

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-170627

(P2008-170627A)

(43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	GO3G 9/08	3 6 8	2 H 005
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	GO3G 9/08		2 H 068
<b>G03G 5/147 (2006.01)</b>	GO3G 9/08	3 6 5	2 H 077
<b>G03G 15/08 (2006.01)</b>	GO3G 9/08	3 2 1	2 H 171
<b>G03G 21/18 (2006.01)</b>	GO3G 5/147	5 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-2486 (P2007-2486)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂九丁目7番3号
(22) 出願日	平成19年1月10日 (2007.1.10)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	佐藤 修二 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

## (57) 【要約】

【課題】低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 2】

下式(1)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

$$\cdot \text{式(1)} \quad 0.2 \quad D_w / U_p \quad 0.8$$

[式(1)中、 $D_w$ は、示差熱分析により静電荷像現像用トナーを70から120へと10/minで昇温させた後に120から70へと10/minで降温させる加熱冷却プロセスにおいて、70から120へと加熱する過程で観察されるピークの基準線に対する温度幅を表し、 $U_p$ は、前記加熱冷却プロセスにおいて、120から70へと冷却する過程で観察されるピークの基準線に対する温度幅を表す。また、前記基準線とは、前記ピークの両側の裾野部分を同士を結んだ直線を意味する。]

10

## 【請求項 3】

結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とする静電荷像現像剤。

20

## 【請求項 4】

トナー像形成手段を少なくとも備えた画像形成装置に対して脱着可能であり、前記トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納し、

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とするトナーカートリッジ。

20

## 【請求項 5】

画像形成装置に対して脱着可能であり、

像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備え、

30

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【請求項 6】

前記像保持体の最表面を構成する層が、架橋構造を有するシロキサン系樹脂およびフェノール系樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂を含有することを特徴とする請求項5に記載のプロセスカートリッジ。

40

## 【請求項 7】

前記トナー像を転写した後の前記像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング手段と、

該クリーニング手段により回収されたトナーを前記現像剤用のトナーとして再利用するトナー再利用手段とをさらに含むことを特徴とする請求項5に記載のプロセスカートリッジ。

## 【請求項 8】

像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備え、

50

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とする画像形成装置。

**【請求項9】**

前記画像保持体の最表面を構成する層が、架橋構造を有するシロキサン系樹脂およびフェノール系樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂を含有することを特徴とする請求項8に記載の画像形成装置。

**【請求項10】**

前記トナー像を転写した後の前記画像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング手段と、

該クリーニング手段により回収されたトナーを前記現像剤用のトナーとして再利用するトナー再利用手段とをさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の画像形成装置。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、電子写真法により画像を形成するために用いられる静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置に関するものである。

**【背景技術】**

**【0002】**

近年の省エネルギー化への要求に対応するために、電子写真法を利用して画像を形成する複写機にもより省電力化が求められている。省電力化を図る上では、定着温度の低温度化が有効であるため、従来より低温で定着が可能なトナーが種々検討されてきている。

トナーの定着温度を低下させる一般的な方法としては、結着樹脂として融点の低い結晶性樹脂を用いることが知られている。例えば、結晶性ブロック構造と非結晶性ブロック構造とを有する重量平均分子量10000以上50000以下の結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを含み、非結晶性樹脂の分子量を結晶性樹脂の非結晶性ブロックの分子量の2倍以上としたトナー(特許文献1)や、結晶性樹脂を含み、トナー表面における全金属原子のうち、2価以上の金属原子の割合(A)と1価のアルカリ金属原子の割合(B)が、0.23

A/(A+B) 0.98であるトナー(特許文献2)、結晶性樹脂と体质顔料等の光沢制御剤とを含むトナー(特許文献3)などが挙げられる。

この結晶性樹脂を主成分として用いたトナーは、従来のトナーと比べて比較的低温で溶融するため、低温域での定着に適している。

**【特許文献1】特開2005-148554号公報**

**【特許文献2】特開2003-162093号公報**

**【特許文献3】特開2005-037545号公報**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0003】**

本発明は、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる静電荷像現像用トナー、並びに、これを用いた静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0004】**

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、  
請求項1に係わる発明は、

結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記ト

10

20

30

40

50

ナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が 5 % 以上 50 % 以下の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0005】

請求項 2 に係わる発明は、

下式 (1) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーである。

$$\cdot \text{式 (1)} \quad 0.2 \quad D_w / U_p \quad 0.8$$

[式 (1) 中、  $D_w$  は、示差熱分析により静電荷像現像用トナーを 70 から 120 へと 10 / min で昇温させた後に 120 から 70 へと 10 / min で降温させる加熱冷却プロセスにおいて、 70 から 120 へと加熱する過程で観察されるピークの基準線に対する温度幅を表し、  $U_p$  は、前記加熱冷却プロセスにおいて、 120 から 70 へと冷却する過程で観察されるピークの基準線に対する温度幅を表す。また、前記基準線とは、前記ピークの両側の裾野部分を同土を結んだ直線を意味する。]

10

【0006】

請求項 3 に係わる発明は、

結晶性樹脂と、離型剤と、2 倍以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光 X 線分析法により測定した前記 2 倍以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が 5 % 以上 50 % 以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とする静電荷像現像剤である。

【0007】

請求項 4 に係わる発明は、

トナー像形成手段を少なくとも備えた画像形成装置に対して脱着可能であり、前記トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納し、

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2 倍以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光 X 線分析法により測定した前記 2 倍以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が 5 % 以上 50 % 以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とするトナーカートリッジである。

20

【0008】

請求項 5 に係わる発明は、

画像形成装置に対して脱着可能であり、

像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備え、

30

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2 倍以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光 X 線分析法により測定した前記 2 倍以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が 5 % 以上 50 % 以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0009】

請求項 6 に係わる発明は、

前記像保持体の最表面を構成する層が、架橋構造を有するシロキサン系樹脂およびフェノール系樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂を含有することを特徴とする請求項 5 に記載のプロセスカートリッジである。

40

【0010】

請求項 7 に係わる発明は、

前記トナー像を転写した後の前記像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング手段と、

該クリーニング手段により回収されたトナーを前記現像剤用のトナーとして再利用するトナー再利用手段とをさらに含むことを特徴とする請求項 5 に記載のプロセスカートリッジである。

【0011】

請求項 8 に係わる発明は、

像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静

50

電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備え、

前記現像剤が、結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であるトナーを含むことを特徴とする画像形成装置である。

#### 【0012】

請求項9に係わる発明は、

前記像保持体の最表面を構成する層が、架橋構造を有するシロキサン系樹脂およびフェノール系樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂を含有することを特徴とする請求項8に記載の画像形成装置である。 10

#### 【0013】

請求項10に係わる発明は、

前記トナー像を転写した後の前記像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング手段と、

該クリーニング手段により回収されたトナーを前記現像剤用のトナーとして再利用するトナー再利用手段とをさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の画像形成装置である。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

以上に説明したように請求項1に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる静電荷像現像用トナーを提供することができる。 20

請求項2に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

請求項3に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる静電荷像現像剤を提供することができる。 30

請求項4に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できるトナーカートリッジを提供することができる。

請求項5に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できるプロセスカートリッジを提供することができる。

請求項6に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、長期に渡って画像を形成してもフィルミングの発生が抑制できるプロセスカートリッジを提供することができる。

請求項7に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、トナーをリサイクルさせながら長期に渡って画像を形成してもフィルミングの発生が抑制できるプロセスカートリッジを提供することができる。 40

請求項8に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、低温域での定着が可能であると共に、中温域から高温域で定着しても画像の光沢ムラを抑制できる画像形成装置を提供することができる。

請求項9に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、長期に渡って画像を形成してもフィルミングの発生が抑制できる画像形成装置を提供することができる。

請求項10に記載の発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、トナーをリサイクルさせながら長期に渡って画像を形成してもフィルミングの発生が抑制できる画像

10

20

30

40

50

形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

<静電荷像現像用トナー>

本実施形態の静電荷像現像用トナー（以下、「トナー」と称す場合がある）は、結晶性樹脂と、離型剤と、2価以上の価数を取りうる金属元素とを含むトナー母粒子を有し、ケイ光X線分析法により測定した前記2価以上の価数を取りうる金属元素の前記トナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率が5%以上50%以下の範囲内であることを特徴とする。なお、一般的にトナーは外添剤を含むが、ここで、本発明において「トナー母粒子」とは、外添剤以外のトナー成分、すなわちトナーを構成する粒子本体を意味する。以下の説明において、特にトナーを構成する粒子本体のみを指す場合はトナー母粒子と表現する。

10

【0016】

本実施形態のトナーは、結晶性樹脂を含むため低温域（80以上120以下の温度域）での定着が可能である。これは、結晶性樹脂が融点を有するために特定の温度における粘度の低下が大きく、定着時にトナーが加熱された際に、結晶性樹脂分子が熱的に活動を開始してから定着が可能となる温度域までの温度差を小さくすることができるためである。

20

【0017】

一方、結晶性樹脂を含む従来のトナーを用いて、中温域から高温域（125以上175以下の温度域）で定着を行うと、定着時における結晶性樹脂の粘性低下が著しくなるために、画像表面が平坦化して画像部分の光沢が高くなり、結果として画像形成面の光沢ムラが発生しやすい。

20

このため両面印刷などのように記録媒体表面に形成されたトナー像が片面印刷時と比べてより高温で加熱されてしまう場合に、結晶性樹脂を含む従来のトナーを用いると、光沢ムラが発生してしまう。加えて、トナー中に低融点の離型剤も含まれる場合には、定着時に結晶性樹脂と離型剤との相分離が起こりやすく、光沢ムラをより顕著にする。

【0018】

しかし、本実施形態のトナーは、トナー母粒子に2価以上の価数を取りうる金属元素も含まれるため、中温域から高温域で定着を実施しても画像の光沢ムラの発生が抑制できる。

30

この理由の詳細は不明であるが以下の通りであると推定される。すなわち、2価以上の価数を取りうる金属元素は、トナー母粒子内で結晶性樹脂や離型剤中に分散した状態で存在し、イオン架橋を形成するためトナー母粒子の弾性を高くすると共に、結晶性樹脂と離型剤との相溶性を向上させる。このため、中温域から高温域で定着を実施しても、定着時における結晶性樹脂の著しい粘性低下を防ぐと共に、結晶性樹脂と離型剤との相分離も抑制されるため、光沢ムラの発生が抑制できるものと考えられる。

【0019】

ここで、光沢ムラの発生を抑制するためには、トナー母粒子に含まれる2価以上の価数を取りうる金属元素の全元素の強度に対する含有率は5%以上であることが必要であり、10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましい。2価以上の価数を取りうる金属元素の含有率が5%未満の場合には、光沢ムラが発生してしまう。

40

なお、光沢ムラの発生を抑制する観点からは、トナー母粒子に含まれる2価以上の価数を取りうる金属元素の含有率は多い方が好ましいが、含有率が多すぎる場合には、トナー母粒子の見かけ上の融点が高くなり、低温域での定着が不可能となる。このため、トナー母粒子に含まれる2価以上の価数を取りうる金属元素の含有率は50%以下であることが必要であり、45%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましい。

【0020】

また、2価以上の価数を取りうる金属元素としては、結晶性樹脂や離型剤などのトナー母粒子中にイオンの状態で存在できるものであれば特に限定されない。なお、価数の上限

50

は特に限定されないが実用上は4価以下である。具体的には、以下の金属元素が利用できる。

2価の価数を取りうる金属元素としては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ni、Cu、Fe等の金属元素が挙げられ、本実施形態のトナーが後述する乳化重合凝集法を利用して作製される場合には、Ca、Mnを用いることが好ましい。

3価の価数を取りうる金属元素としては、例えば、B、Al、Ga、In、Ti等の金属元素が挙げられ、本実施形態のトナーが後述する乳化重合凝集法を利用して作製される場合には、Al、Tiを用いることが好ましい。

4価の価数を取りうる金属元素としては、例えば、Ge、Sn、Pb等の金属元素が挙げられ、本実施形態のトナーが後述する乳化重合凝集法を利用して作製される場合には、Snを用いることが好ましい。  
10

#### 【0021】

なお、トナー母粒子中への2価以上の価数を取りうる金属元素の添加方法は特に限定されないが、例えば、トナーの作製に用いる結晶性樹脂を重縮合反応などをを利用して重合する場合には、重合で利用するイオン性の金属含有触媒を利用することができます。また、後述する乳化重合凝集法によりトナーを作製する場合には、凝集剤として利用されるイオン性の金属含有化合物を利用することもできる。また、乳化重合凝集法以外の湿式製法を利用する場合は、造粒性を阻害しないのであれば、任意のタイミングで、トナー作製用の原料液にイオン性の金属含有化合物を添加することもできる。

#### 【0022】

2価以上の価数を取りうる金属元素のトナー母粒子中における全元素の強度に対する含有率の測定は、ケイ光X線分析法により行うことができる。トナー母粒子を測定するため、トナー1gをノニオン界面活性剤を含有したイオン交換水に超音波分散(25から出力60W、周波数20kHzを30分間加える)した後口別し、温風乾燥機で40に保って乾燥した後の粉体を用いた。前記粉体0.3gを直径10mmの円盤状に加圧成型しケイ光X線分析を行った。  
20

ケイ光X線測定の加速電圧は40kV、電流値は70mAで実施し、検出された全元素のNet強度の合計に対する2価以上の価数を取りうる金属元素の比率(百分率)を求めた。なおケイ光X線測定においては、原子番号の小さい水素からベリリウムは、原理的に測定することができないため、全元素に含まれるのは言うまでもない。

#### 【0023】

次に、本実施形態のトナーの構成材料や諸物性等について以下により詳細に説明する。

##### - 結着樹脂 -

本実施形態のトナーには結着樹脂として結晶性樹脂が必ず用いられる。また、必要に応じて非結晶性樹脂を併用することが特に好ましい。

なお、本発明において「結晶性樹脂」とは、示差走査熱量測定(DSC)において、明確な吸熱ピーク(吸熱ピークの半値幅が10以下であるピーク)を有するものを意味し、「非結晶性樹脂」とは、上記の明確なピークを有さないものを意味する。また、結晶性樹脂、非結晶性樹脂を問わず、結着樹脂の重量平均分子量は10000以上であることが特に好ましく、重量平均分子量は、通常、15000以上50000以下の範囲であることが好ましい。  
40

なお、結晶性樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、結晶性ビニル系樹脂等が利用でき、非結晶性樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂等が利用できる。以下、本発明で用いられる結着樹脂について、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とに分けて説明する。

#### 【0024】

##### - 結晶性樹脂 -

トナー母粒子中に含有される結晶性樹脂の含有量としては、2質量%以上30質量%以下の範囲内が好ましく、3質量%以上15質量%以下の範囲内がより好ましい。結晶性樹脂の含有量が2量%未満では、低温域での定着が困難となる場合がある。また、結晶性樹  
50

脂の含有量が 30 質量 % を超えると、特に中温域や高温域で定着を実施する場合に光沢ムラが発生しやすくなったり、フィルミングが発生しやすくなる場合がある。

#### 【0025】

結晶性樹脂の融点としては、45 以上 110 以下の範囲が好ましく、50 以上 100 以下の範囲がより好ましく、55 以上 90 以下の範囲が更に好ましい。

融点が 45 を下回ると、トナーの保存が困難になり、110 を超えると低温域での定着（以下、「低温定着性」と称する場合がある）が困難となる場合がある。なお結晶性樹脂の融点は、ASTM D 3418 - 8 に準拠した方法で求めたものを意味する。

#### 【0026】

また、結晶性樹脂の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、5000 以上であることが好ましく、7000 以上であることがより好ましい。数平均分子量 ( $M_n$ ) が、7000 未満であると、定着時にトナーが紙等の記録媒体の表面へしみ込んで定着ムラを生じたり、定着された画像の折り曲げに対する耐性が低下してしまう場合がある。

#### 【0027】

結晶性樹脂としては、既述したように結晶性ポリエステル樹脂や結晶性ビニル系樹脂等が利用できるが、定着時の紙への接着性や帶電性、上述した範囲を満たす融点が容易に得られる観点から結晶性ポリエステル樹脂を利用するすることが好ましく、特に所望の融点を有する樹脂が得られ易いことから脂肪族系の結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。

#### 【0028】

前記結晶性ビニル系樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等の長鎖アルキル、アルケニルの(メタ)アクリル酸エステルを用いたビニル系樹脂が挙げられる。尚、本明細書において、“(メタ)アクリル”なる記述は、“アクリル”および“メタクリル”的いずれをも含むことを意味するものである。

#### 【0029】

一方、前記結晶性ポリエステル樹脂は、カルボン酸(ジカルボン酸)成分と、アルコール(ジオール)成分とから合成されたものが利用できる。

以下、カルボン酸成分、およびアルコール成分について、さらに詳しく説明する。尚、本明細書において、「結晶性ポリエステル樹脂」とは、結晶性ポリエステル樹脂の主鎖に対して、他成分を 50 質量 % 以下の割合で共重合した共重合体も意味する。

#### 【0030】

上記カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸が望ましく、特に直鎖型のカルボン酸が望ましい。例えば、亜酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリレン酸、スベリン酸、アゼリン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸など、或いはその低級アルキルエステルや酸無水物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0031】

前記カルボン酸成分としては、前述の脂肪族ジカルボン酸成分のほか、二重結合を持つジカルボン酸成分、スルホン酸基を持つジカルボン酸成分等の構成成分が含まれていることが好ましい。尚、前記二重結合を持つジカルボン酸成分には、二重結合を持つジカルボン酸に由来する構成成分のほか、二重結合を持つジカルボン酸の低級アルキルエステルまたは酸無水物等に由来する構成成分も含まれる。また、前記スルホン酸基を持つジカルボン酸成分には、スルホン酸基を持つジカルボン酸に由来する構成成分のほか、スルホン酸基を持つジカルボン酸の低級アルキルエステルまたは酸無水物等に由来する構成成分も含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0032】

前記二重結合を持つジカルボン酸は、その二重結合を利用して樹脂全体を架橋させ得る点で、定着時のホットオフセットを防ぐために好適に用いることができる。このジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物等も挙げられる。これらの中でも、コストの点で、フマル酸、マレイン酸等が好ましい。

## 【0033】

前記スルホン酸基を持つジカルボン酸は、顔料等の色材の分散を良好にできる点で有効である。また、樹脂全体を水に乳化或いは懸濁して、粒子を作製する際にスルホン酸基があれば、後述するように、界面活性剤を使用しないで乳化或いは懸濁が可能である。このスルホン酸基を持つジカルボン酸としては、例えば、2-スルホテレタル酸ナトリウム塩、5-スルホイソタル酸ナトリウム塩、スルホコハク酸ナトリウム塩等が挙げられるがこれらに限定されない。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物等も挙げられる。これらの中でもコストの点で、5-スルホイソタル酸ナトリウム塩等が好ましい。  
10

## 【0034】

これらの脂肪族ジカルボン酸成分以外のカルボン酸成分（二重結合を持つジカルボン酸成分および／またはスルホン酸基を持つジカルボン酸成分）の、カルボン酸成分における含有量としては、1構成モル%以上20構成モル%が好ましく、2構成モル%以上10構成モル%がより好ましい。  
20

## 【0035】

前記含有量が、1構成モル%未満の場合には、着色剤として顔料を用いるとトナー母粒子中の顔料の分散性が悪化する場合がある。

また、乳化重合凝集法を利用してトナーを作製する場合に、分散液中の乳化粒子径が大きくなり、凝集によるトナー径の調整が困難となる場合がある。一方、20構成モル%を超えると、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下して、画像の保存性が悪くなる場合がある。また、乳化重合凝集法を利用してトナーを作製する場合に、分散液中の乳化粒子径が小さ過ぎて水に溶解し、ラテックスが生じない場合がある。尚、本発明において「構成モル%」とは、ポリエステル樹脂における各構成成分（カルボン酸成分、アルコール成分）を1単位（モル）したときの百分率を指す。  
30

## 【0036】

一方、前記アルコール構成成分としては脂肪族ジオールが望ましく、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール等が挙げられるが、この限りではない。

## 【0037】

前記アルコール成分は、脂肪族ジオール成分の含有量が80構成モル%以上であることが好ましく、必要に応じてその他の成分を含む。前記アルコール成分としては、前記脂肪族ジオール成分の含有量が90構成モル%以上であることがより好ましい。  
40

## 【0038】

前記含有量が、80構成モル%未満では、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下するため、耐トナーブロッキング性、画像保存性および、低温定着性が悪化してしまう場合がある。一方、必要に応じて含まれるその他の成分としては、二重結合を持つジオール成分、スルホン酸基を持つジオール成分等の構成成分が挙げられる。

## 【0039】

前記二重結合を持つジオールとしては、例えば、2-ブテン-1,4-ジオール、3-

50

ブテン - 1 , 6 - ジオール、4 - ブテン - 1 , 8 - ジオール等が挙げられる。一方、前記スルホン酸基を持つジオールとしては、例えば、1 , 4 - ジヒドロキシ - 2 - スルホン酸ベンゼンナトリウム塩、1 , 3 - ジヒドロキシメチル - 5 - スルホン酸ベンゼンナトリウム塩、2 - スルホ - 1 , 4 - ブタンジオールナトリウム塩等が挙げられる。

#### 【0040】

これらの直鎖型脂肪族ジオール成分以外のアルコール成分を加える場合（二重結合を持つジオール成分、および／または、スルホン酸基を持つジオール成分）の、アルコール成分における含有量としては、1構成モル%以上20構成モル%が好ましく、2構成モル%以上10構成モル%がより好ましい。前記含有量が、1構成モル%未満の場合には、顔料分散が不良となったり、乳化粒子径が大きくなり、凝集によるトナー径の調整が困難となる場合がある。一方、20構成モル%を超えると、ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が降下して、画像の保存性が悪くなったり、乳化粒子径が小さ過ぎて水に溶解し、ラテックスが生じない場合がある。10

#### 【0041】

前記結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としてはとくに制限はなくカルボン酸成分とアルコール成分を反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば、直接重縮合、エステル交換法等が挙げられ、モノマーの種類によって使い分けて製造する。前記酸成分とアルコール成分とを反応させる際のモル比（酸成分／アルコール成分）としては、反応条件等によっても異なるため、一概には言えないが、通常1／1程度である。20

#### 【0042】

前記結晶性ポリエステル樹脂の製造は、重合温度180以上230以下の範囲で行うことができ、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる。モノマーが、反応温度下で溶解または相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させてもよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合はあらかじめ相溶性の悪いモノマーと、そのモノマーと重縮合予定のカルボン酸成分またはアルコール成分とを縮合させておいてから主成分と共に重縮合させるとよい。

#### 【0043】

前記結晶性ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、例えば、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物、リン酸化合物、およびアミン化合物等が挙げられ、具体的には、以下の化合物が挙げられる。30

#### 【0044】

例えば、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、ギ酸スズ、シュウ酸スズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニール、酢酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、オチル酸ジルコニール、酸化ゲルマニウム、トリフェニルホスファイト、トリス(2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等の化合物が挙げられる。40

#### 【0045】

なお、低温定着性と、光沢ムラ抑制効果とを高いレベルで両立することがより容易となる観点から、以上に列挙した2価以上の価数を取りうる金属元素を含む触媒の中でも、酢酸カルシウム、酢酸マンガンを用いることが好適である。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

また、結晶性樹脂の融点、分子量等の調整の目的で上記の重合性単量体以外に、より短鎖のアルキル基、アルケニル基、芳香環等を有する化合物を使用することもできる。

具体例としては、例えば、ジカルボン酸の場合、コハク酸、マロン酸、シュウ酸等のアルキルジカルボン酸類、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ホモフタル酸、4,4'-ビ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、ジピコリン酸、ジニコチン酸、キノリン酸、2,3-ピラジンジカルボン酸等の含窒素芳香族ジカルボン酸類が挙げられ、ジオール類の場合、コハク酸、マロン酸、アセトンジカルボン酸、ジグリコール酸等の短鎖アルキルのジオール類が挙げられ、短鎖アルキルのビニル系重合性単量体の場合、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル等の短鎖アルキル、アルケニルの(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、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、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類等が挙げられる。これらの重合性単量体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0047】

##### - 非結晶性樹脂 -

本実施形態のトナーには、結着樹脂として結晶性樹脂と共に非結晶性樹脂も併用することができる。

20

使用できる非結晶性樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、トナーを後述する乳化重合凝集法を利用して製造する場合は、重量平均分子量( $M_w$ )の高い非結晶性樹脂(高分子量成分)および重量平均分子量の低い非結晶性樹脂(低分子量成分)とを用いることが好ましい。

30

#### 【0048】

この場合、高分子量成分の $M_w$ は30000以上300000以下であることが好ましく、30000以上200000以下であることが更に好ましく、35000以上15000以下であることが特に好ましい。高分子量成分の $M_w$ を上記範囲に制御することで、結晶性樹脂とより効率的に相溶させることができる上に、一旦相溶した結晶性樹脂との分離を抑制することができる。

#### 【0049】

一方、低分子量成分の $M_w$ は、8000以上25000以下であることが好ましく、8000以上22000以下であることが更に好ましく、9000以上20000以下であることが特に好ましい。

40

高分子量成分の $M_w$ を上記範囲に制御することで、乳化重合凝集法により原料成分を凝集させた凝集粒子を加熱して融合する際にトナー母粒子中への高分子量成分の包含性が良好になり、結晶性樹脂のトナー母粒子表面への露出を防止することができる。

#### 【0050】

なお、上述したように高分子量成分と低分子量成分を混合して使用する場合、両者の配合比率は、高分子量成分/低分子量成分 = 35/65乃至95/5の範囲が好ましく、40/60乃至90/10の範囲がより好ましく、50/50乃至85/15の範囲が更に好ましい。

40

高分子量成分は、その構成モノマーとしてアルケニルコハク酸もしくはその無水物とトリメリット酸もしくはその無水物を含有することが好ましい。アルケニルコハク酸もしくはその無水物は、疎水性の高いアルケニル基が存在することにより、より容易に結晶性ポリエステル樹脂と相溶することができる。

#### 【0051】

アルケニルコハク酸成分としては、例えば、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸ならびにこれらの酸無水物、酸塩化物および炭素数1以上3の低級アルキルエステルを挙げることができる。3価以上の多価カルボン酸を含有

50

することにより、高分子鎖は架橋構造を取ることができる。架橋構造を取ることにより、一旦相溶した結晶性ポリエステル樹脂を固定化し分離しにくくする効果が得られる。3価以上の多価カルボン酸の例としては、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、メロファン酸、ブレーニト酸、ピロメリット酸、メリット酸、1，2，3，4-ブタンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物、酸塩化物および炭素数1以上3以下の低級アルキルエステルを挙げることができる。

#### 【0052】

非結晶性ポリエステル樹脂の製造方法は、特に制限はなく、前述の一般的なポリエステル重合法で製造することができる。非結晶性ポリエステル樹脂の合成に用いるカルボン酸成分としては、結晶性ポリエステル樹脂に関して挙げた種々のジカルボン酸を用いることができる。前記アルコール成分としても、非結晶性ポリエステル樹脂の合成に用いる種々のジオールを用いることができるが、結晶性ポリエステル樹脂に関して挙げた脂肪族ジオールに加えて、例えばビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物や水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等を用いることができる。さらに、トナー製造性・耐熱性・透明性の観点から、ビスフェノールS、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールS誘導体を用いることが特に好ましい。また、カルボン酸成分、アルコール成分とも複数の成分を含んでもよく、特に、ビスフェノールSは耐熱性を高める効果をもつ。

10

20

#### 【0053】

##### - 結着樹脂の架橋処理等 -

次に、結着樹脂として用いられる非結晶性樹脂や、必要に応じて用いられる結晶性樹脂の架橋処理や、結着樹脂の合成に際して用いることが可能な共重合成分等について説明する。

結着樹脂の合成に際しては、他の成分を共重合させることができ、親水性極性基を有する化合物を用いることができる。具体例としては、結着樹脂がポリエステル樹脂である場合、例えば、スルホニル-テレフタル酸ナトリウム塩、3-スルホニルイソフタル酸ナトリウム塩等の芳香環に直接スルホニル基が置換したジカルボン酸化合物が挙げられる。また結着樹脂がビニル系樹脂の場合は、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸類、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、脂肪酸変性グリシジル(メタ)アクリレート、ジンクモノ(メタ)アクリレート、ジンクジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸とアルコール類とのエステル類、オルト、メタ、パラ位のいずれかにスルホニル基を有するスチレンの誘導体、スルホニル基含有ビニルナフタレン等のスルホニル基置換芳香族ビニル等が挙げられる。

30

#### 【0054】

また、結着樹脂には、高温度領域における定着時の光沢むら、発色むら、ホットオフセット等を防止する目的で、必要に応じて架橋剤を添加することもできる。

40

架橋剤の具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族の多ビニル化合物類、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、ホモフタル酸ジビニル、トリメシン酸ジビニル/トリビニル、ナフタレンジカルボン酸ジビニル、ビフェニルカルボン酸ジビニル等の芳香族多価カルボン酸の多ビニルエステル類、ピリジンジカルボン酸ジビニル等の含窒素芳香族化合物のジビニルエステル類、ピロール、チオフェン等の不飽和複素環化合物類、ピロムチン酸ビニル、フランカルボン酸ビニル、ピロール-2-カルボン酸ビニル、チオフェンカルボン酸ビニル等の不飽和複素環化合物カルボン酸のビニルエステル類、ブタンジオールメタクリレート、ヘキサンジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類、

50

ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ、1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類、ポリエチレンジコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレンジコールジ(メタ)アクリレート類、コハク酸ジビニル、フマル酸ジビニル、マレイン酸ビニル/ジビニル、ジグリコール酸ジビニル、イタコン酸ビニル/ジビニル、アセトンジカルボン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、3,3'-チオジプロピオン酸ジビニル、trans-アコニット酸ジビニル/トリビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリシン酸ジビニル、スペリン酸ジビニル、アゼライン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、ブラシリル酸ジビニル等の多価カルボン酸の多ビニルエステル類等が挙げられる。

## 【0055】

10

また、特に結晶性ポリエステル樹脂においては、例えばフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、trans-アコニット酸等の不飽和の多カルボン酸類を、ポリエステル中に共重合させ、その後樹脂中の多重結合部分同士、または他のビニル系化合物を用いて架橋させる方法を用いてもよい。なお、これらの架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

## 【0056】

これら架橋剤により架橋させる方法としては、重合性单量体(モノマー)の重合時に架橋剤と共に重合し架橋させる方法でもよいし、不飽和部分は結着樹脂中に残留させ、結着樹脂を重合させた後、あるいはトナー作製の後、不飽和部分を架橋反応により架橋させる方法でもよい。

20

## 【0057】

結着樹脂がポリエステル樹脂である場合、重合性单量体は、縮重合により重合することができる。縮重合用の触媒としては、公知のものを使用することができ、具体例としては、チタンテトラブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ等が挙げられる。結着樹脂が、ビニル系樹脂である場合、重合性单量体は、ラジカル重合により重合することができる。

## 【0058】

ラジカル重合用開始剤としては、乳化重合可能なものであれば、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化ブロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピルテトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸-tert-ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過フェニル酢酸tert-ブチル、過メトキシ酢酸tert-ブチル、過N-(3-トルイル)カルバミン酸tert-ブチル等の過酸化物類、2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)硝酸塩、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-ブロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2,2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサ

40

50

ンカルボニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1,1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノールA-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)等のアゾ化合物類、1,4-ビス(ペンタエチレン)-2-テトラゼン、1,4-ジメトキシカルボニル-1,4-ジフェニル-2-テトラゼン等が挙げられる。これらの重合開始剤は、架橋反応時の開始剤としても、使用することが可能である。

## 【0059】

10

なお、結着樹脂としては、主に結晶性ポリエステル樹脂および非結晶性ポリエステル樹脂

を中心に上述したが、その他にも必要に応じて、例えばスチレン、パラクロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル系单量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル系单量体；さらにアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルfonyl酸ナトリウム等のエチレン系不飽和酸单量体；さらにアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、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、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類单量体の単独重合体、それらの单量体を2種以上組み合せた共重合体、又はそれらの混合物、さらには、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、又は、それらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系单量体を重合して得られるグラフト重合体等を用いることができる。

20

## 【0060】

なお、後述するように本実施形態のトナーを乳化重合凝集法により作製する場合、結着樹脂は樹脂粒子分散液として調製される。この樹脂粒子分散液は、乳化重合法およびそれに類似の不均一分散系における重合法で容易に得ることができる。また、予め溶液重合法や塊状重合法等で均一に重合した重合体をその重合体が溶解しない溶媒中へ安定剤とともに添加して機械的に混合分散する方法など任意の方法で得ることができる。

30

## 【0061】

例えば、ビニル系单量体を用いる場合は、イオン性界面活性剤などを用い、好適にはイオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤を併用して乳化重合法やシード重合法により、樹脂粒子分散液を作製することができる。

40

ここで用いる界面活性剤は、例えば硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、アルキルアルコールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤、及び、種々のグラフトポリマー等を挙げることができるが、特に制限されるものではない。

## 【0062】

乳化重合で樹脂粒子分散液を作製する場合は、少量の不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スチレンスルfonyl酸等を单量体成分の1部として添加することにより、粒子表面に保護コロイド層を形成することができ、ソープフリー重合が可能になるので特に好ましい。

## 【0063】

樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積平均粒径は、1μm以下であることが望ましく、より望ましくは0.01μm以上1μm以下の樹脂粒子の平均粒径が1μmを越える

50

と、最終的に得られるトナーの粒度分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招く場合がある。

一方、樹脂粒子の平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点が有利である。なお、樹脂粒子の平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD2000A）等を用い測定することができる。

#### 【0064】

##### - 離型剤 -

離型剤としては、公知のトナー用の離型剤が利用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木口ウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロブッシュワックス等の鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変性物などを挙げることができる。

#### 【0065】

なお、乳化重合凝集法を利用してトナーを作製する場合、これらの離型剤も、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに、強い剪断力を付与できるホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて粒子化し、平均粒径  $1 \mu m$  以下の離型剤粒子を含む離型剤分散液として用いることができる。

これらの離型剤粒子は、トナーの作製に際して、その他の樹脂粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段に添加してもよい。

#### 【0066】

トナー母粒子中の離型剤含有量は、0.5質量%以上50質量%以下の範囲が好ましく、1質量%以上30質量%以下の範囲内がより好ましく、5質量%以上15質量%以下の範囲が更に好ましい。含有量が0.5質量%を下回ると、オイルレス定着が困難となる場合があり、50質量%を超えると、定着時に画像表面への離型剤の染み出しが不足し易く、画像中に離型剤が在留しやすくなり、画像の透明性を悪化する場合がある。

#### 【0067】

また、トナー中に分散含有される離型剤の平均分散径は、 $0.3 \mu m$  以上  $0.8 \mu m$  以下の範囲内であることが好ましく、 $0.4 \mu m$  以上  $0.8 \mu m$  以下の範囲内であることがより好ましい。

離型剤の平均分散径が  $0.3 \mu m$  未満の場合には離型性が不十分となる場合があり、特にプロセススピードが速い場合にはこの傾向がより顕著になりやすい。また、 $0.8 \mu m$  を超える場合には、OHPシート使用時の透明性の低下や、トナー表面への離型剤成分の露出が顕著になる場合がある。

#### 【0068】

また、離型剤の分散径の標準偏差は0.05以下であることが好ましく、0.04以下であることがより好ましい。離型剤の分散径の標準偏差が0.05を超えると、離型性、OHPシート使用時の透明性、トナー表面への離型剤の露出に悪影響する場合がある。

なお、トナー中に分散含有される離型剤の平均分散径は、トナー母粒子断面のTEM（透過型電子顕微鏡）写真を、画像解析装置（ニレコ社製、Luzex画像解析装置）で解析し、100個のトナー母粒子中の離型剤の分散径（=（長径 + 短径）/2）の平均値を計算することで求められ、標準偏差はこのとき得られた個々の分散径を元に求めた。

#### 【0069】

また、トナー母粒子表面の離型剤の露出率は、5atom%以上12atom%以下の範囲内が好ましく、6atom%以上11atom%以下の範囲内が更に好ましい。

露出率が5atom%未満の場合は、特にプロセススピードが200mm/s以上の高速な画像形成を実施する場合において高温域で定着する場合の定着性が悪化する場合があ

10

20

30

40

50

り、12 atom%を超える場合には長期に渡る使用において、外添剤の偏在やトナー母粒子への埋没による現像性や転写性の低下が生じる場合がある。

#### 【0070】

ここでトナー母粒子表面の離型剤の露出率は露出率はXPS(X線光電子分光)測定により求めた。

XPS測定は、測定装置として日本電子社製、JPS-9000MXを使用し、X線源としてMgK線を用い、加速電圧を10kV、エミッション電流を30mAに設定して実施した。

そして上記条件で得られたC<sub>1s</sub>スペクトルから、トナー表面の離型剤に起因する成分をピーク分離することによってトナー表面の離型剤量を定量した。ピーク分離は、測定されたC<sub>1s</sub>スペクトルを、最小二乗法によるカーブフィッティングを用いて各成分に分離する。分離のベースとなる成分スペクトルには、トナーの作製に用いた離型剤、結着樹脂、結晶性樹脂を単独に測定して得られたC<sub>1s</sub>スペクトルを用いた。

#### 【0071】

##### -着色剤-

本実施形態のトナーには基本的に着色剤が含まれていることが特に好ましい。但し、着色画像の形成でなく、暗号情報の印刷のために赤外線吸収剤を添加する場合や、透明画像を形成する場合など、特殊な用途に本実施形態のトナーを利用する場合には、着色剤を用いなくてもよい。

本発明に用いられる着色剤としては、例えばカーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッシュヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレートなどの種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、チオインジコ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系などの各種染料などを1種又は2種以上を併せて使用することができる。

#### 【0072】

なお、乳化重合凝集法を利用してトナーを作製する場合、これらの着色剤も、溶媒中に分散させ、着色剤分散液として用いる。この場合の着色剤粒子の体積平均粒径は、0.8μm以下であることが好ましく、0.05μm以上0.5μm以下であることがより好ましい。

着色剤粒子の平均粒径が0.8μmを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招く場合がある。また、着色剤粒子の平均粒径が0.05μmより小さいと、トナー中での着色性が低下するだけでなく、乳化凝集法の特徴の一つである形状制御性が損なわれ、真球に近い形状のトナーが得られなくなる場合がある。

#### 【0073】

また、着色剤分散液中の体積平均粒径0.8μm以上の粗大粒子の存在割合は、10個数%未満が好ましく、0個数%に近い程好ましい。この粗大粒子の存在は、着色剤分散液等の各種トナー原料成分を含む原料分散液中で凝集粒子を形成する凝集工程において、形成された凝集粒子の安定性を損なわせてしまう場合がある。加えて、粗大な着色粒子が遊離したり、粒度分布を広化させる場合もある。

#### 【0074】

さらに、着色剤分散液中の体積平均粒径0.05μm以下の微小粒子の存在割合は、5個数%以下が好ましい。この微小粒子の存在は、凝集粒子を加熱して融合させる融合工程

10

20

30

40

50

において、トナー母粒子の形状制御性を損なわせ、平均円形度 0.940 以下のものが得られなくなる場合がある。

これに対して、着色剤粒子の平均粒径、粗大粒子、微小粒子が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中での分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点が有利である。

なお、着色剤粒子の体積平均粒径も、レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD2000A）等を用い測定することができる。なお着色剤の添加量は、トナー粒子全体に対し、1質量%以上20質量%以下の範囲に設定するのが好ましい。

#### 【0075】

これらの着色剤の溶媒への分散方法としては、任意の方法、例えば回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなど、任意の方法を採用することができ、なんら制限されるものではない。

#### 【0076】

また、着色剤は、ロジン、ポリマー等により表面改質処理したものも利用できる。表面改質処理がなされた着色剤は、着色剤分散液中で安定化されており、着色剤が着色剤分散液中で所望の平均粒径に分散された後、樹脂粒子分散液との混合時、凝集工程等においても着色剤同士が凝集することがなく、良好な分散状態を維持できる点で有利である。一方、過剰な表面改質処理がなされた着色剤は、凝集工程において樹脂粒子と凝集せずに遊離してしまうことがある。このため、前記表面改質処理は、選択した最適な条件下で行われる。

なお着色剤の表面処理に用いるポリマーとしては、例えばアクリロニトリル重合体、メチルメタクリレート重合体等が挙げられる。

#### 【0077】

表面改質の条件としては、一般に、着色剤（顔料）存在下にモノマーを重合させる重合法、ポリマー溶液中に着色剤（顔料）を分散させ、該ポリマーの溶解度を低下させて着色剤（顔料）表面に析出させる相分離法等を用いることができる。

#### 【0078】

##### - その他の添加成分 -

本実施形態のトナーを磁性トナーとして用いる場合は、磁性粉を含有させるが、ここで使用する磁性粉としては、例えばフェライトやマグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金又はこれら金属を含む化合物などを挙げることができる。さらに必要に応じて、4級アンモニウム塩、ニグロシン系化合物やトリフェニルメタン系顔料など、通常使用される種々の帯電制御剤を添加してもよい。

#### 【0079】

本実施形態のトナーには、必要に応じて無機粒子を内添させることもできる。中心粒子が5nm以上30nm以下の無機粒子と、中心粒子径が30nm以上100nm以下である無機粒子とが、トナーに対して0.5質量%以上10質量%以下の範囲で含有されることが、耐久性の点でより好ましい。

#### 【0080】

前記無機粒子は、例えばシリカ、疎水化処理シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、コロイダルシリカ、カチオン表面処理コロイダルシリカ、アニオン表面処理コロイダルシリカ等が用いられる。これらの無機粒子は、予め超音波分散機などを用いてイオン性界面活性剤の存在下分散処理されるが、この分散処理が不要なコロイダルシリカの使用がより好ましい。

#### 【0081】

前記無機粒子の添加量が、0.5質量%未満では、該無機粒子の添加によってもトナー溶融時に十分なタフネスが得られず、オイルレス定着における剥離性を改善できないばかりでなく、トナー溶融時の粒子のトナー中での粗な分散が粘性のみを増加させ、結果として曳糸性を悪化されることにより、オイルレス定着における剥離性を損なう場合がある。また、10質量%を超えると十分なタフネスは得られるものの、トナー溶融時の流動性を

10

20

30

40

50

大きく低下させ、画像の光沢が損なわれる場合がある。

#### 【0082】

また、本実施形態のトナーには公知の外添剤を外添することもできる。外添剤としては例えばシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなどの無機粒子が利用できる。例えば、流動性助剤やクリーニング助剤としてはシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子や、ビニル系樹脂、ポリエスチル、シリコーンなどの樹脂粒子が利用できる。外添剤の添加方法は特に限定されないが、乾燥状態で剪断力を加えてトナー粒子表面に添加することも可能である。

#### 【0083】

##### -トナーの諸物性-

10

本実施形態のトナーは、下式(1)を満たすことが好ましい。

$$\cdot \text{式(1)} \quad 0.2 \leq Dw / Up \leq 0.8$$

式(1)中、Dwは、示差熱分析により静電荷像現像用トナーを70から120へと10/minで昇温させた後に120から70へと10/minで降温させる加熱冷却プロセスにおいて、70から120へと加熱する過程で観察される吸熱ピークの基準線に対する温度幅を表し、Upは、前記加熱冷却プロセスにおいて、120から70へと冷却する過程で観察される発熱ピークの基準線に対する温度幅を表す。また、前記基準線とは、前記ピークの両側の裾野部分(温度変化に対する吸熱量又は発熱量の変化率が一定である場合に描画される温度に対する熱量変化線(いわゆるベースライン)と、ピーク頂点に対して、ピークの低温側又は高温側のラインとの交点)を同士を結んだ直線を意味する。

20

なお、冷却する過程において観察される発熱ピークが複数ある場合、Upは、各々のピークにおける基準線に対する温度幅の総和を意味し、これは、Dwについても同様である。また、ピークは基準線に対して明確な凹又は凸を形成するもののみならず、基準線に対してなだらかでプロードな凹又は凸を形成するものも含まれる。

#### 【0084】

式(1)において、Dwは、定着時においてトナーが加熱によって固化した状態から溶融される状態への熱的変化を意味するものである。

これに対して、Upは定着時において一旦加熱溶融されたトナーが、冷却されて固化していく状態への熱的変化を意味するものであり、具体的には加熱溶融状態から冷却され固化するプロセスにおける、結晶性樹脂と離型剤との相溶状態から相分離状態への移行度合を意味するものである。

30

ここで、DwとUpとが式(1)に示す関係を満たす場合、定着前よりも定着後の方が結晶性樹脂と離型剤との相溶状態がより高く(すなわち相分離状態がより進行している状態に)なっていることを意味しており、式(1)を満たさない場合と比べて定着後の結晶性樹脂と離型剤との相分離に起因する光沢ムラが発生しやすくなっていることを意味する。

なお、Dw/Upは、式(1)に示すように0.2~0.8が好ましいが、0.3~0.7がより好ましい。

#### 【0085】

40

示差熱分析は、DSC60A(島津製作所(株)製 自動冷却装置付)など公知の示差熱分析装置を利用できる。なお、装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。また、測定用サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットする。この状態で、25から120まで昇温速度10/minで加熱した後に120から25まで冷却速度10/minで冷却し、70から120までの区間における昇温時および降温時の温度変化に対する吸熱/発熱量変化を測定する。

#### 【0086】

また、トナーの分子量分布Mw/Mnは5以上30以下の範囲であることが好ましく、6以上28以下の範囲であることがより好ましく、7以上25以下の範囲であることが更

50

に好ましい。

分子量分布が5を下回る場合、高温側での定着性（オフセット）が悪化したり、光沢が高くなる場合がある。また、トナー自身の耐久性も低下するので、プロセススピードが200mm/s以上の高速機や、トナーをリサイクルして使用する画像形成装置ではトナーの変形や割れによる転写性低下、フィルミングによる画像欠陥などが発生しやすくなる場合がある。一方、分子量分布が30を超える場合、トナー自身が高粘度化するので低温定着性が損なわれる場合がある。また、乳化重合凝集法を利用してトナーを製造する場合、トナーの形状制御が困難となる場合がある。なお、分子量分布を調整する手段としては、特に限定されず、例えば、1種類の結着樹脂を用いても、2種類以上の結着樹脂を組み合わせて用いても良い。

10

#### 【0087】

分子量分布は、東ソー（株）HLC-8120GPC、SC-8020装置を用い、カラムはTSK gel，SuperHM-H(6.0mmID×15cm×2)を用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いて測定した。測定条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min.、サンプル注入量10μl、測定温度40℃、検量線はA-500、F-1、F-10、F-80、F-380、A-2500、F-4、F-40、F-128、F-700の10サンプルから作製した。また試料解析におけるデータ収集間隔は300msとした。

#### 【0088】

また、本実施形態のトナーの体積平均粒径D<sub>50v</sub>は3μm以上7μm以下の範囲が好ましい。3μmを下回ると帶電性が不十分となり周囲への飛散が起こって画像かぶりを引き起こす場合があり、7μmを超えると画像の解像度が低下し、高画質を達成することが困難となる場合がある。体積平均粒径D<sub>50v</sub>は5μm以上6.5μm以下の範囲がより好ましい。

20

#### 【0089】

また、トナーの体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>は1.28以下が好ましい。GSD<sub>v</sub>が1.28を超えると画像の鮮明度、解像度が低下する場合がある。一方、個数平均粒度分布指標GSD<sub>p</sub>は1.30以下であることが好ましい。GSD<sub>p</sub>が1.30を超えると小粒径トナーの比率が高くなるため、初期性能の他に信頼性の点からも極めて大きな影響を有する場合がある。即ち、従来より知られているように、小径トナーの付着力が大きいため、静電気的制御が困難となりやすく、2成分現像剤を用いる場合はキャリア上に残留しやすくなる場合がある。この場合、繰り返し機械力を与えられると、キャリア汚染を招き、結果としてキャリアの劣化を促進する場合がある。

30

#### 【0090】

特に転写工程では、像保持体上に現像されたトナーのうち、小径成分の転写が困難になりやすく、結果的に転写効率が悪くなり、排トナーの増加や、画質不良などが生じる場合がある。これらの問題が生じた結果、静電気的に制御されないトナーや逆極トナーが増加しこれらが周囲を汚染してしまうこともある。とりわけ帯電ロールには像保持体等を介してこれらの制御されないトナーが蓄積されるため、帯電不良を引き起こす場合もある。

40

#### 【0091】

また、小径成分のトナーは結晶性樹脂の内包性が不十分となりやすい傾向があるために、像保持体へのフィルミングなどを招く場合がある。一方、大粒径成分のトナーにおいても、現像機内でのトナー割れ、現像機からのふきだし、帯電不良による画質低下などを招く場合がある。

なお、体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>は1.25以下であることがより好ましく、個数平均粒度分布指標GSD<sub>p</sub>は1.25以下であることがより好ましい。

#### 【0092】

ここで、体積平均粒径D<sub>50v</sub>や各種の粒度分布指標は、マルチサイザーアイ（ベックマン・コールター社製）を用い、電解液はISOTON-II（ベックマン・コールター社製）を使用して測定することができる。

50

測定に際しては、分散剤として界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5質量%水溶液2m1中に測定試料を0.5mg以上50mg以下の範囲で加える。これを電解液100m1乃至150m1の中に添加する。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で1分間分散処理を行い、前記マルチサイザーI型により、アパー・チャーダー径として100μmアパー・チャーダーを用いて2μm以上50μm以下の範囲の粒径の粒子の粒度分布を測定する。なお、サンプリングする粒子数は50000個である。

#### 【0093】

このようにして測定される粒度分布を基にして分割された粒度範囲(チャネル)に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描いて、累積16%となる粒径を累積体積平均粒径D<sub>16V</sub>、累積数平均粒径D<sub>16P</sub>、累積50%となる粒径を累積体積平均粒径D<sub>50V</sub>、累積数平均粒径D<sub>50P</sub>、累積84%となる粒径を累積体積平均粒径D<sub>84V</sub>、累積数平均粒径D<sub>84P</sub>と定義する。

ここで、体積平均粒度分布指標(GSD<sub>V</sub>)は(D<sub>84V</sub>/D<sub>16V</sub>)<sup>1/2</sup>、数平均粒度分布指標(GSD<sub>P</sub>)は(D<sub>84P</sub>/D<sub>16P</sub>)<sup>1/2</sup>として規定される。

#### 【0094】

さらに、トナーの平均円形度は0.940以上0.980以下の範囲であることが好ましい。平均円形度が前記範囲より下回ると形状が不定形側になり、転写性、耐久性、流動性などが低下する場合がある。また前記範囲を超えると、球形粒子の割合が多くなりクリーニング性が困難となる場合がある。平均円形度は0.950以上0.970以下の範囲であることがより好ましい。

#### 【0095】

結晶性樹脂を含有するトナーの場合、平均円形度が球形側(平均円形度が1により近い場合)、結晶性樹脂成分の多い球形トナーが増加することがあり、クリーニング部材との接触部への蓄積によるフィルミング、トルク上昇による部材劣化、像保持体へのフィルミングが発生してしまう場合がある。一方、不定形側(平均円形度が0により近い場合)であると、現像機内のトナー割れの原因となり、割れた界面には結晶性樹脂成分が露出する場合があり、帯電性などを損ねる場合がある。

#### 【0096】

なお、トナーの平均円形度はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000(東亜医用電子株式会社製)により計測できる。具体的な測定方法としては、予め不純固体物を除去した水100乃至150m1中に、分散剤として界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1m1乃至0.5m1加え、更に測定試料を0.1g乃至0.5g程度加える。

測定試料を分散した懸濁液は超音波分散器で1分乃至3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000乃至1万個/μlとして前記装置によりトナーの平均円形度を測定する。

#### 【0097】

本実施形態のトナーのガラス転移温度T<sub>g</sub>は、特に制限はないが、45以上60の範囲が好適に選択される。上記範囲より下回るとトナー保存性、定着画像保存性、実機内での耐久性などに問題が生じる場合がある。上記範囲より高い場合には、定着温度が高くなる、造粒時に必要な温度が高くなるなどの問題が生じる場合がある。

#### 【0098】

なお、T<sub>g</sub>はDSC測定機(示差熱分析装置DSC60A、島津製作所社製)を用いてASTM D3418-8に準拠して測定される。装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10/mi<sup>n</sup>で測定を行う。

#### 【0099】

本実施形態の静電荷像現像用トナーの帯電量は、絶対値で10μC/g以上40μC/g以下の範囲が好ましく、15μC/g以上35μC/g以下の範囲がより好ましい。10μC/gを下回ると、背景部汚れが発生し易くなり、40μC/gを超えると、画像濃

10

20

30

40

50

度が低下し易くなる場合がある。

また、静電荷像現像用トナーの夏場（28、85%RH）における帯電量と、冬場（10、30%RH）における帯電量との比率は0.5以上1.5以下が好ましく、0.7以上1.3以下がより好ましい。この比率が、前記の範囲を外れると、トナーの環境依存性が強くなり、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくない場合がある。

#### 【0100】

##### - トナーの製造方法 -

次に、本実施形態のトナーの製造について説明する。

本実施形態のトナーは、公知のトナー製造方法により作製することができるが、いわゆる湿式製法、すなわち、水若しくは有機溶媒中、またはそれらの混合溶媒中で、結晶性樹脂と離型剤とを少なくとも含むトナー母粒子を造粒する造粒工程と、トナー母粒子を洗浄・乾燥する洗浄・乾燥工程とを経て製造されることが好ましい。湿式製法では、造粒工程にて、2価以上の価数を取りうる金属元素をトナー母粒子中に所望量だけ添加することができるため、本実施形態のトナーの容易に得ることができる。

10

#### 【0101】

この湿式製法としては、離型剤の他に、着色剤など必要に応じて用いられる成分を、結晶性樹脂等の結着樹脂を形成する重合性单量体とともに懸濁させ、重合性单量体を重合する懸濁重合法、イオン性解離基を有する化合物、結晶性樹脂等の結着樹脂、離型剤等のトナー構成材料を有機溶媒に溶解させ、水系溶媒中に懸濁状態で分散させた後に有機溶媒を除去する溶解懸濁法、結晶性樹脂等の結着樹脂成分を乳化重合により作製し、離型剤等の分散液とともにヘテロ凝集させ、その後融合する乳化重合凝集法などがあげられるが、これらに限定されることはない。

20

なお、これらの中で、トナーの粒径制御性や形状制御性、内包成分の分散制御性に優れ、狭い粒度分布や狭い形状分布のトナーが容易に得られる点から乳化重合凝集法を利用することが好ましい。

20

#### 【0102】

この乳化重合凝集法を利用する場合、本実施形態のトナーは、例えば結晶性樹脂を分散させた樹脂粒子分散液と、離型剤を分散させた離型剤分散液とを少なくとも混合した原料分散液中にて、凝集粒子を形成する凝集工程と、凝集粒子が形成された原料分散液中を結着樹脂のガラス転移温度（又は結晶性樹脂の融点）以上の温度に加熱して、凝集粒子を融合する融合工程と少なくとも経て製造することができる。

30

なお、原料分散液には必要に応じて、着色剤を分散させた着色剤分散液や、無機粒子分散液、非結晶性樹脂を分散させた樹脂粒子分散液等のその他の分散液を加えてよい。特に、表面を疎水化させた無機粒子分散液を添加する場合、疎水化度の程度によりトナー内部の離型剤、結晶性樹脂の分散性を制御することができる。

40

#### 【0103】

以下、本実施形態のトナーの製造方法の一例として、乳化重合凝集法を具体例としてより詳細に説明する。

本実施形態のトナーを乳化重合凝集法により作製する場合、既述したように、凝集工程と、融合工程とを少なくとも経て作製されるものであるが、凝集工程を経て形成された凝集粒子（コア粒子）の表面に樹脂粒子を付着させたコア／シェル構造を有する凝集粒子を形成する付着工程を設けてよい。

#### 【0104】

##### - 凝集工程 -

凝集工程においては、結晶性樹脂等を分散させた樹脂粒子分散液や離型剤を分散させた離型剤分散液の他に、着色剤を分散させた着色剤分散液などのその他の分散液を必要に応じて混合した原料分散液中にて、凝集粒子を形成する。

具体的には、各種の分散液を混合して得た原料分散液を加熱し、原料分散液中の粒子を凝集させた凝集粒子を形成する。なお、加熱は、結晶性樹脂の融点を下回る温度域（融点に対して20乃至10下回る温度）で実施する。

50

## 【0105】

凝集粒子の形成は、回転せん断型ホモジナイザーで攪拌下、具体的には20乃至30で凝集剤を添加し、原料分散液のpHを酸性にすることによってなされる。

前記凝集工程に用いられる凝集剤は、原料分散液に添加される分散剤として用いる界面活性剤と逆極性の界面活性剤、すなわち無機金属塩の他、2価以上の価数を取りうる金属元素を含む金属錯体を好適に用いることができる。特に、金属錯体を用いた場合には界面活性剤の使用量を低減でき、帶電特性が向上するため特に好ましい。

## 【0106】

前記無機金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、および、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。その中でも特に、アルミニウム塩およびその重合体が好適である。よりシャープな粒度分布を得るためにには、無機金属塩の価数が1価より2価、2価より3価、3価より4価の方が、また、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合体の方が、より適している。

10

## 【0107】

前記無機金属塩を無機粒子分散液としたものを加え、同時に凝集させることが好ましい。これにより、結着樹脂の分子鎖末端に有効に作用することができ、架橋構造の形成に寄与することが可能となる。

20

無機粒子分散液は任意の方法、例えばボールミル、サンドミル、超音波分散機回転せん断型ホモジナイザーなどを用いて作製することができ、無機粒子の分散平均粒径は100nm以上500nm以下の範囲とすることが好ましい。

## 【0108】

凝集工程では無機粒子分散液を段階的に添加することもでき、また、連続的に投入することもできる。これらの方法は、無機粒子分散液中の金属イオン成分をトナー表面から内部にかけて均一に分散させる上で有効である。段階的に添加する場合は、3段階以上、連続的に添加する場合は、分散液を0.1g/m程度以下のゆっくりとした速度で添加していくことが特に好ましい。

## 【0109】

また、無機粒子分散液の添加量は、必要とされる金属の種類や架橋構造形成の程度により異なるが、結着樹脂成分100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下の範囲とすることが好ましく、1質量部以上5質量部以下の範囲とすることがより好ましい。

30

## 【0110】

なお、凝集工程において、凝集粒子の形成に影響の無い範囲で2価以上の価数を取りうる金属元素を含む無機金属塩や金属錯体の種類や使用量を調製することにより、トナー母粒子中に含まれる2価以上の価数を取りうる金属元素の含有量を制御することができる。

なお、低温定着性と、光沢ムラ抑制効果とを高いレベルで両立することがより容易となる観点から、以上に列挙した凝集剤の中でも、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化カルシウムを用いることが好適である。

40

## 【0111】

## -付着工程-

凝集工程を経た後には、必要であれば付着工程を実施してもよい。付着工程では、上記した凝集工程を経て形成された凝集粒子の表面に、樹脂粒子を付着させることにより被覆層を形成する。これにより、いわゆるコア層とこのコア層を被覆するコア/シェル構造を有するトナーを得ることができる。

## 【0112】

被覆層の形成は、凝集工程において凝集粒子（コア粒子）を形成した分散液中に、通常、非結晶性樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液を追添加することにより行うことができる。なお、凝集工程において結晶性樹脂の他に非結晶性樹脂も併用する場合、付着工程で利用する非結晶性樹脂は、凝集工程で利用するものと同一であっても異なっていてもよい。

50

## 【0113】

なお、一般的に付着工程は、離型剤と共に結着樹脂として結晶性樹脂が主成分として含まれる所謂コア／シェル構造を有するトナーを作製する場合に用いられ、その主たる目的は、コア層に含まれる離型剤や結晶性樹脂のトナー表面への露出の抑制や、コア層単体では不十分なトナー粒子の強度を補うことがある。

## 【0114】

## - 融合工程 -

凝集工程、あるいは、凝集工程および付着工程を経た後に実施される融合工程は、これらの工程を経て形成された凝集粒子を含む懸濁液のpHを所望の範囲にすることにより、凝集の進行を止めた後、加熱を行うことにより凝集粒子を融合させる。

10

## 【0115】

pHの調整は、酸及び／またはアルカリを添加することによって行なわれる。酸は特に限定されないが、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸を0.1質量%以上50質量%以下の範囲で含む水溶液が好ましい。アルカリは特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物を0.1質量%以上50質量%以下の範囲で水溶液が好ましい。

なお、pHの調整に於いて、局所的なpHの変化が起こると、局所的な凝集粒子自体の破壊や局所的な過剰凝集を引き起こし、また、形状分布の悪化をも招く場合がある。特にスケールが大きくなる程、酸及び／またはアルカリ量は多くなる。一般的には酸及びアルカリの投入箇所は1箇所であるので、同一時間で処理するならば投入箇所の酸及びアルカリの濃度はスケールが大きくなる程高くなる。

20

## 【0116】

上述した組成コントロールを行った後、凝集粒子を加熱して融合させる。なお、融合は、結晶性樹脂の融点（非結晶性樹脂を用いている場合は非結晶性樹脂のガラス転移温度）より10～30℃以上の温度で加熱を行うことにより凝集粒子を融合させる。

## 【0117】

融合時の加熱に際して、あるいは融合が終了した後に、その他の成分により架橋反応を行わせててもよい。また、融合と同時に架橋反応を行わせててもよい。架橋反応を行わせる場合には、トナーの作製に際して、上述した架橋剤や重合開始剤を用いる。

30

重合開始剤は、原料分散液を作製する段階であらかじめこの分散液に混合しておいてよいし、凝集工程で凝集粒子に取り込ませてもよい。さらには、融合工程、或いは、融合工程の後に導入してもよい。凝集工程、付着工程、融合工程、あるいは融合工程の後に導入する場合は、重合開始剤を溶解、または乳化した液を、分散液に加えることができる。これらの重合開始剤には、重合度を制御する目的で、公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を添加してもよい。

## 【0118】

## - 洗浄、乾燥工程等 -

凝集粒子の融合工程を終了した後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナー粒子（トナー母粒子）を得るが、洗浄工程は帯電性を考慮すると、イオン交換水で置換洗浄することが望ましい。また、固液分離工程には特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好適である。さらに、乾燥工程も特に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。また、乾燥後のトナー粒子（トナー母粒子）には、既述した種々の外添剤を必要に応じて添加することができる。

40

## 【0119】

## &lt; 静電荷像現像剤 &gt;

本実施形態の静電荷像現像剤（以下、「現像剤」と称す場合がある）は、本実施形態のトナーを含むものであり、目的に応じて他の成分を配合することができる。

具体的には、本実施形態のトナーを単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤として調製さ

50

れる。トナー濃度は1質量%以上10質量%以下の範囲とすることが好ましい。

ここでキャリアには特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された芯材が樹脂層で被覆されたキャリア(樹脂被覆キャリア)等の公知のキャリアを使用することができる。

#### 【0120】

樹脂被覆キャリアの芯材としては、鉄粉、フェライト、マグネタイトなどの造型物が挙げられ、その平均径は30μm以上200μm以下程度である。

被覆層を形成する被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の

-メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、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、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等のシリコーン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。

#### 【0121】

被覆樹脂量は、芯材100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下の範囲が好ましく、0.5質量部以上3.0質量部以下の範囲がより好ましい。キャリアの製造には、例えば加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができる。被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。静電荷像現像剤におけるトナーとキャリアとの混合比には特に制限はなく、目的に応じて選択することができる。

#### 【0122】

<画像形成方法、画像形成装置、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ>

次に、本実施形態の現像剤を用いた画像形成方法について説明する。

本実施形態のトナーを用いた画像の形成方法としては、公知の電子写真法が利用できるが、具体的には像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、トナーを含む現像剤により前記静電潜像を現像してトナー像を形成するトナー像形成工程と、前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、前記トナー像を前記記録媒体に定着する定着工程とを含むものであることが好ましい。

なお、これらの工程以外にも電子写真法による画像形成方法に利用される公知の工程を組み合わせることができ、例えば、転写工程を終えた後の像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング工程や、クリーニング工程で回収されたトナーを現像剤用のトナーとして再利用(リサイクル)するトナー再利用工程(トナーリサイクル工程)を含むものであってもよい。

#### 【0123】

ここで、静電潜像形成工程とは、像保持体の表面を、帯電手段により帯電した後、レーザー光学系やLEDアレイなどで像保持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。前記帯電手段としては、例えば、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、像保持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、像保持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を發揮するという観

10

20

30

40

50

点から、接触帯電方式の帯電器が好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよく制限を受けるものではない。なお、潜像形成工程は上述した態様のみに限定されるものではない。

#### 【0124】

前記トナー像形成工程とは、像保持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤保持体を接触若しくは近接させて、前記像保持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、像保持体表面にトナー像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、現像剤が二成分現像剤である場合の現像方式としては、例えばカスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。なお、現像方式は上述した態様のみに限定されるものではない。

10

#### 【0125】

前記転写工程とは、像保持体表面に形成されたトナー像を、記録媒体に転写する工程である。なお、転写工程は、紙等の記録媒体にトナー像を直接転写する方式の他に、ドラム状やベルト状の中間転写体に転写後、紙等の記録媒体に転写する方式でもよい。なお、転写方式は上述した態様のみに限定されるものではない。

20

#### 【0126】

像保持体からのトナー像を紙等に転写する転写装置としては、例えばコロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を帶電する手段としては有効であるが、記録媒体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や像保持体の劣化を引き起こすので、弾性材料を有する導電性の転写ロールを像保持体に圧接して、用紙にトナー像を転写する接触転写方式が好ましい。なお、転写装置は上述した態様のみに限定されるものではない。

20

#### 【0127】

前記クリーニング工程とは、ブレード、ブラシ、ロール等を像保持体表面に直接接触させ、像保持体表面に付着しているトナー、紙粉、ゴミなどを除去する工程である。

#### 【0128】

最も一般的に採用されている方式として、ポリウレタン等のゴム製のブレードを像保持体に圧接させるブレードクリーニング方式である。これに対し、内部に磁石を固定配置し、その外周に回転可能な円筒状の非磁性体のスリーブを設け、そのスリーブ表面に磁性キャリアを保持させてトナーを回収する磁気ブラシ方式や、半導電性の樹脂纖維や動物の毛をロール状に回転可能にし、トナーと反対極性のバイアスをそのロールに印加してトナーを除去する方式でもよい。前者の磁気ブラシ方式では、クリーニングの前処理用コロトロンを設置してもよい。なお、クリーニング方式については上述した態様のみに限定されるものではない。

30

#### 【0129】

前記定着工程とは、記録媒体表面に転写されたトナー像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置は、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱性の弾性材料を含む層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。トナー像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとにより形成される接触部にトナー像が形成された記録媒体を通過させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。但し、定着方式については上述した態様のみに限定されるものではない。

40

#### 【0130】

なお、フルカラー画像を作製する場合には、複数の像保持体がそれぞれ各色の現像剤保持体を有しており、その複数の像保持体及び現像剤保持体それぞれによる潜像形成工程、

50

トナー像形成工程、転写工程及びクリーニング工程からなる一連の工程により、同一の記録媒体表面に前記工程ごとの各色トナー像が順次積層形成され、その積層されたフルカラーのトナー像を、定着工程で熱定着する画像形成方法が好ましく用いられる。

そして、本実施形態の現像剤を、上記画像形成方法に用いることにより、例えば、小型、カラー高速化に適したタンデム方式においても、安定した現像、転写、定着性能を得ることができる。

#### 【0131】

トナー再利用工程を実施するためのトナー再利用手段の構成としては特に限定されるものでは無いが、例えば、クリーニング部で回収されたトナーを搬送コンベアあるいは搬送スクリューによって補給用トナーホッパー、現像器あるいは補給用トナーと中間室によって混合して、現像剤を収容する現像器へ供給する方法等をあげることができる。好適には現像器へ直接戻す方式あるいは中間室にて補給用トナーとリサイクルトナーを混合して供給する方式をあげることができる。

10

#### 【0132】

なお、トナーをリサイクルして使用する場合、トナー粒子の強度が高いこと及び離型剤のトナー内における分散性が良好でトナー表面に多く露出しないことが必要である。この点で、結着樹脂として結晶性樹脂を主成分とし且つ離型剤を含む従来のトナーでは、結晶性樹脂の含有量が多いためにトナー粒子の強度が低いため、トナーがリサイクルされることによって何度も機械的ストレスに曝されるとトナーの変形や破壊が起こり、フィルミング等が発生してしまう。このためトナーリサイクル機構を備えた画像形成装置に、オイルレス定着や低温域での定着が可能な上述したトナーを用いて長期に渡って画像を形成すると、フィルミング等に起因する画質の劣化が発生してしまう。

20

#### 【0133】

しかし、本実施形態のトナーは、結着樹脂として結晶性樹脂を主成分とし且つ離型剤を含むにも係わらず、上述した従来のトナーと比べて高い弾性を有するために、トナーがリサイクルされることによって何度も機械的ストレスに曝されてもトナーの変形や破壊が起こり難い。このためトナーリサイクル機構を備えた画像形成装置に用いて、トナーをリサイクルさせながら長期に渡って画像を形成しても、フィルミングの発生を抑制できる。このため、経時的な画質の劣化等が抑制できる。

30

#### 【0134】

なお、以上に説明した画像形成方法を実施する画像形成装置の構成としては特に限定されるものではないが、像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記現像剤により現像してトナー像を形成するトナー像形成手段と、前記トナー像を記録媒体表面に転写する転写手段と、前記記録媒体表面に転写されたトナー像を定着する定着手段と、を少なくとも備えたものであることが好ましい。

この場合、像保持体の最表面を構成する層が、架橋構造を有するシロキサン系樹脂およびフェノール系樹脂から選択される少なくとも一方の樹脂を含有することが好ましい。また、トナー像を転写した後の前記像保持体表面に残留するトナーを回収しながらクリーニングするクリーニング手段と、該クリーニング手段により回収されたトナーを前記現像剤用のトナーとして再利用するトナー再利用手段とをさらに含むことが好適である。

40

#### 【0135】

また、上述した構成を有する画像形成装置においては、画像形成装置に対して脱着可能であり、トナー像形成手段に供給するための現像剤を収納したトナーカートリッジを用いてもよい。さらに、画像形成装置に対して脱着可能であり、像保持体と、現像剤を収容すると共に前記像保持体表面に形成された静電潜像に前記現像剤を供給してトナー像を形成するトナー像形成手段とを少なくとも備えたプロセスカートリッジを用いてもよい。

なお、プロセスカートリッジは、上述したように像保持体とトナー像形成手段とを少なくとも含む装置本体に着脱自在の單一ユニットであるが、この他に、帯電手段や露光手段、クリーニング手段なども含まれていてもよい。

50

## 【0136】

トナー像を転写する記録媒体としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙、OHPシート、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等を使用することができる。

## 【0137】

次に、像保持体について説明する。

像保持体は、導電性支持体上に少なくとも感光層を設けた公知の感光体が利用できるが、有機感光体を用いることが好ましい。この場合、像保持体の最表面を構成する層、例えば保護層が、架橋構造を有する樹脂を含むものであることが好ましい。架橋構造を有する樹脂としては例えばフェノール樹脂、ウレタン樹脂、シロキサン系樹脂が利用できるが、シロキサン系樹脂、フェノール系樹脂が最も好ましい。10

## 【0138】

最表面を構成する層が、架橋構造を有する樹脂を含む像保持体はその強度が高いため、磨耗や傷に対する耐久性が高く像保持体の超寿命化が可能である。しかし、クリーニング性を確保するために、像保持体のクリーニング手段としてクリーニングブレードを用いた場合には、クリーニングブレードを像保持体に対して比較的高い接触圧で接触させる必要がある。

この場合、クリーニングブレードと像保持体との接触部において、像保持体表面に残留するトナーが破壊され易くなるためトナー構成材料の像保持体表面への付着や、これに伴う帯電変動が生じやすくなる。しかしながら、本実施形態のトナーは、優れた強度を有するためフィルミングの発生を抑制できる。それゆえ、フィルミングの発生に伴う帯電変動も抑制できる。更に、トナーをリサイクルして再利用する方式と組み合わせても長期に渡って画質の劣化を招くことがない。20

## 【0139】

像保持体の層構成としては、導電性支持体と、この導電性支持体上に設けられた感光層とを含むものであれば特に限定されないが、好適には、感光層が電荷発生層と電荷輸送層とからなる機能分離型の像保持体であることが好ましく、具体的には導電性基体表面に、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層をこの順に積層したものであることが好ましい。以下、各層の詳細について説明する。

## 【0140】

導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、蒸着、あるいはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。像保持体がレーザープリンターに使用される場合には、レーザーの発振波長としては350nmから850nmのものが好ましく、短波長のものほど解像度に優れるため好ましい。30

## 【0141】

また、レーザー光を照射する際に生じる干渉縞を防止するために、支持体表面は、中心線平均粗さRaで0.04μm以上0.5μm以下に粗面化することが好ましい。粗面化の方法としては、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う湿式ホーニング、あるいは、回転する砥石に支持体を圧接し、連続的に研削加工を行うセンタレス研削、陽極酸化、有機または無機の半導電性粒子を含有する層を作製することなどが好ましい。40

Raが0.04μmより小さないと、鏡面に近くなるので干渉防止効果が得られなくなり、Raが0.5μmより大きいと、被膜を形成しても画質が粗くなつて不適となる場合がある。非干渉光を光源に用いる場合には、干渉縞防止の粗面化は特に必要なく、基材の表面の凹凸による欠陥の発生が防げるため、より長寿命化に適する。

## 【0142】

陽極酸化処理はアルミニウムを陽極とし電解質溶液中で陽極酸化することによりアルミ

10

20

30

40

50

ニウム表面に酸化膜を形成するものである。電解質溶液としては硫酸溶液、シュウ酸溶液等が挙げられる。しかし、そのままの多孔質陽極酸化膜は化学的に活性であり、汚染され易く、環境による抵抗変動も大きい。そこで、陽極酸化膜の微細孔を加圧水蒸気または沸騰水中（ニッケル等の金属塩を加えてよい）で水和反応による体積膨張でふさぎ、より安定な水和酸化物に変える封孔処理を行う。陽極酸化膜の膜厚については0.3μm以上15μm以下が好ましい。0.3μmより薄い場合は注入に対するバリア性が乏しく効果が十分でない。また、15μmより厚い場合は繰り返し使用による残留電位の上昇を招く。

#### 【0143】

リン酸、クロム酸及びフッ酸からなる酸性処理液による処理は、例えば以下の様に実施される。酸性処理液におけるリン酸、クロム酸およびフッ酸の配合割合は、リン酸が、10質量%以上11質量%以下の範囲、クロム酸が3質量%以上5質量%以下の範囲、フッ酸が0.5質量%以上2質量%以下の範囲であって、これらの酸全体の濃度は、13.5質量%以上18質量%以下の範囲が好ましい。

処理温度は、42以上48以下が好ましいが、処理温度を高く保つことにより、一層速く、かつ厚い被膜を形成することができる。被膜の膜厚については0.3μm以上15μmが好ましい。0.3μmより薄い場合は注入に対するバリア性が乏しく効果が十分でない。また、15μmより厚い場合は繰り返し使用による残留電位の上昇を招く。

#### 【0144】

ベーマイト処理は、例えば90以上100の純水中に5分乃至60分間浸漬するか、90以上120以下の加熱水蒸気に5分乃至60分間接触させることにより行うことができる。被膜の膜厚については0.1μm以上5μm以下が好ましい。これをさらにアジピン酸、硼酸、硼酸塩、磷酸塩、フタル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩などの皮膜溶解性の低い電解質溶液を用いて陽極酸化処理してもよい。有機または無機の半導電性粒子としては、例えば特開昭47-30330号公報に記載のペリレン顔料、ビスベンズイミダゾールペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料、また、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子等の電子吸引性の置換基を有するビスマゾ顔料やフタロシアニン顔料等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機顔料が上げられる。これらの顔料の中で酸化亜鉛、酸化チタンが電荷輸送能が高く厚膜化に有効であり、好ましい。

#### 【0145】

これら顔料の表面は、分散性改善、あるいはエネルギーレベルの調整などの目的でチタネートカッピング剤などの有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカッピング剤などで表面処理してもよく、特にビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス2メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプロプロピルトリメトキシシラン、-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、-3,4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン等のシランカッピング剤で処理することが好ましい。

#### 【0146】

有機または無機の半導電性粒子は多すぎると下引き層の強度が低下して塗膜欠陥を生じるため、下引き層に含まれる半導電性粒子の含有量は、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。有機または無機の半導電性粒子の混合／分散方法は、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、超音波等を用いる方法が適用される。混合／分散は有機溶剤中で行われるが、有機溶剤としては、有機金属化合物や樹脂を溶解し、また、有機または無機の半導電性粒子を混合／分散したときにゲル化や凝集を起こさないものであれば如何なるものでも使用できる。

例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアル

10

20

30

40

50

コール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独で又は2種以上混合して用いることができる。

## 【0147】

導電性支持体と感光層との間には、必要に応じて下引き層を形成することもできる。

下引き層の形成に用いられる材料としては、例えばジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムカップリング剤などの有機ジルコニウム化合物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカップリング剤などの有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤などの有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化合物、マンガンアルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物、などの有機金属化合物、とくに有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、有機アルミニウム化合物は残留電位が低く良好な電子写真特性を示すため、好ましく使用される。

10

## 【0148】

また、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-2-メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプロプロピルトリメトキシシラン、-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、-3,4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を含有させて使用することができる。

20

## 【0149】

さらに、従来より下引き層に用いられるポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレノキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリイミド、カゼイン、ゼラチン、ポリエチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリウレタン、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸等の公知の結着樹脂を用いることもできる。これらの混合割合は、必要に応じて設定することができる。

30

## 【0150】

また、下引き層中には電子輸送性顔料を混合／分散して使用することもできる。電子輸送性顔料としては、例えば特開昭47-30330号公報に記載のペリレン顔料、ビスベンズイミダゾールペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料、また、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子等の電子吸引性の置換基を有するビスマスアゾ顔料やフタロシアニン顔料等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機顔料が上げられる。

40

これらの顔料の中ではペリレン顔料、ビスベンズイミダゾールペリレン顔料と多環キノン顔料、酸化亜鉛、酸化チタンが、電子移動性が高いので好ましく使用される。また、これらの顔料の表面は、分散性、電荷輸送性を制御する目的で上記カップリング剤や、バインダーなどで表面処理しても良い。電子輸送性顔料は多すぎると下引き層の強度が低下し、塗膜欠陥を生じるため95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。

## 【0151】

混合／分散方法は、例えばボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、超音波等を用いる常法が適用される。混合／分散は有機溶剤中で行われるが、有機溶剤としては、有機金属化合物や樹脂を溶解し、また、電子輸送性顔料を混合／分散したときにゲル

50

化や凝集を起こさないものであれば如何なるものでも使用できる。例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

#### 【0152】

下引き層の厚みは一般的には、0.1μm以上30μm以下が好ましく、0.2μm以上25μm以下がより好ましい。

また、下引き層を設けるときに用いる塗布方法としては、例えばブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。塗布したものを乾燥させて下引き層を得るが、通常、乾燥は溶剤を蒸発させ、製膜可能な温度で行われる。特に、酸性溶液処理、ペーマイト処理を行った基材は、基材の欠陥隠蔽力が不十分となり易いため、中間層を形成することが好ましい。

#### 【0153】

次に電荷発生層について説明する。

電荷発生層の形成に用いられる電荷発生材料は、例えばビスマゾ、トリスマゾなどのアゾ顔料、ジブロモアントロンなどの縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料や、三方晶セレン、酸化亜鉛などの無機顔料など既知のもの全て使用することができるが、特に380nm乃至500nmの露光波長を用い場合には無機顔料が好ましく、700nm乃至800nmの露光波長を用いる場合には、金属及び無金属フタロシアニン顔料が好ましい。その中でも、特開平5-263007号公報及び、特開平5-279591号公報に開示されたヒドロキシガリウムフタロシアニン、特開平5-98181号公報に開示されたクロロガリウムフタロシアニン、特開平5-140472号公報及び、特開平5-140473号公報に開示されたジクロロスズフタロシアニン、特開平4-189873号公報及び、特開平5-43813号公報開示されたチタニルフタロシアニンが特に好ましい。

#### 【0154】

電荷発生層の形成に用いられる結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、例えばポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスマゾAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリラルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

#### 【0155】

電荷発生材料と結着樹脂との配合比は(重量比)は10:1乃至1:10の範囲が好ましい。またこれらを分散させる方法としてはボルミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができるが、この際、分散によって該の結晶型が変化しない条件が必要とされる。さらにこの分散の際、粒子サイズを0.5μm以下とすることが好ましく、0.3μm以下とすることがより好ましく、0.15μm以下とすることが更に好ましい。

#### 【0156】

またこれらの分散に用いる溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、

10

20

30

40

50

アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0157】

また、電荷発生層の厚みは一般的には、0.1μm以上5μm以下が好ましく、0.2μm以上2.0μm以下がより好ましい。また、電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、例えばブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0158】

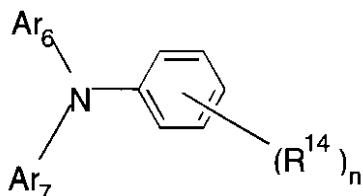
次いで、電荷輸送層について説明する。

電荷輸送層としては、公知の技術によって形成されたものを使用できる。それらの電荷輸送層は、電荷輸送材料と結着樹脂を含有して形成されるか、あるいは高分子電荷輸送材を含有して形成される。

電荷輸送材料としては、例えばp-ベンゾキノン、クロラニル、プロマニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物等の電子輸送性化合物、トリアリールアミン系化合物、ベンジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物などの正孔輸送性化合物があげられる。これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独あるいは2種以上混合して用いることができるが、モビリティーの観点から、以下の構造のものが好ましい。

【0159】

【化1】



一般式(A)

【0160】

一般式(A)中、R<sup>14</sup>は、水素原子またはメチル基を示す。また、nは1又は2を意味する。Ar<sub>6</sub>及びAr<sub>7</sub>は置換又は未置換のアリール基を示し、置換基としてはハロゲン原子、炭素数が1以上5以下の範囲のアルキル基、炭素数が1以上5以下の範囲のアルコキシ基、又は炭素数が1以上3以下の範囲のアルキル基で置換された置換アミノ基を示す。

【0161】

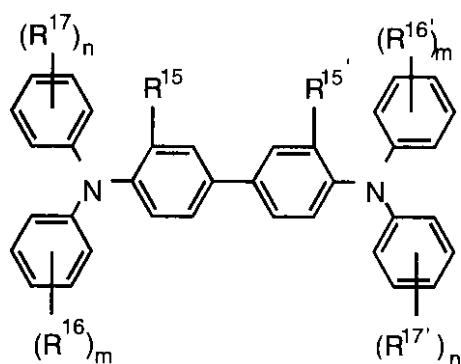
10

20

30

40

## 【化2】



10

一般式(B)

## 【0162】

一般式(B)中、 $R^{15}$ 、 $R^{15'}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は、炭素数1以上5以下のアルコキシ基を表わす。 $R^{16}$ 、

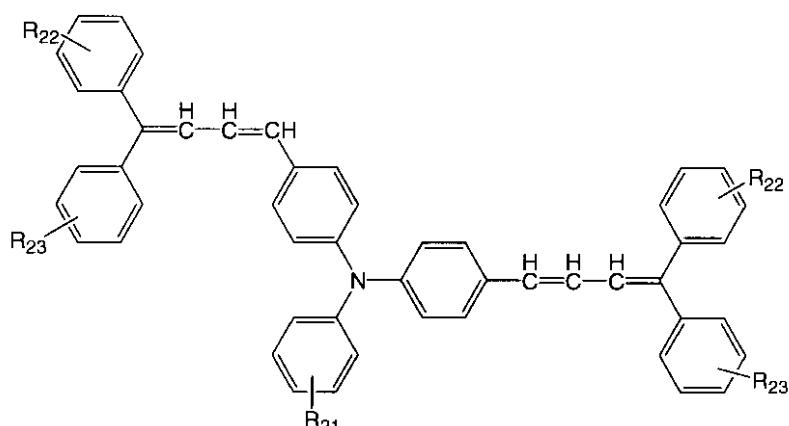
20

$R^{16'}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{17'}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、炭素数1以上2以下のアルキル基で置換されたアミノ基、置換又は未置換のアリール基、 $-C(R^{18}) = C(R^{19})(R^{20})$ 、又は、 $-CH = CH - CH = C(Ar)_2$ を表わす。

なお、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は水素原子、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基を表し、 $Ar$ は置換又は未置換のアリール基を表す。また、 $m$ および $n$ は0以上2以下の整数である。

## 【0163】

## 【化3】



30

一般式(C)

40

## 【0164】

一般式(C)中、 $R^{21}$ は水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、置換又は未置換のアリール基、または、 $-CH = CH - CH = C(Ar)_2$ を表す。 $Ar$ は、置換又は未置換のアリール基を表す。 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上2以下のアルキル基で置換されたアミノ基

50

、置換又は未置換のアリール基を表す。

【0165】

さらに電荷輸送層に用いる結着樹脂は、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン・アルキッド樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、スチレン・アルキッド樹脂や、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン、特開平8-176293号公報や特開平8-208820号公報に示されているポリエステル系高分子電荷輸送材など高分子電荷輸送材を用いることができる。これらの結着樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(質量比)は10:1乃至1:5が好ましい。

10

【0166】

また、電荷輸送層の形成には高分子電荷輸送材を単独で用いることもできる。高分子電荷輸送材としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシランなどの電荷輸送性を有する公知のものを用いることができる。特に、特開平8-176293号公報や特開平8-208820号公報に示されているポリエステル系高分子電荷輸送材は、高い電荷輸送性を有しており、とくに好ましいものである。高分子電荷輸送材はそれだけでも電荷輸送層として使用可能であるが、上記結着樹脂と混合して成膜してもよい。

20

【0167】

電荷輸送層の厚みは一般的には、5μm以上50μm以下が好ましく、10μm以上30μm以下がより好ましい。

塗布方法としては、例えばブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。さらに電荷輸送層を設けるときに用いる溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化工チレン等のハロングエン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

30

【0168】

また、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による像保持体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等があげられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体があげられる。

【0169】

また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。像保持体に使用可能な電子受容物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等や、一般式(I)で示される化合物をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やC<sub>1</sub>, C<sub>N</sub>, NO<sub>2</sub>等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

30

【0170】

次いで、保護層(最表面を構成する層)について説明する。

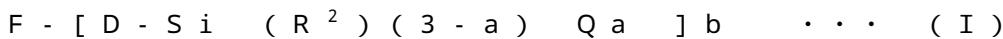
50

保護層の磨耗、傷などに対する耐性を持たせるため、高強度の保護層を設けることができる。この高強度表面層としては、バインダー樹脂中に導電性粒子を分散したもの、通常の電荷輸送層材料にフッ素樹脂、アクリル樹脂などの潤滑性粒子を分散させたもの、シリコーンや、アクリルなどのハードコート剤を使用することができるが、強度、電気特性、画質維持性などの観点から、架橋構造を有するものが好まく、さらに電荷輸送性材料を含むものがより好ましい。架橋構造を形成するものとしては種々の材料を用いることができるが、特性上フェノール樹脂、ウレタン樹脂、シロキサン樹脂などが好ましく、特にシロキサン系樹脂、フェノール系樹脂からなるものが好ましい。

## 【0171】

上記シロキサン計樹脂に関しては、特に、一般式(I)や(II)で示される化合物から誘導される構造を有するものが強度、安定性に優れ特に好ましい。

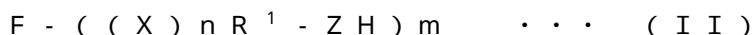
## 【0172】



一般式(I)中、Fは正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基、Dは可とう性サブユニット、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基、Qは加水分解性基を表わし、aは1以上3以下の整数、bは1以上4以下の整数を表わす。

なお、一般式(I)中のDで示される可とう性サブユニットとしては、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-基を必ず含み、これに-COO-、-O-、-CH=CH-、-CH=N-基を組み合わせた2価の直鎖基であってもよい。なお、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-基のnは1以上5以下の整数を表す。また、Qで表される加水分解性基としては、-OR基(但し、Rはアルキル基を表す)を表す。

## 【0173】



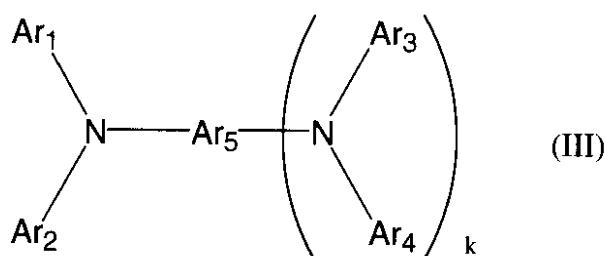
一般式(II)中、Fは正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基、R<sup>1</sup>はアルキレン基、Zは、-O-、-S-、-NH-、又は、-COO-、mは1以上4以下の整数を示す。Xは、-O-、又は、-S-を表し、nは0または1を示す。

一般式(I)、(II)で示される化合物のさらに好ましいものとして、有機基Fが特に下記一般式(III)で示されるものを用いたものを挙げることができる。

## 【0174】

## 【化4】

30



40

## 【0175】

一般式(III)中、Ar<sub>1</sub>乃至Ar<sub>4</sub>はそれぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を示し、Ar<sub>5</sub>は置換若しくは未置換のアリール基又はアリ-レン基を示し、且つ、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>5</sub>のうち2個乃至4個は、一般式(I)中の-D-Si(R<sup>2</sup>)(3-a)Qaで表される結合手を有する。Dは可とう性サブユニット、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基、Qは加水分解性基を表わし、aは1以上3以下の整数を表わす。また、kは0または1を表す。

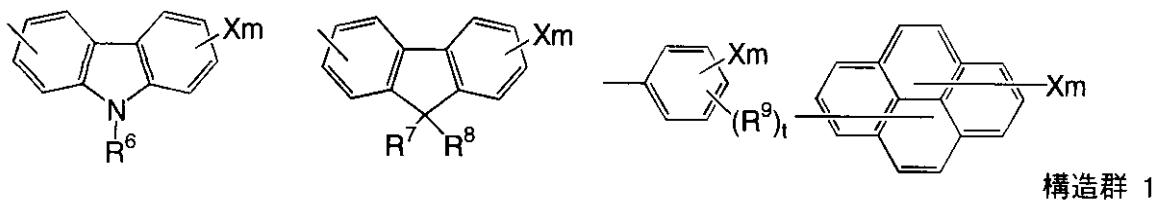
## 【0176】

一般式(III)におけるAr<sub>1</sub>乃至Ar<sub>4</sub>はそれぞれ独立に置換または未置換のアリール基を示し、具体的には、以下の構造群1に示されるものが好ましい。

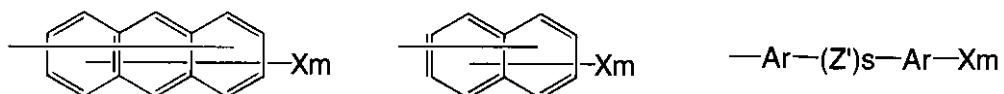
50

【0177】

【化5】



10



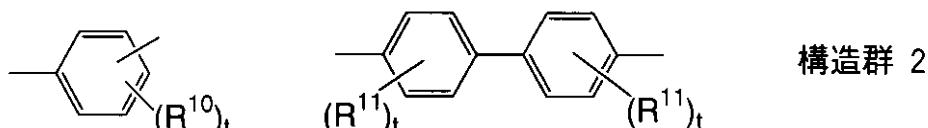
【0178】

なお、構造群1中に示されるArは下記構造群2から選択されるものが好ましく、Z'は下記構造群3から選択されるものが好ましい

【0179】

【化6】

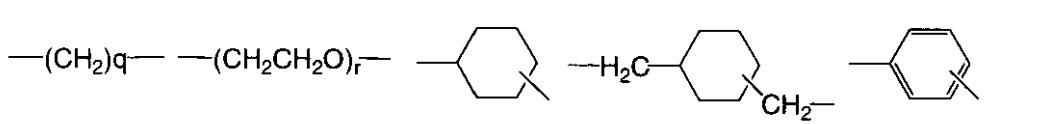
20



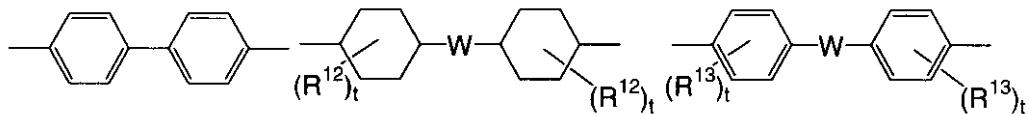
【0180】

【化7】

30



構造群 3



【0181】

構造群1乃至3中、R<sup>6</sup>は、水素、炭素数1以上4以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルキル基もしくは炭素数1以上4以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7以上10以下のアラルキル基から選択される。

R<sup>7</sup>乃至R<sup>13</sup>は、水素、炭素数1以上4以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、もしくは炭素数1以上4以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7以上10以下のアラルキル基、ハロゲンから選択される。

mおよびsは0または1を表わし、qおよびrは1から10の整数、tは1から3の整数を示す。ここで、Xは一般式(I)中に示した-D-Si(R<sup>2</sup>)(3-a)Qaで表わされる基を示す。

また構造群3中に示されるWは下記構造群4で示されるものが好ましい。なお、構造群

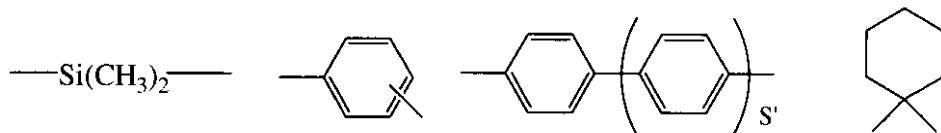
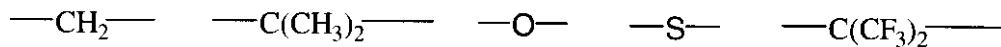
40

50

4 中、 $s'$  は 0 以上 3 以下の整数を示す。

【0 1 8 2】

【化 8】



構造群 4

10

【0 1 8 3】

また、一般式(III)におけるAr<sub>5</sub>の具体的構造としては、k=0の時は、上記構造群1に示したAr<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>のm=1の構造が、k=1の時は、上記構造群1に示したAr<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>のm=0の構造が挙げられる。

【0 1 8 4】

なお、一般式(III)で示される化合物の具体例としては、以下の表1～表7に示す化合物(III-1)乃至(III-61)を挙げることができるが、一般式(III)で示される化合物は、これらのみに限定されるものではない。

また、表1～表7中の「Ar<sub>1</sub>」～「Ar<sub>5</sub>」の欄に示される構造式中、ベンゼン環に結合する“-S”基は、表1～表7中の「S」の欄に示される一価の基(一般式(I)中の-D-Si(R<sup>2</sup>)(3-a)Qaで表される構造に相当する基)を意味する。

20

【0 1 8 5】

【表1】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	k	S
III-1			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-2			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>2</sub> Me
III-3			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr)Me <sub>2</sub>
III-4			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-5			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-6			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-7			-	-		1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Si(OEt) <sub>3</sub>
III-8			-	-		1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-9			-	-		1	-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-10			-	-		1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Si(OMe) <sub>3</sub>

【表2】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	k	S
III-11	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-12	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-13	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—CH=N—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-14	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-15	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-16	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-17	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-18	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr)Me <sub>2</sub>
III-19	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	1	—COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-20	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	Me — C6H4— Me	— C6H4— S	— C6H4— Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>

10

20

30

40

【表3】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	k	S
III-21	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	1	—CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-22	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-23	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	— C6H4 — S	Me — C6H4 — Me	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-24	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	1	—COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-25	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-26	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-27	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	Me — C6H4 — S	1	—COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-28	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	Me — C6H4 — S	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-29	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	Me — C6H4 — S	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me
III-30	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	— C6H4 — S	Me — C6H4 — S	1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Me

10

20

30

40

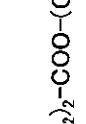
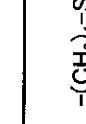
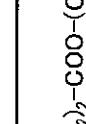
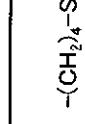
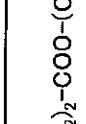
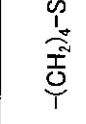
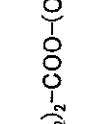
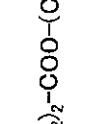
【表4】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	$\kappa$	S
III-31						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me_2$
III-32			-			0	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
III-33			-			0	$-(CH_2)_4-Si(OEt)_3$
III-34			-			0	$-(CH_2)_4-Si(OMe)_2$
III-35			-			0	$-(CH_2)_4-SiMe(OMe)_2$
III-36			-			0	$-(CH_2)_4-SiMe(OiPr)_2$
III-37			-			0	$-CH=CH-(CH_2)_2-Si(OiPr)_3$
III-38			-			0	$-CH=N-(CH_2)_3-Si(OiMe)_3$
III-39			-			0	$-CH=N-(CH_2)_3-Si(OiP)^3$
III-40			-			0	$-CH=N-(CH_2)_3-Si(OiP)^3$

【表5】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	k	S
III-41			-	-		0	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-42			-	-		0	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-43			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-44			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>2</sub> Me
III-45			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr)Me <sub>2</sub>
III-46			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Si(OMe) <sub>3</sub>
III-47			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-48			-	-		0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SiMe(OiPr) <sub>2</sub>
III-49			-	-		0	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>
III-50			-	-		0	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OiPr) <sub>3</sub>

【表6】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	k	S
III-51	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-52	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-53	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-54	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-55	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-56	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-57	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-58	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-59	Me —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Me		—	—	—	0	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>

【表7】

No.	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	S
III-60	Me — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — Me	—N=CH— C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — N(Et) <sub>2</sub>	—	—	— C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — S	0 —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
III-61	Me — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — Me	— C(=O) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — C(=O)H	—	—	— C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — S	0 —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>

10

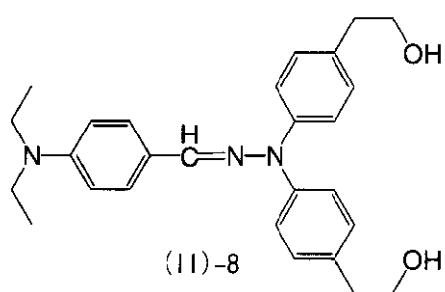
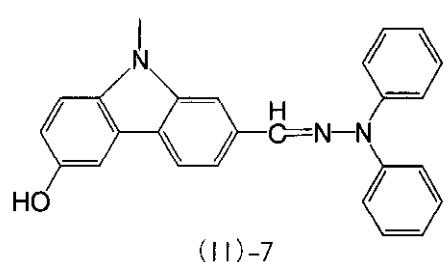
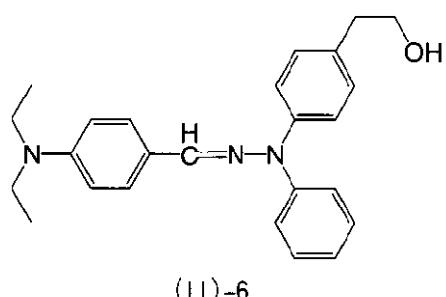
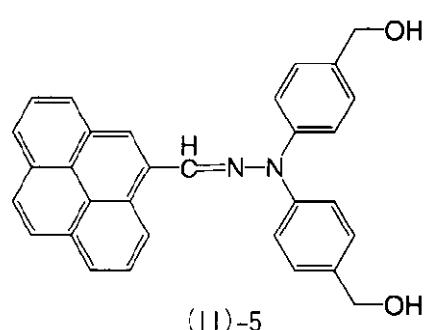
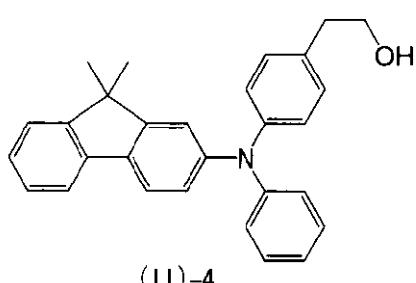
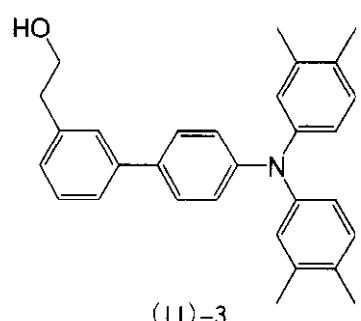
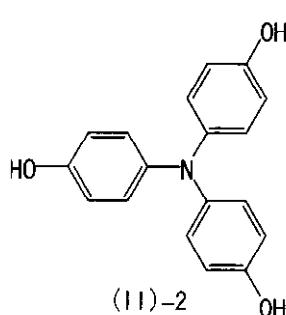
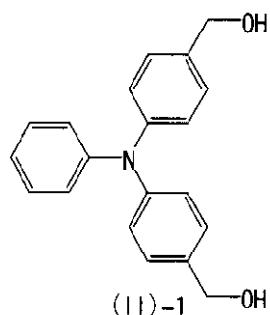
20

30

40

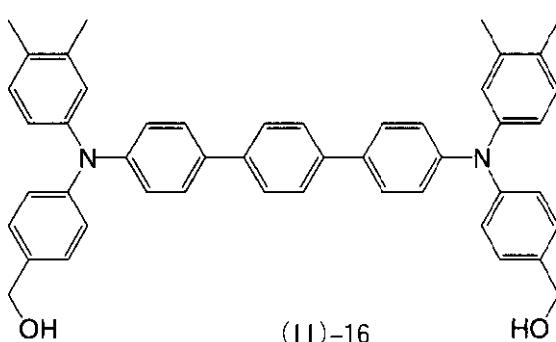
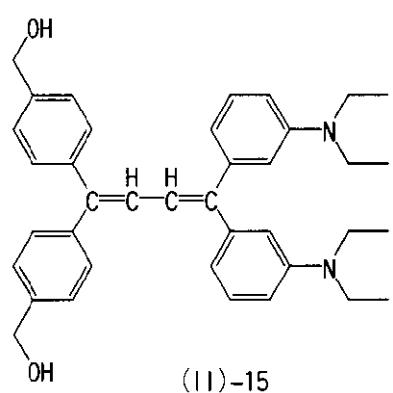
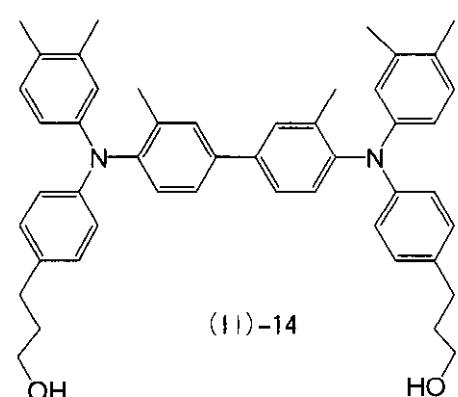
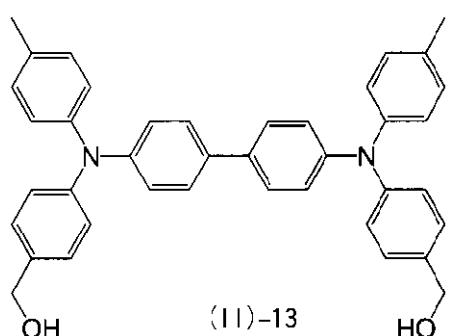
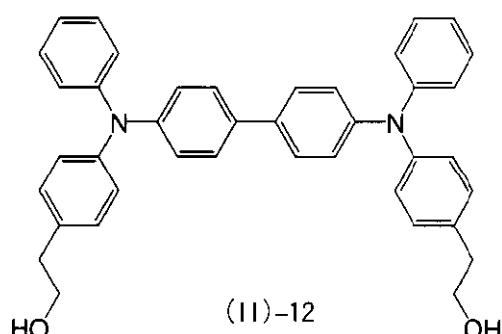
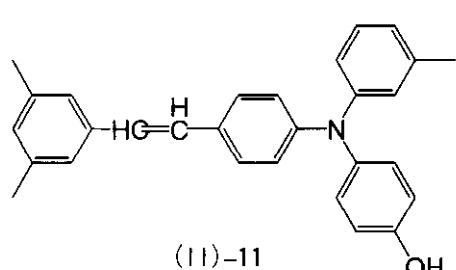
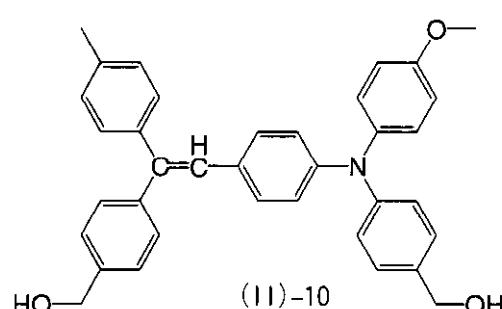
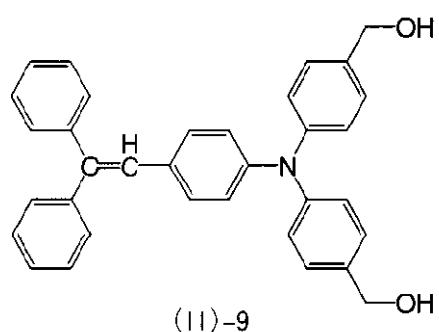
一般式(II)の具体例としては、以下の(II)-1乃至(II)-26に示す化合物を挙げることができるが、一般式(II)の化合物はこれらに限定されるものではない。

【0193】  
【化9】



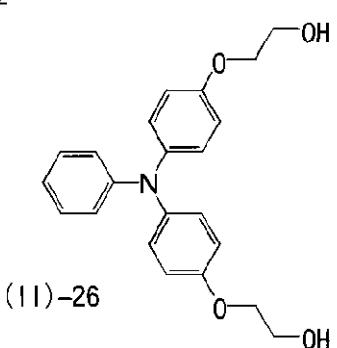
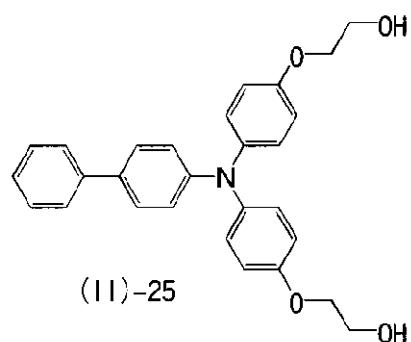
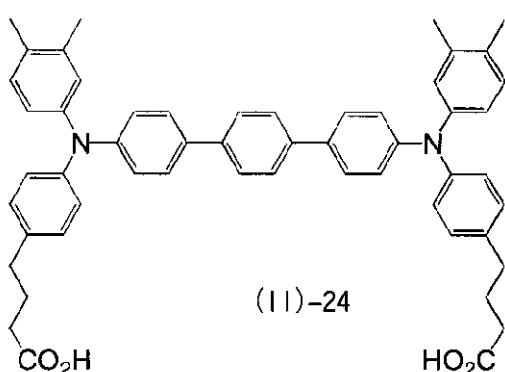
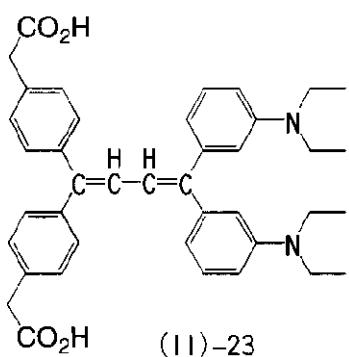
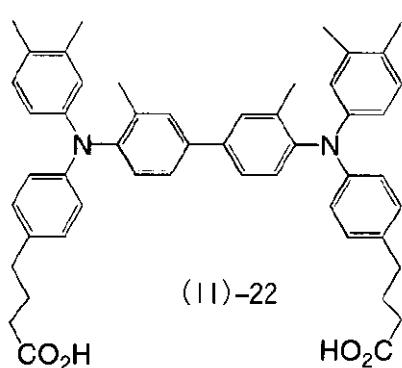
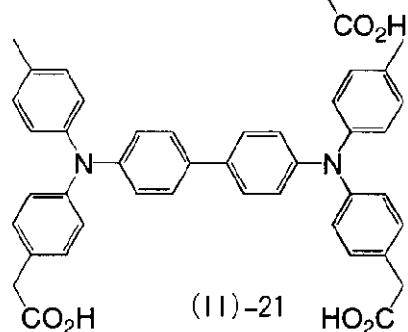
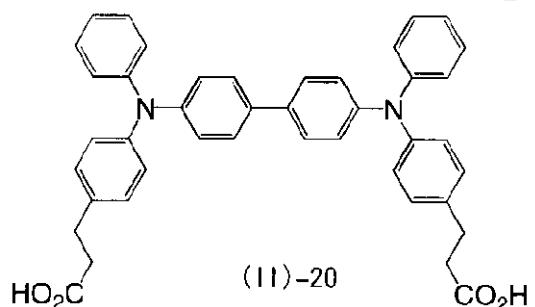
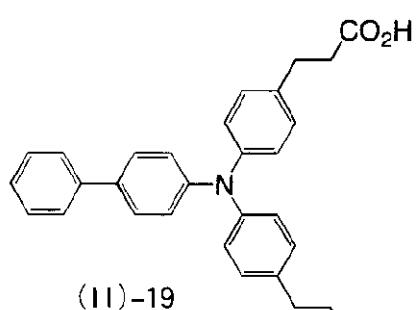
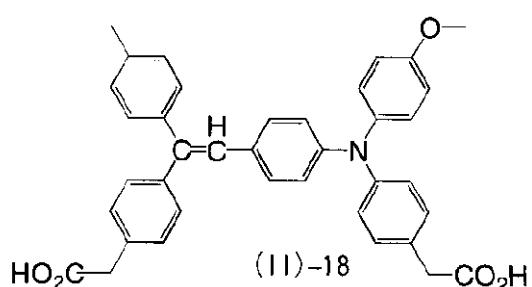
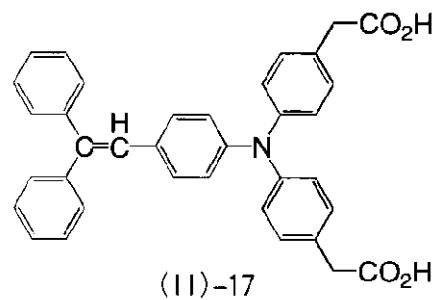
【0194】

【化10】



【0195】

## 【化11】



10

20

30

40

## 【0196】

また、強度、膜抵抗などの種々の物性をコントロールするために、下記一般式（IV）

50

で示される化合物を添加することもできる。



一般式(IV)中、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基、Qは加水分解性基を表わし、cは1以上4以下の整数を表わす。

#### 【0197】

一般式(IV)で示される化合物の具体例としては以下に例示するシランカップリング剤があげられる。

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の四官能性アルコキシシラン(c=4)；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、-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、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パ-フルオロアルキルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パ-フルオロデシルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パ-フルオロオクチルトリエトキシシラン等の三官能性アルコキシシラン(c=3)；ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等の二官能性アルコキシシラン(c=2)；トリメチルメトキシシラン等の1官能アルコキシシラン(c=1)等をあげることができる。膜の強度を向上させるためには3および4官能のアルコキシランが好ましく、可とう性、製膜性を向上させるためには2および1官能のアルコキシランが好ましい。

#### 【0198】

また、主にこれらのカップリング剤より作製されるシリコーン系ハードコート剤も用いることができる。市販のハードコート剤としては、KP-85、X-40-9740、X-40-2239(以上、信越シリコーン社製)、およびAY42-440、AY42-441、AY49-208(以上、東レダウコーニング社製)などを用いることができる。

#### 【0199】

また、強度を高めるために、一般式(V)に示す2つ以上のケイ素原子を有する化合物を用いることも好ましい。



一般式(V)中、Bは2価の有機基、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基、Qは加水分解性基を表わし、aは1以上3以下の整数を表わす。

具体的には、以下の表8に示す材料を好ましいものとしてあげることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0200】

10

20

30

30

40

【表8】

No.	構造式
V-1	$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-2	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-3	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-(\text{CH}_2)_6-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-4	$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-5	$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OEt})_3$
V-6	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-7	$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-8	$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-9	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-10	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-11	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
V-12	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-13	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-14	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
V-15	$(\text{MeO})_3\text{SiC}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}[-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3]-\text{CH}_2[-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3]$
V-16	$(\text{MeO})_3\text{SiC}_2\text{H}_4-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$

## 【0201】

さらに、膜特性のコントロール、液寿命の延長、などのため、例えばアルコール系、ケトン系溶剤に可溶な樹脂を添加しても良い。この樹脂としてはとしては、例えばポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタ-ル化ポリビニルアセタ-ル樹脂などのポリビニルアセタール樹脂（たとえば積水化学社製エスレックB、Kなど）、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂などがあげられる。特に、電気特性上ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0202】

また、放電ガス耐性、機械強度、耐傷性、粒子分散性、粘度コントロール、トルク低減、磨耗量コントロール、ポットライフの延長などの目的で種々の樹脂を添加することができる。特にシロキサン系の樹脂の場合はアルコールに溶解する樹脂を加えることが好ましい。

アルコール系溶剤に可溶な樹脂としては、例えばポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルアセタール樹脂などのポリビニルアセタール樹脂（たとえば積水化学社製エスレックB、Kなど）、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂などがあげられる。特に、電気特性上ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

10

## 【0203】

上記樹脂の分子量は2000以上10000以下が好ましく、5000以上50000以下さらに好ましい。分子量は2000より小さいと所望の効果が得られなくなり、10000より大きいと溶解度が低くなり添加量が限られてしまったり、塗布時に製膜不良の原因になったりする。添加量は1質量%以上40質量%以下が好ましく、1質量%以上30質量%以下がより好ましく、5質量%以上20質量%が最も好ましい。1質量%よりも少ない場合は所望の効果が得られにくくなり、40質量%よりも多くなると高温高湿下での画像ボケが発生しやすくなる恐れがある。また、それらの樹脂は単独で用いてもよいが、それらを混合して用いてもよい。

20

## 【0204】

また、ポットライフの延長、膜特性のコントロールのため、下記一般式(VI)で示される繰り返し構造単位を持つ環状化合物、もしくはその化合物からの誘導体を含有させることも出来る。

## 【0205】

## 【化12】



30

## 【0206】

一般式(VI)中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に一価の有機基を示す。

一般式(VI)で示される繰り返し構造単位を持つ環状化合物として、市販の環状シロキサンをあげることができる。具体的には、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状ジメチルシクロシロキサン類、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチル-1,3,5,7,9-ペンタフェニルシクロペンタシロキサン等の環状メチルフェニルシクロシロキサン類、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン等の環状フェニルシクロシロキサン類、3-(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン等のフッ素含有シクロシロキサン類、メチルヒドロシロキサン混合物、ペンタメチルシクロペンタシロキサン、フェニルヒドロシクロシロキサンなどのヒドロシリル基含有シクロシロキサン類、ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサンなどのビニル基含有シクロシロキサン類等の環状のシロキサン等をあげることができる。これらの環状シロキサン化合物は単独で用いても良いが、それらを混合して用いても良い。

40

## 【0207】

50

更に、像保持体表面の耐汚染物付着性、潤滑性を改善するために、各種粒子を添加することもできる。それらは、単独で用いることもできるが、併用してもよい。粒子の一例として、例えばケイ素含有粒子を挙げることができる。ケイ素含有粒子とは、構成元素にケイ素を含む粒子であり、具体的には、コロイダルシリカおよびシリコーン粒子等が挙げられる。ケイ素含有粒子として用いられるコロイダルシリカは、平均粒子径が1 nm以上100 nm以下が好ましく、10 nm以上30 nm以下がより好ましく、酸性もしくはアルカリ性の分散液、あるいはアルコール、ケトン、エスチル等の有機溶媒中に分散させたものから選ばれ、一般に市販されているものを使用することができる。最表面層中のコロイダルシリカの固形分含有量は、特に限定されるものではないが、製膜性、電気特性、強度の面から最表面層の全固形分中の0.1質量%以上50質量%以下の範囲が好ましく、0.1質量%以上30質量%以下の範囲がより好ましい。

10

## 【0208】

ケイ素含有粒子として用いられるシリコーン粒子は、球状で、平均粒子径1 nm以上500 nm以下が好ましく、10 nm以上100 nm以下がより好ましく、シリコーン樹脂粒子、シリコーンゴム粒子、シリコーン表面処理シリカ粒子から選ばれ、一般に市販されているものを使用することができる。シリコーン粒子は、化学的に不活性で、樹脂への分散性に優れる小径粒子であり、さらに十分な特性を得るために必要とされる含有量が低いため、架橋反応を阻害することなく、像保持体の表面性状を改善することができる。即ち、強固な架橋構造中に均一に取り込まれた状態で、像保持体表面の潤滑性、撥水性を向上させ、長期間にわたって良好な耐摩耗性、耐汚染物付着性を維持することができる。

20

像保持体における最表面層中のシリコーン粒子の含有量は、最表面層の全固形分中の0.1質量%以上30質量%以下の範囲が好ましく、0.5質量%以上10質量%以下の範囲がより好ましい。

## 【0209】

また、その他の粒子としては、例えば4フッ化エチレン、3フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のフッ素系粒子や”第8回ポリマー材料フォーラム講演予稿集 p 89”に示される様な、前記フッ素樹脂と水酸基を有するモノマーを共重合させた樹脂からなる粒子、 $ZnO \cdot Al_2O_3$ 、 $SnO_2 \cdot Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3 \cdot SnO_2$ 、 $ZnO \cdot TiO_2$ 、 $ZnO \cdot TiO_2$ 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $FeO \cdot TiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 等の半導電性金属酸化物をあげることができる。

30

また、像保持体表面の潤滑、揮発性向上の目的でシリコーンオイル等のオイルを添加することもできる。シリコーンオイルとしては、たとえば、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、フェニルメチルシロキサン等のシリコーンオイル、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、カルビノール変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、メルカプト変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン等の反応性シリコーンオイル等をあげることができる。

40

## 【0210】

また、上記粒子の保護層表面への露出率は40%以下であることが好ましい。前記範囲を超えると、粒子単体の影響が大きくなり、低抵抗化による画流れなど発生しやすくなる。前記範囲内の更に好ましい範囲は30%以下であり、表面に露出した粒子がクリーニング部材で効果的にリフレッシュされ、長期に渡り、像保持体表面のトナー成分フィルミング抑制、放電生成物の除去、トルクの低減によるクリーニング部材の摩耗低減が維持される。

## 【0211】

また、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を使用することもできる。可塑剤としては、例えば、ビフェニル、塩化ビフェニル、ターフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチ

50

レン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0212】

保護層にはヒンダートフェノール、ヒンダートアミン、チオエーテル又はホスファイト部分構造を持つ酸化防止剤を添加することができ、環境変動時の電位安定性・画質の向上に効果的である。酸化防止剤としては以下に例示する化合物、例えばヒンダートフェノール系として「Sumilizer BHT-R」、「Sumilizer MDP-S」、「Sumilizer BBM-S」、「Sumilizer WX-R」、「Sumilizer NW」、「Sumilizer BP-76」、「Sumilizer BP-101」、「Sumilizer GA-80」、「Sumilizer GM」、「Sumilizer GS」以上住友化学社製；「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 1035」、「IRGANOX 1076」、「IRGANOX 1098」、「IRGANOX 1135」、「IRGANOX 1141」、「IRGANOX 1222」、「IRGANOX 1330」、「IRGANOX 1425WL」、「IRGANOX 1520L」、「IRGANOX 245」、「IRGANOX 259」、「IRGANOX 3114」、「IRGANOX 3790」、「IRGANOX 5057」、「IRGANOX 565」以上チバスペシャリティーケミカルズ社製；「アデカスタブAO-20」、「アデカスタブAO-30」、「アデカスタブAO-40」、「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」、「アデカスタブAO-70」、「アデカスタブAO-80」、「アデカスタブAO-330」以上旭電化製；ヒンダートアミン系として「サノールLS2626」、「サノールLS765」、「サノールLS770」、「サノールLS744」、「チヌビン144」、「チヌビン622LD」、「マークLA57」、「マークLA67」、「マークLA62」、「マークLA68」、「マークLA63」、「スミライザ-TPS」；チオエーテル系として「スミライザ-TP-D」、ホスファイト系として「マーク2112」、「マークPEP-8」、「マークPEP-24G」、「マークPEP-36」、「マーク329K」、「マークHP-10」；が挙げられ、特にヒンダートフェノール、ヒンダートアミン系酸化防止剤が好ましい。さらに、これらは架橋膜を形成する材料と架橋反応可能な例えばアルコキシリル基などの置換基で変性してもよい。

【0213】

保護層の形成に用いるコーティング液や、このコーティング液作製時に触媒を添加もしくは用いることが好ましい。用いられる触媒としては例えば塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などの無機酸、蟻酸、プロピオン酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸などの有機酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、トリエチルアミンなどのアルカリ触媒、さらにいかに示す系に不溶な固体触媒を用いることができる。

例えば、アンバーライト15、アンバーライト200C、アンバーリスト15E（以上、ローム・アンド・ハース社製）；ダウエックスMWC-1-H、ダウエックス88、ダウエックスHCR-W2（以上、ダウ・ケミカル社製）；レバチットSPC-108、レバチットSPC-118（以上、バイエル社製）；ダイヤイオンRCP-150H（三菱化成社製）；スミカイオンKC-470、デュオライトC26-C、デュオライトC-433、デュオライト-464（以上、住友化学工業社製）；ナフィオン-H（デュポン社製）などの陽イオン交換樹脂；アンバーライトIRA-400、アンバーライトIRA-45（以上、ローム・アンド・ハース社製）などの陰イオン交換樹脂； $Zr(O_3PC_2CH_2SO_3H)_2$ 、 $Th(O_3PC_2CH_2COOH)_2$ などのプロトン酸基を含有する基が表面に結合されている無機固体；スルホン酸基を有するポリオルガノシロキサンなどのプロトン酸基を含有するポリオルガノシロキサン；コバルトタングステン酸、リンモリブデン酸などのヘテロポリ酸；ニオブ酸、タンタル酸、モリブデン酸などのイソポリ酸；シリカゲル、アルミナ、クロミア、ジルコニア、CaO、MgOなどの単元系金属酸化物；シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、ゼオライト類など複合系金属酸化物；酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、カオリナイトなどの粘

土鉱物； $\text{LiSO}_4$ ， $\text{MgSO}_4$ などの金属硫酸塩；リン酸ジルコニア、リン酸ランタンなどの金属リン酸塩； $\text{LiNO}_3$ ， $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ などの金属硝酸塩；シリカゲル上にアミノプロピルトリエトキシシランを反応させて得られた固体などのアミノ基を含有する基が表面に結合されている無機固体；アミノ変性シリコーン樹脂などのアミノ基を含有するポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

#### 【0214】

また、コーティング液の作製の際に、光機能性化合物、反応生成物、水、溶剤などに不溶な固体触媒を用いると、塗工液の安定性が向上する傾向にあるため好ましい。系に不溶な固体触媒とは、触媒成分が一般式(I)、(II)、(III)、(V)で示される化合物や、他の添加剤、水、溶剤等に不溶であれば特に限定されない。これらの固体触媒の使用量は特に制限されないが、加水分解性基を有する化合物の合計100質量部に対して0.1質量部以上100質量部以下が好ましい。また、これらの固体触媒は、前述の通り、原料化合物、反応生成物、溶剤などに不溶であるため、反応後、常法にしたがって容易に除去することができる。反応温度及び反応時間は原料化合物や固体触媒の種類及び使用量に応じて選択されるものであるが、反応温度は通常0以上100以下が好ましく、10以上70以下がより好ましく、15以上50以下が更に好ましく、反応時間は10分乃至100時間が好適である。反応時間が前記上限値を超えるとゲル化が起こりやすくなる傾向にある。

#### 【0215】

コーティング液作製工程において系に不溶な触媒を用いた場合は、強度、液保存安定性などを向上させる目的で、さらに系に溶解する触媒を併用することが好ましい。この触媒としては、前述のものに加え、例えばアルミニウムトリエチレート、アルミニウムトリイソプロピレート、アルミニウムトリ(sec-ブチレート)、モノ(sec-ブトキシ)アルミニウムジイソプロピレート、ジイソプロポキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビス(エチルアセトアセテート)モノアセチルアセトネット、アルミニウムトリス(アセチルアセトネット)、アルミニウムジイソプロポキシ(アセチルアセトネット)、アルミニウムイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトネット)、アルミニウムトリス(トリフルオロアセチルアセトネット)、アルミニウムトリス(ヘキサフルオロアセチルアセトネット)等の有機アルミニウム化合物を使用することができる。

#### 【0216】

また、有機アルミニウム化合物以外には、例えばジブチルスズジラウリレート、ジブチルスズジオクチエート、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物；チタニウムテトラキス(アセチルアセトネット)、チタニウムビス(ブトキシ)ビス(アセチルアセトネット)、チタニウムビス(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネット)等の有機チタニウム化合物；ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネット)、ジルコニウムビス(ブトキシ)ビス(アセチルアセトネット)、ジルコニウムビス(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネット)等のジルコニウム化合物；等も使用することができるが、安全性、低コスト、ポットライフ長さの観点から、有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましく、特にアルミニウムキレート化合物がより好ましい。これらの触媒の使用量は特に制限されないが、加水分解性基を有する化合物の合計100質量部に対して0.1質量部以上20質量部以下が好ましく、0.3質量部以上10質量部以下が特に好ましい。

#### 【0217】

また、有機金属化合物を触媒として用いた場合は、ポットライフ、硬化効率の面から、ともに多座配位子を添加することが好ましい。この多座配位子としては、以下に例示するもの及びそれから誘導されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

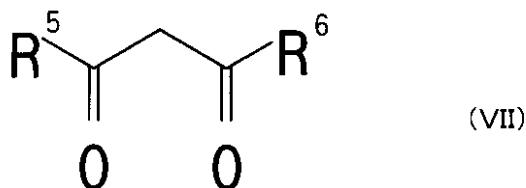
#### 【0218】

具体的には、例えばアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジピバロイルメチルアセトン等の-ジケトン類；アセト酢酸メチ

ル、アセト酢酸エチル等のアセト酢酸エステル類；ビピリジン及びその誘導体；グリシン及びその誘導体；エチレンジアミン及びその誘導体；8-オキシキノリン及びその誘導体；サリチルアルデヒド及びその誘導体；カテコール及びその誘導体；2-オキシアゾ化合物等の2座配位子；ジエチルトリアミン及びその誘導体；ニトリロトリ酢酸及びその誘導体等の3座配位子；エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）及びその誘導体等の6座配位子；等を挙げることができる。さらに、上記の有機系配位子の他、ピロリン酸、トリリノ酸等の無機系の配位子を挙げができる。多座配位子としては、特に2座配位子が好ましく、具体例としては、上記の他、下記一般式（VII）で表される2座配位子が挙げられる。中でも下記一般式（VII）で表される2座配位子がより好ましく、下記一般式（VII）中のR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>とが同一のものが特に好ましい。R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>とを同一にすることで、配位子の配位力が強くなり、コーティング液のさらなる安定化を図ることができる。

10

【0219】  
【化13】



20

【0220】

一般式（VII）中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に炭素数1以上10以下のアルキル基、もしくはフッ化アルキル基、炭素数1以上10以下のアルコキシ基を示す。

多座配位子の配合量は、任意に設定することができるが、用いる有機金属化合物の1モルに対し、0.01モル以上が好ましく、0.1モル以上がより好ましく、1モル以上が更に好ましい。

コーティング液の製造は、無溶媒下で行うこともできるが、必要に応じて例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン；ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；等の他、種々の溶媒が使用できる。この溶媒としては、沸点が100以下のが好ましく、任意に混合して使用することができる。溶媒量は任意に設定できるが、少なすぎると有機ケイ素化合物が析出しやすくなるため、有機ケイ素化合物1質量部に対し0.5質量部以上30質量部以下が好ましく、1質量部以上20質量部以下とするのがより好ましい。

30

【0221】

塗工液を硬化させる際の反応温度及び反応時間は特に制限されないが、得られるケイ素樹脂の機械的強度及び化学的安定性の点から、反応温度は60以上が好ましく、80以上200以下がより好ましく、反応時間は10分乃至5時間が好ましい。また、塗工液の硬化により得られる有機層を高湿度状態に保つことは、有機層の特性の安定化を図る上で有効である。さらには、用途に応じてヘキサメチルジシラザンやトリメチルクロロシリランなどを用いて有機層に表面処理を施して疎水化することもできる。

40

【0222】

一方、前記フェノール系樹脂としては、水酸基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオール基及びアミノ基から選択される少なくとも1種の電荷輸送性材料（電荷輸送能を有する構造単位）を含むフェノール系樹脂であることがより好ましい。

【0223】

なお、フェノール系樹脂の合成に用いられるフェノール誘導体としては、例えばレゾル

50

シン、ビスフェノール等、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール等の水酸基を1個含む置換フェノール類、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の水酸基を2個含む置換フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールZ等のビスフェノール類、ビフェノール類等、フェノール構造を有する化合物が利用でき、一般にフェノール樹脂の合成用原料として市販されているものが利用できる。

また、フェノール誘導体は、例えばメチロール基を含むものも利用でき、例えば、モノメチロールフェノール類、ジメチロールフェノール類若しくはトリメチロールフェノール類のモノマー、それらの混合物、それらがオリゴマー化されたもの、又はそれらモノマーとオリゴマーとの混合物が挙げられる。10

なお、本明細書においては、分子の構造単位の繰り返しが2以上20以下程度の比較的大きな分子をオリゴマーといい、それ以下のものをモノマーという。

#### 【0224】

また、フェノール系樹脂の合成に用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒドやパラホルムアルデヒド等が利用できる。フェノール系樹脂の合成にさいしては、これら原料を、酸触媒又はアルカリ触媒下で反応させることで得ることができるが、一般にフェノール樹脂として市販されているものも使用できる。

#### 【0225】

上記酸触媒としては例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸、リン酸等が用いられる。また、アルカリ触媒としては、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物やアミン系触媒が用いられる。20

アミン系触媒としては、例えばアンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

塩基性触媒を使用した場合には、残留する触媒によりキャリアが著しくトラップされ、電子写真特性を悪化させる場合がある。このため、塩基性触媒を利用した場合は、触媒を利用した反応終了後に、酸で中和するか、シリカゲル等の吸着剤や、イオン交換樹脂等と接触させることにより不活性化又は除去することが好ましい。

#### 【0226】

像保持体に用いられる架橋構造を有するフェノール系樹脂としては、上述した公知のフェノール系樹脂を更に架橋反応させたものであってもよく、ノボラック型のようにフェノール系樹脂自体が架橋構造を有しているものであってもよい。なお、前者の場合は、レゾール型フェノール樹脂を用いることがより好ましい。30

特に、本実施形態のトナーのように結晶性樹脂を含むものは吸湿性があるため、表面層として吸水性・ガスバリア性で劣る前記シロキサン系樹脂の表面層を有する感光体と組み合わせて用いるよりも長期に渡り高画質を安定して得られるという点でより好ましく用いられる。

#### 【0227】

以上述べた電荷輸送性を有し、架橋構造を有する保護層は、優れた機械強度を有する上に光電特性も十分であるため、これをそのまま積層型像保持体の電荷輸送層とし用いることもできる。その場合、例えばブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。ただし、1回の塗布により必要な膜厚が得られない場合、複数回重ね塗布することにより必要な膜厚を得ることができる。複数回の重ね塗布を行なう場合、加熱処理は塗布の度に行なっても良いし、複数回重ね塗布した後でも良い。40

#### 【0228】

単層型感光層の場合は、前記の電荷発生物質と結着樹脂を含有して形成される。結着樹脂としては、前記電荷発生層および電荷輸送層に用いられる結着樹脂と同様のものを用いることができる。単層型感光層中の電荷発生物質の含有量は、10質量%以上85質量%50

以下程度が好ましく、20質量%以上50質量%以下がより好ましい。

単層型感光層には、光電特性を改善する等の目的で電荷輸送物質や高分子電荷輸送物質を添加してもよい。その添加量は5質量%以上50質量%以下とすることが好ましい。また、一般式(I)で示される化合物を加えてもよい。塗布に用いる溶剤や塗布方法は、上記と同様のものを用いることができる。膜厚は5μm以上50μm以下程度が好ましく、10μm以上40μm以下とするのがさらに好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0229】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。10

なお、実施例中において「部」及び「%」は、特に断りのない限り「質量部」及び「質量%」を意味する。

##### 【0230】

#### <各種特性の測定方法>

まず、実施例、比較例で用いたトナー等の物性測定方法について説明する。

#### (樹脂の分子量)

樹脂の分子量分布は以下の条件で行ったものである。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020(東ソー(株)社製)装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H(東ソー(株)社製6.0mmID×15cm)」を2本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40℃、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」:「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。20

##### 【0231】

#### (樹脂粒子、着色剤粒子等の体積平均粒径)

樹脂粒子、着色剤粒子等の体積平均粒子径は、レーザー回折粒度測定器(島津製作所製、SALD2000A)で測定した。

##### 【0232】

#### (樹脂の融点、ガラス転移温度)

トナー、結晶性ポリエステル樹脂の融点、トナー及び非結晶性樹脂のガラス転移温度は、ASTM D3418-8に準拠して測定された各極大ピークより求めた。なお、ガラス転移点は吸熱部におけるベースラインと立ち上がりラインとの延長線の交点の温度とし、融点は吸熱ピークの頂点の温度とした。

なお、測定には示差走査熱量計(DSC-60A 自動冷却器付、島津製作所社製)を用いた。

##### 【0233】

#### <静電荷像現像用現像剤の作製>

- 非結晶性ポリエステル樹脂(A1)及び非結晶性樹脂粒子分散液(a1)の調製 -  
加熱乾燥した二口フラスコに、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン10モル部と、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン90モル部と、テレフタル酸10モル部と、フマル酸67モル部と、n-ドデセニルコハク酸3モル部と、トリメリット酸20モル部と、これらの酸成分(テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、フマル酸の合計モル数)に対して0.05モル部のジブチル錫オキサイドと、を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気に保ち昇温した後、150℃乃至230℃で12時間から20時間共縮重合反応させ、その後、210℃乃至250℃で徐々に減圧して、非結晶性ポリエステル樹脂(A1)を合成した。この樹脂の重量平均分子量Mwは130000、ガラス転移温度Tgは73℃であった。4050

## 【0234】

高温・高圧乳化装置（キャビトロンCD1010、スリット：0.4mm）の乳化タンクに、得られた非結晶性ポリエステル樹脂3000部、イオン交換水10000部、界面活性剤ドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム90部を投入した後、130に加熱溶融後、110で流量3L/mにて10000回転で30分間分散させ、冷却タンクを通過させて非結晶性樹脂粒子分散液（高温・高圧乳化装置（キャビトロンCD1010スリット0.4mm）を回収し、非結晶性樹脂粒子分散液（A1）を得た。

## 【0235】

- 結晶性ポリエステル樹脂（B1）及び結晶性樹脂粒子分散液（b1）の調製 -  
10  
加熱乾燥した3口フラスコに、1、9-ノナンジオール44モル部と、ドデカンジカルボン酸56モル部と、触媒としてジブチル錫オキサイド0.05モル部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180で2時間攪拌を行った。その後、減圧下にて230まで徐々に昇温を行い5時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させ、結晶性ポリエステル樹脂（B1）を合成した。この樹脂の重量平均分子量Mwは27000、融点Tmは72であった。

その後、非結晶性樹脂分散液（A1）の作製と同じ条件にて高温・高圧乳化装置（キャビトロンCD1010、スリット：0.4mm）を用い、結晶性樹脂粒子分散液（b1）を得た。

## 【0236】

- 着色剤分散液（1）の調製 -  
20  
・カーボンブラック（キャボット社製 R330）：25部  
・アニオン界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンRK）：2部  
・イオン交換水：125部  
以上の成分を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー（（株）スギノマシン製、HJP30006）を用いて1時間分散して着色剤（シアニン顔料）を分散させてなる着色剤分散液を調製した。着色剤分散液における着色剤（カーボンブラック）の体積平均粒径は0.12μm、着色剤粒子濃度は24質量%であった。

## 【0237】

- 離型剤粒子分散液（1）の調製 -  
30  
・パラフィンワックス（日本精鑑HNP0190：100部  
・アニオン界面活性剤（日本油脂社製、ニューレックスR）：2部  
・イオン交換水：300部  
以上の成分を95に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ゴーリングモジナイザー（ゴーリング社）で分散処理し、体積平均粒径が200nmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液（1）（離型剤濃度：20質量%）を調製した。

## 【0238】

（トナーの作製）  
40  
<トナーA1の作製>  
・非結晶性樹脂粒子分散液（a1）：320部  
・結晶性樹脂粒子分散液（b1）：80部  
・着色剤分散液：50部  
・離型剤粒子分散液：60部  
・硫酸アルミニウム（和光純薬社製）：15部  
・塩化カルシウム（和光純薬社製）：5部  
・チタニアゾル（触媒化学社製：10部  
・塩化錫（和光純薬社製）：5部  
・界面活性剤水溶液：10部  
・0.3M硝酸水溶液：50部  
50

・イオン交換水：500部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容して、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で45まで攪拌しながら加熱した。48で保持した後、平均粒径が5.2μm程度である凝集粒子が形成されていることが確認した段階で、追加の非結晶性樹脂粒子分散液：100部を添加後、更に30分保持した。

続いて、10質量%のEDTA（エチレンジアミン四酢酸）金属塩水溶液（キレストMg・40キレスト株式会社製）：0.5部を加えた後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液をpH7.0に到達するまで穏やかに添加した後、攪拌を継続しながら所定の温度まで加熱し、所定時間保持した。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥してトナー母粒子を得た。  
10

【0239】

-外添剤処理-

その後、得られたトナー母粒子100部に対して、気相法シリカ（日本エロジル社製、R972）1部をヘンシェルミキサーで混合して外添し、トナーA1を得た。

【0240】

<トナーA2の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを30部、塩化錫を10部にした以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーA2を作製した。

【0241】

<トナーA3の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを5部、塩化錫を1部、チタニアゾルを1部にした以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーA3を作製した。  
20

【0242】

<トナーA4の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを20部、塩化錫を1部にし、チタニアゾルを用いない以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーA4を作製した。

【0243】

<トナーA5の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを5部、塩化錫を1部、塩化カルシウムを15部にした以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーA5を作製した。  
30

【0244】

<トナーB1の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを5部、塩化錫、チタニアゾルを使用せず、塩化カルシウムを2部にした以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーB1を作製した。

【0245】

<トナーB2の作製>

トナーA1の作製における硫酸アルミニウムを32部、塩化錫を15部、塩化カルシウムを7部にした以外は、トナーA1の作製と同じ条件にてトナーB2を作製した。  
40

【0246】

以下に、トナーA1～A5およびトナーB1～B2の各種特性・物性値を測定した結果を表1に示す。

【0247】

【表9】

トナー種類	母粒子中の全元素の強度合計に対する 2価以上の価数を取る金属元素の 含有量(%)	示差熱分析 測定結果			
		4価を取 り得る金 属元素含 有量	3価を取 り得る金 属元素含 有量	2価を取 り得る金 属元素含 有量	冷却時の ピーク幅 $\Delta P$ (°C)
A1	25	5	15	5	25
A2	48	13	30	5	45
A3	6	1	3	2	19
A4	25	1	19	5	22
A5	25	1	5	19	27
B1	4	0	2	2	12
B2	52	15	30	7	25

10

20

30

40

50

## 【0248】

(現像剤の調整)

フェライト粒子(パウダーテック社製、平均粒径: 50 μm) 100部とメチルメタクリレート樹脂(三菱レイヨン社製、重量平均分子量: 95000) 2.5部とを、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、室温(25)で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70まで昇温し、トルエンを留去した後、冷却し、目開き105 μmの篩を用いて分級することにより、フェライトキャリア(樹脂被覆キャリア)を作製した。

続いてこのフェライトキャリアと、上記トナーA1~A5およびトナーB1~B2の各々とを混合して、トナー濃度が7質量%である二成分系の現像剤を作製した。

## 【0249】

&lt;像保持体の作製&gt;

(像保持体1の作製)

円筒状のA1基板をセンタレス研磨装置により研磨し、十点平均表面粗さRzを0.6 μmとした。洗浄工程としてこのシリンダーを脱脂処理、2質量%水酸化ナトリウム溶液で1分間エッティング処理、中和処理、更に純水洗浄を順に行った。次に、陽極酸化処理工程として10質量%硫酸溶液によりシリンダー表面に陽極酸化膜(電流密度1.0 A/dm<sup>2</sup>)を形成した。水洗後、1質量%酢酸ニッケル溶液80に20分間浸漬して封孔処

理を行った。更に純水洗浄、乾燥処理を行った。このようにして、アルミニウムシリンダー表面に  $7 \mu\text{m}$  の陽極酸化膜を形成した。

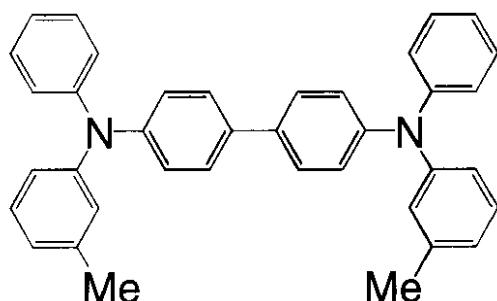
【0250】

このアルミニウム基材上にX線回折スペクトルにおけるプラグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )が、 $27.2^\circ$ に強い回折ピークを持つチタニルフタロシアニンの1部をポリビニルブチラール(エスレックBM-S、積水化学)1部、および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスピーズとともにペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を前記下引き層上に浸漬コートし、100で10分間加熱乾燥して膜厚 $0.15 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

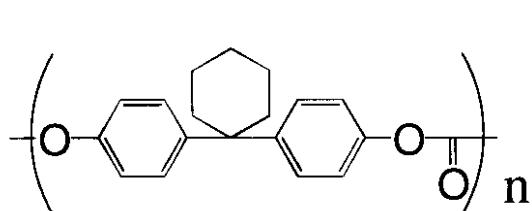
次に、下記構造のベンジン化合物(下記化合物1)2部、および、高分子化合物(下記化合物2、粘度平均分子量:39,000)2.5部をクロロベンゼン20部に溶解させた塗布液を前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、110、40分の加熱を行なって膜厚 $20 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し像保持体1を得た。  
10

【0251】

【化14】



化合物1



化合物2

【0252】

(像保持体2の作製)

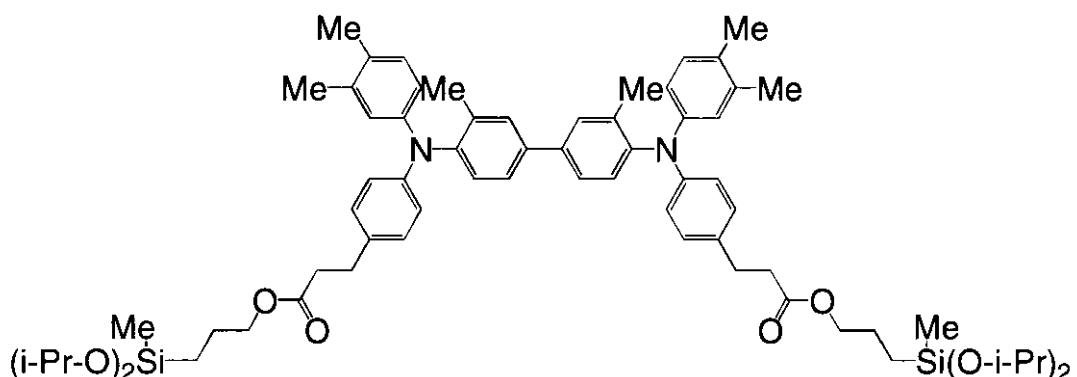
下記に示す構成材料にメチルアルコール5部と、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E)0.5部とを加え、室温(25)で攪拌することにより24時間保護基の交換反応を行った。

-構成材料-

- ・下記化合物3:2部
- ・メチルトリメトキシラン:2部
- ・テトラエトキシラン:0.5部
- ・コロイダルシリカ:0.4部
- ・Me(MeO)<sub>2</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>:0.5部  
40
- ・(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)メチルジメトキシラン:0.1部
- ・ヘキサメチルシクロトリシロキサン:0.3部

【0253】

## 【化15】



化合物3

## 【0254】

その後、n-ブタノール10部、蒸留水0.3部を添加し、15分加水分解を行なった。加水分解したものからイオン交換樹脂を濾過分離した液に対し、アルミニウムトリスアセチルアセトナ-ト(A1(aq aq)<sub>3</sub>)を0.1部、アセチルアセトン0.1部、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)0.4部、エスレック BX-L(積水化学社製)0.5部を加え保護層形成用塗布液を得た。この塗布液を、前記感光体1の電荷輸送層の上にリング型浸漬塗布法により塗布し、室温(25)で30分風乾した後、170で1時間加熱処理して硬化し、膜厚3μmの保護層を形成し像保持体2を得た。

## 【0255】

## (像保持体3の作製)

下記化合物4を5部、レゾール型フェノール樹脂(PL-4852、群栄化学社製)を7部、メチルフェニルポリシロキサンを0.03部、及びイソプロパノールを20部混合して溶解し、保護層形成用塗布液を得た。この塗布液を、浸漬コーティング法で前記感光体1の電荷輸送層上に塗布し、130で40分乾燥させ、膜厚3μmの保護層を形成し像保持体3を得た。

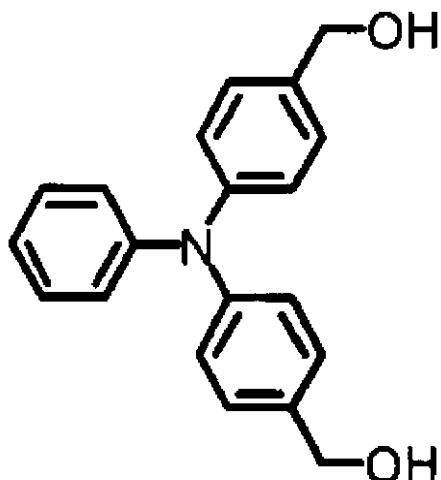
## 【0256】

20

20

30

【化16】



10

## 化合物4

【0257】

20

&lt;評価&gt;

富士ゼロックス製プリンター DocuCentre Color 400CP 改造機（像保持体のクリーニング手段としてクリーニングブレードを備え、回収ボックス内のトナーを現像器内部に戻すリサイクルシステムを有する装置）を用い、表10に示すように感光体と現像剤（トナー）とを組み合わせて、高温高湿（28、85%RH）の環境下で5000枚の画像形成テストし、ついで低温低湿（10、15%RH）の環境下にて5000枚の画像形成テストした後、低温定着性、転写性、像保持体表面状態を評価した。結果を表10に示す。

なお、像保持体2、像保持体3を用いた場合についてのみリサイクルシステムの確認のため、リサイクルシステムを作動させて、更に高温高湿（28.5 / 湿度85%RH）環境下で10000枚の画像形成テストを実施し、テスト後の像保持体上のフィルミングの有無を50倍のルーペを用いて目視にて観察した。

30

【0258】

【表10】

	トナー	像保持体	低温定着性	転写性	リサイクルシステムファイルミシング	画像光沢ムラ
実施例1	A1	像保持体3	◎	◎	◎	◎
実施例2	A2	像保持体3	○	○	○	○+
実施例3	A3	像保持体3	○	○	○	○-
実施例4	A4	像保持体3	○	○	○	○
実施例5	A5	像保持体3	○	○	○	○
実施例6	A1	像保持体2	○	○	○	○
実施例7	A1	像保持体1	○	○	○	○
比較例1	B1	像保持体3	○	△	△	×
比較例2	B2	像保持体3	×	○	○	△

10

20

30

40

## 【0259】

なお、表10に示す評価項目の評価方法および評価基準は以下の通りである。

## - 低温定着性 -

低温定着性は、画像形成テスト前に、定着器の温度制御を外部電源コントロールにて行い、定着温度が100乃至140の範囲を5間隔で定着し、得られる画像が一定の射濃度（用紙C2紙、富士ゼロックス社製、X-Rite 404濃度計で濃度1.5以上1.8以下）となるように画像を形成し、このようにして得られた画像の折り曲げによる画像欠陥を官能評価して以下の基準で判定した。なお、プロセススピードは160mm/s、250mm/sの2水準で実施した。

：いずれのプロセススピード、画像濃度でも110以下で問題なし（画像欠陥目視で認められない）

50

: 250 mm / s、高画像濃度で、110において若干の画像欠陥認められる（実使用上問題ない）

: 実用上問題ないが、高画像濃度、低温部（110以上135以下）で画像欠陥が認められる。

x : 低温部（110以上135以下）で画像欠陥多く該温度範囲では実用に耐えない状態（135以上では定着し画像欠陥見られない）。

#### 【0260】

##### - 転写性 -

転写性は、500枚（初期）、以後1000枚、2000枚と1000枚毎に、ベタ画像の未定着サンプルをトナー重量0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 g / m<sup>2</sup>で採取して、そのトナー重量と像保持体上のトナー残留重量とを測定して転写率を求め、以下の基準により判定した。

: いずれの重量でも5000枚まで良好で変化なし（転写率85%以上95%以下）

: 実使用上大きな問題とはならない（転写率80%以上85%未満）であるが、500枚時点で初期より低下している

: 中重量以上高重量以下（0.9、1.2、1.5 g / m<sup>2</sup>）で1000枚以降で低下あり（転写率80%以上85%未満）

x : 初期で全領域より低下（転写率80%未満）

#### 【0261】

##### - リサイクルシステム作動時のフィルミング評価 -

テスト後の像保持体上のフィルミングの有無を50倍のルーペを用いて目視にて観察し、以下の基準で評価した。

: 確認されない。

: ルーペには確認されるが、画像への影響は見られない。

: 画像への影響は見られるものの、実用上問題ない。

x : 実用上問題あり。

#### 【0262】

##### - 画像光沢ムラ評価 -

画像形成テスト前に、定着器の温度制御を外部電源コントロールにて行い、定着温度が100乃至180の範囲において20間隔で定着し、得られる画像が一定の反射濃度（用紙C2紙、富士ゼロックス社製、X-Rite 404濃度計で濃度1.5以上1.8以下）となるように画像を形成し、グロスマーテー（BYKマイクロトリグロス光沢計（20+60+85°）、ガードナー社製）、プロセススピードは160 mm / s、250 mm / sの2水準で実施した。

: 温度、プロセススピードによらずグロス差（最大 - 最小）が、5以内の範囲である

+ : 160 mm / sで、180の場合のみグロス差が5以上10以下の範囲である

- : 160 mm / sで、160、180の場合のみグロス差が5以上10以下の範囲である

+ : 160 mm / sで、160、180、250 mm / sで180の場合にグロス差が5以上10以下の範囲である

- : 160 mm / sで、160、180、250 mm / sで160、180の場合にグロス差が5以上10以下の範囲である

x : 160 mm / sで全域グロス差10以上、250 mm / sで全域グロス差5以上10以下の範囲である

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 15/08 5 0 7 L  
G 0 3 G 15/00 5 5 6

(72)発明者 中沢 博

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 菅原 淳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 岩崎 栄介

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 二宮 正伸

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA02 CA08 CA14 CB06 CB10 EA03

2H068 AA03 BB33 BB35 BB57 FA27

2H077 AA01 AA33 AA37 FA22 GA02

2H171 FA02 FA14 FA17 FA26 GA24 JA06 JA29 QB01 QB14 QC26

QC36 UA03 UA05 UA10