

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5094552号  
(P5094552)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/087 (2006.01)

G O 3 G 15/08 5 O 1 A

G O 3 G 9/08

G O 3 G 9/08 3 8 4

G O 3 G 9/08 3 2 5

G O 3 G 15/08 5 O 7 L

請求項の数 9 (全 55 頁)

|           |                               |           |                     |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-133075 (P2008-133075)  | (73) 特許権者 | 000001007           |
| (22) 出願日  | 平成20年5月21日 (2008.5.21)        |           | キヤノン株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開2009-282218 (P2009-282218A) |           | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号   |
| (43) 公開日  | 平成21年12月3日 (2009.12.3)        | (74) 代理人  | 100096828           |
| 審査請求日     | 平成23年5月16日 (2011.5.16)        |           | 弁理士 渡辺 敬介           |
|           |                               | (74) 代理人  | 100110870           |
|           |                               |           | 弁理士 山口 芳広           |
|           |                               | (72) 発明者  | 半田 智史               |
|           |                               |           | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ |
|           |                               |           | ヤノン株式会社内            |
|           |                               | (72) 発明者  | 阿部 浩次               |
|           |                               |           | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ |
|           |                               |           | ヤノン株式会社内            |
| 最終頁に続く    |                               |           |                     |

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーをトナー担持体に供給し、トナー層厚規制部材によってトナー担持体上に該トナーの層を形成し、該トナーを用いて静電潜像担持体上の静電潜像を顕像化する顕像工程、該静電潜像担持体上の顕像化像を転写材上に転写する転写工程、および転写材上の未定着画像を定着する定着工程を有する画像形成方法であって、該トナーは、フロー式粒子像測定装置による円形度分布測定におけるモード円形度が0.94以上0.98未満であり、該トナーの粒度分布測定において、該トナーの個数平均粒径D<sub>1</sub>(T)が3.0乃至8.0 μmであり、粒径10.08 μm以上の粒子の割合が2.0体積%以下であり、円相当粒径2.0 μm未満の粒子の割合S(T)が18.0個数%以下であり、該トナー担持体は、芯体と、芯体の周囲に形成された弾性層と、該弾性層の外周面に形成された表面層とを有する弾性ローラであり、該表面層が下記a)、b)を含有し、  
a) ポリプロピレングリコール及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格を有するポリエーテルポリウレタン樹脂  
b) アクリル樹脂  
該表面層中の全樹脂成分における該アクリル樹脂の含有率が0.1質量%以上20.0質量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

該トナーは、重合性単量体を水系媒体中で重合させて得られた樹脂粒子を凝集して作製

された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】

該トナーの圧縮強度測定において、圧縮強度が 7 . 0 乃至 2 0 . 0 M P a 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。

【請求項 4】

該トナー担持体の表層の厚みは、表面から基層までが 3 μ m 以上 2 0 μ m 未満の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

該トナー担持体の該表面層が下記 a )、b ) を含有し、且つ全樹脂成分における b ) の含有率が 0 . 1 質量 % 以上 5 . 0 質量 % 以下であること特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

10

a ) ポリプロピレングリコール及び / またはポリテトラメチレングリコール骨格からなる熱硬化性ポリエーテルポリウレタン樹脂

b ) T g が 3 0 以上 7 0 以下、重量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 以上 1 0 0 , 0 0 0 以下であるアクリル樹脂

【請求項 6】

該トナー担持体の該表面層が下記 a )、b ) を含有すること特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

a ) ポリプロピレングリコール及び / またはポリテトラメチレングリコール骨格からなり、架橋反応前の S P 値が 8 . 4 以上 8 . 9 以下である熱硬化性ポリエーテルポリウレタン樹脂

20

b ) T g が 3 0 以上 7 0 以下、S P 値が 7 . 5 以上 8 . 6 以下、重量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 以上 1 0 0 , 0 0 0 以下であるアクリル樹脂

【請求項 7】

該トナー担持体の該表面層を構成する該ポリエーテルポリウレタン樹脂が、ポリプロピレングリコール及び / またはポリテトラメチレングリコールを 6 0 質量 % 以上 8 5 質量 % 以下で含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】

該トナー担持体の該表面層における該アクリル樹脂が、構成単位 ( モノマー ) として、メタクリル酸メチル ( M M A )、スチレン、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル ( E H M A )、メタクリル酸ヒドロキシエチル ( H E M A ) を含有し、且つ、メタクリル酸メチル ( M M A ) とスチレンのモル比の合計が該アクリル樹脂の全構成単位に対して 5 0 % 以上 9 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

30

【請求項 9】

該トナー担持体の該表面層を構成する樹脂中の該アクリル樹脂が、メタクリル酸メチル ( M M A )、スチレン、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル ( E H M A ) から選ばれる少なくとも 2 つのみからなり、且つ、メタクリル酸メチル ( M M A ) とスチレンのモル比の合計が該アクリル樹脂の全構成単位に対して 7 0 % 以上 9 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法を利用した画像形成方法に用いられるトナーに関する。詳しくは、結着樹脂、着色剤、及び、離型剤を有するトナー粒子と無機微粉末からなるトナーを用いる非磁性一成分画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真で用いられる一般的な非磁性一成分現像方式は、次のような流れによるものである。まず、非磁性一成分トナーと、トナー供給部材、トナー担持体、トナー規制部材、静電潜像担持体、転写部材からなる現像部材とを組み合わせ使用。次いで、トナー

50

搬送を行うトナー担持体上にトナー層厚規制部材を近接あるいは圧接して配置し、この規制部材によってトナー担持体上のトナーを適正に帯電させ、且つ薄層状態とする。続いてトナー担持体を静電荷像担持体に近接あるいは圧接するように配置し、これらの間に外部電源等で電位差を設けることで、静電荷像担持体上の静電潜像をトナー担持体上のトナーで顕像化する。続いて、転写工程（必要に応じて中間転写工程後に転写工程）、定着工程を経て画像を得るものである。

#### 【0003】

このような非磁性一成分現像方式において、印字品質を高めるには前述のトナーの粒径を小さくし、更に粒度分布をシャープにすることによって前述の潜像を細かく忠実に再現する技術が検討されている。また、カラー画像の色味の鮮やかさや光沢の均一性等はトナー中の色材のみならず、トナーの溶融特性をトナーバインダの分子量分布により制御することが検討されている。

10

#### 【0004】

一方、プリンタの低価格化、小型化に伴い、オフィスや家庭で使用されることが多くなってきており、トータルの消費電力を小さくすることも求められている。特に定着工程での消費エネルギーを小さくすること、即ち、より低温で定着するトナーを開発することが最優先課題となっている。また、品質の安定性として、トナーの保存安定性や使用時の帯電安定性、各環境での帯電安定性等も必要とされており、これらの要求を高水準で満たすことは従来の粉砕系トナーでは得られ難くなっているのが現状である。

#### 【0005】

20

それを解決するために懸濁重合法によるトナーが提案されている。この懸濁重合法は、まず、重合性単量体中に染料、顔料等の着色剤、帯電制御剤、離型剤、その他樹脂などトナー中に内包すべき物質と重合開始剤を混合させて重合性組成物とする。次いで分散安定剤を含有する水系連続相に分散装置を使用して分散させ、この分散体を重合させて固化することによって所望の粒径、組成を有するトナー粒子を得るものである。この方法によりバインダーの分子量制御やカプセル構造等の構造制御が可能となり、均一組成物である粉砕トナーには達成し得なかった低温定着性と品質安定性との機能分離が可能となった。

#### 【0006】

近年、構造制御を更に発展させた手法として乳化凝集法を用いたトナーが上市されるようになってきた。これは乳化重合により作製した微粒子を、着色剤、離型剤等とともに水中で凝集させ、比較的粒度分布の揃ったトナー粒子を生成させる方法である。

30

#### 【0007】

乳化凝集法でトナーを作製する場合には、予めトナー用バインダーとして適当な分子量分布を持つ乳化粒子や、水中に微分散された着色剤、離型剤が必要となる。これらを緻密な製造技術を用いることで、より自由度の高い組成制御や構造制御が可能となり、懸濁重合トナーを上回る性能の発現が期待されている（例えば特許文献1乃至3参照）。

#### 【0008】

また、乳化凝集でのトナー形状制御は凝集工程の後の融着工程での、温度、時間、溶液のpHや界面活性剤の存在の有無などでコントロールできる。

#### 【0009】

40

ここで、樹脂粒子が完全に融着するのに十分な熱を加えトナー粒子を得る熟成工程における温度や熱によって、トナー粒子形状のコントロールを行うことが可能になる。

#### 【0010】

さらに、この熟成工程において、トナー粒子の1次粒子同士の界面が溶着し、強固な結合を生じるものであるが、このときの材料や温度、時間のコントロールを行うことで、トナー粒子の圧縮強度の異なるトナー粒子を調整することが可能である。このような機械的強度を調整したトナーについて開示されている（例えば特許文献4参照）。

#### 【0011】

一方、乳化凝集法でのトナーの粒径や粒度分布制御方法は、種々の方法が開示されている。

50

## 【 0 0 1 2 】

これらのトナーを非磁性一成分トナーとして使用する場合、トナーをトナー容器内に收容し、このトナーを現像部まで搬送するトナー担持体が必要である。

## 【 0 0 1 3 】

トナー担持体としては、弾性のゴム材料を金属芯金の上に被覆した弾性ローラが広く使用されている。このトナー担持体を構成するゴム材料としては、公知のゴム材料が使用されている。特にトナー担持体の表面を構成する表面層は、トナーと接触するため、電子写真の性能を左右する。このため、トナー担持体の表面層は機能性が求められるため、さまざまな特性改善が行われている。

## 【 0 0 1 4 】

ウレタン成分とアクリル樹脂成分を混合したトナー担持体が開示されている。かかる発明によると、ウレタン樹脂とアクリル樹脂とをDローラ部材の構成要素として使用することで、摺動性に優れた弾性材料が得られることで、低摩擦性、耐磨耗性に優れたトナー担持体の表面層となる（例えば特許文献5参照）。

## 【 0 0 1 5 】

このようなトナー担持体の表面層は耐久性があるものの、トナーの帯電性や画像品質向上の効果が期待できるものではない。

## 【 0 0 1 6 】

しかし、これらの技術を単純に組み合わせるだけでは、トナーのベタ均一性やゴーストの抑制、ラインにじみ、現像ゴーストと画像濃度追従性といった画質の高安定化に対する要求を満足できていない。さらに、耐久において、特許文献5の如きトナー担持体では、トナー融着の問題から、画質の高安定性と高耐久性の両立という要求を満足することは出来ない。

## 【 0 0 1 7 】

また、ウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とが科学的に結合したウレタン変性アクリル樹脂を含む樹脂層で形成された成分を現像剤担持体表面に有する現像部材が開示されている。かかる発明によると、低硬度で良好な密着性を有し、感光体を汚染することのなく、且つ、濃度むらや地かぶり等のない高品位の画像が得られ、長期の使用においても画質の劣化が少ない現像部材が得られるものである（例えば特許文献6参照）。

## 【 0 0 1 8 】

しかし、かかるローラでは摺動性に優れ、濃度むらや地かぶり等のない高品位の画像が得られるものの、このままのローラと従来トナーを組み合わせ使用した場合に、ベタ画像のあとにハーフトーン画像を出力したときに、現像ローラ1周分あとのベタ相当部分のハーフトーン画像濃度が薄くなる現象（ゴースト画像）が発生するといった欠点があることが分かった。

## 【 0 0 1 9 】

これは、現像剤担持体表面に薄層コートして現像を行った後、現像剤担持体が現像容器内に戻り、現像剤供給部材で現像剤が供給されるが、このときに供給されるトナーの帯電性が、ベタ印字により消費された現像剤担持体表面部分と、消費されなかった部分で差が生じることが主たる原因と考えられる。

## 【 0 0 2 0 】

また、ウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とが化学的に結合したウレタン変性アクリル樹脂を含む樹脂層を表面に有することを特徴とする現像部材が開示されている。かかる発明によると、ゴムローラの感光体への汚染、反転現像での黒ポチやカブリ及びトナー融着の発生等の欠点を大幅に改善し、導電特性、性能安定性に優れた画像形成装置が得られるものである（例えば特許文献7参照）。

## 【 0 0 2 1 】

かかるローラについて本願のトナーと組み合わせ検討したところ、カブリやトナー融着の抑制には効果が認められた。しかし、現像ゴーストと画像濃度追従性を十分に解決するまでには至っておらず、更なる改善が必要であった。これは、ウレタン樹脂成分とアク

10

20

30

40

50

リル樹脂成分とが化学的に結合したこと、及びアクリル樹脂成分の含有割合が40乃至70質量%と高いことによって、アクリル成分の表面存在量が適正な範囲を超えたため本願トナーとの組み合わせにおいて、トナーとの摩擦帯電性が悪化したものと考えられる。

【0022】

【特許文献1】特許第2537503号公報

【特許文献2】特許第2547016号公報

【特許文献3】特許第2829880号公報

【特許文献4】特開2004-109601号公報

【特許文献5】特開2004-109603号公報

【特許文献6】特開2004-339253号広報

【特許文献7】登録03360432号広報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明の第1課題は、トナーの迅速帯電性に優れ、初期及び耐久中を通して画像カブリの少ない高品位な印字画質を達成できる画像形成方法を得ることにある。

【0024】

さらに、本発明の第2課題は、耐久中を通してトナー担持体上のトナーを効率よく現像することで、印字濃度が高い画像を安定的に出力できる画像形成方法を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0025】

そこで、本発明者はトナーのモード円形度とトナーの粒度分布が特定の範囲にあるトナーと、そのトナーへの帯電付与を行うトナー担持体として特定のポリエーテルポリウレタンとアクリル表層からなる弾性トナー担持体を用いることで所望の効果が得られることが明らかになり本発明に至った。

【0026】

上記目的は、以下の本発明によって達成することができる。

【0036】

(1) トナーをトナー担持体に供給し、トナー層厚規制部材によってトナー担持体上に該トナーの層を形成し、該トナーを用いて静電潜像担持体上の静電潜像を顕像化する現像工程、

該静電潜像担持体上の顕像化像を転写材上に転写する転写工程、および

転写材上の未定着画像を定着する定着工程を有する画像形成方法であって、

該トナーは、フロー式粒子像測定装置による円形度分布測定におけるモード円形度が0.94以上0.98未満であり、

該トナーの粒度分布測定において、該トナーの個数平均粒径D<sub>1</sub>(T)が3.0乃至8.0μmであり、粒径10.08μm以上の粒子の割合が2.0体積%以下であり、円相当粒径2.0μm未満の粒子の割合S(T)が18.0個数%以下であり、

該トナー担持体は、芯体と、芯体の周囲に形成された弾性層と、該弾性層の外周面に形成された表面層とを有する弾性ローラであり、該表面層が下記a)、b)を含有し、

a) ポリプロピレングリコール及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格を有するポリエーテルポリウレタン樹脂

b) アクリル樹脂

該表面層中の全樹脂成分における該アクリル樹脂の含有率が0.1質量%以上20.0質量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0037】

(2) 該トナーは、重合性単量体を水系媒体中で重合させて得られた樹脂粒子を凝集して作製されたことを特徴とする(1)に記載の画像形成方法。

(3) 該トナーの圧縮強度測定において、圧縮強度が7.0乃至20.0MPaであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の画像形成方法。

10

20

30

40

50

## 【0038】

(4) 該トナー担持体の表層の厚みは、表面から基層までが $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の範囲であることを特徴とする(1)乃至(3)に記載の画像形成方法。

## 【0039】

(5) 該トナー担持体の該表面層が下記a)、b)を含有し、かつ全樹脂成分におけるb)の含有率が0.1質量%以上5.0質量%以下であることを特徴とする(1)乃至(4)に記載の画像形成方法。

a) ポリプロピレングリコール、及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格からなる熱硬化性ポリエーテルポリウレタン樹脂

b) Tgが $30$ 以上 $70$ 以下、重量平均分子量が $30,000$ 以上 $100,000$ 以下であるアクリル樹脂

10

## 【0040】

(6) 該トナー担持体の該表面層が下記a)、b)を含有することを特徴とする(1)乃至(5)に記載の画像形成方法。

a) ポリプロピレングリコール、及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格からなり、架橋反応前のSP値が $8.4$ 以上 $8.9$ 以下である熱硬化性ポリエーテルポリウレタン樹脂

b) Tgが $30$ 以上 $70$ 以下、SP値が $7.5$ 以上 $8.6$ 以下、重量平均分子量が $30000$ 以上 $100000$ 以下であるアクリル樹脂

20

## 【0041】

(7) 該トナー担持体の該表面層を構成する該ポリエーテルポリウレタン樹脂が、ポリプロピレングリコール及び/またはポリテトラメチレングリコールを60質量%以上85質量%以下で含有することを特徴とする(1)乃至(6)に記載の画像形成方法。

## 【0042】

(8) 該トナー担持体中の該表面層における該アクリル樹脂が、構成単位(モノマー)として、メタクリル酸メチル(MMA)、スチレン、メタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)、メタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)を含有し、且つ、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計がアクリル樹脂の全構成単位に対して50%以上90%以下であることを特徴とする(1)乃至(7)に記載の画像形成方法。

30

## 【0043】

(9) 該トナー担持体の該表面層を構成する樹脂中の該アクリル樹脂が、メタクリル酸メチル(MMA)、スチレン、メタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)から選ばれる少なくとも2つのみからなり、且つ、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計が該アクリル樹脂の全構成単位に対して70%以上90%以下であることを特徴とする(1)乃至(7)に記載の画像形成方法。

## 【発明の効果】

## 【0044】

本発明のトナー及びトナー担持体を用いることで初期画像から画像カブリの極めて少ない画像が得られる。そのため、本発明のトナー及びトナー担持体の組合わせでトナーの迅速帯電が達成でき、耐久中を通して画像カブリの少ない高品位画像が得られる。

40

## 【0045】

さらに、本発明のトナー及びトナー担持体を用いることにより、耐久中を通してトナー担持体上のトナーを効率よく現像することが可能になり、印字濃度が高い画像を安定的に出力できるトナーを得ることが可能となった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0046】

以下本発明を詳細に説明する。

## 【0047】

本発明はトナーと、トナーを現像部位まで搬送するトナー担持体の組み合わせにより達成されるものである。

50

【 0 0 4 8 】

次に本発明のトナーについて説明する。

【 0 0 4 9 】

本発明のトナーの粒度分布及びトナーの形状について説明する。

【 0 0 5 0 】

本発明のトナーの粒度分布測定において、個数平均粒径  $D1(T)$  は、 $3.0$  乃至  $8.0 \mu m$  の範囲が良い。

【 0 0 5 1 】

トナーの粒度分布において、個数平均粒径  $D1(T)$  が  $3.0 \mu m$  未満では、本発明のトナー担持体との組合わせで耐久を通しての現像効率が低下する。その結果、画像濃度が低下し画像品質が低下する問題を生じるために好ましくない。

10

【 0 0 5 2 】

更に好ましいトナーの個数平均粒径  $D1(T)$  は、 $3.5$  乃至  $7.5 \mu m$  である。

【 0 0 5 3 】

トナーは一般に粒度分布を持つものである。そこで個数平均粒径  $D1(T)$  が  $3.0 \mu m$  未満のトナーは、その個数平均粒径  $D1(T)$  の前後にもトナー由来の粒度分布を有するものである。このようなトナーは、円相当粒径  $2.0 \mu m$  未満の割合  $S(T)$  が多くなる。

【 0 0 5 4 】

このように  $2.0 \mu m$  未満のような小粒子の多いトナーは、その帯電性自体は高いものの、トナー担持体表面にコートされた場合に、トナー担持体表面から現像されにくいという特性を持つことが知られている。

20

【 0 0 5 5 】

本発明のトナー及びトナー担持体の組み合わせでは、特にこのような小粒子の多いトナーによる弊害が発生しやすい。従って、本発明の効果をを得るためには、トナーの円相当粒径  $2.0 \mu m$  未満の割合  $S(T)$  の観点、及び、トナーの個数平均粒径  $D1(T)$  の観点において、特定の範囲にあることが必要である。

【 0 0 5 6 】

一方、トナーの粒度分布において、個数平均粒径  $D1(T)$  が  $8.0 \mu m$  以上では、トナーの迅速帯電性において若干問題を生じ、画像カブリを生じ易いために好ましくない。特に、 $8.0 \mu m$  以上のトナーを本発明のトナー担持体と組合わせて使うと、トナー担持体上でトナーが破壊され易くなる。

30

【 0 0 5 7 】

その理由としては、たとえば乳化凝集法によるトナーで  $8.0 \mu m$  以上のトナーを作るためには、多くの凝集剤を必要とするため熟成による機械強度を低下させるためである。

【 0 0 5 8 】

この理由を更に説明する。乳化凝集法によるトナーは、トナーを構成する樹脂やトナー組成物を凝集する工程が必要である。この凝集工程で広く使用される凝集剤は無機塩である。トナー粒径を大きくするためには、より多くの無機塩凝集剤を添加する必要がある。凝集剤はトナー組成物を凝集させるが、このときに一次粒子の界面には、無機塩である凝集剤が残存し、これがトナー内部に取り込まれることになる。

40

【 0 0 5 9 】

そして熟成工程での熟成を行った場合、無機塩である凝集剤が残存することで、熟成を行っても完全に溶解できないミクロな部分が生じる。このようなトナー中の無機塩による弊害として、トナーの機械的強度が劣り、耐久性の低いトナーになる。

【 0 0 6 0 】

本発明では、実験したところトナーの粒度分布において、個数平均粒径  $D1(T)$  が  $8.0 \mu m$  未満であれば耐久性が維持できることが確認できた。

【 0 0 6 1 】

さらに、このようなトナー粒子の機械的強度と粒度の関係は、大きいトナー粒子になる

50

ほど顕著である。そこで本発明では、粒径  $10.08\text{ }\mu\text{m}$ 以上の割合が $2.0$ 体積%以下となることで、機械的な強度の低いトナー量を規定している。このような限定を加えることで、トナー担持体表面の汚染が極力起こらない画像形成が達成できることを確認した。

【0062】

<トナーの粒度分布の測定>

測定装置としては、コールターマルチサイザーⅡⅡあるいはコールターマルチサイザーⅡⅡⅡ（コールター社製）を用いる。電解液は、約 $1\%$  NaCl水溶液を用いる。電解液には、 $1$ 級塩化ナトリウムを用いて調製された電解液や、例えば、ISOTON（登録商標）-ⅡⅡ（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

【0063】

測定方法としては、前記電解水溶液 $100$ 乃至 $150\text{ ml}$ 中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、 $0.1$ 乃至 $5\text{ ml}$ を加え、さらに測定試料を $2$ 乃至 $20\text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で約 $1$ 乃至 $3$ 分間分散処理し、アパーチャーとして $100\text{ }\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、前記測定装置により、試料の体積及び個数をチャンネルごとに測定して、試料の体積分布と個数分布とを算出する。得られたこれらの分布から、試料の重量平均粒径（ $D4$ ）を求める。チャンネルとしては、 $2.00$ 乃至 $2.52\text{ }\mu\text{m}$ ； $2.52$ 乃至 $3.17\text{ }\mu\text{m}$ ； $3.17$ 乃至 $4.00\text{ }\mu\text{m}$ ； $4.00$ 乃至 $5.04\text{ }\mu\text{m}$ ； $5.04$ 乃至 $6.35\text{ }\mu\text{m}$ ； $6.35$ 乃至 $8.00\text{ }\mu\text{m}$ ； $8.00$ 乃至 $10.08\text{ }\mu\text{m}$ ； $10.08$ 乃至 $12.70\text{ }\mu\text{m}$ ； $12.70$ 乃至 $16.00\text{ }\mu\text{m}$ ； $16.00$ 乃至 $20.20\text{ }\mu\text{m}$ ； $20.20$ 乃至 $25.40\text{ }\mu\text{m}$ ； $25.40$ 乃至 $32.00\text{ }\mu\text{m}$ ； $32.00$ 乃至 $40.30\text{ }\mu\text{m}$ の $13$ チャンネルを用いる。

【0064】

また、トナー粒度分布において、粒度分布内の小粒径トナー量が多いと、トナー担持体表面汚染を生じ易い。このトナー担持体表面汚染が著しい場合、トナーの帯電性が極端に劣るため、トナー漏れや、劣悪な画像カブリを生じるために好ましくない。

【0065】

このような観点からトナーの小粒径トナー量を調査したところ、フロー式粒子像測定装置による円相当粒径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満の割合 $S(T)$ が $18.0$ 個数%以下であることで、前述の画像弊害を抑制して、安定した画像形成が可能であることを見出した。

【0066】

本発明のトナーにおける形状制御の更に好ましい範囲としては、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの円形度分布測定におけるモード円形度が $0.94$ 以上 $0.98$ 未満であり、より好ましくはモード円形度が $0.95$ 以上 $0.97$ 未満である。

【0067】

トナーのモード円形度が $0.94$ 未満では、一成分現像を行うときの現像効率が低下し、濃度不足を生じるために好ましくない。また、このように丸くないトナーは帯電も不安定になりがちである。そのため、カブリに対して問題を生じ易い。

【0068】

さらに、このように丸くないトナーは、静電潜像担持体上から転写材上への転写性が悪い。例えばインライン型のカラー画像形成方法（例えば図2）では紙上に転写されたトナーが、後続の現像器の転写電流を受けて、トナーの帯電性が局部的に反転し、後続の静電潜像担持体上にトナーが再転写するという現象（再転写現象）がある。

【0069】

このように丸くない転写性の悪いトナーを用いると、この再転写現象がより顕著に表れるようになる。そのため、画像濃度の低下や転写不良によるトナー色抜けを生じるために好ましくない。

【0070】

一方、凝集法によるトナーで、トナーのモード円形度を $0.98$ 以上にすると、例えば潜像担持体上の転写残トナーのクリーニングを、クリーニングブレードにより行う場合にクリーニングしにくいといった問題を生じる。また、凝集法によるトナーでモード円形度

10

20

30

40

50



を 0.98 以上にする手段としては、熟成工程での熱エネルギーを高める必要があるが、このような熱を多量に使用するトナーの設計は電力コスト及びトナーの生産性とエネルギー効率とのバランスが悪いために経済的でない。

【0071】

さらに好ましくは、個数基準の円相当径 - 円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの平均円形度が 0.945 乃至 0.980 で、円形度標準偏差が 0.040 以下、より好ましくは平均円形度が 0.955 乃至 0.975 で、円形度標準偏差が 0.040 以下である。

【0072】

< トナーの平均円形度及び超微粉量の測定 >

10

本発明におけるトナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置 FPIA - 3000 型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0073】

【数 1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

20

【0074】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【0075】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1.00 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0076】

本発明において、個数基準のトナー粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径と粒径標準偏差 S D d は、粒度分布の分割点 i での粒径（中心値）を d i、頻度を f i とすると次式から算出される。

30

【0077】

【数 2】

$$\text{円相当個数平均径 } \bar{d}_1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

$$\text{粒径標準偏差 } S D d = \left\{ \sum_{i=1}^n (\bar{d}_1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right\}^{1/2}$$

【0078】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度と円形度標準偏差 S D c は、粒度分布の分割点 i での円形度（中心値）を c i、頻度を f c i とすると、次式から算出される。

40

【0079】

【数 3】

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c_i}) / \sum_{i=1}^m (f_{c_i})$$

$$\text{円形度標準偏差 } S D c = \left\{ \sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2 / \sum_{i=1}^{m-1} (f_{c_i}) \right\}^{1/2}$$

50

## 【 0 0 8 0 】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 1 0 m l を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料約 0 . 0 2 g を加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機 U H - 5 0 型（エスエムテ社製）に振動子として 5 のチタン合金チップを装着したものをを用い、5 分間分散処理を用い、測定用の分散液とする、その際、該分散液の温度が 4 0 以上とならない様に適宜冷却する。

## 【 0 0 8 1 】

トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が 8 0 0 0 個 /  $\mu$  l となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1 0 0 0 個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

10

## 【 0 0 8 2 】

< 2  $\mu$  m 以下の平均粒径 >

前述の F P I A 3 0 0 0 の測定結果の中で円相当径が 2 . 0  $\mu$  m 未満となる粒径量比から求めた。なお、F P I A 3 0 0 0 の測定下限は 0 . 3  $\mu$  m であることから、本願での 2 . 0  $\mu$  m 未満の粒子とは、実質的に 0 . 3  $\mu$  m 乃至 2 . 0  $\mu$  m の範囲の粒子ということになる。

## 【 0 0 8 3 】

本発明に用いるトナーは、本願の範囲になるものであれば特に限定するものではない。トナーの製造方法は公知のものが使用可能であり、特に限定するものではないが、好ましくは水系媒体中でトナー粒度の着色粒子を生成する製造方法が好ましい。例えば、懸濁重合法や乳化凝集法、溶解懸濁法などで達成可能である。

20

## 【 0 0 8 4 】

また、粉碎法によって得られたトナーを機械的な衝撃力や熱処理によって球形化処理する方法も達成可能である。

## 【 0 0 8 5 】

球形化処理する方法は公知の方法、例えば、サフュージョンシステムやスプレードライ装置を用いて高温気流中で加熱処理する方法や機械的衝撃力による処理を用いる方法がある。

30

## 【 0 0 8 6 】

本発明の如き物性を得るためのより好ましいトナーとしては、水系媒体中で凝集する工程を少なくとも有する乳化凝集法によって製造されたトナーである。

## 【 0 0 8 7 】

凝集融着工程とは公知の方法が可能である。例えば水系媒体中に乳化剤の存在下で重合性単量体を乳化重合させて、トナー粒径よりも小さい結着樹脂粒子を用意する。別途分散した離型剤、着色剤等と、結着樹脂粒子を含むトナー構成材料を界面活性剤存在下で分散させておき、そこに無機塩や無機金属塩を滴下することにより界面活性剤の能力を低下させ、トナー粒径に至るまで凝集させる（凝集工程）。その後、樹脂微粒子の T g より若干高い温度で凝集粒子を軽く融着させる（融着工程）。更に、界面活性剤を多量に加えて粒子を安定化させた後に樹脂粒子が完全に融着するのに十分な熱を加え（熟成工程）トナー粒子を得る。

40

## 【 0 0 8 8 】

上記重合体微粒子に用いられる重合体としては、公知の樹脂が用いられる。例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体の単重合体；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 - アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、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

50

- メタクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン - ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - 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の如き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、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独もしくは混合して用いても良い。

【0089】

10

これらの中で、本発明の重合体微粒子に好ましく用いられる重合体としては、スチレン系共重合体とポリエステルユニットを有する樹脂である。

【0090】

スチレン系共重合体に用いる重合性モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。例えば、スチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、- メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如きN - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

20

30

【0091】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-half エステル、マレイン酸エチル-half エステル、マレイン酸ブチル-half エステル、シトラコン酸メチル-half エステル、シトラコン酸エチル-half エステル、シトラコン酸ブチル-half エステル、イタコン酸メチル-half エステル、アルケニルコハク酸メチル-half エステル、フマル酸メチル-half エステル、メサコン酸メチル-half エステルの如き不飽和二塩基酸の-half エステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き - 不飽和酸無水物、該 - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモ

40

50

ノマーが挙げられる。

【0092】

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0093】

本発明ではポリエステルユニットを有する樹脂も好ましく用いられる。

【0094】

上記「ポリエステルユニット」とは、ポリエステルに由来する部分を意味する。ポリエステルユニットを構成する成分としては、具体的には、2 価以上のアルコールモノマー成分と2 価以上のカルボン酸、2 価以上のカルボン酸無水物及び2 価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分が挙げられる。

10

【0095】

本発明に用いられるトナーは、これらのポリエステルユニットを構成する成分を原料の一部とし、縮重合された部分を有する樹脂を用いることができる。

【0096】

例えば、2 価以上のアルコールモノマー成分として、具体的には、2 価アルコールモノマー成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0) - ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、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、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

20

30

【0097】

3 価以上のアルコールモノマー成分としては、例えばソルビット、1, 2, 3, 6 - ヘキサンテトラール、1, 4 - ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、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等が挙げられる。

【0098】

2 価のカルボン酸モノマー成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6乃至18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

40

【0099】

3 価以上のカルボン酸モノマー成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸等が挙げられる。

【0100】

また、その他のモノマーとしては、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類等が挙げられる。

【0101】

50

本発明で用いられる重合体微粒子は、水系溶媒中に乳化分散された微粒子であればよく、上記重合性モノマーを乳化重合して得られた重合体乳化微粒子もしくは、予め重合させておいた重合体を乳化分散させた乳化微粒子が好ましい。

【0102】

乳化重合及び乳化分散で用いられる界面活性剤としては、公知のカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。中でも特にアニオン系界面活性剤を主として用いることが好ましい。

【0103】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。また、アニオン系界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。更に、ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートエーテル、モノデカノイルショ糖、多価アルコール類等が挙げられる。

【0104】

本発明の樹脂微粒子の製造に用いる重合開始剤としては公知の重合開始剤を挙げることができる。具体的には、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2 - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、1, 1 - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、ジメチル - 2, 2 - アゾビスイソブチレート、4, 4 - アゾビス - 4 - シアノバレル酸、2, 2 - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物、アルカリ金属、金属水酸化物、グリニャール試薬等の求核試薬、プロトン酸、ハロゲン化金属、安定カルボニウムイオン等が挙げられる。重合開始剤の濃度は重合性単量体に対して0.1乃至20質量%が好ましく、より好ましくは0.1乃至10質量%である。

【0105】

また、重合体の分子量調整のため、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができる。その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t - ドデシルメルカプタン、2 - メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン、オクタンチオール、ステアリルチオール等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は二種類以上の併用でもよい。

【0106】

また、重合体の分子量調整のため、下記のような架橋剤を用いてもよい。

【0107】

架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコ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, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオ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及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2) - 2, 2

10

20

30

40

50

- ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0108】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0109】

着色剤微粒子に用いられる着色剤としては、公知の染料または/及び顔料が使用される。顔料単独使用でもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。これらの着色剤微粒子は、前記界面活性剤を用い樹脂成分中に乳化分散させることにより得られる。

【0110】

マゼンタトナー用着色顔料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などが挙げられる。

【0111】

マゼンタトナー用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパーレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの塩基性染料が挙げられる。

【0112】

シアントナー用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、7、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62、66；C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。

【0113】

イエロー用着色顔料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属化合物、メチン化合物、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、180、181、185、191、C.I.バットイエロー1、3、20などである。また、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6、ソルベントイエロー162などの染料も使用することができる。

【0114】

10

20

30

40

50

黒色着色剤としては、カーボンブラック、酸化鉄、上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。

【 0 1 1 5 】

本発明のトナーは、これらの重合体微粒子、着色剤微粒子の他にワックスを乳化分散させた微粒子も用いることができる。

【 0 1 1 6 】

用いられるワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニルエステルワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の脂肪酸類とステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等のアルコール類のエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックス及び脂肪酸とアルコールのエステルであるエステル化物が挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラ触媒又はメタロセン触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの〔例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物〕；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。また、パラフィンワックスも好ましく用いられる。

【 0 1 1 8 】

また、上記トナーに用いられるワックスは、示差走査熱量測定（DSC）装置で測定さ

10

20

30

40

50

れる昇温時の吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に存在する最大吸熱ピークのピーク温度が65乃至110の範囲にあることが好ましい。更に好ましくは65乃至105の範囲であり、特に好ましくは65乃至100の範囲である。

#### 【0119】

上記ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が60乃至110の範囲の場合、トナー粒子中での適度な微分散性が達成でき、本発明の効果を発現させるために好ましい。一方、最大吸熱ピークのピーク温度が60未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、逆に最大吸熱ピークのピーク温度が110を超える場合、定着性が悪化する傾向にある。

#### 【0120】

##### < DSC測定条件 >

本発明の樹脂粒子、ワックス、トナー粒子のT<sub>g</sub>は、DSC測定装置(M-DSC TA-インストルメンツ社製)を用いて測定する。測定試料には、6mgを精秤して用いる。精秤した測定試料をアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20乃至200の間で、昇温速度4 /分で常温常湿下で測定を行った。このとき、モジュレーション振幅±0.6、周波数1/minで測定する。そして、得られるリバーシングヒートフロー曲線から、T<sub>g</sub>を計算する。計算は、ベースラインと吸熱による曲線のそれぞれの接線の交点を結ぶ直線の中点を求め、これをT<sub>g</sub>とする。

#### 【0121】

これらの乳化分散微粒子(重合体微粒子、着色剤微粒子、ワックス分散微粒子)の個数平均粒径は0.05乃至3μmが好ましく、更に好ましくは0.1乃至1μm、特に好ましくは0.1乃至0.5μmである。尚、個数平均粒径は、微粒子測定装置(例えばマイクロトラック社製UPA)を用いて測定することができる。粒径が0.05μmより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。

#### 【0122】

これらの乳化分散微粒子は、必要に応じて乳化分散液中に攪拌しながら電解質等の凝集剤を添加し、更に加熱することにより凝集し、微粒子凝集体を形成することができる。

#### 【0123】

次に凝集工程について説明する。

#### 【0124】

用いられる凝集剤としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、好ましくは、一価、或いは二価以上の多価の金属塩を用いると良い。このような塩の具体例としては、NaCl、KCl、LiCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。

#### 【0125】

凝集剤を添加するにあたって、混合分散液の温度は40以下に保つことが好ましい。温度が40を超える条件で電解質を添加すると急速な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低くなる問題が生じる場合がある。更にその後、加熱して凝集粒子を生成させる。攪拌は通常の公知の攪拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンド翼、フルゾーン翼、ダブルヘリカル等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー等を用いることもできる。

#### 【0126】

凝集工程による粒径成長は、実質的にトナー粒子の大きさの粒子が得られるまで行われるが、分散液のpHと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。pHの値は使用する乳化剤の種類、量、目標とするトナーの粒径によって変わるため一義的には定義できないが、アニオン界面活性剤を主に用いる場合には、通常pH2乃至

10

20

30

40

50



6、カチオン界面活性剤を用いるときには、通常pH 8乃至12程度が用いられる。

【0127】

次に、熟成工程について説明する。

【0128】

本発明のトナーは、上記微粒子凝集体を形成する工程のあと、微粒子凝集体の微粒子間に融着を起こさせる熟成工程を経て得る事ができる。

【0129】

即ち、凝集工程に引き続き、凝集工程で得られた微粒子粒子凝集体の安定性を増すために、重合体一次粒子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)より高い温度で所定時間保持することにより、凝集した粒子間に融着を起こさせることができる。熟成工程は、凝集工程に用いた攪拌装置と同様な攪拌装置を用いて行うことができる。

10

次に、後工程について説明する。

【0130】

上記の各工程を経ることにより得られたトナー粒子は、公知の方法に従って固液分離し、トナー粒子を回収し、次いで、これを必要に応じて、洗浄した後、乾燥させることにより得られる。

【0131】

以上の工程を経ることにより、凝集トナーが得られる。

【0132】

また、本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために公知の荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、荷電制御剤の種類や他のトナー構成材料の物性等によっても異なるが、一般に、トナー中に樹脂100質量部当たり0.1乃至10質量部含まれることが好ましく、0.1乃至5質量部含まれることがより好ましい。このような荷電制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

20

【0133】

上記負帯電性荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が利用できる。正帯電性荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が利用できる。荷電制御剤はトナーに対して内添しても良いし外添しても良い。

30

【0134】

特に、上記荷電制御剤としては、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる芳香族カルボン酸金属化合物が好ましい。

【0135】

本発明においては、トナーの性能を向上させる目的で、トナー粒子に、流動化剤、転写助剤、帯電安定化剤などの外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機で混合して用いることができる。

40

【0136】

流動性付与剤としては、金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン等)が好適に用いられる。これらは疎水化処理を行ったものがより好ましい。研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロム等)、窒化物(窒化ケイ素等)、炭化物(炭化ケイ素等)、金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等)が好適に用いられる。滑剤としては、フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等)、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等)が好適に用いられる。荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等)、カーボンブラック等が好適に用いられる。

50

例えば乾式製法シリカとしては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。

その粒径は、平均の一次粒径として0.001乃至2  $\mu\text{m}$ の範囲内であることが望ましく、特に好ましくは、0.002乃至0.2  $\mu\text{m}$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

また酸化チタン微粉末であれば、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタン微粒子が用いられる。結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

そしてアルミナ微粉末であれば、パイヤー法、改良パイヤー法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火焰分解法により得られるアルミナ微粉体が用いられる。結晶系としては、 $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、 $\delta$ -型、 $\epsilon$ -型、 $\zeta$ -型、 $\eta$ -型、 $\theta$ -型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いられ、 $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、 $\delta$ -型、 $\epsilon$ -型、 $\zeta$ -型、 $\eta$ -型、 $\theta$ -型、混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

該微粉体は、その表面がカップリング剤やシリコンオイルによって疎水化処理をされていることがより好ましい。

上記微粒子の表面の疎水化処理方法は、微粒子と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的、または物理的に処理する方法である。

上記疎水化処理方法として好ましい方法は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子を有機ケイ素化合物で処理する方法である。そのような方法に使用される有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\gamma$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\gamma$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

該微粒子の含有量は、トナー１００質量部に対して０．８乃至８．０質量部であることが好ましく、１．０乃至４．０質量部であることがより好ましい。これらの添加剤は、単独で使用しても良いし、複数を併用しても良い。

更に、本発明のトナーは、以下の構成を有することにより、高耐久性、高画質性を得ることができる。

本発明のトナーとして、さらに好適な条件としては、トナーの圧縮強度が7.0乃至2

40

0.0 MPaであり、より好ましくは、13.0乃至19.0 MPaである。

【0147】

圧縮強度とは、微小圧縮試験機により測定することによって得られ、トナーを構成するトナー粒子毎に個別に圧力を印加した状態における強靱性（耐ストレス性）を示す値である。この値は、トナー粒子の弾性圧縮領域が変化した強度として得られるものである。弾性圧縮領域とは、荷重負荷と共にほぼ直線的にトナーが圧縮され、荷重によって降伏することなく、その弾性によって可逆変形可能な領域である。したがって、圧縮強度とはトナー内部構造の破壊が生じる強度を測定しているものであると考えている。

【0148】

乳化凝集トナーでは、一次粒子を凝集させた後に加熱攪拌する熟成工程を取るのが一般的である。この熟成工程では凝集した粒子の界面を溶かし、トナー粒子1粒あたりの破壊強度を高くすることを目的の1つとして行うものである。

【0149】

本発明においてはトナーの圧縮強度を測定することで、この熟成工程後のトナーの熟成度合いを定量的に得ることができる。

【0150】

具体的には、温度21乃至23℃、相対湿度45乃至65%RHで、最大試験荷重9.8 mN、負荷速度0.89 mN/secの測定条件で個数平均粒径が±20%の範囲内にある任意のトナー粒子10個の微小圧縮強度を各々測定する。測定結果は、結果の信頼性を増すために、誤差の多く含まれる可能性の高い最も大きい2個の測定値および最も小さい2個の測定値を除いた合計6個の測定値の算術平均値を求めることによって得られる。

【0151】

圧縮強度が7.0 MPa未満である場合には、トナーに十分な粉碎強度が得られず、その結果、トナー担持体およびトナー層規制部材によって摩擦帯電作用を与える際に生じる圧力によりトナーが破碎（割れ、欠け）されてしまう。このことに起因して画像形成装置の構成要素に汚れが付着することとなるため、非磁性一成分現像方式によって安定して高い品質の画質を得ることができない。一方、圧縮強度が20.0 MPaを超える場合には、トナーの変形性が低くなり、その結果、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用によって加えられる圧力によりトナーに生じる部分的な欠けに起因して微粉が発生する。この微粉による汚れが画像形成装置の構成要素に付着することとなるため、非磁性一成分現像方式によって安定して高い品質の画質を得ることができない。

【0152】

圧縮強度の標準偏差が1以上である場合には、トナー粒子間における圧縮強度のバラツキが大きくなり、トナー層規制部材等の圧接力がかかる部分において、圧縮強度の弱いトナー粒子が粉碎（割れたり、欠けたりすること）される。これにより発生したトナー微粒子（トナー微粉）がトナー担持体やトナー層規制部材に固着する。そして、この固着部を核として、固着部において更にトナー微粒子の融着が進み、この固着部が大きくなり画像上の白スジやベタ画像部での追従不良の要因となる。このように、トナーの圧縮強度（平均値）が良好な範囲にあっても一部に圧縮強度が小さい（割れやすい）トナー粒子が存在すると、このトナー粒子の粉碎が原因となって許容できないレベルまで画像劣化するという問題が発生する。

【0153】

また、圧縮強度の標準偏差は、1.20以下であることが好ましい。

【0154】

トナーの圧縮強度の標準偏差は、トナー粒子の硬さバラツキを表すものである。この硬さバラツキが大きいと、凝集トナーの熟成工程内で不均一な部分が存在するか、熟成工程が不十分である。このような場合は、例えば、弱いトナー粒子が割れることで、トナー担持体表面汚染を生じ、トナー担持体表面汚染によるカブリなどの画像弊害を生じるために好ましくない。

【0155】

10

20

30

40

50

本発明における各項目の測定は、具体的に以下の方法で行った。

【0156】

< 圧縮強度およびその標準偏差の測定 >

微小圧縮試験機（島津製作所社製「MCPM-500PC」）を用い、温度21乃至23、相対湿度50%RHの測定環境下において、50μm径の平面圧子、下部加圧板はSKS平板によって最大試験荷重9.8mN、負荷速度0.89mN/secの測定条件でトナーの圧縮強度測定を行った。

【0157】

トナーの圧縮強度は、トナー粒子を連続的に圧縮し、粒子が破断する力を測定した。なお、明確な破断が確認できない場合は、応力-変位曲線の傾きが変わる点を粒子破断とした。

10

【0158】

なお、トナーの圧縮強度測定に用いたサンプルは個数平均粒径が±20%の範囲内にある任意のトナー粒子であり、サンプル数は粒子10個である。これらのトナーを各々測定し、この測定値のうちの最も大きい2個の測定値および最も小さい2個の測定値を除いた合計6個の測定値の算術平均値を圧縮強度として算出した。また、この測定値のうちの最も大きい2個の測定値および最も小さい2個の測定値を除いた合計6個の測定値のばらつきから、圧縮強度の標準偏差を算出した。

【0159】

< 樹脂分散液中の樹脂粒子平均粒径 >

20

また、乳化凝集トナーで使用する凝集前の樹脂微粒子分散液の中心径（メジアン径）は、1μm以下であることが好ましく、より好ましくは50乃至400nm、さらに好ましくは70乃至350nmの範囲が適当である。

【0160】

ここで、樹脂微粒子の中心径（メジアン径）は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）で測定することができる。

【0161】

以下に本願発明で使用可能なトナー担持体について述べる。

【0162】

本発明で最も特徴ある部分は、トナー担持体の表層材料にポリエーテルポリウレタン樹脂とアクリル樹脂成分からなる樹脂が特定の比率の範囲で用いられている点にある。

30

【0163】

ここでいうポリエーテルポリウレタン樹脂とは、骨格中にエーテル成分とウレタン成分とが結合して高分子量化した樹脂のことである。

【0164】

本発明のトナー担持体は該表面層が下記a)、b)を含有し、かつ表面層中の全樹脂成分におけるb)の含有率が0.1質量%以上5.0質量%以下であることを特徴とする。

a) 少なくとも、ポリプロピレングリコール、及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格を有するポリエーテルポリウレタン樹脂

b) アクリル樹脂

40

【0165】

樹脂(a)のポリエーテルポリウレタン樹脂について説明する。

【0166】

ウレタン樹脂は主骨格として導入する樹脂種により極性及び機械的物性が変化する。中でもポリプロピレングリコールユニット、またはポリテトラメチレングリコールユニットを主骨格とするウレタン樹脂は柔軟性に優れる。そして、一般的に高極性であるウレタン樹脂の中でも比較的低極性であり、アクリル樹脂との相溶性において最も適切な8.4以上8.9以下のSP値とすることが容易である。それに対し、ポリエチレングリコールはポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールに比べ高極性になりやすく、また親水性も増すため、高温高湿環境下における物性変動により、耐固着性が大きくなる

50

場合がある。

【0167】

このようなポリエーテルポリウレタン樹脂は、ポリエーテルポリオールやウレタン化ポリエーテルポリオールをイソシアネートと反応させることにより得られるが、ウレタン結合の含有量を調整し、機械的強度を低下させない程度にポリエーテル成分の含有量を高くすることにより、より柔軟で低極性にすることが可能となる。

【0168】

具体的にはトナー担持体のポリエーテルポリウレタン樹脂中のポリプロピレングリコール骨格及び／またはポリテトラメチレングリコール骨格の含有率を60質量%以上85質量%以下とすることが好ましい。さらに、65質量%以上80質量%以下とすることがさらに好ましい。

10

【0169】

上記ポリプロピレングリコール及び／またはポリテトラメチレングリコールの含有量が60質量%未満の場合、硬い樹脂になるために、屈曲に対して柔軟性がなくなり、トナー担持体表層部分が剥れたり、圧縮永久歪みを生じたりする。このため現像容器の保存中に、このようなトナー担持体表面の劣化が影響して、対応する部分の画像上に部材当接の跡が残る問題を生じるために好ましくない。特に、トナーの圧縮強度が7.0よりも低いような場合においては、このような硬い表層樹脂による強いストレスに耐えられずにトナーの割れを容易に生じる。このようにして割れたトナーは、トナー担持体表面汚染を生じることで、トナー汚染による画像弊害を生じるために好ましくない。

20

【0170】

一方、上記ポリプロピレングリコール及び／またはポリテトラメチレングリコールの含有量が85質量%超の場合、トナー担持体表面の粘着性が高くなるため、トナー担持体表面にトナー汚染物質が蓄積されやすくなり、例えば、現像耐久性において弊害を生じるために好ましくない。

【0171】

特に、このようなトナー担持体表面へのトナー汚染物質の蓄積は、トナーの粒径が3  $\mu$ m以下になるときや、円相当粒径2.0  $\mu$ m未満の割合S(T)15.0%を超えるとときに、より顕著になる傾向がある。さらに、モード円形度の低いときは、トナー担持体表面のトナー汚染が悪化する。

30

【0172】

ポリオール成分と反応させる架橋剤としてのイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

【0173】

エチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の如き脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネートの如き脂環式ポリイソシアネート；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-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(MDI)及びこれらの共重合体や、そのブロック体がある。

40

【0174】

次に樹脂(b)のアクリル樹脂について説明する。

【0175】

本発明のトナー担持体表層に含有されるアクリル樹脂は、少なくとも構成単位(モノマー)として、メタクリル酸メチル(MMA)、スチレン、メタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)、メタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)を含有することがトナーとの摩擦帯電において良好な特性を発現するために好ましい。

【0176】

そこで、トナー担持体の表面層に、メタクリル酸メチル(MMA)、スチレン、メタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)、メタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)な

50

どのアクリル成分を有することで、このようなトナーの迅速帯電を達成することが可能になる。このようにトナーが迅速帯電する結果、例えば高印字ベタ画像を連続で出力する場合のトナー濃度において、トナー担持体上へのトナーコートが安定化することで、均一性に優れたベタ画像出力が達成できるようになる。

【0177】

さらにトナーとトナー担持体表面層を組み合わせることで得られる帯電安定性によって、ベタ画像後に中間調画像を出力したときに現像ゴーストが発生しにくくなるという効果が得られる。

【0178】

一般的にアクリル樹脂とメタクリル樹脂を比較すると、メタクリル樹脂の方が、ガラス転移温度が高くなる。これはビニル結合部位の炭素にメチル基が入ることによる分子構造起因の特性によるものである。上述のようにトナー担持体表面層にメタクリル成分を含有することで、トナー帯電付与性とトナー担持体表面のタック性を両立可能になる。

【0179】

更に、アクリル樹脂を含むことでトナー中の微粒子、例えばトナーの2  $\mu\text{m}$ 未満の粒子が18%程度まで多くあっても使用可能なトナー担持体となる。

【0180】

本発明のトナー担持体表層樹脂は、ウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分を少なくとも含有し、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計が全アクリル樹脂の全構成単位に対して50%以上90%以下であるアクリル樹脂であることが帯電付与性及びトナー担持体表層汚染の観点から好ましい。さらに、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計が全アクリル樹脂の全構成単位に対して70%以上90%以下であることがより好ましい。

【0181】

メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計が全アクリル樹脂の全構成単位に対して50%以下では、ガラス転移点が低下しトナー表層へのトナー成分の粘着性が高まることで、耐久後半のトナー担持体特性が低下するために好ましくない。

【0182】

更に、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンのモル比の合計が全アクリル樹脂の全構成単位に対し90%超では、帯電安定性が悪化する。特にトナーの粒度分布測定において、個数基準の変動係数CVが15.0以上であったり、円相当粒径2.0  $\mu\text{m}$ 未満の割合S(T)が18.0%以上である場合はゴースト特性の悪化が著しいために好ましくない。

【0183】

アクリル樹脂はウレタン樹脂に比べ、一般的に低極性である。そのため高極性であるウレタン樹脂と相分離や極端な表面局在化を生じやすい。しかしトナー担持体の表面層として用いる場合、膜の硬度上昇や基材密着性の低下を避け、高次元で諸性能を満足するため、ポリウレタン原料とアクリル樹脂の極性差やTgや分子量を厳密に制御する必要がある。

【0184】

アクリル樹脂のTgは30以上70以下であることが好ましく、45以上70以下であることがより好ましい。

【0185】

Tgが30未満になるとアクリル樹脂の含有量に関わらず、高温高湿環境下でのトナーとの耐固着性が低下し、また画像形成時にトナー融着を生じやすくなる場合がある。また、Tgが70を超えるとトナー担持体の表面硬度が上昇し、多数枚耐久性の低下を引き起こす場合がある。

【0186】

なお、本願での樹脂成分のSP値の測定は以下のように行った。

【0187】

溶剤を完全に揮散させた樹脂サンプル 0.5 g を 100 ml ビーカーに秤量し、良溶媒 10 ml を、ホールピペットを用いて加え、十分に攪拌溶解した。次に 50 ml ビュレットを用いて貧溶媒を滴下し、白濁を生じた点の滴下量を測定した。

#### 【0188】

良溶媒としてはアセトン及び 1,4-ジオキサンを、貧溶媒としては n-ヘキサン及びイオン交換水を用いた。SP 値は次式のように計算した。測定は 3 回行い、平均値を SP 値とした。

$$= (V_{m1} / 2 \quad m1 + V_{mh} / 2 \quad mh) / (V_{m1} / 2 + V_{mh} / 2)$$

$$V_m = V_1 \quad V_2 / (1 \quad V_2 + 2 \quad V_1)$$

$$m = 1 \quad 1 + 2 \quad 2$$

$V_i$  : 溶媒のモル体積 (ml / mol)

$i$  : 濁点における各溶媒の体積分率

$i$  : 各溶媒の SP 値

$m1$  : 低 SP 貧溶媒混合系

$m_h$  : 高 SP 貧溶媒混合系

(参考文献「J. P. S. A - 1, 5, 1671 - 1681 (1967), SUH C L A R K E」)

#### 【0189】

また、アクリル樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 30,000 以上 100,000 以下であることが好ましく、更に、45,000 以上 90,000 以下であることが好ましい。 $M_w$  が 30,000 未満であると、 $T_g$  と SP 値が適正な範囲にあってもアクリル含有樹脂の低分子成分の影響を受けて高温高湿環境下で十分な耐トナー固着性が得られにくくなるため問題となる。一方、 $M_w$  が 100,000 を超えると弾性層との密着性が低下する場合があるため問題となる。

#### 【0190】

アクリル樹脂の  $T_g$  と SP 値、及び重量平均分子量の 3 要素はトナー担持体表面層に用いるためには特に重要であり、このうち何れかが好ましい範囲を外れると最適な性能を得るのが難しくなる。アクリル樹脂の諸物性をこのような現像ローラとして好ましい範囲にするために、モノマー種の選択が重要である。

#### 【0191】

具体的にはメタクリル酸メチル (MMA)、メタクリル酸エチル (EMA)、スチレン、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、アクリロニトリル、アクリルアミドを好適に用いることができる。先に述べたように長鎖アルキル基を有するモノマーや、フッ素、シリコン成分を有するモノマーはアクリル樹脂の  $T_g$ 、SP 値を大幅に低下させる場合がある。

#### 【0192】

メタクリル酸メチル (MMA)、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、スチレンはアクリル樹脂の適正な物性範囲を得るために特に好ましい。また、HEMA の如き水酸基を含有するモノマーユニットを含まないアクリル樹脂は、ウレタン樹脂の架橋反応時にイソシアネートと反応することがないため、膜の硬度上昇を起こしにくく、より好ましい。

#### 【0193】

更に、本発明のトナー担持体表面層を構成する (a) ポリエーテルポリウレタン樹脂および / または (b) アクリル樹脂中に添加剤を加えても良い。添加剤を加える方法は、特に限定されず、予め (a) ポリエーテルポリウレタン樹脂および / または (b) アクリル樹脂中に加えることが好ましい。添加剤の具体例としては、下記のもの挙げられる。

安定剤：ヒンダードフェノール系、ヒドラジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、オキザリックアシッドアニリド系またはヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。

10

20

30

40

50

難燃剤：ハロゲン系、リン系、窒素系等の有機系難燃剤および金属水酸化物系、金属炭酸化物系、アンチモン酸化物系等の無機系難燃剤などが挙げられる。これらは2種以上を併用しても良い。

充填剤：タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、雲母等の無機系充填剤および樹脂粉末等の有機系充填剤などが挙げられる。

可塑剤：フタル酸エステル、脂肪族2塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、石油樹脂、塩素化パラフィンなどが挙げられる。

顔料：酸化チタン、カーボンブラック等の無機系顔料およびフタロシアニンブルー等の有機系顔料などが挙げられる。

#### 【0194】

10

これらの中で、本発明のトナー担持体表面層に導電性を付与するために導電性付与剤が含有されることが好ましい。非磁性一成分現像の場合、トナー担持体上にトナーを薄層にコートするが、このとき前述のトナー表面とトナー担持体表面の両者間で電子の授受を行うことで、トナーにはネガ性の電荷を付与し、トナー担持体表面はポジ性の電荷が蓄積される。このトナー担持体表面層に適切な導電性が付与されることで、トナー担持体表面のポジ電荷が電流としてトナー担持体基層からトナー担持体の芯金部分、さらには本体の高圧電源へと流れることでトナー担持体表面に電荷が蓄積することなく、連続的な帯電が可能になる。

#### 【0195】

そこで、本発明のトナー担持体表面の体積抵抗率を $10^6$ 乃至 $10^{13}$  c m、特に $10^7$ 乃至 $10^{11}$  c mとすることで、トナーへの帯電性付与を適切に行うことができる。

20

#### 【0196】

トナー担持体表面の体積抵抗率が $10^6$  c mより小さいと電圧印加により現像部材が破壊する場合があります、現像を行うことが困難になる。一方、トナー担持体表面の体積抵抗率が $10^{13}$  c mより大きいとトナーへの帯電付与能力が低下して、濃度不足やカブリ、高印字連続画像での濃度追従不良といった問題を生じるために好ましくない。この体積抵抗率の調節は、この当接部を構成する上記ウレタン変性アクリル樹脂を含む材料中に導電性粒子等の導電材を添加することにより行うことができ、導電性粒子としては、カーボンブラック、酸化スズや酸化チタン等の金属酸化物粒子等を用いることができるが、特に、カーボンブラックが好ましく使用される。

30

#### 【0197】

カーボンブラックの表面層4中の含有量は、表面層を形成する基体樹脂100質量部に対して、10乃至50質量%であることが、現像ローラとしての導電性を好ましい範囲にすることができるため好ましい。使用するカーボンブラックの個数平均粒径およびDBP吸油量に特に制限はないが、皮膜強度と導電付与性の点から、個数平均一次粒子径が15乃至50 nmであり、DBP吸油量が70乃至150 ml / 100 gであることが好ましい。

#### 【0198】

トナー担持体の表面状態としては、その表面粗度Ra (μm)を0.2乃至3.0となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗度Raはトナー搬送能力及びトナー帯電能力と相関する。該トナー担持体の表面粗度Raが3.0を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電均一性が悪化しハーフトーンの均一性が悪化するなど、画質の向上は望めない。

40

#### 【0199】

また、トナー担持体の表面粗度Raが3.0を超え、且つ、トナー粒径が小さい場合や、円相当粒径2.0 μm未満の割合が多い場合には、トナー担持体上へのトナーの過剰供給を生じて、カブリや、画像濃度が不安定になる問題を生じるために好ましくない。

また、本発明は、(a)ポリエーテルポリウレタン樹脂の架橋反応前におけるポリウレタン原料のSP値と(b)アクリル樹脂のSP値との差が0.1以上0.9以下であり、かつ全樹脂成分における(b)アクリル樹脂の含有率が0.1質量%以上5.0質量%以下

50



であることが好ましい。

【0200】

ここで、本発明における (a) ポリエーテルポリウレタン樹脂と (b) アクリル樹脂の S P 値の差とは、

〔 (a) ポリエーテルポリウレタン樹脂の架橋反応前におけるポリウレタン原料の S P 値 〕 - 〔 (b) アクリル樹脂の S P 値 〕

を指すものである。

【0201】

ウレタン樹脂の架橋反応前におけるポリウレタン原料の S P 値とアクリル樹脂の S P 値との差が 0.9 を超えると、層分離による外観不良や極端な界面への偏在により基材密着性を低下させる場合がある。また S P 差が 0.1 以下の場合、トナーの融着や他部材との固着を起こす場合がある。アクリル樹脂の S P 値の方が大きい場合は不相溶による外観不良生じる。またトナー担持体の外観不良だけでなく、トナー担持体表面のトナーコートが不均一になる。トナー担持体表面のトナーコートが不均一になることで印字濃度が不安定になるといった印字弊害を生じるため好ましくない。

10

【0202】

さらに、本願のトナー担持体表層を構成する表層樹脂中のアクリル樹脂の S P 値は 7.5 以上 8.6 以下とすることが好ましく、さらに、S P 値は 7.7 以上 8.5 以下がより好ましい。アクリル樹脂の S P 値が 7.5 以下では、アクリル樹脂と併用する (a) ポリオールポリウレタン樹脂に対する相溶性が低下して基層と表層樹脂との極性差が大きくなり、層分離による耐久性の悪化や放置でのトナー担持体表層の割れを生じるために好ましくない。

20

【0203】

また、S P 値が 8.5 以上では、(a) ポリオールポリウレタン樹脂中に (b) アクリル成分が馴染みすぎるために、トナー担持体の再表層にアクリル成分が露出しにくくなる。このため、トナーに対する摩擦帯電特性が悪化し、アクリル樹脂を含有することによる本願の効果が低下するために問題である。

【0204】

特に、トナーのモード円形度が 0.94 未満トナーとの組み合わせでは、摩擦帯電が不均一になりやすいために画像カブリを生じるト行った問題を生じる。

30

【0205】

本発明でのアクリル樹脂はモノマー種の選択により極性の制御が容易である。長鎖アルキル基を有するモノマーユニットを高い比率で含有するものは、T g を大幅に低下する他に、S P 値が低くなるため、トナー担持体として好適なウレタン樹脂成分との極性差が大きくなり、層分離による外観不良を引き起こしたり、シリコンゴムの如き低極性な弾性層との密着性低下を引き起こしたりする場合がある。

【0206】

また、このようなトナー担持体表面の不良とあわせて、トナーの圧縮強度が低いと、使用中にトナーの割れを生じ、割れたトナーによってトナー担持体表面汚染を生じる。このトナー担持体表面汚染により、印字品質の低い画像となったり、現像スジなどの画像弊害を引き起こしたりするために好ましくない。

40

【0207】

アクリル樹脂の含有量に関しては、全樹脂成分における樹脂 (b) の含有率が 0.1 質量% 未満ではアクリル樹脂添加効果が充分得られない場合があり、5.0 質量% を超えると、膜の硬度上昇や弾性層との密着性の低下を招く恐れがある。

【0208】

トナー担持体の表面粗度 R a を 3.0 以下にすることでトナー担持体表面のトナーの搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなるため、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。一方、表面粗度 R a が 0.2 よりも小さくなると、トナーコート量の制御が難しく

50

なり、濃度が低下するといった問題を生じる。

【0209】

本発明において、トナー担持体の表面粗度  $R_a$  は、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコダ SE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ  $a$  として 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を  $y = f(x)$  で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル ( $\mu m$ ) で表したものを言う。

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

【0210】

トナー担持体の表面粗度  $R_a$  の調整は、粗さ制御用微粒子を添加することによって達成可能である。粗さ制御用微粒子としては、体積平均粒径が 1 乃至 20  $\mu m$  であることが好ましく、さらに、2 乃至 16  $\mu m$  であることが好ましい。粗さ制御用微粒子が 1  $\mu m$  未満では、表面粗さを制御するには小さすぎるために問題がある。

【0211】

一方、粗さ制御用微粒子が 20  $\mu m$  以上では、粗し粒子の効果が十分に得られるものの、トナー担持体表面凹凸が強すぎるため、トナー中の比較的小粒径成分がその凹凸部分に蓄積しやすくなる。このようなトナー担持体表面へのトナー成分の蓄積は、トナー担持体の表面特性を変化させ、特にトナーへの帯電付与特性を悪化させるために本願の迅速帯電性に由来する効果が得られなくなるため好ましくない。

【0212】

トナー担持体表面層に添加する粗さ制御用微粒子の添加量としては、表面層の樹脂固形分 100 質量% に対し、1 乃至 50 質量% であることが粗さ制御粒子の特性を発現し、且つ、トナー担持体表面へのトナー成分の蓄積を抑制する点で好ましい。

【0213】

また、トナー担持体表面層に添加する粗さ制御用微粒子の添加量が 50 質量% を超えると表面のトナー搬送力が高すぎるために、トナー供給が過剰になることで、トナー漏れやトナーの帯電不良による画像カブリを生じるために好ましくない。

【0214】

さらに、粗さ制御用微粒子の成分としてはポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂を用いることができる。

【0215】

本発明のトナー担持体表層を形成する表層樹脂の厚さは 3  $\mu m$  以上 20  $\mu m$  未満、特に 5  $\mu m$  以上 15  $\mu m$  未満とすることが好ましい。トナー担持体表層樹脂の厚さが 3  $\mu m$  未満の場合、樹脂層の厚み変動したときの帯電付与能力のムラが大きくなるため均一な画像形成が困難になるために好ましくない。一方、樹脂層の厚さが 20  $\mu m$  以上の場合、基層部分との接着界面にかかるストレスが強まるため、表層部分の剥離の危険性が高まるために好ましくない。

【0216】

本発明のトナー担持体 1 は、図 1 に示すように、円柱状または中空円筒状の導電性軸芯体 2 の外周面に弾性層 3 が固定され、この弾性層 3 の外周面に表面層 4 が積層された導電性部材から構成される。導電性軸芯体 2 は、導電性部材の電極および支持部材として機能するもので、アルミニウム、銅合金、ステンレス鋼の如き金属または合金；クロム、又はニッケルで鍍金処理を施した鉄；導電性を有する合成樹脂の如き導電性の材質で構成される。軸芯体の外径は通常 4 乃至 10 mm の範囲とする。

【0217】

弾性層 3 は、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを過不足なく供給することができるように、適切なニップ幅とニップ圧をもって感光体に押圧されるような硬度や弾性をトナー担持体に付与するものである。この弾性層は、通常ゴム材の成型体により形成され

10

20

30

40

50

る。上記ゴム材としては、従来の導電性ゴムローラに用いられている種々のゴム材を用いることができる。ゴム材に使用するゴムとしては、以下のものが挙げられる。エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム（EPDM）、アクリルニトリル・ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、天然ゴム（NR）、イソpreneゴム（IR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、NBRの水素化物、ウレタンゴムが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。この中でも、特にセット性能の観点からシリコーンゴムを用いることが好ましい。シリコーンゴムとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルトリフルオロプロピルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリフェニルビニルシロキサン、これらポリシロキサンの共重合体が挙げられる。

10

#### 【0218】

弾性層3中には、導電性付与剤が含有されており、さらに非導電性充填剤、架橋剤、触媒の如き各種添加剤が適宜配合される。導電性付与剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アルミニウム、銅の如き導電性金属；酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタンの如き導電性金属酸化物の微粒子を用いることができる。このうち、カーボンブラックは比較的容易に入手でき、良好な帯電性が得られるので好ましい。非導電性充填剤としては、シリカ、石英粉末、酸化チタン、酸化亜鉛又は炭酸カルシウムが挙げられる。架橋剤としては、ジ・t・ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン又はジクミルパーオキシドが挙げられる。

#### 【0219】

20

弾性層3の体積固有抵抗値は、100Vの直流電圧印加時で $10^3$ 乃至 $10^8$ ・cmの範囲にあることが好ましい。例えば、導電性付与剤としてカーボンブラックを用いる場合は、ゴム材中のゴム100質量部に対して15乃至80質量部配合される。また、弾性層3の厚さは2.0乃至6.0mmの範囲にあることが好ましく、3.0乃至5.0mmの範囲にあることがより好ましい。

#### 【0220】

表層樹脂4の形成方法としては、特に限定されるものではないが、塗料によるスプレー、ディップコート、またはロールコートが挙げられる。ディップコート塗工は、特開昭57-5047号広報に記載されているような浸漬槽上端から塗料をオーバーフローさせる方法により表層樹脂を形成する手法が簡便で生産性に優れる。

30

#### 【0221】

以下本発明に好適な画像形成方法について述べる。

#### 【0222】

本発明の画像形成方法は、複数の静電荷像担持体を用い、各静電荷像担持体が異なる色相のトナーを用いて顕像化した潜像を、中間転写体を用い/あるいは用いずに転写材上に転写し、さらに転写材上の未定着画像を定着する画像形成方法である。

#### 【0223】

本発明に好適に使用可能な画像形成方法の具体例について、図を用いて説明する。

#### 【0224】

図3は、非磁性一成分画像形成装置の一例である。

40

#### 【0225】

図3において、現像装置10は、一成分トナーとして非磁性トナー8を収容した現像容器と、現像容器内の長手方向に延在する開口部に位置し感光体5と対向設置された現像ローラ6とを備え、感光体5上の静電潜像を現像して顕像化像（トナー像）を形成するようになっている。12は感光体5に接触して直接帯電を行う一次帯電部材を示す。

#### 【0226】

図3では、複数の静電潜像担持体を有する画像形成装置をインライン状に配置し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色トナーで静電潜像を顕像化し、これらを転写材（記録紙）上に逐次転写し、定着することで4色合成してフルカラー画像を得るものである。

50

## 【 0 2 2 7 】

図 3 に示すように、プリンターには図示しない回転機構により回転される感光体 5 が備えられ、感光体 5 の周りには、感光体 5 の表面を所定の極性・電位に帯電させる帯電装置 1 2 と、帯電された感光体 5 の表面に画像露光を行って静電潜像を形成する、不図示の画像露光装置とが配置される。更に感光体 5 の周りには、形成された静電潜像上にトナーを付着させて現像する本発明の現像ローラ 6 を有する現像装置 1 0 が配置される。さらに、紙 2 2 にトナー像を転写した後、感光体 5 上をクリーニングする装置 1 3 が設けられる。

## 【 0 2 2 8 】

紙 2 2 の搬送経路上には、転写されたトナー像を紙 2 2 上に定着させる定着装置 1 5 が配置される。

10

## 【 0 2 2 9 】

なお、加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラを基本構成とする熱ローラー方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

## 【 0 2 3 0 】

ここで、感光体 1 0 9 とトナー担持体 1 0 2 の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像ニップ幅は 0 . 2 乃至 8 . 0 mm が好ましい。0 . 2 mm 未満では現像量が不足して満足な画像濃度が得られにくく、転写残トナーの回収も不十分となりやすい。8 . 0 mm を超えてしまうと、トナーの供給量が過剰となり、カブリが生じやすく、また、感光体の摩耗が顕著となる傾向にある。

20

## 【 0 2 3 1 】

トナーコート量は現像ブレード 1 0 1 により制御されるが、この現像ブレード 1 0 1 はトナー層を介してトナー担持体 1 0 2 に接触している。この時の接触圧は、4 . 9 乃至 4 9 N / m ( 5 乃至 5 0 g f / c m ) が好ましい範囲である。4 . 9 N / m よりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリが生じる原因となる。一方、4 9 N / m よりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレードあるいはトナー担持体へのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

## 【 0 2 3 2 】

規制部材の自由端部は、好ましい N E 長（現像ブレードのトナー担持体に対する当接部から自由端までの長さ）を与える範囲であればどのような形状でもよく、例えば断面形状が直線状のもの以外にも、先端近傍で屈曲した L 字形状のものや、先端近傍が球状に膨らんだ形状のもの等が好適に用いられる。

30

## 【 0 2 3 3 】

現像ブレード 1 0 1 を構成する弾性の規制部材には、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR の如きゴム弾性体、ポリエチレンテレフタレート of 如き合成樹脂弾性体、ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

## 【 0 2 3 4 】

また、弾性の規制部材とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当たるように貼り合わせたり、コーティングしたりしたものが好ましい。

40

## 【 0 2 3 5 】

更に、弾性の規制部材中に有機物や無機物を添加することも良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウイスキー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含むさせることも好ましい。

50

## 【 0 2 3 6 】

またさらに、規制部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

## 【 0 2 3 7 】

帯電部材としては、非接触式のコロナ帯電器と、ローラ等を用いる接触型の帯電部材がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のためには、接触方式のものが好ましく用いられる。

## 【 0 2 3 8 】

図 1 で用いている一次帯電部材 1 1 0 は、中心の芯金 1 1 0 b とその外周を形成した導電性弾性層 1 1 0 a とを基本構成とする帯電ローラである。帯電ローラ 1 1 0 は、静電潜像担持体一面に押圧力を持って当接され、静電潜像担持体 1 0 9 の回転に伴い従動回転する。

10

## 【 0 2 3 9 】

帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が 4 . 9 乃至 4 9 0 N / m ( 5 乃至 5 0 0 g f / c m ) で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを印加電圧として用いた時には、交流電圧 = 0 . 5 ~ 5 k V p p 、交流周波数 = 5 0 H z 乃至 5 k H z 、直流電圧 =  $\pm 0 . 2 \sim \pm 1 . 5$  k V であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 =  $\pm 0 . 2 \sim \pm 5$  k V である。尚、ドラムの削れ量を抑制できるために、印加電圧として直流電圧のみを用いる場合の方がより好ましい。その他の接触帯電手段としては、帯電プレートを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が不必要であり、またオゾンの発生が低減するといった点で優れている。接触帯電手段としての帯電ローラおよび帯電プレートの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、P V D F ( ポリフッ化ビニリデン ) 、 P V D C ( ポリ塩化ビニリデン ) などが適用可能である。

20

## 【 0 2 4 0 】

なお、中間転写ベルトを用いて多重トナー像を記録材に一括転写することも可能である。中間転写ベルトの構成について、図 4 に示す。

## 【 0 2 4 1 】

30

図 4 に示される画像形成装置においては、第 1 , 第 2 , 第 3 及び第 4 の画像形成が並設されており、各画像形成部はそれぞれ専用の静電潜像担持体、いわゆる感光ドラム 1 を具備している。

## 【 0 2 4 2 】

感光ドラム 1 の外周側には、帯電手段 2 、潜像形成手段 2 及び 2 3 d 、現像手段 4 1 イエロー、4 2 シアン、4 3 マゼンタ、4 4 ブラック、転写手段 ( 転写用放電手段 ) 3 0 、ならびにクリーニング手段 1 3 が配置されている。

## 【 0 2 4 3 】

静電潜像担持体 ( 感光ドラム ) 1 上に形成担持されたトナー画像は、感光ドラム 1 と中間転写ベルト 5 とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラ 3 1 2 から中間転写ベルト 5 に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト 5 の外周面に順次一次転写される。3 1 1 は中間転写ベルト 5 を掛け渡すローラである。

40

## 【 0 2 4 4 】

感光ドラム 1 から中間転写ベルト 5 への第 1 ~ 第 4 色のトナー画像の順次重畳転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性で、バイアス電源 3 0 から印加される。

## 【 0 2 4 5 】

感光ドラム 1 から中間転写ベルト 5 への第 1 ~ 第 3 色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ 7 は中間転写ベルト 5 から離間することも可能である。

## 【 0 2 4 6 】

7 は二次転写ローラで、二次転写対向ローラ 8 に対応し平行に軸受させて中間転写ベル

50

ト 5 の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【 0 2 4 7 】

中間転写ベルト 5 上に転写された多色カラートナー画像の転写材 P への転写は、二次転写ローラ 7 が中間転写ベルト 5 に当接されると共に、中間転写ベルト 5 と二次転写ローラ 7 との当接ニップに所定のタイミングで転写材 P が給送され、二次転写バイアスがバイアス電源 3 1 から二次転写ローラ 7 に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写ベルト 5 から転写材 P へ多色カラートナー画像が二次転写される。

【 0 2 4 8 】

転写材 P への画像転写終了後、中間転写ベルト 5 にはクリーニング部材 1 8 が当接され、中間転写ベルト 5 上に残留しているトナー（転写残トナー）が除去される。

10

【 0 2 4 9 】

中間転写ベルトは、ベルト形状の基層と基層の上に設けられる表面処理層よりなる。なお、表面処理層は複数の層により構成されていても良い。基層及び表面処理層には、ゴム、エラストマー、樹脂を使用することができる。

【 0 2 5 0 】

例えばゴム、エラストマーとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、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、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンゴム、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ゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、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及び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、ポリエステル系及びフッ素樹脂系等）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。

20

【 0 2 5 1 】

また、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂を使用することができる。これら樹脂の共重合体や混合物を用いても良い。

【 0 2 5 2 】

基層としては、織布形状、不織布形状、糸状、フィルム形状をした芯体層の片面あるいは両面に、上述のゴム、エラストマー、樹脂を被覆、浸漬、噴霧したものを使用しても良い。

30

【 0 2 5 3 】

芯体層を構成する材料は、特に限定されるものではないが、例えば綿、絹、麻及び羊毛等の天然繊維；キチン繊維、アルギン酸繊維及び再生セルロース繊維等の再生繊維；アセテート繊維等の半合成繊維；ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアルキルパラオキシベンゾエート繊維、ポリアセタール繊維、アラミド繊維、ポリフロロエチレン繊維及びフェノール繊維等の合成繊維；炭素繊維、ガラス繊維及びボロン繊維等の無機繊維；鉄繊維及び銅繊維等の金属繊維からなる群より選ばれる 1 種あるいは 2 種以上を用いることができる。

40

【 0 2 5 4 】

次に本発明に適用できる非磁性一成分非接触現象による画像形成方法および現象装置について図 3 に示す概略構成図に基づいて説明する。

【 0 2 5 5 】

現象装置 1 1 4 は、非磁性トナーとしてのトナー 1 0 8 非磁性一成分系トナー 1 0 8 を収容する現象容器 1 0 4、現象容器 1 0 4 に収容されている一成分系非磁性トナー 1 0 8 を担持し、現象領域に搬送するためのトナー担持体 1 0 5、トナー担持体上に一成分系非磁性トナーを供給するための供給ローラ 1 1 8、トナー担持体上のトナー層厚を規制するためのトナー層厚規制部材としての弾性ブレード 1 7 4、現象容器 1 0 4 内の一成分系

50

非磁性トナー 108 を攪拌するための攪拌部材 119 を有している。

【0256】

101 は静電潜像を担持するための潜像担持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段によりなされる。

【0257】

一成分系非磁性トナー 108 は現像容器 104 に貯蔵されており、供給ローラー 118 によってトナー担持体 105 上へ供給される。供給ローラー 118 はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、トナー担持体に対して、順または逆方向に 0 でない相対速度をもって回転し、トナーの供給とともに、トナー担持体 105 上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りも行っている。トナー担持体 105 上に供給された一成分系非磁性トナーはトナー層厚規制部材としての弾性ブレード 117 によって均一かつ薄層に塗布される。

10

【0258】

弾性塗布ブレードとトナー担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として 0.3 乃至 25 kg/m、好ましくは 0.5 乃至 12 kg/m が有効である。当接圧力が 0.3 kg/m より小さい場合、一成分系非磁性トナーの均一塗布が困難となり、一成分系非磁性トナーの帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が 25 kg/m を超えると、一成分系非磁性トナーに大きな圧力がかかり、一成分系非磁性トナーが劣化するため、一成分系非磁性トナーの凝集が発生するなど好ましくない。また、トナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を 0.3 乃至 25 kg/m に調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性トナーの凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに一成分系非磁性トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

20

【0259】

弾性ブレードとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR の如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドの如きエラストマー；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用でき、さらにそれらの複合体であっても使用できる。好ましくは、バネ弾性を有する SUS またはリン青銅の金属薄板上にウレタン、シリコン等のゴム材料やポリアミドエラストマー等の各種エラストマーを射出成型して設けたものが良い。

【0260】

この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に非磁性一成分系トナーを薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の非磁性一成分系トナー層の厚さを現像スリーブと潜像担持体との対抗間隙よりも小さくし、この間隙に交番電場を印加することが好ましい。すなわち図 3 に示すバイアス電源により、現像スリーブ 172 と潜像担持体 169 との間に交番電場または交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から像担持体上への非磁性一成分系トナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

30

【0261】

本発明においては、潜像担持体とトナー担持体との間隙は、例えば 50 乃至 500  $\mu$ m に設定され、トナー担持体上に担持されるトナー層の層厚は、例えば 40 乃至 400  $\mu$ m に設定されることが好ましい。

40

【0262】

現像スリーブは潜像担持体に対し、100 乃至 200 % の周速で回転される。現像バイアス電圧の交流成分は、ピークトゥピークで 0.1 kV 以上、好ましくは 0.2 乃至 5.0 kV、更に好ましくは 0.5 乃至 4.0 kV で用いるのが良い。交流バイアス周波数は、1.0 乃至 5.0 kHz、好ましくは 1.0 乃至 3.0 kHz、更に好ましくは 1.5 乃至 3.0 kHz で用いられる。交流バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波、スロー波の如き波形が適用できる。さらに、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。以上のような交流成分を非連続にし、直流バイアスを重畳することで本発明において用いる現像バイアス電圧を得る。本発明に用いる波形として

50

は交流成分を矩形波を非連続にしたものがカブリと飛散に対して良好であり、特に望ましい。

【0263】

本発明において用いられる、直流成分に交流成分を重畳させた現像バイアス電圧において、交流バイアスを非連続で行う場合、繰り返し単位中において、交流バイアスの波形が3パルス以上であると好ましい。より好ましくは5パルス以上である。且つ、繰り返し単位中、交流成分が印加されている割合が時間単位で30%以上80%以下であると望ましい。この理由は繰り返し単位当たり交流バイアスの波形が3パルス未満であると十分な量のトナーが飛翔せず十分な濃度が得られないためである。また、繰り返し単位当たり交流バイアスが印加されている割合が時間単位で30%未満では十分な量のトナーが飛翔せず十分な濃度が得られず、80%より多ければ飛散やカブリが悪化するため望ましくない。

10

【0264】

本発明に用いられる電子写真感光体の感光層は、単層または積層構造を有する。単層構造の場合、感光層はキャリアを生成する電荷発生材料とキャリアを輸送する電荷輸送材料とを共に含有する。積層構造の場合、キャリアを生成する電荷発生材料を含有する電荷発生層と、キャリアを輸送する電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とが積層されて感光層が構成される。表面層を形成するのは電荷発生層または電荷輸送層どちらの場合もある。

【0265】

単層感光層は5乃至100 $\mu\text{m}$ の厚さが好ましく、特に10乃至60 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、電荷発生材料や電荷輸送材料を層の全質量に対し20乃至80質量%含有することが好ましく、特に30乃至70質量%であることが好ましい。単層感光層は、前記電荷発生材料、電荷輸送材料以外にバインダー樹脂を含有し、必要に応じて紫外線吸収剤や酸化防止剤、その他の添加剤等を含有することができる。

20

【0266】

積層感光層においては、電荷発生層の膜厚は0.001乃至6 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に0.01乃至2 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。電荷発生材料の含有量は層の全質量に対し10乃至100質量%であることが好ましく、特に40乃至100質量%であることが好ましい。電荷発生層は電荷発生材料のみで構成される場合もあるが、それ以外の場合には上記バインダー樹脂等を含有することができる。電荷輸送層の膜厚は5乃至100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に5乃至19 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。電荷輸送材料の含有量は20乃至80質量%であることが好ましく、特に30乃至70質量%であることが好ましい。電荷輸送層は電荷輸送材料以外にバインダー樹脂を含有し、上記同様のその他任意成分を含有することができる。

30

【0267】

本発明に用いられる電荷発生材料としては、フタロシアニン顔料、多環キノン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコンおよび硬化カドミニウム等が挙げられる。

【0268】

本発明に用いられる電荷輸送材料としては、ピレン化合物、カルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N,N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物およびスチルベン化合物等が挙げられる。

40

【0269】

感光層に用いるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂およびブチラール樹脂等が挙げられる。更に、反応性

50



のエポキシ、(メタ)アクリルモノマーやオリゴマーも混合後硬化して用いることが可能である。

【0270】

本発明に用いられる電子写真感光体は、上述の様に感光層の上に保護層を積層してもよい。保護層の膜厚は、0.01乃至20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に0.1乃至10 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。保護層は通常バインダー樹脂に電荷発生材料または電荷輸送材料や、金属およびその酸化物、窒化物、塩、合金、更にはカーボン等の導電材料等が分散された構成を有する。保護層に用いるバインダー樹脂、電荷発生材料、電荷輸送材料としては、上記感光層に用いられる材料と同様のものが挙げられる。

【0271】

本発明に用いられる電子写真感光体に用いられる導電性支持体は、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモン、インジウム、鉛、亜鉛、金および銀等の金属や合金、あるいはそれらの酸化物やカーボン、導電性樹脂等が使用可能である。形状は円筒形、ベルト状やシート状のものがある。また、前記導電性材料は、成型加工される場合もあるが、塗料として塗布したり、蒸着してもよい。

【0272】

また、上述の様に導電性支持体と感光層との間に、下引層を設けてもよい。下引層は主にバインダー樹脂からなるが、前記導電性材料やアクセプター性の化合物を含有してもよい。下引層を形成するバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂およびブチラール樹脂等が挙げられる。

【0273】

さらに、上述の様に導電性支持体と感光層との間に、導電層を設けてもよい。感光体は下引層と導電層を共に有する場合には、通常、導電性支持体、導電層、下引層、感光層の順に積層される。導電層は、一般的には、上記下引層に用いられるのと同様なバインダー樹脂に前記導電性材料が分散された構成を有する。

【0274】

本発明に用いられる電子写真感光体を製造する方法としては、通常、導電性支持体上に下引層、感光層および保護層等を、蒸着や塗布等で積層する方法が用いられる。塗布にはバーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、アトライター、スプレー、浸漬塗布、静電塗布および粉体塗布等が用いられる。また、上記下引層、感光層および保護層等を塗布法により形成させるには、各層毎にその構成成分を、有機溶媒等に溶解、分散させた溶液、分散液等を上記の方法により塗布した後、溶媒を乾燥等によって除去すればよい。あるいは、反応硬化型のバインダー樹脂を用いる場合には、各層の構成成分を樹脂原料成分および必要に応じて添加される適当な有機溶媒等に溶解、分散させた溶液、分散液等を上記の方法により塗布した後、例えば、熱や光等により樹脂原料を反応硬化させ、さらに必要に応じて溶媒を乾燥等によって除去すればよい。

【0275】

感光体の導電性基体上に少なくとも電荷発生層および該電荷発生層上に電荷輸送層を有し、該電荷発生層上に19 $\mu\text{m}$ 以下の層を有することが望ましい。これは該電荷発生層上に形成される層厚が19 $\mu\text{m}$ より大きいと感度が低下し、且つ形成されている膜が均一になり難いためである。また、製造上使用される溶媒の残留量も多くなりやすいという問題も生じる。

【0276】

感光体接触帯電部材としては、ローラーまたはブレードの場合は、導電性基体として、鉄、銅、ステンレス等の金属、カーボン分散樹脂、金属あるいは金属酸化物分散樹脂などが用いられ、その形状としては棒状、板状等が使用できる。例えば、弾性ローラーの構成としては、導電性基体上に弾性層、導電層、抵抗層を設けたものが用いられ、ローラー弾

10

20

30

40

50

性層としては、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム、ブチルゴムなどのゴム又はスポンジや、スチレン-ブタジエンサーモプラスチックエラストマー、ポリウレタン系サーモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サーモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサーモプラスチックエラストマー等のサーモプラスチックエラストマーなどで形成することができ、導電層としては、体積抵抗率を $10^7 \cdot \text{cm}$ 以下、望ましくは $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下である。例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂、導電性樹脂等が用いられ、具体例としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅、鉄等の蒸着膜、導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、ニッケル、酸化チタンなどの導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂中に分散したものなどが挙げられる。導電性樹脂としては、4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。抵抗層は、例えば、体積抵抗率が $10^6$ 乃至 $10^{12} \cdot \text{cm}$ の層であり、半導性樹脂、導電性粒子分散絶縁樹脂等を用いることができる。半導性樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン、カゼイン等の樹脂が用いられる。導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタンなどの導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチル等の絶縁性樹脂中に少量分散したものなどが挙げられる。

【0277】

帯電部材としてのブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものが用いられる。繊維としては、一般に知られている繊維が使用可能であり、例えばナイロン、アクリル、レーヨン、ポリカーボネート、ポリエステル等が挙げられる。

【0278】

なお画像形成方法の詳細については、実施例中で説明する。

【実施例】

【0279】

以下に本発明について実施例をもって説明するが本発明は実施例によって制限されるものではない。尚、実施例中で使用する部は全て質量部を示す。

【0280】

〔トナー製造例1〕

分散液A

|               |      |
|---------------|------|
| ・スチレン         | 350部 |
| ・n-ブチルアクリレート  | 100部 |
| ・アクリル酸        | 25部  |
| ・t-ドデシルメルカプタン | 10部  |

以上の組成を混合及び溶解し、モノマー混合物として準備した。

【0281】

|   |       |
|---|-------|
| ・融点78のパラフィンワックス分散液<br>(固形分濃度30%、分散粒径0.14 $\mu\text{m}$ 、ワックスのMw=500、Mn=380) | 100部  |
| ・アニオン性界面活性剤<br>(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)  | 1.2部  |
| ・非イオン性界面活性剤<br>(三洋化成(株)製:ノニポール400)  | 0.5部  |
| ・イオン交換水   | 1530部 |

上記組成をフラスコ中で分散し、窒素置換を行いつつ加熱を開始する。液温が70となったところで、これに6.56部の過硫酸カリウムを350部のイオン交換水で溶解した溶液を投入した。液温を70に保ちつつ、前記モノマー混合物を投入攪拌し、液温を80にあげて6時間そのまま乳化重合を継続し、その後に液温を40とした後にフィルターで濾過して分散液Aを得た。

## 【 0 2 8 2 】

こうして得られた分散液 B 中の粒子径は平均粒径が  $0.16 \mu\text{m}$ 、固形分のガラス転移点が  $60^\circ$ 、重量平均分子量 (Mw) が  $15,000$  であり、ピーク分子量は、 $12,000$  であった。パラフィンワックスは、重合体中  $6\%$  含有されており、本固形分の薄片を透過電子顕微鏡にて観察した結果、重合体粒子がワックス粒子を内包化していることを確認した。

## 【 0 2 8 3 】

分散液 B

|                 |       |    |
|-----------------|-------|----|
| ・ スチレン          | 350 部 |    |
| ・ n - ブチルアクリレート | 100 部 | 10 |
| ・ アクリル酸         | 25 部  |    |

以上の組成を混合及び溶解し、モノマー混合物として準備した。

|   |       |  |
|---|-------|--|
| ・ 融点 $105^\circ$ のフィッシュートロプシュワックス分散液<br>(固形分濃度 $30\%$ 、分散粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 、ワックスの Mw = $1200$ 、Mn = $790$ ) | 100 部 |  |
|---|-------|--|

|              |       |  |
|--------------|-------|--|
| ・ アニオン性界面活性剤 | 1.7 部 |  |
|--------------|-------|--|

(第一工業製薬(株)製：ネオゲン SC)

|              |       |  |
|--------------|-------|--|
| ・ 非イオン性界面活性剤 | 0.5 部 |  |
|--------------|-------|--|

(三洋化成(株)製：ノニポール 400)

|          |        |    |
|----------|--------|----|
| ・ イオン交換水 | 1530 部 | 20 |
|----------|--------|----|

上記組成をフラスコ中で分散し、窒素置換を行いつつ加熱を開始する。液温が  $65^\circ$  となったところで、これに  $5.85$  部の過硫酸カリウムを  $300$  部のイオン交換水で溶解した溶液を投入した。液温を  $65^\circ$  に保ちつつ、前記モノマー混合物を投入攪拌し、液温を  $75^\circ$  にあげて  $8$  時間そのまま乳化重合を継続し、その後に液温を  $40^\circ$  とした後にフィルターで濾過して分散液 B を得た。

## 【 0 2 8 4 】

こうして得られた分散液 B 中の粒子径は平均粒径が  $0.16 \mu\text{m}$ 、固形分のガラス転移点が  $63^\circ$ 、重量平均分子量 (Mw) が  $700,000$  であった。フィッシュートロプシュワックスは、重合体中  $6\%$  含有されており、本固形分の薄片を透過型電子顕微鏡にて観察した結果、ワックス粒子を内包化していることを確認した。

## 【 0 2 8 5 】

分散液 C

|                           |      |  |
|---------------------------|------|--|
| ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 | 12 部 |  |
|---------------------------|------|--|

|              |     |  |
|--------------|-----|--|
| ・ アニオン性界面活性剤 | 2 部 |  |
|--------------|-----|--|

(第一工業製薬(株)製：ネオゲン SC)

|          |      |  |
|----------|------|--|
| ・ イオン交換水 | 78 部 |  |
|----------|------|--|

以上の組成を混合し、サンドグライNDERミルを用いて分散し着色剤分散液 C を得た。

## 【 0 2 8 6 】

前記分散液 A を  $300$  部、分散液 B を  $150$  部及び分散液 C を  $25$  部を、攪拌装置、冷却管及び温度計を装着した  $1$  リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液に凝集剤として、 $10\%$  塩化ナトリウム水溶液  $180$  部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら  $57^\circ$  まで加熱した。 $50^\circ$  で  $1$  時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると径が約  $6 \mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

## 【 0 2 8 7 】

その後の熟成工程において、ここにアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)製：ネオゲン SC)  $3$  部を追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら  $92^\circ$  まで加熱し、 $10$  時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、トナー粒子 1 を得た。

## 【 0 2 8 8 】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ（ヘキサメチルジシラザン10%処理）0.7部と一次粒子径が $80\text{ nm}$ である疎水性酸化チタン（ヘキサメチルジシラザン5%処理）0.7部を添加して乾式混合した。

【0289】

製造例1で得られたトナー1は、円形度分布測定におけるモード円形度が0.96であり、平均円形度0.962であった。また、該トナーの粒度分布測定において、個数平均粒径 $D1(T)$ が $6.2\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $10.08\text{ }\mu\text{m}$ 以上の割合が0.6体積%、円相当粒径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満の割合 $S(T)$ が3.0個数%であった。また、トナー1の圧縮強度測定を行ったところ、圧縮強度は $16.2\text{ MPa}$ であった。

【0290】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと呼ぶ）によるピーク分子量は12,000、 $M_w$ は210,000である。得られたトナー1の物性を表1に示す。

【0291】

〔トナー製造例2〕

トナー製造例1において、凝集工程で10%塩化ナトリウム水溶液を200部に変更し、熟成工程で加熱温度を95、保持時間を8時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子2を得た。

【0292】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が $80\text{ nm}$ である疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0293】

〔トナー製造例3〕

トナー製造例1において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を130部に変更し、融着工程で加熱温度を90、保持時間を10時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子3を得た。

【0294】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が $80\text{ nm}$ である疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0295】

〔トナー製造例4〕

トナー製造例1において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を130部に変更し、融着工程で加熱温度を90、保持時間を10時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子4を得た。

【0296】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が $80\text{ nm}$ である疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0297】

〔トナー製造例5〕

トナー製造例1において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を200部に変更し、融着工程で加熱温度を95、保持時間を10時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子5を得た。

【0298】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が $80\text{ nm}$ である疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0299】

〔トナー製造例6〕

10

20

30

40

50

トナー製造例 1 において、熟成工程で 10 % 塩化ナトリウム水溶液を 120 部に変更し、融着工程で加熱温度を 95 、保持時間を 10 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 6 を得た。

【0300】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が 80 nm である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

【0301】

〔トナー製造例 7〕

エチレングリコール 10.0 mol、テレフタル酸 3.0 mol、1,10-デカンジカルボン酸 7.0 mol 及び酸化ジブチル錫 0.2 g をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に 200 に昇温し、4 時間反応せしめてポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の GPC による分子量は、ピーク分子量が 15500 であり、重量平均分子量 (Mw) が 81500 であった。

【0302】

得られたポリエステル樹脂 100 部、製造例 1 で用いた融点 98 のパラフィンワックス分散液 20 部をイオン交換水 880 質量に入れ、90 に加熱しながら、サンドグライNDERミルで攪拌し、ポリエステル樹脂分散液 A を作製した。

【0303】

このポリエステル樹脂分散液 A 450 部、製造例 1 で使用した分散液 C 25 部を、攪拌装置、冷却管及び温度計を装着した 1 リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液に凝集剤として、10 % 塩化ナトリウム水溶液 300 部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 54 まで加熱した。48 で 1 時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると径が約 5  $\mu\text{m}$  である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0304】

その後の熟成工程において、ここにアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株) 製: ネオゲン SC) 3 部を追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 90 まで加熱し、6 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、トナー粒子 7 を得た。

【0305】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が 80 nm である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

【0306】

トナー製造例 7 で得られたトナー 7 は、円形度分布測定におけるモード円形度が 0.95 であり、平均円形度 0.958 であった。また、該トナーの粒度分布測定において、個数平均粒径  $D1(T)$  が 7.8  $\mu\text{m}$ 、粒径 10.08  $\mu\text{m}$  以上の割合が 1.5 体積%、円相当粒径 2.0  $\mu\text{m}$  未満の割合  $S(T)$  が 9.7 個数% であった。また、トナー 7 の圧縮強度測定を行ったところ、圧縮強度は 13.2 MPa であった。さらに、トナー 7 の GPC によるピーク分子量は 155000、Mw は 81500 である。得られたトナー 7 の物性を表 1 に示す。

【0307】

〔トナー製造例 8〕

トナー製造例 7 において、熟成工程で 10 % 塩化ナトリウム水溶液を 80 部に変更し、融着工程で加熱温度を 90 、保持時間を 6 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 8 を得た。

【0308】

10

20

30

40

50

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

【0309】

〔トナー製造例 9〕

トナー製造例 7 において、熟成工程で 10% 塩化ナトリウム水溶液を 140 部に変更し、融着工程で加熱温度を  $90^\circ\text{C}$ 、保持時間を 5 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 9 を得た。

【0310】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

10

【0311】

〔トナー製造例 10〕

トナー製造例 1 において、熟成工程で 10% 塩化ナトリウム水溶液を 150 部に変更し、融着工程で加熱温度を  $75^\circ\text{C}$ 、保持時間を 5 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 10 を得た。

【0312】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

20

【0313】

〔トナー製造例 11〕

トナー製造例 1 において、熟成工程で 10% 塩化ナトリウム水溶液を 100 部に変更し、融着工程で加熱温度を  $75^\circ\text{C}$ 、保持時間を 7 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 11 を得た。

【0314】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

30

【0315】

〔トナー製造例 12〕

トナー製造例 1 において、熟成工程で 10% 塩化ナトリウム水溶液を 120 部に変更し、融着工程で加熱温度を  $75^\circ\text{C}$ 、保持時間を 5 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 12 を得た。

【0316】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

40

【0317】

〔トナー製造例 13〕

トナー製造例 1 において、分散液 C の顔料を  
・ C.I. ピグメントレッド 120  
に変更した。

10 部

【0318】

また、熟成工程で 10% 塩化ナトリウム水溶液を 190 部に変更し、融着工程で加熱温度を  $95^\circ\text{C}$ 、保持時間を 10 時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子 13 を得た。

【0319】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ

50

0.7部と一次粒子径が80nmである疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0320】

〔トナー製造例14〕

トナー製造例13において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を130部に変更し、融着工程で加熱温度を90、保持時間を8時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子14を得た。

【0321】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が80nmである疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

10

【0322】

〔トナー製造例15〕

トナー製造例1において、分散液Cの顔料を・C・I・ピグメントイエロー74

10部

に変更した。

【0323】

また、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を200部に変更し、融着工程で加熱温度を95、保持時間を10時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子15を得た。

20

【0324】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が80nmである疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0325】

〔トナー製造例16〕

トナー製造例15において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を120部に変更し、融着工程で加熱温度を90、保持時間を8時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子16を得た。

【0326】

30

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が80nmである疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0327】

〔トナー製造例17〕

トナー製造例1において、分散液Cの顔料を・カーボンブラック(東海#4400)

10部

に変更した。

【0328】

また、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を190部に変更し、融着工程で加熱温度を95、保持時間を10時間に変更し、それ以外は同様にして、トナー粒子17を得た。

40

【0329】

このトナー粒子100部に対し、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7部と一次粒子径が80nmである疎水性酸化チタン0.7部を添加して乾式混合した。

【0330】

〔トナー製造例18〕

トナー製造例17において、熟成工程で10%塩化ナトリウム水溶液を130部に変更し、融着工程で加熱温度を90、保持時間を8時間に変更し、それ以外は同様にして、

50

トナー粒子 18 を得た。

【 0 3 3 1 】

このトナー粒子 100 部に対し、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  である疎水性シリカ 0.7 部と一次粒子径が  $80 \text{ nm}$  である疎水性酸化チタン 0.7 部を添加して乾式混合した。

【 0 3 3 2 】

〔比較製造例 1 乃至 3〕

熟成条件を表 1 に示すように変えた他は製造例 1 と同様にして、比較用のトナー粒子、さらに比較用のトナーを得た。

【 0 3 3 3 】

以上、得られたトナーの物性を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 3 3 4 】

【表 1】

|           | 色    | 熟成条件                         |           | モト<br>円形度 | 個数平均<br>[D1(T)]   | 個数 $2.0 \mu\text{m}$<br>以下<br>[S(T)] | 粒径<br>$10.08 \mu\text{m}$<br>以上 | 個数<br>粒度変動係数<br>[CV] | 圧縮強度<br>(MPa) |
|-----------|------|------------------------------|-----------|-----------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------|
|           |      | 温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 時間<br>(h) |           | ( $\mu\text{m}$ ) | (個数%)                                | (体積%)                           |                      |               |
| トナー製造例 1  | シアン  | 92                           | 10        | 0.96      | 6.2               | 3                                    | 0.6                             | 15.1                 | 16.2          |
| トナー製造例 2  | シアン  | 95                           | 8         | 0.95      | 6.5               | 4.5                                  | 1.2                             | 15.1                 | 17.1          |
| トナー製造例 3  | シアン  | 90                           | 10        | 0.96      | 5.0               | 3                                    | 0.6                             | 15.2                 | 17.4          |
| トナー製造例 4  | シアン  | 95                           | 10        | 0.96      | 6.2               | 5                                    | 1.1                             | 20.3                 | 17.2          |
| トナー製造例 5  | シアン  | 95                           | 10        | 0.96      | 6.4               | 3.7                                  | 1.6                             | 15.1                 | 17.3          |
| トナー製造例 6  | シアン  | 95                           | 10        | 0.96      | 4.7               | 13                                   | 0.6                             | 14.9                 | 17.1          |
| トナー製造例 7  | シアン  | 90                           | 8         | 0.95      | 7.8               | 9.7                                  | 1.5                             | 20.3                 | 13.7          |
| トナー製造例 8  | シアン  | 90                           | 6         | 0.94      | 3.7               | 17.4                                 | 0.6                             | 33.7                 | 15.1          |
| トナー製造例 9  | シアン  | 90                           | 5         | 0.94      | 4.9               | 16.5                                 | 1.6                             | 19.7                 | 13.6          |
| トナー製造例 10 | シアン  | 85                           | 5         | 0.94      | 5.2               | 5                                    | 1.3                             | 14.3                 | 7.6           |
| トナー製造例 11 | シアン  | 95                           | 8         | 0.95      | 4.1               | 17.7                                 | 1.6                             | 34.4                 | 7.7           |
| トナー製造例 12 | シアン  | 90                           | 5         | 0.94      | 4.8               | 16.8                                 | 1.4                             | 30.2                 | 6.7           |
| トナー製造例 13 | マゼンタ | 95                           | 10        | 0.96      | 6.1               | 2.9                                  | 1.3                             | 15.2                 | 16.3          |
| トナー製造例 14 | マゼンタ | 90                           | 8         | 0.94      | 5.0               | 16.6                                 | 0.8                             | 20.2                 | 13.7          |
| トナー製造例 15 | イエロー | 95                           | 10        | 0.96      | 6.4               | 3.1                                  | 1.0                             | 15.2                 | 16.2          |
| トナー製造例 16 | イエロー | 90                           | 8         | 0.94      | 5.0               | 16.7                                 | 1.4                             | 20.3                 | 13.6          |
| トナー製造例 17 | ブラック | 95                           | 10        | 0.92      | 4.2               | 31.8                                 | 0.6                             | 25.4                 | 11.3          |
| トナー製造例 18 | ブラック | 90                           | 8         | 0.94      | 5.0               | 16.8                                 | 1.7                             | 20.4                 | 13.6          |
| 比較製造例 1   | シアン  | 90                           | 8         | 0.93      | 4.6               | 4.8                                  | 0.6                             | 28.3                 | 12.1          |
| 比較製造例 2   | シアン  | 90                           | 10        | 0.94      | 2.7               | 18.2                                 | 15.1                            | 30.2                 | 5.9           |
| 比較製造例 3   | シアン  | 85                           | 8         | 0.94      | 8.3               | 4.9                                  | 45.7                            | 20.1                 | 6.6           |

【 0 3 3 5 】

〔トナー担持体基層の製造例〕

トナー担持体基層 K - 1 の成型

図 1 のトナー担持体の概略図における、軸芯体 2 として SUS 製の直径  $8 \text{ mm}$  の芯金にニッケルメッキを施し、さらにプライマ - (DY35 - 051 (商品名)、東レダウコーニングシリコン社製) を塗布、焼付けしたものを用いた。ついで、軸芯体 2 を金型に配置し、液状シリコンゴム材料 (SE6724A/B (商品名)、東レ・ダウコーニングシリコン社製) 100 部に対し、カーボンブラック (トーカブラック #7360SB (

10

20

30

40

50



商品名)、東海カーボン社製]を40部、耐熱性付与剤としてシリカ粉体を0.2部、および白金触媒0.1部を混合した付加型シリコンゴム組成物を金型内に形成されたキャビティに注入した。続いて、金型を加熱してシリコンゴムを温度150、15分間加熱硬化し、脱型した後、さらに温度180、60分間加熱し硬化反応を完結させ、弾性層3を軸芯体2の外周に設けることによって、トナー担持体基層K-1を得た。

#### 【0336】

トナー担持体基層K-2の成型

軸芯体2としてSUS製の直径6mmの芯金を使い、カーボンブラック〔トーカブラック#7050p(商品名)、東海カーボン社製]を45部に変更する以外はトナー担持体基層K-1の成型方法と同様にして、トナー担持体基層K-2を得た。

10

#### 【0337】

トナー担持体基層K-3の成型

軸芯体2としてSUS製の直径10mmの芯金を使い、カーボンブラック〔トーカブラック#7360SB(商品名)、東海カーボン社製]を35部に変更する以外はトナー担持体基層K-1の成型方法と同様にして、トナー担持体基層K-3を得た。

#### 【0338】

成型したトナー担持体基層の組成一覧を表2に示す。

#### 【0339】

#### 【表2】

トナー担持体基層の製造例

|       | 芯金径<br>(mm) | シリコン<br>(部) | カーボンブラック<br>(部) | シリカ<br>(部) | 外径<br>(mm) |
|-------|-------------|-------------|-----------------|------------|------------|
| 基層K-1 | Φ8          | 100         | 40              | 0.2        | Φ16        |
| 基層K-2 | Φ8          | 100         | 45              | 0.2        | Φ16        |
| 基層K-3 | Φ10         | 100         | 35              | 0.3        | Φ16        |

20

#### 【0340】

[ポリエーテルウレタン樹脂原料の合成例]

ポリウレタン原料U-1の合成

ポリエーテル成分としてのポリテトラメチレングリコール〔PTG1000SN(商品名)、保土谷化学社製]100.0部に、イソシアネート化合物〔コスモネートMDI(商品名)、三井化学ポリウレタン社製]20.0部をメチルエチルケトン(MEK)溶媒中で段階的に混合し、窒素雰囲気下温度80にて5時間反応させて重量平均分子量 $M_w = 9000$ 、水酸基価20のポリウレタンポリオールを得た。次にこのポリウレタンポリオール100.0部に対し、イソシアネート〔コロネート2521(商品名)、日本ポリウレタン工業社])18.0部を攪拌モーターにより十分に混合攪拌して、ポリエーテルポリウレタン原料U-1を得た。ここで前述の方法によりSP値を測定したところ、SP値は8.6であった。

30

#### 【0341】

ポリエーテルポリウレタン原料U-2乃至U-7の合成

下記表3及び表4に示す組成に変更する他はポリエーテルポリウレタン原料U-1の合成と同様にしてポリウレタン原料U-2乃至U-7を得た。

#### 【0342】

これらのSP値を測定した結果について表4にまとめる。

#### 【0343】

40

【表 3】

ホ<sup>○</sup>リウランの原材料

|     |   |
|-----|---|
| PG1 | ホ <sup>○</sup> リテトラメチレン <sup>○</sup> リコール〔PTG1000SN(商品名)、保土谷化学社製〕   |
| PG2 | ホ <sup>○</sup> リフ <sup>○</sup> ロビ <sup>○</sup> レン <sup>○</sup> リコール〔アクトコル Diol-1000(商品名)、三井化学ホ <sup>○</sup> リウラン社製〕 |
| PG3 | ホ <sup>○</sup> リエステル <sup>○</sup> リウラン樹脂〔ニッホ <sup>○</sup> ラン 5033(商品名)、日本ホ <sup>○</sup> リウラン工業社製〕                   |
| CN1 | イソシアネート〔コスモネット MDI(商品名)、三井化学ホ <sup>○</sup> リウラン社製〕  |
| CN2 | イソシアネート〔コロネット 2521(商品名)、日本ホ <sup>○</sup> リウラン工業社製〕  |
| CN3 | イソシアネート〔タネネット D140N(商品名)、三井化学ホ <sup>○</sup> リウラン社製〕   |

10

【 0 3 4 4 】

【表 4】

ホ<sup>○</sup>リエーテル<sup>○</sup>リウラン原材料

|                             | ケ <sup>○</sup> リコール<br>(部) | イソシアネート<br>(部) | 架橋イソシアネート<br>(部) | 全ウラン中の<br>ケ <sup>○</sup> リコール率 | 架橋前の<br>sp 値(a) |
|-----------------------------|----------------------------|----------------|------------------|--------------------------------|-----------------|
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-1   | PG1(100.0)                 | CN1(20)        | CN2(18)          | 70.6%                          | 8.6             |
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-2   | PG1(100.0)                 | CN1(15)        | CN2(10)          | 79.1%                          | 8.8             |
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-3   | PG1(100.0)                 | CN1(5)         | CN2(15)          | 82.8%                          | 8.5             |
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-4   | PG2(100.0)                 | CN1(25)        | CN2(25)          | 64.0%                          | 8.5             |
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-5   | PG2(100.0)                 | CN3(15)        | CN2(15)          | 75.6%                          | 8.3             |
| ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-6   | PG1(100.0)                 | CN1(35)        | CN2(25)          | 59.3%                          | 8.4             |
| 比較ホ <sup>○</sup> リウラン原料 U-7 | PG3(100.0)                 | CN1(25)        | CN2(25)          | 64.0%                          | 9.0             |

20

【 0 3 4 5 】

〔アクリル樹脂の合成例〕

アクリル樹脂 A - 1 の合成

攪拌装置、温度計、還流管、滴下装置および窒素ガス導入管を取りつけた反応容器にトルエン 300.0 部を仕込み、窒素ガス気流下で温度 120 に昇温した。次にメタクリル酸メチル(MMA) 17.3 部、スチレン 14.4 部、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA) 54.8 部、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) 13.5 部、開始剤〔カヤエステル O(商品名)、化薬アクゾ社製〕0.2 部の混合物を 2 時間かけて滴下し、温度を 120 に保ったままさらに 3 時間加熱還流した。

30

【 0 3 4 6 】

次に温度を 50 まで下げた後、減圧下トルエンを 200.0 部留去した。放冷して温度を室温まで下げ、アクリル樹脂 A - 1 を得た。ここで前述の方法により SP 値、T<sub>g</sub>、重量平均分子量を測定したところ、SP 値は 7.9、T<sub>g</sub> は 30、重量平均分子量は 76000 であった。

【 0 3 4 7 】

アクリル樹脂 A - 2 乃至 A - 6 の合成

MMA、スチレン、2-EHMA、HEMA の比率を表 4 に示す組成に変更する他はアクリル樹脂 A - 1 同様にしてアクリル樹脂 A - 2 乃至 A - 6 を得た。

40

【 0 3 4 8 】

得られたアクリル樹脂 A - 2 乃至 A - 6 の T<sub>g</sub>、分子量 M<sub>w</sub>、SP 値について測定した結果を表 5 にまとめる。

【 0 3 4 9 】

【表 5】

アクリル樹脂の合成例

|            | アクリル樹脂(b)   |             |          |         |                          |      |           |         |
|------------|-------------|-------------|----------|---------|--------------------------|------|-----------|---------|
|            | 単量体(1)<br>部 | 単量体(2)<br>部 | 単量体 部    | 単量体 部   | アクリル樹脂<br>中の<br>(1)(2)比率 | Tg   | 分子量<br>Mw | sp 値(b) |
| アクリル樹脂 A-1 | MMA 45      | St 20       | 2EHMA 20 | HEMA 15 | 65.0%                    | 58.4 | 75,000    | 8.00    |
| アクリル樹脂 A-2 | MMA 35      | St 25       | 3EHMA 25 | HEMA 15 | 60.0%                    | 54.3 | 86,000    | 8.51    |
| アクリル樹脂 A-3 | MMA 49      | St 40       | 4EHMA 5  | HEMA 6  | 89.0%                    | 79.6 | 52,000    | 7.67    |
| アクリル樹脂 A-4 | MMA 25      | St 20       | 5EHMA 30 | HEMA 25 | 45.0%                    | 47.9 | 38,000    | 8.40    |
| アクリル樹脂 A-5 | MMA 86      | St 5        | 6EHMA 5  | HEMA 4  | 91.0%                    | 72.2 | 28,500    | 7.50    |
| アクリル樹脂 A-6 | MMA 40      | St 15       | BA 30    | HEMA 15 | 55.0%                    | 25.5 | 110,000   | 7.80    |

MMA:メタクリル酸メチル St:スチレン 2EHMA:2-エチルヘキシルメタクリレート HEMA:エチルヘキシルアクリレート BA:ブチルアクリレート

10

## 【0350】

## 〔トナー担持体の製造例〕

## トナー担持体の製造例 1

ポリウレタン原料 U-1 200 部に対し、カーボンブラック〔Special black 4 (商品名)、デグサジャパン社製〕24.0 部及びアクリル樹脂 A-1 の 4.4 部を攪拌モーターにより充分に混合攪拌した。次に総固形分比 30 質量%になるように MEK に溶解混合し、横型連続式ビーズミル〔NVM-03 (商品名)、アイメックス社製〕にて 2 時間分散し、分散液を得た。

20

## 【0351】

さらに、この分散液を粘度 7 乃至 10 cps に MEK で希釈後、基層 K-1 上にディップコート塗工した。このときの引き上げ速度は毎秒 2.0 cm とした。塗工完了後に乾燥させ、温度 150℃にて 1 時間加熱処理することで弾性層外周に膜厚約 10 μm の表面層を設け、トナー担持体 1 を得た。前述の方法で測定したトナー担持体の表面硬度は 37.0 であった。

## 【0352】

また、このトナー担持体の体積抵抗率は温度 23℃、湿度 50% RH 環境下で 10 g/cm 荷重の条件で測定したところ  $2.58 \times 10^9$  Ω・cm であった。

30

## 【0353】

## トナー担持体の製造例 2 乃至 14

基層、ウレタン樹脂、アクリル樹脂の組み合わせ及び使用比率を表 6 に示す組み合わせに変更する他はトナー担持体の製造例 1 と同様にしてトナー担持体 2 乃至 14 を得た。

## 【0354】

得られたトナー担持体 2 乃至 14 の SP 値差、元素比率について前述の方法にて測定した結果を表 6 にまとめる。

## 【0355】

40

【表 6】

|           | 基層  | ウレタン樹脂 | アクリル樹脂     | アクリル樹脂の含有量 | sp値の差       | 外観  |
|-----------|-----|--------|------------|------------|-------------|-----|
|           |     | 樹脂種    | 樹脂種 (部)    | 質量%        | $\Delta$ sp |     |
| トナー担持体1   | K-1 | U-1    | A-1(2.00)  | 2.00%      | 0.60        | きれい |
| トナー担持体2   | K-1 | U-1    | A-2(2.00)  | 2.00%      | 0.60        | きれい |
| トナー担持体3   | K-1 | U-2    | A-1(2.00)  | 2.00%      | 0.50        | きれい |
| トナー担持体4   | K-1 | U-3    | A-1(3.00)  | 3.00%      | 0.50        | きれい |
| トナー担持体5   | K-1 | U-5    | A-1(0.20)  | 2.00%      | 0.30        | 不均一 |
| トナー担持体6   | K-1 | U-6    | A-1(17.70) | 17.70%     | 0.40        | 不均一 |
| トナー担持体7   | K-1 | U-1    | A-4(0.30)  | 0.30%      | 0.20        | きれい |
| トナー担持体8   | K-1 | U-1    | A-5(4.70)  | 4.70%      | 1.10        | 不均一 |
| トナー担持体9   | K-1 | U-1    | A-6(3.50)  | 3.50%      | 0.60        | きれい |
| トナー担持体10  | K-1 | U-4    | A-1(3.00)  | 3.00%      | 0.09        | きれい |
| トナー担持体11  | K-1 | U-1    | A-3(0.40)  | 0.40%      | 0.93        | 不均一 |
| 比較トナー担持体1 | K-2 | U-1    | A-1(0.08)  | 0.08%      | 0.60        | きれい |
| 比較トナー担持体2 | K-3 | U-1    | A-1(21.00) | 21.00%     | 0.60        | 不均一 |
| 比較トナー担持体3 | K-1 | U-7    | A-1(3.00)  | 3.00%      | 1.00        | きれい |

## 【0356】

## 【実施例1】

本実施例で使用した画像形成装置について、以下に説明する。

## 【0357】

本実施例1では図2に示すような画像形成装置1を用いて画像評価を行った。

## 【0358】

図2は、非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、1200dpiレーザービームプリンタ(キヤノン製: LBP-5500)改造機の概略図である。転写材22は吸着ローラ24でバイアスを印加され、転写搬送ベルト20に吸着し搬送される。感光体上に形成された各色の画像は転写搬送ベルト上に吸着された転写材22に転写ローラ27からトナーと逆極性のバイアスを印加されて逐次転写され、重ね合わされた後、定着装置15で加熱定着される。

## 【0359】

本評価機は、シアン17a、イエロー17b、マゼンタ17c、ブラック17dの4色トナーを具備した現像プロセスカートリッジを4本配置し、各トナーを用いて顕像化した静電潜像を転写材上に逐次転写し、さらに転写材上の未定着画像を定着する画像形成方法である。

## 【0360】

また、各プロセスカートリッジは、図3に示すような一成分現像装置を静電潜像担持体に圧接して現像を行う非磁性一成分接触現像方式のカートリッジであり、この4本をインライン状に配置したものである。

## 【0361】

本実施例では以下の(a)乃至(f)の部分改造した装置を使用した。

(a) トナー担持体は4色とも該感光体回転周速に対し順方向で110%となるように駆動した。

(b) 該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、ステンレス製ブレードを用いた。

(c) 現像時の印加電圧を-330Vに固定した。

(d) 感光体は、暗部電位を-700Vとし、明部電位を-150Vとした。

(e) 各ステーションの転写電圧を1770Vとした。

(f) A4縦送りで出力速度が30枚/分となるよう設定した。

#### 【0362】

実施例1として、図2の17aにトナー製造例(1)で得られたシアンのトナー(1)と、トナー担持体(1)とを組合わせたカートリッジを用意した。他のカートリッジ17b、17c、17dについては、製品を使用した。これを図2の画像形成装置内に並べて配置した。

#### 【0363】

・本実施例での評価条件

トナーの充填量は200gとした。

10

#### 【0364】

低温低湿環境(15℃, 10%RH)環境下及び、高温高湿環境(30℃、70%RH)で画像印字比率が1%となるよう調整した横ライン画像を連続通紙した。評価は耐久初期(10枚乃至50枚)、耐久後期(15000枚)で行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

#### 【0365】

なお、トナーの迅速帯電性を間接的に確認する目的で、高温高湿環境(30℃、70%RH)環境下でベタ黒直後及びベタ白直後のカブリを評価した。ベタ黒印字後のカブリは、ベタ黒印字によってトナー担持体上のトナーを入れ替え、新たに供給されたトナーの迅速帯電性を評価するものである。この実験を耐久の初期及び耐久後半に行い、耐久を通してのトナー迅速帯電性評価とした。

20

#### 【0366】

ここで、トナー1、及びトナー12と、トナー担持体1~4のカブリが優れていることがわかった。しかし、トナー担持体6では、カブリがあまり優れない結果となった。これは、トナー担持体中のアクリル含有量が多めであるためと考えられる。更にアクリル含有量の多い比較トナー担持体2では、カブリが非常に悪くなった。このことからトナー担持体中のアクリル含有量がトナー帯電性に影響を与えていることが明らかになった。

#### 【0367】

一方、ベタ白印字後のカブリは、トナーがある程度帯電付与された状態でのカブリである。これは、トナー自体の帯電保持能力をあらわす尺度として評価した。

30

#### 【0368】

また、低温低湿環境(15℃, 10%RH)環境下及び、高温高湿環境(30℃、70%RH)での画像濃度と現像効率について調査した。画像濃度は、高画質画像出力の指標として評価した。

#### 【0369】

現像効率は、トナー担持体上へのトナーのコート安定性を確認する目的で評価した。現像効率が低い場合、トナーの帯電状態に部分的なバラツキ(帯電ムラ)を生じていることが多い。このような場合、トナー担持体上で耐久中に良好に帯電できたトナーから順に、現像部分で選択消費される傾向が強く、耐久後半には帯電性の低いトナーがトナー容器内に残留して画質を低下させる可能性がある。

40

#### 【0370】

評価結果を表7に示す。

#### 【0371】

表7の評価結果からわかるように、トナー担持体のウレタン種及びアクリル種とその量を適正化することでトナー迅速帯電性に優れ、現像効率の良好な画像形成が可能になる。

#### 【0372】

[実施例2乃至22、比較例1乃至6]

実施例1において使用したトナー1と、トナー担持体1を、表7に示す組合わせに変更する他は実施例(1)同様にして、耐久評価を行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

50

【 0 3 7 3 】

評価結果を表 7 に示す。

【 0 3 7 4 】

【表 7】

|        | 使用トナー担持体   | 使用トナー     | 30°C 70RH% |      |      |      | 15°C 50RH% |      | 30°C 70RH% |      |
|--------|------------|-----------|------------|------|------|------|------------|------|------------|------|
|        |            |           | 耐久初期       |      | 15K  |      | 15K        |      | 15K        |      |
|        |            |           | へた黒後       | へた白後 | へた黒後 | へた白後 | 画像濃度       | 現像効率 | 画像濃度       | 現像効率 |
|        |            |           | カブリ%       | カブリ% | カブリ% | カブリ% |            |      |            |      |
| 実施例 1  | トナー担持体 1   | トナー製造例 1  | A          | A    | A    | A    | A          | A    | A          | A    |
| 実施例 2  | トナー担持体 1   | トナー製造例 12 | A          | A    | B    | B    | A          | B    | A          | B    |
| 実施例 3  | トナー担持体 2   | トナー製造例 1  | A          | A    | A    | A    | A          | A    | A          | A    |
| 実施例 4  | トナー担持体 2   | トナー製造例 12 | A          | A    | B    | B    | A          | B    | A          | B    |
| 実施例 5  | トナー担持体 3   | トナー製造例 1  | A          | A    | A    | A    | A          | A    | A          | A    |
| 実施例 6  | トナー担持体 3   | トナー製造例 12 | A          | A    | B    | B    | A          | B    | A          | B    |
| 実施例 7  | トナー担持体 4   | トナー製造例 1  | A          | A    | A    | A    | A          | A    | A          | A    |
| 実施例 8  | トナー担持体 4   | トナー製造例 12 | A          | A    | B    | B    | A          | B    | A          | B    |
| 実施例 9  | トナー担持体 5   | トナー製造例 1  | B          | A    | B    | B    | B          | B    | B          | C    |
| 実施例 10 | トナー担持体 5   | トナー製造例 12 | B          | B    | C    | B    | C          | B    | C          | C    |
| 実施例 11 | トナー担持体 6   | トナー製造例 1  | C          | C    | C    | C    | A          | B    | B          | C    |
| 実施例 12 | トナー担持体 6   | トナー製造例 12 | C          | C    | C    | C    | B          | C    | C          | C    |
| 実施例 13 | トナー担持体 7   | トナー製造例 1  | B          | B    | B    | B    | C          | B    | C          | B    |
| 実施例 14 | トナー担持体 7   | トナー製造例 12 | C          | B    | C    | C    | C          | B    | C          | C    |
| 実施例 15 | トナー担持体 8   | トナー製造例 1  | C          | B    | B    | C    | B          | B    | B          | B    |
| 実施例 16 | トナー担持体 8   | トナー製造例 12 | C          | C    | B    | C    | B          | C    | B          | C    |
| 実施例 17 | トナー担持体 9   | トナー製造例 1  | C          | B    | B    | B    | B          | B    | B          | C    |
| 実施例 18 | トナー担持体 9   | トナー製造例 12 | C          | B    | B    | B    | B          | C    | C          | C    |
| 実施例 19 | トナー担持体 10  | トナー製造例 1  | C          | B    | D    | D    | C          | C    | C          | C    |
| 実施例 20 | トナー担持体 10  | トナー製造例 12 | C          | B    | D    | D    | D          | B    | D          | C    |
| 実施例 21 | トナー担持体 11  | トナー製造例 1  | C          | C    | C    | C    | B          | B    | C          | C    |
| 実施例 22 | トナー担持体 11  | トナー製造例 12 | C          | C    | E    | D    | D          | D    | D          | D    |
| 比較例 1  | 比較トナー担持体 1 | トナー製造例 1  | E          | E    | E    | D    | E          | D    | E          | E    |
| 比較例 2  | 比較トナー担持体 1 | トナー製造例 12 | E          | E    | E    | E    | E          | E    | E          | E    |
| 比較例 3  | 比較トナー担持体 2 | トナー製造例 1  | D          | D    | E    | E    | E          | E    | E          | E    |
| 比較例 4  | 比較トナー担持体 2 | トナー製造例 12 | E          | E    | E    | E    | E          | E    | E          | E    |
| 比較例 5  | 比較トナー担持体 3 | トナー製造例 1  | E          | E    | E    | E    | E          | E    | E          | E    |
| 比較例 6  | 比較トナー担持体 3 | トナー製造例 12 | E          | E    | E    | E    | E          | E    | E          | E    |

【 0 3 7 5 】

[ 実施例 2 3 ]

10

20

30

40

50

本実施例では図4に示すような画像形成装置2を用いて画像評価を行った。図4は中間転写ベルトを有する非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、1200dpiレーザービームプリンタの概略図である。

【0376】

画像形成装置1との相違点は、中間転写ベルト5を有することである。

【0377】

本評価機は、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの4色トナーを具備した現像プロセスカートリッジを4本配置し、各トナーを用いて顕像化した静電潜像を一次転写材上に逐次転写して未定着画像を重ねた後に、一括して、転写材に6及び7で示した2次転写装置で転写し、さらに転写材上の未定着画像を定着する画像形成方法である。

10

【0378】

また、各プロセスカートリッジは、図4に示すような一成分現像装置を静電潜像担持体に圧接して現像を行う非磁性一成分接触現像方式のカートリッジであり、この4本をインライン状に配置したものである。

【0379】

プロセスカートリッジ及び本体の設定を以下のものとした。

(a) トナー担持体は4色とも該感光体回転周速に対し順方向で117%となるように駆動した。

(b) 該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、ステンレス製ブレードを用いた。

20

(c) 現像時の印加電圧を-350Vに固定した。

(d) 感光体は、暗部電位を-700Vとし、明部電位を-150Vとした。

(e) 各ステーションの1次転写電圧を1500Vとした。

(f) 2次転写の電圧を1750Vとした。

(g) A4縦送りで出力速度が16枚/分となるよう設定した。

【0380】

以上の構成の画像形成装置2を用いて、トナー1を充填したプロセスカートリッジにトナー担持体1組合わせて評価を行った。

【0381】

・本実施例での評価条件

30

トナーの充填量は200gとした。

【0382】

低温低湿環境(15℃, 10%RH)環境下で画像印字比率が1%となるよう調整した横ライン画像を連続通紙した。評価は耐久初期(10枚乃至50枚)、耐久中期(1000枚)、耐久後期(15000枚)で行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

【0383】

以上の評価結果を表8に示す。

【0384】

[実施例24乃至47]、[比較例7乃至15]

40

実施例23で用いた画像形成装置2を用い、表7に示すトナー、及びトナー担持体の組合わせに替える他は実施例23と同様にして、耐久評価を行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

【0385】

以上の評価結果を表8に示す。

【0386】



【表 8】

|        | 使用したトナー | 使用したトナー担持体 | 初期   |      |      | 耐久 15k |      |      | トナー担持体融着 |        |
|--------|---------|------------|------|------|------|--------|------|------|----------|--------|
|        |         |            | カバー% | 画像濃度 | 現像効率 | カバー%   | 画像濃度 | 現像効率 | 初期       | 耐久 10K |
| 実施例 23 | トナー 1   | トナー担持体 1   | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
| 実施例 24 | トナー 1   | トナー担持体 6   | B    | A    | A    | B      | B    | A    | A        | A      |
| 実施例 25 | トナー 1   | トナー担持体 7   | A    | A    | A    | A      | B    | A    | A        | B      |
| 実施例 26 | トナー 1   | トナー担持体 10  | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | B      |
| 実施例 27 | トナー 2   | トナー担持体 10  | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | A      |
| 実施例 28 | トナー 3   | トナー担持体 1   | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
| 実施例 29 | トナー 3   | トナー担持体 6   | C    | B    | B    | B      | A    | A    | A        | A      |
| 実施例 30 | トナー 3   | トナー担持体 7   | A    | A    | A    | A      | B    | B    | A        | B      |
| 実施例 31 | トナー 3   | トナー担持体 8   | A    | A    | A    | A      | B    | B    | A        | B      |
| 実施例 32 | トナー 4   | トナー担持体 1   | A    | B    | B    | A      | A    | A    | A        | B      |
| 実施例 33 | トナー 4   | トナー担持体 6   | C    | B    | B    | B      | A    | A    | A        | B      |
| 実施例 34 | トナー 4   | トナー担持体 7   | A    | B    | B    | B      | A    | A    | A        | B      |
| 実施例 35 | トナー 4   | トナー担持体 8   | A    | B    | B    | B      | B    | D    | A        | B      |
| 実施例 36 | トナー 5   | トナー担持体 10  | A    | A    | A    | B      | A    | A    | A        | C      |
| 実施例 37 | トナー 6   | トナー担持体 1   | B    | A    | A    | B      | A    | A    | A        | C      |
| 実施例 38 | トナー 6   | トナー担持体 10  | B    | B    | B    | C      | C    | C    | B        | D      |
| 実施例 39 | トナー 7   | トナー担持体 10  | B    | B    | C    | C      | C    | D    | D        | D      |
| 実施例 40 | トナー 8   | トナー担持体 1   | C    | C    | C    | C      | B    | B    | A        | D      |
| 実施例 41 | トナー 9   | トナー担持体 8   | B    | C    | C    | C      | B    | B    | C        | D      |
| 実施例 42 | トナー 9   | トナー担持体 10  | B    | B    | C    | B      | C    | C    | B        | D      |
| 実施例 43 | トナー 10  | トナー担持体 1   | B    | B    | B    | B      | C    | C    | C        | D      |
| 実施例 44 | トナー 10  | トナー担持体 8   | C    | C    | B    | C      | C    | D    | C        | D      |
| 実施例 45 | トナー 11  | トナー担持体 1   | A    | A    | A    | C      | C    | C    | C        | D      |
| 実施例 46 | トナー 11  | トナー担持体 10  | B    | C    | C    | C      | C    | C    | C        | D      |
| 実施例 47 | トナー 12  | トナー担持体 1   | B    | C    | C    | C      | C    | C    | C        | D      |
| 比較例 7  | 比較トナー 1 | トナー担持体 1   | C    | E    | E    | D      | D    | E    | C        | E      |
| 比較例 8  | 比較トナー 1 | トナー担持体 8   | D    | E    | E    | E      | E    | E    | C        | E      |
| 比較例 9  | 比較トナー 1 | トナー担持体 10  | E    | E    | E    | E      | E    | E    | C        | E      |
| 比較例 10 | 比較トナー 2 | トナー担持体 1   | D    | E    | E    | D      | E    | E    | E        | E      |
| 比較例 11 | 比較トナー 2 | トナー担持体 8   | D    | E    | E    | E      | E    | E    | E        | E      |
| 比較例 12 | 比較トナー 2 | トナー担持体 10  | D    | E    | E    | E      | E    | E    | E        | E      |
| 比較例 13 | 比較トナー 3 | トナー担持体 1   | D    | E    | E    | E      | E    | E    | E        | E      |
| 比較例 14 | 比較トナー 3 | トナー担持体 8   | D    | E    | E    | E      | E    | E    | E        | E      |
| 比較例 15 | 比較トナー 3 | トナー担持体 10  | D    | E    | E    | E      | E    | E    | E        | E      |

## 【 0 3 8 7 】

上述のように、フロー式粒子像測定装置による円形度分布測定におけるモード円形度が 0.94 以上、0.98 未満であり、

該トナーの粒度分布測定において、個数平均粒径  $D_{10}$  (T) が 3.0 乃至 8.0  $\mu\text{m}$ 、重量平均粒径 10.08  $\mu\text{m}$  以上の割合が 2.0 体積% 以下、円相当粒径 2.0  $\mu\text{m}$  未満の割合  $S$  (T) が 18.0 個数% 以下であるトナーと、トナー担持体の表面層が下記 a)、b)

10

20

30

40

50

a) 少なくとも、ポリプロピレングリコール、及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格を有するポリエーテルポリウレタン樹脂

b) アクリル樹脂

を含有し、かつ、該表面層中の全樹脂成分におけるb)の含有率が0.1質量%以上20.0質量%以下であることを特徴とするトナー担持体の組合わせによって、画像カブリが少なく、現像効率が良好で画像濃度が十分なトナー及び画像形成が達成かのうであることがわかった。

【0388】

さらに、該トナー、及び該トナー担持体との組合わせにより、トナー担持体へのトナー固着を極力抑制した画像形成が可能であることがわかった。

10

【0389】

[実施例48]

実施例23で使用した中間転写ベルト5を有する画像形成装置2を用いて、フルカラー画像評価を行った。

【0390】

本実施例では、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色トナーカートリッジに対して、トナー1、トナー13、トナー15、トナー17を充填したものを使用した。

【0391】

・本実施例での評価条件

トナーの充填量は200gとした。

20

【0392】

低温低湿環境(15℃, 10%RH)環境下で画像印字比率が1%となるよう調整した横ライン画像を連続通紙した。評価は耐久初期(10枚~50枚)、耐久中期(1000枚)、耐久後期(15000枚)で行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

【0393】

以上の評価結果を表9に示す。

【0394】

[実施例49]

実施例23で使用した中間転写ベルト5を有する画像形成装置2を用いて、フルカラー画像評価を行った。

30

【0395】

本実施例49では、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色トナーカートリッジに対して、トナー7、トナー14、トナー16、トナー18を充填したものを使用した。

【0396】

・本実施例での評価条件

トナーの充填量は200gとした。

【0397】

低温低湿環境(15℃, 10%RH)環境下で画像印字比率が1%となるよう調整した横ライン画像を連続通紙した。評価は耐久初期(10枚~50枚)、耐久中期(1000枚)、耐久後期(15000枚)で行い、各測定項目について後述の方法で評価した。

40

【0398】

以上の評価結果を表9に示す。

【0399】

【表 9】

|        | 使用トナー  | 使用トナー担持体 | 初期   |      |      | 耐久 15k |      |      | トナー担持体融着 |        |
|--------|--------|----------|------|------|------|--------|------|------|----------|--------|
|        |        |          | カブリ% | 画像濃度 | 現像効率 | カブリ%   | 画像濃度 | 現像効率 | 初期       | 耐久 10K |
| 実施例 48 | トナー 1  | トナー担持体 1 | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
|        | トナー 13 |          | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
|        | トナー 15 |          | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
|        | トナー 17 |          | A    | A    | A    | A      | A    | A    | A        | A      |
| 実施例 49 | トナー 7  | トナー担持体 1 | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | B      |
|        | トナー 14 |          | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | B      |
|        | トナー 16 |          | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | B      |
|        | トナー 18 |          | A    | A    | A    | A      | A    | B    | A        | B      |

10

## 【0400】

上述のように、フロー式粒子像測定装置による円形度分布測定におけるモード円形度が 0.94 以上、0.98 未満であり、

該トナーの粒度分布測定において、個数平均粒径  $D_{10}$  (T) が 3.0 乃至 8.0  $\mu\text{m}$ 、重量平均粒径 10.08  $\mu\text{m}$  以上の割合が 2.0 体積% 以下、円相当粒径 2.0  $\mu\text{m}$  未満の割合 S (T) が 18.0 個数% 以下であるトナーと、トナー担持体の表面層が下記 a)、b)

20

a) 少なくとも、ポリプロピレングリコール、及び/またはポリテトラメチレングリコール骨格を有するポリエーテルポリウレタン樹脂

b) アクリル樹脂

を含有し、かつ、該表面層中の全樹脂成分における b) の含有率が 0.1 質量% 以上 20.0 質量% 以下であることを特徴とするトナー担持体の組合わせによって、フルカラーの画像形成においても、画像カブリが少なく、現像効率が良好で画像濃度が十分なトナー及び画像形成が達成かのうであることがわかった。

## 【0401】

30

さらに、該トナー、及び該トナー担持体との組合わせにより、フルカラーの画像形成においても、トナー担持体へのトナー固着を極力抑制した画像形成が可能であることがわかった。

## 【0402】

従って、このような該トナー、及び該トナー担持体との組合わせによって、安定した画像形成が可能になるものである。

## 【0403】

評価項目

<カブリ>

各耐久枚数において、複写機用普通紙 (80 g/m<sup>2</sup> CLCペーパー キヤノン株式会社製) に白地部分を含むチャートを出力した。これを「リフレクトメータ」(東京電色社製) により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度 (%) を算出し、画像カブリを下記の判断基準に基づいて評価した。

40

ランク A: 非常に良好

反射濃度 0.3 % 以下

ランク B: 良好

反射濃度 0.5 % 以上、1.0 % 未満

ランク C: 実用上問題なし

反射濃度 1.0 % 以上、2.0 % 未満

ランク D: やや難あり

反射濃度 2.0 % 以上、3.0 % 未満

ランク E: 問題あり

反射濃度 3.0 % 以上

## 【0404】

<画像濃度>

50

各耐久枚数において、複写機用普通紙（ $80 \text{ g/m}^2$  CLCペーパー キヤノン株式会社製）A4サイズで全ベタ黒画像出力を3枚連続で行い、1枚の先端6cm、中央、後端6cmの3点を3枚分測定した。得られた9点の測定結果を相加平均して画像濃度を求め、下記の基準に基づいて評価した。

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| ランクA：非常に良好   | 画像濃度1.40以上        |
| ランクB：良好      | 画像濃度1.30以上、1.40未満 |
| ランクC：実用上問題なし | 画像濃度1.25以上、1.30未満 |
| ランクD：やや難あり   | 画像濃度1.15以上、1.25未満 |
| ランクE：問題あり    | 画像濃度1.15未満        |

【0405】

10

< 現像効率 >

各耐久枚数において、単色紙上の画像未定着画像のトナー乗り量を $0.50 \text{ mg/cm}^2$ になるようコントロールして出力し、このときのトナー担持体上のトナー量（トナー質量A）を別途、吸引法により求めた。次いで、現像効率を下記計算方法にて計算し求めた。次いで、得られた現像効率の値を下記の判断基準に基づいて評価した。

【0406】

なお、トナー担持体と静電潜像担持体との相対速度比を、速度比kとする。

$$\text{現像効率}(\%) = 0.50 \div (\text{トナー質量A}) \div (\text{速度比k}) \times 100$$

|              |                     |
|--------------|---------------------|
| ランクA：非常に良好   | 現像効率95.0%以上         |
| ランクB：良好      | 現像効率90.0%以上、95.0%未満 |
| ランクC：実用上問題なし | 現像効率80.0%以上、90.0%未満 |
| ランクD：やや難あり   | 現像効率70.0%以上、80.0%未満 |
| ランクE：問題あり    | 現像効率70.0%未満         |

20

【0407】

< トナー担持体融着 >

各耐久枚数において、現像ローラ表面を、先端を絞った吸引装置にて減圧吸引を行うことで、現像ローラ表面のトナーを除去した。次いで、この現像ローラ表面のトナー除去部分に対して透明テープ（例えばニチバン社の透明テープなど）を粘着させ、現像ローラ表面に残留している物質を採取した。次いでこのテープを複写機用普通紙（ $80 \text{ g/m}^2$  CLCペーパー キヤノン株式会社製）に貼り付けた。さらに、現像ローラ表面採取に

30

用いたものと同様の未使用テープをバックグラウンドとして同一紙上に貼り付けた。次いで、マクベス濃度計（RD924 マクベス社製）を用いてテープ部分の付着物の着色度合いを測定し、さらにバックグラウンドを引くことで得られる測定結果を元に、下記の基準に基づいて評価した。

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| ランクA：非常に良好   | 濃度0.05未満          |
| ランクB：良好      | 濃度0.05以上、0.075未満  |
| ランクC：実用上問題なし | 濃度0.100以上、0.125未満 |
| ランクD：やや難あり   | 濃度0.125以上、0.150未満 |
| ランクE：問題あり    | 画像濃度比0.150以上      |

【図面の簡単な説明】

40

【0408】

【図1】本願の実施例で用いられるトナー担持体の概略断面図である。

【図2】本願の実施例で好適に用いられるフルカラー画像形成装置の概略図である。

【図3】本願の実施例で用いられる低速定着装置の概略図である。

【図4】本願の実施例で用いられる通常速、高速定着装置の概略図である。

【符号の説明】

【0409】

- 1 現像ローラ
- 2 軸芯体
- 3 弾性層

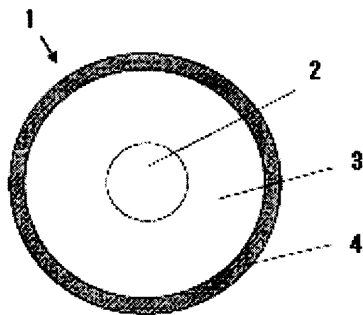
50

- 4 表面層
- 5 感光体
- 6 現像ローラ
- 7 トナー供給ローラ
- 8 トナー
- 9 規制ブレード
- 10 現像装置
- 11 レーザー光
- 12 帯電装置
- 13 クリーニング装置
- 14 クリーニング用帯電装置
- 15 定着装置
- 16 駆動ローラ
- 17 転写ローラ
- 18 バイアス電源
- 19 テンションローラー
- 20 転写搬送ベルト
- 21 従動ローラ
- 22 紙
- 23 給紙ローラ
- 24 吸着ローラ

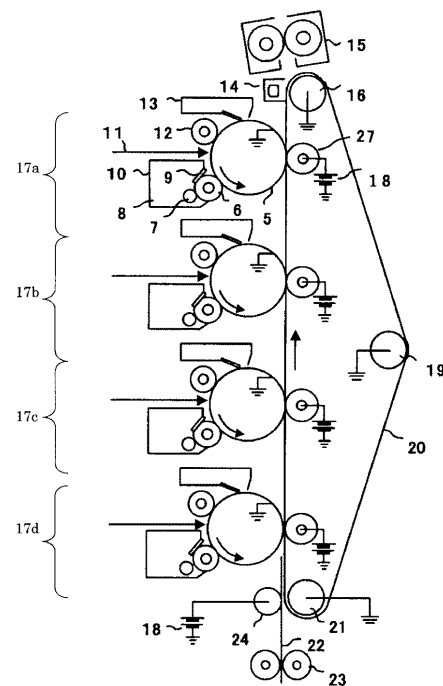
10

20

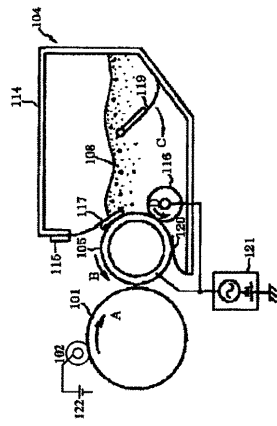
【図 1】



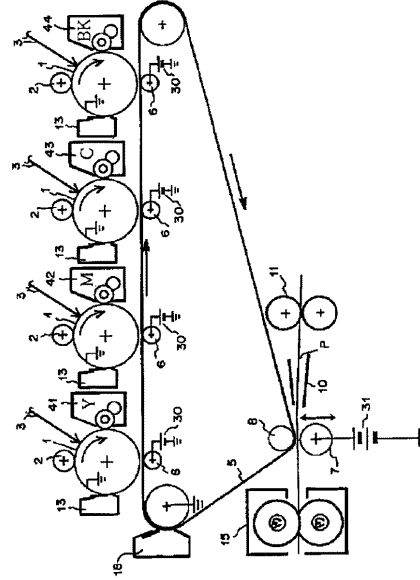
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 野中 克之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 橋本 康弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 磯野 直也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 杉山 享  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 照井 雄平  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山田 真樹  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 後藤 孝平

- (56)参考文献 特開2009-75383(JP,A)  
特開2009-223153(JP,A)  
特開2008-139482(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 15/08  
G03G 9/08  
G03G 9/087