

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4566905号  
(P4566905)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>G03G 9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3G 9/08 3 6 1
<b>G03G 9/083</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3G 9/08 1 0 1
<b>G03G 9/097</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3G 9/08 3 4 6
<b>G03G 9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3G 9/08 3 2 1
<b>G03G 9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3G 9/08 3 6 5

請求項の数 11 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-374616 (P2005-374616)	(73) 特許権者 000006747
(22) 出願日	平成17年12月27日(2005.12.27)	株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2007-178551 (P2007-178551A)	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成19年7月12日(2007.7.12)	(74) 代理人 100107515
審査請求日	平成20年11月5日(2008.11.5)	弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者 門田 拓也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者 中村 稔 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者 萩木 雅之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナーキット、並びに現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成方法、及び画像形成装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

黒トナーと、イエロートナーと、マゼンタトナーと、シアントナーとを少なくとも有するトナーキットであって、

前記黒トナー、前記イエロートナー、前記マゼンタトナー、及び前記シアントナーは、いずれも、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び荷電制御剤を含有し、

前記黒トナーの着色剤が、カーボンブラック及び磁性粉の少なくともいずれかを含み、

前記荷電制御剤は、カウンターイオンとして  $K^+$  を含む分子構造を有し、

前記黒トナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_k$ 、前記イエロートナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_y$ 、前記マゼンタトナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_m$ 、及び前記シアントナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_c$  とすると、次式、 $K_k < K_y$ 、 $K_k < K_m$ 、 $K_k < K_c$ 、を満たすことを特徴とするトナーキット。

## 【請求項 2】

$K_k$  と  $K_y$  との比 ( $K_k / K_y$ )、 $K_k$  と  $K_m$  との比 ( $K_k / K_m$ )、及び  $K_k$  と  $K_c$  との比 ( $K_k / K_c$ ) がいずれも 0.3 ~ 0.6 である請求項 1 に記載のトナーキット。

## 【請求項 3】

黒トナーの体積抵抗を  $R_k$ 、イエロートナーの体積抵抗を  $R_y$ 、マゼンタトナーの体積抵抗を  $R_m$ 、及びシアントナーの体積抵抗を  $R_c$  とすると、次式、 $R_k < R_y$ 、 $R_k < R_m$ 、 $R_k < R_c$ 、を満たす請求項 1 から 2 のいずれかに記載のトナーキット。

10

20

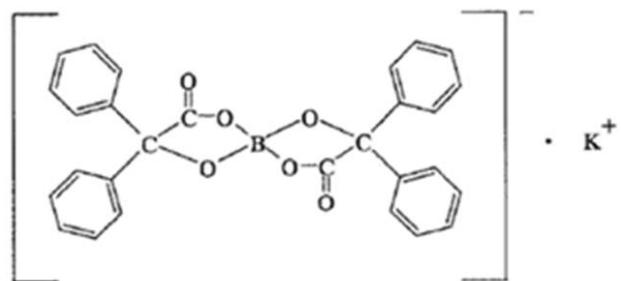
## 【請求項 4】

黒トナーの体積抵抗  $R_k$  が、 $0.9 \times 10^9 \sim 5 \times 10^9$  である請求項 3 に記載のトナーキット。

## 【請求項 5】

荷電制御剤が、下記構造式で表されるベンジルホウ素系化合物である請求項 1 から 4 のいずれかに記載のトナーキット。

## 【化 1】



10

## 【請求項 6】

結着樹脂がワックス内添樹脂を含む請求項 1 から 5 のいずれかに記載のトナーキット。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載のトナーキットにおける各トナーからなる非磁性一成分現像剤であることを特徴とする現像剤。

20

## 【請求項 8】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を請求項 7 に記載の現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【請求項 9】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を請求項 7 に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項 10】

30

現像手段が、周面に現像剤を担持し、静電潜像担持体に接して回転し、かつ該静電潜像担持体上に形成された静電潜像に該現像剤を供給して現像を行う現像ローラと、該現像ローラの周面に接し、該現像ローラ上の前記現像剤を薄層化する薄層形成部材とを有する請求項 9 に記載の画像形成装置。

## 【請求項 11】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を請求項 7 に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真技術を応用した複写機、プリンター等に使用されるトナーキット、並びに該トナーキットを用いる現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成方法、及び画像形成装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、電子写真法では、感光体（以下、「像担持体」、「静電潜像担持体」、「電子写真感光体」と称することもある）表面を帯電し、露光して形成した静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成し、該トナー像を転写紙等の記録媒体に転写し、これを熱ロ-

50

ル等で定着して画像を形成している。

#### 【0003】

電子写真や静電記録等で採用される乾式現像方式には、トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用いる方式と、キャリアを含まない一成分系現像剤を用いる方式とがある。二成分系現像剤を用いる方式は、比較的安定に良好な画像が得られるが、装置構成が大きくなってしまうという欠点がある。一方、一成分系現像剤を用いる方式は、通常、少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、搬送されたトナーによって像担持体に形成された静電潜像を可視像化する手段が採られている。その際、トナー搬送部材表面を搬送するトナーの層厚は極力薄くしなければならない。特に、トナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は極めて薄く形成しなければならない。これはトナー層が厚いと該トナー層の表面近くだけが帯電して、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。

#### 【0004】

かかる要請から、トナー搬送部材上のトナー層厚を規制する手段（トナー層厚規制手段）として、いろいろな方法が提案されている。代表的な例としては、規制ブレードを用い、この規制ブレードをトナー搬送部材に対置させて、該トナー搬送部材表面の搬送されるトナーを規制ブレードで押えつけてトナー層厚を制御するものがある。また、規制ブレードの代わりに、トナー搬送部材表面にローラを当接させて、同様の効果を得るタイプのものも提案されている。

#### 【0005】

ここで、黒トナーは、着色剤としてカーボンブラック、磁性粉等の電気抵抗の低い材料を使用しているので、帯電の保持能力、発生能力はカラートナーと比較して低い。このため、荷電制御を黒トナーとカラートナーとで同じにすると帯電特性に差が生じ、高温高湿環境下や低温低湿環境下での濃度推移が異なるため、フルカラー画像内で濃度ムラが生じたり、画像の現像制御が複雑になる。

#### 【0006】

また、現像ローラが金属であり、規制ブレードが樹脂である場合には、帯電特性の異なるトナーを用いると、現像部材、特に、規制ブレード部材、現像設定を個々に変更しなければならなくなり、複雑になると同時にコストアップにつながる。

一方、現像ローラが樹脂であり、規制ブレードが金属である場合には、現像部材、特に現像ローラ部材、現像設定を個々に変更しなければならなくなり、複雑になると同時にコストアップにつながるという課題がある。

#### 【0007】

前記課題を解決するため、例えば、特許文献1には、黒トナーについて、ベンジルホウ素系の荷電制御剤が用いられているが、カラートナーと組み合わせて使用するフルカラー画像形成方法に使用する場合には、充分満足できる性能を有するものではない。

また、特許文献2には、黒トナー及びカラートナーにおいて、ベンジルホウ素系の荷電制御剤が使用されている。しかし、この提案では、荷電制御剤の存在状態を制御していないため、黒トナーとカラートナーとの帯電特性に差が生じて、高温高湿環境下及び低温低湿環境下では、濃度推移が異なるため、フルカラー画像の現像制御が複雑になるという問題がある。

#### 【0008】

【特許文献1】特開平10-246987号公報

【特許文献2】特開2004-117551号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は、従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、黒トナーとカラートナーの表面に存在する荷電制御剤量をコントロールす

10

20

30

40

50

ることにより、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内の濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帶電による不具合のない良好な画像を形成することができるトナーキット、並びに該トナーキットを用いた現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成方法、及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 黒トナーと、イエロートナーと、マゼンタトナーと、シアントナーとを少なくとも有するトナーキットであって、

前記黒トナー、前記イエロートナー、前記マゼンタトナー、及び前記シアントナーは、いずれも、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び荷電制御剤を含有し、

前記黒トナーの着色剤が、カーボンブラック及び磁性粉の少なくともいずれかを含み、前記荷電制御剤は、カウンターイオンとしてK<sup>+</sup>を含む分子構造を有し、

前記黒トナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>k</sub>、前記イエロートナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>y</sub>、前記マゼンタトナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>m</sub>、及び前記シアントナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>c</sub>とすると、次式、K<sub>k</sub> < K<sub>y</sub>、K<sub>k</sub> < K<sub>m</sub>、K<sub>k</sub> < K<sub>c</sub>、を満たすことを特徴とするトナーキットである。

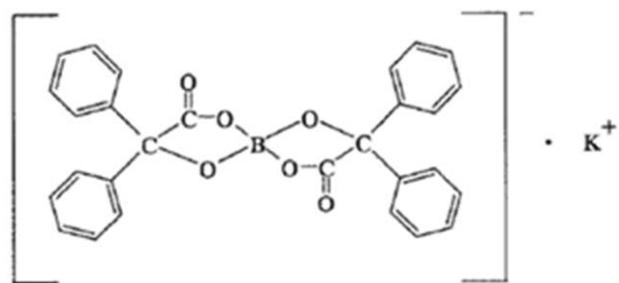
<2> K<sub>k</sub>とK<sub>y</sub>との比(K<sub>k</sub> / K<sub>y</sub>)、K<sub>k</sub>とK<sub>m</sub>との比(K<sub>k</sub> / K<sub>m</sub>)、及びK<sub>k</sub>とK<sub>c</sub>との比(K<sub>k</sub> / K<sub>c</sub>)が、いずれも0.3~0.6である前記<1>に記載のトナーキットである。

<3> 黒トナーの体積抵抗をR<sub>k</sub>、イエロートナーの体積抵抗をR<sub>y</sub>、マゼンタトナーの体積抵抗をR<sub>m</sub>、及びシアントナーの体積抵抗をR<sub>c</sub>とすると、次式、R<sub>k</sub> < R<sub>y</sub>、R<sub>k</sub> < R<sub>m</sub>、R<sub>k</sub> < R<sub>c</sub>、を満たす前記<1>から<2>のいずれかに記載のトナーキットである。

<4> 黒トナーの体積抵抗R<sub>k</sub>が、0.9 × 10<sup>9</sup>~5 × 10<sup>9</sup>である前記<3>に記載のトナーキットである。

<5> 荷電制御剤が、下記構造式で表されるベンジルホウ素系化合物である前記<1>から<4>のいずれかに記載のトナーキットである。

【化2】



<6> 結着樹脂がワックス内添樹脂を含む前記<1>から<5>のいずれかに記載のトナーキットである。

<7> 黒トナーと、イエロートナーと、マゼンタトナーと、シアントナーとを少なくとも用いたフルカラー画像形成に用いられる黒トナーであって、

前記黒トナー、前記イエロートナー、前記マゼンタトナー、及び前記シアントナーは、いずれも、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び荷電制御剤を含有し、

前記黒トナーの着色剤が、カーボンブラック及び磁性粉の少なくともいずれかを含み、前記荷電制御剤は、カウンターイオンとしてK<sup>+</sup>を含む分子構造を有し、

前記黒トナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>k</sub>、前記イエロートナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>y</sub>、前記マゼンタトナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>m</sub>、及び前記シアントナー表面の蛍光X線で検出されるK<sup>+</sup>強度をK<sub>c</sub>とす

10

20

30

40

50

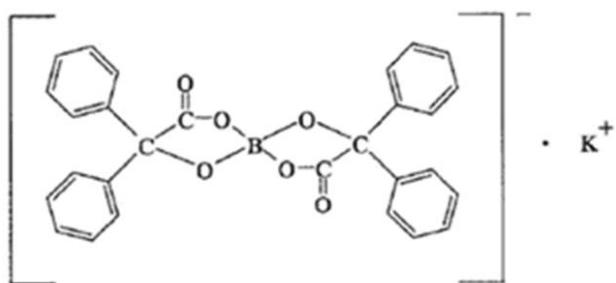
ると、次式、 $K_k < K_y$ 、 $K_k < K_m$ 、 $K_k < K_c$ を満たすことを特徴とする黒トナー。

<8>  $K_k$ と $K_y$ との比( $K_k / K_y$ )、 $K_k$ と $K_m$ との比( $K_k / K_m$ )、及び $K_k$ と $K_c$ との比( $K_k / K_c$ )が、いずれも $0.3 \sim 0.6$ である前記<7>に記載の黒トナーである。

<9> 黒トナー表面の蛍光X線で検出される $K^+$ 強度( $K_k$ )が、 $0.1 \sim 1$ である前記<7>から<8>のいずれかに記載の黒トナーである。

<10> 荷電制御剤が、下記構造式で表されるベンジルホウ素系化合物である前記<7>から<9>のいずれかに記載の黒トナーである。

【化3】



10

<11> 荷電制御剤のトナーにおける含有量が、結着樹脂100質量部に対し $0.5 \sim 3$ 質量部である前記<7>から<10>のいずれかに記載の黒トナーである。

<12> 前記<1>から<6>のいずれかに記載のトナーキットにおける各トナーからなる非磁性一成分現像剤であることを特徴とする現像剤である。

20

<13> 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を前記<12>に記載の現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有することを特徴とするプロセスカートリッジである。

<14> 静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像を前記<12>に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置である。

<15> 現像手段が、周面に現像剤を担持し、静電潜像担持体に接して回転し、かつ該静電潜像担持体上に形成された静電潜像に前記現像剤を供給して現像を行う現像ローラと、該現像ローラの周面に接し、該現像ローラ上の該現像剤を薄層化する薄層形成部材とを有する前記<14>に記載の画像形成装置である。

30

<16> 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像を前記<12>に記載の現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法である。

【0011】

本発明のトナーキットは、黒トナーと、イエロートナーと、マゼンタトナーと、シアントナーとを少なくとも有してなり、

前記黒トナー、前記イエロートナー、前記マゼンタトナー、及び前記シアントナーは、いずれも、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び荷電制御剤を含有し、

40

前記黒トナーの着色剤が、カーボンブラック及び磁性粉の少なくともいずれかを含み、前記荷電制御剤は、カウンターイオンとして $K^+$ を含む分子構造を有し、

前記黒トナー表面の蛍光X線で検出される $K^+$ 強度を $K_k$ 、前記イエロートナー表面の蛍光X線で検出される $K^+$ 強度を $K_y$ 、前記マゼンタトナー表面の蛍光X線で検出される $K^+$ 強度を $K_m$ 、及び前記シアントナー表面の蛍光X線で検出される $K^+$ 強度を $K_c$ とすると、次式、 $K_k < K_y$ 、 $K_k < K_m$ 、 $K_k < K_c$ 、を満たすので、フルカラートナーに荷電制御剤を用いる場合には、黒トナーとカラートナーの表面に存在する荷電制御剤量をコントロールすることにより、各環境下での色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、簡易な濃度制御ができる。

50

## 【0012】

本発明の現像剤は、本発明のトナーキットにおける各トナーからなる非磁性一成分現像剤であるので、特に、非磁性一成分カラートナーの課題として通常見られるチャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像を得ることができる。

## 【0013】

本発明のプロセスカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成した静電潜像を本発明の前記現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを少なくとも有する。該プロセスカートリッジは、画像形成装置に着脱可能であり、利便性に優れ、また、本発明の前記現像剤を用いているので、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像を形成することができる。10

## 【0014】

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、該静電潜像を現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体に転写された転写像を定着する定着手段とを少なくとも有してなり、前記現像剤として本発明の前記現像剤を用いているので、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像が得られる。20

## 【0015】

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、該静電潜像を現像剤を用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、記録媒体に転写された転写像を定着する定着工程とを少なくとも含んでなり、前記現像剤として本発明の前記現像剤を用いているので、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像が形成できる。。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、黒トナーとカラートナーの表面に存在する荷電制御剤量をコントロールすることにより、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像を形成することができるトナーキット、並びに該トナーキットを用いた現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成方法、及び画像形成装置を提供することができる。30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

## (トナーキット)

本発明のトナーキットは、黒トナーと、イエロートナーと、マゼンタトナーと、シアントナーとを少なくとも有してなり、40

前記黒トナー、前記イエロートナー、前記マゼンタトナー、及び前記シアントナーは、いずれも、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び荷電制御剤を含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記トナーキットにおける黒トナーの着色剤としては、カーボンブラック及び磁性粉のいずれかが用いられる。

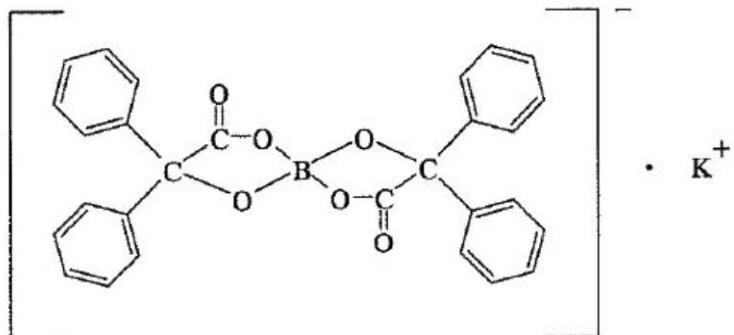
## 【0018】

## &lt;荷電制御剤&gt;

前記荷電制御剤は、カウンターイオンとして  $K^+$  を含む分子構造を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式で表されるべ50

ンジルホウ素系化合物が、カウンターイオンとして  $K^+$  を有しており、この  $K^+$  イオン濃度を測定することで、荷電制御剤のトナー表面における存在状態を容易に測定できるので特に好ましい。

【化4】



10

【0019】

また、前記荷電制御剤としてのベンジルホウ素系化合物は、帯電の立ち上がり特性に優れ、また、白色であるため、黒トナーは勿論、カラートナー用としても好適である。ただし、前記荷電制御剤は、トナー表面の存在量を適正化しない場合、耐久試験、高温高湿環境試験を実施した場合には、帯電量の低下、帯電量の上昇等の不具合が発生する。

【0020】

20

ここで、本発明においては、前記黒トナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_k$  、前記イエロートナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_y$  、前記マゼンタトナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_m$  、及び前記シアントナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度を  $K_c$  とすると、次式、  $K_k < K_y$  、  $K_k < K_m$  、  $K_k < K_c$  、を満たすものである。このような関係を満たすことにより、イエロー、マゼンタ、シアントナーと比較して電気抵抗が低いため、帯電量が低下し易い黒トナーと、イエロー、マゼンタ、シアントナーの帯電特性を同等にし、帯電不良による不具合を解消することができる。

【0021】

この場合、前記  $K_k$  と  $K_y$  との比 ( $K_k / K_y$ ) 、前記  $K_k$  と  $K_m$  との比 ( $K_k / K_m$ ) 、及び前記  $K_k$  と  $K_c$  との比 ( $K_k / K_c$ ) は、いずれも  $0.3 \sim 0.6$  であることが好ましい。前記比の値が  $0.3$  未満であると、黒トナーが他の3色より帯電が高くなりすぎ濃度低下の要因となることがあり、  $0.6$  を超えると、黒トナーが他の3色より帯電が低くなり、地汚れ、画像ムラを引き起こす要因となることがある。

30

また、前記黒トナー表面の蛍光X線で検出される  $K^+$  強度 ( $K_k$ ) は、  $0.1 \sim 1$  であることが好ましい。

【0022】

40

ここで、前記トナー表面の  $K^+$  強度の測定は、蛍光X線による検出することができるが、具体的には、トナー  $0.5\text{ g}$  をエタノール  $20\text{ mL}$  に溶解した。この溶液を外径  $32\text{ mm}$  、内径  $25\text{ mm}$  、高さ  $23\text{ mm}$  のポリエチレン容器に  $5\text{ mL}$  入れ、これを下面照射型蛍光X線測定装置（株式会社リガク製）を用いて真空で  $50\text{ kV}$  、  $60\text{ mA}$  、  $40\text{ s}$  の条件でカリウムのX線強度を測定し、バックグラウンド分を差し引いたネット強度をトナー表面に存在するカリウム強度とした。

【0023】

本発明においては、前記ベンジルホウ素系化合物以外にも、従来よりフルカラートナーで使用されている他の荷電制御剤を併用してもよい。前記他の荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩などが挙げられる。

50

具体的には、ニグロシン系染料のボントロン 03、4級アンモニウム塩のボントロン P-51、含金属アゾ染料のボントロン S-34、オキシナフト工酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-81、E-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業株式会社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業株式会社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーピー、4級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。これらの中でも、特にトナーを負極性に制御する物質が好ましく使用される。

## 【0024】

前記荷電制御剤の添加量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、前記結着樹脂100質量部に対して、0.5～3質量部が好ましく、0.5～2.5質量部がより好ましい。0.5質量部未満であると所望の帶電立ち上がり特性が得られず、3質量部より多いと帶電の低下が大きくなり本発明の効果を得難い。

## 【0025】

本発明のトナーキットを構成する各トナーにおけるトナー母体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、（1）結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、荷電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより得られるトナー母体（粉碎法トナー）、（2）結着樹脂原料である重合性单量体中に着色剤、荷電制御剤、離型剤等を溶解あるいは懸濁させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、所定温度まで加温して懸濁重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより得られるトナー母体、（3）乳化重合により得た極性基を含有する結着樹脂の一次粒子を、着色剤並びに荷電制御剤を添加することで凝集させ二次粒子とし、更に結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより得られるトナー母体、（4）親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することにより着色粒子を得る転相乳化法トナー母体などが挙げられ、これらはいずれの方法も使用することができる。

## 【0026】

以下、粉碎法トナーを用いて説明を行うが、これに限定されるわけではない。

前記粉碎法は、例えば、少なくとも結着樹脂、荷電制御剤、及び着色剤を含むトナー材料を溶融及び混練し、粉碎、分級等することにより、前記トナーの母体粒子を得る方法である。なお、該粉碎法の場合、前記トナーの平均円形度を上げる目的で、得られたトナーの母体粒子に対し、機械的衝撃力を与えて形状を制御してもよい。この場合、前記機械的衝撃力は、例えば、ハイブリタイザー、メカノフュージョンなどの装置を用いて前記トナーの母体粒子に付与することができる。

## 【0027】

まず、トナー材料を混合し、該混合物を溶融混練機内に仕込んで溶融混練する。該溶融混練機としては、例えば一軸又は二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型二軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイシーケイ社製二軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型二軸押出機、プラス社製コニーダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、結着樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが好ましい。

## 【0028】

前記粉碎では、前記混練で得られた混練物を粉碎する。この粉碎においては、まず、混練物を粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝

10

20

30

40

50

突させて粉碎したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

【0029】

前記分級は、前記粉碎で得られた粉碎物を分級して所定粒径の粒子に調整する。前記分級は、例えば、サイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことにより行なうことができる。

前記粉碎及び分級が終了した後に、粉碎物を遠心力などにより気流中で分級し、所定の粒径のトナーを製造する。

【0030】

また、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナー母体粒子に更に疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。添加剤の混合は一般的の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。なお、添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次添加剤を加えていけばよい。この場合、混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。又はじめに強い負荷を、次に、比較的弱い負荷を与えてても良いし、その逆でもよい。使用できる混合設備としては、例えば、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。次いで、250メッシュ以上の篩を通過させ、粗大粒子、凝集粒子を除去し、トナーが得られる。

【0031】

ここで、前記トナー材料は、少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御剤を含有してなり、ワックス、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0032】

- 結着樹脂 -

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、フルカラートナーの分野で公知の結着樹脂、例えばポリエステル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル系共重合体樹脂、エポキシ系樹脂、COC(環状オレフィン樹脂(例えばTOPAS-COC、Ticona社製))などが挙げられるが、現像器内での耐ストレス性の観点から、ポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。これらは、必要に応じて2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0033】

前記ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

前記多価アルコール成分のうち、2価アルコール成分としては、例えばポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

前記多価アルコール成分のうち、3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

前記多価カルボン酸成分のうち、2価のカルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、又はこれらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

前記多価カルボン酸成分のうち、3価以上のカルボン酸成分としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、又はこれらの酸の無水物や低級アルキルエステル等が挙げられる。

## 【0035】

前記ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとからなる混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応、及びビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂(以下、単に「ビニル系ポリエステル樹脂」と称することもある)も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応及びラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち、縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

## 【0036】

前記ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては、上述した多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分が挙げられる。また、ビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン又はスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、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t-ブチル、メタクリル酸n-ベンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ベンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、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などが挙げられる。

## 【0037】

前記ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニト

10

20

30

40

50

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等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤などが挙げられる。

#### 【0038】

前記接着樹脂としては、上記のような各種ポリエステル系樹脂が好ましく使用されるが、これらの中でも、オイルレス定着用トナーとしての分離性及び耐オフセット性を更に向上させる観点から、以下に示す第1接着樹脂及び第2接着樹脂を使用することがより好ましい。

前記第1接着樹脂としては、上述した多価アルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合させて得られたポリエステル樹脂、特に、多価アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を用い、多価カルボン酸成分としてテレフタル酸及びフマル酸を用いて得られたポリエステル樹脂が好適に用いられる。

前記第2接着樹脂としては、ビニル系ポリエステル樹脂、特に、ポリエステル樹脂の原料モノマーとしてビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸を用い、ビニル系樹脂の原料モノマーとしてスチレン及びブチルアクリレートを用い、両反応性モノマーとしてフマル酸を用いて得られたビニル系ポリエステル樹脂が好適に用いられる。

#### 【0039】

前記第1接着樹脂の合成時には、炭化水素系ワックスが内添されることが好ましい。このように第1接着樹脂に炭化水素系ワックスを予め内添するのは、第1接着樹脂を合成する際に、第1接着樹脂を合成するためのモノマー中に炭化水素系ワックスを添加した状態で第1接着樹脂の合成を行えばよい。例えば、第1接着樹脂としてのポリエステル系樹脂を構成する酸モノマー及びアルコールモノマーに炭化水素系ワックスを添加した状態で縮重合反応を行えばよい。第1接着樹脂がビニル系ポリエステル樹脂の場合には、ポリエステル樹脂の原料モノマーに炭化水素系ワックスを添加した状態で、該モノマーを攪拌及び加熱しながら、これにビニル系樹脂の原料モノマーを滴下して重縮合反応及びラジカル重合反応を行えばよい。

#### 【0040】

##### -ワックス-

一般に、ワックスの極性が低いほうが定着部材ローラとの離型性に優れているので、極性の低い炭化水素系ワックスが好適に用いられる。

前記炭化水素系ワックスは、炭素原子と水素原子のみからなるワックスであり、エステル基、アルコール基、アミド基などを含まないワックスであり、該炭化水素系ワックスとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンの共重合体等のポリオレフィンワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス；フィッシャートロブッシュワックス等の合成ワックス、などが挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスが好ましく、ポリエチレンワックス、パラフィンワックスが特に好ましい。

#### 【0041】

前記ワックスの融点は、示差走査型熱量計(DSC)にて測定される昇温時のワックスの吸熱ピークで表され、70～90の範囲が好ましい。前記融点が90を超えると、定着プロセスにおけるワックスの溶融が不十分になり、定着部材との分離性が確保できなくなることがある、70未満であると、高温高湿環境下においてトナー粒子同士が融着するなど、保存安定性に問題が生じることがある。なお、低温での定着分離性に余裕を持たせるためには、前記ワックスの融点は70～85がより好ましく、70～80が更に好ましい。

#### 【0042】

また、示差走査型熱量計(DSC)にて測定される昇温時のワックス吸熱ピークの半值

10

20

30

40

50

幅は、7以下であることが好ましい。前記ワックスの融点は比較的低いため、吸熱ピークがブロード、つまり低温域から溶融するようなワックスは、トナーの保存安定性に悪影響を及ぼす。

【0043】

前記ワックスの前記トナーにおける含有量は、3～10質量%が好ましく、4～8質量%がより好ましく、4～6.5質量%が更に好ましい。前記含有量が3質量%未満であると、定着プロセスにおいて溶融トナーと定着部材との間に染み出すワックスの量が不十分であり、溶融トナー-定着部材間の接着力が下がらないため、記録部材が定着部材から離れない。一方、ワックスの含有量が10質量%を超えると、トナー表面に露出するワックス量が増加し、トナー粒子の流動性の悪化により、現像ユニットから感光体、感光体から記録部材への転写効率が低下し、画像品位が著しく低下するだけでなく、トナー表面からワックスが離脱し、現像部材や感光体の汚染を引き起こすことがある。

【0044】

前記トナー粒子中における第1結着樹脂（内添ワックス質量を含む）と第2結着樹脂との含有割合（第1結着樹脂：第2結着樹脂）は、質量比で、20：80～45：55が好ましく、30：70～40：60がより好ましい。前記第1結着樹脂が少なすぎると、分離性、耐高温オフセット性が低下することがあり、前記第1結着樹脂が多すぎると、光沢性、耐熱保管性が低下することがある。

また、上記のような質量比で使用された第1結着樹脂及び第2結着樹脂からなる結着樹脂の軟化点は100～125が好ましく、105～125がより好ましい。本発明においては、ワックスが内添された第1結着樹脂と第2結着樹脂とからなる結着樹脂の軟化点が上記範囲内であればよい。

【0045】

前記ワックス内添第1結着樹脂の酸価は、5～50KOHmg/gが好ましく、10～40KOHmg/gがより好ましい。

前記第2結着樹脂の酸価は、0～10KOHmg/gが好ましく、1～5KOHmg/gがより好ましい。

特に、ポリエステル系樹脂を用いる場合には、このような酸価を有する樹脂を用いることによって、各種着色剤等の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができます。

前記第1結着樹脂は、テトラヒドロフラン（THF）に不溶な成分を含有していることが、耐高温オフセット性の観点から好ましい。ワックス内添第1結着樹脂中のTHF不溶成分の含有量は、0.1～1.5質量部が好ましく、0.2～1.0質量部がより好ましく、0.3～5質量部が更に好ましい。

【0046】

- 着色剤 -

前記着色剤としては、特に制限はなく、従来からフルカラートナーの着色剤として使用されている公知の顔料及び染料が使用可能である。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエロー-レーキ、アンスラザンイエロー-BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRLL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、

10

20

30

40

50

ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネットボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ポンマルーンライト、ポンマルーンメディアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーク、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。黒色トナーの着色剤としては、カーボンブラック及び磁性粉のいずれかが用いられる。

#### 【0047】

前記着色剤のトナーにおける含有量としては、前記結着樹脂 100 質量部に対し 2 ~ 15 質量部の範囲が好ましい。

前記着色剤は、使用される第1結着樹脂と第2結着樹脂との混合結着樹脂中に分散されたマスター パッチの形態で使用されることが分散性の観点から好ましい。マスター パッチの添加量は含有される着色剤の量が上記範囲内となるような量であればよい。なお、マスター パッチ中の着色剤含有率は 20 ~ 40 質量 % が好適である。

#### 【0048】

##### - 外添剤 -

本発明では、流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤として他の無機微粒子が用いることができる。

前記無機微粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、酸化チタン、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、珪酸マグネシウムなどが挙げられる。

前記外添剤の総添加量は、前記トナー母体粒子 100 質量部に対して 1.0 ~ 5.0 質量部であることが好ましい。前記外添剤の総添加量が、上記の範囲より多い場合、カブリ、現像性、定着分離性が悪化することがあり、外添剤の総添加量が上記の範囲より少ない場合には、流動性、転写性、及び耐熱保管性が悪化することがある。

#### 【0049】

本発明のトナー製造方法は、例えば、炭化水素系ワックスが内添された第1結着樹脂、第2結着樹脂、及び着色剤を従来の公知の方法により、混合、混練、粉碎、分級し、所望の粒径を有するトナー粒子（着色樹脂粒子）を作製する。そして、前記トナー粒子と外添剤と混合することにより得ることができる。

#### 【0050】

本発明のトナーキットにおいては、黒トナーの体積抵抗を R k、イエロートナーの体積抵抗を R y、マゼンタトナーの体積抵抗を R m、及びシアントナーの体積抵抗を R c とすると、次式、 $R k < R y$ 、 $R k < R m$ 、 $R k < R c$ 、を満たすことが好ましい。

また、前記黒トナーの体積抵抗 R k は、 $0.9 \times 10^9 \sim 5 \times 10^9$  であることが好ましい。

ここで、前記トナーの体積抵抗は、例えばソーラトロン社製のインピーダンスアナライザにより測定することができる。

#### 【0051】

10

20

30

40

50

前記トナーキットを構成する各トナーの質量平均粒径は、4～10 μmが好ましく、5～10 μmがより好ましい。また、前記トナーの質量平均粒径と個数平均粒径との比（質量平均粒径／個数平均粒径）としては、1.00～1.40が好ましく、1.10～1.25がより好ましい。

前記質量平均粒径、及び、前記質量平均粒径と個数平均粒径との比（質量平均粒径／個数平均粒径）は、例えば、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「「コールターカウンター T A I I 」」を用いて測定することができる。

#### 【0052】

##### (現像剤)

本発明の現像剤は、本発明のトナーキットにおける各トナーからなる非磁性一成分現像剤である。 10

前記一成分現像剤においては、現像剤担持体上へトナーを搬送した後、層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材などの摩擦帶電部材との接触・摩擦帶電時間が非常に短い。そのため、所望の帶電量のトナーを得るために、トナーの帶電制御が重要になる。その結果、トナーが現像ローラ上に支持されず飛散トナーとなって画像形成装置の機内を汚染する、感光体の非画像領域にトナーが現像され、カブリが生じる等の不具合が起こるが、本発明は、トナー帶電を適正に制御することを目的としているため、一成分現像方式において、十分に有効である。

#### 【0053】

本発明の現像剤は、非磁性一成分現像方法による画像形成に好適に用いることができ、以下の本発明のトナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法に特に好適に用いることができる。 20

#### 【0054】

##### (トナー入り容器)

前記トナー入り容器は、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を容器中に収容してなる。

前記容器としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、トナー容器本体とキャップとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

前記トナー容器本体としては、その大きさ、形状、構造、材質などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、円筒状などが好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより内容物であるトナーが排出口側に移行可能であり、かつ該スパイラル部の一部又は全部が蛇腹機能を有しているもの、などが特に好ましい。 30

前記トナー容器本体の材質としては、特に制限はなく、寸法精度がよいものが好ましく、例えば、樹脂が好適に挙げられ、その中でも、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、A B S樹脂、ポリアセタール樹脂、などが好適に挙げられる。

本発明のトナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れ、後述する本発明のプロセスカートリッジ、画像形成装置等に、着脱可能に取り付けてトナーの補給に好適に使用することができる。

#### 【0055】

##### (プロセスカートリッジ)

本発明のプロセスカートリッジは、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に担持された静電潜像を、本発明の前記現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを、少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、帶電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などのその他の手段を有してなる。

前記現像手段としては、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を収容する現像剤収容器と、該現像剤収容器内に収容されたトナー乃至現像剤を担持しつつ搬送する現像剤担持体とを、少なくとも有してなり、更に、担持させるトナー層厚を規制するための層厚規制部材等を有していてもよい。

本発明のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置、ファクシミリ、プリンターに着 50

脱自在に備えさせることができ、後述する本発明の画像形成装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

【0056】

ここで、前記プロセスカートリッジは、例えば、図1に示すように、感光体201を内蔵し、帯電手段202、現像手段204、転写手段208、クリーニング手段207を含み、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。図1中、203は露光手段による露光、205は記録媒体をそれぞれ示す。

前記感光体201としては、後述する画像形成装置と同様なものを用いることができる。前記帯電手段202には、任意の帯電部材が用いられる。

次に、図1に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについて示すと、感光体201は、矢印方向に回転しながら、帯電手段202による帯電、露光手段(図示せず)による露光203により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。この静電潜像は、現像手段204でトナー現像され、該トナー現像は転写手段208により、記録媒体205に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の感光体表面は、クリーニング手段207によりクリーニングされ、更に除電手段(図示せず)により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

【0057】

本発明の画像形成装置としては、前記静電潜像担持体と、現像器、クリーニング器等の構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。又、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも1つを静電潜像担持体とともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の單一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としてもよい。

【0058】

(画像形成装置及び画像形成方法)

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、クリーニング手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、定着工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、除電工程、クリーニング工程、リサイクル工程、制御工程等を含んでなる。

【0059】

本発明の画像形成方法は、本発明の画像形成装置により好適に実施することができ、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記定着工程は前記定着手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0060】

- 静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段 -

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体(感光体)としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状、ベルト状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチレン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

【0061】

前記アモルファスシリコン感光体としては、例えば、支持体を50~400に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を有する感光体(以下、「a-Si系感光体」と称することがある)を用いることができる。これらの

10

20

30

40

50

中でも、プラズマ CVD 法、即ち、原料ガスを直流又は高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上に a - Si 堆積膜を形成する方法が好適である。

【 0 0 6 2 】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【 0 0 6 3 】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えた、それ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

前記帯電部材の形状としてはローラの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシ等、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えば Zn - Cu フェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。又はブラシを用いる場合、例えば、ファーブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属又は金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

前記帯電器は、上記のような接触式の帯電器に限定されるものではないが、帯電器から発生するオゾンが低減された画像形成装置が得られるので、接触式の帯電器を用いることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザ光学系、液晶シャッタ光学系、などの各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【 0 0 6 6 】

- 現像工程及び現像手段 -

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、本発明の前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられ、本発明の前記トナー入り容器を備えた現像器などがより好ましい。

前記現像手段としては、周面にトナーを担持し、静電潜像担持体に接して回転し、かつ該静電潜像担持体上に形成された静電潜像に該トナーを供給して現像を行う現像ローラと、該現像ローラの周面に接し、該現像ローラ上の該トナーを薄層化する薄層形成部材とを有する態様が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0067】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

## 【0068】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

10

## 【0069】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤が用いられる。

## 【0070】

現像ローラとしては、金属ローラ、及び弾性ローラのいずれかが好適に用いられる。

前記金属ローラとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばアルミニウムローラなどが挙げられる。前記金属ローラではプラス処理を施すこと、比較的容易に任意の表面摩擦係数を有する現像ローラを作製することができる。具体的には、アルミニウムローラにガラスピーブラストで処理することにより、ローラ表面を粗面化でき、現像ローラ上に適正なトナー付着量が得られる。

20

## 【0071】

前記弾性ローラとしては、弾性ゴム層を被覆したローラが用いられ、更に表面にはトナーと逆の極性に帯電しやすい材料からなる表面コート層が設けられる。弾性ゴム層は、層規制部材との当接部での圧力集中によるトナー劣化を防止するために、JIS-Aで60度以下の硬度に設定される。表面粗さ（Ra）は0.3~2.0μmに設定され、必要量のトナーが表面に保持される。また現像ローラには感光体との間に電界を形成させるための現像バイアスが印加されるので、弾性ゴム層は10<sup>3</sup>~10<sup>10</sup>の抵抗値に設定される。現像ローラは時計回りの方向に回転し、表面に保持したトナーを層規制部材及び感光体との対向位置へと搬送する。

30

## 【0072】

層規制部材は、供給ローラと現像ローラの当接位置よりも低い位置に設けられる。層規制部材は、ステンレス（SUS）やリン青銅等の金属板バネ材料を用い、自由端側を現像ローラ表面に10~40N/mの押圧力で当接させたもので、その押圧下を通過したトナーを薄層化するとともに摩擦帯電によって電荷を付与する。更に、層規制部材には摩擦帯電を補助するために、現像バイアスに対してトナーの帯電極性と同方向にオフセットさせた値の規制バイアスが印加される。

40

## 【0073】

前記現像ローラの表面を構成するゴム弾性体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、又はこれらの2種以上のブレンド物などが挙げられる。これらのうちでも、エピクロルヒドリンゴムとアクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴムとのブレンドゴムが特に好ましい。

前記現像ローラは、例えば導電性シャフトの外周にゴム弾性体を被覆することにより製造される。該導電性シャフトは、例えばステンレス（SUS）などの金属で構成される。

## 【0074】

ここで、図2は、本発明が適用される一成分現像方式の現像装置の一例について、感光

50

体 101 の近傍とともに示す断面図である。この現像装置 100においては、トナー ホッパ 102 内のトナーは、補給ローラ 103 により現像ローラ 104 上に供給される。現像ローラ 104 上に供給されたトナーは現像ローラ 104 と薄層形成部材との摩擦により帯電する。現像に消費されなかったトナーは、補給ローラ 103 により現像ローラ 104 から剥がされ、トナー ホッパ 102 内に戻る。更にアジテータ 105 によりホッパ内は攪拌され、トナーは均一な状態に保たれる。なお、図 1 中 106 はクリーニング手段を表す。

#### 【0075】

##### - 転写工程及び転写手段 -

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帶電器を用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

#### 【0076】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は 1 つであってもよいし、2 以上であってもよい。

前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、などが挙げられる。

なお、記録媒体としては、代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、OHP 用の PET ベース等も用いることができる。

#### 【0077】

##### - 定着工程及び定着手段

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着装置を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時にに行ってもよい。

前記定着装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組み合わせ、などが挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

#### 【0078】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

#### 【0079】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前

10

20

30

40

50

記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。

#### 【0080】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記電子写真用トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

#### 【0081】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。 10

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

#### 【0082】

ここで、図3は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。この図3において、画像形成装置は、図示を省略している本体筐体内に、図3中時計方向に回転駆動される感光体2が収納されており、感光体2の周囲に、帯電部3、書込部4、現像部5、転写部7、紙分離部、クリーニング部13、感光体除電部8、制御装置15、及び電圧印加部16等を備えている。 20

#### 【0083】

この画像形成装置は、複数枚の記録紙を収納する給紙カセット(不図示)を備えており、給紙カセット内の記録紙は、図示しない給紙ローラにより1枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、紙転写部7と感光体2の間に送り出される。

#### 【0084】

画像形成装置は、感光体2を図3中時計方向に回転駆動して、感光体2を帯電部3で一様に帯電した後、書き込み部4により画像データで変調されたレーザを照射して感光体2に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された感光体2に現像部5でトナーを付着させて現像する。画像形成装置は、現像部5でトナーを付着してトナー画像を形成した感光体2を、紙転写部7で感光体2と紙転写部7との間に搬送されてきた記録紙に転写させ、トナー画像の転写された記録紙を定着部に搬送する。 30

#### 【0085】

定着部は、内蔵ヒータにより所定の定着温度に加熱される定着ローラと、定着ローラに所定圧力で押圧される加圧ローラとを備え、紙転写部7から搬送されてきた記録紙を加熱、加圧して、記録紙上のトナー画像を記録紙に定着させた後、図示を省略している排紙トレー上に排出する。

#### 【0086】

一方、画像形成装置は、紙転写部7でトナー画像を記録紙に転写した感光体2を更に回転して、クリーニング部13で感光体表面に残留するトナーをブレードにより掻き落として除去した後、感光体除電部8で除電する。画像形成装置は、感光体除電部8で除電した感光体2を帯電部3で一様に帯電させた後、上記同様に、次の画像形成を行う。なお、クリーニング部13は、ブレードで感光体2上の残留トナーを掻き落とすものに限るものではなく、例えば、ファーブラシ502で感光体2上の残留トナーを掻き落とすものであつてもよい。 40

#### 【0087】

また、図4は、本発明を適用した画像形成装置の一例を示す概略図である。この図4はタンデム型のフルカラー画像形成装置である。

この図4において、画像形成装置は、図示しない本体筐体内に、図4中時計方向に回転駆動される静電潜像担持体2が収納されており、静電潜像担持体2の周囲に、帯電部3、書込部4、現像部5、中間転写部6、紙転写部7等が配置されている。 50

画像形成装置は、図示しないが複数枚の記録紙を収納する給紙カセットを備えており、給紙カセット内の記録紙Pは、図示しない給紙ローラにより1枚ずつ図示しないレジストローラ対でタイミング調整された後、中間転写部6と静電潜像担持体2の間に送り出される。

画像形成装置は、静電潜像担持体2を図4中時計方向に回転駆動して、静電潜像担持体2を帯電部3で一様に帯電した後、書き込み部4により画像データで変調されたレーザを照射して静電潜像担持体2に静電潜像を形成し、静電潜像の形成された静電潜像担持体2に現像部5でトナーを付着させて現像する。画像形成装置は、現像部5でトナーを付着してトナー画像を、中間転写部6で静電潜像担持体2から中間転写体に転写させる。これをシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、及びブラック(K)の4色それぞれ行い、フルカラーのトナー画像を形成する。 10

#### 【0088】

次に、図5は、リボルバタイプのフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。この画像形成装置は、現像装置の動作を切り替えることによって1つの静電潜像担持体上に順次複数色のトナーを現像していくものである。そして、紙転写部7で中間転写体上のカラートナー画像を記録紙Pに転写し、トナー画像の転写された記録紙Pを定着部10に搬送し、定着画像を得る。

#### 【0089】

一方、画像形成装置は、中間転写部6でトナー画像を記録紙に転写した静電潜像担持体2を更に回転して、クリーニング部13で静電潜像担持体表面に残留するトナーをブレードにより搔き落として除去した後、除電部8で除電する。画像形成装置は、除電部8で除電した静電潜像担持体2を帯電部3で一様に帯電させた後、上記同様に、次の画像形成を行う。なお、クリーニング部13は、ブレードで静電潜像担持体2上の残留トナーを搔き落とすものに限るものではなく、例えばファーブラシで静電潜像担持体2上の残留トナーを搔き落とすものであってもよい。 20

#### 【0090】

本発明の画像形成方法及び画像形成装置では、前記現像剤として本発明の前記現像剤を用いているので、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内での濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像が得られる。 30

#### 【実施例】

##### 【0091】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

##### 【0092】

(製造例1)

<シアントナー1の作製>

- 第1 結着樹脂H1の合成 -

まず、ビニル系モノマーとして、スチレン600g、アクリル酸ブチル110g、アクリル酸30g、及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド30gを滴下ロートに投入した。 40

次に、温度計、ステンレス製攪拌機、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を備えた5リットル四つロフラスコ内に、ポリエステルの単量体のうち、ポリオールとして、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1230g、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン290g、イソドデセニル無水コハク酸250g、テレフタル酸310g、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸180g、エステル化触媒としてジブチル錫オキシド7g、及びワックスとしてパラフィンワックス(融点73.3、示差走査型熱量計で測定される昇温時の吸熱ピークの半値幅は4)を340g(仕込モノマー100質量部に対して11.0質量部)仕込んだ。

10

20

30

40

50

次に、マントルヒーター中で窒素雰囲気下、160 の温度で攪拌しつつ、上記滴下口一トより、ビニル系モノマー樹脂と重合開始剤の混合液を1時間かけて滴下した。次いで、160 に保持したまま2時間付加重合反応を熟成させた後、230 に昇温して縮重合反応を行った。重合度は、定荷重押出し形細管式レオメータを用いて測定した軟化点により追跡を行い、所望の軟化点に達したときに反応を終了させて、第1結着樹脂H1を合成した。得られた第1結着樹脂H1の、以下のようにして測定した軟化点は130 であった。

#### 【0093】

##### - 第2結着樹脂L1の合成 -

温度計、ステンレス製攪拌機、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を備えた5リットル四つ口フラスコ内に、ポリオールとしてポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2210g、テレフタル酸850g、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸120g、及びエステル化触媒としてジブチル錫オキシド0.5gを仕込んだ。次いで、マントルヒーター中で窒素雰囲気下230 に昇温して縮重合反応を行った。重合度は、定荷重押出し形細管式レオメータを用いて測定した軟化点により追跡を行い、所望の軟化点に達したときに反応を終了させて、第2結着樹脂L1を合成した。得られた第2結着樹脂L1の、以下のようにして測定した軟化点は115 であった。

#### 【0094】

##### <軟化点(Tm)の測定>

フロー テスター(CFT-500、島津製作所製)を用い、測定試料1.5gを秤量し、高さ1.0mm×直径1.0mmのダイを用いて、昇温速度3.0 / min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲80~140 の条件で測定を行い、上記の試料が1/2 流出した時の温度を軟化点(Tm)とした。

#### 【0095】

##### - トナー粒子の作製 -

得られた第1結着樹脂H1及び第2結着樹脂L1を混合質量比(H1:L1=5:5)からなる結着樹脂100質量部(内添ワックスの質量を含む)に対して、顔料C.I.ピグメント・ブルー15:3を4質量部含有相当のマスター パッチ、及び荷電制御剤としてベンジルホウ素系化合物(LR-147、日本カーリット社製)2質量部を添加し、総量3kgとした。次いで、20リットルのヘンシェルミキサーで周速20m/sで5分間混合した後、二軸押し出し混練機(PCM-30、池貝鉄工株式会社製)の排出部を取り外したものを使用して、溶融混練した。

得られた混練物を冷却プレスローラーで厚み2mmに圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、機械式粉碎機(KTM、川崎重工業株式会社製)で平均粒径10~12μmになるまで粉碎した。次いで、ジェット粉碎機(IDS、日本ニューマチック工業株式会社製)で粗粉分級しながら粉碎した後、微粉分級をローター型分級機(ティープレックス型分級機タイプ、100ATP、ホソカワミクロン株式会社製)を用いて分級を行い、着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子の質量平均粒子径は、以下のようにして測定したところ、7.9μmであった。

得られた着色樹脂粒子100質量部に対して、シリカ(RX200、日本エロジル社製)1質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて、周速40m/sec、60秒間の条件で混合処理して、シアントナー1を作製した。

得られたシアントナー1の体積抵抗を、以下のようにして測定したところ、 $8.4 \times 10^9$  であった。

#### 【0096】

##### <トナー重量平均粒径の測定>

トナー粒子の粒度分布は、コールターカウンター法により、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザ-II(いずれもコールター社製)を用いて、以下のようにして、粒度分布を測定した。

10

20

30

40

50

まず、電解水溶液 100 ~ 150 ml 中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルフォン酸塩）を 0.1 ~ 5 ml 加える。ここで、電解液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1% NaCl 水溶液を調製した ISO TON - II (コールター社製) が使用できる。ここで、更に測定試料を固形分にして 2 ~ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパー チャーとして 100 μm アパー チャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

得られた分布から、トナーの質量平均粒径 (Dv)、及び個数平均粒径 (Dp) を求めることができる。チャンネルとしては、2.00 μm 以上 2.52 μm 未満；2.52 μm 以上 3.17 μm 未満；3.17 μm 以上 4.00 μm 未満；4.00 μm 以上 5.04 μm 未満；5.04 μm 以上 6.35 μm 未満；6.35 μm 以上 8.00 μm 未満；8.00 μm 以上 10.08 μm 未満；10.08 μm 以上 12.70 μm 未満；12.70 μm 以上 16.00 μm 未満；16.00 μm 以上 20.20 μm 未満；20.20 μm 以上 25.40 μm 未満；25.40 μm 以上 32.00 μm 未満；32.00 μm 以上 40.30 μm 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00 μm 以上乃至 40.30 μm 未満の粒子を対象とする。

#### 【0097】

##### <トナーの体積抵抗の測定>

トナー 3 g を 5 MPa で 1 分間プレスし、ペレットを作製した後、直径 30 mm の電極にはさみ、ソーラトロン社製インピーダンスアナライザ 1260 型で周波数 1 kHz、印加電圧 0.1 V で測定した。

#### 【0098】

##### (製造例 2)

###### -マゼンタトナー 1 の作製-

製造例 1 において、顔料 C.I. ピグメント・ブルー 15 : 3 を 4 質量部含有相当のマスター バッチを、顔料 C.I. ピグメント・レッド 269 を 5 質量部含有相当のマスター バッチに変えた以外は、製造例 1 と同様にして、マゼンタトナー 1 を作製した。得られたマゼンタトナー 1 の体積抵抗は  $9.5 \times 10^9$  であった。

#### 【0099】

##### (製造例 3)

###### -イエロートナー 1 の作製-

製造例 1 において、顔料 C.I. ピグメント・ブルー 15 : 3 を 4 質量部含有相当のマスター バッチを、顔料 C.I. ピグメント・イエロー 180 を 6 質量部含有相当のマスター バッチに変えた以外は、製造例 1 と同様にして、イエロートナー 1 を作製した。得られたイエロートナー 1 の体積抵抗は  $9.6 \times 10^9$  であった。

#### 【0100】

##### (製造例 4)

###### -黒トナー 1 の作製-

製造例 1 において、顔料 C.I. ピグメント・ブルー 15 : 3 を 4 質量部含有相当のマスター バッチを、カーボンブラック 6 質量部とし、荷電制御剤としてベンジルホウ素系化合物 (LR-147、日本カーリット社製) 1 質量部を使用した以外は、製造例 1 と同様にして、黒トナー 1 を作製した。得られた黒トナー 1 の体積抵抗は  $3.7 \times 10^9$  であった。

#### 【0101】

##### (製造例 5)

###### -黒トナー 2 の作製-

実施例 1 において、荷電制御剤としてベンジルホウ素系化合物 (LR-147、日本カーリット社製) 2 質量部を使用し、ヘンシェルミキサーで周速 30 m/s で 20 分間混合した以外は、実施例 1 と同様にして、黒トナー 2 を作製した。得られた黒トナー 2 の体積抵抗は  $1.4 \times 10^9$  であった。

10

20

30

40

50

## 【0102】

(比較製造例1)

- 黒トナー3の作製 -

製造例4において、荷電制御剤としてベンジルホウ素系化合物（LR-147、日本力一リット社製）2質量部を使用した以外は、製造例4と同様にして、黒トナー3を作製した。得られた黒トナー3の体積抵抗は $0.9 \times 10^9$ であった。

## 【0103】

(比較製造例2)

- 黒トナー4の作製 -

製造例4において、各成分の混合処理をヘンシェルミキサーを用いて、周速15m/sで2分間混合した以外は、製造例4と同様にして、黒トナー4を作製した。得られた黒トナー4の体積抵抗は $0.5 \times 10^9$ であった。

10

## 【0104】

次に、得られた各トナーについて、以下のようにして、トナー表面のカリウムイオン強度を測定した。結果を表1に示す。

&lt;トナー表面のカリウム強度の測定&gt;

トナー0.5gをエタノール20mLに溶解した。この溶液を外径32mm、内径25mm、高さ23mmのポリエチレン容器に5mL入れ、これを下面照射型蛍光X線測定装置（株式会社リガク製）を用いて真空で50kV、60mA、40sの条件でカリウムのX線強度を測定し、バックグラウンド分を差し引いたネット強度をトナー表面に存在するカリウム強度とした。

20

## 【0105】

【表1】

	トナー	ヘンシェル混合条件		荷電制御剤		蛍光X線強度(Kcps)
		周速 (m/s)	混合時間 (min)	種類	量 (質量部)	トナー表面カリウム強度
製造例1	シアントナー1	20	5	LR-147	2	0.88
製造例2	マゼンタトナー1	20	5	LR-147	2	0.82
製造例3	イエロートナー1	20	5	LR-147	2	0.90
製造例4	黒トナー1	20	5	LR-147	1	0.45
製造例5	黒トナー2	30	20	LR-147	2	0.51
比較製造例1	黒トナー3	20	5	LR-147	2	0.95
比較製造例2	黒トナー4	15	2	LR-147	1	0.92

## 【0106】

(実施例1～2及び比較例1～2)

次に、得られた各トナーを、下記表2に示すように組み合わせて、実施例1～2及び比較例1～2の各トナーキットを調製した。

30

## 【0107】

40

【表2】

	トナーキット	トナー			
実施例1	トナーキット1	黒トナー1	シアントナー1	イエロートナー1	マゼンタトナー1
		0.45	0.88	0.90	0.82
実施例2	トナーキット2	黒トナー2	シアントナー1	イエロートナー1	マゼンタトナー1
		0.51	0.88	0.90	0.82
比較例1	トナーキット3	黒トナー3	シアントナー1	イエロートナー1	マゼンタトナー1
		0.95	0.88	0.9	0.82
比較例2	トナーキット4	黒トナー4	シアントナー1	イエロートナー1	マゼンタトナー1
		0.92	0.88	0.9	0.82

各トナーの下段は、トナー表面のカリウムイオン強度を表す。

## 【0108】

次に、得られたトナー、及びトナーキットを用いて、以下のようにして、諸特性を評価した。結果を表3～表6に示す。

## 【0109】

## &lt;実機評価&gt;

各トナー及びトナーキットを用い、画像形成装置（株式会社リコー製、IPSIO CX2500）を使用して、表3に示すように現像装置の構成を変えて、N/N環境下（温度22、55%RH）、L/L環境下（温度10、20%RH）、及びH/H環境下（温度28、80%RH）において、同一現像バイアス（マイナス200V）での感光体上への付着量の測定を実施し、下記基準で評価した。なお、付着量は、トレック・ジャパン社製の吸引式小型帶電量測定装置 MODEL 210HSにより測定した。

## 〔評価基準〕

：トナーキット内のトナー間差が±5%以内で良好である

：トナーキット内のトナー間差が±10%以内で実使用上問題のないレベル

×：トナーキット内のトナー間差が±10%より大きく、実使用不能なレベル

## 【0110】

## &lt;画質（画像ムラ）&gt;

A4サイズ一枚の中に、図6に示す1cm×1cmのベタ画像が5ヶ所ある印字パターンを印刷し、各トナー及びトナーキットの印字サンプル5ヶ所の濃度差（OD）を測定し、下記基準で評価した。

## 〔評価基準〕

：OD 0.1

：0.1 < OD 0.2

×：0.2 < OD

## 【0111】

## &lt;地汚れ&gt;

各トナー及びトナーキットで白紙画像を1000枚印刷し、回収されたトナー量Tを測定し、下記基準で評価した。

## 〔評価基準〕

：T 3g

：3g < T 5g

×：5g < T

## 【0112】

## &lt;帶電性&gt;

10

20

30

40

50

トレック・ジャパン社製の吸引式小型帶電量測定装置 MODEL 210HS を用いて帶電量 Q を測定し、下記基準で評価した。

〔各トナーの帶電量の判定〕

： - 20  $\mu\text{C/g}$  Q - 30  $\mu\text{C/g}$   
 : - 30  $\mu\text{C/g}$  < Q - 35  $\mu\text{C/g}$ 、 - 15  $\mu\text{C/g}$  Q < - 20  $\mu\text{C/g}$   
 × : - 35  $\mu\text{C/g}$  < Q、 Q < - 15

〔トナーキット内の帶電量差 Q の判定〕

： Q 5  $\mu\text{C/g}$   
 : 5  $\mu\text{C/g}$  < Q 8  $\mu\text{C/g}$   
 × : 8  $\mu\text{C/g}$  < Q

【0113】

【表3】

	トナー	現像装置の構成		N/N環境(22°C, 55%RH)			
		ローラ	規制ブレード	初期感光体上付着量 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期帶電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	地汚れ量 (g)	画像濃度差 ( $\Delta\text{OD}$ )
製造例1	シアントナー1	金属	樹脂	8.1	-23	2.5	0.05
製造例2	マゼンタナー1	金属	樹脂	8.0	-24	2.6	0.05
製造例3	イエロートナー1	金属	樹脂	8.3	-25	2.3	0.04
製造例4	黒トナー1	金属	樹脂	8.2	-24	2.5	0.06
製造例5	黒トナー2	樹脂	金属	8.5	-23	2.6	0.08
比較製造例1	黒トナー3	金属	樹脂	9.8	-15	3.8	0.12
比較製造例2	黒トナー4	金属	樹脂	9.2	-16	3.5	0.13

【0114】

【表4】

	L/L環境(10°C, 20%RH)				H/H環境(28°C, 80%RH)			
	初期感光体上付着量 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期帶電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	地汚れ量 (g)	画像濃度差 ( $\Delta\text{OD}$ )	初期感光体上付着量 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期帶電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	地汚れ量 (g)	画像濃度差 ( $\Delta\text{OD}$ )
製造例1	6.8	-27	2.0	0.04	9.2	-20	2.8	0.07
製造例2	7.0	-27	2.1	0.04	9.1	-21	2.9	0.08
製造例3	7.0	-29	1.8	0.03	9.3	-22	2.5	0.05
製造例4	7.2	-26	2.2	0.04	9.4	-21	2.8	0.06
製造例5	7.2	-27	2.4	0.06	9.6	-20	2.8	0.09
比較製造例1	7.6	-20	3.0	0.09	10.5	-13	6.1	0.21
比較製造例2	6.1	-21	2.6	0.1	9.8	-13	5.5	0.2

【0115】

10

20

30

40

【表5】

	トナーキット	N/N環境、22°C、55%RH		L/L環境、10°C、20%RH		H/H環境、28°C、80%RH	
		付着量トナー間差(%)	帯電量トナー間差(ΔQ)	付着量トナー間差(%)	帯電量トナー間差(ΔQ)	付着量トナー間差(%)	帯電量トナー間差(ΔQ)
実施例1	トナーキット1	1.8	-2	2.9	-3	1.6	-2
実施例2	トナーキット2	3.3	-2	2.9	-2	3.2	-2
比較例1	トナーキット3	14.6	-10	7.0	-9	10.2	-9
比較例2	トナーキット4	9.5	-9	9.3	-8	9.4	-9

10

【0116】

【表6】

	付着量差			帯電性			画質(濃度ムラ)			地汚れ		
	N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H
製造例1	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造例2	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造例3	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造例4	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造例5	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較製造例1	-	-	-	△	○	×	△	○	×	△	○	×
比較製造例2	-	-	-	△	○	×	△	△	×	△	○	×
実施例1	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-
実施例2	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-
比較例1	×	△	×	×	×	×	-	-	-	-	-	-
比較例2	△	△	○	×	△	×	-	-	-	-	-	-

20

\* N / N は、22 で 55% RH 環境下

\* L / L は、10 で 20% RH 環境下

\* H / H は、28 で 80% RH 環境下

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明のトナーキットは、黒トナーとカラートナーの表面に存在する荷電制御剤量をコントロールすることにより、高温高湿環境下と低温低湿環境下との色差を無くし、フルカラー画像内の濃度ムラがなく、チャージアップを抑制し、地汚れ、濃度低下等の帯電による不具合のない良好な画像を形成することができるので、現像剤、プロセスカートリッジ、フルカラーの画像形成方法、及び画像形成装置などに幅広く用いられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】図1は、本発明のプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

【図2】図2は、本発明の画像形成装置に用いられる現像器の一例を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図4】図4は、本発明のタンデム型のフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図5】図5は、本発明のリボルバ型のフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

50

る。

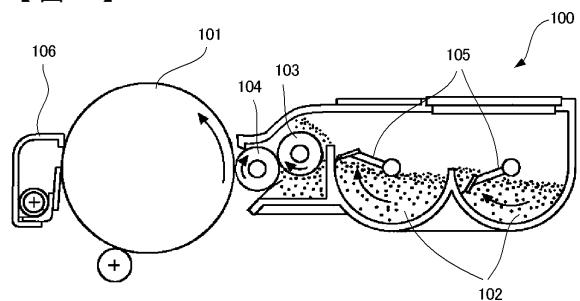
【図6】図6は、実施例の画質（画像ムラ）の評価に用いた印字パターンを示す図である。

【符号の説明】

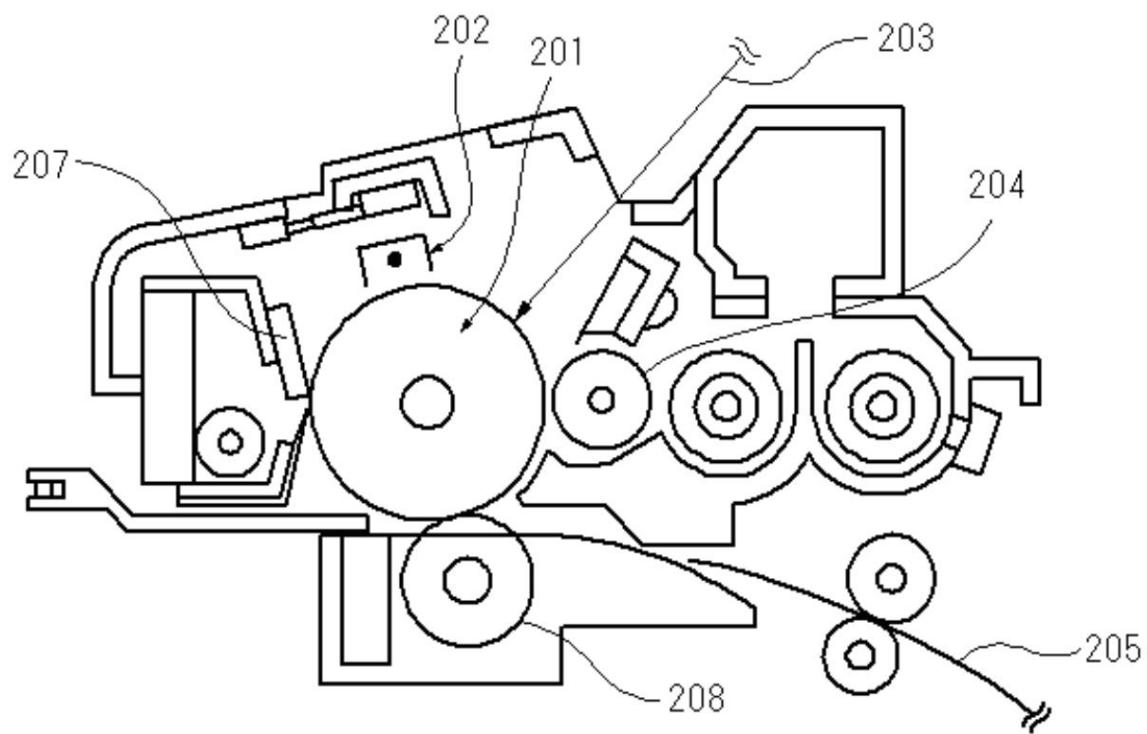
【0 1 1 9】

2	感光体（静電潜像担持体）	
3	帯電部	
4	書込部	
5	現像部	
6	中間転写部	10
7	転写部	
8	除電部	
10	定着部	
13	クリーニング部	
15	制御装置	
16	電圧印加部	
100	現像装置	
101	感光体	
102	トナーホッパ	
103	供給ローラ	20
104	現像ローラ	
105	アジテータ	
106	クリーニング手段	
201	感光体	
202	帯電手段	
203	露光手段	
204	現像手段	
205	記録媒体	
207	クリーニング手段	
208	転写手段	30
P	記録紙	

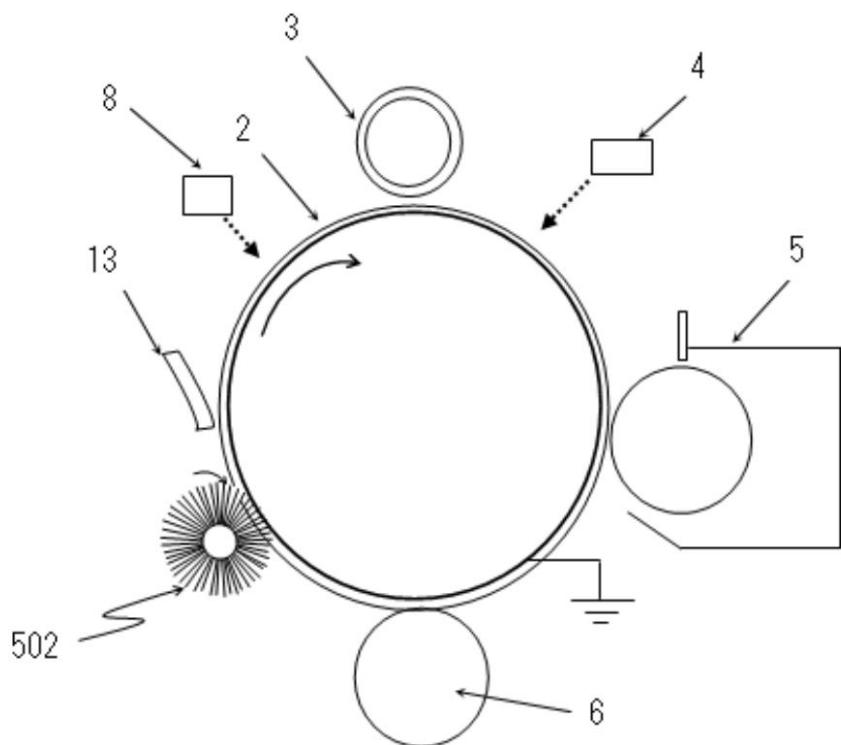
【図2】



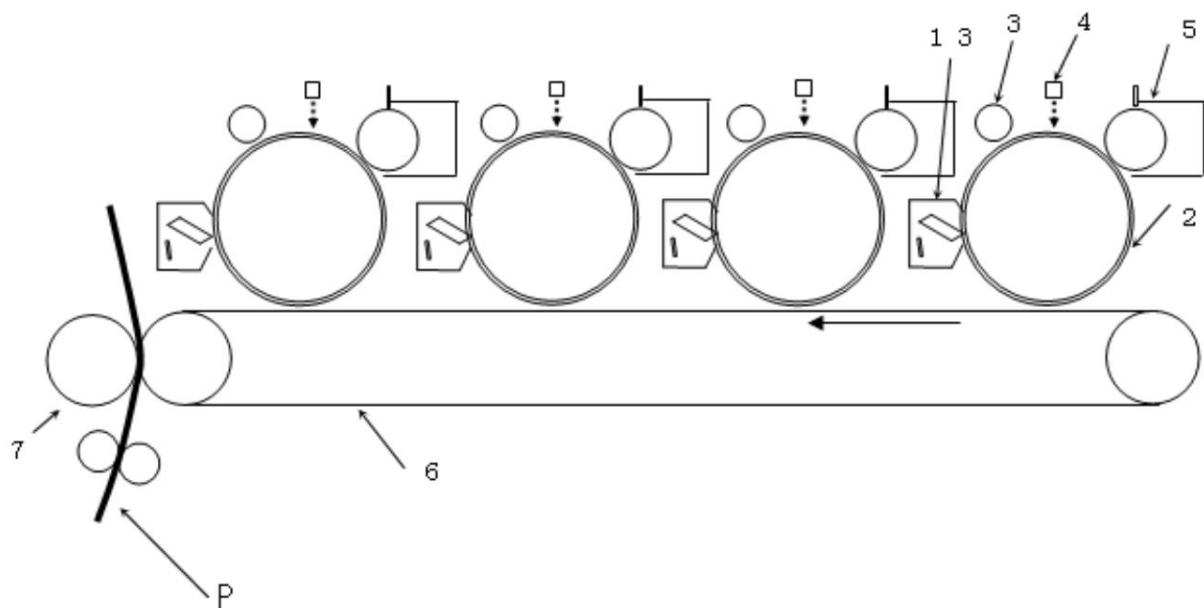
【図1】



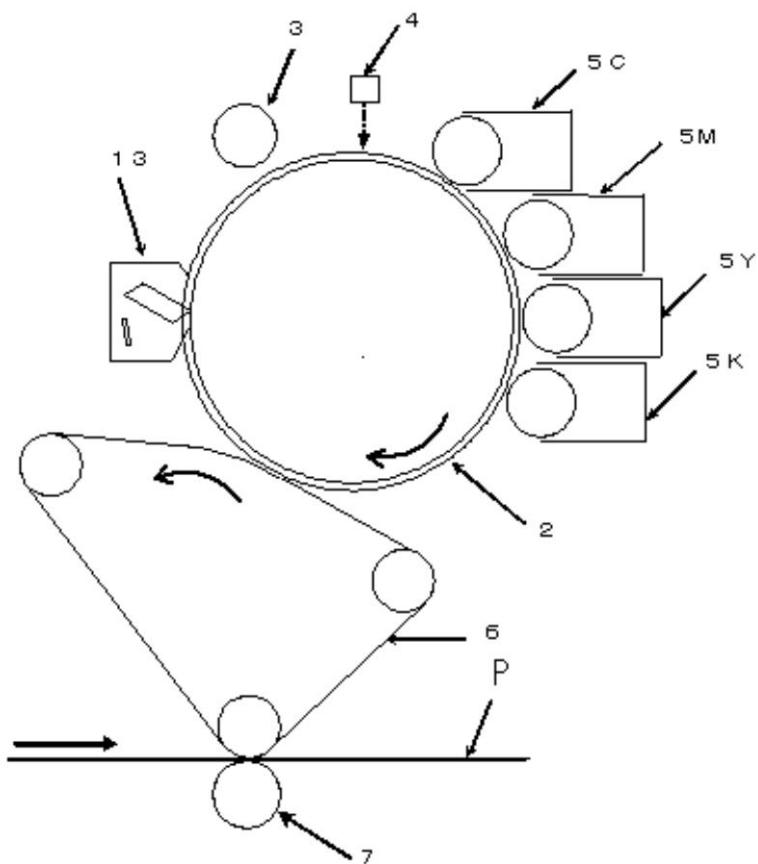
【 図 3 】



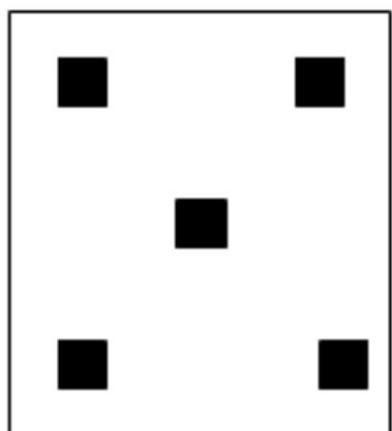
【 図 4 】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 3 G 15/08 (2006.01)** G 0 3 G 15/08 5 0 1 D  
G 0 3 G 15/08 5 0 4 A

(72)発明者 御厨 義博  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 安永 英明  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 黒瀬 克宣  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 加藤 博秋  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 山本 淳史  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 石川 義通  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 井上 雅偉  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2002-296840 (JP, A)  
特開平10-186712 (JP, A)  
特開平03-087841 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8