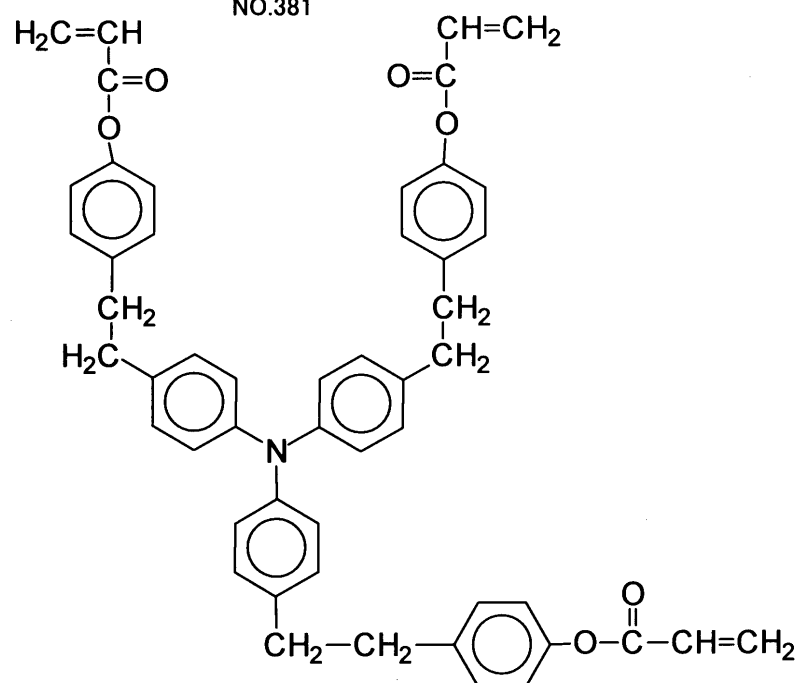
NO.380



10

20

NO.381

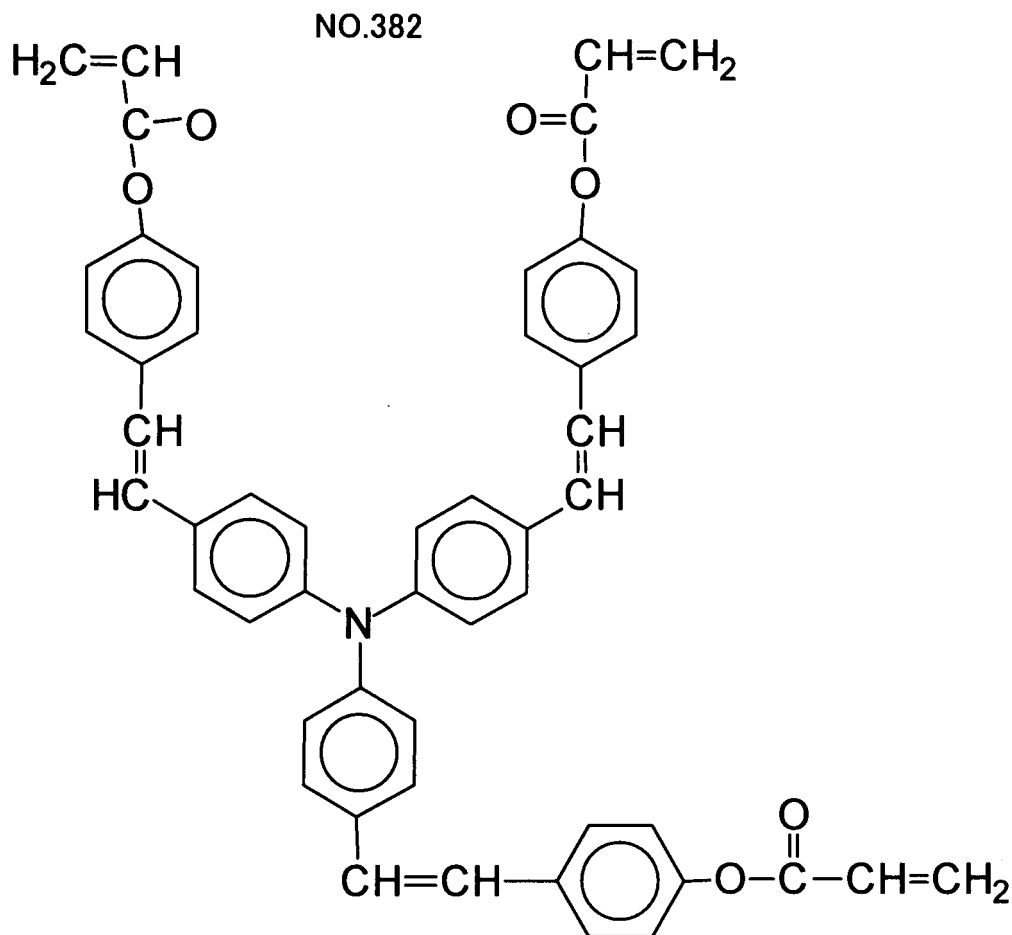


30

40

【 0 1 2 4】

【化 7 5】



10

20

【0125】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、架橋表面層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋表面層全量に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。この成分が20重量%未満では架橋表面層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80重量%以上では電荷輸送構造を有しない3官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

30

【0126】

本発明の表面層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、架橋表面層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で1官能及び2官能のラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーを併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

40

【0127】

1官能のラジカルモノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリ

50

ルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

【0128】

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

【0129】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰り返し単位：20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

【0130】

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると架橋表面層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下に制限される。

【0131】

また、本発明の表面層は少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を光エネルギー照射により硬化したものであるが、必要に応じてこの架橋反応を効率よく進行させるために架橋表面層中に重合開始剤を使用してもよい。

重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1, 4-ベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、メチルフェニルグリオキシエステル、9, 10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合

促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

これらの重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0132】

更に、本発明の塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上の目的)、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

【0133】

本発明の架橋表面層は、少なくとも電荷輸送構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部から光エネルギーを与え硬化させる。光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は300mW/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、300mW/cm²未満では硬化反応に時間を要す。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、架橋表面層の荒れが激しくなる。また光エネルギーにより硬化するときには、酸素による架橋阻害を防止するために、酸素濃度を低減することが好ましい。

架橋表面層塗工液に含有される組成物においては、バインダー樹脂を含有させることも感光体表面の平滑性、電気特性、あるいは耐久性を損なわない範囲であれば可能である。しかし塗工液にバインダー樹脂などの高分子材料を含有させると、ラジカル重合性組成物(ラジカル重合性モノマー及び電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物)の硬化反応より生成した高分子との相溶性の悪さから相分離が生じ、架橋表面層表面の凹凸が激しくなる。したがって、バインダー樹脂は使用しない方が好ましい。

【0134】

本発明の架橋表面層においては、電気的特性を維持するため嵩高い電荷輸送性構造を含有させ、且つ高強度化のため架橋結合密度を高める必要がある。このような架橋表面層塗工後の硬化にあたっては、非常に高いエネルギーを外部から加え急激に反応を進めると、硬化が不均一に進行し架橋膜表面の凹凸が激しくなる。このため光の照射強度、重合開始剤

量により反応速度制御が可能な光の外部エネルギーを用いたものが好ましい。

【0135】

本発明の架橋表面層形成材料を用いた場合において、塗工方法について例示すると、例えば、塗工液として、3つのアクリロイルオキシ基を有するアクリレートモノマーと、一つのアクリロイルオキシ基を有するトリアリールアミン化合物を使用する場合、これらの使用割合は7：3から3：7であり、また、重合開始剤をこれらアクリレート化合物全量に対し3～20重量%添加し、さらに溶媒を加えて塗工液を調製する。例えば、架橋表面層の下層となる電荷輸送層において、電荷輸送物質としてトリアリールアミン系ドナー、及びバインダー樹脂として、ポリカーボネートを使用し、架橋表面層をスプレー塗工により形成する場合、上記塗工液の溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、酢酸エチル等が好ましく、その使用割合は、アクリレート化合物全量に対し3倍量～10倍量である。

10

【0136】

次いで、例えば、アルミシリンドラ等の支持体上に、下引き層、電荷発生層、上記電荷輸送層を順次積層した感光体上に、上記調製した塗工液をスプレー等により塗布する。その後、比較的低温で短時間乾燥し（25～80℃、1～10分間）、UV照射あるいは加熱して硬化させる。

UV照射の場合、メタルハライドランプ等を用いるが、照度（365nm）は300mW/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、例えば600mW/cm²のUV光を照射する場合、例えば硬化に際し、ドラムを回転して全ての面を均一に45～360秒程度照射すればよい。このときドラム温度は100℃を越えないように制御する。

20

硬化終了後は、残留溶媒低減のため100～150℃で10分～30分加熱して、本発明の感光体を得る。

【0137】

以下、本発明をその層構造に従い説明する。

<電子写真感光体の層構造について>

本発明に用いられる電子写真感光体を図面に基づいて説明する。

図10は、本発明の電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体上に、電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する感光層が設けられた単層構造の感光体である。架橋表面層が感光層全体的場合を示したのが図10-Aであり、架橋表面層が感光層の表面部分である場合を示したのが図10-Bである。

30

図11は、導電性支持体上に、電荷発生機能を有する電荷発生層と、電荷輸送物機能を有する電荷輸送層とが積層された積層構造の感光体である。架橋表面層が電荷輸送層全体的場合を示すのが図11-Aであり、架橋表面層が電荷輸送層の表面部分である場合を示すのが図11-Bである。

【0138】

<導電性支持体について>

導電性支持体としては、体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを押出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理を施した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体として用いることができる。

40

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体として用いることができる。

【0139】

この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、また、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、I

50

TOなどの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリーNービニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

10

【0140】

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン（登録商標）などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体として良好に用いることができる。

【0141】

<感光層について>

次に感光層について説明する。感光層は積層構造でも単層構造でもよい。

積層構造の場合には、感光層は電荷発生機能を有する電荷発生層と電荷輸送機能を有する電荷輸送層とから構成される。また、単層構造の場合には、感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層である。

20

以下、積層構造の感光層及び単層構造の感光層のそれぞれについて述べる。

【0142】

<感光層が積層構成のもの>

（電荷発生層）

電荷発生層は、電荷発生機能を有する電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を併用することもできる。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

無機系材料には、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレンーテルル、セレンーテルルーハロゲン、セレンーヒ素化合物や、アモルファス・シリコン等が挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

30

【0143】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノ系または多環キノ系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

40

電荷発生層に必要な応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリーNービニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。また、電荷発生層のバ

50

インダー樹脂として上述のバインダー樹脂の他に、電荷輸送機能を有する高分子電荷輸送物質、例えば、アリアルアミン骨格やベンジジン骨格やヒドラゾン骨格やカルバゾール骨格やスチルベン骨格やピラゾリン骨格等を有するポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリシロキサン、アクリル樹脂等の高分子材料やポリシラン骨格を有する高分子材料等を用いることができる。

【0144】

前者の具体的な例としては、特開平01-001728号公報、特開平01-009964号公報、特開平01-013061号公報、特開平01-019049号公報、特開平01-241559号公報、特開平04-011627号公報、特開平04-175337号公報、特開平04-183719号公報、特開平04-225014号公報、特開平04-230767号公報、特開平04-320420号公報、特開平05-232727号公報、特開平05-310904号公報、特開平06-234836号公報、特開平06-234837号公報、特開平06-234838号公報、特開平06-234839号公報、特開平06-234840号公報、特開平06-234841号公報、特開平06-239049号公報、特開平06-236050号公報、特開平06-236051号公報、特開平06-295077号公報、特開平07-056374号公報、特開平08-176293号公報、特開平08-208820号公報、特開平08-211640号公報、特開平08-253568号公報、特開平08-269183号公報、特開平09-062019号公報、特開平09-043883号公報、特開平09-71642号公報、特開平09-87376号公報、特開平09-104746号公報、特開平09-110974号公報、特開平09-110976号公報、特開平09-157378号公報、特開平09-221544号公報、特開平09-227669号公報、特開平09-235367号公報、特開平09-241369号公報、特開平09-268226号公報、特開平09-272735号公報、特開平09-302084号公報、特開平09-302085号公報、特開平09-328539号公報等に記載の電荷輸送性高分子材料が挙げられる。

【0145】

また、後者の具体例としては、例えば特開昭63-285552号公報、特開平05-19497号公報、特開平05-70595号公報、特開平10-73944号公報等に記載のポリシリレン重合体が例示される。

また、電荷発生層には低分子電荷輸送物質を含有させることができる。

電荷発生層に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

【0146】

電子輸送物質としては、たとえばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサンテン、2, 4, 8-トリニトロチオキサンテン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ジフェノキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0147】

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。正孔輸送物質としては、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いること

ができる。

電荷発生層を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャストリング法とが大きく挙げられる。

【0148】

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

また、後述のキャストリング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。また、必要に応じて、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のレベリング剤を添加することができる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ブレードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0.01～5 μm程度が適当であり、好ましくは0.05～2 μmである。

【0149】

(電荷輸送層について)

電荷輸送層は電荷輸送機能を有する層で、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋表面層は電荷輸送層として有用に用いられる。架橋表面層が電荷輸送層の全体である場合、前述の架橋表面層作製方法に記載したように電荷発生層上に本発明のラジカル重合性組成物(電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマー及び電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物；以下同じ)とフィラーを含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。このとき、架橋表面層の膜厚は、10～30 μm、好ましくは10～25 μmである。10 μmより薄いと十分な帯電電位が維持できず、30 μmより厚いと硬化時の体積収縮により下層との剥離が生じやすくなる。

【0150】

また、架橋表面層が電荷輸送層の表面部分に形成され、電荷輸送層が積層構造である場合、電荷輸送層の下層部分は電荷輸送機能を有する電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成し、この上に上記本発明のラジカル重合性組成物とフィラーを含有する塗工液を塗布し、外部エネルギーにより架橋硬化させる。

電荷輸送物質としては、前記電荷発生層に記載した電子輸送物質、正孔輸送物質及び高分子電荷輸送物質を用いることができる。前述したように高分子電荷輸送物質を用いることにより、表面層塗工時の下層の溶解性を低減でき、とりわけ有用である。

【0151】

結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリーNービニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。但し、高分子電荷輸送物質を用いる場合は、単独でも結着樹脂との併用も可能である。

【0152】

電荷輸送層の下層部分の塗工に用いられる溶媒としては前記電荷発生層と同様なものを使用できるが、電荷輸送物質及び結着樹脂を良好に溶解するものが適している。これらの溶剤は単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。また、電荷輸送層の下層部分の形成には電荷発生層と同様な塗工法が可能である。

また、必要により可塑剤、レベリング剤を添加することもできる。

【0153】

電荷輸送層の下層部分に併用できる可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して0～30重量部程度が適当である。

電荷輸送層の下層部分に併用できるレベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して0～1重量部程度が適当である。

【0154】

電荷輸送層の下層部分の膜厚は、5～40 μm 程度が適当であり、好ましくは10～30 μm 程度が適当である。

架橋表面層が電荷輸送層の表面部分である場合、前述の架橋表面層作製方法に記載したように、かかる電荷輸送層の下層部分上に本発明のラジカル重合性組成物を含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、熱や光の外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。このとき、架橋表面層の膜厚は、1～20 μm 、好ましくは2～10 μm である。1 μm より薄いと膜厚ムラによって耐久性がバラツキ、20 μm より厚いと電荷輸送層全体の膜厚が厚くなり電荷の拡散から画像の再現性が低下する。

【0155】

<感光層が単層のもの>

単層構造の感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層で、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋表面層は電荷発生機能を有する電荷発生物質を含有させることにより、単層構造の感光層として有用に用いられる。上記の電荷発生層のキャスト形成方法に記載したように、電荷発生物質をラジカル重合性組成物を含有する塗工液と共に分散し、電荷発生層(35)上に塗布、必要に応じて乾燥後、外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。なお、電荷発生物質はあらかじめ溶媒と共に分散した液を本架橋表面層用塗工液に加えてもよい。このとき、架橋表面層の膜厚は、10～30 μm 、好ましくは10～25 μm である。10 μm より薄いと十分な帯電電位が維持できず、30 μm より厚いと硬化時の体積収縮により導電性基体または下引き層との剥離が生じやすくなる。

【0156】

また、架橋表面層が単層構造の感光層の表面部分である場合、感光層の下層部分は電荷発生機能を有する電荷発生物質と電荷輸送機能を有する電荷輸送物質と結着樹脂を適当な溶媒に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。電荷発生物質の分散方法、それぞれ電荷発生物質、電荷輸送物質、可塑剤、レベリング剤は前記電荷発生層、電荷輸送層において既に述べたものと同様なものを使用できる。結着樹脂としては、先に電荷輸送層の項で挙げた結着樹脂のほかに、電荷発生層で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。また、先に挙げた高分子電荷輸送物質も使用可能で、架橋表面層への下層感光層組成物の混入を低減できる点で有用である。かかる感光層の下層部分の膜厚は、5～30 μm 程度が適当であり、好ましくは10～25 μm 程度が適当である。

【0157】

架橋表面層が単層構造の感光層の表面部分である場合、前述のようにかかる感光層の下層部分上に本発明のラジカル重合性組成物と電荷発生物質を含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、熱や光の外部エネルギーにより硬化し、架橋表面層を形成する。このと

き、架橋表面層の膜厚は、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $1 \mu\text{m}$ より薄い膜厚ムラによって耐久性のバラツキが生じる。

単層構造の感光層中に含有される電荷発生物質は感光層全量に対し $1 \sim 30$ 重量%が好ましく、感光層の下層部分に含有される結着樹脂は全量の $20 \sim 80$ 重量%、電荷輸送物質は $10 \sim 70$ 重量部が良好に用いられる。

【0158】

<中間層について>

本発明の感光体においては、架橋表面層が感光層の表面部分となる場合、架橋表面層へ下層成分混入を抑える又は下層との接着性を改善する目的で中間層を設けることが可能である。この中間層はラジカル重合性組成物を含有する最表面層中に下部感光層組成物の混入により生ずる、硬化反応の阻害や架橋表面層の凹凸を防止する。また、下層の感光層と表面架橋層の接着性を向上させることも可能である。

中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗工法が採用される。なお、中間層の厚さは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0159】

<下引き層について>

本発明の感光体においては、導電性支持体と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0160】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ITO 、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は $0 \sim 5 \mu\text{m}$ が適当である。

【0161】

<各層への酸化防止剤の添加について>

また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、架橋表面層、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、中間層等の各層に酸化防止剤を添加することができる。

本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のものが挙げられる。

(フェノール系化合物)

2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-ト

リスー（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－〔メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、ビス〔３，３’－ビス（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアッシド〕クリコールエステル、トコフェロール類など。

【０１６２】

（パラフェニレンジアミン類）

N－フェニル－N’－イソプロピル－p－フェニレンジアミン、N，N’－ジ－s e c－ブチル－p－フェニレンジアミン、N－フェニル－N－s e c－ブチル－p－フェニレンジアミン、N，N’－ジ－イソプロピル－p－フェニレンジアミン、N，N’－ジメチル－N，N’－ジ－ｔ－ブチル－p－フェニレンジアミンなど。

10

（ハイドロキノン類）

２，５－ジ－ｔ－オクチルハイドロキノン、２，６－ジドデシルハイドロキノン、２－ドデシルハイドロキノン、２－ドデシル－５－クロロハイドロキノン、２－ｔ－オクチル－５－メチルハイドロキノン、２－（２－オクタデセニル）－５－メチルハイドロキノンなど。

【０１６３】

（有機硫黄化合物類）

ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジテトラデシル－３，３’－チオジプロピオネートなど。

20

（有機燐化合物類）

トリフェニルホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、トリ（ジノニルフェニル）ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ（２，４－ジブチルフェノキシ）ホスフィンなど。

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

本発明における酸化防止剤の添加量は、添加する層の総重量に対して０．０１～１０重量％である。

【０１６４】

30

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

40

【０１６５】

タンデム型による画像形成方法に使用されるトナーにおいては、各色のバランスを制御するための現像トナー量を安定化すること（各色のトナー粒子間でばらつきがないこと）、各色のトナー粒子間で電子写真感光体及び転写材に対する付着性が均一であることが必要である。これに関しては、本発明のトナーとキャリアにて達成することが可能となる。

【０１６６】

また、定着手段が、磁性金属から構成されて電磁誘導により加熱される加熱ローラと、前記加熱ローラと平行に配置された定着ローラと、前記加熱ローラと前記定着ローラとに張り渡され、前記加熱ローラにより加熱されるとともにこれらのローラによって回転される無端帯状のトナー加熱媒体と、前記トナー加熱媒体を介して前記定着ローラに圧接され

50

るとともに、前記トナー加熱媒体に対して順方向に回転して定着ニップ部を形成する加圧ローラとを有することにより、定着ベルトの温度が短時間で上昇し、かつ安定した温度制御が可能となる。また、表面の粗い転写材を使用した場合にも、定着時にある程度転写紙の表面に応じた状態で定着ベルトが作用するため、十分な定着性が得られるようになる。

【0167】

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

交番電圧を重畳した直流電圧を印加することにより、直流電圧のみを印加する場合に比べて電子写真感光体の表面電圧を所望の値に安定化させることができるため、より均一に帯電させることが可能となる。

さらに、帯電手段は、電子写真感光体に帯電部材を接触させ、帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なうのが好ましい。電子写真感光体に帯電部材を接触させ、帯電部材に電圧を印加して帯電を行なうことによって、特に交番電圧を重畳した直流電圧を印加することで得られる均一帯電性の効果をさらに向上させることが可能となる。

【0168】

また、定着手段は、オイルレスあるいはオイル微量塗布タイプであるのが好ましい。これを達成するために、トナー粒子中に離型剤(WAX)を含有し、さらにそれがトナー粒子中に微分散しているものを定着するのが好ましい。離型剤がトナー粒子中に微分散しているトナーにより、定着時に離型剤が浸み出しやすく、オイルレス定着装置において、あるいは微量オイル塗布定着装置でオイル塗布効果が少なくなってきた場合においても、トナーのベルト側への転移を抑制することができる。

【0169】

離型剤がトナー粒子中に分散した状態で存在するためには、離型剤と結着樹脂とは相溶しないことが好ましい。また、離型剤がトナー粒子中に微分散するためには、例えばトナー製造時の混練の切断力を利用する方法がある。離型剤の分散状態は、トナー粒子の薄膜切片をTEMで観察することにより判断できる。離型剤の分散径は小さい方が好ましいが、小さすぎると定着時の染み出しが不十分な場合がある。従って、倍率1万倍で離型剤が確認できれば、離型剤が分散した状態で存在していると判断する。1万倍で離型剤が確認できない大きさでは、微分散していたとしても、定着時の染み出しが不十分な場合がある。

【0170】

(トナーの特性評価方法)

<重量平均粒径(D₄)、体積平均粒径(D_v)、及び個数平均粒径(D_n)>

トナーの重量平均粒径(D₄)、体積平均粒径(D_v)、及び個数平均粒径(D_n)は、粒度測定器(「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製)を用い、アパーチャー径100μmで測定し、解析ソフト(Beckman Coulter Multisizer 3 Version3.51)にて解析を行なった。具体的にはガラス製100mlビーカーに10wt%界面活性剤(アルキルベンゼンスフオン酸塩ネオゲンSC-A;第一工業製薬製)を0.5ml添加し、各トナー0.5g添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80mlを添加した。得られた分散液を超音波分散器(W-113MK-II本多電子社製)で10分間分散処理した。前記分散液を前記マルチサイザーIIIを用い、測定用溶液としてアイソトンIII(ベックマンコールター製)を用いて測定を行なった。測定は装置が示す濃度が8±2%に成るように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を8±2%にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

【0171】

<平均円形度>

トナーの平均円形度は、平均円形度SR=(粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長/粒子投影像の周囲長)で定義され、トナーが真球に近いほど1に近い値となる。フロー式粒子像分析装置(「FPIA-2100」;シスメックス社製)を用いて計測し、解析ソフト(FPIA-2100 Data Processing Program for FPIA version00-10)を用いて解析を行

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

10

【0172】

<ナノインデンテーション法>

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

使用圧子：Berkovich（三角錐形）

20

最大押込み深さ：20nm

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

【0173】

<マイクロインデンテーション法>

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

30

使用圧子：ビッカース圧子

最大押込み深さ：2μm

最大押込み荷重：9.8mN

クリープ時間：5sec

負荷（除荷）時間：30sec

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

【0174】

（キャリアの特性評価方法）

40

<重量平均粒径>

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

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

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

50

【0175】

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

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

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

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

[1] 粒径範囲：8～100 μm

[2] チャンネル長さ(チャンネル幅)：2 μm

[3] チャンネル数：46

[4] 屈折率：2.42

【0176】

以下、本発明の画像形成方法に用いられるトナーについて説明する。なお、本発明は、ここに例示されるトナーに限定されるものではない。

トナーがコアシェル構造を取るには、少なくとも第一の結着樹脂と第二の結着樹脂、および着色剤を含み、更に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤等のその他の成分を含んでなる。前記結着樹脂はトナー造粒の過程で相分離して、第一の結着樹脂が第二の結着樹脂に一部もしくは全部被覆される形態を有する。

第一の結着樹脂と第二の結着樹脂の相分離により、得られる形状は様々であり、トナーの形状は有機溶媒を介した際の2樹脂間の相溶性、また造粒後に有機溶媒を除去した際の2樹脂間の相溶性が大きく寄与する。また相溶性以外にも、第一の樹脂と第二の樹脂と有機溶媒の比率、造粒時に与えるせん断力、水相、油相の粘度等によって制御することが可能となる。

【0177】

(コアシェル型)

結着樹脂が以下の関係を示す際には、第一の結着樹脂と第二の結着樹脂が1粒子内で相分離を生じ、いわゆるコアシェル型に近い構造を取ることが多い。

(i) 第一の結着樹脂と第二の結着樹脂を上記造粒時と同等の比率で混合し、有機溶剤中に上記造粒時と同等の濃度で溶解させた溶解物が1相の状態を呈するものである。

(ii) 該(i)における溶解液において、有機溶剤除去後の第一の結着樹脂と第二の結着樹脂が少なくとも互いに非相溶である。

すなわち、溶剤非存在下に於いて互いに非相溶な第一の結着樹脂と第二の結着樹脂を、造粒時と同等の濃度で有機溶剤中に溶解させた際に、溶解物が1相の状態を呈するものは、溶液中における2樹脂間の化学的、構造的な相互作用が適度に存在することで、溶液中では明確な界面を形成しない。該2樹脂を溶解させた溶解物あるいは分散物(以下油相という)を用いて乳化乃至分散させたのち、該溶剤を除去することによって、前記第一の結着樹脂と前記第二の結着樹脂はトナー粒子上で明確な界面を持って相分離して、コアシェル構造を形成することができる(図1-A)。

【0178】

しかし、前記2樹脂の溶解液が2相の状態を呈する関係にあるものは、2樹脂間の前記相互作用が弱いため、造粒・溶剤除去時の相分離過程において、該2樹脂間の接触面積を最小にするようなトナー形状に変化してしまう。すなわち、第一の結着樹脂よりなるトナー粒子部の一部を被覆するような形状のトナーが得られやすく、第二の樹脂相で均一に被覆されたコアシェル構造を有するトナーを製造することが困難である(図1-B)。さらに顕著な場合においては、第二の結着樹脂よりなる相が造粒時にトナーより脱離して、該2樹脂相よりなる粒子が個別に形成されることがあり好ましくない(図1-C)。

【0179】

一方、前記 2 樹脂の溶解液が 1 相の状態を呈したとしても、溶剤除去後でも 2 樹脂が互いに相溶するものでは、該 2 樹脂間の化学的・構造的な相互作用が非常に強いため、トナー造粒・溶剤除去時における該 2 樹脂の相分離が引き起こされず、コアシェル構造を有するトナーを得ることが出来ない（図 1-D）。

このため、本発明においてコアシェル構造を有するトナーを製造するには、互いに非相溶でありながら、適度に該樹脂間で化学的・構造的な相互作用を有する 2 樹脂を使用して造粒・溶剤除去時にトナーコア部を形成する第一の結着樹脂相の外周を、該相互作用によって第二の結着樹脂が被覆させることで達成される。なお、図 1-D は、前記第一、第二の結着樹脂が相溶している状態を表している。

【0180】

また、ここでいう「第一の結着樹脂と第二の結着樹脂の溶解液が 1 相の状態を呈する」とは、該 2 樹脂を溶解させた溶液を静置した際に、2 樹脂の溶解相が相分離して明確な界面を有さないことを示す。具体的には、まず該 2 樹脂を上記造粒時と同等の比率で混合し、乳鉢で均一になるように十分すりつぶした後、造粒時に使用する有機溶剤を用いて造粒時と同等の樹脂濃度となるように溶解させる。前記溶解液をペイントシェーカーを用いて 10 時間攪拌した後、12 時間静置した状態でも溶解液に明確な界面が確認されないことが好ましい。また、該 2 樹脂の溶解液をペイントシェーカーで攪拌した直後の 550 nm における透過率が 70 % 以上のものにおいては、有機溶剤の溶解性及び非相溶な該 2 樹脂の相互作用が良好であり更に好ましい。該測定においては、該波長における透過率が測定できる分光光度計であれば特に規定はないが、例えば UV-VIS 分光光度計：UV-3100（（株）島津製作所製）などが挙げられる。

【0181】

前記第二の結着樹脂のトナー重量に占める割合は 5～50 重量 % であることが好ましい。5 % 以下であると、形成されたシェル相の厚さが極薄化することで、耐熱保護層、帯電保持層等のシェル層に期待される効果が得られない場合がある。また 50 % 以上であると互いに非相溶な 2 樹脂の相分離が促進され、造粒時に前記第二の結着樹脂が脱離して、望まれる構造が得られない場合がある。また、コア部の機能が充分発現されず、所望のトナー特性が得られない場合がある。

【0182】

（結着樹脂）

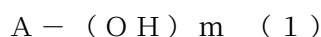
本発明の結着樹脂としては、少なくとも 2 種類以上の樹脂を含む以外には特に制限はなく、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等、公知の結着樹脂を用いることができる。

【0183】

－第一の樹脂－

この中でも前記第一の樹脂相には、定着時にシャープメルトし、画像表面を平滑化できる点で、低分子量化しても十分な可とう性を有しているポリエステル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂にさらに他の樹脂を組み合わせ用いても良い。

本発明で用いるポリエステル樹脂とは、一般式（1）



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

で表される 1 種若しくは 2 種以上のポリオールと一般式（2）



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

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

【0184】

10

20

30

40

50

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

【0185】

一般式(2)で表される具体的なポリカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸等、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(トリメリット酸)等が挙げられる。

【0186】

第一の樹脂相はトナー全重量に対して50~95%の範囲であることが好ましい。第一の樹脂相が50%未満であると、顔料分散相のトナーに占める割合が低いため、トナーが十分な着色力を得にくい場合がある。また十分な低温定着性が得られない場合がある。

【0187】

—第二の樹脂—

第二の樹脂相として用いる樹脂としては特に制限はないが、第一の樹脂に比べて、高い帯電付与性を持つことが好ましい。トナーに帯電性を付与するという観点から、シリコン樹脂、スチレン-アクリル樹脂が好ましい。前記樹脂を用いる場合、トナーの帯電性を向上させることが比較的容易で、帯電特性や静電現像性・転写性を向上させることができる。

シリコン樹脂としては、シロキサン結合を有する構造単位として、 R_kSiO- を組み合わせてできる三次元網状構造を有する樹脂を挙げることができる。この構造単位中、例えば、Rがメチル、エチルなどのアルキル基やフェニル基等の芳香族基よりなるストレートシリコンレジンや、Rの一部をアルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性した樹脂等が挙げられるが、これに限るものでなく、母粒子を構成する樹脂との相溶性に応じて適宜選択される。またkは1~3の整数である。たとえば $Me_3SiO-(Me_2SiO)_s-SiOMe_3$ などが挙げられるが、骨格(または繰り返し単位)としてジメチルシリコン($-(Me_2SiO)_s-$)、ジフェニルシリコン($-(\phi_2SiO)_s-$: ϕ はフェニル基)、フェニルメチルシリコン($-(Me\phi SiO)_s-$)を有するシリコン樹脂のMe基、フェニル基は前記したR基と同様、その一部をアルキド、ウレタンなどで変性したシリコン樹脂等が挙げられる。なお式中sは繰り返しの数(繰り返し単位数)である。

【0188】

スチレンーアクリル樹脂としては、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体が挙げられ、またスチレンーその他の樹脂との共重合体としては、スチレンーp-クロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体等が挙げられる。

また、これらは必要に応じてカルボン酸、水酸基、4級アンモニウム塩などの官能基を含有するモノマーまたはオリゴマーを共重合させたものであっても良い。これら官能基を有するモノマーの比率や、分子量を調整することにより前記第一の樹脂との相溶性を調整することが可能となる。

【0189】

ー第一の樹脂相・第二の樹脂相の判別法ー

トナー1粒子内における第一の樹脂相、第二の樹脂相の判別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、例えば下記の方法が挙げられる。簡易的には光学顕微鏡により直接観察を行い、トナー粒子内で着色剤含有相と未含有相に分離する構造を持つかどうか判断できる。第二の樹脂相のドメイン径が比較的大きい場合（1 μ m以上程度）、光学顕微鏡により粒子内の相分離構造を直接観察できる。第二の樹脂相のドメイン径が微小で光学顕微鏡での判別が困難である場合、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100 μ mに超薄切片化し、四酸化ルテニウム等の重金属酸化物により染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率10,000倍で観察を行い、写真撮影する。樹脂組成により重金属酸化物による染色のされやすさが異なるため、異なる樹脂に対してコントラストを得ることができる。この写真を用いて、第一の樹脂と第二の樹脂の相分離を有するか画像評価することにより判別可能である。

【0190】

（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。

【0191】

ー着色剤ー

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、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾ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ビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマル

ーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、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

【0192】

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。

【0193】

20

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、ポリエステル、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、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。

【0194】

30

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-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -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-イソブレン共重合体、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。

40

【0195】

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、有機溶剤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剤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剤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

50

。

【0196】

前記着色剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることが出来る。着色剤はトナー表面に存在した際にトナーの帯電性能を悪化させることが良く知られている。そのため内層に存在する第一の樹脂相に選択的に着色剤を含有させることで、トナーの帯電性能（環境安定性、電荷保持能、帯電量等）を向上させることが出来る。

【0197】

ー離型剤ー

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

【0198】

前記離型剤としては、例えば、ロウ類、ワックス類、等が好適に挙げられる。

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

これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0199】

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、50～120℃が好ましく、60～90℃がより好ましい。

前記融点が、50℃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、120℃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。

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

前記溶融粘度が、5 cps未満であると、離型性が低下することがあり、1,000 cps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。

【0200】

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。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。

前記離型剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることが出来る。トナー外層に存在する第二の樹脂相に選択的に含有させることで、離型剤の染み出しが定着時の短い加熱時間でも充分生じるため、十分な離型性を得ることができる。また、離型剤を内層に存在する第一の樹脂相に選択的に含有させることで、感光体、キャリア等の他の部材への離型剤のスベントを抑制させることができる。本発明では、離型剤の配置を比較的自由に設計することがあり、各々の画像形成プロセスに応じて任意の配置を取ることが出来る。

【0201】

— 帯電制御剤 —

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、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、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。

【0202】

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

【0203】

前記帯電制御剤は2樹脂に対する親和性の差を利用することで、第一の樹脂相、第二の樹脂相いずれにも任意に含有させることが出来る。トナー外層に存在する第二の樹脂相に選択的に含有させることで、より少量の帯電制御剤によって帯電に対する効果を得やすくなる。また、帯電制御剤を内層に存在する第一の樹脂相に選択的に含有させることで、感光体、キャリア等の他の部材への帯電制御剤のスペントを抑制させることができる。本発明では、帯電制御剤の配置を比較的自由に設計することがあり、各々の画像形成プロセスに応じて任意の配置を取ることが出来る。

【0204】

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。

【0205】

— 無機微粒子 —

無機微粒子は、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するための外添剤として使用する。この無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、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、等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための無機微粒子としては、80～500nmの一次平均粒径を有する大粒径の無機微粒子の他にも、小粒径の無機微粒子を好ましく用いることができる。特に、疎水性シリカおよびまたは疎水性酸化チタンが好ましい。この無機微粒子の一次平均粒径は、5～50nmであることが好まし

く、特に10～30nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

【0206】

－流動性向上剤－

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

10

【0207】

－クリーニング性向上剤－

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

20

【0208】

－磁性材料－

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

【0209】

＜トナーの製造方法＞

本実施形態の電子写真用トナーは、トナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させて形成した溶解物又は分散物を、乳化ないし分散させて乳化液ないし分散液を調製した後造粒した樹脂微粒子を用いることにより得る。

30

より好ましくは、活性水素基含有化合物と、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを少なくとも含むトナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に乳化ないし分散させ、該水系媒体中で活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを反応させて接着性基材を少なくとも含む粒子を生成させて得る。

以下、詳細に説明する。

【0210】

－トナー材料の溶解ないし分散液－

トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を溶媒に溶解ないし分散させて調製する。該トナー材料としては、トナーを形成可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（プレポリマー）のいずれかを少なくとも含み、さらに必要に応じて、未変性ポリエステル樹脂や、離型剤、着色剤、帯電制御剤等の上記その他の成分を含んでいてもよい。

40

トナー材料の溶解ないし分散液は、トナー材料を有機溶剤に溶解ないし分散させて調製するのが好ましい。なお、有機溶剤は、トナーの造粒時ないし造粒後に除去するのが好ましい。

【0211】

－有機溶剤－

有機溶剤としては、トナー材料を溶解ないし分散可能な溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、除去の容易性の点で沸点が150℃未満の揮

50

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、等を用いることができる。また、エステル系溶剤が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0212】

有機溶剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100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質量部がさらに好ましい。

なお、トナー材料の溶解ないし分散液の調製は、有機溶剤中に、活性水素基含有化合物、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体、未変性ポリエステル樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤、等のトナー材料を、溶解ないし分散させることにより行うことができる。また、トナー材料の中で、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）以外の成分は、後述する水系媒体の調製において、該水系媒体中に添加混合してもよいし、あるいは、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体に添加する際に、溶解ないし分散液と共に水系媒体に添加してもよい。

【0213】

ー活性水素基含有化合物ー

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

活性水素基含有化合物としては、活性水素基を有していれば特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、該活性水素基含有化合物と反応可能な重合体がイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）である場合には、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、アミン類（B）が好適である。

【0214】

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、カルボキシル基、メルカプト基、等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール性水酸基が特に好ましい。

【0215】

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）、B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）、などを用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジアミン（B1）、ジアミン（B1）と少量の3価以上のポリアミン（B2）との混合物、が特に好ましい。

【0216】

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。

【0217】

3価以上のポリアミン（B2）としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、等が挙げられる。また、アミノアルコール（B3）としては、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン、等が挙げられる。また、アミノメルカプタ

10

20

30

40

50

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

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

【0218】

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

【0219】

アミン類（B）と、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）との混合比率としては、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の混合当量比（ $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ ）が、 $1/3 \sim 3/1$ であるのが好ましく、 $1/2 \sim 2/1$ であるのがより好ましく、 $1/1.5 \sim 1.5/1$ であるのが特に好ましい。何故なら、混合当量比（ $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ ）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、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からである。

【0220】

－活性水素基含有化合物と反応可能な重合体－

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

【0221】

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

【0222】

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

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

【0223】

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

ポリオール（PO）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ

10

20

30

40

50

、例えば、ジオール（D I O）、3 価以上のポリオール（T O）、ジオール（D I O）と 3 価以上のポリオール（T O）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、ジオール（D I O）単独、又はジオール（D I O）と少量の 3 価以上のポリオール（T O）との混合物、が好ましい。

【0 2 2 4】

ジオール（D I O）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。

アルキレングリコールとしては、炭素数 2～12 のものが好ましく、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。アルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。また、脂環式ジオールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等が挙げられる。また、脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、脂環式ジオールに対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたもの等が挙げられる。また、ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等が挙げられる。また、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物としたもの等が挙げられる。

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。

【0 2 2 5】

3 価以上のポリオール（T O）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。

また、3 価以上の多価脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。また、3 価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノール体（本州化学工業株式会社製のトリスフェノール P A など）、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。

また、3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、3 価以上のポリフェノール類に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加物したものの等が挙げられる。

【0 2 2 6】

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

ポリカルボン酸（P C）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（D I C）、3 価以上のポリカルボン酸（T C）、ジカルボン酸（D I C）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（D I C）単独、又はジカルボン酸（D I C）と少量の 3 価以上のポリカルボン酸（T C）との混合物が好ましい。

【0227】

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

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

【0228】

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

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

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、例えば、ポリオール（PO）における水酸基〔OH〕と、ポリカルボン酸（PC）におけるカルボキシル基〔COOH〕との当量比（〔OH〕／〔COOH〕）が、通常、2／1～1／1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。

【0229】

ポリオール（PO）のイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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。何故なら、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からである。

【0230】

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、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。

【0231】

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。また、脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロレ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。また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、ジ

10

20

30

40

50

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。また、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、 α , α , α' , α' -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。また、イソシアヌレート類としては、例えば、トリス-イソシアナトアルキル-イソシアヌレート、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。これらは、1種単独でも使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0232】

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

10

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

20

【0233】

イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー (A) の1分子あたりに含まれるイソシアネート基の平均数としては、1以上が好ましく、1.2~5がより好ましく、1.5~4がより好ましい。何故なら、イソシアネート基の平均数が1未満であると、ウレア結合生成基で変性されているポリエステル樹脂 (RMPE) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化するからである。

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

30

【0234】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による分子量分布の測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度でカラム溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を毎分1mlの流速で流し、試料濃度を0.05~0.6質量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200 μ l注入して測定する。試料における分子量の測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。

40

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. 又は東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、及び 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが好ましい。なお、検出器としてはRI (屈折率) 検出器を用いることができる。

【0235】

—水素媒体—

水系媒体としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例

50

えば、水、水と混和可能な溶剤、これらの混合物、などを用いることができるが、これらの中でも、水が特に好ましい。

水と混和可能な溶剤としては、水と混和可能であれば特に制限はなく、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類、などを用いることができる。

アルコールとしては、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。また、低級ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。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。水系媒体の調製は、例えば、樹脂微粒子を水系媒体に分散させることにより行う。該樹脂微粒子の該水系媒体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。

10

【0236】

樹脂微粒子としては、水系媒体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る。樹脂微粒子は、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂でもよく、例えば、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、などを用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、微細な球状の樹脂粒子の水性分散液が得られ易い点で、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種で形成されるのが好ましい。

20

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

【0237】

また、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る共重合体を用いることもできる。

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のナトリウム塩（「エレミノールRS-30」；三洋化成工業製）、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールアクリレートなどが挙げられる。

30

【0238】

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。樹脂微粒子の水性分散液の調製方法としては、例えば、以下の方法が好適に挙げられる。

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

40

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

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

【0239】

（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

50

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

【0240】

(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

【0241】

—乳化ないし分散—

トナー材料の溶解ないし分散液の水系媒体中への乳化ないし分散は、トナー材料の溶解ないし分散液を水系媒体中で攪拌しながら分散させるのが好ましい。分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の分散機などを用いて行うことができる。分散機としては、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機などが挙げられる。

上述のトナーの製造方法においては、乳化ないし分散の際、活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、を伸長反応ないし架橋反応させると、接着性基材が生成する。

【0242】

—接着性基材—

接着性基材は、紙等の記録媒体に対し接着性を示し、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、を水系媒体中で反応させてなる接着性ポリマーを少なくとも含む。なお、さら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。

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、3,000以上が好ましく、5,000~1,000,000がより好ましく、7,000~500,000が特に好ましい。何故なら、重量平均分子量が、3,000未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

【0243】

接着性基材のガラス転移温度(T_g)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、30~70℃が好ましく、40~65℃がより好ましい。何故なら、ガラス転移温度(T_g)が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からである。本実施形態の電子写真用トナーでは、架橋反応、伸長反応したポリエステル樹脂が共存しているので、従来のポリエステル系トナーと比較してガラス転移温度が低くても良好な保存性を示す。

【0244】

ガラス転移温度(T_g)は、例えば、TG-DSCTAS-100(理学電機社製)を用いて、以下の方法により測定する。

10

20

30

40

50

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(Tg)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(Tg)を算出する。接着性基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリエステル系樹脂、などが特に好適である。

【0245】

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、などが特に好適なものとして挙げられる。

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

ウレア変性ポリエステル系樹脂は、ウレア結合のほかに、ウレタン結合を含んでいてもよい。この場合、該ウレア結合と該ウレタン結合との含有モル比(ウレア結合/ウレタン結合)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100/0~10/90が好ましく、80/20~20/80がより好ましく、60/40~30/70が特に好ましい。何故なら、ウレア結合が10未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがあるからである。

【0246】

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、以下のものが挙げられる。

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

(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。

【0247】

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

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

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

10

20

30

40

50

。

【0248】

(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。

10

(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。

【0249】

(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。

20

【0250】

接着性基材（例えば、ウレア変性ポリエステル樹脂）は、例えば、(1) 活性水素基含有化合物と反応可能な重合体（例えば、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A））を含むトナー材料の溶解ないし分散液を、活性水素基含有化合物（例えば、アミン類（B））と共に、水系媒体中に乳化ないし分散させ、油滴を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよく、(2) トナー材料の溶解ないし分散液を、予め活性水素基含有化合物を添加した水系媒体中に乳化ないし分散させ、油滴を形成し、該水系媒体中で両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよい。あるいは(3) トナー材料の溶解ないし分散液を、水系媒体中に添加混合させた後で、活性水素基含有化合物を添加し、油滴を形成し、該水系媒体中で粒子界面から両者を伸長反応ないし架橋反応させることにより生成させてもよい。

30

【0251】

なお、(3) の場合、生成するトナー表面に優先的に変性ポリエステル樹脂が生成され、該トナー粒子に濃度勾配を設けることが可能となる。

乳化ないし分散により、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、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と活性水素基含有化合物との組み合わせに応じて適宜選択することができる。なお、反応時間としては、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましい。

【0252】

40

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

乳化ないし分散において、水系媒体の使用量としては、トナー材料100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。何故なら、使用量が50質量部未満であると、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

50

からである。

【0253】

乳化ないし分散においては、必要に応じて、油滴を安定化させ、所望の形状を得つつ粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。

分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等を用いることができる。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。

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。

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、 α -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。

【0254】

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酸ジナトリウム、3-[ω -フルオロアルキル(炭素数6～11)オキシ]-1-アルキル(炭素数3～4)スルホン酸ナトリウム、3-[ω -フルオロアルカノイル(炭素数6～8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(炭素数11～20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(炭素数7～13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(炭素数4～12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(炭素数6～10)-N-エチルスルホン酸ジグリシン塩、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。

【0255】

また、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(トーケムプロダクツ社製)；フタージェントF-100、F150(ネオス社製)、等が挙げられる。

【0256】

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。

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。また、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。

【0257】

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、などが好ましい。

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(旭硝子株式会社製)；フロラードFC-135(住友3M株式会社製)；ユニダインDS-202(

10

20

30

40

50

ダイキン工業株式会社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ株式会社製);エクトップEF-132(トーケムプロダクツ株式会社製);フタージェントF-300(ネオス株式会社製)、等が挙げられる。

【0258】

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。

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。

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。

10

【0259】

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。

酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

20

【0260】

水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。

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。また、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。また、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。

30

【0261】

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。また、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。

40

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。また、セルロース類としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

【0262】

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。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。該分散

50

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

分散液の調製においては、伸長反応ないし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（ジ）ラウレート、等が挙げられる。

【0263】

－有機溶剤の除去－

乳化ないし分散により得られた乳化スラリーから、有機溶剤を除去する。有機溶剤の除去は、（１）反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶剤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剤を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去する方法、等が挙げられる。

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

【0264】

こうして得られたトナー粒子を、着色剤、離型剤、帯電制御剤等の粒子と共に混合したり、さらに機械的衝撃力を印加したりすることにより、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。

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（ホソカワミクロン株式会社製）、Ｉ式ミル（日本ニューマチック株式会社製）を改造して粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所株式会社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業株式会社製）、自動乳鉢、等が挙げられる。

【0265】

<効果>

本実施形態の電子写真用トナーは、有機溶剤に溶解している２種以上の樹脂が脱溶剤時に着色剤を含む第一の樹脂相と着色剤を含まない第二の樹脂相に分離され、該第一の樹脂相の一部もしくは全部が該第二の樹脂相に被覆されることから、第一の樹脂相が色再現範囲、高着色度、透明性及び精彩性を確保し、第二の樹脂相がトナーの帯電特性や静電現像性、転写性を確保することができる。そのため、色再現範囲、高着色度、透明性及び精彩性に優れ、かつ、帯電特性や静電現像性、転写性、耐熱保存性に優れたトナーを提供することができる。また、第一の樹脂相、第二の樹脂相に相分離することにより、トナーの形状を球形から適度に異形化することができるため、クリーニング性に対して優位な形状を有することができる。さらに、流動性、定着性等の諸特性が良好であり、優れた低温定着性と耐熱保存性とを両立する。

【0266】

また、第二の樹脂相は、第一の樹脂相より大きい帯電付与性を持つ。これにより、第一の樹脂相が第二の樹脂相に被覆されているという形状面と相俟って帯電性の得やすいトナーを実現することが可能となる。

また、第一の樹脂相がトナー全重量に対して占める割合が５０～９５％の範囲であるので、トナーに十分な着色力、十分な低温定着性を与えることができる。また、第二の樹脂相がトナー全重量に対して占める割合が５～５０％の範囲であることから、トナーに十分な帯電能力を与えることができ、且つトナーの着色力を低下させるおそれがない。

また、第二の樹脂相の合計表面積の３０％以上がトナー最表面に露出しているので、十分な帯電能力を有するトナーを得ることができる。また、トナーの平均円形度が０．９５以上０．９９以下であるので、ドット再現性、現像性、転写性に優れ、かつ、クリーニン

10

20

30

40

50

グ性にも優れたトナーを実現することができる。

【0267】

また、第一の樹脂相として、ポリエステル骨格を持つ樹脂を採用していることから、定着性及び可撓性に優れたトナーを得ることができる。また、第二の樹脂相として、シリコン骨格を持つ樹脂、あるいは、スチレン-アクリル骨格を持つ樹脂を採用していることから、帯電付与性の優れたトナーを得ることができる。

また、トナー材料として、少なくとも活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体とを含み、活性水素基含有化合物と、活性水素基含有化合物と反応可能な重合体と、を反応させて、少なくとも接着性基材を含む粒子を生成させることで、トナー粒子を得るので、第一の樹脂相、第二の樹脂相に相分離し、該第一の樹脂相の一部もしくは全部が該第二の樹脂相に被覆された樹脂微粒子を比較的容易に形成することができる。

【0268】

(現像方式)

本発明において感光体の潜像を現像するに際しては、交互電界を印加することが好ましい。

図2に示した現像器(700)において、現像時、現像スリーブ(710)には、電源(720)により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重ねた振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部(730)に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリーブ(710)およびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体(740)に飛翔し、感光体の潜像に対応して付着する。

【0269】

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差(ピーク間電圧)は、0.5~5kVが好ましく、周波数は1~10kHzが好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

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

【0270】

(帯電方式)

本発明の画像形成方法において使用される帯電装置としては、例えば図3及び図4に示した帯電装置を用いることができる。

<ローラ帯電の場合>

図3に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度(プロセススピード)で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラは芯金とこの芯金の外周に同心一体にローラ上に形成した導電ゴム層を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させると共に、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。帯電ローラは、直径9mmの芯金上に100000Ω・cm程度の中抵抗ゴム

層を被膜して直径 16 mm に形成されている。

帯電ローラの芯金と図示の電源とは電氣的に接続されており、電源により帯電ローラに対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体の周面が所定の極性、電位に一樣に帯電処理される。

【0271】

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

【0272】

<ファーブラシ帯電の場合>

図4に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ブラシローラがファーブラシである場合には、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

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

【0273】

ファーブラシローラの抵抗値は印加電圧 100 V において $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径 $\phi 30$ mm のドラムにファーブラシローラをニップ幅 3 mm で当接させ、100 V の電圧を印加したときに流れる電流から換算した。

ファーブラシ帯電器の抵抗値は、被帯電体である感光体上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帯電ニップ部が帯電不良になる画像不良を防止するために 104Ω 以上必要であり、感光体表面に十分に電荷を注入させるために 107Ω 以下である必要がある。

また、ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製の REC-B 以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製の SA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が 3～10 デニールで、10～100 フィラメント／束、80～600 本／mm の密度が好ましい。毛足は 1～10 mm が好ましい。

【0274】

このファーブラシローラは感光体の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って接触する。そしてこのファーブラシローラに電源から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に一樣に接触帯電処理される。

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

【0275】

本発明で使われる帯電部材の形状としてはファーブラシローラの他にも、帯電ローラ、

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

【0276】

＜磁気ブラシ帯電の場合＞

図4に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ブラシローラが磁気ブラシである場合には、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

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

【0277】

本発明で使われる帯電部材の形状としては磁気ブラシの他にも、帯電ローラ、ファークラスなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に $100000\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。また、ファークラスを用いる場合、例えばファークラスの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークラスを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0278】

（プロセスカートリッジ）

本発明の現像剤は、例えば図5に示すようなプロセスカートリッジを備えた画像形成装置に於いて使用することができる。

本発明においては、上述の感光体、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0279】

図5に示したプロセスカートリッジは、感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段を備えている。動作を説明すると、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

10

20

30

40

50

【0280】

(定着装置)

本発明の画像形成方法において使用される定着装置としては、例えば図6に示した帯電装置を用いることができる。

図6に示す定着装置は、誘導加熱手段(6)の電磁誘導により加熱される加熱ローラ(1)と、加熱ローラ(1)と平行に配置された定着ローラ(2)(対向回転体)と、加熱ローラ(1)と定着ローラ(2)とに張り渡され、加熱ローラ(1)により加熱されるとともに少なくともこれらの何れかのローラの回転により矢印A方向に回転する無端帯状の耐熱性ベルト(トナー加熱媒体)(3)と、ベルト(3)を介して定着ローラ(2)に圧接されるとともにベルト(3)に対して順方向に回転する加圧ローラ(4)(加圧回転体)とから構成されている。

10

【0281】

加熱ローラ(1)は例えば鉄、コバルト、ニッケルまたはこれら金属の合金等の中空円筒状の磁性金属部材からなり、外径を例えば20~40mm、肉厚を例えば0.3~1.0mmとして、低熱容量で昇温の早い構成となっている。

定着ローラ(2)(対向回転体)は、例えばステンレススチール等の金属製の芯金(2a)と、耐熱性を有するシリコンゴムをソリッド状または発泡状にして芯金(2a)を被覆した弾性部材(2b)とからなる。そして、加圧ローラ(4)からの押圧力でこの加圧ローラ(4)と定着ローラ(2)との間に所定幅の接触部を形成するために外形を20~40mm程度として加熱ローラ(1)より大きくしている。弾性部材(2b)は、その肉厚を4~6mm程度としている。この構成により、加熱ローラ(1)の熱容量は定着ローラ(2)の熱容量より小さくなるので、加熱ローラ(1)が急激に加熱されてウォームアップ時間が短縮される。

20

【0282】

加熱ローラ(1)と定着ローラ(2)とに張り渡されたベルト(3)は、誘導加熱手段(6)により加熱される加熱ローラ(1)との接触部位(W1)で加熱される。そして、ローラ(1)、(2)の回転によってベルト(3)の内面が連続的に加熱され、結果としてベルト全体に渡って加熱される。

また、図7にベルト(3)の構成を示す。ベルト(3)の構成は、以下の通りである。内層から表層に向かって下記4層となる。

30

- ・基体(樹脂層:ポリイミド(PI)樹脂など)
- ・発熱層(導電材料として、Ni, Ag, SUS等):(3a)
- ・中間層(弾性層で均一定着を狙う):(3b)
- ・表層(離型層)(弗素樹脂材料で、離型効果とオイルレスを狙う):(3c)

【0283】

離型層(3c)の厚さとしては、10μmから300μm程度が望ましく、特に200μm程度が望ましい。このようにすれば、転写材(11)上に形成されたトナー像(T)をベルト(3)の表層部が十分に包み込むため、トナー像(T)を均一に加熱溶融することが可能になる。

離型層(3c)の厚さ、即ち表面離型層は経時耐磨耗性を確保するためには最低10μmは必要である。

40

【0284】

また、離型層(3c)の厚さが300μmよりも大きい場合には、ベルト(3)の熱容量が大きくなってウォームアップにかかる時間が長くなる。さらに加えて、トナー定着工程においてベルト表面温度が低下しにくくなって、定着部出口における融解したトナーの凝集効果が得られず、ベルトの離型性が低下してトナーがベルトに付着する、いわゆるホットオフセットが発生する。

なお、ベルト(3)の基材として、上記金属からなる発熱層(3a)の代わりに、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、PEEK樹脂、PES樹脂、PPS樹脂などの耐熱性を有する樹脂層を用いてもよい。

50

【0285】

加圧ローラ（４）は、たとえば銅またはアルミ等の熱伝導性の高い金属製の円筒部材からなる芯金（４a）と、この芯金（４a）の表面に設けられた耐熱性およびトナー離型性の高い弾性部材（４b）とから構成されている。芯金（４a）には上記金属以外にＳＵＳを使用しても良い。加圧ローラ（４）はベルト（３）を介して定着ローラ（２）を押圧して定着ニップ部（N）を形成しているが、本実施の形態では、加圧ローラ（４）の硬度を定着ローラ（２）に比べて硬くすることによって、加圧ローラ（４）が定着ローラ（２）（及びベルト（３））へ食い込む形となり、この食い込みにより、記録材（１１）は加圧ローラ（４）表面の円周形状に沿うため、記録材（１１）がベルト（３）表面から離れやすくなる効果を持たせている。この加圧ローラ（４）の外径は定着ローラ（２）と同じ20～40mm程度であるが、肉圧は0.5～2.0mm程度で定着ローラ（２）より薄く構成されている。

10

【0286】

電磁誘導により加熱ローラ（１）を加熱する誘導加熱手段（６）は、図6に示すように、磁界発生手段である励磁コイル（７）と、この励磁コイル（７）が巻き回されたコイルガイド板（８）とを有している。コイルガイド板（８）は加熱ローラ（１）の外周面に近接配置された半円筒形状をしており、励磁コイル（７）は長い一本の励磁コイル線材をこのコイルガイド板（８）に沿って加熱ローラ（１）の軸方向に交互に巻き付けたものである。なお、励磁コイル（７）は、発振回路が周波数可変の駆動電源（図示せず）に接続されている。

20

励磁コイル（７）の外側には、フェライト等の強磁性体よりなる半円筒形状の励磁コイルコア（９）が、励磁コイルコア支持部材（１０）に固定されて励磁コイル（７）に近接配置されている。

【0287】

（画像形成装置）

本発明の画像形成方法において使用される画像形成装置としては、例えば図8、図9に示した画像形成装置を用いることができる。

図8において、本体（１００）は電子写真方式によるカラー画像形成を行なうための画像書込部（１２０Bk, 120C, 120M, 120Y）、画像形成部（１３０Bk, 130C, 130M, 130Y）、給紙部（１４０）から主に構成されている。画像信号を元に、画像処理部（図示せず）で画像処理を行ない、画像形成用の黒（Bk）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）の各色信号に変換し、画像書込部（１２０Bk, 120C, 120M, 120Y）に送信する。画像書込部（１２０Bk, 120C, 120M, 120Y）は、例えば、レーザ光源、回転多面鏡等の偏向器、走査結像光学系及びミラー群（いずれも図示せず）からなるレーザ走査光学系であり、上記の各色信号に対応した4つの書込光路を有し、画像形成部（１３０Bk, 130C, 130M, 130Y）に各色信号に応じた画像書込を行なう。

30

【0288】

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

40

50

220) に各感光体から各色のトナー像が順次重ね合わせて転写され、各感光体上のトナー像を担持する。

【0289】

場合によっては、この中間転写ベルト(220)の外側で、最終色の1次転写位置通過後で2次転写位置通過前の位置に転写前帯電手段としてのプレ転写チャージャ(502)が配設されるのが好ましい。このプレ転写チャージャ(502)は、上記1次転写部で感光体(210)に転写された中間転写ベルト(220)上のトナー像を転写材としての転写紙に転写する前に、トナー像をトナー像と同極性に均一に帯電するものである。

各感光体(210Bk, 210C, 210M, 210Y)から転写された中間転写ベルト(220)上のトナー像は、ハーフトーン部及びベタ部を含んでいたりトナーの重ね合せ量が異なる部分を含んでいたりするため、帯電量がばらついている場合がある。また、中間転写ベルト移動方向における1次転写部の隣接下流側の空隙に発生する剥離放電により、1次転写後の中間転写ベルト(220)上のトナー像内に帯電量のばらつきが発生する場合もある。このような同一トナー像内の帯電量のばらつきは中間転写ベルト(220)上のトナー像を転写紙に転写する2次転写部における転写余裕度を低下させてしまう。そこで、プレ転写チャージャ(502)で転写紙へ転写する前のトナー像をトナー像と同極性に均一に帯電することにより、同一トナー像内の帯電量のばらつきを解消し、2次転写部における転写余裕度を向上させている。

【0290】

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

【0291】

なお、上記実施形態において、プレ転写チャージャ(502)で帯電される帯電量は、帯電対象物である中間転写ベルト(220)の移動速度に依存して変化する。例えば、中間転写ベルト(220)の移動速度が遅ければ、中間転写ベルト(220)上のトナー像の同一部分がプレ転写チャージャ(502)による帯電領域を通過する時間が長くなるので、帯電量が大きくなる。逆に、中間転写ベルト(220)の移動速度が速いと、中間転写ベルト(220)上のトナー像の帯電量が小さくなる。従って、中間転写ベルト(220)上のトナー像がプレ転写チャージャ(502)による帯電位置を通過している途中に中間転写ベルト(220)の移動速度が変化するような場合には、その中間転写ベルト(220)の移動速度に応じて、トナー像に対する帯電量が途中で変化しないようにプレ転写チャージャ(502)を制御することが望ましい。

また、プレ転写チャージャ(502)は、放電ワイヤ(502a)と、その放電ワイヤ(502a)と中間転写ベルト(220)との間に介在させるグリッド電極(502b)と、放電ワイヤ(502a)を囲む導電部材からなるケーシング(502c)とを備え、プレ転写チャージャ(502)用電源(803)により放電ワイヤ(502a)に中間転写ベルト(220)上のトナー像の帯電極性と同極性の直流高電圧が印加され、コロナ放電する。

【0292】

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

そして、画像形成後の転写紙は転写ベルト(500)で定着装置(150)に搬送され

、画像が定着されてカラー画像が得られる。転写されずに残った中間転写ベルト（２２０）上のトナーは、中間転写ベルトクリーニング装置（２６０）によってベルトから除去される。

【０２９３】

転写紙への転写前の中間転写ベルト（２２０）上のトナー極性は、現像時と同じマイナス極性であるため、２次転写ローラ（６００）にはプラスの転写バイアス電圧が印加され、トナーは転写紙上に転写される。この部分でのニップ圧が転写性に影響し、定着性に大きく影響する。また、転写されずに残った中間転写ベルト（２２０）上のトナーは、転写紙と中間転写ベルト（２２０）とが離れる瞬間にプラス極性側に放電帯電され、０～プラス側に帯電される。なお、転写紙のジャム時や非画像域に形成されたトナー像は、２次転写の影響を受けないため、もちろんマイナス極性のままである。

10

感光体層の厚みを３０μmとし、光学系のビームスポット径を５０×６０μm、光量を０．４７mWとしている。感光体（黒）（２１０Bk）の帯電（露光側）電位V₀を－７００V、露光後電位V_Lを－１２０Vとして現像バイアス電圧を－４７０Vすなわち現像ポテンシャル３５０Vとして現像工程が行なわれるものである。感光体（黒）（２１０Bk）上に形成されたトナー（黒）の顕像はその後、転写（中間転写ベルト及び転写紙）、定着工程を経て画像として完成される。転写は最初、１次転写装置（２３０Bk，２３０C，２３０M，２３０Y）から中間転写ベルト（２２０）へ全色転写された後、更に別の２次転写ローラ（６００）へのバイアス印加により転写紙へ転写される。

【０２９４】

20

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

【０２９５】

30

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

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

40

【０２９６】

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

50

り、マイナス帯電したトナー等は中間転写ベルト（２２０）側に引き寄せられるため、感光体（黒）（２１０Ｂｋ）側への移行は防止できる。

【０２９７】

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

【０２９８】

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

【０２９９】

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

【０３００】

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

【０３０１】

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

【0302】

図9は、本発明の画像形成方法において使用される画像形成装置の他の例を示すもので、タンデム型間接転写方式の電子写真装置である。図中、（100）は複写装置本体、（200）はそれを載せる給紙テーブル、（300）は複写装置本体（100）上に取り付けるスキャナ、（400）はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置（ADF）である。複写装置本体（100）には、中央に、無端ベルト状の中間転写体（10）を設ける。そして、図9に示すとおり、図示例では3つの支持ローラ（14）、（15）、（16）に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。

この図示例では、3つのなかで第2の支持ローラ（15）の左に、画像転写後に中間転写体（10）上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置（17）を設ける。

【0303】

また、3つの中で第1の支持ローラ（14）と第2の支持ローラ（15）間に張り渡した中間転写体（10）上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段（18）を横に並べて配置してタンデム画像形成装置（20）を構成する。

そのタンデム画像形成装置（20）の上には、図8に示すように、さらに露光装置（21）を設ける。一方、中間転写体（10）を挟んでタンデム画像形成装置（20）と反対の側には、2次転写装置（22）を備える。2次転写装置（22）は、図示例では、2つのローラ（23）間に、無端ベルトである2次転写ベルト（24）を掛け渡して構成し、中間転写体（10）を介して第3の支持ローラ（16）に押し当てて配置し、中間転写体（10）上の画像をシートに転写する。

【0304】

2次転写装置（22）の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置（25）を設ける。定着装置（25）は、無端ベルトである定着ベルト（26）に加圧ローラ（27）を押し当てて構成する。

上述した2次転写装置（22）には、画像転写後のシートをこの定着装置（25）へと搬送するシート搬送機能も備えてなる。もちろん、2次転写装置（22）として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合はこのシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

なお、図示例では、このような2次転写装置（22）および定着装置（25）の下に、上述したタンデム画像形成装置（20）と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置（28）を備える。

【0305】

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

そして、図示しないスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置（400）に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス（32）上へと移動して後、他方コンタクトガラス（32）上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ（300）を駆動し、第1走行体（33）および第2走行体（34）を走行する。そして、第1走行体（33）で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第2走行体（

10

20

30

40

50

34) に向け、第2走行体(34)のミラーで反射して結像レンズ(35)を通して読取りセンサ(36)に入れ、原稿内容を読み取る。

【0306】

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

一方、図示しないスタートスイッチを押すと、給紙テーブル(200)の給紙ローラ(42)の1つを選択回転し、ペーパーバンク(43)に多段に備える給紙カセット(44)の1つからシートを繰り出し、分離ローラ(45)で1枚ずつ分離して給紙路(46)に入れ、搬送ローラ(47)で搬送して複写機本体(100)内の給紙路(48)に導き、レジストローラ(49)に突き当てて止める。

【0307】

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

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

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

【0308】

一方、画像転写後の中間転写体(10)は、中間転写体クリーニング装置(17)で、画像転写後に中間転写体(10)上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置(20)による再度の画像形成に備える。

ここで、レジストローラ(49)は一般的には接地されて使用されることが多いが、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

【0309】

<電荷輸送性構造を有する化合物の合成例>

本発明における電荷輸送性構造を有する化合物は、例えば特許第3164426号公報記載の方法にて合成される。また、下記にこの一例を示す。

(1) ヒドロキシ基置換トリアリアルアミン化合物(下記構造式B)の合成

メトキシ基置換トリアリアルアミン化合物(下記構造式A) 113.85 g (0.3 mol) と、ヨウ化ナトリウム 138 g (0.92 mol) にスルホラン 240 ml を加え、窒素気流中で60℃に加熱した。この液中にトリメチルクロロシラン 99 g (0.91 mol) を1時間で滴下し、約60℃の温度で4時間半攪拌し反応を終了させた。この反応液にトルエン約1.5 Lを加え室温まで冷却し、水と炭酸ナトリウム水溶液で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマト処理(吸着媒体: シリカゲル、展開溶媒: トルエン: 酢酸エチル = 20:1)にて精製した。得られた淡黄色オイルにシクロヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして下記構造式Bの白色結晶 88.1 g (収率 = 80.4%)を得た。

融点: 64.0 ~ 66.0℃

【0310】

【表 1】

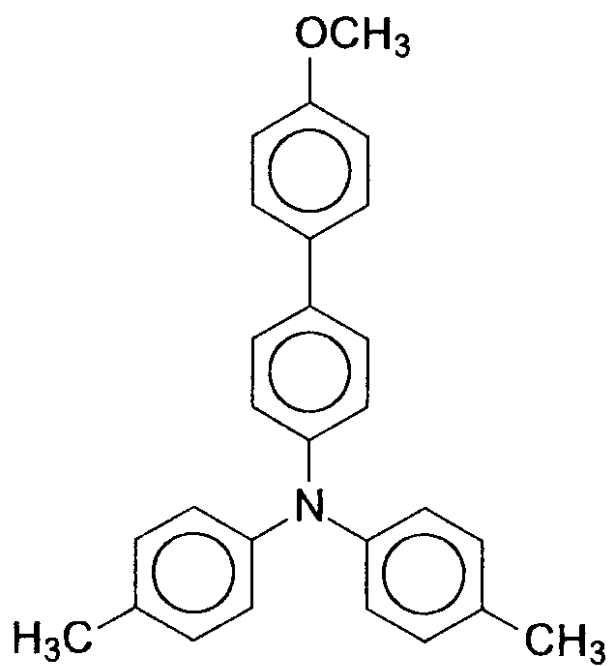
元素分析値 (%)

	C	H	N
実測値	85.06	6.41	3.73
計算値	85.44	6.34	3.83

10

【化 7 7】

構造式 A

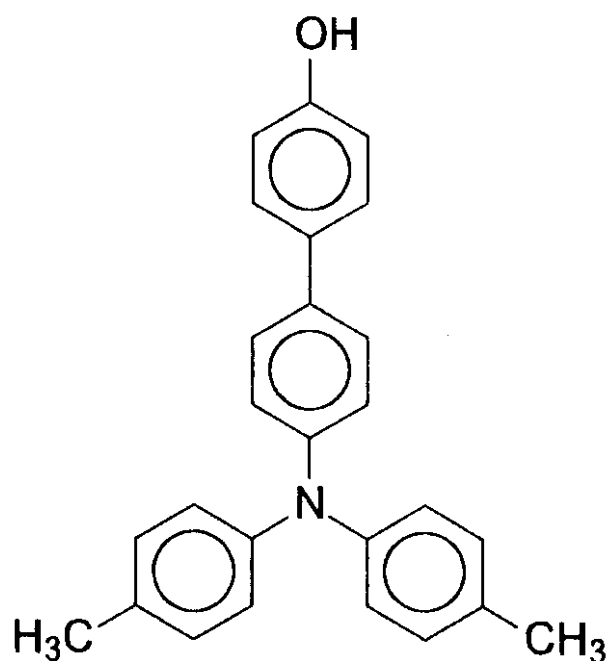


20

30

【化 7 8】

構造式B



10

20

【0311】

(2) トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物 (表1中の例示化合物No. 54)

上記(1)で得られたヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物 (構造式B) 82.9 g (0.227 mol) をテトラヒドロフラン400 ml に溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH: 12.4 g, 水: 100 ml) を滴下した。この溶液を5℃に冷却し、アクリル酸クロライド25.2 g (0.272 mol) を40分かけて滴下した。その後、5℃で3時間攪拌し反応を終了させた。この反応液を水に注ぎ、トルエンにて抽出した。この抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマト処理 (吸着媒体: シリカゲル、展開溶媒: トルエン) にて精製した。得られた無色のオイルにn-ヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして例示化合物No. 54の白色結晶80.73 g (収率=84.8%) を得た。

30

融点: 117.5 ~ 119.0℃

【0312】

【表2】

元素分析値 (%)

40

	C	H	N
実測値	83.13	6.01	3.16
計算値	83.02	6.00	3.33

【実施例】

【0313】

50

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

【0314】

<トナー>

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

ー トナー a ー

[トナー材料の溶解乃至分散液の調製]

～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槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物67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84質量部、テレフタル酸274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10～15mmHgの減圧下にて5時間反応させて、未変性ポリエステルを合成した。

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

【0315】

～マスターバッチ（MB）の調製～

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

【0316】

～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、10～15mmHgの減圧下で、5時間反応させて、中間体ポリエステルを合成した。

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量（Mn）が2,100、重量平均分子量（Mw）が9,600、ガラス転移温度（Tg）が55℃、酸価が0.5、水酸基価が49であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル411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、1.60質量%であり、プレポリマーの固形分濃度（150℃、45分間放置後）は50質量%であった。

【0317】

～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30質量部及びメチルエチルケトン70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423であった。

【0318】

～スチレン-アクリル共重合体樹脂の合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、酢酸エチル300質量部を仕込み、さらに表1に示す比率のスチレン-アクリルモノマー混合物300質量部、およびアゾ

10

20

30

40

50

ビスイソブチルニトリル 10 g を投入して、常圧窒素雰囲気下 60℃ で 15 時間反応させた。次いで反応液にメタノール 200 質量部を加え、1 時間の攪拌後上澄みを除去し、減圧乾燥させて前記スチレン-アクリル共重合体樹脂 (i) ~ (vi) を合成した。

【0319】

【表 3】

	スチレン	アクリル酸 2-エチルヘキシル	メタクリル酸	アクリル酸 2-ヒドロキシエチル	重量平均分子量 (Mw)	ガラス転移温度 (T _g)
共重合体①	75	15	5	5	160000	55℃
共重合体②	75	15	10	0	150000	59℃
共重合体③	80	10	10	0	160000	62℃
共重合体④	85	5	10	0	160000	65℃
共重合体⑤	70	20	5	5	130000	50℃
共重合体⑥	85	10	5	0	160000	69℃

【0320】

上記表 1 のようにスチレンとアクリル酸の比率を任意に変えることで、未変性ポリエステルとの相溶性を調整することが可能となり、トナーの形状を任意に制御することが可能となる。

ビーカー内に、前記プレポリマー 10 質量部、前記未変性ポリエステル 60 質量部、酢酸エチル 130 質量部、スチレン-アクリル共重合体 (i) 30 質量部を、攪拌し溶解させた。次いで、カルナウバワックス（分子量 = 1,800、酸価 = 2.5、針入度 = 1.5 mm (40℃)）10 質量部、及び前記マスターバッチ 10 質量部を仕込み、ビーズミル（「ウルトラビスコミル」；アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/s、及び 0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填した条件で 3 パスして原料溶解液を調製し、前記ケチミン 2.7 質量部を加えて溶解させ、トナー材料の溶解乃至分散液を調製した。

【0321】

[水系媒体相の調製]

イオン交換水 306 質量部、リン酸三カルシウム 10 質量% 懸濁液 265 質量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 質量部を混合攪拌し、均一に溶解させて水系媒体相を調製した。

[乳化乃至分散液の調製]

前記水系媒体相 150 質量部を容器に入れ、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数 12,000 rpm で攪拌し、これに前記トナー材料の溶解乃至分散液 100 質量部を添加し、10 分間混合して乳化乃至分散液（乳化スラリー）を調製した。

[有機溶剤の除去]

攪拌機及び温度計をセットしたコルベンに、前記乳化スラリー 100 質量部を仕込み、攪拌周速 20 m/分 で攪拌しながら 30℃ にて 12 時間脱溶剤した。

【0322】

[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、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行った。得られた濾過ケーキに 10 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 20 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 30 分間）した後減圧濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン

交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行った。更に得られた濾過ケーキに 10 質量%塩酸 20 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水 300 質量部を添加し、TK 式ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm にて 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行い、最終濾過ケーキを得た。

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 μm メッシュで篩い、トナー母体粒子 a を得た。

【0323】

[外添処理]

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

【0324】

ー トナー b ー

トナー a において、未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成を以下のとおり変更し、さらに、前記スチレン-アクリル共重合体 (i) 30 質量部をスチレン-アクリル共重合体 (ii) 30 質量部に変えた以外は、トナー a と同様にトナー b のトナー母体粒子を製造した。

【0325】

～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槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 670 部、テレフタル酸 335 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210℃で 10 時間縮合反応した。次いで 10～15 mmHg の減圧下で脱水しながら 3 時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (C) を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量 6,000、酸価 35 KOH mg/g、ガラス転移点 52℃であった。

[外添処理]

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

【0326】

ー トナー c ー

トナー a において、前記スチレン-アクリル共重合体 (i) 30 質量部をスチレンアクリル共重合体 (iii) 30 質量部に変えた以外は、トナー a と同様にトナー c のトナー母体粒子を製造した。

[外添処理]

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

【0327】

ー トナー d ー

トナー母体粒子 b を 100 重量部に対して、平均粒径 100 nm の疎水性シリカ 4.8 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー d を得た。

ー トナー e ー

トナー母体粒子 b を 100 重量部に対して、平均粒径 490 nm の疎水性シリカ 0.5 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー e を得た。

ー トナー f ー

トナー母体粒子 b を 100 重量部に対して、平均粒径 490 nm の疎水性シリカ 4.6

10

20

30

40

50

重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー f を得た。

【0328】

トナー g

トナー a において、未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成を以下のとおり変更し、さらに、前記スチレン-アクリル共重合体 (i) 30 質量部をスチレンアクリル共重合体 (iv) 30 質量部に変えた以外は、トナー a と同様にしてトナー g のトナー母体粒子を製造した。

～未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成～

冷却管、攪拌機およ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 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 7 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 3 時間反応し、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 2,300、重量平均分子量 (Mw) が 5,600、ガラス転移温度 (Tg) が 43℃ であった。

[外添処理]

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

【0329】

トナー h

トナー a において、乳化乃至分散液の調製の回転数を 15,000 rpm、混合時間を 30 分に変えた以外は、トナー a と同様にしてトナー h のトナー母体粒子を製造した。

[外添処理]

さらに、トナー母体粒子 h を 100 重量部に対して、平均粒径 80 nm の疎水性シリカ 0.5 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー h を得た。

【0330】

トナー i

トナー a において、乳化乃至分散液の調製の回転数を 10,000 rpm に変えた以外は、トナー a と同様にしてトナー i のトナー母体粒子を製造した。

[外添処理]

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

【0331】

トナー j

トナー g において、スチレンアクリル共重合体 (iv) 30 質量部をスチレンアクリル共重合体 (v) 30 質量部に変えた以外は、トナー g と同様にしてトナー j のトナー母体粒子を製造した。

[外添処理]

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

【0332】

トナー k

トナー a において、未変性ポリエステル（低分子ポリエステル）の合成を以下のとおり変更し、さらに、前記スチレン-アクリル共重合体 (i) 30 質量部をスチレンアクリル共

10

20

30

40

50

重合体 (vi) 30 質量部に変えた以外は、トナー a と同様にしてトナー k のトナー母体粒子を製造した。

～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槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 690 部、テレフタル酸 275 部、無水トリメリット酸 8 部を投入し、常圧窒素気流下のもと、210℃で10時間縮合反応した。次いで10～15mmHgの減圧下で脱水しながら4時間反応を継続した後に冷却し、ポリエステル (B) を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量 26,000、酸価 2 KOHmg/g、ガラス転移点 63℃であった。

[外添処理]

10

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

【0333】

ー トナー l ー

トナー母体粒子 b を 100 重量部に対して、平均粒径 100 nm の疎水性シリカ 0.4 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー l を得た。

ー トナー m ー

トナー母体粒子 b を 100 重量部に対して、平均粒径 100 nm の疎水性シリカ 5.3 重量部と、平均粒径 20 nm の酸化チタン 1.0 重量部と、平均粒径 15 nm の疎水性シリカ微粉体を 0.8 部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー m を得た。

20

【0334】

ー トナー n ー

トナー k において、前記スチレン-アクリル共重合体 (vi) 30 質量部を 0 質量部に変えた以外は、トナー k と同様にしてトナー n のトナー母体粒子を製造した。

[外添処理]

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

30

こうして作製したトナー a ～ n の物性を表 2 に示す。なお、得られたトナー a ～ n は、全て図 1-A に示すコアシェル構造を形成していた。

【0335】

【表 4】

	重量平均 粒径 [μm]	平均 円形度	80～500nm の微粒子		ナノインデン テーション法 での表面硬さ [GPa]	マイクロイン デンテーション 法での表面硬さ [N/mm ²]
			粒径 [nm]	添加量 [部]		
トナー a	5.7	0.940	100	0.6	1.0	110
トナー b	5.8	0.955	100	0.6	1.2	90
トナー c	5.8	0.985	100	0.6	1.4	100
トナー d	5.8	0.955	100	4.8	1.5	100
トナー e	5.8	0.955	490	0.5	1.3	100
トナー f	5.8	0.955	490	4.6	1.6	110
トナー g	5.6	0.960	100	0.6	2.8	50
トナー h	1.5	0.960	80	0.5	1.1	120
トナー i	6.3	0.970	100	0.6	1.2	110
トナー j	5.9	0.955	100	0.6	0.8	30
トナー k	5.8	0.965	100	0.6	3.1	140
トナー l	5.8	0.955	100	0.4	1.1	90
トナー m	5.8	0.955	100	5.3	1.6	110
トナー n	5.8	0.955	—	—	0.7	130

【0336】

<キャリア>

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

【0337】

ーキャリア A の作製ー

アクリル樹脂溶液（固形分 50wt%）	21.0部
グアナミン溶液（固形分 70wt%）	6.4部
アルミナ粒子 [0.3 μm 、固有抵抗 1014 ($\Omega \cdot \text{cm}$)]	7.6部
シリコン樹脂溶液 [固形分 23wt% (SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	65.0部
アミノシラン [固形分 100wt% (SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	1.0部
トルエン	60部
ブチルセロソルブ	60部

をホモキサーで 10 分間分散し、アルミナ粒子を含むアクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得た。芯材として焼成フェライト粉 [(MgO) 1.8 (MnO) 49.5 (Fe₂O₃) 48.0：平均粒径；35 μm] を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚 0.15 μm になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 150℃ で 1 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 106 μm の篩を用いて解砕し、キャリアを得た。結着樹脂膜厚測定は、透過型電子顕微鏡にてキャリア断面を観察することにより、キャリア表面を覆う被覆膜を観察することができるため、その膜厚の平均値をもって膜厚とした。こうして、重量平均粒径 35 μm のキャリア A を得た。

【0338】

10

20

30

40

50

ーキャリア B の作製ー

キャリア A において、芯材の焼成フェライト粉〔(MgO) 1.8 (MnO) 49.5 (Fe₂O₃) 48.0：平均粒径；35 μm〕の平均粒径を20 μmに変更した以外は、キャリア A と同様にして重量平均粒径20 μmのキャリア B を得た。

ーキャリア C の作製ー

キャリア A において、芯材の焼成フェライト粉〔(MgO) 1.8 (MnO) 49.5 (Fe₂O₃) 48.0：平均粒径；35 μm〕の平均粒径を50 μmに変更した以外は、キャリア A と同様にして重量平均粒径50 μmのキャリア C を得た。

こうして作製したキャリア A ～ C の物性を表 3 に示す。

【0339】

【表 5】

10

	重量平均粒径 [μm]
キャリア A	35
キャリア B	20
キャリア C	50

20

【0340】

<感光体>

次に、評価に用いた感光体の具体的な作製例について説明する。本発明で用いる感光体は、これらの例に限定されるものではない。

ー感光体 iー

A1 製支持体（外径30 mm φ）に、乾燥後の膜厚が3.5 μmになるように浸漬法で塗工し、下引き層を形成した。

【0341】

・下引き層用塗工液

アルキッド樹脂

6 部

（ベッコゾール 1307-60-EL、大日本インキ化学工業製）

メラミン樹脂

4 部

（スーパーベッカミン G-821-60、大日本インキ化学工業製）

酸化チタン

40 部

（CR-EL：石原産業）

メチルエチルケトン

50 部

この下引き層上に下記構造のビスアゾ顔料を含む電荷発生層塗工液に浸漬塗工し、加熱乾燥させ、膜厚0.2 μmの電荷発生層を形成した。

・電荷発生層用塗工液

下記構造のビスアゾ顔料

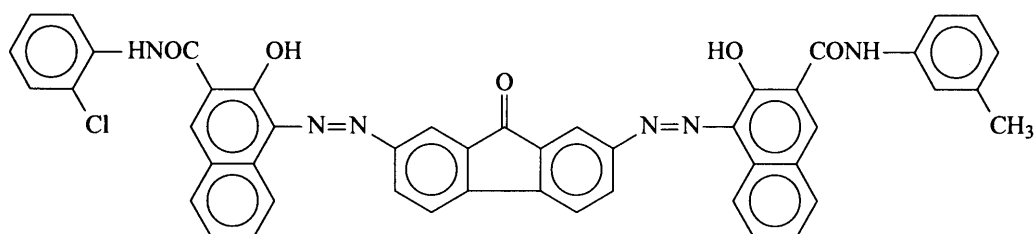
2.5 部

【0342】

30

40

【化 7 8】



【0 3 4 3】

ポリビニルブチラール (X Y H L、U C C 製)

0. 5 部

10

シクロヘキサノン

2 0 0 部

メチルエチルケトン

8 0 部

この電荷発生層上に下記構造の電荷輸送層用塗工液を用いて、浸漬塗工し、加熱乾燥させ、膜厚 2 2 μm の電荷輸送層とした。

・電荷輸送層用塗工液

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

1 0 部

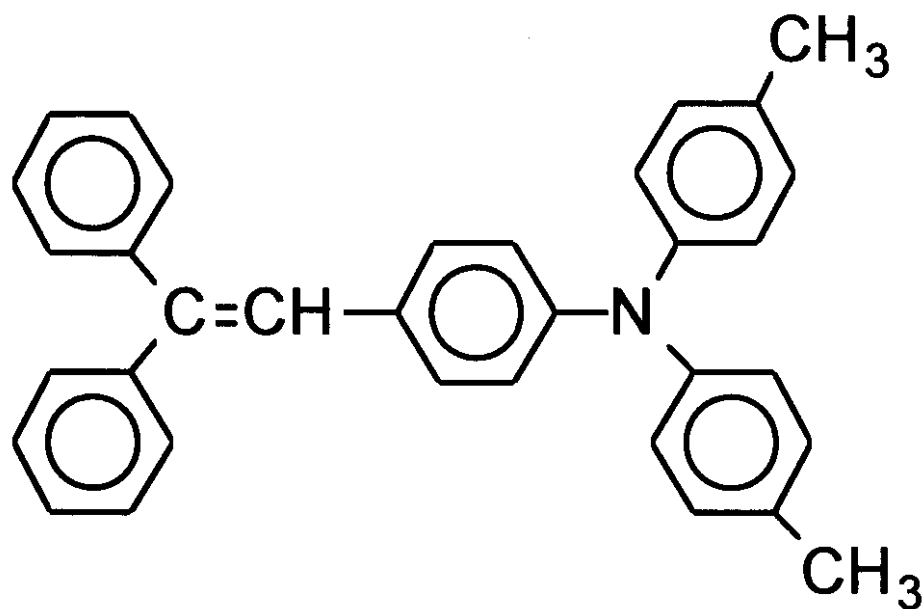
下記構造の低分子電荷輸送物質

1 0 部

【0 3 4 4】

【化 7 9】

20



30

【0 3 4 5】

テトラヒドロフラン

8 0 部

1 % シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液

0. 2 部

40

(K F 5 0、信越化学工業製)

電荷輸送層上に下記構成の架橋表面層塗工液を用いて、スプレー塗工した。メタルハライドランプ、照射光強度：4 5 0 mW/cm^2 、照射時間：1 2 0 秒の条件で光照射を行ない、更に 1 3 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 0 分乾燥を加え 4. 0 μm の架橋表面層を設け、本発明の感光体 i を得た。

【0 3 4 6】

架橋表面層塗工液

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー

8 部

K A Y A R A D D P H A (日本化薬製)

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー

2 部

50

K A Y A R A D D P C A 1 2 0 (日本化薬製)

1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 1 0 部
(例示化合物 N o . 5 4)

光重合開始剤 1 部

1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア 1 8 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 8 0 部

【 0 3 4 7 】

－感光体 ii－

実施例 1 において 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物として例示化合物 N o . 5 4 に変えて、例示化合物 N o . 1 0 0 を用いた以外は感光体 i と同様に感光体 ii を作製した。

－感光体 iii－

実施例 1 において架橋表面層を設けなかったこと以外は感光体 i と同様に感光体 iii を作製した。

【 0 3 4 8 】

－感光体 iv－

実施例 1 において 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の例示化合物 N o . 5 4 に変えて、2 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の例示化合物 N o . 1 8 1 を用いた以外は感光体 i と同様に感光体 iv を作製した。

－感光体 v－

実施例 1 において 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の例示化合物 N o . 5 4 に変えて、3 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の例示化合物 N o . 3 8 0 を用いた以外は感光体 i と同様に感光体 v を作製した。

【 0 3 4 9 】

< 2 成分現像剤の作製 >

上記トナー a ～ n と上記フェライトキャリア A ～ C を用い、キャリア 1 0 0 重量部に対しトナー 7 重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラミキサーを用いて均一混合し帯電させて現像剤を作製した。

< 評価装置 >

富士ゼロックス社製の DocuColor 8000 Digital Press を改造して、線速及び転写時間を調整可能にチューニングし、表 4 の転写条件を設定した。

【 0 3 5 0 】

【表 6】

	線速[mm/sec]	二次転写での 転写時間[msec]
転写条件 I	315	19.0
転写条件 II	900	1.1
転写条件 III	280	3.5
転写条件 IV	1200	22.5

【 0 3 5 1 】

< 評価方法 >

－転写効率 (%)－

富士ゼロックス社製の DocuColor 8000 Digital Press を改

造して、線速及び転写時間を調整可能にチューニングした評価機を用い、各現像剤について、A4サイズ、トナー付着量 0.6 mg/cm^2 のベタパターンをテスト画像として出力するランニング試験を行った。テスト画像10万枚、100万枚出力後、一次転写における転写効率を下記式(3)により、二次転写における転写効率を下記式(4)により、それぞれ求めた。なお、評価基準は下記のとおりである。

【0352】

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

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

10

【0353】

〔評価基準〕

◎・・・90%以上

○・・・85%以上90%未満

△・・・80%以上85%未満

×・・・80%未満

【0354】

ー定着下限温度ー

リコー製フルカラー複合機Imagio NeoC600Proの定着部を改造し、温度及び線速を調整可能にした定着装置を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙(株式会社リコー製のタイプ6000<70W>及び複写印刷用紙<135>)にベタ画像で、 $0.85 \pm 0.1\text{ mg/cm}^2$ のトナー付着量で定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とし、下記基準に基づいて評価した。

20

【0355】

〔評価基準〕

◎：120℃未満

○：140℃未満120℃以上

△：160℃未満140℃以上

×：160℃以上

30

【0356】

ーホットオフセット発生温度ー

リコー製フルカラー複合機Imagio NeoC600Proの定着部を改造し、温度及び線速を調整可能にした定着装置を用いて、前記普通紙に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各単色のベタ画像を各単色で、 $0.85 \pm 0.3\text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像されるように調整した。得られた画像を加熱ローラの温度を変えて定着し、ホットオフセットの発生する定着温度(オフセット発生温度)を測定し、下記基準に基づいて評価した。

【0357】

〔評価基準〕

◎：210℃以上

○：210℃未満190℃以上

△：190℃未満170℃以上

×：170℃未満

40

表5、表6に、トナー、キャリア、転写条件からなる実施例および比較例の組合せ、およびその評価結果を示す。

【0358】

【表 7】

	評価 トナー	評価 キャリア	評価 感光体	転写 条件
実施例 1	a	A	i	I
実施例 2	b	A	i	I
実施例 3	c	A	i	I
実施例 4	d	A	i	I
実施例 5	e	A	i	I
実施例 6	f	A	i	I
実施例 7	g	A	i	I
実施例 8	h	A	i	I
実施例 9	a	A	i	II
実施例 10	a	B	i	I
実施例 11	a	C	i	I
実施例 12	a	A	ii	I
比較例 1	a	A	i	III
比較例 2	i	A	i	I
比較例 3	j	A	i	I
比較例 4	k	A	i	I
比較例 5	l	A	i	I
比較例 6	m	A	i	I
比較例 7	n	A	i	I
比較例 8	n	C	iii	IV
実施例 13	a	A	iii	I
実施例 14	a	A	iv	I
実施例 15	a	A	v	I

10

20

30

40

【表 8】

	一次転写効率		二次転写効率		定着性	
	ランニング 10万枚	ランニング 100万枚	ランニング 10万枚	ランニング 100万枚	定着下限	ホット オフセット
実施例 1	◎	○	◎	○	○	○
実施例 2	◎	○	◎	○	○	○
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	◎	○	◎	○	○	○
実施例 5	◎	○	◎	○	○	○
実施例 6	◎	○	◎	○	○	○
実施例 7	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 8	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 9	○	○	○	○	○	○
実施例 10	◎	○	◎	○	○	○
実施例 11	○	△	○	△	○	○
実施例 12	◎	○	◎	○	○	○
比較例 1	○	△	○	△	○	○
比較例 2	△	△	△	△	○	○
比較例 3	△	×	△	×	△	△
比較例 4	○	○	○	○	×	×
比較例 5	○	△	○	△	○	○
比較例 6	△	△	△	△	○	○
比較例 7	△	△	△	△	○	○
比較例 8	△	×	△	×	×	×
実施例 13	○	△	○	△	○	○
実施例 14	◎	○	◎	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○	○

【図面の簡単な説明】

【0360】

【図 1】本発明のトナーの形状の例を示す概略図である。

【図 2】本発明の現像装置の一例を示す概略図である。

【図 3】本発明の接触式帯電装置（ローラ式）の一例を示す概略図である。

【図 4】本発明の接触式帯電装置（ブラシ式）の一例を示す概略図である。

【図 5】本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

【図 6】本発明の定着装置の一例を示す概略図である。

【図 7】本発明の定着装置において用いるベルトの層構成の一例を示す概略図である。

【図 8】本発明の画像形成装置の構成の一例を示す概略図である。

【図 9】本発明の画像形成装置の構成の一例を示す概略図である。

【図 10】本発明の電子写真感光体の断面図の一例を示す概略図である。

【図 11】本発明の電子写真感光体の断面図の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【0361】

700 現像器
 710 現像スリーブ
 720 電源
 730 現像部
 740 感光体

【0362】

1 加熱ローラ
 2 定着ローラ（対向回転体）
 2a 芯金
 2b 弾性部材
 3 耐熱性ベルト（トナー加熱媒体）
 4 加圧ローラ（加圧回転体）
 4a 芯金
 4b 弾性部材
 5 温度検知部材
 6 誘導加熱手段
 7 励磁コイル
 8 コイルガイド板
 9 励磁コイルコア
 10 励磁コイルコア支持部材
 11 記録媒体
 N 定着ニップ部
 W1 接触部位
 T トナー像

10

20

【0363】

3a 発熱層
 3b 中間層
 3c 表層

【0364】

100 本体
 120Bk 画像書込部（黒）
 120C 画像書込部（シアン）
 120M 画像書込部（マゼンダ）
 120Y 画像書込部（イエロー）
 130Bk 画像形成部（黒）
 130C 画像形成部（シアン）
 130M 画像形成部（マゼンダ）
 130Y 画像形成部（イエロー）
 140 給紙部
 150 定着装置
 160 レジストローラ対
 200Bk 現像装置（黒）
 200C 現像装置（シアン）
 200M 現像装置（マゼンダ）
 200Y 現像装置（イエロー）
 210Bk 感光体（黒）
 210C 感光体（シアン）
 210M 感光体（マゼンダ）
 210Y 感光体（イエロー）

30

40

50

2 1 5 B k	帯電装置 (黒)	
2 1 5 C	帯電装置 (シアン)	
2 1 5 M	帯電装置 (マゼンダ)	
2 1 5 Y	帯電装置 (イエロー)	
【0 3 6 5】		
2 2 0	中間転写ベルト	
2 3 0 B k	1 次転写装置 (黒)	
2 3 0 C	1 次転写装置 (シアン)	
2 3 0 M	1 次転写装置 (マゼンダ)	
2 3 0 Y	1 次転写装置 (イエロー)	10
2 4 1	導電性ローラ	
2 4 2	導電性ローラ	
2 4 3	導電性ローラ	
2 5 0 B k	トナー移送管 (黒)	
2 5 0 C	トナー移送管 (シアン)	
2 5 0 M	トナー移送管 (マゼンダ)	
2 5 0 Y	トナー移送管 (イエロー)	
2 6 0	中間転写ベルトクリーニング装置	
2 6 1	導電性ファークラシ	
2 6 2	導電性ファークラシ	20
3 0 0 B k	クリーニング装置 (黒)	
3 0 0 C	クリーニング装置 (シアン)	
3 0 0 M	クリーニング装置 (マゼンダ)	
3 0 0 Y	クリーニング装置 (イエロー)	
5 0 0	転写ベルト	
6 0 0	2 次転写ローラ	
【0 3 6 6】		
1 0	中間転写体	
1 4	第 1 の支持ローラ	
1 5	第 2 の支持ローラ	30
1 6	第 3 の支持ローラ	
1 7	中間転写体クリーニング装置	
1 8	画像形成手段	
2 0	タンデム画像形成装置	
2 1	露光手段	
2 2	2 次転写手段	
2 3	ローラ	
2 4	2 次転写ベルト	
2 5	定着装置	
2 6	定着ベルト	40
2 7	加圧ローラ	
2 8	シート反転装置	
【0 3 6 7】		
3 0	原稿台	
3 2	コンタクトガラス	
3 3	第 1 走行体	
3 4	第 2 走行体	
3 5	結像レンズ	
3 6	読取りセンサ	
4 0、4 0 Y、4 0 C、4 0 M	感光体	50

- 4 2 給紙ローラ
- 4 3 ペーパーバンク
- 4 4 給紙カセット
- 4 5 分離ローラ
- 4 6 給紙路
- 4 7 搬送ローラ
- 4 8 給紙路
- 4 9 レジストローラ

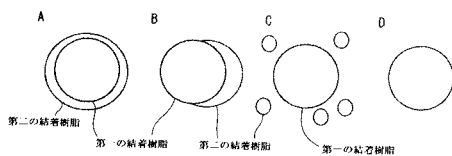
【0368】

- 5 0 給紙ローラ
- 5 1 手差しトレイ
- 5 2 分離ローラ
- 5 3 給紙路
- 5 5 切換爪
- 5 6 排出ローラ
- 5 7 排紙トレイ
- 6 2 1次転写装置
- 1 0 0 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 (ADF)

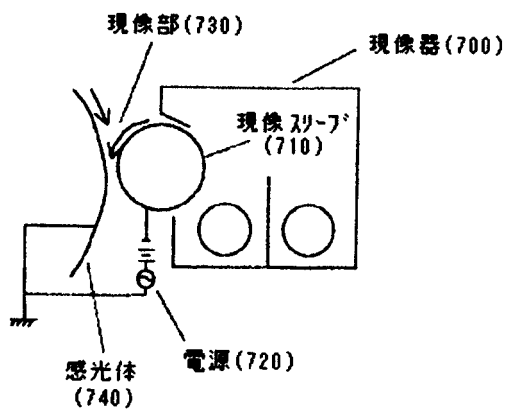
10

20

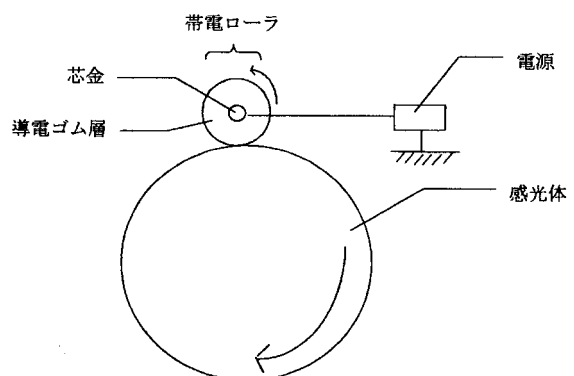
【図 1】



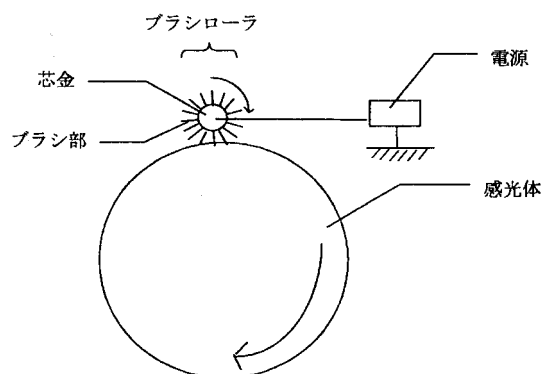
【図 2】



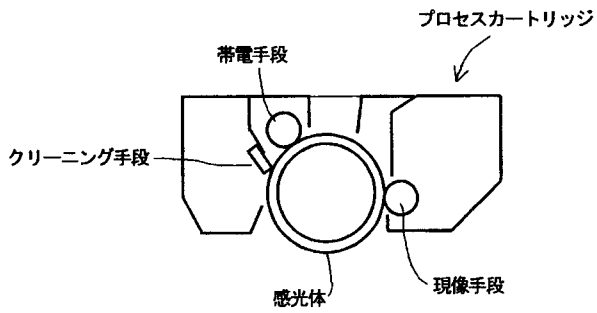
【図 3】



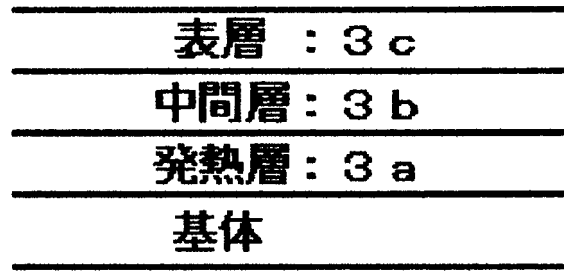
【図 4】



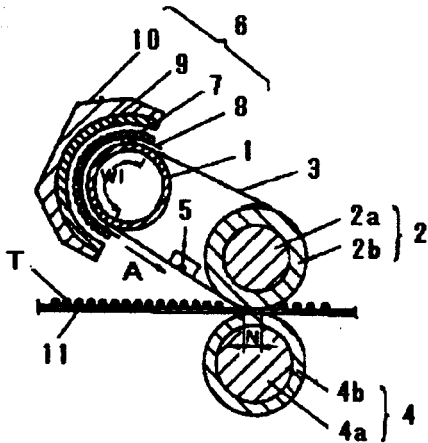
【図 5】



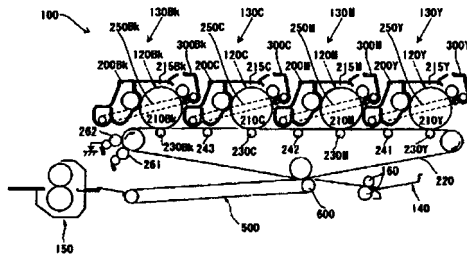
【図 7】



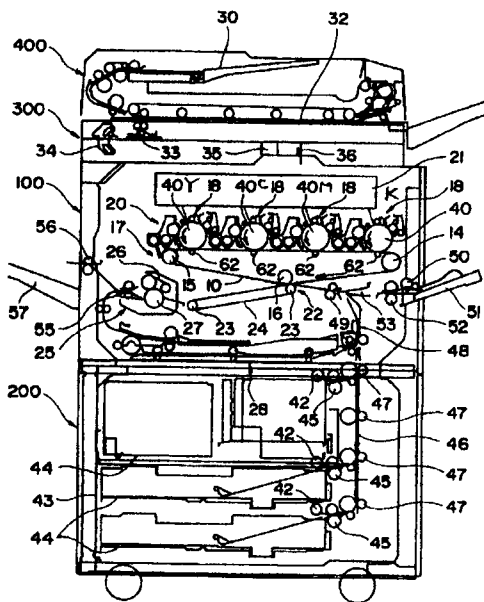
【図 6】



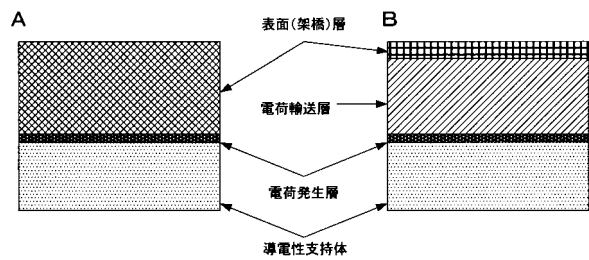
【図 8】



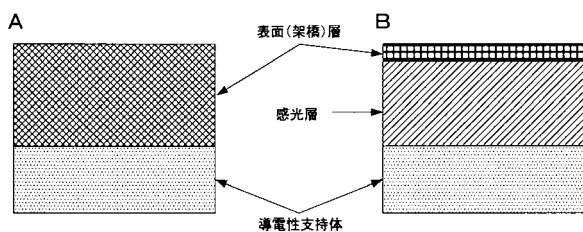
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
G 0 3 G	5/147	(2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 1	
G 0 3 G	5/06	(2006.01)	G 0 3 G	9/10		
G 0 3 G	5/07	(2006.01)	G 0 3 G	5/147	5 0 2	
			G 0 3 G	5/06	3 1 2	
			G 0 3 G	5/06	3 1 4	
			G 0 3 G	5/06	3 1 5 A	
			G 0 3 G	5/06	3 2 1	
			G 0 3 G	5/07	1 0 1	

(72)発明者 山下 裕士
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 杉本 強
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 杉浦 英樹
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム (参考) 2H005 AA08 AA11 AB03 EA05 EA10 FA01
2H068 AA03 AA13 AA20 AA33 BB45 BB49 BB57 FB02 FB11
2H200 FA18 FA19 FA20 GA12 GA16 GA23 GA34 GA45 GA47 GA54
GA57 GB12 GB22 HA02 HA28 HB08 HB12 HB17 HB22 HB43
HB45 HB46 HB47 JA02 JC03 JC13 JC15 LA19 LA40 MA04
MA20 MB02 MC15 NA02 NA06 NA09 NA10
2H300 EB04 EB07 EB12 EB18 EB19 EC02 EC05 EC09 EF03 EF08
EG02 EG04 EH16 EJ09 EJ31 EJ34 EJ35 EJ43 EJ47 EJ50
EJ52 EK01 EK03 EK06 EK07 GG31 GG45 GG48 HH16 HH19
KK03 KK05 KK08 KK13 MM11 MM12 MM13 MM23 MM25 NN01
NN02 NN03 NN04 PP02 PP06 PP07 PP09 PP10