

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4950567号
(P4950567)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/083 (2006.01)

G03G 9/08 101

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 375

G03G 9/097 (2006.01)

G03G 9/08 346

G03G 5/08 (2006.01)

G03G 9/08

G03G 15/16 (2006.01)

G03G 5/08 308

請求項の数 2 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-166787 (P2006-166787)
 (22) 出願日 平成18年6月16日 (2006. 6. 16)
 (65) 公開番号 特開2007-334068 (P2007-334068A)
 (43) 公開日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)
 審査請求日 平成21年6月9日 (2009. 6. 9)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 山崎 克久
 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 吉羽 大輔
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された該静電荷像担持体に静電荷像を形成し、該静電荷像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上の該トナー像を中間転写体を介して転写材へ転写し、転写材上の該トナー画像を熱定着手段によって定着する画像形成方法において、

該中間転写体は、荷重 9.8×10^{-5} N に対する中間転写体の最大変位量 (S_b) が、 $0.10 \sim 1.00 \mu\text{m}$ の範囲であり、荷重 9.8×10^{-5} N に対する中間転写体の塑性変位量を I_b とした時、弾性変形率 E_b (%) ($E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$) が 50 % 以上である無端状ベルトであり、

該静電荷像担持体と当接する部位において、該中間転写体の静電荷像担持体表面に対する侵入量 i が静電荷像担持体の直径 d の $0 \% < i \leq 5 \%$ であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄を含有する負帯電性磁性トナー粒子に、体積基準のメジアン径 (D_{50}) が $1.24 \sim 3.00 \mu\text{m}$ で、比表面積 $1.0 \sim 4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるシリカ微粉末を外添して得られる負帯電性磁性トナーであり、

該負帯電性トナー粒子の水分散液の pH における該シリカ微粉末のゼータ電位と該負帯電性トナー粒子のゼータ電位の差が 50 mV 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、導電性基体と該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び / またはアモルファスカーボンを含む表面

保護層を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法及びトナージェットに使用されるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、画像形成法としては、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。

【0003】

近年、フルカラー複写機やフルカラープリンターなどにおいて、白黒機としての機能の充実が要求されている。つまり、フルカラー複写機やフルカラープリンターであっても、モノクロの画像形成においては、白黒機と同様のスピード及び高い画像品位が要求されており、その上で、鮮明高画質なフルカラー画像を得ることが可能な複写機へのニーズが高まっている。このような複写機やプリンターにおいては、黒色単独での使用回数が増加し、必然的にトナー消費も多くなるため、今後のフルカラー複写機における黒色トナーにはさらなる画像再現性や耐久安定性が求められる。

【0004】

また、このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追及されてきている。例えば、単なる一般に言うオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機ということだけでなく、コンピューターの出力としてのデジタルプリンターあるいはグラフィックデザイン等の高細密画像のコピー用、さらにはより信頼性が要求される軽印刷（パソコンによる文書の編集からコピー、製本までの多品種少量印刷が可能なプリント・オン・デマンド用途）向けに使われはじめた。軽印刷用途を想定した場合に、特に従来技術から改善を求められる性能としては、プリント画像の高画質性、高速プリント性、高信頼性、高耐久性等が挙げられ、更に印刷業界で広く一般的に使用されている多種多様な品種の転写材に対応する必要がある。

【0005】

さまざまな特性（例えば材質、厚さ、サイズ）を持つ転写材に対して、安定した搬送性を維持し、且つ過不足なく感光体上のトナー像を転写材上に転写する画像形成装置、或いはカラー画像情報や多色画像情報の複数の成分色画像を順次積層転写してカラー画像や多色画像を合成再現した画像形成物を出力するカラー画像形成装置や多色画像形成装置、又はカラー画像形成機能や多色画像形成機能を具備させた画像形成装置としては中間転写ベルトを使用した画像形成装置が有効である。

【0006】

特許文献 1、2 では、弾性を有する中間転写ベルトを使用する方式が提案されている。この提案によると、感光体等の第 1 の画像担持体と中間転写ベルトとの 1 次転写部、及び第 2 の画像担持体へ画像の転写を行う 2 次転写部において、十分な転写領域、いわゆる転写ニップを確保することができ、従来の弾性を持たない中間転写ベルトで問題であった部分的な転写不良や色調の変化、あるいは文字画像のラインの中央部が転写されずにエッジ部のみが転写される「転写中抜け」の発生という問題を解消することができることが提案されている。しかし、軽印刷用途を前提とした場合、転写中抜け防止効果の低下や転写起因の画質劣化（画像のガサツキ性等）、即ち、長期安定的に高画質なプリント品質を維持し続けるという点でさらなる改良の余地がある。

【0007】

特許文献 3 では、中間転写体の弾性変形率とトナーの弾性変形率の関係を制御することで、良好な転写効率を得ることができ、転写中抜けや転写起因の画質劣化を防止し且つ、良好なクリーニング性が得られるという提案がなされている。しかし、軽印刷用途を前提としたプリント速度の高速化や多種多様な品種の転写材に対応するためには改善の余地が

10

20

30

40

50

ある。

【0008】

特許文献4では、磁性トナーの粒径と粗大粒子の個数を制御することでアモルファスシリコン感光体を有するフルカラー画像形成装置においても良好なクリーニング特性が得られるという技術が開示されている。しかしながら、この場合も軽印刷用途を前提とした場合、転写中抜け防止効果の低下や転写起因の画質劣化（画像のガサツキ性等）、即ち、長期安定的に高画質なプリント品質を維持し続けるという点でさらなる改良の余地がある。

【0009】

さらに、特許文献5, 6, 7ではトナーに添加した無機粒子（シリカ粒子）のスペーサー効果を利用し、長期間にわたる画像安定性や転写性が達成できる技術が開示されている。しかし、軽印刷用途を前提としたプリント速度の高速化や多種多様な品種の転写材に対応するためにはやはり改善の余地がある。

【0010】

以上のように、印刷機並のフルカラー品質をモノクロ等価のランニングコストあるいはプリント速度で達成するための技術的課題は非常に多く、多くの改良の余地を有する。

【0011】

【特許文献1】特開平11-231683号公報

【特許文献2】特開平11-024429号公報

【特許文献3】特開2005-338808号公報

【特許文献4】特開2004-354965号公報

【特許文献5】特開平5-142849号公報

【特許文献6】特開2002-108001号公報

【特許文献7】特開2003-322998号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は上記問題点を解消したトナーを提供することにある。

【0013】

本発明の目的は上記問題点を解消した画像形成方法を提供することにある。

【0014】

本発明の目的は長期にわたる使用においても画像欠陥を生じることなく、安定した画像品質を得ることができるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の目的は以下により達成される。

【0020】

即ち、本発明は、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された該静電荷像担持体に静電荷像を形成し、該静電荷像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上の該トナー像を中間転写体を介して転写材へ転写し、転写材上の該トナー画像を熱定着手段によって定着する画像形成方法において、

該中間転写体は、荷重 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N}$ に対する中間転写体の最大変位量（ S_b ）が、 $0.10 \sim 1.00 \mu\text{m}$ の範囲であり、荷重 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N}$ に対する中間転写体の塑性変位量を I_b とした時、弾性変形率 E_b （%）（ $E_b = (S_b - I_b) \times 100 / S_b$ ）が50%以上である無端状ベルトであり、

該静電荷像担持体と当接する部位において、該中間転写体の静電荷像担持体表面に対する侵入量 i が静電荷像担持体の直径 d の $0\% < i \leq 5\%$ であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄を含有する負帯電性磁性トナー粒子に、体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $1.24 \sim 3.00 \mu\text{m}$ で、比表面積 $1.0 \sim 4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるシリカ微粉末を外添して得られる負帯電性磁性トナーであり、

該負帯電性トナー粒子の水分散液のpHにおける該シリカ微粉末のゼータ電位と該負帯

10

20

30

40

50

電性トナー粒子のゼータ電位の差が50mV以下であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0023】

本発明の画像形成方法は、静電荷像担持体が導電性基体と該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボンを含む表面保護層を備えることが好ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して転写材へ転写し、転写材上のトナー画像を熱定着手段によって定着する画像形成方法において、特定の弾性変形率を有する中間転写ベルトの静電荷像担持体への侵入量を制御し、且つ、少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄を少なくとも含有する負帯電性磁性トナー粒子と、少なくとも体積基準のメジアン径(D50)と比表面積をコントロールしたシリカ微粉末を有する負帯電性磁性トナーを用いることで、多種多様な紙種において高速で且つ長期連続的にプリント作業を行うような使用状態においても長期安定的に高精細、高画質なプリント品質を維持することが出来、転写ラチテュードの広いフルカラー用途に適した磁性トナーを得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

フルカラー軽印刷用途として高速で且つ多彩な紙種に対応するためには転写材の材質や厚み及びサイズに関係なく多色画像を一括して転写することが出来る中間転写ベルトが必要不可欠である。中間転写ベルトを用いてプリントスピードの高い場合においても転写ズレを発生させないためには転写ベルトと静電荷像担持体(感光体)との当接圧力を高め、感光体への吸着領域(転写ニップ)を増やす必要がある。また、感光体との当接部位において感光体側に転写電流の供給を行う必要があることから任意の圧力で圧接する必要がある。さらに、中間転写ベルトを用いたシステムの場合、2回転写を行う必要があるため、トナーに圧力がかかる機会が増える。

【0027】

一方、このような高耐久安定性、高信頼性が求められる高速機においては、アモルファスシリコン感光体が好ましく用いられる。アモルファスシリコン感光体は、可視光領域の全般にわたって高い感度を有し、表面硬度が高くて耐久性、耐熱性及び環境安定性に優れるという長所を持っている。しかし、高硬度な故に上記中間転写ベルトと組み合わせると、当接部位において局所的にかかる圧力は非常に高いものとなる。

【0028】

このように、フルカラー軽印刷用途として高耐久性、高画質性等の性能を達成するためには高耐久・高硬度な感光体と中間転写ベルトの組み合わせによる構成が必須となるが、従来のトナーでは軽印刷用途であるこのような構成において所望の性能を達成できなかった。

【0029】

本発明者は、中間転写ベルトと感光体(特にアモルファスシリコンドラムのような高硬度の感光体)の当接部位(転写ニップ)にかかる圧力とトナーの関わりについて検討した結果、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉末を少なくとも有するトナーにおいて、その特定の無機微粉末の粒径と比表面積を制御し、且つそのトナーを特定の弾性変形率を有する中間転写体の静電荷像担持体への侵入量を制御した構成に用いることで高転写効率且つ印刷機並の画質を達成しつつ経時においても画質劣化のない良好な画像を得られることを見出した。つまり、高速且つ長期継続的にプリント画像を得る場合においては、従来技術によるトナー凝集緩和の手法を用いても転写中抜け現象と高速現像性を両立させるためには不十分であるという根拠を見出すに至った。例えば

、スパーサー作用が得られる微粒子をトナーに添加した場合には、程度の差はあるものの必ずスパーサー粒子の遊離現象が発生する為、転写中抜け防止効果が画出し耐久推移と共に低下する傾向があることが明らかになった。また、トナーの流動性や帯電性を制御する目的で何らかの微粒子を添加する場合は、トナーの帯電特性を低めに制御する手法が好ましく用いられることが多いため、場合によっては反転成分の増加を招き、静電的な凝集作用が発現することにより転写中抜けが発生したり、或いは転写ベルト汚染現象を招く傾向があることが明らかになった。これらの傾向は、プリントスピード及びプリントボリューム（単位期間あたりに出力するプリント数）の増加に伴い顕著に現れる傾向がみられた。

【 0 0 3 0 】

このような背景から、本発明者らは、中間転写ベルトと感光体の当接部位にかかる圧力に対するトナー凝集現象に対する緩和効果を発現させ、且つ、高速プリント時における耐久安定性を両立させる為には、単に物理的なスパーサー効果や、静電的な見かけ上の帯電性制御、或いは流動性制御に頼るべきでないと判断し、トナーに使用される構成材料に関して根本から見直しを行い検討を進めた。

【 0 0 3 1 】

即ち本発明は、結着樹脂、磁性酸化鉄を少なくとも含有する負帯電性磁性トナー粒子中に体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $0.70 \sim 3.00 \mu m$ で、比表面積 $1.0 \sim 10.0 m^2/g$ のシリカ微粉末を有することを特徴とする。負帯電性磁性トナー粒子中に無機微粉末の中でも極めて電気陰性度の大きいシリカ微粉末、即ち負帯電性磁性トナー粒子に対して負帯電量がほぼ等価なシリカ微粉末を添加することで現像剤の表面の帯電が均一となり、帯電の不均一により生じる現像剤間の静電的な凝集力を緩和する効果が得られることが明らかになった。

【 0 0 3 2 】

特に、体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $0.70 \sim 3.00 \mu m$ で、比表面積 $1.0 \sim 10.0 m^2/g$ のシリカ微粉末を用いることで、負帯電性トナー粒子との点接触した存在状態を制御することが出来る。また、負帯電性トナー粒子同士の接触頻度を低減させることが可能となり、粒子間凝集性を大幅に低減することが出来る。その結果、中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が向上し、高速印字時における転写中抜け等の画質劣化を防止することが可能となった。さらに、上記効果だけではなく、高速でのジャンピング現像時における電界印加時に穂立ちが容易にほぐれる、つまりトナーが散らけることで、静電荷像上のトナーの載り量（ライン高さ）を低くすることができると考えられるため、高速の現像システムにおいても環境に依存することなく転写飛び散りが低減した高精細な画像が得られることが可能となった。

【 0 0 3 3 】

また、帯電量がほぼ等価な粒子を添加しているため、比較的粒径の大きな本発明のようなシリカ微粉末を添加した場合でも、トナー粒子表面から遊離する割合が低い。そのため帯電分布が他の無機粒子を添加した場合に比べて均一になるため1次転写効率、2次転写効率共に向上する。さらに、遊離分がすくないため中間転写ベルト汚染も低減され、耐久による濃度低下等も抑制される。

【 0 0 3 4 】

本発明のトナーは体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $0.70 \sim 3.00 \mu m$ のシリカ微粉末を有することを特徴とし、より好ましくは $0.70 \sim 2.00 \mu m$ 、特に好ましくは $0.70 \sim 1.50 \mu m$ である。 D_{50} が $0.70 \mu m$ よりも小さい場合、トナー粒子同士の接触頻度を低減させることが不可能となる。その結果、トナー粒子同士の接触に起因する凝集性の悪化が生じ、中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が低下し、高速印字時において転写中抜け等の画質劣化を引き起こす。また、トナー粒子同士の凝集により帯電分布が不均一になるため特に1次転写効率が悪化する傾向がある。さらに、高速でのジャンピング現像時における電界印加時に穂立ちが容易にほぐれにくくなるため、静電荷像上のトナーの

載り量（ライン高さ）が多くなる。その結果、特に高速の現像システムにおいて転写による飛び散りが増加する。また、 $D50$ が $3.00\mu\text{m}$ よりも大きい場合、トナー粒子からの遊離が増加し、高速現像時に中間転写ベルト汚染が発生する。その結果、耐久を通して濃度低下が発生するだけではなく、画像中抜け等の画質劣化を引き起こす。また、トナーと別々に存在するために、トナー粒子間の凝集性を緩和させる効果が発現しにくくなり、転写中抜けも発生する。

【0035】

本発明における粒度分布の測定は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（HORIBA製）により測定したものである。測定方法としては、分散媒となるイオン交換水100mlにサンプルを、例えば約30mg入れ、この分散液を超音波分散機で1分間処理し、分散液とする。この分散液をサンプル濃度が透過率80%前後になるように測定セルに滴下する。測定サンプルと水の相対屈折率をサンプルの種類に応じ設定して、前記測定装置を使用し体積基準の粒度分布を測定して、メジアン径（ $D50$ ）を求める。

10

【0036】

さらに、本発明のシリカ微粉末は比表面積が $1.0\sim10.0\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とし、より好ましくは $1.0\sim8.0\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $2.0\sim8.0\text{m}^2/\text{g}$ である。シリカ微粉末の比表面積が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ よりも小さい場合、トナー粒子からの遊離が増加し、高速現像時に中間転写ベルト汚染が発生する。その結果、耐久を通して濃度低下が発生するだけではなく、画像中抜け等の画質劣化を引き起こす。又、トナーと別々に存在するために、トナー粒子間の凝集性を緩和させる効果が発現しにくくなり、転写中抜けも発生する。また、シリカ微粉末の比表面積が $10.0\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合、負帯電性トナー粒子とシリカ微粉末が面で接触した状態を取るため、効果的にトナー粒子間の凝集性を緩和させることが出来なくなる傾向がある。その結果、トナー粒子同士の接触に起因する凝集性の悪化が生じ、中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が低下し、高速印字時において転写中抜け等の画質劣化を引き起こす。さらに、比表面積が $10.0\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合、トナーの帯電分布が不均一になるために1次転写効率が悪化する傾向がある。

20

【0037】

本発明におけるシリカ微粉末の比表面積は、比表面積測定装置ジェミニ2375（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させたガス吸着法により測定した。測定の概略は、島津製作所社発行の操作マニュアルに記載されており、以下の通りである。比表面積の測定前には、試料管にサンプル2gを入れ、100で24時間真空引きを行う。真空引き終了後サンプル重量を精秤し、サンプルを得た。得られたサンプルを上記比表面積測定装置を用いて、BET比表面積多点法により比表面積を求めた。

30

【0038】

本発明のシリカ微粉末の製造法としては、金属ケイ素、ハロゲン化ケイ素物、及びシラン化合物等のケイ素化合物を気相で反応させることにより生成する気相法、及びアルコキシシラン等のシラン化合物を水／有機溶媒混合系において加水分解、縮合反応をさせて得られるシリカゾル懸濁液から溶媒除去、乾燥して粒子化する湿式法の二種類に大別されるが、粒径、比表面積の制御の容易さから気相法で製造することが好ましい。

40

【0039】

また本発明のトナーにおいては、更にトナー粒子表面への流動性付与能が高い、一次粒子の個数平均粒径のより小さいBET比表面積が $50\sim300\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性無機微粉末を併用することで、シリカ微粉末をトナーに均一に分散させることが可能であることが判明した。シリカ微粉末を均一に分散していない場合、高速の現像システムにおいてトナー劣化が進行しやすくなる。その結果、耐久後半の濃度低下が生じやすい。

【0040】

トナー粒子表面への流動性付与能が高い、BET比表面積が大きな疎水性無機微粉末を

50

併用することで、シリカ微粉末をトナーに均一に分散させることが可能となる。疎水性無機微粉末のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、シリカ微粉末が十分分散されないため好ましくない。また、疎水性無機微粉末のBET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな場合、トナーがチャージアップし濃度低下等の弊害が生じ好ましくない。

【0041】

疎水性無機微粉末としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が好ましい。

【0042】

疎水化処理は、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用して行うことができる。

【0043】

以下に画像形成プロセスにおける加圧状態下におけるトナー層の粉体特性との関わりを画像形成プロセスと併せて説明する。

【0044】

本発明に適する画像形成装置の一例として図1に示す。

【0045】

この画像形成装置は、電子写真プロセスを利用した複写機或いはレーザビームプリンタである。以下、図1に示す画像形成装置の構成及び動作について簡単に説明する。

【0046】

装置本体内部（以下「機内」という）には、潜像担持部材としての回転ドラム型の電子写真感光体（以下「感光ドラム」という）1が配置されている。本発明において用いられる感光体は、円筒状の導電性基体上に光導電層を設けたものであるが、特に軽印刷用途を想定した場合には、導電性基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層、及びアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボン及び/またはアモルファスシリコンナイトライドを含む表面保護層を備えた感光体を用いることが好ましい。アモルファスシリコン系感光体は、例えば有機系感光体と比較して、表面硬度が高く耐研磨性に優れ、また、環境特性つまり耐湿性にも優れた性質を持つため、長寿命化、長期使用時における安定性、及び高信頼性化に優れ、軽印刷用途を想定した場合に好適に使用される。更に、本発明においては、アモルファスシリコン系感光体がアモルファスカーボンやアモルファスシリコンナイトライドを含む表面保護層を備える場合に、耐環境特性すなわち耐湿特性が向上し、またトナーとの離形効果が向上するため、転写中抜け防止効果がより効果的に発現する。

【0047】

本発明において用いられる、導電性基体とその基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層及びアモルファスシリコン及び/またはアモルファスカーボン及び/またはアモルファスシリコンナイトライドを含む表面保護層を備えた感光体の一例について、部分断面図を図2に示す。

【0048】

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

【0049】

更に、本発明においては、光導電層22の上にアモルファスシリコン系及び/またはア

10

20

30

40

50

モルファスカーボン系及び／またはアモルファスシリコンナイトライド系の表面保護層 23 を有する。

【0050】

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

【0051】

また、光導電層 22 には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有することが好ましい。伝導性を制御する原子は、光導電層 22 中に均一に分布していてもよく、或いは不均一に分布しても良い。伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、p 型伝導特性を与える周期表 III 族に属する原子（以後「III 族原子」と略記する）、または n 型伝導特性を与える周期律表 V 族に属する原子（以後「V 族原子」と略記する）を用いることができる。III 族原子としては、具体的にはホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）等があり、特にホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）が好適である。V 族原子としては、具体的にはリン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等があり、特にリン（P）、砒素（As）が好適である。これら不純物を適宜ドーピングするにより、アモルファス系感光体の帯電極性を決定できる。

【0052】

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

【0053】

表面保護層 23 は、シリコン原子を母体とし、炭素原子と必要に応じて水素原子及び／またはハロゲン原子を含有する非単結晶（好ましくは非晶質）材料（ $a-SiC(H, X)$ ）、炭素原子を母体とし、必要に応じて水素原子及び／またはハロゲン原子を含有する非単結晶炭素（好ましくは非晶質炭素）（ $a-C(H, X)$ ）、シリコン原子を母体とし、窒素原子と必要に応じて水素原子及び／またはハロゲン原子を含有する非単結晶（好ましくは非晶質）材料（ $a-SiN(H, X)$ ）等で、或いはこれらの組み合わせにより形成される。本発明に於いては、感光体がこの様な表面保護層を有することで、転写ベルトとの当接性が向上し、また感光体表面の離形効果が向上することにより、転写中抜け改善作用がより効率的に発現しやすい。

【0054】

表面保護層 23 の膜厚としては特に限定は無いが、実使用上必要最低限存在すれば良いという観点から、0.05 ~ 2 μm 程度が適当である。また光導電層 22 と表面保護層 23 の界面組成を連続的に変化させた界面層（或いは反射防止層）27 を設け、この部分での界面反射を抑制させるように制御することが好ましい。また、導電性基体 21 の表面は、切削などによる凹凸溝或いはディンプル形状とすることも好ましい。このような表面形状とすることで、導電性基体 21 表面に到達した露光光が反射することによって生じる干渉縞を目視し難くすることができ、更に導電性基体 21 上に形成される膜の基体 21 との密着性の向上も図られる。また、導電性基体形状については感光体の駆動方式等に応じた所望のものとしてよい。

【0055】

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

【0056】

該感光ドラム 1 は、矢印 R1 方向に、所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動さ

10

20

30

40

50

れ、その表面にて後述の各画像形成プロセスが繰り返し行われる。

【0057】

感光ドラム1は、矢印R1方向の回転過程においてコロナ放電器等の帯電器2により、所定の極性、所定の表面電位に帯電処理され、次いで露光手段3（カラー原稿画像の色分解に基づく結像露光光学系や、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調されたレーザビームを出力するレーザスキャナによる走査露光光学系）による画像露光Lを受け取ることにより目的のカラー画像の色成分像（例えば、M（マゼンタ）成分像）に対応した静電潜像が形成される。

【0058】

中間転写体として、中間転写ベルトを使用する。

10

【0059】

この中間転写ベルトの荷重 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N}$ に対する最大変位量 (S_b) は $0.10 \sim 1.00 \mu\text{m}$ であるが、好ましくは $0.15 \sim 0.90 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ よりも小さいと当接部通過時にトナー層にかかる圧力が大きくなり過ぎ、本発明のトナーを用いた場合においても中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が低下しやすくなり、一部のトナーが感光体に付着したまま転写されないで残ってしまう。そのため転写中抜けが発生する。 $1.00 \mu\text{m}$ を超える場合は、非常に軟らかい弾性層を中間転写体に用いということを意味する。このような中間転写ベルトを使用した場合、中間転写体の寿命が著しく低下するため、軽印刷用途を考慮した場合好ましくない。

20

【0060】

中間転写ベルトの荷重 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N}$ に対する弾性変形率 (E_b) は50%以上であるが、好ましくは55~90%である。50%未満であると、中間転写ベルトが当接部を通過時に変形した後、元に戻り難いため、感光体や転写材との当接時間が短くなってしまう。そのため1次転写効率、2次転写効率共に悪くなる傾向がある。

【0061】

中間転写ベルトの荷重 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N}$ に対する塑性変位量 (I_b) については本発明においては特に限定はされない。しかし本発明中の中間転写ベルトの弾性変形率に係る値であるため、好ましい範囲としては、 $0.05 \sim 0.50 \mu\text{m}$ である。

【0062】

30

中間転写ベルトの最大変位量は中間転写ベルトの弾性層に使用される樹脂やゴムの物性、あるいは表層の厚さによって調整可能である。塑性変位量は弾性層の厚さや、添加剤の量によって調整が可能である。また、弾性変形率は最大変位量と塑性変位量から算出される値であるため、これらを調整することで上記範囲に収めることができる。具体的な物性、製造方法については後述する。

【0063】

中間転写ベルト（無端状ベルト）5は、1本の導電性ローラ6及び4本のターンローラ7a、7b、7c、7dの合計5本のローラ間に懸回張設されている。導電性ローラ6は、中間転写ベルト5を感光ドラム1に対して所定の押圧力をもって圧接させた状態で保持している。

40

【0064】

本発明の中間転写ベルトの材質としては、弾性層を有する中間転写ベルトが好ましい。弾性中間転写ベルトは次の狙いで使用される。弾性中間転写ベルトは樹脂ベルトより硬度が低いため、転写部でトナー層、平滑性の悪い用紙に対応して変形する。つまり、局部的な凹凸に追従して弾性中間転写ベルトは変形するため、過度にトナー層に対して転写圧を高めることなく、良好な密着性が得られ、文字の中抜けの無い、平面性の悪い用紙に対しても均一性の優れた転写画像を得ることができる。

【0065】

本発明において使用する弾性中間転写ベルトは、全層又は一部の層が弾性を有する材料から構成されるものである。このような弾性を有する材料としては、弾性を有する樹脂、

50

弾性材ゴム、エラストマー等が挙げられる。弾性材料からなる弾性層の上に表層（コート層）を設けてもよいし、弾性層の下に基材層を設けてもよい。

【 0 0 6 6 】

弾性ベルトの弾性層に使用できる樹脂としては、ポリカーボネート、フッ素系樹脂（E T F E、P V D F）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ - - メチルスチレン、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 塩化ビニル共重合体、スチレン - 酢酸ビニル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - アクリル酸エステル共重合体（スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン - アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体（スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン - - クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル - アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体）、メタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸ブチル樹脂、アクリル酸エチル樹脂、アクリル酸ブチル樹脂、変性アクリル樹脂（シリコーン変性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂変性アクリル樹脂、アクリル・ウレタン樹脂等）、塩化ビニル樹脂、スチレン - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン - エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂等からなる群より選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

弾性材ゴム、エラストマーとしては、ブチルゴム、フッ素系ゴム、アクリルゴム、E P D M、N B R、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンゴム天然ゴム、イソプレングム、スチレン - ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレンターポリマー、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタンゴム、シンジオタクチック 1、2 - ポリブタジエン、エピクロロヒドリン系ゴム、リコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム、熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリウレア、ポリエステル系、フッ素樹脂系）等からなる群より選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

弾性中間転写ベルトには抵抗値調節用導電剤を含有させることができる。抵抗値調節用導電剤に特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化錫、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化インジウム、チタン酸カリウム、酸化アンチモン - 酸化錫複合酸化物（A T O）、酸化インジウム - 酸化錫複合酸化物（I T O）等の導電性金属酸化物等が使用できる。導電性金属酸化物は、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の絶縁性微粒子を被覆したものでもよい。上記導電剤に限定されるものではないことは当然である。

【 0 0 6 9 】

弾性中間転写ベルトには、離型性向上のために表層（コート層）を設けることができる。表層材料に制限はないが、転写中間転写ベルト表面へのトナーの付着力を小さくして 2 次転写性を高めるものが好ましい。例えば、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の 1 種類あるいは 2 種類以上を使用するとともに、表面エネルギーを小さくし潤滑性を高める材料、例えばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の粉体、粒子を 1 種類あるいは 2 種類以上分散させたものを使用することができる。また、これら粉体、粒子の粒径を異ならせたものを分散させ使用することもできる

またフッ素系ゴム材料のように熱処理を行うことで表面にフッ素リッチな層を形成させ表面エネルギーを小さくさせたものを使用することもできる。

【 0 0 7 0 】

弾性中間転写ベルトの製造方法は限定されるものではなく、回転する円筒形の型に材料を流し込みベルトを形成する遠心成型法、表層の薄い膜を形成させるスプレー塗工法、円筒形の型を材料の溶液の中に浸けて引き上げるディッピング法、内型、外型の中に注入する注型法、円筒形の型にコンパウンドを巻き付け、加硫研磨を行う方法がある。また、複数の製造方法を組合わせて弾性ベルトを製造することが可能である。

【 0 0 7 1 】

弾性ベルトの伸びを防止する方法としては、伸びの少ない芯体樹脂層にゴム層を形成する方法、芯体層に伸びを防止する材料を入れる方法等があるが、特に製造方法に関わるものではない。

【 0 0 7 2 】

本発明においては、転写ベルトと感光体の当接部位における感光体表面に対する転写ベルトの侵入量 i が感光体直径 d の $0 \% < i \leq 5 \%$ の範囲であることが好ましい。本発明においては、感光体上のトナーが転写ベルト側から押圧を受ける構成において転写中抜け防止効果を発現するものであるため、トナー層が押圧を受ける状況であれば特に転写領域すなわち転写ニップ部幅に関しての制限は無いが、感光体表面に対する転写ベルトの侵入量 i が 5% を超える場合には、当接部通過時にトナー層にかかる圧力が大きくなり過ぎ、本発明のトナーを用いた場合においても中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が低下しやすくなり、一部のトナーが感光体に付着したまま転写されないで残ってしまう。そのため転写中抜けが発生する。さらに、感光体表面に対する転写ベルトの侵入量 i が 5% を超える場合には、高速プリント動作時において転写ブレ等の画質低下が見られる場合がある。

【 0 0 7 3 】

中間転写ベルト 5 は矢印 R 5 方向に感光ドラム 1 と同じ周速度を持って回転駆動されており、導電性ローラ 6 にバイアス電源によって、感光ドラム 1 上の形成担持トナー画像（以下「トナー像」という。）のトナー帯電極性（本実施例ではマイナス）とは逆極性（プラス）の転写バイアスが印加されている。

【 0 0 7 4 】

中間転写ベルト 5 は、ポリエステル、ポリエチレン等の誘電体フィルムや中抵抗ゴム等の背面（内面側）を導電体で裏打ちした複合層タイプの誘電体フィルム等である。上述の感光ドラム 1 表面に形成担持された第 1 色目のマゼンタのトナー像は、導電性ローラ 6 に対する転写バイアスの印加で形成された電界によって、転写部を通過する過程で、中間転写体ベルト 5 の外面に、順次に中間転写されていく。この時、感光体上に形成担持されたトナー像は感光体と中間転写ベルトの当接部位において非常に高い圧力を受けることになり、この部分におけるトナー層の圧力に対する特性を制御することが画質、耐久性等に大きく影響する。

【 0 0 7 5 】

画像形成装置は、感光ドラム 1 の回転方向（矢印 R 1 方向）についての上流側に固定的に配置されたブラック（Bk）用の現像装置 4 a と、下流側に回転自在に配置された他の 3 色用の現像器を有する回転装置 4 b を備える。回転装置 4 b は、この回転体に支持された 3 個の現像器、即ち、それぞれマゼンタ（M）、シアン（C）、イエロー（Y）の各色のトナーを収納した現像器 4 0 2, 4 0 3, 4 0 4（以下それぞれ「M 現像器 4 0 2、C 現像器 4 0 3、Y 現像器 4 0 4」という）により構成されている。

【 0 0 7 6 】

また、現像装置 4 a に固定されている Bk 現像器 4 0 1（以下「Bk 現像器」という）は、上流側の露光部と下流側の回転現像装置 4 b との間に、これらを区分するように固定的に配置されており、感光ドラム 1 の回転方向 R 1 に対し、矢印 R 4 a 方向に回転駆動される現像スリーブ 1 7 をそなえる。

【 0 0 7 7 】

以下、図 1 に示す本実施例の画像形成装置における画像形成の動作を説明する。尚、図 1 は、回転現像装置 4 b における 3 個の現像器のうち、マゼンタ現像器 4 0 2 が現在位置にスタンバイしている状態を示しており、また、クリーニング装置 8 内には、感光体に接するクリーニングブレード 8 a と、クリーニング補助手段として、該クリーニングブレードの感光体回転方向上流側にマグネットローラー 8 b が設置されている。

【 0 0 7 8 】

感光ドラム 1 に第 1 色であるマゼンタ用の潜像が形成され図 1 に示す状態で現像が行われる。マゼンタ現像器 4 0 2 によりマゼンタトナーで現像された感光ドラム 1 上のマゼンタトナー像は、矢印 R 1 方向（反時計回り）に回転しながら、中間転写ベルト 5 の外周面に順次中間転写される。そして、第 1 色のマゼンタトナー像の転写を終えた感光ドラム 1 表面はクリーニング装置 8 により清掃される。

10

【 0 0 7 9 】

以降同様に、第 2 色であるシアン、第 3 色であるイエロートナー及び第 4 色であるブラクトナーの現像が行われ、中間転写ベルト 5 の外面に 4 つのトナー像（マゼンタ、シアン、イエロー、ブラックの各色トナー像）が重畳転写されて、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像（鏡像）が形成される。

【 0 0 8 0 】

次いで、給紙カセット 9 から給紙ローラ 1 0 によって紙などの転写材 P が搬送されて、レジストローラ対 1 1、転写ガイド 1 2 を経て、転写装置 1 3 で形成される転写部へと所定のタイミングで給送される。

20

【 0 0 8 1 】

ここで、導電性ローラ 6 には、必要に応じて転写装置に印加される転写バイアスとは逆の極性（即ち、トナーの帯電極性と同じ）のバイアス（本例ではマイナス）がバイアス電源から印加される。さらに、所定のタイミングで給送されてきた転写材 P 上には、トナー像を転写する際にバイアス電源により、トナー帯電極性（本例ではマイナス）と逆極性（プラス）の転写バイアスが転写装置 1 3 に印加されている。この際にも中間転写ベルト 5 と転写装置 1 3 の当接部分には局所的に大きな圧力がかかることとなり、2 次転写部においても加圧状態下におけるトナー層の特性を制御することが重要となる。

【 0 0 8 2 】

30

上述の一連の画像形成プロセスを繰り返すことにより、中間転写ベルト 5 上には順次に合成カラー画像が中間転写され、これら中間転写された合成カラー画像は、転写部に次々と送られてくる後続の転写材 P に最終転写されていく。

【 0 0 8 3 】

尚、転写プロセスが終了すると、中間転写ベルト 5 には、0 V あるいはトナー帯電極性と同極性（本例ではマイナス）の転写バイアス（マイナス）が印加される。

【 0 0 8 4 】

転写部を通して中間転写ベルト 5 上のトナー像が転写された転写材 P は、搬送ガイド 1 4 を経て定着器 1 5 へ導入され、所定値に加熱温調された定着ローラ 1 5 a と加圧ローラ 1 5 b とにより加熱・加圧されることによりトナー像の定着処理を受け、最終的なカラー画像形成物として出力される。

40

【 0 0 8 5 】

一方、トナー像転写後の中間転写ベルト 5 は、ベルトクリーニング装置 1 6 によって清掃される。ベルトクリーニング装置 1 6 は、中間転写ベルト 5 に対するクリーニング装置であり、常時はこの中間転写ベルト 5 に対して、非作用状態に保持されているが、転写材 P に対するトナー像の転写を終えると、中間転写ベルト 5 の外面に対して該クリーニング装置 1 6 が作用動作することにより、中間転写ベルト 5 の外面が清掃される。

【 0 0 8 6 】

尚、転写ベルト 5 の外周長によっては、一度に 2 枚以上の転写材 P を担持し、その 1 回転によって 2 枚の画像を一括して形成することも可能である。

50

【0087】

以上のように、特定の弾性変形率を有する中間転写ベルトの静電荷像担持体への侵入量を制御し、且つ、少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄を少なくとも含有する負帯電性磁性トナー粒子と、少なくとも体積基準のメジアン径（ D_{50} ）と比表面積をコントロールしたシリカ微粉末を有する負帯電性磁性トナーを用いることで、多種多様な紙種において高速で且つ長期連続的にプリント作業を行うような使用状態においても長期安定的に高精細、高画質なプリント品質を維持することが出来、転写ラチテュードの広いフルカラー用途に適した磁性トナーを得ることが可能となる。

【0088】

< 中間転写体の最大変位量、塑性変位量の測定 >

本発明において中間転写体の最大変位量、塑性変位量の測定は（株）エリオニクス社製超微小硬度計ENT1100で測定した。使用圧子は $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 四方の平圧子を用い、測定環境は 27°C 、湿度60%で測定した。最大荷重 $9.8 \times 10^{-5}\text{N}$ に対し、 $0.98 \times 10^{-5}\text{N}/\text{sec}$ のスピードで荷重を掛ける。最大荷重に到達後、0.1secの間、その荷重で放置する。その時に変位している量を最大変位量とした。さらに最大荷重を経て $0.98 \times 10^{-5}\text{N}/\text{sec}$ のスピードで除荷し、荷重が0になったときの変位量を塑性変位量とした。

【0089】

1. 中間転写体の最大変位量、塑性変位量の測定

中間転写体の測定は、測定サンプルをセルに硬化性ボンドで接着する。その際、接着面に空気やゴミが入らないように注意する。これは、空気やゴミの影響でサンプルの変位量が変わってしまうのを防ぐためである。ボンドが乾くまで1日以上は放置する。ボンドが乾いたら、セルを装置にセットし、任意の場所から100点測定する。測定結果の最大値、最小値のものそれぞれ10点は除いて、残りの80点をデータとして使用し、その80点の測定結果から平均値から最大値、最小値のものそれぞれ中間転写体の最大変位量、塑性変位量を求めた。

【0090】

また、本発明は、負帯電性トナー粒子の水分散液のpHにおけるシリカ微粉末のゼータ電位と負帯電性トナー粒子のゼータ電位の差が絶対値で50mV以下であることが好ましい。負帯電性トナー粒子を水中に分散させた時の水分散液のpHにおける負帯電性トナー粒子のゼータ電位とは、そのトナー粒子の粉体のpHにおける表面電荷密度を表している。従って、本発明においてはトナー粒子表面の表面電荷密度とほとんど等価の表面電荷密度を持つようなシリカ微粉末を使用することを意味する。一般的にトナー粒子にシリカ微粉末を添加した場合、ファンデアワールス力のような分子間力、静電引力、液架橋力等が発生することが知られている。本発明においてはトナー粒子表面とシリカ微粉末表面の電荷密度を等価に制御することで、トナー粒子とシリカ微粉末に働く引力を緩和する方向に反発力を作用させることが出来るためにより現像剤粒子間凝集力を低下させることが出来たと考えられる。

【0091】

負帯電性トナー粒子とシリカ微粉末のゼータ電位の差が50mVよりも大きい場合、上記で説明した引力を緩和させる作用が生じないために粒子間凝集力が大きくなる傾向がある。従って、トナー粒子同士の接触に起因する凝集性の悪化が生じ、中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ（トナーのパッキングされにくさ）が低下し、高速印字時において転写中抜け等の画質劣化を引き起こしやすくなる。以下に本発明で測定したゼータ電位の測定方法を示す。

【0092】

トナー粒子及びシリカ微粉末のゼータ電位は、超音波方式ゼータ電位測定装置DT-1200（Dispersion Technology社製）を用いて測定を行った。分散液として純水を用い、トナー粒子及びシリカ微粉末の0.5vol%水溶液を調整した。必要に応じてゼータ電位に影響を及ぼさないノニオン系の分散剤を粒子濃度に対して

10

20

30

40

50

0.4質量%添加後、超音波分散機にて3分間分散させた後、約10分間脱泡しながら攪拌し分散液とした。トナー粒子の測定時に上澄みのpHを同時に測定を行った。シリカ微粉末を測定する際にこの分散液を必要に応じて1N HClまたは1N KOHで滴定し、トナー粒子の上澄みのpH値に調整し、上記装置を用いてゼータ電位を測定した。

【0093】

また、本発明のトナーはトナーの最大圧密応力0.1kPa時における単軸崩壊応力が1kPa以下であり、最大圧密応力5kPa時における単軸崩壊応力が0.5~2.0kPaであり且つ該トナーの最大圧密応力20.0kPa時における単軸崩壊応力が2.0~6.0kPaであることが好ましい。

【0094】

最大圧密応力(X)と単軸崩壊応力(U)の関係により、任意の荷重で圧密された粉体層のほぐれやすさ、即ち、密に詰まったトナー層の粉体特性(トナー間凝集力)を議論することが可能となる。単軸崩壊応力(U)は、中間転写ベルトと感光体の当接部位でのパッキング状態に関係する。従って、最大圧密応力0.1kPa時における単軸崩壊応力によって、中間転写ベルトと感光体の当接部位での圧力が比較的小さい状態(例えば、転写飛び散り)における粉体特性を議論し、最大圧密応力20.0kPa時における単軸崩壊応力によって、中間転写ベルトと感光体の当接部位での圧力が大きい状態(例えば中抜け)における粉体特性を議論することができる。従って、それら最大圧密応力における単軸崩壊応力の推移を評価することで、転写のラチテュードを評価することが出来る。

【0095】

トナーの最大圧密応力0.1kPa時における単軸崩壊応力が1kPaよりも大きい時は中間転写ベルトと感光体の当接部位でトナー層が加圧された時に最適な圧密状態を取りにくくなるため、加圧力によって画像飛び散りが発生しやすくなる。また、最大圧密応力20kPa時における単軸崩壊応力が2.0よりも小さい場合、転写中抜けは発生しにくくなるものの加圧力によって画像飛び散りが発生しやすくなる。最大圧密応力20kPa時における単軸崩壊応力が6.0よりも大きい場合、トナー粒子同士の接触に起因する凝集性の悪化が生じ、中間転写ベルトと感光体の当接部位における圧力に対するトナーのほぐれやすさ(トナーのパッキングされにくさ)が低下し、高速印字時において転写中抜け等の画質劣化を引き起こしやすくなる。以上のように、トナーの密に詰まったトナー層の粉体特性(トナー間凝集力)を制御してやることで、中抜けと飛び散りのラチテュードの広いトナー設計が可能となる。尚、その場合にラチテュードの広いトナー設計を行うためには、ほぼ中間の圧力である最大圧密応力5kPa時における単軸崩壊応力を0.5~2.0kPaに制御することが好ましい。

【0096】

トナーの圧密状態における凝集性の評価にはシェアスキャン TS-12(Sci-Tec社製)を用いた。シェアスキャンはProf. Virendra M. Puriによって書かれた'CHARACTERIZING POWDER FLOWABILITY(2002.01.24発表)'記載のモルクーロンモデルによる原理で測定を行う。

【0097】

具体的には、断面方向に直線的に剪断力を付加できる直線せん断セル(円柱状、直径80mm、容量140cm³)を使用し室温環境(23℃, 60%RH)にて測定を行った。このセルの中に現像剤を入れ、2.5kPaになるように垂直荷重をかけ、この垂直荷重における最密な充填状態となるように圧密粉体層を作製する(この圧密状態を圧力を自動で検知し個人差なく作製できる点でシェアスキャンによる測定が本発明においては好ましい)。同様に、垂直荷重を5.0kPa及び10.0kPaとした圧密粉体層を形成する。そして、各垂直荷重で形成したサンプルに圧密粉体層を形成した際にかけた垂直荷重を継続してかけながら徐々にせん断力を加え、その際のせん断応力の変動を測定する試験を行い、定常点を決定する。定常点に到達したとの判断は、上記試験において、せん断応力の変位と垂直荷重をかけるための荷重印加手段の垂直方向の変位が小さくなり、両者が安定した値を取るようになったとき定常点に到達したものとする。次に、定常点に到達

10

20

30

40

50

した圧密粉体層から徐々に垂直荷重を除荷し、各荷重における破壊包絡線（垂直荷重応力 ν せん断応力のプロット）を作成し、Y切片及び傾きを求める。モールクーロンモデルによる解析において、単軸崩壊応力及び最大圧密応力は下記式で表され、上記Y切片は「凝集力」となり、傾きが「内部摩擦角」になる。

$$\text{単軸崩壊応力} = 2c(1 + \sin \phi) / \cos \phi$$

$$\begin{aligned} \text{最大圧密応力} &= ((A - (A^2 \sin^2 \phi - s_{sp}^2 \cos^2 \phi)^{0.5}) / \cos^2 \phi) \\ &\times (1 + \sin \phi) - (c / \tan \phi) \\ (A &= s_{sp} + (c / \tan \phi), c = \text{凝集力}, \phi = \text{内部摩擦角}, s_{sp} = c + s_{sp} \times \tan \phi, \\ &s_{sp} = \text{定常点における垂直荷重}) \end{aligned}$$

【0098】

10

各垂直荷重において算出した単軸崩壊応力と最大圧密応力をプロット（Flow Function Plot）し、そのプロットに基づき直線を引く。この直線より、最大圧密応力 0.1 kPa, 5 kPa 及び 20.0 kPa 時の単軸崩壊応力を求める。

【0099】

本発明で用いられるシリカ微粉末としては上記の特性を有しているものであれば如何なるものでも使用することが出来るが、以下に示す特性を有することが好ましい。

【0100】

本発明におけるシリカ微粉末は、30℃における水分吸・脱着等温線において、相対湿度 80% RH における吸着過程の吸着水分量が 0.01 ~ 3.00 質量% が好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 2.50 質量%、特に好ましくは 0.10 ~ 1.50 質量% である。相対湿度 80% RH における吸着水分量が 1.00 質量% より大きい場合、吸着する水分量が多いことを示す。このようなシリカ微粉末の場合、トナーの帯電性の低下や凝集性が悪化するため、現像性が悪化（濃度低下、カブリの増大）する。一方、該吸着水分量が 0.01 質量% より低い場合、シリカ微粉末が過度の疎水性を有することを示す。疎水性が過度に強すぎるとチャージアップ等、帯電のバランスが崩れ、濃度低下やかぶりが悪化する傾向になる。

20

【0101】

本発明におけるシリカ微粉末の吸着水分量は、吸着平衡測定装置（J T トーシ社製「EAM-02」）によって測定したものである。これは、対象とする気体（本発明の場合は水）のみが存在する条件下で固-気平衡に到達させ、この時の固体質量と蒸気圧を測定する装置である。

30

【0102】

実際の吸・脱着等温線の測定は、以下に示す乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気から、吸・脱着等温線の測定まで、全てコンピューターによって自動的に行われる。測定の概略は、J T トーシ株式会社発行の操作マニュアルに記載されており、以下の通りである。なお、本発明においては溶媒液として水を用いる。

【0103】

まず、吸着管内の試料容器にシリカ微粉末を約 5 g 充てん後、恒温槽温度、試料部温度を 30℃ に設定した。その後、空気弁 V1（主バルブ）、V2（排気バルブ）を開き真空排気部を作動させ、真空容器内を 0.01 mmHg 程度に真空引きすることにより、試料の乾燥を行う。試料の質量変化がなくなった時点の質量を「乾物質量」とする。

40

【0104】

溶媒液としての水中には空気が溶解しているため、脱気を行う必要がある。まず、水を液だめに入れ、真空排気部を作動させ、空気弁 V2、V3（液だめバルブ）を交互に開閉し、溶存している空気を除去する。上記操作を数回繰り返し、水中に気泡が見られなくなった時点で脱気終了とする。

【0105】

乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気に続いて、真空容器内を真空下に保持したまま空気弁 V1、V2 を閉じ、空気弁 V3 を開くことによって、液だめから水蒸気を導入し、空気弁を閉める。次いで、空気弁 V1 を開くことによって、溶媒蒸気を真空容器内に導入

50

し、その圧力を圧力センサーにより測定する。真空容器内の圧力が設定圧力に達しない場合は、上記操作を繰り返すことにより真空容器内の圧力を設定圧力にする。平衡に達すると、真空容器内の圧力と質量が一定になるので、その時の圧力と温度、及び試料重量を平衡データとして測定する。

【0106】

以上のように操作して、水蒸気の圧力を変更することにより、吸・脱着等温線を測定することができる。実際の測定においては、予め、吸着量を測定する相対蒸気圧を設定する。設定圧として、例えば、5%、10%、30%、50%、70%、80%、90%、95%とした場合、本発明における「吸着過程」とは、5%から順に水分吸着量を測定し等温線を測定していく過程であり、「脱離過程」とは、吸着過程に引き続き行う、吸着過程とは逆に95%から相対蒸気圧を下げていきながら水分吸着量を測定していく過程を示す。

10

【0107】

本装置では、圧力の設定は相対蒸気圧(%RH)で行い、吸・脱着等温線は、吸着量(%)と相対蒸気圧(%RH)で表示される。吸着量と相対蒸気圧の計算式を以下に示す。

$$M = \{ (W_k - W_c) / W_c \} \times 100$$

$$P_k = (Q / Q_0) \times 100$$

(ここで、Mは吸着量(%）、P_kは相対蒸気圧(%）、W_k(mg)は試料重量、W_c(mg)は試料の乾物重量、Q₀(mmHg)は、吸・脱着平衡時の温度T_k()からAntoineの式により求められる水の飽和蒸気圧、Q(mmHg)は平衡データとして測定した圧力、をそれぞれ示す。)

20

【0108】

また、本発明の着色剤は磁性酸化鉄であることが好ましい。着色剤として誘電体である磁性酸化鉄を用いることで、電界を印加した時にトナーの凝集塊が容易に解れやすくなるため、潜像をはみ出すことなく忠実に再現することが可能となるため高速機における耐久安定性などの点からも磁性酸化鉄を用いることが好ましい。さらに、磁性酸化鉄をトナー粒子中に含有させることで、トナー粒子の表面抵抗を無機微粉末の表面抵抗と同等にすることが可能となる。その結果、トナー粒子表面と無機微粉末の間の電荷の授受が行い易くなり粒子間凝集性の緩和効果をより効果的に発現させることが可能となる。

30

【0109】

本発明の磁性酸化鉄の個数平均粒子径としては、0.05~1.00μmが好ましく、更に好ましくは0.10~0.60μmが良い。

【0110】

磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる。また、本発明の磁性酸化鉄はトナー粒子中への微分散性を向上させる目的で、製造時のスラリーにせん断をかけ、磁性酸化鉄を一旦ほぐす処理を施すことが好ましい。

【0111】

本発明においてトナーに含有させる磁性酸化鉄の量は、結着樹脂100質量部に対して20乃至200質量部が好ましく、より好ましくは30乃至150質量部である。

本発明に使用される結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、

40

50

ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

本発明においては、上記結着樹脂を単独あるいは２種類以上を混合及び、一部を反応させて使用することも可能である。

【 0 1 1 3 】

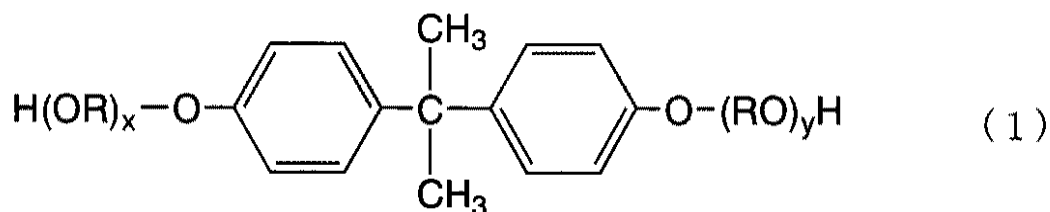
本発明に用いられるポリエステル樹脂の成分は以下の通りである。

【 0 1 1 4 】

２価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１、５ - ペンタンジオール、１、６ - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、２ - エチル - １、３ - ヘキサジオール、水素化ビスフェノールＡ、式（１）で表されるビスフェノール及びその誘導体：

【 0 1 1 5 】

【 化 １ 】

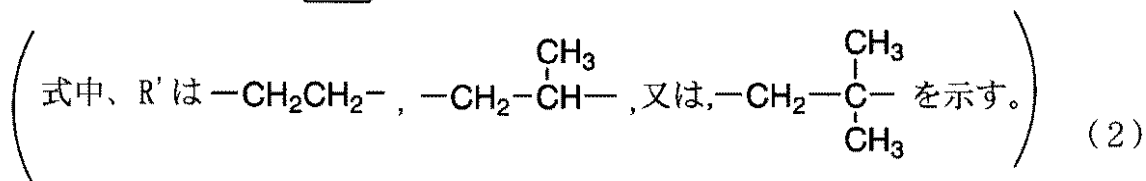
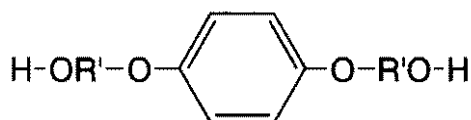


（式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ０以上の整数であり、かつ、x + yの平均値は０～１０である。）

および式（２）で示されるジオール類；

【 0 1 1 6 】

【 化 ２ 】



が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

２価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n - ドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

３価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、１，２，３，６ - ヘキサントール、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、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

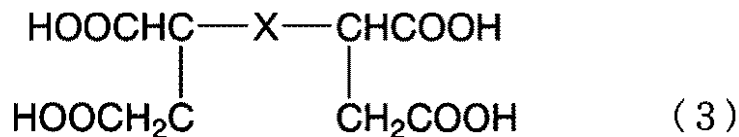
【0119】

また、本発明における3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、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、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、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；(3)式

10

【0120】

【化3】



(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5～30のアルキレン基又はアルケニレン基)

20

で表されるテトラカルボン酸等及びこれらの無水物、及び低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0121】

ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次の様なものが挙げられる。

【0122】

スチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - 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スチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、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、ベンゾエ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シル、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n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸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、アクリル酸ステアシル、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、メチルイソプ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が挙げられる。

30

40

【0123】

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

50

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-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和二塩基酸の-half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二塩基酸エステル；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；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き， - 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。

10

【 0 1 2 4 】

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ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基を有するモノマーが挙げられる。

【 0 1 2 5 】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂として用いいうるビニル系樹脂は、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有してもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、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ジ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 # 4 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 6 0 0 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ジ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；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ジ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化合物類として例えば、商品名 M A N D A (日本化薬) が掲げられる。

20

30

【 0 1 2 6 】

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ジ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。

40

【 0 1 2 7 】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 1 0 質量部 (さらに好ましくは 0 . 0 3 ~ 5 質量部) 用いることができる。

【 0 1 2 8 】

これらの架橋性モノマーのうち、結着樹脂に定着性、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。

【 0 1 2 9 】

50

上記ビニル系樹脂を製造する際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 - トリメチルペンタン)、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(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - 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 - tert - ブチルパーオキサイド、tert - ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert - ビス(tert - 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 - プロピ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ジカーボネート、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)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシイソブチレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエイト、tert - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエイト、tert - ブチルパーオキシラウレート、tert - ブチルパーオキシベンゾエイト、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ - tert - ブチルパーオキシイソフタレート、tert - ブチルパーオキシアリルカーボネート、tert - アミルパーオキシ2 - エチルヘキサノエイト、ジ - tert - ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ - tert - ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【0130】

また、該結着樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPCによるピーク分子量Mpが5000~20000、重量平均分子量Mwが5000~300000、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnが5~50であることが好ましい。Mp、Mwが小さく分布がシャープである場合には、高温オフセットが発生してしまう。また、Mp、Mwが大きく分布がブロードである場合には、求める低温定着性が得られない。

【0131】

また、該結着樹脂のガラス転移温度は定着性、保存性の観点から53~62℃が好ましい。

【0132】

また、本発明のトナーは16時間抽出した時の結着樹脂成分のTHF不溶分が15~50質量%好ましくは15~45質量%であることが良い。

【0133】

THF不溶分は定着ローラーなどの加熱部材からの良好な離型性を発現するために有効な成分であるため高速機に適用された場合、定着ローラーなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が低減する効果がある。15質量%未満の場合には、上記効果が発現しにくく、50質量%を超える場合には、定着性が悪化するだけでなく、トナー中に原材料の分散性が悪化し帯電性が不均一になる傾向にある。

【0134】

結着樹脂として上記のような樹脂を単独で使用しても良いが、軟化点の異なる2種以上の結着樹脂を混合して使用しても良い。

【0135】

本発明においては、トナーに離型性を与えるために必要に応じてワックスを用いることができ、該ワックスとしては、トナー中での分散のしやすさ、離型性の高さから、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などの炭化水素系ワックスが好ましく用いられるが、必要に応じて一種または二種以上のワックスを、少量併用してもかまわない。例としては次のものが挙げられる。

【 0 1 3 6 】

酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合物；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などの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；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などの飽和アルコール類；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールなど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、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；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などの飽和脂肪酸ビスアミド類；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など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などの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）、また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸など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；また、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加など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などが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

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、アルキレンを高圧下でラジカル重合し、又は低圧下でチーグラ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。

【 0 1 3 8 】

前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。

【 0 1 3 9 】

使用できる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（日本精鐵株

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)等があげられる。

【0140】

該離型剤を添加するタイミングは、トナー製造中の溶融混練時において添加しても良いが結着樹脂製造時であっても良く、既存の方法から適宜選ばれる。又、これらの離型剤は単独で使用しても併用しても良い。

【0141】

該離型剤は結着樹脂100質量部に対して、1乃至20質量部添加することが好ましい。1質量部未満の場合は望まれる離型効果が十分に得られず、20質量部を超える場合はトナー中での分散も悪く、感光体へのトナー付着や、現像部材・クリーニング部材の表面汚染などが起こり、トナー画像が劣化するなどの問題を引き起こし易くなる。

【0142】

本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、その種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般に、トナー粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1~10質量部含まれることが好ましく、0.1~5質量部含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩；が挙げられる。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体；等が挙げられる。

【0143】

使用できる具体的な例としては、S p i l o n B l a c k T R H、T - 7 7、T - 9 5(保土谷化学社)、B O N T R O N(登録商標)S - 3 4、S - 4 4、S - 5 4、E - 8 4、E - 8 8、E - 8 9(オリエント化学社)があげられ、また、電荷制御樹脂も用いることができ、上述の電荷制御剤と併用することもできる。

【0144】

本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

【0145】

例えば滑剤としては、ポリ弗化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等が挙げられる。これらの外添剤はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて十分混合し本発明のトナーを得ることができる。

【0146】

本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、着色剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルuderのような熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることが出来る。

【0147】

例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)；スーパーミキサー(カワタ社製)；リボコーン(大川原製作所社製)；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス(ホソカワミクロン社製)；スパイラルピンミキサー(太平洋機工社製)；レーディゲミキサー(マツボー社製)が挙げられ、混練機としては、K R Cニーダー(栗本鉄工所社製)；ブス・コ・ニーダー(B u s s 社製)；T E M型押し出し機(東芝

10

20

30

40

50

機械社製) ; T E X二軸混練機(日本製鋼所社製) ; P C M混練機(池貝鉄工所社製) ; 三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー(井上製作所社製) ; ニーデックス(三井鉱山社製) ; M S式加圧ニーダー、ニダールーダー(森山製作所社製) ; バンバリーミキサー(神戸製鋼所社製) が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ(ホソカワミクロン社製) ; I D S型ミル、P J Mジェット粉碎機(日本ニューマチック工業社製) ; クロスジェットミル(栗本鉄工所社製) ; ウルマックス(日曹エンジニアリング社製) ; S Kジェット・オー・ミル(セイシン企業社製) ; クリプトロン(川崎重工業社製) ; ターボミル(ターボ工業社製) ; スーパーローター(日清エンジニアリング社製) が挙げられ、分級機としては、クラッシャー、マイクロンクラッシャーファイアー、スぺディッククラッシャーファイアー(セイシン企業社製) ; ターボクラッシャーファイアー(日清エンジニアリング社製) ; ミクロンセパレータ、ターボプレックス(A T P)、T S Pセパレータ(ホソカワミクロン社製) ; エルボージェット(日鉄鉱業社製)、ディスパージョンセパレータ(日本ニューマチック工業社製) ; Y Mマイクロカット(安川商事社製) が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック(晃栄産業社製) ; レゾナシープ、ジャイロシフター(徳寿工作所社) ; バイブラソニックシステム(ダルトン社製) ; ソニクリーン(新東工業社製) ; ターボスクリーナー(ターボ工業社製) ; ミクロシフター(楨野産業社製) ; 円形振動篩い等が挙げられる。

10

【0148】

本発明のトナーに係る物性の測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

20

【0149】

(1) G P Cによる分子量分布の測定

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T H Fを毎分1 m lの流速で流し、T H F試料溶液を約1 0 0 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては例えば、東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器はR I(屈折率)検出器を用いる。尚、カラムとしては市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のs h o d e x G P C K F - 8 0 1, 8 0 2, 8 0 3, 8 0 4, 8 0 5, 8 0 6, 8 0 7, 8 0 0 Pの組み合わせや、東ソー社製のT S K g e l G 1 0 0 0 H (H_{XL})、G 2 0 0 0 H (H_{XL})、G 3 0 0 0 H (H_{XL})、G 4 0 0 0 H (H_{XL})、G 5 0 0 0 H (H_{XL})、G 6 0 0 0 H (H_{XL})、G 7 0 0 0 H (H_{XL})、T S K g u r d c o l u m nの組み合わせを挙げることができる。

30

【0150】

また、試料は以下のようにして作製する。

【0151】

試料をT H F中に入れ、2 5 で数時間放置した後、十分振とうしT H Fとよく混ぜ(試料の合一体が無くなるまで)、更に1 2時間以上静置する。その時T H F中への放置時間が2 4時間となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0 . 2 ~ 0 . 5 μ m、例えばマイシヨリディスクH - 2 5 - 2(東ソー社製)など使用できる。)を通過させたものをG P Cの試料とする。又、試料濃度は、樹脂成分が0 . 5 ~ 5 m g / m lとなるように調整する。

40

【0152】

(2) 結着樹脂及びトナーのガラス転移温度の測定

測定装置 : 示差走査型熱量計(D S C)、M D S C - 2 9 2 0(T A I n s t r u m e n t s社製)

A S T M D 3 4 1 8 - 8 2に準じて測定する。

50

【 0 1 5 3 】

測定試料は 2 ~ 1 0 m g、好ましくは 3 m g を精密に秤量する。これをアルミパン中に
入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用いて、測定温度範囲 3 0 ~ 2 0 0 の間で、
昇温速度 1 0 / m i n で常温常湿下測定を行う。2 回目の昇温過程で得られる、温度
3 0 ~ 2 0 0 の範囲における D S C 曲線をもって解析を行う。

【実施例】

【 0 1 5 4 】

以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例にもとづいて具体的に
本発明について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定
されるものではない。

【 0 1 5 5 】

< 結着樹脂 1 の製造例 >

プロポキシ化ビスフェノール A (2 . 2 m o l 付加物) :	2 5 . 0 m o l %
エトキシ化ビスフェノール A (2 . 2 m o l 付加物) :	2 5 . 0 m o l %
テレフタル酸 :	3 3 . 0 m o l %
無水トリメリット酸 :	5 m o l %
アジピン酸 :	6 . 5 m o l %
アクリル酸 :	3 . 5 m o l %
フマル酸 :	2 . 0 m o l %

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒と共に 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て窒素雰囲気下にて
1 3 5 で攪拌する。本発明において所望の架橋構造を得るために本製造例においては反
応の初期と後期にフマル酸を分割添加した。そこに、ビニル系共重合モノマー（スチレン
: 8 4 m o l % と 2 エチルヘキシルアクリレート : 1 4 m o l % ）と重合開始剤としてベン
ゾイルパーオキサイド 2 m o l % を混合したものを滴下ロートから 4 時間かけて滴下し
た。その後、1 3 5 で 5 時間反応した後、重縮合時の反応温度を 2 3 0 に昇温して縮
重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 1 を得た。
この結着樹脂 1 の諸物性については表 1 に示した通りである。

【 0 1 5 6 】

< 結着樹脂 2 の製造例 >

テレフタル酸	3 1 m o l %
トリメリット酸	7 m o l %
プロポキシ化ビスフェノール A (2 . 2 m o l 付加物) :	3 5 m o l %
エトキシ化ビスフェノール A (2 . 2 m o l 付加物) :	2 7 m o l %

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒と共に 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て窒素雰囲気下にて
1 3 5 で攪拌する。そこに、ビニル系共重合モノマー（スチレン : 8 4 m o l % と 2 エ
チルヘキシルアクリレート : 1 4 m o l % ）と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサ
イド 2 m o l % を混合したものを滴下ロートから 4 時間かけて滴下した。その後、1 3 5
で 5 時間反応した後、重縮合時の反応温度を 2 3 0 に昇温して縮重合反応を行った。反
応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 2 を得た。
この結着樹脂 2 の諸物性については表 1 に示した通りである。

【 0 1 5 7 】

< 結着樹脂 3 の製造例 >

プロポキシ化ビスフェノール A (2 . 2 m o l 付加物) :	4 6 . 8 m o l %
テレフタル酸 :	3 4 . 8 m o l %
無水トリメリット酸 :	1 1 . 8 m o l %
イソフタル酸 :	5 . 6 m o l %
フェノールノボラック E O 付加物 :	1 . 0 m o l %

上記のモノマーをエステル化触媒とともに 5 リットルオートクレーブに仕込み、還流冷

10

20

30

40

50

却器、水分分離装置、 N_2 ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N_2 ガスを導入しながら230℃で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂3を得た。これらの樹脂の諸物性については表1に示した通りである。

【0158】

< 結着樹脂4の製造例 >

プロポキシ化ビスフェノールA (2.2mol付加物) : 47.1mol %
 テレフタル酸 : 49.9mol %
 無水トリメリット酸 : 3.0mol %

上記のモノマーをエステル化触媒とともに5リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器水分分離装置、 N_2 ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N_2 ガスを導入しながら230℃で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂4を得た。これらの樹脂の諸物性については表1に示した通りである。

【0159】

< 結着樹脂(5L)の製造例 >

四つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0160】

この還流下で、スチレン76質量部、アクリル酸-n-ブチル24質量部及びジ-tert-ブチルパーオキシド2質量部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、低分子量重合体溶液(5L)を得た。

【0161】

< 結着樹脂(5H)の製造例 >

四つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0162】

この還流下で、まず、スチレン73質量部、アクリル酸-n-ブチル27質量部、ジビニルベンゼン0.005質量部及び2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.8質量部の混合液を4時間かけて滴下する。全てを滴下した後、2時間保持し重合を完了し、結着樹脂(5H)溶液を得た。

【0163】

< 結着樹脂5の製造 >

四つ口フラスコ内に、上記低分子量成分(5L)のキシレン溶液200質量部(低分子量成分30質量部相当)を投入し、昇温して還流下で攪拌する。一方、別容器に上記高分子量成分(5H)溶液200質量部(高分子量成分70質量部相当)を投入し、還流させる。上記低分子量成分(5L)溶液と高分子量成分(5H)溶液を還流下で混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却、固化後粉碎し結着樹脂5を得た。この結着樹脂の諸物性については表1に示した通りである。

【0164】

< シリカ微粉末1の製造例 >

反応容器中にアルゴンと酸素の体積比が3:1の混合ガスを導入し大気と置換させる。この反応容器中に酸素ガスを40(m^3/hr)及び水素ガスを20(m^3/hr)で供給し着火装置を用いて酸素-水素からなる燃焼炎を形成する。次いでこの燃焼炎中に圧力5kg/cm³の水素キャリアガスで原料の金属ケイ素粉末を投入し、粉塵雲を形成する。この粉塵雲に燃焼炎により着火し粉塵爆発による酸化反応を生じさせる。酸化反応後、反応容器内を冷却しシリカ微粉末1を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表2に示した通りである。

【0165】

< シリカ微粉末2の製造例 >

製造例 1 においてキャリアガスの圧力を 12 kg/cm^3 とする以外は製造例 1 と同様にしてシリカ微粉末 2 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

【0166】

<シリカ微粉末 3 の製造例>

攪拌機、滴下口、温度計を備えた 30 L のガラス製反応器にエタノール 14 L 及び 28 % アンモニア水溶液 1.5 kg を添加した後更にアンモニアガスを吹き込み 0.26 kg を吸収させて混合しアンモニア混合液を調製した。該混合液を 10 ± 0.5 に調整し、攪拌しながらシラン化合物としてテトラエトキシシラン 1,130 g 及びシラン化合物として 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 63 g の混合液を反応容器内の温度を 25 に保ちながら滴下して加水分解を行いシリカ微粒子の懸濁体を得た。更に該微粒子を 250 で焼成しシリカ微粉末 3 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

10

【0167】

<シリカ微粉末 4 の製造例>

反応容器中にアルゴンと酸素の体積比が 3 : 1 の混合ガスを導入し大気と置換させる。この反応容器中に酸素ガスを $40 (\text{m}^3/\text{hr})$ 及び水素ガスを $20 (\text{m}^3/\text{hr})$ で供給し着火装置を用いて酸素 - 水素からなる燃焼炎を形成する。次いでこの燃焼炎中に圧力 4 kg/cm^3 の水素キャリアガスで原料のヘキサメチルジシロキサン粉末を投入し、粉塵雲を形成する。この粉塵雲に燃焼炎により着火し粉塵爆発による酸化反応を生じさせる。酸化反応後、反応容器内を 3 / 分の速度で冷却しシリカ粉末 4 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

20

【0168】

<シリカ微粉末 5 の製造例>

製造例 1 においてキャリアガスの圧力を 1 kg/cm^3 とする以外は製造例 1 と同様にしてシリカ微粉末 5 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

【0169】

<シリカ微粉末 6 の製造例>

攪拌機、滴下口、温度計を備えた 30 L のガラス製反応器に水 2.18 L、メタノール 7 L 及び 28 % アンモニア水溶液 1.0 kg を添加しアンモニア混合液を調製した。該混合液を 40 ± 0.5 に調整し、攪拌しながらシラン化合物としてテトラメトキシシラン 912 g とメタノール 1.2 L との混合液を反応容器内の温度を 40 に保ちながら滴下して加水分解を行いシリカ微粒子の懸濁体を得た。更に該微粒子を 250 で焼成しシリカ微粉末 6 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

30

【0170】

<シリカ微粉末 7 の製造例>

攪拌機、滴下口、温度計を備えた 30 L のガラス製反応器にエタノール 14 L 及び 28 % アンモニア水溶液 1.5 kg を添加した後更にアンモニアガスを吹き込み 0.26 kg を吸収させて混合しアンモニア混合液を調製した。該混合液を 10 ± 0.5 に調整し、攪拌しながらシラン化合物としてテトラエトキシシラン 1,130 g 及びシラン化合物として 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 63 g の混合液を反応容器内の温度を 45 に保ちながら滴下して加水分解を行いシリカ微粒子の懸濁体を得た。更に該微粒子を 250 で焼成しシリカ微粉末 7 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

40

【0171】

<シリカ微粉末 8 の製造例>

製造例 1 においてキャリアガスの圧力を 15 kg/cm^3 とする以外は製造例 1 と同様にしてシリカ微粉末 8 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

50

【 0 1 7 2 】

< シリカ微粉末 9 の製造例 >

反応容器内に酸素ガスを $40 \text{ (m}^3/\text{hr)}$ 及び水素ガスを $20 \text{ (m}^3/\text{hr)}$ で供給し点火装置により着火して酸素 水素炎からなる燃焼炎を形成する。ここに原料となるトリクロロシランを 140 kg/hr で供給し火炎加水分解反応を行わせシリカ微粉末 9 を得た。このシリカ微粉末の諸物性については表 2 に示した通りである。

【 0 1 7 3 】

< 中間転写ベルトの製造例 >

表 3 に示すような組成の中間転写ベルトを製造した。

【 0 1 7 4 】

表 3 に示した樹脂およびゴムを主成分とする原料ペレットを用意した。このペレットをそれぞれ押出機から多層環状ダイに送り、ダイ内又はダイ外で積層して押出す。押し出された多層筒状体の内部に挿入された冷却マンドレルにて冷却して寸法を規制し、半導電性の筒状体を得、これを軸方向と交差する方向に切断して多層構造の中間転写ベルトを得た。それぞれの層の厚さ、及び最大変位量、塑性変位量、弾性変形率を表 3 に示す。

【 0 1 7 5 】

< 感光体 1 の製造例 >

本発明においては、外周径 84 mm 、長さ 358 mm の円筒状 Al 基体を用い、高周波プラズマ CVD (PCVD) 法により、基体温度、ガス種、ガスフロー、反応容器内温度等を適宜調節し、アモルファスシリコン系感光体を得ることができる。

【 0 1 7 6 】

感光体の帯電極性の制御としては、以下の手法が用いられる。例えば、水素化 a-Si (a-Si:H) にリン (P) をドーブした a-Si:H 膜で構成された電荷注入阻止層、アンドーブの a-Si:H 膜で構成された光導電層、ホウ素 (B) をドーブした a-Si:H 膜で構成された界面層を導電性基体上に設けることで、負帯電性の a-Si 系感光体を得ることができる。一方、例えば、ホウ素 (B) をドーブした a-Si:H 膜で構成された電荷注入阻止層、ホウ素 (B) をドーブした a-Si:H 膜で構成された光導電層、シリコンと炭素からなるシリコン膜 (a-SiC:H) で構成された表面保護層を導電性基体上に設けることで、正帯電性の a-Si 系感光体を得ることができる。

【 0 1 7 7 】

上記の製法に基づき、円筒状 Al 基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層及び、アモルファスシリコンカーバイド (a-SiC:H) を含む表面保護層を備える正帯電性の感光体 1 を製造した。

【 0 1 7 8 】

< 感光体 2 の製造例 >

上記の製法に基づき、円筒状 Al 基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層及び、炭素原子を母体とし、水素原子を含有するアモルファスカーボン (a-C:H) を含む表面保護層を備える正帯電性の感光体 2 を製造した。

【 0 1 7 9 】

< 感光体 3 の製造例 >

上記の製法に基づき、円筒状 Al 基体上にアモルファスシリコンを含む光導電層及び、アモルファスシリコンナイトライドを含む表面保護層を備える正帯電性の感光体 3 を製造した。

【 0 1 8 0 】

[実施例 1]

- ・結着樹脂 1 70 質量部
- ・結着樹脂 2 30 質量部
- ・磁性酸化鉄粒子 (平均粒径 $0.14 \mu\text{m}$ 、 $H_c = 11.5 \text{ kA/m}$ 、 $s = 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $r = 16 \text{ Am}^2/\text{kg}$) 70 質量部
- フィッシュアートロブシュワックス (融点: 101°C) 4 質量部

10

20

30

40

50

荷電制御剤 - 3

2 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。

【0181】

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアング効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径 $5.9 \mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。トナー粒子 100 質量部に対し、疎水性無機微粉末 1 (シリカ、 $\text{BET } 140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 30 部及びジメチルシリコンオイル 10 部で疎水化处理) を 1.0 質量部とシリカ微粉末 1 を 0.2 質量部、及びチタン酸ストロンチウム 3.0 質量部を外添混合し目開き $150 \mu\text{m}$ のメッシュで篩い、トナー 1 を得た。トナー内添処方及び物性値を表 4 に記す。

10

【0182】

このトナー 1 を、市販の複写機 (IRC-6870 キヤノン製) を 1.5 倍のプリントスピードに改造し、中間転写ベルトを 1 に、感光体を 1 にそれぞれ変更し、侵入量が 3 % になるように設定して、23, 60 % RH の環境で印字比率 4 % のテストチャートを用いて、100 万枚の連続プリント試験を行った。

【0183】

画像濃度はマクベス濃度計 (マクベス社製) で SPI フィルターを使用して、反射濃度測定を行い、5 mm 角の画像を測定した。カブリは反射濃度計 (リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製) を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪値を D_s 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を D_r とし、 $D_s - D_r$ をカブリ量としてカブリの評価を行った。数値の少ない方がカブリ抑制が良い。これらの評価を、初期、100 万枚時に行った。その評価結果を表 5 に示す。

20

【0184】

また、耐久試験終了時に、転写中抜け、飛び散り、ガサツキ性、転写性の各項目について評価した。尚、評価は、以下に示した指標に従い実施した。

【0185】

< 飛び散りの評価 >

耐久評価終了時に 600 dpi の孤立した 1 ドットのパターンをプリントし、光学顕微鏡で画像を観察してドット再現性を評価した。

30

A: 潜像からのトナーからの飛び散りが全く無く、ドットを完全に再現している

B: 潜像からのトナーのはみ出し (飛び散り) が少しある

C: 潜像からのトナーのはみ出し (飛び散り) が多い

【0186】

< 転写中抜けの評価 >

各環境における耐久試験終了時に、縦横ライン共に、 $200 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、1 mm、2 mm の線幅の繰返しで構成された 8 mm 方眼状の升目チャートを $250 \text{ g}/\text{m}^2$ (A4) 紙に両面プリントし、2 面目プリントの任意の 10 箇所を目視及びルーペ ($\times 30$) で観察し、以下に示す評価ランクに分類した。

A: 転写中抜けなし

40

B: 30 倍ルーペを使った観察で、視野の一部に転写中抜けが確認される

C: 目視で一部に転写中抜けが確認される

D: 目視で全体的に転写中抜けが確認できる

【0187】

< 転写性の評価 >

転写性は、耐久後の画像を現像、転写し、感光体上の転写前のトナー量 (単位面積あたり) と、中間転写体上のトナー量 (単位面積あたり) をそれぞれ測定した。さらにもう 1 枚画像を現像、転写し、中間転写体上のトナー量 (単位面積あたり) と転写材上のトナー量 (単位面積あたり) をそれぞれ測定し下式により求めた。

1 次転写効率 (%) = { (中間転写体上のトナー量) / (感光体上の転写前のトナー量

50

$$\text{2次転写効率(\%)} = \left\{ \frac{(\text{転写材上のトナー量})}{(\text{中間転写体上のトナー量})} \right\} \times 100$$

【0188】

評価方法は以下の基準に基づき、耐久後の転写効率で判断した。

- A：非常に良好（90%以上）
 B：良好（85%～90%未満）
 C：普通（80%～85%未満）
 D：悪い（80%未満）

【0189】

<転写における画像のガサツキ性の評価>

耐久後、細線画像（7本/1mm）を転写材上転写された時点の未定着画像を出力し、それを100のオープンで非加圧で定着させた画像を得た。その解像度をルーペを用いて観察し、評価した。即ち、判別可能なライン数を下記の基準で評価した。この際、判別可能なライン数は、縦方向のライン横方向のライン夫々10カ所の平均値とした。

- A：7本
 B：5～6本
 C：3～4本
 D：2本以下

【0190】

[実施例2、参考例3及び4、実施例5及び6、参考例7、実施例8]

表4に記載の処方で実施例1と同様に樹脂、荷電制御剤を変更し、トナーNo. 2～8を作製した。尚、実施例2及び参考例7については疎水性無機微粉末2（シリカ、BET 245 m²/g、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）20質量部で疎水化处理）を用いた。このようにして得られた物性値を表4に示し、表4に記載の中間転写ベルト、感光体に改造した後同様の試験をした結果を表5に示す。

【0191】

[比較例1～8]

表4に記載の処方で実施例1と同様に現像剤No. 9～15を作製した。尚、比較例4ではアルミナ（TM10、大明化学社製）を用いた。このようにして得られた物性値を表4に示し、表4に記載の中間転写ベルト、感光体に改造した後同様の試験をした結果を表5に示す。

【0192】

【表1】

	Mp	Mw	Mw/Mn	THF不溶分	Tg(°C)
樹脂-1	7800	55000	8.1	37%	55.0
樹脂-2	6600	8400	2.5	0%	57.3
樹脂-3	7700	142000	24.1	35%	59.1
樹脂-4	7100	8200	2.3	0%	59.3
樹脂-5	80万/1.3万	375000	55.2	2%	60.3

【0193】

【表 2】

	D50 (μm)	BET (m^2/g)	水分吸着 (質量%)
シリカ微粉末-1	1.24	4.7	0.12
シリカ微粉末-2	0.73	5.7	0.15
シリカ微粉末-3	2.11	2.2	4.8
シリカ微粉末-4	1.71	3.4	0.22
シリカ微粉末-5	2.97	1.5	0.06
シリカ微粉末-6	0.75	9.8	8.11
シリカ微粉末-7	0.15	28.5	9.11
シリカ微粉末-8	0.52	10.2	0.35
シリカ微粉末-9	0.11	50.1	1.66

【 0 1 9 4 】

【表 3】

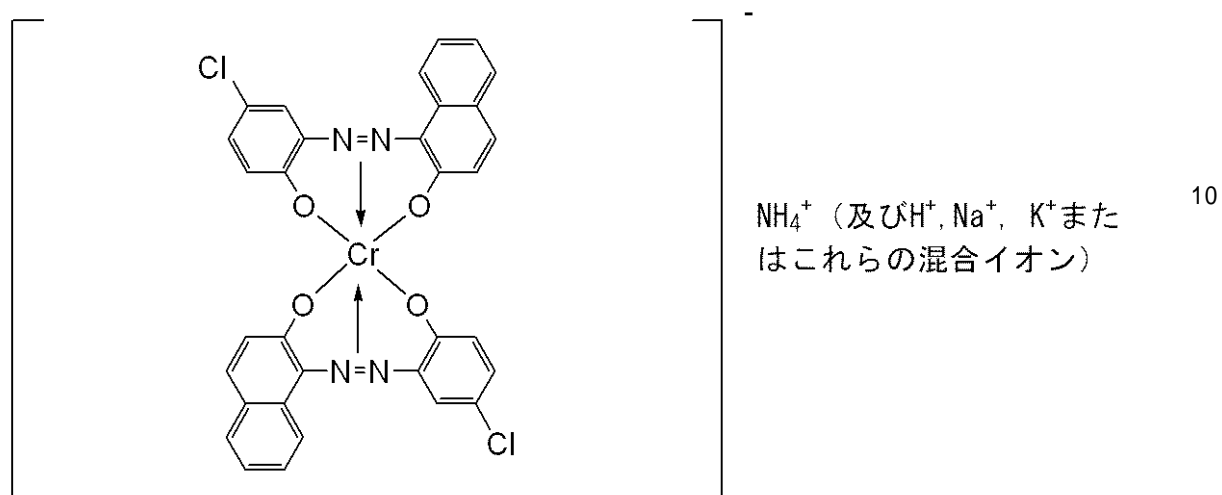
	基材層		弾性層		表層		最大変位量(sb) (μm)	塑性変位量(Ib) (μm)	弾性変形率(Eb) (%)
	原料ペレット	厚さ(μm)	原料ペレット	厚さ(μm)	材質	厚さ(μm)			
ペルトー1	ポリアクリルニリデン	100	クロロベンゾール	440	ポリアクリルニリデン	10	0.51	0.180	64.7
ペルトー2	ポリアクリルニリデン	150	シリコンオイル	720	ポリアクリルニリデン	7	0.92	0.220	76.1
ペルトー3	ポリアクリルニリデン	100	スチレンブタジエン共重合体	100	ポリアクリルニリデン	10	0.11	0.053	51.8
ペルトー4	ポリアクリルニリデン	50	—	—	ポリイソブレン	1600	1.13	0.250	77.9
ペルトー5	—	—	—	—	ポリアクリルニリデン	300	0.08	0.041	48.8

【表 4】

	実施例1	実施例2	参考例3	参考例4	実施例5	実施例6	参考例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-1	トナ-9	トナ-10	トナ-11	トナ-12	トナ-13	トナ-14	トナ-15
樹脂	1/2	1/2	3/4	5	3/4	5	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	5	3/4	5
添加量(部)	70/30	70/30	50/50	100	50/50	100	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	100	50/50	100
制御剤	3	3	2	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2
添加量(部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
無機微粉末	1	2	1	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1
添加量(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シリカ微粉末	1	1	2	5	3	1	6	4	1	1	—	TM10	7	8	7	9
添加量(部)	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.15	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2
ゲル電位差(mV)	35	35	40	60	40	50	40	35	35	35	—	75	40	65	50	70
最大圧密応力0.1kPa時の 単軸崩壊応力(kPa)	0.7	0.8	0.5	1.2	1.7	0.9	1.8	0.4	0.7	0.7	1.3	0.8	1.5	1.5	1.7	2.1
最大圧密応力5.0kPa時の 単軸崩壊応力(kPa)	1.4	1.4	1.5	1.9	2.6	2.0	2.8	1.0	1.4	1.4	2.5	2.4	2.4	2.5	2.8	2.8
最大圧密応力20kPa時の 単軸崩壊応力(kPa)	3.5	3.3	4.5	4.1	5.2	5.5	5.9	2.9	3.5	3.5	6.3	7.2	5.2	5.7	6.2	4.8
トナ	1	1	2	3	2	1	3	1	1	1	1	1	2	3	2	1
中間転写ペー	1	1	2	3	1	3	2	2	4	5	1	2	3	1	1	2
侵入量(%)	3%	3%	2%	3%	2%	3%	3%	4%	3%	7%	3%	5%	4%	3%	5%	7%

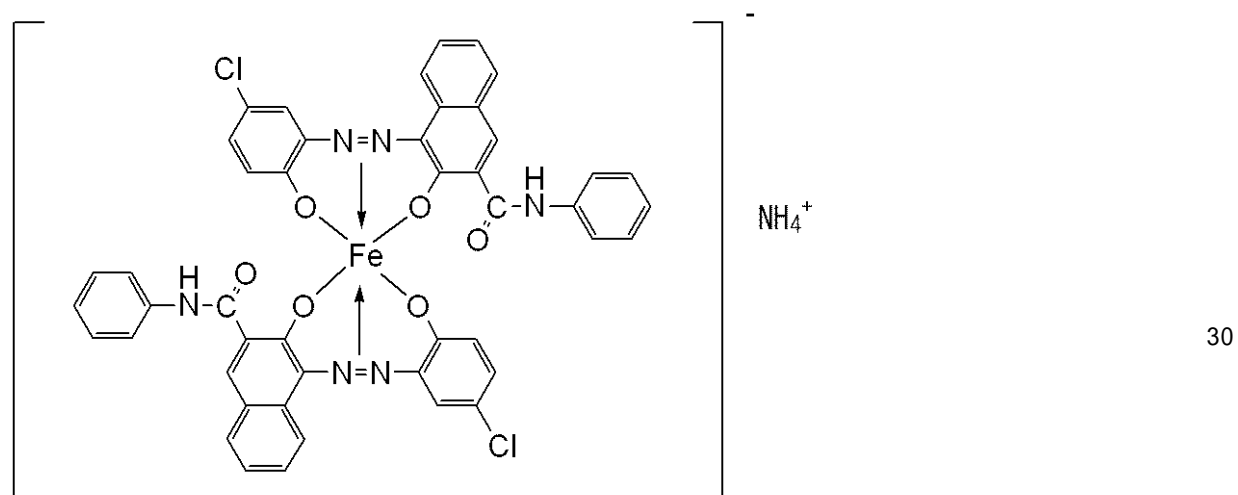
【化 4】

荷電制御剤－ 1



10

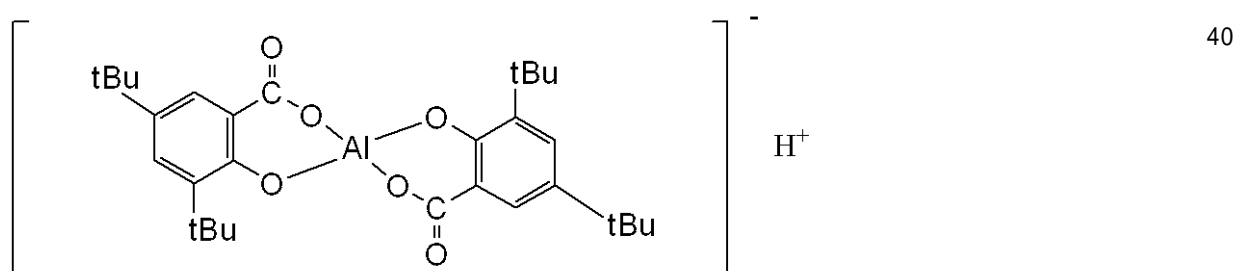
荷電制御剤－ 2



20

30

荷電制御剤－ 3



40

【 0 1 9 7 】

【表 5】

常温常湿下(23℃, 60%RH)における各トナーの評価

	初期		100万枚耐久後					
	濃度	カブリ	濃度	カブリ	ガス特性	中抜け	飛び散り	転写性
実施例1	1.47	1.5	1.44	1.8	A	A	A	A
実施例2	1.45	1.7	1.43	1.9	A	B	A	A
参考例3	1.45	1.4	1.44	1.7	A	A	A	A
参考例4	1.41	1.8	1.35	2.2	B	B	A	A
実施例5	1.41	1.9	1.33	2.4	C	C	B	B
実施例6	1.45	1.4	1.41	1.5	A	A	A	A
参考例7	1.40	1.8	1.38	2.1	B	B	B	B
実施例8	1.46	1.3	1.43	1.7	A	A	A	A
比較例1	1.44	1.4	1.41	2.1	D	C	C	B
比較例2	1.43	1.4	1.39	2.2	D	D	C	B
比較例3	1.41	1.9	1.35	2.4	B	C	B	C
比較例4	1.38	2.3	1.20	4.1	D	C	C	D
比較例5	1.35	2.0	1.33	3.1	D	C	C	C
比較例6	1.37	2.1	1.25	2.5	C	B	C	D
比較例7	1.38	1.9	1.31	2.3	C	C	C	D
比較例8	1.35	2.3	1.21	2.5	D	D	C	D

【図面の簡単な説明】

【0198】

【図1】本発明に適する画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】感光体の層構成の説明図である。

【符号の説明】

【0199】

1 感光体

4 a、4 b 現像装置

10

20

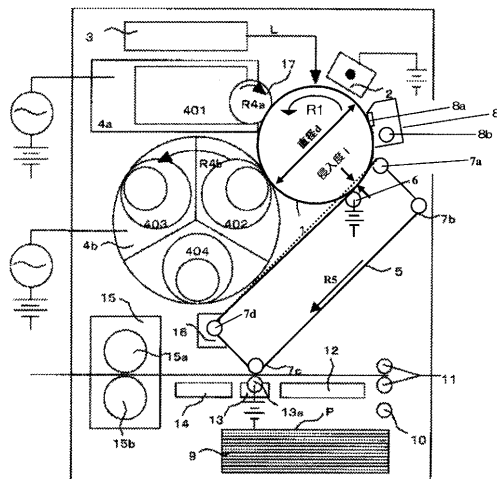
30

40

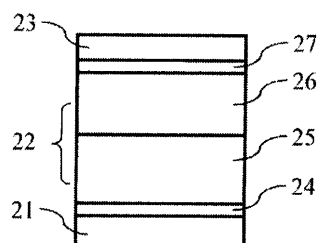
50

5 中間転写
1 5 定着器

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/16

- (72)発明者 森部 修平
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
- (72)発明者 藤本 雅己
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 粕谷 貴重
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 川口 真隆

- (56)参考文献 特開平09-080796(JP,A)
特開2005-338808(JP,A)
特開2006-145811(JP,A)
特開2002-003213(JP,A)
特開平08-220798(JP,A)
特開平06-282100(JP,A)
特開平01-237561(JP,A)
特開2002-154820(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| G 0 3 G | 9 / 0 8 3 |
| G 0 3 G | 5 / 0 8 |
| G 0 3 G | 9 / 0 8 |
| G 0 3 G | 9 / 0 9 7 |
| G 0 3 G | 1 5 / 1 6 |