

(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2006-259312

(P2006-259312A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 21/10 (2006.01)	G03G 21/00 318	2H005
G03G 5/047 (2006.01)	G03G 5/047	2H068
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147	2H134
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 5/147 503	
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-77361 (P2005-77361)
 (22) 出願日 平成17年3月17日 (2005.3.17)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100090527
 弁理士 館野 千恵子
 (72) 発明者 内海 知子
 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 左近 洋太
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 梅村 和彦
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

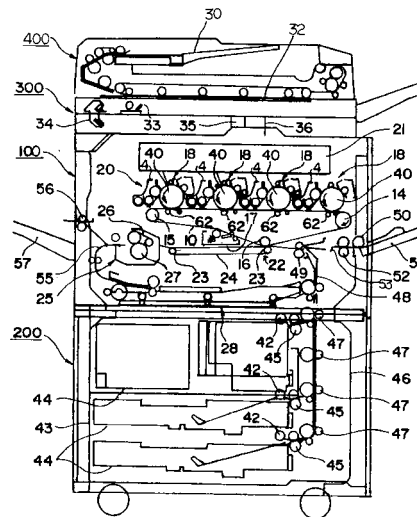
(54) 【発明の名称】 画像形成方法、プロセスカートリッジ、及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 良好なクリーニング性を確保し、耐摩耗性に優れ、感光体劣化が少なく、安定で良好な画像の形成を行う。

【解決手段】 帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、及びクリーニング工程を有し、トナー像を形成する画像形成方法において、クリーニングブレードの23における反発弾性が60%以上90%以下、感光体40に対する当接圧が0.20N/cm以下、感光体40とクリーニングブレードが形成するクリーニング角が80度以上であるものとし、トナーは少なくとも結着樹脂の表面近傍にフィラー層を有するものとし、トナーの外添剤の一次粒子の個数平均粒径は20~100nmとし、かつトナーの外添剤は、平均粒径が10~20nmの微小粒子と、平均粒径200~300nmの大径粒子とを含有するものとし、トナーの円形度は0.94以上とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、及びクリーニング工程を有し、トナー像を形成する画像形成方法であって、

前記クリーニング工程が、クリーニングブレードを感光体に当接して、当該感光体上の転写残トナーを除去するブレードクリーニング方式により行われるものであり、

前記クリーニングブレードの 23 における反発弾性が 60% 以上 90% 以下であり、

前記クリーニングブレードの感光体に対する当接圧が 0.20 N/cm 以下であり、

前記感光体と、前記クリーニングブレードが形成するクリーニング角が 80 度以上であり、

10

前記トナーは、少なくとも結着樹脂の表面近傍にフィラー層を有するものであり、

前記トナーの外添剤の一次粒子の個数平均粒径は 20 ~ 100 nm であり、かつトナーの外添剤は、平均粒径が 10 ~ 20 nm の微小粒子と、平均粒径 200 ~ 300 nm の大径粒子とを含有するものとし、

前記トナーの円形度は 0.94 以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

前記クリーニングブレードの硬度が、72 度以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

前記クリーニングブレードの突き出し量が 6.0 mm 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

20

【請求項 4】

前記クリーニングブレードの厚さと、突き出し量との比が、1 : 3 ~ 1 : 5 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

前記クリーニングブレードの、周波数 10 Hz における、引っ張り粘弾性測定における損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度が 0 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】

前記トナー粒子中のフィラーの含有量が 0.01 ~ 20 重量% であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

30

【請求項 7】

前記トナーの体積平均粒子径に対する前記フィラーの一次粒子の体積平均粒子径の比が 0.1 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】

前記フィラーの一次粒子の体積平均粒子径が、0.001 ~ 0.5 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

前記フィラーが、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属珪酸塩、金属窒化物、金属リン酸塩、金属ホウ酸塩、金属チタン酸塩、金属硫化物、炭素類からなる群から選ばれる無機系フィラー、及び/又は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、エステル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料、染色レーキ顔料、有機ワックスからなる群から選ばれる有機フィラーであることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

40

【請求項 10】

前記フィラーが、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、3 級アミン化合物からなる群から選ばれる表面処理剤により処理されてなるフィラーであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の画像形成方法

50

。

【請求項 1 1】

前記フィラーが、シリカ、アルミナ、チタニアからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 2】

前記フィラーが、湿式法により合成されたオルガノゾルであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 3】

前記無機微粒子が球形形状を有するシリカであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

10

【請求項 1 4】

前記無機微粒子がゾルゲル法により製造されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 5】

前記トナーの形状係数 $SF - 2$ が $120 \sim 150$ であり、
体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が 1.01 以上 1.30 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 6】

潜像担持体に形成されたカラー画像を中間転写体に順次転写後、記録媒体に一括転写して、定着することによりフルカラー画像を形成することを特徴とする請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

20

【請求項 1 7】

前記トナーがワックスを含有しているものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 6 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 8】

前記トナーを構成する結着樹脂が、変性ポリエステルを含有するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 7 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 9】

前記トナーを構成する結着樹脂には、前記変性ポリエステルと共に、未変性ポリエステルを含有しており、

30

前記変性ポリエステルの重量 A と、前記未変性ポリエステルの重量 B との比が、
 $A / B = 5 / 95 \sim 80 / 20$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 8 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 0】

前記トナー母体粒子は、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、及びフィラーとを有機溶媒中に分散及び / 又は溶解させたトナー材料液を、水系媒体中に分散し、当該トナー材料を架橋及び / 又は伸長反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 9 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

40

【請求項 2 1】

前記現像工程においては、

潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であり、請求項 1 乃至 2 0 のいずれかに記載の画像形成方法において適用されるトナーと、磁性キャリアとからなる二成分現像剤を適用することを特徴とする請求項 1 乃至 2 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 2】

前記感光体が、アルミナまたは酸化チタンからなる無機微粒子を含有する保護層を有しているものであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 1 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

50

【請求項 2 3】

前記感光体の表面の摩擦係数が、0.3以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 2 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 4】

潜像を担持する潜像担持体と、該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジであって、

前記請求項 1 乃至 2 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法に適用するものであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 2 5】

潜像を担持する潜像担持体と、
当該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、
帯電した前記潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、

前記潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、

前記潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、

前記感光体上に残ったトナーをクリーニングするクリーニング手段と、

被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置であって、

前記請求項 1 乃至 2 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法に用いられるものであることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンター等の静電複写プロセスの画像形成に用いられるクリーニングブレード、画像形成用トナー及び現像剤に関するものであり、更には、当該クリーニングブレード、及びトナー、現像剤を使用するプロセスカートリッジ、及び画像形成装置並びに画像形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

電子写真方式の画像形成方法は、潜像担持体である感光体の表面に放電によって電荷を与える帯電工程と、帯電した感光体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを供給して現像する現像工程と、感光体表面のトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、被転写体表面のトナー像を定着する定着工程と、転写工程後に像担持体表面に残留するトナーを除去するクリーニング工程とからなるものである。

【0003】

このクリーニング工程としては、クリーニングブレードを用いたクリーニング装置、導電性あるいは絶縁性の繊維からなるファーブラシローラを用いたクリーニング装置、研磨能力を有するクリーニングローラを用いたクリーニング装置、潤滑剤物質を自らに内包したクリーニングローラを用いたクリーニング装置、磁性体粉末をローラ表面に配した磁気ブラシローラを用いたクリーニング装置、吸引器を用いたクリーニング装置など、各種方式のものが知られている。

最も広く使用されている方式はクリーニングブレードを用いる方式である。簡潔な構造でありかつ、トナー除去性も高い。

【0004】

近年、高画質化への要求が高まっており、特に高精細なカラー画像形成を実現させるため、トナーの小粒径化、球形化が進められている。小粒径化により、ドットの再現性が良好になり、球形化により現像性、転写性の向上を図ることができるが、他方においては、クリーニング能力の余裕度確保が困難となる。

10

20

30

40

50

従来の混練粉碎法により、このような小粒径化、球形化したトナーを製造するのは非常に困難であることから、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等により製造された重合トナーが採用されつつある。

【0005】

しかしながら、トナーを数 μm 以下程度にまで小粒径化すると、トナーと感光体との間に働くファンデルワールス力等の非静電的付着力が自重に対して増すため、感光体からの離型性が悪くなり、転写性、クリーニング性等に影響を及ぼす。

一方、球形化し真球に近い形状のトナーは、混練粉碎法で得られる不定形のトナーよりも感光体等との付着力が小さいことから、感光体からの離型性がよいため、高い転写率が得られる。また、トナー粒子同士の付着力も小さく、電気力線の影響を受けやすいため、電気力線に沿った潜像に忠実な転写がなされる。しかし、被転写体が感光体から離れる時に、感光体と被転写体の間に高電界が生じ(バースト現象)、被転写体及び感光体上のトナーが乱されて、被転写体上にトナーのチリが発生するという問題点がある。

さらに、小粒径の重合トナーを使用した場合、従来の粉碎法で製造されたトナーに比べ形状が真球に近いこと及び粒径が小さくなっていることでクリーニングすることが難しく、すり抜けや黒ポチ等のクリーニング不良が発生するという欠点を持つ。

特にクリーニングブレードを用いた場合には、ブレードのエッジが繰り返しの使用により摩耗したり欠けたりした場合、クリーニング不良が発生し易くなる。また、使い込みにより、感光体が摩耗し微細な凹凸ができ、表面粗さが大きくなった場合にもクリーニング不良が発生し易くなる。

【0006】

上述したことから、小粒径化、球形化を念頭に置いたトナー設計を行う上で、トナーと感光体との付着力、あるいはトナー同士の付着力を適切にするためにトナーの表面状態を制御することが新たな課題となっている。

従来においては、特にクリーニング性の改善を目的として、球形、小粒径トナーの形状を制御する提案が種々なされている。

例えば、トナー粒子の丸さの度合いを表す指標である形状係数 $SF-1$ 、トナー粒子の凹凸の度合いを表す指標である形状係数 $SF-2$ を用いてトナーの形状を表し、 $SF-1$ 、 $SF-2$ の一方、あるいは双方を規定してトナーの形状を制御し、クリーニング性の改善を図るというものである(例えば、特許文献1~6参照。)

しかしながら、トナーの表面形状だけでクリーニング性を改善すると、良好な転写性や画像品質との両立が困難なであった。そこで、クリーニングブレードの改良も行われている。クリーニングブレードの磨耗や欠けを防止するためにブレード表面に滑剤を塗布又は供給する方法が広く用いられている。

【0007】

例えば、トナーの一定量を意識的にクリーニングブレードに供給し、トナーを滑剤として使用している(例えば、特許文献7参照。)

しかし、すり抜けの多いトナーでは滑剤として機能するよりもブレードの研磨剤として機能する場合があります、むしろ、クリーニングブレードの磨耗を促進している。

また、ブレード物性を規定することにより、環境安定性を改善させる技術についての提案もなされているが(例えば、特許文献8参照)小粒径の球形トナーの場合には、必ずしも、十分なクリーニング性、耐久性を得られるものではなかった。

【0008】

また、シロキサン系樹脂を含有した感光体と特定の物性のクリーニングブレードを使用してクリーニング性を確保しようとする技術についての提案もなされているが(例えば、特許文献9参照。)、シロキサン系樹脂による感光体の帯電特性低下、保護層をコートする事によるコストアップを招く。

【0009】

また、クリーニングブレードが感光体と接する付近にクリーニング助剤を滞留させる方法が提案されているが(例えば、特許文献10参照。)、選択的に滞留させることは実使

10

20

30

40

50

用上不可能である。通常、クリーニング助剤とトナーの交換が生じたり、クリーニング助剤がかき取られて減少したりするため、安定して助剤層を形成することは出来ない。

【0010】

また、下記特許文献11に記載の技術においては、当接圧が非常に高いために感光体及びクリーニングブレードの磨耗が進行しやすく、感光体とブレードの間でトナーが圧延され感光体上にトナーの成分が付着し、いわゆるフィルミングが発生しやすいという問題を有している。

【0011】

【特許文献1】特開2000-122347号公報

【特許文献2】特開2000-267331号公報

10

【特許文献3】特開2001-312191号公報

【特許文献4】特開2002-23408号公報

【特許文献5】特開2002-311775号公報

【特許文献6】特開平9-179411号公報

【特許文献7】特開2002-72713号公報

【特許文献8】特開平9-50221号公報

【特許文献9】特開2003-98925号公報

【特許文献10】特開2003-307985号公報

【特許文献11】特開2003-208035号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記問題に鑑み、本発明においては、転写性、クリーニング性を両立させ、良好な定着性を示し、多数枚の印字によっても画質が劣化することが無い高精細な画像を形成することができるトナーと上記トナーのクリーニング性を向上させるクリーニングブレードについての検討を行い、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジについての提供を行うこととした。

【課題を解決するための手段】

【0013】

請求項1に係る発明においては、少なくとも、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、及びクリーニング工程を有し、トナー像を形成する画像形成方法であって、前記クリーニング工程が、クリーニングブレードを感光体に当接して、当該感光体上の転写残トナーを除去するブレードクリーニング方式により行われるものであり、前記クリーニングブレードの23における反発弾性が60%以上90%以下であり、前記クリーニングブレードの感光体に対する当接圧が0.20N/cm以下であり、前記感光体と、前記クリーニングブレードが形成するクリーニング角が80度以上であり、前記トナーは、少なくとも結着樹脂の表面近傍にフィラー層を有するものであり、前記トナーの外添剤の一次粒子の個数平均粒径は20~100nmであり、かつトナーの外添剤は、平均粒径が10~200nmの微小粒子と、平均粒径200~300nmの大径粒子とを含有するものとし、トナーの円形度は0.94以上であるものとした画像形成方法を提供する。

30

40

【0014】

請求項2に係る発明においては、前記クリーニングブレードの硬度が、72度以下とした請求項1に記載の画像形成方法を提供する。

【0015】

請求項3に係る発明においては、前記クリーニングブレードの突き出し量が6.0mm以上であるものとした請求項1又は2に記載の画像形成方法を提供する。

【0016】

請求項4に係る発明においては、前記クリーニングブレードの厚さと、突き出し量との比が、1:3~1:5であるものとした請求項1乃至3のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

50

【0017】

請求項5に係る発明においては、粘弾性測定における損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度が0以下であるものとした請求項1乃至4のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0018】

請求項6に係る発明においては、前記トナー粒子中のフィラーの含有量が0.01~20重量%であるものとした請求項1乃至5のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0019】

請求項7に係る発明においては、前記トナーの体積平均粒子径に対する前記フィラーの一次粒子の体積平均粒子径の比が0.1以下であるものとした請求項1乃至6のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

10

【0020】

請求項8に係る発明においては、前記フィラーの一次粒子の体積平均粒子径が、0.001~0.5 μm であるものとした請求項1乃至7のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0021】

請求項9に係る発明においては、前記フィラーが、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属珪酸塩、金属窒化物、金属リン酸塩、金属ホウ酸塩、金属チタン酸塩、金属硫化物、炭素類からなる群から選ばれる無機系フィラー、及び/又は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、エステル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料、染色レーキ顔料、有機ワックスからなる群から選ばれる有機フィラーであるものとした請求項1乃至8のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

20

【0022】

請求項10に係る発明においては、前記フィラーが、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、3級アミン化合物からなる群から選ばれる表面処理剤により処理されてなるフィラーであるものとした請求項1乃至9のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【0023】

請求項11に係る発明においては、前記フィラーが、シリカ、アルミナ、チタニアからなる群から選ばれたものである請求項1乃至10のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

30

【0024】

請求項12に係る発明においては、前記フィラーが、湿式法により合成されたオルガノゾルである請求項1乃至11のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0025】

請求項13に係る発明においては、前記無機微粒子が球形形状を有するシリカである請求項1乃至12のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0026】

請求項14に係る発明においては、前記無機微粒子がゾルゲル法により製造されたものである請求項1乃至13のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

40

【0027】

請求項15に係る発明においては、前記トナーの形状係数 $SF - 2$ が120~150であり、体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が1.01以上1.30以下である請求項1乃至14のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0028】

請求項16に係る発明においては、潜像担持体に形成されたカラー画像を中間転写体に順次転写後、記録媒体に一括転写して、定着することによりフルカラー画像を形成する請

50

請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0029】

請求項 17 に係る発明においては、前記トナーがワックスを含有しているものであるものとした請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0030】

請求項 18 に係る発明においては、前記トナーを構成する結着樹脂が、変性ポリエステルを含有するものとした請求項 1 乃至 17 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0031】

請求項 19 に係る発明においては、前記トナーを構成する結着樹脂には、前記変性ポリエステルと共に、未変性ポリエステルを含有しており、前記変性ポリエステルの重量 A と、前記未変性ポリエステルの重量 B との比が、 $A/B = 5/95 \sim 80/20$ であるものとした請求項 1 乃至 18 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

10

【0032】

請求項 20 に係る発明においては、前記トナー母体粒子は、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、及びフィラーとを有機溶媒中に分散及び/又は溶解させたトナー材料液を、水系媒体中に分散し、当該トナー材料を架橋及び/又は伸長反応させて得られたものである請求項 1 乃至 19 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0033】

請求項 21 に係る発明においては、前記現像工程においては、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であり、請求項 1 乃至 20 のいずれかに記載の画像形成方法において適用されるトナーと、磁性キャリアとからなる二成分現像剤を適用する請求項 1 乃至 20 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

20

【0034】

請求項 22 に係る発明においては、前記感光体が、アルミナまたは酸化チタンからなる無機微粒子を含有する保護層を有しているものとした請求項 1 乃至 21 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

【0035】

請求項 23 に係る発明においては、前記感光体の表面の摩擦係数が、0.3 以下であるものとした請求項 1 乃至 22 のいずれか一項に記載の画像形成方法を提供する。

30

【0036】

請求項 24 に係る発明においては、潜像を担持する潜像担持体と、該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジであって、前記請求項 1 乃至 23 のいずれか一項に記載の画像形成方法に適用するものであるプロセスカートリッジを提供する。

【0037】

請求項 25 に係る発明においては、潜像を担持する潜像担持体と、当該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、帯電した前記潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、前記潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、前記潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、前記感光体上に残ったトナーをクリーニングするクリーニング手段と、被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置であって、前記請求項 1 乃至 24 のいずれか一項に記載の画像形成方法に用いられるものである画像形成装置を提供する。

40

【発明の効果】

【0038】

本発明によれば、特定の反発弾性を示すクリーニングブレードを特定の当接条件で使用し、かつ特定の形状のトナーに特定の粒径の添加剤を使用することにより、高品質な画像

50

を形成することができた。

また、トナー形状についての特定を行ったことにより、良好なクリーニング特性が得られた。

また、クリーニングブレードの当接条件について、感光体に対する負荷が小さくなるように選定したため、感光体及びクリーニングブレードの磨耗等の劣化を軽減し、耐久性の向上が図られた。

また、画像形成プロセスの各工程におけるトナーと部材との付着力を適切な範囲になるようにトナーの表面形状を制御し、トナーが体積平均粒径90～300nmである無機微粒子を含むようにしたことにより、転写性、定着性、クリーニング性の両立が図られ、高精細な画像を形成することができ、高画質で高精細な画像が得られた。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

本発明の実施の形態について、以下、詳細に説明するが、本発明は、以下に示す例に限定されるものではない。

【0040】

本発明の画像形成方法は、少なくとも、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、及びクリーニング工程を経て、トナー像を形成するものであるが、前記クリーニング工程においては、クリーニングブレードを感光体に当接して、感光体上の転写残トナーを除去するブレードクリーニング方式により行われるものとし、前記クリーニングブレードの23における反発弾性が60%以上90%以下とし、前記クリーニングブレードの感光体に対する当接圧が0.20N/cm以下であるものとし、感光体と、クリーニングブレードが形成するクリーニング角が80度以上であるものとし、前記トナーは、少なくとも結着樹脂の表面近傍にフィラー層を有するものであるものとし、トナーの外添剤の一次粒子の個数平均粒径は20～100nmであるものとし、かつトナーの外添剤は、平均粒径が10～20nmの微小粒子と、平均粒径200～300nmの大径粒子とを含有するものとし、トナーの円形度は0.94以上であるものとする。

20

【0041】

クリーニングブレードは、硬度が高くなるとクリーニング性が低下する。低い方がフィルミング余裕度の向上が図られる。このことから、クリーニングブレードの硬度は、72度以下とすることが好ましい。

30

【0042】

クリーニングブレードの突き出し量は短いとクリーニング性が低下する。長くなるとクリーニング性が改善され、特に環境安定性が向上する。このことから、クリーニングブレードの突き出し量は、6.0mm以上とすることが好ましい。

【0043】

また、クリーニングブレードの厚さは厚いとクリーニング性が低下する。長くなるとクリーニング性が改善され、特に環境安定性が向上する。かかる点に鑑み、クリーニングブレードの厚さと突き出し量の比については、1:3～1:5であると、良いクリーニング性が得られることを見出した。

比が小さくなるとクリーニング安定性が低下し、ビビリなどの異常音が発生しやすくなる。また、比が大きくなるとブレードめくれが発生しやすくなる。

40

【0044】

また、粘弾性測定における損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度は、低い方が環境安定性が向上する。この温度特性はピーク温度に近くなると変化率が大きくなる。使用温度域とピーク温度に開きがあると $\tan \delta$ の変化率が小さくなる。かかる点に鑑み、ピーク温度は0以下であるものとするのが望ましい。

【0045】

また、クリーニングブレード反発弾性は大きい方がクリーニング性が向上する。具体的には、反発弾性は60%以上が好ましく、65～85%がさらに好ましいことが確認された。

50

また、クリーニングブレードの感光体に対する当接圧は 0.20 N/cm 以下とすることが好ましい。当接圧が低くなるとクリーニング性が向上し、感光耐摩耗による耐久性低下、フィルミングなどの異常画像が改善される。より好ましい範囲は $0.050\sim 0.150\text{ N/cm}$ である。

クリーニングブレードの反発弾性が高く、当接圧が低くなるとクリーニング性が良くなることから、クリーニングブレードエッジが小刻みに振動する、いわゆるスティックスリップの振動がはやくなり、ブレードエッジの位置変動が少なくなるためにクリーニング条件の変動が無くなることと、ブレードエッジの振動によりトナーがはじき返されることからクリーニング性が改善される。

【0046】

次に、トナーについて説明する。

トナーに適用する外添剤の無機微粒子の粒度は、一次粒子の個数平均粒径が $20\sim 100\text{ nm}$ でありかつ、粒径が 10 から 20 nm と $200\sim 300\text{ nm}$ の粒子を含んでいることが好ましい。また、前記トナーが少なくとも結着樹脂とフィラーを含有するトナー用樹脂粒子と、無機微粒子を含有する画像形成用トナーであることが好ましいことを見出した。

無機微粒子の一次粒子径が、上記のような粒度分布を有しているとき、転写性が向上し、クリーニング性も向上する。

【0047】

また、トナーにはフィラー層が形成されているものとするが、これによりトナー粒子の表面が凹凸となり、クリーニング性の向上が図られる。

トナーの円形度は 0.94 以上とすることにより、高い転写率がえられ、クリーニングブレードに衝突するトナー量の変化が少ないために、安定したクリーニング動作がおこなえ、良いクリーニング性、耐久性が得られるとともに、転写された可視画像もハーフトーンムラのない画像が得られる。

【0048】

トナーの体積平均粒径は $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。これにより、解像度や文字のシャープネスが高い画像が得られた。

【0049】

また、感光体の表面摩擦抵抗は 0.25 以下とすることが好ましい。

ブレードエッジの変形は感光体がブレードを引きずって生じるが、感光体の摩擦抵抗が十分に低いと変形が防止されるためである。

【0050】

本発明方法に適用するトナーに関し、トナー用樹脂粒子の表面近傍にフィラー層を形成することとしたことより、トナー表面が適度な凹凸形状を形成でき、その表面状態のところに、一次粒子の平均粒径が $90\sim 300\text{ nm}$ である無機微粒子を含有し、トナーの円形度が 0.94 以上とすることにより、トナー用樹脂粒子と無機微粒子との付着状態が画像形成プロセスの各工程におけるトナーと部材との付着力が適切な範囲になるように働き、各部材と適度に接触するトナーにより転写性も良好となり、高品質の画像が形成でき、かつ良好なクリーニング性を維持できることが確かめられた。

【0051】

トナー用の樹脂粒子は、上記のように、表面近傍にフィラー層を有している。

このフィラー層は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察できるが、トナー用の樹脂粒子の最表面をフィラー層で覆っているのではなく、フィラーが内包され、かつ表面形状に沿ってフィラー層が形成されていることが好ましい。

内包は、トナー用樹脂粒子の最表面より内部にフィラーが存在する状態であり、フィラーがトナー用樹脂粒子外部に露出、あるいはトナー用樹脂粒子の表面に吸着されており、トナー用樹脂粒子の表面を覆い尽くしている状態だと、トナー用樹脂粒子の表面、及びバルク特性としては、フィラーの特性が支配的となり、トナー用樹脂粒子結着樹脂の特性が発現されにくくなる。

10

20

30

40

50

逆に、フィラーが内包されていると、結着樹脂の特性が発現されやすくなる。これにより、低温定着性が良好になり、またワックスを含有する場合、熱定着の際、ワックスが染み出やすくなるため、耐ホットオフセット性が良好になる。

【0052】

なお、フィラー層は、トナー用の樹脂粒子の表面形状（凹凸状態）に沿って形成されていることが好ましいが、トナー用樹脂粒子の表面近傍全部をフィラー層とする必要は無い。

【0053】

トナー用の樹脂粒子の表面近傍に形成されるフィラー層の膜厚は、透過型電子顕微鏡（TEM）による樹脂粒子断面の像を、画像解析することにより測定できる。

すなわち、樹脂粒子をショ糖飽和溶液（67質量%溶液）（以下、%は特に記載のない限り質量%を意味する。）中に分散させ、-100℃で凍結させた後、クライオミクロームにて肉厚約1000オングストロームにスライスし、四酸化ルテニウムにてフィラーを染色した後、透過型電子顕微鏡により倍率10000倍で樹脂粒子断面を撮影し、画像解析装置（例えば、nexuS NEW CUBE ver. 2.5（NEXUS社製）等）にて、断面積が最大となる断面において、樹脂粒子の表面から粒子内部垂直方向に一定距離の厚みをとった部分の面積において、フィラーの面積が50%以上を占める最大距離をフィラー層の厚みとする。

なお、上記測定値は、無作為に選んだ樹脂粒子10個についてそれぞれの値を算出した平均値とする。

【0054】

フィラー層の膜厚は、0.005 μm ~0.5 μm 、好ましくは0.01 μm ~0.2 μm 、更に好ましくは0.02 μm ~0.1 μm である。

フィラー層を形成するためには、少なくとも結着樹脂、フィラーを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系媒体中で粒子とし、溶媒除去、乾燥等の工程によりトナー用樹脂粒子を製造することで、好ましく形成できる。

トナー用樹脂粒子の表面の凹凸形状は、上記溶媒を除去する工程で、トナー用樹脂粒子の体積収縮の際に、フィラー層が形成されているため表面積減少速度を体積収縮速度より著しく遅くなり、樹脂粒子表面を適度に弾性化し、樹脂粒子内部より樹脂粒子表面の粘性を高くなるために形成されると考えられる。

フィラーの外殻層の厚みが上記範囲内であれば、樹脂粒子表面と樹脂粒子内部との粘度差が大きくなり、粒子表面に凹凸を発現し易くなる。

【0055】

フィラーの分散方法は特に限定されず、公知の方法を適用できる。

例えば、下記の（1）~（5）の方法、及びこれらを組み合わせた方法が適用できる。

（1）樹脂（a）、フィラー（b）を、必要に応じ溶剤（u）及び/又は分散剤の存在下で混練機により溶融混練し、（a）中に（b）が分散したマスターバッチ（mb1）を得る方法。

（2）フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）、又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（u）中に溶解あるいは懸濁した後、冷却晶析、溶剤晶析等により液中に析出させる方法。

（3）フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）、又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（u）中に溶解あるいは懸濁し、スプレードライ等により気相中に析出させた後、溶剤（u）中に混合し分散させる方法。

（4）フィラー（b）を、必要に応じ樹脂（a）又は樹脂（a）の前駆体（a0）と共に溶剤（u）中に溶解あるいは懸濁した後、分散機により機械的に湿式粉碎、あるいは解砕させる方法。

（5）溶剤（u）中で合成した（b）を添加・混合する方法。

【0056】

分散安定性の観点からは、例えば、以下のような方法が好ましい。

10

20

30

40

50

水中に分散しているフィラー（b）を、処理剤（d）を添加して湿式処理を行った後、溶剤置換したオルガノゾルを添加・混合する方法。

水熱合成法、ゾル-ゲル法等により合成された金属酸化物のハイドロゲルや、乳化重合、シード重合、懸濁重合等により得られた有機微粒子の分散液を、上記表面処理剤（d）により疎水化処理し、水を溶剤（u）（好ましくは、メチルエチルケトン、酢酸エチル等）に置換する方法が挙げられる。

上記方法による市販のオルガノゾル（例えば日産化学工業製のオルガノシリカゾル等が挙げられる。）を使用することもできる。

【0057】

次に、フィラーについて詳細に説明する。

フィラーの一次粒子の体積平均粒子径は、 $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.002 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である。

フィラーの体積平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の場合は、レーザ式粒度分布測定装置を用い測定することが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の場合はBET比表面積と真比重から算出することが好ましい。

BET比表面積は通常窒素吸着法に基づく装置を用い測定できる（例えば、商品名：QUANTASORB（QUANTACHROME製））。（b1）のBET比表面積の逆数を（b1）の真比重で除することにより、（b1）の一次粒子径を測定できる。

【0058】

（a）中の（b）の含量は $0.01 \sim 50\%$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 45\%$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 40\%$ である。

（a）中の（b1）の含量は $0.01 \sim 20\%$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 18\%$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 15\%$ である。

また、（b）中の（b1）の割合は、好ましくは 10% 以上、更に好ましくは 20% 以上である。

【0059】

フィラー（b1）のアスペクト比がより高い程、樹脂粒子（A）表面に凹凸を形成する効果が高い。したがって（b1）のアスペクト比が高い程、低添加量で樹脂粒子表面に凹凸を形成することができる。

【0060】

フィラー（b）〔フィラー（b1）を含む〕としては、溶剤（u）に溶解しない無機あるいは有機の粒子状物質であれば特に限定されない。（b）は目的に応じて単独で用いても2種以上を使用してもよい。（b）中には、一般的にトナー用樹脂粒子に用いられる着色剤、ワックス、荷電制御剤などが含まれる。また、下記のフィラー表面処理によりこれらを（b1）とすることもできる。

【0061】

有機系フィラーとしては、例えば、ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、エステル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、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、セルロース及びこれらの混合物等の樹脂ビーズが挙げられる。

またエステル系ワックス（カルナバワックス、モンタンワックス、ライスワックス等）、ポリオレフィン系ワックス（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、パラフィン系ワックス、ケトン系ワックス、エーテル系ワックス、長鎖（C30以上）脂肪族アルコール、長鎖（C30以上）脂肪酸およびこれらの混合物等の有機系ワックス等が挙げられる。また一般的に着色剤として使用されるアゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系、染色レーキ系等の各種有機系染料あるいは有機系顔料、及びこれらの誘導体を使用できる。これらの中では、アゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系、染色レーキ系等の各種有機系染料あるいは有機系顔料、及びこれらの誘導体が好ましく適用できる。

【0062】

10

20

30

40

50

無機フィラーとしては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロピウム、酸化ネオジウム、フェライト類等の金属酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属水酸化物、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等の金属硫酸塩、珪酸カルシウム（ウォラスナイト、ゾノトライト）、カオリン、クレー、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の金属珪酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素等の金属窒化物、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレード等の金属チタン酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の金属ホウ酸塩、リン酸三カルシウム等の金属リン酸塩、硫化モリブデン等の金属硫化物、炭化珪素等の金属炭化物、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素類、その他のフィラーが挙げられる。

10

この中でも（b1）として好ましいものは金属酸化物であり、さらに好ましくは、シリカ、アルミナ、チタニアである。

【0063】

無機微粒子としては、無機酸化物が適用でき、例えば、シリコン、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、セリウム、鉄、マグネシウム等の金属によるシリカ、アルミナ、チタニア等の酸化物が適用できる。特に好ましくはシリカ、チタニア、アルミナである。

20

無機酸化物の平均粒径が90nm未満であると、トナーが現像装置内でキャリア又トナー同士との攪拌・混合で衝撃力を受ける経時的な使用により、無機酸化物がトナーの内部に埋没する。

平均粒径が300nmを超えると、無機酸化物はトナー表面から脱離しやすく、現像装置5内の混合・攪拌でトナー表面から脱離しトナー特性が変化して、地かぶり又は濃度低下等の異常画像が発生する。

かかることから、無機酸化物の平均粒径は、90～150nmが望ましい。

【0064】

また、上記無機酸化物は、トナーに対して、0.4wt%以上含有させることが好ましい。

30

無機酸化物の粒径が大きいために、単位重量当たりの個数が少なく、0.4wt%未満となると、トナー表面の無機酸化物の個数が少なく転写率を向上させる効果が小さくなってしまふ。但し、5wt%を超えないようにすることが必要である。5wt%を超えると、トナー表面に存在する量が多くなり、トナー表面を覆ってしまいトナー表面から脱離しやすくなり、異常画像の原因となる。

【0065】

無機酸化物としては、特に、酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酸価バリウム、酸価セシウムなど、または他の無機酸化物が上げられる。またチタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウムのような酸化物間化合物も使用できる。これらの酸化物の中で、特に酸化ケイ素が好ましい。

40

酸化ケイ素の場合、色が白色でありカラートナーに使用でき、安全性が高い。製法としては、2種類の製造方法が確立されており、不定形および球形を容易に作ることもできる。

不定形の場合には、四塩化ケイ素を気相中で燃焼する燃焼型シリカ、球形の場合では水相中で酸化ケイ素を析出させるゾルゲル法による酸化ケイ素の製造方法がある。ゾルゲル法とは、アルコキシシランを水溶液中で、加水分解、縮合させて酸化ケイ素を析出させる。アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライ

50

ソプロキシシラン、テトラプトキシシランなどが挙げられる。加水分解の触媒としては、アンモニア、尿素、モノアミン等が挙げられる。

無機酸化物を球形にすることで、トナーの流動性を大きくすることができる。また、転写率も向上させることができる。

さらに、疎水化処理剤等により表面改質処理することが有効である。疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。ジメチルジクロロシラン(DDS)、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、*m*-クロロエチルトリクロロシラン、*p*-クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、クロルメチルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等がある。無機酸化物は、トナーに対して0.1~2wt%の範囲で使用することが好ましい。0.1wt%未満では、トナー凝集を改善する効果が乏しくなり、2wt%を超える場合は、細線間のトナー飛び散り、機内の汚染、感光体の傷や摩耗等の問題が生じやすい傾向がある。

10

【0066】

さらに、トナーには、上述した無機酸化物の他にさらに、無機微粒子を外添剤として添加する。

外添剤は、トナーの流動特性、帯電特性を制御するために添加する。無機微粒子としては、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、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。

20

この他、高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロン等の重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子を用いてもよい。

【0067】

このような無機微粒子の外添剤は、無機酸化物と同様に、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できる。

30

例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル等が好ましい表面処理剤として挙げられる。特に、シリカ、酸化チタンに上記の表面処理を施して得られる疎水性シリカ、疎水性酸化チタンを用いることが好ましい。この無機微粒子の一次粒子径は、8~50nmであることが好ましく、特に8~40nm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0.01~5wt%であることが好ましく、特に、特に0.1~2.0wt%であることが好ましい。

【0068】

上述したような、平均粒径90~300nmの無機酸化物、及び外添剤の無機微粒子を含有させる方法としては、通常、これら無機酸化物等とトナー母体粒子をミキサーに入れ、攪拌する方法が挙げられる。

40

他の方法としては、水系及び/又はアルコール系の溶媒中でトナーに外添処理を施す方法が挙げられる。この方法においては、水系溶媒中に分散させたトナーに、無機酸化物を投入し、トナー表面に付着させる。

また、この無機酸化物が疎水化処理されている場合は、少量のアルコール等を併用して界面張力を下げて濡れやすくしてから分散させても良い。その後、加熱して溶媒を除去して固定して、脱離を防止できる。これによって、無機酸化物をトナー表面上に均一に分散させることができる。

また、水系溶媒中にトナー、添加剤を分散させたときに、界面活性剤添加することによ

50

り、トナー表面に更に均一に添加剤を分散させることができる。

更に、無機酸化物もしくはトナーと逆極性の界面活性剤を使用することが好ましい。

【0069】

次に、トナーの平均円形度について説明する。

トナーの平均円形度は、光学的に粒子を検知して、投影面積の等しい相当円の周囲長で除した値である。

具体的には、フロー式粒子像分析装置（FPIA-2000；シスメックス社製）を用いて測定できる。

所定の容器に、予め不純固形物を除去した水100～150mLを入れ、分散剤として界面活性剤0.1～0.5mLを加え、さらに、測定試料0.1～9.5g程度を加える。試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000～10,000個/μLにしてトナーの形状及び分布を測定する。

本発明方法においては、トナーは平均円形度が0.94以上と、その投影形状が円に近いトナーであるものとし、これにより、ドット再現性に優れ、高い転写率を得ることができる。

平均円形度が0.94未満であると、トナーが球形から離れた形状になり、ドット再現性が悪くなり、また、潜像担持体としての感光体への接触点が多くなるため離型性が悪くなり、転写率が低下する。

更に、本発明のトナーは、表面に適度な凹凸を備えているものとする。

前述したように、トナーと潜像担持体、あるいはトナー同士の付着力が小さい球形トナーは、高い転写率が得られる反面、転写チリの発生、クリーニング性の低下などで問題が生じていた。したがって、トナーの表面は滑らかではなく、凹凸を有して潜像担持体と適度に接触することがよい。

【0070】

次に、トナーの形状係数について説明する。

本発明方法において適用するトナーは、形状係数SF-2の値が120以上150以下であることが好ましい。

形状係数SF-2は、トナーの形状の凹凸の度合いを示すものであり、走査型電子顕微鏡（S-800：日立製作所社製）でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置（LUSEX3：ニレコ社製）にて解析し算出できる。

【0071】

具体的には、以下の式（1）に示すように、トナーを2次元平面に投影してできる図形の周長PERIの二乗を図形面積AREAで除して、 $100 / 4$ を乗じた値である。

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100 / 4) \cdot \cdot \cdot (1)$$

このSF-2の値が、120未満であると、トナーの表面形状に凹凸が少なく、潜像担持体等との十分な接触面積が得られない。また、SF-2の値が大きくなるほどトナー形状の凹凸が顕著になるが、150を超えると表面の凹凸によって、転写の際に潜像に忠実なトナーの移動が行われないなど、画像品位の低下につながるため好ましくない。

【0072】

さらに、本発明のトナーは、体積平均粒径（Dv）が2μm以上8μm以下であり、体積平均粒径（Dv）と個数平均粒径（Dn）との比（Dv/Dn）が1.00以上1.30以下であることが好ましい。

このような粒径及び粒径分布を有するトナーとすることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の優れた光沢性が得られることが確かめられた。

一般的には、トナーの粒径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒径が小さい場合、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磁性キャリアの表面にトナーが融着し、磁性キャリアの帯電能力を低下させ、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナ

ーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

逆に、トナーの体積平均粒径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒径の変動が大きくなる場合が多い。

トナーの粒径はさらに $2.5 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、 D_v / D_n が 1.30 を超えると、帯電量分布が広くなり、解像力も低下するため好ましくない。

トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンター TA-II、コールターマルチサイザー II (いずれもコールター社製) を用いて測定することができる。

具体的には、コールターカウンター TA-II 型を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研社製) 及びパーソナルコンピュータ (PC9801: NEC 社製) に接続し測定できる。

【0073】

次に、クリーニングブレードの製造方法について説明する。

クリーニングブレードは、従来公知の組成、工法で製造できる。

一般的に高弾性の得られやすいウレタンゴム等が適用できる。

ポリウレタンエラストマーは、通常、ポリオール成分としてポリエチレンアジペートエステルやポリカプロラクトンエステルを用い、ポリイソシアネート成分として 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いてプレポリマーを調製し、これに硬化剤及び必要に応じて触媒を加えて、所定の型内にて架橋し、炉内にて後架橋させた後、常温で放置熟成することによって製造されている。

【0074】

高分子量ポリオールとしては、例えば、アルキレングリコールと脂肪族二塩基酸との縮合体であるポリエステルポリオール、例えば、エチレンアジペートエステルポリオール、ブチレンアジペートエステルポリオール、ヘキシレンアジペートエステルポリオール、エチレンプロピレンアジペートエステルポリオール、エチレンブチレンアジペートエステルポリオール、エチレンネオペンチレンアジペートエステルポリオールのようなアルキレングリコールとアジピン酸とのポリエステルポリオール等のポリエステル系ポリオール、カプロラクトンを開環重合して得られるポリカプロラクトンエステルポリオール等のポリカプロラクトン系ポリオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等のポリエーテル系ポリオール等が適用できる。

他に低分子量ポリオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノン-ビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の二価アルコールや、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリス(ヒドロキシエトキシメチル)プロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の三価及びそれ以上の多価アルコールを挙げられる。

硬化触媒としては、具体的に、例えば、2-メチルイミダゾールや、1, 2-ジメチルイミダゾールが挙げられるが、特に、1, 2-ジメチルイミダゾールが好ましく用いられる。このような触媒は、通常、主剤 100 重量部に対して、0.01 ~ 0.5 重量部、好ましくは 0.05 ~ 0.3 重量部の範囲で用いられる。

【0075】

次に、トナーの製造方法について説明する。

トナーは、例えば以下のような構成材料で作製できる。

(変性ポリエステル)

トナーは結着樹脂として変性ポリエステルを含む。

変性ポリエステルとしては、ポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合等で結合した状態をいう。

10

20

30

40

50

具体的には、ポリエステル末端に、カルボン酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、さらに活性水素含有化合物と反応させ、ポリエステル末端を変性したものをいう。

【0076】

変性ポリエステルとしては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）とアミン類フィラーとの反応により得られるウレア変性ポリエステル等が挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）の重縮合物で、かつ活性水素基を有するポリエステルの、さらに多価イソシアネート化合物（PIC）と反応させたもの等が挙げられる。

上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0077】

ウレア変性ポリエステルは、以下のようにして生成される。

多価アルコール化合物（PO）としては、2価アルコール（DIO）及び3価以上の多価アルコール（TO）が挙げられ、（DIO）単独、または（DIO）と少量の（TO）との混合物が好ましい。

2価アルコール（DIO）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等）、アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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）、脂環式ジオール（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）、ビスフェノール類（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）、上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（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）付加物、上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（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）付加物等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコール、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

3価以上の多価アルコール（TO）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（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）、3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等）、上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0078】

多価カルボン酸（PC）としては、2価カルボン酸（DIC）、及び3価以上の多価カルボン酸（TC）が挙げられ、（DIC）単独、及び（DIC）と少量の（TC）との混合物が好ましい。

2価カルボン酸（DIC）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等）、アルケレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸等）、芳香族ジカルボン酸（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）等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケレンジカルボン酸、及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

3価以上の多価カルボン酸（TC）としては、炭素数9～20の芳香族多価カルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）等が挙げられる。

なお、多価カルボン酸（PC）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（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）を用いて多価アル

10

20

30

40

50

コール (P O) と反応させてもよい。

【 0 0 7 9 】

多価アルコール (P O) と多価カルボン酸 (P C) の比率は、水酸基 [O H] とカルボキシル基 [C O O H] の当量比 [O H] / [C O O H] として、通常 2 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1 . 3 / 1 ~ 1 . 0 2 / 1 である。

【 0 0 8 0 】

多価イソシアネート化合物 (P I C) としては、脂肪族多価イソシアネート (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等)、脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等)、芳香族ジイソシアネート (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等)、芳香脂肪族ジイソシアネート (, , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等)、イソシアネート類、前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタム等でブロックしたものの、およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

多価イソシアネート化合物 (P I C) の比率は、イソシアネート基 [N C O] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [O H] の当量比 [N C O] / [O H] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1 . 2 / 1、さらに好ましくは 2 . 5 / 1 ~ 1 . 5 / 1 である。

[N C O] / [O H] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。

[N C O] のモル比が 1 未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【 0 0 8 2 】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の多価イソシアネート化合物 (P I C) 構成成分の含有量は、通常 0 . 5 ~ 4 0 w t %、好ましくは 1 ~ 3 0 w t %、さらに好ましくは 2 ~ 2 0 w t % である。

0 . 5 w t % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、4 0 w t % を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の 1 分子当たり含有されるイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1 . 5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1 . 8 ~ 2 . 5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【 0 0 8 3 】

次に、ポリエステルプレポリマー (A) と反応させるアミン類フィラーとしては、2 価アミン化合物 (B 1)、3 価以上の多価アミン化合物 (B 2)、アミノアルコール (B 3)、アミノメルカプタン (B 4)、アミノ酸 (B 5)、および B 1 ~ B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) 等が挙げられる。

2 価アミン化合物 (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン等)、脂環式ジアミン (4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等)、および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等) 等が挙げられる。3 価以上の多価アミン化合物 (B 2) としては、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。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。

アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン等が挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B 1 ~ B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 B 1 ~ B 5 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、オキサゾリジン化合物等が挙げられる。こ

10

20

30

40

50

れらアミン類フィラーのうち好ましいものは、B 1 および B 1 と少量の B 2 の混合物である。

【0084】

アミン類フィラーの比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類フィラー中のアミノ基 [NHx] の当量比 [NCO] / [NHx] として、通常 1 / 2 ~ 2 / 1、好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1 . 5、さらに好ましくは 1 . 2 / 1 ~ 1 / 1 . 2 である。

[NCO] / [NHx] が 2 を超えたり、1 / 2 未満であると、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有しているもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 100 / 0 ~ 10 / 90 であり、好ましくは 80 / 20 ~ 20 / 80、さらに好ましくは、60 / 40 ~ 30 / 70 である。ウレア結合のモル比が 10 % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0085】

上述した、本発明方法に適用する変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万 1000 万、さらに好ましくは 3 万 ~ 100 万である。

この時のピーク分子量は 1000 ~ 10000 が好ましく、1000 未満では伸長反応しにくくトナーの弾性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化する。また 1000 20
0 を超えると定着性の低下や粒子化や粉砕において製造上の課題が高くなる。

変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。変性ポリエステル単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 1000 ~ 10000、さらに好ましくは 2000 ~ 8000 である。20000 を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

変性ポリエステルを得るためのポリエステルプレポリマー（A）とアミン類フィラーとの架橋及び / 又は伸長反応には、必要により反応停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。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）、及びそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）等が挙げられる。 30

なお、生成するポリマーの分子量は、THF を溶媒としゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定できる。

【0086】

（未変性ポリエステル）

本発明方法においては、前記変性されたポリエステルのみを単独使用するのみならず、この変性ポリエステルとともに、未変性ポリエステルの結着樹脂成分として含有させてもよい。

未変性ポリエステルの併用することにより、低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。 40

未変性ポリエステルとしては、前記変性ポリエステルのポリエステル成分と同様な多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）との重縮合物等が挙げられ、好ましいものも、上記変性ポリエステルと同様である。

【0087】

また、未変性ポリエステルは、無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されているもよい。

上記変性ポリエステルと、未変性ポリエステルは、少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。

従って、変性ポリエステル成分と、未変性ポリエステルは、類似の組成が好ましい。未変性ポリエステルを含有させる場合の、変性ポリエステルと未変性ポリエステルとの重量 50

比は、通常 5 / 95 ~ 80 / 20、好ましくは 5 / 95 ~ 30 / 70、さらに好ましくは 5 / 95 ~ 25 / 75、特に好ましくは 7 / 93 ~ 20 / 80 である。

変性ポリエステル重量比が 5 % 未満であると、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0088】

未変性ポリエステルのピーク分子量は、通常 1000 ~ 10000、好ましくは 2000 ~ 8000、さらに好ましくは 2000 ~ 5000 である。

1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。

未変性ポリエステルの水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 120、特に好ましくは 20 ~ 80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

未変性ポリエステルの酸価は 1 ~ 5 が好ましく、より好ましくは 2 ~ 4 である。

ワックスに高酸価ワックスを使用するため、バインダーは低酸価バインダーが帯電や高体積抵抗につながるのを二成分系現像剤に用いるトナーにはマッチしやすい。

【0089】

結着樹脂のガラス転移点 (Tg) は、通常 35 ~ 70、好ましくは 55 ~ 65 である。35 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70 を超えると低温定着性が不十分となる。

ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、本発明のトナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

なお、ガラス転移点 (Tg) は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定することができる。

【0090】

次に、着色剤について説明する。

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー (NCG)、バルカンファストイエロー (5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド (F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレット VD、ベルカンファストルピン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルピン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6B、ピグメントスカーレット 3B、ボルドー 5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、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

10

20

30

40

50

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、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0091】

着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練される結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン、及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は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、これらを単独あるいは混合して使用できる。

10

【0092】

上記マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練することにより得られる。

この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる。

また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる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混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方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るため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

20

【0093】

次に、荷電制御剤について説明する。

荷電制御剤としては、従来公知のものが使用でき、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、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。

具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、4級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

30

このうち、特にトナーを負極性に制御する物質が好ましく使用される。

40

荷電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、荷電制御剤の効果を減退させ、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。

【0094】

次に、離型剤について説明する。

離型剤としては、融点が50～120の低融点のワックスが、結着樹脂との分散の中で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、これにより定着ロー

50

ラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。

このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。

ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、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、及びパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。

また、これら天然ワックスの外に、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等が挙げられる。

さらに、1,2-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、及び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）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

荷電制御剤、離型剤はマスターバッチ、結着樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0095】

次に、トナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

【0096】

（トナーバインダーの製造方法）

トナーバインダーは、以下の方法等で製造できる。

多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280 に加熱し、必要により減圧としながら生成す水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140 にて、これに多価イソシアネート化合物（PIC）を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）を得る。さらに（A）にアミン類フィラーを0～140 にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

（PIC）を反応させる際、及び（A）とフィラーを反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）及びエーテル類（テトラヒドロフランなど）などの多価イソシアネート化合物（PIC）に対して不活性なものが挙げられる。

未変性ポリエステルを併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で未変性ポリエステルを製造し、これを前記変性ポリエステルの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0097】

次に、トナーの製造方法について、具体的に説明する。

上記着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）、離型剤、及び無機フィラーを有機溶媒中に分散させトナー材料液を作製する。

有機溶媒は、沸点が100未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、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などを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、及び塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常1～3

10

20

30

40

50

00重量部、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。

【0098】

無機フィラーは、トナー母体粒子の表面近傍に存在して、製造工程中でトナー母体粒子の形状を制御する役割をなす。

無機フィラーとしては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロビウム、酸化ネオジウム、フェライト類等の金属酸化物類、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属水酸化物、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の金属炭酸塩類、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等の金属硫酸塩類、珪酸カルシウム（ウォラスナイト、ゾノトライト）、カオリン、クレー、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の金属珪酸塩類、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素等の金属窒化物類、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレート等の金属チタン酸塩類、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の金属ホウ酸塩類、リン酸三カルシウム等の金属リン酸塩類、硫化モリブテン等の金属硫化物、炭化珪素等の金属炭化物、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素類、その他のフィラーが挙げられる。この中では、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましい。

10

20

【0099】

無機フィラーを有機溶媒中に分散させるためには、以下のようなオルガノゾルの形態で使用するのがよい。

無機フィラーのオルガノゾルを得るには、例えば、湿式法（水熱合成法、ゾル-ゲル法等）により合成された無機フィラーのハイドロゲルの分散液を、表面処理剤により疎水化処理し、水をメチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機溶媒に置換する方法が挙げられる。

【0100】

表面処理剤としては、シリコンオイル、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及びアルミネートカップリング剤等）、アミン化合物、市販の各種顔料分散剤等が挙げられ、この中でも、シリコンオイル、シランカップリング剤、アミン化合物が好ましく使用される。

30

シリコンオイルとしては例えば、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、メチルヒドロジェンシリコンオイルなどのストレートシリコンオイルや、メタクリル酸変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルなどの変性シリコンオイルなどが挙げられる。また、シランカップリング剤としては、例えば、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロルシラン、オルガノシラザン、オルガノジシラザン、オルガノシロキサン、オルガノジシロキサン、オルガノシラン等が挙げられる。

40

アミン化合物としては、有機溶媒と相溶し、且つ1級アミン基、2級アミン基、3級アミン基のいずれか1つ以上を有する化合物を使用することができるが、アミン化合物はポリエステルプレポリマーと反応する可能性があるため、特に活性水素を含有しない3級アミン基を有する化合物を使用するのが好ましい。このような3級アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、N,N'-ジメチルアミノジエチルエーテル、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)エチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、N,N,N',N''-,N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N''-,N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、ビス(2-

50

モルホリノエチル)エーテル等が挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。この中で特に好ましいのはトリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、及びビス(2-モルホリノエチル)エーテルである。

【0101】

無機フィラーのオルガノゾルの製造方法は、例えば特開平11-43319号公報に記載の方法を適用でき、市販のオルガノゾルとして、例えばオルガノシリカゾル(いずれも日産化学工業社製)が挙げられる。

無機フィラーの粒径は、5~100nmが好ましく、より好ましくは10~30nmである。また、添加量としては、トナー樹脂成分(バインダーと離型剤としてのワックス成分を含む)100重量部に対して1~10重量部、好ましくは2~7重量部である。オルガノゾルとして添加する場合は、その固形分が上記範囲になるように添加量を調整する。

本発明のトナー、すなわち、A/S値が規定の範囲にあり、また部材との接触が線接触であるような表面形状を有するトナーは、上記の無機フィラーの種類やその添加量を調整してトナーを製造することにより得られる。

【0102】

トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール(メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、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(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。

【0103】

また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、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、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、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、イミダゾリンなどのアミン塩型や、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などの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン界面活性剤、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)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0104】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。

好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[フルオロアルカノイル(C6~C8)-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(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、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(C6~C10)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(C6~C10)-N-エチルスルホンルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C

10

20

30

40

50

6～C16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。

商品名としては、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。

【0105】

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6～C10)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4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、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)等が挙げられる。

【0106】

樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が10～90%の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子1μm、及び3μm、ポリスチレン微粒子0.5μm及び2μm、ポリ(スチレン アクリロニトリル)微粒子1μm、商品名では、PB-200H(花王社製)、SGP(総研社製)、テクノポリマーSB(積水化成工業社製)、SGP-3G(総研社製)、ミクロパール(積水ファインケミカル社製)等がある。

また、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の無機化合物分散剤も用いることができる。

【0107】

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。

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、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸- α -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- α -ヒドロキシエチル、アクリル酸- α -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- α -ヒドロキシプロピル、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-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、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、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など、または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、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、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あるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、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

10

20

30

40

50

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などのポリオキシエチレン系、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のセルロース類等が適用できる。

【0108】

分散方法としては、特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の技術をいずれも適用できる。

この中でも、分散体の粒径を2～20 μmにするために高速せん断式が好ましい。

高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000 rpm、好ましくは5000～20000 rpmである。

分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。

10

分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。

【0109】

乳化液の作製と同時に、アミン類フィラーを添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）との反応を行わせる。

この反応は、分子鎖の架橋及び/又は伸長を伴う。

反応時間は、ポリエステルプレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類フィラーとの反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。

反応温度は、通常、0～150、好ましくは40～98である。

20

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。

具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【0110】

反応終了後、乳化分散体（反応物）から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことでトナー母体粒子が作製できる。

また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する等の方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。

30

その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0111】

上記で得られたトナー母体粒子に、荷電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。

荷電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行われる。

これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得られる。

さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間で制御できる。

【0112】

トナーは、磁性キャリアと混合して二成分現像剤として用いる。

40

この場合、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリア等の従来から公知のものが使用できる。

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

またポリビニル、及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等

50

のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコン樹脂等が使用できる。

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

10

【0113】

また、トナーは、キャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、あるいは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0114】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤に、更に先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。

20

外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。

もちろん混合機回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。

はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でもよい。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー等が挙げられる。

【0115】

次に、感光体の製造方法について説明する。

本発明において適用する感光体は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法により製造できる。

感光体表面摩擦係数を 0.3 以下にする方法についても、従来公知の方法を用いて行って良い。

30

例えば、感光体の最表面に低摩擦係数を有する樹脂の保護層を設ける方法、感光体中含フッ素樹脂等の低摩擦係数を有する微粒子等を分散する方法、感光体表面に脂肪酸金属塩等の潤滑剤を塗布する方法が挙げられる。

【0116】

保護層に使用される材料としては、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、AS樹脂、AB樹脂、BS樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。

40

【0117】

上記保護層には、耐摩耗性及び耐フィルミング性を向上させる目的でフィラーが添加される。

保護層に添加されるこれらのフィラーの量は、重量基準で通常は、 $10 \sim 40\%$ 、好ましくは、 $20 \sim 30\%$ である。

フィラーの量が 10% 未満では、摩耗が大きく、耐久性に劣り、 40% を超えると、露

50

光時における明部電位の上昇が著しくなると、感度低下が無視できなくなるので望ましくない。

フィラーの粒径は、平均1次粒径として0.3~1.2 μm 、好ましくは、0.3~0.7 μm であり、粒径が小さい場合には耐摩耗性が充分でなく、また、粒径が大きい場合には書き込み光を散乱させるため、好ましくない。

【0118】

保護層には、フィラーの分散性を向上させるために分散助剤を添加してもよい。

分散助剤は、塗料等に使用されるもの（例えば、変性エポキシ樹脂縮合物、不飽和ポリカルボン酸低分子量ポリマー等）が適宜利用でき、その量は重量基準で通常は、含有するフィラーの量に対して0.5~4%、好ましくは1~2%である。

10

【0119】

また、保護層には、上記の電荷輸送材料を添加することもきわめて有効であり、その添加量も電荷輸送層と同様でよく、残留電位の低減等、露光に対する特性の向上が図られる。

電荷輸送材料の添加量としては、重量基準で低分子電荷輸送材料の場合、フィラーを除いた固形分の20~60%が好ましく、保護層の機械的特性が損なわれない範囲で、露光特性を向上させる程度に添加する。

高分子電荷輸送材料の場合、それ自体バインダーとしての機能を有しているため、添加量をさらに高くでき、フィラーを除いた固形分の20~95%とすることができる。

一般に、バインダー樹脂に低分子電荷輸送材料が添加された膜は、その添加量にしたがって膜強度が低下することが知られている。

20

さらに、無機微粒子が添加されるときバインダーとの接着性は良好に保つ必要があり、特に表層での無機微粒子の保持性は耐摩耗性の点から重要である。通常、無機微粒子が表面処理されたものを用いると、バインダーとの親和性が向上し、膜自体の強度を向上させることができる。

更に、酸化防止剤も必要に応じて添加することができる。酸化防止剤については、後述する。

【0120】

保護層の形成法としては、スプレー法等通常の塗布法が採用され、保護層の厚さは、0.5~10 μm 、好ましくは4~6 μm 程度が適当である。

30

【0121】

感光体を構成する感光層と保護層との間に別の中間層を形成してもよい。

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。

このバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等を挙げることができる。

中間層の形成法としては、上記の通常の塗布法が採用され、中間層の厚さは、0.05~2 μm 程度が適当である。

【0122】

また、耐環境性の改善のため、特に、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質及びレベリング剤を添加することができる。

40

【0123】

各層に添加できる酸化防止剤としては、フェノール系化合物として、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、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェノール)、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-(2-メチル-4-ヒドロキ

50

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)ブチリックアジド]グリコールエステル、トコフェロール類等が挙げられる。

パラフェニレンジアミン類として、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等が挙げられる。

ハイドロキノン類として、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等が挙げられる。

有機硫黄化合物類として、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等が挙げられる。

有機燐化合物類として、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)ホスフィン等が挙げられる。

【0124】

各層に添加できる可塑剤としては、リン酸エステル系可塑剤として、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

フタル酸エステル系可塑剤として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等が挙げられる。

芳香族カルボン酸エステル系可塑剤として、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ - n - オクチル、オキシ安息香酸オクチル等が挙げられる。

脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤として、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ - n - ヘキシル、アジピン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジ - n - オクチル、アジピン酸 - n - オクチル - n - デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ - n - オクチル、セバシン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、セバシン酸ジ - 2 - エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ - n - オクチル等が挙げられる。

脂肪酸エステル誘導体系可塑剤として、オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリン等が挙げられる。

オキシ酸エステル系可塑剤として、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタルルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。

エポキシ系可塑剤として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロ

10

20

30

40

50

フタル酸ジデシル等が挙げられる。

二価アルコールエステル系可塑剤として、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルブチラート等が挙げられる。

含塩素系可塑剤として、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチル等が挙げられる。

ポリエステル系可塑剤として、ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステル等が挙げられる。

スルホン酸誘導体系可塑剤として、p - トルエンスルホンアミド、o - トルエンスルホンアミド、p - トルエンスルホンエチルアミド、o - トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン - N - エチルアミド、p - トルエンスルホン - N - シクロヘキシルアミド等が挙げられる。

クエン酸誘導体系可塑剤として、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、アセチルクエン酸 - n - オクチルデシル等が挙げられる。

その他、ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2 - ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アピエチン酸メチル等が挙げられる。

【0125】

各層に添加できる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2, 4, 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ 4 - メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

サルシレート系紫外線吸収剤として、フェニルサルシレート、2, 4ジ - t - ブチルフェニル 3, 5 - ジ - t - ブチル 4 ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、(2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、(2 - ヒドロキシ 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2 - ヒドロキシ 5 - メチルフェニル) 5 - クロロベンゾトリアゾール等が挙げられる。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤として、エチル - 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、メチル 2 - カルボメトキシ 3 (パラメトキシ)アクリレート等が挙げられる。

クエンチャー (金属錯塩系) 紫外線吸収剤として、ニッケル (2, 2チオビス (4 - t - オクチル)フェノレート)ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェート等が挙げられる。

HALS (ヒンダードアミン)系紫外線吸収剤として、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、1 - [2 - {3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル] - 4 - {3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ} - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピリジン、8 - ベンジル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 3 - オクチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [4, 5]ウンデカン - 2, 4 - ジオン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

【0126】

本発明の画像形成装置について説明する。

図 1 に、本発明の係る画像形成装置の一例の概略構成図を示す。

図中符号 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。

【0127】

複写装置本体 100 には、潜像担持体としての感光体 40 の周囲に帯電、現像、クリー

10

20

30

40

50

ニング等の電子写真プロセスを実行する各手段を備えた画像形成手段 18 を、4 つ並列にしたタンデム型画像形成装置 20 が備えられている。

タンデム型画像形成装置 20 の上部には、画像情報に基づいて感光体 40 をレーザ光により露光し潜像を形成する露光装置 21 が設けられている。

また、タンデム型画像形成装置 20 の各感光体 40 と対向する位置には、無端状のベルト部材からなる中間転写ベルト 10 が設けられている。中間転写ベルト 10 を介して感光体 40 と相対する位置には、感光体 40 上に形成された各色のトナー像を中間転写ベルト 10 に転写する一次転写手段 62 が配置されている。

また、中間転写ベルト 10 の下方には、中間転写ベルト 10 上に重ね合わされたトナー像を、給紙テーブル 200 より搬送されてくる転写紙に一括転写する二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 は、2 つのローラ 23 間に、無端ベルトである二次転写ベルト 24 を掛け渡して構成され、中間転写ベルト 10 を介して支持ローラ 16 に押し当てて配置し、中間転写ベルト 10 上のトナー像を転写紙に転写する。二次転写装置 22 の脇には、転写紙上の画像を定着する定着装置 25 が設けられている。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。

上述した二次転写装置 22 は、画像転写後の転写紙をこの定着装置 25 へと搬送するシート搬送機能も備えている。もちろん、二次転写装置 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、二次転写装置 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、転写紙の両面に画像を記録すべく転写紙を反転する反転装置 28 を備える。

【0128】

画像形成手段 18 の現像装置 4 には、上記のトナーを含んだ現像剤を用いる。

現像装置 4 は、現像剤担持体が現像剤を担持、搬送して、感光体 40 との対向位置において交互電界を印加して感光体 40 上の潜像を現像する。交互電界を印加することで現像剤を活性化させ、トナーの帯電量分布をより狭くすることができ、現像性を向上させることができる。

【0129】

また、上記現像装置 4 は、感光体 40 と共に一体に支持され、画像形成装置本体に対して着脱自在に形成されるプロセスカートリッジとすることができる。このプロセスカートリッジは、この他に帯電手段、クリーニング手段を含んで構成してもよい。

【0130】

次に、上述した画像形成装置の動作を説明する。

初めに、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、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス 32 上へと移動した後、他方コンタクトガラス 32 上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ 300 を駆動し、第一走行体 33 および第二走行体 34 を走行する。そして、第一走行体 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二走行体 34 に向け、第二走行体 34 のミラーで反射して結像レンズ 35 を通して読み取りセンサ 36 に入れ、原稿内容を読み取る。

【0131】

また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ 14、15、16 の 1 つを回転駆動して他の 2 つの支持ローラを従動回転し、中間転写ベルト 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・シアンの単色画像が形成される。

そして、中間転写ベルト 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

写ベルト 10 上に合成カラー画像が形成される。

【0132】

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

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、中間転写ベルト 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、中間転写ベルト 10 と二次転写装置 22 との間にシートを送り込み、二次転写装置 22 で転写してシート上にカラー画像が記録される。

【0133】

画像転写後のシートは、二次転写装置 22 で搬送して定着装置 25 へと送り込み、定着装置 25 で熱と圧力とを加えて転写画像を定着した後、切換爪 55 で切り換えて排出口ローラ 56 で排出し、排紙トレイ 57 上にスタックする。または、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 56 で排紙トレイ 57 上に排出する。

一方、画像転写後の中間転写ベルト 10 は、中間転写ベルトクリーニング装置 17 で、画像転写後に中間転写ベルト 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。

【実施例】

【0134】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明について説明するが、本発明は、以下の例に限定されるものではない。

(クリーニングブレードの試作)

ポリウレタン系の平板状のクリーニングブレードを試作した。

ブレードの特性値については、下記表 1 に示す。

(感光体の作製)

感光体としては、リコー製 ImagioNeoC385 の感光体基材上に、電荷発生層と電荷輸送層を順に積層した積層型感光体を試作した。

また、得られた感光体上に、アルミナ微粒子(住友化学工業製 AA-03、平均粒径 0.3 μm)を 25 重量%含有する保護層を 5 μm の厚さに積層したものを試作した。

感光体の摩擦係数は(株)リコー製 ImagioNeoC385 の感光体近傍に回転するナイロンブラシと共に配置されている固体潤滑剤の供給量を調整して制御した。

【0135】

〔実施例 1〕

クリーニングブレードは、下記表 1 に示す物性を有するものを作製した。

感光体についても、下記表 1 に示す物性を有するものを作製した。

(有機微粒子エマルジョンの合成)

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノール RS-30、三洋化成工業製) 11 部、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 110 部、及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。これを加熱して、系内温度 75 まで昇温し、5 時間反応させた。

更に、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75 で 5 時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液を得た。

これを(微粒子分散液 1)とする。

10

20

30

40

50

上記（微粒子分散液 1）を試料として用いて、LA-920（HORIBA 製）を測定した体積平均粒径は、105 nmであった。

また、（微粒子分散液 1）の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

樹脂分の Tg は 59 であり、重量平均分子量は 15 万であった。

（水相の調製）

水 990 部、（微粒子分散液 1）を 80 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（エレミノール MON-7、三洋化成工業製）37 部、および酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを（水相 1）とする。

（ケチミンの合成）

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50 で 5 時間反応を行い、アミンのブロック化体を得た。これを（ケチミン化合物 1）とする。この（ケチミン化合物 1）のアミン価は 418 であった。

（マスターバッチの調製）

水 1200 部、カーボンブラック（キャボット社製、リーガル 400R）40 部、ポリエステル樹脂（三洋化成製、RS801）60 部を、更には水 30 部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150 で 30 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して、カーボンブラックマスターバッチを得た。

これを（マスターバッチ 1）とする。

（油相の調製）

攪拌棒および温度計をセットした容器に、（低分子ポリエステル 1）400 部、カルナバワックス 110 部、および酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80 に昇温し、80 のまま 5 時間保持した後、1 時間かけて 30 にまで冷却した。

次いで、容器に（マスターバッチ 1）500 部、および酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合して溶解物を得た。これを（原料溶解液 1）とする。

（原料溶解液 1）1324 部を容器に移し、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、ディスク周速度：6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズ充填量：80 体積%、パス数：3 回の条件で、ワックスの分散を行った。

次いで、（低分子ポリエステル 1）の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記と同条件のビーズミルを用いてパス数：1 回で、分散液を得た。これを（顔料・ワックス分散液 1）とする。

（乳化）

（顔料・ワックス分散液 1）1772 部、（プレポリマー 1）の 50% 酢酸エチル溶液（数平均分子量 3800、重量平均分子量 15000、Tg 60、酸価 0.5、水酸基価 51、および遊離イソシアネート含有量は、1.53 重量%）100 部、（ケチミン化合物 1）8.5 部、およびフィラー 6.9 部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）を用いて 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に（水相 1）1200 部を加え、TKホモミキサーで、回転数 10,000 rpm で 20 分間混合して、水系媒体分散液を得た。これを（乳化スラリー 1）とする。

（脱有機溶媒）

攪拌機および温度計をセットした容器に、（乳化スラリー 1）を投入し、30 で 8 時間脱溶剤した後、45 で 4 時間熟成を行い、有機溶媒が留去された分散液を得た。これを（分散スラリー 1）とする。

【0136】

（洗浄 乾燥）

（1）（分散スラリー 1）100 部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

（2）上記（1）により得られた濾過ケーキに、10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過

した。

(3) 上記(2)により得られた濾過ケーキに、10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、濾過した。

(4) 上記(3)により得られた濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、濾過する操作を2回行い、(濾過ケーキ1)を得た。

【0137】

上記(濾過ケーキ1)を循風乾燥機にて、45で48時間乾燥した。

その後目開き75μmのメッシュで篩い(トナー母体粒子1)を得た。

【0138】

(外添剤処理)

上記で得られた(トナー母体粒子1)100部、疎水化処理シリカ(HDKH2000、クラリアントジャパン)を2部、疎水化された一次粒子径80nmのシリカ1部、酸化チタン(MT-150A、テイカ)1部をオースターミキサーにて12000rpmで1分混合した後目開き75μmのメッシュで篩いトナーを得た。

【0139】

[実施例2]

ブレード及び感光体は、下記表1に示す物性のものを作製した。

実施例1において洗浄から外添剤混合の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

(洗浄)

(分散スラリー1)100部を減圧濾過した後、

(1) 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過した。

(2) (1)で得られた濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

(3) (2)で得られた濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過した。

(4) (3)で得られた濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い、濾過ケーキを得た。

(外添剤の混合1)

上記濾過ケーキ100部にイオン交換水500部を加え(再分散スラリー1)を得た。

一方、疎水化された一次粒子径80nmのシリカ2部をステアリルアミン酢酸塩の0.2重量部、イオン交換水70重量部、メタノール30重量部の溶液中に攪拌下徐々に添加し、(シリカ微粒子分散液)を得た。

得られたシリカ微粒子分散液を先の再分散スラリーと混合し、その後1時間室温下攪拌をし、濾過して濾過ケーキを得た。

(乾燥)

上記濾過ケーキを循風乾燥機にて45で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、トナー粒子を得た。

(外添剤の混合2)

上記で得られた(トナー母体1)100重量部と、外添剤として疎水性シリカ(HDK2000H、クラリアントジャパン製)1.0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し(羽根回転数2000rpm、混合時間30秒、5サイクル)、目開き38μmの篩を通過させて凝集物を取り除くことによって、トナーを得た。これを(トナー2)とする。

【0140】

[実施例3]

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

実施例1において、以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

10

20

30

40

50

(乳化、脱溶剤)

(顔料・ワックス分散液1) 749部、(プレポリマー1)を115部、(ケチミン化合物1) 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで2分間混合した後、容器に(水相1) 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで10分間混合し(乳化スラリー2)を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、(乳化スラリー2)を投入し、30で6時間脱溶剤した後、45で5時間熟成を行い、(分散スラリー2)を得た。

【0141】

〔実施例4〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

10

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

(乳化、脱溶剤)

(顔料・ワックス分散液1) 749部、(プレポリマー1)を115部、(ケチミン化合物1) 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5000rpmで2分間混合した後、容器に(水相1) 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13000rpmで40分間混合し、(乳化スラリー3)を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、(乳化スラリー3)を投入し、30で8時間脱溶剤した後、45で5時間熟成を行い、(分散スラリー3)を得た。

【0142】

20

〔実施例5〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

トナーは実施例1のものを使用した。

【0143】

〔実施例6〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

トナーは実施例1と同様のものを使用した。

【0144】

〔実施例7〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

30

トナーは実施例1と同様のものを使用した。

【0145】

〔実施例8〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

トナーは、実施例1と同様のものを使用した。

【0146】

〔比較例1〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

トナーは実施例1において示した工程の、油相の調整時に、オルガノシリカゾルを添加しなかった。その他の条件は実施例1と同様としてトナーを作製した。

40

【0147】

〔比較例2〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

トナーは実施例1において示した工程の、外添剤の混合時に、疎水化された一次粒子径80nmのシリカを添加しなかった。その他の条件は実施例1と同様としてトナーを作製した。

【0148】

〔比較例3〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

(チタン酸ストロンチウムの作製)

50

酸化チタン、炭酸ストロンチウムを湿式ボールミルで十分に攪拌した後、乾燥させ、900 で焼成処理を行い、その後ジェットミルで粉碎し、個数平均粒径310nmのチタン酸ストロンチウムを得た。

上記(トナー母体粒子1)100部、疎水化処理シリカ(HDKH2000、クラリアントジャパン)を2部、チタン酸ストロンチウム1部、酸化チタン(MT-150A、テイカ)1部をオースターミキサーにて12000rpmで1分間混合した後、目開き75μmのメッシュで篩いトナーを得た。

【0149】

〔比較例4〕

ブレード、感光体については、下記表1に示す物性のものを作製した。

10

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体樹脂100部と、カーボンブラック10部と、ポリプロピレン4部とからなるトナー原材料を、ヘンシェルミキサーにより予備混合し、二軸押出機にて溶融混練し、ハンマーミルにて粗粉碎し、ジェット式粉碎機にて粉碎し、得られた粉体をスプレードライヤーの熱気流中に分散して形状を調整した粒子を得た。

この粒子を風力分級機にて目的の粒径分布となるまで分級を繰り返した。

得られた着色粒子の100部に疎水化処理シリカ(HDKH2000、クラリアントジャパン)を2部、疎水化された一次粒子径120nmのシリカを1部、酸化チタン(MT-150A、テイカ)1部を、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを得た。

【0150】

20

上述した〔実施例1~8〕、〔比較例1~4〕で作製したトナーを用いて画像形成を行い、以下の項目について、それぞれ評価を行った。

(評価項目)

すべての評価項目に関し、高温高湿(28 / 60%)、室温(23 / 50%)、低温低湿(10 / 15%)の各条件下での評価を行った。

【0151】

〔転写率〕

画像面積率20%チャートを感光体から紙に転写後、クリーニング工程の直前における感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを、0.005~0.010のものを、0.011~0.02のものを、0.02を超えるものをxとして評価した。

30

【0152】

〔転写チリ〕

転写チリは、現像時のチリを確認後に、同一条件で感光体上のトナー像を紙に転写させ、定着前の未定着画像の細線の白線上におけるトナーの有無を目視で判断した。

実用上問題のないものを、多少劣るが実用上問題がないものを、実用上問題があるものをxとして評価した。

【0153】

〔クリーニング性〕

40

画像面積率95%チャートを10000枚出力後、クリーニング工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを、0.005~0.010のものを、0.011~0.02のものを、0.02を超えるものをxとして評価した。

【0154】

〔定着性〕

リコー製imgio Neo 450を改造してベルト定着方式として、普通紙及び厚紙の転写紙(リコー製タイプ6200及びNBSリコー製複写印刷用紙)にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナー付着量で定着評価した。

50

定着ベルトの温度を変化させて定着試験を行い、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また紙で定着下限温度を測定した。

定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

定着上限温度は190以上、定着下限温度は140以下が満たされるものを、満たさないものを×とした。

【0155】

〔画像濃度〕

ベタ画像をリコー社製6000ペーパーに画像出力後、画像濃度をX-Rite(X-Rite社製)により測定した。

10

これを4色単独に行い平均を求めた。

この値が、1.2未満の場合は×、1.2以上1.4未満の場合は、1.4以上1.8未満の場合は、1.8以上2.2未満の場合はとした。

【0156】

〔ブレードの摩耗量〕

評価後のブレードをレーザ顕微鏡(VK-7500キーエンス社製)で観察し、画像処理により磨耗断面積を算出した。

【0157】

〔フィルミング〕

評価後の感光体を黙視で観察し、もっともレベル良好のものを5とし、レベルの悪いものを1とした。

20

【0158】

〔ブレードのびびり、鳴き、めくれ〕

黙視、もしくは音により判断した。

【0159】

上述した〔実施例1~8〕、〔比較例1~4〕の各トナーの物性値を下記表1に示し、上述した各評価の結果を下記表2に示す。

なお、トナーの全投影面積(S)に対する潜像担持体、または中間転写体、もしくは定着部材に接する部分の合計面積(AまたはBもしくはC)の比率の値については、その代表として、A/Sの値についてのみ示す。

30

【0160】

【表 1】

	反発弾性	当接圧	クリーニング角	硬度	突き出し量	厚さ: 突き出し量	$\tan \delta$ ピーク	平均 円形度	A/S	L/M	SF-2	Dv	保護層	摩擦係数
	%	N/cm	度	度	mm		°C		%			μm	有・無	
実施例 1	68	0.16	85	68	7.3	1:4	-11	0.97	19.5	5	132	5.4	なし	0.40
実施例 2	70	0.16	85	72	7.3	1:4	-13	0.95	21.3	17	137	5.1	なし	0.40
実施例 3	70	0.16	85	72	6.5	1:4	-13	0.95	21.6	18	138	5.1	なし	0.40
実施例 4	70	0.16	85	72	6.5	1:4	-13	0.97	20.2	8	124	4.3	なし	0.40
実施例 5	66	0.16	85	72	6.5	1:4	-6	0.97	19.5	5	132	5.4	なし	0.40
実施例 6	66	0.16	85	70	6.5	1:4	-6	0.97	19.5	5	132	5.4	なし	0.40
実施例 7	68	0.17	85	70	6.5	1:4	-8	0.97	19.5	5	132	5.4	あり	0.40
実施例 8	65	0.17	85	70	6.5	1:4	-5	0.97	19.5	5	132	5.4	あり	0.25
比較例 1	64	0.28	85	77	5.0	1:2.5	-4	0.98	7.1	3	118	5.2	あり	0.25
比較例 2	52	0.25	84	68	7.4	1:4	3	0.97	17.5	4	120	5.8	なし	0.50
比較例 3	52	0.13	80	68	7.4	1:4	3	0.97	18.5	7	132	5.4	なし	0.25
比較例 4	36	0.29	68	68	7.4	1:4	7	0.90	47.1	37	115	8.6	あり	0.25

10

20

30

40

【 0 1 6 1 】

【表 2】

	クリーニング性			転写率	転写チリ	定着性	画像濃度	感光体摩耗量 (μm)	ブレード 摩耗量(μm)	フィルミング ランク	ビビリ、 鳴き	めくれ
	室温	低温	高温									
実施例 1	◎	○	○	◎	○	○	◎	1.8	20	5	なし	なし
実施例 2	◎	○	○	○	○	○	○	2.0	22	5	なし	なし
実施例 3	◎	◎	○	○	○	○	○	1.0	23	4	なし	なし
実施例 4	◎	◎	◎	○	○	○	○	1.8	21	4	なし	なし
実施例 5	◎	◎	◎	○	○	○	○	1.5	18	4	なし	なし
実施例 6	◎	○	◎	○	○	○	○	1.5	18	5	なし	なし
実施例 7	◎	○	◎	○	○	○	○	1.4	14	5	なし	なし
実施例 8	◎	◎	◎	○	○	○	○	0.6	12	4	なし	なし
比較例 1	△	○	○	◎	×	○	○	0.5	32	4	なし	なし
比較例 2	○	△	△	△	○	○	○	2.0	30	4	あり	あり
比較例 3	△	×	△	○	×	×	○	2.2	22	4	なし	なし
比較例 4	◎	○	○	×	○	×	×	0.8	28	4	なし	なし

10

20

30

40

【0162】

上記表 1、表 2 に示すように、平均円形度が 0.94 以上であり、トナーの全投影面積 (S) に対する潜像担持体に接する部分の合計面積 (A) の比率 A/S の値が 15 ~ 40 % の間にあり、疎水化された一次粒子径 80 nm のシリカを外添している実施例 1 ~ 8 のトナーは、潜像担持体、中間転写体、定着部材それぞれの部材と適度に接触することから、転写率が高く、転写チリを生じないことが分った。

また、特定の反発弾性で特定の当接条件で使用する、ブレードの硬度を 72 度以下

50

とし、ブレードの厚さと突き出し量の比を特定の範囲にすることで、良好なクリーニング性が得られるとともにブレードの磨耗量を少なくすることができた。

定着性については、画像の乱れを生じず、さらに、耐ホットオフセット性、低温定着性にも優れた結果が得られた。

また、実施例 1 ~ 8 のトナーと潜像担持体に接する部分の接触面において、その長軸 L と短軸 M との比 (L / M) が、 $L / M > 3$ の関係を満たしていた。

【 0 1 6 3 】

一方、比較例 1 においては、平均円形度が高く、A / S が 7 . 1 % と低い値を示すほぼ球形状のトナーを使用した場合、極めて高い転写率を実現できたが、転写チリが発生してしまい、画像不良があった。また、クリーニング性も劣化した。

10

【 0 1 6 4 】

比較例 2 においては、疎水化された一次粒子径 8 0 n m のシリカが添加されておらず、定着性については良好な評価が得られたが、転写率及びクリーニング性に関して、劣った評価となった。

【 0 1 6 5 】

比較例 3 においては、無機微粒子の体積平均粒径が 3 1 0 n m と大きく、クリーニング性については良好な評価が得られたが、転写チリ、定着性、特に低温定着性に関しては、劣った評価となった。

【 0 1 6 6 】

比較例 4 においては、平均円形度が低く、A / S が 4 7 . 1 % と高い値を示す不定形のトナーを使用したため、転写チリは見られなかったが、転写率が低く、画像品位が低かった。

20

また、クリーニング性は良好であるが、定着性、特に低温定着性に関しては劣った評価となった。

【 0 1 6 7 】

また、比較例 1 ~ 4 のトナーと潜像担持体に接する部分の接触面において、その長軸 L と短軸 M との比 (L / M) が、 $L / M > 3$ の関係となっていた。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 6 8 】

【 図 1 】 本発明方法に適用可能な画像形成装置の一例の概略図を示す。

30

【 符号の説明 】

【 0 1 6 9 】

4 現像装置

1 0 中間転写ベルト (中間転写体)

1 4 , 1 5 , 1 6 支持ローラ

1 7 中間転写ベルトクリーニング装置

1 8 画像形成手段

2 0 タンデム型画像形成装置

2 1 露光装置

2 2 二次転写装置

40

2 3 ローラ

2 4 二次転写ベルト

2 5 定着装置

2 6 定着ベルト

2 7 加圧ローラ

2 8 反転装置

3 0 原稿台

3 2 コンタクトガラス

3 3 第一走行体

3 4 第二走行体

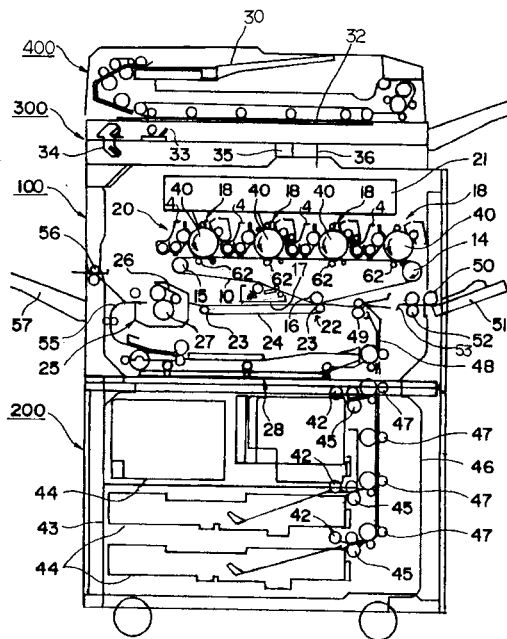
50

- 3 5 結像レンズ
- 3 6 読み取りセンサ
- 4 0 感光体（潜像担持体）
- 4 2 給紙ローラ
- 4 3 ペーパーバンク
- 4 4 給紙カセット
- 4 5 分離ローラ
- 4 6 給紙路
- 4 7 搬送ローラ
- 4 8 給紙路
- 4 9 レジストローラ
- 5 0 給紙ローラ
- 5 1 手差しトレイ
- 5 2 分離ローラ
- 5 3 手差し給紙路
- 5 5 切換爪
- 5 6 排出ローラ
- 5 7 排紙トレイ
- 6 2 一次転写手段
- 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

10

20

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 G 9/08	3 6 5
	G 0 3 G 9/08	3 6 8
	G 0 3 G 9/08	3 7 2
	G 0 3 G 9/08	3 7 4
	G 0 3 G 9/08	3 7 5
	G 0 3 G 9/08	3 3 1
	G 0 3 G 9/08	3 8 4

(72)発明者 高橋 宏明

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 AA01 AA06 AA08 AA15 AA21 AB02 AB03 CA07 CA08 CA11
CA12 CA14 CA15 CA17 CA21 CA26 CB07 CB08 CB13 DA07
EA05 EA07 EA10 FA01
2H068 AA05 AA08 AA28 CA06 CA29 FA03 FA27 FC15
2H134 GA01 GB02 HD02 HD04 HD05 HD11 KG03 KH01