

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5230296号
(P5230296)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | | | |
|-------------|--------------|------------------|------|------|-----|
| G03G | 9/083 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 101 |
| G03G | 9/08 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 374 |
| G03G | 9/087 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 372 |
| G03G | 5/04 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 381 |
| G03G | 5/147 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 384 |

請求項の数 8 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-202912 (P2008-202912)

(22) 出願日

平成20年8月6日(2008.8.6)

(65) 公開番号

特開2010-39263 (P2010-39263A)

(43) 公開日

平成22年2月18日(2010.2.18)

審査請求日

平成23年8月5日(2011.8.5)

(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 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 道上 正

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 馬籠 道久

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】 画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電荷像を担持するための静電荷像担持体を、該静電潜像担持体に接触配置した帯電部材によって帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、トナー担持体に担持された磁性トナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成する工程を有する画像形成方法であり、

該静電荷像担持体は、25%、湿度50%の環境下でビックアース四角錐ダイヤモンド圧子を用いた硬度試験において、荷重5mNで押し込んだ時の弾性変形率が30%以上45%以下であり、

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナー粒子と、無機微粉体及び有機微粉体とを含み、

該磁性トナーは、下記式(1)

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

から得られる圧縮率が30%以下であり、

該有機微粉体が個数平均粒径(D1)0.05μm以上1.00μm以下の樹脂粒子であり、

該樹脂粒子の該磁性トナー粒子からの遊離率が3質量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

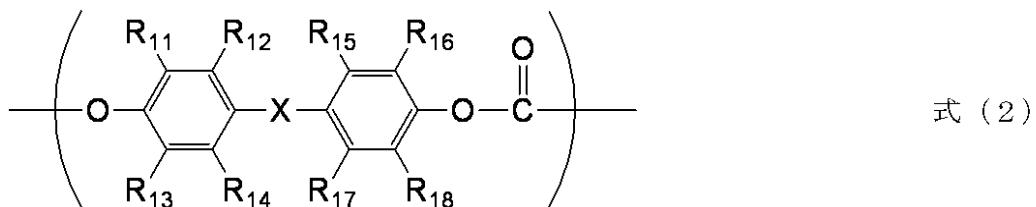
【請求項 2】

該静電荷像担持体が、その表面層が下記式(2)

10

20

【化1】



(式(2)中、Xは単結合、-O-、-S-又は置換もしくは無置換のアルキリデン基を示す。R₁₁～R₁₈は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を示す。) 10
で示され、且つ重量平均分子量(M_w)が7.5×10³以上2.0×10⁴以下である構成単位を有するポリカーボネート樹脂を5質量%以上30質量%以下含有する感光体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】

該磁性トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyが下記式(3)及び(4)

$$800 \quad TE_{10} \quad 1400 \quad \text{式 (3)}$$

$$TE_{10} / TE_{100} \quad 1.60 \quad \text{式 (4)}$$

(TE₁₀；搅拌速度が10回転の時のTotal Energy、TE₁₀₀；搅拌速度が100回転の時のTotal Energy) 20

を満足することを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成方法。

【請求項4】

該樹脂粒子のBET法で測定される比表面積が10m²/g以上80m²/g以下であり、重量平均分子量(M_w)が5万以上100万以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】

該磁性トナーは、磁場79.6kA/mで着磁されたときの残留磁化が3.0Am²/kg以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】

該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が懸濁重合法で製造されたトナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。 30

【請求項7】

該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が熱処理による表面改質工程を含む粉碎法により製造されたことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】

静電荷像担持体、及び、磁性トナーを有する現像容器を有するプロセスカートリッジであり、

該静電荷像担持体は、25%、湿度50%の環境下でピッカース四角錐ダイヤモンド圧子を用いて硬度を試験した時、荷重5mNで押し込んだ時の弾性変形率が30%以上45%以下であり、 40

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナー粒子と、無機微粉体及び有機微粉体とを含み、

該磁性トナーは、下記式(1)

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

から得られる圧縮率が30%以下であり、

該有機微粉体が個数平均粒径(D1)0.05μm以上1.00μm以下の樹脂粒子であり、

該樹脂粒子の該磁性トナー粒子からの遊離率が3質量%以下であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法又はトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられるトナー及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】**【0002】**

電子写真法を用いた機器は常温・常湿のオフィスで使用される以外に、東南アジア、インド等の地域においては高温・多湿の環境で使用されるなど、使用環境も多様になってきている。この様な環境においては、プリント時に発生する紙粉、オゾン等により形成される低電気抵抗物質によって静電荷像担持体である感光体表面の潜像が著しく損なわれるという現象（以下「画像流れ」と称す）が生じ易い。特に帯電部材を感光体に接触させて帯電させる接触帯電方法においては、従来の非接触型の帯電装置に比べて感光体表面の変化、酸化劣化を生じやすく、帯電の際に生じる放電生成物が感光体表面上に付着しやすい傾向にあるため画像流れが生じやすい。

10

【0003】

画像流れを防止する手段として、感光体の表面層に2種の異なる分子量を有するポリカーボネート樹脂を含有させ、電子写真感光体の劣化した表面層を付着物とともに除去する事が記載されている（特許文献1）。しかしながら接触帯電方法を採用した場合、感光体の表面粗さが増大し、電位変動が大きくなったり、更には以下に述べるクリーニング工程での弊害が見られやすくなる。

20

【0004】

クリーニング手段としては、簡単で且つ小型な構成であり、またコスト面からも有利であることから、ゴム弾性材から成るクリーニングブレードを感光体表面に圧接させた構成のブレードクリーニング手段が一般的に用いられている。このブレードクリーニング手段はコストパフォーマンスに優れる反面、感光体表面に対してクリーニングブレードを強く圧接させ摩擦する構成のため、感光体融着を発生し易い。更にはクリーニングブレードと感光体表面との僅かな隙間からトナーがすり抜けの現象であるクリーニング不良を発生し易い。感光体の表面層が削られるようになると、表面粗さが増大する事で、クリーニング不良が顕著に見られやすくなる。

【0005】

30

また画像流れを防止する手段としてトナー処方からの検討もいくつか試まれている。トナーに添加する外添剤の種類を適正化する検討（特許文献2乃至4）、外添剤の付着状態を制御する検討（特許文献5）、特定の表面層を有する感光体に特定の外添剤を組み合わせる検討（特許文献6）などが行われている。しかし、これら的方法では研磨粒子の硬度が一定でないために感光体を不均一に削ってしまう。それにより研磨部分と未研磨部分とで感光体とクリーニングブレード間の摩擦係数が異なることにより、ブレードのめくれ、トナー粒子のすり抜けといったクリーニング不良が発生しやすいという傾向があった。更には研磨粒子の粒径が大きく、粒度分布もブロードな場合、感光体表面を均一に研磨するには、トナーに多量に添加する必要があるが、多量に添加すると現像特性（特に飛散や反転カブリ、研磨粒子の蓄積）への問題が発生しやすい等の弊害も大きかった。更には削られた感光体に起因する成分及び遊離した外添剤がクリーニングブレード部に滞留・蓄積し、放置された後にクリーニング部をすり抜け、帯電部材を汚染することで発生する画像スジ（以下「帯電スジ」と称す）が顕在化する。

40

【0006】

【特許文献1】特開昭62-160458号公報

【特許文献2】特開昭60-032060号公報

【特許文献3】特開平10-010770号公報

【特許文献4】特開平10-301320号公報

【特許文献5】特開平06-273974号公報

【特許文献6】特開平07-181724号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、高温・高湿環境において、画像流れの発生しない磁性トナー及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0008】

また、本発明の目的は、環境によらず帯電スジの発生しない磁性トナー及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0009】

また、本発明の目的は、環境によらずクリーニング不良を発生しない磁性トナー及びプロセスカートリッジを提供することにある。 10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、特定の表面層を有する感光体に対して、磁性トナーの圧縮率を規定するとともに、粒径及び磁性トナー粒子からの遊離率を制御した樹脂粒子を磁性トナー粒子に添加することで、画像流れ及び帯電スジを発生せず、安定したクリーニング特性を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち本発明は、以下の構成のいずれかによって達成される。

【0012】

(1) 静電荷像を担持するための静電荷像担持体を、該静電潜像担持体に接触配置した帯電部材によって帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、トナー担持体に担持された磁性トナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成する工程を有する画像形成方法であり、

該静電荷像担持体は、25、湿度50%の環境下でピッカース四角錐ダイヤモンド圧子を用いた硬度試験において、荷重5mNで押し込んだ時の弾性変形率が30%以上45%以下であり、

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナー粒子と、無機微粉体及び有機微粉体とを含み、

該磁性トナーは、下記式(1)

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

から得られる圧縮率が30%以下であり、

該有機微粉体が個数平均粒径(D1)0.05μm以上1.00μm以下の樹脂粒子であり、

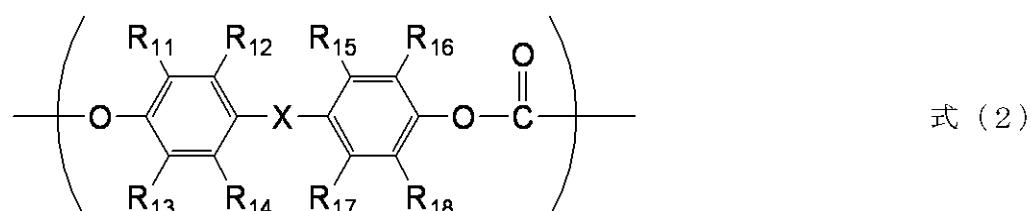
該樹脂粒子の該磁性トナー粒子からの遊離率が3質量%以下であることを特徴とする画像形成方法

【0013】

(2) 該静電荷像担持体が、その表面層が下記式(2)

【0014】

【化1】



(式(2)中、Xは単結合、-O-、-S-又は置換もしくは無置換のアルキリデン基を示す。R11～R18は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

10

20

30

40

50

で示され、且つ重量平均分子量 (M_w) が 7.5×10^3 以上 2.0×10^4 以下である構成単位を有するポリカーボネート樹脂を 5 質量 % 以上 30 質量 % 以下含有する感光体であることを特徴とする (1) に記載の画像形成方法。

【0015】

(3) 該磁性トナーの粉体流動性測定装置において測定された Total Energy が下記式 (3) 及び (4)

$$800 \quad TE_{10} \quad 1400 \quad \text{式 (3)}$$

$$TE_{10} / TE_{100} \quad 1.60 \quad \text{式 (4)}$$

(TE_{10} ; 揚拌速度が 10 回転の時の Total Energy, TE_{100} ; 揚拌速度が 100 回転の時の Total Energy)

を満足することを特徴とする (1) または (2) に記載の画像形成方法。

【0016】

(4) 該樹脂粒子の BET 法で測定される比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、重量平均分子量 (M_w) が 5 万以上 100 万以下であることを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0017】

(5) 該磁性トナーは、磁場 79.6 kA/m で着磁されたときの残留磁化が $3.0 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以下であることを特徴とする (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0019】

(6) 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が懸濁重合法で製造されたトナー粒子であることを特徴とする (1) 乃至 (5) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0020】

(7) 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が熱処理による表面改質工程を含む粉碎法により製造されたことを特徴とする (1) 乃至 (5) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0021】

(8) 静電荷像担持体、及び、磁性トナーを有する現像容器を有するプロセスカートリッジであり、

該静電荷像担持体は、25%、湿度 50% の環境下でビックアース四角錐ダイヤモンド圧子を用いて硬度を試験した時、荷重 5 mN で押し込んだ時の弾性変形率が 30% 以上 45% 以下であり、

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナー粒子と、無機微粉体及び有機微粉体とを含み、

該磁性トナーは、下記式 (1)

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

から得られる圧縮率が 30% 以下であり、

該有機微粉体が個数平均粒径 (D1) $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下の樹脂粒子であり、

該樹脂粒子の該磁性トナー粒子からの遊離率が 3 質量 % 以下であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、接触帯電工程を有する画像形成方法においても、特定の表面層を有する感光体に対して、磁性トナーの圧縮率を規定するとともに、粒径及び磁性トナー粒子からの遊離率を制御した樹脂粒子を磁性トナー粒子に添加することで、画像流れ及び帯電スジを発生せず、安定したクリーニング特性を発揮することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0024】

10

20

30

40

50

静電荷像担持体たる感光体の弾性変形率を低下させ、表面層を除去しやすくすることで画像流れをある程度改良することはできる。しかしながら感光体の削れに伴う表面粗さの増加、クリーニングブレード部で増加する感光体表面層の削れ粉及び転写工程で感光体上に残留したトナーなどの影響により、クリーニング性を不安定化しやすくなる。本発明者らが鋭意検討した結果、磁性トナーの圧縮率及び外添剤の種類及び付着状態を制御することで、クリーニングブレード部の挙動を安定化させることができるとの知見を得、本発明に至った。

【0025】

まず本発明において、磁性トナーの圧縮率は下記式(1)から求められる。

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

10

【0026】

この圧縮率はトナーの見掛け密度及びタップ密度から計算される値であり、見掛け密度とタップ密度の変化率を表す。クリーニングブレード近傍における残留トナーのブレードへの押圧状態は、環境変化、転写残量等に対応して変動する。特に円形度を高めた磁性トナーの場合、クリーニングブレード部からのすり抜けが発生しやすく、帯電部材汚染及びクリーニング不良という問題が発生しやすくなる。磁性トナーの圧縮率は、このような変動に対してのクリーニングブレード部での磁性トナーの安定性を図る指標となるものである。

【0027】

本発明において、磁性トナーの圧縮率を30%以下とする必要がある。圧縮率が30%より大きくなると、使用環境の変化に応じてクリーニングブレード近傍での磁性トナーの流動性変化が大きくなる。このため弾性変形率が低い感光体と組み合わせた場合、表面層の削れ粉などの影響により、クリーニングブレード部からのすり抜けを発生しやすくなり、クリーニング性及び帯電部材汚染が発生する。

20

【0028】

さらに本発明において、磁性トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyが下記式(3)及び(4)を満足することが好ましい。

$$800 \quad TE_{10} \quad 1400 \quad \text{式(3)}$$

$$TE_{10} / TE_{100} \quad 1.60 \quad \text{式(4)}$$

(TE_{10} ; 揹拌速度が10回転の時のTotal Energy, TE_{100} ; 揹拌速度が100回転の時のTotal Energy)

30

【0029】

この粉体流動性測定装置においては、従来の凝集度などで測定される数値とは異なり、攪拌速度を変化させたときのtotal Energyを測定することが可能となる。本発明者らが検討した結果、このtotal Energyの値及び変化率がクリーニングブレード部でのトナー挙動と相関があることが見出された。

【0030】

これは攪拌速度、つまりは粉体の流速変化に対してトナー間凝集力がどのように変化しているかを推察することができると考えられる。低速から高速までの流速変動に対して、total Energyが低く且つ変化率が小さいということは、トナー間凝集力が低いレベルで安定化していることに対応する。特に弾性変形率の低い感光体において、感光体表面層が削れることにより表面粗さが変化した場合でも、感光体とクリーニングブレード間で残留トナーの挙動を安定化させるためにはこのトナー間凝集力をできるだけ低減させる必要がある。このトナー間凝集力を図る上で粉体流動性測定装置での測定が有効であると考えられる。

40

【0031】

これら、トナーの圧縮率及び粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyを制御する方法の例としては、下記の(A)乃至(D)の方法が挙げられる。これらの方法は、単独で行ってもよいが、複数を組み合わせることによって達成しても良い。

50

(A) 磁性トナーの形状(平均円形度)及び表面平滑性を高め、トナー粒子間の接触面積を減少させる方法

(B) 磁性トナーの粒度分布を適正化し、微粉及び粗粉量を適正化してパッキング性を制御する方法

(C) 磁性トナー表面に表面エネルギー/疎水性/粒径などを適正化した有機及びまたは無機微粒子層を複数種付着させる方法

(D) 磁性トナーの磁気特性を適正化し、磁気凝集性を低減させる方法

【0032】

本発明の磁性トナーは、磁性トナー粒子に対して有機微粉体として個数平均粒径(D1)0.05μm以上1.00μm以下である樹脂粒子を含有し、更には磁性トナー粒子からの樹脂粒子の遊離率が3質量%以下となるように調整したものである。この樹脂粒子を添加する効果の一つとして、磁性トナー及び感光体間での付着力低減がある。圧縮率を制御した磁性トナーに、感光体への付着力低減効果に優れる樹脂粒子を添加することにより、連続使用に伴い表面粗さが増した感光体表面に対してもクリーニング部からのすり抜けを抑制可能となる。さらに、この樹脂粒子が磁性トナー粒子に固着した状態で存在することにより、クリーニングブレード部において安定したトナー層(以下阻止層と称す)を形成しやすくなる。この安定した阻止層の形成により、感光体の削れ粉が増加した状態でも帯電部材汚染を防ぐことが可能となる。

【0033】

本発明において、樹脂粒子の平均粒径は0.05μm以上1.00μm以下である。平均粒径が0.05μm未満の場合、磁性トナー粒子と感光体や感光体に接触配置した帯電部材(典型的には帯電ローラ)との間で付着力を低減する効果が低くなるため本発明の効果を得られない。また1.00μm超となると、付着力低減の効果を得るためにには多量に添加する必要があり、このような場合には現像性や定着性などの弊害が起こりやすい。また磁性トナー粒子からの遊離率も高くなりやすく、遊離した樹脂粒子の影響などにより磁性トナーの帯電特性が変化する等の弊害も起こる。同様の理由により樹脂粒子のBET法で測定される比表面積は10m²/g以上80m²/g以下であることが好ましい。

【0034】

該樹脂粒子は磁性トナー100質量部に対し、0.01乃至1.00質量部使用するのが良い。0.01質量部以下となると本発明の効果が得られなくなり、1.00質量部以上となると現像性や定着性への弊害などが起こりやすくなる。

【0035】

本発明に用いられる樹脂粒子を構成するモノマーは特に限定されるものではないが、トナーの帯電量等を考慮し選択する必要がある。本発明に用いることのできる付加重合性を有するモノマーの具体例として次の各モノマーを挙げることができる。

【0036】

例えば、スチレン及びその誘導体、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンの如きハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等が挙げられる。

【0037】

また、付加重合性不飽和カルボン酸類、即ちアクリル酸、メタクリル酸、-エチルアクリル酸、クロトン酸、-メチルクロトン酸、-エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸の如き付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、又はマレイイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸の如き付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0038】

また、前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルア

10

20

30

40

50

ルコール、アルコキシアルキルアルコール、アラルキルアルコール、アルケニルアルコールの如きアルコールとのエステル化物等が挙げられる。そして、上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールの如きアルキルアルコール；これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコキシアルキルアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールの如きアラルキルアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられる。

【0039】

また、前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミド及びニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンの如き脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1,2-ジクロルエチレン、1,2-ジブロムエチレン、1,2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンの如きハロゲン化脂肪族オレフィン；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、3-メチル-2,4-ヘキサジエンの如き共役ジエン系脂肪族ジオレフィンが挙げられる。

【0040】

更に酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物が挙げられる。

【0041】

また、本発明に用いられる樹脂粒子の製造方法としては、スプレードライ法、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、機械粉碎法など、球形微粒子を製造できる方法ならどの方法でも用いることができる。この中で特に適しているものとして、残存乳化剤が皆無である為、トナーの帶電性を阻害せず比電気抵抗の環境変動が少ないソープフリー重合法が挙げられるが特に限定されるものではない。

【0042】

樹脂粒子は、必要に応じて粒子表面処理を施してもよい。表面処理の方法としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、金、銀等の金属を蒸着法やメッキ法で表面処理する方法、又は上記金属や磁性体、導電性酸化亜鉛等の金属酸化物などをイオン吸着や、外添などにより固定させる方法、顔料又は染料、さらには重合体樹脂等々摩擦帶電可能な有機化合物をコーティングや外添などにより担持させても良い。

【0043】

また、本発明に用いる樹脂粒子の分子量分布は、重量平均分子量（M_w）が5万以上100万以下の範囲にある必要があり、好ましくは2万以上80万以下の範囲にあるのが良い。重量平均分子量（M_w）が100万より大きい場合は、磁性トナーの定着性に悪影響を与える。また5万よりも小さい場合には、磁性トナーに埋め込まれやすくなり、長期使用において本発明の効果が得られなくなる。

【0044】

本発明に用いる樹脂粒子は必要に応じて、複数の種類を併用することができる。

【0045】

本発明において、樹脂粒子の磁性トナー粒子からの遊離率は3質量%以下である。遊離率が3質量%より大きくなると、遊離した樹脂粒子による帶電部材および現像剤担持体を汚染することによる画像濃度の低下などを発生しやすくなる。また磁性トナーに含まれる樹脂粒子の割合が低下し、クリーニングブレード部で安定した阻止層を形成できなくなり、クリーニング不良などの問題を発生する。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明において、樹脂粒子の磁性トナーからの遊離率はトナー製造時の外添条件等で調整する事が可能である。具体的には、無機微粉体などの他の外添剤に対してあらかじめ添加・混合し、このときの混合条件を調整することで、磁性トナー粒子からの遊離率を低く制御することが可能となる。

【0047】

本発明では、トナーの平均円形度が0.950以上1.000以下であり、好ましくは0.960以上である。これは一つには磁性トナーにおいて、平均円形度が高いことでトナー間凝集力を低減しやすくなり、本発明の圧縮度を調整しやすいものである。

【0048】

また、本発明のトナーは、重量平均粒径(D4)が4.0μm以上9.0μm以下であることが好ましい。

10

【0049】

トナーの重量平均粒径(D4)が9.0μmを超えるような場合、微小ドット画像の再現性が低下する。一方、トナーの重量平均粒径(D4)が4.0μmより小さい場合には、トナーの比表面積が増大し、トナー間凝集力が高くなりすぎるために、クリーニング不良等が発生しやすくなる。本発明のトナーにおいて帯電安定性や流動性の改善等の効果がより顕著に現れるのは、重量平均粒径(D4)が4.0以上9.0μm以下の場合であり、さらに、より一層の高画質化という点では5.0以上8.0μm以下が好ましい。

【0050】

本発明の磁性トナーは重量平均粒径(D4)と個数平均粒径(D1)の比が1.25以下であることが好ましい。1.25より大きくなる、つまりは粒度分布がブロードになると、圧縮率を制御することが難しくなる。また磁性トナー粒子に固着している樹脂粒子の割合も不均一化することで、クリーニング部でのすり抜けや帯電部材汚染を発生しやすくなる。

20

【0051】

本発明において、更に磁性トナーの磁気特性を制御することで効果を得られやすくなる。磁場79.6kA/mで着磁したときの残留磁化を3.0Am²/kg以下とすることで、トナーの磁気凝集性を低下することが可能となり、圧縮率を適正化しやすい。

【0052】

次に本発明におけるトナーの製造方法を説明する。

30

【0053】

本発明のトナーは、公知のいずれの方法によっても製造することが可能である。この中で、分散重合法、会合凝集法、懸濁重合法など湿式媒体中でトナーを製造する重合法は、トナー形状及び表面性を制御しやすく、本発明のトナー物性を得やすいため好ましい。特に懸濁重合法は特に好ましい。

【0054】

製造法の一例として懸濁重合法によるトナーの製造について説明する。懸濁重合法では重合性单量体中に、磁性酸化鉄、着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤等のトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散させる。こうして得られた单量体系(单量体組成物)を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性单量体に他の添加剤を添加する時に同時に加えて良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性单量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

40

【0055】

造粒後は通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

50

【0056】

懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与える難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛の如き磷酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物が挙げられる。

【0057】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができ。例えば磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性单量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。但し、この塩化ナトリウム塩は重合反応終期に残存重合性单量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことができる。

【0058】

これらの無機分散剤は、重合性单量体 100 質量部に対して、0.2 乃至 2.0 質量部を単独でまたは 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

【0059】

また微粒化されたトナーを目的とする場合には、0.001 乃至 0.1 質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0060】

界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムが挙げられる。

【0061】

前記重合工程においては、重合温度は 40 以上、一般には 50 乃至 90 の温度に設定して重合を行うことが好ましい。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性单量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を 90 乃至 150 にまで上げることは可能である。

【0062】

本発明においては、磁性トナーの形状及び表面平滑性を制御するために、得られたトナー粒子を含む重合体分散液に水蒸気を導入することで調整することが好ましい。

【0063】

本発明に使用される重合性单量体を構成する重合性单量体としては以下のものが挙げられる。

【0064】

重合性单量体としては、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-エチルスチレンの如きスチレン系单量体；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n-プロピル、アクリル酸n-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如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリ

10

20

30

40

50

ル酸n-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如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。

【0065】

これらの重合性单量体は単独または混合して使用し得る。上述の重合性单量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの重合性单量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0066】

本発明のトナーを重合法で製造する際には、重合反応時に半減期0.5乃至30時間である重合開始剤を、重合性单量体の0.5乃至20質量%の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量1万乃至10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

10

【0067】

本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性单量体の0.001乃至1.5質量%である。

【0068】

本発明のトナーで使用される磁性体としては、従来公知の磁性材料が用いられる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属あるいはこれらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金；及びこれらの混合物等が挙げられる。

30

【0069】

具体的には、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($-Fe_2O_3$)、酸化鉄亜鉛($ZnFe_2O_4$)、酸化鉄イットリウム($Y_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄カドミニウム($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛($PbFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄ニッケル($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム($NdFe_2O_3$)、酸化鉄バリウム($BaFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄マグネシウム($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン($LaFeO_3$)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。本発明では磁性材料として、少なくとも磁性酸化鉄を含有し、必要に応じて一種又は二種以上の他の金属を任意に選択して使用することが可能である。

40

【0070】

このような磁性酸化鉄は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2乃至30m²/g、特に3乃至28m²/gであり、更にモース硬度が5乃至7のものが好ましい。

【0071】

また、磁性酸化鉄の形状としては、8面体、6面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球状、不定形の如き異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。こういった形状は、SEMなどによって確認することができる。

【0072】

磁性酸化鉄の粒度としては、0.03μm以上の粒径を有する粒子を対象とした粒度の

50

測定において、個数平均粒径が 0.1 乃至 0.3 μm であり、かつ 0.03 乃至 0.1 μm の粒子が 40 個数 % 以下であることが好ましい。

【0073】

個数平均粒径が 0.1 μm 未満の磁性酸化鉄を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなったりするなど、一般的に好ましいものではない。また、磁性酸化鉄の表面積が増大するために分散性が低下し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性酸化鉄の着色剤としての効果が弱くなり、画像の濃度が不足することもあり、好ましいものではない。

【0074】

一方、磁性酸化鉄の個数平均粒径が 0.3 μm を超えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まつたり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まつたり、分散物の沈降安定性などが低下するため好ましくない。

【0075】

またトナー中において、該磁性酸化鉄の 0.1 μm 以下の粒子が 40 個数 % を超えると、磁性酸化鉄微粒子の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中に凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電性を損なつたり、着色力が低下したりする可能性が高まるため 40 個数 % 以下であることが好ましい。さらに 30 個数 % 以下とすると、その傾向はより小さくなるため好ましい。

【0076】

なお 0.03 μm 未満の磁性酸化鉄は、粒子径が小さいことに起因してトナー製造時に受ける応力が小さいため、トナー粒子の表面へ出る確率が低くなる。さらに、仮に粒子表面に露出してもリーケサイトとして作用することはほとんど無く実質上問題とならない。そのため、本発明では、0.03 μm 以上の粒子に注目し、その個数 % を定義するものである。

【0077】

また、本発明においては、磁性酸化鉄微粒子中の 0.3 μm 以上の粒子が 10 個数 % 以下であることが好ましい。10 個数 % を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向になることに加え、同じ使用量であっても個数的に少ないためにトナー粒子表面の近傍まで存在させること及び各トナー粒子に均一個数を含有させることが確率的に難しくなり、好ましくない。より好ましくは 5 個数 % 以下とするのが良い。

【0078】

これらの磁性酸化鉄の 79.6 kA/m (1 k エルステッド) 印加での磁気特性は、抗磁力が 1.5 kA/m 乃至 12 kA/m 、飽和磁化が 30 乃至 120 Am^2/kg (好ましくは 40 乃至 80 Am^2/kg)、残留磁化が 1 乃至 10 Am^2/kg のものが好ましい。なお磁性体の磁気特性は、25°、外部磁場 79.6 kA/m の条件下において振動型磁力計、例えば VSM-P-1-10 (東英工業社製) を用いて測定することができる。

【0079】

本発明においては、磁性トナーの 79.6 kA/m (1 k エルステッド) 印加での残留磁化が 3.0 Am^2/kg 以下となるように磁性体の磁気特性及び添加量を調整することが好ましい。

【0080】

本発明のトナーを重合法に適用する場合には、磁性体として使用される磁性酸化鉄微粒子は、疎水化処理されたものであることが好ましい。この疎水化処理を調整することで、磁性酸化鉄のトナー中の存在状態を厳密にコントロールできる。

【0081】

磁性酸化鉄表面をカップリング剤等で処理する方法としては、乾式処理と湿式処理の二つがある。本発明ではどちらの方法で行っても良いが、水系媒体中での湿式処理方法は、気相中での乾式処理に比べ、酸化鉄粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による

10

20

30

40

50

磁性酸化鉄間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄はほぼ一次粒子の状態でカップリング剤による表面処理されるようになるため好ましい。

【0082】

本発明において磁性酸化鉄の表面処理に使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式 (A)



[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、メタクリル基、フェニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す。]

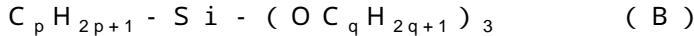
10

で示されるものである。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、

-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、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、イソブチルトリメトキシシラン、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を挙げることができる。

【0083】

特に、式 (B)



[式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す]

20

で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して磁性酸化鉄表面を疎水化処理するのが良い。

【0084】

上記式におけるpが2より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難となることがある。またpが20より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄を十分に分散させることが困難となることがある。また、qが3より大きいと、シランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなることがある。

【0085】

よって、式中のpが2乃至20の整数(より好ましくは、3乃至15の整数)を示し、qが1乃至3の整数(より好ましくは、1又は2の整数)を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが好ましい。その処理量は処理前の磁性酸化鉄微粒子100質量部に対して、0.05乃至20質量部、好ましくは0.1乃至10質量部とするのが良い。

30

【0086】

本発明において、磁性酸化鉄の疎水性を制御する方法として、上記のカップリング剤のpが異なる2種類以上のシランカップリング剤で処理する方法が挙げられる。このカップリング剤の種類及び処理量の割合を適宜調整することで、疎水化処理の程度に分布を有する磁性酸化鉄を得ることが可能となる。

【0087】

40

磁性酸化鉄の表面処理として水系媒体中でカップリング剤により処理するには、水系媒体中で適量の磁性酸化鉄及びカップリング剤を攪拌する方法が挙げられる。

【0088】

水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1乃至5質量%添加するのが良い。pH調整剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられる。

【0089】

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機(具体的には、アトライター、TKホモミキサ

50

一の如き高剪断力混合装置)で、酸化鉄微粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分におこなうのが良い。

【0090】

こうして得られる磁性酸化鉄は表面が均一に疎水化処理されているため、重合性単量体組成物中における分散性が非常に良好であり、磁性酸化鉄の含有率が揃ったトナー母粒子を得ることができるようになる。

【0091】

本発明のトナーに用いられる磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。

【0092】

硫酸第一鉄水溶液などの第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上(好ましくはpH8乃至10)に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行ない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

10

【0093】

次に、種晶を含むスラリー状の液に、前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至10に維持しつつ空気を吹込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌する。カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解碎することで疎水化処理磁性酸化鉄が得られる。あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。

20

【0094】

いずれにせよ、水溶液中で生成した未処理の磁性酸化鉄を、乾燥工程を経る前の含水スラリーの状態で疎水化することが好ましい。これは、未処理の磁性酸化鉄をそのまま乾燥してしまうと粒子同士の凝集による合一が避けられず、こういった凝集状態の粉末にたとえ湿式疎水化処理を行っても均一な疎水化処理が難しいためである。

30

【0095】

磁性酸化鉄微の製造の際に第一鉄塩水溶液に用いる第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、硫酸第一鉄以外には更に塩化鉄等が可能である。

【0096】

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法では一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5乃至2mol/リットルの硫酸第一鉄水溶液が用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。また、反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0097】

本発明においては、このようにして製造された疎水性磁性酸化鉄を使用することが好ましい。

40

【0098】

本発明のトナーに用いる磁性酸化鉄は、結着樹脂100質量部に対して、10乃至200質量部用いることが好ましく、より好ましくは20乃至180質量部、更に好ましくは40乃至160質量部である。磁性酸化鉄の配合量が10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を超えると、トナー担持体への磁力による保持が強まり現像性が低下したり、個々のトナー粒子への磁性酸化鉄の均一な分散が難しくなったりするだけでなく、定着性が低下してしまうことがある。

【0099】

50

本発明では、重合性単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。その使用量としては、重合性単量体 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部が好ましい。使用量が 1 質量部未満では添加効果が小さく、一方 20 質量部を超えて使用された場合には、重合トナーの種々の物性設計が難しくなってしまう。またこれら極性官能基を含む高分子重合体としては、平均分子量が 3000 以上のものが好ましく用いられる。分子量 3000 未満、特に 2000 以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起こり易くなり好ましくない。また、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。
10

【0100】

本発明のトナーは、重合性単量体に添加する樹脂としてポリエステル樹脂を添加することが好ましい。
20

【0101】

次に本発明のトナーを粉碎法によって製造する場合について説明する。

【0102】

接着樹脂、磁性体、及び必要に応じて他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化し、その後、固化物を粉碎し、粉碎物を分級することによりトナー母粒子を得る方法が好ましい。このトナー母粒子と外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により必要に応じて十分混合することにより得ることができる。

【0103】

また本発明のトナーを製造するに当たって、分級はトナー母粒子生成後の任意の時期に行うことができ、例えば外添剤との混合後に分級を行っても良い。
30

【0104】

以下にトナー製造用装置として一般的に使用できる装置の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。表 1 にはトナー製造用粉碎装置の例を、表 2 にはトナー製造用分級装置の例を、表 3 にはトナー製造用篩装置の例を、表 4 にはトナー製造用混合装置の例を、表 5 にはトナー製造用混練装置の例を、それぞれ挙げる。

【0105】

【表1】

トナー製造用粉碎装置例

| 装置名称 | 製造メーカー |
|--------------|-------------|
| カウンタージェットミル | ホカワミクロン |
| ミクロンジェット | ホカワミクロン |
| IDS型ミル | 日本ニューマチック工業 |
| PJMジエット粉碎機 | 日本ニューマチック工業 |
| クロスジエットミル | 栗本鉄工所 |
| ウルマックス | 日曹エンジニアリング |
| SKJエット・オー・ミル | セイシン企業 |
| クリプトン | 川崎重工業 |
| ターボミル | ターボ工業 |
| イナマイサ | ホカワミクロン |

10

【0106】

【表2】

トナー製造用分級装置例

| 装置名称 | 製造メーカー |
|------------------|-------------|
| クラッシュール | セイシン企業 |
| マイクロンクラッシュファイサー | セイシン企業 |
| スペティッククラッシュファイサー | セイシン企業 |
| ターボクラッシュファイサー | 日清エンジニアリング |
| ミクロンセパレータ | ホカワミクロン |
| ターボブレックス(ATP) | ホカワミクロン |
| TSPセパレータ | ホカワミクロン |
| エルボージェット | 日鉄鉱業 |
| ディスパージョンセパレータ | 日本ニューマチック工業 |
| YMマイクロカット | 安川商事 |

20

30

【0107】

【表3】

トナー製造用篩装置例

| 装置名称 | 製造メーカー |
|----------------|--------|
| ウルトラソニック | 晃栄産業 |
| レゾナーシーピ | 徳寿工作所 |
| ハイブリソニックスистем | ダルトン |
| ソニクリーン | 新東工業 |
| ジャイロシフター | 徳寿工作所 |
| 円形振動篩 | メーカー多数 |
| ターボスクリナー | ターボ工業 |
| ミクソシフター | 楳野産業 |

40

【0108】

【表4】

トナー製造用混合装置

| 装置名称 | 製造メーカー |
|------------|---------|
| ヘンシェルミキサ | 三井鉱山 |
| スーパーミキサ | カタタ |
| リボーナー | 大川原製作所 |
| ナタミキサー | ホリカミクロン |
| スパイラルピロミキサ | 太平洋機工 |
| レーティグミキサ | マツラー |
| タービュライザー | ホリカミクロン |
| サイクロミックス | ホリカミクロン |

10

【0109】

【表5】

トナー製造用混練装置例

| 装置名称 | 製造メーカー |
|------------|--------|
| KRCニーダー | 栗本鉄工所 |
| ブス・コ・ニーダー | Buss |
| TEM形押出機 | 東芝機械 |
| TEX2軸混練機 | 日本製鋼所 |
| PCM混練機 | 池貝鉄工所 |
| 3本ロールミル | 井上製作所 |
| ミシングロールミル | 井上製作所 |
| ニーダー | 井上製作所 |
| ニーダーワックス | 三井鉱山 |
| MS式加圧型ニーダー | 森山製作所 |
| ニダーラーダー | 森山製作所 |
| ハンハーリミキサー | 神戸製鋼所 |

20

30

【0110】

本発明においては、粉碎法で得られたトナーの圧縮率を制御するためには、得られた粒子を瞬間にトナー粒子表面に高温の熱風を吹きつけ、直後に冷風によってトナー粒子を冷却する装置を用いて磁性トナー粒子の形状及び表面改質を行なう方法が好ましい。このような手法の熱処理によって磁性トナー粒子の表面を改質することは、トナー粒子に過度の熱を加えることがないので原材料成分の変質を防ぎつつトナー粒子の表面改質を行うことができる。また、瞬時に冷却するのでトナー粒子同士が過度に合一して、表面改質前のトナー粒径から大きく変動してしまうことがないので、トナー生産工程においても表面改質後のトナーの物性を制御しやすい。このような装置としては、例えばメテオレインボー（日本ニューマチック工業社製）が挙げられる。

40

【0111】

本発明において、粉碎法で製造する場合に使用される結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分を含むハイブリッド樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられるが、特に限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。このうち特に、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂などが定着性などの点で好ましい。

【0112】

本発明に用いられるポリエステル樹脂、及びポリエステル樹脂成分のモノマーとしては

50

以下のものが挙げられる。

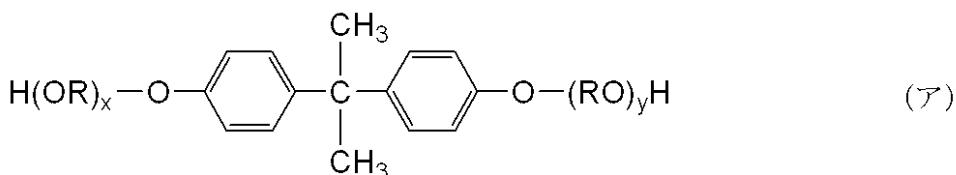
【0113】

アルコール成分としては、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(ア)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(イ)式で示されるジオール類が挙げられる。

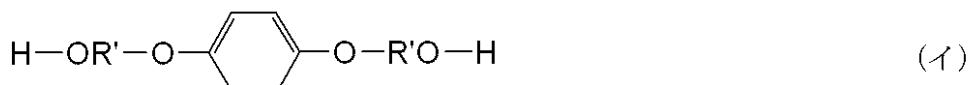
【0114】

【化2】

10



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2乃至10である。)



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 、又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ を示す。)

【0115】

また、全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6乃至18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

【0116】

またグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などの多価カルボン酸類等が挙げられる。

【0117】

スチレン-アクリル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては次のようなものが挙げられる。

【0118】

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-フェニルスチレン、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-t-e-r-t-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-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブ

30

40

50

タジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ工酸ビニルの如きビニルエステル類；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如き - 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、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、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如き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如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、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如き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、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0119】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き - 不飽和酸無水物；該 - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0120】

さらに、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0121】

また必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってよい。

【0122】

芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオ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、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば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#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

10

20

30

40

50

ロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0123】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、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、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；が挙げられる。

10

【0124】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量%に対して、0.01乃至10質量%(さらに好ましくは0.03乃至5質量%)用いることができる。

【0125】

これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0126】

本発明のスチレン-アクリル系樹脂を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾ-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルベンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-プロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイド、,,-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサンノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロビルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサンエイト、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があげられる。

20

【0127】

ポリエステル樹脂成分及びスチレン-アクリル系樹脂成分からなるハイブリッド樹脂を合成する場合、上述のポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分の両方と反応し得るモノマー成分を含むことが必要である。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちスチレン-アクリル系樹脂成分と反応し得るものとしては、例えばフマル酸、マ

40

50

レイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。スチレン-アクリル系樹脂成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0128】

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0129】

さらに本発明においては、必要に応じて離型剤を含有させることもできる。

10

【0130】

本発明のトナーに使用可能な離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の、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等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、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等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；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等の飽和脂肪酸ビスマミド類；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等の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等の芳香族系ビスマミド類；ステアリン酸カルシウム、フ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等の脂肪族金属塩（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等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が挙げられる。

20

【0131】

本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧化でラジカル重合し、又は低圧化でチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により分別したもの；が挙げられる。

30

【0132】

上記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、金属酸化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレン等のアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なくて小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキ

40

50

レンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

【0133】

本発明において離型剤は、離型剤を含有するトナー粒子を示差走査熱量計で測定したときに、得られるDSC曲線において50乃至90の領域に吸熱メインピークが現れるようにトナー粒子に含まれていることが、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の点で好ましい。DSC測定において吸熱が50未満の領域に存在すると、ワックス成分の染み出しが起こりやすくなり、保存性が悪化する。一方、吸熱が90を超えた領域に存在すると定着温度が高くなり低温オフセットが発生しやすくなるので好ましくない。さらに、水系媒体中で重合法により直接トナーを得る場合、吸熱領域の温度が高いと、多量に添加する場合、造粒中にワックス成分が析出する等の問題が生じるため好ましくない。

10

【0134】

上記吸熱ピーク温度は、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用い、ASTM D3418-82に準じて測定することができ、上記のピークが出現する温度は、融点やガラス転移点、及び重合度等を適切に調整された離型剤を用いることによって調整することが可能である。なお、上記DSC-7は、上記ピーク温度の他、結着樹脂のガラス転移点、軟化点、ワックスの融点等の、トナー粒子やトナー粒子材料の熱的物性を示す温度の測定に適用することができる。

【0135】

本発明において離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール(登録商標)330-P、550-P、660-P、TS-200(三洋化成工業社)、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P(三井化学社)、サゾールH1、H2、C80、C105、C77(シューマン・サゾール社)、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12(日本精鑑株式会社)、ユニリン(登録商標)350、425、550、700、ユニシッド(登録商標)、ユニシッド(登録商標)350、425、550、700(東洋ペトロライト社)、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス(株式会社セラリカNODAにて入手可能)等が挙げられる。

20

【0136】

本発明のトナーには、帯電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。

30

【0137】

さらに、直接重合法を用いてトナーを製造する場合には重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的でない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらの荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して0.5乃至10質量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明の画像形成方法に関わるトナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層圧規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

40

【0138】

より具体的には、負帯電用として、例えばS p i l o n B l a c k T R H、T-77、T-95(保土谷化学社)、B O N T R O N(登録商標)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89(オリエント化学社)がより好ましいものとして挙げられ、正帯電用として、例えばT P - 302、T P - 415(保土谷化学社)、B O N

50

TRON(登録商標)N-01、N-04、N-07、P-51(オリエント化学社)、コピーブルーPR(クラリアント社)が好ましいものとして挙げられる。

【0139】

本発明においては、磁性酸化鉄微粒子に着色剤としての機能を兼ねさせても良いが、磁性酸化鉄微粒子以外の他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色材料としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素を加えた合金、ヘマタイト、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック、フタロシアニンが挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。

10

【0140】

本発明のトナーは磁性トナー粒子に、上述の樹脂粒子以外に種々の材料を外添して用いられる。外添される材料としては、例えば無機微粉体等のようにトナーの流動性を向上させる流動性向上剤や、金属酸化物微粒子等のように磁性トナーの帯電性を調整するための導電性微粉体等の外添剤が挙げられる。

【0141】

上記流動性向上剤としては、磁性トナー粒子に外添することによりトナーの流動性を向上し得るもののが挙げられる。このような流動性向上剤としては、例えば湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ；これらをシリカカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施したシリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ；等が挙げられる。

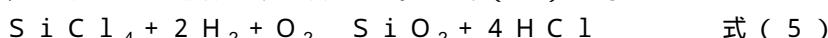
20

【0142】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上であることが好ましく、50m²/g以上であることがより好ましい。流動性向上剤は、流動性向上剤の種類によって異なるが、例えばトナー粒子100質量部に対して0.01乃至5質量部を配合することが好ましく、0.1乃至3質量部を配合することがより好ましい。

【0143】

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。このようなシリカは、例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のような式(5)で示されるものである。



30

【0144】

この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き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、本発明で流動性向上剤として利用されるシリカ微粉体はそれらも包含する。その粒径は、平均一次粒径として0.001乃至2μmの範囲内であることが好ましく、特に0.002乃至0.2μmの範囲内であることがより好ましい。

40

【0145】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下のような商品名で市販されているもの、すなわちAEROSIL(日本エアロジル社)130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84；Ca-O-SiL(CABOT Co.社)M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5；Wacker HDK N 20(WACKER-CHEMIE GmbH社)V15、N20E、T30、T40；D-C Fine Silica(ダウコーニングCO.社)；Franso1(Fransi1社)等が挙げられる。

【0146】

本発明では、上記シリカ微粉体は、疎水化処理されていることが好ましい。また上記シ

50

リカ微粉体は、メタノール滴定試験によって測定される疎水化度が30乃至80度の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが、トナーの濡れ性を制御する上で特に好ましい。なお上記疎水化度は、水中で攪拌されている所定量のシリカ微粉体にメタノールを滴下し、シリカ微粉体の沈降終了時におけるメタノール及び水の液状混合物中におけるメタノールの百分率として表される。シリカ微粉体の疎水化方法としては、例えばシリカ微粉体と反応し、又はシリカ微粒子に物理吸着する有機ケイ素化合物やシリコーンオイルでシリカ微粒子を化学的に処理する方法が挙げられる。より好ましくは、有機ケイ素化合物による疎水化処理である。ここで、上記有機ケイ素化合物としては、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、-クロルエチルトリクロルシラン、-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メルカブタン、トリメチルシリルメルカブタン、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、及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位においてSiに結合する水酸基を有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは一種あるいは二種以上の混合物で用いられる。

【0147】

シリカ微粉体の疎水化処理においては、上記有機ケイ素化合物の中でもさらに窒素原子を有するシランカップリング剤の一種又は二種以上を用いることが可能である。このような含窒素シランカップリング剤としては、例えばアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピル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、ジブロピ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、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、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- -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- -プロピルベンジルアミン等が挙げられる。

【0148】

なお本発明において、好ましい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(HMDS)が挙げられる。

【0149】

またシリカ微粉体の疎水化処理で好ましく使用されるシリコーンオイルとしては、25における粘度が0.5乃至10000mm²/s(センチストークス)であることが好ましく、1乃至1000mm²/sであることがより好ましく、10乃至200mm²/sであることがより一層好ましい。また、特に好ましいシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

【0150】

シリコーンオイルを用いるシリカ微粉体の表面疎水化処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法；適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解又は分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；が挙げられる。

【0151】

シリコーンオイルによってシリカ微粉体の表面疎水化処理を行う場合では、シリコーンオイルの処理後にシリカ微粉体を不活性ガス中で200以上(より好ましくは250

以上)に加熱し、表面のコートを安定化させることができがより好ましい。

【0152】

本発明においては、シリカ微粉体の表面疎水化処理に、前述したシランカップリング剤及びシリコーンオイルの両方を用いることが可能であり、このような表面疎水化処理方法としては、シリカ微粉体を予めシランカップリング剤で処理した後にシリコーンオイルで処理する方法、又はシリカ微粉体をシランカップリング剤とシリコーンオイルで同時に処理する方法等が挙げられる。

【0153】

さらに、本発明中のトナーには、必要に応じて流動性向上剤以外の外添剤を添加してもよい。

10

【0154】

更に他の添加剤、酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；ケーキング防止剤；または例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤を現像性向上剤として少量加えることもできる。これらの添加剤も、その表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0155】

上述の如き外添剤は、磁性トナー粒子100質量部に対して0.1乃至3質量部(好ましくは0.1乃至2質量部)使用するのが定着性及び帯電特性の点で好ましい。

【0156】

本発明に用いられる静電荷像担持体について説明する。

20

【0157】

本発明において静電荷像担持体の弾性変形率を調整することにより本発明のトナーと組み合わせた場合に、画像流れを生じず、長期間の使用においても安定したクリーニング性を有することが可能となる。

【0158】

弾性変形率は、微小硬さ測定装置フィシャースコープH100V(Fischer社製)を用いて25°、湿度50%の環境下で対面角136°のビックカース四角錐ダイヤモンド圧子に連続的に5mNの荷重をかけ、荷重下での押し込み深さを直読することにより測定した値である。具体的には、最終荷重5mNまで段階的に(各点0.1Sの保持時間で273点)測定する。フィシャースコープH100V(Fischer社製)の出力チャートの概略を図1に示す。図1中、縦軸は荷重F(mN)を、横軸は押し込み深さh(μm)を示す。

30

【0159】

弾性変形率は、圧子が膜に対して行った仕事量(エネルギー)、すなわち圧子の膜に対する荷重の増減によるエネルギーの変化より求めることができ、具体的には下記式(6)により求めることができる。

$$\text{弾性変形率} = W_e / W_t \quad \text{式(6)}$$

【0160】

上記式中、全仕事量W_t(nJ)は図1中のA-B-D-Aで囲まれる面積を示し、弾性変形仕事量W_e(nJ)はC-B-D-Cで囲まれる面積を示している。

40

【0161】

本発明において、表面層の弾性変形率は30%以上45%以下である。

【0162】

表面層の弾性変形率が30%を下回ると、繰り返し使用後の表面形状の変化が大きくなり、電子写真感光体を繰り返し使用していくと、表面層の粗さが大きくなりすぎ、電位変動が大きくなる事で画像濃度が変動しやすくなり、更にはクリーニング不良及び帯電スジ等が発生しやすい。

【0163】

弾性変形率が45%超の領域になると、逆に繰り返し使用後の表面形状の変化が小さくなり、表面層が削れにくくなることで画像流れが発生しやすくなる。

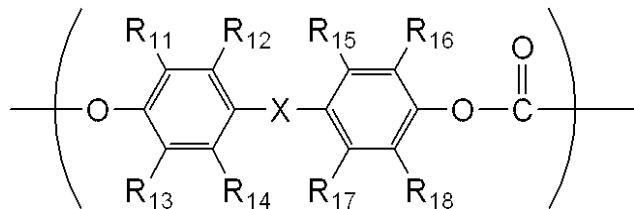
50

【0164】

本発明においては、該静電荷像担持体が、その表面層が下記式(2)

【0165】

【化3】



式(2)

10

(式(2)中、Xは単結合、-O-、-S-又は置換もしくは無置換のアルキリデン基を示す。R₁₁～R₁₈は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を示す。)で示されるポリカーボネート樹脂を含有することが、適度な摩耗性を付与できるため好ましい。具体的には最適な摩耗性を付与し、画像流れに対する効果を充分とするため、7.5×10³以上2.0×10⁴以下の重量平均分子量(M_w)を有する樹脂を5質量%以上30質量%以下含有することが好ましい。また、これらの樹脂の分散度としては、強度及び画像流れに対する充分な効果を奏するという点において好ましくは3.0以下、より好ましくは2.6以下であることが良い。ここでいう「分散度」とは、重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)で表わされる値である。

20

【0166】

なお、本発明のポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は、以下のようにして測定した。

【0167】

測定対象樹脂をテトラヒドロフラン中に入れ、数時間放置した後、振盪しながら測定対象樹脂とテトラヒドロフランとよく混合し(測定対象樹脂の合一体がなくなるまで混合)、さらに12時間以上静置した。その後、東ソー(株)製のサンプル処理フィルターマイショリディスクH-25-5を通過させたものをGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)用試料とした。次に、40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、溶媒としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、GPC用試料を10μl注入して、測定対象樹脂の重量平均分子量を測定した。カラムには、東ソー(株)製のカラムTSKgel SuperHM-Mを用いた。測定対象樹脂の重量平均分子量の測定にあたっては、測定対象樹脂が有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料には、アルドリッチ社製の単分散ポリスチレンの分子量が800乃至2000000のものを10点用いた。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いた。

30

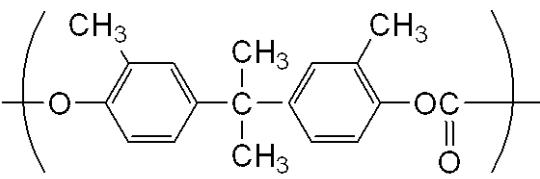
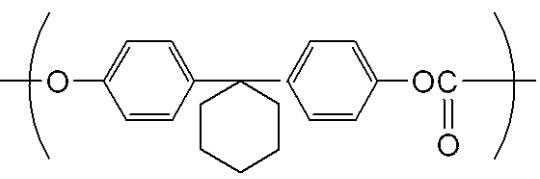
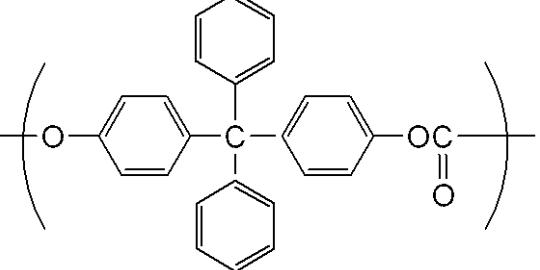
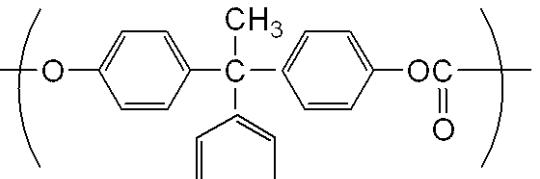
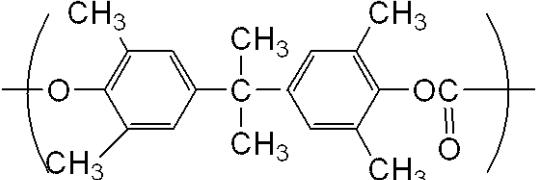
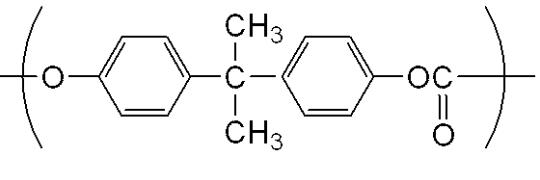
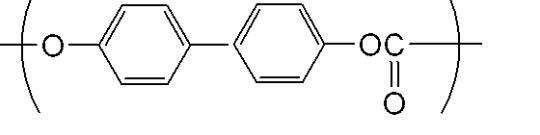
【0168】

本発明に用いられる式(2)で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂の構成単位の好ましい例を表6乃至9に示すが、これらに限られるものではない。

40

【0169】

【表6】

| | | |
|------------|--|----|
| 構成単位例(2)-1 |  | |
| 構成単位例(2)-2 |  | 10 |
| 構成単位例(2)-3 |  | 20 |
| 構成単位例(2)-4 |  | |
| 構成単位例(2)-5 |  | 30 |
| 構成単位例(2)-6 |  | |
| 構成単位例(2)-7 |  | 40 |

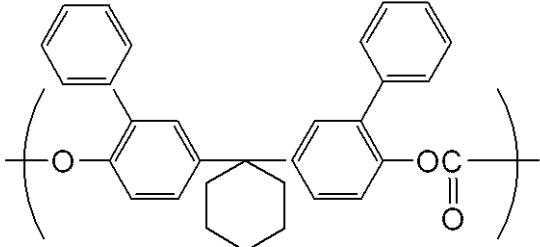
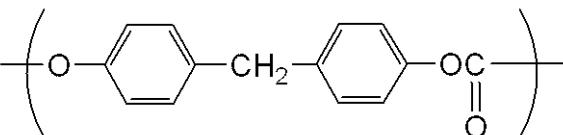
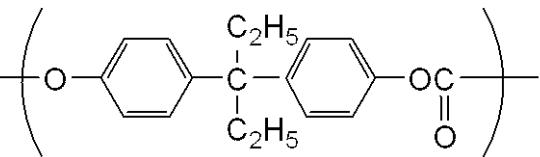
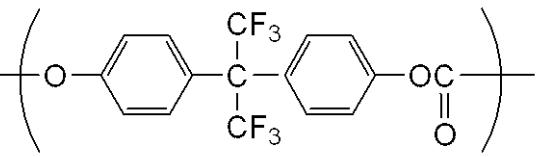
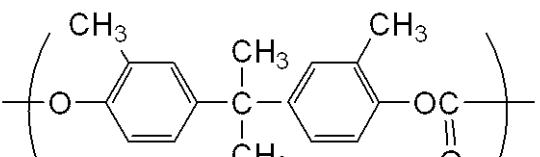
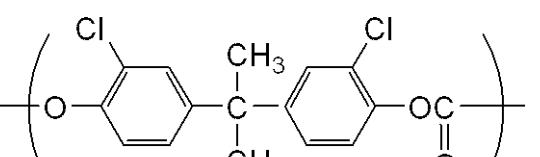
【0170】

【表7】

| | | |
|-------------|--|----|
| 構成単位例(2)-8 | | 10 |
| 構成単位例(2)-9 | | 20 |
| 構成単位例(2)-10 | | 30 |
| 構成単位例(2)-11 | | 40 |
| 構成単位例(2)-12 | | |
| 構成単位例(2)-13 | | |

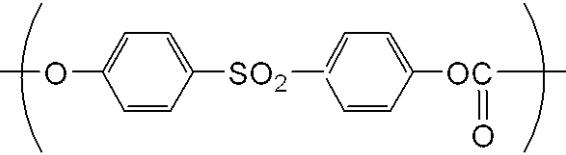
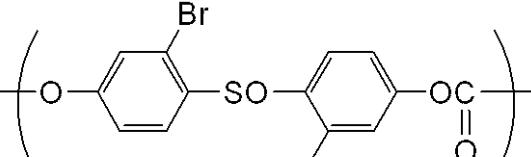
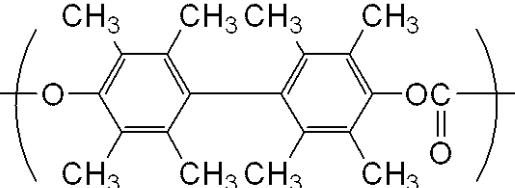
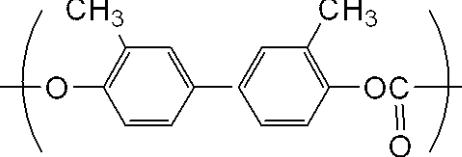
【0171】

【表 8】

| | | |
|-------------|--|----|
| 構成単位例(2)-14 |  | 10 |
| 構成単位例(2)-15 |  | |
| 構成単位例(2)-16 |  | 20 |
| 構成単位例(2)-17 |  | |
| 構成単位例(2)-18 |  | 30 |
| 構成単位例(2)-19 |  | 40 |

【0 1 7 2】

【表9】

| | | |
|---------------|---|----|
| 構成単位例(2) - 20 |  | 10 |
| 構成単位例(2) - 21 |  | |
| 構成単位例(2) - 22 |  | 20 |
| 構成単位例(2) - 23 |  | |
| 構成単位例(2) - 24 |  | 30 |

【 0 1 7 3 】

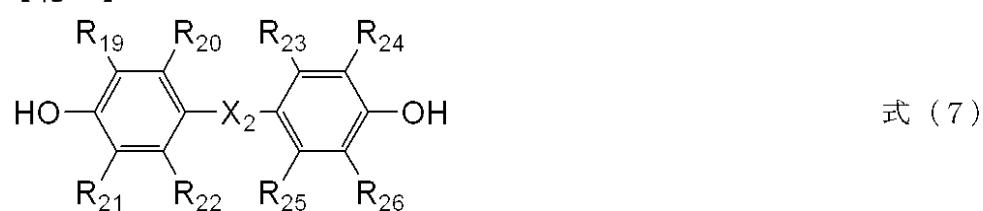
特に、好ましい例としては構成単位例 (2)-1、(2)-2、(2)-3、(2)-4、(2)-9が挙げられ、特に構成単位 (2)-1、(2)-2、(2)-4が好ましい。

〔 0 1 7 4 〕

本発明において用いられる式(2)で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂は、下記式(7)で示されるビスフェノールを通常アルカリの存在下でホスゲンを作用させて重合することによって合成することができる。

〔 0 1 7 5 〕

【化 4】



〔式中、 X_2 は $-C_{R_{23}}R_{24}-$ （ただし R_{23} および R_{24} は同一または異なる水素原子、トリフルオロメチル基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である）、置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、置換もしくは無置換の $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-SO_2-$ である。また、 R_{19} 乃至 R_{26} は同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である。〕

【0176】

本発明に用いられる静電荷像担持体においては、式(2)で示される構成単位が同一のもので構成される重合体でも、2種類以上の式(2)で示される別種の構成単位からなる共重合体でもよい。

10

【0177】

本発明に用いられる静電荷像担持体においては、必要に応じて膜強度の保持のために分子量の比較的大きい樹脂と混合して用いてよい。

【0178】

本発明に用いる静電荷像担持体としては、表面層にフッ素樹脂粒子を含有しても良い。フッ素系樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化エチレン樹脂、六フッ化ブロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ニフッ化二塩化エチレン樹脂及びこれら共重合体から選ばれる一種類または二種類以上を適宜選択するのが望ましいが、特に四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂の分子量は適宜選択することができ、特に制限されるものではない。

20

【0179】

フッ素系樹脂粒子の含有量は、フッ素系樹脂粒子の分散による顕著な改質効果を確保し、良好な塗料の長期安定性、光透過性下、キャリアの移動性を得ることを考慮すると、該粒子を含有する層中の全固形分質量に対して0.1乃至50質量%が望ましく、特に0.2乃至30質量%が好ましい。

【0180】

また本発明においては、フッ素樹脂粒子の顕著な添加効果を確保すると共に、本発明に係る静電荷像担持体が分子量の比較的低い接着樹脂を用いることから、塗布液中でのフッ素系樹脂の沈降を回避し、塗料の長期安定性や塗工性を良好にするために、フッ素系樹脂粒子の一次粒径は0.3μm以下、好ましくは0.05乃至0.3μm、より好ましくは0.08乃至0.3μmであることが良い。

30

【0181】

フッ素系樹脂粒子の分散性を向上させるために、フッ素系くし型グラフトポリマーを用いるとより好ましい。フッ素系くし型グラフトポリマーは、各分子鎖の片末端に重合性の官能基を有する分子量が1000乃至10000程度の比較的低分子量のオリゴマーとフッ素系重合性モノマーを共重合して得られるものであり、フッ素系重合性の幹にマクロモノマーの重合体が枝状にぶらさがった構造を有している。マクロモノマーには、グラフトモノマーを添加する樹脂と親和性のあるものが選択され、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステルあるいはスチレン化合物などの重合体や共重合体などが用いられる。

40

【0182】

本発明の静電荷像担持体においては、必要に応じて酸化防止剤を添加するとより好ましい。酸化防止剤を添加することにより、画像流れ発生の主原因である表面付着物や接着樹脂の酸化劣化を抑えることができるため、画像流れの発生をより効果的に防ぐことができる。

【0183】

本発明に用いられる酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系酸化防止剤が特に好ましい。これらは1種類で用いてよいが、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤及びりん系酸化防止剤を組み合わせて用いるのがよい。

【0184】

50

酸化防止剤の含有量は、少なすぎると画像流れへの効果が不十分となり、一方多すぎると残留電位の上昇などの電子写真特性の悪化を招くため適正な量を選択する必要がある。具体的には樹脂に対して0.01乃至30質量%が好ましく、特に0.1乃至20質量%が好ましい。

【0185】

次に、本発明に用いられる静電荷像担持体の代表例である電子写真感光体について説明する。

【0186】

電子写真感光体は、感光層が電荷輸送材料と電荷発生材料を同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送材料を含有する電荷輸送層と電荷発生材料を含有する電荷発生層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型であることが好ましい。更には、電荷発生層上に電荷輸送層を有し、電荷輸送層が表面層であることが好ましい。以下この形態を例にとり説明する。

10

【0187】

使用する導電性支持体は、導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ステンレス等の金属、あるいは導電層を設けた金属、紙、プラスチック等が挙げられ、形状はシート状、円筒状等が挙げられる。

【0188】

露光が可干涉光である場合は、散乱による干渉縞防止または支持体の傷の被覆を目的とした導電層を導電性支持体上に設けてもよい。導電層はカーボンブラック、金属粒子等の導電性粉体をバインダー樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は5乃至40μm、好ましくは10乃至30μmが適当である。

20

【0189】

導電性支持体と感光層の間に接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタン等が挙げられる。これらは適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は0.05乃至5μm、好ましくは0.3乃至1μmが適当である。

【0190】

電荷発生層は、電荷発生材料を0.3乃至4倍量の適当な樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル及び液衝突型高速分散機等の方法で良く分散した分散液を塗布し、乾燥することによって形成される。

30

【0191】

用いられる電荷発生材料としては、セレン・テルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズビレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン、非対称キノシアニン系等の各顔料が挙げられる。電荷発生層の膜厚は5μm以下、好ましくは0.1乃至2μmが適当である。

【0192】

電荷輸送層は、主として電荷輸送材料、本発明の樹脂及びフッ素含有樹脂粒子とを溶剤中に溶解及び分散した塗布液を塗布し、乾燥することによって形成する。塗布液の調合方法としては、電荷輸送材料、本発明の樹脂及びフッ素含有樹脂粒子とを溶剤中に同時に溶解及び分散する方法、及び樹脂とフッ素含有樹脂粒子とをあらかじめ溶解及び分散した塗布液を作製し、電荷輸送材料を溶解した塗布液と混合する方法等が挙げられる。塗布液の作製にあたっては単なる攪拌混合でも良いが、必要に応じて、ボールミル、ロールミル、サンドミル及び高圧分散機等の分散手段を用い、フッ素含有樹脂粒子の一次粒子が0.3μm以下となるように調合する。

40

【0193】

用いられる電荷輸送材料としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリールメタ

50

ン系化合物及びチアゾール系化合物等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は、0.5乃至2倍量の樹脂と組み合わされる。電荷輸送層の膜厚は5乃至40μm、好ましくは15乃至30μmが適当である。

【0194】

次に図2を参照しながら、本発明のプロセスカートリッジの構成について説明する。

【0195】

図2において、100は静電荷像担持体たる感光ドラム、102はトナー担持体たる現像スリーブ、104は磁界発生手段たるマグネットローラ、140は磁性トナー4を収容するトナー容器を兼ねる現像容器、103はトナー規制部材としての現像ブレードである。

10

【0196】

感光ドラム100は図1中の矢印方向に回転し、その表面には不図示の帶電手段と潜像形成露光手段で静電潜像が形成される。

【0197】

現像スリーブ102の内部には、マグネットローラ104が配置される。マグネットローラ104には複数の磁極が配置され、この磁力により現像容器140の中の磁性トナーが現像スリーブ102の表面上に担持される。現像スリーブ102は図1中の矢印方向に回転し、その表面に当接する現像ブレード103によって磁性トナーが規制され、均一な担持量のトナー層（トナー像）となる。

【0198】

感光ドラム100の母線と現像スリーブ102の軸線とは略平行に配置され、且つ感光ドラム100と現像スリーブ102は所定の間隔をもって接近対向している。マグネットローラ104の磁極の1つは感光ドラム100と現像スリーブ102の最近接位置にほぼ合致するように設置される。感光ドラム100と現像スリーブ102の各面移動速度（周速）は略同一であるか、現像スリーブ102の周速が若干早い。感光ドラム100と現像スリーブ102間には交番バイアス電圧印加手段と直流バイアス電圧印加手段によって、直流電圧と交流電圧が重畠印加される。

20

【0199】

本発明における各物性の測定法を以下に詳述する。

【0200】

30

（1）トナーの圧縮率の測定方法

トナーの見掛け密度とタップ密度はJIS K5101に準拠して測定する。

【0201】

（2）樹脂粒子の粒度分布測定方法

樹脂粒子の粒度分布はレーザー回折式粒径測定装置（堀場製作所社製：LA-920）によって測定し、その値から個数平均粒径（D1）を算出した。

【0202】

（3）トナーの重量平均粒径測定

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターのマルチサイザーを用いて行う。

40

【0203】

測定装置としてはコールターカウンターのマルチサイザーII型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び解析用コンピューターを接続し、電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては上記電解水溶液100乃至150mL中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1乃至5mL加え、さらに測定試料を2乃至20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1乃至3分間分散処理を行ない、上記コールターカウンターのマルチサイザーII型により、アパーチャーレとしてトナー粒径を測定するときは、100μmアパーチャーレを用いて測定する。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出する。それから体積分布から

50

求めた重量基準の重量平均粒径を求める。

【0204】

(4) トナー平均円形度の測定

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(シスメックス社製)を用いて測定を行ない、下式を用いて算出する。

【0205】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

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

10

【0206】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さと定義する。測定は、 512×512 の画像処理解像度($0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ の画素)で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

【0207】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に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。

20

【0208】

また、円形度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ci、測定粒子数をmとすると、次式から算出される。

【0209】

【数2】

$$\text{平均円形度} C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

【0210】

また、円形度標準偏差SDは、平均円形度C、各粒子における円形度ci、測定粒子数をmとすると次式から算出される。

30

【0211】

【数3】

$$\text{円形度標準偏差} SD = \left[\sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / m \right]^{1/2}$$

【0212】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度0.4乃至1.0を0.01ごとに等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う。

40

【0213】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固体物などを除去したイオン交換水10mLを用意し、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、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行ない、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40以上となる様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26乃至27になるよう装置の設置環境を23±0.5にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒

50

子を用いて自動焦点調整を行う。

【0214】

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000乃至1万個/ μm^3 となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2 μm 未満のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0215】

さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来トナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度の向上(256×256 512×512)によりトナーの形状測定の精度が上がっている。それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA2100の方が有用である。

10

【0216】

(5) TE_{10} 及び TE_{100} の測定方法

本発明における、 TE_{10} (mJ)及び TE_{100} (mJ)は、粉体流動性分析装置パウダーレオメータFT-4(Freeman Technology社製)(以下、FT-4と省略)を用いることによって測定する。

【0217】

20

具体的には、以下の操作により測定を行なう。尚、全ての操作においてプロペラ型ブレードは図3に示すようなFT-4測定専用48mm径ブレードを使用する。FT-4測定専用48mm径ブレードは48mm×10mmのブレード板の中心に法線方向に回転軸が存在し、ブレード板は、両最外縁部分(回転軸から24mm部分)が70°、回転軸から12mmの部分が35°といったように反時計回りになめらかにねじられたもの(材質:SSS製、型番:C210)である。

【0218】

FT-4測定専用の直径50mm、容積160mlの円筒状のスプリット容器(型番:C203、容器底面からスプリット部分までの高さ82mm、材質:ガラス)に23%、50%環境に3日以上放置されたトナーを100g入れることでトナー粉体層とする。

30

【0219】

1) コンディショニング操作

(a) 粉体層表面に対して時計回り(ブレードの回転により粉体層がほぐされる方向)の回転方向に、ブレードの最外縁部の回転スピードが周速60(mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度を、移動中のブレードの最外縁部が描く軌跡と粉体層表面とのなす角が5(deg)のスピード(以降、なす角と省略する場合がある)で、粉体層表面からトナー粉体層の底面から10mmの位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が2(deg)のスピードで、トナー粉体層の底面から1mmの位置まで進入させる操作を行った後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層からの抜き取り速度をなす角が5(deg)のスピードでトナー粉体層の底面から100mmの位置まで移動させ、抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。

40

【0220】

(b) 一連の上記(1)-(a)の操作を5回行うことで、トナー粉体層中に巻き込まれている空気を取り除き、安定したトナー粉体層を作る。

【0221】

2) スプリット操作

上述のFT-4測定専用セルのスプリット部分でトナー粉体層をすり切り、粉体層上部

50

のトナーを取り除くことで、同じ体積のトナー粉体層を形成する。

【0222】

3) 測定操作

(i) TE_{100} の測定

(a) 上記(1)-(a)と同様のコンディショニング操作を行なう。次に粉体層表面に対して反時計回り(ブレードの回転により粉体層が押し込まれる方向)の回転方向に、ブレードの回転スピードが100(mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が5(deg)のスピードで、トナー粉体層の底面から10mmの位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が2(deg)のスピードで、粉体層の底面から1mmの位置まで進入させる操作を行なった後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層からの垂直方向の抜き取り速度をなす角が5(deg)のスピードで粉体層の底面から100mmの位置まで抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。10

【0223】

(b) 上記、一連の操作を7回繰り返し、7回目にブレードの回転スピードが100(mm/sec)で、トナー粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始し、底面から10mmの位置まで進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和 E_t を、 TE_{100} とする。20

【0224】

(ii) TE_{10} の測定

(a) TE_{100} の測定を終了したトナー粉体層を用い、まず上記(3)-(i)-(a)の操作を1回行う。

【0225】

(b) 次に、(3)-(i)-(a)における一連の操作において、ブレードの回転スピードを100(mm/sec)でトナー粉体層に進入させていたところを、70(mm/sec)に落として測定を行う。

【0226】

(c) 引き続き、(3)-(ii)-(b)と同様に40(mm/sec)、10(mm/sec)に順次回転数を落とした測定を行い、回転スピードが10(mm/sec)でトナー粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始し、底面から10mmの位置まで進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を、 TE_{10} とする。30

【0227】

(6) 樹脂粒子の遊離率測定方法

50ml容量のバイアルに「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の2質量%水溶液20gを秤量し、トナー1gと混合する。50ml容量のバイアルをいわき産業社製「KM Shaker」(model: V.SX)にセットし、speedを50に設定して30秒間振とうする。その後、遠心分離機(1000rpm×5min)にて、トナーと水溶液を分離する。分離した水溶液のうち40gをバイアルに測り取り、ドラフト内で放置後に40で減圧乾燥することで乾固させる。その後、乾固させたバイアルに分子量98900の標準ポリスチレン樹脂(F-10、東ソー社製)を10mg投入し、更にTHF10mlを投入し、室温で24時間かけて、バイアル内のポリスチレン及び遊離した樹脂粒子を溶解させる。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。40

装置: HLC8120 GPC (検出器: RI) (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)50

溶離液：テトラヒドロフラン（T H F）

流速：1.0 ml / min

オーブン温度：40.0

試料注入量：0.10 ml

【0228】

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「T S Kスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

10

【0229】

測定により得られた分子量分布うち、分子量98900の標準ポリスチレン樹脂のピーク面積及び樹脂粒子ピーク面積を算出する。得られたピーク面積をそれぞれPS(1)、RP(1)とする。

【0230】

また、分子量98900の標準ポリスチレン樹脂10mg及び使用した樹脂粒子10mgを混合し、上記条件と同様にGPCを測定する。ここで得られた樹脂粒子のピーク面積をそれぞれPS(ref)、RP(ref)とする。

【0231】

さらに、磁性トナーに含有されている樹脂粒子の量をA（質量部）として、下記式(1)により樹脂粒子の遊離率を算出する。

20

樹脂粒子の遊離率(%)

$$= \{ RP(1) / PS(1) \times 1.25 \} / \{ RP(ref) / RP(ref) \} \times 100 / 5000 \times 100 \times 1 / A \times 100$$

【実施例】

【0232】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0233】

<磁性酸化鉄の製造例1>

30

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0乃至1.1当量の苛性ソーダ溶液(Feに対しP換算で1質量%のヘキサメタリン酸ナトリウムを含有)を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液をpH9に維持しながら、空気を吹き込み、80乃至90で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0234】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(苛性ソーダのナトリウム成分)に対し0.9乃至1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH8に維持して、空気を吹きながら酸化反応を進め、酸化反応の終期にpHを約6に調整し、シランカップリング剤として、n-C₆H₁₃Si(OCH₃)₃を磁性酸化鉄100部に対しそれぞれ1.2部添加し、十分攪拌した。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している粒子を解碎処理し、磁性酸化鉄1を得た。磁性酸化鉄1の平均粒径は0.21μm、磁場79.6kA/m(1000エルステッド)で着磁した時の飽和磁化及び残留磁化が69.3Am²/kg(emu/g)、3.7Am²/kg(emu/g)であった。

40

【0235】

<磁性酸化鉄の製造例2、3>

表10に示すように、磁性酸化鉄の磁気特性及び処理剤の種類及び添加量を変更した以外は同様にして、表10に示す磁性酸化鉄2、3を得た。

【0236】

<磁性トナーAの製造>

50

イオン交換水 709 部に 0.1 mol / リットル - Na_3PO_4 水溶液 451 部を投入し 60 に加温した後、1.0 mol / l - CaCl_2 水溶液 67.7 部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0237】

一方、下記の処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合した。

| | |
|---|-------|
| ・スチレン | 78 部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 22 部 |
| ・飽和ポリエステル樹脂 | 4 部 |
| (モノマー構成；ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物 / テレフタル酸、酸価； 10 10 mg KOH / g、Tg = 68、Mn = 4200、Mw = 11000) | |
| ・負荷電性制御剤 | 1.5 部 |
| (T-77；モノアゾ染料系のFe化合物（保土ヶ谷化学工業社製）) | |
| ・磁性酸化鉄 1 | 100 部 |

【0238】

この単量体組成物を 60 に加温し、そこに日本精鑄社製；HNP-9（ポリエチレンワックス、DSC吸熱メインピーク = 78）12 部を混合溶解し、これに重合開始剤ベンゾイルパーオキサイド 6 部を溶解して重合性単量体系を得た。

【0239】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60、 N_2 雰囲気下においてクレアミックス（エム・テクニック社製）にて 12,000 rpm で 15 分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、63 で 1 時間反応させた。その後更に 4 時間攪拌を続けた。重合反応終了後、加熱を停止し、1 時間当り 75 部の飽和水蒸気（スチーム圧力 205 kPa：温度 120）を内容物中に直接導入した。飽和水蒸気の導入を開始してから 10 分後、容器内の内容物の温度は 100 に達した。

【0240】

重合用容器内温度が 100 に達した 3 時間後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥した。この粉体を風力分級機にて分級し、磁性トナー粒子 I を得た。

【0241】

この磁性トナー粒子 I；100 部と、表 11 に示す樹脂粒子 1；0.2 部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）75E）に投入し、1600 rpm で 2 分間混合した。その後ヘキサメチルジシラザン処理した後シリコーンオイルで処理し、処理後の BET 法で測定される比表面積が $140 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ微粉体 1.2 部、及びチタン酸ストロンチウム（粒径 0.8 μm ）0.6 部とを添加し 1600 rpm で 3 分間混合して磁性トナー A を調製した。この磁性トナー A の物性を表 13 に示す。

【0242】

< 磁性トナー B 及び C の製造 >

磁性トナー A の製造例において、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の添加量及び重合反応終了後に飽和水蒸気を導入してから 100 で保持する時間を 1 時間及び 5 時間に変更することで、重量平均粒径 / 個数平均粒径及び平均円形度を調整して磁性トナー粒子 II 及び III を得た。磁性トナー粒子 II 及び III に磁性トナー A と同様に樹脂粒子及び無機微粉体を外添することで磁性トナー B 及び C を得た。磁性トナー B 及び C の物性を表 13 に示す。

【0243】

< 磁性トナー D 及び E の製造 >

磁性トナー A の製造例において、樹脂粒子をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）75E）に投入後混合する時間を 4 分及び 1 分に変更する以外は上記磁性トナー A の製造と同様にして、磁性トナー D 及び E を得た。磁性トナー D 及び E の物性を表 13 に示す。

【0244】

< 磁性トナー F 乃至 J の製造 >

20

30

40

50

磁性トナー粒子Ⅰの製造例において、使用する磁性体を磁性酸化鉄2に変更する以外は同様にして製造し、磁性トナー粒子ⅠVを得た。この磁性トナー粒子ⅠVに添加する樹脂粒子の種類及び添加量を表12に示すものに変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーF乃至Jを得た。磁性トナーF乃至Jの物性を表13に示す。

【0245】

<比較用磁性トナーaの製造>

磁性トナーFの製造例において、樹脂粒子を添加しない以外は上記磁性トナーFの製造と同様にして、比較用磁性トナーaを得た。比較用磁性トナーaの物性を表13に示す。

【0246】

<比較用磁性トナーbの製造>

磁性トナーFの製造例において、樹脂粒子及び無機微粉体をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)75E)に同時に投入し、1600rpmで3分間混合した以外は上記磁性トナーFの製造と同様にして、比較用磁性トナーbを得た。比較用磁性トナーbの物性を表13に示す。

【0247】

<磁性トナーKの製造>

(結着樹脂の製造例)

テレフタル酸 25mol%

フマル酸 17mol%

無水トリメリット酸 6mol%

前記式(ア)で示されるビスフェノール誘導体(プロピレンオキサイド2.5mol1付加物) 36mol%

前記式(ア)で示されるビスフェノール誘導体(エチレンオキサイド2.5mol1付加物) 16mol%

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点136℃の樹脂Aを得た。

【0248】

次に、

テレフタル酸 24mol%

アジピン酸 16mol%

無水トリメリット酸 8mol%

前記式(ア)で示されるビスフェノール誘導体(プロピレンオキサイド2.5mol1付加物) 30mol%

前記式(ア)で示されるビスフェノール誘導体(エチレンオキサイド2.5mol1付加物) 20mol%

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点96℃の樹脂Bを得た。

【0249】

樹脂A及びBのそれぞれ50部をヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂1とした。

【0250】

この結着樹脂1のガラス転移温度は63℃、軟化点は122℃であった。

【0251】

(磁性トナーの製造例)

・結着樹脂1 100部

・磁性体1 100部

・モノアゾ鉄錯体(T-77:保土ヶ谷化学社製) 1.5部

10

20

40

50

・ポリエチレンワックス(融点105)
(サゾール社製、C105)

6部

上記混合物をヘンシェルミキサーで前混合した後、130に加熱された2軸エクストルーダで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎してトナー粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物を、機械式粉碎機ターボミル(ターボ工業社製；回転子および固定子の表面に炭化クロムを含有したクロム合金めっきでコーティング(めっき厚150μm、表面硬さHV1050))を用いて機械式粉碎させて微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で微粉及び粗粉を同時に分級除去し、磁性トナー粒子を得た。そこで得られた磁性トナー粒子のコールターカウンター法で測定される重量平均粒径(D_4)は7.7μmであった。

10

【0252】

その原料トナー粒子を、熱風を吹き付けること(熱処理)によりトナー粒子の表面改質を行う装置であるメテオレインボーモルタル-3型(日本ニューマチック工業社製)で表面改質を行った。表面改質時の条件は、原料供給速度2kg/hr、熱風流量700L/min、吐出熱風温度250で行うことにより、磁性トナー粒子Vを得た。

【0253】

この磁性トナー粒子V100部と、表11に示す樹脂粒子3;0.15部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)75E)に投入し、1600rpmで2分間混合した。その後ヘキサメチルジシラザン処理した後シリコーンオイルで処理し、処理後のBET法で測定される比表面積が140m²/gの疎水性シリカ微粉体1.2部、及びチタン酸ストロンチウム(粒径0.8μm)0.6部とを添加し1600rpmで3分間混合して磁性トナーKを調製した。この磁性トナーKの物性を表13に示す。

20

【0254】

<磁性トナーLの製造>
磁性トナーKの製造例において、メテオレインボーモルタル-3型(日本ニューマチック工業社製)で表面改質を行なう条件を、原料供給速度2kg/hr、熱風流量500L/min、吐出熱風温度200で行い、磁性トナー粒子VIを得た。磁性トナー粒子VIに磁性トナーKと同様に樹脂粒子及び無機微粉体を外添することで磁性トナーLを得た。磁性トナーLの物性を表13に示す。

【0255】

30

<磁性トナーM及びNの製造>
磁性トナーLの製造例において、樹脂粒子3をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)75E)に投入後、混合する時間を4分及び1分に変更する以外は上記磁性トナーLの製造と同様にして、磁性トナーM及びNを得た。磁性トナーM及びNの物性を表13に示す。

【0256】

<比較用磁性トナーcの製造>
磁性トナーKの製造例において、メテオレインボーモルタル-3型(日本ニューマチック工業社製)での表面改質を行わない以外は同様にして行い、磁性トナー粒子VIIを得た。磁性トナー粒子VIIに磁性トナーKと同様に樹脂粒子及び無機微粉体を外添することで比較用磁性トナーcを得た。比較用磁性トナーcの物性を表13に示す。

40

【0257】

<比較用磁性トナーdの製造>
磁性トナーKの製造例において、樹脂粒子を添加しない以外は上記磁性トナーKの製造と同様にして、比較用磁性トナーdを得た。比較用磁性トナーdの物性を表13に示す。

【0258】

<比較用磁性トナーeの製造>
磁性トナーKの製造例において、樹脂粒子及び無機微粉体をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)75E)に同時に投入し、1600rpmで3分間混合した以外は上記磁性トナーKの製造と同様にして、比較用磁性トナーeを得た。比較用磁性トナーeの物性

50

を表13に示す。

【0259】

感光体製造例1

直径30mm、長さ254mmのアルミニウムシリンダーを支持体とした。

【0260】

次に、10質量%酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粒子50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メトキシプロパノール30部、メタノール20部及びシリコーンオイル(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、重量平均分子量3000)0.002部を、直径1mmのガラスピーブズを用いたサンドミル装置で2時間分散することによって、導電層用塗布液を調製した。

10

【0261】

この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを20分間140℃で硬化させることによって、膜厚が30μmの導電層を形成した。

【0262】

次に、N-メトキシメチル化6ナイロン5部をメタノール95部に溶解させることによって、中間層用塗布液を調製した。

【0263】

この中間層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを20分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.8μmの中間層を形成した。

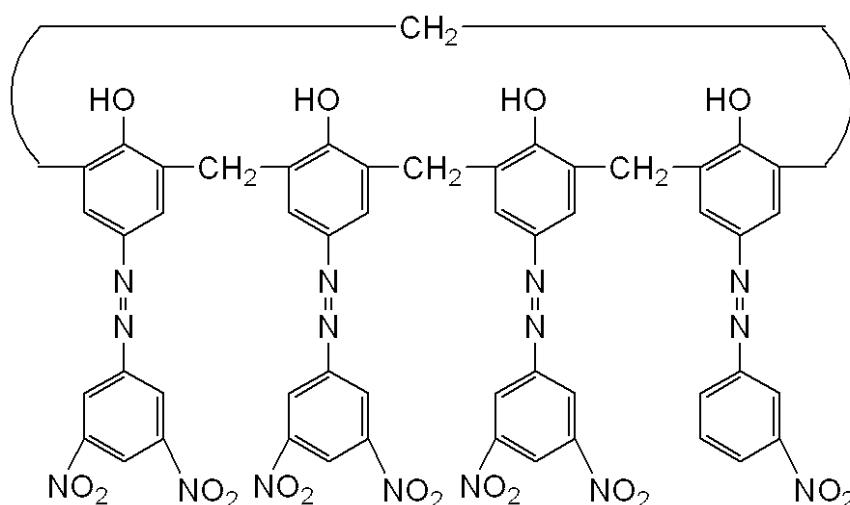
【0264】

次に、CuK α 特性X線回折におけるプラグ角 $2\pm0.2^\circ$ の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°および28.3°に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶(電荷発生物質)10部、下記式(8)で示される構造を有する化合物0.1部、

20

【0265】

【化5】



(8)

30

【0266】

ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBX-1、積水化学工業(株)製)5部、並びに、シクロヘキサンオノン250部を、直径1mmのガラスピーブズを用いたサンドミル装置で4時間分散し、その後、酢酸エチル250部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

【0267】

この電荷発生層用塗布液を中間層上に浸漬塗布し、これを10分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0268】

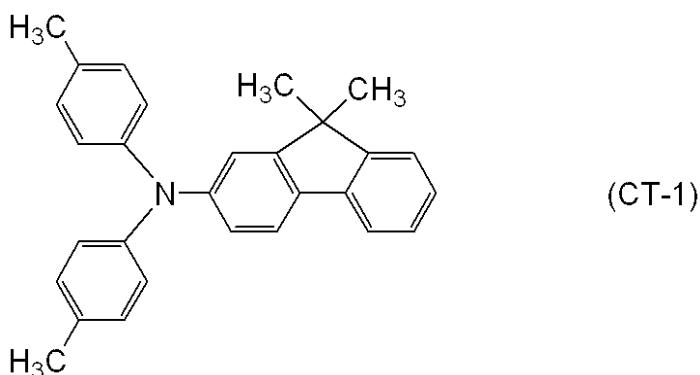
次に、下記式(CT-1)

40

50

【0269】

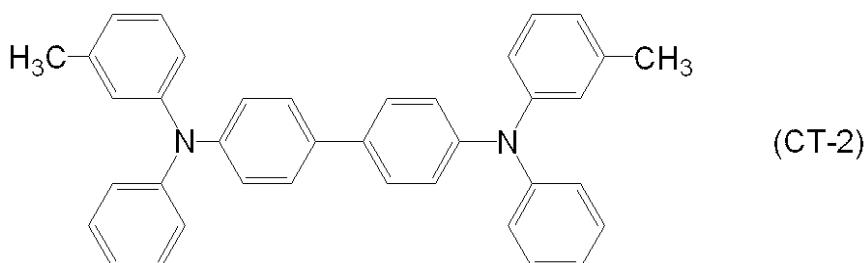
【化6】



で示される電荷輸送物質5部と、下記式(CT-2)

【0270】

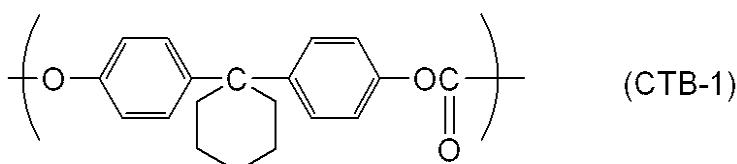
【化7】



で示される電荷輸送物質3部と、下記式(CTB-1)

【0271】

【化8】



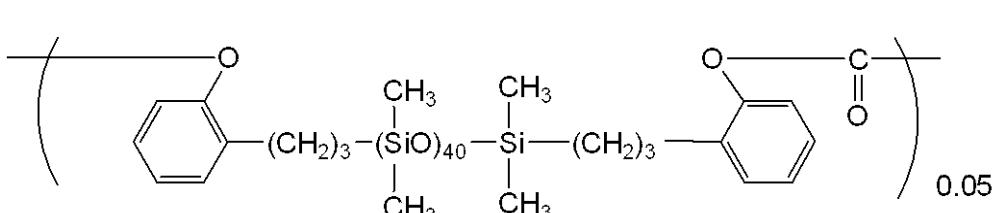
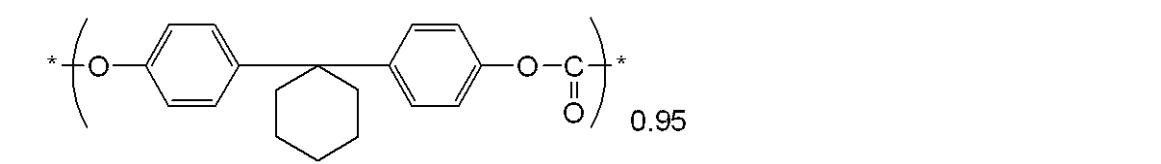
で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂(重量平均分子量:12000)

3部と、上記式(CTB-1)で示されるポリカーボネート樹脂(重量平均分子量:50000)

0部と、下記式(CTB-2)

【0272】

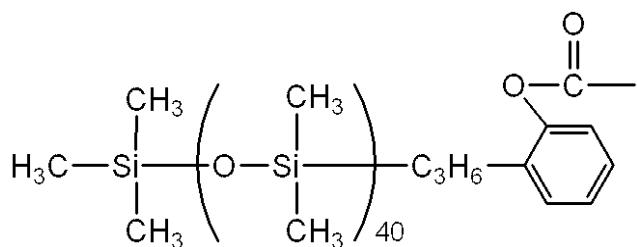
【化9】



で示されるポリカーボネート樹脂で、かつ、下記式

【0273】

【化10】



で示される末端構造を有するポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：50000）0.4部とモノクロロベンゼン55部とジメトキシメタン15部の混合溶媒に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調製した。これを電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、120、1時間乾燥して、膜厚が11μmの電荷輸送層を形成し、感光体1を得た。感光体1の弾性変形率は39%であった。

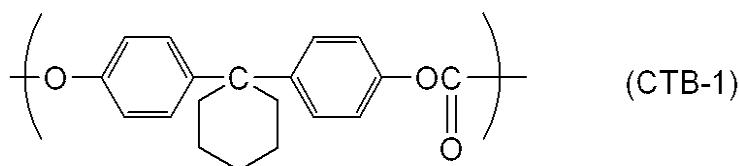
【0274】

感光体製造例2、3

感光体製造例1において、下記式（CTB-1）

【0275】

【化11】



で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂の構成を、ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：12000）、及びポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：5000）の添加量を6部/4部、1部/9部に変更した以外は同様にして行い、感光体2及び3を得た。感光体2及び3の弾性変形率はそれぞれ44%、31%であった。

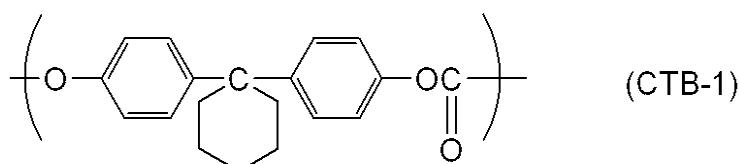
【0276】

感光体製造例4

感光体製造例1において、下記式（CTB-1）

【0277】

【化12】



で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂の構成を、ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：7000）3部、及びポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：5000）7部に変更した以外は同様にして行い、感光体4を得た。感光体4の弾性変形率は43%であった。

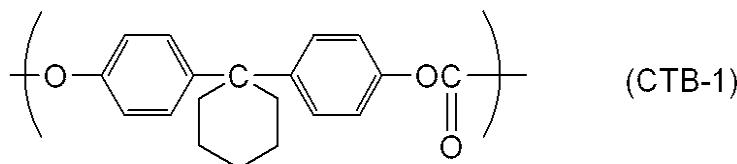
【0278】

感光体製造例5

感光体製造例1において、下記式（CTB-1）

【0279】

【化13】



で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂の構成を、ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：24000）3部、及び上記式（CTB-1）で示されるポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：50000）7部に変更した以外は同様にして行い、感光体5を得た。感光体5の弾性変形率は32%であった。

10

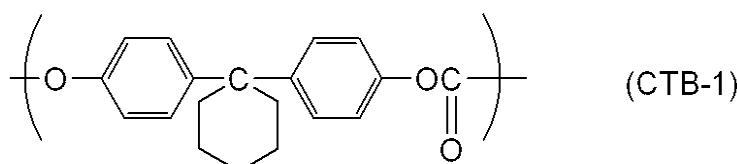
【0280】

比較用感光体製造例a

感光体製造例1において、下記式（CTB-1）

【0281】

【化14】



20

で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂の構成を、ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：50000）10部のみに変更した以外は同様にして行い、比較用感光体aを得た。比較用感光体aの弾性変形率は25%であった。

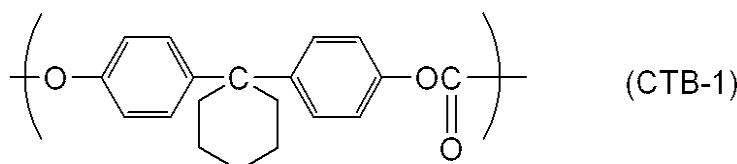
【0282】

比較用感光体製造例b

感光体製造例1において、下記式（CTB-1）

【0283】

【化15】



30

で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂の構成を、ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量：12000）10部のみに変更した以外は同様にして行い、比較用感光体bを得た。比較用感光体bの弾性変形率は50%であった。

【0284】

<実施例1>

市販のレーザービームプリンターLBP-1210用カートリッジに磁性トナーA及び感光体1を充填したものを5個（カートリッジ1乃至5）準備した。

40

【0285】

まずレーザービームプリンターLBP-1210（帯電部材が帯電ローラ）に上記カートリッジ1を装填し、高温高湿環境（温度30°、湿度85%）に設置し、1500枚の通紙耐久試験を行なった。このとき画像比率5%相当となる出力画像にて試験を行った。高温高湿環境下での画像出力が終了した後、帯電バイアスを印加しながら感光体のみを30分回転させた後停止させ、そのままの状態で24時間放置した。その後、画像比率5%相当となる出力画像を通紙し、画像流れが消えるまで画出した。ここで耐久前後の画像濃度、及び画像流れを下記の通り評価した。

【0286】

1. 画像濃度

50

画像濃度は、初期及び 1500 枚画だし後に、印字紙全面にベタ画像部を形成し、このベタ画像をマクベス濃度計（マクベス社製）で SPI フィルターを使用して、反射濃度計にて測定を行なった。

【0287】

2. 画像流れ

画像流れが消えるまでの枚数に応じて下記基準により評価した。

A : 未発生

B : 3 未満

C : 3 枚以上 10 枚未満（実用レベル下限）

D : 10 枚以上（実用不可レベル）

10

【0288】

次にレーザービームプリンター LBP-1210 に上記カートリッジ 2 を装填し、低温低湿環境（温度 15 、湿度 10 %）に設置し、250 枚の通紙試験を行なった。このとき画像比率 5 % 相当となる出力画像にて試験を行なった。試験後の状態で 24 時間放置後、全面ハーフトーン（画像濃度 0.6 程度）となる出力画像で通紙を行なった。この試験では、クリーニングブレード部に蓄積した感光体の削れ粉及び転写残トナーがブレード部をすり抜けた場合に帯電部材を汚染し、帯電ローラピッチでの画像スジを発生する。ここで帯電スジに関して下記の通り評価した。

【0289】

3. 帯電スジ

20

帯電スジが消えるまでの枚数に応じて下記基準により評価した。

A : 1 枚目から発生せず

B : 1 枚目に発生するが、2 枚目以降で発生せず

C : 2 枚目まで発生するが、3 枚目以降で発生せず

D : 3 枚以上発生する

【0290】

次に常温常湿環境（温度 23 、湿度 50 %）において、カートリッジ 3 乃至 5 をクリーニングブレードの設定圧を中心、+30 % 及び -30 % に変化させて、それぞれ 500 枚連続通紙を行なった。このとき画像比率 2 % 相当となる出力画像にて試験を行なった。この試験によりクリーニング不良の発生レベルを下記基準にて確認した。

30

【0291】

4. クリーニング不良

A : クリーニング不良の発生が全く見られない

B : クリーニングブレードの設定圧が +30 % もしくは -30 % のどちらかでクリーニング不良の画像が見られる

C : クリーニングブレードの設定圧が +30 % 、 -30 % の両方でクリーニング不良の画像が見られる

【0292】

その結果、表 15 に示すように良好な結果が得られた。

【0293】

40

実施例 2 乃至 18

実施例 1 において、表 14 に示すような組み合わせで評価を行なった結果、表 15 に示すように良好な結果が得られた。

【0294】

比較例 1 乃至 7

実施例 1 において、表 14 に示すような組み合わせで評価を行なった結果、表 15 に示すような結果が得られた。

【0295】

【表10】

| 磁性体No | 平均粒径 | 磁気特性 | | カップリング剤 | |
|--------|------|------|------|---------|------|
| | | 飽和磁化 | 残留磁化 | 種類 | 添加部数 |
| 磁性酸化鉄1 | 0.21 | 69.3 | 3.7 | 処理剤1 | 1.2 |
| 磁性酸化鉄2 | 0.17 | 68.7 | 6.9 | 処理剤2 | 0.8 |
| 磁性酸化鉄3 | 0.27 | 67.5 | 3.4 | なし | なし |

処理剤1···n—C₆H₁₃Si(OC₂H₅)₃
 処理剤2···n—C₆H₁₇Si(OC₂H₅)₃

10

【0296】

【表11】

| 外添剤No | 材料種 | 個数平均粒径 | BET | 重量平均分子量 |
|-------|--------|----------|---------------------|---------|
| 樹脂粒子1 | PMMA粒子 | 0.15 μ m | 40m ² /g | 40万 |
| 樹脂粒子2 | PMMA粒子 | 0.08 μ m | 90m ² /g | 120万 |
| 樹脂粒子3 | PMMA粒子 | 0.60 μ m | 24m ² /g | 10万 |
| 樹脂粒子4 | PMMA粒子 | 1.20 μ m | 8m ² /g | 60万 |

【0297】

20

【表 1 2】

| 磁性トナーライ子No | 磁性トナーライ子No | 製造方法 | 磁性体No | トナー母体に添加する無機または有機微粉体 | | | | | | |
|------------|--------------|------|--------|----------------------|----------|-------|------------|-------|-------|-------|
| | | | | 種類 | 添加量 | 種類(1) | 添加量 | 種類(2) | 添加量 | 種類(3) |
| 磁性トナーア | 磁性トナーライ子 I | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄1 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーベ | 磁性トナーライ子 II | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄1 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.0 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーセ | 磁性トナーライ子 III | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄1 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.4 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーデ | 磁性トナーライ子 I | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄1 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーエ | 磁性トナーライ子 I | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄1 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーフ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 磁性トナーギ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子2 | 0.1 |
| 磁性トナーハ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子3 | 0.3 |
| 磁性トナーアイ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.8 |
| 磁性トナージ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.5 |
| 磁性トナーケ | 磁性トナーライ子 V | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.05 |
| 磁性トナーラ | 磁性トナーライ子 VI | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.15 |
| 磁性トナーミ | 磁性トナーライ子 V | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.15 |
| 磁性トナーエヌ | 磁性トナーライ子 V | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.15 |
| 比較用磁性トナーア | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子4 | 0.2 |
| 比較用磁性トナーベ | 磁性トナーライ子 IV | 懸濁重合 | 磁性酸化鉄2 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 比較用磁性トナーセ | 磁性トナーライ子 VI | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |
| 比較用磁性トナーデ | 磁性トナーライ子 VI | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | — | — |
| 比較用磁性トナーエ | 磁性トナーライ子 VI | 粉碎法 | 磁性酸化鉄3 | 100 | 疎水化処理シリカ | 1.2 | チタン酸ストリチカム | 0.6 | 樹脂粒子1 | 0.2 |

【0 2 9 8】

【表13】

| トナーNo | トナー粒径 | | 平均円形度 | 圧縮率 | 粉体流動性測定装置で測定されるTotal Energy | | 磁性トナーの残留磁化 | 樹脂粒子の遊離率 |
|--------|--------|---------------|-------|-----|-----------------------------|------------|------------|----------|
| | 重量平均粒径 | 重量平均粒径/個数平均粒径 | | | TE10 | TE10/TE100 | | |
| 磁性トナーA | 7.5 | 1.15 | 0.971 | 24 | 1100 | 1.41 | 1.7 | 1.5 |
| 磁性トナーB | 8.5 | 1.13 | 0.964 | 21 | 900 | 1.55 | 1.7 | 1.8 |
| 磁性トナーC | 6.5 | 1.17 | 0.975 | 26 | 1300 | 1.25 | 1.7 | 1.2 |
| 磁性トナーD | 7.5 | 1.15 | 0.971 | 26 | 1200 | 1.48 | 1.7 | 0.6 |
| 磁性トナーE | 7.5 | 1.15 | 0.971 | 22 | 1000 | 1.33 | 1.7 | 2.8 |
| 磁性トナーF | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 26 | 1400 | 1.65 | 3.2 | 1.2 |
| 磁性トナーG | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 23 | 1300 | 1.53 | 3.2 | 2.0 |
| 磁性トナーH | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 22 | 1500 | 1.44 | 3.2 | 2.7 |
| 磁性トナーI | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 22 | 1300 | 1.40 | 3.2 | 1.6 |
| 磁性トナーJ | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 28 | 1600 | 1.53 | 3.2 | 0.9 |
| 磁性トナーK | 7.7 | 1.24 | 0.961 | 27 | 1500 | 1.58 | 1.6 | 1.5 |
| 磁性トナーL | 7.7 | 1.24 | 0.955 | 29 | 1700 | 1.71 | 1.6 | 1.8 |
| 磁性トナーM | 7.7 | 1.24 | 0.961 | 28 | 1600 | 1.63 | 1.6 | 0.7 |
| 磁性トナーN | 7.7 | 1.24 | 0.961 | 26 | 1400 | 1.48 | 1.6 | 2.6 |
| 磁性トナーa | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 30 | 1700 | 1.75 | 3.2 | — |
| 磁性トナーb | 7.3 | 1.16 | 0.968 | 24 | 1300 | 1.58 | 3.2 | 5.8 |
| 磁性トナーc | 7.9 | 1.29 | 0.938 | 36 | 2000 | 1.81 | 1.6 | 1.2 |
| 磁性トナーd | 7.7 | 1.24 | 0.961 | 31 | 1800 | 1.68 | 1.6 | — |
| 磁性トナーe | 7.7 | 1.24 | 0.961 | 25 | 1400 | 1.49 | 1.6 | 4.9 |

10

20

【0299】

30

【表 1 4】

| | 磁性トナ- No | 感光体No |
|-------|-------------|---------|
| 実施例1 | 磁性トナ-A | 感光体1 |
| 実施例2 | 磁性トナ-B | 感光体1 |
| 実施例3 | 磁性トナ-C | 感光体1 |
| 実施例4 | 磁性トナ-D | 感光体1 |
| 実施例5 | 磁性トナ-E | 感光体1 |
| 実施例6 | 磁性トナ-F | 感光体1 |
| 実施例7 | 磁性トナ-G | 感光体1 |
| 実施例8 | 磁性トナ-H | 感光体1 |
| 実施例9 | 磁性トナ-I | 感光体1 |
| 実施例10 | 磁性トナ-J | 感光体1 |
| 実施例11 | 磁性トナ-K | 感光体1 |
| 実施例12 | 磁性トナ-L | 感光体1 |
| 実施例13 | 磁性トナ-M | 感光体1 |
| 実施例14 | 磁性トナ-N | 感光体1 |
| 実施例15 | 磁性トナ-F | 感光体2 |
| 実施例16 | 磁性トナ-F | 感光体3 |
| 実施例17 | 磁性トナ-F | 感光体4 |
| 実施例18 | 磁性トナ-F | 感光体5 |
| 比較例1 | 比較用磁性トナ-a | 感光体1 |
| 比較例2 | 比較用磁性トナ-b | 感光体1 |
| 比較例3 | 比較用磁性トナ-c | 感光体1 |
| 比較例4 | 比較用磁性トナ-d | 感光体1 |
| 比較例5 | 比較用磁性トナ-e | 感光体1 |
| 比較例6 | 磁性トナ-F | 比較用感光体a |
| 比較例7 | 磁性トナ-F | 比較用感光体b |

10

20

30

【0300】

【表 15】

| | 評価結果 | | | | | |
|-------|--------|--------|------|--------|----------|--|
| | 高温高湿環境 | | 画像流れ | 低温低湿環境 | 常温常湿環境 | |
| | 画像濃度 | | | 帶電及び | クリーニング不良 | |
| | 初期 | 1500枚後 | | | | |
| 実施例1 | 1.45 | 1.43 | A | A | A | |
| 実施例2 | 1.43 | 1.41 | A | A | A | |
| 実施例3 | 1.47 | 1.45 | A | A | A | |
| 実施例4 | 1.43 | 1.42 | A | A | B | |
| 実施例5 | 1.40 | 1.38 | A | B | A | |
| 実施例6 | 1.43 | 1.40 | A | A | B | |
| 実施例7 | 1.44 | 1.38 | A | A | B | |
| 実施例8 | 1.43 | 1.36 | A | B | B | |
| 実施例9 | 1.39 | 1.35 | A | B | A | |
| 実施例10 | 1.45 | 1.44 | B | B | B | |
| 実施例11 | 1.42 | 1.38 | A | A | B | |
| 実施例12 | 1.38 | 1.35 | B | B | A | |
| 実施例13 | 1.41 | 1.36 | A | A | B | |
| 実施例14 | 1.37 | 1.33 | A | B | B | |
| 実施例15 | 1.43 | 1.31 | A | B | B | |
| 実施例16 | 1.44 | 1.41 | C | A | A | |
| 実施例17 | 1.42 | 1.30 | A | B | B | |
| 実施例18 | 1.45 | 1.42 | C | A | A | |
| 比較例1 | 1.43 | 1.35 | B | C | C | |
| 比較例2 | 1.42 | 1.27 | A | C | B | |
| 比較例3 | 1.37 | 1.13 | B | C | C | |
| 比較例4 | 1.41 | 1.31 | B | C | C | |
| 比較例5 | 1.41 | 1.18 | B | C | B | |
| 比較例6 | 1.40 | 1.33 | D | B | B | |
| 比較例7 | 1.39 | 1.08 | A | D | C | |

【図面の簡単な説明】

【0301】

【図1】微小硬さ測定装置の出力チャートの概略を示す図である。

【図2】本発明のプロセスカートリッジの説明図である。

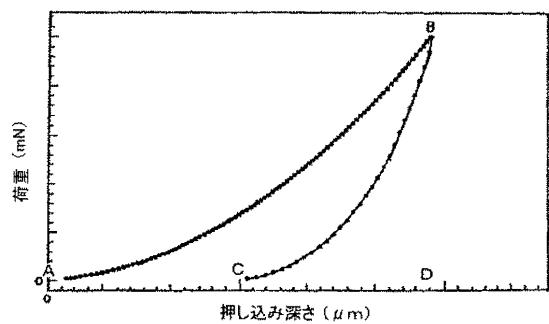
【図3】粉体流動性分析装置のプロペラ型ブレードの説明図である。

10

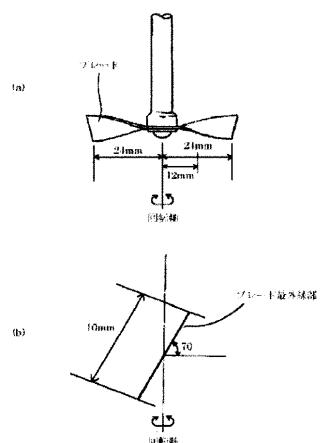
20

30

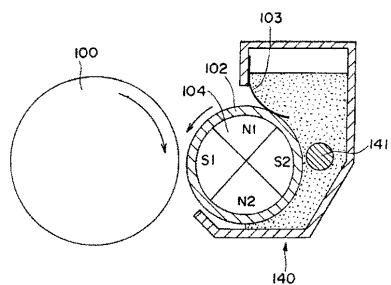
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 5/04

G 0 3 G 5/147 5 0 2

(72)発明者 柳瀬 恵理子

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 松井 崇

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 佐野 智久

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 樺原 彰

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 廣子 就一

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 森内 正明

(56)参考文献 特開2006-195156 (JP, A)

特開2006-259681 (JP, A)

特開平8-160663 (JP, A)

特開2000-194158 (JP, A)

特開2002-131942 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 1 1 3

G 0 3 G 5 / 0 0 - 5 / 1 6