

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5424585号
(P5424585)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006. 01)

G O 3 G 15/08 5 O 1 D

G O 3 G 9/08 (2006. 01)

G O 3 G 9/08 3 7 2

G O 3 G 15/08 5 O 7 L

G O 3 G 15/08 5 O 1 A

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2008-164112 (P2008-164112)
 (22) 出願日 平成20年6月24日 (2008. 6. 24)
 (65) 公開番号 特開2010-8454 (P2010-8454A)
 (43) 公開日 平成22年1月14日 (2010. 1. 14)
 審査請求日 平成23年6月21日 (2011. 6. 21)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (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 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

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】

静電潜像担持体を帯電手段により帯電する帯電工程、
 帯電された前記静電潜像担持体を露光して前記静電潜像担持体に静電潜像を形成する露
 光工程、

トナー供給部材によりトナー担持体にトナーを供給する工程、

トナー層規制部材で前記トナー担持体上の前記トナーを規制する工程、

前記静電潜像担持体に形成された静電潜像を前記トナー担持体上の前記トナーで現像し
 て前記静電潜像担持体にトナー像を形成する現像工程、及び、

中間転写体を介して又は介さずに前記静電潜像担持体に形成された前記トナー像を転写
 材へ転写する転写工程

を有する画像形成方法において、

前記トナー担持体の十点平均表面粗さ (Rz) が、 $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $20.0 \mu\text{m}$ 以下で
 あり、

前記トナーが、トナー粒子と、体積基準のメジアン径 (D_{50s}) が $0.15 \mu\text{m}$ 以上
 $1.00 \mu\text{m}$ 以下である脂肪酸金属塩と、を有し、

前記脂肪酸金属塩の下記 (1) 式で定義されるスパン値 B が、 1.75 以下である

スパン値 $B = (D_{95s} - D_{5s}) / D_{50s}$ (1) 式

D_{5s} : 脂肪酸金属塩の体積基準における 5% 積算径

D_{50s} : 脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径

10

20

D 9 5 s : 脂肪酸金属塩の体積基準における 9 5 % 積算径
 ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

前記トナーの下記 (2) 式で定義されるスパン値 A と前記脂肪酸金属塩のスパン値 B とが、下記 (3) 式を満たす

$$\text{スパン値 A} = (\text{D 9 0 t} - \text{D 1 0 t}) / \text{D 5 0 t} \quad (2) \text{ 式}$$

D 1 0 t : 個数基準における 1 0 % 積算径

D 5 0 t : 個数基準におけるメジアン径 (D 5 0)

D 9 0 t : 個数基準における 9 0 % 積算径

$$0 . 2 5 \quad (\text{A} / \text{B}) \quad 0 . 7 5 \quad (3) \text{ 式}$$

10

請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

前記脂肪酸金属塩の体積基準のメジアン径 (D 5 0 s) が、0 . 3 0 μ m 以上 0 . 6 0 μ m 以下であり、

前記脂肪酸金属塩のスパン値 B が、1 . 4 0 以下である
請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】

前記脂肪酸金属塩が、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸カルシウムである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

20

前記トナー担持体が、軸芯体、前記軸芯体の外周に形成された弾性層及び前記弾性層の外周に形成された表面層を有し、

前記表面層が、結着樹脂及び粒子を含有し、

前記表面層の膜厚が 5 . 0 μ m 以上 2 0 . 0 μ m 以下である

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】

前記表面層に含有される粒子の体積平均粒径 (D v p) が、3 . 0 μ m 以上 2 0 . 0 μ m 以下であり、

前記表面層に前記粒子が前記結着樹脂 1 0 0 質量部に対して 3 0 質量部以上 1 0 0 質量部以下の割合で配合されている請求項 5 に記載の画像形成方法。

30

【請求項 7】

前記表面層に含有される前記粒子の弾性率が、0 . 0 2 M P a 以上 3 . 6 0 M P a 以下である請求項 5 または 6 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】

前記表面層に含有される前記粒子が、弾性率が 0 . 1 0 M P a 以上 1 . 9 0 M P a 以下の樹脂粒子である請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

前記トナー担持体の表面のマイクロゴム硬度が、3 0 度以上 4 3 度以下である請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 0】

40

前記トナー供給部材が、発泡弾性体の表面層を有する請求項 1 ~ 9 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】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真法に代表される記録方法に用いられる画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

複写機、プリンター、ファクシミリの受信装置などに用いられる電子写真技術は装置の

50

発展とともに利用者からの要求も年々厳しくなっている。近年の動向では、多数枚印刷が可能であること、また、市場の拡大により使用される環境が広がったことから環境に依存しない安定した画像品質を提供することが強く求められるようになってきている。

【 0 0 0 3 】

上記要求を満足させるためには、高耐久且つ高画質である画像形成方法が従来以上に必要とされ、前記課題を解決すべく数多く改良が行われている。

【 0 0 0 4 】

例えば、トナー中に脂肪酸金属塩を含有させることで、クリーニング助剤や静電潜像担持体へのフィルミング防止効果が得られることが知られている。しかし、一方で脂肪酸金属塩がカブリや画像濃度の低下を引き起こす原因となり高画質化が得られずにいた。そこで、脂肪酸金属塩とチタン酸化合物を併用することで静電潜像担持体へのフィルミングおよび中抜けを良化させつつカブリを改善することが開示されている（例えば、特許文献 1）。

10

【 0 0 0 5 】

また、ある貯蔵弾性率をもったトナー粒子の粒径或いは、トナー粒子の粒度分布と脂肪酸金属塩の粒径及び分布の関係を規定することで画質、カブリ及び静電潜像担持体へのフィルミングを改善することが開示されている（例えば、特許文献 2、3）。

【 0 0 0 6 】

また、母体粒子との仕事関数の関係を規定した添加剤（アルミナ及び酸化チタン）と脂肪酸金属塩を含有することでカブリやトナー飛散及びトナー漏れを抑制するといったことが開示されている（例えば、特許文献 4）。

20

【 0 0 0 7 】

さらには、脂肪酸金属塩をトナー粒子に被覆させ遊離率を抑えることで静電潜像担持体へのフィルミング防止剤としての役割を果たしつつ、画像安定性を向上させることが開示されている（例えば、特許文献 5）。

【 0 0 0 8 】

確かにこのような方策により、静電潜像担持体へのトナーのフィルミングの抑制をしつつ、カブリやトナー飛散、トナー漏れの低減が行えるようになり、高耐久性と高画質安定性が得られるようになった。しかし、本発明者らが鋭意検討した結果、特許文献 1 及び 2 に記載されているトナーにおいては、使用される脂肪酸金属塩の粒径が大きすぎるため、初期のカブリには効果があるものの、多数枚印字を行うと帯電性の変化が大きくなりカブリが発生するという課題を有していることがわかった。特許文献 3 及び 4 に記載されているトナーにおいては、低温低湿、高温高湿という厳しい環境では印字枚数が多くなると帯電性の低下によるカブリの発生といった課題を有していることがわかった。

30

【 0 0 0 9 】

また、特許文献 5 に記載のトナーにおいては、トナー粒子に脂肪酸金属塩を被覆させることが必要であり、被覆工程でトナー粒子に対し機械的ダメージが大きく与えられ、トナー機税部材が汚染し易いという課題を有していることがわかった。

【 0 0 1 0 】

また、トナー担持体の性質改善も、画質低下のない高耐久性を達成するための手段の 1 つである。例えば、トナー担持性能や耐久性向上のため、トナー担持体表面層に含有する粗し粒子の条件や添加物の条件を工夫する技術が開示されている（例えば、特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9 参照）。さらには、圧力をかけたときのトナー担持体表面層の凹凸度合いを工夫することで、柔軟性のあるトナーでも耐久性を維持する技術も提案されている（例えば、特許文献 10 参照）。

40

【 0 0 1 1 】

さらに、上記のような脂肪酸金属塩を含むトナーに対し、トナー担持体を工夫することで種々の性能を向上させる技術もいくつか開示されている。例としては、廃トナーリサイクル性向上のため、トナーに脂肪酸金属塩と正帯電性無機微粒子を外添し、シリコーン樹脂またはウレタン樹脂による現像ローラ（トナー担持体）と、ウレタン樹脂によるトナー

50

供給ローラを用いる例が挙げられる（例えば、特許文献 1 1 参照）。あるいは、トナー担持体への外添剤付着防止のため、トナー粒子と金属石鹸（脂肪酸金属塩）と現像ローラ（トナー担持体）の仕事関数を規定した技術も開示されている（例えば、特許文献 1 2 参照）。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、さらなる高速対応していく中においては、トナー担持体やトナー供給部材といった摺擦が大きく発生する部材の汚染という点ではいまだ課題を有していることがわかった。特に、低湿環境下において、高速かつ多数枚の印刷を行っていくと、前記部材へのトナーのフィルミングに起因した画像弊害が発生することがわかった。つまり、最近ますます求められている高速かつ高寿命印刷を達成するための改善手段が依然として必要とされているのである。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 7 2 1 3 2 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 3 1 1 4 9 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 9 6 8 2 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 1 4 8 1 9 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 7 - 1 0 8 6 2 2 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 5 - 1 2 1 7 2 8 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 2 - 3 0 4 0 5 3 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 6 - 2 5 1 3 4 2 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 5 - 2 5 8 2 0 1 号公報

【特許文献 1 0】特開 2 0 0 6 - 1 7 8 0 8 4 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 2 - 0 1 4 4 8 8 号公報

【特許文献 1 2】特開 2 0 0 5 - 2 7 4 8 1 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記課題を鑑み、低温低湿、高温高湿両環境での高速性と高寿命性に優れた画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

上記課題を達成するための本発明は、静電潜像担持体を帯電手段により帯電する帯電工程、

帯電された前記静電潜像担持体を露光して前記静電潜像担持体に静電潜像を形成する露光工程、

トナー供給部材によりトナー担持体にトナーを供給する工程、

トナー層規制部材で前記トナー担持体上の前記トナーを規制する工程、

前記静電潜像担持体に形成された静電潜像を前記トナー担持体上の前記トナーで現像して前記静電潜像担持体にトナー像を形成する現像工程、及び、

中間転写体を介して又は介さずに前記静電潜像担持体に形成された前記トナー像を転写材へ転写する転写工程

を有する画像形成方法において、

前記トナー担持体の十点平均表面粗さ（ R_z ）が、 $4.0 \mu m$ 以上 $20.0 \mu m$ 以下であり、

前記トナーが、トナー粒子と、体積基準のメジアン径（ D_{50s} ）が $0.15 \mu m$ 以上 $1.00 \mu m$ 以下である脂肪酸金属塩と、を有し、

前記脂肪酸金属塩の下記（1）式で定義されるスパン値 B が、 1.75 以下である

スパン値 $B = (D_{95s} - D_{5s}) / D_{50s}$ （1）式

D_{5s} ：脂肪酸金属塩の体積基準における 5% 積算径

D_{50s} ：脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径

10

20

30

40

50

D 9 5 s : 脂肪酸金属塩の体積基準における 9 5 % 積算径
ことを特徴とする画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、高速印字においても環境依存の少ない高画質、高安定な画像形成方法およびトナーが得られる。すなわち、低温低湿環境下で高速かつ長期に渡る印字においても、トナー担持体、トナー規制部材等へのトナーのフィルミングを抑制し、さらに高温高湿環境下においても、カブリを抑制した画像形成方法を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

温湿度に依存せず、高速で長期にわたって印刷が可能であることは、市場の要求を満足する上での最重要課題のひとつである。本発明者らが鋭意検討を行った結果、ある粒径を持った脂肪酸金属塩をトナーに含有させ、また、トナー担持体の表面粗さをある範囲に規定することで、前記課題に対し良好な結果を得られることがわかった。

【0018】

具体的には、静電潜像担持体を帯電手段により帯電する帯電工程、該帯電された静電潜像担持体を露光して静電潜像を形成する露光工程、トナー供給部材によりトナー担持体にトナーを供給する工程、トナー層規制部材でトナー担持体上のトナーを規制する工程、静電潜像担持体に前記トナー担持体上のトナーで現像する現像工程、トナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材へ転写する転写工程を有する画像形成方法において、前記トナー担持体は、十点平均表面粗さ (R_z) が $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $20.0 \mu\text{m}$ 以下であり、該トナーは、少なくともトナー粒子と体積基準のメジアン径 (D_{50s}) が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下である脂肪酸金属塩を有することを特長する画像形成方法である。

【0019】

本発明の効果発現についての推測を、以下で述べる。

【0020】

例として、図1に示すような非磁性一成分トナーによるプロセスカートリッジを考える。トナーは、トナー供給部材15によりトナー担持体14に供給され、さらにトナー規制部材16によりトナー担持体上のトナー量が制御される。このとき、トナー供給部材15や静電潜像担持体10あるいはトナー規制部材16との摺擦により、少なからず機械的ダメージを受ける。特に低温低湿環境下で且つ高速印刷対応のためにプロセススピードを高めてしまうと、摺擦が強くなることが避けられず、トナーへのダメージが顕著となる。その結果、トナー担持体に対するトナーフィルミングが発生する場合が多々観察された。このフィルミングは、印字枚数を重ねていくことでさらに悪化する。トナー担持体等にトナーのフィルミングが起きてしまうと、トナーの帯電ムラが顕著となり、画像上に濃淡ムラという画像弊害が発生してしまう。

【0021】

しかしながら、トナー担持体の十点平均表面粗さ (R_z) を $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $20.0 \mu\text{m}$ 以下とし、さらに、体積基準のメジアン径 (D_{50s}) が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下である脂肪酸金属塩を有するトナーを使用することで、上記問題点は大幅に改善する。従来、脂肪酸金属塩は部材汚染防止効果を有する材料であることは知られているものの、低温低湿環境下での高速対応の点で効果不十分であること、あるいは高速高寿命対応する上でその他弊害が発生しやすいことは前述した通りである。恐らく、微細な脂肪酸金属塩とトナー担持体の表面性との間で、極めて重要な相関関係があるものと考えられる。

【0022】

まず、トナーが有する脂肪酸金属塩の D_{50s} は、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。本発明において、脂肪酸金属塩の D_{50} が $0.15 \mu\text{m}$ より小さいと、粒径が小さすぎるため、滑剤としての働きが低くなり、トナー担持体等へのトナーのフィルミングの抑制効果が得られ難い。逆に、 $1.00 \mu\text{m}$ を超える場合は、脂肪酸金属塩がトナー粒子表面において偏って存在し易くなるため、トナー粒子中に帯電分布が

10

20

30

40

50

生じて逆極性のトナーが増加する。そのため、高温高湿環境下において、脂肪酸金属塩に起因したカブリや画像安定性の低下が発生し易くなる。また、粒径が大きくなるとトナー中での遊離が発生し易くなる傾向にあり、多数枚の印字を行っていくと脂肪酸金属塩がトナーから遊離しフィルミングの抑制効果が薄れトナー担持体フィルミングによる画像弊害が発生し易くなる。

【0023】

トナーに含まれる脂肪酸金属塩の体積基準のメジアン径 (D_{50s}) を上記の通り制御した上で、トナー担持体の十点平均表面粗さ (R_z) を $4.0\mu m$ 以上 $20.0\mu m$ 以下にすると、さらに大きなフィルミング抑制効果が得られた。逆に、 R_z が $4.0\mu m$ よりも小さいと、あるいは R_z が $20.0\mu m$ よりも大きいと、いずれもフィルミング抑制効果が薄れる方向であった。また、そのようなフィルミング抑制効果が薄れる現象は、プリントを高速化するに従ってより顕著に現れた。 R_z が $4.0\mu m$ よりも小さいことは、基本的にはトナー担持体表面がより均一に摺擦される方向である。その方がトナー担持体へのフィルミングは有利であるように思われるが、むしろトナー担持体表面全体が常に摺擦されて、全体として徐々にトナー成分付着が進行するのではないかと考える。一方、 R_z が $20.0\mu m$ を超えると、高速対応したときに、トナー担持体表面の凹凸の凹部汚染が進行する方向であることがわかった。つまり、微細な脂肪酸金属塩を使用する場合、その潤滑効果を最大限に発揮できる表面粗さ形状が存在するということである。なお、 R_z は、例えばトナー担持体表面に粒子を含有させ、その粒子の粒径を変えることでコントロールできる。

【0024】

本発明では、以下の条件を満たすことでより効果が引き立つ。まず、前記脂肪酸金属塩の体積基準の5%積算径を D_{5s} 、95%積算径を D_{95s} とし、スパン値 $B = (D_{95s} - D_{5s}) / D_{50s}$ としたとき、スパン値 B が 1.75 以下を満たすことである。スパン値 B が 1.75 以下の条件は、本発明においては、微細かつある程度粒度分布がそろった脂肪酸金属塩がトナーに含まれると、トナー中に均一に存在することが可能となり、潤滑効果によるフィルミング抑制がより強く発揮される条件であると推測する。また、前記トナーの個数基準の10%積算径を D_{10t} 、90%積算径を D_{90t} 、個数基準のメジアン径を D_{50t} とし、スパン値 $A = (D_{90t} - D_{10t}) / D_{50t}$ としたとき、 $0.25 \leq (A/B) \leq 0.75$ を満たすことも重要である。この条件により、大きなフィルミング抑制効果を維持しつつ、カブリと濃度安定性のバランスがとれた現像性の高い高画質な画像が得られる。前記 A/B が 0.25 より小さい場合、トナーの粒度分布に対し脂肪酸金属塩の粒度分布がブロードなため、帯電が不均一となる方向のため、高速プリント対応時のカブリがやや発生し易くなる。逆に 0.75 を超えると、トナーの粒度分布に対し脂肪酸金属塩の粒度分布がシャープすぎるため、カブリの抑制には効果があるものの、理由は定かではないが高速印字を多数枚続けると、やや濃度の低下が発生し易い。脂肪酸金属塩に粒度の分布がある程度存在することで、大きい粒子と小さい粒子で耐融着性と帯電特性に関する何らかの機能分離が働く可能性があるものと思われる。カブリと濃度安定性のバランスを考慮すると、 $0.40 \leq (A/B) \leq 0.70$ がより好ましい。

【0025】

なお、前記トナーは、個数基準のメジアン径 (D_{50t}) が $3.0\mu m$ 以上 $7.0\mu m$ 以下であることは、トナー担持体の表面粗さおよび脂肪酸金属塩の粒径との相対関係が最適化され、フィルミング抑制効果がさらに大きくなるので、好ましい。 D_{50t} が $3.0\mu m$ 未満であると、トナー担持体表面粗さに対してトナー粒子が相対的に小さいため、脂肪酸金属塩のフィルミング抑制効果が薄れる方向である。また、本発明において D_{50t} が $7.0\mu m$ 超であると、トナー粒子中の相対的に小さな粒子がトナー担持体表面に集まる傾向があり、トナーへのダメージが偏ってフィルミング抑制効果が薄れる方向である。トナーの個数平均粒度分布における $2.0\mu m$ 以下の割合が 1.0% 以上 15.0% 以下であることも、フィルミング抑制効果を高める意味で好ましい条件である。 $2.0\mu m$ 以下のトナー粒子は、粒径が小さいことでトナー担持体表面への付着力が増し、フ

イルミングを発生させ易くする粒子である。本発明においては、15.0個数%超では、ややフィルミング抑制効果が薄れる結果であった。しかしながら、微細な脂肪酸金属塩をトナーに含有させることで、2.0 μm 以下のトナー粒子は、トナーとトナー担持体の間に介在してスペーサーのような役割を果たす可能性を示唆する結果も得られている。実際、1.0個数%未満では、高速で多数枚印字すると、1.0個数%以上15.0個数%以下の場合よりもトナーが受けるダメージが大きいことを示唆する現象が見られた。程よい相乗効果が発現する領域が、1.0個数%以上15.0個数%以下であるものと推測する。

【0026】

また、本発明の効果をよりいっそう高める脂肪酸金属塩の好ましい条件は、前記D50sが0.30 μm 以上0.60 μm 以下であり、前記スパン値Bが1.40以下である。

【0027】

本発明で利用できる脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛が例示される。効果が得られやすいという点において、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウムが好適である。

【0028】

本発明の効果をを得るための好ましいトナー担持体は、軸芯体の外周に弾性層を有し、その弾性層の外周に少なくとも結着樹脂と粒子を含有する表面層を有するトナー担持体である。このとき、前記表面層の膜厚が5.0 μm 以上20.0 μm 以下であることが特に好ましい。ここでのトナー担持体表面層の膜厚とは、その表面層を構成する結着樹脂に依存する厚みのことである（詳細な定義、測定方法は後述する）。トナー担持体表面層の凹凸（Rz）を、表面層に粒子を含有させてコントロールすることにより、その凹凸が滑らかとなり、本発明のフィルミング抑制効果がより発揮されると同時に、高温高湿環境下での現像特性も良好なものとなる。また、膜厚が5.0 μm 以上20.0 μm 以下であることは、恐らくはトナー担持体弾性層が持つ弾性が程よく影響を及ぼす効果的な範囲であり、その結果本発明の効果がより得られる。トナーとトナー担持体との摺擦時に、トナーが含有する脂肪酸金属塩の潤滑効果がより高まる条件のひとつであると推測する。なお、前記弾性層は、アスカーC硬度が50°以上60°以下であることが、前記の相乗効果がより高まる好ましい条件である。また、膜厚が8.0 μm 以上15.0 μm 以下であることが、さらに好ましい範囲である。

【0029】

また、前記表面層に含有される粒子の好ましい条件は、体積平均粒径（Dvp）が3.0 μm 以上20.0 μm 以下であり、かつ、表面層の結着樹脂100質量部に対して30質量部以上100質量部以下の割合で配合することである。これは、トナー担持体の表面層が、少なくとも結着樹脂と粒子とで構成される場合、粒子の大きさは表面粗さRzを決定する要素の一つである。本発明の必須要件であるRzの範囲（4.0 μm 以上20.0 μm 以下）とほぼ一致することから、粒子の偏りを少なく適度に分散させて本発明のRzを得ることが、本発明の効果がより引き出される条件であると推測する。本発明でさらに重要なのは粒子の配合量であり、表面層の結着樹脂100質量部に対して、粒子を30質量部以上100質量部以下の割合で配合することにより、極めて大きなフィルミング抑制効果と高湿環境での良好な現像特性を同時に満足することがわかった。粒子の配合量は、表面凹凸の特に凹部特性に影響する。詳細な理由は不明であるが、本発明の特徴の一つである微細脂肪酸金属塩を使用した場合に、より大きな効果をもたらす表面凹部特性が存在し、その好ましい粒子の添加量が、表面層の結着樹脂100質量部に対して30質量部以上100質量部以下であると考えられる。

【0030】

30質量部より少ないと、本発明のフィルミング抑制効果がやや薄れる方向であるが、これは粒子が少ないことで平滑な部分が存在し、その部分で微細脂肪酸金属塩との相乗効果が薄れるのではないかと推測する。100質量部よりも多いと、トナー規制部材やトナ

10

20

30

40

50

一供給部材とトナー担持体との摺擦時に、脂肪酸金属塩のトナー粒子からの遊離が起きやすくなり、カブリが発生しやすくなる。上記観点からのさらに好ましい条件は、表面層の結着樹脂100質量部に対する粒子の添加量を40質量部以上85質量部以下とすることである。

【0031】

さらに、トナー担持体表面層に含まれる粒子の弾性率にも、本発明の効果をより発揮させるための効果的範囲がある。具体的には、弾性率が0.02MPa以上3.60MPa以下である粒子を使用することである。トナー担持体表面層の粒子は、表面凹凸の凸部を構成する基本要素である。このとき前記粒子の弾性率が0.02MPa以上3.60MPa以下であると、高速プリントされてもトナーが受けるダメージが抑制されることがわかった。凸部は最も圧力のかかる部分であり、トナーに微細な脂肪酸金属塩が含まれる本発明において前記弾性率を満たしていると、トナーが凸部で摺擦される瞬間の脂肪酸金属塩の潤滑効果が高まり、トナー担持体が汚染されにくい。0.02MPaよりも小さいと、トナー規制部材と接触した際、凸部の変形が大きいために脂肪酸金属塩の潤滑効果の増加が弱まる方向である。3.60MPaよりも大きいと、トナー表面層の結着樹脂とトナー粒子との摺擦性が増して、これも脂肪酸金属塩の潤滑効果の増加が弱まる方向である。そのような観点から見た本発明でのさらに好ましい条件は、前記粒子の弾性率が0.10MPa以上1.90MPa以下の樹脂粒子を用いることである。

【0032】

なお、前述したような好ましい条件に加え、前記トナー担持体表面のマイクロゴム硬度を30度以上43度以下にすることが、トナー潤滑による耐フィルミング性と良好な現像性をより高次元で達成できる好ましい条件である。30度未満であると、トナー粒子のトナー担持体への付着力が増す方向であり、その分、本発明での脂肪酸金属塩の優れた潤滑効果をやや弱める方向である。43度超であると、摺擦時にトナーが受けるトナー担持体からのダメージが増す方向であり、高速プリントでの多数枚印刷時にやや寿命が短くなる方向である。

【0033】

前記トナー担持体にトナーを供給するトナー供給部材は、発泡弾性体の表面層を有することが、高速プリント時の多数枚印刷をより高寿命とすることができるため、好ましい。トナー供給部材表面が発泡弾性体であることで、トナー供給時に発生する摺擦に対し、発泡部に含まれる微細金属塩含有トナーの潤滑作用が効果的に働くため、大きなフィルミング抑制効果が得られることを推測している。

【0034】

次にトナーの製造方法について説明する。

【0035】

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によって得ることが好ましい。

【0036】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で最も好適な懸濁重合法を例示して、該トナーの製造方法を説明する。

【0037】

結着樹脂、着色剤、ワックス成分及び必要に応じた他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行なうことによってトナー粒子は製造される。

【0038】

上記重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前

10

20

30

40

50

に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【 0 0 3 9 】

トナーの結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン - アクリル共重合体、スチレン - メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体が挙げられる。重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【 0 0 4 0 】

結着樹脂を生成するための重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン ; o - (m - , p -) メチルスチレン、m - (p -) エチルスチレンの如きスチレン系単量体 ; アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体 ; ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

【 0 0 4 1 】

これらの重合性単量体は、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第 2 版 I I I - p 1 3 9 ~ 1 9 2 (J o h n W i l e y & S o n s 社製) に記載の理論ガラス転移温度 (T g) が、40 乃至 75 を示すように重合性単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が 40 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方 75 を超える場合は、定着性が低下する。

【 0 0 4 2 】

また、トナー粒子を製造する場合においては、トナーの T H F 可溶分を好ましい分子量分布とするために、低分子量ポリマーを添加することが好ましい一例である。低分子量ポリマーは、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定される重量平均分子量 (M w) が 2 , 0 0 0 乃至 5 , 0 0 0 の範囲で、且つ、M w / M n が 4 . 5 未満、好ましくは 3 . 0 未満のものが定着性と現像性において好ましい。

【 0 0 4 3 】

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン - アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン - アクリル共重合体が挙げられる。上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如きカルボキシル基を有する極性樹脂を併用することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

例えば、懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在するように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。即ち、極性樹脂を添加することは、コアシェル構造のシェル部を強化することができるので、微小圧縮硬度を最適化することが容易となり、本発明のトナーを現像性と定着性を両立しうるトナーとすることが容易となる。

【 0 0 4 5 】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 乃至 2 5 質量部であり、より好ましくは 2 乃至 1 5 質量部である。1 質量部未満ではトナー粒子中での極性

10

20

30

40

50

樹脂の存在状態が不均一となりやすく、一方、25質量部を超えるとトナー粒子の表面に形成される極性樹脂の層が厚くなるために、好ましくない。

【0046】

極性樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体が挙げられる。特にポリエステル樹脂が好ましく、酸価は4乃至20mg KOH/gの範囲が好ましい。酸価が4mg KOH/gより小さい場合、シェル構造を形成しにくく、かつ帯電の立ち上がりが遅く、画像濃度の低下やカブリといった弊害を引き起こしやすい。酸価が20mg KOH/gを超える場合、帯電性に影響を及ぼし現像性が悪化し易くなる。また分子量は3,000乃至30,000にメインピークの分子量を有すると、トナー粒子の流動性、負摩擦帯電特性を良好にすることができるため好ましい。

10

【0047】

トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーのTHF可溶成分の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

【0048】

2官能の架橋剤として、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたもの。

20

【0049】

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。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そのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアルキルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテート。これらの架橋剤の添加量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05乃至10質量部、より好ましくは0.1乃至5質量部である。

30

【0050】

重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシビバレーの如き過酸化物系重合開始剤。

40

【0051】

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性ビニル系単量体100質量部に対して3乃至20質量部である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0052】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる

50

。

【 0 0 5 3 】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントブルー 1、C . I . ピグメントブルー 7、C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 15 : 1、C . I . ピグメントブルー 15 : 2、C . I . ピグメントブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 15 : 4、C . I . ピグメントブルー 60、C . I . ピグメントブルー 62、C . I . ピグメントブルー。

【 0 0 5 4 】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントレッド 2、C . I . ピグメントレッド 3、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 6、C . I . ピグメントレッド 7、C . I . ピグメントバイオレット 19、C . I . ピグメントレッド 23、C . I . ピグメントレッド 48 : 2、C . I . ピグメントレッド 48 : 3、C . I . ピグメントレッド 48 : 4、C . I . ピグメントレッド 57 : 1、C . I . ピグメントレッド 81 : 1、C . I . ピグメントレッド 122、C . I . ピグメントレッド 144、C . I . ピグメントレッド 146、C . I . ピグメントレッド 150、C . I . ピグメントレッド 166、C . I . ピグメントレッド 169、C . I . ピグメントレッド 177、C . I . ピグメントレッド 184、C . I . ピグメントレッド 185、C . I . ピグメントレッド 202、C . I . ピグメントレッド 206、C . I . ピグメントレッド 220、C . I . ピグメントレッド 221、C . I . ピグメントレッド 254

。

【 0 0 5 5 】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントイエロー 12、C . I . ピグメントイエロー 13、C . I . ピグメントイエロー 14、C . I . ピグメントイエロー 15、C . I . ピグメントイエロー 17、C . I . ピグメントイエロー 62、C . I . ピグメントイエロー 74、C . I . ピグメントイエロー 83、C . I . ピグメントイエロー 93、C . I . ピグメントイエロー 94、C . I . ピグメントイエロー 95、C . I . ピグメントイエロー 97、C . I . ピグメントイエロー 109、C . I . ピグメントイエロー 110、C . I . ピグメントイエロー 111、C . I . ピグメントイエロー 120、C . I . ピグメントイエロー 127、C . I . ピグメントイエロー 128、C . I . ピグメントイエロー 129、C . I . ピグメントイエロー 147、C . I . ピグメントイエロー 151、C . I . ピグメントイエロー 154、C . I . ピグメントイエロー 155、C . I . ピグメントイエロー 168、C . I . ピグメントイエロー 174、C . I . ピグメントイエロー 175、C . I . ピグメントイエロー 176、C . I . ピグメントイエロー 180、C . I . ピグメントイエロー 181、C . I . ピグメントイエロー 191、C . I . ピグメントイエロー 194。

【 0 0 5 6 】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤 / マゼンタ系着色剤 / シアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

【 0 0 5 7 】

該着色剤は、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂 100 質量部に対し 1 乃至 20 質量

部添加して用いられる。

【0058】

重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系着色剤やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系着色剤を処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。

【0059】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、ポリオルガノシロキサン等）で処理を行っても良い。

10

【0060】

前記水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。

【0061】

具体的には、無機系の分散安定剤の例としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

20

【0062】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム。水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、無機系の難水溶性の分散安定剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散安定剤を用いることが好ましい。

30

【0063】

また、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の使用量は重合性単量体100質量部に対して、0.2乃至2.0質量部であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100質量部に対して300乃至3,000質量部の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0064】

上記のような難水溶性無機分散安定剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤の粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散安定剤を生成させて水系媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

40

【0065】

トナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0066】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法に

50

より製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0067】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

10

【0068】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

20

【0069】

これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。

【0070】

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【0071】

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して0.01乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至10質量部である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

30

【0072】

添加剤の混合工程に用いる混合機としてはヘンシェルミキサー、スーパーミキサーといった既存の高速撹拌型の混合機を用いることができる。

【0073】

本発明のトナーには体積基準のメジアン径(D50s)が0.15μm以上1.00μm以下である脂肪酸金属塩を含有させることが必須であるが、さらに、他の添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体が挙げられる。該無機微粉体の中でもシリカ微粉体及び酸化チタン微粉体が好ましい。

40

【0074】

シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ又はヒュームドシリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粉体としては、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他の如き金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体であっても良い。

50

【 0 0 7 5 】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子に添加される。無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【 0 0 7 6 】

無機微粉体を疎水化するための処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で用いても或いは併用しても良い。

10

【 0 0 7 7 】

その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理した疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【 0 0 7 8 】

無機微粉体の総量は、トナー粒子 1 0 0 質量部に対して 1 . 5 乃至 5 . 0 質量部であることが好ましい。また、本発明の脂肪酸金属塩は、トナー母粒子 1 0 0 質量部に対し 0 . 0 2 質量部以上 0 . 5 0 質量部以下の割合で含まれていることが弊害無く効果が得られる好ましい範囲である。

20

【 0 0 7 9 】

次に、本発明におけるトナー担持体の例を述べる。まず、本発明におけるトナー担持体に用いられる軸芯体は、トナー担持体の支持部材として機能するものである。また、トナー担持体表面に付着させたトナーを静電潜像にて静電的に現像できるように、トナー担持体表面を適切な導電性とするための電極となり得ることが好ましい機能である。例えばアルミニウム、銅合金、ステンレス鋼等の金属または合金；クロム、ニッケル等で鍍金処理を施した鉄などの他、導電性を有する合成樹脂などの導電性のものが好ましい。

【 0 0 8 0 】

このような軸芯体の外周に設けられる弾性層も、トナー担持体表面を適切な導電性とするための電極となり得ることが好ましい。用いることができる弾性層の材質としては、例えば、エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴム (E P D M)、アクリルニトリル - ブタジエンゴム (N B R)、クロロプレンゴム (C R)、天然ゴム (N R)、イソプレンゴム (I R)、スチレン - ブタジエンゴム (S B R)、フッ素ゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、N B R の水素化物、多硫化ゴム、ウレタンゴム等のゴム材を単独であるいは 2 種以上を混合したものを挙げるができる。特に、低硬度でかつ高反発弾性という特異な特性を有することからシリコンゴムが好ましく用いられる。それら材料に導電性を持たせるため、例えば、ケッチェンブラック E C , アセチレンブラック等の導電性カーボン、S A F , I S A F , H A F , F E F , G P F , S R F , F T , M T 等のゴム用カーボン、酸化処理等を施したカラ - (インク) 用カーボン、銅、銀、ゲルマニウム等の金属及び金属酸化物等を配合する。この中で、少量で導電性を制御できることからカーボンブラックが好ましい。これら導電性粉体は、通常基材 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 乃至 5 0 質量部、特に 1 乃至 3 0 質量部の範囲で好適に用いられる。また、導電性材料として用いられるイオン導電性物質を例示すれば、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸カルシウム、塩化リチウム等の無機イオン性導電物質、更に変性脂肪族ジメチルアンモニウムエトサルフェート、ステアリルアンモニウムアセテートの有機イオン性導電物質などが用いられる。このとき、抵抗領域 $1 0^3$ 乃至 $1 0^{10}$ c m、好ましくは $1 0^4$ 乃至 $1 0^8$ c m に調整したものが好適である。

30

40

【 0 0 8 1 】

その他、該弾性層の作製に用いられるゴム材には、これらの機能を害さない範囲で、非

50

導電性充填剤、架橋剤、触媒等の各種添加剤を適宜含有させることができ、例えば、珪藻土、シリカ、石英粉末、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミノケイ酸、炭酸カルシウム等の非導電性充填剤や、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、ジクミルパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート等の架橋剤などを含有させることができる。

【0082】

また、該弾性層の厚さは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。

【0083】

トナー担持体の表面には、弾性層の上層に弾性層とは別構造の表面層を持つことが好ましい。さらに、前記トナー担持体表面層は、結着樹脂中に導電性を付与する導電剤と、粒子とを含むものがより好ましい。かかる結着樹脂としては、いずれの樹脂も含有するものであってもよいが、皮膜強度、トナー帯電性等の観点から、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂またはポリエーテル樹脂等が好ましい。それらの1種または2種以上を、使用される現像システムに応じたトナー帯電量を得ることができるように適宜選択して用いることができる。これらの樹脂のうち、ウレタン系樹脂が特に好ましい。かかるウレタン系樹脂としては2官能のポリエーテルポリオールと2官能のイソシネート成分を鎖延長させて得られるウレタン化ポリオールが好適である。

【0084】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば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等が挙げられる。また、これらのポリオール成分は必要に応じて予め2, 4 - トリレンジイソシアネート (TDI)、1, 4ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 等のイソシアネートにより鎖延長したプレポリマーとしてもよい。

【0085】

これらのポリオール成分と反応させる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、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) 等の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 - ジイソシアネート等の脂環族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 (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 等の芳香族ポリイソシアネート、及びこれらの変性物や共重合物、そのブロック体を用いることができる。

【0086】

また、該表面層に適度な導電性を付与するための材料例は、上記弾性層で使用されるものと同様である。抵抗領域についても、 10^3 乃至 10^{10} cm、好ましくは 10^4 乃至 10^8 cmに調整したものが好適である。

【0087】

上記トナー担持体表面層に含有される粒子は、種々のものが使用できるが、適度な弾性率を持つことから特に樹脂粒子が好ましい。例として、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0089】

本発明における脂肪酸金属塩、トナーおよびトナー担持体に関わる物性については、下記の方法を用いて測定を行った。

【0090】

< 脂肪酸金属塩の粒径及び粒度分布 >

本発明で用いられる脂肪酸金属塩の体積基準のメジアン径 (D50) の測定は、JIS Z 8825 - 1 (2001年) に準じて測定されるが、具体的には以下の通りである。

【0091】

測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「LA-920」(堀場製作所社製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、LA-920に付属の専用ソフト「HORIBA LA-920 for Windows (登録商標) WET (LA-920) Ver. 2.02」を用いる。また、測定溶媒としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水を用いる。

【0092】

測定手順は、以下の通りである。

- (1) バッチ式セルホルダーをLA-920に取り付ける。
- (2) 所定量のイオン交換水をバッチ式セルに入れ、バッチ式セルをバッチ式セルホルダーにセットする。
- (3) 専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を攪拌する。
- (4) 「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、ファイル「110A000I」(相対屈折率1.10)を選択する。
- (5) 「表示条件設定」画面において、粒子径基準を体積基準とする。
- (6) 1時間以上の暖気運転を行なった後、光軸の調整、光軸の微調整、ブランク測定を行なう。
- (7) ガラス製の100ml平底ビーカーに約60mlのイオン交換水を入れる。この中に分散剤として、「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。
- (8) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。
- (9) 前記(7)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。
- (10) 前記(9)のビーカー内の水溶液に超音波を照射した状態で、約1mgの脂肪酸金属塩を少量ずつ前記ビーカー内の水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、この際に脂肪酸金属塩が固まりとなって液面に浮く場合があるが、その場合はビーカーを揺り動かすことで固まりを水中に沈めてから60秒間の超音波分散を行なう。また、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

- (11) 前記(10)で調製した脂肪酸金属塩が分散した水溶液を、気泡が入らないように注意しながら直ちにバッチ式セルに少量ずつ添加して、タングステンランプの透過率が90%~95%となるように調整する。そして、粒度分布の測定を行う。得られた体積基準の粒度分布のデータを元に、体積基準のメジアン径(D50)を算出する。

【0093】

なお、得られた体積基準の粒度分布に対し、小さい側から積算して5%にあたる径をDv5、95%にあたる径をDv95とする。

【0094】

< トナーの個数平均粒径(D1)と個数基準の変動係数の測定 >

トナーの個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コール

10

20

30

40

50

ター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行なう。

【0095】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0096】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なった。

10

【0097】

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

【0098】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

20

【0099】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

30

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

40

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行なう。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0100】

なお、得られた個数基準の粒度分布に対し、小さい側から積算して5%にあたる径をD

50

t 5、95%にあたる径をD t 95とする。

【0101】

<個数平均粒度分布における2.0 μm以下の割合の測定方法>

トナーの個数平均粒度分布における2.0 μm以下の割合は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100」（シスメックス社製）を用いて測定する。具体的な測定方法は、以下の通りである。

【0102】

まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約10 mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.1 ml加える。更に測定試料を約0.02 g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。超音波分散器としては、発振周波数50 kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150型」（日科機バイオス社製）を用いる。尚、超音波分散器の水槽内には、所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2 ml添加する。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26~27℃になるよう装置の設置環境を23±0.5℃にコントロールする。また、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2 μmの標準ラテックス粒子（例えば、Du

10

20

【0103】

測定に際しては、前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、測定時のトナー粒子濃度が約5000個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整して計測する。計測後、円相当径2.00 μm以下の割合（個数%）を求める。

【0104】

本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来トナーの形状を観察するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、シースフローの薄層化（7 μm→4 μm）及び処理粒子画像の倍率が向上した装置である。また、取り込んだ画像の処理解像度を向上（256×256→512×512）させた装置であり、トナーの形状測定の精度が向上した装置である。

30

【0105】

<トナー担持体の十点平均表面粗さ（Rz）の測定>

トナー担持体の十点平均表面粗さRz（日本工業規格（JIS）B0601：2001による）の測定には、接触式表面粗さ計（（株）小阪研究所製：サーフコーダ-SE-3300）を用いた。測定条件は、カットオフ値が0.8 mm、測定長さが2.5 mm、送りスピードが0.1 mm/秒、倍率が5000倍の設定で行った。測定点数は現像領域の現像ローラ表面を任意で10点測定し、その平均値を求めた。各ローラのRz jisの結果は表2に示す。

40

【0106】

<トナー担持体表面層の膜厚の測定>

まず、トナー担持体が弾性層と表面層を持つ場合を説明する。トナー担持体の中央部および、トナー担持体両端部からそれぞれ30 mm中央部側の合計3点から、鋭利なかみそり刃を用いて、トナー担持体表面層を弾性層ごとかまぼこ形状に切り出して表面層膜厚測定サンプル（1）、（2）、（3）を得る。この切断面を、ビデオマイクロスコープ（キーエンス社製、倍率2000倍）により観察し、得られたサンプル（1）、（2）、（3

50

）それぞれにおいて、測定位置を変えて5点表面層膜厚を測定し、合計15点の測定結果の平均値をトナー担持体表面層の膜厚とする。ここで、表面層に粒子を含む場合の表面層厚さの測定位置は、表面層中に存在する粒子を含まない部分であって、具体的には隣り合う粒子と粒子の中点 $\pm 2.0 \mu\text{m}$ に入る適当な1点である（図2を参照）。また、表面膜厚とは、その点を通る弾性層表面の垂線における表面層表面 - 弾性層表面間距離である。

【0107】

また、本質的にトナー担持体が軸芯体を除き一層の場合は、表面から軸芯体表面までの距離がここで言う膜厚となる。

【0108】

<トナー担持体表面層に含有される粒子の体積平均粒径（ Dvp ）の測定>

10

トナー担持体から直接 Dvp を測定することができる。まず、トナー担持体から表面層を切り取り、切り取った表面層を適当な方法で引き裂いて破断し、破断面を、ビデオマイクロスコープの如き光学的拡大観察手段で観察する。観察倍率は2000倍が好ましい。

【0109】

観察された破断面から、樹脂粒子の輪郭線が全て観察可能である樹脂粒子のみを1000個選び出す。選び出した樹脂粒子の各々について、その面積相当径（投影面積と等しい面積を持つ円の直径）： Rn （ μm 、ただし n は1～1000の整数）を求める。

【0110】

本発明においては、樹脂粒子を球状と近似し、各々の樹脂粒子の体積： Vn （ μm^3 ）は、式3によって算出する。

20

【0111】

【数1】

$$Vn = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{R}{2} \right)^3$$

（ただし n は1～1000の整数）

【0112】

さらに、上記で得られた Rn および Vn について、下記式4に基づいて Dvp を計算する。

【0113】

30

【数2】

$$Dvp = \frac{\sum_{n=1}^{1000} (Vn \times Rn)}{\sum_{n=1}^{1000} Vn}$$

（ただし n は1～1000の整数）

【0114】

<トナー担持体表面層に含有される粒子の弾性率の測定>

まず、トナー担持体を23 / 55 % Rhの環境に24時間以上静置する。その後、23 / 55 % Rhの測定環境において、Nano Indenter（商品名、MTS社製）を用い、該装置の操作マニュアルに従い、DCMヘッド、パーコヴィッチ型圧子（CSMモード）で、深さ10nmから100nmまで測定する。試料は、トナー担持体の中央部から、鋭利なかみそり刃を用いて、トナー担持体表面層を弾性層ごとかまぼこ形状に切り出して表面層厚さ測定サンプルを得る。この切断面から、樹脂粒子の輪郭線が全て観察可能である樹脂粒子のみを選ぶ。測定に際しては、粒子1個につき、深さ10nmごとに値をピックアップし、100nmまでの合計10個の測定値の平均を、測定粒子の弾性率とする。この操作を、任意の100個について行い、この100個の平均値を本発明における粒子の弾性率とする。

40

【0115】

<トナー担持体表面層のマイクロゴム硬度の測定>

50

マイクロゴム硬度計MD-1タイプA(高分子計器社製)を用いる。なお、本発明においては、トナー担持体表面に表面層を持つものについてのみ測定した。まず、トナー担持体を23/55%Rhの環境に24時間以上静置する。その後、23/55%Rhの測定環境において、測定位置は以下に示すように、軸方向3箇所×周方向4箇所の合計12箇所を測定した。これらの12点の平均値をトナー担持体表面層のマイクロゴム硬とする。

【0116】

(測定位置)

軸方向：現像ローラ軸方向中心部と、軸方向両端部から内側に各30mmの位置の3点

周方向：上記軸方向3点にそれぞれに関して、周方向に角度90°刻み

10

次に本発明で用いるトナーの製造例について述べる。

【0117】

トナー粒子製造例1

スチレン単量体100質量部に対して、C.I. Pigment Blue 15:3を16.5質量部、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロンE88(オリエント化学工業社製)〕を2.0質量部用意した。これらを、アトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径1.25mmのジルコニアビーズ(140質量部)を用いて200rpmにて25で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液1を調製した。

【0118】

20

一方、イオン交換水710質量部に0.1M- Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し60に加温した後、1.0M- CaCl_2 水溶液68質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0119】

- | | |
|-----------------|-------|
| ・マスターバッチ分散液1 | 40質量部 |
| ・スチレン単量体 | 30質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート単量体 | 18質量部 |
| ・低分子量ポリスチレン | 20質量部 |

($M_w = 3,000$ 、 $M_n = 1,050$ 、 $T_g = 55$)

- | | |
|------------|------|
| ・炭化水素系ワックス | 9質量部 |
|------------|------|

30

(フィッシュートロブシュワックス、最大吸熱ピーク=78、 $M_w = 750$)

- | | |
|-----------|------|
| ・ポリエステル樹脂 | 5質量部 |
|-----------|------|

(テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)：エチレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)=30:30:30:10の重縮合物、酸価11、 $T_g = 74$ 、 $M_w = 11,000$ 、 $M_n = 4,000$)

上記材料を65に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液7.0質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0120】

40

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度65、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10,000rpmで10分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度67に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40/hで80に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40にて48時間乾燥し、シアン色のトナー粒子(1)を得た。得られたトナー粒子の物性を表1に示す。

【0121】

50

トナー粒子製造例 2

TK式ホモミキサーによる重合性単量体組成物の造粒を、10,000rpmにて15分間攪拌することに変更する以外は、トナー粒子1と同様に操作して、トナー粒子2を得た。得られたトナー粒子2の物性を表1に示す。

【0122】

トナー粒子製造例 3

TK式ホモミキサーによる重合性単量体組成物の造粒を、10,000rpmにて20分間攪拌することに変更する以外は、トナー粒子1と同様に操作して、トナー粒子3を得た。得られたトナー粒子3の物性を表1に示す。

【0123】

トナー粒子製造例 4

トナー粒子1製造において、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した後の冷却スラリーを、8,000rpmの遠心分離を5分行い、個液分離を行った。得られた固形分に対し、イオン交換水を固形分が30質量%になるように加え、もう一度スラリー化した。このスラリーに塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40℃にて48時間乾燥し、トナー粒子4を得た。得られたトナー粒子4の物性を表1に示す。

【0124】

トナー粒子製造例 5

トナー粒子1製造において、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した後の冷却スラリーを、10,000rpmの遠心分離を5分行い、個液分離を行った。得られた固形分に対し、イオン交換水を固形分が30質量%になるように加え、もう一度スラリー化した。このスラリーに塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40℃にて48時間乾燥し、トナー粒子5を得た。得られたトナー粒子5の物性を表1に示す。

【0125】

トナー粒子製造例 6

トナー粒子1製造において、イオン交換水の投入量を710質量部から780質量部に変更し、0.1M- Na_3PO_4 水溶液の投入量を400質量部とし、1.0M- CaCl_2 水溶液の投入量を60質量部とする以外は、トナー粒子1と同様の操作を行った。得られたトナー粒子6の物性を表1に示す。

【0126】

トナー粒子製造例 7

トナー粒子1製造において、イオン交換水の投入量を580質量部から770質量部に変更し、0.1M- Na_3PO_4 水溶液の投入量を570質量部とし、1.0M- CaCl_2 水溶液の投入量を86質量部とする以外は、トナー粒子1と同様の操作を行った。得られたトナー粒子7の物性を表1に示す。

【0127】

トナー粒子製造例 8

トナー粒子1を、風力分級により微粉と粗粉両側をカットし、粒度分布を調整した。得られたトナー粒子8の物性を表1に示す。

【0128】

トナー粒子製造例 9

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、得られた微粉碎物を分級してトナー粒子9を得た。トナー粒子9の物性を表1に示す。

- ・結着樹脂 100質量部
- [スチレン-n-ブチルアクリレート共重合樹脂 (Mw = 30,000、Tg = 62℃)]
- ・C.I. Pigment Blue 15 : 3 5質量部

10

20

30

40

50

・ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物

3 質量部

〔オリエント化学工業社製：ポントロン E 8 8 〕

・エステルワックス

6 . 0 質量部

(ベヘン酸ベヘニル：最大吸熱ピーク = 7 2 、 M w = 7 0 0)

次に、本発明で用いる脂肪酸金属塩の製造例について述べる。

【 0 1 2 9 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 1 >

攪拌装置付きの受け容器を用意し、攪拌機を 3 5 0 r p m で回転させた。この受け容器に 0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液 5 0 0 質量部と投入し、液温を 8 5 に調整した。次に、この受け容器に 0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液 5 2 5 質量部を、1 5 分かけて滴下した。全量仕込み終了後、反応時の温度状態で 1 0 分間熟成し、反応を終結した。

10

【 0 1 3 0 】

次に、このようにして得られた脂肪酸金属塩スラリーを濾過洗浄した。得られた洗浄後の脂肪酸金属塩ケーキを粗砕後、連続瞬間気流乾燥機を用いて 1 0 5 で乾燥した。その後、ナノグライディングミル〔N J - 3 0 0 〕(サンレックス社製) にて風量 6 . 0 m³ / m i n 、処理速度 8 0 k g / h の条件で粉碎した後、リスラリーして湿式遠心分級機を用いて微粒子、粗粒子の除去を行った後、連続瞬間気流乾燥機を用いて 8 0 で乾燥して脂肪酸金属塩 1 を得た。得られた脂肪酸金属塩 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 2 >

金属石鹸微粒子 1 において、0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0 . 2 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液に、0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0 . 1 5 質量 % 硫酸亜鉛水溶液に変更すること以外は脂肪酸金属塩の製造例 1 と同様にして、脂肪酸金属塩 2 を得た。得られた脂肪酸金属塩 2 の物性を表 2 に示す。

20

【 0 1 3 2 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 3 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0 . 2 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液に、0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0 . 1 5 質量 % 硫酸亜鉛水溶液に、また、粉碎の条件を風量 9 . 5 m³ / m i n 、にし、粉碎工程を 3 回行うように変更した。得られた脂肪酸金属塩 3 の物性を表 2 に示す。

30

【 0 1 3 3 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 4 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0 . 7 質量 % ステアリン酸ナトリウムに変更し、0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0 . 3 質量 % 硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、粉碎の条件を風量 4 . 0 m³ / m i n 、処理速度 5 0 k g / h とした。得られた脂肪酸金属塩 4 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 3 4 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 5 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 1 . 0 質量 % ステアリン酸ナトリウムに変更し、0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0 . 4 質量 % 硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、1 5 分間の熟成で反応を終結させた。また、粉碎の条件を風量 4 . 0 m³ / m i n 、にした。得られた脂肪酸金属塩 5 の物性を表 2 に示す。

40

【 0 1 3 5 】

< 脂肪酸金属塩の製造例 6 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0 . 5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 1 . 0 質量 % ステアリン酸ナトリウムに変更し、0 . 2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0 . 7 塩化カルシウム水溶液に変更した。また、5 分間の熟成で反応を終結させた。粉碎の条件を風量 5 . 0 m³ / m i n に変更し粉碎後は風力式の分級機で微粗粉を取り除き、脂肪酸金属塩 6 を得た。得られた脂肪酸金属塩 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

50

< 脂肪酸金属塩の製造例 7 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0.2 質量% 硫酸亜鉛水溶液を 0.3 質量% 塩化リチウム水溶液に変更した。それ以外は脂肪酸金属塩の製造例 1 と同様にして、脂肪酸金属塩 7 を得た。得られた脂肪酸金属塩 7 の物性を表 2 に示す。

【0137】

< 脂肪酸金属塩の製造例 8 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0.5 質量% ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0.5 質量% ラウリン酸ナトリウムに変更した。それ以外は脂肪酸金属塩の製造例 1 と同様にして、脂肪酸金属塩 8 を得た。得られた脂肪酸金属塩 8 の物性を表 2 に示す。

【0138】

10

< 脂肪酸金属塩の製造例 9 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0.5 質量% ステアリン酸ナトリウム水溶液を 1.0 質量% ステアリン酸ナトリウムに変更し、0.2 質量% 硫酸亜鉛水溶液を 0.4 質量% 硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、粉碎工程を行った後の分級工程は行わなかった。得られた脂肪酸金属塩 9 の物性を表 2 に示す。

【0139】

< 脂肪酸金属塩の製造例 10 >

市販されているステアリン酸亜鉛 (MZ2 日本油脂製) を風力分級にて粒度を調整し、脂肪酸金属塩 10 とした。得られた脂肪酸金属塩 10 の物性を表 2 に示す。

【0140】

20

< 脂肪酸金属塩の製造例 11 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、0.5 質量% ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0.05 質量% ステアリン酸ナトリウムに変更し、また 0.2 質量% 硫酸亜鉛水溶液を 0.02 質量% 硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、粉碎の条件を風量 $10.0 \text{ m}^3/\text{min}$ 、にし、3 回粉碎工程を施した。その後、メッシュ通しにより粗粒を除去し、さらに風力分級により粒度を調整し、脂肪酸金属塩 11 を得た。得られた脂肪酸金属塩 11 の物性を表 2 に示す。

【0141】

< 脂肪酸金属塩の製造例 12 >

脂肪酸金属塩 1 を風力分級により粒度を調整した。得られた脂肪酸金属塩 12 の物性を表 2 に示す。

30

【0142】

< 脂肪酸金属塩の製造例 13 >

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、粉碎時の風量を $5.0 \text{ m}^3/\text{min}$ とする以外は、同様の操作により脂肪酸金属塩の粉末を得た。さらに得られた粉末を風力分級により粒度を調整した。得られた脂肪酸金属塩 13 の物性を表 2 に示す。

【0143】

< トナー製造例 1 乃至 21 >

表 3 に示したトナー粒子 100 質量部と脂肪酸金属塩 0.10 質量部との組み合わせにて、さらにヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体 1.5 質量部 (数平均一次粒子径: 10 nm) を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 150 秒間混合工程を行う (混合工程 1)。その後、120 秒間の休止工程とる (休止工程 1)。120 秒間の休止工程後、直ちに混合工程を再開し、150 秒間の混合工程を行う (混合工程 2)。その後、120 秒間の休止工程とる (休止工程 2)。120 秒経過後、直ちに混合を再開し、150 秒間混合を継続した (混合工程 3)。その後、120 秒間の休止工程とる (休止工程 3)。120 秒経過後、直ちに混合を再開し、150 秒間混合を継続した (混合工程 4)。上記のように混合工程と休止工程を繰り返すことにより、それぞれのトナー製造例について、槽内の最高到達温度は約 35 未満であった。

40

【0144】

< トナー担持体の製造例 1 >

50

(弾性層の形成)

軸芯体として S U S 製の 8 m m 芯金にニッケルメッキを施し、さらにプライマ - D Y 3 5 - 0 5 1 (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、軸芯体を内径 1 6 m m の円筒状金型に同心となるように配置し、液状シリ
コンゴム材料 S E 6 7 2 4 A / B (商品名、東レ・ダウコーニングシリコン社製)
1 0 0 質量部に対し、カーボンブラックトカーブラック # 7 3 6 0 S B (商品名、東海カー
ボン社製) を 3 5 質量部、耐熱性付与剤としてシリカ粉末を 0 . 2 質量部、および白金
触媒 0 . 1 質量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ピテ
ィに注入した。続いて、金型を加熱してシリコンゴムを 1 5 0 、 1 5 分間加硫硬化し
、脱型した後、さらに 2 0 0 、 2 時間加熱し硬化反応を完結させ、厚み 4 m m の弾性層
を軸芯体の外周に設けた。

10

【 0 1 4 5 】

(ポリオールの合成)

トナー担持体表面層の結着樹脂成分として、ポリテトラメチレングリコール P T G 1 0
0 0 S N (商品名、保土谷化学社製) 1 0 0 質量部に、イソシアネート化合物ミリオネ
ート M T (商品名、日本ポリウレタン工業社製) 2 0 質量部を M E K 溶媒中で段階的に混合
し、窒素雰囲気下 8 0 にて 7 時間反応させて、水酸基価が 2 0 のポリエーテルポリオール
を作製した。

【 0 1 4 6 】

(イソシアネートの合成)

窒素雰囲気下、数平均分子量 5 0 0 のポリプロピレングリコール 1 0 0 質量部に対し、
粗製 M D I 5 7 質量部を 9 0 で 2 時間加熱反応した後、ブチルセロソルブを固形分 7 0
% になるように加え、固形分当たりの N C O % が 5 . 0 % のイソシアネート化合物を得た。
その後、反応物温度 5 0 の条件下、M E K オキシムを 2 2 質量部を滴下し、ブロック
ポリイソシアネート A を得た。

20

【 0 1 4 7 】

(表面層用塗料の作製)

上記のようにして作製したポリオールに対し、ブロックポリイソシアネート A を N C O
/ O H 基比が 1 . 4 になるように混合し、結着樹脂固形分 1 0 0 質量部に対し、カーボン
ブラック (商品名 : M A 1 0 0 、三菱化学社製、P h = 3 . 5) 2 0 質量部を混合し、総
固形分比が 3 5 質量% になるように M E K に溶解、混合し、1 . 5 m m の粒径のガラスビ
ースを用いてサンドミルを用いて 4 時間分散して分散液 1 を作製した。その後、分散液中
の結着樹脂成分固形分と同量の M E K 中に、球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 8 0 0
透明 (商品名、根上工業社製) を風力分級により粒度を調整したものを 7 5 質量部添加し
、超音波分散することにより球状ウレタン樹脂粒子分散液を得た。得られた球状ウレタン
樹脂粒子分散液を分散液 1 に追加して、サンドミルを用いてさらに 3 0 分間分散して表面
層用塗料を得た。

30

【 0 1 4 8 】

(弾性層上への表面層の形成)

上記のようにして得られた表面層用塗料を、オーバーフロー方式の浸漬塗工装置を用い
て前記弾性層上にそれぞれ浸漬塗工した後乾燥させ、1 5 0 にて 2 時間加熱処理するこ
とで、弾性層の上層にトナー担持体表面層を設けた。得られたトナー担持体 1 の物性を表
4 に示す。

40

【 0 1 4 9 】

< トナー担持体の製造例 2 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレ
タン樹脂粒子アートパール C 8 0 0 透明 (商品名、根上工業社製) の分級条件を変更し、
その粒子を 7 5 質量部添加することに変更した。得られたトナー担持体 2 の物性を表 4 に
示す。

【 0 1 5 0 】

50

< トナー担持体の製造例 3 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 4 0 0 透明（商品名、根上工業社製）に変更し、風力分級により粒度を調整した。得られた粒子の添加量は、トナー担持体の製造例 1 と同様、7 5 質量部である。得られたトナー担持体 3 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 5 1 】

< トナー担持体の製造例 4 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、球状ウレタン樹脂粒子の添加量を 4 5 質量部に変更する以外は、トナー担持体の製造例 1 と同様の操作を行い、トナー担持体 4 を得た。得られたトナー担持体 4 の物性を表 4 に示す。

10

【 0 1 5 2 】

< トナー担持体の製造例 5 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、球状ウレタン樹脂粒子の添加量を 9 0 質量部に変更する以外は、トナー担持体の製造例 1 と同様の操作を行い、トナー担持体 5 を得た。得られたトナー担持体 5 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 5 3 】

< トナー担持体の製造例 6 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、球状ウレタン樹脂粒子の添加量を 2 5 質量部に変更する以外は、トナー担持体の製造例 1 と同様の操作を行い、トナー担持体 6 を得た。得られたトナー担持体 6 の物性を表 4 に示す。

20

【 0 1 5 4 】

< トナー担持体の製造例 7 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、球状ウレタン樹脂粒子の添加量を 1 0 5 質量部に変更する以外は、トナー担持体の製造例 1 と同様の操作を行い、トナー担持体 7 を得た。得られたトナー担持体 7 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 5 5 】

< トナー担持体の製造例 8 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 8 0 0 透明（商品名、根上工業社製）の分級条件を変更し、その粒子を 7 5 質量部添加した。得られたトナー担持体 8 の物性を表 4 に示す。

30

【 0 1 5 6 】

< トナー担持体の製造例 9 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 4 0 0 透明（商品名、根上工業社製）に変更し、風力分級により粒度を調整した。得られた粒子の添加量は、トナー担持体の製造例 1 と同様、7 5 質量部である。得られたトナー担持体 9 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 5 7 】

< トナー担持体の製造例 1 0 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、エチレンプロピレンゴム（商品名：三井 3 0 4 5 E T P、三井化学社製）に変更した。なお、上記エチレンプロピレンゴムは、液体窒素を用いた冷凍粉碎法により粉碎し、次に、このエチレンプロピレンゴム粒子を風力分級機により粒度を調整した。このエチレンプロピレンゴム粒子の添加量は 7 5 質量部とし、トナー担持体の製造例 1 と同様にしてトナー担持体 1 0 を得た。得られたトナー担持体 1 0 の物性を表 4 に示す。

40

【 0 1 5 8 】

< トナー担持体の製造例 1 1 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、体積平均粒径 1 0 . 1 μm の球状シリコンゴムに変更し、添加量を 7 5 質量部とした。得られたトナー担持体 1 1 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 5 9 】

50

< トナー担持体の製造例 1 2 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、フェノール樹脂（商品名：ユニベックス C 1 0、ユニチカ社製）の分級操作により得たフェノール樹脂粒子に変更し、添加量を 7 5 質量部とした。得られたトナー担持体 1 2 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 6 0 】

< トナー担持体の製造例 1 3 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、球状シリカ粒子（商品名：サイロスフェア C - 1 5 1 0、富士シリシア製）の風力分級により粒度を調整したものに變更し、添加量を 7 5 質量部とした。得られたトナー担持体 1 3 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 6 1 】

< トナー担持体の製造例 1 4 >

1 1 mm の S U S 表面に、厚みが 1 mm となるように導電性シリコンゴムを貼り付けた。研磨後に得られたトナー担持体 1 4 の R z は、1 3 . 5 μ m であった。

【 0 1 6 2 】

< トナー担持体の製造例 1 5 >

トナー担持体の製造例 1 4 において、研磨条件を變更することで、トナー担持体 1 5 を得た。得られたトナー担持体 1 5 の R z は、3 . 0 μ m であった。

【 0 1 6 3 】

< トナー担持体の製造例 1 6 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 8 0 0 透明（商品名、根上工業社製）の分級条件を變更し、その粒子を 7 5 質量部添加した。得られたトナー担持体 1 6 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 6 4 】

< トナー担持体の製造例 1 7 >

トナー担持体の製造例 1 における表面層用塗料の作製工程において、使用する球状ウレタン樹脂粒子を、球状ウレタン樹脂粒子アートパール C 4 0 0 透明（商品名、根上工業社製）に変更し、風力分級により粒度を調整した。また、得られた粒子の添加量を、6 5 質量部に変更した。得られたトナー担持体 1 7 の物性を表 4 に示す。

【 0 1 6 5 】

< 画像評価 >

画像評価は、市販のカラーレーザープリンタ HP Color Laser Jet 4 7 0 0 d n（HP 社製）を一部改造して評価を行った。改造はプロセススピードを 2 4 0 mm / s e c に変更した。さらに、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するように改良した。

【 0 1 6 6 】

市販の HP Color Laser Jet 4 7 0 0 d n（HP 社製）用ブラックカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、試験トナー（3 1 5 g）と試験トナー担持体をカートリッジに装着し、このカートリッジを低温低湿環境下（1 5 、1 0 % R H）と高温高湿環境下（3 2 . 5 、8 0 % R H）の両環境で現像性と耐久性の評価を行った。なお、画像評価項目は下記の通りである。耐久時は、1 % の印字率の画像をプリントした。画像評価は、2 万枚および 4 万枚のプリント終了時に行った。耐久時には、LETTER サイズの XEROX 4 0 2 4 用紙（XEROX 社製、7 5 g / m²）を用いた。

【 0 1 6 7 】

〔画像濃度安定性〕

連続で 3 枚全ベタ画像を印刷、1 枚目と 3 枚目の画像濃度差により評価した。尚、画像濃度の測定は「マクベス反射濃度計 RD 9 1 8」（マクベス社製）を用いた。評価紙としては、A 4 サイズの CLC 用紙（キヤノン社製、8 0 g / m²）を用いた。

- A : 0 . 0 3 未満
 B : 0 . 0 3 以上、0 . 0 5 未満
 C : 0 . 0 5 以上、0 . 1 0 未満
 D : 0 . 1 0 以上

【0168】

〔カブリ〕

「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)で、プリントアウト画像の非画像部の反射率(%)を測定する。得られた反射率を、同様にして測定した未使用のプリントアウト用紙(標準紙)の反射率(%)から差し引いた数値(%)を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。評価紙としては、LETTERサイズのXEROX 4024用紙(XEROX社製、75 g / m²)を用いた。

10

- A : 0 . 5 未満
 B : 0 . 5 以上、1 . 0 未満
 C : 1 . 0 以上、3 . 0 未満
 D : 3 . 0 以上

【0169】

〔現像スジ〕

ハーフトーン画像(トナーの載り量: 0 . 6 m g / c m²)をプリントアウトし、現像スジの数で評価した。評価紙としては、LETTERサイズのXEROX 4024用紙(XEROX社製、75 g / m²)を用いた。

20

- A : 未発生
 B : 1 個所以上、3 個所以下
 C : 4 個所以上、6 個所以下
 D : 7 個所以上、あるいは幅 0 . 5 m m 以上のスジ

【0170】

〔フィルミング〕

トナー担持体のフィルミング評価はトナー担持体表面の目視及び画像で評価を行った。

【0171】

初期、2 万枚、4 万枚印字後のハーフトーン画像において、1 % 印字画像部と非印字画像部の間で濃淡ムラが発生していないか目視で評価した。評価紙としては、LETTERサイズのXEROX 4024用紙(XEROX社製、75 g / m²)を用いた。その後、トナー担持体表面のトナーをエアーで吹き、トナー担持体表面の観察を行った。

30

- A : 画像上に濃淡ムラの発生がなく、トナー担持体表面も良好
 B : 画像上に濃淡ムラの発生はないが、トナー担持体表面に若干のフィルミングが確認される。
 C : 画像上に軽度な濃淡ムラ発生
 D : 画像上に醜い濃淡ムラ発生

【0172】

< 実施例 1 乃至 6、参考例 7、実施例 8 乃至 32 >

40

表 5 に示したトナーとトナー担持体との組み合わせによって、上記画像評価に従って評価を実施した。あわせて評価結果を表 5 に添付した。

【0173】

< 実施例 33 >

市販の HP Color Laser Jet 4700dn (HP社製)用ブラックカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、トナー製造例 1 のトナー(315 g)を充填した。次に非発泡のウレタン樹脂コート of トナー供給ローラを装着し、さらにトナー担持体 1 を装着し、上記画像評価に従い評価を実施した。評価結果を表 5 に示す。

【0174】

50

< 比較例 1 乃至 5 >

表 6 に示したトナーとトナー担持体との組み合わせによって、上記画像評価に従って評価を実施した。あわせて評価結果を表 6 に添付した。いずれも本発明の実施範囲外であり、高速プリント下において種々の弊害が発生した。

【 0 1 7 5 】

【 表 1 】

トナー粒子物性

	D50t(μ m)	2.0 μ m以下(%)	スパン値A
トナー粒子1	5.1	6.5	0.60
トナー粒子2	5.0	13.2	0.64
トナー粒子3	5.0	16.0	0.65
トナー粒子4	5.2	1.7	0.58
トナー粒子5	5.3	0.5	0.57
トナー粒子6	7.3	5.2	0.60
トナー粒子7	2.8	13.1	0.65
トナー粒子8	5.1	6.1	0.35
トナー粒子9	5.2	19.5	0.80

10

20

【 0 1 7 6 】

【 表 2 】

脂肪酸金属塩の物性

	D50(μ m)	スパン値B	種類
脂肪酸金属塩1	0.45	0.92	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩2	0.33	0.81	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩3	0.20	1.09	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩4	0.63	0.95	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩5	0.90	0.95	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩6	0.58	1.44	ステアリン酸カルシウム
脂肪酸金属塩7	0.33	0.86	ステアリン酸リチウム
脂肪酸金属塩8	0.58	0.95	ラウリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩9	0.58	1.77	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩10	1.08	0.95	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩11	0.12	1.09	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩12	0.45	0.70	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩13	0.45	1.59	ステアリン酸亜鉛

30

40

【 0 1 7 7 】

【表 3】

トナ粒子と脂肪酸金属塩の組み合わせ

	トナ粒子	脂肪酸金属塩	A/B
トナ製造例1	トナ粒子1	脂肪酸金属塩1	0.65
トナ製造例2	トナ粒子1	脂肪酸金属塩2	0.74
トナ製造例3	トナ粒子1	脂肪酸金属塩3	0.55
トナ製造例4	トナ粒子1	脂肪酸金属塩4	0.63
トナ製造例5	トナ粒子1	脂肪酸金属塩5	0.63
トナ製造例6	トナ粒子1	脂肪酸金属塩13	0.43
トナ製造例7	トナ粒子1	脂肪酸金属塩9	0.34
トナ製造例8	トナ粒子7	脂肪酸金属塩1	0.71
トナ製造例9	トナ粒子6	脂肪酸金属塩1	0.65
トナ製造例10	トナ粒子4	脂肪酸金属塩1	0.63
トナ製造例11	トナ粒子5	脂肪酸金属塩1	0.66
トナ製造例12	トナ粒子2	脂肪酸金属塩1	0.70
トナ製造例13	トナ粒子3	脂肪酸金属塩1	0.71
トナ製造例14	トナ粒子8	脂肪酸金属塩13	0.22
トナ製造例15	トナ粒子9	脂肪酸金属塩1	0.86
トナ製造例16	トナ粒子1	脂肪酸金属塩12	0.86
トナ製造例17	トナ粒子1	脂肪酸金属塩6	0.42
トナ製造例18	トナ粒子1	脂肪酸金属塩7	0.70
トナ製造例19	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	0.63
トナ製造例20	トナ粒子1	脂肪酸金属塩11	0.55
トナ製造例21	トナ粒子1	脂肪酸金属塩10	0.65

10

20

【 0 1 7 8 】

30

【表 4】

トナ担持体の物性

	Rz(μm)	膜厚	Dvp(μm)	粒子配合量	粒子の弾性率	マイクロ硬度
トナ担持体1	12.8	10.1 μm	10.5	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体2	5.6	10.5 μm	5.5	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体3	19.5	10.3 μm	18.5	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体4	9.9	18.5 μm	10.5	45質量部	0.20MPa	41度
トナ担持体5	13.2	5.8 μm	10.5	90質量部	0.20MPa	32度
トナ担持体6	9.6	20.4 μm	10.6	25質量部	0.20MPa	44度
トナ担持体7	13.3	4.7 μm	10.6	105質量部	0.20MPa	29度
トナ担持体8	4.1	10.6 μm	2.8	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体9	19.5	9.8 μm	21.0	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体10	13.0	10.0 μm	10.6	75質量部	0.03MPa	37度
トナ担持体11	12.7	10.0 μm	10.5	75質量部	0.05MPa	37度
トナ担持体12	12.9	9.8 μm	10.6	75質量部	2.00MPa	37度
トナ担持体13	13.0	10.5 μm	10.5	75質量部	3.50MPa	37度
トナ担持体14	13.5	1.0mm	—	—	—	—
トナ担持体15	3.0	1.0mm	—	—	—	—
トナ担持体16	3.5	9.7 μm	2.3	75質量部	0.20MPa	37度
トナ担持体17	22.1	8.5 μm	21.2	65質量部	0.20MPa	37度

10

20

【 0 1 7 9 】

【表 5】

実施例の評価結果

	トナー	トナー担持体	画像濃度安定性				カブリ				現像びく				フイルミング			
			低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿	
			2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚
実施例1	製造例1	製造例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	製造例2	製造例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例3	製造例3	製造例1	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A
実施例4	製造例4	製造例1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例5	製造例5	製造例1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	A
実施例6	製造例6	製造例1	A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
参考例7	製造例7	製造例1	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	製造例8	製造例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
実施例9	製造例9	製造例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
実施例10	製造例10	製造例1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	製造例11	製造例1	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例12	製造例12	製造例1	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A
実施例13	製造例13	製造例1	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	B	B	B	A	B
実施例14	製造例15	製造例1	A	B	B	B	B	B	B	C	A	A	A	A	B	B	A	B
実施例15	製造例16	製造例1	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例16	製造例14	製造例1	A	B	B	B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例17	製造例17	製造例1	A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例18	製造例18	製造例1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	B	B	C	A	A
実施例19	製造例19	製造例1	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	B	B	C	A	B
実施例20	製造例1	製造例5	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	A
実施例21	製造例1	製造例7	A	A	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B
実施例22	製造例1	製造例4	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	A
実施例23	製造例1	製造例6	A	B	B	B	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	A
実施例24	製造例1	製造例2	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B
実施例25	製造例1	製造例8	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A	B
実施例26	製造例1	製造例3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
実施例27	製造例1	製造例9	A	B	B	B	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	A
実施例28	製造例1	製造例11	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例29	製造例1	製造例10	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	A	A
実施例30	製造例1	製造例12	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例31	製造例1	製造例13	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A	B	B	B	A	A
実施例32	製造例1	製造例14	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	C	B	C	B	B
実施例33	製造例1	製造例1	B	B	B	B	B	C	B	B	B	B	B	C	B	C	B	B

【表 6】

比較例の評価結果

	トナー	トナー担持体	画像濃度安定性				カブリ				現像スジ				フィルムシグ			
			低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿		低温低湿		高温高湿	
			2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚	2万枚	4万枚
比較例1	製造例20	製造例1	A	A	A	A	B	C	A	B	B	C	D	D	B	D	A	B
比較例2	製造例21	製造例1	B	B	D	D	B	C	D	D	C	D	D	D	D	D	A	B
比較例3	製造例1	製造例15	B	B	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D	B	D	B	B
比較例4	製造例1	製造例18	A	A	B	D	B	B	C	D	B	C	C	C	A	C	A	A
比較例5	製造例1	製造例17	A	B	B	D	B	D	D	D	B	D	D	D	A	C	A	B

10

【図面の簡単な説明】

【0181】

【図1】プロセスカートリッジの断面図である。

【図2】トナー担持体表面膜厚の模式図である。

【符号の説明】

【0182】

10 潜像担持体

11 帯電ローラー

14 トナー担持体

15 トナー供給部材

16 トナー規制部材

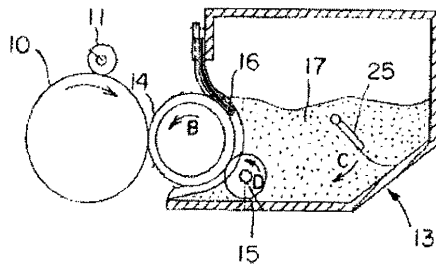
17 トナー

23 トナー容器

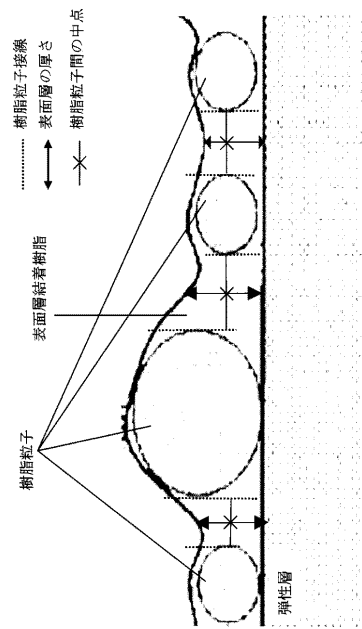
25 攪拌部

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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
- (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

審査官 後藤 孝平

- (56)参考文献 特開2005-189521(JP,A)
特開2004-326049(JP,A)
特開2008-112150(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| G 0 3 G | 1 5 / 0 8 |
| G 0 3 G | 9 / 0 8 |