

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4857154号
(P4857154)

(45) 発行日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)

(24) 登録日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 15/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 7 5

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 15/08 5 0 7 L

請求項の数 4 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-60607 (P2007-60607)
 (22) 出願日 平成19年3月9日 (2007. 3. 9)
 (65) 公開番号 特開2008-224881 (P2008-224881A)
 (43) 公開日 平成20年9月25日 (2008. 9. 25)
 審査請求日 平成22年3月1日 (2010. 3. 1)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 稲葉 功二
 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 森木 裕二
 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】 凝集トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも重合体微粒子と着色剤微粒子とを凝集させて凝集体を得る工程及び該凝集体を熟成させる工程を経て得られたトナー粒子を有する凝集トナーであって、
 該凝集トナーは、一次粒子個数平均粒径が80乃至300nmのシリカと一次粒子個数平均粒径が10乃至100nmの酸化チタンとを有し、
 該トナーのTHF可溶分のピーク分子量は10000乃至35000であり、該トナーの比表面積は2.00乃至7.00m²/gであり、かつ該トナーのSi/Ti強度比は4.5乃至22.0であることを特徴とする凝集トナー。

【請求項 2】

該重合体微粒子は乳化重合法によって製造されるビニル系重合体微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の凝集トナー。

【請求項 3】

該凝集トナーの平均円形度は0.950乃至0.980であることを特徴とする請求項1または2に記載の凝集トナー。

【請求項 4】

該凝集トナーの含臭素量は200乃至1200ppmであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の凝集トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット法の如き画像形成方法に用いられるトナー粒子に関する。特に凝集トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の電子写真法は、様々な手段により感光ドラム上に帯電した後、電気的な潜像を形成し、次いで上記潜像にトナーを現像し、紙の如き転写材にトナー像を転写する。更に、加熱、加圧などの手段により定着し、トナー画像を得るものである（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

10

近年、上記方法によるプリンター、複写機において、長期に渡ってプリントしても初期画像と変わらぬ画像や環境対応への要求が強まり、マシン設計にとって高画質・高信頼性・環境対応は必要不可欠なものになってきている。

【0004】

ここでいう高画質・高信頼性とは、長期に渡ってプリントしても、初期プリント画像と変わらないレベルを出力し続けることを示す。具体的には、転写状態が異なる転写紙においても転写均一性が優れることや、出力画像の品位を大きく作用する部材への汚染性が少なく、優れた画像を出力し続けることである。

【0005】

また、環境対応とは、廃トナー量が少ないことや、低消費電力においてプリント画像を出力することを示し、具体的には、良好な転写効率や、良好な低温定着性がとれることである。

20

【0006】

このニーズに対し、従来の粉碎法よりも定着特性を向上させる材料選択性が広いことや、トナー構造の多様性があることから、凝集法によるトナーの製造方法への期待が高まっている。

【0007】

優れた光沢性を確保する目的で、バインダーの重量平均分子量 M_w とピーク分子量 M_p 、トナー粒子の重量平均分子量 M_w とピーク分子量 M_p と分子量分布 MWD と平均真円度と凝集性とを規定した提案がある（例えば、特許文献1参照）。

30

【0008】

具体的には、凝集トナーにおいて、スチレン-アクリレートバインダーは M_w （約20乃至約30k ψ ）と M_p （約23乃至約28k ψ ）、トナー粒子は M_w （約28乃至約130k ψ ）、 M_p （約9乃至約13.4k ψ ）、 MWD （分子量分布約2.2乃至約10）、平均真円度（約0.94乃至約0.98）、凝集性（約55乃至約98%）を規定するものである。

【0009】

しかしながら、特許文献は、本件作用効果の転写均一性や耐部材汚染性に関する記載が十分ではなく、本件を開示するものではない。

【0010】

40

良好な色再現性、高透明性、高光沢性及び耐スペント性等を確保する目的で、凝集トナーにおいて、離型剤粒子の分散状態、2種類の平均粒子径の無機微粉末仕込み量を規定したものがあ（例えば、特許文献2参照）。

【0011】

具体的には、凝集トナーにおいて、体積粒径積算分布の16%径（ PR_{16} ）が20乃至200nm、50%径（ PR_{50} ）が40乃至300nm、84%径（ PR_{84} ）が400nm以下、 PR_{84}/PR_{16} が1.2乃至2.0である離型剤粒子を分散させる。平均粒子径が6乃至20nmの無機微粉末をトナー母体100質量部に対し0.5乃至2.5質量部、平均粒子径が20乃至200nmの無機微粉末をトナー母体100質量部に対し1.0乃至3.5質量部というものである。

50

【0012】

しかしながら、上記特許文献は、本件作用効果の低温定着性と転写性とを両立させることに関する記載には十分な論理展開が無い。また、非磁性一成分現像について実施例での記載が無い。よって、本件を開示するものではない。

【0013】

帯電安定性、押圧転写時の転写性及び帯電制御剤レスでも優れた帯電性を確保する目的で、2種類の疎水性シリカと1種類の疎水性酸化チタンを併用する提案がある（例えば、特許文献3参照）。

【0014】

具体的には、平均1次粒径が5乃至18nmの第1の疎水性シリカと、平均1次粒径が18乃至50nmで且つ第1疎水性シリカより大きい平均1次粒径を有する第2の疎水性シリカと、平均1次粒径が10乃至40nmの疎水性酸化チタンとを含有するトナーというものである。

10

【0015】

しかしながら、上記特許文献は、本件作用効果の低温定着性と転写性とを両立させることに関する記載には十分な論理展開がなく、本件を開示するものではない。

【0016】

【特許文献1】特開2005-182063号公報

【特許文献2】特開2005-31506号公報

【特許文献3】特開2003-202702号公報

20

【非特許文献1】電子写真学会編 「電子写真技術の基礎と応用」 株式会社コロナ社
昭和63年6月15日、P46乃至79

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明が解決しようとする課題は、低温定着性の向上、転写効率の向上、転写均一性の向上、耐部材汚染性の向上を解決することにある。

【0018】

本発明に係る第1の発明の目的は、低温定着性の向上、転写効率の向上、転写均一性の向上、耐部材汚染性の向上を解決することにある。

30

【0019】

本発明に係る第2の発明の目的は、特に転写効率の向上、転写均一性の向上を解決することにある。

【0020】

本発明に係る第3の発明の目的は、特に転写効率の向上を解決することにある。

【0021】

本発明に係る第4の発明の目的は、特に転写効率の向上、転写均一性の向上を解決することにある。

【0022】

本発明に係る第5の発明の目的は、特に低温定着性の向上、転写均一性の向上、耐部材汚染性の向上を解決することにある。

40

【0023】

本発明に係る第6の発明の目的は、特に転写効率の向上、転写均一性の向上を解決することにある。

【0024】

本発明に係る第7の発明の目的は、特に転写効率の向上、転写均一性の向上、耐部材汚染性の向上を解決することにある。

【0025】

本発明に係る第8の発明の目的は、特に耐部材汚染性の向上を解決することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0026】

上記目的を達成するために、本出願に係る第1の発明は、少なくとも重合体微粒子と着色剤微粒子とを凝集させて凝集体を得る工程及び該凝集体を熟成させる工程を経て得られたトナー粒子を有する凝集トナーであって、
該凝集トナーは、一次粒子個数平均粒径が80乃至300nmのシリカと一次粒子個数平均粒径が10乃至100nmの酸化チタンとを有し、
該トナーのTHF可溶分のピーク分子量は10000乃至35000であり、該トナーの比表面積は2.00乃至7.00m²/gであり、かつ該トナーのSi/Ti強度比は4.5乃至22.0であることを特徴とする。

【0027】

本出願に係る第2の発明は、凝集トナーにて、重合体微粒子が乳化重合法によって製造されるビニル系重合体微粒子であることを特徴とする。

【0028】

本出願に係る第3の発明は、凝集トナーにて、トナーの平均円形度が0.950乃至0.980であることを特徴とする。

【0030】

本出願に係る第4の発明は、凝集トナーにて、トナーの含臭素量が200乃至1200ppmであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、少なくとも重合体微粒子と着色剤微粒子とを凝集工程及び熟成工程を含む凝集法によって得られたトナー粒子に無機微粉末を付着させた凝集トナーにて、重合体微粒子の種類、無機微粉末の種類、無機微粉末の個数平均粒径、無機微粉末のトナーに対する総量、トナーのTHF可溶分のピーク分子量、トナーの比表面積、トナーの平均円形度、トナーの含臭素量、トナーのケイ素／チタニウム比、トナーの重量平均粒径／個数平均粒径比を適正化することにより、上記課題の低温定着性、転写効率、転写均一性、耐部材汚染性とをすべて両立したものを提供することができる。

【0035】

また、接触一成分現像方法に用いても上記効果を効果的に発現させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

上記特許文献にあるようなトナー及び画像形成方法は、高品位画像を要求するユーザーに対して、低温定着性、高転写効率、転写均一性及び耐部材汚染性の全てを同時に満足することについては、必ずしも十分な効果が見込めないと思われる。

【0037】

本発明者らは、優れた低温定着性を得る為には、重合体微粒子の分子量を小さくすることや、重合体微粒子のピーク分子量を小さくすることや、熔融粘度を小さくすることや、熱伝導性を大きくすること、等が重要であると考えた。

【0038】

その中でも、トナーの最表層を支配する重合体微粒子のピーク分子量を小さくすること及び、熔融粘度を小さくすることに着眼点を置いた。上記着眼点を達成する方法は様々あるが、本発明の作用効果が一番発揮できるようにする為には、連鎖移動剤を用いて重合体微粒子を製造することが肝要と考えた。そして、連鎖移動剤の最適添加量で樹脂を重合した後、凝集工程及び熟成工程にて、トナー最表層に存在させた。こうすることで、僅かな熱量でもトナー粒子とマテリアル材（いわゆる転写紙）とを定着させることを可能とし、本件の満足する低温定着性を導き出した。

【0039】

次に優れた転写効率を得る為の説明をする。

【0040】

本発明者らは、優れた転写効率を出す為に、トナーの球形化を促進させることや、トナ

10

20

30

40

50

一粒子表面に付着させる無機微粉末が長期に渡ってプリントされても状態変化を極力抑えることや、トナー表面の帯電特性をより均一化させることが重要であると考えた。

【0041】

上記着眼点を達成させる為に、凝集工程及び熟成工程の製造条件（温度／回転数／凝集時間／熟成時間等）を調整することでトナーの球形化を促進させた。また、本件適性範囲内の一次粒子個数平均粒径も持つシリカを凝集トナー表面に存在させた。こうすることで、転写時の僅かな電流及び圧力を効率的にトナーへ伝達させることが可能となり、本件の満足する転写効率を導き出した。

【0042】

次に優れた転写均一性を得る為の説明をする。

10

【0043】

本発明者らは、優れた転写均一性を得る為には、トナー表面の帯電特性をより均一化させることが重要であると考えた。

【0044】

上記着眼点を達成するには、高転写効率を発現するものと同じことを実施することに加えて、さらに、長期プリントしても初期画像を維持するため、凝集トナー表面に、上記シリカと酸化チタンとを均一な状態で存在させた。こうすることで、長期プリントしても、転写時の僅かな電流及び圧力を各々のトナーへ効率的に伝達させることが可能となり、本件の満足する転写均一性を導き出した。

【0045】

20

次に優れた耐部材汚染性を得る為の説明をする。

【0046】

本発明者らは、優れた耐部材汚染性を得る為には、トナー粒子表面に付着している無機微粉末を遊離させないことや、汚染しにくい材料を選択すること等が重要であると考えた。

【0047】

上記着眼点を達成するには、凝集トナー表面に、上記シリカと酸化チタンとを本件適性範囲内の強度比になる様に存在させることが必要であった。こうすることで、長期プリントしても、汚染のし易い無機微粉末が遊離しにくくなり、本件の満足する耐部材汚染性を導き出せると考えた。

30

【0048】

本発明は、上記課題である、低温定着性、転写効率、転写均一性及び耐部材汚染性の全てを同時に満足することを提案しており、それにはトナー中の含臭素量の最適化をすることが最も重要であると考えている。以下に推定メカニズムを記載する。

【0049】

ここでいう臭素量は連鎖移動剤に起因するものである。連鎖移動剤を用いて、重合体微粒子のピーク分子量をコントロールするということは、分子量分布をシャープにすることにも繋がる。本発明のように重合体微粒子をトナー表面に配置させる構成の場合、上記シャープ化はトナー表面層の分子量分布シャープ化となる為、本発明のトナーの表面組成が均一なものになることを示唆している。表面組成が均一なトナー粒子であるがゆえに、

40

本発明のシリカ及び酸化チタンを均一に付着させることを可能とさせる。その結果、低温定着性を考慮したトナー粒子は、一般的に外部からの熱や摩擦力等にもろく、

現像性や転写性の両立は困難であるが、本発明はある種の均一な層があるため、本発明の4つの効果を同時に満足することを可能としたと考えている。

【0050】

さらに、本発明で使用される最も好ましい連鎖移動剤は有機ハロゲン化合物である。中でも臭素を使用するものが好ましい。臭素は電気陰性度が大きい為、電子吸引性の性質を持つ。ゆえに臭素が重合体微粒子を構成する分子鎖中に存在する場合極性が強まる。その結果、トナー表面の極性も高まり、低温定着性を考慮し、高温環境においてトナー内部の物質が染み出ししてきても、トナーとしての帯電性への影響が少なく、本発明の4つの効

50

果を同時に満足することを可能としたと考えている。

【0051】

上記理由により、本発明者らは、本発明の課題が解決されているものと考えている。

【0052】

以下に本発明の適正範囲に関する説明をする。

【0053】

本発明のシリカの一次粒子個数平均粒径は、80乃至300nmであることが好ましい。より好ましくは90乃至280nmであることが望まれる。

【0054】

個数平均粒径が80nm未満の場合には、本発明の円形度を有するトナーにおいて、高転写効率を発揮することが難しくなる。個数平均粒径が300nmを超える場合には、トナー表面への強固な付着をすることが難しくなり、脱離するものが多く存在し、耐部材汚染性が満足いかなくなる。

10

【0055】

本発明の酸化チタンの一次粒子個数平均粒径は、10乃至100nmであることが好ましい。より好ましくは15乃至90nmであることが望まれる。個数平均粒径が10nm未満の場合には、連続プリントにおいてトナー表面への埋め込みが起こるためトナー表面の帯電特性が不十分となり、良好な転写均一性が得られない。個数平均粒径が100nmを超える場合には、トナー表面への強固な付着をすることが難しくなり、脱離するものが多く存在し、耐部材汚染性が満足いかなくなる。

20

【0056】

本発明のTHF可溶分のピーク分子量は、10000乃至35000であることが好ましい。より好ましくは15000乃至30000であることが望まれる。ピーク分子量が10000未満の場合には、連続プリントにおいて現像工程に関わる機能部材、例えばトナー担持体表面へのトナー付着を誘発し、画像欠陥を生じてしまう。ピーク分子量が35000を超える場合には、本発明の低温定着効果を十分に発揮することが出来なくなる。

【0057】

本発明のトナーの比表面積は2.00乃至7.00m²/gであることが好ましい。より好ましくは、2.50乃至5.00であることが望まれる。比表面積が2.00m²/g未満の場合には、例えばトナーの円形度が大きい場合には、連続プリントにおいて、トナー表面の無機微粉末の埋め込みが促進されやすく、所望の転写均一性を維持し難くなる。比表面積が7.00m²/gを超える場合には、本発明の円形度を有するトナーにおいて、高転写効率を発揮することが難しくなる。また、連続プリントにおいても所望の転写均一性を維持し難くなる。

30

【0058】

本発明のトナーのSi/Ti強度比は4.5乃至22.0であることが好ましい。より好ましくは、5.0乃至18.0であることが望まれる。Si/Ti強度比が4.5未満の場合には、シリカの添加の効果発揮できず、高転写効率への効果が薄れてしまう、さらに耐部材汚染性が本発明の効果を満足しなくなる。Si/Ti強度比が22.0を超える場合には、酸化チタン添加の効果発揮できず、連続プリントでの転写に関連する効果が本発明の望むものでなくなってしまう。

40

【0059】

本発明のトナーの平均円形度は0.950乃至0.980であることが好ましい。より好ましくは0.960乃至0.975であることが望まれる。平均円形度が0.950未満の場合には、高転写効率を発揮することが難しくなる。平均円形度が0.980を超える場合には、連続プリントにおいて、トナー表面の無機微粉末の埋め込みが促進されやすく、所望の転写均一性を維持し難くなる。

【0060】

本発明のトナーの無機微粉末総量は該トナー粒子100質量部に対して2.0乃至5.0質量部であることが好ましい。より好ましくは2.5乃至4.5質量部であることが望

50

まれる。無機微粉末総量が2.0質量部未満の場合には、連続プリントにおいて、トナー表面の無機微粉末の埋め込みに対して、総量が少ないことによる本発明の要求する転写均一性が得にくくなる。無機微粉末総量が5.0質量部を超える場合には、無機微粉末をトナー表面へ強固に付着させることが難しくなり、脱離するものが多く存在することで、耐部材汚染性が満足いかなくなる。さらにトナーへの熱伝達性が悪くなることなら、低温定着性が悪化する。

【0061】

本発明のトナーの含臭素量は200乃至1200ppmであることが好ましい。より好ましくは250乃至800ppmであることが望まれる。トナーの含臭素量が200ppm未満の場合には、連鎖移動剤としての効果が不十分であることが示唆され、低温定着性が満足のいくものではなくなる。トナーの含臭素量が1200ppmを超える場合には、トナー臭気が問題となる。

10

【0062】

本発明のトナーのコールターカウンターでの重量平均粒径D₄と個数平均粒径D₁との比率D₄/D₁は、1.000乃至1.350であることが好ましい。より好ましくは1.000乃至1.280であることが望まれる。トナーのD₄/D₁が1.350を超える場合には、トナー粒度分布が広いことを意味し、無機微粉末をトナー表面に均一に付着させることが難しくなり、本発明の効果である高転写効率や転写均一性が劣ってしまう。

【0063】

本発明で用いられるトナー担持体のMD1硬度は20.0乃至40.0であることが好ましい。より好ましくは22.0乃至40.0であることが望まれる。トナー担持体のMD1硬度が20.0未満の場合には、表面が柔らかいために、連続プリントにおいてトナーがフィルミングしやすくなり、それに伴う画像欠陥が生じてしまう。

20

【0064】

トナー担持体のMD1硬度が40.0を超える場合には、連続プリントにおいて、本発明のトナー劣化を誘発することによる転写均一性の悪化や耐部材汚染性の悪化が生じてしまう。

【0065】

本発明で用いられるトナー担持体の表面粗度R_aは0.5乃至2.5μmであることが好ましい。表面粗度R_aが0.5μm未満の場合には、トナー担持体上のトナー層の薄層化が進み、現像効率が低下し、その結果、高転写性や転写均一性が本発明の効果を満足しなくなる。表面粗度R_aが2.5μmを超える場合には、トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となり、トナーへの均一帯電化への弊害が生じるため、高転写性や転写均一性が本発明の効果を満足しなくなる。

30

【0066】

本発明で用いられる重合体微粒子は以下の重合性単量体が用いられる。

【0067】

具体的には、ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン；α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-so-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-so-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルア

40

50

クリレートのようなアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*s*o*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*s*o*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルのようなビニルエステル；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；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンのようなビニルケトンが挙げられる。

10

【0068】

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

20

【0069】

上記した単官能性重合性単量体を単独で或いは2種以上組み合わせて、又は上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせて使用する。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

30

【0070】

本発明においては、作用効果をより発現させる為に、特にビニル系重合性単量体を用いることが好ましい。

【0071】

本発明で用いられる重合体微粒子の架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのようなジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独または混合物として用いられる。

40

【0072】

不溶分差をつけるために重合体微粒子製造時に架橋剤にて架橋反応させる。架橋剤の量は、結着樹脂100質量部当たり0.01乃至5.00質量部、より好ましくは0.03乃至3.00質量部使用するのが良い。

【0073】

本発明で用いられる連鎖移動剤としては、*n*-ペンチルメルカプタン、イソペンチルメルカプタン、2-メチルブチルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-ヘプチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*tert*-オクチルメルカプタン、*tert*-ノニルメル

50

カプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ペンタデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*t*-ヘキサデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン類、チオグリコール酸のアルキルエステル類、メルカプトプロピオン酸のアルキルエステル類、四塩化炭素、四臭化炭素、二臭化酢酸エチル、三臭化酢酸エチル、二臭化エチルベンゼン、二臭化エタン、二塩化エタンの如きハロゲン化炭化水素化合物などのハロゲン化炭化水素類、 α -メチルスチレンダイマーが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でも良い。より好ましくは、ハロゲン化炭化水素類が望まれる。

【0074】

10

該連鎖移動剤の好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.05乃至20質量部であり、0.1乃至10質量部であることがより好ましい。

【0075】

本発明で用いられる重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。

【0076】

例えば、油性開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

20

【0077】

水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

30

【0078】

本発明で用いられる乳化剤として用いられるカチオン界面活性剤としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。また、アニオン界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

40

【0079】

さらにノニオン界面活性剤としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

【0080】

本発明の着色剤粒子に用いられる材料の一例を挙げるがこれら以外のものでも構わない。

【0081】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色

50

剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0082】

本発明で用いる着色剤は、公知の顔料が利用でき、以下に示すものが代表される。

【0083】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、ア릴アミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 73, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191:1, 191, 192, 193, 199等が好適に用いられる。

10

【0084】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, 122, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254, C. I. Pigment Bio Red 19が特に好ましい。

20

【0085】

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. Pigment Blue 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66等が特に好適に利用される。

【0086】

本発明で用いられる外添剤は、無機微粉末としては、シリカ、シリコーン樹脂、酸化チタン（アナターゼ型、ルチン型、非結晶性）、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、窒化ケイ素などの窒化物、炭化ケイ素などの炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの金属塩、フッ化カーボン、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。有機微粉末としては、PMMA樹脂や、帯電制御剤などが挙げられる。

30

【0087】

本発明で用いられるシリカの製造法としては、乾式法、湿式法など任意の方法が用いられる。乾式法は、四塩化珪素を酸素、水素、希釈ガス（例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素など）の混合ガスとともに高温で燃焼させ、製造する方法である。大きな粒径のシリカを製造するためには、水が存在する有機溶媒中で、アルコキシシランを触媒により加水分解、縮合反応させ後、得られたシリカゾル懸濁液から、溶媒除去、乾燥するゾルゲル法を用いることが好ましい。また、シリカ以外の無機微粒子をコアとし、表面をシリカで被覆した構成の微粉体を使用しても良い。

40

【0088】

ゾルゲル法に用いられるアルコキシシランとして具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。また、アルコキシシランの加水分解、縮合反応を促進させる為の触媒としては、アンモニア、尿素、モノアミン、四級アンモニウム塩等の塩基性触媒が用いられる。また加水分解、縮合反応工程において使用される有機溶媒としては、アルコール類が好ましい。この加水分解、縮合反応は、アルコキシシランを水、触媒が存在する有機溶媒中に添加し、好ましくは0乃至100℃の温度で攪拌してシリカゾル懸濁液を作製する。この時、水や触媒の量、アルコキシシランの種類、濃度などは、生成する粒子の粒径、粒度分布、比重などに影響するため、これらが好ましい範囲になるように最適化を行う。

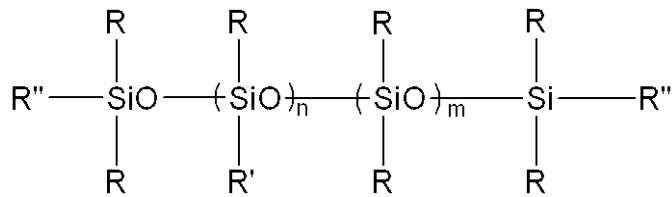
50

【0089】

シリカの疎水化（オイル処理）には、疎水化剤としてシリコンオイルが必須であるが、シランカップリング剤を併用しても構わない。シリコンオイルとしては、次の式で示されるものが挙げられる。

【0090】

【化1】



10

（式中、RはC1乃至3のアルキル基を示し、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニルの如きシリコンオイル変性基を示し、R''はC1乃至3のアルキル基又はアルコキシ基を示す。n, mは整数を示す。）

【0091】

このようなシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが挙げられる。上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50乃至1000センチストークスのものが好ましく用いられる。より好ましくは50乃至500センチストークスである。

20

【0092】

また、シランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、α-クロルエチルトリクロルシラン、β-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

30

【0093】

また、プラスの摩擦帯電特性を付与するために、含窒素シランカップリング剤を使用しても良い。含窒素シランカップリング剤としては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル-γ-プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル-γ-プロピルベンジルアミン等が挙げられる。

40

【0094】

表面処理された無機微粉末の疎水化度は60乃至99%であると使用可能であるが、望ましくは80乃至99%であると良い。

【0095】

本発明で用いられる酸化チタンの製造法としては、チタンハロゲン化合物やチタンアルコキシドを気相酸化する方法が挙げられる。

【0096】

酸化チタンはアナターゼ型、ルチン型、非結晶性いずれでも使用可能であり、疎水化されていてもいなくても構わない。より好ましくは、疎水化処理が良く、疎水化処理する場

50

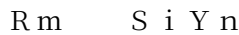
合には、湿式法または乾式法のいずれを用いても良い。

【0097】

疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコアルミニウム系カップリング剤、シリコンオイルが挙げられる。その中でも特に、シランカップリング剤が好ましく用いられる。

【0098】

一般式



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、mは1乃至3の整数を示し、nは1乃至3の整数を示す。〕

で表わされるものが挙げられる。

【0099】

シランカップリング剤の中でも特に、モノアルキルトアルコキシシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシランが挙げられる。表面処理された無機微粉末の疎水化度は30乃至95%であるとして使用可能であるが、望ましくは45乃至80%であると良い。

【0100】

本発明のトナーは、ワックスを併用しても構わない。

【0101】

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油の如き植物系ワックス、蜜蝋、ラノリン及び鯨ろうの如き動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト及びセレシンの如き鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油ワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックスの如き合成炭化水素、アミドワックス、ケトンワックス、エステルワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、長鎖アルキルアルコールが挙げられる。必要に応じて、これらのグラフト化、ブロック化、蒸留などしても構わない。

【0102】

上記効果を発現させるために、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、エステルワックス、アミドワックス、ケトンワックスが好ましく、より好ましくは、カルナウバワックス、ライスワックス、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、エステルワックス、アミドワックス、ケトンワックスが望まれる。

【0103】

本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下に乳化して得られる。

【0104】

ワックスの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、1.00乃至40.00質量部、より好ましくは3.00乃至30.00質量部使用するのが良い。これらのワックス

の中では、示差熱分析における吸熱ピークが40℃乃至110℃であるものが好ましく、更には45℃乃至90℃であるものがより好ましい。

【0105】

本発明のトナーは、荷電制御剤を併用しても構わない。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。一例を挙げるがこれら以外のものでも構わない。

【0106】

例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸並びにその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

10

【0107】

さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、等が挙げられる。

トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。一例を挙げられるがこれら以外のものでも構わない。

【0108】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような4級アンモニウム塩；これらの類似体であるホスホニウム塩のような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、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイドのようなジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートのようなジオルガノスズボレート類、等が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組み合わせる用いることができる。

20

【0109】

荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当たり0.01乃至10.00質量部、より好ましくは0.50乃至5.00質量部使用するのが良い。帯電制御剤も水中で平均粒径、0.01乃至3.00μmのエマルジョン（帯電制御剤微粒子）として使用する。

30

【0110】

本発明で用いられる重合体粒子のTHF可溶分の分子量は、例えば、以下の測定方法で測定される。

【0111】

トナーをTHFに室温で24時間静置して溶解した溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、THFに可溶な成分の濃度が0.5質量%になるようにTHFの量を調整する。

40

装置：高速GPC「HLC8120 GPC」（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：THF

流速：1.0ml/min

オープン温度：40.0℃

試料注入量：0.10ml

【0112】

また、試料の分子量の算出にあたっては、検量線は、標準ポリスチレン樹脂（東ソー社製TSKスタンダードポリスチレンF-850、F-450、F-288、F-1

50

28、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500)により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0113】

本発明で用いられるトナーの比表面積は、例えば、以下の測定方法で測定される。

【0114】

本発明で用いられるBET比表面積の測定方法は、脱ガス装置バキュプレップ061（マイクロメソティック社製）およびBET測定装置ジェミニ2375（マイクロメソティック社製）を用いて測定を行う。サンプル調製手順であるが、まず、空のサンプルセルの質量を測定した後、測定試料を2gの間に入るように充填し、脱ガス装置に、試料が充填されたサンプルセルをセットし、室温で3時間以上脱ガスを行う。脱ガス終了後、サンプルセル全体の質量を測定し、空サンプルセルとの差から試料の正確な質量を算出する。BET比表面積の測定手順を説明する。まず、BET測定装置のバランスポートおよび分析ポートに空のサンプルセルをセットする。次に、所定の位置に液体窒素の入ったデュワー瓶をセットし、飽和蒸気圧(P0)測定コマンドにより、P0を測定する。P0測定終了後、分析ポートに調製されたサンプルセルをセットし、サンプル質量およびP0を入力後、BET測定コマンドにより測定を開始する。後は自動でBET比表面積が算出される。

10

【0115】

本発明で用いられるトナーの平均円形度は以下の方法で測定される。

【0116】

20

本発明におけるトナーの円形度とは、トナーの形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、下記式を用いて算出した。

【0117】

【数1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0118】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

30

【0119】

本発明における円形度はトナーの凹凸の度合いを示す指標であり、トナーが完全な球形の場合には1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。円形度の頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点iでの円形度(中心値)をc_i、頻度をf_{c i}とすると、次式から算出される。

【0120】

【数2】

$$\text{平均円形度 } C = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c i})}{\sum_{i=1}^m (f_{c i})}$$

40

【0121】

具体的な測定方法としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを容器中に用意し、その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ルホン酸塩を加えた後、更に測定試料0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型（エスエムテ社製）に振動子としてφ5mmのチタン合金チップを装着したものをを用い、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40度以上にならないように適宜冷却する。

【0122】

本発明の測定は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-1000型」（東亜医用電子社製）を用いる。測定時のトナー濃度が3000乃至1万個/μlとなるように該分散液濃

50

度を再調整し、トナーを1000個以上計測し、円相当径分布に基づく数及び規定された円相当径を有する粒子の割合（個数％）を測定する。表1に示すような粒径0.06乃至400 μm の範囲を226チャンネル（1オクターブに対し30チャンネルに分割）に分割して結果（頻度％及び累積％）を得ることができる。計測後、このデータを用いてトナーの平均円形度、粒径0.6乃至2.0 μm 値を求める。

【0123】

【表1】

粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)
0.60~0.61	3.09~3.18	15.93~16.40	82.15~84.55
0.61~0.63	3.18~3.27	16.40~16.88	84.55~87.01
0.63~0.65	3.27~3.37	16.88~17.37	87.01~89.55
0.65~0.67	3.37~3.46	17.37~17.88	89.55~92.17
0.67~0.69	3.46~3.57	17.88~18.40	92.17~94.86
0.69~0.71	3.57~3.67	18.40~18.94	94.86~97.63
0.71~0.73	3.67~3.78	18.94~19.49	97.63~100.48
0.73~0.75	3.78~3.89	19.49~20.06	100.48~103.41
0.75~0.77	3.89~4.00	20.06~20.65	103.41~106.43
0.77~0.80	4.00~4.12	20.65~21.25	106.43~109.53
0.80~0.82	4.12~4.24	21.25~21.87	109.53~112.73
0.82~0.84	4.24~4.36	21.87~22.51	112.73~116.02
0.84~0.87	4.36~4.49	22.51~23.16	116.02~119.41
0.87~0.89	4.49~4.62	23.16~23.84	119.41~122.89
0.89~0.92	4.62~4.76	23.84~24.54	122.89~126.48
0.92~0.95	4.76~4.90	24.54~25.25	126.48~130.17
0.95~0.97	4.90~5.04	25.25~25.99	130.17~133.97
0.97~1.00	5.04~5.19	25.99~26.75	133.97~137.88
1.00~1.03	5.19~5.34	26.75~27.53	137.88~141.90
1.03~1.06	5.34~5.49	27.53~28.33	141.90~146.05
1.06~1.09	5.49~5.65	28.33~29.16	146.05~150.31
1.09~1.12	5.65~5.82	29.16~30.01	150.31~154.70
1.12~1.16	5.82~5.99	30.01~30.89	154.70~159.21
1.16~1.19	5.99~6.16	30.89~31.79	159.21~163.86
1.19~1.23	6.16~6.34	31.79~32.72	163.86~168.64
1.23~1.26	6.34~6.53	32.72~33.67	168.64~173.56
1.26~1.30	6.53~6.72	33.67~34.65	173.56~178.63
1.30~1.34	6.72~6.92	34.65~35.67	178.63~183.84
1.34~1.38	6.92~7.12	35.67~36.71	183.84~189.21
1.38~1.42	7.12~7.33	36.71~37.78	189.21~194.73
1.42~1.46	7.33~7.54	37.78~38.88	194.73~200.41
1.46~1.50	7.54~7.76	38.88~40.02	200.41~206.26
1.50~1.55	7.76~7.99	40.02~41.18	206.26~212.28
1.55~1.59	7.99~8.22	41.18~42.39	212.28~218.48
1.59~1.64	8.22~8.46	42.39~43.62	218.48~224.86
1.64~1.69	8.46~8.71	43.62~44.90	224.86~231.42
1.69~1.73	8.71~8.96	44.90~46.21	231.42~238.17
1.73~1.79	8.96~9.22	46.21~47.56	238.17~245.12
1.79~1.84	9.22~9.49	47.56~48.94	245.12~252.28
1.84~1.89	9.49~9.77	48.94~50.37	252.28~259.64
1.89~1.95	9.77~10.05	50.37~51.84	259.64~267.22
1.95~2.00	10.05~10.35	51.84~53.36	267.22~275.02
2.00~2.06	10.35~10.65	53.36~54.91	275.02~283.05
2.06~2.12	10.65~10.96	54.91~56.52	283.05~291.31
2.12~2.18	10.96~11.28	56.52~58.17	291.31~299.81
2.18~2.25	11.28~11.61	58.17~59.86	299.81~308.56
2.25~2.31	11.61~11.95	59.86~61.61	308.56~317.56
2.31~2.38	11.95~12.30	61.61~63.41	317.56~326.83
2.38~2.45	12.30~12.66	63.41~65.26	326.83~336.37
2.45~2.52	12.66~13.03	65.26~67.16	336.37~346.19
2.52~2.60	13.03~13.41	67.16~69.12	346.19~356.29
2.60~2.67	13.41~13.80	69.12~71.14	356.29~366.69
2.67~2.75	13.80~14.20	71.14~73.22	366.69~377.40
2.75~2.83	14.20~14.62	73.22~75.36	377.40~388.41
2.83~2.91	14.62~15.04	75.36~77.56	388.41~400.00
2.91~3.00	15.04~15.48	77.56~79.82	
3.00~3.09	15.48~15.93	79.82~82.15	

＊）粒径範囲の上限は、その数値を含まず、「未満」を表わす。

【0124】

本発明で用いられるトナーのコールターカウンターでの粒度は以下の方法で測定される

10

20

30

40

50

。

【0125】

トナーの粒度分布の測定：測定装置としては、例えば、コールターカウンターT A - I I 或いはコールターマルチサイザーI I (コールター社製) 或いはコールターマルチサイザーI I I (コールター社製) を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1% N a C l 水溶液を調製する。例えば、I S O T O N - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定方法としては、上記電解水溶液100ml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ルホン酸塩)を0.1ml加え、さらに測定試料(トナー)を5mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1分間分散処理し、上記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数をチャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。トナー粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径D4(μm)を求める(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)。

10

【0126】

チャンネルとしては、2.00乃至2.52μm；2.52乃至3.17μm；3.17乃至4.00μm；4.00乃至5.04μm；5.04乃至6.35μm；6.35乃至8.00μm；8.00乃至10.08μm；10.08乃至12.70μm；12.70乃至16.00μm；16.00乃至20.20μm；20.20乃至25.40μm；25.40乃至32.00μm；32乃至40.30μmの13チャンネルを用いる。

20

【0127】

本発明で用いられるトナーの含臭素量は以下の方法によって測定することができる。

【0128】

蛍光X線の測定は、理学電機工業(株)製 R I X 3 0 0 0 を使用する。B r の K α 線強度測定には、50mA・50kVで分光結晶にL i F 1、検出器にS C (シンチレーションカウンター)を用いた。定量方法は、予め全ての金属感度曲線を設定し、さらに炭素、水素からなる化合物をバランス成分として用いて、F P (f a n d a m e n t a l p a r a m e t e r) 定量を行う。イオンクロマト法を用いても構わない。

【0129】

本発明で用いられるS i / T i 強度比は以下の方法によって測定することができる。

30

【0130】

蛍光X線の測定は、理学電機工業(株)製 R I X 3 0 0 0 を使用する。S i の K α 線強度測定には、50mA・50kVで分光結晶にP E T、検出器にP C (プロポーショナルカウンター)を用いた。T i の K α 線強度測定には、50mA・50kVで分光結晶にL i F 1、検出器にS C (シンチレーションカウンター)を用いた。

【0131】

本発明における蛍光X線の強度比とは、S i、T i 各元素のK α 線のネット強度(K C P S)を測定して、S i のX線ネット強度(K C P S) / T i のX線ネット強度(K C P S)をそれぞれ算術して比を求めた。

【0132】

本発明で用いられる無機微粉末の疎水化度は以下の方法によって測定することができる。

40

。

【0133】

メタノール滴定試験により以下のようにして行う。メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する無機微粉末の疎水化度を確認する試験である。疎水化された無機微粉末0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットから酸化チタン微粉体の全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び、水の液状混合物中のメタノール百分率として表わされる。

50

【0134】

本発明で用いられるワックスの最大吸熱ピーク温度は以下の方法によって測定することができる。

【0135】

「ASTM D 3418-82」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと垂鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0136】

本発明で用いられるトナー担持体のMDI硬度は以下の方法によって測定することができる。

10

【0137】

表面層を設けたローラのMD-1硬度はマイクロゴム硬度計MD-1型、Type A（高分子計器社製）を用いて常温常湿（23℃、55%RH）の環境中に5時間以上放置したローラに対して、ローラの中心部分付近を5点に渡って測定し、その相加平均値により求める。

【0138】

本発明で用いられるトナー担持体の表面粗度Raは、以下の方法によって測定することができる。

【0139】

20

JIS表面粗さ「JIS B 0601（2001）」に基づき、表面粗さ測定器（小坂研究所社製「サーフコーダSE-30H」）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さaとして2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をy=f(x)で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル（μm）で表したものを言う。

【0140】

【数3】

$$Ra = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

30

【0141】

本発明で用いられるトナー担持体のAskerc硬度は日本ゴム協会標準規格SRIS0101に準拠したAskerc型スプリング式ゴム硬度計（高分子計器（株）社製）を用いて測定した。常温常湿（23℃、55%RH）の環境中に12時間以上放置したローラに対して、押針を10Nの力で当接させてから30秒後の測定値とする。

【0142】

本発明で用いられるトナー担持体の体積抵抗率は、以下の方法によって測定することができる。

【0143】

40

測定サンプルを金属製ドラムに押し当て、ローラの侵入量が50μmになるように調整する。次いで、ローラの回転数を60rpmで回転させ、金属製ドラムと導電性ローラの軸体に100Vの電圧を印加し、導電性ローラに流れる電流値を測定することにより抵抗値を算出した。

【0144】

本発明の静電荷現像用トナーは二成分系現像剤又は非磁性一成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。二成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したモノや磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリ

50

ル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0145】

本発明のトナー製造方法は、凝集工程及び熟成工程を含む凝集方法が用いられる。以下に詳細な方法を示すが、限定されるものではない。

【0146】

上記重合体微粒子は任意の方法で製造することが出来る。

【0147】

ビニル系重合体微粒子の製造方法としては、例えば乳化重合法やソープフリー乳化重合法等が挙げられる。ポリエステル微粒子の製造方法としては、例えば該ポリエステルを適当な溶剤に溶解させ中和した後、転相乳化させる方法や、該ポリエステルを適当な溶剤に溶解させ水相中にて、分散機を用い分散させる方法などがある。分散時に任意の界面活性剤を併用してもよい。

【0148】

また、上記ポリエステルは、例えばアルコール成分とカルボン酸成分をエステル触媒の存在下で、好ましくは150乃至280℃で縮重合させて得る。

【0149】

凝集工程は、少なくとも重合体粒子の分散液と着色剤微粒子の分散液との混合液中に、例えばpH調整剤、凝集剤、安定剤を添加し混合し、温度、機械的動力等を適宜加えることにより上記混合液中にて形成する。必要に応じ、ワックス微粒子と帯電制御剤微粒子を同時または別工程で共凝集させても構わない。また、着色剤、ワックス、帯電制御剤はあらかじめシード重合をしていても構わない。

【0150】

pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ、硝酸、クエン酸等の酸があげられる。凝集剤としては、ナトリウム、カリウム等の1価の金属塩；カルシウム、マグネシウム等の2価の金属塩；鉄、アルミニウム等の3価の金属塩等；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類があげられる。

【0151】

安定剤としては、主に上記極性界面活性剤そのもの又はそれを含有する水系媒体などが挙げられる。例えば、上記水性分散液に含まれる極性界面活性剤がアニオン性の場合には、安定剤としてカチオン性のものを選択することができる。上記凝集剤等の添加・混合は、上記混合液中に含まれる樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で上記混合を行うと、凝集が安定した状態で進行する。上記混合は、例えばそれ自体公知の混合装置、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて行うことができる。ここで形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとするトナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。上記制御は、例えば、温度と上記攪拌混合の条件とを適宜設定・変更することにより容易に行うことができる。

【0152】

本発明の熟成工程は、融着工程に入る前に、トナー粒子間の融着を防ぐため、上記pH調整剤、上記極性界面活性剤、上記非極性界面活性剤等を適宜投入することができる。上記加熱の温度としては、上記凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移点温度以上であればよい。なお、上記加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。上記融着の時間としては、上記加熱の温度が高ければ短い時間で足り、上記加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。

【0153】

本発明で用いられるトナー担持体は以下の方法で製造する。

【0154】

本発明の画像形成装置に用いられるトナー担持体は、断面構造の一例を図1に示すように、良導電性シャフト1の外周に導電性弾性層2を有する構成とすることができる。このとき、導電性弾性層2は単層でも多層でもかまわない。

【0155】

また本発明の画像形成装置に用いられるトナー担持体は、その断面構造の一例を図2に示すように、導電性弾性層2の上に更に導電性樹脂層3を有する構成とすることもできる。

【0156】

この構成のトナー担持体は、本発明の効果を発現させるために最も好ましい。この導電性弾性層2及び導電性樹脂層3はおおの単層でも多層でもかまわない。

【0157】

上記良導電性シャフト1としては、良好な導電性を有するものであればいずれのものも使用し得るが、通常はアルミニウムや鉄、SUSなどで形成された外径4.0乃至10.0mmの金属製円筒体が用いられる。

10

【0158】

上記良導電性シャフト1の外周に形成する導電性弾性層2は、EPDM（エチレンプロピレングエン共重合ゴム）またはウレタン等のエラストマー、あるいはその他の樹脂成型体を基材として用いる。それにカーボンブラック、金属、金属酸化物のような電子導電性物質や、過塩素酸ナトリウムのようなイオン導電性物質を配合し、適切な抵抗領域（体積抵抗率）として 10^3 乃至 $10^8 \Omega \text{cm}$ に調整した材料で形成する。導電性弾性層の硬度はASKER-C硬度で15乃至40度とすることが好ましい。導電性弾性層の厚みは1.0乃至6.0mmの厚さで用いることができる。

【0159】

20

上記基材としては、具体的には、ポリウレタン、天然ゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ポリイソプレングム、ポリブタジエングム、シリコーンゴム、スチレンブタジエングム、エチレンプロピレングム、エチレンプロピレングエングム、クロロプレングム、アクリルゴム、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくはシリコーンゴムまたはEPDM（エチレンプロピレングエングム）が用いられる。

【0160】

この導電性弾性層2に導電性を付与するために用いられる電子導電性物質としては、ケッチェンブラックEC、アセチレンブラック等の導電性カーボン、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRF、FT、MT等のゴム用カーボン、酸化処理を施したカラー（インク）用カーボン、銅、銀、ゲルマニウム等の金属及び金属酸化物が挙げられる。この中でも、少量で導電性を制御しやすいことからカーボンブラック（導電性カーボン、ゴム用カーボン、カラー（インク）用カーボンなど）が好ましい。これらの導電性粉体は、通常、基材100質量部に対して0.5乃至50.0質量部、特に1.0乃至30.0質量部の範囲で好適に用いられる。

30

【0161】

また、導電性弾性層2に導電性を付与するために用いられるイオン導電性物質としては、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸カルシウム、塩化リチウム等の無機イオン導電性物質、更に変性脂肪族ジメチルアンモニウムエトサルフェート、ステアрилアンモニウムアセテートの有機イオン導電性物質が挙げられる。

【0162】

40

これら電子導電性物質やイオン導電性物質のような導電性付与剤は、導電性弾性層を上記のように適切な体積抵抗率にするのに必要な量を用いられる。通常、基材100質量部に対して0.5乃至50.0質量部、特に1.0乃至30.0質量部の範囲で好適に用いられる。

【0163】

図2で示す構成の導電性ローラが有する、導電性弾性層2を被覆する導電性樹脂層3の基材としては、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、イミド樹脂、メラニン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂等及びこれらの混合物が挙げられる。ウレタン樹脂は摩擦によりトナーを帯電する能力が大きく、且つ耐磨耗性を有しているので、導電性樹脂層3の基材として好

50

ましく用いられる。

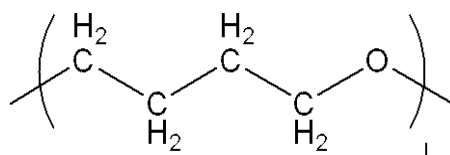
【0164】

このとき、ウレタン樹脂はイソシアネート成分とポリオール成分からなる。このポリオール成分はポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリマーポリオールなどが用いられるが、本発明を効果的に促進するポリオールとしてはポリエーテルポリオールが良く、

具体的には下記式（１）で示されるユニット（ＢＯ）

【0165】

【化２】



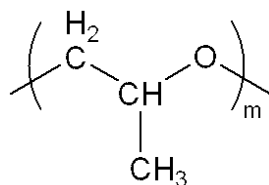
（式中１は正の整数を示す。）

【0166】

下記式（２）で示されるユニット（ＰＯ）

【0167】

【化３】



（式中mは正の整数を示す。）

で示されるユニットが用いられるポリエーテルポリオールに含まれることが好ましい。

【0168】

このとき、式（１）、式（２）で示されるユニットが全て１分子中に含まれるポリエーテルポリオール、または式（１）、式（２）で示されるユニットが１分子中に少なくとも一種類以上含まれるポリエーテルポリオールのうちいずれでも用いることができる。ウレタンの原材料として用いるポリエーテルポリオールは必ず式（１）、式（２）で示されるユニットを全て含むようになるように調整することが良い。

【0169】

このとき、式（１）で示されるユニットを持つポリエーテルポリオール（ＢＯ）は水酸基を２個以上有するタイプのもの、そして式（２）で示されるユニットを持つポリエーテルポリオール（ＰＯ）は水酸基を１個有するタイプのものをそれぞれ用いることが本発明の効果を促進するので好ましい。

【0170】

ウレタン樹脂のイソシアネート成分としては、具体的にはトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、フェニレンジイソシアネート（PPDI）、キシレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、シクロヘキサンジイソシアネートなどを挙げることができる。これらのうち、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、フェニレンジイソシアネート（PPDI）、キシレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）などの芳香族系イソシアネート化合物が好ましい。特に、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）はトナー担持体の局所的な負荷後の復元性の向上を図るこ

10

20

30

40

50

とができるため好ましい。

【0171】

このイソシアネート成分は用いる全ポリオールとの質量比がイソシアネート：ポリオール＝20：80乃至60：40になるように調整される。

【0172】

導電性樹脂層3は、上記基材に、電子導電性物質やイオン導電性物質のような導電性付与剤を配合し、適切な抵抗領域（体積抵抗率）として 10^4 乃至 $10^{10}\Omega\text{cm}$ に調整した材料で形成する。また、導電性樹脂層の厚みは5.0乃至40.0 μm の範囲で用い、表面粗さRaは0.5乃至2.5 μm であることが好ましい。MD1硬度は20乃至40であることが好ましい。

10

【0173】

本発明の導電性弾性層や導電性樹脂層の厚さは、導電性弾性層と導電性表面層が形成されたローラを切り取り、その断面を9点測定し、その平均値とした。導電性樹脂層のように厚みが薄い場合は断面をビデオマイクロスコープ（倍率2000倍）などで9点測定し、その平均値とした。

【0174】

基材になる樹脂と、電子導電性物質やイオン導電性物質のような導電性付与剤との混練は、ボールミル等を用いて、適時必要に応じトナー担持体表面粗さを形成するための粗し粒子を添加し分散させた後、適時硬化剤もしくは硬化触媒等を添加し、攪拌することにより行うことができる。そして得られた組成物を、スプレー、ディッピング等の方法で塗布する。または、芯金を予め配した成型金型のキャビティ内に得られた組成物を注入し、加熱して反応硬化または固化させることにより一体的に導電性弾性層又は導電性樹脂層を形成し製造する方法、予め、上記組成物を用いて別途形成したスラブやブロックから、切削加工等により、チューブ状等の所定の形状、寸法に切り出し、これに芯金を圧入して芯金上に導電性弾性層又は導電性樹脂層を被覆して製造する方法またはこれらの方法を適宜組み合わせる方法などを挙げることができる。所望の場合には、さらに、切削や研磨処理などによって所定の外径に調整してもよい。

20

【0175】

上記粗し粒子としては、例えば、EPDM（エチレン－プロピレンジエン共重合ゴム）、NBR（アクリルニトリル－ブタジエンゴム）、SBR（スチレン－ブタジエンゴム）、CR（クロロプレンゴム）、シリコーンゴム等のゴム粒子、またはポリスチレン、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド系の熱可塑性エラストマー（TPE）等のエラストマー粒子、またはPMMA粒子、ウレタン樹脂粒子、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリル樹脂等の樹脂粒子を単独または組み合わせて用いることができる。

30

【0176】

次に本発明で製造されたトナーを画像出力する時の現像装置及び画像形成方法の一例を説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0177】

図3において、現像装置10は、一成分現像剤として非磁性トナー11を収容した現像剤容器12と、現像剤容器12内の長手方向に延在する開口部に位置し潜像担持体（感光ドラム）13と対向設置されたトナー担持体14とを備え、潜像担持体13上の静電潜像を現像して可視化するようにになっている。

40

【0178】

トナー担持体14は、上記開口部にて図に示す右略半周面を現像容器12内に突入し、左略半周面を現像剤容器12外に露出して横設されている。この現像容器12外へ露出した面は、図3のように現像装置10の図中左方に位置する潜像担持体13に当接している。

【0179】

50

トナー担持体14は矢印B方向に回転駆動され、またその表面は、トナー11との摺擦確率を高くし、かつ、トナー11の搬送を良好に行うための適度な凹凸を有している。トナー担持体14は、図3のようにトナー担持体14を潜像担持体13に当接させて用いる場合は、弾性ローラを用いることができる。潜像担持体13の周速は50乃至170mm/s、トナー担持体14の周速は潜像担持体13の周速に対して1乃至2倍の周速で回転させている。

【0180】

トナー担持体14の上方位置には、SUS等の金属板や、ウレタン、シリコン等のゴム材料または、バネ弾性を有するSUSまたはリン青銅の金属薄板を基体とし、トナー担持体14への当接面側にゴム材料を接着したもの等からなる規制部材15が、ブレード支持板金16に支持され、自由端側の先端近傍をトナー担持体14の外周面に面接触にて当接するように設けられている。その当接方向としては、当接部に対して先端側がトナー担持体14の回転方向上流側に位置するいわゆるカウンター方向になっている。トナー規制部材の一例としては、厚さ1.0mmの板状のウレタンゴムをブレード支持板金16に接着した構成で、トナー担持体14に対する当接圧を、適宜設定したものである。なお、線圧の測定は、摩擦係数が既知の金属薄板を3枚当接部に挿入し、中央の1枚をばねばかりで引き抜いた値から換算した。

【0181】

弾性ローラ17は、トナー規制部材15のトナー担持体14表面との当接部に対しトナー担持体14の回転方向上流側に当接され、かつ回転可能に支持されている。この構造としては、発泡骨格状スポンジ構造や芯金上にレーヨン、ナイロン等の繊維を植毛したファブラス構造のものが、トナー担持体14へのトナー11の供給および未現像トナーの剥ぎ取りの点から好ましい。弾性ローラの一例としては、芯金17a上にポリウレタンフォームを設けた直径12mmの弾性ローラ17を用いた。この弾性ローラ17のトナー担持体14に対する当接幅としては、1乃至8mmが有効で、またトナー担持体14に対してその当接部において相対速度を持たせることが好ましい。

【0182】

トナー帯電ローラ18はNBR、シリコンゴム等の弾性体であり、抑圧部材19に取り付けられている。そしてこの抑圧部材19によるトナー帯電ローラ18のトナー担持体14への当接荷重は0.49乃至4.9Nに設定した。トナー帯電ローラ18の当接により、トナー担持体14上のトナー層は細密充填され均一コートされる。弾性ブレード15とトナー帯電ローラ18の長手位置関係は、トナー帯電ローラ18がトナー担持体14上の弾性ブレード15当接全域を確実に覆うことができるように配置されるのが好ましい。

【0183】

またトナー帯電ローラ18の駆動については、トナー担持体14との間は従動または同周速が必須であり、トナー帯電ローラ18、トナー担持体14間に周速差が生じるとトナーコートが不均一になり、画像上にムラが発生するため好ましくない。

【0184】

トナー帯電ローラ18のバイアスは、電源20によってトナー担持体14と潜像担持体10の両者間に印加された直流で（図3の20）印加されており、トナー担持体14上のトナー11はトナー帯電ローラ18より、放電によって電荷付与を受ける。

【0185】

トナー帯電ローラ18のバイアスは、トナーと同極性の放電開始電圧以上のバイアスであり、トナー担持体14に対して1000乃至2000Vの電位差が生じるように設定される。

【0186】

トナー帯電ローラ18による帯電付与を受けた後、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、一様に潜像担持体13との対向部である現像部へ搬送される。

【0187】

この現像部において、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、図3に示すよ

10

20

30

40

50

うに、電源 20 によってトナー担持体 14 と潜像担持体 13 の両者間に印加された直流バイアスによって、潜像担持体 13 上の静電潜像にトナー像として現像される。

【0188】

なお、以上は現像方法および画像形成装置本体に着脱可能な現像装置からなるプロセスカートリッジに適用した場合について説明したが、画像形成装置本体内に固定され、トナーのみを補給するような構成の現像装置に適用してもよい。また、少なくとも上記現像装置を備え、必要に応じ感光ドラム、クリーニングブレード、廃トナー収容容器、帯電装置の全てを、あるいはいくつかを一体で形成し画像形成装置本体に対し着脱可能なプロセスカートリッジに適用してもよい。

【0189】

本発明のトナーは、フルカラー画像形成においても使用できる。フルカラー画像形成方法の一例として、図 4 に示す画像形成方法について説明する。なお、図 4 の構成に限定されるものではない。

【0190】

13 は第 1 の画像担持体としてのドラム状の感光体であり、図中矢印の方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動される。感光体 13 は回転過程において、一次帯電器 18 により所定の極性・電位に様に帯電処理され、次いで不図示の像露光手段による露光 30 を受ける。このようにして目的のカラー画像の第 1 色成分像（例えばイエロートナー像）に対応した静電潜像が形成される。

【0191】

次いで、その静電潜像が第 1 の現像器（イエロートナー現像器 41）により第 1 色であるイエロートナー像に現像される。この時第 2 乃至第 4 の現像器、即ちマゼンタトナー現像器 42、シヤントナー現像器 43、及びブラックトナー現像器 44 は作動しておらず、感光体 13 には作用していないので、上記第 1 色のイエロートナー画像は上記第 2 乃至第 4 の現像器による影響を受けない。

【0192】

一方、中間転写ベルト 31 は矢印の方向に感光体 13 と同じ周速度で回転駆動される。感光体 13 上に形成された上記第 1 色のイエロートナー像が、感光体 13 と中間転写ベルト 31 とのニップ部を通過する過程で、ローラ 32 を介してバイアス電源 33 から中間転写ベルト 31 に印加されるバイアスによって形成される電界により、中間転写ベルト 31 の外周面に順次転写されていく。この工程を一次転写といい、ローラ 32 は一次転写ローラ、印加されるバイアスは一次転写バイアスと呼ぶ。中間転写ベルト 31 に対応する第 1 色のイエロートナー画像の転写を終えた感光体 13 の表面は、クリーニング装置 34 により清掃される。

【0193】

以下、同様に第 2 色のマゼンタトナー画像、第 3 色のシヤントナー画像、第 4 色のブラックトナー画像が順次中間転写ベルト 31 上に重ね合わせて転写され、目的のカラー画像に対応したフルカラー画像が形成される。

【0194】

次にカラー画像を転写材に転写を行うが、この工程を二次転写という。35 は二次転写ローラで、二次転写対向ローラ 36 に対応し平行に軸受けさせて中間転写ベルト 31 の下面部に離間可能な状態に配設されている。

【0195】

トナー画像を感光体 1 から中間転写ベルト 31 へ転写するための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性でバイアス電源 33 から印加される。その印加電圧は例えば +100V 乃至 +2000V の範囲である。

【0196】

感光体 1 から中間転写ベルト 31 への第 1 乃至第 3 色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ 35 は中間転写ベルト 31 から離間することも可能である。中間転写ベルト 31 上に転写されたフルカラー画像は、二次転写ローラ 35 が中間転写ベルト 3

10

20

30

40

50

1に当接される。一方、給紙ローラ37から中間転写ベルト31と二次転写ローラ35との当接部分に所定のタイミングで転写材Pが給送される。そして、二次転写バイアスがバイアス電源38から二次転写ローラ35に印加されることにより中間転写ベルト上のフルカラー画像が転写材Pに二次転写される。トナー画像が転写された転写材Pは、定着器39へ導入され加熱定着される。

【0197】

転写材Pへの画像転写終了後、中間転写体ベルトに残留したトナー（転写残トナー）はクリーニングブレード40により掻き取られ、廃トナーボックスに運ばれる。

【実施例】

【0198】

10

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。しかし、これは本発明をなんら限定するものではない。以下にトナー粒子の製造方法について記載する。ちなみに実施例中及び比較例中の部および％は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0199】

（重合体微粒子Aの製造方法）

下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。反応温度は70℃とする。

【0200】

〔モノマー類〕

スチレン	80.0部	20
アクリル酸ブチル	20.0部	
アクリル酸	3.0部	
三臭化酢酸エチル	0.5部	
ジビニルベンゼン	0.3部	

【0201】

〔開始剤水溶液〕

過硫酸カリウム	10.0部
脱塩水	100.0部

【0202】

重合反応終了後冷却し、重合体微粒子分散液Aを調製した。

30

【0203】

（重合体微粒子Bの製造方法）

下記のモノマー類・開始剤水溶液を重合開始から10時間かけて反応させた。さらに30分保持した。反応温度は70℃とする。

【0204】

〔モノマー類〕

スチレン	80.0部	
アクリル酸ブチル	20.0部	
アクリル酸	3.0部	
三臭化酢酸エチル	0.5部	40

【0205】

〔開始剤水溶液〕

過硫酸カリウム	10.0部
脱塩水	100.0部

【0206】

重合反応終了後冷却し、重合体微粒子Bを調製した。

【0207】

（ワックス分散液の製造方法）

ペンタエリスリトールベヘン酸エステル（DSCピーク温度80℃）20.0部、アニオン界面活性剤（ネオゲンSC 第一工業製薬社製）2.5部、脱塩水100.0部を

50

90℃に加熱しディスパーで15分攪拌した。次いで、この分散液をホモジナイザー（15-M-8PA型 ゴーリン社製）を用い高圧剪断95℃ 50kg/cm²の条件で乳化し、ワックス分散液を得た。

【0208】

（着色剤微粒子分散液の製造方法）

脱塩水100.0部に、C. I. Pigment Red 122 を20.0部、及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル7.0部を加え、ボールミルにて分散し、マゼンタ着色剤微粒子分散液を得た。

【0209】

同様に、C. I. Pigment Blue 15:3を用いてシアン着色剤微粒子分散液、C. I. Pigment YELLOW 180を用いてイエロー着色剤微粒子分散液、カーボンブラックを用いてブラック着色剤微粒子分散液をそれぞれ調整した。

10

【0210】

（帯電制御剤微粒子分散液の製造方法）

脱塩水100.0部に、帯電制御剤4,4'-メチレンビス〔2-〔N-（4-クロロフェニル）アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕20.0部、及びアルキルナフタレンスルホン酸塩5.0部の存在下にボールミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。

【0211】

（トナーの製造方法）

20

＜マゼンタトナーNo. 1＞

- ・重合体微粒子A分散液 400.0部 （固形分として）
- ・着色剤微粒子分散液 40.0部 （固形分として）
- ・ワックス分散液 1 80.0部 （固形分として）

以上を攪拌装置、冷却管、温度計を装着した凝集熟成用の反応容器に投入し攪拌した。この混合液を1.0N水酸化カリウム水溶液を用いてpH=5.0に調整した。

【0212】

上記混合液に凝集剤として、20.0%塩化ナトリウム水溶液200.0部を30分間で滴下し、加熱用オイルバス中で反応容器内を攪拌しながら50℃まで加熱し、50℃で1時間保持した。さらに55℃まで昇温して1時間保持して（重合体微粒子＋着色剤微粒子＋ワックス分散液）の凝集体を作製した。

30

【0213】

そこへアニオン性界面活性剤（第一工業製薬製：ネオゲンSC）5.0部を添加した後、反応容器を密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら93℃まで加熱し、5時間保持して上記凝集体を熟成させた後、30℃まで冷却した。

【0214】

さらに、上記凝集体分散液中に、

- ・帯電制御剤微粒子分散液 2.0部 （固形分として）
- ・重合体微粒子B分散液 100.0部 （固形分として）

を添加し、凝集剤として、20.0%塩化ナトリウム水溶液400.0部を滴下し、加熱用オイルバス中で反応容器内を攪拌しながら50℃まで加熱し、50℃で1時間保持した。さらに55℃まで昇温して1時間保持して（重合体微粒子＋着色剤微粒子＋ワックス分散液＋帯電制御剤微粒子分散液＋重合体微粒子B分散液）の凝集体を作製した。

40

【0215】

そこへアニオン性界面活性剤（第一工業製薬製：ネオゲンSC）6.0部を添加した後、反応容器を密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら93℃まで加熱し、5時間保持し熟成させた。

【0216】

上記スラリーを攪拌しながら冷却し、水で洗浄する。洗浄方法はスラリーの12倍の水量を用いて実施し（6倍水量×2回）、40℃で乾燥をしてマゼンタ粒子を得た。

50

【0217】

次に、下記の無機微粉末

・ジメチルシリコンオイルで疎水化されたシリカ（疎水化度95%） 2.5部
 ・イソブチルトリメトキシシランで疎水化された酸化チタン（疎水化度52%）0.2部
 をボールミル内に添加し、30秒間混合させた後、得られたトナー粒子100部に対し、
 上記混合された無機微粉末を添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）を用い
 て3000回転／分で3分外添しマゼンタトナーNo. 1を得た。物性を表2に示す。

【0218】

＜マゼンタトナーNo. 2＞

重合体微粒子Bを製造する際に、連鎖移動剤として三臭化酢酸エチル0.4部、テトラ
 クロロメタン0.1部にする以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナ
 ーNo. 2を得た。物性を表2に示す。

10

【0219】

＜マゼンタトナーNo. 3＞

熟成工程の時間を5時間から4時間へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様に
 してマゼンタトナーNo. 3を得た。物性を表2に示す。

【0220】

＜マゼンタトナーNo. 4＞

重合体微粒子A、Bを製造する際に、連鎖移動剤三臭化酢酸エチルをそれぞれ0.5部
 から0.8部にする以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo.
 4を得た。物性を表2に示す。

20

【0221】

＜マゼンタトナーNo. 5＞

シリカの1次粒子平均径を105nmから82nmへ変更し、添加量を2.5部から2
 .3部へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 5
 を得た。物性を表2に示す。

【0222】

＜マゼンタトナーNo. 6＞

酸化チタンの1次粒子平均径を35nmから95nmへ変更する以外は、マゼンタトナ
 ーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 6を得た。物性を表2に示す。

30

【0223】

＜マゼンタトナーNo. 7＞

シリカの添加量を2.5部から2.4部へ変更し、酸化チタンの0.2部から0.5部
 へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 7を得た
 。物性を表2に示す。

【0224】

＜マゼンタトナーNo. 8＞

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた反応器にメチルエチ
 ルケトン600gを投入し、ポリエステル（プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA
 とフタル酸との重縮合物：ピーク分子量＝5000、Tg＝70℃）150gを室温にて
 添加し溶解させた。得られた溶液に、トリエチルアミン6gを添加して中和し、続いてイ
 オン交換水2500gを添加した後、300回転／分の攪拌速度で、減圧下、50℃以下
 の温度でメチルエチルケトン进行留去し、ポリエステル微粒子分散液を製造する。得られた
 粒子の平均粒径は0.3μmであった。

40

【0225】

重合体微粒子B分散液から上記ポリエステル微粒子分散液に変更し、さらに熟成工程時
 間を4時間へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo
 . 8を得た。物性を表2に示す。

【0226】

＜マゼンタトナーNo. 9＞

50

重合体微粒子A、Bを製造する際に、連鎖移動剤の三臭化酢酸エチルをそれぞれ0.5部から0.3部へ変更し、さらに熟成工程時間を3時間に変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 9を得た。物性を表2に示す。

【0227】

＜マゼンタトナーNo. 10＞

重合体微粒子A、Bを製造する際に、連鎖移動剤の三臭化酢酸エチルをそれぞれ0.5部から1.2部へ変更し、さらに重合温度を70℃から73℃へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 10を得た。物性を表2に示す。

【0228】

＜マゼンタトナーNo. 11＞

重合体微粒子A、Bを製造する際に、連鎖移動剤の三臭化酢酸エチルをそれぞれ0.5部から0.1部へ変更し、さらに重合温度を70℃から65℃へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 11を得た。物性を表2に示す。

【0229】

＜マゼンタトナーNo. 12＞

シリカの1次粒子平均径を105nmから82nmへ、添加量を2.5部から3.0部へ、酸化チタンの1次粒子平均径を35nmから95nmへ、添加量を0.2部から0.1部へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 12を得た。物性を表2に示す。

【0230】

＜マゼンタトナーNo. 13＞

シリカの1次粒子平均径を105nmから82nmへ、酸化チタンの1次粒子平均径を35nmから95nmへ、添加量を0.2部から1.2部へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 13を得た。物性を表2に示す。

【0231】

＜マゼンタトナーNo. 14＞

重合体微粒子A、Bを製造する際に、連鎖移動剤の三臭化酢酸エチルをそれぞれ0.5部から1.3部へ変更する。重合体微粒子Bを凝集させた後の熟成時間を5時間から3時間へ変更し、この時のアニオン性界面活性剤を6.0部から8.0部へ変更する。さらに、トナー粒子に無機微粉末を付着させる工程にて、シリカの1次粒子平均径を105nmから285nmへ、添加量を2.5部から3.0部へ、酸化チタンの1次粒子平均径を35nmから95nmへ、添加量を0.2部から0.1部へ変更する。これ以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてマゼンタトナーNo. 14を得た。物性を表2に示す。

【0232】

＜シアントナーNo. 1＞

C. I. Pigment Red 122をC. I. Pigment Blue 15:3へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてシアントナーNo. 1を得た。物性を表2に示す。

【0233】

＜シアントナーNo. 2＞

C. I. Pigment Red 122をC. I. Pigment Blue 15:3へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 14と同様にしてマゼンタトナーNo. 2を得た。物性を表2に示す。

【0234】

＜イエロートナーNo. 1＞

C. I. Pigment Red 122をC. I. Pigment Yellow 180へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてイエロートナーNo. 1を得た。物性を表2に示す。

【0235】

＜イエロートナーNo. 2＞

C. I. Pigment Red 122をC. I. Pigment Yellow 180へ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 14と同様にしてイエロートナーNo. 2を得た。物性を表2に示す。

【0236】

<ブラックトナーNo. 1>

C. I. Pigment Red 122をCカーボンブラックへ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 1と同様にしてブラックトナーNo. 1を得た。物性を表2に示す。

【0237】

<ブラックトナーNo. 2>

C. I. Pigment Red 122をカーボンブラックへ変更する以外は、マゼンタトナーNo. 14と同様にしてブラックトナーNo. 2を得た。物性を表2に示す。

【0238】

(トナー担持体の製造方法)

<トナー担持体No. 1>

外径8mmの芯金(軸体)を内径16mmの円筒状金型内に同心となるように設置し、導電性弾性層を形成する材料として液状導電性シリコーンゴム(東レダウコーニングシリコーン社製)を注型した。その後、130℃のオーブンに入れ30分加熱成型し、脱型後、200℃のオーブンで4時間2次加硫をし、厚み3mmの導電性弾性層を形成した。

【0239】

・式1で示されるユニットを有する2, 2官能のポリエーテルポリオール (TE5042 三井武田ケミカル社製) 100.0部

・式2で示されるユニットを有する3官能のポリエーテルポリオール (G100 三井武田ケミカル社製) 10.0部

・イソシアネート

(C2521 日本ポリウレタン工業社製 固形分65%) 125.0部

上記原料混合液にメチルエチルケトンを加え固形分25乃至30質量%になるように調整したものを導電性樹脂層形成用の原料液とした。この原料液の固形分に対して

・カーボンブラック MA230 (三菱化学社製) 15部

・アクリル粒子 MX-1000 (綜研化学社製) 15部

を添加し、この塗料液をボールミルで攪拌分散した。得られた塗料を先に成型した導電性弾性層上にディッピングにより膜厚15μmとなるように塗布し、80℃のオーブンで15分乾燥後、140℃のオーブンで5時間硬化し、表面層として導電性樹脂層を有するトナー担持体No. 1を得た。物性を表3に示す。

【0240】

<トナー担持体No. 2>

カーボンブラックを15部から10部へ変更し、さらに導電層厚さを15μmから12μmへ変更する以外は、トナー担持体No. 1と同様にしてトナー担持体No. 2を得た。物性を表3に示す。

【0241】

<トナー担持体No. 3>

カーボンブラックを15部から25部へ変更し、さらに導電層厚さを15μmから50μmへ変更する以外はトナー担持体No. 1と同様にしてトナー担持体No. 3を得た。物性を表3に示す。

【0242】

以下に本発明の評価方法および評価基準について説明する。

【0243】

(1) 低温定着性について

図4に示す接触一成分現像システムの画像形成装置において、図3に示す現像器に実施例及び比較例記載のトナーを100g充填したものを作り、低温常湿環境下(10℃/50%RH:A環境)にて48時間放置する。その後、10mm×10mmの四角画像が転

10

20

30

40

50

写紙全体に均等に9ポイント配列された画像パターンの未定着画像出力をする。単色トナー乗り量は、 0.3 mg/cm^2 のハーフトーン画像を出力する。上記未定着画像を用いて定着開始温度を評価した。なお、定着領域の評価は紙種としてゼロックス4024 (105 g/cm^2)を使用した。定着機はオイル塗布機能のない40mmφの熱ローラ温調制御可能な外部定着にて、 150 mm/sec の定着条件で測定した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のものを使用した。ニップ幅は6mmとした。また、定着開始の判断は、定着画像（低温オフセットした画像も含む）を 50 g/cm^2 の荷重をかけシルボン上〔Lenz Cleaning Paper “das paper (R)” (Ozu Paper Co. Ltd)〕で擦り、擦り前後の濃度低下率が20%未満になる温度を定着開始点と定義した。

10

【0244】

(2) 転写効率について

図4に示す接触一成分現像システムの画像形成装置において、図3に示す現像器に実施例及び比較例記載のトナーを100g充填したものを作り、高温高湿環境下 ($30^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$: B環境) にて48時間放置する。その後、濃度検知補正をして、全ベタ画像を1枚出力中に強制的に本体電源を切り、感光ドラム上の転写前トナーと、中間転写体に転写されたトナーの単位面積当たりの重量を測定し、以下式に転写効率を測定する。

転写効率 = 中間転写体に転写されたトナー / 感光ドラム上の転写前トナー $\times 100$
 評価はA、B、C、Dとした。

A: 92%以上

20

B: 85%以上92%未満

C: 75%以上85%未満

D: 75%未満

【0245】

(3) 転写均一性について

図4に示す接触一成分現像システムの画像形成装置において、図3に示す現像器に実施例及び比較例記載のトナーを100g充填したものを作り、高温高湿環境下 ($30^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$: B環境) にて48時間放置する。この際、転写紙も同様に放置する。その後、濃度検知補正をして、印字比率5%のチャートにて連続出力を実施する。総出力枚数が5枚、100枚、1000枚、2500枚の時に、トナー乗り量 0.30 mg/cm^2 のハーフトーン全域画像及びトナー乗り量 0.55 mg/cm^2 のベタ全域画像を、ゼロックス4024 (75 g/cm^2) 及びゼロックス4024 (105 g/cm^2) を使用し、サンプリングし転写均一性の判断を行った。評価はA、B、C、Dとした。

30

A: どのタイプの転写紙も転写性が優れており、実使用上全く問題ないレベル。

B: 105 g/cm^2 のハーフトーン画像にて、転写性の若干不均一なものが認められるものの、他の転写紙は転写性が優れており、実使用上問題ないレベル。

C: 105 g/cm^2 のハーフトーン画像及びベタ画像にて、転写性の不均一なものが認められるものの、 75 g/cm^2 は転写性が優れており、実使用上問題となる可能性が低いレベル。

D: どのタイプの転写紙も転写が不均一であり、実使用上問題となる可能性が高いレベル。

40

【0246】

(4) 耐部材汚染性について

図4に示す接触一成分現像システムの画像形成装置において、図3に示す現像器に実施例及び比較例記載のトナーを100g充填したものを作り、常温低湿環境下 ($22^\circ\text{C}/15\% \text{ RH}$: C環境) に48時間放置する。その後、濃度検知補正をして、印字比率5%のチャートにて連続出力を実施する。総出力枚数が5枚、100枚、1000枚、2500枚の時に、トナー乗り量 0.30 mg/cm^2 のハーフトーン全域画像及びトナー乗り量 0.55 mg/cm^2 のベタ全域画像を、ゼロックス4024 (75 g/cm^2) を使用し、サンプリングし耐部材汚染性の判断を行った。評価はA、B、C、Dとした。

50

- A：トナー帯電ローラ及びトナー担持体への部材汚染は無く、ハーフトーン及び全ベタ画像ともに実使用上全く問題ないレベル。
- B：トナー帯電ローラの両端部への汚染が若干存在するものの、ハーフトーン及び全ベタ画像への影響は無く実使用上問題ない
- C：トナー帯電ローラの全域部及びトナー担持体両端部への汚染が存在し、ベタ全域画像の両端部において、軽微なスジが4本以下あるものの、ハーフトーン全域画像では無く、実用上問題となる可能性が低いレベル。
- D：トナー帯電ローラの全域部及びトナー担持体全域部への汚染が存在し、ハーフトーン及び全ベタ画像ともに、通紙方向のスジ状画像の全面にあり、実用上問題となる可能性が高いレベル。

10

【0247】

＜実施例1乃至14、比較例1乃至8＞

表2に記載のトナー粒子及び表3に記載のトナー担持体を、表4に記載の組み合わせにて評価をした。その結果を表5に記載する。

【0248】

【表 2】

色	No.	トナー 製造 方法	トナーの ビーク 分子量	重合体 粒子A		重合体 粒子B		無機微粉末							トナー					
				種類	種類	種類	種類	1次粒子 個数 平均径	添加量	種類	1次粒子 個数 平均径	添加量	添加 総量	Si/Ti 強度比	比表 面積	平均 円形度	臭素量	D4 (μm)	D1 (μm)	D4/D1
マゼンタ	1	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.35	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	2	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.34	0.964	540	7.30	5.90	1.237
マゼンタ	3	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.38	0.958	540	7.25	5.50	1.318
マゼンタ	4	凝集	14000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.35	0.964	850	7.32	5.75	1.273
マゼンタ	5	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	82	2.3	酸化チタン	35	0.2	2.5	11.5	2.45	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	6	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	95	0.2	2.7	12.5	3.88	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	7	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.4	酸化チタン	35	0.5	2.9	4.8	3.51	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	8	凝集	18600	ビニル系	ポリビニル 系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.67	0.952	430	7.25	5.15	1.408
マゼンタ	9	凝集	32000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.78	0.946	250	7.32	5.90	1.241
マゼンタ	10	凝集	11000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.37	0.961	1250	7.33	5.87	1.249
シアン	1	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.35	0.964	550	7.28	5.89	1.236
イエロー	1	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.35	0.965	530	7.29	5.86	1.244
ブラック	1	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.35	0.965	545	7.26	5.82	1.247
マゼンタ	11	凝集	37000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	105	2.5	酸化チタン	35	0.2	2.7	12.5	3.36	0.964	100	7.35	5.92	1.242
マゼンタ	12	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	82	3.0	酸化チタン	95	0.1	3.1	30.0	3.46	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	13	凝集	22000	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	82	2.5	酸化チタン	95	1.2	3.7	2.1	3.78	0.963	540	7.30	5.88	1.241
マゼンタ	14	凝集	9500	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	285	3.0	酸化チタン	95	0.1	3.1	30.0	5.85	0.943	1400	6.10	4.88	1.250
シアン	2	凝集	9500	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	285	3.0	酸化チタン	95	0.1	3.1	30.0	5.86	0.942	1380	6.20	4.91	1.263
イエロー	2	凝集	9500	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	285	3.0	酸化チタン	95	0.1	3.1	30.0	5.87	0.941	1390	6.10	4.87	1.253
ブラック	2	凝集	9500	ビニル系	ビニル系	ビニル系	ビニル系	285	3.0	酸化チタン	95	0.1	3.1	30.0	5.86	0.940	1380	6.20	4.90	1.265

【表 3】

トナー 担持体No.	導電性弾性層			導電性樹脂層			
	体積抵抗率 (Ωcm)	ASKER-C硬度 (度)	厚み (mm)	体積抵抗率 (Ωcm)	厚み (mm)	表面粗さ (μm)	MDI硬度 (度)
1	7.0×10^8	30	3.0	8.0×10^8	15.0	1.2	30.0
2	9.0×10^8	20	3.0	6.0×10^8	12.0	1.2	20.0
3	1.0×10^5	40	3.0	3.0×10^7	50.0	2.0	45.0

【0250】

【表 4】

	トナー		トナー担持体
	色	No.	No.
実施例1	マゼンタ	1	1
実施例2	マゼンタ	2	1
実施例3	マゼンタ	3	1
実施例4	マゼンタ	4	1
実施例5	マゼンタ	5	1
実施例6	マゼンタ	6	1
実施例7	マゼンタ	7	1
実施例8	マゼンタ	8	1
実施例9	マゼンタ	9	1
実施例10	マゼンタ	10	1
実施例11	マゼンタ	1	2
実施例12	シアン	1	1
実施例13	イエロー	1	1
実施例14	ブラック	1	1
比較例1	マゼンタ	11	1
比較例2	マゼンタ	12	1
比較例3	マゼンタ	13	1
比較例4	マゼンタ	14	1
比較例5	マゼンタ	14	3
比較例6	シアン	2	3
比較例7	イエロー	2	3
比較例8	ブラック	2	3

【0251】

10

20

30

【表 5】

	トナー			トナー担持体	A環境 定着開始点℃	B環境				C環境					
	色	No.	No.			転写効率	転写効率	転写均一性			耐久性				
								5枚	100枚	1000枚	2500枚	5枚	100枚	1000枚	2500枚
実施例1	マゼンタ	1	1		130	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	マゼンタ	2	1		130	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	マゼンタ	3	1		130	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例4	マゼンタ	4	1		150	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
実施例5	マゼンタ	5	1		130	B	A	A	A	A	B	A	A	B	B
実施例6	マゼンタ	6	1		130	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
実施例7	マゼンタ	7	1		130	B	A	A	A	A	B	A	A	A	B
実施例8	マゼンタ	8	1		130	B	A	A	A	B	C	A	A	A	A
実施例9	マゼンタ	9	1		150	C	A	A	A	A	B	A	A	A	B
実施例10	マゼンタ	10	1		130	A	A	A	A	B	C	A	A	B	C
実施例11	マゼンタ	1	2		130	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B
実施例12	シアン	1	1		130	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例13	イエロー	1	1		130	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例14	ブラック	1	1		130	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	マゼンタ	11	1		190	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例2	マゼンタ	12	1		150	B	B	C	C	C	D	B	C	C	D
比較例3	マゼンタ	13	1		150	C	A	B	B	B	D	B	C	D	D
比較例4	マゼンタ	14	1		150	D	C	C	C	D	D	C	C	D	D
比較例5	マゼンタ	14	3		150	D	C	D	D	D	D	C	D	D	D
比較例6	シアン	2	3		150	D	C	D	D	D	D	C	D	D	D
比較例7	イエロー	2	3		150	D	C	D	D	D	D	C	D	D	D
比較例8	ブラック	2	3		150	D	C	D	D	D	D	C	D	D	D

【図面の簡単な説明】

【0252】

【図1】本発明の現像ローラの一例を示す軸方向の断面図である。

【図2】本発明の現像ローラの一例を示す軸方向の断面図である。

【図3】非磁性一成分接触現像をおこなう現像装置の概略図である。

【図4】非磁性一成分接触現像をおこなう画像形成方法の概略図である。

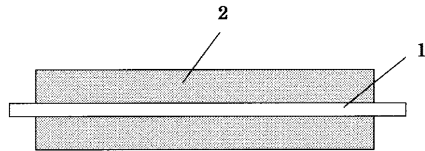
【符号の説明】

【0253】

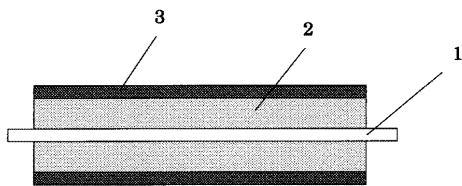
- 1 良導電性シャフト（軸体）
- 2 導電性弾性層
- 3 導電性樹脂層
- 10 現像装置
- 11 トナー

1 2	現像剤容器	
1 3	潜像担持体（感光ドラム）	
1 4	トナー担持体	
1 5	弾性ブレード（規制部材）	
1 6	ブレード支持板金	
1 7	弾性ローラ	
1 8	トナー帯電ローラ	
1 9	抑圧部材	
2 0	電源	
2 1	攪拌手段	10
2 2	トナー漏れ防止部材	
3 0	露光	
3 1	中間転写ベルト	
3 2	一次転写ローラ	
3 3	バイアス電源	
3 4	クリーニング装置	
3 5	二次転写ローラ	
3 6	二次転写対向ローラ	
3 7	給紙ローラ	
3 8	電源	20
3 9	定着器	
4 0	クリーニングブレード	
4 1	イエロートナー現像器	
4 2	マゼンタトナー現像器	
4 3	シアントナー現像器	
4 4	ブラックトナー現像器	
4 5	転写材ガイド	

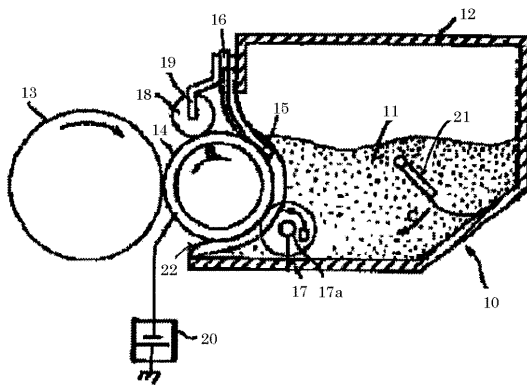
【図 1】



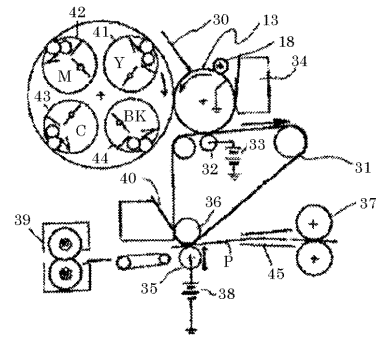
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/08 5 0 1 D

(72)発明者 中山 憲一
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

審査官 井口 猶二

(56)参考文献 特開2006-276076 (JP, A)
特開2004-070076 (JP, A)
特開平11-258847 (JP, A)
特開2005-265988 (JP, A)
特開2006-349898 (JP, A)
特開2004-325913 (JP, A)
特開2006-030263 (JP, A)
特開2000-347456 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9/087
G 0 3 G 9/08
G 0 3 G 15/08