

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469748号
(P4469748)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	3 7 4
G03G	5/08	(2006.01)	G03G	9/08	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	5/08	3 0 1
G03G	15/16	(2006.01)	G03G	5/08	3 0 8
			G03G	5/08	3 1 1

請求項の数 4 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-108728 (P2005-108728)

(22) 出願日

平成17年4月5日(2005.4.5)

(65) 公開番号

特開2006-285145 (P2006-285145A)

(43) 公開日

平成18年10月19日(2006.10.19)

審査請求日

平成20年3月31日(2008.3.31)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信

(74) 代理人 100100549

弁理士 川口 嘉之

(74) 代理人 100106622

弁理士 和久田 純一

(72) 発明者 小堀 尚邦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 溝尾 祐一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感光体表面を帯電する帯電工程、露光により該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、該静電潜像を反転現像法によりトナーで現像してトナー像を形成する現像工程、転写材に該トナー像を静電転写させる転写工程、該転写材と感光体を分離させる分離工程、転写工程後に感光体上に残った転写残余トナーをクリーニング部材にて感光体上から除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、

該感光体は、導電性基体と該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備えたものであり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、少なくとも粒子形状が立方体または直方体であるペロブスカイト型結晶であり個数平均粒子径が 80 nm 以上 300 nm 未満である無機微粉体 A 及び、個数平均粒径が 300 nm 以上 3000 nm 未満である無機微粉体 B を含有し、該無機微粉体 A 及び該無機微粉体 B が共にチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム及びチタン酸カルシウムからなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする、画像形成方法。

【請求項 2】

前記転写工程は、無端状転写搬送手段により搬送された転写材に前記感光体を当接させて転写する工程であり、

前記無端状転写搬送手段は、転写ベルトであり、該転写ベルトは前記感光体と当接する

部位の搬送方向上流側及び下流側に設置された少なくとも 2 本以上のローラにより支張され、前記感光体との当接部位に於いて、該転写ベルトの前記感光体表面に対する侵入量 i が前記感光体直径 d の 0 % を超えて 5 % 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

前記結着樹脂は、カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂、カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂、及びカルボキシル基とエポキシ基が反応したビニル樹脂からなる群より選択される 1 種以上のビニル樹脂を少なくとも含有し、

前記トナーは、T H F 可溶分の酸価が 1 ~ 5 0 m g K O H / g であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。 10

【請求項 4】

前記トナー中の前記無機微粉体 A の含有率（質量%）を A ，前記無機微粉体 B の含有率（質量%）を B としたとき、A / B が 0 . 1 以上 3 . 5 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、静電記録法などを利用した記録方法に用いられる画像形成方法に関するものである。詳しくは、静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーにより現像した後、転写材上に転写させて画像形成を行う複写機、プリンタ、ファックスに用いられる画像形成方法に関する。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

電子写真法としては、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、次いで潜像をトナーを用いて現像し、紙の如き記録材（転写材）にトナー画像を転写した後、必要に応じ感光体上に残留したトナーを除去すると同時に、転写材上のトナー像を加熱、圧力、加熱圧力或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

近年においては、原稿反射光を電気信号に変換し、その信号を処理した後、それに基づきレーザー光、L E D 光等を直接感光体上に照射し潜像を形成させるデジタル方式を用いた電子写真、静電記録システムが商品化されている。 30

【0 0 0 3】

デジタルな画像信号を使用している電子写真システムの多くは発光体（半導体レーザー等）が画像信号に従いオン - オフ（O N - O F F ）され、その光が感光体上に投影される。この際、通常、印字率（1 頁当たりの印字面積の割合）は 3 割以下であり、文字部分に対して露光を行う方式いわゆる反転現像が、発光体寿命の点で優位である。

【0 0 0 4】

また、デジタル反転潜像を形成させる時、半導体レーザー等で行われる場合には、80 0 n m 付近の赤外域に分光感度をもつ感光ドラムが用いられている。 40

この領域に分光感度を持つ感光体としては、アモルファスシリコン（以後 a - S i と記す。）感光体がある。該 a - S i 感光体は耐熱性、耐摩擦性等の耐久性、感度領域が広いうえ、高感度であるため、種々のレーザー光を用いることができ、複写機等の高速化、多機能化が図れるものである。しかしながら、a - S i 感光体はこうした利点を有する反面、コスト及び量産性の点から、膜厚を厚くすることは一般には難しく、実用的な a - S i 感光体では帯電能を上げることができず、低電位コントラストで現像しうるトナーを用いることが必要とされ、トナーの帯電量を上げると共に、それをできる限り均一にコントロールすることが重要である。特に、高温高湿環境下における、トナーの帯電量の低下及び、トナーの流動性の低下を防止する事が重要である。

【0005】

また、a-Si感光体は高表面硬度で高耐久性能を持っているが、その反面感光体表面が削られにくいという問題がある。電子写真プロセスにおいて感光体上に現像されたトナーは紙等の転写材に転写されるが、その際に転写されずに感光体上に残ったトナーはクリーニング工程により除去される。そこで完全には除去できなかったトナーは、通常は、その後の現像及び転写プロセスによってトナーとの摩擦により、感光体表面とともに削られてしまうので問題にはならない。しかし、a-Si感光体は高硬度であるために表面が削られにくく、残留トナーの除去が難しくそれにより感光体へのトナー融着を引き起こしやすい。

【0006】

また、感光体表面には、電子写真プロセス中により発生する紙紛、オゾン付着物、或いは転写材を介して感光体に付着した搬送ゴムローラーからの染み出し物等の不純物存在し、通常は、これら不純物も残留トナーと同様に感光体表面と共に削れ問題にならないが、同様にa-Si感光体においては、不純物の除去が困難となり、画像流れ等の画像欠陥を引き起こしやすい。

【0007】

近年、このような画像形成方法を用いた出力装置は、より小型化、より軽量化、より高速化、より高画質化、そして、より高信頼性化が厳しく追及されるようになってきた。一方、これら出力装置の応用分野については、パーソナルユースからプロフェッショナルユースへとその裾野が拡張されつつあり、特に、軽印刷（多品種少量印刷が可能なプリント・オン・デマンド；P O D）用途として本格的に使用され始めており、このため、画像形成システム並びにトナーに要求される性能もより高度になってきた。

【0008】

軽印刷用途を想定した場合に、特に従来技術から改善を求められる性能としては、プリント画像の高画質性、高速プリント性、高信頼性、高耐久性等が挙げられ、更に、印刷業界で広く一般的に使用されている多種多様な品種の転写材に対応する必要が挙げられる。

多品種の転写材に対応するために克服すべき課題は、さまざまな特性（例えば材質、厚さ、サイズ）を持つ転写材に対して、安定した搬送性を維持し、且つ、過不足無く感光体上のトナー像を転写材上に転写することである。

【0009】

転写手段としては、比較的構造が単純であることからコロナ放電を利用したタイプが広く一般的に利用されている。しかし、コロナ放電を利用した転写手段は、トナー像担持体である感光体への転写材の吸着領域が狭く、また搬送性の安定感に乏しい為、特にプリントスピードが速い場合に於いて、転写品質の面で十分満足のいく結果が得られない場合があった。さらには、反転現像法に用いる場合においては、転写材と感光体が逆極性に帯電しているため、強電界に帯電させた場合、転写材と感光体が静電的に吸着し転写工程終了後も分離できず、次工程に転写材が入り込み紙詰まりを起こす「巻き付き」現象を引き起こし易い。この対策として、除電針或いは除電ブラシ等により、転写材の電荷を除電することが提案されているが未だ不十分である。

【0010】

これらの改良を目的として、トナー中に研磨剤、潤滑剤、分離補助剤として無機微粉体を含有させることが各種提案されている。例えば、特許文献1には研磨粒子として酸化セリウム粒子を用いることが開示されている。しかしこのような方法では、デジタル高速現像或いは低電位現像においては、安定した画像濃度が得られにくく、特に正帯電性トナーを用いる場合、帯電性の低下が見られる。また特許文献2、特許文献3および特許文献4においては、チタン酸ストロンチウム等の無機微粉体を含有することにより感光体を研磨し感光体上のトナー融着物及び紙粉等の付着物を除去することが開示されている。これら微粉体単独では、感光体への研磨性においてはある程度の効果が見られるものの、転写材の分離に関しては効果が見られない。また同様に特許文献5、特許文献6においては、クリーニング助剤として、個数平均粒子径80～800nmのチタン酸ストロンチウム微粒子

10

20

30

40

50

をトナーに添加する方法が開示されている。しかしこれら微粒子は、高硬度な表面を有するアモルファスシリコン感光体に対しては、研磨力が弱く感光体表面の不純物の除去が不十分であった。一方、特許文献7においては、シリカ微粉末と樹脂粒子を含有することにより分離補助剤として用いることが提案されている。しかしながら、高速かつ長期の使用においては、上記粒子がトナー中に埋め込まれ、その効果が不十分となる。

- 【特許文献1】特公平06-12461号公報
- 【特許文献2】特開平2-110475号公報
- 【特許文献3】特公平2-110475号公報
- 【特許文献4】特開2004-126263号公報
- 【特許文献5】特許3047900号公報
- 【特許文献6】特許3385860号公報
- 【特許文献7】特許2568244号公報

10

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の問題点を解決した画像形成方法を提供することを目的とする。

すなわち、本発明の課題は、導電性基体と、該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び／またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備える感光体上の静電潜像を反転現像法により現像する画像形成方法において、画像流れ、トナー融着が発生せず、安定した画像濃度が得られる画像形成方法を提供することである。更に本発明の課題は、転写性に優れると共に、転写材と感光体との分離性に優れ、巻き付き等の紙詰まり発生のない画像形成方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目標を達成するための、本出願に係る発明は以下の通りである。

(1) 感光体表面を帯電する帯電工程、露光により該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、該静電潜像を反転現像法によりトナーで現像してトナー像を形成する現像工程、転写材に該トナー像を静電転写させる転写工程、該転写材と感光体を分離させる分離工程、転写工程後に感光体上に残った転写残余トナーをクリーニング部材にて感光体上から除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、

30

該感光体は、導電性基体と該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び／またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備えたものであり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、少なくとも粒子形状が立方体または直方体であるペロブスカイト型結晶であり個数平均粒子径が80nm以上300nm未満である無機微粉体A_i及び、個数平均粒径が300nm以上3000nm未満である無機微粉体Bを含有し、該無機微粉体A及び該無機微粉体Bが共にチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム及びチタン酸カルシウムからなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする、画像形成方法。

(2) 上記転写工程は、無端状転写搬送手段により搬送された転写材に前記感光体を当接させて転写する工程であり、上記無端状転写搬送手段は、転写ベルトであり、該転写ベルトは感光体と当接する部位の搬送方向上流側及び下流側に設置された少なくとも2本以上のローラにより支張され、感光体との当接部位に於いて、該転写ベルトの感光体表面に対する侵入量*i*が感光体直径dの0%を超えて5%以下の範囲であることを特徴とする(1)に記載の画像形成方法。

40

(3) 上記結着樹脂は、カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂、カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂、及びカルボキシル基とエポキシ基が反応したビニル樹脂からなる群より選択される1種以上のビニル樹脂を少なくとも含有し、上記トナーは、THF可溶分の酸価が1～50mgKOH/gであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の画像形成方法。

50

(4) 上記トナー中の上記無機微粉体Aの含有率(質量%)をA、上記無機微粉体Bの含有率(質量%)をBとしたとき、 $A/B \geq 0.1$ 以上3.5未満であることを特徴とする(1)乃至(3)の何れかに記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の画像形成方法によれば、アモルファスシリコン感光体による反転現像方式を用いた電子写真装置においても、転写分離不良による搬送不良の発生がなく、画像流れ、トナー融着、クリーニング不良等が発生することなく、トナー帶電安定性に優れ、現像安定性や耐久性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0014】

本願発明の内容を更に詳細に説明する。本発明では、感光体表面を帶電する帶電工程、露光により該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、該静電潜像を反転現像法によりトナーで現像してトナー像を形成する現像工程、転写材に該トナー像を静電転写させる転写工程、転写材と感光体を分離させる分離工程、転写工程後に感光体上に残った転写残余トナーをクリーニング部材にて感光体上から除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、特定の感光体と、特定のトナーとが用いられる。まず、本発明に用いられる感光体について説明する。

【0015】

本発明に用いられる感光体は、導電性基体と該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備えたものであることを特徴とする。

20

【0016】

本発明に用いられる感光体の一例について、部分断面図を図2に示す。

図2に示した導電性基体21としては、例えばアルミニウム(A1)が最も一般的であるが、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、金(Au)、インジウム(In)、ニオブ(Nb)、テルル(Te)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、白金(Pt)、鉛(Pd)、鉄(Fe)等の金属、及びこれらの合金、例えばステンレスを用いる事が可能である。また、ガラスやプラスチックのような透明基板、或いはセラミックのような絶縁体についても、その表面、すなわち光導電層23が形成される側の表面に、導電処理を行うことで導電性基体とすることができる。

30

【0017】

更に、本発明に用いられる感光体は、導電性基体21上にアモルファスシリコンを含む光導電層22、さらに光導電層22上にアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボンを含む表面保護層23を少なくとも備える。

【0018】

光導電層22としては、光導電性を有するものであれば、有機質のものでも無機質のものでもよいが、無機光導電層としては、例えばシリコン原子が水素原子及び/またはハロゲン原子を含む非晶質材料(以降、a-Si(H,X)と略記)を主体として使用することが好ましい。或いはa-Se等の無機材料を適宜組み合わせることができる。

40

【0019】

また、光導電層22には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有することが好ましい。

伝導性を制御する原子は、光導電層22中に均一に分布していてもよく、或いは不均一に分布しても良い。伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、p型伝導特性を与える周期表II族に属する原子(以後「II族原子」と略記する)、またはn型伝導特性を与える周期律表V族に属する原子(以後「V族原子」と略記する)を用いることができる。

II族原子としては、具体的にはホウ素(B)、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)等があり、特にホウ素(B)、アルミニ

50

ウム(Al)、ガリウム(Ga)が好適である。

V族原子としては、具体的にはリン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等があり、特にリン(P)、砒素(As)が好適である。これら不純物を適宜ドーピングするにより、アモルファス系感光体の帯電極性を決定できる。

【0020】

更に、感光特性を向上させるために、光導電層22を下部光導電層25と上部光導電層26のように複数の層構成としても良い。光導電層22の膜厚としては特に限定は無いが、製造コスト等の関係から15~50μm程度が適當である。

【0021】

表面保護層23は、一般的にシリコン原子を母体とし、炭素原子と必要に応じて水素原子及び/またはハロゲン原子を含有する非単結晶(好ましくは非晶質)材料(a-SiC(H,X))、シリコン原子を母体とし、窒素原子と必要に応じて水素原子及び/またはハロゲン原子を含有する非単結晶(好ましくは非晶質)材料、(a-SiN(H,X))、または炭素原子を母体とし、必要に応じて水素原子及び/またはハロゲン原子を含有する非単結晶炭素(好ましくは非晶質炭素)(a-C(H,X))等で形成される。10

【0022】

特に、転写ベルトとの当接性を向上させる目的からは、a-C(H,X)が好ましく、本発明に於いては、転写中抜け改善作用がより効率的に発現しやすい。

表面保護層23の膜厚としては特に限定は無いが、実使用上必要最低限存在すれば良いという観点から、0.05~2μm程度が適當である。また光導電層22と表面保護層23の界面組成を連続的に変化させた界面層(或いは反射防止層)27を設け、この部分での界面反射を抑制するように制御することが好ましい。20

また、導電性基体21の表面は、切削などによる凹凸溝或いはディンプル形状とともに好ましい。このような表面形状とすることで、導電性基体21表面に到達した露光光が反射することによって生じる干渉縞を目視し難くすることができ、更に導電性基体21上に形成される膜の基体21との密着性の向上も図られる。また、導電性基体形状については感光体の駆動方式等に応じた所望のものとしてよい。

【0023】

もちろん、これらの層以外に、図示されるような電荷注入阻止層24等の種々の機能層を必要に応じて設けても良い。例えば、電荷注入阻止層24を設け、そのドーパントをII族原子、V族原子などから適宜選択することにより、正帯電或いは負帯電等の帯電極性制御が可能となる。30

【0024】

次に、本発明に用いられるトナーについて説明する。

本発明に用いられるトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、少なくとも粒子形状が立方体または直方体であるペロブスカイト型結晶の個数平均粒径が80nm以上300nm未満である無機微粉体A及び個数平均粒径が300nm以上3000nm未満である無機微粉体Bを含有することを特徴とする。

【0025】

これら2種類の無機微粉体を含有することにより、高速プリント時においても、トナー転写性に優れ、巻き付き等の分離不良の発生が防止される。さらに、画像流れ等の発生が防止され高耐久性を達成することができる。40

すなわち、無機微粉体Aは立方体または直方体形状を有するためトナー表面に固定され易く、球状粒子と比較してトナー表面からの脱離或いはトナー中への埋め込みが少なく、トナー表面に存在し続け易い。さらに、トナー表面に無機微粉体Aが存在するため、トナー同士の摺擦による無機微粉体B及びその他の流動性付与剤等の埋め込みが発生しにくく、トナー劣化を防止すると共に無機微粉体Bの効果を長期に渡って発揮することができる。

また転写工程においては、無機微粉体Aは、トナー表面に存在し、感光体とトナーのスペーサーとして働くことから、トナーの離型性が高くなり転写効率が向上する。50

【0026】

無機微粉体Aの個数平均粒子径が80nm未満である場合、無機微粉体Aの離型効果が発現しづらいと共に、微小であるため無機微粉体Aがトナー中に埋め込まれ、無機微粉体Bがトナー中へ埋め込まれるのを抑制することができない。また、無機微粉体Aの個数平均粒子径が300nm以上である場合、トナー表面に固着することが困難になり脱離し同様に、無機微粉体Bの埋め込み抑制効果が発現しづらくなる。

【0027】

無機微粉体Bにおいては、トナー表面に無機微粉体Aが固着され埋め込みを防止しているためトナー最表面に存在し、現像工程においてトナー同士の摺擦により、ある程度の脱離成分が存在する、脱離成分は、トナーとの摩擦によりトナーと逆極性を保持し易く、現像工程にて、非画像部に現像される。これら非画像部に現像された無機微粉体Bは、分離工程時に転写材と感光体間ににおいてスペーサーの役割をし、転写材と感光体の静電吸着を抑制し巻き付きを防止することが可能になる。無機微粉体Bの個数平均粒子径が300nm未満である場合、スペーサー効果が発現しづらく分離不良が発生する。

10

【0028】

また、非画像部に現像された無機微粉体Bは、転写工程後、感光体上に残存しクリーニング工程にて回収される。クリーニング工程において、無機微粉体Bが選択的にクリーニング部材と感光体の接触部分に蓄積し、クリーニング部材からのトナーの漏れを塞き止める阻止層を形成し、トナーすり抜けを防止することができる。

無機微粉体Bの個数平均粒子径が3000nm以上である場合、スジ状に感光体を傷つける、スジ削れを発生させる。

20

【0029】

また、本発明に用いられる無機微粉体A及びBの個数平均粒径をA、Bとしたとき、 A / B は以下の式1に示す範囲であることが好ましい。

$$(式1) 0.05 \leq A / B \leq 0.8$$

【0030】

A / B が0.05未満である場合、無機微粉体Aが、無機微粉体Bと比較して極端に小さくなるため、無機微粉体Aの埋め込み抑制効果が小さくなりやすい。これにより、長期の使用時においては、次第に無機微粉体Bがトナー中に埋め込まれ、分離不良及び、クリーニング不良、トナー融着等が発生する場合がある。また、 A / B が0.8以上である場合、無機微粉体Aと無機微粉体Bの粒子径に差がなくなり、無機微粉体Aが、選択的にトナー表面に固着することが困難となり易い。そのため、無機微粉体Aがトナーから脱離し、反転カブリを悪化させることがある。

30

【0031】

本発明における無機微粉体の個数平均粒径は、電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真から100個の粒径を測定して、その平均値とした。なお、粒径は、一次粒子の最長辺をa、最短辺をbとしたとき、 $(a + b) / 2$ として求めた。

また、該無機微粉体の結晶構造がペロブスカイト型（3種類の異なる元素で構成された面心立方格子）であることを確認するには、X線回折測定を行うことで確認することができる。

40

【0032】

さらに、トナー中の無機微粉体AとBの合計の含有率が1.0質量%以上6.0質量%以下となることが好ましく、Aの含有率（質量%）をA、Bの含有率（質量%）をBとしたとき、 A / B が0.1以上3.5未満であることが好ましい。 $A + B$ が1.0質量%未満ではトナー粒子表面への介在が少なく、流動性向上剤等の埋め込みに効果が現われにくく、また、画像流れへの効果も低減するので好ましくなく、6.0質量%を超えると該無機微粉体Aのブレードからのすり抜けが多くなることで、帶電部材の汚染が発生しやすい傾向になる。また A / B が0.1未満であると無機微粉体Bの効果が低減し、帶電部材の付着低減効果が低下し、3.5以上であると、無機微粉体Aのすり抜けが多くなり、帶電部材表面での無機微粉体Bの介在効果も低下するので好ましくない。

50

【0033】

本発明に用いられる無機微粉体A及びBとしては、チタン酸ストロンチウム又はチタン酸バリウム、チタン酸カルシウムから選ばれる少なくとも一種以上の酸化物であることが好ましい。上記のものを用いることにより、特に正帯電性トナーを用いる場合、トナーの帶電阻害を起こしにくく、且つ上記無機微粉体が感光体と転写材の間で分離補助剤として役割を發揮し易い。特にチタン酸ストロンチウムが上記の効果を発現し易い

【0034】

本発明に於いて、転写材と感光体の静電吸着緩和作用は、本発明に用いられるトナーが無機微粉体を含有することにより発現するが、該無機微粉体の含有量に比例するわけではないことから、トナー粒子100質量部に対して無機微粉体の含有量が0.01~10.0質量部とするのが好ましい。上記範囲に於いて、優れた分離性補助効果が発現し易いからである。

10.0質量部を超える場合は、逆に無機微粉体がカブリ等の画像弊害を引き起こす場合があり、0.01質量部未満である場合分離補助剤としての効果が少なくなる。

【0035】

また、本発明に用いられる無機微粉体A及びBは公知の表面処理剤にて表面処理を施して使用しても良い。この場合、表面処理剤として、脂肪酸または脂肪酸の金属塩を用いることが、該無機微粉体の吸湿性改善の面から好ましい。

上記表面処理剤として使用する脂肪酸またはその金属塩の炭素数は、10乃至35が好ましい。炭素数が35を超えると、該無機微粉体Aの表面と脂肪酸またはその金属塩との密着性が低下し、長期の使用により無機微粉体の表面から剥がれ、耐久性が低下し、剥れた脂肪酸または脂肪酸金属塩がかぶりの原因となるため好ましくない。また、脂肪酸または脂肪酸金属塩の炭素数が8未満の場合、吸湿性改善効果が低下するため好ましくない。

上記表面処理剤の使用量は、無機微粉体母体に対して0.1乃至15.0質量%であり、さらに好ましくは0.5乃至12.0質量%である。

【0036】

本発明のトナー粒子中に含有される結着樹脂は、カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂、カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂、及びカルボキシル基とエポキシ基が反応したビニル樹脂からなるグループより選択される1種以上のビニル樹脂を少なくとも含有することが好ましい。上記構成を持つことにより、トナー製造工程中の混練工程などで熱溶融混練され、結着樹脂の架橋反応が行われ、その際、結着樹脂中のカルボキシル基ユニットとエポキシ基ユニットの架橋反応下において、他材料を含有させることにより、結着樹脂と他の材料の親和性が増し、トナー粒子中で良好な分散性が達成できる。更に、結着樹脂からの無機微粉体の脱離も抑制でき、結果として、分離性、転写性、クリーニング性を向上することができる。

【0037】

更に、本発明のトナーは、上記のように架橋反応を行うことにより、トナー自身を強靭にすることができる、高速機などに適用した場合など、コピーボリュームが増加した際ににおいても、安定した耐久性が達成できる。

【0038】

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂を構成するカルボキシル基を有するモノマーとして以下のものが挙げられる。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、-エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、チグリン酸及びアンゲリカ酸などのアクリル酸、これらの無水物及び-あるいは-アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和ジカルボン酸、そのモノエステル誘導体、無水物及び-あるいは-アルキル誘導体などが挙げられる。

このようなカルボキシル基ユニットを有するモノマーは単独、あるいは混合して、他のビニル系モノマーと公知の重合方法に共重合させることによりカルボキシル基を有するビ

10

20

30

40

50

ニル樹脂を得ることができる。

【0039】

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂の酸価は、0.5乃至60mg KOH / gが好ましい。0.5mg KOH / g未満の場合には、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋成分が少なく、トナーの耐久性が発現されにくくなるが、このような場合には、エポキシ価の高いエポキシ基を有するビニル樹脂を用いることによりある程度補償は行える。60mg KOH / gを超える場合には、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが増加する傾向がある。

【0040】

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、40~70が好ましい。 T_g が40未満の場合、トナーの耐プロッキング性が悪化し、70を超える場合はトナーの定着性が悪化する。上記ガラス転移温度(T_g)は、例えば、示差走査熱量計(M-DSC: TA-インストルメンツ社製)を用いて測定することが可能である。測定試料には、6mgを精秤して用いる。精秤した測定試料をアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20~200の間で、昇温速度4/分で常温常湿下で測定を行う。このとき、モジュレーション振幅±0.6、周波数1/minで測定する。そして、得られるリバーシングヒートフロー曲線から、ガラス転移温度(T_g)を計算する。計算は、ベースラインと吸熱による曲線の夫々の接線の交点を結ぶ直線の中点を求め、これをガラス転移温度(T_g)とする。

10

20

【0041】

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂において、数平均分子量(M_n)は、良好な定着性や現像性を達成するために、1,000乃至40,000が好ましく、重量平均分子量は、良好な耐オフセット性、耐プロッキング性や耐久性を達成するために、10,000乃至10,000,000が好ましい。

【0042】

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂は、低分子量成分と高分子量成分で構成させていくことが望ましい。低分子量成分のピーク分子量は良好な定着性を達成するために、4,000乃至30,000が好ましく、高分子量成分のピーク分子量は、良好な耐オフセット性、耐プロッキング性や耐久性を達成するために、100,000乃至1,000,000が好ましい。

30

【0043】

上記エポキシ基を有するビニル樹脂中のエポキシ基とは、酸素原子が同一分子内の2原子の炭素と結合している官能基のことであり、環状エーテル構造を有する。代表的な環状エーテル構造としては、3員環、4員環、5員環、6員環があるが、中でも3員環構造のものが好ましい。

【0044】

上記エポキシ基を有するビニル樹脂を構成するエポキシ基ユニットを有するモノマーとして以下のものが挙げられる。

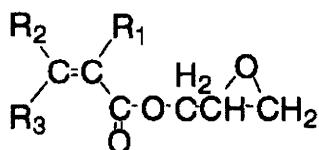
40

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸-メチルグリシジル、メタクリル酸-メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル、アリル-メチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、一般式(1)で表されるグリシジルモノマーが好ましく用いられる。

【0045】

【化1】

一般式(1)



【0046】

10

(一般式(1)において、R1、R2及びR3は、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基及びアルコシカルボニル基を示す。)

【0047】

このようなエポキシ基ユニットを有するモノマーは単独、あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該エポキシ基を有するビニル樹脂を得ることができる。

【0048】

上記エポキシ基を有するビニル樹脂は、重量平均分子量(M_w)が、好ましくは2,000乃至100,000、より好ましくは2,000乃至50,000、更に好ましくは3,000乃至40,000であることが良い。重量平均分子量(M_w)が2,000未満の場合、結着樹脂中の架橋反応によって分子量が増大して混練工程によって分子の切断が多く、耐久性を悪化させる。重量平均分子量(M_w)が100,000を超える場合には、定着性に影響を及ぼす様になる。

20

【0049】

また、エポキシ価は、0.05乃至5.0eq/kgものが好ましい。0.05eq/kg未満の場合、架橋反応が進行しにくく、高分子量成分やTHF不溶分の生成量が少くなり、トナーの強靭性が小さくなる。5.0eq/kgを超える場合、架橋反応は起こりやすい反面、混練工程において分子切断が多く、他材料との分散性が悪化する。

【0050】

30

また、エポキシ価を上記範囲とした場合、エポキシ基をトナー中で均一に分散させることができ可能となり、それによりトナーの誘電損失を適度に上昇させ、かつ制御することが可能となる。本発明の如き弾性ブレードと同時に使用することにより、環境温度変化に依らずにトナーの均一帯電が可能となる。

【0051】

上記エポキシ基を有するビニル樹脂は、カルボキシル基含有ビニル樹脂中のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が0.01乃至10.0当量、好ましくは0.03乃至5.0当量の混合比で用いられることが好ましい。

【0052】

40

上記エポキシ基が0.01当量未満の場合、結着樹脂中において、架橋点が少なくなり、耐久性などの架橋反応による効果が発現しにくくなる。また、上記エポキシ基が10当量を超えると、架橋反応は起こりやすくなる反面、過剰のTHF不溶分の生成などにより、分散性の悪化などが生じ、粉碎性の悪化、現像の安定性に問題が出てくる。

【0053】

上記カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂において、数平均分子量(M_n)は、良好な現像性と耐久性を達成するため、10,000乃至40,000が好ましい。また、重量平均分子量(M_w)は、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性を達成するため、10,000乃至10,000,000が好ましい。

【0054】

上記カルボキシル基とエポキシ基を有するビニル樹脂は、カルボキシル基ユニットを有するモノマーとエポキシ基ユニットを有するモノマーを混合し、他のビニルモノマーと公

50

知の重合方法により共重合させることにより得られる。

【0055】

また、本発明において、カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂を樹脂製造時において、予め反応させたものを使用しても良い。

反応手段としては、(1)カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂を溶液状態で混合し、反応釜内で熱を加えることにより架橋反応を起こさせる、また、(2)カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有するビニル樹脂をそれぞれ反応釜から取り出し、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドを行い、2軸押し出し機等で熱溶融混練することにより、架橋反応を起こさせたものを使用しても良い。

【0056】

10

上記カルボキシル基を有するビニル樹脂とエポキシ基を有する樹脂が反応したビニル樹脂を用いる場合、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することが好ましい。THF不溶分が上記範囲である場合、製造工程中の混練工程において、樹脂自体が適度な溶融粘度を有することができるため、材料の均一な分散性を達成する事ができる。

一方、THF不溶分が60質量%を超える場合、樹脂自体の溶融粘度が大きくなり、材料の分散性を悪化させてしまう。

【0057】

上記カルボキシル基ユニットを有するモノマー及びエポキシ基ユニット有するモノマーと共に重合させるビニルモノマーは以下のものが挙げられる。

カルボキシル基ユニットを有するモノマー及びエポキシ基ユニットを有するモノマー以外のモノマーとして、例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンのようなスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのようなエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンのような不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルのようなハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルのようなビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸(2-エチルヘキシル)、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルのようなn-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-1-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸ステアリル、アクリル酸(2-クロルエチル)、アクリル酸フェニルのようなアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、メチルイソプロペニルケトンのようなビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンのようなN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのようなアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニルモノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0058】

20

これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分またはスチレン-アクリル系共重合体成分を65質量%以上含有することが定着性、混合性の点で好ましい。

【0059】

40

50

その他、本発明のトナー粒子に使用される結着樹脂としては、下記の重合体を添加することも可能である。

例えは、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ピニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。
10

【0060】

本発明に用いられるトナーは、THF可溶分の酸価が1~50mg KOH/gであることが好ましい。トナーの酸価をこの範囲に制御することで、例えは、トナー粒子表面のカルボキシル基と無機微粉体表面との親和性が向上し、確実にトナー粒子表面に無機微粉体を存在させることができるとなり、無機微粉体の過度の脱離を抑制し、転写性/分離性/クリーニング性を両立することができる。
20

【0061】

トナーの酸価が1mg KOH/g未満の場合、トナー粒子表面と無機微粉体との間の親和性が減少するために、トナー粒子表面からの無機微粉体の脱離が生じやすくなる。その結果、無機微粉体Aの転写性向上効果及びトナーへの無機微粉体の埋め込み抑制効果が得られにくくなり易い。酸価が50mg KOH/gを超える場合、トナー粒子表面と無機微粉体の間の親和力が大きくなりすぎ無機微粉体Bの分離補助効果及びクリーニング助剤としての効果が発現しづらくなり易い。さらに、酸価が50mg KOH/gを超える場合に、例えは正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が強くなり、トナー帯電特性を阻害する傾向がある。
30

【0062】

本発明に於いて、トナー或いは結着樹脂の酸価は、以下のようにして求めることができる。なお、測定の基本操作はJIS K-0070に準ずる。

【0063】

- 1) 試料0.5~2.0(g)を精秤し、試料の重さW(g)とする。
- 2) 300(m1)のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150(m1)を加え溶解する。
- 3) 0.1規定のKOHのメタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する
<例えは、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(win workstation)とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。>

この時のKOH溶液の使用量S(m1)とし、同時にブランクを測定しこの時のKOH溶液の使用量をB(m1)とする。
40

- 4) 下記式2により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

$$(式2) \text{酸価 (mg KOH/g)} = ((S - B) \times f \times 5.61) / W$$

【0064】

また、ゲルパーミエ-ションクロマトグラフィー(GPC)により測定される本発明で用いられるトナーのTHF可溶分の数平均分子量(Mn)は好ましくは1,000乃至40,000であり、更に好ましくは2,000乃至20,000であり、特に好ましくは3,000乃至15,000である。一方、ゲルパーミエ-ションクロマトグラフィー(GPC)により測定される本発明で用いられるトナーのTHF可溶分の重量平均分子量(Mw)は好ましくは10,000乃至10,000,000であり、更に好ましくは20
50

, 0 0 0 乃至 5 , 0 0 0 , 0 0 0 であり、特に好ましくは 3 0 , 0 0 0 乃至 1 , 0 0 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 6 5 】

本発明で用いられるトナーが、 T H F 可溶分の G P C において、上記の各平均分子量を示す場合、トナーが適正な帯電量及び強靭性を保持することが可能となり、現像部でのトナーにかかるシェアの大きい高速、高耐久系においても、良好な現像性と耐久性を達成できるとともに、トナー融着の発生を防止することが可能となる。

【 0 0 6 6 】

上記数平均分子量 (M n) が 1 , 0 0 0 未満の場合または上記重量平均分子量 (M w) が 1 0 , 0 0 0 未満の場合は、トナーの溶融粘度が低下し、不均一な帯電分布になり、カブリ抑制等が悪化させ易い。一方、上記数平均分子量 (M n) が 4 0 , 0 0 0 を超える場合または上記重量平均分子量 (M w) が 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 を超える場合は、結着樹脂中の高分子成分と低分子成分との相溶性が悪化し、結着樹脂自体の成分分布が不均一になり、トナー中の材料分散性が悪化しドット再現性が悪化する。10

【 0 0 6 7 】

更に、 G P C により測定される本発明で用いられるトナーの T H F 可溶分の分子量分布において、分子量 4 , 0 0 0 乃至 3 0 , 0 0 0 の領域にメインピークを持つものが好ましく、分子量 5 , 0 0 0 乃至 2 0 , 0 0 0 の領域にメインピークを持つものが更に好ましい。20

【 0 0 6 8 】

上記メインピークが分子量 4 , 0 0 0 未満の場合には、高温環境下にてスリープ融着等が発生し易い。上記メインピークが分子量 3 0 , 0 0 0 を超える場合には、材料分散性が悪化し、ドット再現性が悪化する。

【 0 0 6 9 】

また、上記分子量分布において、分子量 3 0 , 0 0 0 以下のピーク面積が全体のピーク面積に対して、 6 0 乃至 1 0 0 % の割合であることが好ましい。分子量 3 0 , 0 0 0 以下のピーク面積が、上記範囲内である場合、トナー粒子中において、良好な材料分散性が達成でき、 6 0 % 未満の場合、樹脂の溶融粘度が増加し、トナー製造時の溶融混練時に他材料との均一分散が困難になる。30

【 0 0 7 0 】

更に、本発明に用いられるトナー中の樹脂成分は、 T H F 不溶分を 0 . 1 乃至 6 0 質量 % 含有することが好ましい。 T H F 不溶分を 5 乃至 6 0 質量 % 含有することが更に好ましく、 1 0 乃至 4 5 質量 % 含有することが特に好ましい。 T H F 不溶分が上記範囲内である場合、トナー粒子中において、材料の均一な分散性が達成でき、かつトナー自体の適度な強靭性を持つことが可能となり良好な現像性、耐久性が達成できる。30

【 0 0 7 1 】

上記 T H F 不溶分が 6 0 質量 % を超える場合、樹脂の溶融粘度が増大し、やはりトナー粒子内において、材料の分散状態が悪化し、不均一な帯電を持つようになるため、感光体上においても不均一な帯電分布になり、ドット再現性も悪化する。

【 0 0 7 2 】

本発明において、トナー中結着樹脂成分の T H F 可溶分及び原料結着樹脂の T H F 可溶分の分子量分布は以下のようにして測定することが可能である。40

【 0 0 7 3 】

< G P C による分子量分布の測定 >

4 0 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、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、 T H F 試料溶液を約 1 0 0 μ l 注入して測定する。試料の分子量測定にあ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値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、例えば東ソー社製あるいは、昭和电工社製の分子量が 10^2 ~ 10^7 程度のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を50

用いるのが適当である。また、検出器にはR I (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製の shodex GPC KF - 801、802、803、804、805、806、807、800P の組み合わせや、東ソー社製の TSKgel G1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)、TSKguard column の組み合わせを挙げることができる。

【0074】

また、試料は以下の様にして作製する。

試料を THF 中に入れ、数時間後放置した後、十分振とうし THF とよく混ぜ(試料の合一体が無くなるまで)、更に 12 時間以上静置する。その時 THF 中への放置時間が 24 時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ 0.2~0.5 μm、例えばマイショリディスク H-25-2(東ソー社製)などが使用できる。)を通過させたものを GPC の試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が 0.5~5 mg / ml となるように調整する。

【0075】

本発明において、トナー中の結着樹脂成分の THF 不溶分及び原料結着樹脂の THF 不溶分は以下のようにして測定される。

【0076】

< THF 不溶分の測定 >

トナー 1.0~2.0 g を秤量し(W1 g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製 No. 86 R)を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として THF 200 ml を用いて 10 時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバボレートした後、100°で数時間真空乾燥し、THF 可溶樹脂成分量を秤量する(W2 g)。トナー中の焼却残灰分の重さを求める(W3 g)。

焼却残灰分は以下の手順で求める。あらかじめ精秤した 30 ml の磁性るつぼに約 2.0 g の試料を入れ精秤し、試料の質量(Wa) g を精秤する。るつぼを電気炉に入れ約 900°で約 3 時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケータ中に 1 時間以上放冷し、るつぼの質量を精秤する。ここから、焼却残灰分(Wb) g を求める。

$$(Wb/Wa) \times 100 = \text{焼却残灰分含有率(質量\%)} \quad 30$$

この含有率から試料中の焼却残灰分の質量(W3 g)が求められる。

THF 不溶分は下記式 3 から求められる。

$$(式3) THF 不溶分 = (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) \times 100 (\%)$$

【0077】

上記高分子量成分の共重合体の合成方法として本発明に用いることのできる重合法として、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の单量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と单量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合濃度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であることから、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

しかしながら、添加した乳化剤のために重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには溶液重合及び懸濁重合が好都合である。

【0078】

例えば、上記懸濁重合においては、水系溶媒 100 質量部に対して、モノマー 100 質量部以下(好ましくは 10~90 質量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用い

10

20

30

40

50

られ、一般に水系溶媒 100 質量部に対して 0.05 ~ 1 質量部で用いられる。重合温度は 50 ~ 95 が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0079】

樹脂の調製に使用される樹脂組成物の高分子量重合体は、本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは单官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0080】

多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ビス-(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-t-ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ-t-ブチルパーオキシバレリックアシッド-n-ブチルエステル、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-t-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤；及びジアリルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート及びt-ブチルパーオキシイソプロピルフマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。10

【0081】

これらのうち、より好ましいものは、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート及び2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン及びt-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。20

【0082】

これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、单官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤は、該多官能性重合開始剤の「10時間半減期温度」よりも低い「10時間半減期温度」を有する单官能性重合開始剤と併用することが好ましい。30

【0083】

单官能性重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、- - - - ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシクメン、ジ-t-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾおよびジアゾ化合物等が挙げられる。40

【0084】

これらの单官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

これらの開始剤は、効率の点からモノマー 100 質量部に対し 0.01 ~ 1.0 質量部用いるのが好ましい。

【0085】

上記低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量成分の重50

合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温かく条件で容易に得ることができ、カルボキシル基を有するビニル樹脂中の低分子量成分を得るには好ましい。

【0086】

上記溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコールまたはベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエンまたはクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70～230で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30～400質量部で行うのが好ましい。10

更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

【0087】

本発明に用いられるトナー粒子は、磁性体を含有することが好ましい。

トナー粒子が磁性体を含有することによって、トナーの表面抵抗の制御性が向上し、無機微粉体との間で電荷の授受が行い易くなり、静電的なトナー粒子間の凝集を抑え転写効率を向上させることができるとなる。また転写ズレ等の転写不良の発生も抑制することができる。

【0088】

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム又は珪素の元素を含む金属酸化物などがある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものが好ましい。トナー帶電性コントロールの観点から硅素元素またはアルミニウム元素の如き他の元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましく $2\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $3\sim28\text{ m}^2/\text{g}$ 、更にモース硬度が5～7の磁性粉が好ましい。20

【0089】

磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球体及び不定型の如き異方性の少ない形状のものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては、好ましくは $0.05\sim1.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim0.6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim0.4\mu\text{m}$ であることが良い。30

磁性体の含有量は結着樹脂100重量部に対し、好ましくは30～200重量部、より好ましくは40～200重量部、さらに好ましくは50～150重量部であることが良い。30重量部未満ではトナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向であり、さらに現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。含有量が200重量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向であった。

【0090】

本発明に於いては、トナー粒子に荷電制御剤を含有させることができ、それにより正帯電性または負帯電性を保持させ、帯電性を制御することができる。40

【0091】

トナーを正帯電性に制御するものとして下記の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タンゲステン酸、燐モリブデン酸、燐タンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシリスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘ50

キシリスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物がある。これらを単独あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。本発明に於いては、これらの中でも、特にトリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられ、これらを用いる場合に於いて、トナーの反転成分の発生を一層抑制することができ、転写ベルト汚染を低減する事ができる。

【0092】

また、トナーを負帯電性に制御するものとして下記の物質がある。例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸金属錯体、芳香族ジカルボン酸金属錯体がある。トナーを負帯電性に制御するものとして他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0093】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法として、トナー粒子の内部に添加する方法、および外添する方法があり、いずれの方法を用いてもよい。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、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、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0094】

本発明に用いられるトナー粒子は着色剤を含有する。

着色剤としては任意の適当な顔料または染料が挙げられる。例えば、着色剤として用いられる顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等が挙げられる。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられ、トナー粒子中への添加量は顔料の種類によって異なるが、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部である。

【0095】

また、同様の目的で、染料を用いることが可能である。例えば、着色剤として用いられる染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、その添加量も染料の種類によって異なるが、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部である。

【0096】

本発明に用いられるトナーは、離型性を与えるためにワックス類を含有させることが好ましい。

本発明に於いて用いられるワックスとして、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンantan酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部脱酸化したものが挙げられる。

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンantan酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸の如き飽和直鎖；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソル

10

20

30

40

50

ビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスマスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスマスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシリル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0097】

好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン；高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン；低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン；放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン；高分子ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フッシャートロプシュワックス；ジンドール法、ヒドロコール法、アーティ法等により合成される合成炭化水素ワックス；炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシリル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス；炭化水素系ワックスと官能基を有するワックスとの混合物；これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーをグラフト変性したワックスが挙げられる。

【0098】

また、これらのワックスをプレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法または融液晶法を用いて分子量分布をシャープにしたものや、低分子量固体脂肪酸、低分子量固体アルコール、低分子量固体化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【0099】

また、上記ワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部であることが好ましく、1~10質量部であることがより好ましい。尚、2種類以上のワックスを併用して添加しても良い。

これらのワックスを添加したトナーのDSCにより測定される吸熱曲線において、60~120の領域に最大ピークを有することが好ましい。

これらの範囲に最大ピークを有する場合、定着性、耐オフセット性が良好である。

60
未満の場合、ワックスの可塑効果のために、現像剤自身の保存性が悪化する。120を超える場合には、定着性が悪化する。

【0100】

また、本発明に用いられるトナーは、帶電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉体が添加されることが好ましい。本発明に於いて、シリカ微粉体の添加は無機微粉体と、トナー粒子表面への流動性を高め、一次粒子の個数平均粒径がより小さいシリカ微粉体を併用添加することで、無機微粉体をトナーに対して均一に分散させることができることが判明した。個数平均粒径がより小さいシリカ微粉体を併用添加することで、無機微粉体との組み合わせで発現されるトナー凝集力緩和効果がやや低下する場合もあるが、本発明に於いてはシリカ微粉体を併用する事によって、無機微粉体がトナー粒子表面に対しより均一に分散し、付着することから、転写ニップに於けるトナー凝集力緩和効果がより効果的に発現するため好ましい。無機微粉体が均一に分散していない場合、転写ニップに於いて圧密状態となったトナー層に働くトナー粒子間凝集力の緩和効果に偏りが生じ、高速且つ長期継続的にプリント画像を得るような状況下で、転写中抜け防止効果

10

20

30

40

50

の低減を招く場合がある。

【0101】

上記シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃-等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0102】

また上記シリカ微粉体は疎水化処理されたものであることが好ましい。シリカ微粉体を疎水化処理することによって、シリカ微粉体の高湿環境における帯電性の低下を防止し、シリカ微粉体が表面に付着したトナー粒子の摩擦帯電量の環境安定性を向上させることで、トナーとしての画像濃度、カブリ等の現像特性の環境安定性をより高めることができる。

【0103】

本発明に用いられるトナーは、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。

例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

例えば滑剤としては、ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。

【0104】

本発明に用いられるトナーは、任意の公知のトナー製造法に従って製造する事ができる。例えば、接着樹脂、着色剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパー・ミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、ターピュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリー・ミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパー・ローター（日清エンジニアリング社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシュール、マイクロ・クラッシュファイア、スペディッククラシファイア（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイア（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロ・カット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楳野産業社製）；円形振

10

20

30

40

50

動篩い等が挙げられる。

【0105】

本発明の現像工程は、感光体上に形成された静電潜像を反転現像法によりトナーで現像してトナー像を形成することを特徴とする。

【0106】

反転現像方式の場合、負帯電性のアモルファスシリコン系感光体（つまり負電荷を保持するアモルファスシリコン系感光体）を用いる場合は負帯電性トナーを用い、一方、正帯電性のアモルファスシリコン系感光体を用いる場合には正帯電性トナーを用いる。これら両者の選択については、どちらを用いても画像形成を行う上での差は無いが、負帯電性のアモルファスシリコン系感光体を用いる場合には、一次帯電手段として広く一般的に用いられているコロナ放電タイプの帯電器を使用した場合に、多量のオゾンを発生する傾向があり、感光体上に多量の放電生成物が発生し、感光体表面の清浄化が著しく困難となるだけでなく、感光体表面へのトナーの付着性が高くなる傾向がある。この場合、用いるシステムにも依存するが、特に転写部材と感光体とを当接させ転写させる画像形成方法においては、当接部位に於いて、転写部材からの押圧により感光体表面により付着しやすくなる傾向が見られ、転写中抜けが発生しやすくなる。一方、正帯電性のアモルファスシリコン系感光体を用いる場合は、一般的なコロナ放電タイプの一次帯電器を用いてもオゾンの発生量が比較的少ないため、負帯電性のアモルファスシリコン系感光体を用いた場合のような不具合が発生しにくく好適に用いられる。従って、本発明の画像形成方法で用いられる反転現像法においては、正帯電性の感光体を用いることが好ましい。また該正帯電性の感光体に対応し、正帯電性トナーを用いることが好ましい。10

【0107】

本発明の転写工程及び分離工程では、コロナ帯電器を用いる潜像保持体とは非接触である方式とローラー或いはベルト等を用いる接触型の方式のいずれの方式も用いることが可能である。しかしながら、コロナ帯電を利用した転写手段は、感光体への転写材の吸着領域が狭く、高速プリントの場合、搬送性に乏しいため、無端状転写搬送手段或いは回転円筒状等で走行可能な転写媒体を用い、無端状転写搬送手段或いは転写媒体と感光体との間で転写材を手持搬送し、感光体上のトナーの帯電極性と逆極性の電界を印加して感光体上のトナー像を転写材上に静電的に転写する方式が好ましい。特に、無端状転写搬送手段により搬送された転写材に感光体を当接させ、感光体上のトナーの帯電極性と逆極性の電界を印加して感光体上のトナー像を転写材上に静電的に転写する方式が好ましい。20

上記無端状転写搬送手段として、例えば、転写ベルト等が挙げられる。

【0108】

以下に、図面を参照して本発明の好ましい実施の形態の一例を示し説明する。

本実施形態の一例を示した図1は、無端状転写搬送手段として転写ベルトを用いた転写工程及びクリーニング工程の概略図である。

【0109】

感光体11は、円筒状の導電性基体上に該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び／またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を設けたものであり、転写ベルト12は、転写材の搬送方向にほぼ直交する方向に互いに並行に配設された2本以上のローラ（図1では3本のローラ、駆動ローラ13、従動ローラ14、クリーニングバックアップローラ17）により支張されており、図示しない駆動モータにより矢印の方向へ回転駆動される。転写ベルト12は、転写材19を矢印の方向へ搬送しながら感光体11との当接部位（すなわち転写ニップ部）に於いて、感光体11上のトナーを転写材19上に圧接条件下のもとで転写する。転写部位には、転写バイアスを印加して転写電荷を付与する転写電荷付与手段としてのバイアスローラ15、及びバイアスローラ15に電圧を印加する高圧電源16が付帯する。バイアスローラ15は、転写ベルト12の回転方向に於いて転写ニップ部のやや下流側の位置で転写ベルト12の内側へ接触するように設けられている。このバイアスローラ15は、転写ベルトに対して感光体11上に現像されたトナーの帯電極性と逆極性の電荷を付与するための接触40

電極を構成している。尚、転写電荷付与手段としては、コロナ放電を利用した帯電器やブラシ状の帯電器を用いても良い。また、転写電荷付与手段の設置位置は、転写ニップ部に対し転写ベルト回転方向の下流側に限られるものではなく、上流方向に設置しても良い。

【0110】

転写ベルト12は、感光体11との当接部位に於いて転写ベルト12側から適度の押圧で感光体側へ圧接され、図1に示すように感光体11表面に対する転写ベルト12の侵入量*i*が、感光体11の直径dに対し $0\% < i \leq 5\%$ の範囲となるように設定されている。

また、駆動ローラー13部位では、曲率分離により転写ベルト12と転写材19の分離が行われる。クリーニングバッカアップローラ17には転写ベルト12を挟んだ対向位置にファープラシ18が設置されており、転写ベルト12の進行方向とカウンター方向に回転する事で転写ベルト表面をクリーニングする。

10

【0111】

本発明において無端状転写搬送手段として転写ベルトを用いる場合、感光体上に現像されたトナーは、転写工程で必ず転写ベルト側からの押圧を受けるため圧密状態になる。この転写工程に於ける加圧状態自体を回避することは構造的に不可能であるため、トナーとしては高離型性を有することが必要とされ、それにより転写中抜けを効果的に防止することができる。

【0112】

また、本発明において無端状転写搬送手段として転写ベルトを用いる場合、転写ベルトは該感光体と当接する部位の搬送方向上流側及び下流側に設置された少なくとも2本以上のローラにより支張され、転写ベルトと感光体の当接部位に於ける感光体表面に対する転写ベルトの侵入量*i*が感光体直径dの $0\% < i \leq 5\%$ の範囲であることが好ましい。本発明に於いては、感光体上のトナーが転写ベルト側から押圧を受ける構成に於いて転写中抜け防止効果を発現するものであるため、トナー層が押圧を受ける状況であれば特に転写領域すなわち転写ニップ部幅に関しての制限は無いが、感光体表面に対する転写ベルトの侵入量*i*が5%を超える場合には、高速プリント動作時に於いて転写ブレ等の画質低下が見られる場合がある。

20

【0113】

尚、本発明に於いて、転写ベルトは、構造的に張力を付加した状態で回転駆動されるため、屈曲特性、引裂強度特性等に優れる必要があり、材質として樹脂タイプベルトよりも弾性特性を持つゴム、エラストマータイプのベルトが好ましい。特に、クロロプレーンゴム、ウレタンゴム、E P D Mゴム、シリコーンゴム、エピクロルヒドリンゴム等、吸湿性が少なく抵抗値が安定した材質から選択することが好ましい。この場合、基材を有する構成がより好ましい。

30

【0114】

以上のように、本発明において無端状転写搬送手段として転写ベルトを用い、高速且つ長期継続的にプリント画像を得るような場合でも、無機微粉体A及びBによる転写補助及び分離補助効果により、高信頼性で、高精細、高画質なプリント品質を維持し続けることが可能となる。

【0115】

40

本発明のクリーニング工程は、転写工程後に感光体上に残った転写残余トナーをクリーニング部材にて感光体上から除去する工程である。

上記クリーニング工程におけるクリーニング方式としては、ブレードクリーニングが好ましい。ブレードクリーニングはウレタンゴム、シリコーンゴムの如き、弾性を有する樹脂をブレードとして、あるいは金属等のブレードの先端にチップ状の樹脂を保持させたものを、感光体の移動方向に対して順方向または逆方向に当接あるいは圧接させ転写残余トナーを感光体上から除去するものである。好ましくは、ブレードを感光体の移動方向に対して逆方向に圧接させるのがよい。この時、感光体に対するブレードの当接圧は、線圧で 0.5 kg/m 以上が好ましく、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ kg/m}$ である。更に、ブレードクリーニング法にマグブラシクリーニング法、ファープラシクリーニング法、ローラーク

50

リーニング法等を組み合わせても良い。

本発明のトナーは無機微粉体A及び無機微粉体Bを含有することにより適度な摩擦が得られる上に離型性、潤滑性に優れているので、ブレードクリーニングによって良好なクリーニング性を示すばかりか、感光体にブレードを当接させても傷が付きにくく削れにくい。さらに融着やフィルミング等も発生しにくい。

【0116】

また、上記クリーニングブレードは、ゴム硬度が60～90度であることが好ましい。クリーニングブレードのゴム硬度は、ウォーレスゴム硬度計やアスカーゴム硬度計を用い、測定することができる。

【0117】

本発明で好適なクリーニングブレードに用いられる弾性部材としては、種々の公知の弾性部材を用いることができ、例えばウレタンゴムを例示することができる。この中でウレタンゴムは、前記弾性部材として最も好適に用いられる。なお、上記のような弾性部材を用いる場合において前記tan θ のピーク温度は、例えば用いる弾性部材の種類の選定や、ウイスカ等の補強材の使用、他の化合物を混合した弾性部材の使用、この時の混合条件の選定等によって調整することができる。

【0118】

また、上記クリーニング装置は、クリーニングブレードに加え、クリーニングブレード当接前の静電潜像担持体表面に当接するクリーニングローラを有することができる。このクリーニングローラは、静電潜像担持体上の残留トナーを均し、クリーニングブレードにトナーを安定して供給しようとするものであり、このような目的を少なくとも達成することができるものであれば特に限定されず、例えば適度な弾性を表面に有するローラ部材等をクリーニングローラとして用いることができる。

【0119】

さらにこのクリーニングローラは、磁性トナーを用いる場合、磁気発生手段を内包していることが好ましい。この磁気発生手段は、静電潜像担持体上の残留磁性トナーを磁気によってクリーニングローラに引きつけ、磁性トナーを凝集させ、クリーニングブレードによる磁性トナーの除去をより確実に行おうとするものであり、このような目的を達成することができるものであれば特に限定されず、例えば磁石のように一定の磁気を発生するものであっても良いし、例えば電磁石のように任意の磁気及び磁極を発生するものであっても良い。

【実施例】

【0120】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0121】

[無機微粉体の製造例]

<無機微粉体Aの製造例1>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.7に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が80μS/cmになるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、0.98倍モル量のSr(OH)₂・8H₂Oを加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、SrTiO₃換算で0.5mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを85℃まで6時間で昇温し、80℃に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ナッ彻で濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体A-1とした。該無機微粉体A-1の物性を表1に

10

20

30

40

50

示す。

【0122】

<無機微粉体Aの製造例2>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.8に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が70μS/cmになるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、0.95倍モル量のSr(OH)₂·8H₂Oを加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、SrTiO₃換算で0.75mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを75まで7/時間で昇温し、75に到達してから5時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッヂで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体A-2とした。該無機微粉体A-2の物性を表1に示す。

【0123】

<無機微粉体Aの製造例3>

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを純水で洗浄し、該含水酸化チタンのスラリーに含水酸化チタンに対するSO₃として0.4%の硫酸を添加した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.6に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が60μS/cmになるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量のSr(OH)₂·8H₂Oを加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、SrTiO₃換算で0.6mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを70まで10/時間で昇温し、70に到達してから7時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッヂで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体A-3とした。該無機微粉体A-3の物性を表1に示す。

【0124】

<無機微粉体Aの製造例4>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.7に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し上澄み液の電気伝導度が70μS/cmになるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量のSr(OH)₂·8H₂Oを加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらにSrTiO₃換算で0.5mol/リットルになるように蒸留水を加えた。

窒素雰囲気中で該スラリーを85まで6/時間で昇温し、85に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して7質量%のステアリン酸(炭素数18)ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッヂで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を

10

20

30

40

50

経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 A - 4 とする。該無機微粉体 A - 4 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

< 無機微粉体 A の比較製造例 1 >

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pH を 4.0 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に NaOH を添加し、分散液の pH を 8.0 に調整し、上澄み液の電気伝導度が 80 μS/cm になるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、1.05 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて S U S 製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で 0.3 mol / リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを 85 ℃ まで 30 分 / 時間で昇温し、85 ℃ に到達してから 6 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッヂで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、一次粒子の平均粒径が 50 nm のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 A - 5 とした。該比較無機微粉体 A - 5 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

< 無機微粉体 A の比較製造例 2 >

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pH を 1.0 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に NaOH を添加し、分散液の pH を 5.0 に調整し、上澄み液の電気伝導度が 100 μS/cm になるまで洗浄をくり返した。

該含水酸化チタンに対し、1.05 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて S U S 製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で 0.3 mol / リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを 90 ℃ まで 70 分 / 時間で昇温し、90 ℃ に到達してから 5 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッヂで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し一次粒子の平均粒径が 310 nm のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 A - 6 とした。該無機微粉体 A - 6 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

< 無機微粉体 A の比較製造例 3 >

塩化チタン 100 g / 1 (TiCl₄) 水溶液 400 ml に Ti と同当量の炭酸ストロンチウム (SrCO₃) を溶解し、窒素雰囲気下で溶液中の塩素イオンと同等量の水酸化カリウム (KOH) を加え、オートクレーブ中で 160 ℃ 、3 時間攪拌加熱した。生成物を濾過、洗浄、乾燥して、600 nm 以上の粒子及び凝集体の総量が 1.8 個数 % のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウムを無機微粉体 A - 7 とする。該無機微粉体 A - 7 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

< 無機微粉体 B の製造例 1 >

炭酸ストロンチウム 1500 g と酸化チタン 800 g をボールミルにて、8 時間湿式混合した後、ろ過乾燥し、この混合物を 8 kg / cm² の圧力で成形して 1250 ℃ で 8 時間焼結した。これを、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン社製）で機械粉碎して、焼結工程を経由した一次粒子の平均粒径が 1200 nm のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 B - 1 した。該無機微粉体 B - 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

< 無機微粉体 B の製造例 2 ~ 3 及び比較製造例 1 、 2 >

10

20

30

40

50

上記製造例 1において、スープーミクロンミル（ホソカワミクロン社製）のランナー回転数及び器内風量を調整して粒径の異なるチタン酸ストロンチウム微粒子B - 2～B - 5を得た。該無機微粉体B - 2～B - 5の物性を表2に示す。

【0130】

【表1】

<表1> 無機微粉体Aの製造例

無機微粉体A の製造例	一次粒子径 の 平均粒子径 (nm)	粒子形状	粒子形状が 概略立方体/ 直方体の含有率 (個数%)	比表面積 (m ² /g)	帶電量 (mC/kg)
A - 1	120	立方体/直方体	80	48	-15
A - 2	280	立方体/直方体	55	29	-8
A - 3	85	立方体/直方体	45	51	-36
A - 4	130	立方体/直方体	80	15	32
A - 5	50	立方体/直方体	40	54	-53
A - 6	310	立方体/直方体	40	21	-2
A - 7	290	球形	0	22	5

10

尚、表1中、「立方体／直方体」とは、「立方体の形状および直方体の形状」が混ざった状態を意味する。

【0131】

【表2】

<表2> 無機微粉体Bの製造例

無機微粉体B の製造例	一次粒子径の 平均粒子径 (nm)	粒子形状
B - 1	1200	不定形
B - 2	2500	不定形
B - 3	320	不定形
B - 4	3400	不定形
B - 5	270	不定形

20

30

【0132】

(トナー用接着樹脂の製造)

<高分子量成分の製造例 A - 1 >

- ・スチレン 78.5 質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 19.8 質量部
- ・メタクリル酸 2.0 質量部
- ・2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン 0.8 質量部

40

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120に昇温させた後4時間かけて滴下した。更にキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂をA - 1とする。

【0133】

<高分子量成分の製造例 A - 2 >

製造例A - 1において、スチレン80.2質量部、アクリル酸n-ブチル20.3質量 50

部、アクリル酸 0.5 質量部、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシリ)プロパン 0.8 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様の条件で調製し樹脂 A-2 を得た。

【0134】

<高分子量成分の製造例 A-3 >

製造例 A-1 において、スチレン 74.8 質量部、アクリル酸 n-ブチル 18.4 質量部、アクリル酸 7 質量部、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシリ)プロパン 0.8 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様の条件で調製し樹脂 A-3 を得た。

【0135】

<高分子量成分の製造例 A-4 >

製造例 A-1 において、スチレン 80.3 質量部、アクリル酸 n-ブチル 20 質量部 2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシリ)プロパン 1 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様の条件で調製し樹脂 A-4 を得た。

【0136】

<高分子量成分の製造例 A-5 >

製造例 A-1 において、スチレン 72.5 質量部、アクリル酸 n-ブチル 18.5 質量部、アクリル酸 9 質量部、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシリ)プロパン 0.8 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様の条件で調製し樹脂 A-5 を得た。

【0137】

<カルボキシリ基を有するビニル樹脂の製造例 B-1 >

・高分子量成分樹脂 A-1	30 質量部
・スチレン	55.6 質量部
・アクリル酸 n-ブチル	14.3 質量部
・メタクリル酸	0.7 質量部
・ジ-t-ブチルパーオキサイド	1.4 質量部

上記原材料をキシレン 200 質量部中に 4 時間かけて滴下した。更に、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた樹脂を B-1 とする。

【0138】

<カルボキシリ基を有するビニル樹脂の製造例 B-2 >

製造例 B-1 において、高分子量成分樹脂 A-2 を 30 質量部、スチレン 55.5 質量部、アクリル酸 n-ブチル 14 質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド 1.2 質量部に変えた以外は製造例 B-1 と同様の条件で調製し樹脂 B-2 を得た。

【0139】

<カルボキシリ基を有するビニル樹脂の製造例 B-3 >

製造例 B-1 において、高分子量成分樹脂 A-3 を 30 質量部、スチレン 52.5 質量部、アクリル酸 n-ブチル 13.5 質量部、アクリル酸 4 質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド 1.5 質量部に変えた以外は製造例 B-1 と同様の条件で調製し樹脂 B-3 を得た。

【0140】

<カルボキシリ基を有しないビニル樹脂の製造例 B-4 >

製造例 B-1 において、高分子量成分樹脂 A-4 を 50 質量部、スチレン 40 質量部、アクリル酸 n-ブチル 10 質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド 0.8 質量部に変えた以外は製造例 B-1 と同様の条件で調製し樹脂 B-4 を得た。

【0141】

<カルボキシリ基を有するビニル樹脂の製造例 B-5 >

製造例 B-1 において、高分子量成分樹脂 A-5 を 30 質量部、スチレン 52.9 質量部、アクリル酸 n-ブチル 13.4 質量部、アクリル酸 4.0 質量部、ジ-t-ブチルパ

10

20

30

40

50

—オキサイド1.4質量部にえた以外は製造例B-1と同様の条件で調製し樹脂B-5を得た。

【0142】

<カルボキシル基を有するビニル樹脂の製造例B-6>

製造例B-1において、高分子量成分樹脂A-2を50質量部、スチレン38.5質量部、アクリル酸n-ブチル10質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド1.0質量部にえた以外は製造例B-1と同様の条件で調製し樹脂B-6を得た。

【0143】

<エポキシ基を有するビニル樹脂の製造例C-1>

・スチレン	79.5質量部	10
・アクリル酸n-ブチル	19.5質量部	
・メタクリル酸グリシジル	1質量部	
・ジ-t-ブチルパーオキサイド	5質量部	

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し、120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。更にキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このように得られた樹脂をC-1とする。

【0144】

<エポキシ基を有するビニル樹脂の製造例C-2>

製造例C-1において、スチレン72質量部、アクリル酸n-ブチル18質量部、メタクリル酸グリシジル9.5質量部、ジ-t-ブチルパーオキサイド5質量部にえた以外は製造例C-1と同様の条件で調製し樹脂C-2を得た。 20

【0145】

<実施例1>

製造例B-1で得られたカルボキシル基を有するビニル樹脂90質量部及び製造例C-1で得られたエポキシ基を有するビニル樹脂10質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて混合後、二軸混練押し出し機にて180℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。

・上記結着樹脂1	100質量部	
・磁性酸化鉄(0.2μm)	90質量部	30
・ポリエチレンワックス(融点100℃)	4質量部	
・トリフェニルメタンレーキ顔料	2質量部	

上記材料をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で十分に前混合した後、125℃に設定した二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られていた微粉碎物を更に風力分級機で分級し、重量平均径7.4μmの分級微粉体(トナー粒子)を得た。

得られた分級微粉体100質量部に、乾式法で製造されたシリカ微粉体(BET比表面積200m²/g)100質量部あたりアミノ変性シリコーンオイル(アミン当量830、25℃における粘度70mm²/s)17質量部で処理した疎水性シリカ0.8質量部及び無機微粉体A-1を2.0質量部、無機微粉体B-1を2.0質量部加え、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き150μmのメッシュで篩い、トナー1を得た。該トナー1の物性を表3にまとめた。 40

【0146】

得られたトナー1について、以下に示す各評価試験を行った。

市販のデジタル複写機iR105(105cpm、a-Si感光体ドラム搭載、磁性一成分反転ジャンピング現像方式採用、キヤノン(株)社製)の転写装置周辺部を図1に示した転写ベルト型に改造し、a-Si感光体を本発明の方法に用いるa-Si感光体ドラムに交換し、マシン本体のプロセススピード(=感光体ドラムの周速度)を650mm/secになるように改造し使用した。プリントスピードは130cpmとした。 50

本発明の方法に用いるa-Si感光体ドラムは、高周波プラズマCVD装置を使用し、SiH₄, H₂, CH₄, B₂H₆, GeH₄等のガスを用いグロー放電法で作製した。

すなわち、80mmのアルミニウムシリンダーである基体上にゲルマニウムをドープした水素化a-Siの長波長吸収層を設けた。この上にホウ素をドープした水素化a-Siの下部電荷注入防止層を設けた。

次に、水素化a-Siの感光層を25μm設けた。次いで最上部に水素化a-SiC層を表面保護層として設け、本発明の方法に用いるa-Si感光体ドラムとした。

【0147】

本実施例に於いて、現像工程はiR105に搭載の現像器を用い、磁性一成分ジャンピング現像方式により感光体上の静電潜像を反転現像する方式を採用した。現像条件としては、マグネットローラを内包した回転可能な現像ローラに本発明の磁性トナーを薄層にコートさせ、+300VのDCバイアス、およびVpp=1.2kV、周波数2.7kHz、Duty 50%の矩形波ACバイアスを印加した。現像器の設定条件としては、磁性ドクターブレードと現像ローラとの間隔を210~220μmとし、現像ローラから感光体ドラム表面までの距離を190~210μmに設定し、非接触現像条件とした。尚、感光体ドラムの表面電位は、VDを+380~+420V、VLを+30~+50Vに設定し、現像を行った。転写ベルトの表層材質にはクロロブレーンゴムを用い、感光体直径dに対する転写ベルトの侵入量iを3%に設定した。

【0148】

尚、図1に示す転写工程の概略図は、説明の簡略化のため、転写ベルト12を感光体11に対して常に圧接させる構造としたが、転写を行う時のみ、つまり転写材が感光体と接する時のみ転写ベルトを感光体側へ圧接しニップルを形成するようないわゆる離接機能を持たせたものも好ましい。本実施例では、画像形成装置が起動動作中、及び停止動作中の間(つまり装置本体のプロセススピード(=感光体表面速度)が不安定な間)を除き、転写ベルト12を感光体11側に圧接させた。また、本実施例では、転写ベルトの周速度は感光体の周速度と同じ設定とした。

【0149】

また、クリーニング工程は、iR105に搭載のクリーニング装置を用いた。このクリーニング装置は、図3に示すとおり、クリーニングブレード32に加え、クリーニングブレード当接前の感光ドラム28の表面に当接するクリーニングローラ33が併設されている。

クリーニングローラ33は、感光ドラム28との摺擦により感光ドラム28上の転写残トナーを掻き取り、また感光ドラム28上へ転写残トナーを均一に塗布する。また、クリーニングローラ33は、クリーニングローラ33に磁石(不図示)を内包させると、磁石の磁力による引きつけ作用、及び前述したクリーニングローラ33による感光ドラム28への研磨作用により、さらに一層のトナー融着を防止することができる。なお、クリーニングローラ33上にトナーが長時間担持(引きつけ)されると凝集物を発生しやすく、発生した凝集物はクリーニングブレード32と感光ドラム28との間に挟まり、トナーオリ抜けを引き起こすことがあるが、クリーニングブレード32のエッジ部に前記無機微粉体が存在して凝集物の侵入を防ぐことから、トナーオリ抜けを未然に防止することができる。

常温常湿(23 / 5%RH)環境、そして高温高湿(32 / 90%RH)環境の順で、画像比率4%の文字画像をA4横送りで各300,000枚連続でプリントを行う耐久試験を実施し、各耐久試験中或いは耐久試験終了時に、画像濃度、カブリ、ドット再現性、転写性(転写不良やズレの有無)、ドラム融着、分離性の各項目について評価した。尚、評価は、以下に示した指標に従い実施した。

【0150】

1) 画像濃度

「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)で、SPIフィルターを使用して、直径5mm丸の画像の反射濃度測定を行った。

10

20

30

40

50

- A : 1.45以上
- B : 1.40 ~ 1.44
- C : 1.30 ~ 1.39
- D : 1.29未満

【0151】**2) カブリ値**

「反射濃度計」(リフレクトメーター モデルTC-6DS 東京電色社製)を用いて、画像形成前の転写紙の反射濃度(D_r)と、ベタ白画像をコピーした後の反射濃度の最悪値を(D_s)とを測定し、その差分($D_s - D_r$)をカブリ値として評価した。

- A : 1.0%未満
- B : 1.1 ~ 2.0%
- C : 2.1 ~ 3.0%
- D : 3.1%以上

10

【0152】**3) ドット再現性**

1 mm^2 の大きさの平仮名文字画像、 $100\text{ }\mu\text{m}^2$ のドット画像の画出しを行い、その画像を50倍の光学顕微鏡を用いて観察し、以下の評価項目に従い評価を行った。

- A : 文字、ドットともに再現している
- B : 文字は再現しているが、ドットがややにじみ、ぼけているレベル
- C : 文字がややにじみ、ぼけて、ドットはほとんど再現していないレベル
- D : 文字、ドットともに再現せず、文字が読めないレベル

20

【0153】**4) 転写性の評価**

各環境での耐久試験に於いて、転写画質に関する総合的な評価を行った。具体的には、転写不良や転写ズレの項目について、以下に示す評価ランクに分類した。

- A ; 転写不良及び転写ズレはない
- B ; 軽微な転写不良或いは転写ズレが認められる
- C ; 許容できない転写不良或いは転写ズレが認められる

【0154】**6) ドラム融着評価**

30

各環境での300,000枚連続でプリント終了後、感光体上及びプリント画像を目視により評価し、以下の評価ランクに分類した。

- A : 感光体上、画像上にもほとんど融着の発生は見られない
- B : 感光体上に僅かに発生が見られるが、画像上は問題のない良好な画像が得られた。
- C : 感光体上に発生が確認され、画像もハーフトーンで僅かに見られる程度であった。
- D : ベタ黒画像に雨降り状に確認される

【0155】**7) 分離性評価**

各環境での300,000枚連続でプリント終了後、 40 g/m^2 の薄紙を1,000枚通紙し、紙詰りの発生状態を評価した。

40

- A : 1回以内/1,000枚
- B : 2 ~ 4回/1,000枚
- C : 5 ~ 7回/1,000枚
- D : 8回以上/1,000枚

【0156】**<実施例2~7>**

無機微粉体A、無機微粉体Bに関する条件を表3に示すように変更する以外は実施例1と同様の調製方法でトナー2~7を製造し、実施例1と同様の方法で評価を行った。トナーオリ属性については表3に、評価結果は表4にそれぞれ纏めた。

【0157】

50

<実施例 8 >

製造例 B - 2 で得られたカルボキシル基を有するビニル樹脂 9 0 質量部と、製造例 C - 1 で得られたエポキシ基を有するビニル樹脂 1 0 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、180°で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂 2 を得た。

実施例 7 において、結着樹脂 2 に変更する以外は同様の調製方法でトナー 8 を製造し、このトナー 8 について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。トナー物性については表 3 に、評価結果は表 4 にそれぞれ纏めた。

【0158】

<実施例 9 >

製造例 B - 3 で得られたカルボキシル基を有するビニル樹脂 9 5 質量部と、製造例 C - 1 で得られたエポキシ基を有するビニル樹脂 5 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、180°で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂 3 を得た。

10

実施例 7 において、結着樹脂 3 に変更する以外は同様の調製方法でトナー 9 を得た。このトナー 9 について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。トナー物性については表 3 に、評価結果は表 4 にそれぞれ纏めた。

【0159】

<実施例 10 >

製造例 B - 4 で得られたカルボキシル基を含まないビニル樹脂 9 0 質量部と、製造例 C - 1 で得られたエポキシ基を有するビニル樹脂 1 0 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、180°で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂 4 を得た。

20

実施例 7 において、結着樹脂 4 に変更する以外は同様の調製方法でトナー 10 を得た。このトナー 10 について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。トナー物性については表 3 に、評価結果は表 4 にそれぞれ纏めた。

【0160】

<実施例 11 >

製造例 B - 5 で得られたカルボキシル基を有するビニル樹脂 9 0 質量部と、製造例 C - 1 で得られたエポキシ基を有するビニル樹脂 1 0 質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて、200°で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂 5 を得た。

実施例 7 において、結着樹脂 5 に変更する以外は同様の調製方法でトナー 11 を得た。このトナー 11 について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。トナー物性については表 3 に、評価結果は表 4 にそれぞれ纏めた。

30

【0161】

<実施例 12 ~ 14 >

評価マシンの転写構成条件（転写ベルト侵入量 i、転写ベルト材質）を表 3 に示す条件とする以外は、実施例 11 と同様の条件で評価を行った。評価結果を表 4 にまとめた。

【0162】

<実施例 15 >

評価マシンについて、実施例 1 において改造を加えた転写装置周辺部を、iR105 に改造前に搭載されていた転写/分離装置（非接触コロナ方式）に戻した以外は実施例 14 と同様の条件で評価を行った。評価結果を表 4 にまとめた。

40

【0163】

<実施例 16 >

評価マシンのクリーニングローラーに内包された磁気発生手段を除く改造を行った以外は、実施例 15 と同様の条件で評価を行った。評価結果を表 4 にまとめた。

【0164】

<実施例 17 >

評価マシンのクリーニング装置において、クリーニングローラーをとり除く改造を行った以外は、実施例 16 と同様の条件で評価を行った。評価結果を表 4 にまとめた。

【0165】

<比較例 1 ~ 5 >

50

無機微粉体 A 及び無機微粉体 B を表 3 に示す条件に変更する以外は、実施例 15 と同様の条件でトナー 12 ~ 16 を製造し、実施例 15 と同様の評価マシン及び評価方法で評価を行った。評価結果を表 4 にまとめた。

【0166】

【表 3】

実施例 トナー No.	無機微粉体						トナー物性						転写構成	
	無機微 粉体 A 添加量 (質量 部)	無機微 粉体 B 添加量 (質量 部)	A _a /B _a	A _β /B _β	カルボキシ基 含有量 ビニル樹脂 比/C	樹脂混合 比	酸価 (トナー)	Mn (トナー)	ヒーク 分子量 (トナー)	TBP 不溶分 (トナー) (質量%)	転写構成	ベルト材質	長さ:量: (%)	
実施例 1 トナー 1 A-1	2	B-1	2	0.10	1.00	B-1	C-1	9.0/1.0	8.3	4800	7.7 万	1.2 万	20.2	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 2 トナー 2 A-1	1	B-1	4	0.11	0.25	B-1	C-1	9.0/1.0	8.4	4900	7.6 万	1.2 万	21.0	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 3 トナー 3 A-1	3	B-1	1	0.11	3.00	B-1	C-1	9.0/1.0	8.2	4700	7.8 万	1.2 万	19.8	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 4 トナー 4 A-2	4	B-1	1	0.23	4.00	B-1	C-1	9.0/1.0	8.3	4700	7.6 万	1.2 万	20.0	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 5 トナー 5 A-3	4	B-1	1	0.07	4.00	B-1	C-1	9.0/1.0	8.5	4600	7.7 万	1.2 万	20.5	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 6 トナー 6 A-3	4	B-2	1	0.03	4.00	B-1	C-1	9.0/1.0	8.4	4700	7.6 万	1.2 万	20.2	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 7 トナー 7 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-1	C-1	9.0/1.0	8.6	4800	7.5 万	1.2 万	19.7	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 8 トナー 8 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-2	C-1	9.0/1.0	1.4	4400	9.6 万	1.2 万	22.0	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 9 トナー 9 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-3	C-1	9.5/5	45.5	4600	9.7 万	1.2 万	43.2	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 10 トナー 10 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-4	C-1	9.0/1.0	0	4800	1.8 万	1.2 万	0.0	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 11 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	接触ベルト方式 クロロプローレーン
実施例 12 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	接触ベルト方式 ヴレターン
実施例 13 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	接触ベルト方式 ヴレターン
実施例 14 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	接触ベルト方式 E PDM
実施例 15 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	非接触コロナ方式
実施例 16 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	非接触コロナ方式
実施例 17 トナー 11 A-2	0.25	B-3	4	0.87	0.06	B-5	C-2	9.0/1.0	52	4800	1.2 万	5 万	66.8	非接触コロナ方式
比較例 1 トナー 12 A-5	5	B-2	1	0.02	5.00	B-5	C-2	9.0/1.0	51.7	4800	1.2 万	4 万	67.7	非接触コロナ方式
比較例 2 トナー 13 A-6	5	B-3	1	0.97	5.00	B-5	C-2	9.0/1.0	51.5	4700	1.2 万	6 万	66.5	非接触コロナ方式
比較例 3 トナー 14 A-7	5	B-3	1	0.91	5.00	B-5	C-2	9.0/1.0	51.2	4900	1.2 万	5 万	66.2	非接触コロナ方式
比較例 4 トナー 15 A-3	5	B-4	1	0.03	5.00	B-5	C-2	9.0/1.0	51.4	4800	1.2 万	7 万	65.2	非接触コロナ方式
比較例 5 トナー 16 A-2	5	B-5	1	1.03	5.00	B-5	C-2	9.0/1.0	51.3	4900	1.2 万	4 万	68.0	非接触コロナ方式

<表 3> 実施例

(但し、表3中、実施例10で用いたB-4樹脂はカルボキシル基を有しないビニル樹脂である)

【0167】

【表4】

実施例	トナーNo.	常温低湿(23°C/5%RH)環境下						高温高湿(32°C/90%RH)環境下					
		画像濃度	カブリ	ドット再現性	転写性評価	ドラム融着評価	分離性評価	画像濃度	カブリ	ドット再現性	転写性評価	ドラム融着評価	分離性評価
実施例1	トナー-1	1.48	0.5	A	A	A	A	1.46	0.1	A	A	A	A
実施例2	トナー-2	1.47	0.8	A	A	A	A	1.43	0.3	A	B	A	A
実施例3	トナー-3	1.47	1.1	A	A	A	A	1.42	0.4	A	A	B	A
実施例4	トナー-4	1.45	1.2	A	A	A	B	1.40	0.6	B	B	B	B
実施例5	トナー-5	1.44	1.4	A	B	A	B	1.41	0.5	B	A	B	B
実施例6	トナー-6	1.45	1.3	B	A	A	B	1.41	0.7	B	B	A	B
実施例7	トナー-7	1.44	1.2	B	A	A	B	1.40	1.0	B	B	B	B
実施例8	トナー-8	1.43	1.3	B	B	B	C	1.41	0.9	B	B	B	B
実施例9	トナー-9	1.40	1.8	B	B	B	B	1.37	1.1	B	B	C	B
実施例10	トナー-10	1.44	1.2	B	B	B	C	1.40	1.4	B	C	B	B
実施例11	トナー-11	1.38	2.5	B	B	B	B	1.32	1.3	B	B	C	B
実施例12	トナー-11	1.39	2.4	B	B	B	B	1.33	1.2	B	C	C	B
実施例13	トナー-11	1.36	2.7	B	C	B	B	1.34	1.3	B	C	C	B
実施例14	トナー-11	1.35	2.8	B	C	B	C	1.32	1.8	B	C	C	B
実施例15	トナー-11	1.36	2.9	B	C	B	C	1.30	1.2	B	C	C	C
実施例16	トナー-11	1.35	2.7	B	C	C	C	1.30	2.5	C	C	C	C
実施例17	トナー-11	1.36	2.8	C	C	C	C	1.31	2.4	D	C	C	C
比較例1	トナー-12	1.31	3.8	C	C	C	D	1.28	3.2	D	C	D	D
比較例2	トナー-13	1.3	4.0	D	C	C	D	1.26	3.5	D	C	C	D
比較例3	トナー-14	1.32	4.2	D	C	C	D	1.27	3.1	D	C	D	D
比較例4	トナー-15	1.31	3.9	D	C	D	D	1.25	3.6	D	C	D	D
比較例5	トナー-16	1.3	4.5	D	C	D	D	1.24	3.4	D	C	D	D

<表4> 実施例 評価結果

【図面の簡単な説明】

【0168】

【図1】本発明における好ましい転写工程の概略図である

【図2】導電性基体とその基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び／またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備えた感光体の一例の

部分断面である

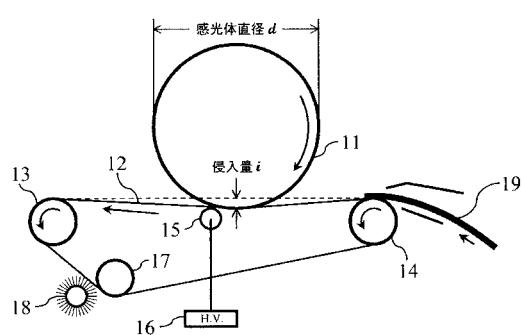
【図3】本発明における好ましいクリーニング装置の概略図である。

【符号の説明】

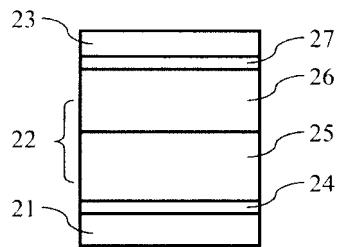
【0169】

1 1	感光体	10
1 2	転写ベルト	
1 3	駆動ローラ	
1 4	従動ローラ	
1 5	バイアスローラ	
1 6	高圧電源	
1 7	クリーニングバックアップローラ	
1 8	ファーブラシ	
1 9	転写材	
2 1	導電性基体	
2 2	光導電層	
2 3	表面保護層	
2 4	電荷注入阻止層	
2 5	下部光導電層	
2 6	上部光導電層	
2 7	反射防止層或いは界面層	20
2 8	感光ドラム	
2 9	帯電器	
3 0	露光装置	
3 1	現像装置	
3 2	クリーニングブレード	
3 3	クリーニングローラ	

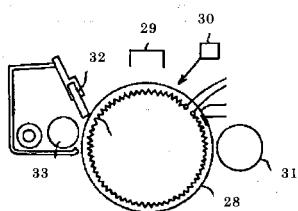
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 03 G 9/08 325
G 03 G 15/16

(72)発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2003-156873(JP, A)

国際公開第03/065125(WO, A1)

特開2003-241482(JP, A)

特開2005-070757(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 5 / 08

G 03 G 9 / 08

G 03 G 15 / 14