

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5014169号
(P5014169)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.	F 1	
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08	
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08	374
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 9/08	375
G03G 5/08 (2006.01)	G03G 9/08	381
G03G 21/00 (2006.01)	G03G 9/08	368
請求項の数 16 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-6462 (P2008-6462)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成20年1月16日(2008.1.16)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(65) 公開番号	特開2009-86616 (P2009-86616A)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
(43) 公開日	平成21年4月23日(2009.4.23)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
審査請求日	平成22年9月2日(2010.9.2)	(72) 発明者	瀬下 卓弥 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2007-238709 (P2007-238709)	(72) 発明者	石井 雅之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(32) 優先日	平成19年9月14日(2007.9.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも像担持体と、帯電手段と、露光手段と、トナーと、現像手段と、転写手段と、潤滑剤塗布手段と、潤滑剤と、クリーニング手段と、を有する画像形成装置において、前記トナーは、下記式(1)により求められるトナー母体体積平均粒径あたりのBET比表面積Aが、0.14~1.7の範囲にあり、かつ、平均1次粒径が60~600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子を外添したトナーであることを特徴とする画像形成装置。

式(1)：

$$A = \text{トナー母体 BET 比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{トナー母体体積平均粒径 (}\mu\text{m)}$$

10

【請求項2】

前記トナー母体体積平均粒径が4.0~6.0μmであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成装置。

【請求項3】

前記トナーは、平均1次粒径が60~600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子が0.5~4.0wt%外添されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成装置。

【請求項4】

前記トナーは、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比(Dv/Dn)が1.00~1.40の範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の

20

画像形成装置。

【請求項 5】

前記トナーは、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が $1 \sim 10$ 個数%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6】

前記トナーは、平均円形度が 0.950 以上、かつ、 0.980 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7】

前記トナーは、円形度が $0.97 \sim 1.0$ のトナー含有率が 40 個数%未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

10

【請求項 8】

前記トナーは、平均 1 次粒径が $1 \sim 50\ \text{nm}$ の無機微粒子が $0.5 \sim 4.0\ \text{wt}\%$ 外添されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 9】

前記無機微粒子は、シリカ、または、酸化チタンを含む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】

前記トナーは、水系で造粒されたトナーであり、かつ、少なくとも結着樹脂と、着色剤と、層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物とを含有するトナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

20

【請求項 11】

前記潤滑剤塗布手段は、クリーニング手段の像担持体回転方向下流側、かつ、帯電手段の上流側に設置されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 12】

前記潤滑剤塗布手段の像担持体回転方向下流側かつ帯電手段上流側に、潤滑剤均し手段を設置したことを特徴とする請求項 11 に記載の画像形成装置。

【請求項 13】

前記像担持体表面を帯電させる帯電手段が、コロナ放電を用いた帯電方式であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

30

【請求項 14】

前記像担持体が、フィラーで補強された表面層を有する有機感光体、又は架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する有機感光体、又はフィラーと架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する有機感光体であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 15】

前記像担持体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 16】

少なくとも像担持体とクリーニング手段と潤滑剤塗布手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の画像形成装置に用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、プリンタ等の画像形成装置に関し、詳しくは、像担持体（以降、被帯電体ともいう）と、帯電手段と、露光手段と、トナーと、現像手段と、転写手段と、クリーニング手段と、潤滑剤塗布手段と、潤滑剤とを少なくとも備えた画像形成装置に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

従来の画像形成装置は、図1及び2に示したように、帯電手段(1)により像担持体(8)表面の画像形成領域を均一に帯電させ、露光手段(2)により像担持体(8)に書き込みを行い、現像手段(3)により像担持体(8)上に摩擦帯電させたトナーにより画像を形成する。続いて、転写手段(4)により給紙手段(9)から搬送される印刷用紙に直接または中間転写体を介して間接的に印刷用紙に、像担持体(8)上のトナー画像を転写し、その後、定着手段(10)により画像を印刷用紙に定着させる。一方、像担持体(8)上に転写しきれずに残留した転写残トナーは、クリーニング手段(7)により像担持体(8)上から掻き落とされる。このとき、クリーニング余裕度を向上させるため、転写手段下流側、かつ、クリーニング手段上流側に潤滑剤塗布手段を設け、像担持体に潤滑剤を塗布する。像担持体(8)は円筒形状、または、ベルト形状に形成されており、これら一連の画像形成プロセスを経た後、そのまま次画像形成プロセスに入る。

10

【0003】

このようなプロセスからなる画像形成装置は、像担持体を一つのみ持ち、その像担持体で各色について画像を形成するリボルバ方式、また、像担持体を各色1本で使用するタンデム方式があり、リボルバ方式ではコストが安く、また、タンデム方式ではコストが高くなってしまいが、高速印刷を行うことができる。現在の主流は、高速印刷が可能なタンデム方式である。

20

【0004】

ここで、帯電手段(1)、露光手段(2)、現像手段(3)、転写手段(4)、クリーニング手段(7)等、及び、これら手段に用いられるトナー、潤滑剤、潤滑剤塗布手段等について説明すれば以下のとおりである。

【0005】

(帯電手段)

帯電手段(1)としては、DC、または、DCにACを重畳した、近接帯電方式、接触帯電方式、また、コロナ帯電方式が挙げられる。コロナ帯電方式としては、コロトロン帯電器、スコトロン帯電器などがある。

従来では、像担持体に帯電を施す帯電手段としては、コロナ放電を利用したコロトロン帯電器、また、スコトロン帯電器などが主流であった。しかしながら、このコロナ放電を用いた帯電手段は、オゾンが多量に発生してしまったり、また、コロナ放電によって生成されたNO_xなどが像担持体に付着し、経時で像流れといった不具合を起こすという問題点があった。またコロナ放電を行わせるために5~10kVという高電圧を印加する高電圧電源が必要であるので画像形成装置の低コスト化を図ることが難しかった。

30

そこで近年、画像形成装置に採用することができる帯電手段として、コロナ放電を利用しない、帯電手段を像担持体に接触させる接触型の帯電手段や、帯電手段を像担持体に近接させる近接型の帯電手段が多く提案されている。この接触型・近接型の帯電手段では、上記コロナ放電を用いた帯電手段の場合に挙げた問題点の多くが解消される一方、像担持体の摩耗量が増大し、寿命を短くしてしまうという問題も発生している。また、印加電圧に交流を用いた場合は騒音の発生も問題になっている。加えて、前記帯電手段がトナーや紙紛を像担持体に擦りつけるので、像担持体表面の汚染を助長し、また、帯電手段表面の汚れによる問題も発生している。

40

【0006】

(露光手段)

露光手段(2)としては、LD、LEDランプ、キセノンランプによる露光方法が挙げられる。

【0007】

(現像手段)

現像手段としては、一成分現像手段や、トナーとキャリアを混合して現像に用いる二成分現像手段による現像方法が挙げられる。

50

現像剤としては、トナー及びキャリアからなる二成分現像剤と、磁性あるいは非磁性トナーのみの一成分現像剤とがある。これらのトナーの製造は樹脂、顔料、帯電制御剤、離型剤を溶融混練し、冷却した後に粉碎、分級する混練粉碎法が一般的であるが、粒径、形状が揃わず、これらを制御するのは困難である。

このような状況下で、近年トナー粒子の粒径を意図的に制御し、前述の問題を解消しようとする試みがあり、水系での造粒として乳化重合法や溶解懸濁法といった重合トナー工法が盛んになった。

【 0 0 0 8 】

また近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成において高精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径均一化の要求も高まっている。粒径分布の広いトナーを用いて画像形成を行うと、微粉トナーが現像スリーブ、接触・近接帯電手段、クリーニングブレード、像担持体（感光体）、キャリアなどを汚染したり、トナー飛散したりするという問題が大きくなり、高画質および高信頼性を同時に果たすことが困難であった。

一方、粒径が揃い、粒径分布がシャープになると個々のトナー粒子の現像挙動が揃って、微小ドット再現性が大きく向上する。しかしながら、小径かつ粒子径の揃ったトナーはクリーニング性に関して、問題が生じる。特に、ブレードクリーニングでは均一かつ小粒径なトナーを安定的にクリーニングすることは不可能である。そこで、トナーの工夫により、クリーニング性を改善する方法が様々な形で提案されている。その中の一つとして、トナーを球形から異形させ、対応する方法がある。トナー形状を異形化することで、トナーの粉体流動性を低下させ、ブレードクリーニングによって塞き止めやすくするものである。ただし、トナーの異形度合いを大きくしすぎると、現像の際などにトナーの挙動が不安定となり、微小ドット再現性が悪化することになる。このように、トナーの転写品質、転写効率、クリーニング性などの特性はトナー形状に影響されることから、前記特性を備えたトナーを得るためには、トナー形状分布の最適設計が要求される。

【 0 0 0 9 】

（転写手段）

転写手段（４）としては、転写ベルト、転写チャージャ、転写ローラによる転写方法が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

（クリーニング手段）

クリーニング手段（７）としては、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム等から成る、ブレード形状のクリーニングブレード、または、ファーブラシ、弾性ローラ、チューブ被覆ローラ、不織布などが挙げられる。

従来においては、電子写真方式における画像形成装置のクリーニング方法は、ブレードによるクリーニング方式が主であり、ブレードのみのクリーニング手段を有する画像形成装置が多数存在した。また、高速機においては、部分的に多量のトナーが付着した状態を避けるため、クリーニング補助手段を設けたものも存在する。このとき、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、像担持体に対してトレーリング、またはカウンタで当接するようになっている。

【 0 0 1 1 】

クリーニング手段のみでは、像担持体上のトナーのクリーニングが不十分な場合、像担持体回転方向下流側でクリーニング手段の上流側に、クリーニング補助手段を搭載し、クリーニング性を向上させる手段がとられてきた。クリーニング補助手段としては、ファーブラシ、弾性ローラ、チューブ被覆ローラ、不織布などが挙げられる。

従来のクリーニング補助手段はクリーニング手段の上流側に設置され、上記のものが使用されてきた。これは、クリーニング手段に入力されるトナーを機械的にかき乱し、クリーニング手段でのクリーニング性を向上することを狙いとしている。この時クリーニング補助手段に電圧を印加し、トナーの極性を制御してクリーニング性を向上させている画像形成装置も発売されている。

【 0 0 1 2 】

また、上記のような画像形成装置において、水系造粒トナーには、より高画質な画像を得るためにその使用が望まれているが、クリーニング性の確保が困難である。そのため、球形度の高いトナーを用いる場合は、クリーニング性の余裕度向上、また、帯電手段（近接または接触帯電方式）における放電による像担持体磨耗、クリーニング手段やトナーなどの接触による、像担持体磨耗、像担持体フィルミング防止のために、像担持体に潤滑剤を塗布する手段をもたせた構成をとることも多い。

【 0 0 1 3 】

（水系造粒トナー）

水系造粒トナーの製造について、特許文献 1 等には懸濁重合法や乳化重合法などによって湿式中で球形トナーを製造する技術が、また特許文献 2、特許文献 3 等には粉碎トナーを熱処理することによって球形化する技術が提案されており、このようなトナー製造方法によると、トナーの小粒径化も容易である。

10

【 0 0 1 4 】

（潤滑剤塗布手段）

像担持体の高寿命化、高画質化の為に、像担持体上に潤滑剤を塗布することが行われている。潤滑剤を塗布する目的としては、次の課題がある。（i）トナーフィルミング（融着）の発生を防止する。（ii）低摩擦係数化によって、転写効率の向上、及び、クリーニング不良の防止。（iii）帯電手段での放電による像担持体磨耗防止があげられる。これらの課題に対しては、例えば特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7 などに記載される技術が知られており、潤滑剤（5）を像担持体（8）上に塗布することによって解決している。これらの例では、いずれの場合も像担持体（8）上に潤滑剤（5）を塗布し、低摩擦係数化することによって課題を解決している。

20

【 0 0 1 5 】

上記潤滑剤塗布手段としては、ファーブラシやループブラシ、ローラ、ベルトにより像担持体に塗布する方法、または、固形潤滑剤や潤滑材の粉体を直接像担持体に塗布する方法でもよい。この潤滑剤塗布手段は、従来クリーニング手段上流側に設置されるクリーニング補助手段に潤滑剤を押し当てることにより潤滑剤を像担持体表面に塗布するといった、クリーニング補助手段と潤滑剤塗布手段とを併用させる形態を持つことが多い。

しかし、クリーニング補助手段と潤滑剤塗布手段とを併用させた場合、転写残トナーがある領域（画像領域）では、潤滑剤は像担持体に塗布されることがなく、接触部材による像担持体磨耗を十分には防ぐことが出来なかった。

30

また潤滑剤を像担持体に塗布する他の方法としては、潤滑剤をトナーに外添し、トナー供給とともに潤滑剤を像担持体に塗布する技術も知られているが、この方法では、トナーが供給されない領域（非画像領域）においては、潤滑剤は像担持体に塗布されることがなく、放電による像担持体磨耗、接触部材による像担持体磨耗を防ぐことができなかった。

【 0 0 1 6 】

これらの問題を解決するため、像担持体回転方向クリーニング手段下流側において潤滑剤の粉体を直接像担持体に接触させ、さらに像担持体回転方向下流側かつ帯電手段上流側に潤滑剤均しブレードを設けて、像担持体全表面に潤滑剤を塗布する方法も考案された。また、同様の潤滑剤塗布均一化を図れる手段としては、像担持体回転方向でかつクリーニング手段下流側において潤滑剤塗布手段に潤滑剤を押し当て、潤滑剤塗布手段により潤滑剤を像担持体に塗布する方法も考案された。この場合、潤滑剤塗布手段の塗布条件により像担持体上潤滑剤の塗布状態が変化するため、潤滑剤塗布手段の下流側かつ帯電手段の上流側に潤滑剤均しブレードを設置した構成を取ることもある。これらの方法により、潤滑剤を像担持体全表面に塗布することができ、接触部材による像担持体磨耗から像担持体全表面を保護できるようになった。

40

【 0 0 1 7 】

上記のような潤滑剤塗布方法に関する技術改良によって、像担持体全面に比較的均一に潤滑剤を塗布することが出来るようになった。それによって、像担持体表面のフィルミング、また、局所的なクリーニング不良の発生、像担持体に接触する接触部材からの磨耗を

50

防ぐことができるようになった。

【0018】

上記に示したように、従来技術改良により、潤滑剤を像担持体全表面に均一に塗布することが可能となった。

しかし一方、一般的に、接触帯電方式及び近接帯電方式は、コロナ帯電方式と比較して、放電生成物の量が少なく、低電力で帯電を行うことができる。しかしながら、これら帯電方式は、感光体と帯電部材とが接触し、又は、感光体と帯電部材との距離が感光体とチャージワイヤとの距離よりも短くなるため、感光体に対するハザードは、コロナ帯電方式よりも大きいことが明らかになっている。特に、交流電圧を重畳した場合、放電が交流電圧の周波数に応じて繰り返されるためにハザードは大きくなり、その結果、感光体表面の化学的劣化が進行し、やがては、感光体表面に膜削れが発生する。感光体表面に潤滑剤が塗布されていた場合には、その潤滑剤の分子構造や表面エネルギー等が変化して潤滑性が失われ、潤滑剤は徐々に削られて最終的には消失する、等の問題も有している。

10

【0019】

潤滑剤を像担持体全表面に均一に塗布することが可能となったことにより、トナーと像担持体間の付着力が増加し、像担持体幅全面においてクリーニング不良は防ぐことが出来るが、クリーニングブレードをすり抜けるトナーが増加するという問題が発生した。

そして、上記問題発生に起因して、次の問題が新たに発生している。

1．すり抜けたトナーが潤滑剤塗布手段で回収され、固形潤滑剤に付着、それが成長することによって固形潤滑剤、表面にトナーが層となって形成され、潤滑剤が塗布できなくなる。

20

2．潤滑剤が塗布できなくなった領域において、フィルミングと、フィルミングによる画像ボケが発生する。

3．また、上記潤滑剤が塗布されていない領域と、塗布されている領域の境界上では、局所的に摩擦係数（表面性）が大きく異なるため、クリーニングブレードがその個所にて疲労破壊（欠け）を起こす

4．ブレードが欠けた個所（トナーが固形潤滑剤に層となった領域の両端）にて、画像不良が発生する。

【0020】

つまり、潤滑剤を像担持体全表面に塗布した際、クリーニングブレードをすり抜けるトナーが増加し、それらが潤滑剤塗布手段で回収され、潤滑剤に固着してしまうことで、上記のような画像不良が発生することが明らかになった。そのため、潤滑剤を像担持体全表面に塗布できるような構成にした際に必要となる、新たな技術的解決手段を盛り込まなければ、像担持体全表面を機械的磨耗、また、放電による磨耗から保護し、長期にわたって使いこなすことは出来ない。

30

【特許文献1】特開2006-221077号公報

【特許文献2】特開2005-331807号公報

【特許文献3】特開2005-275245号公報

【特許文献4】特開2005-275244号公報

【特許文献5】特開2005-266428号公報

40

【特許文献6】特第3243597号公報

【特許文献7】特開平09-114193号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は、上記の従来技術が有する問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、像担持体全表面に潤滑剤が塗布され、クリーニング手段をすり抜けるトナーが増加した場合においても、潤滑剤にトナーが固着することなく、長期にわたりクリーニングブレード、像担持体を安定して使いこなし、画像形成を行う画像形成装置を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明者らは、上記目的を達成するために多くの研究・検討を行ってきた結果、特定のトナーを用いることによって、常に安定して像担持体全表面に潤滑剤を塗布することができることを見出した。即ち、本発明は、特定のトナーを用いることで、トナーの潤滑剤への固着のきっかけとなる潤滑剤の付着を抑制し、経時にわたってフィルミング、クリーニングブレード磨耗、異常画像の発生を防ぐことができるようにものである。

したがって、像担持体表面保護に必要な潤滑剤を塗布した上で、すり抜けたトナーが潤滑剤塗布手段によって回収され、その回収されたトナーが潤滑剤に付着、経時で固着となることを防ぐ必要があるが、本発明におけるトナーは、像担持体表面保護に必要な潤滑剤を塗布した上でもすり抜けるトナーを低減しつつ、なおかつ潤滑剤に付着しにくいトナーを提供することができる。

10

【0023】

即ち、上記の課題は下記(1)～(17)の発明によって解決される。

(1) 少なくとも像担持体と、帯電手段と、露光手段と、トナーと、現像手段と、転写手段と、潤滑剤塗布手段と、潤滑剤と、クリーニング手段と、を有する画像形成装置において、前記トナーは、下記式(1)により求められるトナー母体体積平均粒径あたりのBET比表面積Aが、0.14～1.7の範囲にあり、かつ、平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子を外添したトナーであることを特徴とする画像形成装置。

20

式(1)：

$$A = \text{トナー母体 BET 比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{トナー母体体積平均粒径 (}\mu\text{m)}$$

【0024】

(2) 前記トナー母体体積平均粒径が4.0～6.0 μm であることを特徴とする前記(1)記載の画像形成装置。

(3) 前記トナーは、平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子が0.5～4.0wt%外添されていることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の画像形成装置

(4) 前記トナーは、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

30

(5) 前記トナーは、粒径2 μm 以下の粒子が1～10個数%であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

(6) 前記トナーは、平均円形度が0.950以上、かつ、0.980以下の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

(7) 前記トナーは、円形度が0.97～1.0のトナー含有率が40個数%未満であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【0025】

(8) 前記トナーは、平均1次粒径が1～50nmの無機微粒子が0.5～4.0wt%外添されていることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

40

(9) 前記無機微粒子は、シリカ、または、酸化チタンを含むことを特徴とする前記(8)に記載の画像形成装置。

(10) 前記トナーは、水系で造粒されたトナーであり、かつ、少なくとも結着樹脂と、着色剤と、層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物とを含有するトナーであることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【0026】

(11) 前記潤滑剤塗布手段は、クリーニング手段の像担持体回転方向下流側、かつ、帯電手段の上流側に設置されることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか一項に記

50

載の画像形成装置。

(12) 前記潤滑剤塗布手段の像担持体回転方向下流側かつ帯電手段上流側に、潤滑剤均し手段を設置したことを特徴とする前記(11)に記載の画像形成装置。

(13) 前記像担持体表面を帯電させる帯電手段が、コロナ放電を用いた帯電方式であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【0027】

(14) 前記像担持体が、フィラーで補強された表面層を有する有機感光体、又は架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する有機感光体、又はフィラーと架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する有機感光体であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

10

(15) 前記像担持体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか一項に記載の画像形成装置。

(16) 少なくとも像担持体とクリーニング手段と潤滑剤塗布手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記(1)～(15)のいずれか一項に記載の画像形成装置に用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、少なくとも像担持体と、帯電手段と、露光手段と、トナーと、現像手段と、転写手段と、潤滑剤塗布手段と、潤滑剤と、クリーニング手段と、を有する画像形成装置において、下記式(1)により求められるトナー母体体積平均粒径あたりのBET比表面積Aが、0.14～1.7の範囲にあり、かつ、平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子を外添したトナーを用いることで、トナーの潤滑剤への固着のきっかけとなる潤滑剤の付着を抑制し、経時にわたってフィルミング、クリーニングブレード磨耗、異常画像の発生を防ぐことができる。

20

式(1)：

$$A = \text{トナー母体 BET 比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{トナー母体体積平均粒径 (}\mu\text{m)}$$

したがって、本発明の画像形成装置は、像担持体表面保護に必要な潤滑剤を塗布した上でもすり抜けるトナーを低減しつつ、なおかつ潤滑剤にトナーが付着しにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

30

以下、発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明を実施するための形態を、図1～図7に示す。図1は画像形成装置全体を示す図であり、図2～図7は画像形成装置の主要部を示す図である。

帯電手段(1)により像担持体(8)表面の画像形成領域を均一に帯電させ、露光手段(2)により像担持体(8)に書き込みを行い、現像手段(3)により像担持体(8)上に摩擦帯電させたトナーにより画像を形成する。続いて、転写手段(4)により給紙手段(9)から搬送される印刷用紙に直接または中間転写体を介して間接的に印刷用紙に、像担持体(8)上のトナー画像を転写し、その後、定着手段(10)により画像を印刷用紙に定着させる。一方、像担持体(8)上に転写しきれずに残留した転写残トナーは、クリーニング手段(7)により像担持体(8)上から掻き落とされる。このとき、クリーニング余裕度を向上させるため、潤滑剤塗布手段を設け、像担持体に潤滑剤を塗布する。像担持体(8)は円筒形状、または、ベルト形状に形成されており、これら一連の画像形成プロセスを経た後、そのまま次画像形成プロセスに入る。

40

【0030】

潤滑剤塗布手段は、従来のように、図2に示す転写手段の像担持体回転方向の下流側、かつ、クリーニング手段上流側に、クリーニング補助手段と潤滑剤塗布手段とを併用させる形態をとってもよいが、本発明においては、図3に示すように、クリーニング手段の像担持体回転方向下流側、かつ帯電手段の上流側に潤滑剤塗布手段を設けることが好ましく、更に図4に示すように図3における潤滑剤塗布手段の像担持体回転方向下流側、かつ帯

50

電手段上流側に、潤滑剤均し手段を有することが好ましい。またこの時、図5～図7に示すように、クリーニング手段の上流側にクリーニング補助手段を有していても良い。

【0031】

図3に示すようにクリーニング手段の像担持体回転方向下流側、かつ帯電手段の上流側に潤滑剤塗布手段を設けることにより、トナーが一度クリーニングされた像担持体表面に潤滑剤を塗布することができるため、像担持体表面磨耗を低減することが出来る。また、一度クリーニングされているので、トナーが潤滑剤に接触する個数が低減でき、潤滑剤にトナーが固着することを低減することができる。

また、図4に示すように潤滑剤塗布手段の像担持体回転方向下流側、かつ帯電手段上流側に、潤滑剤均し手段を有することにより、塗布手段で塗布された直後の粒状潤滑剤を、潰して像担持体表面に均一に潤滑剤を塗布することが出来るようになり、像担持体表面磨耗を防ぐことが出来る。これにより、像担持体表面に出来た傷に引っかかり、強く像担持体に付着したトナーを少なくすることが出来るため、クリーニングブレードでのすり抜けトナーを低減、潤滑剤への固着を低減することができる。

【0032】

このようなプロセスからなる画像形成装置は、像担持体を一つのみ持ち、その像担持体で各色について画像を形成するリボルバ方式、また、図1に示すように像担持体を各色1本で使用するタンデム方式があり、リボルバ方式ではコストが安く、また、タンデム方式ではコストが高くなってしまいが、高速印刷を行うことができる。現在の主流は、高速印刷が可能なタンデム方式であるが、本発明の実施においては、どちらの形態をもちいても良い。

【0033】

ここで、帯電手段(1)、露光手段(2)、現像手段(3)、転写手段(4)、クリーニング手段(7)等、及び、これら手段に用いられるトナー、潤滑剤、潤滑剤塗布手段について下記に詳細に説明する。

【0034】

(帯電手段)

帯電手段(1)としては、DC、または、DCにACを重畳した、近接帯電方式、接触帯電方式、また、コロナ帯電方式が挙げられる。コロナ帯電方式としては、コロトロン帯電器、スコトロン帯電器などがある。

本発明の画像形成装置において、像担持体表面を帯電させる帯電手段は、図7に示すようにコロナ放電を用いた帯電方式であることが望ましい。帯電手段として、コロナ帯電方式を用いることにより、潤滑剤表面を放電により劣化させ、その摩擦係数を上げることがなくなるために、クリーニングブレードでのすり抜けを低減、つまり、潤滑剤への固着を低減することができる。

【0035】

(露光手段)

露光手段(2)としては、LD、LEDランプ、キセノンランプによる露光方法が挙げられる。

【0036】

(現像手段)

現像手段としては、一成分現像手段や、トナーとキャリアを混合して現像に用いる二成分現像手段による現像方法が挙げられる。

現像剤としては、トナー及びキャリアからなる二成分現像剤と、磁性あるいは非磁性トナーのみの一成分現像剤とがある。これらのトナーの製造は樹脂、顔料、帯電制御剤、離型剤を溶融混練し、冷却した後に粉碎、分級する混練粉碎法、水系での造粒として乳化重合法や溶解懸濁法が用いられる。

【0037】

(転写手段)

転写手段(4)としては、転写ベルト、転写チャージャ、転写ローラによる転写方法が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【 0 0 3 8 】

(クリーニング手段)

クリーニング手段(7)としては、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム等から成る、ブレード形状のクリーニングブレード、または、ファーブラシ、弾性ローラ、チューブ被覆ローラ、不織布などが挙げられる。

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、像担持体に対してトレーリング、またはカウンタで当接するようになっている。

【 0 0 3 9 】

(クリーニング補助手段)

クリーニング手段のみでは、像担持体上のトナーのクリーニングが不十分な場合、像担持体回転方向転写手段下流側でクリーニング手段の上流側に、クリーニング補助手段を搭載し、クリーニング性を向上させる手段を用いても良い、クリーニング補助手段としては、ファーブラシ、弾性ローラ、チューブ被覆ローラ、不織布などが挙げられる。

この時クリーニング補助手段に電圧を印加し、トナーの極性を制御してクリーニング性を向上させてもよい。

【 0 0 4 0 】

(潤滑剤塗布手段)

上記潤滑剤塗布手段としては、ファーブラシやループブラシ、ローラ、ベルトにより像担持体に塗布する方法が挙げられる。また、毛先がループ状になるように構成されたループブラシを用いてもよい。

この潤滑剤塗布手段は、従来のようにクリーニング手段上流側に設置されるクリーニング補助手段に潤滑剤を押し当てることにより潤滑剤を像担持体表面に塗布するといった、クリーニング補助手段と潤滑剤塗布手段とを併用させる形態を持ってよい。

また、潤滑剤塗布手段クリーニング手段下流側かつ帯電手段上流側に設置してもよい。

【 0 0 4 1 】

(潤滑剤)

潤滑剤(5)としては、脂肪酸金属塩からなり、この脂肪酸金属塩は、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、オレイン酸の群から選択される1以上の脂肪酸を含有し、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、リチウムの群から選択される1以上の金属を含有し、粉体状の脂肪酸金属塩を固形化して形成されている。固形化する前の粉体としては、より微小の粉体であることが好適である。ステアリン酸亜鉛は代表的なラメラ結晶紛体であるが、このような物質を潤滑剤として使用することは好適である。ラメラ結晶は両親媒性分子が自己組織化した層状構造を有しており、剪断力が加わると層間に沿って結晶が割れて滑りやすい。この作用が低摩擦係数化に効果があり、剪断力を受けて均一に像担持体(8)表面を覆っていくラメラ結晶の特性は、少量の潤滑剤(5)によって効果的に像担持体(8)表面を覆うことができる。

脂肪酸金属塩は、直鎖状の炭化水素の構造を持つ為、層間のすべりが起こりやすく、良好な潤滑性を発揮する。また、このような直鎖状の脂肪酸金属塩の場合、金属を選択することにより、良好な耐候性を持つことができる。

【 0 0 4 2 】

(潤滑剤均し手段)

潤滑剤均し手段(12)としては、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム等からなる、ブレード形状の材料が適用できる。

このときのブレードの形状としては、カウンタで当接する場合、像担持体(8)に接触するブレードエッジの先端を鈍角形状(90°~180°)にしたブレードを適用できる。このような形状とすることにより、像担持体(8)へのブレード当接圧を増加させ、潤滑剤均し効率の向上を図ることができる。

また、像担持体(8)への潤滑剤均しブレードの当接は、像担持体(8)の回転方向に対してトレーリングでも、カウンタでもよい。

10

20

30

40

50

潤滑剤均し手段は、クリーニング手段と併用させても良いが、潤滑剤塗布手段がクリーニング手段の下流側にある場合には、潤滑剤均し手段を潤滑剤塗布手段下流側かつ帯電手段上流側に設置することが望ましい。

【0043】

また、前記現像手段で像担持体上の静電潜像の現像に使用されるトナーは、トナー母体体積平均粒径あたりのBET比表面積Aが、0.14～1.7の範囲にあり、かつ、平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子を外添したトナーであることが好ましい。

式(1)：

$$A = \text{トナー母体 BET 比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{トナー母体体積平均粒径 (}\mu\text{m)} \quad 10$$

【0044】

式Aを満足するようにトナー母体を作製することで、トナー母体表面に平均1次粒径が60～600nmの無機微粒子を保持しやすくすることができる。これにより、例えば現像器中でトナーがキャリアとの衝突を繰り返した場合においても、トナー母体凹部に無機微粒子が移行するのを防ぐことができ、トナーと像担持体間のスパーサー機能を安定して確保することができる。これにより、まずはクリーニング手段でのトナーすり抜けを低減することができ、トナーが潤滑剤に付着する確率自体を低減することができる。上記式Aの値は、0.3～0.8であることがより好ましい。

式Aの値は、トナー母体中に含有される材料(例えば、層状無機鉱物が有する金属カチオン層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンカチオンで変性した層状無機鉱物等)の比率により制御することができる。 20

【0045】

また、平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子を用いることで、トナーの潤滑剤への付着を低減することができる。これは、含水率の小さい無機微粒子を使用することにより、潤滑剤への付着力を小さく出来たため、と考えられる。そのため、無機微粒子の含水率は小さくなるほどに、潤滑剤への付着力が小さくなり、潤滑剤へのトナー固着余裕度を向上させることができると考えられる。よって、無機微粒子の含水率は限りなく0に近いことが望ましい。通常は無機微粒子の含水率は1.6wt%以上であるが、製法を変えることにより、より含水率の小さな無機微粒子を得ることができる。 30

【0046】

前記平均1次粒径が60～600nmで、含水率が1.0wt%以下である無機微粒子は0.5～4.0wt%添加されていることが望ましい。

前記無機微粒子の添加量を0.5～4.0wt%とすることにより、平均1次粒径が60～600nmである微粒子が現像装置内でキャリアに移行することなく、長期にわたり安定した現像を行うことが出来るだけでなく、一方、クリーニングにおけるクリーニング余裕度を向上させることが出来、トナーのすり抜けを低減、すなわち、潤滑剤へのトナー固着を低減することができる。

【0047】

前記無機微粒子は、シリカを含むことが望ましい。シリカを含むことにより、上記小粒径の無機微粒子を添加した効果をより発現しやすくなり、潤滑剤への固着スピードを低減することができる。 40

具体的には、疎水性シリカとしてUFP40HH(平均1次粒径110nm、含水率1.0wt%、デンカ社製)、UFP30HH(平均1次粒径91nm、含水率1.0wt%、デンカ社製)、UFP35HH(平均1次粒径78nm、含水率1.0wt%、デンカ社製)、NHM-3N(平均1次粒径110nm、含水率1.0wt%、トクヤマ社製)などが挙げられる。

【0048】

< BET比表面積測定法 >

BET比表面積(m²/g)は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 50

(コアサイオニクス社製NOVAシリーズ)等、JIS規格(Z8830及びR1626)に対応可能な機器を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて測定できる。

【0049】

<含水率測定法>

京都電子工業製、水分気化装置付きカールフィッシャー水分計(MKC-610)により測定した。130の温度で脱離する水分量を測定した。

【0050】

また、本発明の画像形成装置に用いられるトナーは、トナー母体体積平均粒径が4.0~6.0 μm であることが好ましい。

10

さらに、本発明に用いるトナーは、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.00~1.40の範囲にあることが望ましく、また、粒径2 μm 以下の粒子が1~10個数%であることが望ましい。

【0051】

<粒径分布についての説明>

600dpi以上の微少ドットを再現するために、本発明に用いるトナーは、トナー母体体積平均粒径は4.0~6.0 μm が好ましい。

トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)は1.00~1.40の範囲にあることが好ましい。

(D_v/D_n)が1.00に近いほど粒径分布がシャープであることを示す。このような小粒径で粒径分布の狭いトナーでは、トナーの帯電量分布が均一になり、地肌かぶりの少ない高品位な画像を得ることができ、また、静電転写方式では転写率を高くすることができる。

20

トナー母体の体積平均粒径、トナーの体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比、粒径2 μm 以下の粒子の割合を上記の範囲とすることにより、粒径あたりの表面積をより適正に実現することが可能となる。

【0052】

<粒径測定方法>

トナー及びトナー母体の体積平均粒径(D_v)及び個数平均粒径(D_n)は、粒度測定器(「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製)を用い、アパーチャー径100 μm で測定し、解析ソフト(Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51)にて解析を行った。

30

具体的にはガラス製100mlビーカーに10wt%界面活性剤(アルキルベンゼンスフオン酸塩ネオゲンSC-A;第一工業製薬製)を0.5ml添加し、各トナー0.5g添加しマイクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水80mlを添加した。得られた分散液を超音波分散器(W-113MK-II本多電子社製)で10分間分散処理した。

前記分散液を前記マルチサイザーIIIを用い、測定用溶液としてアイソトンIII(ベックマンコールター製)を用いて測定を行った。

測定は装置が示す濃度が $8 \pm 2\%$ に成るように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を $8 \pm 2\%$ にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。

40

【0053】

本発明に用いるトナーは、平均円形度が0.950以上、かつ、0.980以下の範囲にあることが望ましい。また、円形度が0.97~1.0のトナー含有率が40個数%未満であることが望ましい。

円形度を小さくすることにより、クリーニング性を確保しつつ、すり抜けトナーの低減、つまり、潤滑剤への固着低減を実現することができ、かつ、トナー表面に過度に凹凸がないことにより、平均1次粒径が60~600nmである微粒子がトナー凹部に転がり込むことを低減し、経時にわたってスパーサー機能、クリーニング性を確保し、すり抜けトナー、潤滑剤への固着を低減することができる。

50

また、円形度が0.97~1.0のトナー含有率が40個数%未満とすることにより、クリーニング性を安定して確保、つまり、すり抜けトナーの潤滑剤への固着を低減することができる。

【0054】

<粒径2 μm 以下粒子率及び平均円形度の測定方法>

トナーの粒径2 μm 以下の粒子率及び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、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、分散液濃度を3000~1万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0055】

本発明に用いるトナーは、平均1次粒径が1~50nmの無機微粒子が0.5~4.0wt%添加されることが望ましい。

平均1次粒径が1~50nmの無機微粒子が0.5~4.0wt%添加されることにより、現像器中で経時でキャリアとの衝突を繰り返し、平均1次粒径が60~600nmである微粒子遊離、または凹部に転がり込んで、スパーサー機能を失った場合においても、トナー間付着力を低減することができるため、潤滑剤への固着のスピードを小さくさせることができる。

【0056】

平均1次粒径が1~50nmの無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

前記無機微粒子は、シリカ、または、酸化チタンを含むことが望ましい。シリカ、酸化チタンを含むことにより、上記小粒径の無機微粒子を添加した効果をより発現しやすくなり、潤滑剤への固着スピードを低減することができる。

【0057】

平均1次粒径が1~50nmの無機微粒子は、環境安定性付与剤として疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子を使用するのが好ましく、さらに流動性付与剤、環境安定性付与剤として、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子もしくは疎水性アルミナ微粒子を併用するのがより好ましい。

具体的には、シリカとして、クラリアントジャパン社製H2000(平均一次粒径12nm)、H1303、H3004、酸化チタンとして、テイカ製JMT150IB(平均一次粒径15nm)、MT150AI、SMT150AI、SMT150AFMなどを挙げることができる。

【0058】

本発明に用いるトナーは、水系で造粒されたトナーであり、かつ、少なくとも結着樹脂と、着色剤と、層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物とを含有するトナーであることが単位粒径あたりのトナー母体表面積Aの値を本発明の範囲とすることが容易となり望ましい。

【0059】

(トナー製造方法について)

本発明のトナーは、以下の方法により、製造することができる。

少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物(有機変性クレイ)をトナーに含有させることが効果的である。

さらに、このトナーは、少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂が

10

20

30

40

50

ら成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、着色剤、離型剤、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物（有機変性クレイ）を溶解又は分散させた、溶解液または分散液において、少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物（有機変性クレイ）が、該溶解液または分散液中の固形分中に0.05～10wt%含有されているトナーであることが望ましい。

【0060】

このとき、このトナーは、少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、着色剤、離型剤、前記変性層状無機鉱物（有機変性クレイ）を溶解又は分散させ、該溶解液または分散液の25におけるCasson降伏値が、1～100Paであり、該溶解液又は分散液を水系媒体中で架橋反応及び/又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであることが望ましい。

10

【0061】

より詳細なトナーの製造方法に関する説明を以下に示す。

（少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物）

本発明のトナーに用いる少なくとも層状無機鉱物が有する層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変性した層状無機鉱物は、少なくとも有機溶媒中に結着樹脂、変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、着色剤、離型剤、該有機変性クレイを溶解又は分散させた溶解液または分散液において、25におけるCasson降伏値を、1～100Paにするものが好ましい。Casson降伏値が1Pa未満では、目標の形状が得にくく、100Paを超えると製造性が悪化する。

20

【0062】

また、該有機変性クレイは、該溶解液または分散液中の固形分中に0.05～10wt%含有されることが好ましい。0.05wt%未満では目標のCasson降伏値が得られず、10wt%を超えると、定着性能が悪化する。

変性層状無機鉱物は、層状無機鉱物における層間のイオンの少なくとも一部を有機物イオンで変換した層状無機鉱物であり、有機物イオンとしては有機物カチオンが好ましく、例えば、層間の金属カチオンの少なくとも一部を4級アンモニウムイオンで変換したものがあり、有機変性モンモリナイト、有機変性スメクタイト等が挙げられる。

30

【0063】

<Casson降伏値測定方法>

Casson降伏値は、ハイシェア粘度計等を用いて測定できる。

測定条件を下記に示す。

装置：AR2000（TAインスツルメンツ社製）

シア-ストレス120Pa/5分

ジオメトリー：40mmスチールプレート

ジオメトリーギャップ：1mm

解析ソフト：TA DATA ANALYSIS（TAインスツルメンツ社製）

40

【0064】

本発明の画像形成装置に好適に用いられるトナーは、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、有機変性クレイ、離型剤とを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系溶媒中で架橋及び/又は伸長反応させて得られるトナーである。

以下に、トナーの構成材料及び製造方法について、具体的に説明する。

【0065】

<ポリエステル>

ポリエステルは、多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物との重縮合反応によ

50

て得られる。

多価アルコール化合物（P O）としては、2価アルコール（D I O）および3価以上の多価アルコール（T O）が挙げられ、（D I O）単独、または（D I O）と少量の（T O）との混合物が好ましい。

2価アルコール（D I O）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールなど）、アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）、脂環式ジオール（1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）、上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物、上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物等が挙げられる。

10

これらのうち、好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

【0066】

3価以上の多価アルコール（T O）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）、3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）、上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

20

【0067】

多価カルボン酸（P C）としては、2価カルボン酸（D I C）および3価以上の多価カルボン酸（T C）が挙げられ、（D I C）単独、および（D I C）と少量の（T C）との混合物が好ましい。

2価カルボン酸（D I C）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）、アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）等が挙げられる。このうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

30

3価以上の多価カルボン酸（T C）としては、炭素数9～20の芳香族多価カルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）等が挙げられる。

なお、多価カルボン酸（P C）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いて多価アルコール（P O）と反応させてもよい。

【0068】

多価アルコール（P O）と多価カルボン酸（P C）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

40

多価アルコール（P O）と多価カルボン酸（P C）の重縮合反応は、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイド等、公知のエステル化触媒の存在下、150～280に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。

【0069】

ポリエステルの水酸基価は5以上であることが好ましく、ポリエステルの酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。

酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには記録紙への定着時、記録紙とト

50

ナーの親和性がよく低温定着性が向上する。

しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性、特に環境変動に対し悪化傾向がある。

また、重量平均分子量1万～40万、好ましくは2万～20万である。

重量平均分子量が1万未満では、耐オフセット性が悪化するため好ましくない。また、40万を超えると低温定着性が悪化するため好ましくない。

【0070】

トナーの結着樹脂としては、上記の重縮合反応で得られる未変性ポリエステル他に、ウレア変性のポリエステルを含有することが好ましい。ウレア変性のポリエステルは、上記の重縮合反応で得られるポリエステルの末端のカルボキシル基や水酸基等と多価イソシアネート化合物（PIC）とを反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）を得、これとアミン類との反応により分子鎖が架橋及び/又は伸長されて得られるものである。

10

【0071】

多価イソシアネート化合物（PIC）としては、脂肪族多価イソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）、脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）、芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）、芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , ω -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）、イソシアネート類、前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの、およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

20

【0072】

多価イソシアネート化合物（PIC）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。

[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0073】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中の多価イソシアネート化合物（PIC）構成成分の含有量は、通常0.5～40wt%、好ましくは1～30wt%、さらに好ましくは2～20wt%である。0.5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

30

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有されるイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは平均1.5～3個、さらに好ましくは平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0074】

次に、ポリエステルプレポリマー（A）と反応させるアミン類（B）としては、2価アミン化合物（B1）、3価以上の多価アミン化合物（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）等が挙げられる。

40

2価アミン化合物（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）、脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）、および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）等が挙げられる。3価以上の多価アミン化合物（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

50

アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン等が挙げられる。アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物等が挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0075】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[NCO]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[NHx]$ の当量比 $[NCO]/[NHx]$ として、通常 $2/1 \sim 1/2$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[NCO]/[NHx]$ が2を超えたり $1/2$ 未満であったりすると、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

10

【0076】

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

20

【0077】

ウレア変性ポリエステルは、ワンショット法等により製造される。多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40 \sim 140$ にて、これに多価イソシアネート（PIC）を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）を得る。さらにこの（A）にアミン類（B）を $0 \sim 140$ にて反応させ、ウレア変性ポリエステルを得る。

上記（PIC）を反応させる際、及び（A）と（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いてもよい。例えば、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）等のイソシアネート（PIC）に対して不活性な溶剤が適用できる。

30

【0078】

また、ポリエステルプレポリマー（A）とアミン類（B）との架橋及び/又は伸長反応には、必要により反応停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）等が挙げられる。

40

【0079】

ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の数平均分子量は、先の未変性ポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

ウレア変性ポリエステルを単独で使用する場合は、その数平均分子量は、通常 $2000 \sim 15000$ 、好ましくは $2000 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $2000 \sim 8000$ である。 20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

50

【 0 0 8 0 】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを併用することで、低温定着性およびフルカラー画像形成装置に用いた場合の光沢性が向上するので、ウレア変性ポリエステルを単独で使用するよりも好ましい。尚、未変性ポリエステルはウレア結合以外の化学結合で変性されたポリエステルを含んでも良い。

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは、少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは類似の組成であることが好ましい。

また、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとの質量比は、通常 20 / 80 ~ 95 / 5、好ましくは 70 / 30 ~ 95 / 5、さらに好ましくは 75 / 25 ~ 95 / 5、特に好ましくは 80 / 20 ~ 93 / 7 である。ウレア変性ポリエステルの質量比が 5 % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

10

【 0 0 8 1 】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルを含むバインダー樹脂のガラス転移点 (T g) は、通常 45 ~ 65、好ましくは 45 ~ 60 である。45 未満ではトナーの耐熱性が悪化し、65 を超えると低温定着性が不十分となる。

また、ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

20

【 0 0 8 2 】

< 着色剤 >

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (10 G、5 G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (G R、A、R N、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、G R)、パーマネントイエロー (N C G)、バルカンファストイエロー (5 G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー B G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカーレット V D、バルカンファストルピン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルピン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ピグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

30

40

着色剤の含有量はトナーに対して通常 1 ~ 15 質量%、好ましくは 3 ~ 10 質量%であ

50

る。

【0083】

着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

10

【0084】

<荷電制御剤>

荷電制御剤としては公知のものをいずれも使用できる。例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。

具体的にはニグロシン系染料のポントロン03、4級アンモニウム塩のポントロンP-51、含金属アゾ染料のポントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

20

このうち、特にトナーを負極性に制御する物質が好ましく使用される。

【0085】

荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2~5質量部の範囲であるものとする。10質量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、荷電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

30

【0086】

<離型剤>

離型剤としては、融点が50~120の低融点のワックスが、バインダー樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。

40

このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。

ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。

【0087】

また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。

50

さらに、1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド、及び低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も適用できる。

離型剤の添加量としてはバインダー樹脂100質量部に対して1～15質量部、好ましくは3～10質量部の範囲で用いられる。1質量部未満では、その離型効果が薄く所望の効果が得られにくい。又15質量部を超えた場合はキャリアへのスペントが顕著になる等の問題が生じる。

荷電制御剤、離型剤はマスターバッチ、バインダー樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0088】

<製造方法>

次に、トナーの製造方法について説明する。なお下記においては、具体例を示すものとし、本発明に適用するトナーの製造方法は、下記に限定されるものではない。

(a) 着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー、離型剤、有機変性クレイを有機溶媒中に分散させトナー材料液を作る。

有機溶媒は、沸点が100未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好適である。

有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100質量部に対し、通常0～300質量部、好ましくは0～100質量部、さらに好ましくは25～70質量部である。

【0089】

(b) トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール（メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100質量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000質量部、好ましくは100～1000質量部である。50質量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000質量部を超えると経済的でない。

【0090】

また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

10

20

30

40

50

ル酸 - - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 - 3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド等、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の含窒素化合物、またはその複素環を有するもの等のホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類等が使用できる。

【 0 0 9 6 】

分散方法としては、特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の方式をいずれも適用できる。

この中でも、分散体の粒径を 2 ~ 2 0 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 r p m、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 r p m である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 0 . 1 ~ 5 分である。分散時の温度としては、通常、0 ~ 1 5 0 (加圧下)、好ましくは 4 0 ~ 9 8 である。

【 0 0 9 7 】

(c) 乳化液の作製と同時に、アミン類 (B) を添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) との反応を行わせる。

この反応は、分子鎖の架橋及びノ又は伸長を伴う。反応時間は、ポリエステルプレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) との反応性により選択されるが、通常 1 0 分 ~ 4 0 時間、好ましくは 2 ~ 2 4 時間である。反応温度は、通常、0 ~ 1 5 0、好ましくは 4 0 ~ 9 8 である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

(d) 上記反応終了後、乳化分散体 (反応物) から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことで紡錘形のトナー母体粒子が作製できる。

また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する等の方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解等の操作によっても除去できる。

【 0 0 9 9 】

また、下記に各項目の測定方法について記述する。

(分子量)

本発明による分子量は G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により次のように測定される。4 0 のヒートチャンパー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒として T H F を毎分 1 m l の流速で流し、試料濃度として 0 . 0 5 ~ 0 .

10

20

30

40

50

6質量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50~200 μ l注入して測定する。試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0100】

(酸価)

JIS K0070-1992に記載の測定方法に準拠して以下の条件で測定を行う。

試料調整：試料0.5g(酢酸エチル可溶成分では0.3g)をトルエン120mlに添加して室温(23)で約10時間攪拌して溶解する。更にエタノール30mlを添加して試料溶液とする。

測定は上記記載の装置にて計算することが出来るが、具体的には次のように計算する。あらかじめ標定されたN/10苛性カリ~アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

$$\text{酸価} = \text{KOH (ml数)} \times N \times 56.1 / \text{試料重量}$$

(ただしNはN/10KOHのファクター)

【0101】

(水酸基価)

試料0.5gを100mlのメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。その後 100 ± 5 の浴中に浸して加熱する。1~2時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で10分間以上加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。この液を前記電極を用いてN/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行いOH価を求める(JIS K0070-1966に準ずる)。

【0102】

(ガラス転移点)

Tgを測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-100を使用する。まず試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。室温から昇温速度 $10 / \text{min}$ で 150 まで加熱した後、 150 で10min間放置、室温まで試料を冷却して10min放置、窒素雰囲気下で再度 150 まで昇温速度 $10 / \text{min}$ で加熱してDSC測定を行う。Tgは、TAS-100システム中の解析システムを用いて、Tg近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出する。

【0103】

本発明の先に提示した画像形成装置において、特に以下の特徴をもつ画像形成装置が望ましい。

像担持体を帯電させる帯電手段が、コロナ放電を用いた帯電方式の画像形成装置において、像担持体表面の放電生成物除去制御機能を有し、画像面積率がある一定値以下の画像パターンが連続してある枚数印刷を行った場合に、像担持体表面の放電生成物除去制御を実行することが望ましい。

コロナ放電を用いた帯電方式の画像形成装置において、発生する放電生成物をトナーを用いることで定期的に除去することができる。これにより、トナーが像担持体表面に接触した際の付着力を大きい状態で放置することがなくなるために、すり抜けトナーの低減、潤滑剤への固着を低減することができる。

【0104】

具体的には、放電生成物除去制御では、下記のことを行うことが好ましい。

1. 像担持体を回転させる。

10

20

30

40

50

2. 像担持体表面にトナーを現像させる。

ここでは、像担持体に帯電手段により帯電させず、露光手段による像担持体への書き込みも行わず、現像バイアスをかけることでのみ、トナーを像担持体表面に現像する。像担持体表面に現像するトナーの量としての限定はないが、トナーを現像しすぎるとクリーニング手段にかかる負荷が大きくなり、クリーニング手段の早期劣化を引き起こすため、好ましいトナー現像量の範囲は、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$ で、面積として 600 cm^2 程度である。

3. 転写手段においてトナーを中間転写体に転写せずに、トナーをクリーニング手段へ突入させる。

4. その状態で一定時間像担持体を回転させ、順次廃トナー排出手段により、トナーを排出させる。

10

これにより、トナーがクリーニング手段にせき止められ、像担持体表面の放電生成物を除去することができる。

尚、放電生成物除去制御を実行する時機は、作像システム（機種）により寿命とコストの兼ね合いを考慮し、適宜設定することができる。

【0105】

本発明の先に提示した画像形成装置において、トナー吐き出し制御機能を有し、画像面積率がある一定値以下の画像パターンが連続してある枚数印刷を行った場合に、現像装置内のトナーを一定量像担持体に現像させるトナー吐き出し制御を実行することが望ましい。

20

トナー吐き出し制御を実行することにより、キャリアとの衝突によりスパーサー機能が完全に失われる前にトナーを現像、クリーニング、排出することで、劣化し、すり抜けやすくなったトナーが増加し、クリーニングをすり抜けるトナー個数が増加するのを防ぐことができる。

【0106】

具体的には、以下のようにトナーを像担持体表面に現像し、クリーニング手段で廃トナーとして回収する。

1. 担持体を回転させる。

2. 像担持体表面にトナーを現像させる。

ここでは、像担持体に帯電手段により帯電させ、露光手段により像担持体へ書き込みを行うことによりトナーを像担持体に現像しても、または、像担持体に帯電手段により帯電させず、露光手段により像担持体へ書き込みを行わず、現像バイアスをかけることでのみ、トナーを像担持体表面に現像しても良い。像担持体表面に現像するトナーの量としての限定はないが、トナーを現像しすぎるとクリーニング手段にかかる負荷が大きくなり、クリーニング手段の早期劣化を引き起こすため、好ましいトナー現像量の範囲は、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$ で、面積として 600 cm^2 程度である。

30

3. 転写手段においてトナーを中間転写体に転写せずに、トナーをクリーニング手段へ突入させる。

4. その状態で一定時間像担持体を回転させ、順次廃トナー排出手段により、トナーを排出させる。

40

尚、トナー吐き出し制御を実行する時機は、作像システム（機種）により寿命とコストの兼ね合いを考慮し、適宜設定することができる。

【0107】

本発明の画像形成装置は、像担持体（8）がその表面層にフィラーを分散し強化した層をもつ有機感光体であるのが好ましい。これにより、像担持体（8）に、その表面層にフィラーを分散し強化した層をもつ有機感光体を使用することによって、像担持体寿命がさらに長くなる。また、耐磨耗性を向上させた像担持体を用いることにより、像担持体表面がフラットな状態を保ちやすくなる。そのため、トナーが表面の微細な凹凸にトラップされることが無くなるため、クリーニング性を維持しやすい。また、より表面の硬い像担持体を用いることで、像担持体表面の傷発生を防ぐことが出来、その傷にトナー粒子が引

50

かかり、トナーと像担持体の付着力が増加し、クリーニング手段をすり抜けるのを防ぐことができる。これにより、潤滑剤へのトナー固着を低減することが出来る。

【0108】

(フィラーで補強された表面層を有する有機感光体の説明)

導電性支持体上に感光層、表面層として保護層を有し、保護層に耐摩耗性を向上する目的でフィラーを添加した感光体である。有機フィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、 α -カーボン粉末等が挙げられ、無機フィラーとしては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。これらのフィラーは単独もしくは2種類以上混合して用いられる。これらフィラーは、保護層用塗工液に適当な分散機を用いることにより分散できる。また、フィラーの平均粒径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下にあることが保護層の透過率の点から好ましい。また、本発明において保護層中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。保護層に使用されるフィラー以外の保護層材料としては、従来より広く使われている公知の電荷輸送層に使用される材料を用いることができ、より好ましくは、その保護層下に積層される電荷輸送層と同一の材料を用いることが望ましい。

また、前記導電性支持体としては、公知のものを用いることができ、感光層としては、単層感光層であっても、電荷輸送層と電荷発生層を有する積層感光層であっても良く公知のものを用いることができる。

【0109】

本発明の画像形成装置は、像担持体が架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する有機感光体であることが好ましい。これにより、像担持体寿命がさらに長くなる。

また、耐摩耗性を向上させた像担持体を用いることにより、像担持体表面がフラットな状態を保ちやすくなる。そのため、トナーが表面の微細な凹凸にトラップされることが無くなるため、クリーニング性を維持しやすい。また、より表面の硬い像担持体を用いることで、像担持体表面の傷発生を防ぐことが出来、その傷にトナー粒子が引っかかり、トナーと像担持体の付着力が増加し、クリーニング手段をすり抜けるのを防ぐことができる。これにより、潤滑剤へのトナー固着を低減することが出来る。

以下に、架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を有する像担持体について説明する。

【0110】

(架橋型電荷輸送材料を使用した表面層の説明)

保護層のバインダー構成として、架橋構造からなる保護層も有効に使用される。架橋構造の形成に関しては、1分子内に複数個の架橋性官能基を有する反応性モノマーを使用し、光や熱エネルギーを用いて架橋反応を起こさせ、3次元の網目構造を形成するものである。この網目構造がバインダー樹脂として機能し、高い耐摩耗性を発現するものである。電氣的な安定性、耐刷性、寿命の観点から、上記反応性モノマーとして、全部もしくは一部に電荷輸送能を有する反応性モノマーを使用することは非常に有効な手段である。このようなモノマーを使用することにより、網目構造中に電荷輸送部位が形成され、架橋型電荷輸送材料となり、保護層としての機能を十分に発現することが可能となる。

【0111】

電荷輸送能を有する反応性モノマーとしては、同一分子中に電荷輸送性成分と加水分解性の置換基を有する珪素原子とを少なくとも1つずつ以上含有する化合物、同一分子中に電荷輸送性成分とヒドロキシル基とを含有する化合物、同一分子中に電荷輸送性成分とカルボキシル基とを含有する化合物、同一分子中に電荷輸送性成分とエポキシ基とを含有する化合物、同一分子中に電荷輸送性成分とイソシアネート基とを含有する化合物等が挙げられる。これら反応性基を有する電荷輸送性材料は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。さらに好ましくは、電荷輸送能を有するモノマーとして、電氣的・化学的安定性が高いこと、キャリアの移動度が速いこと等から、トリアリールアミン構造を有する反応性モノマーが有効に使用される。

【0112】

これ以外に塗工時の粘度調整、架橋型電荷輸送材料を使用した表面層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で1官能及び2官能の重合性モノマー及び重合性オリゴマーを併用することができる。これらの重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

【0113】

また本発明においては、熱または光を用いて電荷輸送性能を有する反応性モノマーの重合または架橋を行うが、熱により重合反応を行う際には、熱エネルギーのみで重合反応が進行する場合と重合開始材が必要となる場合があるが、より低い温度で効率よく反応を進行させるためには、開始材を添加することが好ましい。光により重合させる場合は、光として紫外線を用いることが好ましいが、光エネルギーのみで反応が進行することはごく稀であり、一般には光重合開始材が併用される。この場合の重合開始材とは、主には波長400nm以下の紫外線を吸収してラジカルやイオン等の活性種を生成し、重合を開始させるものである。なお、本発明においては、上述した熱及び光重合開始材を併用することも可能である。

10

【0114】

このように形成した網目構造を有する保護層は、耐摩耗性が高い反面、架橋反応時に体積収縮が大きく、あまり厚膜化するとクラックなどを生じる場合がある。このような場合には、保護層を積層構造として、下層(感光層側)には低分子分散ポリマーの保護層を使用し、上層(表面側)に架橋構造を有する保護層を形成してもよい。

20

また、架橋架橋型電荷輸送材料を使用した表面層には、前記フィラーを含有させても良い。

【0115】

上記架橋型電荷輸送材料を使用した表面層を用いた像担持体の作成例を以下に示す。

(像担持体A)

像担持体として、保護層塗工液および膜厚・作成条件を下記のようにして、像担持体Aを作成した。

メチルトリメトキシシラン182質量部、ジヒドロキシメチルトリフェニルアミン40質量部、2-プロパノール225質量部、2%酢酸106質量部、アルミニウムトリアセチルアセトナート1質量部を混合し、保護層用の塗布液を調製した。この塗布液を電荷輸送層の上に塗布・乾燥し、110℃、1時間の加熱硬化を行い、膜厚3μmの保護層を形成した。

30

【0116】

(像担持体B)

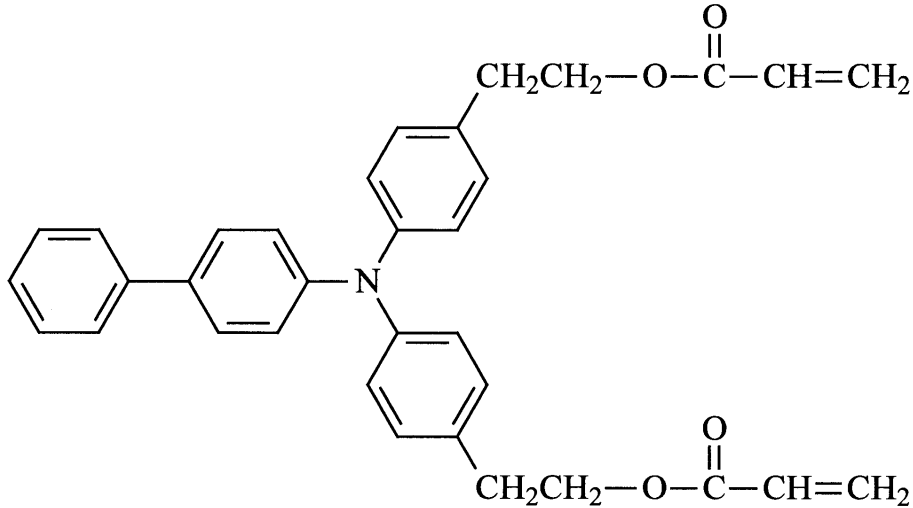
像担持体として、保護層塗工液および膜厚・作成条件を下記のようにして、像担持体Bを作成した。

正孔輸送性化合物(下記構造式(I))を30質量部、アクリルモノマー(下記構造式(II))及び光重合開始剤(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン)0.6質量部を、モノクロロベンゼン50質量部/ジクロロメタン50質量部の混合溶媒中に溶解し、表面保護層用塗料を調製した。この塗料をスプレーコーティング法により電荷輸送層上に塗布し、メタルハライドランプを用いて500mW/cm²の光強度で30秒間硬化させることによって、膜厚5μmの表面保護層を形成した。

40

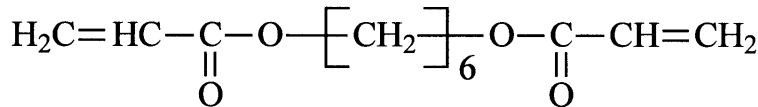
【0117】

【化 1】



…構造式 1

10



…構造式 2

20

【0118】

本発明の画像形成装置は、感光体がアモルファスシリコンからなることが好ましい。これにより、像担持体寿命がさらに長くなる。また、耐磨耗性を向上させた像担持体を用いることにより、像担持体表面がフラットな状態を保ちやすくなる。そのため、トナーが表面の微細な凹凸にトラップされることが無くなるため、クリーニング性を維持しやすい。また、より表面の硬い像担持体を用いることで、像担持体表面の傷発生を防ぐことが出来、その傷にトナー粒子が引っかかり、トナーと像担持体の付着力が増加し、クリーニング手段をすり抜けるのを防ぐことができる。これにより、潤滑剤へのトナー固着を低減することが出来る。

30

【0119】

(アモルファスシリコン感光体)

本発明に用いられる電子写真用感光体としては、導電性支持体を50 ~ 400 に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を有するアモルファスシリコン感光体(以下、「a-Si系感光体」と称する)を用いることが出来る。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適なものとして用いられている。

40

【0120】

《層構成について》

アモルファスシリコン感光体の層構成は例えば以下のようなものであり、図8は層構成を説明するための模式的構成図である。図8(a)に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上にa-Si:H, Xからなり光導電性を有する光導電層502が設けられている。図8(b)に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、a-Si:H, Xからなり光導電性を有する光導電層502と、アモルファスシリコン系表面層503とから構成されている。図8(c)に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、a-Si:H, Xからなり光導電性を有する光導電層502と、アモルファスシリコン系表面層503と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層504とから構成されて

50

いる。図8(d)に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、光導電層502が設けられている。光導電層502はa-Si:H, Xからなる電荷発生層505ならびに電荷輸送層506とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層503が設けられている。

【0121】

《支持体について》

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は10 μm以上とされる。

【0122】

《注入阻止層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である(図8(c))。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは0.1~5 μm、より好ましくは0.3~4 μm、最適には0.5~3 μmとされるのが望ましい。

【0123】

《光導電層について》

光導電層は必要に応じて電荷注入阻止層上に形成され、光導電層502の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは1~100 μm、より好ましくは20~50 μm、最適には23~45 μmとされるのが望ましい。

【0124】

《電荷輸送層について》

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として奏する層である。

この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含むa-SiC(H、F、O)からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性および電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

電荷輸送層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは5~50 μm、より好ましくは10~40 μm、最適には20~30 μmとされるのが望ましい。

【0125】

《電荷発生層について》

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層

10

20

30

40

50

である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含む a - Si : H から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは 0.5 ~ 15 μm、より好ましくは 1 ~ 10 μm、最適には 1 ~ 5 μm とされる。

【0126】

《表面層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて、上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることが出来、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

10

本発明における表面層の層厚としては、通常 0.01 ~ 3 μm、最適には 0.05 ~ 2 μm、最適には 0.1 ~ 1 μm とされるのが望ましいものである。層厚が 0.01 μm よりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、3 μm を超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる。

【0127】

本発明の画像形成装置は、少なくとも前記像担持体と、クリーニング手段と潤滑剤塗布手段とを一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジの形態で装置内に組み込まれていてもよく、本発明は、該画像形成装置に用いるプロセスカートリッジを提供するものである。

20

【実施例】

【0128】

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、ここでの部は質量部である。

実施例においては、トナー材料の構成比を変化させてトナーを作成し、それらのトナーを用いたときの潤滑剤へのトナーの固着、異常画像を評価した。

実験のサンプルとなるトナーは、次のように製造した。

【0129】

〔トナー A〕

30

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピオンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部及びジブチルスズオキシド 2 部を投入し、常圧下、230 で 8 時間反応させた。次に、10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応させた後、反応槽中に無水トリメリット酸 44 部を添加し、常圧下、180 で 2 時間反応させて、未変性ポリエステル樹脂を合成した。

得られた未変性ポリエステル樹脂は、数平均分子量が 2500、重量平均分子量が 6700、ガラス転移温度が 43、酸価が 25 mg KOH / g であった。

【0130】

水 1200 部、カーボンブラック Printex 35 (デクサ社製; DBP 吸油量 = 42 ml / 100 mg、pH = 9.5) 540 部及び未変性ポリエステル樹脂 1200 部を、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) を用いて混合した。二本ロールを用いて、得られた混合物を 150 で 30 分混練した後、圧延冷却し、パルペライザー (ホソカワミクロン社製) で粉碎して、マスターバッチを調製した。

40

【0131】

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、未変性ポリエステル樹脂 378 部、カルナバワックス 110 部、サリチル酸金属錯体 E-84 (オリエント化学工業社製) 22 部及び酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下、80 まで昇温し、80 で 5 時間保持した後、1 時間かけて 30 まで冷却した。次に、反応容器中に、マスターバッチ 500 部及び酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合して原料溶解液を得た。

50

得られた原料溶解液 1 3 2 4 部を反応容器に移し、ビーズミルのウルトラビスコミル（アイメックス社製）を用いて、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填し、送液速度が 1 kg / 時、ディスク周速度が 6 m / 秒の条件で 3 パスして、カルナバワックスを分散させ、ワックス分散液を得た。

【 0 1 3 2 】

次に、ワックス分散液に未変性ポリエステル樹脂の 6 5 質量% 酢酸エチル溶液 1 3 2 4 部を添加した。上記と同様の条件でウルトラビスコミルを用いて 1 パスして得られた分散液 2 0 0 部に、少なくとも一部をベンジル基を有する第 4 級アンモニウム塩で変性した層状無機鉱物モンモリロナイト（クレイトン A P A Southern Clay Products 社製）3 部を添加し、T. K. ホモディスパー（特殊機化工業社製）を用いて、3 0 分間攪拌し、トナー材料の分散液を得た。

10

【 0 1 3 3 】

得られたトナー材料の分散液の粘度を、以下のようにして測定した。

直径 2 0 mm の平行プレートを備えた平行プレート型レオメータ A R 2 0 0 0 （ディー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製）を用いて、ギャップを 3 0 μ m にセットし、トナー材料の分散液に対して、2 5 において、せん断速度 3 0 0 0 0 秒⁻¹ で 3 0 秒間せん断力を加えた後、せん断速度を 0 秒⁻¹ から 7 0 秒⁻¹ まで 2 0 秒間で変化させた時の粘度（粘度 A ）を測定した。また、平行プレート型レオメータ A R 2 0 0 0 を用いて、トナー材料の分散液に対して、2 5 において、せん断速度 3 0 0 0 0 秒⁻¹ で 3 0 秒間せん断力を加えた時の粘度（粘度 B ）を測定した。

20

【 0 1 3 4 】

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 6 8 2 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 8 1 部、テレフタル酸 2 8 3 部、無水トリメリット酸 2 2 部及びジブチルスズオキシド 2 部を仕込み、常圧下、2 3 0 度で 8 時間反応させた。次に、1 0 ~ 1 5 m H g の減圧下で、5 時間反応させて、中間体ポリエステル樹脂を合成した。

得られた中間体ポリエステル樹脂は、数平均分子量が 2 1 0 0 、重量平均分子量が 9 5 0 0 、ガラス転移温度が 5 5 度、酸価が 0 . 5 m g K O H / g 、水酸基価が 5 1 m g K O H / g であった。

【 0 1 3 5 】

30

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル樹脂 4 1 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 9 部及び酢酸エチル 5 0 0 部を仕込み、1 0 0 度で 5 時間反応させて、プレポリマーを合成した。得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1 . 5 3 質量% であった。

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン 1 7 0 部及びメチルエチルケトン 7 5 部を仕込み、5 0 度で 5 時間反応させ、ケチミン化合物を合成した。得られたケチミン化合物のアミン価は、4 1 8 m g K O H / g であった。

【 0 1 3 6 】

反応容器中に、トナー材料の分散液 7 4 9 部、プレポリマー 1 1 5 部及びケチミン化合物 2 . 9 部を仕込み、T K 式ホモミキサー（特殊機化製）を用いて 5 0 0 0 r p m で 1 分間混合して、油相混合液を得た。

40

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、水 6 8 3 部、反応性乳化剤（メタクリル酸のエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩）エレミノール R S - 3 0 （三洋化成工業社製）1 1 部、スチレン 8 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 0 部及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、乳濁液を得た。乳濁液を加熱して、7 5 度まで昇温して 5 時間反応させた。次に、1 質量% 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部を添加し、7 5 度で 5 時間熟成して、樹脂粒子分散液を調製した。

【 0 1 3 7 】

水 9 9 0 部、樹脂粒子分散液 8 3 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリ

50

ウムの48.5質量%水溶液エレミノールMON-7(三洋化成工業社製)37部、高分子分散剤カルボキシメチルセルロースナトリウムの1質量%水溶液セロゲンBS-H-3(第一工業製薬社製)135部及び酢酸エチル90部を混合攪拌し、水系媒体を得た。

水系媒体1200部に、油相混合液867部を加え、TK式ホモミキサーを用いて、13000rpmで20分間混合して、分散液(乳化スラリー)を調製した。

次に、攪拌機及び温度計をセットした反応容器中に、乳化スラリーを仕込み、30で8時間脱溶剤した後、45で4時間熟成を行い、分散スラリーを得た。

【0138】

分散スラリー100部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水100部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過した。

得られた濾過ケーキに10質量%塩酸を加えて、pHを2.8に調整し、TK式ホモミキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過した。

さらに、得られた濾過ケーキにイオン交換水300部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて12000rpmで10分間混合した後、濾過する操作を2回を行い、最終濾過ケーキを得た。

得られた最終濾過ケーキを、循風乾燥機を用いて45で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い、トナーA母体を製造した。

【0139】

このようにして得られたトナーA母体100部に対し、平均一次粒径が110nmの表面に疎水化処理を施したシリカ(UFP40HH、含水率1.0%、デンカ社製)を2部添加し、さらに、シリカ(クラリアントジャパン社製H2000、平均一次粒径12nm)を1.0部、酸化チタン(テイカ製JMT150IB、平均一次粒径15nm)を1.0部添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合を行い、トナーAを得た。

ここで製造されたトナーA母体BET比表面積、トナーA母体体積平均粒径あたりのBET比表面積、トナーAの物性を表1に示す。

【0140】

(トナーB)

変性層状無機鉱物(商品名:クレイトンAPA)の添加量を3部から2部に変更した以外は、トナーAと同様にしてトナーBを製造した。ここで製造されたトナーB母体、トナーBの物性を表1に示す。

(トナーC)

粗粉が多くなるように上記で得られた、外添前のトナーA母体を分級し、平均粒径を大きくしたトナーC母体を得、ついでトナーAと同様の外添処理を行い、トナーCを得た。ここで製造されたトナーC母体、トナーCの物性を表1に示す。

(トナーD)

平均一次粒径が110nmの表面に疎水化処理を施したシリカ(UFP40HH、含水率1.0%、デンカ社製)を2部から5部に変更した以外は、トナーAと同様にしてトナーDを得た。ここで製造されたトナーDの物性を表1に示す。

【0141】

(トナーE)

クレイトンAPAを、層間のイオンの少なくとも一部をポリオキシエチレン基を有するアンモニウム塩で変性した層状無機鉱物モンモリロナイト(クレイトンHY Southern Clay Products社製)に変更した以外は、トナーAと同様にしてトナーEを製造した。ここで製造されたトナーE母体、トナーEの物性を表1に示す。

(トナーF)

クレイトンAPAの添加量を、3部から1.4部に変更した以外はトナーAと同様にしてトナーFを製造した。ここで製造されたトナーF母体、トナーFの物性を表1に示す。

(トナーG)

クレイトンAPAの添加量を、3部から6部に変更した以外はトナーAと同様にしてトナーGを製造した。ここで製造されたトナーG母体、トナーGの物性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

(トナーH)

クレイトンAPAの添加量を、3部から0.5部に変更した以外はトナーAと同様にしてトナーHを製造した。ここで製造されたトナーH母体、トナーHの物性を表1に示す。

(トナーI)

トナーFで得られた外添前のトナーF母体を分級し、トナー平均粒径を小さくしたトナーH母体を得、ついでトナーAと同様の外添処理を行い、トナーIを得た。ここで製造されたトナーI母体、トナーIの物性を表1に示す。

(トナーJ)

クレイトンAPA(Southern Clay Products社製)を、未変性層状無機鉱物モンモリロナイト(商品名:クニピア クニミネ工業株式会社製)に変更した以外は、トナーAと同様にしてトナーJの製造を行った。ここで製造されたトナーJ母体、トナーJの物性を表1に示す。

(トナーK)

平均一次粒径が110nmの表面に疎水化処理を施したシリカを、含水率が1.6wt%のもの(X24、信越化学社製)に変更した以外は、トナーAと同様にしてトナーKを得た。ここで製造されたトナーKの物性を表1に示す。

【 0 1 4 3 】

実施例1~8、比較例1~3

上記方法により製造したトナーA~Kを用い、下記の方法、条件により画像形成を行った。なお、画像形成に用いる像担持体は、上記本文中の、表層にフィラーを分散させた有機感光体を使用した。評価結果を表1に示す。

1. 実験に用いるサンプルトナー、装置を全て25、50%環境室に1日放置。
2. Imagio neo C600市販品PCUを改造し、一次転写後にクリーニング補助ブラシ、その後にクリーニングブレード、その後にステアリン酸亜鉛をバー状に成型した固形潤滑剤を当接させた潤滑剤塗布ブラシ、その後に潤滑剤塗布ブレードをそれぞれ像担持体に当接するようにした。
3. キーリングブレードの弾性率は70%、厚さは2mm、カウンターで像担持体に対する当接角度は20°とした。
4. PCUのトナーを全て除去し、現像装置中にキャリアのみを残す。
5. キャリアのみになった現像装置中に、サンプルとなるトナーを2.8g投入し、トナー濃度7%の現像剤を400g作成する。
6. Imagio neo C600本体に、改造したPCUを装着し、現像スリーブ線速300mm/sで、現像装置のみを5分間空回しさせる。
7. 現像スリーブ、感光体ともに300mm/sトレーリングで回転させ、感光体上のトナー $0.6 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ となるように帯電電位、現像バイアスを調整した。
8. 上記現像条件において、転写率が $96 \pm 2\%$ となるよう、転写電流を調整した。上記設定値を用いて、図9に示す画像面積率5%のチャート10000枚連続して印刷した。

9. 印刷後の潤滑剤へのトナーの付着状態を目視で観察した。

10. 潤滑剤へのトナー固着が確認され、異常画像の発生も無かった場合を○、潤滑剤へ指で拭取れる程度のトナーが付着していたが、異常画像発生には至っていない場合を△、潤滑剤へのトナーが固着し、異常画像を発生した場合を×として評価した。

10. 上記実験を各トナーに対して行った。

【 0 1 4 4 】

評価結果を表1に示す。この実験結果より、トナーA~Hを用いる実施例1~8では潤滑剤にトナーは付着せず、また、付着した場合においても簡単に取り除くことができ、異常画像を発生することなく安定して画像形成を行えているということが明らかになった。一方、比較例1~3では、潤滑剤にトナーが固着し、安定した画像形成を行うことが出来ないことが明らかになった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 5 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
体積平均粒径 Dv [μm]	5.4	4.8	6.6	5.4	5.8	3.8	6.8	5.6	3.5	7.5	5.4
個数平均粒径 Dn [μm]	4.5	4.1	5.2	4.5	4.1	3.1	6.1	4.3	3.1	6.0	4.5
Dv/Dn	1.20	1.17	1.27	1.20	1.41	1.23	1.11	1.30	1.13	1.25	1.20
2 μm以下の粒子数 [個数%]	1.3	9.8	0.7	1.3	2.4	25.3	0.9	5.5	26.8	0.3	1.3
平均円形度	0.954	0.957	0.954	0.954	0.953	0.952	0.948	0.963	0.952	0.956	0.954
平均円形度0.97~1.00の含有率 [%]	24.3	33.4	38.4	24.3	18.7	8.2	7.8	44.2	22.1	33.5	24.3
BET比表面積 [m ² /g]	2.1	2.5	1.9	2.1	2.6	5.4	1.1	2.3	6.1	1	2.1
BET/Dv [m ² /g/μm]	0.39	0.52	0.29	0.39	0.45	1.42	0.16	0.41	1.74	0.13	0.39
外添剤含水率 [%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6
60~600nm添加部 [部]	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2	2
実験結果	◎	◎	○	○	○	○	○	○	×	×	×

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0146】

【図1】画像形成装置の全体を示す図である。

【図2】画像形成装置の主要部を示す図である。

【図3】本発明におけるトナーを用いる画像形成装置を示す図である。

【図4】本発明におけるトナーを用いる他の画像形成装置を示す図である。

【図5】本発明におけるトナーを用いる他の画像形成装置を示す図である。

【図6】本発明におけるトナーを用いる他の画像形成装置を示す図である。

【図7】本発明におけるトナーを用いる他の画像形成装置を示す図である。

【図8】アモルファスシリコン感光体の層構造を示す図である。

10

【図9】画像チャートを示す図である。

【符号の説明】

【0147】

1 帯電手段

2 露光手段

3 現像手段

4 転写手段

5 潤滑剤

6 潤滑剤塗布手段

7 クリーニング手段

20

8 像担持体

9 給紙手段

10 定着手段

11 クリーニング補助手段

12 潤滑剤均し手段

500 像担持体（電子写真用感光体）

501 支持体

502 光導電層

503 表面層

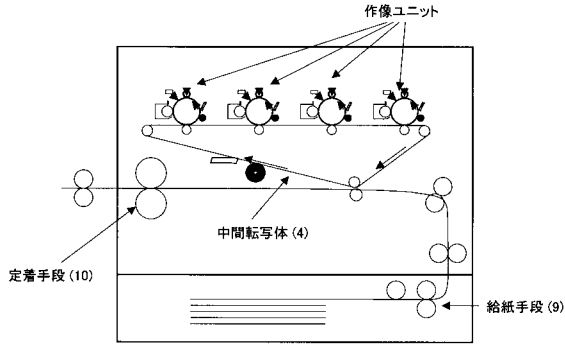
504 電荷注入阻止層

30

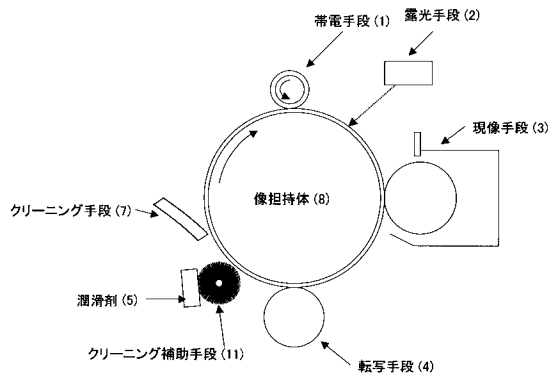
505 電荷発生層

506 電荷輸送層

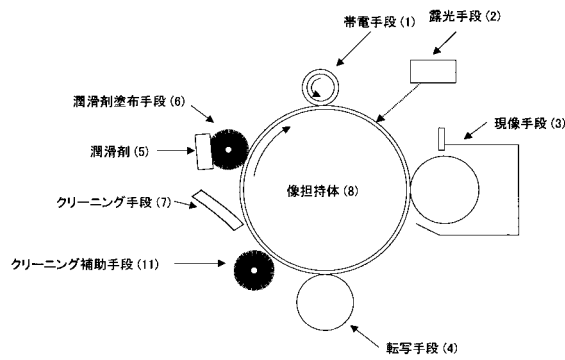
【図1】



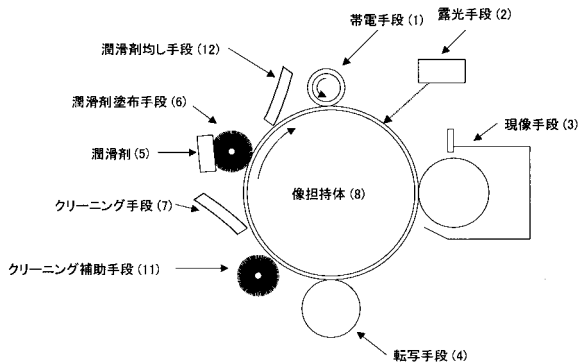
【図2】



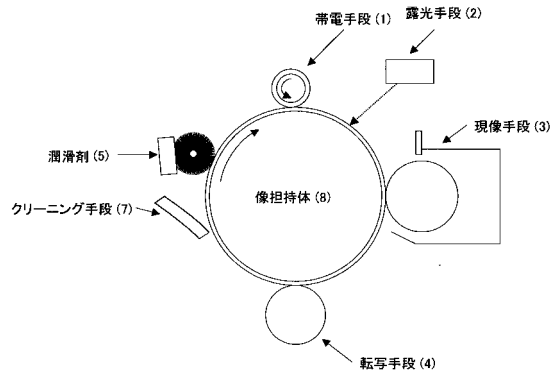
【図5】



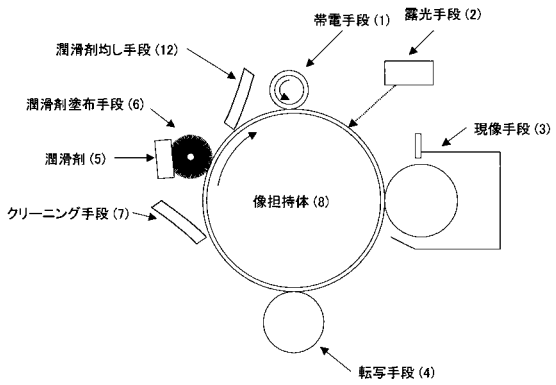
【図6】



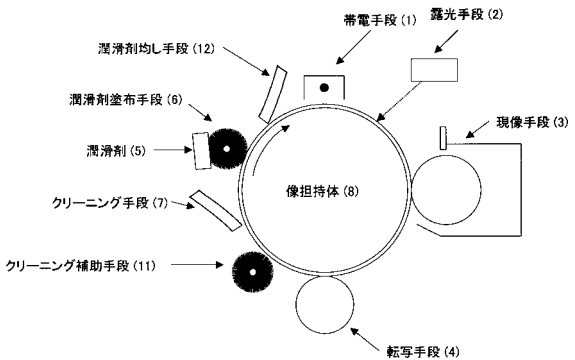
【図3】



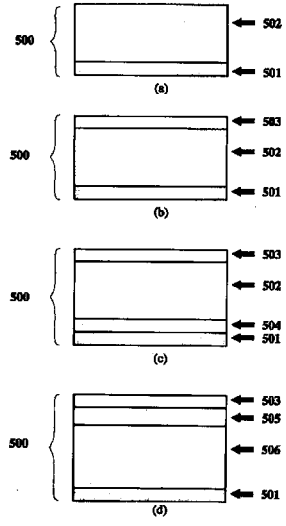
【図4】



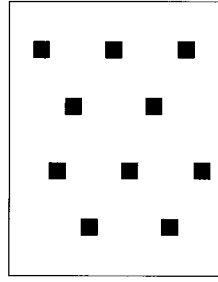
【図7】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
G 0 3 G 15/08 (2006.01)		G 0 3 G 5/147 5 0 3
G 0 3 G 21/14 (2006.01)		G 0 3 G 5/147 5 0 2
		G 0 3 G 5/08 1 0 5
		G 0 3 G 21/00
		G 0 3 G 15/08 5 0 7 L
		G 0 3 G 15/08 5 0 7 C
		G 0 3 G 21/00 3 7 2
		G 0 3 G 21/00 5 1 0

- (72)発明者 井上 竜太
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 森屋 芳洋
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 阪下 真悟
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2007-199655(JP,A)
特開平10-020558(JP,A)
特開2006-053458(JP,A)
特開平07-056389(JP,A)
特開2004-302422(JP,A)
特開2006-030654(JP,A)
特開2002-169444(JP,A)
特開2006-235015(JP,A)
特開2005-308831(JP,A)
特開2004-233612(JP,A)
特開平10-097095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8
G 0 3 G 1 5 / 0 8
G 0 3 G 2 1 / 0 0