

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5335330号  
(P5335330)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.	F 1
G03G 9/08	(2006.01)      G03G 9/08      372
G03G 9/087	(2006.01)      G03G 9/08      365
G03G 5/04	(2006.01)      G03G 9/08      384
G03G 5/147	(2006.01)      G03G 5/04
G03G 21/10	(2006.01)      G03G 5/147

請求項の数 13 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-223348 (P2008-223348)  
 (22) 出願日 平成20年9月1日 (2008.9.1)  
 (65) 公開番号 特開2010-60607 (P2010-60607A)  
 (43) 公開日 平成22年3月18日 (2010.3.18)  
 審査請求日 平成23年9月1日 (2011.9.1)

(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 敏介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (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 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】

電子写真感光体上に静電潜像を形成する工程、  
トナーにより静電潜像を現像する工程、  
転写工程、及び、  
 転写後に前記電子写真感光体表面に残存する転写残トナーをクリーニングブレードにより除去するクリーニング工程  
 を有する画像形成方法において、

前記電子写真感光体のユニバーサル硬さ値が 150 N / mm<sup>2</sup>以上 2000 N / mm<sup>2</sup>以下であり、

前記電子写真感光体に対する前記クリーニングブレードの当接圧が 5.0 g / cm 以上 40.0 g / cm 以下であって、

前記トナーは結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子に、体積基準におけるメジアン径 (D50) が 0.10 μm 以上 1.00 μm 以下である脂肪酸金属塩を外添したトナーであり、

前記脂肪酸金属塩の含有量が該トナー粒子 100 質量部に対し 0.03 質量部以上 0.50 質量部以下であり、

前記トナーからの前記脂肪酸金属塩の遊離率が 1.0 % 以上 25.0 % 以下であることを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 2】

10

20

前記脂肪酸金属塩は、下記(1)式で定義されるスパン値Aが1.75以下である請求項1に記載の画像形成方法。

$$\text{スパン値A} = (\text{D95s} - \text{D5s}) / \text{D50s} \quad (1) \text{式}$$

D5s：脂肪酸金属塩の体積基準における5%積算径

D50s：脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径(D50)

D95s：脂肪酸金属塩の体積基準における95%積算径

### 【請求項3】

前記脂肪酸金属塩における金属が亜鉛又はカルシウムである請求項1又は2に記載の画像形成方法。

### 【請求項4】

前記脂肪酸金属塩の体積基準のメジアン径(D50)が0.15μm以上0.75μm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項5】

前記脂肪酸金属塩の遊離率が2.0%以上20.0%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】

前記脂肪酸金属塩は非イオン性界面活性剤を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項7】

前記非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルエーテル及び/又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである請求項6に記載の画像形成方法。

### 【請求項8】

前記電子写真感光体のユニバーサル硬さ値が340N/mm<sup>2</sup>以上1500N/mm<sup>2</sup>以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項9】

前記クリーニングブレードのマイクロ硬度が50度以上90度以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項10】

前記電子写真感光体に対する前記クリーニングブレードの当接圧が10.0g/cm以上25.0g/cm以下である請求項1～9のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項11】

前記トナー粒子が、懸濁重合法により製造されたものである請求項1～10のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項12】

前記脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウムである請求項1～11のいずれか1項に記載の画像形成方法。

### 【請求項13】

前記脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛である請求項1～12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】

### 【0001】

本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等の電子写真法の画像形成方法に関する。

### 【背景技術】

### 【0002】

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、高速印字、且つ、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が得られることが強く求められるようになつ

10

20

30

40

50

ている。

#### 【0003】

上記要求を満足すべく性能を達成するためには、まず、像担持体の1つである電子写真感光体の寿命を長寿命化にすることが必須課題となってくる。

#### 【0004】

上記課題に対し、アモルファスシリコン(a-Si)感光体や表面に硬化型樹脂による保護層を有した有機感光体といった高硬度な電子写真感光体が多用されるになった。このような方法により、磨耗等による表面性の変化を最小限に抑えることが可能となり、長期に亘って安定した画像形成が得られるようになった。

#### 【0005】

しかしながら、感光体が高耐久化することで、感光体へのトナー融着やクリーニング不良による画像欠陥といった問題が新たに課題となってきた。

#### 【0006】

これらの問題に対して、脂肪酸金属塩を感光体表面に作用させる技術が開示されている。潤滑剤としての効果を有する脂肪酸金属塩は、感光体表面に付着させることで感光体のクリーニングを補助することが可能である。2種類の脂肪酸金属塩をトナーに外添することで、クリーニング性能を向上させようとする試みがなされている(例えば、特許文献1)。さらには、トナーに外添する脂肪酸金属塩と感光体に直接、脂肪酸金属塩を供給、塗付することでクリーニング性能を向上させる試みが行われている(例えば、特許文献2)。

#### 【0007】

また、感光体表面を脂肪酸金属塩により被覆させて保護することにより、感光体表面の付着物を取り除き易くし、感光体の表面劣化を防止するという試みも行われている(例えば、特許文献3)。

#### 【0008】

確かに、このような方策により、感光体の表面性に関わる問題を改善したうえで、高耐久性も得られるようになった。しかし、本発明者らが検討したところ、脂肪酸金属塩をトナー中に添加することで、トナーの帯電特性に影響を及ぼし、カブリや、濃度安定性に課題を有することが明らかとなった。特に高温高湿、低温低湿のような環境による変動が大きくなってしまい画像品質の安定性を得ることが難しくなることが分かった。また、印字枚数を重ねていくとクリーニング助剤としての脂肪酸金属塩が不足していくため、クリーニング不良に若干の課題を有していることも分かった。

#### 【0009】

脂肪酸金属塩を直接感光体等に供給する手段においても、感光体への供給と搔き取りのコントロールが必要で、搔き取り・供給が合っていないと、保護膜がないときよりも逆に表面劣化が大きくなる。また、供給・搔き取りのバランスが比較的とれている場合においても、若干の供給ムラ・搔き取りムラが発生するだけで、画質の低下が起きてしまうなど課題を有していることが分かった。高寿命化と高画質化の両立のためには依然として改善の必要があるのが実状である。

#### 【0010】

【特許文献1】特開平3-69111号公報

【特許文献2】特許第4026633

【特許文献3】特開2005-249901号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明は、上記背景技術を解決した画像形成方法を提供することである。

#### 【0012】

即ち、本出願に係わる第1の発明の目的は、長期に亘る印字においても耐久性及び現像安定性に優れた画像を提供することである。

10

20

30

40

50

## 【0013】

また、本出願に係わる第2の発明の目的は、長期印字においても像安定性を維持した高画質な画像を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

上記目的を達成するため、本出願に係わる第1の発明は、  
 電子写真感光体上に静電潜像を形成する工程、  
トナーにより静電潜像を現像する工程、  
転写工程、及び、  
 転写後に前記電子写真感光体表面に残存する転写残トナーをクリーニングブレードにより除去するクリーニング工程  
 を有する画像形成方法において、

前記電子写真感光体のユニバーサル硬さ値が150N/mm<sup>2</sup>以上2000N/mm<sup>2</sup>以下であり、

前記電子写真感光体に対する前記クリーニングブレードの当接圧が5.0g/cm以上40.0g/cm以下であって、

前記トナーは結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子に、体積基準におけるメジアン径(D50)が0.10μm以上1.00μm以下である脂肪酸金属塩を外添したトナーであり、

前記脂肪酸金属塩の含有量が該トナー粒子100質量部に対し0.03質量部以上0.50質量部以下であり、

前記トナーからの前記脂肪酸金属塩の遊離率が1.0%以上25.0%以下であることを特徴とする。

## 【0015】

本出願に係わる第2の発明は、前記脂肪酸金属塩が、下記(1)式で定義されるスパン値Aが1.75以下であることを特徴とする。

## 【0016】

$$\text{スパン値 A} = (D_{95s} - D_{5s}) / D_{50s} \quad (1) \text{式}$$

D<sub>5s</sub> : 脂肪酸金属塩の体積基準における5%積算径

D<sub>50s</sub> : 脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径(D50)

D<sub>95s</sub> : 脂肪酸金属塩の体積基準における95%積算径

30

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明により、長期に亘る印字においても、高画質、高安定な画像が得られる。

## 【0018】

即ち、第1の発明によれば、長期に亘る印字においても、カブリに優れ、且つ、良好なクリーニング性を維持し続けられる。

## 【0019】

また、第2の発明によれば、長期に亘る印字においても転写性及び現像性に優れ、ドット再現性、濃度安定性に優れた画像が得られる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

長期にわたって、画像品質を損なわずに印刷を可能とすることは、市場ニーズを満足するためには必須課題となっている。そこで、本発明者らは該性能について鋭意検討を重ねた結果、適度な硬さを有した電子写真感光体(以後、感光体とも記す)に対し、ある一定の当接圧でクリーニングブレードを突き当てるここと、さらに、特有のトナーを用いることにより上記要求を満足できることを見出し本発明に至った。即ち、上記目的は、以下の画像形成方法を用いることにより達成できる。

## 【0021】

電子写真感光体上に静電潜像を形成する工程、及びトナーにより静電潜像を現像する工

50

程、転写工程、転写後に前記電子写真感光体表面に残存する転写残トナーをクリーニングブレードにより除去するクリーニング工程を少なくとも有する画像形成方法において、

前記感光体のユニバーサル硬さ値が $150\text{ N/mm}^2$ 以上 $2000\text{ N/mm}^2$ 以下であり、

前記感光体に対する前記クリーニングブレードの当接圧が $5.0\text{ g/cm}$ 以上 $40.0\text{ g/cm}$ 以下( $4.9\text{ N/m}$ 以上 $39.2\text{ N/m}$ 以下)であって、

前記トナーは、結着樹脂、着色剤、離型剤を少なくとも含有するトナー粒子に、少なくとも体積基準におけるメジアン径が $0.10\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下である脂肪酸金属塩を外添したトナーであり、

前記トナーにおける、前記脂肪酸金属塩の遊離率が $1.0\%$ 以上 $25.0\%$ 以下であることが必須事項である。 10

#### 【0022】

各構成が上記範囲を満たしたとき、長期に亘る印字においても、カブリに優れ、且つ、良好なクリーニング性を維持し続けた高画質な画像が得られる。その詳細な理由は不明であるが、発明者等は以下のように推察する。

#### 【0023】

本発明のトナーは、従来の脂肪酸金属塩と比べ遙かに微細な脂肪酸金属塩を有するトナーであるため、トナー粒子表面に均一に存在することが可能となり、脂肪酸金属塩に起因したカブリが発生し難いと考えている。さらに、この微細な脂肪酸金属塩の遊離率を規定し、コントロールしているため、クリーニング補助剤として適量な脂肪酸金属塩がトナーから感光体上へと連続的に供給されるため、高硬度な長寿命感光体を用いたときでも、長期に亘ってクリーニング性を損なわずにいられる。また、長期印字後も、一定量以上の脂肪酸金属塩がトナー中に存在しつづけるため、トナーの滑り性が保ち続けられ、硬く負荷がかかる長寿命感光体においてもトナー付着を抑制し、高画質な画像が得られる。 20

#### 【0024】

また、感光体の寿命を更に延ばそうとした場合、クリーニングブレードの当接圧を低く設定し、表面の削れ防止を行うことが必要となる。このような系であっても、微細な脂肪酸金属塩を有するトナーを用いると、微細な脂肪酸金属塩が滑剤として有効に働き、当接圧を低く設定した場合に起こりがちであるクリーニングブレードのビビリを長期にわたり防止し、安定した画像形成を実現することが可能となる。 30

#### 【0025】

本発明において、感光体のユニバーサル硬さ値が $150\text{ N/mm}^2$ より小さい場合、摺擦により、感光体表面が磨耗し、帯電特性が変化してしまうため、濃度変動等を起こし易くなる。また、表面傷に起因したスジ等が発生し、長寿命化が難しくなる。逆に、ユニバーサル硬さ値が $2000\text{ N/mm}^2$ を超える場合、トナーに対し大きな負荷を掛けるため、本発明に用いられる微細な脂肪酸金属塩を添加したトナーであっても、長期に亘る印字を行っていくと感光体表面に融着してしまい画像欠陥を引き起こしやすくなる。ユニバーサル硬さのより好ましい範囲は、 $340\text{ N/mm}^2$ 以上 $1500\text{ N/mm}^2$ 以下である。

#### 【0026】

感光体に対するクリーニングブレードの当接圧は $5.0\text{ g/cm}$ 以上 $40.0\text{ g/cm}$ 以下( $4.9\text{ N/m}$ 以上 $39.2\text{ N/m}$ 以下)であることが必須であるが、当接圧が $5.0\text{ g/cm}$ より小さく、クリーニング不良が発生し易くなる。逆に、当接圧が $40.0\text{ g/cm}$ を超える場合、圧が強すぎるため感光体の磨耗が激しくなり長寿化が困難となるほか、長期に亘る印字による劣化で、クリーニングブレードの欠けが発生し易くなる。当接圧は好ましくは $10.0\text{ g/cm}$ 以上 $25.0\text{ g/cm}$ 以下( $9.8\text{ N/m}$ 以上 $24.5\text{ N/m}$ 以下)である。 40

#### 【0027】

本発明において、脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径は $0.10\mu\text{m}$ より小さいと、粒径が小さ過ぎるため、滑剤としての働きが低くなり、クリーニングブレードのビビリ抑制効果やクリーニング助剤としての効果が得られ難くなる。逆に、 $1.00\mu\text{m}$ を 50

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、トナー粒子中に帶電分布が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てしまうためクリーニング助剤の効果を持続して得られ難くなる。そのため高耐久性が得られ難くなる。メジアン径のより好ましい範囲としては0.15μm以上0.75μm以下であり、その範囲であるとより安定して本発明の効果が得られる。

#### 【0028】

また、トナー中の脂肪酸金属塩の遊離率が1.0%以上25.0%以下であることが必要である。遊離率が1.0%以上25.0%以下の範囲である場合、多数枚の印字後であってもトナー粒子表面に脂肪酸金属塩が一定量存在していることとなり、本発明の効果が持続して発揮される。また、ある程度遊離した脂肪酸金属塩がクリーニング助剤として働くため、長期に亘ってクリーニング性が保たれる。

10

#### 【0029】

遊離率が1.0%より小さい場合、クリーニング助剤として働く脂肪酸金属塩が少ないため、長期でのクリーニング性が保ち難い。また、遊離率が1.0%より小さいということは、過剰な力で脂肪酸金属塩を混合したことを意味している。このような場合、添加時の脂肪酸金属塩の粒径が大きなものであったとしても機械的なストレスにより、粒径が小さくなってしまい本発明の効果が得られ難くなる。また、トナー粒子へのストレスがかかっているためワックスの染み出しやトナー粒子の割れが発生し、高温高湿環境下でのカブリや現像スジが発生し易くなる。

20

#### 【0030】

逆に遊離率が25.0%を超える場合は、脂肪酸金属の遊離によるカブリが増大する。さらに、多数枚の印刷を行っていくと遊離した脂肪酸金属塩が消費されトナーが摺擦される際の滑剤としての効果が薄れていいくため、長期に亘る本発明の効果が得られにくくなる。

#### 【0031】

遊離率のより好ましい範囲としては2.0%以上20.0%以下であり、この範囲であるとさらに安定して高画質な画像が得られる。さらに好ましくは3.0%以上15.0%以下である。

30

#### 【0032】

本発明における脂肪酸金属塩の遊離率とは、蛍光X線によるトナー中の脂肪酸金属塩の金属元素強度をA、トナーを目開き25μm(635メッシュ)の篩に3回通した後の脂肪酸金属塩の金属元素強度をBとしたときに、(A - B) / Aにより求められる値である。

#### 【0033】

この方法による脂肪酸金属塩の遊離の定量化は、実際画像形成を行った時のトナー劣化における脂肪酸金属塩の遊離をシミュレーションしている。メッシュにトナーを通過させることにより、付着状態が不十分で遊離しやすい脂肪酸金属塩は、メッシュパス時に粉霧するか、又はメッシュへ付着する。従ってメッシュパスによりトナー中の脂肪酸金属塩が減少する。これは画像形成を通してトナーが各摺擦域にて負荷を受け劣化することで脂肪酸金属塩が遊離することを模擬させている。メッシュパス前後の脂肪酸金属塩量に差分が少ない方が多数印字を行った場合においても脂肪酸金属塩の滑剤効果が発揮され本発明の効果であるフィルミングの抑制が得られる。但し、差分が小さ過ぎる場合は上述したとおり混合工程において過剰な力が加わりフィルミング抑制効果が得られる粒径よりも小さくなってしまっていることを示唆する。

40

#### 【0034】

本発明における脂肪酸金属は、従来のものと比べ、粒径が小さく分布が揃っているため、トナー粒子への付着をある程度容易に行うことが可能である。しかし、脂肪酸金属塩は

50

他の添加剤と比べ、遊離しやすい性質を持っているため、本発明の遊離率の範囲内に收めるためには、混合工程条件（温度、回転時間等）やトナー粒子設計の適正化を行う必要がある。

#### 【0035】

##### 〔感光体〕

本発明において、感光体は、ユニバーサル硬さ値が $150\text{ N/mm}^2$ 以上 $2000\text{ N/mm}^2$ 以下であることが必須事項であることは上記で説明してきたとおりである。前記物性を満たしていれば、感光体は有機感光体、無機感光体のどちらであっても良い。

#### 【0036】

本発明に用いる感光体を得る製造方法を、硬さに優れ、上記物性値の範囲内にコントロールし易い無機感光体（アモルファスシリコン感光体）を例示して説明する。 10

#### 【0037】

##### <支持体>

支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。支持体の一例としては、A1、Feなどの周知の金属、及びこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状又は板状無端ベルト状でもよい。

#### 【0038】

##### <光導電層>

20

本発明に用いる感光体は、支持体上、必要に応じて下引き層上に光導電層が形成されても良い。感光層の少なくとも一部を構成する光導電層は真空堆積膜形成方法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作製される。

#### 【0039】

具体的には、例えばグロー放電法（低周波CVD法、高周波CVD法又はマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法などの数々の薄膜堆積法によつて形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作製される感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する感光体を製造するに当たつての条件の制御が比較的容易であることからしてグロー放電法が好適である。 30

#### 【0040】

グロー放電法によって光導電層を形成するには、基本的にはシリコン原子（Si）を供給し得るSi供給用の原料ガスと、水素原子（H）を供給し得る水素原子供給用の原料ガス、及びハロゲン原子を供給し得るハロゲン原子供給用の原料ガス等の原料ガスを、内部が減圧にし得る反応容器内に必要に応じて所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されてある所定の支持体上に $a\text{-Si:H}_x$ からなる層を形成すればよい。

#### 【0041】

また、本発明において光導電層中に水素原子及びハロゲン原子の少なくとも一方が含有されることが好ましい。これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性及び電荷保持特性を向上させることができるとなる。水素原子又はハロゲン原子の含有量、又は水素原子とハロゲン原子の和の量は、シリコン原子と水素原子及びハロゲン原子の和に対して10乃至30原子%、より好ましくは15乃至25原子%とされるのが好ましい。 40

#### 【0042】

Si供給用ガスとなり得る物質としてはガス状態の、又はガス化し得る水素化ケイ素（シラン類）が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作製時の取り扱い易さ、Si供給効率の良さ等の点で $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0043】

50

またハロゲン原子供給用の原料ガスとして有効なのは、例えばハロゲンガス、ハロゲン化物、ハロゲンをふくむハロゲン間化合物、ハロゲンで置換されたシラン誘導体等のガス状の又はガス化し得るハロゲン化合物が好ましく挙げられる。また、さらにはシリコン原子とハロゲン原子とを構成要素とするガス状の又はガス化し得る、ハロゲン原子を含む水素化ケイ素化合物も有効なものとして挙げることができる。

## 【0044】

光導電層中に含有される水素原子及びハロゲン原子の量を制御するには、例えば支持体の温度、水素原子及びハロゲン原子を含有させるために使用される原料物質の反応容器内へ導入する量、放電電力等を制御すればよい。

## 【0045】

本発明においては、光導電層には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有させることができ。伝導性を制御する原子は、光導電層中に万遍なく均一に分布した状態で含有されても良いし、あるいは層厚方向には不均一な分布状態で含有している部分があつてもよい。

## 【0046】

前記伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、周知の如く、p型伝導特性を与える周期律表13族に属する原子（第13族原子）又はn型伝導特性を与える周期律表15族に属する原子（第15族原子）を用いることができる。

## 【0047】

また、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質を必要に応じてH<sub>2</sub>やHeにより希釈して使用してもよい。

## 【0048】

さらに、光導電層に炭素原子、酸素原子、及び窒素原子等の他の原子を含有させることも有効である。炭素原子、酸素原子、及び窒素原子は、光導電層中に万遍なく均一に含有されても良いし、光導電層の層厚方向に含有量が変化するような不均一な分布をもたせた部分があつても良い。

## 【0049】

光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは20乃至50μm、より好ましくは23乃至45μm、更に好ましくは25乃至40μmである。

## 【0050】

所望の膜特性を有する光導電層を形成するためには、Si供給用のガスと希釈ガスとの混合比、反応容器内のガス圧、放電電力並びに支持体温度を適宜設定することが必要である。

## 【0051】

なお、前記の各条件は、通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的かつ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。

## 【0052】

## &lt;表面層&gt;

本発明においては、上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を形成することが好ましい。この表面層の材料、製造条件を設計することで、本発明に適した硬度を有する感光体が得られやすくなる。

## 【0053】

表面層は、アモルファスシリコン（a-Si）系の材料や、例えば、水素原子（H）やハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiC:H, X」と表記する）、水素原子（H）やハロゲン原子（X）を含有し、更に酸素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiO:H, X」と表記する）、水素原子（H）やハロゲン原子（X）を含有し、更に窒素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiN:H, X」と表記する）等である。

10

20

30

40

50

リコン（以下「 $a\text{-SiN: H, X}$ 」と表記する）、水素原子（H）やハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子、酸素原子、窒素原子の少なくとも一つを含有するアモルファスシリコン（以下「 $a\text{-SiCON: H, X}$ 」と表記する）等の材料が好適に用いられる。

#### 【0054】

表面層は真空堆積膜形成方法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作製される。具体的には、例えばグロー放電法（低周波CVD法、高周波CVD法又はマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法などの数々の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作製される感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、感光体の生産性から光導電層と同等の堆積法によることが好ましい。10

#### 【0055】

例えば、グロー放電法によって $a\text{-SiC: H, X}$ よりなる表面層を形成するには、基本的にはシリコン原子（Si）を供給し得るSi供給用の原料ガスと、炭素原子（C）を供給し得るC供給用の原料ガスと、水素原子（H）を供給し得るH供給用の原料ガスやハロゲン原子（X）を供給し得るX供給用の原料ガスを、内部を減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置された光導電層を形成した支持体上に $a\text{-SiC: H, X}$ からなる層を形成すればよい。20

#### 【0056】

表面層を $a\text{-SiC}$ を主成分として構成する場合の炭素量は、シリコン原子と炭素原子の和に対して30%から90%の範囲が好ましい。

#### 【0057】

また、本発明において表面層中には水素原子やハロゲン原子が含有されることが必要であるが、これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性特性及び電荷保持特性を向上させるために必須不可欠である。水素含有量は、構成原子の総量に対して通常の場合30乃至70原子%、好適には35乃至65原子%、最適には40乃至60原子%とするのが望ましい。また、フッ素原子の含有量として、通常の場合は0.01乃至1.5原子%、好適には0.1乃至1.0原子%、最適には0.6乃至4原子%とされるのが望ましい。30

#### 【0058】

表面層内の欠陥（主にシリコン原子や炭素原子のダングリングボンド）は、例えば表面から光導電層への電荷の注入による帯電特性の劣化、使用環境、例えば高い湿度のもとで表面構造が変化することによる帯電特性の変動、更にコロナ帯電時や光照射時に光導電層により表面層に電荷が注入され、前記表面層内の欠陥に電荷がトラップされることによる繰り返し使用時の残像現象の発生等、感光体としての特性に悪影響を及ぼすことが知られている。

#### 【0059】

表面層内の水素含有量を30原子%以上に制御することで前記表面層内の欠陥が大幅に減少し、電気的特性面及び高速連続使用性の向上を図ることができる。一方、前記表面層中の水素含有量が70原子%を超えると表面層の硬度が低下により耐久性が低下する傾向にある。40

#### 【0060】

また、表面層中のフッ素含有量を0.01原子%以上の範囲に制御することで表面層内のシリコン原子と炭素原子の結合の発生をより効果的に達成することが可能となる。さらに、表面層中のフッ素原子の働きとして、コロナ等のダメージによるシリコン原子と炭素原子の結合の切断を効果的に防止することができる。

#### 【0061】

50

20

30

40

50

一方、表面層中のフッ素含有量が15原子%を超えると、表面層内のシリコン原子と炭素原子の結合の発生の効果及びシリコン原子と炭素原子の結合の切断を防止する効果がほとんど認められなくなる。さらに、過剰のフッ素原子が表面層中のキャリアの走行性を阻害するため、残留電位や画像メモリーが顕著に認められてくる。

【0062】

表面層中のフッ素含有量や水素含有量は、F<sub>2</sub>ガスやH<sub>2</sub>ガスの流量、支持体温度、放電パワー、ガス圧等によって制御し得る。

【0063】

本発明における表面層の層厚としては、通常0.01乃至3μm、好適には0.05乃至2μm、最適には0.1乃至1μmとされるのが望ましいものである。10 層厚が0.01μmよりも薄いと、本発明における感光体の硬度へと制御し難くなる。逆に3μmを超えると残留電位の増加等、電子写真特性の低下がみられる。

【0064】

本発明における表面層は、その要求される特性が所望通りに与えられるように注意深く形成される。目的に応じた所望の特性を有する化合物が形成されるように、所望に従ってその形成条件の選択が厳密になされる。

【0065】

<電荷注入阻止層>

本発明に用いられる感光体においては、支持体と光導電層との間に、支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのが一層効果的である。20 すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能は発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

【0066】

該層に含有される伝導性を制御する原子は、該層中に万偏なく均一に分布されても良いし、あるいは層厚方向には万偏なく含有されてはいるが、不均一に分布する状態で含有している部分があつてもよい。分布濃度が不均一な場合には、支持体側に多く分布するよう<sup>30</sup> に含有させるのが好適である。

【0067】

しかしながら、いずれの場合にも支持体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化をはかる点からも必要である。

【0068】

電荷注入阻止層に含有される伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、p型伝導特性を与える周期律表第13族原子又はn型伝導特性を与える周期律表第15族原子を用いることができる。

【0069】

本発明において電荷注入阻止層中に含有される伝導性を制御する原子の含有量としては<sup>40</sup> 、本発明の目的が効果的に達成できるように所望にしたがって適宜決定される。

【0070】

さらに、電荷注入阻止層には、炭素原子、窒素原子及び酸素原子の少なくとも一種を含有させることによって、該電荷注入阻止層に直接接觸して設けられる他の層との間の密着性の向上をより一層図ることができる。

【0071】

該層に含有される炭素原子又は窒素原子又は酸素原子は該層中に万偏なく均一に分布されても良いし、あるいは層厚方向には万偏なく含有されてはいるが、不均一に分布する状態で含有している部分があつてもよい。しかしながら、いずれの場合にも支持体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性<sup>50</sup>

の均一化をはかる点からも必要である。

**【 0 0 7 2 】**

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは0.1乃至5μm、より好ましくは0.3乃至4μm、最適には0.5乃至3μmとされるのが望ましい。

**【 0 0 7 3 】**

電荷注入阻止層の形成は、前述した光導電層の形成方法と同様の真空堆積法を用いるのが好ましい。

**【 0 0 7 4 】**

このほかに、本発明の感光体においては、感光層の前記支持体側に、少なくともアルミニウム原子、シリコン原子、水素原子、及びハロゲン原子が層厚方向に不均一な分布状態で含有する層領域を有することが望ましい。 10

**【 0 0 7 5 】**

また、本発明の感光体においては、支持体と光導電層あるいは電荷注入阻止層との間の密着性におけるより一層の向上を図る目的で、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、あるいはシリコン原子を母体とし、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかと、炭素原子、酸素原子、及び窒素原子の少なくともいずれかとを含む非晶質材料等で構成される密着層を設けても良い。更に、支持体からの反射光による干渉模様の発生を防止するための光吸収層を設けても良い。

**【 0 0 7 6 】**

< 製造装置 >

上記のような感光体は、周知のCVD装置を使用して作製される。本発明に用いられる感光体を製造可能なCVD装置の例を以下に示す。

**【 0 0 7 7 】**

図2に、RF帯を用いた高周波プラズマCVD法（「RF-P CVD」と称する）の装置の一例を示す。この装置は大別すると、堆積装置（2100）、原料ガスの供給装置（2200）、反応容器（2111）内を減圧にするための排気装置（図示せず）から構成されている。堆積装置（2100）中の反応容器（2111）内には円筒状の支持体（2112）、支持体加熱用ヒータ（2113）、原料ガス導入管（2114）が設置され、更に高周波マッチングボックス（2115）が接続されている。 30

**【 0 0 7 8 】**

原料ガス供給装置（2200）は、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{PH}_3$ 等の原料ガスのポンベ（2221～2226）とバルブ（2231～2236、2241～2246、2251～2256）及びマスフローコントローラ（2211～2216）から構成され、各原料ガスのポンベはバルブ（2260）を介して反応容器（2111）内の原料ガス導入管（2114）に接続されている。

**【 0 0 7 9 】**

また図3に、VHF帯を用いた高周波プラズマCVD法（「VHF-P CVD」と称する）の装置の一例を示す。この装置は図2の堆積装置（2100）を図3に示す堆積装置（3100）に代えて原料ガス供給装置（2200）と接続することにより、VHF-P CVD法による製造装置とした例である。 40

**【 0 0 8 0 】**

この装置は大別すると、真空密化構造を成した減圧にし得る反応容器（3111）、原料ガスの供給装置（不図示）、及び反応容器内を減圧にするための排気装置（不図示）から構成されている。反応容器（3111）内には円筒状の支持体（3112）、支持体加熱用ヒータ（3113）、原料ガス導入管（不図示）、電極（3115）が設置され、電極（3115）には更に高周波マッチングボックス（3116）が接続されている。また、反応容器（3111）内は排気管（3121）を通じて不図示の拡散ポンプに接続されている。また、支持体（3112）によって取り囲まれた空間（3130）が放電空間を形成している。なおこの装置にはモータ（3120）が設けられており、反応容器（3 50

111) 内に収容された支持体(3112)を回転させることが可能に構成されている。

【0081】

上記のようなCVD装置を用い、原料ガスの供給量、反応容器内の温度や圧力、放電に要する電力等の諸条件を適宜設定することで、本発明に用いられる感光体を製造することができる。

【0082】

[クリーニングブレード]

クリーニングブレードの材料としては、ポリウレタンゴム、ネオプレンゴム、クロロブレンゴム、シリコーンゴム又はフッ素ゴム等が挙げられる。感光体との電位勾配によるブレード部へのトナー引き付け効果を得るには極性を持ちやすい点で感光体との摩擦での帶電能に優れるウレタンゴムが好ましい。また、ウレタンゴムは高硬度でしかも弾性に富み、更に極性を持ちやすい耐磨耗性や、機械的強度や、耐油性や、耐オゾン性などに優れる点でも好ましい。ウレタンゴムとしては、一般にイソシアネートとポリオール及び各種水素含有化合物との付加反応を経て合成されるポリウレタンが用いられており、ポリオール成分として、ポリプロピレンジコール、ポリテトラメチレンジコール等のポリエーテル系ポリオールやアジペート系ポリオール、ポリカプロラクタム系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール等のポリエステル系ポリオールを用い、ポリイソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート、4,4'ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トルイジンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートを用いてウレタンプレポリマーを調製し、これに硬化剤を加えて、所定の型内に注入し、架橋硬化させた後、常温で熟成することによって製造されている。上記硬化剤としては、1,4-ブタンジオール等の二価アルコールとトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の三価以上の多価アルコールとが併用される。

10

【0083】

支持部材としては特に限定されず、例えば、剛体の金属、弾性を有する金属、プラスチック、セラミック等から製造されたもの等を挙げることができる。これらの支持部材の中では、剛体の金属が好ましく用いられる。

20

【0084】

また、クリーニングブレードの感光体への侵入量は0.2乃至2.0mm、クリーニングブレードと感光体の当接角は10°乃至40°であることが感光体の耐久性とクリーニング阻止層の効果的な形成、及びブレードと感光体との分極性の制御を行う上で好ましい。

30

【0085】

侵入量が0.2mmより小さい場合や、当接角が10°より小さい場合、阻止層の形成が不十分になりやすく、クリーニング性にやや劣る。侵入量が2.0mmより大きい場合や、当接角が40°より大きいの場合、ブレードとの当接部において局部的な圧力が加わりやすい状態になり、高硬度な感光体においても感光体に傷を引き起こしやすくなる。

【0086】

40

クリーニングブレードのマイクロ硬度はブレード耐久性、感光体への負荷、クリーニング性を兼ね備えるには50度以上90度以下であることが好ましい。

【0087】

マイクロ硬度が50度未満の場合、高速大量印刷時にブレードの磨耗を引き起こし易く、90度超の時は感光体への負荷が大きい。

【0088】

[トナー]

本発明で用いられるトナーは、体積基準におけるメジアン径が0.10μm以上1.00μm以下の脂肪酸金属塩を有し、その遊離率が1.0%以上25.0%以下であることが必須であることは上述してきたとおりである。

50

## 【0089】

更に、高画質化という観点から脂肪酸金属塩は、体積基準の粒度分布データより求められるスパン値A（スパン値A = (D95s - D5s) / D50s）が1.75以下であることが好ましい。

## 【0090】

スパン値Aが1.75を超えるとトナー中に存在する脂肪酸金属塩の粒径のバラツキにより帯電性が不安定となる傾向にある。そのため、ドット再現性や濃度安定性に欠ける。また、逆極性トナーが増加し、カブリが生じ易くなる。スパン値Aは1.50以下がより好ましく、1.50以下であれば、より安定した画像が得られる。さらに好ましくは1.35以下である。

10

## 【0091】

脂肪酸金属塩は、炭素数12以上22以下の高級脂肪酸の亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、リチウムから選ばれる金属の塩が好ましい。より好ましくは亜鉛または、カルシウムの塩である。金属種が亜鉛またはカルシウムであると滑剤効果と帯電特性が優れるため、本発明の効果がより得られ易い。

## 【0092】

炭素数が12以上の脂肪酸を用いると遊離脂肪酸の発生を抑え易くなる。遊離脂肪酸量が多いと帯電特性が悪化するたねカブリが発生し易くなる。遊離脂肪酸量は0.20質量%以下が好ましく、0.20質量%より多いとカブリが発生し易くなる。また、炭素数22を超える脂肪酸を用いると、脂肪酸金属塩の融点が高くなるため、定着性等に影響を及ぼし兼ねない。

20

## 【0093】

脂肪酸金属塩の一例としては、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。その中でもステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

## 【0094】

現像安定性の観点から脂肪酸金属塩には、非イオン系（ノニオン系）界面活性剤が含有していることが好ましい。非イオン系界面活性剤の含有量は10ppm以上500ppm以下であることが好ましく、上記範囲内で含有されていると脂肪酸金属塩の帯電特性が好ましい範囲となるため、更に高画質化が可能となる。

30

## 【0095】

非イオン性界面活性剤の好ましい例として、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル；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オクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが挙げられる。

## 【0096】

これらの中でも、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加工エーテル、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加工エーテル、マッコールアルコールエチレンオキサイド付加工エーテル、ノニルフェノールアルコールエチレンオキサイド付加工エーテルが好ましい。

40

## 【0097】

脂肪酸金属の添加量は、トナー粒子100質量部に対し0.03質量部以上0.50質量部以下であることが好ましい。より好ましくは0.05質量部以上0.30質量部以下である。0.02質量部より少ないと本発明の効果が得られ難く、また、0.50質量部より多いと画像濃度の安定性が得られにくくなる。

## 【0098】

トナーは、100時の粘度が8000Pa·s以上65000Pa·s以下であることが好ましい。上記特性はトナー粒子の性質に大きく関わる物性であり、遊離率を制御する手段の一つである。また、上記特性が好ましい範囲であると低温定着性に優れ、且つ高

50

グロス画像なトナーが得られる。65000 Pa・sより大きいと、トナー粒子に脂肪酸金属塩が付着し難くなるため、遊離率の制御がしにくい傾向とる。また、高グロス且つ低温定着性が得られにくくなる。8000 Pa・sより低い場合、トナー強度が若干低くなるため耐久性が多少劣る。耐久性、現像の両性能を考えると、より好ましくは10000 Pa・s以上45000 Pa・s以下である。

#### 【0099】

トナーの100における粘度の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フロー・テスター CFT-500D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行なう。尚、本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンドラに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンドラ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際の温度とピストンの降下量との関係を計測する。10

#### 【0100】

本発明においては、50から200までの測定を行い、100において算出された見かけの粘度を、トナーの100における粘度(Pa・s)とする。

#### 【0101】

100における見かけの粘度(Pa・s)は次のようにして算出する。まず、下式(2)よりフローレートQ(cm<sup>3</sup>/s)を計算する。式中、ピストンの断面積をA(cm<sup>2</sup>)、100時点におけるピストンの位置に対して上下0.10mm(間隔としては0.20mm)の間をピストンが降下するのに要した時間をt(秒)とする。20

$$Q = (0.20 \times A) / (10 \times t) \quad \dots \quad (2)$$

#### 【0102】

そして、得られたフローレートQを用いて、下式(3)より100における見かけの粘度を算出する。式中、ピストン荷重をP(Pa)、ダイの穴の直径をB(mm)、ダイの長さをL(mm)とする。

$$= (\pi \times B^4 \times P) / (128000 \times L \times Q) \quad \dots \quad (3)$$

#### 【0103】

測定試料は、約1.0gのトナーを、25の環境下で、錠剤成型圧縮機(例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。30

試験モード：昇温法

開始温度：50

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0 / min

ピストン断面積：1.000 cm<sup>2</sup>

試験荷重(ピストン荷重)：10.0 kgf (0.9807 MPa)

予熱時間：300秒

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

#### 【0104】

また、トナーはフロー式粒子像分析装置による平均円形度が0.940以上0.990以下であることが好ましい。平均円形度が0.940より小さい場合、添加された脂肪酸金属塩がトナー表面の凹部分に多く存在し、粒子中の帯電分布が発生しカブリが発生し易くなる。また、平均円形度が0.990より大きくなると、トナー粒子と脂肪酸金属塩の接触面積が小さくなるため、トナーから脂肪酸金属塩が遊離しやすくトナー担持体へのフィルミング抑制効果が得られ難くなる。また、真球状に近づくためクリーニング性に若干劣る。より好ましくは0.950以上0.985以下であり、より好ましくは0.960以上0.980以下であり画質の安定性がより得られる。4050

## 【0105】

具体的な測定方法としては、まず、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意する。その中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させた。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150型」（日科機バイオス社製）を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とした。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、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26乃至27になるよう装置の設置環境を23±0.5にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行った。

10

## 【0106】

トナーの円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー濃度が3000乃至1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナーを1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2μm未満のデータをカットして、トナーの平均円形度を求めた。

## 【0107】

次にトナーの製造方法について説明する。

## 【0108】

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。

20

## 【0109】

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。

## 【0110】

結着樹脂、着色剤、ワックス成分及び必要に応じて他の添加物を、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、重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单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。

30

## 【0111】

上記重合開始剤は、重合性单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に重合性单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。

## 【0112】

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。重合性单量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性单量体としては、単官能性重合性单量体或いは多官能性重合性单量体を使用することができる。

40

## 【0113】

結着樹脂を生成するための重合性单量体としては、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单量体；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、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、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单量体或

50

いはメタクリル酸エステル系单量体；ブタジエン、イソブレン、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单量体。

#### 【0114】

これらの重合性单量体は、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 ( John Wiley & Sons 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单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。

#### 【0115】

また、トナー粒子を製造する場合においては、トナーの THF 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、重合性单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。

#### 【0116】

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。

#### 【0117】

上述の接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。

#### 【0118】

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单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か傾斜性をもって存在するよう、極性樹脂の存在状態を制御することができる。

#### 【0119】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、接着樹脂 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樹脂の存在状態が不均一となりやすく、一方、2 5 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。

#### 【0120】

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 2 0 m g K O H / g の範囲が好ましい。酸価が4 m g K O H / 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2 0 m g K O H / 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 , 0 0 0 乃至3 0 , 0 0 0 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、負摩擦特性を良好にできるため好ましい。

#### 【0121】

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、接着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

#### 【0122】

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

10

20

30

40

50

- ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサン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。

#### 【0123】

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、ジアリルフタレート、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、重合性单量体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。

#### 【0124】

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-ジメチルバレノニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、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-パーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤。

#### 【0125】

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、重合性ビニル系单量体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。

#### 【0126】

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。

#### 【0127】

シアノ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。

#### 【0128】

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、ジケトビ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、

10

20

30

40

50

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。

#### 【0129】

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。

#### 【0130】

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。

#### 【0131】

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。

#### 【0132】

該着色剤は、好ましくは重合性单量体又は結着樹脂 100 質量部に対し 1 乃至 20 質量部添加して用いられる。

#### 【0133】

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单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单量体組成物に添加する。

#### 【0134】

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。

#### 【0135】

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。

#### 【0136】

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。リン酸三力

10

20

30

40

50

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。

#### 【0137】

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。10

#### 【0138】

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。

#### 【0139】

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单量体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、重合性单量体組成物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。20

#### 【0140】

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、高速搅拌下、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、高速搅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。

#### 【0141】

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。30

#### 【0142】

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ない荷電制御剤が特に好ましい。

#### 【0143】

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、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。40

#### 【0144】

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fonyl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50

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。

#### 【0145】

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。

#### 【0146】

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に發揮するためには、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。

10

#### 【0147】

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性单量体又は結着樹脂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帶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。

#### 【0148】

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攪拌型の混合機を用いることができる。

20

#### 【0149】

本発明のトナーには、体積基準におけるメジアン径（D50）が0.15μm以上0.65μm以下であり、スパン値Bが1.75以下を満たす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。

#### 【0150】

シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化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Na<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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。

30

#### 【0151】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー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。

40

#### 【0152】

無機微粉体を疎水化するための処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、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。

#### 【0153】

その中でも、シリコー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に或いは処理した後に、シリコー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の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

50

## 【0154】

無機微粉体の総量は、トナー粒子100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。

## 【0155】

この混合工程で脂肪酸金属塩の遊離率を本発明の範囲とするためには条件を最適化することが重要である。脂肪酸金属塩は、上述してきたような他の添加剤と比べ、遊離しやすく、トナーとの付着を十分にしようとすると、脂肪酸金属塩、トナー粒子及びトナーの劣化が激しくなってしまい、遊離率を本発明の範囲とすることが困難であった。しかし、後述する方法によると本発明で規定する範囲に調整することが容易となる。

## 【0156】

トナー粒子と添加剤の混合工程では、混合手段に配設されている攪拌翼が運動し、この攪拌翼からトナー粒子と外添剤とがエネルギーを受けて運動して衝突することで、トナー粒子に添加剤が付着する。

## 【0157】

トナー粒子と添加剤の混合開始時には、粒径や比重の差により、トナー粒子と添加剤の運動速度差が生じ、トナー粒子と添加剤が衝突する機会が多くなる。これにより、トナー中の添加剤の均一化が主として進んでいく。さらに混合を続け、トナー粒子と添加剤の運動が定常状態になると、各粒子の相対運動速度差が小さくなり、トナー粒子と添加剤とが衝突する機会が少なくなり、器壁、攪拌翼などとの接触により、トナー粒子への添加剤の付着が主として進んでいく。

## 【0158】

本発明においては脂肪酸金属塩の粒径を保ったまま、遊離率をある一定の範囲に制御することが必要である。そのためには、脂肪酸金属塩をより均一にトナー粒子表面に存在させ、効率良くトナー粒子に付着させることが重要である。トナー粒子表面中に脂肪酸金属塩をより均一に存在させるためには、休止工程を設け、混合工程を数回に分けることで、添加剤の均一化が起こる運動速度差を数回に渡って発生させる。このようにして通常の混合工程を行ったときよりも長く、トナー粒子と脂肪酸金属塩の運動速度差が生じている時間を経させることにより、トナー粒子表面中の脂肪酸金属塩の均一化がより進んだ状態となる。さらに、このように休止工程と混合工程の繰り返しによりトナー粒子表面中の脂肪酸金属塩の均一化が進むと、トナー粒子と脂肪酸金属塩の運動が定常状態となり付着が進むときにおいても、必要最小限のエネルギーで付着が行えるため、過剰なストレスによる脂肪酸金属塩の欠損を抑制しつつ、遊離率を所望の範囲にコントロールすることができる。また、休止工程を設けることで、トナー粒子、外添剤および生成するトナーが器壁、攪拌翼などの摩擦による昇温を抑制できるため、ワックスの染み出しや粒子の割れといったことを減少させ高画質な画像を得ることができる。

## 【0159】

混合工程の攪拌翼最先端の周速は32.0m/sec以上78.0m/sec以下の範囲とすることが好ましい。この範囲であると攪拌翼から受けるエネルギーを急激な発熱を伴わない程度のものとすることができます。攪拌翼最先端の周速が32.0m/sec未満では付着強化処理を進めるための強度が不足であり添加剤の遊離が発生し易い。一方、該攪拌翼最先端の周速が78.0m/secを超えると前述の急激な発熱に伴いトナー粒子からのワックスの染み出しやトナー粒子の割れといったことが発生し易くなる。さらに脂肪酸金属塩の粒子を欠損させる恐れがある。

## 【0160】

休止工程は、前述のようにトナー粒子と添加剤の間で運動速度差を与える目的から、該攪拌翼を0以上15.0m/sec以下の周速範囲に減速して、10秒以上その周速範囲で維持することがトナー粒子と添加剤の間での運動速度差の発現を高頻度で生じるため好ましい。

## 【0161】

混合工程中の槽内温度は、上述してきたように脂肪酸金属塩、トナー粒子、及びトナー

10

20

30

40

50

の劣化を抑えるために温度42以下にすることが好ましい。

**【0162】**

図4に本発明の感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成例を示した。

**【0163】**

図4において、1は感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は回転過程で帯電手段2によりその最表面層に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部にて像露光手段Lにより光像露光(スリット露光・レーザービーム走査露光など)を受ける。これにより感光体最表面層の表面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

**【0164】**

10

その静電潜像はついで現像手段3で現像スリープ3-1からトナーが供給され、トナー現像されたそのトナー現像像が転写手段4により不図示の給紙部から円筒状電子写真感光体1と転写手段4との間に円筒状電子写真感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7の面に順次転写されていく。

**【0165】**

像転写を受けた転写材7は感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物(コピー)として機外へ出力される。

**【0166】**

像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段5にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段6により除電処理されて繰り返して像形成に使用される。

20

**【0167】**

上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成してなるプロセスカートリッジにしても良い。

**【0168】**

光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読み取る信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光4は受信データをプリントするための露光になる。

30

**【0169】**

本発明で用いられる電子写真感光体は電子写真複写機を利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

**【実施例】**

**【0170】**

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。

**【0171】**

本発明における脂肪酸金属塩、及び感光体の物性については、下記の方法を用いて測定を行った。

40

**【0172】**

<脂肪酸金属塩のメジアン径とスパン値Aの測定>

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。

**【0173】**

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

50

固体物などを除去したイオン交換水を用いる。

#### 【0174】

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、プ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 Tetora 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振り動かすことによって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、タンゲ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、5%積算径、50%積算径(メジアン径(D50))および95%積算径を算出する。得られた各値をD5s、D50s、D95sとし、これらよりスパン値Aを求める。

#### 【0175】

##### <脂肪酸金属塩の遊離率>

本発明におけるトナー中の脂肪酸金属塩の遊離率は、デジタル振動計(デジバイプロMODEL 1332)を有するパウダーテスター(細川ミクロン社製)と、蛍光X線分析装置Axios(PANalytical製)及び測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver.4.0F」(PANalytical社製)を用いて蛍光X線の強度差により脂肪酸金属塩の遊離率を求めた。

#### 【0176】

具体的な測定法としては、パウダーテスターの振動台に目開き25μm(635メッシュ)篩をセットする。この目開き25μm(635メッシュ)篩上に正確に秤量した試料5gを加え、デジタル振動計の振幅が約0.60mmになるように調整し、振動を加える。上記作業を更に2回繰り返し、試料を25μm(635メッシュ)篩に計3回とおす。次に、得られた試料を直径40mmのアルミリングに約4g載せ、プレス機にて150kNで圧縮しサンプルを作成する。得られたサンプルを蛍光X線分析装置(Axios)で

10

20

30

40

50

測定した。尚、X線管球のアノードとしてはR hを用い、測定雰囲気は真空、測定径（コリメーターマスク径）は27mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ（P C）、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ（S C）で検出する。

#### 【0177】

脂肪酸金属塩の遊離率は、篩前後の脂肪酸金属塩の金属元素のK線ネット強度（K C P S）を測定して、下記式より求めた。

$$\{(\text{篩前のトナーにおける脂肪酸金属塩の金属元素のK線ネット強度}) - (\text{篩を通過したトナーにおける脂肪酸金属塩の金属元素のK線ネット強度})\} / (\text{篩前のトナーにおける脂肪酸金属塩の金属元素のK線ネット強度}) \quad 10$$

#### 【0178】

<脂肪酸金属中の非イオン性界面活性剤量>

脂肪酸金属に含有する非イオン性界面活性剤量の測定には、質量分析装置付加熱脱着ガスクロマトグラフィ、Thermo Quest社製TRACE 2000 CG/MSを用いて、下記条件で測定を行った。

抽出条件 120.0

試料量 1.0 g

カラム 0.32 mm キャピラリーカラム

#### 【0179】

得られた分析結果中の各ピークについて、原材料由来と界面活性剤由来の成分をマススペクトルから解析し同定した。同定しきれないピークについては、アンノーンピークとし、定量操作から除外した。 20

#### 【0180】

物質を特定できたら、各々の物質のうちで非イオン界面活性剤に由来するピークを界面活性剤ピークとした。定量方法は脂肪酸金属塩を合成する時に用いた界面活性剤を票品とし、この票品を希釈した複数の濃度を調整し検量線を作成する。次いで分析結果中の非イオン界面活性剤に由来するピーク高さと検量線から非イオン界面活性剤の分析物の定量化を行った。

#### 【0181】

<感光体のユニバーサル硬さ値測定>

本発明における感光体のユニバーサル硬さ値（U H）は微小硬さ測定装置フィシャースコーブH100V（Fischer社製）を用いて求めた。 30

#### 【0182】

具体的な測定法としては、感光体を25湿度50%の環境下に24時間放置した後、圧子に連続的に荷重をかけ、荷重下での押し込み深さを直読し連続的硬さを求められる微小硬さ測定装置フィシャースコーブH100V（Fischer社製）を用いて測定した。圧子は対面角136°のビックカース四角錐ダイヤモンド圧子を使用した。荷重の条件は最終荷重6mNまで段階的に（各点0.1sの保持時間で273点）測定した。

#### 【0183】

#### 【数1】

$$HU = \frac{\text{試験荷重 (N)}}{\text{試験荷重でのビックカース圧子の表面積 (mm}^2)}$$

$$= \frac{0.006}{26.43 h^2} \quad (N/mm^2) \quad (1)$$

h : 試験荷重下での押し込み深さ (mm)

#### 【0184】

10

20

30

40

50

ユニバーサル硬さ値( H U )は、6 mNで押し込んだ時の同荷重下での押し込み深さから上記式( 1 )によって規定される。

【 0 1 8 5 】

<クリーニングブレードの硬度測定>

クリーニングブレードのマイクロ硬度測定は、マイクロ硬度計 S M D - 1 を用いて測定した。測定条件は、温度 23°、湿度 50% の環境下で直径 0.16 mm、高さ 0.5 mm の針をゴムブレードに押し当てた時の荷重を測定し硬さを求めた。測定は 10 点平均を行った。

【 0 1 8 6 】

次に本発明で用いるトナーの製造例について述べる。

10

【 0 1 8 7 】

<トナー粒子 1 の製造>

(懸濁重合法)

スチレン単量体 100 質量部に対して、C. I. P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 を 16.5 質量部、3,5-ジ-ターシャリープチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E 88 (オリエント化学工業社製)〕を 2.0 質量部用意した。

【 0 1 8 8 】

これらを、アトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ(140 質量部)を用いて 200 rpm 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。

20

【 0 1 8 9 】

一方、イオン交換水 710 質量部に 0.1 M - N a<sub>3</sub>P O<sub>4</sub> 水溶液 450 質量部を投入し 60° に加温した後、1.0 M - C a C l<sub>2</sub> 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。

【 0 1 9 0 】

・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°)

30

・炭化水素系ワックス	9 質量部
(フィッシャートロプロシュワックス、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 mg KOH / g、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、5,000 rpm 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。

40

【 0 1 9 1 】

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<sub>2</sub> 霧囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 10,000 rpm で 10 分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、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、0.1 mol / 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。

【 0 1 9 2 】

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

50

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。

**【0193】**

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1の物性を表1に示す。

**【0194】**

<トナー粒子2の製造>

(乾式法)

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、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2を得た。得られたトナー粒子2の物性を表1に示す。

10

**【0195】**

・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( $M_w = 30,000$ 、 $T_g = 62$ )]

・C.I.Pigment Blue 15:3

5質量部

・ジ-ターシャリープ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E88]

・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=72、 $M_w = 700$ )

**【0196】**

**【表1】**

20

トナー粒子 No.	製法	D1	100°C粘度 (Pa·s)	平均円形度
トナー粒子1	懸濁重合	5.1	31000	0.982
トナー粒子2	粉碎	5.5	58000	0.938

**【0197】**

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。

**【0198】**

<脂肪酸金属塩1の製造>

30

定量ポンプにて、表2に示す(a)成分及び(b)成分を別々に供給混合可能なフロージェットミキサー、及びタービン羽根を有する攪拌装置付きの受け容器を用意し、タービン羽根を400rpmで回転させた。ここへ、脂肪酸金属塩スラリー量が5kgになるよう調整し、温度を80に調整した(a)成分及び(b)成分を別々方向からフロージェットミキサー内に供給した。各液の流量は各溶液が同時に送液終了するように定量ポンプにて調整した。フロージェットミキサーから排出された混合溶液を受け容器に投入した。全量仕込み終了後、反応時の温度に保持したまま10分間熟成して反応を終結させた。

**【0199】**

次に、得られた反応スラリーを解碎機に通し粗粒を解碎した。

**【0200】**

40

解碎後、反応スラリーを湿式分級に適する温度である40前後に調整する。温度を調整した後、反応スラリーを湿式分級器をもちいて所定の粒度へと分級する。粗粉成分は反応スラリーとともに再度解碎され分級工程へと循環される。

**【0201】**

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し、得られた脂肪酸金属塩ケーキをイオン交換水を用いて4回水洗した。

**【0202】**

得られた洗浄後の脂肪酸金属塩ケーキを、乾燥室素を導入した流動層乾燥機(大河原製作所製)にて50以下で乾燥した。その後、得られた脂肪酸金属塩中の粗大粒子除去を目的に、開口35μmの網で篩い分けを行ない、脂肪酸金属塩1を得た。得られた脂肪酸

50

金属塩 1 の物性を表 3 、粒度分布を図 1 に示す。

【 0 2 0 3 】

< 脂肪酸金属塩 2 乃至 10 、 12 の製造 >

表 2 示す組合せで ( a ) 成分及び ( b ) 成分を各々調整した。次いで、脂肪酸金属塩 1 と同様にフロージェットミキサーへの ( a ) 成分、 ( b ) 成分の導入量が同じ流速になるように各々の量を定量ポンプで調整し、混合及び反応を行ない、脂肪酸金属塩 2 ~ 10 及び 12 を得た。得られた脂肪酸金属塩の物性を表 3 に示す。

【 0 2 0 4 】

< 脂肪酸金属塩 11 の製造 >

攪拌装置付きの受け容器を用意し、攪拌機を 350 rpm で回転させた。この受け容器に表 2 ( a ) 成分をと投入し、液温を 85 °C に調整した。次に、この受け容器に ( b ) 成分を、 15 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 10 分間熟成し、反応を終結した。( a ) 成分及び ( b ) 成分は脂肪酸金属塩スラリー量が 5 kg になるように調整した。

10

【 0 2 0 5 】

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碎後、連続瞬間気流乾燥機を用いて 105 °C で乾燥した。その後、ナノグラインディングミル [ NJ - 300 ] (サンレックス社製) にて風量 6.0 m<sup>3</sup> / min 、処理速度 80 kg / h の条件で粉碎した後、メッシュで粗粒子の除去を行った。その後、連続瞬間気流乾燥機を用いて 80 °C で乾燥して脂肪酸金属塩 14 を得た。得られた脂肪酸金属塩 11 の物性を表 3 に示す。

20

【 0 2 0 6 】

< 脂肪酸金属塩 13 の製造 >

表 2 に示す ( a ) 成分、 ( b ) 成分に変更し、ナノグラインディングミル [ NJ - 300 ] (サンレックス社製) よる粉碎処理の条件を風量 10.0 m<sup>3</sup> / min にし、 3 回粉碎工程を施したこと以外は、脂肪酸金属塩 11 と同様にして脂肪酸金属塩 13 を得た。得られた脂肪酸金属塩 13 の物性を表 3 に示す。

【 0 2 0 7 】

< 脂肪酸金属塩 14 の製造 >

表 2 に示す ( a ) 成分、 ( b ) 成分に変更し、ナノグラインディングミル [ NJ - 300 ] (サンレックス社製) よる粉碎処理を行わなかったこと以外は、脂肪酸金属塩 11 と同様にして脂肪酸金属塩 14 を得た。得られた脂肪酸金属塩 14 の物性を表 3 に示す。

30

【 0 2 0 8 】

【表2】

脂肪酸 金属塩	(a)成分				(b)成分	
	原料	濃度 (質量%)	非イオン性 界面活性剤	濃度 (質量%)	原料	濃度 (質量%)
1	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.02	硫酸亜鉛	3.0
2	ステアリン酸ナトリウム	1.5	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.005	硫酸亜鉛	1.0
3	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキル フェニルエーテル	0.02	塩化カルシウム	2.5
4	ステアリン酸ナトリウム	1.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.01	硫酸亜鉛	0.5
5	ステアリン酸ナトリウム	7.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.08	塩化カルシウム	3.5
6	ステアリン酸ナトリウム	2.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.02	硫酸亜鉛	1.0
7	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.01	硫酸亜鉛	2.5
8	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.02	硫酸亜鉛	3.0
9	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.06	硫酸マグネシウム	3.0
10	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレンアルキルエーテル	0.02	塩化リチウム	3.0
11	ステアリン酸ナトリウム	0.5	—	—	硫酸亜鉛	0.2
12	ステアリン酸ナトリウム	5.0	ホリオキシエチレン脂肪酸 ジエスチル	0.02	硫酸亜鉛	3.0
13	ステアリン酸ナトリウム	0.005	—	—	硫酸亜鉛	0.005
14	ステアリン酸ナトリウム	5.0	—	—	硫酸亜鉛	0.9

10

20

【0209】

【表3】

	メジアン径 D50s ( $\mu\text{m}$ )	スパン値A	種類
脂肪酸金属塩1	0.55	0.96	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩2	0.18	1.34	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩3	0.74	1.26	ステアリン酸カルシウム
脂肪酸金属塩4	0.12	1.70	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩5	0.95	1.50	ステアリン酸カルシウム
脂肪酸金属塩6	0.33	0.81	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩7	0.80	1.34	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩8	0.53	1.79	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩9	0.61	1.77	ステアリン酸マグネシウム
脂肪酸金属塩10	0.58	1.76	ステアリン酸リチウム
脂肪酸金属塩11	0.52	1.78	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩12	0.55	1.76	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩13	0.08	1.79	ステアリン酸亜鉛
脂肪酸金属塩14	1.04	1.81	ステアリン酸亜鉛

10

20

## 【0210】

## &lt;トナー1の製造&gt;

トナー粒子1100質量部に対し、脂肪酸金属塩10.10質量部、及び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：10nm）をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で200秒間混合工程を行う（混合工程1）。その後、100秒間の休止工程とる（休止工程1）。100秒間の休止工程後、直ちに混合工程を再開し、200秒間の混合工程を行う（混合工程2）。その後、100秒間の休止工程とる（休止工程2）。100秒経過後、直ちに混合を再開し、200秒間混合を継続した（混合工程3）。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（トータルの混合時間が600秒間となるようにして）得られたトナーをトナー1とする。トナー1における脂肪酸金属塩の遊離率は9.2%であった。得られたトナー1の物性を表4に示す。

30

## 【0211】

## &lt;トナー2乃至25の製造&gt;

40

トナー1の製造において、脂肪酸金属塩及び外添条件を表3に示すように変更し、トナー2乃至25を得た。得られたトナー2乃至25の物性を表4に示す。

## 【0212】

【表4】

	トナ粒子	脂肪酸金属塩	混合機	添加部数 質量部	混合時間 (トータル) sec	休止回数	遊離率 %
トナ-1	トナ粒子1	脂肪酸金属塩1	ヘンシェル	0.10	600	3	9.2
トナ-2	トナ粒子1	脂肪酸金属塩2	ヘンシェル	0.10	600	5	2.2
トナ-3	トナ粒子1	脂肪酸金属塩3	ヘンシェル	0.10	600	4	19.7
トナ-4	トナ粒子1	脂肪酸金属塩4	ヘンシェル	0.10	600	3	2.8
トナ-5	トナ粒子1	脂肪酸金属塩5	ヘンシェル	0.10	600	4	21.2
トナ-6	トナ粒子1	脂肪酸金属塩4	ヘンシェル	0.10	600	0	22.5
トナ-7	トナ粒子1	脂肪酸金属塩5	メカノハイブリット	0.10	250	3	1.9
トナ-8	トナ粒子1	脂肪酸金属塩6	ヘンシェル	0.10	800	4	1.2
トナ-9	トナ粒子1	脂肪酸金属塩7	ヘンシェル	0.10	600	2	24.5
トナ-10	トナ粒子1	脂肪酸金属塩1	メカノハイブリット	0.10	200	2	1.3
トナ-11	トナ粒子1	脂肪酸金属塩1	ヘンシェル	0.10	400	0	24.7
トナ-12	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	ヘンシェル	0.10	600	3	12.3
トナ-13	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	ヘンシェル	0.03	200	2	10.3
トナ-14	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	ヘンシェル	0.45	800	4	14.3
トナ-15	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	ヘンシェル	0.02	200	2	11.2
トナ-16	トナ粒子1	脂肪酸金属塩8	ヘンシェル	0.55	800	5	13.2
トナ-17	トナ粒子1	脂肪酸金属塩9	ヘンシェル	0.10	600	3	13.3
トナ-18	トナ粒子1	脂肪酸金属塩10	ヘンシェル	0.10	600	3	13.4
トナ-19	トナ粒子1	脂肪酸金属塩11	ヘンシェル	0.10	600	3	8.8
トナ-20	トナ粒子1	脂肪酸金属塩12	ヘンシェル	0.10	600	3	9.7
トナ-21	トナ粒子2	脂肪酸金属塩1	ヘンシェル	0.10	600	3	14.8
トナ-22	トナ粒子1	脂肪酸金属塩13	ヘンシェル	0.10	400	2	6.9
トナ-23	トナ粒子1	脂肪酸金属塩14	ヘンシェル	0.10	800	5	8.5
トナ-24	トナ粒子1	脂肪酸金属塩11	メカノハイブリット	0.10	500	0	0.8
トナ-25	トナ粒子1	脂肪酸金属塩11	ヘンシェル	0.10	600	0	25.8

## 【0213】

次に本発明で用いる感光体の製造例について述べる。

## 【0214】

## &lt;感光体1, 3, 5, 7の製造&gt;

感光体1, 3, 5, 7を以下の通りに作製した。まず、長さ370mm、外径32mm、肉厚3mmのアルミニウムシリンダーを切削加工により作製した。このシリンダーを洗剤を含む純水中で超音波洗浄を行い、続いて洗剤を洗い流す工程を経た後、更に純水中で超音波洗浄を行って脱脂処理した。

## 【0215】

次に、高周波プラズマCVD法により、原料ガス種、キャリアガス種、ガス混合方法、ガス導入方法、排気形態の調整、圧力調整、電力調整、周波数調整、電力波形調整、直流バイアス調整、基板温度調整、成膜時間の調整、の各項目について適宜調整し、本発明の感光体を製造した。例えば、ホウ素(B)をドープしたa-Si:H膜で構成された電荷注入阻止層、ホウ素(B)をドープしたa-Si:H膜で構成された光導電層、シリコンと炭素からなるシリコン膜(a-Si(1-x)Cx:H)で構成された表面保護層を導

10

20

30

40

50

電性基体上に設けることで感光体 1 , 3 , 5 , 7 を得た。感光体 1 , 3 , 5 , 7 の諸特性を表 5 に示す。

### 【 0 2 1 6 】

【表 5 】

	a-Si(1-x)Cx:H X値	ユニバーサル硬さ値HU (N/mm <sup>2</sup> )
感光体1	0.97	750
感光体3	0.95	1450
感光体5	0.94	1900
感光体7	0.92	2200

10

### 【 0 2 1 7 】

#### < 感光体 2 の製造 >

感光体 2 を以下の通りに作製した。まず、長さ 370 mm 、外径 32 mm 、肉厚 3 mm のアルミニウムシリンダーを切削加工により作製した。このシリンダーを洗剤を含む純水中で超音波洗浄を行い、続いて洗剤を洗い流す工程を経た後、更に純水中で超音波洗浄を行って脱脂処理した。

### 【 0 2 1 8 】

次に、アンチモンをドープした酸化スズの被覆膜を有する酸化チタン粉体 60 質量部、酸化チタン粉体 60 質量部、レゾール型フェノール樹脂（固形分 70 %）70 質量部、2 - メトキシ - 1 - プロパノール 50 質量部、メタノール 50 質量部とからなるスラリーを約 20 時間ボールミルで分散させて分散液を得た。この分散液に含有するフィラーの平均粒径は、0.25 μm であった。

20

### 【 0 2 1 9 】

このようにして調合した分散液を、前記アルミニウムシリンダー上に浸漬法によって塗布し、前記分散液が塗布されたアルミニウムシリンダーを 150 °C に調整された熱風乾燥機中で 48 分間加熱乾燥し、前記分散液の塗布膜を硬化させることにより膜厚 15 μm の導電層を形成した。

### 【 0 2 2 0 】

30

次に、共重合ナイロン樹脂 10 質量部およびメトキシメチル化ナイロン樹脂 30 質量部をメタノール 500 質量部およびブタノール 250 質量部の混合液に溶解した溶液を、前記導電層の上に浸漬塗布し、前記溶液が塗布されたアルミニウムシリンダーを 100 °C に調整された熱風乾燥機中で 22 分間投入し加熱乾燥して、前記溶液の塗布膜を硬化させることにより膜厚み 0.45 μm の下引き層を形成した。

### 【 0 2 2 1 】

次に、CuK (線回折スペクトルにおけるプラグ角 2 ± 0.2 ° の 7.4 ° および 28.2 ° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 4 質量部、ポリビニルピチラール樹脂（商品名：エスレック BX - 1 、積水化学工業（株）製）2 質量部、シクロヘキサン 90 質量部からなる混合溶液を、直径 1 mm ガラスピーブを用いてサンドミルで 10 時間分散させた後、得られた混合溶液に酢酸エチル 110 質量部を加えて電荷発生層用塗工液を調製した。この塗工液を上記の下引き層上に浸漬塗布し、前記塗工液が塗布されたアルミニウムシリンダーを 80 °C に調整された熱風乾燥機中で 22 分間投入し加熱乾燥して、前記塗工液の塗布膜を硬化させることにより膜厚 0.17 μm の電荷発生層を形成した。

40

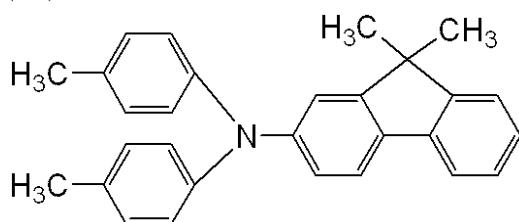
### 【 0 2 2 2 】

次に、下記構造式 (1) で示されるトリアリールアミン系化合物 35 質量部

### 【 0 2 2 3 】

## 【化1】

式(1)



## 【0224】

およびビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂50質量部を、モノクロロベンゼン3  
10 20質量部およびジメトキシメタン50質量部に溶解して電荷輸送層用塗工液を調製した。  
。この塗工液を、上記電荷発生層上に浸漬塗布し、前記塗工液が塗布されたアルミニウム  
シリンドーを100℃に調整された熱風乾燥機中で40分間加熱乾燥して、前記塗工液の  
塗布膜を硬化させることにより、膜厚20μmの第一の電荷輸送層を形成した。

## 【0225】

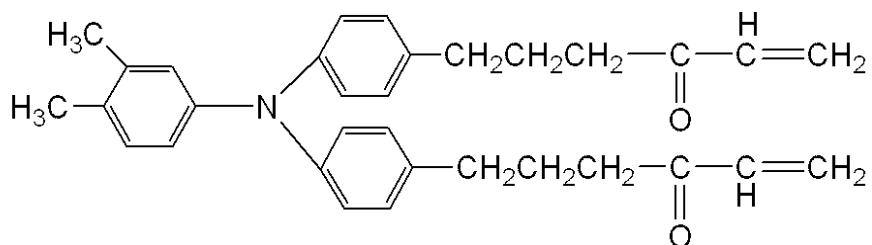
次いで、下記構造式(2)で示される重合性官能基を有する正孔輸送性化合物30質量  
部

## 【0226】

## 【化2】

式(2)

20



を1-プロパノール35質量部と1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペ  
ンタン35質量部に溶解した後にPTFE製の0.5μmメンブレンフィルターで加圧ろ  
過を行い、硬化型表面層としての第二の電荷輸送層用塗工液を調製した。この塗工液を前  
記第一の電荷輸送層上に浸漬塗布法により塗工し、硬化型表面層としての第二の電荷輸送  
層用の塗布膜を形成した。その後、前記塗布膜へ、窒素中において加速電圧150kV、  
線量15kGyの条件で電子線を照射し、塗布膜を硬化させたアルミニウムシリンドーを得た。引き続いて電子写真感光体の温度が120℃になる条件で90秒間加熱処理を行った。このときの酸素濃度は10ppmであった。更に、電子写真感光体を大気中で100

℃に調整された熱風乾燥機中で20分間加熱処理を行って、膜厚10μmの硬化型表面層  
を形成して感光体2を得た。感光体2の諸特性を表6示す。

## 【0227】

&lt;感光体4,6の製造&gt;

40

感光体1の製造条件において、硬化型表面層の膜厚を制御し、膜厚が5μm、3μmとなるように調整して得られた感光体を感光体4、6とする。得られた感光体4、6の物性を表6に示す。

## 【0228】

【表6】

	硬化型表面層 膜厚(μm)	ユニバーサル硬さ値HU (N/mm <sup>2</sup> )
感光体2	10	350
感光体4	5	170
感光体6	3	140

## 【0229】

10

## &lt;クリーニングブレード1の製造&gt;

数平均分子量2000のポリブチレンアジペート(BA、商品名：ニッポラン4010)、日本ポリウレタン工業(株)製)900質量部と、数平均分子量2000のポリヘキシレンアジペート(HA、商品名：ニッポラン4073、日本ポリウレタン工業(株)製)100質量部とを混合し、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)426質量部と窒素雰囲気下80℃で2時間反応させ、NCO%が7%のプレポリマーを作製した。

## 【0230】

20

一方、1,4-ブタンジオール(1,4BD)及びトリメチロールプロパン(TMP)を質量比65:35で混合し、これに触媒として商品名：P15(三共エアプロダクツ社製、酢酸カリウムをエチレングリコールに溶解したもので、酢酸カリウムの濃度は38.4質量%)と、トリエチレンジアミン(TEDA)とを添加して硬化剤を調製した。なお、プレポリマー及び硬化剤の総量に対するP15の配合量は50質量ppmとし、従って酢酸カリウムの配合量は19.2質量ppmとした。また、プレポリマー及び硬化剤の総量に対するトリエチレンジアミン(TEDA)の配合量は170質量ppmとした。

## 【0231】

30

そして、上記プレポリマー100質量部と、上記硬化剤5.99質量部とを混合し、値(OH基のモル数/NCO基のモル数)が0.8である組成物を調製した。この組成物を、予め130℃に加熱しておいた金型に注入し、5分の硬化反応後に脱型した。その後、得られた硬化物を所定の寸法に切断し、クリーニングブレード1を得た。クリーニングブレード1のマイクロ硬度は70であった。

## 【0232】

## &lt;クリーニングブレード2乃至5の製造&gt;

クリーニングブレード1の製造条件より、硬化剤の添加量、硬化反応温度、時間を調整しクリーニングブレード2乃至5を得た。クリーニングブレード2乃至5の物性を表7に示す。

## 【0233】

【表7】

	マイクロ硬度(度)
クリーニングブレード1	70
クリーニングブレード2	85
クリーニングブレード3	55
クリーニングブレード4	48
クリーニングブレード5	92

40

## 【0234】

## 〔磁性キャリア製造例〕

個数平均粒径0.30μm、(10000/4)(kA/m)の磁界下における磁化の強さ磁化の強さ75Am<sup>2</sup>/kg)のマグнетイト粉と、個数平均粒径0.30μmのヘ

50

マタイト粉に対して、夫々 4 . 0 質量 % のシラン系カップリング剤 ( 3 - ( 2 - アミノエチルアミノプロピル ) トリメトキシシラン ) を加え、容器内にて 1 0 0 以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を処理した。

【 0 2 3 5 】

・フェノール	1 0 質量部
・ホルムアルデヒド溶液	6 質量部
( ホルムアルデヒド 4 0 % 、メタノール 1 0 % 、水 5 0 % )	
・処理したマグネタイト	7 5 質量部
・処理したヘマタイト	9 質量部

上記材料と、2 8 % アンモニア水 5 質量部、水 2 0 質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 3 0 分間で 8 5 まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて、生成するフェノール樹脂を硬化させた。その後、硬化したフェノール樹脂を 3 0 まで冷却し、さらに水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下 ( 5 m m H g 以下 ) 、6 0 の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性体分散樹脂コアを得た。

【 0 2 3 6 】

コート層用のコート材として、メチルメタクリレートとパーフルオロオクチルアクリレートとの共重合体 ( 共重合比 ( 質量 % 比 ) 8 : 2 、重量平均分子量 4 5 , 0 0 0 ) を用い、これがコート時に前記磁性体分散樹脂コア 1 0 0 質量部に対して 1 質量部となるよう、メチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒を溶媒として 1 0 質量 % の前記メチルメタクリレートとパーフルオロオクチルアクリレートとの共重合体を含有するキャリアコート溶液を作製した。また、このキャリアコート溶液に、メラミン樹脂 ( 個数平均粒径 0 . 2  $\mu$ m ) 0 . 5 質量部、カーボンブラック ( 個数平均粒径 3 0 n m 、 D B P 吸油量 5 0 m l / 1 0 0 g ) 1 . 0 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、この混合溶液に前記磁性体分散樹脂コアを投入し、これに剪断応力を連続して加えながら溶媒を 7 0 で揮発させて、磁性体分散樹脂コア表面へ前記メチルメタクリレートとパーフルオロオクチルアクリレートとの共重合体をコートした。

【 0 2 3 7 】

前記メチルメタクリレートとパーフルオロオクチルアクリレートとの共重合体でコートされた樹脂コート磁性体分散樹脂コアを 1 0 0 で 2 時間攪拌することによって熱処理後、冷却、解碎し、2 0 0 メッシュの篩で分級して、個数平均粒子径 3 2  $\mu$ m 、真比重 3 . 5 3 g / c m<sup>3</sup> 、磁化の強さ 1 8 6 k A m<sup>2</sup> / m<sup>3</sup> の磁性キャリアを得た。

【 0 2 3 8 】

( 画像評価 )

キヤノン製フルカラー複写機 C L C 5 0 0 0 改造機 ( 感光体を変更し、レーザースポット径を絞り、6 0 0 d p i での出力を可能とし、定着ユニットの定着ローラの表層をシリコーンチューブに変え、オイル塗布機構を取り外した改造を C L C 5 0 0 0 に施した機器 ) を用いて、高温高湿 ( H H ) ( 3 0 、 9 0 % R H ) 、低温低湿 ( L L ) ( 1 0 、 5 % R H ) 下で耐久画出し評価 ( A 4 横、 5 % 印字比率、 1 0 0 0 0 0 枚 ) を行った。 1 0 0 0 0 0 枚通紙後の画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

【 0 2 3 9 】

[ 解像性 ]

解像性は、小径孤立 1 ドットの再現性によって評価した。

A : 1 0 0 個中の欠損が 5 個未満

B : 1 0 0 個中の欠損が 5 個以上 1 0 個未満

C : 1 0 0 個中の欠損が 1 0 個以上 1 5 個未満

D : 1 0 0 個中の欠損が 1 5 個以上 2 0 個未満

E : 1 0 0 個中の欠損が 2 0 個以上

【 0 2 4 0 】

[ 画像濃度安定性 ]

10

20

30

40

50

連続で3枚ベタ黒画像を印刷、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 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。転写材としては、A4サイズのCLC用紙(キヤノン社製、80g/m<sup>2</sup>)を用いた。

A : 0.03未満

B : 0.03以上、0.05未満

C : 0.05以上、0.10未満

D : 0.10以上

【0241】

〔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。転写材としては、A4サイズのCLC用紙(キヤノン社製、80g/m<sup>2</sup>)を用いた。

A : 0.5未満

B : 0.5以上、1.0未満

C : 1.0以上、2.0未満

D : 2.0以上、3.0未満

E : 3.0以上

【0242】

〔スジ〕

CLC用紙(キヤノン社製、80g/m<sup>2</sup>)にHT画像(トナーの載り量:0.6mg/cm<sup>2</sup>)の画像をプリントアウトし、スジの数で評価した。

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0.5mm以上のスジ

【0243】

〔クリーニング性〕

初期、5万枚、10万枚印字後のクリーニング性を目視にて評価した。

A : クリーニング性が良好

B : トナーのすり抜けにより、軽微な黒横スジが発生するものの実用上問題の無いもの

C : トナーのすり抜けにより、黒横スジが発生し、実用上問題があるもの

【0244】

〔トナー融着〕

感光体上を目視で確認し、トナー融着の有無を確認した。

A : 未発生

B : 軽微に発生(画像上に現れず、問題ないレベル)

C : 発生(画像上、黒ボチとして現れ、実用上問題がある。)

【0245】

<実施例1>

トナー1、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0g/cmとなるように調節した。その結果、すべての項目において良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

【0246】

<実施例2>

トナー2、感光体2及び、クリーニングブレード2を用いて評価を行なった。クリーニングブレード2の当接圧は25.0g/cmとなるように調節した。その結果、すべての項目において良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

10

20

30

40

50

**【0247】**

## &lt;実施例3&gt;

トナー3、感光体3及び、クリーニングブレード3を用いて評価を行なった。クリーニングブレード3の当接圧は10.0 g/cmとなるように調節した。その結果、すべての項目において良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0248】**

## &lt;実施例4&gt;

トナー2と感光体4及び、クリーニングブレード2を用いて評価を行なった。クリーニングブレード2の当接圧は25.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

10

**【0249】**

## &lt;実施例5&gt;

トナー2と感光体2及び、クリーニングブレード2を用いて評価を行なった。クリーニングブレード2の当接圧は38.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0250】**

## &lt;実施例6&gt;

トナー3と感光体5及び、クリーニングブレード3を用いて評価を行なった。クリーニングブレード3の当接圧は10.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

20

**【0251】**

## &lt;実施例7&gt;

トナー3と感光体3及び、クリーニングブレード3を用いて評価を行なった。クリーニングブレード3の当接圧は6.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0252】**

## &lt;実施例8&gt;

トナー4、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

30

**【0253】**

## &lt;実施例9&gt;

トナー5、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0254】**

## &lt;実施例10&gt;

トナー6、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

40

**【0255】**

## &lt;実施例11&gt;

トナー7、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0256】**

## &lt;実施例12&gt;

トナー8、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

50

**【0257】**

## &lt;実施例13&gt;

トナー9、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0258】**

## &lt;実施例14&gt;

トナー10、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

10

**【0259】**

## &lt;実施例15&gt;

トナー11、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0260】**

## &lt;実施例16&gt;

トナー12、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、現像性、カブリが悪化したものの、概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

20

**【0261】**

## &lt;実施例17&gt;

トナー13、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0262】**

## &lt;実施例18&gt;

トナー14、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、現像性、カブリが悪化したものの、概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

30

**【0263】**<参考例19>

トナー15、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性が悪化したものの、概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

**【0264】**<参考例20>

トナー16、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、現像性、濃度安定性が悪化したものの、概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

40

**【0265】**

## &lt;実施例21&gt;

トナー17、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性が悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。

**【0266】**

## &lt;実施例22&gt;

トナー18、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリー

50

ニング性が悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。

【0267】

<実施例23>

トナー19、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、スジ、カブリが悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。

【0268】

<実施例24>

トナー19、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、カブリが悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。  
10

【0269】

<実施例25>

トナー12、感光体1及び、クリーニングブレード4を用いて評価を行なった。クリーニングブレード4の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性が悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。

【0270】

<実施例26>

トナー12、感光体1及び、クリーニングブレード5を用いて評価を行なった。クリーニングブレード4の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、スジが悪化したものの、問題の無いレベルであった。評価結果を表8、9に示す。  
20

【0271】

<実施例27>

トナー21、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード4の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、各項目で概ね良好な結果が得られた。評価結果を表8、9に示す。

【0272】

<比較例1>

トナー22、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性、トナー融着が著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表8、9に示す。  
30

【0273】

<比較例2>

トナー23、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、現像性、濃度安定性、カブリが著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表8、9に示す。

【0274】

<比較例3>

トナー24、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性やスジが著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表8、9に示す。  
40

【0275】

<比較例4>

トナー25、感光体1及び、クリーニングブレード1を用いて評価を行なった。クリーニングブレード1の当接圧は15.0 g/cmとなるように調節した。その結果、クリーニング性、トナー融着が著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表8、9に示す。  
50

**【 0 2 7 6 】**

&lt; 比較例 5 &gt;

トナー 19、感光体 6 及び、クリーニングブレード 1 を用いて評価を行なった。クリーニングブレード 1 の当接圧は 15.0 g / cm となるように調節した。その結果、スジが著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表 8、9 に示す。

**【 0 2 7 7 】**

&lt; 比較例 6 &gt;

トナー 19、感光体 6 及び、クリーニングブレード 1 を用いて評価を行なった。クリーニングブレード 1 の当接圧は 15.0 g / cm となるように調節した。その結果、トナー融着が著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表 8、9 に示す。

10

**【 0 2 7 8 】**

&lt; 比較例 7 &gt;

トナー 19、感光体 1 及び、クリーニングブレード 1 を用いて評価を行なった。クリーニングブレード 1 の当接圧は 4.5 g / cm となるように調節した。その結果、クリーニング性が著しく悪化し、実用に堪えないものであった。評価結果を表 8、9 に示す。

**【 0 2 7 9 】**

&lt; 比較例 8 &gt;

トナー 19、感光体 1 及び、クリーニングブレード 1 を用いて評価を行なった。クリーニングブレード 1 の当接圧は 41.5 g / cm となるように調節した。その結果、高温高湿環境下での評価中クリーニングブレードが捲れてしまい評価を中止した。評価結果を表 8、9 に示す。

20

**【 0 2 8 0 】**

## 【表 8】

実施例	トナ- トナ-1	感光体	クリ-ニクアラ-ト		解像性		濃度		ガラリ		初期		初期		クリニシタ性		トナ-触着		
			クリ-ニクアラ-ト"1	クリ-ニクアラ-ト"2	初期	50000	100000	初期	50000	100000	初期	50000	100000	初期	50000	100000	初期	50000	100000
実施例1	トナ-1	感光体1	クリ-ニクアラ-ト"1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	トナ-2	感光体2	クリ-ニクアラ-ト"2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	トナ-3	感光体3	クリ-ニクアラ-ト"3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	トナ-4	感光体4	クリ-ニクアラ-ト"4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	トナ-5	感光体5	クリ-ニクアラ-ト"5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A
実施例6	トナ-6	感光体6	クリ-ニクアラ-ト"6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例7	トナ-7	感光体7	クリ-ニクアラ-ト"7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	トナ-8	感光体8	クリ-ニクアラ-ト"8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	トナ-9	感光体9	クリ-ニクアラ-ト"9	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B
実施例10	トナ-10	感光体10	クリ-ニクアラ-ト"10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例11	トナ-11	感光体11	クリ-ニクアラ-ト"11	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例12	トナ-12	感光体12	クリ-ニクアラ-ト"12	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
実施例13	トナ-13	感光体13	クリ-ニクアラ-ト"13	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B
実施例14	トナ-14	感光体14	クリ-ニクアラ-ト"14	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例15	トナ-15	感光体15	クリ-ニクアラ-ト"15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例16	トナ-16	感光体16	クリ-ニクアラ-ト"16	A	B	C	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例17	トナ-17	感光体17	クリ-ニクアラ-ト"17	A	A	B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例18	トナ-18	感光体18	クリ-ニクアラ-ト"18	A	A	B	A	A	A	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A
参考例19	トナ-19	感光体19	クリ-ニクアラ-ト"19	A	B	C	A	B	C	A	B	B	B	A	A	B	A	A	B
参考例20	トナ-20	感光体20	クリ-ニクアラ-ト"20	A	B	C	A	B	C	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例21	トナ-21	感光体21	クリ-ニクアラ-ト"21	A	B	C	A	A	B	A	B	B	B	A	A	A	B	A	B
実施例22	トナ-22	感光体22	クリ-ニクアラ-ト"22	A	B	C	A	A	B	A	B	B	B	A	A	A	B	A	B
実施例23	トナ-23	感光体23	クリ-ニクアラ-ト"23	A	B	C	A	B	C	A	B	C	C	A	A	A	A	A	A
実施例24	トナ-24	感光体24	クリ-ニクアラ-ト"24	A	B	D	D	B	C	A	B	C	D	A	A	A	C	A	C
実施例25	トナ-25	感光体25	クリ-ニクアラ-ト"25	A	B	C	A	A	B	A	B	B	B	A	A	B	A	A	A
実施例26	トナ-26	感光体26	クリ-ニクアラ-ト"26	A	B	C	A	A	B	A	B	B	B	A	C	A	A	A	A
実施例27	トナ-27	感光体27	クリ-ニクアラ-ト"27	A	A	B	A	A	B	C	A	B	B	A	A	A	A	A	A
比較例1	トナ-28	感光体1	クリ-ニクアラ-ト"1	A	B	C	A	B	C	A	B	C	D	A	A	A	C	A	C
比較例2	トナ-29	感光体2	クリ-ニクアラ-ト"2	A	B	D	B	C	D	B	C	D	A	A	A	A	B	C	
比較例3	トナ-30	感光体3	クリ-ニクアラ-ト"3	A	B	E	A	B	C	A	B	C	E	A	A	A	C	A	C
比較例4	トナ-31	感光体4	クリ-ニクアラ-ト"4	A	B	F	A	B	C	A	B	C	D	A	A	A	C	A	C
比較例5	トナ-32	感光体5	クリ-ニクアラ-ト"5	A	B	G	A	B	C	A	B	C	E	A	A	A	D	A	D
比較例6	トナ-33	感光体6	クリ-ニクアラ-ト"6	A	B	H	A	B	C	A	B	C	F	A	A	A	C	A	C
比較例7	トナ-34	感光体7	クリ-ニクアラ-ト"7	A	B	I	A	B	C	A	B	C	G	A	A	A	D	A	D
比較例8	トナ-35	感光体8	クリ-ニクアラ-ト"8	A	B	J	A	B	C	A	B	C	H	A	A	A	C	A	C

【表9】

実験結果と考察												
実験番号	光源	感光媒体	露光条件	解像性			感度			現像性		
				初期	50000	100000	初期	50000	100000	初期	50000	100000
実施例1	ナ-1	感光媒体	クリニシカアレト"	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	ナ-2	感光媒体	クリニシカアレト"2	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	ナ-3	感光媒体	クリニシカアレト"3	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	ナ-2	感光媒体	クリニシカアレト"2	A	A	B	C	A	A	A	A	A
実施例5	ナ-2	感光媒体	クリニシカアレト"2	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	ナ-3	感光媒体	クリニシカアレト"3	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	ナ-3	感光媒体	クリニシカアレト"3	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	ナ-4	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	A	A	A	A	B	A	A
実施例9	ナ-5	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	B	B	A	B	A	A	B
実施例10	ナ-6	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例11	ナ-7	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	B	B	A	C	A	A	A
実施例12	ナ-8	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	A	A	A	A	C	B	A
実施例13	ナ-9	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	B	A	B	A	A	A	B
実施例14	ナ-10	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	A	A	A	A	C	B	A
実施例15	ナ-11	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	A	A	A	A	A	A	B	A
実施例16	ナ-12	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例17	ナ-13	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	B	A	A	B	A	A	A
実施例18	ナ-14	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
参考例19	ナ-15	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	B	A	A	B	B	A	B
参考例20	ナ-16	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	B	C	C	A	A
実施例21	ナ-17	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例22	ナ-18	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例23	ナ-19	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例24	ナ-20	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例25	ナ-12	感光媒体	クリニシカアレト"4	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例26	ナ-12	感光媒体	クリニシカアレト"5	A	B	C	A	A	B	C	A	A
実施例27	ナ-21	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	B	A	A	B	B	C	A
比較例1	ナ-22	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	A	A
比較例2	ナ-23	感光媒体	クリニシカアレト"1	B	D	E	B	C	D	E	A	A
比較例3	ナ-24	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	D	A
比較例4	ナ-25	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	D	A
比較例5	ナ-19	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	D	A
比較例6	ナ-19	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	D	A
比較例7	ナ-19	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	C	A
比較例8	ナ-19	感光媒体	クリニシカアレト"1	A	B	C	A	A	B	C	C	A

## 【図面の簡単な説明】

## 【0282】

【図1】本発明の実施例に使用した脂肪酸金属塩1の粒度分布である。

【図2】本発明に用いられる感光体の製造に用いられるRF-PCVDの装置の一例を示す図である。

【図3】本発明に用いられる感光体の製造に用いられるVHF-PCVDの装置の一例を示す図である。

【図4】電子写真装置の概略図である。

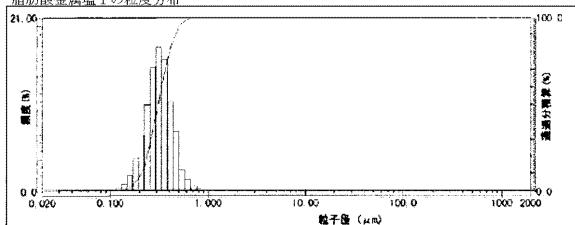
## 【符号の説明】

## 【0283】

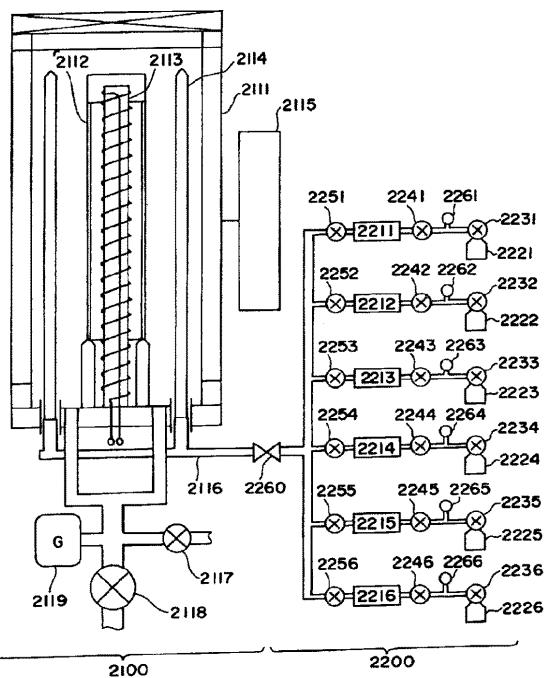
2 1 1 2、3 1 1 2	支持体	10
2 1 0 0、3 1 0 0	堆積装置	
2 1 1 1、3 1 1 1	反応容器	
2 1 1 3、3 1 1 3	支持体加熱用ヒータ	
2 1 1 4	原料ガス導入管	
2 1 1 5、3 1 1 6	高周波マッチングボックス	
2 2 0 0	原料ガス供給装置	
2 2 1 1 ~ 2 2 1 6	マスフローコントローラ	
2 2 2 1 ~ 2 2 2 6	原料ガスボンベ	
2 2 3 1 ~ 2 2 3 6、2 2 4 1 ~ 2 2 4 6、2 2 5 1 ~ 2 2 5 6、2 2 6 0	バルブ	
3 1 1 5	電極	20
3 1 2 0	モータ	
3 1 2 1	排気管	
3 1 3 0	空間	
1	像担持体	
1 a	軸	
2	帯電手段	
3	現像手段	
3 - 1	現像スリーブ	
4	転写手段	
5	クリーニング手段	30
6	前露光手段	
7	転写材	
8	像定着手段	
1 2	レール	
L	像露光手段	

【図1】

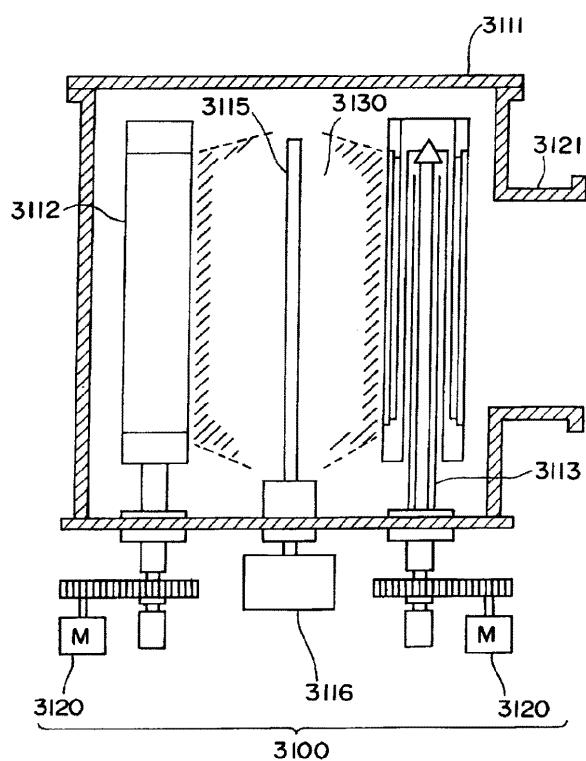
脂肪酸金属塩1の粒度分布



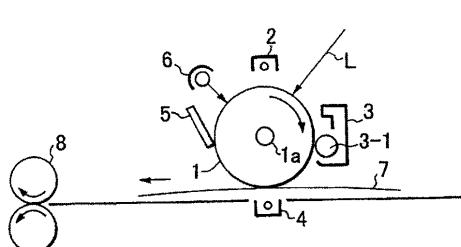
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 21/00 3 1 8

(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 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

審査官 廣田 健介

(56)参考文献 特開平10-221878 (JP, A)  
特開平06-175393 (JP, A)  
特開2002-107998 (JP, A)  
特開2006-235168 (JP, A)  
特開2006-285168 (JP, A)  
特開2003-098708 (JP, A)  
特開2004-326049 (JP, A)  
特開2005-316261 (JP, A)  
特開2002-236389 (JP, A)  
特開2007-334067 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 1 3 ; 9 / 1 6  
G 0 3 G 5 / 0 0 - 5 / 1 6  
G 0 3 G 2 1 / 1 0