

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4941660号
(P4941660)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012.3.9)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)**G 0 3 G** 9/087 (2006.01)**G 0 3 G** 15/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 7 5

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 3 7 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-180127 (P2007-180127)
 (22) 出願日 平成19年7月9日 (2007.7.9)
 (65) 公開番号 特開2009-15249 (P2009-15249A)
 (43) 公開日 平成21年1月22日 (2009.1.22)
 審査請求日 平成21年10月13日 (2009.10.13)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100095120
 弁理士 内田 亘彦
 (74) 代理人 100091971
 弁理士 米澤 明
 (74) 代理人 100139114
 弁理士 田中 貞嗣
 (74) 代理人 100139103
 弁理士 小山 卓志
 (74) 代理人 100145920
 弁理士 森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一成分非磁性トナーおよび該トナーを使用した画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤として、着色粒子100質量部に対して、ルチル型（10％）、アナターゼ型（90％）、長軸径が20～50nmの球形～紡錘形状の疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が100nmの疎水性単分散球形大シリカ粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が12nmの疎水性小シリカ粒子を0.5～3.0質量部の添加割合とすることを特徴とする一成分非磁性トナー。

外添剤の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で投影した画像を画像処理装置を介して導出したものである。

【請求項 2】

外添剤の添加が、着色粒子にまず疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子と疎水性単分散球形大シリカ粒子とが外添処理された後、疎水性小シリカ粒子により外添処理されることを特徴とする請求項1記載の一成分非磁性トナー。

【請求項 3】

着色粒子が、乳化凝集法または転相乳化合一法により得られ、体積平均粒径（ D_{50} ）が4.0～7.0 μm で、離型剤を3～10質量％含むものであることを特徴とする請求項1、または請求項2記載の一成分非磁性トナー。

【請求項 4】

疎水性単分散球形大シリカ粒子が、シリコーンオイルにより疎水化処理されたことを特徴

とする請求項1～請求項3のいずれか1つ記載の一成分非磁性トナー。

【請求項5】

静電潜像を担持した感光体と、該感光体と非接触の状態に対向配置され、前記感光体に担持された静電潜像を、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤として、着色粒子100質量部に対して、ルチル型（10％）、アナターゼ型（90％）、長軸径が20～50nmの球形～紡錘形状の疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が100nmの疎水性単分散球形大シリカ粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が12nmの疎水性小シリカ粒子を0.5～3.0質量部の添加割合とする一成分非磁性トナーを担持して現像する金属表面を有する現像ローラと、該現像ローラに圧接対向配置され、ウイズ回転して該現像ローラに前記トナーを供給する弾性体からなる供給ローラとからなり、該供給ローラの周速度を400～600mm/sとすると共に供給ローラ周速度／現像ローラ周速度で示される周速度比を1.3～1.8とする現像装置とからなることを特徴とする画像形成装置。

10

外添剤の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で投影した画像を画像処理装置を介して導出したものである。

【請求項6】

一成分非磁性トナーが、現像ローラ上に1～2層の層厚となるように薄層規制されることを特徴とする請求項5記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、非接触現像方式に適用されるトナーおよびそのトナーを使用した画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、画像形成装置として、潜像担持体である感光体ドラムや感光体ベルト等の感光体を画像形成装置の本体に回転可能に支持し、画像形成動作時には感光体における感光層に静電潜像を形成した後、この潜像をトナーによって接触方式または非接触方式で可視像化し、次いでその可視像をコロナ転写や転写ローラを使用して転写材に直接転写する方式や、また、転写ドラムまたは転写ベルト等の中間転写媒体に可視像を一旦転写した後、転写材に再転写する方式がある。

30

【0003】

カラー画像形成装置としては複数の感光体や現像機構を用い、転写ベルトや転写ドラム上の可視像を紙等の転写材上に複数の色画像を順次重ね合わせて転写し、定着する方式が知られている。これらの方式においてベルトを使用するものはタンデム方式、ドラムを使用するものは転写ドラム方式として分類されている。また、これとは別に中間転写媒体上に色画像を順次一次転写し、その一次転写画像を一括して転写材上に二次転写する中間転写方式も知られている。

【0004】

40

これらの画像形成装置にあって、トナーとしては一般的には二成分トナーが知られ、比較的安定した現像を可能とするが、現像剤と磁性キャリアとの混合比の変動が発生しやすく、その維持管理をする必要がある。そのため、一成分磁性トナーが開発されているが、磁性材料の不透明性から鮮明なカラー画像を得られないという問題がある。他方、一成分非磁性トナーにおいては、上記のごとき工程を繰り返して高品位の記録画像を得るために、高い流動性を有すると共に如何にトナーを均一帯電させるかが課題となっている。特に、非接触AC現像方式への適用に際しては、飛翔性の向上の観点からもトナーの流動性を向上させてトナーにおける現像ローラへの粘着力を弱めることが必要であり、また、現像電界による飛翔性を高める観点からもトナーに蓄積する過剰な摩擦電荷を放出することが必要である。

50

【0005】

従来の一成分非磁性トナーにあっては、流動性向上剤としてシリカ微粒子を外添することが知られているが、シリカ微粒子は $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗のために帯電に際してチャージアップ現象が生じ、画像形成工程の繰り返しにより画像濃度が低下するという問題がある。また、トナーに蓄積する過剰な摩擦電荷を放出し、現像電界による飛翔性を高める観点からはチタニア粒子やアルミナ粒子を外添することも知られている。

【0006】

近年、トナー母粒子中にワックス等の離型剤を1～10重量%の割合で含有させるオイルレス定着器用トナーの開発が進められているが、このようなトナーにおいては、ワックス成分は弱いストレスでもトナー表面に付着した外添剤粒子を埋没させてしまい、飛翔性の耐久劣化を引き起こすという問題がある。そのため、スパーサ機能を有する大粒径のシリカ微粒子を併用して小粒径シリカ微粒子の埋没の抑制が図られているが、大粒径のシリカ微粒子の添加により、流動性の低下やトナー帯電量の増大といった問題が生じ、同様に飛翔性の耐久劣化を引き起こすという問題がある。

【0007】

また、外添剤としてチタニア微粒子を使用すると過剰電荷を放出する帯電調整剤として機能する反面、弊害として弱帯電トナーを生成し、カブリが生じたり、トナー飛散量が増加するという問題がある。特に、非接触AC現像方式では、現像ギャップ間でトナーがクラウド化するので、装置内部を冷却する気流によりトナーが飛散して機内汚染が生じやすく、チタニア微粒子を外添したトナーは飛散を生じやすい。また、アナターゼ型チタニア微粒子はその形状が針状であったり、板状であったりするために弱いストレスでもトナー母粒子中に埋没してしまい、小シリカ同様に飛翔性の耐久劣化を引き起こすという問題がある。

【0008】

本出願人は、先に、平均一次粒径が7ないし12nmと40～50nmの異なる平均一次粒径を有する2種類の疎水性シリカ粒子と紡錘形状のルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を外添剤とする一成分非磁性トナーを提供（特許文献1）したが、初期は比較的きれいな画像が形成されるものの、多数枚印字においてトナー表面に露出したワックス部を起点としてトナーが現像ローラや規制部材、また、上シール部材に付着して着色したスジ（着色剤フィルミング）が各部材上に目視観察され、現像ローラフィルミングや上シールフィルミングを生じ、全面ベタ画像が印字されていくと、用紙送り方向（露光副走査方向）に帯状のスジムラや微小ピッチムラが生じることが判明した。また、このような問題は、ワックスを含有した着色粒子（トナー母粒子）が、乳化凝集法や転相乳化合一法により凝集粒子を会合・合一させて作製されるような場合に特に顕著になることも判明した。

【特許文献1】特許第3,661,780号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、離型剤を含有した一成分非磁性トナーにおいて、耐久時にあって着色フィルミングを生じることのない一成分非磁性トナーの提供およびその画像形成装置の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一成分非磁性トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤として、着色粒子100質量部に対して、少なくともルチル型（10%）、アナターゼ型（90%）、長軸径が20～50nmの球形～紡錘形状の疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が100nmの疎水性単分散球形大シリカ粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が12nmの疎水性小シリカ粒子を0.5～3.0質量部の添加割合とすることを特徴とする。

外添剤の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で投影した画像を画像処理装置を介して導出したものである。

【0011】

外添剤の添加が、着色粒子にまず疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子と疎水性単分散球形大シリカ粒子とが外添処理された後、疎水性小シリカ粒子により外添処理されることを特徴とする。

【0012】

着色粒子が、乳化凝集法または転相乳化合一法により得られ、体積平均粒径（ D_{50} ）が4.0～7.0 μm で、離型剤を3～10質量%含むものであることを特徴とする。

【0013】

疎水性単分散球形大シリカ粒子が、シリコンオイルにより疎水化処理されたことを特徴とする。

【0014】

本発明の画像形成装置は、静電潜像を担持した感光体と、該感光体と非接触の状態で対向配置され、前記感光体に担持された静電潜像を、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤として、着色粒子100質量部に対して、ルチル型（10%）、アナターゼ型（90%）、長軸径が20～50 nmの球形～紡錘形状の疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が100 nmの疎水性単分散球形大シリカ粒子を0.5～2.0質量部、個数一次平均粒径が12 nmの疎水性小シリカ粒子を0.5～3.0質量部の添加割合とする一成分非磁性トナーを担持して現像する金属表面を有する現像ローラと、該現像ローラに圧接対向配置され、ウイズ回転して該現像ローラに前記トナーを供給する弾性体からなる供給ローラとからなり、該供給ローラの周速度を400～600 mm/sとすると共に供給ローラ周速度／現像ローラ周速度で示される周速度比を1.3～1.8とする現像装置とからなることを特徴とする。

外添剤の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で投影した画像を画像処理装置を介して導出したものである。

【0015】

一成分非磁性トナーが、現像ローラ上に1～2層の層厚となるように薄層規制されることを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明における着色粒子（トナー母粒子）は、粉碎法で得られるトナー母粒子も使用できるが、体積平均粒径（ D_{50} ）を4.0～7.0 μm の小粒径の着色粒子とするためには、好ましくは乳化凝集法や転相乳化合一法で得られるものである。

【0017】

乳化凝集法においては、単量体、重合開始剤、乳化剤（界面活性剤）などを水中に分散させて重合を行い、形成された樹脂粒子からなる分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて荷電制御剤等と凝集剤（電解質）等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させた着色粒子を得る。このようにして得られる着色粒子は、更に樹脂粒子からなる分散液を混合し、着色粒子をコアとして樹脂粒子を付着・加熱融合して被膜（シェル）を形成してコアシェル構造とするとよく、離型剤成分の着色粒子表面への露出を防止して現像ローラ等への機器へのワックス（離型剤）成分の付着をより防止することができ、フィルミング防止に優れるトナー母粒子とできる。

【0018】

乳化凝集法トナーにおける単量体としては、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、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、ジビニルベンゼン、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

10

20

30

40

50

チル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 2-クロロエチル、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、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、無水マレイン酸、無水フタル酸、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルナフタレン等が挙げられる。中でも、帯電性の観点からはスチレンアルリル系共重合体が好ましい。

10

【0019】

また、着色剤としてはカーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー G、ローダミン 6 G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド 48 : 1、C. I. ピグメント・レッド 57 : 1、C. I. ピグメント・レッド 122、C. I. ピグメント・レッド 184、C. I. ピグメント・イエロー 12、C. I. ピグメント・イエロー 17、C. I. ピグメント・イエロー 97、C. I. ピグメント・イエロー 180、C. I. ソルベント・イエロー 162、C. I. ピグメント・ブルー 5 : 1、C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 等の染料および顔料を単独あるいは混合して使用できる。

20

【0020】

離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0021】

荷電調整剤は、乳化凝集や転相乳化合一法における凝集粒子の会合・合一に影響を与え、所望の粒子構造を得るに際して障害となるので添加しない方が好ましく、本発明においては荷電調整剤を含有しないトナー母粒子（CCA レストナー）とされるが、上記の影響を与えない範囲であれば、例えばオイルブラック、オイルブラック BY、ボントロン S-22（オリエント化学工業（株）製）、ボントロン S-34（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体 E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラック TRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素 4 級アンモニウム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシルカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が添加されてもよい。

30

40

【0022】

乳化凝集法における重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、 t -ブチルハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル等がある。

【0023】

乳化剤（界面活性剤）としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、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、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、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

50

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、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル等がある。

【0024】

凝集剤（電解質）としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸鉄等が挙げられる。

【0025】

着色粒子（トナー母粒子）における成分比としては、重合モノマー100質量部に対して、離型剤は3～10質量部、好ましくは4～8質量部であり、また、着色剤は3～15質量部、好ましくは5～10質量部であり、荷電制御剤は添加するとすれば0.1～3質量部である。

【0026】

また、乳化重合に際しての重合開始剤としては、重合モノマー100質量部に対して0.03～2質量部、好ましくは0.1～1質量部、乳化剤（界面活性剤）としては0.01～0.1質量部、凝集剤（電解質）としては0.05～5質量部、好ましくは0.1～2質量部の割合で使用される。

【0027】

また、本発明における着色粒子（トナー母粒子）は、転相乳化合一法により得られるものとしてもよい。転相乳化合一法は、例えば特許第3,867,893号に記載されるもので、（1）少なくともポリエステル樹脂と有機溶剤とを含有する混合物を水性媒体中で乳化させることにより、水性媒体中に混合物の微粒子を形成させる第一工程、次いで、（2）分散安定剤を添加し、更に電解質を順次添加することで微粒子を合一させ、微粒子の凝集体を製造する第二工程、（3）凝集体中に含有される有機溶剤を脱溶剤した後、水性媒体から微粒子を分離、洗浄し、その後、乾燥させる第三工程を順次行うことにより得るものである。

【0028】

また、結着樹脂としてスチレンアクリル樹脂とすると、耐湿性に優れることから帯電安定性に優れる結着樹脂とでき、また、ポリエステル樹脂とすると、得られる画像の透明性に優れ、カラー画像に適したものとできる。

【0029】

乳化凝集法により得られる着色粒子や転相乳化合一法により得られる着色粒子は、懸濁重合トナーと相違して、凝集粒子の合一工程を経ることから、多数枚印字における耐久性においては、現像に際してのストレスによって凝集粒界から破壊され、部分欠損部に離型剤成分が露出し、この露出した離型剤成分が現像ローラ等に移行し、移行した離型剤成分（ワックス）が起点となって、多数枚印字に際して着色粒子が付着・堆積して着色フィルミングが発生しやすくなるものと考えられる。

【0030】

本発明における着色粒子（トナー母粒子）の粒径は、コールター社製「マルチサイザーTAIII」型による測定でその50%体積平均粒径（ D_{50} ）が4.0～7.0 μm 、好ましくは5～6 μm である。平均粒径が7 μm 以下であることにより、1200dpi以上の高解像度で潜像を形成しても、解像度の再現性に優れるものとする。なお、4 μm 以下になると、現像効率が低下することでトナーによる隠蔽性が低下するとともに、流動性を高めるために外添剤の使用量が増大し、その結果、定着性能が低下する傾向がある。

【0031】

次に、外添剤について説明する。

【0032】

本発明における外添剤は、少なくとも（1）疎水性小シリカ粒子、（2）疎水性単分散

10

20

30

40

50

球形大シリカ粒子、(3)疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子である。

【0033】

(1) 疎水性小シリカ粒子は個数平均一次粒子径としては7~16nm、好ましくは10~12nmである。ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化(乾式法)により得られるものが例示される。疎水性小シリカ粒子は、個数平均一次粒子径が小さい程、得られるトナーの流動性が高くなるが、個数平均一次粒子径が7nmより小さいと、外添に際してシリカ微粒子がトナー母粒子に埋没してしまう虞があり、逆に、個数平均一次粒子径が16nmを超えると、流動性が悪くなる虞がある。

【0034】

疎水性小シリカ粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.5~3.0質量部、好ましくは1.0~1.5質量部添加される。0.5質量部より少ないと流動性が悪くなり、3.0質量部より多いと感光体フィルミングや定着不良の問題がある。

【0035】

疎水性小シリカ粒子としては、日本アエロジル(株)製「RX200」(結晶形はアモルファス、球状、個数平均一次粒子径は12nm、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化(表面)処理され、真比重が2.2、嵩比重が0.02~0.06、BET比表面積140~200m²/g、炭素量1.5~3.0%、2成分帯電量(5min値)-100~-300μC/g)が挙げられ、また、同「R805」(個数平均一次粒子径12nm)などが例示される。

【0036】

次に、(2) 疎水性単分散球形大シリカ粒子は、個数平均一次粒子径が50~250nm、好ましくは80~150nmである。疎水性単分散球形大シリカ粒子は、形状としてはWadellの球形度が0.6以上、好ましくは0.8以上の球形である。単分散球形シリカ微粒子は、湿式法であるゾルゲル法により得られ、比重が1.3~2.1のものである。疎水性単分散球形大シリカ粒子は、平均粒径が50nmより小さいと、小粒径のシリカ微粒子のトナー母粒子表面への埋没を防止して流動性や帯電安定性を維持することができなくなったり、また、スぺーサ効果が得られず、また、250nmより大きいと、トナー母粒子に付着しにくくなると共にトナー母粒子表面から脱離しやすくなる。

【0037】

疎水性単分散球形大シリカ粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.5~2.0質量部、好ましくは0.8~1.8質量部添加される。疎水性小シリカ粒子の添加量にもよるが、疎水性単分散球形大シリカ粒子の添加量が0.5質量部より少ないと、トナー充填密度が上昇し、現像ローラ回転時に規制ブレードでトナー層を薄層規制する際、トナーの薄層化が困難となり、規制モレや飛散する問題が生じる。また、2.0質量部より多く添加すると、現像ローラ回転時に規制ブレードをトナー層が通過する際、トナーの一部が現像ローラに保持されず漏洩したり、また、現像ローラ上に薄層規制したトナー層において現像ローラ長手方向での帯状にスジムラが発生し、全面ベタ画像を出力すると用紙送り方向に濃度変動により多数本の帯状スジムラとなる問題が発生する。

【0038】

疎水性単分散球形大シリカ粒子としては、(株)日本触媒製の「シーホスターKEP10S2」(結晶形は一部結晶質とも考えられるアモルファス、球状、個数平均一次粒子径は100nm、シリコンオイルにより疎水化(表面)処理され、真比重が2.3、嵩比重が0.25~0.35、BET比表面積10~14m²/g、2成分帯電量(5min値)0~-50μC/g)が例示される。

【0039】

(2)の大粒子径のシリカ:(1)の小粒子径のシリカの添加比(質量比)は、1:4~4:1、好ましくは2:3~3:2とするとよく、トナーに流動性を付与し、かつ帯電の長期安定性を得る上で好ましい。大粒子径シリカと小粒子径シリカは、両者の混合比率を考慮しつつトナー母粒子100質量部に対して合計量で1.25~5.0質量部、好ましくは2.0~3.0質量部添加される。

【0040】

シリカ微粒子は疎水化処理されていることが好ましい。負帯電性シリカ微粒子の表面を疎水性にすることにより、トナーの流動性および帯電性がさらに向上する。シリカ微粒子の疎水化は、アミノシラン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシランなどのシラン化合物；あるいはジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、フッ素変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルを用いて、例えば、湿式法、乾式法など当業者が通常使用する方法により行われる。

【0041】

次に、(3) ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は、特開2000-128534号に開示されている製造方法により得られるもので、球～紡錘形状で長軸径が20～100nmであり、かつ、長軸と短軸との軸径比が2ないし8のルチル型酸化チタン粒子が個数一次平均粒径が20～30nmの球状アナターゼ型酸化チタン粒子により被覆されたものであり、ルチル型酸化チタン粒子：アナターゼ型酸化チタン粒子（重量比）＝5：95～50：50の割合とされるものである。ルチル型酸化チタン粒子は、その粒径、また、形状から耐摩擦性に優れ、着色粒子中に埋没しにくく、また、アナターゼ型酸化チタン粒子は、着色粒子への付着性や流動性に優れ、シランカップリング剤との親和性に優れるものであり、一定割合での被覆によりこの両者の特徴を生かすことができる。得られるルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は、帯電分布が均一で、分散性に優れ、また、摩擦により着色粒子に埋没しにくい外添粒子とできる。ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は、シランカップリング処理後に、更に、ヘキサメチルシラザンやシリコンオイル等により疎水処理されるとよい。

【0042】

疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子としては、例えばチタン工業（株）製「STT-30S」{ルチル型（10%）：アナターゼ型（90%）、一次粒子サイズとして長軸20～50nmの球形～紡錘形、イソブチルトリメトキシシラン処理、真比重4.5、嵩比重0.15～0.35、BET比表面積120～160m²/g、2成分帯電量0～-50μC/g（5min値）}が例示される。

【0043】

疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子と上述した疎水性単分散球形大シリカ粒子は、そのいずれか又は両者ともシリコンオイル処理されるとよいが、例えば、疎水性単分散球形大シリカ粒子がシリコンオイル処理されると、その詳細な理由は不明であるが、着色粒子が割れた面への再配列に際して着色粒子に付着しやすくでき、フィルミングをより効果的に防止できる。

【0044】

疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は、着色粒子100質量部に対して0.5～2.0質量部、好ましく1.0～1.5質量部添加される。0.5質量部より少ないとチャージアップ現象による画像濃度低下の問題があり、また、2.0質量部より多いと規制モレ、上シール飛散の問題がある。

【0045】

トナー母粒子への外添剤の添加方法としては、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）、メカノフュージョンシステム（細川ミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等より行うとよい。ヘンシェルミキサーを使用して多段処理がなされる場合、各段階の処理操作条件は、回転周速度30～50m/s、処理時間2分～15分の範囲から適宜選択される。

【0046】

本発明においては、外添剤の添加順序としては、着色粒子に疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子をまず処理し、後段処理として疎水性単分散球形大シリカ粒子と共に疎水性小シリカ粒子を処理・付着させる2段の外添処理を行ってもよいが、特に好ましくは着色粒子に疎水性単分散球形大シリカ粒子と共に疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子

とをまず処理し、後段処理として疎水性小シリカ粒子を処理・付着させる２段の外添処理を行うとよく、耐久試験における着色フィルミングの発生を少なくできる。

【００４７】

上述するように、乳化凝集法により得られる着色粒子や転相乳化合一法により得られる着色粒子は、懸濁重合トナーと相違して、凝集粒子の合一工程を経ることから、多数枚印字における耐久性においては、現像に際してのストレスによって凝集粒界から破壊され、部分欠損部に離型剤成分が露出し、この露出した離型剤成分が現像ローラ等に移行し、移行した離型剤成分（ワックス）が起点となって、多数枚印字に際して着色粒子が付着・堆積して着色フィルミングが発生しやすくなる。外添剤の中で、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は着色粒子に対する付着性が低く、疎水性単分散球形大シリカ粒子が疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子と同時に外添処理されると、その詳細な理由は不明であるが、疎水性単分散球形大シリカ粒子の着色粒子への付着性が制御され、耐久時に着色粒子が割れた破断面への疎水性単分散球形大シリカ粒子の再配列を可能とするものと考えられる。このことは、実施例での耐久前後の着色粒子像についての電子顕微鏡写真から、耐久後の着色粒子における粒界からの凝集粒子の部分的な欠落部に疎水性単分散球形大シリカ粒子が再配列し、その破断面を被覆することが看取され、これにより着色フィルミングの発生を少なくできるものと考えられる。

10

【００４８】

これに対して、着色粒子に例えば３者を同時に外添処理すると、後述する実施例の記載から明らかなように、一定の効果は認められるものの、フィルミングが発生し、局部的（ピーキー）な搬送量変動による微小幅のスジムラ、現像ローラフィルミングに起因する濃度ムラの問題が生じる。また、添加順序として着色粒子に疎水性単分散球形大シリカ粒子をまず外添した後、２段目に疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を外添しても、一定の効果は認められるものの、疎水性単分散球形大シリカ粒子による着色粒子への再配列の進行が阻害されるためか、疎水性単分散球形大シリカ粒子が着色粒子の割れた破断面への再配列が進行する前の耐久序盤の段階でフィルミングが生じ、用紙進行方向に強い縦スジが発生するという問題が生じる。

20

【００４９】

なお、本発明においては、上述した外添剤粒子の添加趣旨を損なわない範囲で、他の疎水化処理された外添剤、例えば疎水性中シリカ粒子 {ヒュームドシリカ、日本エアロジル社製「RX50」真比重 2.2、体積平均粒径 $D_{50} = 40 \text{ nm}$ (標準偏差 = 20 nm)}、金属石けん粒子である高級脂肪酸の亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムから選ばれる金属塩であり、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸モノアルミニウム、ステアリン酸トリアルミニウム等を外添処理してもよく、また、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化インジウム、アルミナ等の金属酸化物の微粒子、また、窒化珪素等窒化物の微粒子、炭化珪素等の炭化物の微粒子、樹脂粒子、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩の微粒子、並びに、これらの複合物等の無機微粒子等を添加してもよい。

30

【００５０】

また、着色粒子（トナー母粒子）への外添粒子の総添加量は、四方最密条件下で下式（１）による外添剤被覆率（％、 $S \times 100$ ）が 58 ~ 304 % となるように処理される。

40

【数 1】

$$S = \sum_{n=1}^n W_n \times (DP / \pi d_n \rho_n) \quad \dots (1)$$

【0051】

10

式中、外添剤種類（n 種類）	n
トナー粒径（m）	D
トナー比重	P
外添剤 n 粒径（m）	d _n
外添剤 n 比重	ρ _n
外添剤投入量（g）	W _n
円周率	π

トナー粒径（m）はコールター社製「コールターマルチサイザー III」により測定されるものである。また、外添剤の粒径（m）は透過型電子顕微鏡（TEM）で投影した画像を画像処理装置を介して導出したものである。また、比重はユアサ・アイオニクス社製「マルチピクノメーター」により測定されるものである。

20

【0052】

本発明の一成分非磁性トナーは、その円形度が 0.95～0.97、フロー軟化温度（T_{f1}/2）が 100℃～120℃であり、また、ガラス転移温度（T_g）が 40℃～50℃の範囲にある。なお、円形度は、東亜医用電子（株）製フロー式粒子像分析装置 FPIA-1000 を使用して測定されるものである。また、フロー軟化温度（T_{f1}/2）は、島津製作所製フローテスタ（CFT-500）を用いて、ノズル径 1.0mmΦ×1.0mm、単位面積（cm²）当たりの荷重 10kg、毎分 6℃の昇温速度で測定した値である。更に、ガラス転移温度（T_g）は、島津製作所製示差走査熱量計（DSC-50）を用い、セカンドラン法により毎分 10℃の昇温速度で測定した値である。

30

【0053】

次に、本発明のカラー画像形成装置について説明する。

図 1 は、本発明のカラー画像形成装置の概要を説明するための図で、図中、プリンタ 10 は、感光体 20 の回転方向に沿って、帯電ユニット 30、露光ユニット 40、現像器保持ユニット 50、一次転写ユニット 60、中間転写体 70、クリーニングユニット 75 を有し、さらに、二次転写ユニット 80、定着ユニット 90 等を有している。

【0054】

感光体 20 は、円筒状の導電性基材とその外周面に形成された感光層を有し、中心軸を中心に回転可能であり、矢印で示すように時計回りに回転する。帯電ユニット 30 は、感光体 20 を帯電するための装置であり、露光ユニット 40 は、レーザを照射することによって帯電された感光体 20 上に潜像を形成する装置である。この露光ユニット 40 は、画像信号に基づいて、変調されたレーザビームを帯電された感光体 20 上に照射する。そして、所定のタイミングにてレーザビームが ON/OFF されて、所定の速度で回転する感光体 20 上の格子状に区画された領域にドット状潜像が形成される。

40

【0055】

現像器保持ユニット 50 は、感光体 20 上に形成された潜像を、ブラック現像器 51 に収容されたブラック（K）トナー、マゼンタ現像器 52 に収容されたマゼンタ（M）トナー、シアン現像器 53 に収容されたシアン（C）トナー及びイエロー現像器 54 に収容されたイエロー（Y）トナーを用いて現像するための装置である。この現像器保持ユニット 50 は、回転することにより、前記 4 つの現像器 51、52、53、54 の位置を動かす

50

ことを可能としている。そして、感光体 20 が 1 回転する毎に、4 つの現像器 51、52、53、54 のうちの 1 つを選択的に感光体 20 と対向させ、対向された現像器 51、52、53、54 に収容されているトナーにより感光体 20 上に形成された潜像を順次現像する。

【0056】

一次転写ユニット 60 は、感光体 20 に形成された単色トナー像を中間転写体 70 に転写するための装置であり、4 色のトナーが順次重ねて転写されると、中間転写体 70 にフルカラートナー像が形成される。この中間転写体 70 は、エンドレスのベルトであり、感光体 20 とほぼ同じ周速度にて回転駆動される。二次転写ユニット 80 は、中間転写体 70 上に形成された単色トナー像やフルカラートナー像を紙、フィルム、布等の記録媒体に転写するための装置である。

10

【0057】

定着ユニット 90 は、記録媒体上に転写された単色トナー像やフルカラートナー像を紙等の記録媒体に融着させて永久像とするための装置である。クリーニングユニット 75 は、一次転写ユニット 60 と帯電ユニット 30 との間に設けられ、感光体 20 の表面に当接されたゴム製のクリーニングブレード 76 を有し、一次転写ユニット 60 によって中間転写体 70 上にトナー像が転写された後に、感光体 20 上に残存するトナー T をクリーニングブレード 76 により掻き落として除去するための装置である。

【0058】

次に、図 2 は、イエロー現像器に代表させて現像器を説明するための図で、現像器の主要構成要素を示した断面図である。現像器 54 は、トナー T を収容するハウジング 540、現像ローラ 510、現像ローラ 510 にトナーを供給するためのトナー供給ローラ 550、現像ローラ 510 に担持されたトナーの層厚を規制するための層厚規制ブレード 560、ハウジング 540 と現像ローラ 510 との上方側の間隙をシールするための上シール 520、ハウジング 540 と現像ローラ 510 との端部側の間隙をシールするための端部シール 527 等を有している。

20

【0059】

ハウジング 540 の内部に、トナー収容部 530 が形成されている。トナー収容部 530 は、仕切り壁 545 により、第一トナー収容部 530a と第二トナー収容部 530b とに分けられている。現像器保持ユニット 50 が回転する際には、第一トナー収容部 530a と第二トナー収容部 530b とに収容されていたトナーが、現像位置における上部側の連通している部位側に一旦集められ、図 2 に示す状態に戻るときには、それらのトナーが混合されて第一トナー収容部 530a 及び第二トナー収容部 530b に戻されることになる。すなわち、現像器保持ユニット 50 が回転することにより現像器内のトナー T は攪拌されることになる。このため、トナー収容部 530 に攪拌部材を設けていないが、トナー収容部 530 に収容されたトナー T を攪拌するための攪拌部材を設けてもよい。図 2 に示すように、ハウジング 540 は下部に開口 572 を有しており、後述する現像ローラ 510 が、この開口 572 に臨ませて設けられている。

30

【0060】

トナー供給ローラ 550 におけるローラ部は、弾性を有する例えば発泡ウレタンにて形成されている。そして、トナー供給ローラ 550 は、回転自在に支持されて、第一トナー収容部 530a に収容されており、トナー T を現像ローラ 510 に供給し、現像後に現像ローラ 510 に残存している余剰なトナー T を、現像ローラ 510 から剥ぎ取る。

40

【0061】

トナー供給ローラ 550 と金属表面を有する現像ローラ 510 とは、互いに押圧された状態にてハウジング 540 に組み付けられている。トナー供給ローラにおけるローラ部は、アスカー F 硬度 70 ° の発泡部材で構成されており、接触深さ 1.0 mm で弾性変形された状態で現像ローラ 510 に当接している。そして、トナー供給ローラ 550 は、現像ローラ 510 の回転方向（図 2 において反時計方向）と逆の方向（図 2 において時計方向）、すなわちトナー供給ローラ 550 を現像ローラ 510 に対してウイズ回転方向で回転

50

させる。

【0062】

乳化凝集法や転相乳化合一法で得られる着色粒子は、製造に際してその形状を所望のものとするために、凝集性に影響を与える電荷制御剤等を含有させない、所謂「CCAレストナー」として作製されることが多い。しかしながら、一成分非磁性トナーとして、帯電性を十分なものとするためには現像ローラ上で規制部材による薄層規制により帯電させる必要があるが、乳化凝集法や転相乳化合一法で得られる着色粒子は、薄層規制時のストレスにより部分欠損（凝集粒子の部分的欠落）し易い。そのため、内包されたワックス成分が露出して、現像ローラ510、規制部材560、上シール520のフィルミングの発生の原因ともなる。

10

【0063】

本発明の外添剤における疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子は疎水性単分散球形大シリカ粒子に比較して着色粒子から遊離し易い性質を有するが、この疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子と組み合わせて疎水性単分散球形大シリカ粒子を着色粒子に外添処理することにより、着色粒子表面において疎水性単分散球形大シリカ粒子が移動し易くなるものと考えられる。多数枚印字での耐久時においては、発生する欠損部に疎水性単分散球形大シリカ粒子が移動し、トラップされて欠損部を埋めるように再配置され、ワックス部を被覆してフィルミングが抑制されるものと考えられる。

【0064】

現像ローラ510の周速度は250～400mm/sとするとよく、周速度が大きいほど大シリカの再配列がしやすい。また、トナー供給ローラ550の周速度は400～600mm/sとするとよく、大きいほど現像室内でのトナーの均質化が促進される。

20

【0065】

疎水性単分散球形大シリカ粒子の着色粒子表面での移動を促進するのは、現像ローラと供給ローラの周速度と周速差である。供給ローラ周速度／現像ローラ周速度で示される周速差（周速度比）は1.4～1.7とするとよい。周速度比が大きいほど大シリカの再配列がしやすく、同時に現像ローラ上トナーのリセット性（剥離・供給）が高まり、現像ローラ上トナーの入れ替わりを促進させることができる。

【0066】

本発明においては、現像ローラ510は、トナーTを担持して感光体20と対向する現像位置に搬送する。この現像ローラ510は、金属製であり、5056アルミ合金や6063アルミ合金等のアルミ合金、STKM等の鉄合金等により製造されており、必要に応じて、ニッケルメッキ、クロムメッキ等が施されていてもよい。現像ローラ510の表面は、サンドブラストによる粗面化処理により、その表面粗さ（Rz）は5～8μmとされる。

30

【0067】

また、現像ローラ510は、中心軸を中心として回転可能であり、感光体20の回転方向（図2において時計方向）と逆の方向（図2において反時計方向）に回転する。また、図2に示すように、現像器54は、感光体20上に形成された潜像を非接触状態で現像する。

40

【0068】

規制ブレード560は、現像ローラ510に担持されたトナーTに電荷を付与し、また、現像ローラ510に担持されたトナーTの層厚を規制する。この規制ブレード560は、ゴム部560aと、ゴム支持部560bとを有している。ゴム部560aは、シリコンゴム、ウレタンゴム等からなり、ゴム支持部560bは、リン青銅、ステンレス等のバネ性を有する薄板である。ゴム部560aは、ゴム支持部560bの長手方向に沿わされてゴム支持部560bの短手方向の一端側に支持されており、ゴム支持部560bは、その他端側がブレード支持板金562に支持された状態で当該ブレード支持板金562を介してハウジング540に取り付けられている。また、規制ブレード560の現像ローラ510側とは逆側にはモルトプレーン等からなるブレード裏部材570が設けられている。

50

【0069】

ここで、ゴム支持部560bの撓みによる弾性力によって、ゴム部560aが現像ローラ510の中央部から両端部に亘って押しつけられている。また、ブレード裏部材570は、ゴム支持部560bとハウジング540との間にトナーTが入り込むことを防止して、ゴム支持部560bの撓みによる弾性力を安定させるとともに、ゴム部560aの真裏からゴム部560aを現像ローラ510の方向へ付勢することによって、ゴム部560aを現像ローラ510に押しつけている。したがって、ブレード裏部材570は、ゴム部560aの現像ローラ510への均一当接性を向上させている。

【0070】

規制ブレード560の、ブレード支持板金562に支持されている側とは逆側の端、すなわち、先端は、現像ローラ510に接触しておらず、該先端から所定距離だけ離れた部分が、現像ローラ510に幅を持って接触している。換言すると、規制ブレード560は、現像ローラ510にエッジにて当接しておらず、ゴム部560aが有する平面にて腹当たりにて当接している。また、規制ブレード560は、その先端が現像ローラ510の回転方向の上流側に向くように配置されており、いわゆるカウンタ当接している。規制ブレードの突出量は0.7～1.0mmで、トナー層厚1～2層、好ましくは1～1.6層となるように薄層規制される。

【0071】

トナー搬送量は $0.45 \sim 0.90 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.72 \text{ mg/cm}^2$ となるように薄層規制される。トナー搬送量とトナー層厚は、下記式で示される関係にある。

【0072】

トナー搬送量

$$= (\text{体積比率}) \times (\text{トナー体積平均粒径}) \times (\text{トナー比重}) \times (\text{トナー層厚})$$

式中、トナー搬送量は現像ローラ上のトナーが粘着テープに付着され、粘着テープに付着されたトナーの質量が電子天秤で計量されて算出され（テープ転写法）、体積比率は面心立方格子構造の体積比率（0.74）が採用される。トナー体積平均粒径はコールター社製マルチサイザーT A III型により測定され、トナー比重はユアサアイオニクス（株）製マルチピクノメーターにより測定されるものである。この式から明らかなように、トナー搬送量の良好域はトナー粒径に応じて変わり、良好なトナー搬送量範囲はトナーの平均粒径が $5.5 \mu\text{m}$ である場合を前提としている。

【0073】

また、ゴム支持部560bは、ゴム部560aより現像ローラ510の軸方向に長く設けられており、ゴム部560aの両端より外側にそれぞれ延出されている。ゴム支持部560bの延出された部位には、ゴム部560aより厚い厚みを有する例えば不織布製の端部シール527が、ゴム部と560aと同一面に貼着されている。このとき、ゴム部560aの軸方向の端面は端部シール527の側面に当接されている。

【0074】

端部シール527は、現像ローラ510を取り付けた際に、現像ローラ510の表面における溝部が設けられていない両端部に当接するように設けられ、現像ローラ510の端部より外側に至る幅を有している。また、端部シール527は、規制ブレード560のゴム部560aの先端より十分に長く延出されている。規制ブレード560がハウジング540に取り付けられると、端部シール527は、現像ローラ510外周面と対向するように形成されたハウジング540の部位に沿わされ、ハウジング540と現像ローラ510との間隙を閉塞する。

【0075】

上シール520は、現像器54内のトナーTが器外に漏れることを防止するとともに、現像位置を通過した現像ローラ510上のトナーTを、掻き落とすことなく現像器内に回収する。この上シール520は、ポリエチレンフィルム等からなるシールである。上シール520は、シール支持板金522によって支持されており、シール支持板金522を介

10

20

30

40

50

してハウジング５４０に取り付けられている。また、上シール５２０の現像ローラ５１０側とは逆側には、モルトプレーン等からなるシール付勢部材５２４が設けられており、上シール５２０は、シール付勢部材５２４の弾性力によって、現像ローラ５１０に押しつけられている。

【００７６】

このように構成された現像器５４において、トナー供給ローラ５５０がトナー収容部５３０に収容されているトナーＴを現像ローラ５１０に供給する。現像ローラ５１０に供給されたトナーＴは、現像ローラ５１０の回転に伴って、規制ブレード５６０の当接位置に至り、該当接位置を通過する際に、電荷が付与されるとともに層厚が規制される。

【００７７】

帯電された現像ローラ５１０上のトナーＴは、現像ローラ５１０のさらなる回転によって、感光体２０に対向する現像位置に至り、該現像位置にて交番電界下で感光体２０上に形成された潜像の現像に供される。さらに、現像ローラ５１０の回転によって現像位置を通過した現像ローラ５１０上のトナーＴは、上シール５２０を通過して、上シール５２０によって掻き落とされることなく現像器内に回収される。未だ現像ローラ５１０に残存しているトナーＴは、トナー供給ローラ５５０によって剥ぎ取られる。

以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明する。

【実施例】

【００７８】

着色粒子の製造方法について説明する。以下、「部」は質量部である。

（樹脂微粒子分散液の調製）

・ スチレン	・・・	370 g
・ n-ブチルアクリレート	・・・	30 g
・ アクリル酸	・・・	8 g
・ ドデカンチオール	・・・	24 g
・ 四臭化炭素	・・・	4 g

を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：三洋化成（株）製）６ｇ及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンＳＣ：第一工業製薬（株）製）１０ｇをイオン交換水５５０ｇに溶解したフラスコ中で乳化分散させ、１０分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム４ｇを溶解したイオン交換水５０ｇを投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が７０℃になるまでオイルバスで加熱し、５時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒子径が１５０ｎｍであり、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $M_w = 11500$ の樹脂粒子が分散した樹脂微粒子分散液を得た。この分散液の固形分濃度は４０質量％であった。

【００７９】

（着色剤分散液の調製）

・ シアン顔料Ｂ１５：３	・・・	60 g
・ 非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：三洋化成（株）製）	・・・	5 g
・ イオン交換水	・・・	240 g

以上の成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ５０：ＩＫＡ社製）を用いて１０分間攪拌し、その後、アルティマイザーによって分散処理し、平均粒子径が２５０ｎｍの着色剤（シアン顔料）粒子が分散した着色剤分散液を調製した。

【００８０】

（離型剤分散液の調製）

・ ポリエチレンワックス（ＰＷ７２５：東洋ペトロライト（株）製）	・・・	100 g
・ イオン性界面活性剤（ネオゲンＲＫ：第一工業製薬（株）製）	・・・	5 g
・ イオン交換水	・・・	200 g

以上の成分を混合した溶液を９５℃に加熱して、ホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ５０：ＩＫＡ社製）にて十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒子径が２１０ｎｍである離型剤粒子が分散した離型剤分散液を調製した。

【0081】

(着色粒子の調製)

- ・ 上記で調製した樹脂微粒子分散液 . . . 234部
- ・ 上記で調製した着色剤分散液 . . . 30部
- ・ 上記で調製した離型剤分散液 . . . 40部
- ・ ポリ塩化アルミニウム（浅田化学社製「PAC100W」） . . 1.8部
- ・ イオン交換水 . . . 600部

以上の成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックス T50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後に加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら50℃まで加熱した。50℃で30分間保持した後、 D_{50} （体積平均粒径）が4.5 μm の凝集粒子が形成されていることを確認した。さらに加熱用オイルバスの温度を上げて56℃で1時間保持し、 D_{50} （体積平均粒径）が5.3 μm となった。

10

【0082】

その後、この凝集体粒子を含む分散液に26部の樹脂微粒子分散液を追加した後、加熱用オイルバスの温度を50℃まで上げて30分間保持した。この凝集体粒子を含む分散液に1N水酸化ナトリウムを追加して、系のpHを5.0に調整した後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌を継続しながら95℃まで加熱し、4時間保持し、カプセル化した。冷却後、この着色粒子（トナー母粒子）を濾別し、イオン交換水で4回洗浄した後、凍結乾燥してトナー母粒子を得た。このトナー母粒子の D_{50} （体積平均粒径）は5.5 μm であった。

20

【0083】

(シアントナーの調製)

上記で得た着色粒子（トナー母粒子）100部をヘンシェルミキサー（20L）に投入した後、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子（チタン工業社製「STT30S」、イソブチルトリメトキシシラン処理品）1部と疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ100nm、シリコンオイル処理品）1部とを投入して、周速40m/sで2分間処理した。

【0084】

処理後、さらに疎水性小シリカ粒子（日本アエロジル社製「RX200」一次粒子サイズ12nm、ヘキサメチルシラザン処理品）1.5部を追加投入して、周速40m/sで2分間処理した。次に、63 μm 目開きの金属メッシュを用いて粗大粒子を除去し、本発明におけるトナーとした。トナーにおける外添粒子の総被覆率は152%である。

30

【0085】

(画像形成)

得られたシアントナーを図1に示す画像形成装置（LP9000C、セイコーエプソン社製）に搭載した。現像ローラは外径 $\phi 18$ の鉄製中空素管の表面をサンドブラスト処理後にNi-Pメッキを施した $Rz=7\mu\text{m}$ の表面粗さに形成した。規制部材の突出量は0.76mmとした。また、供給ローラは外径 $\phi 19$ でア斯卡ーF硬度70°のウレタンスポンジからなり、現像ローラに接触深さ1.0mmで圧接した。また、プロセス速度210mm/sとし、現像ローラの周速度は336mm/s、供給ローラの周速度は504mm/sであり、供給ローラ周速度/現像ローラ周速度で示される周速差（周速度比）は1.5とした。また、感光体との現像ギャップ150 μm 、直流バイアス-150V、周波数3.0kHzの交流バイアス1500V（p-p）、Duty60%の条件下で、ACジャンピング現像法によりカラー画像を形成した。なお、各プロセスユニットのバイアス電位設定値はデフォルト設定した固定バイアス電位を採用し、トナー量調整用パッチセンサの動作無しとした。また、試験環境は22~24℃/45~55%RHであった。

40

【0086】

トナーの評価方法について説明する。

(1) 初期段階のチェックとして、現像器（現像カートリッジ）をロータリー回転付き単独駆動用テストベンチにより6分間回転させた。

50

(2) 次に、規制ブレード通過モレ、上シール飛散の状態をレベル判定し、所定のチェック用印字パターン（全面ベタ、全面ハーフ、履歴パターン等）を出力した。

(3) 次に、現像ローラ上の搬送量、現像ローラ上での帯電量、感光体（OPC）上のカブリ量をそれぞれモニターした。

【0087】

a) 現像ローラ上のトナー搬送量はテープ転写法での測定値で 0.51 mg/cm^2 であり、

b) 現像ローラ上でのトナーの吸引法による帯電量は、アドバンテスト社製「デジタルエレクトロメータ」を使用した測定値で $-37.7 \mu\text{C/g}$ であり、

c) 感光体（OPC）上でのカブリ量は、白ベタパターン印字時に画像形成プロセスを強制的に途中停止して、OPC上に残留したカブリトナーをスコッチ製メンディングテープで転写回収する。転写回収後のテープをJ紙に貼り付けた後、そのテープ濃度の変化をマクベス濃度計でOD値を測定する。テープ単体でのOD値は0.1～0.11を示し、それを超える濃度増加分がカブリトナー量に対応する。

(4) 初期段階でのチェック終了後に、現像器（現像カートリッジ）を画像形成装置に装着して、耐久テストを開始する。

(5) 耐久テストは全面白ベタパターンをA4サイズ of 用紙3000枚、モノクロモードで連続印字する。

(6) 3000枚の連続印字後に、中間段階のチェックを実施する。中間段階でのチェックは初期段階のチェックと同様な手順である。

(7) 中間段階のチェック終了後に、現像器（現像カートリッジ）を画像形成装置に装着して引き続き耐久テストを開始する。

(8) 耐久テストはさらに3000枚、トータルで6000枚で連続印字する。

(9) トータル6000枚の連続印字終了後に耐久終了段階でのチェックを実施する。耐久終了段階でのチェックは初期段階のチェックと同様な手順である。

【0088】

本発明にあっては、上記の評価方法において、6000枚耐久後における帯状スジムラ、微小ピッチムラ、上シールフィルミング、現像ローラフィルミングの各項目について、下記で説明する判定方法（判定人数3名）で判定し、本発明のトナーを評価した。

【0089】

（帯状スジムラ）

現像ローラ上に薄層規制したトナー層の現像ローラ長手方向に対する均一性を示す項目であり、A3サイズのJ紙に出力した全面ソリッドパターン（全面ベタ画像）を目視判定した。用紙送り方向（露光副走査方向）に発生する帯状スジムラの本数と濃度変動の大きさを判定用画像見本と照らし合わせて判定した。現像ローラに当接した規制ブレードのニップ周辺に堆積したトナー凝集層の影響をトナーを薄層規制する際に受けるもので、局部的に搬送量の低下、又はもしくは同時に帯電量の上昇が生じた場合、帯状（数mm以上の幅）に濃度の低下したスジムラが発生する。その逆に濃度上昇する場合もある。

【0090】

判定基準は下記の通りである。下記の判定基準で3以上を可とし、また、例えば3段階と4段階の中間と判断されるものは3.5とした。なお、判定時には規制ブレードの稜線精度の不具合に起因して発生するスジムラ系のノイズは除外して判定した。

【0091】

4: トナー薄層形成時の堆積トナー凝集層に起因して帯状に変動したスジムラが全く目視できない場合

3: ベタ平均OD濃度に対して帯状に濃度変動し、OD値の増減が0.1以下のスジムラが目視判定で数本認められる状態

2: ベタ平均OD濃度に対して帯状に濃度変動し、OD値の増減が0.1を超えるスジムラが目視判定で多数本認められる状態

1: 濃度カスレにより用紙の下地が露出した帯状のスジムラが、目視判定で多数本認

10

20

30

40

50

められる状態。

【0092】

(微小ピッチムラ)

現像ローラ上に薄層規制したトナー層の現像ローラ長手方向に対する均一性を示す項目であり、A3サイズのJ紙に出力した全面ソリッドパターン（全面ベタ画像）を目視判定した。用紙送り方向（露光副走査方向）に発生する微小幅のスジムラの本数と濃度変動の大きさを判定用画像見本と照らし合わせて判定した。現像ローラに当接した規制ブレードもしくは上シールのニップとその周辺に固着したトナー塊（数mm以下）の影響をトナー薄層形成時に受けるもので、固着したトナー塊の影響でピーキーな搬送量変動が生じ、微小幅（数mm以下の幅のスジムラが発生。判定基準は下記の通りである。下記の判定基準で3以上を可とする。

10

【0093】

4： トナー薄層形成時に固着トナー塊に起因して微小ピッチ状に濃度変動した微小幅のムラが全くない状態

3： 微小幅のムラが濃度カスレせずに、画像先端部もしくは画像後端部の一部に発生した状態

2： 微小幅のムラが濃度カスレせずに、用紙送り方向の概ね全長さにわたり発生した状態

1： 濃度カスレにより用紙の下地が露出した微小ピッチムラが、概ね画像全面にわたり発生した状態。

20

【0094】

(上シールフィルミング)

現像ローラに当接した上シールのニップとその周辺に固着したトナー塊（数mm以下）の影響を受けた結果、薄層規制したトナー搬送面にピーキーな搬送量変動を生じて回復しない不可逆なスジムラが発生する現象。上シール表面に固着したトナーもしくはその一部の状態を判定用見本と照らし合わせて拡大鏡にて5段階で判定。判定基準は下記の通りである。下記の判定基準で3以上を可とする。

【0095】

5： 上シールの当接ニップとその近傍に固着が全くない場合

4： 当接ニップとその近傍において光沢感が変化し、薄く起伏のない固着がニップ近傍の一部に発生している状態

30

3： 当接ニップとその近傍において微小な起伏のある固着であり、その固着がニップ近傍の一部に発生している状態

2： 当接ニップとその近傍において起伏のある固着であり、その固着がニップ幅方向に連結して合体発生している状態

1： 当接ニップとその近傍において起伏のある固着であり、その固着がニップ長手方向に連結して合体発生している状態。

【0096】

(現像ローラフィルミング)

現像ローラに当接した規制プレートもしくは上シールのニップとその周辺に固着したトナー塊（数mm以下）の影響を受けた結果、薄層規制したトナー搬送面にピーキーな搬送量変動を生じて回復しない不可逆なスジムラが発生する現象。現像ローラ表面に固着したトナーもしくはその一部（着色系フィルミング）の状態を判定用見本と照らし合わせて5段階で判定。判定基準は下記の通りである。下記の判定基準で3以上を可とする。

40

【0097】

5： 現像ローラ上にトナー固着スジが全くない状態（薄層化して固着したワックス等による光沢悪化もなし）

4： 現像ローラ上にトナー固着スジが全くない状態（薄層化して固着したワックス等による光沢悪化は許容）

3： 現像ローラ上にトナー固着スジはないが、画像上で微小ピッチムラの発生と消失

50

を繰り返す可逆的な状態

2： 現像ローラ上にトナーが固着したスジが拡大鏡で観察でき、消失しない微小ピッチムラが必ず発生する状態

1： 現像ローラ上にトナーが固着して着色したスジが目視観察でき、消失しない微小ピッチムラが必ず発生する状態。

【0098】

結果を表1に示す。

【0099】

図3は、初期段階でのトナーにおける粒子構造を走査型電子顕微鏡（1万倍）で撮影した写真であり、また、図4、図5は、6000枚耐久後のトナーの粒子構造についての走査型電子顕微鏡（1万倍）で撮影した写真である。初期段階でのトナーにおいては、図3から、着色粒子（トナー母粒子）表面に疎水性単分散球形大シリカ粒子が均一に付着していることがわかる。また、耐久後では、図4、図5から、着色粒子（トナー母粒子）の割れた面（矢印部）が確認でき、その割れた面に疎水性単分散球形大シリカ粒子が再配置されているのが視認される。

【0100】

（実施例2）

実施例1のシアントナーの調製に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ100nm、シリコンオイル処理品）1部を、0.75部に変更した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は150%である。また、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0101】

（実施例3）

実施例1のシアントナーの調製に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ100nm、シリコンオイル処理品）1部を、1.5部に変更した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は157%である。また、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0102】

（実施例4）

実施例1のシアントナーの調製に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ100nm、シリコンオイル処理品）1部を0.5部に変更した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は147%である。また、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表1に示す。帯状スジムラが目視できるが、許容できる限度であった。

【0103】

（実施例5）

実施例1のシアントナーの調製に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ100nm、シリコンオイル処理品）1部を2部に変更した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は162%である。また、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表1に示す。帯状スジムラが目視できるが、許容できる限度であった。

【0104】

（実施例6）

実施例1のシアントナーの調製に際して、外添処理に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子、疎水性小シリカ粒子の3者を同時に添加した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は152%である。また、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表1に示す。上シールフィルミングは良好であったが、表1での評価の他にも、

10

20

30

40

50

実施例 1 と比較して長時間放置後の規制モレが生じた。

【0105】

(実施例 7)

実施例 1 のシアントナーの調製に際して、外添処理に際して第 1 段として疎水性単分散球形大シリカ粒子と疎水性小シリカ粒子を同時に添加した後、第 2 段として疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子を添加した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は 152% である。また、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表 1 に示す。上シールフィルミングは良好であったが、表 1 での評価の他にも、実施例 1 と比較してカブリ量が増加した。

【0106】

(比較例 1)

実施例 1 のシアントナーの調製に際して、疎水性単分散球形大シリカ粒子（日本触媒社製「KEP10S2」一次粒子サイズ 100 nm、シリコンオイル処理品）を添加しない以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は 142% である。また、実施例 1 と同様にして画像形成を行った。

【0107】

しかし、本発明のトナーでは生じないトナー層厚の増加に伴う規制モレ、上シール飛散、感光体カブリ量の増加が生じ、耐久枚数 3000 枚時点で評価を中止した。なお、規制モレは、現像カートリッジにおける現像ローラ回転時に規制ブレードをトナー層が通過する際、トナーの一部が現像ローラに保持されずに漏洩する現象である。また、上シール飛散とは、現像カートリッジの現像ローラ回転時に上シールをトナー層が通過する際、トナーの一部が現像ローラに保持されずに飛散する現象である。また、感光体カブリ量は、白ベタパターン印字時に画像形成プロセスを強制的に途中停止して、OPC 上に残留したカブリトナーをスコッチ製メンディングテープで転写回収する。転写回収後のテープを J 紙に貼り付けた後、そのテープ濃度の変化をマクベス濃度計で OD 値を測定する。テープ単体での OD 値は 0.1 ~ 0.11 を示し、それを超える濃度増加分がカブリトナー量に対応するものである。

【0108】

(比較例 2)

実施例 1 のシアントナーの調製に際して、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン粒子に代えて、ルチル型酸化チタン粒子（チタン工業社製「ST-485SA15」一次粒子サイズ 40 ~ 70 nm、ステアリン酸処理品）を添加した以外は同様にして、シアントナーを調製した。トナーにおける外添粒子の総被覆率は 138% である。また、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、同様に評価した。その結果を表 1 に示す。表 1 での評価は本発明の実施例と同様であったが、比較例 1 と同様に、本発明のトナーでは生じない上シール飛散とカブリ量に問題のあるものであった。

【0109】

10

20

30

【表 1】

	帯状スジムラ	微小ピッチムラ	上シール フィルミング	現像ローラ フィルミング
実施例 1	3. 5	3. 5	4. 5	5. 0
〃 2	3. 5	4. 0	4. 5	5. 0
〃 3	4. 0	4. 0	4. 5	5. 0
〃 4	2. 5	4. 0	4. 0	5. 0
〃 5	2. 0	4. 0	4. 0	5. 0
〃 6	2. 5	1. 0	3. 5	1. 0
〃 7	2. 5	1. 0	3. 0	1. 0
比較例 1	耐久 3 0 0 0 枚時点で評価中止			
〃 2	2. 5	4. 0	4. 0	5. 0

【図面の簡単な説明】

【0 1 1 0】

【図 1】図 1 は本発明のカラー画像形成装置の概要を説明するための図である。

【図 2】図 2 は現像装置の主要構成要素を説明するための図である。

【図 3】図 3 は本発明の実施例 1 で調製したシアントナーを使用し、その初期段階でのトナー粒子構造を走査型電子顕微鏡（1 万倍）で撮影した写真である。

【図 4】図 4 は本発明の実施例 1 で調製したシアントナーを使用し、6 0 0 0 枚耐久後のトナー粒子構造を走査型電子顕微鏡（1 万倍）で撮影した写真である。

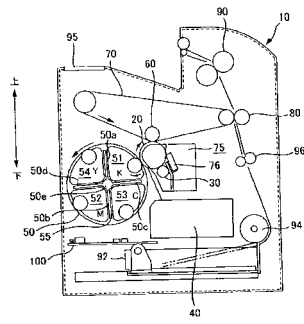
【図 5】図 5 は本発明の実施例 1 で調製したシアントナーを使用し、6 0 0 0 枚耐久後のトナー粒子構造を走査型電子顕微鏡（1 万倍）で撮影した写真の他例である。

【符号の説明】

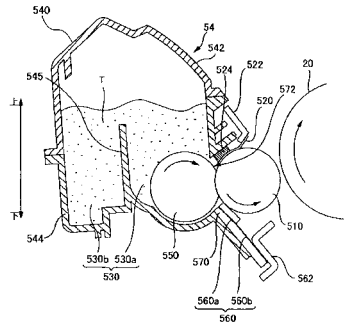
【0 1 1 1】

1 0 はプリンタ、2 0 は感光体、3 0 は帯電ユニット、4 0 は露光ユニット、5 0 は現像器保持ユニット、6 0 は一次転写ユニット、7 0 は中間転写体、7 5 はクリーニングユニット、8 0 は二次転写ユニット、9 0 は定着ユニット、5 1 0 は現像ローラ、5 2 0 は上シール、5 3 0 はトナー収容部、5 4 0 はハウジング、5 5 0 はトナー供給ローラ、5 6 0 は規制ブレード、T はトナーである。

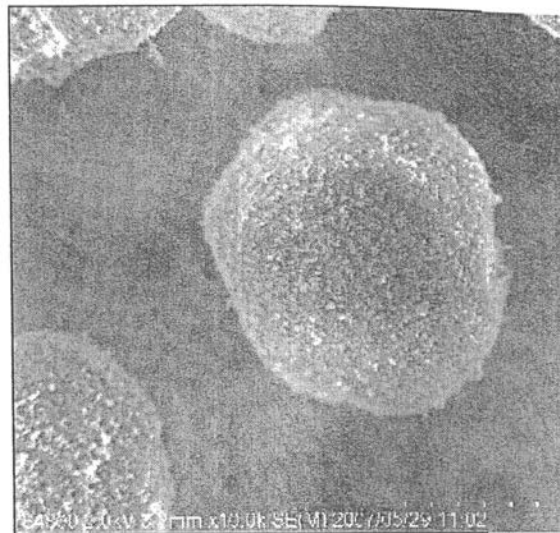
【図 1】



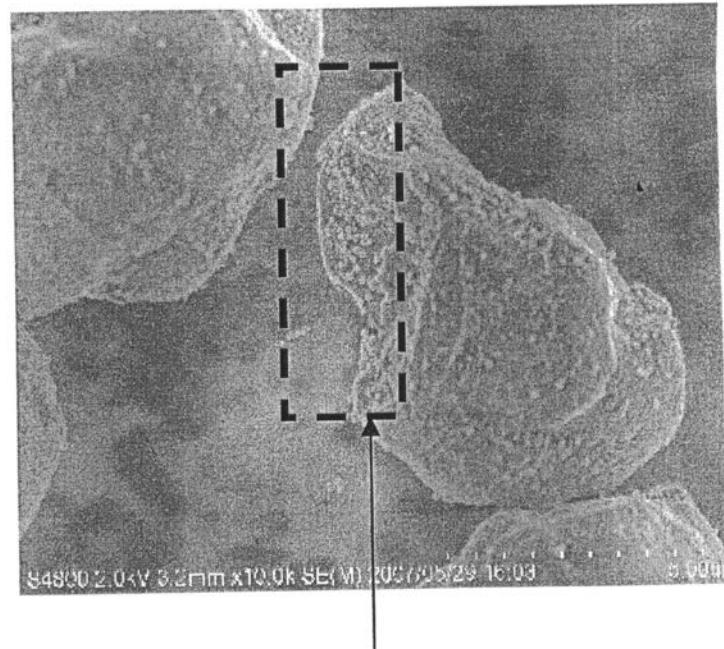
【図 2】



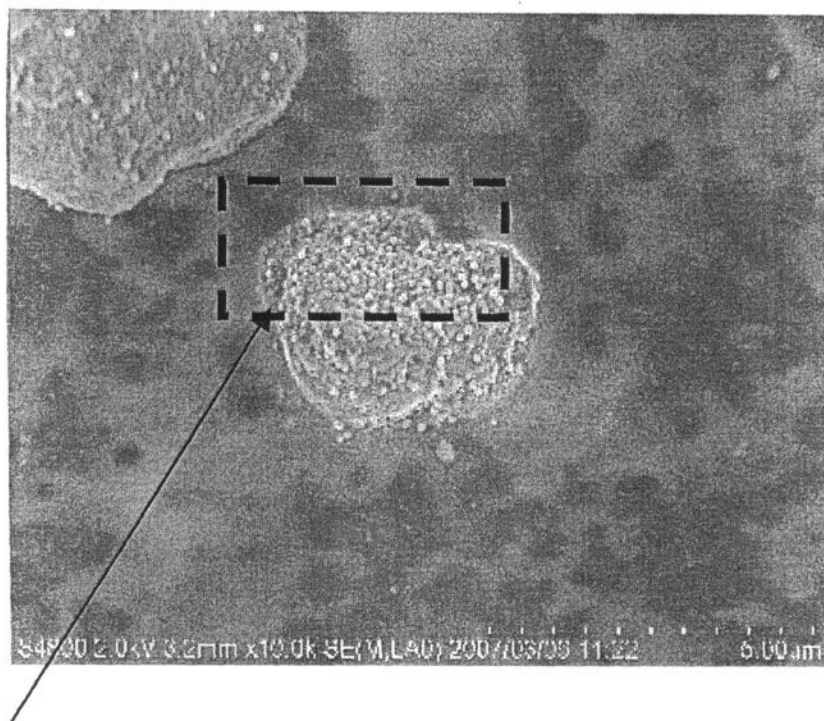
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/08 5 0 1 Z

(72)発明者 岡田 英樹
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 松本 大輔
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2007-147979 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9/08
G 0 3 G 9/087
G 0 3 G 15/08