

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4181960号
(P4181960)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.

F 1

G 03 G 9/08 (2006.01)
C 01 B 33/12 (2006.01)G 03 G 9/08 375
G 03 G 9/08 371
C 01 B 33/12 Z

請求項の数 11 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2003-344411 (P2003-344411)
 (22) 出願日 平成15年10月2日 (2003.10.2)
 (65) 公開番号 特開2004-145325 (P2004-145325A)
 (43) 公開日 平成16年5月20日 (2004.5.20)
 審査請求日 平成18年8月25日 (2006.8.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-290526 (P2002-290526)
 (32) 優先日 平成14年10月2日 (2002.10.2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 谷内 信也
 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 御厨 裕司
 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】シリカ微粉体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコーンオイルによって疎水化処理されており、該シリコーンオイルの添加量がシリカ微粉体の原体100質量部に対して3~35質量部であり、且フレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、少なくとも0.04μm以上1μm未満と1μm以上100μm未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する0.04μm以上1μm未満の頻度比率が10~80%であり、全ピークに対する20μm以上2000μm未満の頻度比率が16%未満であることを特徴とするシリカ微粉体。

【請求項2】

レーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、全ピークに対する0.04μm以上1μm未満の頻度比率が20~70%であり、全ピークに対する20μm以上2000μm未満の頻度比率が12%未満であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ微粉体。 10

【請求項3】

レーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、1μm以上100μm未満の範囲の最大ピークの半値幅が5~25μmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリカ微粉体。

【請求項4】

レーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、1μm以上100μm未満の範囲の最大ピークの半値幅が8~20μmであることを特徴とする請求項1又は2に

記載のシリカ微粉体。

【請求項 5】

レーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、体積平均粒径が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする 1 乃至 4 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

【請求項 6】

レーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、体積平均粒径が $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする 1 乃至 4 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

【請求項 7】

BET 比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする 1 乃至 6 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

10

【請求項 8】

該シリカ微粉体は、一次粒子が複数合一して形成される複合粒子を一部含んでいることを特徴とする 1 乃至 7 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

【請求項 9】

該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコーンオイルにより疎水化処理されていることを特徴とする 1 乃至 8 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

【請求項 10】

該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコーンオイルにより処理された後、分級工程及び / 又は解碎工程を行って製造されることを特徴とする 9 に記載のシリカ微粉体。

20

【請求項 11】

該シリコーンオイルの添加量がシリカ微粉体の原体 100 質量部に対して $5 \sim 25$ 質量部であることを特徴とする 1 乃至 8 のいずれかに記載のシリカ微粉体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、あるいはトナージェット法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う際に、好適に用いることのできるシリカ微粒子、トナー、二成分系現像剤、さらに該トナーを用いる画像形成方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行ってトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧などにより転写材上にトナー像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。転写材上に転写されずに感光体上に残留したトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】

感光体のクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラクリーニング等の手段が用いられていた。該手段は力学的に感光体上の転写残トナーを搔き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと転写残トナーを捕集するものであった。しかしながら、このような手段を構成する部材が感光体表面に押し当たれることに起因し、感光体表面が磨耗されるといった問題が生じやすかった。

40

【0004】

また、クリーニング手段を具備するために装置全体が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0005】

さらには、エコロジーの観点より、廃トナーでのないシステムが待望されていた。

【0006】

例えば、特許文献 1 に、現像兼クリーニング又は、クリーナーレスと呼ばれた技術を採

50

用した画像形成装置が提案されている。該画像形成装置では感光体一回転につき一画像を形成し、転写残留トナーの影響が同一画像に現れないようにしている。特許文献2～5では、転写残留トナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化しにくい方法を提案している。

【0007】

しかし、残留トナーを非パターン化して、クリーナーレスシステムを達成する場合には、非パターン化するための部材に電圧を印加する装置を配設する必要があり、装置全体をコンパクト化することが困難である。

【0008】

特許文献6では、クリーナーレスの電子写真プリンティング方法において球形トナー及び球形キャリアを使用することで、安定した帯電特性を得ることを提案しているが、部材やドラムへのトナー融着等に関して、大きな因子であるトナーの物性、特に表面に存在する外添剤について言及していない。

【0009】

また、特許文献7では、クリーナーレスの電子写真プリンティング方法においてトナーの抵抗値や帯電量を適正にすることにより、安定した帯電特性を得ることを提案しているが、トナーの物性、特に表面に存在する外添剤について言及していない。

【0010】

その他、特許文献8～11等においても様々なクリーナーレスの電子写真プリンティングシステムが提案されているが、外添剤に関してクリーナーレスシステムに合致する好ましい形態について言及していない。

【0011】

さらに、ユーザーの高画質に関する要望は強く、その観点からもトナーの物性、特に表面に存在する外添剤の形態は重要であり、特許文献12等において外添剤の粒径や形状を規定し、現像安定性に優れたトナーが提案されている。しかしながら、本文献においては、使用しているシリカ微粉体の粗粒に関して言及されていない。粗粒が多く存在している場合には、帯電部材として帯電ローラーを用いる画像形成装置において、ローラーや潜像担持体等を汚してしまうという問題が生じやすく、更なる改良が求められる。

【0012】

また、近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型のものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、コロナ放電を利用した場合にはオゾンが発生してしまう。

【0013】

このような問題点を解決するための技術として、ローラーまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッシュの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されている。この中でも特に帯電部材として帯電ローラーを用いたローラー帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0014】

この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが約25μmの有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラーを当接させた場合には、約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧V_{th}と定義する。つまり、感光体表面電位V_dを得るために帯電ローラーにはV_d+V_{th}という必要とされる以上のDC電圧が必要となる。さらに、環境変動などによって帯電ローラーの抵抗値が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

10

20

30

40

50

【0015】

このため、帯電の均一化を図るために特許文献13に開示されるように、所望のVdに相当するDC電圧に $2 \times Vth$ 以上のピーク間電圧を持つAC電圧を重畠した電圧を接触帯電ローラーに印加するDC+AC帯電方式が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央であるVdに収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくい。

【0016】

しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。さらに、AC電圧の電界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下AC帯電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。10

【0017】

また、特許文献14には一次重合粒子を融着して得た二次粒子をトナーに用いることが提案され、特許文献15においては、感光体露光光を透過する重合トナーを使用することが提案され、特許文献16においては体積平均粒径、個数平均粒径、トナーの帯電量、トナー投影像の面積比、トナーのBET比表面積などを規定したトナーを使用することが提案されているが、現像兼回収方式を用いた優れた画像形成方法が待望されている。

【0018】

現像兼回収方式又はクリーナーレスと称される技術を用いた場合、転写残トナーが露光を遮って静電荷潜像の形成を妨げ、所望の電位のコントロールを行うことができず、画像上にネガメモリが発生しやすい。さらには、転写残トナーが多いと、現像工程で回収しきれずに画像上にポジメモリが生じやすい。非パターン化部材を用いて、画像品質が低下しやすい。20

【0019】

一方、トナーにおいては、トナーの帯電性、流動性等を調整して良好な現像性、クリーニング性、転写性を得る目的で、着色粒子（トナー粒子）に小粒径無機微粒子を外添することが一般に知られている。

【0020】

しかし、このような小粒径無機微粒子が外添されているトナーは、例えば二成分現像剤として用いられたときの、キャリアとのストレス、一成分現像剤として用いられた時の現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラーからのストレス、あるいは現像器内壁、攪拌羽根、トナー同士の衝突等により、長時間使用した場合には、その表面に小粒径無機微粒子が埋め込まれた状態になることが確認されている。30

【0021】

この小粒径無機微粒子の埋没を低減させるため、特許文献17～21に開示されているように、大粒径無機微粒子を併用する方法が有効である。

【0022】

大粒径無機微粒子の添加はいわゆるスペーサー効果を生み、小粒径無機微粒子が付着したトナー表面が、キャリア、現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラー、現像器内壁、攪拌羽根、他のトナー等と直接接するのを防ぎ、ストレスを低減する。これにより、小粒径無機微粒子の埋没を抑え、トナーの長寿命化が達成される。40

【0023】

さらに、このスペーサー効果を継続させるためには、大粒径無機微粒子としてシリカを用いることが好ましい。これは、以下のような理由による。大粒径無機微粒子は小粒径無機微粒子に比べてトナー表面への静電的な付着力が相対的に弱い。そのため、大粒径無機微粒子はトナー表面から遊離しやすく、現像等で消費されて減少し、スペーサー効果が長続きしない傾向にある。ここでシリカは、無機粉体の中でも帯電量が大きく、トナー表面への付着力も大きいため、大粒径無機微粒子としてシリカを用いた場合には、遊離も抑えられ、スペーサー効果を継続させることができる。50

【0024】

しかし、上記のごとき、トナーに小粒径無機微粒子と大粒径シリカを外添したトナーは、低湿環境下での帯電性が高くなりすぎる、いわゆるチャージアップを引き起こしやすくなるなど、環境安定性に劣る面が見られる。

【0025】

一方、特許文献22には、外添剤として15乃至20nmの疎水性シリカ、13nm以下の疎水性シリカ、アルミナを用いるトナーが提案されている。しかしながら、このトナーは、キャリアを用いる二成分現像剤においては優れた環境特性が得られるものの、非磁性一成分現像剤においては、15乃至20nmの疎水性シリカがトナー表面から遊離して前記スペーサー効果に関して十分な性能が得られず、シリカのトナー表面への埋没が促進し、カブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られた。また、環境特性に関しても十分な性能が得られず、チャージアップが原因の画像濃度の低下や、画像ムラが見られた。これは、非磁性一成分現像においては、帯電部材であるブレードからの機械的ストレスが二成分現像に比較して大きいためと考えられる。

10

【0026】

また、感光体のクリーニングや融着に関しても、外添剤物性から改良がなされてきたが、従来、無機微粒子の粒径の指標としてBET法による比表面積が多く使用されてきた。しかしながら、この方法は粒子のおおよその大きさを示しているが、例えば同じ比表面積であっても、一次粒子の大きさやそれらが凝集して固まっている高次粒子の粒子径の判別が困難である。

20

【0027】

他にも特許文献23及び24においては、粒度分布を規定したシリカをトナーニが移転する技術が提案されている。しかしながら、これらの文献においては、無機微粒子の粒度分布がアパー・チャーワー方式の粒度分布計によって測定されており、この測定方法ではアパー・チャーワー径以上の粒子が計れない上に、約1μm以下の小粒径の粒子も検出限界で測定できないなど測定範囲が非常に狭く、粒子径の判別が困難であり、粒度分布をコントロールするという観点では未だ改良の余地があった。尚、これらの文献においては、粗粒子の存在量を抑制することを主に意図したものである。

【0028】

このような要望から、粒子の大きさや凝集の程度を測定する手法とその測定法に基づいた新規無機微粒子の開発が切望されている。

30

【0029】

更に、特許文献25には、比表面積を規定されたシリカが提案されており、シリカの粒度分布も記載されているが、1μm未満の微粒子の粒度分布に関しては記載がない。

【特許文献1】特公平5-69427号公報

【特許文献2】特開昭64-20587号公報

【特許文献3】特開平2-259784号公報

【特許文献4】特開平4-50886号公報

【特許文献5】特開平5-165378号公報

【特許文献6】特開平2-51168号公報

40

【特許文献7】特開平5-2287号公報

【特許文献8】特開平6-250566号公報

【特許文献9】特開平8-292640号公報

【特許文献10】特開平11-38730号公報

【特許文献11】特開平11-311890号公報

【特許文献12】特開平11-174731号公報

【特許文献13】特開昭63-149669号公報

【特許文献14】特開平5-19662号公報

【特許文献15】特開平4-296766号公報

【特許文献16】特開平5-188637号公報

50

【特許文献17】特開平4-204751号公報
【特許文献18】特開平5-346682号公報
【特許文献19】特開平6-313980号公報
【特許文献20】特開平6-332235号公報
【特許文献21】特開平7-92724号公報
【特許文献22】特開平7-104501号公報
【特許文献23】特開平7-319201号公報
【特許文献24】特開平11-167250号公報
【特許文献25】特開平10-67510号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したシリカ微粉体、トナー、二成分系現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0031】

本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、転写性に優れ、カブリの発生が抑制されており、耐久安定性に優れたトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【0032】

本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、帯電ローラーへの汚染が少なく、鮮明な画像特性を有し、且つ、耐久安定性に優れたトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

20

【0033】

本発明の目的は、像担持体の磨耗が少なく、画像濃度安定性の良好なトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0034】

本発明は、シリコーンオイルによって疎水化処理されており、該シリコーンオイルの添加量がシリカ微粉体の原体100質量部に対して3~35質量部であり、且フレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、少なくとも0.04μm以上1μm未満と1μm以上100μm未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する0.04μm以上1μm未満の頻度比率が10~80%であり、全ピークに対する20μm以上2000μm未満の頻度比率が16%未満であることを特徴とするシリカ微粉体に関する。

30

【発明の効果】

【0038】

本発明のトナーにおいては、トナー表面に外添処理を行う外添剤の粒径を所定の分布とし、さらにその外添剤を疎水化処理することにより、部材や感光ドラムを汚染したり、傷つけたりすることが少なく、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0040】

帯電ローラーのようにドラムに圧接している部材がある場合、耐久が進むにつれて部材やドラムの汚染や磨耗が起こったり、トナーがドラム表面やローラー表面に付着さらには融着したりすることがある。

【0041】

これに対して本発明者らは鋭意検討の結果、トナー表面に外添処理を行う外添剤の粒径を所定の分布とし、さらにその外添剤を疎水化処理することにより、部材や感光ドラムを汚染したり、傷つけたりすることが少ないことを見出した。

【0042】

さらに、帯電ローラーの表面硬度を所定の範囲とし、さらに感光体表面層の構造および

50

分子量を規定することで、転写残トナーを帯電ローラー表面にもドラム表面にも付着（固着）するのを抑制し、さらに帯電ローラーと感光ドラムとのニップ部でのトナーダメージを軽減することで、帯電ローラー汚染による画像欠陥やそれにともなう転写不良画像を抑制することに成功した。

【0043】

先ず、本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））、該シリカ微粉体を含有するトナー及び二成分系現像剤について説明する。

【0044】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、疎水化処理されており、且つレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布において、少なくとも0.04μm以上1μm未満と1μm以上100μm未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する0.04μm以上1μm未満の頻度比率が10%乃至80%であり、全ピークに対する20μm以上2000μm未満の頻度比率が16%未満であるものであり、このようなシリカ微粉体をトナーに含有させた場合には、帯電部材や像担持体（感光体）への汚染が抑制され、安定した現像性を提供することが出来る。

【0045】

より好ましくは、全ピークに対する0.04μm以上1μm未満の頻度比率が20%乃至70%であり、全ピークに対する20μm以上2000μm未満の頻度比率が12%未満であると上述の効果がより向上する。

【0046】

ここで、本発明におけるレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布の測定法を述べる。

【0047】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））の粒径はレーザー回折型粒度分布計のコールターLS-230型粒度分布計（コールター社製）を用いて測定する。測定溶媒としてはエタノールを使用する。エタノールにて粒度分布計の測定系内を数回洗浄、置換し、バックグラウンドファンクションを実行する。

【0048】

次に下記のようにして試料液を得て、前記測定装置の測定系内に試料液を徐々に加えて、装置の画面上のPIDS（濃度）が45～55%になるように測定系内の試料濃度を調整して測定を行い、体積分布から算術した分布から頻度比率を求める。

【0049】

装置係数としてはエタノールの屈折率を1.36とし、光学モデルとしては1.08（実数部）-0.00i（虚数部）として測定を行った。なお、本発明におけるレーザー回折型粒度分布計のコールターLS-230型粒度分布計の粒度測定範囲は0.04～2000μmである。測定温度としては20～25の範囲で行った。

【0050】

本発明におけるサンプルの調製法としては、測定する微粉末を0.4g秤量し、これをエチルアルコール100mLの入ったビーカーにいれ、スターラー攪拌により1分間攪拌しなじませる。ビーカーを超音波振動層に移し、3分間処理する。処理終了後、直ちにエタノールで満たされた測定部に分散溶液を測定許容濃度になるまで加え、測定を開始する。

【0051】

なお、本発明における超音波振動層としては井内盛栄堂社製のULTRASONIC CLEANER VS-150型（周波数50kHz、最大出力150W）を使用した。

【0052】

この測定におけるサンプル濃度は、微粉体の凝集および分散を観測するのに適しており、微粉体の粒径の分布を正確に観測することができる濃度である。尚、粒径が小さいもの、或いは、凝集性が低いサンプルを測定する場合には、サンプル量を0.2gとし、エチルアルコールの量を50mLとしても良い。

10

20

30

40

50

【0053】

尚、コールター L S - 230 型粒度分布計においては、先ず各粒子の粒径を求め、以下のチャンネルに振り分ける。そして、各チャンネルの中心径をそのチャンネルの代表値とし、その代表値を直径として有する球を想定し、その球の体積をもとに体積基準の粒度分布を求めている。

【0054】

【表1】

粒径 (μm)			
0.040以上0.044未満	0.598～0.657	8.944～9.819	133.7～146.8
0.044～0.048	0.657～0.721	9.819～10.78	146.8～161.2
0.048～0.053	0.721～0.791	10.78～11.83	161.2～176.8
0.053～0.058	0.791～0.869	11.83～12.99	176.8～194.2
0.058～0.064	0.869～0.953	12.99～14.26	194.2～213.2
0.064～0.070	0.953～1.047	14.26～15.65	213.2～234.1
0.070～0.077	1.047～1.149	15.65～17.18	234.1～256.8
0.077～0.084	1.149～1.261	17.18～18.86	256.8～282.1
0.084～0.093	1.261～1.385	18.86～20.70	282.1～309.6
0.093～0.102	1.385～1.520	20.70～22.73	309.6～339.8
0.102～0.112	1.520～1.669	22.73～24.95	339.8～373.1
0.112～0.122	1.669～1.832	24.95～27.38	373.1～409.6
0.122～0.134	1.832～2.010	27.38～30.07	409.6～449.7
0.134～0.148	2.010～2.207	30.07～33.00	449.7～493.6
0.148～0.162	2.207～2.423	33.00～36.24	493.6～541.9
0.162～0.178	2.423～2.660	36.24～39.77	541.9～594.9
0.178～0.195	2.660～2.920	39.77～43.66	594.9～653.0
0.195～0.214	2.920～3.206	43.66～47.93	653.0～716.9
0.214～0.235	3.206～3.519	47.93～52.63	716.9～786.9
0.235～0.258	3.519～3.862	52.63～57.77	786.9～863.9
0.258～0.284	3.862～4.241	57.77～63.41	863.9～948.2
0.284～0.311	4.241～4.656	63.41～69.62	948.2～1041
0.311～0.342	4.656～5.111	69.62～76.43	1041～1143
0.342～0.375	5.111～5.611	76.43～83.90	1143～1255
0.375～0.412	5.611～6.158	83.90～92.09	1255～1377
0.412～0.452	6.158～6.761	92.09～101.1	1377～1512
0.452～0.496	6.761～7.421	101.1～111.0	1512～1660
0.496～0.545	7.421～8.147	111.0～121.8	1660～1822
0.545～0.598	8.147～8.944	121.8～133.7	1822～2000

【0055】

まず、本発明においては全ピークに対する0.04 μm 以上1 μm 未満の頻度比率が10～80%であることが必要である。この0.04 μm 以上1 μm 未満の粒度範囲はトナー母粒子よりわずかに小さい粒径であり、トナー表面の外添剤埋め込みによる耐久劣化を防止したり、トナーの転写効率を向上させたりするのに必要な粒度分布である。

【0056】

全ピークに対する0.04 μm 以上1 μm 未満の頻度比率が10%未満であると、トナーの転写性が低下し満足のいく画像が得られない。また、併用する無機微粒子がトナー粒

10

20

30

40

50

子表面に埋め込まれ、流動性の低下による画像劣化が生ずる。

【0057】

全ピークに対する $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の頻度比率が 80% を超えると、トナー表面から遊離するシリカ微粉体が多くなり、帶電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招く。

【0058】

全ピークに対する $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の頻度比率が $20\sim70\%$ であると上述の効果がより向上する。

【0059】

さらに、本発明においては全ピークに対する $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の頻度比率が 16% 未満であることが必要である。この $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒度範囲はトナー母粒子より大きく、かつ外添処理後に粗粒除去をする篩の目開きと同等かそれ以下の粒径である。10

【0060】

全ピークに対する $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の頻度比率が 16% 以上であると、帶電部材、現像部材、感光ドラム等に付着しやすくなり、画像欠陥を招くことになる。

【0061】

全ピークに対する $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の頻度比率が 12% 未満であると上述の効果がより向上する。

【0062】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲にピークを有していることが必要である。この範囲にピークを有していることにより、転写性の向上及びトナー表面への埋め込み防止という効果が得られ、逆にこの範囲内にピークを有していない場合は、トナー表面の外添剤が埋め込まれやすくなり、耐久後半において転写不良によるガサツキが生じやすくなる。20

【0063】

また、本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲にもピークを有していることが必要である。この範囲の粒径はトナーの粒径と近く、トナー同士のパッキングを防ぐことができる。この範囲内にピークを有していない場合は、トナーや現像剤が密に充填されやすくなり、現像剤劣化が早まりやすくなる。30

【0064】

また、本発明においては $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲の最大ピークの半値幅が $5\sim25\text{ }\mu\text{m}$ であることが良い。この半値幅が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合においても、トナーや現像剤が密に充填されやすくなり、現像剤の劣化が早まる傾向がある。

【0065】

$1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲の最大ピークの半値幅が $25\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、粗粒が多くなり、帶電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招きやすくなる。

【0066】

さらに好ましくは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲の最大ピークの半値幅が $8\sim20\text{ }\mu\text{m}$ であることが良い。40

【0067】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））においては、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒径が $0.1\sim20\text{ }\mu\text{m}$ であることが良く、さらに好ましくは体積平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $12\text{ }\mu\text{m}$ であることが良い。

【0068】

体積平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、スペーサー効果を有する粒子が少なくなり、転写性が低下したり、トナーや現像剤が密に充填されやすくなったり、現像剤劣化が早まりやすくなる。

【0069】

本発明に係るシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、一次個数平均長径が $18\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 50

0 nm であるものが好ましく、より好ましくは、20 ~ 100 nm である。一次個数平均長径の測定方法に関しては、後述する。

【0070】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、上述した如く、異なる2つの粒径範囲にピークを有するものであり、上記の一次粒径を有する一次粒子が、複数合一した複合粒子を形成することによって、本発明の粒度分布が達成されることが好ましい。複合粒子を存在させることによって、スペーサー粒子としての効果が得られ、転写性の向上やトナー劣化防止を良好に達成することができる。

【0071】

また、シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））のBET法での窒素吸着による比表面積では粒子の大きさを判別するのは困難であるが、その表面積によって水分吸着の程度や帯電サイトの程度が変るため、これを制御することが必要である。

【0072】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））のBET法での窒素吸着による比表面積が30 ~ 100 m² / g であると現像特性が良好となる。

【0073】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））のBET法での窒素吸着による比表面積が30 m² / g 未満の場合、凝集性が高すぎ、複合粒子が大きくなり過ぎていると考えられ、トナーから遊離し部材を汚染しやすくなる。

【0074】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））のBET法での窒素吸着による比表面積が100 m² / g より大きい場合、本発明における複合粒子が形成しにくくなっていると考えられ、発明の効果が得られにくい。

【0075】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））をトナーに添加する場合の添加量としては、トナー粒子100質量部に対し0.05 ~ 1.0質量部であると、中間転写体を有し、転写工程が2度行われるような画像形成装置であっても、良好な転写が可能であり、良好な画像形成が行われる。

【0076】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））の添加量が0.05質量部未満の場合、転写性が悪化する上、スペーサーとしての効果が発現しづらいため、シリカ微粉体及び併用する微粒子が埋没し現像性が低下する。

【0077】

シリカ微粉体の添加量が1.0質量部を超える場合、トナーから遊離しやすくなり、部材を汚染しやすくなる。

【0078】

本発明において、粉体のBET比表面積の測定はQUANTACHROME社製比表面積計オートソープ1を使用し以下の通り行う。

【0079】

測定サンプル約0.1 g をセル中に秤量し、温度40℃、真空中度 1.0×10^{-3} mmHg で、12時間以上脱気処理を行う。その後、液体窒素により冷却した状態で窒素ガスを吸着し多点法により値を求める。

【0080】

本発明においては、上述してきた如き、シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））の他に一次粒子の個数平均長径がシリカ微粉体（A）よりも小さな微粉体（B）が少なくとも1種以上含有されていることが好ましい。シリカ微粉体（A）よりも細かい粒子は、トナー表面の電荷を均一化させてトナーの帯電量分布をシャープにし、更にトナーの流動性を向上させるものである。

【0081】

微粉体（B）の一次粒子の個数平均長径が1 ~ 50 nm であることが好ましい。微粒子

10

20

30

40

50

がトナー表面の電荷を均一化させてトナーの帶電量分布をシャープなものとし、かつトナーの流動性を向上させるにはこの範囲の一次粒径が最適である。

【0082】

ここで、シリカ微粉体（A）及び微粉体（B）の一次粒子の平均長径の測定は、走査型電子顕微鏡F E - S E M（日立製作所製S - 4700）により50万倍に拡大したトナー粒子表面の写真を撮影し、その拡大写真を測定対象として行う。

【0083】

一次粒子の平均長径は、拡大写真において10視野にわたり測定し、その平均を平均長径とする。なお、微粉末の一次粒子の輪郭に接する様に引いた平行線の内、その平行線間距離が最大となるものを長径とする。

10

【0084】

微粉体（B）の一次粒子の個数平均長径が1nm未満の場合、微粉体（B）がトナー表面に埋没し、長期にわたる使用に伴いトナー劣化が生じてしまう。

【0085】

微粉体（B）の一次粒子の個数平均長径が50nmを超える場合、トナー表面の電荷の均一化に劣り、トナーの帶電量分布がプロードなものとなりトナー飛散やカブリ等の問題が生じ易い。また粒径が大きいため、トナー表面を均一に覆うことが難しく本発明の効果が得られにくい。

【0086】

微粉体（B）のB E T法での窒素吸着による比表面積（B E T比表面積）が100～200m²/gであると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

20

【0087】

微粉体（B）のB E T比表面積が100m²/g未満の場合、粉体の凝集性が高すぎ、均一な帶電特性が得られにくい。

【0088】

微粉体（B）のB E T比表面積が200m²/gより大きい場合、微粉体に吸着する水分が多くなり、高湿下と低湿下におけるトリボ差が大きくなりやすい。

【0089】

さらに、微粉体（B）の添加量としてはトナー粒子100質量部に対し0.1～2.0質量部であると、現像剤の流動性が良好となり転写性良化や低湿下におけるチャージアップ防止等の効果が得られる。

30

【0090】

微粉体（B）の添加量が0.1質量部未満の場合、トナーの流動性が劣り現像性、転写性が悪化する上、他の外添剤の分散を不均一なものにするためカブリも悪化することになる。微粉体（B）の添加量が2.0質量部を超える場合、トナー表面に存在する微粉体の存在量が多くなり、部材を汚染したり、定着を阻害したりする。

【0091】

コロナ帯電方式や磁気ブラシ帯電方式と異なり、ローラー帯電方式の画像形成装置においては、帯電ローラーと像担持体とが、ある圧力をもって接しながら回転しており、このような場合には、帯電ローラーや像担持体へのトナーや外添剤の融着が起こりやすい。特にクリーニングブレードのないクリーナーレスシステムにおいては転写残のトナーが帯電ローラーと像担持体とのニップを通過するため、トナーや外添剤の融着はより生じやすくなる。そのような場合であっても、シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））として疎水化処理されていることにより、トナーおよび外添剤そのものの部材への汚染を防止することが可能となる。本発明のシリカ微粉体（A）に対する疎水化処理としては、シランカップリング剤、或いは、シリコーンオイルによる処理が好ましいが、その両者によって処理されていることがより好ましい。

40

【0092】

シリコーンオイルの代わりに、フッ素オイル、各種変性オイルを用いて疎水化処理することもできるが、本発明ではシリコーンオイルが好ましい。

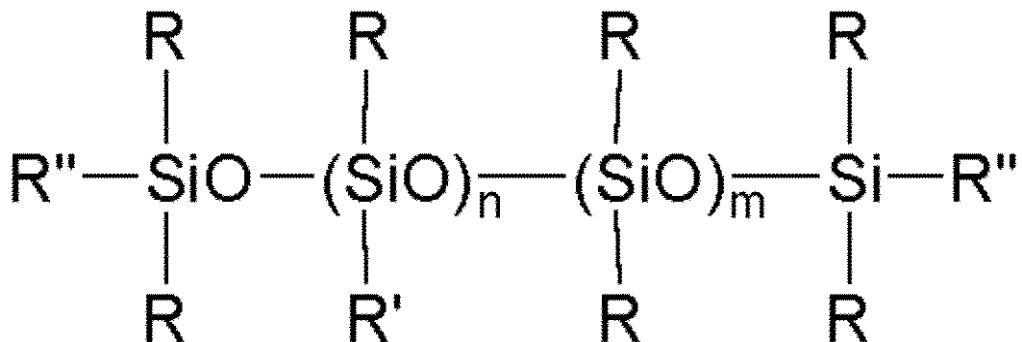
50

【0093】

シリコーンオイルとしては、次の式で示されるものが挙げられる。

【0094】

【化1】



10

【0095】

〔式中、RはC1～3のアルキル基を示し、R'はC1～3のアルキル基、ハロゲン変性アルキル基、フェニル基、C1～3のアルキル基フェニル基、或いは、ハロゲン変性フェニル基を示し、R''はC1～3のアルキル基またはアルコオキシ基を示す。〕

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。上記シリコーンオイルは、25において粘度が50～100mm²/sのものが好ましく用いられる。

20

【0096】

本発明のシリカ微粉体（シリカ微粉体（A））のオイルによる処理量としては微粉末母体100質量部に対し3～35質量部であると、現像剤の部材への付着が抑制され、帯電不良等の画像欠陥が抑えられ、また転写性良化の効果も得られる。

【0097】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））へのオイル処理量が3質量部未満の場合、部材への汚染を防止する効果が発現しにくい。

【0098】

シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））へのオイル処理量が35質量部を超える場合、処理された微粉末（A）が凝集しやすくなり、トナーの帯電性、現像性を不均一なものとしてしまう。

30

【0099】

本発明の場合、5～25質量部であると上記した効果がさらに高まる。

【0100】

また、シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））は、本発明に必要な0.1μm以上1μm未満の範囲の複合粒子及び20μm以上100μm未満の範囲の複合粒子の量をコントロールするために分級処理及び/または解碎処理を行っても良い。

【0101】

方法としてはエアー分級機等の粒度選別を行う方法やローターが回転して衝撃により複合粒子をほぐす方法（例えばハイブリタイザー、コスママイザー等）や粉碎に用いられるピンミル、ジェットミル等の方法が挙げられるが、要は、本発明の粒度分布に制御することが重要であり、制御することができるのであれば特に装置には限定されない。

40

【0102】

本発明に用いられる微粉体（B）は従来公知のものを用いることができるが、現像性、流動性、保存性向上のためシリカ微粒子、アルミナ微粒子、酸化チタン微粒子、酸化ジルコニア微粒子、酸化マグネシウム微粒子、或いはそれらの複合微粒子からなるグループより選ばれることが好ましい。

【0103】

シリカとしては、硅素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわ

50

ゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式法シリカ、およびアルコキシド、水ガラスから製造される湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面および微粉体内部にあるシラノール基が少なく、また、製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。

【0104】

また、本発明において微粉体（B）は疎水性を高め、粒径や形状制御の操作性を向上させる目的でシランカップリング処理、シリコーンオイル処理やアルミナ被膜を形成する表面処理をしても良い。本発明においては、微粉体（B）としては、シリコーンオイルにより処理されたシリカ微粒子又はシランカップリング剤によって処理された酸化チタン微粒子が特に好ましく、場合によってはこれらを併用しても良い。

【0105】

具体的にはシランカップリング剤としてはヘキサメチルジシラザンまたは下記式（1）に示されるものが挙げられる。



R : アルコキシ基または塩素原子

m : 1 ~ 3 の整数

Y : アルキル基またはビニル基、グルシドキシ基またはメタクリル基を含む炭化水素基

n : 1 ~ 3 の整数

上記（1）で示される化合物としては、例えばジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等を挙げることが出来る。

【0106】

シランカップリング剤処理の方法としては微粉体を攪拌によってクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式法または微粉体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法のいずれでも処理することが出来る。

【0107】

シリコーンオイルによる処理には、シリカ微粉体（A）の処理剤として記述した如きシリコーンオイルを用いることができる。

【0108】

アルミナ被膜を形成させる方法としては、水溶液中または溶媒中で塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加し、微粒子を浸漬、乾燥する方法、あるいは含水アルミナ、含水アルミナ-シリカ、含水アルミナ-酸化チタン、含水アルミナ-酸化チタン-シリカ、または含水アルミナ-酸化チタン-シリカ-酸化亜鉛を添加し、その水溶液に微粒子を浸漬、乾燥する方法によって実施することが出来る。

【0109】

本発明に用いられる、シリカ微粉体（シリカ微粉体（A））、微粉体（B）の他に、帶電量の調整や、流動性の補助等のためさらに微粉末を添加しても良い。

【0110】

例えば流動性付与剤としては、金属酸化物（シリカ、アルミナ、酸化チタンなど）カーボンブラック、シリカなどが挙げられ、それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。研磨剤としては、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）が挙げられる。荷電制御性粒子としては、金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナなど）・カーボンブラックなどが上げられる。

【0111】

本発明において、トナー粒子のフロー式粒子像分析装置によって測定される粒度分布において、平均円形度が0.950乃至0.995であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0112】

ここにフロー式粒子像測定装置とは粒子撮像の画像解析を統計的に行う装置であり、平均円形度は該装置を用い次式によって求められた円形度の相加平均によって算出される。

【0113】

【数1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0114】

上式において、粒子投影像の周囲長とは二値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さであり、相当円の周囲長とは、二値化された粒子像と同じ面積を有する円の外周の長さである。

【0115】

フロー式粒子像測定装置としてFPIA-1000（東亜医用電子社製）をもちいる。

【0116】

測定方法としてはイオン交換水に界面活性剤（好ましくは和光純薬製コンタミノン）を0.1~0.5質量%加えて調製した溶液10ml（20）に測定試料を0.02g加えて均一に分散させて試料分散液を調製した。分散させる手段としてはエスエムティー社製の超音波分散機UM-50（振動子は直径5mmのチタン合金チップ）を用い、分散時間は5分とし、その際、分散媒の温度が40以上にならないように冷却した。測定は0.60~400μmの範囲を226チャンネルに分割し、実際の測定では円相当径が0.60μm以上159.21μm未満の範囲で測定を行った。

【0117】

平均円形度が0.950乃至0.995であると、トナー形状が球形に近いため転写残のトナーが少なく、ローラーにおける帯電や現像器における回収において負荷が少なく良好な結果が得られる。好ましくは0.960乃至0.995であると上述の効果が向上する。

【0118】

一方、平均円形度が0.950未満の場合、転写残トナーが多く、帯電ローラーに融着しやすくなる。

【0119】

本発明のトナーに含有させることのできる低軟化点物質としては、例えば、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸およびその金属塩、アミドワックス、ケトンワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられるが、カラートナーに使用する場合は結晶性が高いとOHPの透過性を妨げることから、アミドワックス、エステルワックスが好ましい。

【0120】

低軟化点物質は結着樹脂100質量部に対し、1乃至35質量部、好ましくは5乃至30質量部配合するのが良い。

【0121】

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0122】

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニ

10

20

30

40

50

ル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂があげられる。

【0123】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル系単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0124】

スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

【0125】

結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；例えば、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0126】

架橋剤の添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.001~10質量部が好ましい。

【0127】

本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0128】

トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0129】

例えば、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、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、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、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。また、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、カリックスアレーン、ケイ素化合物、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-アクリル-スルホン酸共重合体、ノンメタルカルボン酸系化合物等が挙げられる。また、上記荷電制御化合物を導入した樹脂をトナー中に内添させても良い。

【0130】

トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0131】

例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、グアニジン化合物、イミダゾー

10

20

30

40

50

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 - ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等の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；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或は2種類以上組み合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。また、上記荷電制御化合物を導入した樹脂をトナー中に内添させても良い。10

【0132】

これらの荷電制御剤は、樹脂成分100質量部に対して、0.01～20質量部（より好ましくは0.5～10質量部）使用するのが良い。

【0133】

本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としては、カーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0134】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、C.I.PigmentYellow3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191、192、170、199等が好適に用いられる。20

【0135】

また、染料としてC.I.SolventYellow33、56、79、82、93、112、162、163、C.I.DisperseYellow42、64、201、211等があげられる。

【0136】

また、必要に応じてイエロー顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0137】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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、ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、C.I.PigmentRed2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254やC.I.PigmentViolet19等が特に好ましい。40

【0138】

また、必要に応じてマゼンタ顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0139】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、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等が利用できる。具体的には、C.I.PigmentBlue1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、6050

、62、66等が特に好適に利用できる。

【0140】

また、必要に応じてシアン顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【0141】

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。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0142】

次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。本発明に用いられるトナーは、粉碎トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することが可能である。

【0143】

本発明において、粉碎トナーの製造方法は結着樹脂、低軟化点物質、着色剤としての顔料、染料又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し；得られた混合物を加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練し、樹脂成分を互いに相溶せしめた中に低軟化点物質、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ；得られた混練物を冷却固化後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0144】

さらに必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に用いられるトナーを得ることができる。

【0145】

本発明において、重合トナーの製造方法は、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め1次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することができる。

【0146】

しかしながら、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在した時に環境特性を悪化させやすい。

【0147】

従って、本発明においては比較的容易に粒度分布がシャープな微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【0148】

本発明のトナー製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中に低軟化点物質、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は

10

20

30

40

50

分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40以上、一般的には50~90の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性单量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常单量体系100質量部に対して水300~300質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0149】

本発明に用いられるより好ましいトナーは、透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断層面測定法で低軟化点物質が、外殻樹脂層で内包化された直接重合法を用いて製造されたものである。定着性の観点から多量の低軟化点物質をトナーに含有せしめる必要性から、必然的な低軟化点物質を外殻樹脂中に内包化せしめる必要がある。内包化せしめない場合のトナーは、粉碎工程において特殊な凍結粉碎を利用しないと十分な微粉碎化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、装置へのトナー融着も発生し甚だ好ましくない。また冷凍粉碎においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化し、またトナーが吸湿した場合においてはトナーの作業性低下を招き、更に乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。該低軟化点物質を内包化せしめる具体的な方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要单量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は单量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コア-シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローターの周速・バス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固体分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0150】

本発明においてトナーの断層面を測定する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度40の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断層形態を測定した。本発明においては、用いる該低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0151】

重合法によりトナーを製造する場合に用いられるラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体としては、单官能性重合性单量体あるいは多官能性重合性单量体を使用することができる。

【0152】

单官能性重合性单量体としては、スチレン、-メチルスチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレンなどのスチレン系重合性单量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系重合性单量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-

10

20

30

40

50

ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性单量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類などのビニル系重合性单量体等が挙げられる。

【0153】

10

多官能性重合性单量体としては、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、トリプロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレート、2,2'-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、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、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げることができる。

20

【0154】

前記单官能性重合性单量体を单独あるいは2種以上組み合わせて、また、单官能性重合性单量体と多官能性重合性单量体を組み合せて使用することができる。また、前記多官能性重合性单量体を架橋剤として使用することも可能である。

【0155】

30

本発明において、トナーにコア-シェル構造を形成せしめるためには、極性樹脂を併用することが好ましい。本発明に使用できる極性重合体及び極性共重合体の如き極性樹脂を以下に例示する。

【0156】

極性樹脂としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素单量体の重合体もしくは含窒素单量体とスチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系单量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系单量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系单量体の重合体もしくはそれとスチレン系单量体との共重合体；ポリエステル；エポキシ樹脂；が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和または不飽和のポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

40

【0157】

重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等の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、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペ

50

ルオキシド、2,2-ビス(4,4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素などが使用される。

【0158】

重合開始剤は重合性单量体100質量部当り0.5~20質量部の添加量が好ましく、単独で又は、併用しても良い。

【0159】

また、本発明では分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては0.001~15質量部である。

10

【0160】

本発明において、乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合、ヘテロ凝集法を用いる重合法等によって、重合法トナーを製造する際に用いられる分散媒には、いずれか適当な安定剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、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、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドやノニオン系或はイオン系界面活性剤などが使用される。

20

【0161】

また、乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合性单量体100質量部に対して0.2~30質量部を使用することが好ましい。

【0162】

これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0163】

30

また、これら安定化剤の微細な分散の為に、0.001~0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、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等が挙げられる。

【0164】

本発明のトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤用として使用できる。一成分系現像剤として、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラーを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

40

【0165】

次に本発明の二成分系現像剤に使用可能なキャリアについて説明をする。

【0166】

本発明のキャリア粒子の体積基準の50%粒径及び粒度分布の測定方法は、シンパテック(SYNATEC)社製で乾式分散機(ロドス<RODOS>)を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置(ヘロス<HELOS>)を用いて、フィードエア圧力3bar、吸引圧力0.1barの条件で測定した。

【0167】

キャリア粒径は、体積基準による50%粒径(D)が好ましくは15~60μm、より好ましくは25~50μmであることがよい。さらにキャリアは、50%粒径の2/3以

50

下の粒径 (2 D / 3) の粒子の含有量が、好ましくは 5 体積 % 以下、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 体積 % であることが良い。

【 0 1 6 8 】

キャリアの 5 0 % 粒径が 1 5 μm 未満である場合には、キャリアの粒度分布の微粒子側の粒子による非画像部へのキャリア付着を良好に防止できない場合がある。キャリアの 5 0 % 粒径が 6 0 μm より大きい場合には、磁気ブラシの剛直さによる掃き目は生じないが、大きさ故の画像のムラを生じてしまう場合がある。

【 0 1 6 9 】

キャリアの形状としては、形状係数 $S F - 1$ の値が好ましくは 1 0 0 ~ 1 3 0 であるとよい。

10

【 0 1 7 0 】

本発明において、形状係数を示す $S F - 1$ とは、例えば日立製作所製 $F E - S E M$ (S - 8 0 0) を用い倍率 5 0 0 倍に拡大した像を 1 0 0 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニレコ社製画像解析装置 ($L u z e x I I I$) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数 $S F - 1$ と定義する。

【 0 1 7 1 】

【 数 2 】

$$\text{形状係数 } (S F - 1) = \frac{(M X L N G)^2}{A R E A} \times \frac{\pi}{4} \times 1 0 0$$

20

【 0 1 7 2 】

(式中、 $M X L N G$ は粒子の絶対最大長を示し、 $A R E A$ は粒子の投影面積を示す。)

形状係数 $S F - 1$ は、粒子の丸さの度合を示す。

【 0 1 7 3 】

キャリアの $S F - 1$ が 1 3 0 より大きい場合には、添加した微粉体がキャリアの凹部に過剰に溜るためにキャリアの帯電付与性が不均一な物となったり、ドラム表面を傷つけやすくなる。

【 0 1 7 4 】

本発明において、キャリアの比抵抗は、 $1 \times 1 0 ^ 8 \sim 1 \times 1 0 ^ {1 6} \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 1 0 ^ 9 \sim 1 \times 1 0 ^ {1 5} \cdot \text{cm}$ であることが良い。

30

【 0 1 7 5 】

キャリアの比抵抗が $1 \times 1 0 ^ 8$ 未満であると、感光体表面へのキャリア付着を起こし易く、感光体に傷を生じさせたり、直接紙上に転写されたりして画像欠陥を起こし易くなる。さらに、現像バイアスが、キャリアを介してリークし、感光体ドラム上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。

【 0 1 7 6 】

キャリアの比抵抗が $1 \times 1 0 ^ {1 6} \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたトナーへの帯電付与ができなくなることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、現像器内壁等の物質と帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電気的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。

40

【 0 1 7 7 】

キャリアの比抵抗の測定は、真空理工 (株) 社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定した。測定条件は、 2 3 , 6 0 % 条件下に 2 4 時間以上放置したキャリアを直径 2 0 m m (0 . 2 8 3 cm^2) の測定セル中にいれ、 1 2 0 g / cm^2 の荷重電極で挟み、厚みを 2 mm とし、印加電圧を 5 0 0 V で測定した。

【 0 1 7 8 】

キャリアの磁気特性は、 1 0 0 0 / 4 (kA / m) での磁化の強さが、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 $\text{A m}^2 / \text{kg}$ 、より好ましくは 3 0 ~ 6 5 $\text{A m}^2 / \text{kg}$ であるような低磁気力

50

であることが良い。

【0179】

キャリアの磁化の強さが $100 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ を超えるとキャリア粒径にも関係するが、現像極での現像スリーブ上に形成される磁気ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうためコピー画像上に掃き目ムラが生じやすく、特に多数枚の複写又はプリントによるトナーの耐久劣化が生じやすい。

【0180】

キャリアの磁化の強さが $20 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満では、キャリア微粉を除去してもキャリアの磁気力が低下し、キャリア付着が生じやすく、トナー搬送性が低下し易い。

【0181】

キャリアの磁気特性の測定は、理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 BHV-35 を用いて行った。測定条件としては、キャリア粉体の磁気特性は $1000 / 4$ (kA/m) の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアを円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ (Am^2 / kg) を求めた。

【0182】

本発明に係るキャリアは、フェライトなどをコアとした樹脂コートキャリアでもよいが、結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを有し、該コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型コートキャリアであることが好ましい。磁性体分散型コートキャリアの場合には、コア中において金属酸化物の割合が $80 \sim 99$ 質量% であることが好ましい。

【0183】

キャリアコアに用いる金属化合物としては、下記式(1)又は(2)で表される強磁性を有するマグネタイト又はフェライトが挙げられる。



(式中、Mは3価、2価又は1価の金属イオンを示す。)

Mとしては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb及びLiが挙げられ、こえらは、単独あるいは複数で用いることができる。

【0184】

上記の強磁性を有する金属化合物粒子(強磁性体)の具体的化合物としては、例えば、マグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Feフェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Mn-Fe系フェライト、Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト及びCu-Zn-Fe系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

【0185】

さらに、本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、上記の強磁性を有する金属化合物と下記の非磁性の金属化合物とを混合して用いても良い。この場合、非磁性金属化合物としては、強磁性を有する金属化合物粒子よりも高抵抗の化合物を用いることが好ましい。また、金属酸化物の総量に対して、強磁性を有する金属化合物の割合が $50 \sim 95$ 質量% となるように用いることが好ましい。

【0186】

非磁性の金属化合物としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 SrO 、 Y_2O_3 及び ZrO_2 が挙げられる。この場合、1種類の金属化合物を用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも2種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるためにより好ましい。

【0187】

10

20

30

40

50

組み合わせの具体例としては、例えば、マグнетタイトとヘマタイト、マグネットタイトと $\text{r}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、マグネットタイトと SiO_2 、マグネットタイトと Al_2O_3 、マグネットタイトと TiO_2 、マグネットタイトと $\text{Ca}-\text{Mn}-\text{Fe}$ 系フェライト、マグネットタイトと $\text{Ca}-\text{MgFe}$ 系フェライトが好ましく用いることができる。中でもマグネットタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることができる。

【0188】

本発明に用いるキャリアコア粒子の結着樹脂としては、熱硬化性樹脂であり、一部または全部が3次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こり難く、さらに、被覆樹脂を、より良好に被覆することができ、その結果、吸着水分量を本発明の範囲内に制御することができる。

10

【0189】

磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に以下に記載する方法に限定されるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解されているような溶液中から、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉の少ない磁性体分散型樹脂キャリアコアを得る方法が、好適に用いられる。

【0190】

20

本発明においては、高画質化を達成するために重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の小粒径トナーと組み合せて用いられるキャリアの場合、キャリア粒径もトナーの粒径に応じて小粒径化することが好ましく、上述した製造方法ではキャリア粒径を小粒径化させても平均粒径に關係なく微粉の少ないキャリアを製造できることから特に好ましい。

【0191】

キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン； $\text{o}-\text{メチルスチレン}$ 、 $\text{m}-\text{メチルスチレン}$ 、 $\text{p}-\text{メトキシスチレン}$ 、 $\text{p}-\text{エチルスチレン}$ 、 $\text{p}-\text{ターシャリーブチルスチレン}$ の如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $\text{n}-\text{ブチル}$ 、アクリル酸 $\text{n}-\text{プロピル}$ 、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 $2-\text{エチルヘキシル}$ 、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 $2-\text{クロルエチル}$ 、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $\text{n}-\text{プロピル}$ 、メタクリル酸 $\text{n}-\text{ブチル}$ 、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $\text{n}-\text{オクチル}$ 、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 $2-\text{エチルヘキシル}$ 、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類； $2-\text{ヒドロキシエチルアクリレート}$ 、 $2-\text{ヒドロキシエチルメタクリレート}$ ；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、 $\text{n}-\text{ブチルエーテル}$ 、イソブチルエーテル、 -クロルエチルビニルエーテル 、フェニルビニルエーテル、 $\text{p}-\text{メチルフェニルエーテル}$ 、 $\text{p}-\text{クロルフェニルエーテル}$ 、 $\text{p}-\text{ブロムフェニルエーテル}$ 、 $\text{p}-\text{ニトロフェニルビニルエーテル}$ 、 $\text{p}-\text{メトキシフェニルビニルエーテル}$ の如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

30

【0192】

40

これらのモノマーは単独または混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

【0193】

50

前述したように、キャリアコア粒子の結着樹脂は3次元的に架橋されていることが好ましいが、結着樹脂を3次元的に架橋させるための架橋剤としては、重合性の2重結合を一分子当たり2個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。このような架橋剤としては

、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1，3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1，4-ブタ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、1，6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアルキシジメタクリレート、N，N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド及びジビニルスルホンが挙げられる。これらは、2種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合物にあらかじめ混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。10

【0194】

その他のキャリアコア粒子の結着樹脂のモノマーとして、エポキシ樹脂の出発原料としてなるビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の尿素とアルデヒド類；メラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【0195】

もっとも好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、m-クレゾール、3，5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシル、p-tert-ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。20

【0196】

これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミンの如きアミン類を挙げることができる。

【0197】

本発明において、キャリアコアに含有される金属化合物は、親油化処理されていることが磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること及び金属化合物粒子のキャリアからの脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属化合物を分散させたキャリアコア粒子を形成する場合、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解している液中から重合反応が進むと同時に溶液に不溶化した粒子が生成する。そのときに金属酸化物が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。更に、親油化処理を施した金属化合物を用いた場合、フッ化カルシウムの如き懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア表面に残存することによる帶電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコーン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。30

【0198】

親油化処理は、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基から選ばれた、1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。40

【0199】

磁性金属酸化物粒子は、磁性金属酸化物粒子100質量部当たり好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～6質量部の親油化処理剤で処理されているのが磁性金属酸化物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

【0200】

エポキシ基を有する親油化処理剤としては、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、エピクロルヒドリン、グリシドール及びスチレン-(50

メタ) アクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

【0201】

アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、エチレンジアミン、エチレントリアミン、スチレン-(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びイソプロピルトリ(N-アミノエチル)チタネート等が用いられる。

【0202】

メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸及び-メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられる。

【0203】

キャリアコア表面を被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレインとテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0204】

中でもシリコーン樹脂は、コアとの密着性、スペント防止の観点から、好ましく用いられる。シリコーン樹脂は、単独で用いることもできるが、被覆層の強度を高め好ましい帶電に制御するために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。更に、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、キャリアコア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、その後の被覆層が、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

【0205】

カップリング剤としては、アミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、良好にトナーに負帯電特性を付与できる。更に、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている親油化処理剤と、シリコーン樹脂の両者を活性化させるため、シリコーン樹脂のキャリアコアとの密着性を更に高め、同時に樹脂の硬化を促進することでより強固な被覆層を形成することができる。

【0206】

以下、画像形成方法(画像形成装置)について説明する。

【0207】

図1は本発明に従う画像形成装置例の概略構成模型図である。本例の画像形成装置は、転写方式電子写真プロセス利用、接触帯電方式、反転現像方式、クリーナーレス、最大通紙サイズがA3サイズのレーザービームプリンタである。

【0208】

(1) プリンターの全体的概略構成

a) 像保持体(感光ドラム)

1は回転ドラム型の像保持体(以下、感光ドラムと記す)である。この感光ドラム1は

10

20

30

40

50

、図2の層構成模型図のように、アルミニウム製シリンダー（導電性ドラム基体）1aの表面に、光の干渉を抑え、上層の接着性を向上させる下引き層1bと、光電荷発生層1cと、電荷輸送層1dの3層を下から順に塗り重ねた構成をしている。

【0209】

本発明の感光ドラムは上記に限られるものではない。以下にその他の像担持体の典型的な構成について、図3、図4および図5により説明する。

【0210】

感光層が有機光導電体を主成分として構成され、有機光導電体としては、ポリビニールカルバゾール等の有機光導電性ポリマーを用いたもの、あるいは低分子量の有機光導電性物質を結着樹脂中に含有したものなどがある。

10

【0211】

図3の電子写真感光体は、導電性支持体16上に感光層17が設けられており、この感光層17は結着樹脂中に電荷発生物質18を分散含有した電荷発生層19と電荷輸送層20の積層構造である。この場合電荷輸送層20は、電荷発生層19の上に積層されている。

【0212】

図4の電子写真感光体は、図3の場合と異なり、電荷輸送層20は電荷発生層19の下に積層されている。この場合、電荷発生層19中には電荷輸送物質が含有されていてもよい。

【0213】

図5の電子写真感光体は、導電性支持体16上に感光層17が設けられており、この感光層17は結着樹脂中に電荷発生物質18と電荷輸送物質（図示せず）が含有されている。

20

【0214】

これらのうち、図3に示す如き、導電性支持体16側から電荷発生層19、次いで、電荷輸送層20の順で積層されている構造の感光体が本発明においては好ましい。

【0215】

導電性支持体16としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属、紙、プラスチックなどの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムなどが用いられる。また、これらの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムは、必要に応じて導電性ポリマー層、あるいは酸化スズ、酸化チタン、銀粒子などの導電性粒子を含有する樹脂層を有していてもよい。

30

【0216】

また、導電性支持体16と感光層17の間にはバリアー機能と下引き機能を持つ下引き層（接着層）を設けることができる。

【0217】

下引き層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電気的破壊に対する保護などのために形成される。その膜厚は0.2~2μm程度である。

【0218】

電荷発生物質としては、ビリリウム、チオピオリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズビレンキノン顔料、ピラトロン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

40

【0219】

電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物などを用いることができる。

【0220】

電荷発生層19は、上記電荷発生物質を0.5~4倍量の結着剤樹脂、および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター

50

、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは 5 μm 以下、特に 0.01 ~ 1 μm の範囲が好ましい。

【0221】

電荷輸送層 20 は、一般的には上記電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は 2 : 1 ~ 1 : 2 程度である。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類、などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は 10 ~ 200 、好ましくは 20 ~ 150 の範囲の温度で 5 分 ~ 5 時間、好ましくは 10 分 ~ 2 時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。生成した電荷輸送層の膜厚は 5 ~ 30 μm 、特に 10 ~ 25 μm の範囲が好ましい。

【0222】

電荷発生層 19 および電荷輸送層 20 を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、および不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【0223】

また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤など種々の添加剤を含有させることができる。

【0224】

b) 帯電手段

2 は感光ドラム 1 の周面を一様に帯電処理する帯電手段としての接触帯電装置（接触帯電器）であり、本例は帯電ローラー（ローラー帯電器）である。

【0225】

この帯電ローラー 2 は、芯金 2a の両端部をそれぞれ不図示の軸受け部材により回転自在に保持させると共に、押し圧ばね 2e によって感光ドラム方向に付勢して感光ドラム 1 の表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラム 1 の回転に従動して回転する。感光ドラム 1 と帯電ローラー 2 との圧接部が帯電部（帯電ニップ部）a である。

【0226】

帯電ローラー 2 の芯金 2a には電源 S1 より所定の条件の帯電バイアス電圧が印加されることにより回転感光ドラム 1 の周面が所定の極性・電位に接触帯電処理される。本例において、帯電ローラー 2 に対する帯電バイアス電圧は、直流電圧 (Vdc) と交流電圧 (Vac) とを重畠した振動電圧を印加する。

【0227】

具体的には、直流電圧 : -500 V と、周波数 f : 1000 Hz、ピーク間電圧 Vpp : 1400 V であり、波形が正弦波である交流電圧とを重畠した振動電圧を印加し、感光ドラム 1 の周面は -500 V (暗電位 Vd) に一様に接触帯電処理される。

【0228】

帯電ローラー 2 の長手長さは 320 mm であり、図 2 の層構成模型図のよう、芯金（支持部材）2a の外回りに、弹性層 2b と、抵抗制御層 2c と、表面層 2d を下から順次に積層した 3 層構成である。弹性層 2b は帯電音を低減するための発泡スポンジ層であり、抵抗制御層 2c は帯電ローラー全体として均一な抵抗を得るための導電層であり、表面層 2d は感光ドラム 1 上にピンホール等の欠陥があってもリークが発生するのを防止するために設けている保護層である。

【0229】

さらに詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0230】

図2において、2は帯電部材、2aは導電性支持体、2bは弾性層、2cは抵抗制御層、2dは表面層を示す。帯電ローラーは抵抗制御層2cのない弾性層2bと表面層2dの構成であってもよい。

【0231】

本発明に用いられる導電性支持体2aは、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム及びニッケル等の金属を用いることができる。更に、これらの金属表面に防錆や耐傷性付与を目的としてメッキ処理を施しても構わないが、導電性を損なわないことが必要である。

【0232】

帯電ローラー2において、弾性層2bには、帯電ローラー2の感光体1に対する良好な均一密着性を確保するために適当な弾性を持たせてある。 10

【0233】

弾性層2bの導電性はゴム等の弾性材料中にカーボンブラック等の導電性粒子あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を添加することにより調整される。弾性はプロセス油及び可塑剤等の添加により調整される。弾性層2bの具体的な弾性材料としては、例えば、天然ゴム、エチレンプロピレンジエンメチレンゴム(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、シリコーンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソブレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)及びクロロブレンゴム(CR)等の合成ゴム、更にはポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂及びフッ素樹脂等の樹脂も挙げられる。また、前述の弾性材料の発泡体を弾性層2bに用いてもよい。 20

【0234】

前記弾性層の電気抵抗は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ ($\cdot \text{cm}$)の範囲の導電性を有していることが好ましい。また、膜厚は導電性支持体の径にもよるので、特に制限を受けるものではない。

【0235】

表面層2dは弾性層2b中の可塑剤等の帯電ローラー表面へのブリードアウトを防止するためや帯電ローラー表面の滑り性や平滑性を維持するために設けることが多い。表面層2dは塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0236】

表面層2dを塗工により設ける場合、具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂及びシリコーン樹脂等の樹脂、更にはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。塗工方法としては、浸漬塗工法、ロール塗工法及びスプレー塗工法などがよい。 30

【0237】

また、表面層2dをチューブを被覆することにより設ける場合、具体的な材料としては、ナイロン12、PFA(4フッ化エチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、FEP(4フッ化エチレン-6フッ化ブロピレン共重合樹脂)、更にはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系及びポリアミド系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。 40

【0238】

チューブは熱収縮性チューブであってもよいし、非熱収縮性チューブであってもよい。表面層2dにも適度な導電性を持たせるため、カーボンブラック及びカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物等の導電剤が用いられる。

【0239】

前記表面層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{14}$ ($\cdot \text{cm}$)の範囲であることが好ましい。

【0240】

また、膜厚は、2乃至500μmであることが好ましい。より好ましくは、2乃至250μmである。

【0241】

抵抗制御層2cは帯電部材の抵抗を制御するために設けることが多い。抵抗制御層2cの具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂、さらにはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。抵抗制御層2cにも抵抗調整を目的として、カーボンブラックやカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を分散することができる。

10

【0242】

抵抗制御層2cもまた塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0243】

前記抵抗制御層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ (・cm)の範囲であることが好ましい。

【0244】

また、膜厚は、10乃至1000μmであることが好ましい。より好ましくは、10乃至750μmである。

【0245】

本発明における体積抵抗率の測定は、JIS K 6911に準じて行ったものである。

20

【0246】

図2において、2fは帯電ローラクリーニング部材であり、本例では可撓性を持つクリーニングフィルムである。このクリーニングフィルム2fは帯電ローラー2の長手方向に対し平行に配置され且つ同長手方向に対し一定量の往復運動をする支持部材2gに一端を固定され、自由端側近傍の面において帯電ローラー2と接触ニップを形成するよう配置されている。支持部材2gがプリンターの駆動モーターによりギア列を介して長手方向に対し一定量の往復運動駆動されて帯電ローラー表面層2dがクリーニングフィルム2fで摺擦される。これにより帯電ローラー表面層2dの付着汚染物(微粉トナー、外添剤など)の除去がなされる。

30

【0247】

c) 情報書き込み手段

3は帯電処理された感光ドラム1の面に静電潜像を形成する情報書き込み手段としては露光である。LEDアレイを用いる方法、半導体レーザーを用いる方法、液晶シャッタアレイを用いた方などがある。

【0248】

本例は半導体レーザーを用いたレーザービームスキャナである。画像読み取り装置等のホスト装置からプリンター側に送られた画像信号に対応して変調されたレーザー光を出力して回転感光ドラム1の一様帯電処理面を露光位置bにおいてレーザー走査露光L(イメージ露光)する。このレーザー走査露光Lにより感光ドラム1面のレーザー光で照射されたところの電位が低下することで、回転感光ドラム1面には走査露光した画像情報に対応した静電潜像が順次に形成されていく。

40

【0249】

d) 現像手段

4は感光ドラム1上の静電潜像に現像剤(トナー)を供給し静電潜像を可視化する現像手段としての現像装置(現像器)であり、本例は二成分磁気ブラシ現像方式の反転現像装置である。

【0250】

4aは現像容器、4bは非磁性の現像スリーブであり、この現像スリーブ4bはその外周面の一部を外部に露呈させて現像容器4a内に回転可能に配設してある。4cは非回転

50

に固定して現像スリーブ 4 b 内に挿設したマグネットローラ、4 d は現像剤コーティングブレード、4 e は現像容器に収容した二成分現像剤、4 f は現像容器内の底部側に配設した現像剤搅拌部材、4 g はトナーホッパーであり、補給用トナーを収容させてある。

【0251】

而して、回転する現像スリーブ 4 b の面に薄層としてコーティングされ、現像部 c に搬送された現像剤中のトナー分が、電源 S 2 によって印加される所定の条件の現像バイアスによる電界によって感光ドラム 1 面に静電潜像に対応して選択的に付着することで静電潜像がトナー画像として現像される。本例の場合は感光ドラム 1 面の露光明部にトナーが付着して静電潜像が反転現像される。

【0252】

現像部 c を通過した現像スリーブ 4 b 上の現像剤薄層は引き続く現像スリーブの回転に伴い現像容器 4 a 内の現像剤溜り部に戻される。

【0253】

現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e のトナー濃度を所定の略一定範囲内に維持させるために、現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e のトナー濃度が不図示の例えは光学式トナー濃度センサーによって検知され、その検知情報に応じてトナーホッパー 4 g が駆動制御されて、トナーホッパー内のトナーが現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e に補給される。二成分現像剤 4 e に補給されたトナーは搅拌部材 4 f により搅拌される。

【0254】

e) 転写手段・定着手段

5 は転写装置であり、本例は転写ローラーである。この転写ローラー 5 は感光ドラム 1 に所定の押圧力をもって圧接させてあり、その圧接ニップ部が転写部 d である。この転写部 d に不図示の給紙機構部から所定の制御タイミングにて転写材（被転写部材、記録材）P が給送される。

【0255】

転写部 d に給送された転写材 P は、回転する感光ドラム 1 と転写ローラー 5 の間に挟持されて搬送され、その間、転写ローラー 5 に電源 S 3 からトナーの正規帶電極性である負極性とは逆極性である正極性の転写バイアス、本例では + 2 kV が印加されることで、転写部 d を挟持搬送されていく転写材 P の面に感光ドラム 1 面側のトナー画像が順次に静電転写されていく。

【0256】

転写部 d を通ってトナー画像の転写を受けた転写材 P は、回転感光ドラム 1 面から順次に分離されて定着装置 6（例えは熱ローラ定着装置）へ搬送されてトナー画像の定着処理を受けて画像形成物（プリント、コピー）として出力される。

【0257】

（2）クリーナーレスシステムおよびトナー帶電量制御

本例のプリンターはクリーナーレスであり、転写材 P に対するトナー画像転写後の感光ドラム 1 面に若干量残留する転写残トナーを除去する専用のクリーニング装置は具備されていない。転写後の感光ドラム 1 面上の転写残トナーは引き続く感光ドラム 1 の回転に伴い帶電部 a、露光部 b を通って現像部 c に持ち運ばれて、現像装置 4 により現像兼クリーニング（回収）される（クリーナーレスシステム）。

【0258】

本実施例においては現像装置 4 の現像スリーブ 4 b は前述したように現像部 c において、感光ドラム 1 面の進行方向とは逆方法に回転させており、これは感光ドラム 1 上の転写版トナーの回収に有利である。

【0259】

感光ドラム 1 面上の転写残トナーは露光部 b を通るので露光工程はその転写残トナー上からなされるが、転写残トナーの量は少ないため、大きな影響は現れない。

【0260】

ただ前述のように、転写残トナーには帶電極性が正規極性のもの、逆極性のもの（反転

10

20

30

40

50

トナー)、帯電量が少ないものが混在しており、その内の反転トナーや帯電量が少ないトナーが帯電部aを通過する際に帯電ローラー2に付着することで帯電ローラーが許容以上にトナー汚染して帯電不良を生じることになる。

【0261】

また、感光ドラム1面上の転写残トナーの現像装置3による現像兼回収を効果的に行わせるためには、現像部cに持ち運ばれる感光ドラム上の転写残トナーの帯電極性が正規極性であり、かつその帯電量が現像装置によって感光ドラムの静電潜像を現像できるトナーの帯電量であることが必要である。反転トナーや帯電量が適切でないトナーについては感光ドラム上から現像装置に除去・回収できず、不良画像の原因となってしまう。

【0262】

そこで本実施例においては、転写部dよりも感光ドラム回転方向下流側で、帯電部aよりも感光ドラム回転方向上流側の位置において、転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えるためのトナー帯電量制御手段7を設けている。

【0263】

転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えることにより、さらに下流に位置する帯電部aで、該転写残トナーの上から感光ドラム1面上を帯電処理する際に、感光ドラム1への鏡映力が大きくなり、転写残トナーの帯電ローラー2への付着を防止するのである。

【0264】

次に現像工程における転写残トナーの回収について述べる。

【0265】

現像装置4は上述したとおりで、現像を行う際に転写残トナーを清掃するクリーナーレス方式である。

【0266】

感光ドラム1上の転写残トナーが現像装置4に回収されるためのトナー帯電量は、前記現像剤帯電量制御手段で帯電処理されたときの帯電量の絶対値よりも小さい絶対値の帯電量にすることが必要である。これはいわゆる除電であり、転写残トナーの帯電量が高いとドラムとの親和力の方が勝り、現像装置4に回収されなくなり、画像欠陥を生じることによる。

【0267】

しかしながら、上述したように帯電ローラー2へのトナー付着を防止するために、トナー帯電量制御手段7によって負極性に大きく帯電された転写残トナーを、現像装置4において回収させるためには、除電を行う必要がある。その除電は帯電部aでなされる。即ち、帯電ローラー2には前記したように1000Hz、1400Vの交流電圧が印加されていることにより、転写残トナーは交流除電されるのである。また、帯電ローラー2への印加交流電圧の調整により帯電部aを通過後のトナー帯電量を交流除電で調整することができる。現像工程においては、トナーが現像されるべきではない感光ドラム1上の転写残トナーは、上記の理由で現像装置4に回収される。

【0268】

かくして、転写部dから帯電部aへ持ち運ばれる感光ドラム1上の転写残トナーのトリボを、電源S4に接続されたトナー帯電量制御手段7で正規極性である負極性に揃えて帯電処理することで転写残トナーの帯電ローラー2への付着を防止しつつ、帯電ローラー2で感光ドラム1を所定の電位に帯電すると同時に、上記のトナー帯電量制御手段7で正規極性である負極性に帯電処理された転写残トナーの帯電量を、現像装置4によって感光ドラムの静電潜像を現像できる適切な帯電量に制御することで現像装置での転写残トナーの回収も効率的になされるもので、これにより、帯電不良や不良画像がなく、しかもクリーナーレスシステムのメリットを生かした画像形成装置を提供できる。

【0269】

(実施例)

本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明するが、これは本発明になんら限

10

20

30

40

50

定するものではない。

【0270】

以下にキャリアの製造方法について説明する。

【0271】

(磁性キャリアの製造例1)

水媒体中にフェノール／ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー100質量部に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25μmのマグネタイト粒子600質量部、0.6μmのヘマタイト粒子400質量部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性体分散型コートキャリア芯材1(体積基準の50%径33μm、飽和磁化38A m²/kg)を得た。

10

【0272】

一方、トルエン20質量部、ブタノール20質量部、水20質量部、氷40質量部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながらCH₃SiCl₃1.5モルと(CH₃)₂SiCl₂1.0モルとの混合物40質量部を加え、更に30分間攪拌した後、60で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固体分10%のシリコーンワニスを調製した。

【0273】

このシリコーンワニスにシロキサン固体分100質量部に対して2.0質量部のイオン交換水および2.0質量部の下記硬化剤(1)、1.0質量部の下記アミノシランカップリング剤(2)および、5.0質量部の下記アミノシランカップリング剤(3)を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。この溶液Iを塗布機(岡田精工社製:スピラコータ)により、前述のキャリア芯材100質量部に、樹脂コート量が1質量部となるように塗布し、コートキャリア1を得た。

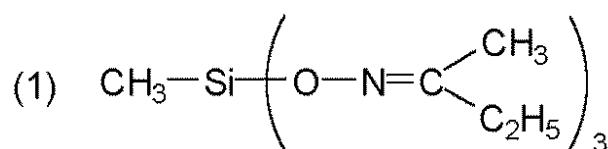
20

【0274】

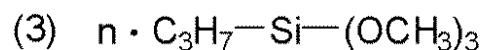
このキャリアは体積基準の50%径が33μmであり、50%径の2/3以下の粒径(2D/3)の粒子の含有量が3.2体積%であり、SF-1の値は113であった。さらに比抵抗が7×10¹³·cmであり、飽和磁化が41A m²/kgであった。

【0275】

【化2】



30



40

【0276】

(磁性キャリアの製造例2)

製造例1において、フェノール／ホルムアルデヒドモノマーの比を(45:55)に変更してキャリア芯材を製造し、そして得られたキャリア芯材を分級する以外は同様にしてキャリアの製造を行った。体積基準による50%径が13μmのコートキャリア2を得た。

【0277】

(磁性キャリアの製造例3)

製造例1において、フェノール／ホルムアルデヒドモノマーの比を(55:45)に変更してキャリア芯材を製造し、そして得られたキャリア芯材を分級する以外は同様にして

50

キャリアの製造を行った。体積基準による 50% 径が 70 μm のコートキャリア 3 を得た。

【0278】

(磁性キャリアの製造例 4)

MgO 15 質量部、MnO 10 質量部、Fe₂O₃ 75 質量部を使用して微粒化した後、水を添加し造粒した後、1200 にて焼成し、体積基準による 50% 径が 33 μm で、50% 径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 9.4 体積% のフェライトキャリア芯材を得た。

【0279】

上記芯材に、製造例 1 と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア 4 を得た。このキャリアの SF - 1 の値は 126 であった。さらに比抵抗が $3 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ であり、飽和磁化が $57 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

【0280】

(磁性キャリアの製造例 5)

製造例 4 で得られたフェライトキャリア芯材を分級し、体積基準による 50% 径が 38 μm で、50% 径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 4.1 体積% のフェライトキャリア芯材を得た。上記芯材に、製造例 1 と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア 5 を得た。

【0281】

(磁性キャリアの製造例 6)

製造例 4 で得られたフェライトキャリア芯材を粉碎、分級し、体積基準による 50% 径が 36 μm で、50% 粒径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 4.2 体積% のフェライトキャリア芯材を得た。

【0282】

上記芯材に、製造例 1 と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア 6 を得た。このキャリアの SF - 1 の値は 139 であった。

【0283】

(磁性キャリアの製造例 7)

製造例 1 において、マグネタイト 200 質量部、ヘマタイト 800 質量部に変更すること以外は同様にして、コートキャリア 7 を得た。

【0284】

このキャリアは体積基準による 50% 径が 36 μm であり、50% 径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 4.4 体積% であり、SF - 1 の値は 115 であった。さらに比抵抗は $2 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ であり、飽和磁化は $18 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

【0285】

(磁性キャリアの製造例 8)

製造例 1 において、溶液 I にカーボンブラックを 1% 含有させること以外は同様にして、コートキャリア 8 を得た。

【0286】

このキャリアは体積基準による 50% 径が 34 μm であり、50% 径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 3.9 体積% であり、SF - 1 の値は 118 であった。さらに比抵抗は $8 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ であり、飽和磁化は $47 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

【0287】

(磁性キャリアの製造例 9)

製造例 1 において、マグネタイトを 1000 質量部とし、ヘマタイトを用いないように変更すること以外は同様にして、コートキャリア 9 を得た。

【0288】

このキャリアは体積基準による 50% 径が 38 μm であり、50% 径の 2/3 以下の粒径 (2D/3) の粒子の含有量が 4.4 体積% であり、SF - 1 の値は 116 であった。さらに比抵抗は $5 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ であり、飽和磁化は $102 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

10

20

30

40

50

。

【0289】

上記得られたコートキャリア1～9の物性を表2に示す。

【0290】

【表2】

	体積基準による 50%径 (μm)	2D/3以下の 粒子含有量 (体積%)	SF-1	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1000/4 π における 磁化の強さ (Am^2/kg)
コートキャリア1	33	3.2	113	7×10^{13}	41
コートキャリア2	13	4.7	112	2×10^{14}	40
コートキャリア3	70	4.4	115	5×10^{13}	43
コートキャリア4	33	9.4	126	3×10^{12}	57
コートキャリア5	38	4.1	126	3×10^{12}	57
コートキャリア6	36	4.2	139	2×10^{12}	57
コートキャリア7	36	4.4	115	2×10^{16}	18
コートキャリア8	34	3.9	118	8×10^6	47
コートキャリア9	38	4.4	116	5×10^{14}	102

【0291】

以下に、帯電ローラーの製造方法を説明する。

【0292】

(帯電ローラーの製造例1)

EPDM100質量部に対し、導電性カーボンブラック40質量部、パラフィンオイル50質量部と発泡剤、架橋剤及びその他の配合剤を適量添加、混練し、導電性コンパウンド1を作製した。次に、直径6mmのステンレス製芯金に前記コンパウンドを加硫成形した後、外径を研磨し、厚さ3mmの発泡体である弹性層1を作製した。

【0293】

次に、エーテル系熱可塑性ウレタンエラストマー(アスカーキューブ硬度:62)10質量部に導電性カーボンブラック14.5質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い180度10分間溶融混練した。更に冷却後、粉碎機にて粉碎した後、単軸押出機を用いてペレット化した。

【0294】

このペレットを押出機を用いて、内径が10.5mm、肉厚500 μm のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブAと呼称する。

【0295】

更に、同じペレットを用いて、熱プレスにより直径5mm、厚み3mmの円板状シートを作製し、前記弹性層1の軟化剤であるパラフィンオイルに7日間浸漬放置した。このシートで放置前後の重量変化率及び体積抵抗率を測定したところ、重量変化率は0.03%であり、体積抵抗率は放置前で $1.9 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 、放置後で $2.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ と殆ど変化はなかった。

【0296】

これとは別に、エチレンブチレンゴム分子鎖の片端にポリスチレン分子鎖、もう逆端にオレフィン結晶が共有結合で結び付いた熱可塑性エラストマー(アスカーキューブ硬度:62)100質量部の導電性カーボンブラック14質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い200度10分間溶融混練した。更に冷却後、粉碎機にて粉碎した後、単軸押出機を用いてペレット化した。更に、このペレットを押出機を用いて、内径が11.5mm、肉厚200 μm のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブBと呼称する。

【0297】

10

20

30

40

50

続いて、チューブAにエアーを吹き込み外径を拡大しつつ、弹性層1を挿入してチューブを被覆した後、チューブBをその外側に同様の方法で被覆して帯電ローラー1を得た。

【0298】

得られた帯電ローラー1の各特性は以下の通りであった。

電気抵抗値：

L / L 環境 (温度 15 、湿度 10 %) 1 . 2 × 10⁶

H / H 環境 (温度 32.5 、湿度 80 %) 1 . 0 × 10⁶

表面硬度 (アスカーカー C) : 62 度

電気抵抗値は、帯電ローラーの外周に 10 mm 幅のアルミニウム箔を密着させて巻き付け、芯金とアルミ箔間に直流電圧 250 V を印加し、抵抗計 HOKI 3119 DIGITAL M HITESTER (日置電機製) を使用して測定した値である。

【0299】

表面硬度 (アスカーカー C) は、アスカーカー C ゴム硬度計 (高分子計器 (株) 社製) を用いて行い、5 点平均で数値を求めたものである。なお、測定は片側 500 g 荷重で測定する。

【0300】

(帯電ローラーの製造例 2)

製造例 1 において、チューブ A に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 25 度、チューブ B に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 25 度とする以外は同様にして、帯電ローラー 2 を得た。

【0301】

(帯電ローラーの製造例 3)

製造例 1 において、チューブ A に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 86 度、チューブ B に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 86 度とする以外は同様にして、帯電ローラー 3 を得た。

【0302】

(帯電ローラーの製造例 4)

製造例 1 において、チューブ A に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 35 度、チューブ B に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 35 度とする以外は同様にして、帯電ローラー 4 を得た。

【0303】

(帯電ローラーの製造例 5)

製造例 1 において、チューブ A に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 77 度、チューブ B に使う熱可塑性エラストマーのアスカーカー C 硬度を 77 度とする以外は同様にして、帯電ローラー 5 を得た。

【0304】

以下に、本発明に使用される無機微粉体の製造方法について説明する。

【0305】

(無機微粉体の製造例 1)

ヘキサメチルジシラザン 10 質量部およびポリジメチルシロキサン (商品名 : KF-96-50cs 、信越化学工業社製) 15 質量部を含有するヘキサン溶液に、気相酸化および高温焼成によって得られた市販のシリカ微粒子アエロジル #90 (日本アエロジル社製) 100 質量部を加え、250 °C で疎水化処理を行い、処理後にピンミルを用いて周速 50 m / 秒の条件で解碎処理を行い、更にコアンダ効果を利用した分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末 (1) (一次粒子の個数平均長径 40 nm 、実測 BET 比表面積 6.4 m² / g) を得た。得られたシリカ微粉末 (1) に対して、レーザー回折型粒度分布計によって測定した体積基準粒度分布のチャートを図 8 に示す。

【0306】

(無機微粉体の製造例 2)

製造例 1 に比べやや低温にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例 1 と同様の疎水化処理を行い、さらに解碎処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微

10

20

30

40

50

粉末(3)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積72m²/g)を得た。

【0307】

(無機微粉体の製造例3)

製造例1に比べやや高温にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、さらに解碎処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(4)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積68m²/g)を得た。

【0308】

(無機微粉体の製造例4)

製造例1と同様に原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、さらに解碎処理のみを行い、シリカ微粉末(5)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積78m²/g)を得た。

【0309】

(無機微粉体の製造例5)

製造例1と同様に原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、さらに分級処理のみを行い、シリカ微粉末(6)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積59m²/g)を得た。

【0310】

(無機微粉体の製造例6)

製造例1と同様に原体シリカを製造し、疎水化処理を行わず、シリカ微粉末(7)(一次粒子の個数平均長径55nm、実測BET比表面積65m²/g)とした。

【0311】

(無機微粉体の製造例7)

製造例2に比べやや低温にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、さらに分級処理のみを行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(8)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積72m²/g)を得た。

【0312】

(無機微粉体の製造例8)

製造例3に比べやや高温にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、さらに分級処理のみを行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(9)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積76m²/g)を得た。

【0313】

(無機微粉体の製造例9)

製造例3と同様に原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理を行い、解碎処理や分級処理を行わずシリカ微粉末(10)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積51m²/g)を得た。

【0314】

(無機微粉体の製造例10)

製造例1に比べ1次粒径のやや大きな原体シリカを製造し、その後得られた原体シリカ微粒子100部に対して、ジメチルポリシロキサン(商品名:KF-96-50cs、信越化学工業社製)15部のみにより疎水化処理を行い、処理後に解碎処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(11)(一次粒子の個数平均長径60nm、実測BET比表面積35m²/g)を得た。

【0315】

(無機微粉体の製造例11)

製造例3に比べ更に高温(350以上)にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理、解碎処理および分級処理を行い、シリカ微粉末(12)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積25m²/g)を得た。

【0316】

10

20

30

40

50

(無機微粉体の製造例12)

製造例2に比べ更に低温(200未満)にて焼成処理を行い原体シリカを製造し、その後製造例1と同様の疎水化処理、解碎処理および分級処理を行いシリカ微粉末(13)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積130m²/g)を得た。

【0317】

(無機微粉体の製造例13)

製造例1と同様に原体シリカを製造し、その後得られた原体シリカ微粒子100部に対して、ヘキサメチルジシラザン10部およびジメチルポリシロキサン(商品名:KF-96-50cs、信越化学工業社製)2部により疎水化処理を行い、処理後に解碎処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(14)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積84m²/g)を得た。

【0318】

(無機微粉体の製造例14)

製造例1と同様に原体シリカを製造し、その後得られた原体シリカ微粒子100部に対して、ヘキサメチルジシラザン10部およびジメチルポリシロキサン(商品名:KF-96-50cs、信越化学工業社製)38部により疎水化処理を行い、処理後に解碎処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末(15)(一次粒子の個数平均長径40nm、実測BET比表面積57m²/g)を得た。

【0319】

以下に、トナーの製造方法について説明する。

【0320】

(トナーの製造例1)

高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水910質量部とポリビニルアルコール1質量部を添加し回転数を12000回転に調整し、60に加温せしめ分散剤系とした。

【0321】

一方、分散質系としては、以下のものを用いた。

スチレン单量体	165質量部
n-ブチルアクリレート单量体	35質量部
フタロシアニン顔料(C.I.Pigment Blue 15:3)	10質量部
飽和ポリエステル樹脂(ビスフェノールAプロピレンオキサイドとテレフタル酸との縮重合物、Mw10000、Mn6000、酸価10mgKOH/g、ガラス転移点70)	10質量部
ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	3質量部
ジビニルベンゼン	0.2質量部
低軟化点物質(パラフィンワックスMw=1200, Mn=750, Mw/Mn=1.6)	30質量部

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)5質量部を添加した分散物を、上記分散媒中に投入し回転数を維持しつつ12分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を代え内温を65に昇温させ50回転で重合を10時間継続した。

【0322】

重合終了後スラリーを冷却し、水洗、乾燥をしてシアントナー粒子(1)を得た。得られたシアントナー粒子(1)をコールターカウンターにより粒度分布を測定したところ、重量平均粒径は6.8μmであった。

【0323】

得られたシアントナー粒子(1)100質量部に対し、

- シリカ微粉体(1)[平均一次粒径40nm、BET比表面積64m²/g]

0.6質量部

- ポリジメチルシロキサンにより疎水化処理を行ったシリカ微粒子(2)[平均一次粒径

10

20

30

40

50

13 nm、BET比表面積135m²/g] 0.3質量部
 ・ヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行った酸化チタン微粒子(1) [平均一次粒径30nm、BET比表面積110m²/g] 0.3質量部
 を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)を用いて拡散しシアントナー(1)を得た。
 得られたシアントナー(1)の処方及び物性を表3及び4に示す。

【0324】

(トナーの製造例2~17)

製造例1におけるシアントナー(1)において、それぞれ表3及び4に示すように、使用するシリカ微粉体の種類及び/又は添加量を変更し、シアントナー(2)~(17)を得た。得られたシアントナー(2)~(17)の処方及び物性を表3及び4に示す。 10

【0325】

(トナーの製造例18)

スチレン-2-エチルヘキシリカルアクリレート-ジビニルベンゼン共重合体(ガラス転移点65) 100質量部

フタロシアニン顔料(C.I.Pigment Blue 15:3) 7質量部

飽和ポリエステル樹脂(ビスフェノールAプロピレンオキサイドとテレフタル酸との縮重合物、Mw10000、Mn6000、酸価10mgKOH/g、ガラス転移点65) 5質量部

ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1質量部
 低軟化点物質(パラフィンワックス、Mw=1200, Mn=750, Mw/Mn=1.6) 8質量部 20

上記混合物をヘンシェルミキサーで予備混合し、二軸押出混練機により温度130にて溶融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で粉碎した。これを分級してシアントナー粒子(2)を得た。得られたシアントナー粒子(2)の平均円形度は0.937であった。

【0326】

このシアントナー粒子(2)に対し、製造例1と同様に外添を行いシアントナー(18)を得た。得られたシアントナー(18)の処方及び物性を表3及び4に示す。

【0327】

(トナーの製造例19)

製造例18におけるシアントナー粒子(2)に対して、羽根が回転して機械式に処理を行う形式の表面処理装置を用いて球形化処理を行いシアントナー粒子(3)を得た。得られたシアントナー粒子(3)の平均円形度は0.955であった。 30

【0328】

このシアントナー粒子(3)に対し、製造例1と同様に外添を行いシアントナー(19)を得た。得られたシアントナー(19)の処方及び物性を表3及び4に示す。

【0329】

(トナーの製造例20)

フタロシアニン顔料に替えて、着色剤としてマゼンタ着色剤(C.I.ピグメントレッド122)、イエロー着色剤(C.I.ピグメントイエロー93)、またはブラック着色剤(グラフトカーボンブラック)を使用することを除いて、製造例1と同様にしてマゼンタトナー(1)、イエロートナー(1)およびブラックトナー(1)を調製した。 40

【0330】

(トナーの製造例21)

製造例1で得られたシアントナー粒子(1)100質量部に対し、
 市販のシリカ微粉体R972[日本エアロジル社製;平均一次粒径15nm、BET比表面積130m²/g] 0.6質量部

ヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行った酸化チタン微粒子(1) [平均一次粒径30nm、BET比表面積110m²/g] 0.6質量部
 を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)を用いて拡散しシアントナー(20)を得 50

た。得られたシアントナー(20)の処方及び物性を表3及び4に示す。

【0331】

また、使用したシリカ微粉体のレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布を図9に示す。

【0332】

(トナーの製造例22)

製造例1で得られたシアントナー粒子(1)100質量部に対し、

・市販のシリカ微粉体RX200[日本エロジル社製;平均一次粒径12nm、BET比表面積145m²/g] 0.6質量部

・ヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行った酸化チタン微粒子(1)[平均一次粒径30nm、BET比表面積110m²/g] 0.6質量部

を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)を用いて拡散しシアントナー(21)を得た。得られたシアントナー(21)の処方及び物性を表3及び4に示す。

【0333】

また、使用したシリカ微粉体のレーザー回折型粒度分布計による体積基準粒度分布を図10に示す。

【0334】

【表3】

トナ一粒子		外添剤(A)											
トナ-No.	トナ一 重量 平均 粒径 (μm)	トナ一 粒子 平均 円形度 (μm)	種類	一次 粒子 径 (nm)	BET 比表面積 (m^2/g)	添 加 量 (部)	0.04 μm 以上 未満 (体積%)	200 μm 以上 未満 (体積%)	1 μm 以上 未満 (体積%)	レーザー 式粒度計 体積平均 径(μm)	オイル 處理量 (部/ 100部)	0.04 μm 以上1 μm 未満 の最大 ビーグ粒径 (μm)	
シアントナ-1	6.8	0.978	シリカ(0)	40	64	0.6	42.5	8.3	15	8	15	0.13	16.4
シアントナ-2	6.8	0.978	シリカ(3)	40	72	0.6	16.8	9.1	17	9	15	0.12	18.0
シアントナ-3	6.8	0.978	シリカ(4)	40	68	0.6	74.2	7.6	14	7	15	0.16	16.4
シアントナ-4	6.8	0.978	シリカ(5)	40	78	0.6	67.4	6.9	3	5	15	0.13	15.0
シアントナ-5	6.8	0.978	シリカ(6)	40	59	0.6	35.7	14.2	38	11	15	0.14	19.8
*シアントナ-6	6.8	0.978	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
*シアントナ-7	6.8	0.978	シリカ(7)	55	65	0.6	62.7	13.7	23	18	-	0.15	18.0
*シアントナ-8	3.8	0.975	シリカ(8)	40	72	0.6	5.7	17.6	19	9	15	0.14	19.8
*シアントナ-9	11.5	0.974	シリカ(9)	40	76	0.6	91.4	10.6	14	8	15	0.13	18.0
*シアントナ-10	6.8	0.978	シリカ(10)	40	51	0.6	38.2	36.5	27	11	15	0.14	31.5
シアントナ-11	6.8	0.978	シリカ(11)	60	35	0.6	27.1	10.4	21	14	15	0.17	18.0
シアントナ-12	6.8	0.978	シリカ(12)	40	25	0.6	35.9	11.7	23	16	15	0.13	19.8
シアントナ-13	6.8	0.978	シリカ(13)	40	130	0.6	53.6	5.4	7	4	15	0.12	15.0
シアントナ-14	6.8	0.978	シリカ(14)	40	64	0.04	42.5	8.3	15	8	15	0.13	16.4
シアントナ-15	6.8	0.978	シリカ(15)	40	64	1.2	42.5	8.3	15	8	15	0.13	16.4
シアントナ-16	6.8	0.978	シリカ(16)	40	84	0.6	63.4	6.1	13	0.07	2	0.12	15.0
シアントナ-17	6.8	0.978	シリカ(17)	40	57	0.6	22.5	15.2	22	29	38	0.17	19.8
シアントナ-18	6.8	0.937	シリカ(18)	40	64	0.6	42.5	8.3	15	7	15	0.13	16.4
シアントナ-19	6.8	0.955	シリカ(19)	40	64	0.6	42.5	8.3	15	7	15	0.13	16.4
*シアントナ-20	6.8	0.978	R972	15	130	0.6	28.6	48.9	100	30	-	0.14	41.7
*シアントナ-21	6.8	0.978	RF200	12	145	0.6	0	86.3	190	87	-	無し	26.2

トナ-No.中、*印は比較用トナー

【表4】

トナーNo.	外添剤 (B)				他の外添剤			
	種類	一次 粒子径 (nm)	BET 比表面積 (m ² /g)	添加量 (部)	外添剤種	一次 粒子径 (nm)	BET 比表面積 (m ² /g)	添加量 (部)
シアントナー1	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー2	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー3	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー4	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー5	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー6	シリカ(2)	13	135	0.6	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー7	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー8	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー9	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー10	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー11	アルミナ(1)	70	55	0.6	—	—	—	—
シアントナー12	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー13	酸化チタン(2)	15	220	0.6	—	—	—	—
シアントナー14	シリカ(2)	13	135	2.2	—	—	—	—
シアントナー15	シリカ(2)	13	135	0.08	—	—	—	—
シアントナー16	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー17	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー18	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
シアントナー19	シリカ(2)	13	135	0.3	酸化チタン(1)	30	110	0.3
*シアントナー20	—	—	—	—	酸化チタン(1)	30	110	0.6
*シアントナー21	—	—	—	—	酸化チタン(1)	30	110	0.6
トナーNo. 中 *印は比較用トナー								

【0336】

(実施例1)

シアントナー1とコートキャリア1とをトナー濃度8%で混合してシアン二成分系現像剤1を作製した。

【0337】

次に、市販の複写機GP55(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改造し、現像スリーブとしては直径16mmのSUSスリーブをサンドblast処理によって表面形状を10点平均粗さ(Rz)=9.0に調整したものを使用した。

【0338】

また本例においてはトナー帯電制御手段7を装備しており、印加電圧は-800Vとした。帯電部材としては帯電ローラー31を用いている。この帯電ローラーは、像担持体(感光ドラム)36方向に付勢して感光ドラムの表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラムの回転に従動して回転する。感光ドラムと帯電ローラーとの圧接部が帯電部(帯電ニップ部)である。

【0339】

さらに本例において、帯電ローラーに対する帯電バイアス電圧44は直流電圧(Vdc)と交流電圧(Vac)とを重畠した振動電圧である。

【0340】

より具体的には、-500Vの直流電圧と、周波数1000Hz、ピーク間電圧Vp

10

20

30

40

50

p 1 4 0 0 V であり、波形が正弦波である交流電圧とを重畠した振動電圧であり、感光ドラム 3 6 の周面は - 5 0 0 V (暗部電位 V d) に一様に接触帶電処理される。

【 0 3 4 1 】

クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト 2 5 0 V 、カブリとの反転コントラスト - 1 5 0 V に設定し、非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し前述のシャンニ成分系現像剤 1 を使用し、高温高湿下 (H / H : 3 0 / 8 0 %) 、低温低湿下 (L / L : 1 5 / 1 0 %) で、画像面積比率 1 0 % のオリジナル原稿を用いて画出しを行つて、初期評価を行い、さらに、1 万枚の連続複写を行つた結果を表 5 及び 6 に示した。

【 0 3 4 2 】

表 5 及び 6 に示される如く、画質も良好で、連続複写による画像変化や部材汚染も小さく、トナー飛散も問題なく非常に良好な画像形成が行われた。 10

【 0 3 4 3 】

[現像性評価方法]

(画像濃度変化)

画像濃度はマクベス濃度計またはカラー反射濃度計 (例えは Color reflection densitometer X - R I T E 4 0 4 A manufac ture d by X - R i t e C o .) で測定する。

初期濃度と1万枚耐久後の濃度の差で評価する。

A : 0 . 1 % 以下。

B : 0 . 1 % を超え 0 . 2 % 以下。

C : 0 . 2 % を超え 0 . 3 % 以下。

D : 0 . 3 % を超える。

【 0 3 4 4 】

(カブリの測定)

カブリの測定は、 R E F L E C T O M E T E R M O D E L T C - 6 D S (東京電色社製) を用いて反射率を測定し、下記式により算出した。カブリ値は少ない方が良好である。尚、サンプルとしては、1万枚耐久後の画像を用いた。

カブリ (%) = (標準紙の反射率 ; %) - (サンプルの白べた部の反射率 ; %)

A : 1 . 2 % 以下。

B : 1 . 2 % を超え 1 . 6 % 以下。

C : 1 . 6 % を超え 2 . 0 % 以下。

D : 2 . 0 % を超える。

【 0 3 4 5 】

(帯電量変化)

帯電量変化は、現像容器内の現像剤の耐久初期及び1万枚通紙後の帯電量値の変化量を下記評価基準に基づいて評価した。

A : 变化量が耐久初期を基準として 1 0 % 以下。

B : 变化量が耐久初期を基準として 1 0 % を超え 1 5 % 以下。

C : 变化量が耐久初期を基準として 1 5 % を超え 2 0 % 以下。

D : 变化量が耐久初期を基準として 2 0 % を超える。

【 0 3 4 6 】

ここでトナーの帯電量は、トナー 2 質量部に対し、樹脂コーティングされたフェライトキャリア 9 8 質量部を混合したものを、常温常圧下に 2 4 時間放置後、やよい振とう機により 2 分間振とうした後、下記の要領で測定した。尚、この際に使用したフェライトキャリアとしては、 C u - Z n - F e の三元系のフェライトコア (F e 約 5 0 % 、 C u 約 1 0 % 、 Z n 約 1 0 %) に対して、ポリフッ化ビニリデンとスチレン - メチルメタクリレート共重合体を 5 0 : 5 0 の割合で混合したものを約 1 質量 % コートして作製し、 2 5 0 メッシュパス、 3 5 0 メッシュオングが 7 0 質量 % 以上になるようにしたものを使用した。

【 0 3 4 7 】

図 6 に、トナーのトリボ電荷量を測定する帯電量測定装置の説明図を示した。先ず、底 50

に 500 メッシュのスクリーン 113 のある金属製の測定容器 112 に、摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの混合物を 50 ~ 100 m¹ 容量のポリエチレン製のビンに入れ、5 ~ 10 分間手で振とうし、該混合物（現像剤）約 0.5 ~ 1.5 g を入れ、金属製のフタ 114 をする。このときの測定容器 112 全体の重量を秤り、その値を W_1 (g) とする。次に、吸引機 111（測定容器 112 と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口 117 から吸引し、風量調節弁 116 を調整して真空計 115 の圧力を 250 mmAq とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行ってトナーを吸引除去する。このときの電位計 119 の電位を V (ボルト) とする。ここで 118 は、コンデンサーであり、容量を C (μF) とする。次に、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 (mC/kg) は、上記で測定した値を用いて下式の如く計算される。

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

【0348】

（帯電ローラー汚れ）

帯電ローラー汚れは、ローラー表面及びハーフトーン画像を目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

- A : ローラー表面、画像ともに欠陥は全く認められない。
- B : 耐久後半、ローラー表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。
- C : 耐久後半、ローラー表面に汚れが若干認められ、画像にも若干の濃度ムラが生じている。
- D : 耐久後半、ローラー表面の汚れがひどく、画像にも濃度ムラが生じている。

【0349】

（転写効率）

転写効率は、1万枚通紙後の現像剤を図1に示す画像形成装置を用い、常温常湿条件 (N/N : 23.5 / 50%) 下、感光体に現像したトナー坪量に対する紙上に転写したトナー坪量の割合を下記評価基準に基づいて評価した。

- A : 90% 以上。
- B : 80% を超え 90% 未満。
- C : 70% を超え 80% 未満。
- D : 70% 未満。

【0350】

（ベタ均一性）

得られた転写紙上のベタ部画像は 5 点の濃度差で A、B、C、D と評価した。尚、サンプルとしては、1万枚耐久後の画像を用いた。

- A : 0.1% 以下。
- B : 0.1% を超え 0.2% 以下。
- C : 0.2% を超え 0.3% 以下。
- D : 0.3% を超える。

【0351】

（ドラム削れ）

ドラム削れは、1万枚耐久後のドラム表面及び画像を目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

- A : ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。
- B : 耐久後半、ドラム表面光沢の低下が若干認められるが、画像には現れない。
- C : 耐久後半、ドラム表面に傷が若干認められ、画像にも若干のスジが生じている。
- D : 耐久後半、ドラム表面に深い傷が認められ、画像にもスジが生じている。

【0352】

（ドラム融着）

ドラム融着は、1万枚耐久後のドラム表面及びベタ白画像を目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

10

20

30

40

50

- A : ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。
B : 耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。
C : 耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められ、画像にも若干の黒ポチが生ずる。
D : 耐久後半、ドラム表面の汚れがひどく、画像にも黒ポチが生ずる。

【0353】

(実施例2乃至19、及び、比較例1乃至7)

実施例1において、表5、6に示すようなナンバーのトナーとコートキャリアと帯電ローラーを使用すること以外は同様にして評価を行った。評価結果を表5、6に示す。

【0354】

(実施例20)

実施例1に変えてトナー帯電制御手段を取り外すこと以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5、6に示す。

10

【0355】

(実施例21)

実施例1に変えてトナー帯電制御手段を取り外し、クリーニングブレードを装着すること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5、6に示す。

【0356】

(実施例22及び23)

実施例1に変えて感光ドラムの最表面層樹脂をポリアリレート樹脂から表5、6に示す分子量のポリエステル樹脂にすること以外、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5、6に示す。

20

【0357】

(実施例24)

実施例1において、使用したシアン二成分系現像剤と同様にして、イエロートナー1を用いてイエロー二成分系現像剤、マゼンタトナー1を用いてマゼンタ二成分系現像剤、ブラックトナー1を用いてブラック二成分系現像剤をそれぞれ得た。上記4色の二成分系現像剤を図7に示す構成の画像形成装置を入れ、2万枚のフルカラー画出しを行ったところ、実施例1同様に良好な結果が得られた。

【0358】

なお、図7にしめす画像形成装置はキヤノン製フルカラー複写機CP2100の現像器を図1(実施例1)と同様のローラー帯電方式の現像器に変更し、さらに紙搬送ベルトをポリイミド製の中間転写ベルト8に変更したものである。8a、8bはテンションローラ、9は一次転写ブレード、10は二次転写ローラー、11は中間転写ベルトクリーナー、そして12は紙搬送ローラーを示している。

30

【0359】

【表5】

H/H No.	トナー No.	コード No.	キヤリア No.	帶電 ローラー ¹ 表面硬度	帶電 ローラー ² 表面硬度	感光ドラム最表面層 接着樹脂		クリー ¹ ニング ブレード 有無	トナー 帶電制御 手段 有無	1万枚 通紙後 カブリ	画像濃度 変化	帶電量 変化	帶電 ローラー ¹ 汚れ	帶電 ローラー ² 汚れ	転写 効率	転写 均一性	ドラム 削れ	ドラム 融着
						種類	分子量											
実施例 1	1	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	2	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	A	B	A	A	A	A	A
実施例 3	3	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例 4	4	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	A	B	A	B	A	A	A	A
実施例 5	5	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	A	A	B	A	A	B	B	B	B
実施例 6	11	1	4	35	ボリアリレート	150,000	無	有	B	C	B	B	C	C	B	B	B	B
実施例 7	12	1	5	77	ボリアリレート	150,000	無	有	A	A	B	A	B	A	B	B	B	B
実施例 8	13	7	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	A	C	C	A	C	A	C	A	C	C
実施例 9	14	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	C	B	C	B	B	B	B	B	B
実施例 10	15	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	C	A	A	A	B	C	C	C
実施例 11	16	8	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	C	B	B	C	B	B	B	B	C
実施例 12	17	9	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	C	C	C	B	C	C	B	B
実施例 13	18	4	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	A	B	C	C	B	C	C	C	C
実施例 14	19	5	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例 15	1	2	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	C	A	A	B	C	B	B	B
実施例 16	1	3	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	B	A	A	B	B	B	B	B
実施例 17	1	6	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	B	C	A	A	B	C	B	C	B
実施例 18	1	1	2	25	ボリエーステル	58,000	無	有	A	A	A	C	A	C	B	C	B	C
実施例 19	1	1	3	85	ボリエーステル	220,000	無	有	A	A	A	C	A	C	C	C	B	B
実施例 20	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	無	A	A	A	C	A	C	B	C	C	C
実施例 21	1	1	1	62	ボリアリレート	150,000	有	無	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例 22	1	1	1	62	ボリエーステル	58,000	無	有	A	A	A	B	C	B	C	B	C	B
実施例 23	1	1	1	62	ボリエーステル	220,000	無	有	A	A	A	B	B	B	C	B	C	B
比較例 1	6	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	0	A	C	A	D	B	A	A	A	A
比較例 2	7	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	A	A	C	B	B	B	B	B	D
比較例 3	8	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	D	D	C	D	C	B	C	C	C
比較例 4	9	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	C	C	C	C	B	B	D	D	D
比較例 5	10	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	C	C	C	C	B	B	D	D	D
比較例 6	20	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	D	D	C	D	C	B	C	C	C
比較例 7	21	1	1	62	ボリアリレート	150,000	無	有	B	D	D	C	D	C	B	D	D	D

【0360】

【表 6】

トナー No.	コード No.	キャリア No.	帶電 ローラー ¹ 表面硬度 No.	帶電 ローラー ² 表面硬度 No.	感光ドラム表面層 接着粘着		クリー ブレード 有無	トナー 帶電制御 手段 有無	画像濃度 変化	1万枚 通巻後 力アリ	帶電 変化	帶電 ローラー ¹ 汚れ	帶電 ローラー ² 汚れ	鉛写 効率	鉛写 均一性	ドラ ム削れ	ドラ ム融着
					種類	分子量											
実施例 1	1	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 2	2	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 3	3	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 4	4	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 5	5	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 6	11	1	4	35	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 7	12	1	5	77	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 8	13	7	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 9	14	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 10	15	1	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 11	16	8	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 12	17	9	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 13	18	4	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 14	19	5	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 15	1	2	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 16	1	3	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 17	1	6	1	62	ポリアリーポリマー	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 18	1	1	2	25	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 19	1	1	3	85	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 20	1	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	無	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 21	1	1	1	62	ポリエチル	150,000	有	無	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 22	1	1	1	62	ポリエチル	58,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 23	1	1	1	62	ポリエチル	220,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 1	6	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 2	7	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 3	8	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 4	9	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 5	10	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 6	20	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例 7	21	1	1	62	ポリエチル	150,000	無	有	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【図面の簡単な説明】

【0361】

【図1】本発明に適用されうる画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

【図2】本発明に適用されうる帶電ローラーの一例を示す概略説明図である。

【図3】本発明に適用されうる電子写真感光体の一例を示す概略説明図である。

【図4】本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図5】本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図6】摩擦帶電量を測定する装置の概略説明図である。

【図7】本発明に適用されうる画像形成方法を実施可能なフルカラー画像形成装置を示す

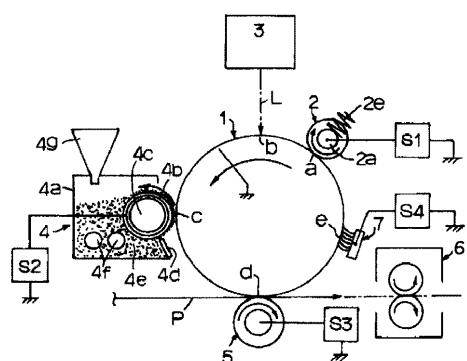
概略説明図である。

【図8】シリカ微粉体1の体積分布を示すチャートである。

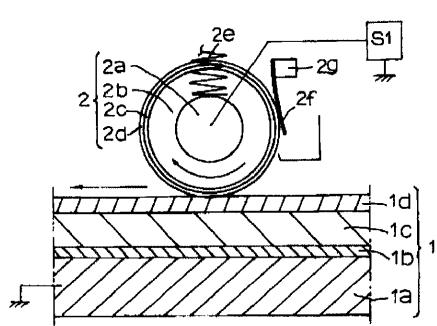
【図9】トナー製造例21で用いたシリカ微粉体の体積分布を示すチャートである。

【図10】トナー製造例22で用いたシリカ微粉体の体積分布を示すチャートである。

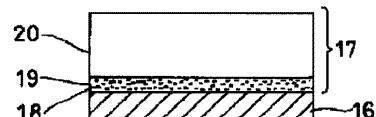
【図1】



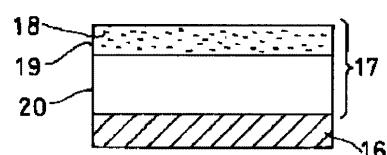
【図2】



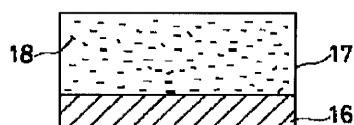
【図3】



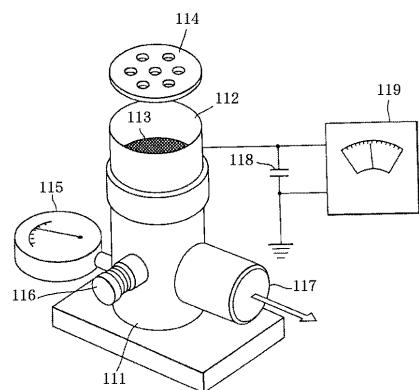
【図4】



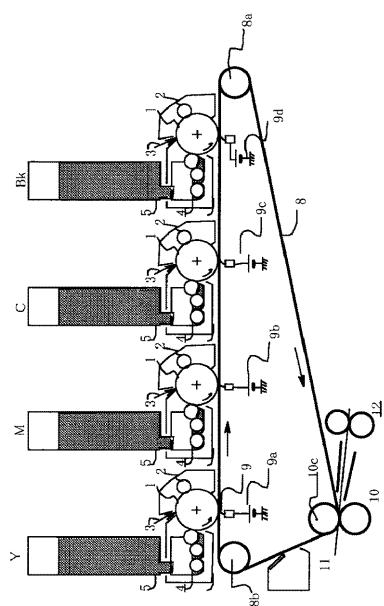
【図5】



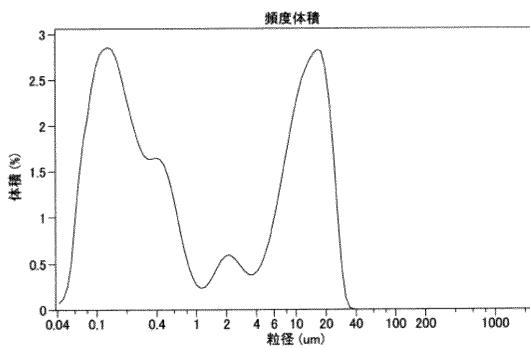
【図6】



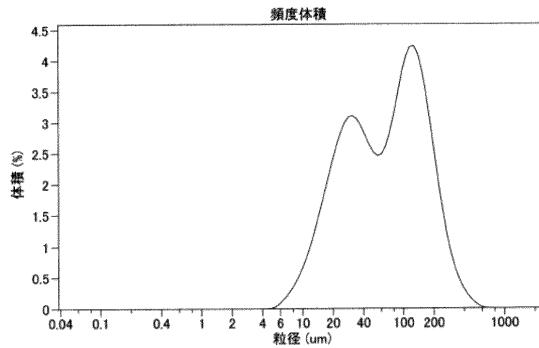
【図7】



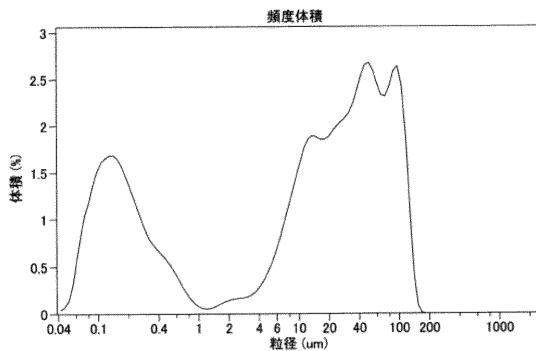
【図8】



【図10】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 野中 克之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 渡辺 俊太郎
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開平08-036271 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 08