(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年10 月7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/086149 A1

(51) 国際特許分類[7]: G03G 9/087, 5/08, 9/097, 15/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004273

(22) 国際出願日: 2004 年3 月26 日 (26.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-085821 2003 年3 月26 日 (26.03.2003) JP
特願2003-175895 2003 年6 月20 日 (20.06.2003) JP
特願2003-319852 2003 年9 月11 日 (11.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー (RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込１丁目３番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 慎也 (NAKAYAMA, Shinya) [JP/JP]; 〒4100004 静岡県沼津市本田町１－３６ シティコーポ本田町３０１ Shizuoka (JP). 望月 賢 (MOCHIZUKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒4100012 静岡県沼津市岡一色２７－１ エンゼルハイム岡一色２－６０１号 Shizuoka (JP). 岩本 康敬 (IWAMOTO, Yasuaki) [JP/JP]; 〒4100866 静岡県沼津市市道町１４－１８ Shizuoka (JP). 朝比奈 安雄 (ASAHINA, Yasuo) [JP/JP]; 〒4100059 静岡県沼津市若葉町１４－３６ イナモハイツ２０５ Shizuoka (JP). 梅村 和彦 (UMEMURA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒4110942 静岡県駿東郡長泉町中土狩498－28 Shizuoka (JP). 杉浦 英樹 (SUGIURA, Hideki) [JP/JP]; 〒4160945 静岡県富士市宮島８３７－１６ Shizuoka (JP). 中島 久志 (NAKAJIMA, Hisashi) [JP/JP]; 〒4100058 静岡県沼津市沼北町１－１７－１ コーポ上原 Shizuoka (JP). 市川 智之 (ICHIKAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒4100057 静岡県沼津市高沢町１９－１４ コーポ杉本１０１号室 Shizuoka (JP). 内海 知子 (UTSUMI, Tomoko) [JP/JP]; 〒4100004 静岡県沼津市本田町７－３２ GREEN GRASS Shizuoka (JP). 坂田 宏一 (SAKATA, Koichi) [JP/JP]; 〒4100055 静岡県沼津市高島本町２－２１ 高島本町M's５０３ Shizuoka (JP). 小番 昭宏 (KOTSUGAI, Akihiro) [JP/JP]; 〒4100822 静岡県沼津市下香貫善太夫３１３５－１５ Shizuoka (JP). 内野倉 理 (UCHINOKURA, Osamu) [JP/JP]; 〒4100306 静岡県沼津市大塚１０６９－１ サンライズ大塚１０３ Shizuoka (JP). 石井 雅之 (ISHII, Masayuki) [JP/JP]; 〒4100022 静岡県沼津市大岡９９５－１ パークヒルズ大岡２０５号 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 廣田 浩一 (HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京都渋谷区代々木１－３８－２ ミヤタビル８階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND IMAGE FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: 電子写真用トナー及び画像形成装置

(57) **Abstract:** A developer having a sharp amount-of-charge distribution, not contaminating the charger, developing unit, photosensitive body, and intermediate transfer body, capable of producing a high-definition image, especially an image almost free from ground stain and having an adequate image density even after the developer is used for producing many electrophotographs. An electrophotographic image forming apparatus is also disclosed.

(57) 要約: 本発明の目的は、帯電量分布がシャープで、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤を提供し、これを用いた電子写真画像形成装置を提供することにある。

WO 2004/086149 A1

明　細　書

電子写真用トナー及び画像形成装置

技術分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用されるトナー、該トナーを含有する現像剤を装填したプロセスカートリッジ、電子写真現像装置に関する。更に詳しくは、直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤、該電子写真用現像剤を装填したプロセスカートリッジ、電子写真現像装置に関する。更に直接又は間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤、該電子写真用現像剤を装填したプロセスカートリッジ、電子写真現像装置に関する。

背景技術

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電気的又は磁気的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法がある。粉砕法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉砕、分級することによりトナーを製造している。粉砕法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉砕し、分級できるものでなければならない。

この要請から、溶融混合した組成物は、充分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉砕して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとすると、例えば、粒径５μｍ以下の微粉と２０μｍ以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉砕法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するために、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行なわれている（例えば、特開平９－４３９０９号公報（第１７頁左欄第４８行目～右欄第４２行目）：特許文献１参照）。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であるが、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（例えば、特許第２５３７５０３号公報（第２頁左欄第２２行目～第３４行目）：特許文献２参照）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう等、問題であった。

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行なわれる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。ここに、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、樹脂微粒子をトナ

一粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている（例えば、特開２０００－２９２９７３号公報、特開２０００－２９２９７８号公報（請求項１、請求項２、第３頁右欄第３８行目～第４５行目）：特許文献３及び４参照）。しかし、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が充分でない問題があった。

また、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。つまり耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を充分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）及び構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない問題があった。

一方、溶解懸濁法（ＥＡ；Ｅｍｕｌｓｉｏｎ－Ａｇｇｒｅｇａｔｉｏｎ法）という新製法が最近提案されている（例えば、特許第３１４１７８３号公報：特許文献５参照）。この手法は、懸濁重合法がモノマーから粒子を形成するのに対して、有機溶剤等に溶解したポリマーから造粒する手法で、樹脂の選択範囲の拡大や、極性の制御性等の利点を挙げている。また、トナーの構造制御（コア／シェル構造制御）が可能という利点を挙げているが、シェル構造は樹脂のみの層で顔料やワックスの表面への露出を低下させることを目的にしており、特に表面状態を工夫したわけではなく、またそのような構造にもなっていないことが開示されている（例えば、石山孝雄、外２名“新製法トナーの特徴と将来展望、”第４回日本画像学会・静電気学会ジョイントシンポジウム（２００２．７．２９）：非特許文献１参照）。したがってシェル構造にはなっているがトナー表面は通常の樹脂で特に工夫はなく、より低温定着を目指した際には、耐熱保存性、環境帯電安定性

の点で充分でなく問題であった。

また、上記懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法いずれもスチレンアクリル系の樹脂を用いることが一般的で、ポリエステル系樹脂では粒子化に難があり粒径、粒度分布、形状制御が困難であった。また、より低温定着を目指した場合に定着性に限界があった。

一方、耐熱保存性、低温定着を目的として、ウレア結合で変性されたポリエステルを使用することも知られているが（例えば、特開平１１－１３３６６７号公報（請求項１、第２頁右欄第３７行目～第４７行目）特許文献６参照)、特に表面が工夫されたものでなく、特により条件の厳しい環境帯電安定性の点で充分でなく、問題であった。

また、電子写真の分野では、高画質化が様々な角度から検討されており、中でも、トナーの小径化及び球形化が極めて有効であるとの認識が高まっている。しかし、トナーの小径化が進むにつれて転写性、定着性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向が見られる。一方、トナーを球形化することにより転写性が改善されることが知られている（例えば、特開平９－２５８４７４号公報（第３頁右欄第９行目～第１４行目)：特許文献７参照)。このような状況の中、カラー複写機やカラープリンタの分野では、さらに画像形成の高速化が望まれている。高速化のためには「タンデム方式」が有効である（例えば、特開平５－３４１６１７号公報（第２頁右欄第４３行目～第３頁左欄第１行目)：特許文献８参照)。「タンデム方式」というのは、画像形成ユニットによって形成された画像を転写ベルトに搬送される単一の転写紙上に順次重ね合わせて転写することにより転写紙上にフルカラー画像を得る方式である。タンデム方式のカラー画像形成装置は、使用可能な転写紙の種類が豊富であり、フルカラー画像の品質も高く、高速度でフルカラー画像を得ることができる、という優れた特質を備える。特に、高速度でフルカラー画像を得ることができるという特質は、他の方式のカラー画像形成装置にはない特有の性質である。一方、球形トナーを用いて高画質化を図りつつ、高速化も達成しようという試みもなされている。しかしながら、より高速化に対応するためには、迅速な定着性が必要とされるが、球形トナーで良好な定着性と低温定着性を兼ね備えたトナーはこれまで実現できていなかった。

またトナー製造後の保管時、運搬時における高温高湿、低温低湿環境等はトナーにとって過酷な状況にあり、環境保存後においてもトナー同士が凝集せず、帯電特性、流動性、転写性、定着性の劣化のない、あるいは極めて少ない保存性に優れたトナーが要求されているが、特に球形トナーでこれらに対する有効な手段はこれまで見つかっていなかった。

一方、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用する方法が提案されており、外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。しかしながら、これらの外添剤は長期間、多数枚の繰り返しの使用により、現像機内部等で機械的ストレスにより、トナー母体に埋没もしくはトナー表面から遊離するため、トナーの流動性や帯電特性が悪化する。その結果、適正な画像濃度が得られなかったり、地肌汚れの原因となる。そのため、トナー母体自体に適度な流動性や帯電能力を付与させることが重要な課題となっている。

[特許文献１]

特開平９－４３９０９号公報（第１７頁左欄第４８行目～右欄第４２行目）

[特許文献２]

特許第２５３７５０３号公報（第２頁左欄第２２行目～第３４行目）

[特許文献３]

特開２０００－２９２９７３号公報

[特許文献４]

特開２０００－２９２９７８号公報（請求項１、請求項２、第３右欄第３８

行目～第４５行目）

［特許文献５］

特許第３１４１７８３号公報

［特許文献６］

特開平１１－１３３６６７号公報（請求項１、第２頁右欄第３７行目～第４７行目）

［特許文献７］

特開平９－２５８４７４号公報（第３頁右欄第９行目～第１４行目）

［特許文献８］

特開平５－３４１６１７号公報（第２頁右欄第４３行目～第３頁左欄第１行目）

［非特許文献１］

石山孝雄、外２名“新製法トナーの特徴と将来展望、”第４回日本画像学会・静電気学会ジョイントシンポジウム（２００２．７．２９）

発明の開示

本発明の目的は、帯電量分布がシャープで、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤を提供し、これを用いた電子写真画像形成装置を提供することにある。

また、本発明の目的は、流動性に優れ、どのような転写媒体に対しても、再現性のある画像ぼけ、チリがなく転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤を提供し、これを用いた電子写真画像形成装置を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置及び画像を汚染することのないトナーを提供することにある。

本発明者等は、かかる課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組

成物溶液又は分散液を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去、洗浄、乾燥してトナー粒子であって、該トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を分散させることによって、流動特性、帯電特性に優れ、且つ粒径分布、帯電量分布がシャープなトナー母体が得られることを見出した。

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

＜１＞　有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

＜２＞　該溶液又は分散液を、離型剤の存在下で、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させる前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜３＞　該溶液又は分散液に少なくとも１種類以上の無機微粒子が含有されている前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜４＞　該水系媒体中に、少なくとも１種類以上の無機微粒子を添加する前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜５＞　前記トナー母体粒子において、蛍光Ｘ線分析法によって求められる無機微粒子の全量が、トナー母体粒子に対して０．１～５０ｗｔ％である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜６＞　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ法によって求められるトナー母体粒子表面の無機微粒子に由来する元素濃度が、０．１～１５ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜７＞　前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径が５～２００ｎｍである前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜８＞　前記無機微粒子が、少なくともケイ素元素を含む化合物と金属元素を含む化合物とを含む前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜９＞　前記無機微粒子が、少なくともケイ素元素を含む化合物とチタン元素を含む化合物とを含む前記＜８＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１０＞　前記無機微粒子がシリカ、酸化チタン及び又はそれらの併用である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１１＞　前記無機微粒子の誘電率が０．２～７．５である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１２＞　前記トナー粒子の体積平均粒径Ｄｖが２～７μｍであり、体積平均粒径Ｄｖと個数平均粒径Ｄｎの比Ｄｖ／Ｄｎが１．２５以下である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１３＞　前記トナー粒子の平均円形度が０．９５０～０．９９０の実質球形である前記＜１＞に記載の電子写真用トナーである。

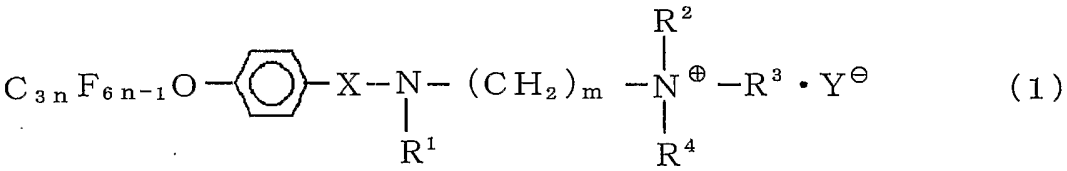
＜１４＞　前記得られた分散液から有機溶媒を除去後、更に、該粒子の表面をフッ素含有化合物を用いて処理することによりトナー母体粒子を得るクレーム１に記載の電子写真用トナーである。

＜１５＞　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）法によって求められる、前記フッ素含有化合物に由来するフッ素原子の含有率が、２～３０ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１６＞　前記トナー母体粒子において、蛍光Ｘ線分析法によって求められる無機微粒子の全量が、トナー母体粒子に対して０．１～５０ｗｔ％であることを特徴とする前記＜１５＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１７＞　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ法によって求められるトナー母体粒子表面の無機微粒子に由来する元素濃度が、０．１～１５ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）であることを特徴とする前記＜１５＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１８＞　前記フッ素化合物が、下記一般式（１）：



（１）

（式中、Ｘは－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－であり、Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^3、及びＲ^{4}は、独立に水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、及びアリール基より成る群から選ばれる基であり、Ｙはヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子であり、ｍは１～１０、ｎは１～１０の整数）で表される前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜１９＞　前記樹脂微粒子のトナーに対する含有率が０．５～５．０重量％である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２０＞　前記樹脂微粒子の重量平均分子量が９０００～２０００００である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２１＞　前記樹脂微粒子のガラス転移点（Ｔｇ）が４０～１００℃である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２２＞　前記樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はこれらの少なくとも２種の組み合わせである前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２３＞　前記樹脂微粒子の平均粒径が５～５００ｎｍである前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２４＞　前記トナー粒子の体積平均粒径が３～８μｍである前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２５＞　該トナー粒子のＤｖ／Ｄｎが１．２５以下である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２６＞　該トナー粒子の平均円形度が０．９００～０．９８０である前記＜１４＞に記載の電子写真用トナーである。

＜２７＞　前記有機溶媒相中に、前記活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂とともに、更に、非反応性ポリエステルが溶解されており、前記官能基含有ポリエステル系樹脂と前記非反応性ポリエステルとの重量比が５／９５～７５／２５である前記＜１＞に記載の静電荷像現像用トナーである。

＜２８＞　少なくとも電子写真用トナーと磁性粒子からなるキャリアとを含み、該電子写真用トナーが、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と

反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有することを特徴とする二成分系の現像剤である。

＜２９＞　静電荷像担持体と、

該静電荷像担持体を帯電させる帯電手段と、

現像剤が装填され、静電荷像担持体上の静電荷像を該現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する転写手段とを有し、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと電子写真用トナーとを含み、該電子写真用トナーが、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有する二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置である。

＜３０＞　静電荷像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有する前記＜２９＞に記載の画像形成装置である。

＜３１＞　前記静電荷像担持体がアモルファスシリコン静電荷像担持体である前記＜２９＞に記載の画像形成装置である。

＜３２＞　発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置を有する前記＜２９＞に記載の画像形成装置である。

＜３３＞　静電荷像担持体上の潜像を現像するときに、交互電界を印加するため

の電界印刷手段が付された現像手段を有する前記＜２９＞に記載の画像形成装置である。

＜３４＞　静電荷像担持体と、

該静電荷像担持体を帯電させる帯電手段、トナーが装填され静電荷像担持体上の静電荷像を該現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段、転写後に静電荷像担持体表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、該トナーは、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有する電子写真用トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジである。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

図２は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図３は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図４は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図５は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図６は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図７は、本発明の接触帯電装置の一例を示す概略構成図である。

図８Ａ～図８Ｄは、本発明の感光体の層構成例を説明するための模式的構成図である。

図９は、本発明の定着装置の一例を示す概略構成図である。

図１０は、本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置例の概略構成図ある。

発明を実施するための最良の形態

＜無機微粒子＞

本発明のトナーを製造するために用いられる材料について、説明する。

本発明に用いられる無機微粒子は、トナー内部に含有させることによって、トナー母体の帯電特性を安定化させ、現像機内における長期のトナー攪拌による帯電能力の低下を抑えることができる。

トナー母体表面に露出した無機微粒子は、外添剤の埋没を防ぐだけでなく潤滑剤としても機能し、優れた流動性を発揮する。

本発明の無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、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、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化チタンが好ましい。

また、無機微粒子を形成するための元素として、シリカなどのシリコン化合物を形成するケイ素元素に、必要に応じて以下の金属元素（ドープ化合物）を含む無機微粒子がより好ましく用いることができる。上記金属元素は、周期律表ＩＩ～ＩＶ族に属し、周期が３以上の元素の化合物、酸化物がさらに好ましく、通常Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ等の元素が使用できる。その中でもより好ましくはＴｉ、Ｚｎであり、特に好ましくはＴｉである。

また無機微粒子は、疎水化処理剤により表面処理されたものを使用しても良い。疎水化処理剤としては例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。

また、シリコーンオイルを疎水化処理剤として使用したものでも充分な効果が得られる。

また、無機微粒子の誘電率は０．２～７．５であることが好ましく、さらに好ましくは１．３～３．５であり、特に好ましくは１．７～２．５である。無機微粒子の誘電率を、この範囲とすることで電荷の蓄積量が適度に保たれ、低温低湿環境における異常な帯電性上昇を抑制する効果が得られる。これによって、安定した画質を提供することが出来る。

本発明に使用される無機微粒子の誘電率の測定は、該無機微粒子を電極が取り付けられた内径１８ｍｍの円筒状セルに入れ、セル内の無機微粒子を厚さ０．６５ｍｍ、直径１８ｍｍの円盤状に押し固めた状態で、ＴＲ－１０Ｃ型誘電体損測定器（安藤電気（株）製）にて測定する。なお、周波数は１ＫＨｚ、ＲＡＴＩＯは１１×１０^{-9}である。

無機微粒子は、本発明の製造過程のトナー組成物溶液又は分散液中に添加することによって、容易にトナー内部に含有させることができる。

また、本発明の製造過程の樹脂微粒子を含む水系媒体中に添加してもトナー内部に含有させることができるが、この場合に無機微粒子は上記のような疎水化処理をしたものを用いるのが好ましい。

トナー母体粒子における無機微粒子の含有量は、トナーに対し０．１～５０ｗｔ％、好ましくは０．５～１０ｗｔ％とすることで、本発明の効果をより発揮することができる。

この範囲内の添加量とすると、トナー母体に良好な帯電特性を持たすことができ、トナー強撹拌劣化時の外添剤の埋没や遊離による帯電能力の低下を防ぐ効果がある。さらに、トナー表面に露出した無機微粒子が潤滑剤としての効果を充分に発揮され、優れた流動性を持たせることができる。

この範囲より小さいと、充分な帯電能力と流動性を発揮しにくくなり、また、この範囲より大きいと、トナー表面に露出する無機微粒子量が多くなり、トナー粒子の円形度を悪化させるだけでなく、無機微粒子が定着阻害因子として作用し、定着下限温度が上昇し、低温定着性が損なわれるので好ましくない。

トナー母体粒子における無機微粒子の含有量は、蛍光Ｘ線分析法で求める。あらかじめ無機微粒子の含有量が明らかなトナー母体粒子を用いて、蛍光Ｘ線分析で検量線を作成し、この検量線を使ってトナー母体粒子中の無機微粒子含有量を

蛍光Ｘ線分析法で求める。

蛍光Ｘ線装置としては、例えば（株）ＲＩＧＡＫＵ社製のＺＳＸ－１００Ｅを用いて測定可能である。また、用いる無機微粒子が２種類以上の場合には、それぞれ無機微粒子含有量の分析値の総和を、トナー母体粒子中の無機微粒子含有量として測定する。

無機微粒子はある程度の量がトナー母体粒子の表面近傍に存在している方が、トナーの帯電安定性、流動性により良い効果を与えることができ、且つ、外添剤の埋没をより防ぐことができる。トナー母体粒子の表面に存在している無機微粒子の量は、以下のようにして測定される。

測定には、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）法を用いる。ここでは特にトナー表面数ｎｍ程度の極表面の領域である。測定方法、装置種類、条件等は同様な結果が得られるのであれば特に制限されないが、以下の条件が好ましい。

装置：ＰＨＩ社製１６００Ｓ型Ｘ線光電子分光装置

Ｘ線源：ＭｇＫα（４００Ｗ）

分析領域：０．８×２．０ｍｍ

前処理：試料はアルミ皿内に詰め込み、カーボンシートで試料ホルダに接着させて測定した。

表面原子濃度算出：ＰＨＩ社提供の相対感度因子を用いた。

また得られる結果はａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である。

また、用いる無機微粒子が２種類以上の場合は、それぞれ無機微粒子由来の元素濃度の総和を、求める分析値とした。

上記方法での分析結果によれば、トナー母体粒子において、ＸＰＳ法によって求められる無機微粒子に由来する元素濃度が、０．１～１５ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）であり、より好ましくは０．５～５ａｔｏｍｉｃ％であると、本発明の効果をより発揮することができる。

この範囲より少ないと、トナーの帯電安定性、流動性、外添剤の埋没性に効果を発揮しにくくなるし、この範囲より多いと、定着下限温度が上昇し、低温定着性が損なわれるので好ましくない。

また、無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、５～２００ｎｍであり、より好ま

しくは１０～１８０ｎｍである。この範囲内の粒径にすることによって、トナー同士の凝集を防ぐスペーサー効果が充分発揮し、かつトナー高温保存時あるいは、トナー強撹拌劣化時の外添剤の埋没を防ぐ効果が優れている。

この範囲より小さいと、トナーの凝集や外添剤の埋没が生じやすくなり、また、この範囲より大きいと、トナー粒子の円形度を悪化させるだけでなく、定着下限温度が上昇し、低温定着性が損なわれるので好ましくない。

これらの無機微粒子は、静電荷像現像用トナーとして用いる際には、単独で用いても２種以上混合して用いても良い。

また、ここでの平均粒径は数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば（株）大塚電子製のＤＬＳ－７００やコールターエレクトロニクス社製のコールターＮ４により測定可能である、しかしシリコーンオイル処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも１００個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

＜水系媒体＞

本発明において。後記樹脂微粒子を分散させて水系媒体相を形成する水系媒体としては、水単独でも良いが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）が挙げられる。これらは１種単独でも２種以上の組み合わせても使用することができる。

＜樹脂微粒子＞

本発明で使用される樹脂微粒子は、水系媒体中でのトナー組成物溶液又は分散液の油滴表面に吸着し、トナー形状（円形度、粒径分布）を制御するために使用される。また該微粒子は、後述する様に有機溶媒相及び活性水素含有化合物（アミン類）が水系媒体中に分散されて有機分散粒子が形成される際に、その表面部分に結合するものと考えられ、これにより後記外添剤と同様に、得られるトナー

母体粒子の主として表面部分に偏在するものと考えられる。

本発明では、得られる外添剤処理後のトナー粒子に含まれる樹脂微粒子の量が０．５～５．０ｗｔ％にすることが必要であり、また、重要である。　前記含有量が０．５ｗｔ％未満の時、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時及び現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、残存量が５．０ｗｔ％を超えると、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットの発生が見られる。

本発明で使用される樹脂微粒子は、ガラス転移点（Ｔｇ）が４０～１００℃であることが条件であり、ガラス転移点（Ｔｇ）が４０℃未満の場合、トナー保存性が悪化してしまい、保管時及び現像機内でブロッキングを発生してしまう。ガラス転移点（Ｔｇ）が１００℃を超える場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。より好ましい範囲としては４０～９０℃、更に好ましい範囲としては５０～７０℃の範囲が挙げられる。

また、その重量平均分子量は２０万以下であることが望ましい。好ましくは５万以下である。その下限値は、通常、４０００、好ましくは９０００である。重量平均分子量が２０万以上の場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。

樹脂微粒子としては、水性分散体を形成しうる樹脂であれば公知の樹脂が使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を２種以上併用しても差し支えない。

これらのうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はそれらの併用樹脂からなるものが好ましい。ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレン－（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸－アクリル酸エステル重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－無水

マレイン酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。樹脂微粒子において、その平均粒径は５～２００ｎｍ、好ましくは２０～３００ｎｍである。

＜有機溶媒＞

本発明のトナーを製造する際に用いられる有機溶媒としては、トナー組成物を溶解、及び／又は分散可能な溶媒であれば良く、特に限定するものではない。

好ましいものとしては、該溶剤の沸点が１５０℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。

具体的には、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，２－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどを単独あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

トナー組成物１００部に対する溶剤の使用量は、通常４０～３００部、好ましくは６０～１４０部、さらに好ましくは８０～１２０部である。

＜活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル＞

次に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステルについて、説明する。

活性水素基を有する化合物と反応可能な反応性変性ポリエステル系樹脂（ＲＭＰＥ）（以下、ポリエステル系樹脂は単にポリエステルとも言う）としては、例えば、インシアネート基等の活性水素と反応する官能基を有するポリエステルプレポリマー等が包含される。

本発明で好ましく使用されるポリエステルプレポリマーは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ）である。このイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ）は、ポリオール（ＰＯ）とポリカルボン酸（ＰＣ）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルにポリイソシアネート（ＰＩＣ）と反応させることによって製造されるものである。

上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げ

られ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

ポリオールとしては、ジオール（ＤＩＯ）及び３価以上のポリオール（ＴＯ）が挙げられ、ＤＩＯ単独、又はＤＩＯと少量のＴＯとの混合物が好ましい。

ジオールとしては、アルキレングリコール（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－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数２～１２のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものは、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数２～１２のアルキレングリコールと併用する場合である。

３価以上のポリオールとしては、３～８価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；３価以上のフェノール類（トリスフェノールＰＡ、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記３価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

ポリカルボン酸（ＰＣ）としては、ジカルボン酸（ＤＩＣ）及び３価以上のポリカルボン酸（ＴＣ）が挙げられ、ＤＩＣ単独、及びＤＩＣと少量のＴＣとの混合物が好ましい。

ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカル

ボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数４～２０のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸である。

３価以上のポリカルボン酸としては、炭素数９～２０の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオールと反応させてもよい。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基［ＯＨ］とカルボキシル基［ＣＯＯＨ］の当量比［ＯＨ］／［ＣＯＯＨ］として、通常２／１～１／１、好ましくは１．５／１～１／１、さらに好ましくは１．３／１～１．０２／１である。

上記ポリエステルのアルコール性水酸基と反応させて、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル（ポリエステルプレポリマー）を調整するために用いられるポリイソシアネート（ＰＩＣ）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；及びこれら２種以上の併用が挙げられる。

ポリイソシアネートの比率は、イソシアネート基［ＮＣＯ］と、水酸基を有するポリエステルの水酸基［ＯＨ］の当量比［ＮＣＯ］／［ＯＨ］として、通常５／１～１／１、好ましくは４／１～１．２／１、さらに好ましくは２．５／１～１．５／１である。

［ＮＣＯ］／［ＯＨ］が５を超えると低温定着性が悪化する。［ＮＣＯ］のモル比が１未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）中のポリイソシアネート（ＰＩＣ）構成成分の含有量は、通常０．５～４０重量％、好

ましくは１～３０重量％、さらに好ましくは２～２０重量％である。

０．５重量％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、４０重量％を超えると低温定着性が悪化する傾向がある。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ）中の１分子当たりに含有するイソシアネート基は、通常１個以上、好ましくは、平均１．５～３個、さらに好ましくは、平均１．８～２．５個である。１分子当たり１個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

＜活性水素基を有する化合物＞

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（Ａ）からは、これにアミン類（Ｂ）を反応させることにより、ウレア変性ポリエステル系樹脂（ＵＭＰＥ）を得ることができる。このものは、トナーバインダーとしてすぐれた効果を示す。

アミン類（Ｂ）としては、ジアミン（Ｂ１）、３価以上のポリアミン（Ｂ２）、アミノアルコール（Ｂ３）、アミノメルカプタン（Ｂ４）、アミノ酸（Ｂ５）、及び（Ｂ１）～（Ｂ５）のアミノ基をブロックしたもの（Ｂ６）などが挙げられる。ジアミン（Ｂ１）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；及び脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。

３価以上のポリアミン（Ｂ２）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール（Ｂ３）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（Ｂ４）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸（Ｂ５）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

（Ｂ１）～（Ｂ５）のアミノ基をブロックしたもの（Ｂ６）としては、前記（Ｂ１）～（Ｂ５）のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類（Ｂ）のうち好ましいものは、（Ｂ１）及び（Ｂ１）と少量のＢ２の混合物である。

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの分子量を調整することができる。

該伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、及びそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

アミン類（Ｂ）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）中のイソシアネート基［ＮＣＯ］と、アミン類（Ｂ）中のアミノ基［ＮＨｘ］の当量比［ＮＣＯ］／［ＮＨｘ］として、通常１／２～２／１、好ましくは１．５／１～１／１．５、さらに好ましくは１．２／１～１／１．２である。

［ＮＣＯ］／［ＮＨｘ］が２を超えたり１／２未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。

ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常１００／０～１０／９０であり、好ましくは８０／２０～２０／８０、さらに好ましくは、６０／４０～３０／７０である。ウレア結合のモル比が１０％未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

本発明で用いるウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常１万以上、好ましくは２万～１０００万、さらに好ましくは３万～１００万である。１万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重

量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル単独の場合は、数平均分子量は、通常２００００以下、好ましくは１０００～１００００、さらに好ましくは２０００～８０００である。２００００を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する傾向がある。

＜変性されていないポリエステル＞

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル等の変性ポリエステル（ＭＰＥ）単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル（ＰＥ）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。

ＰＥを併用することによって、低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。

ＰＥとしては、前記ＭＰＥのポリエステル成分と同様なポリオールとポリカルボン酸との重縮合物などが挙げられ、好ましいものもＭＰＥと同様である。

また、ＰＥは無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

ＭＰＥとＰＥは少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。したがって、ＭＰＥのポリエステル成分とＰＥは類似の組成が好ましい。

ＰＥを含有させる場合のＭＰＥとＰＥの重量比は、通常５／９５～８０／２０、好ましくは５／９５～３０／７０、さらに好ましくは５／９５～２５／７５、特に好ましくは７／９３～２０／８０である。

ＭＰＥの重量比が５％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる場合がある。

ＰＥのＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定されるピーク分子量は、通常１０００～３００００、好ましくは１５００～１００００、さらに好ましくは２０００～８０００である。１０００未満では耐熱保存性が悪化し、３００００を超えると低温定着性が悪化する。ＰＥの水酸基価は５以上であることが好ましく、さらに好ましくは１０～１２０、特に好ましくは２０～８０である。

５未満では、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。ＰＥの酸価は通常１～３０、好ましくは５～２０である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。この範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

＜トナーバインダーの性質＞

本発明において、トナー中のバインダー（トナーバインダー）のガラス転移点（Ｔｇ）は、通常４０～７０℃、好ましくは５０～７０℃、より好ましくは、５５～６５℃である。また、粒子表面をフッ素含有化合物を用いて処理されたトナーにおいては、４５℃から５５℃が好ましい。

４０℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、７０℃を超えると低温定着性が不充分となる。

ウレア変性ポリエステル系樹脂等の変性ポリエステルの共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１００００ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}となる温度（ＴＧ’）が、通常１００℃以上、好ましくは１１０～２００℃である。

１００℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１０００ポイズとなる温度（Ｔη）が、通常１８０℃以下、好ましくは９０～１６０℃である。１８０℃を超えると低温定着性が悪化する。

すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、ＴＧ’はＴη より高いことが好ましい。言い換えるとＴＧ’とＴη の差（ＴＧ’－Ｔη）は０℃以上が好ましい。さらに好ましくは１０℃以上であり、特に好ましくは２０℃以上である。差の上限は特に限定されない。

また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、Ｔη とＴｇの差は０～１００℃が好ましい。さらに好ましくは１０～９０℃であり、特に好ましくは２０～８０℃である。

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用でき、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、ピグメントスカーレット３B、ボルドー５B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF２K、ヘリオボルドーBL、ボルドー１０B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、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（RS、BC)、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キ、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、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量は、トナーに対して通常１～１５重量%、好ましくは３～１０重量%である。

本発明で用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリ－ｐ－クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン－ｐ－クロロスチレン共重合体、スチレン－プロピレン共重合体、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、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－メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン－α－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－イソプレン共重合体、スチレン－アクリロニトリル－インデン共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

該マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。

この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。

また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶

剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。

混合混練するには、３本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。また、着色剤又はマスターバッチは、上記有機溶媒相中に溶解又は分散させることができるが、これに限定されるものではない。

＜離型剤＞

本発明のトナーに対しては、トナーバインダー、着色剤とともにワックスに代表される離型剤を含有させることができる。

ワックスとしては、公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、１，１８－オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；及びジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。

これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

本発明のワックスの融点は、通常４０～１６０℃であり、好ましくは５０～１２０℃、さらに好ましくは６０～９０℃である。融点が４０℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、１６０℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。

また、ワックスの溶融粘度は、融点より２０℃高い温度での測定値として、５～１０００ｃｐｓが好ましく、さらに好ましくは１０～１００ｃｐｓである。１０００ｃｐｓを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上

効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常０～４０重量％であり、好ましくは３～３０重量％である。

＜帯電制御剤＞

本発明のトナーには、必要に応じて帯電制御剤を含有させることができる。

帯電制御剤としては、公知のものが使用でき、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、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン０３、第四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、オキシナフトエ酸系金属錯体のＥ－８２、サリチル酸系金属錯体の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社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のＴＰ－３０２、ＴＰ－４１５（以上、保土谷化学工業社製)、第四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ＰＲ、第四級アンモニウム塩のコピーチャージＮＥＧＶＰ２０３６、コピーチャージＮＸ　ＶＰ４３４（以上、ヘキスト社製)、ＬＲＡ－９０１、ホウ素錯体であるＬＲ－１４７（日本カーリット社製)、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、四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。

本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、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、好ましくはバインダー樹脂１００重量部に対して、０．１～１０重量部の範囲で用いられる。好ましくは、０．２～５重量部の範囲がよい。

１０重量部を越える場合には、トナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

これらの帯電制御剤は、マスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

＜外添剤＞

本発明のトナー粒子は、その流動性や現像性、帯電性を補助するために、その表面に外添剤を付着させたものであることが好ましい。

該外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。

この外添剤用の無機微粒子の一次粒子径は、５ｎｍ～２μｍであることが好ましく、特に５ｎｍ～５００ｎｍであることが好ましい。

また、ＢＥＴ法による比表面積は、２０～５００ｍ^2／ｇであることが好ましい。

この外添剤用の無機微粒子の使用割合は、トナーの０．０１～５重量％であることが好ましく、特に０．０１～２．０重量％であることが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、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、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他の外添剤としては、高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような外添剤は、表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。

例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

また、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにクリーニング性向上剤を添加することができる。

該クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げることができる。

ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が０．０１～１μｍのものが好ましい。

＜トナーバインダーの調製＞

つぎに、トナーバインダーの製造方法について説明する。

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオールとポリカルボン酸を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、１５０～２８０℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで４０～１４０℃にて、これにポリイソシアネートを反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）を得る。

さらにこの（Ａ）にアミン類（Ｂ）を０～１４０℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。ポリイソシアネートを反応させる際及び（Ａ）と（Ｂ）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。

使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）及びエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのポリイソシアネート（ＰＩＣ）に対して不活性なものが挙げられる。

ウレア結合で変性されていないポリエステル（ＰＥ）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルの場合と同様な方法でこのＰＥを製造し、これを前記ウレア変性ポリエステルの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

＜トナー粒子の調製＞

本発明のトナーを作製するのに用いられる伸長及び／又は架橋反応とは、活性

水素基を有する化合物（例えばアミノ基を有するジアミン化合物）と、それと反応可能な変性されたポリエステル系樹脂（例えばイソシアネート基を有するポリエステル樹脂）が反応して、樹脂が伸長及び架橋の少なくともいずれかをする反応である。

本発明のトナーを水系媒体中で該伸長及び／又は架橋反応を用いて製造することについて、以下に具体的に説明するが、勿論これらに限定されることはない。

水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）を含む分散体を、アミン類（Ｂ）と反応させて形成することができる。

水系媒体中でウレア変性ポリエステルやプレポリマー（Ａ）を含む分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステルやプレポリマー（Ａ）を含むトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

プレポリマー（Ａ）と他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させた方がより好ましい。

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させるときに混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を２～２０μｍにするために高速せん断式が好ましい。

高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常１０００～３００００ｒｐｍ、好ましくは５０００～２００００ｒｐｍである。

分散時間は、特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常０．１～５分である。分散時の温度としては、通常、０～１５０℃（加圧下）、好ましくは４０～９８℃である。

高温な方が、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（Ａ）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（Ａ）を含むトナー組成分（組成物）１００部に対する水系媒体の使用量は、通常５０～２０００重量部、好ましくは１００～１０００重量部である。５０重量部未満ではトナー組成分の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。２０００重量部を超えると経済的でない。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いた方が、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

プレポリマー（Ａ）からウレア変性ポリエステルを合成する工程は、水系媒体中でトナー組成分を分散する前にアミン類（Ｂ）を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類（Ｂ）を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。

この場合、製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

トナー組成分が分散された油性相を、水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチ

ル）グリシンやＮ－アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果を上げることができる。

好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数２～１０のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、３－［オメガ－フルオロアルキル（Ｃ６～Ｃ１１）オキシ］－１－アルキル（Ｃ３～Ｃ４）スルホン酸ナトリウム、３－［オメガ－フルオロアルカノイル（Ｃ６～Ｃ８）－Ｎ－エチルアミノ］－１－プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（Ｃ１１～Ｃ２０）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（Ｃ７～Ｃ１３）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（Ｃ４～Ｃ１２）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、Ｎ－プロピル－Ｎ－（２ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（Ｃ６～Ｃ１０）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（Ｃ６～Ｃ１０）－Ｎ－エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル（Ｃ６～Ｃ１６）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロンＳ－１１１、Ｓ－１１２、Ｓ－１１３（旭硝子社製）、フロラードＦＣ－９３、ＦＣ－９５、ＦＣ－９８、ＦＣ－１２９（住友３Ｍ社製）、ユニダインＤＳ－１０１、ＤＳ－１０２、（ダイキン工業社製）、メガファックＦ－１１０、Ｆ－１２０、Ｆ－１１３、Ｆ－１９１、Ｆ－８１２、Ｆ－８３３（大日本インキ社製）、エクトップＥＦ－１０２、１０３、１０４、１０５、１１２、１２３Ａ、１２３Ｂ、３０６Ａ、５０１、２０１、２０４、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントＦ－１００、Ｆ１５０（ネオス社製）などが挙げられる。

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル（Ｃ６～Ｃ１０）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族４級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩

、商品名としてはサーフロンＳ－１２１（旭硝子社製)、フロラードＦＣ－１３５（住友３Ｍ社製)、ユニダインＤＳ－２０２（ダイキン工業社製)、メガファックＦ－１５０、Ｆ－８２４（大日本インキ社製)、エクトップＥＦ－１３２（トーケムプロダクツ社製)、フタージェントＦ－３００（ネオス社製）などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

また、高分子系保護コロイドを用いて分散液滴を安定化させても良い。

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、α－シアノアクリル酸、α－シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β－ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β－ヒドロキシエチル、アクリル酸 β－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β－ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ－ヒドロキシプロピル、アクリル酸３－クロロ２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、又はその複素環を有するものなどのホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオ

キシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

なお、分散安定剤として、リン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能なものを用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常１０分～４０時間、好ましくは２～２４時間である。反応温度は、通常、０～１５０℃、好ましくは４０～９８℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

さらに、トナー組成分を含む液体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。

溶剤を用いた方が粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が１００℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。

該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，２－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒及び塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）１００部に対

する溶剤の使用量は、通常０～３００部、好ましくは０～１００部、さらに好ましくは２５～７０部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧又は減圧下にて加温し除去する。

活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステルに架橋剤及び／又は伸長剤としてのアミン類（Ｂ）を反応させる場合、その伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（Ａ）の有するイソシアネート基構造とアミン類（Ｂ）との組み合わせによる反応性により選択されるが、通常１０分～４０時間、好ましくは２～２４時間である。

反応温度は、通常、０～１５０℃、好ましくは４０～９８℃である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

トナーに所望の形状を得るためには、例えば、乳化分散液（油相）に、増粘剤や活性剤等を加えた高粘度の水溶液（水相）を混合し、この混合溶液にホモミキサー、エバラマイルダーなどのよってせん断力を与える装置を使用して、油相と水相の粘度差を利用して乳化粒子を変形させることができる。

このときの条件としては、装置のせん断力を調整する方法、例えば、処理時間や処理回数、もしくは、油相・水相間の粘度差を調整する方法、例えば、油相内の非水溶性有機溶媒の濃度、温度、水相内の増粘剤、活性剤、温度を最適化することによって制御することができる。

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。

あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。

乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。

スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分

布を保って洗浄、乾燥処理が行なわれた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は、液中でサイクロン、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ができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行なっても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。

得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

得られた粒子をトナー母体粒子とし、これをこのままトナーとして用いてもよいが、乾燥後のトナー母体粒子を離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合物に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。即ち、本発明において、トナー母体粒子とは、水系媒体における分散液から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥して得られたトナー粒子であって、外添剤を添加する前の粒子をいう。但し、後述するフッ素含有化合物による表面処理を行う場合には、このフッ素含有化合物による表面処理後、外添剤を添加する前の粒子をいう。

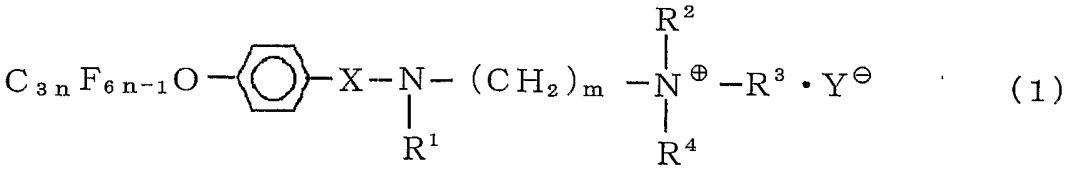
具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。

装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製)、Ｉ式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉砕エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製)、クリプトロンシステム（川崎重工業社製)、自動乳鉢などが挙げられる。

＜フッ素含有化合物による表面処理＞

本発明の好ましい態様では、上記のとおりの工程を経て得られた粒子は、次いで、その表面を帯電制御剤であるフッ素含有化合物を用いて処理を施す。本発明トナーに用いるフッ素系化合物としては、フッ素原子を含む化合物であれば、有

機、無機化合物いずれも使用可能で、フッ素原子を含むこと以外は特に限定されない。その中でも一般式（１）の化合物がより好ましい。

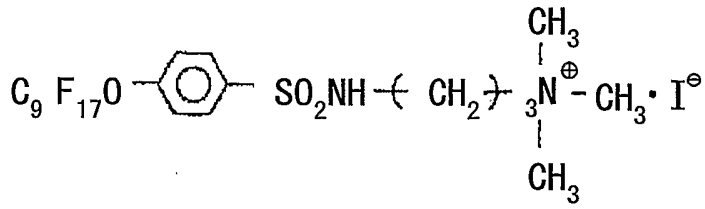


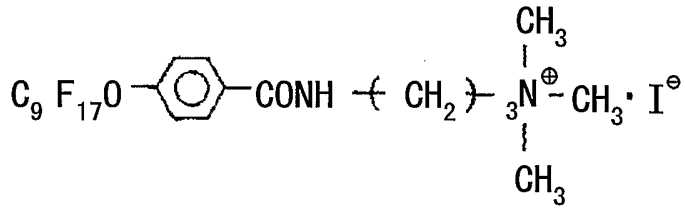
（１）

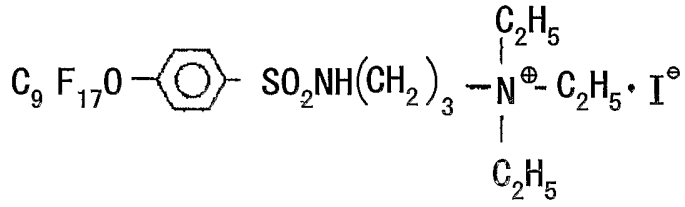
（式中、Ｘは－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－であり、Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^3、及びＲ^{4}は、独立に水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、及びアリール基より成る群から選ばれる基であり、Ｙはヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子であり、ｍは１～１０、ｎは１～１０の整数）

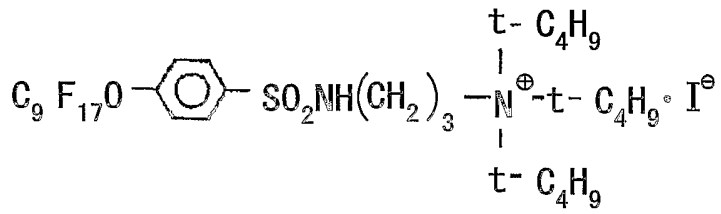
また、前記荷電制御剤としては前記一般式（１）で示される含フッ素四級アンモニウム塩に含金属アゾ染料を併用することも好ましい。

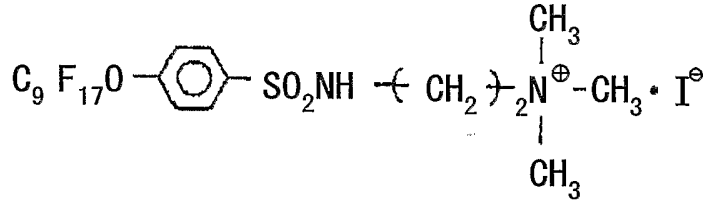
前記一般式の化合物の代表的な具体例としては、以下のようなフッ素系化合物（１）～（２７）が挙げられ、すべて白色又は淡黄色を示している。またＹはヨウ素がより好ましい。

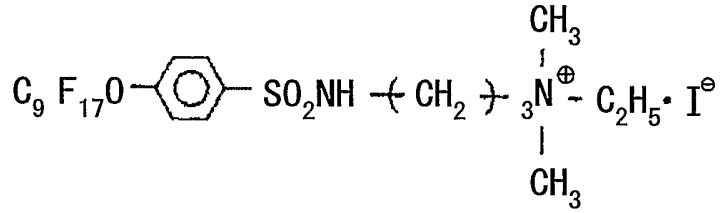
(1) 

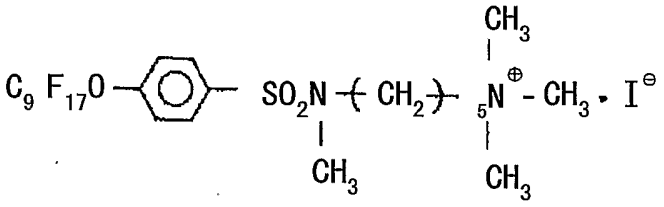
(2) 

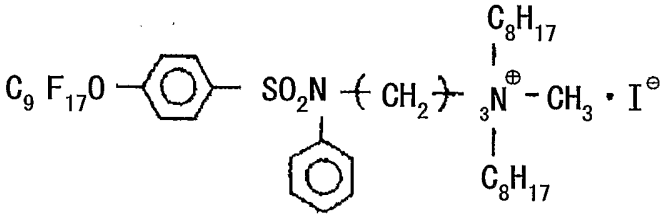
(3) 

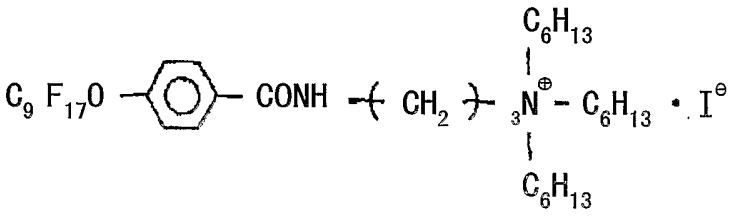
(4) 

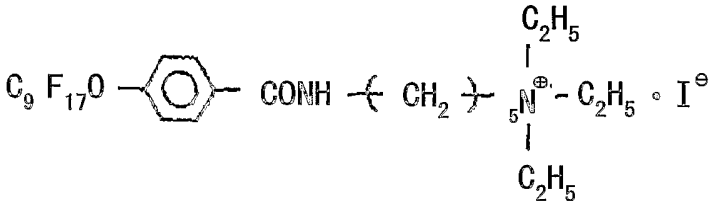
(5) 

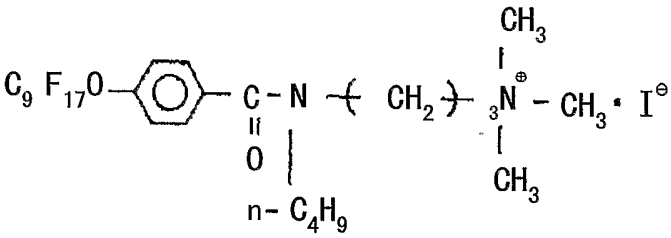
(6) 

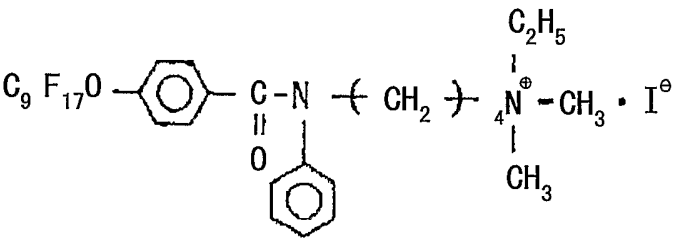
(7) 

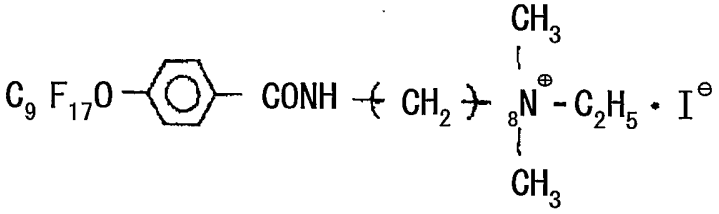
(8) 

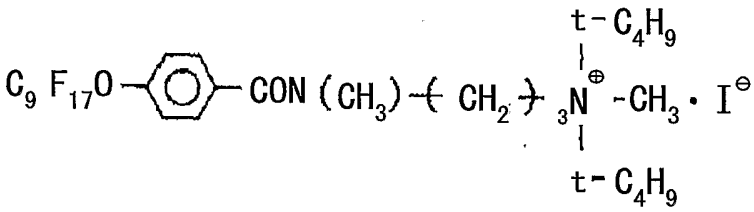
(9) 

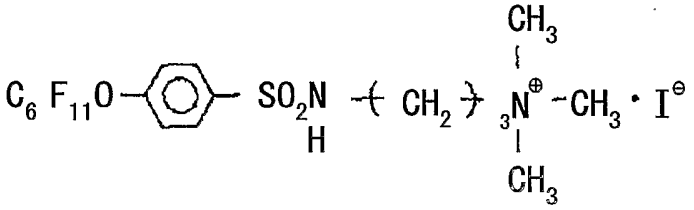
(10) 

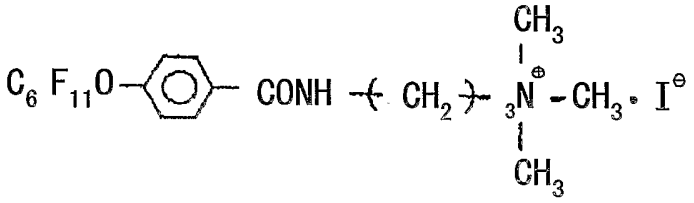
(11) 

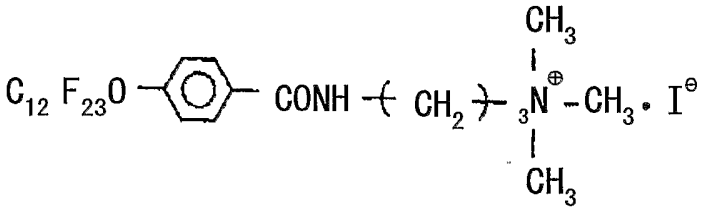
(12) 

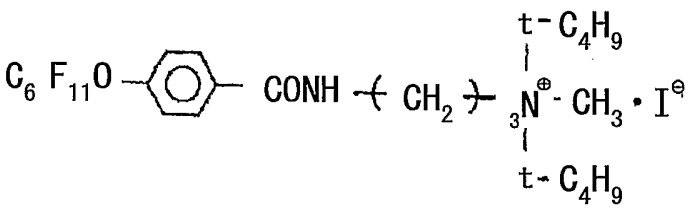
(13) 

(14) 

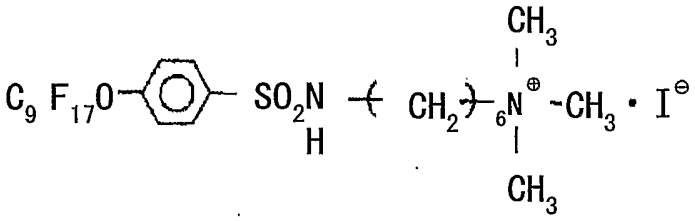
(15) 

(16) 

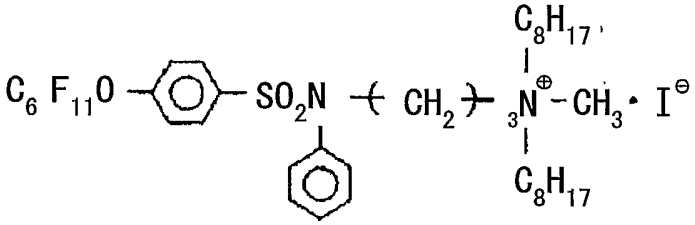
(17) 

(18) 

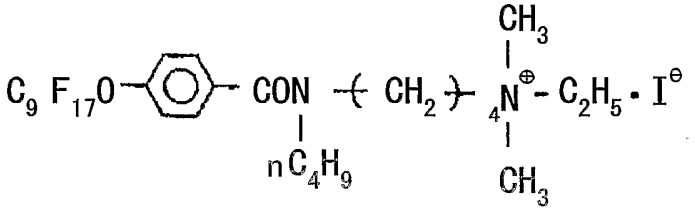
(19)



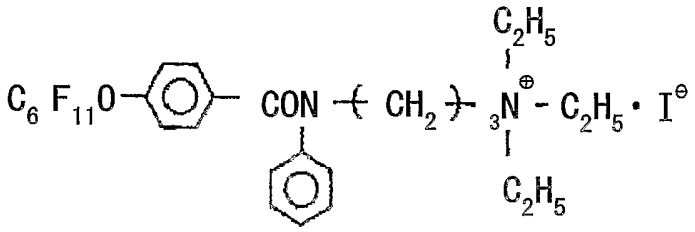
(20)



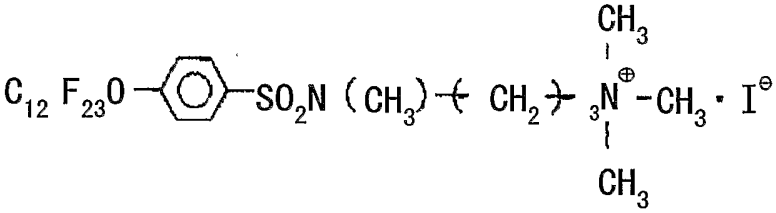
(21)



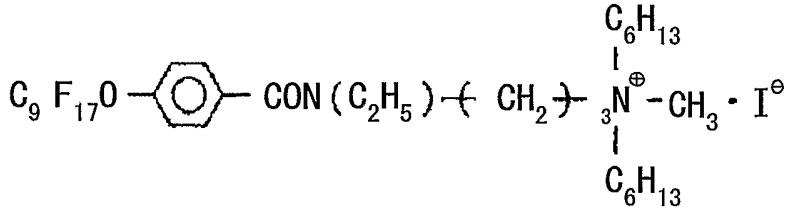
(22)



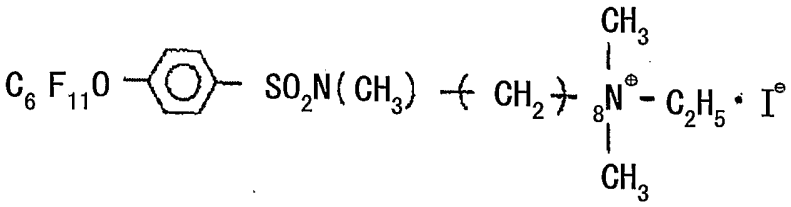
(23)



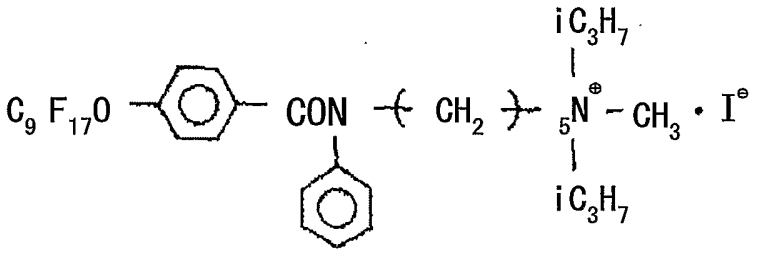
(24)



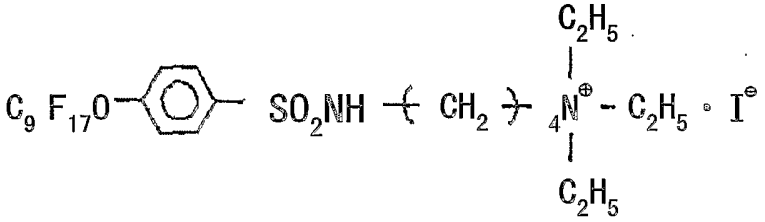
(25)



(26)



(27)



上記の中でも特に、Ｎ，Ｎ，Ｎ，－トリメチル－［３－（４－ペルフルオロノネニルオキシベンズアミド）プロピル］アンモニウム＝ヨージドが、帯電付与能力の点でより好ましい。また前記化合物及び、他のフッ素系化合物との混合物もより好ましい。

フッ素化合物は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）法によって検出される前記フッ素含有化合物に依存したフッ素原子の含有率が、２～３０原子個数％、好ましくは４～１５原子個数％の範囲になるように、トナーに表面処理を施すことができる。該フッ素原子の検出量がこれより小さい場合には、帯電効果が得られず初期の帯電性のみならず経時的にも帯電低下が起こりやすい等の問題があり、更に、これが起因して複写画像上の地肌汚れ、トナー飛散などを引き起こすので好ましくない。一方、該フッ素原子の検出量が３０原子個数％を越える場合には、高帯電による画像濃度不良、更には現像剤の定着不良等を生じ好ましくない。ＸＰＳ法は、前述したトナー母体粒子表面の無機微粒子の測定に用いたＸＰＳ法と同様の

方法を用いることができる。

フッ素化合物をトナーに処理する方法として、外添剤としての無機微粒子添加前のトナー粒子をフッ素化合物を分散させた水系溶媒（界面活性剤を含んだ水も好ましい）に分散させ、トナー粒子表面にフッ素化合物を付着させた後、溶媒を除去、乾燥させてトナー母体粒子を得ることができるが、この方法に限定されない。

また、ここで、フッ素化合物は、前記までに記載の樹脂微粒子がトナーに適正に残存した状態で処理されることによって、帯電性の改善効果を発揮しやすいことが、数々の実験により明らかとされた。

具体的には、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計により測定されるトナー粒子に残存する樹脂微粒子の量が０．５～５．０ｗｔ％である存在状態において、フッ素系材料によるトナー表面処理を施すことが帯電性の改善に効果をもたらすことを見出した。メカニズムは現段階で明らかでないが、フッ素系材料は樹脂微粒子に付着し易く、これが０．５ｗｔ％未満の様にほぼ残存しない条件下ではフッ素系材料が付着せず、効果を発揮しないと考えられる。トナー表面に樹脂微粒子が残存するのが好ましいのはその為である。一方、５．０ｗｔ％を超えると、該樹脂微粒子が多く存在することで、低温定着性に対して定着阻害物となりえるため、帯電性の効果は顕著にでるものの、トナー品質として好ましくない。

＜トナー形状等＞

次に、トナーの円形度と円形度分布について説明する。

本発明におけるトナーは、特定の形状と形状の分布を有すことが重要であり、平均円形度が０．９０未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。

なお形状の計測方法としては、粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、ＣＣＤカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。

この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が０．９００～０．９９０の実質球形のトナーが、適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが確認された

。

より好ましくは、平均円形度が０．９５０～０．９９０、更に好ましくは平均円形度が０．９６０～０．９８５で円形度が０．９４未満の粒子が１５％以下である。ある。また、粒子表面をフッ素含有化合物を用いて処理してなるトナーにおいては、より好ましくは、平均円形度が０．９００～０．９７５、更に好ましくは平均円形度が０．９５０～０．９７０であり円形度が０．９４未満の粒子が１５％以下である。

また、平均円形度が０．９９０を超える場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上及び転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。

また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置ＦＰＩＡ－２１００（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

Ｄｖ／Ｄｎ（体積平均粒径／個数平均粒径の比について。

該トナーの体積平均粒径（Ｄｖ）が２～７μｍ（粒子表面をフッ素含有化合物を用いて処理してなるトナーにおいては、３～８μｍ）であり、個数平均粒径（Ｄｎ）との比（Ｄｖ／Ｄｎ）が１．２５以下、より好ましくは１．１０～１．２５であることが、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行なわれても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる観点から好ましい。ここで、体積平均粒径（Ｄｖ）は、$Dv = [\Sigma (nD^3) / \Sigma n]^{1/3}$（式中、ｎは粒子個数、Ｄは粒子径である）と定義される。

また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行なわれても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。

また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行なわれた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が１．２５よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が１．０５より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不充分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

なお、体積平均粒子径／個数平均粒子径 （Ｄｖ／Ｄｎ）の測定は、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ＴＡＩＩ」を用いてアパーチャー径１００μｍで測定した体積平均粒子径（Ｄｖ）と個数平均粒子径（Ｄｎ）の値により自動的に測定される。

＜二成分系現像剤用キャリア＞

本発明のトナーを２成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して

用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア１００重量部に対してトナー１～１０重量部が好ましく、更に３～９重量部の範囲とするのが好ましい。。磁性キャリアとしては、粒子径２０～２００μｍ程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。

導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径１μｍ以下のものが好ましい。平均粒子径が１μｍよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーは、キャリアを使用しない１成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

＜画像形成装置＞

本発明のトナーは、中間転写体を具備する画像形成装置を用いて画像形成するのに用いることができる。

転写システムの中間転写体の１実施形態について説明する。

図１は、本実施形態に係る複写機の概略構成図である。像担持体としての感光

体ドラム（以下、感光体という）１１０の回りには、帯電装置としての帯電ローラ１２０、露光装置１３０、クリーニングブレードを有するクリーニング装置（１６０）、除電装置としての除電ランプ１７０、現像装置１４０、中間転写体としての中間転写体１５０とが配設されている。該中間転写体１５０は、複数の懸架ローラ１５１によって懸架され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成されている。

この該懸架ローラ１５１の一部は、中間転写体へ転写バイアスを供給する転写バイアスローラとしての役目を兼ねており、図示しない電源から所定の転写バイアス電圧が印加される。また、該中間転写体１５０のクリーニングブレードを有するクリーニング装置１９０も配設されている。

また、該中間転写体１５０に対向し、最終転写材としての転写紙１０１に現像像を転写するための転写手段として転写ローラ１８０が配設され、該転写ローラ１８０は図示しない電源装置により転写バイアスを供給される。

そして、上記中間転写体１５０の周りには、電荷付与手段としてのコロナ帯電器１５２が設けられている。

上記現像装置１４０は、現像剤担持体としての現像ベルト１４１と、該現像ベルト１４１の回りに併設した黒（以下、Ｋで表わす）現像ユニット１４５Ｋ、イエロー（以下、Ｙという）現像ユニット１４５Ｙ、マゼンタ（以下、マゼンタという）現像ユニット１４５Ｍ、シアン（以下、Ｃという）現像ユニット１４５Ｃとから構成されている。

また、該現像ベルト１４１は、複数のベルトローラに張り渡され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成され、上記感光体１１０との接触部では該感光体１１０とほぼ同速で移動する。

各現像ユニットの構成は共通であるので、以下の説明は黒現像ユニット１４５Ｋについてのみ行ない、他の現像ユニット１４５Ｙ、１４５Ｍ、１４５Ｃについては、図中で黒現像ユニット１４５Ｋにおけるものと対応する部分に、該ユニットにおけるものに付した番号の後に（Ｙ、Ｍ、Ｃ）を付すに止め説明は省略する。現像ユニット１４５Ｋは、トナー粒子とキャリア液成分とを含む、高粘度、高濃度の液体現像剤を収容する現像タンク１４２Ｋと、下部を該現像タンク１４２

Ｋ内の液体現像剤に浸漬するように配設された汲み上げローラ１４３Ｂｋと、該汲み上げローラ１４３Ｋから汲み上げられた現像剤を薄層化して現像ベルト１４１に塗布する塗布ローラ１４４Ｋとから構成されている。該塗布ローラ１４４Ｋは、導電性を有しており、図示しない電源から所定のバイアスが印加される。

なお、本実施形態に係る複写機の装置構成としては、図１に示すような装置構成以外にも、図２に示すような、各色の現像ユニット１４５Ｋ、１４５Ｙ、１４５Ｍ、１４５Ｃを感光体１１０の回りに併設した装置構成であっても良い。

次に、本実施形態に係る複写機の動作について説明する。

図１において、感光体１１０を矢印方向に回転駆動しながら帯電ローラ１２０により一様帯電した後、露光装置１３０により図示しない光学系で原稿からの反射光を結像投影して該感光体１１０上に静電潜像を形成する。この静電潜像は、現像装置１４０により現像され、顕像としてのトナー像が形成される。現像ベルト１４１上の現像剤薄層は、現像領域において感光体との接触により薄層の状態で該ベルト１４１から剥離し、感光体１１０上の潜像の形成されている部分に移行する。

この現像装置１４０により現像されたトナー像は、感光体１１０と等速移動している中間転写体１５０との当接部（一次転写領域）にて中間転写体１５０の表面に転写される（一次転写）。３色あるいは４色を重ね合わせる転写を行なう場合は、この行程を各色ごとに繰り返し、中間転写体１５０にカラー画像を形成する。

上記中間転写体１５０上の重ね合せトナー像に電荷を付与するための上記コロナ帯電器１５２を、該中間転写体１５０の回転方向において、上記感光体１１０と該中間転写体１５０との接触対向部の下流側で、かつ該中間転写体１５０と転写紙１０１との接触対向部の上流側の位置に設置する。

そして、このコロナ帯電器１５２が、該トナー像に対して、該トナー像を形成するトナー粒子の帯電極性と同極性の真電荷を付与し、転写紙１０１へ良好な転写がなされるに充分な電荷をトナー像に与える。

上記トナー像は、上記コロナ帯電器１５２により帯電された後、上記転写ローラ１８０からの転写バイアスにより、図示しない給紙部から矢印方向に搬送され

た転写紙１０１上に一括転写される（二次転写）。

この後、トナー像が転写された転写紙１０１は、図示しない分離装置により感光体１１０から分離され、図示しない定着装置で定着処理がなされた後に装置から排紙される。

一方、転写後の感光体１１０は、クリーニング装置１６０によって未転写トナーが回収除去され、次の帯電に備えて除電ランプ１７０により残留電荷が除電される。

該中間転写体の静止摩擦係数は、前述したように、好ましくは０．１～０．６、より好ましくは０．３～０．５が良い。

該中間転写体の体積抵抗は、数 Ωｃｍ以上10^3Ωｃｍ以下であることが好ましい。体積抵抗を数 Ωｃｍ以上10^3Ωｃｍ以下とすることにより、中間転写体自身の帯電を防ぐとともに、電荷付与手段により付与された電荷が該中間転写体上に残留しにくくなるので、二次転写時の転写ムラを防止できる。また、二次転写時の転写バイアス印加を容易にできる。

中間転写体の材質は特に制限されず、公知の材料が使用できる。その一例を以下に示す。

（１）ヤング率（引張弾性率）の高い材料を単層ベルトとして用いたものであり、ＰＣ（ポリカーボネート）、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）、ＰＡＴ（ポリアルキレンテレフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）／ＰＡＴ（ポリアルキレンテレフタレート）のブレンド材料、ＥＴＦＥ（エチレンテトラフロロエチレン共重合体）／ＰＣ、ＥＴＦＥ／ＰＡＴ、ＰＣ／ＰＡＴのブレンド材料、カーボンブラック分散の熱硬化性ポリイミドなど。これらヤング率の高い単層ベルトは画像形成時の応力に対する変形量が少なく、特にカラー画像形成時にレジズレを生じにくいとの利点を有している。

（２）上記のヤング率の高いベルトを基層とし、その外周上に表面層又は中間層を付与した２～３層構成のベルトであり、これら２～３層構成のベルトは単層ベルトの硬さに起因し発生するライン画像の中抜けを防止しうる性能を有している。

（３）ゴム及びエラストマーを用いたヤング率の比較的低いベルトであり、これ

らのベルトは、その柔らかさによりライン画像の中抜けが殆ど生じない利点を有している。また、ベルトの幅を駆動ロール及び張架ロールより大きくし、ロールより突出したベルト耳部の弾力性を利用して蛇行を防止するので、リブや蛇行防止装置を必要とせず低コストを実現できる。

中間転写ベルトは、従来からフッ素系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂等が使用されてきていたが、近年ベルトの全層や、ベルトの一部を弾性部材にした弾性ベルトが使用されてきている。樹脂ベルトを用いたカラー画像の転写は以下の課題がある。

カラー画像は通常４色の着色トナーで形成される。１枚のカラー画像には，１層から４層までのトナー層が形成されている。トナー層は１次転写（感光体から中間転写ベルトへの転写）や、２次転写（中間転写ベルトからシートへの転写）を通過することで圧力を受け、トナー同士の凝集力が高くなる。トナー同士の凝集力が高くなると文字の中抜けやベタ部画像のエッジ抜けの現象が発生しやすくなる。樹脂ベルトは硬度が高くトナー層に応じて変形しないため、トナー層を圧縮させやすく文字の中抜け現象が発生しやすくなる。

また、最近はフルカラー画像を様々な用紙、例えば和紙や意図的に凹凸を付けた用紙に画像を形成したいという要求が高くなってきている。しかし、平滑性の悪い用紙は転写時にトナーと空隙が発生しやすく、転写抜けが発生しやすくなる。密着性を高めるために２次転写部の転写圧を高めると、トナー層の凝縮力を高めることになり、上述したような文字の中抜けを発生させることになる。

弾性ベルトは次の狙いで使用される。弾性ベルトは、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ない、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。

弾性ベルトの樹脂は、ポリカーボネート、フッ素系樹脂（ＥＴＦＥ，ＰＶＤＦ）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ－α－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－α－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ール樹脂、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ことは当然である。

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、ＥＰＤＭ、ＮＢＲ、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンゴム天然ゴム、イソプレンゴム、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、シリコーンゴム、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ことは当然である。

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（ＡＴＯ）、酸化インジウム－酸化錫複合酸化物（ＩＴＯ）等の導電性金属酸化物、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。

表層材料、表層は弾性材料による感光体への汚染防止と、転写ベルト表面への表面摩擦抵抗を低減させてトナーの付着力を小さくしてクリーニング性、２次転写性を高めるものが要求される。たとえばポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の１種類あるいは２種類以上を使用し表面エネルギーを小さくし潤滑性を高める材料、たとえばフッ素樹脂、フッ素系材料、フッ化炭素、２酸化チタン、シリコンカーバイト等の粉体、粒子を１種類あるいは２種類以上又は粒径を異ならしたものを分散させ使用することができる。またフッ素系ゴム材料のように熱処理を行な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。

ベルトの製造方法は限定されるものではない。

（ａ）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

（ｂ）液体塗料を噴霧し膜を形成させるスプレイ塗工法

（ｃ）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

（ｄ）内型、外型の中に注入する注型法

（ｅ）円筒形の型にコンパウンドを巻き付け、加硫研磨を行なう方法等があるが、これに限定されるものではなく、複数の製法を組み合わせてベルトを製造することが一般的である。

弾性ベルトの伸びを防止する方法として、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、特に製法に関わるものではない。

伸びを防止する芯体層を構成する材料は、例えば、綿、絹、などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビ

ニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアセタール繊維、ポリフロロエチレン繊維、フェノール繊維などの合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ボロン繊維などの無機繊維、鉄繊維、銅繊維などの金属繊維からなる群より選ばれる１種あるいは２種以上を用い、織布状あるいは糸状のものができる。もちろん上記材料に限定されるものではない。

糸は１本又は複数のフィラメントを撚ったもの、片撚糸、諸撚糸、双糸等、どのような撚り方であってもよい。また、例えば上記材料群から選択された材質の繊維を混紡してもよい。もちろん糸に適当な導電処理を施して使用することもできる。

一方、織布は、メリヤス織り等どのような織り方の織布でも使用可能であり、もちろん交織した織布も使用可能であり当然導電処理を施すこともできる。

芯体層を設ける製造方法は特に限定されるものではない、例えば筒状に織った織布を金型等に被せ、その上に被覆層を設ける方法、筒状に織った織布を液状ゴム等に浸漬して芯体層の片面あるいは両面に被覆層を設ける方法、糸を金型等に任意のピッチで螺旋状に巻き付け、その上に被覆層を設ける方法等を挙げることができる。

弾性層の厚さは、弾性層の硬度にもよるが、厚すぎると表面の伸縮が大きくなり表層に亀裂が発生しやすくなる。また、伸縮量が大きくなることから、画像に伸び縮みが大きくなること等から厚すぎることは好ましくない（およそ１ｍｍ以上）。

次に、帯電装置について説明する。

図７に、接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示す。

被帯電体、像担持体としての感光体８０２は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラー８０４は、芯金８０６とこの芯金の外周に同心一体にローラー上に形成した導電ゴム層８０８を基本構成とし、芯金の両端を軸受け部材（不図示）などで回転自由に保持させると供に、加圧手段（不図示）によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、図７の場合はこの帯電ローラーは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。

帯電ローラは、直径９ｍｍの芯金上に１０００００Ω・ｃｍ程度の中抵抗ゴム層を被膜して直径１６ｍｍに形成されている。

帯電ローラー８０４の芯金８０６と図示の電源８１０とは電気的に接続されており、電源８１０により帯電ローラー８０４に対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体８０２の周面が所定の極性、電位に一様に帯電処理される。

本発明で使われる帯電部材の形状としては、ローラーの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシなど、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。

また、ファー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、及び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。

本発明の画像形成装置に用いられる帯電装置は、もちろん上記のような接触式の帯電装置に限定されるものではないが、帯電装置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、接触式の帯電装置を用いることが好ましい。

本発明の画像形成装置に用いられる電子写真用感光体としては、導電性支持体を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アモルファスシリコン感光体（以下、「ａ－Ｓｉ系感光体」と称する）を用いることができる。

なかでもプラズマＣＶＤ法、すなわち、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なものとして用いられている。

アモルファスシリコン感光体の層構成は、例えば以下のようなものである。

図８Ａ～図８Ｄは、層構成を説明するための模式的構成図である。

図８Ａに示す電子写真用感光体５００は、支持体５０１の上にａ－Ｓｉ：Ｈ，Ｘからなり光導電性を有する光導電層５０２が設けられている。

図８Ｂに示す電子写真用感光体５００は、支持体５０１の上に、ａ－Ｓｉ：Ｈ，Ｘからなり光導電性を有する光導電層５０２と、アモルファスシリコン系表面層５０３とから構成されている。

図８Ｃに示す電子写真用感光体５００は、支持体５０１の上に、ａ－Ｓｉ：Ｈ，Ｘからなり光導電性を有する光導電層５０２と、アモルファスシリコン系表面層５０３と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層５０４とから構成されている。

図８Ｄに示す電子写真用感光体５００は、支持体５０１の上に、光導電層５０２が設けられている。該光導電層５０２はａ－Ｓｉ：Ｈ，Ｘからなる電荷発生層５０５ならびに電荷輸送層５０６とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層５０３が設けられている。

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｔｅ、Ｖ、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｆｅ等の金属、及びこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状又は板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上及び取り扱い上、機械的強度等の点から通常は１０μｍ以上とされる。

本発明の画像形成装置に用いることができるアモルファスシリコン感光体には、必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である（

図８Ｃ参照)。

すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは０．１～５μｍ、より好ましくは０．３～４μｍ、最適には０．５～３μｍとされるのが望ましい。

光導電層は必要に応じて下引き層上に形成され、光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは２０～５０μｍ、最適には２３～４５μｍとされるのが望ましい。

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として奏する層である。この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含むａ－ＳｉＣ（Ｈ、Ｆ、Ｏ）からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性及び電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

電荷輸送層の層厚は、所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは５～５０μｍ、より好ましくは１０～４０μｍ、最適には２０～３０μｍとされるのが望ましい。

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含むａ－Ｓｉ：Ｈから成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。

電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは０．５～１５μｍ、より好まし

くは１～１０μｍ、最適には１～５μｍとされる。

本発明に用いることができるアモルファスシリコン感光体には、必要に応じて上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることができ、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

本発明における表面層の層厚としては、通常０．０１～３μｍ、好適には０．０５～２μｍ、最適には０．１～１μｍとされるのが望ましいものである。層厚が０．０１μｍよりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、３μｍを超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる。

アモルファスシリコン系感光体は、表面硬度が高く、半導体レーザ（７７０～８００ｎｍ）などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰返し使用による劣化もほとんど認められないことから、高速複写機やレーザービームプリンタ（ＬＢＰ）などの電子写真用感光体として用いられている。

本発明の画像形成装置に用いられる定着装置は、図９に示すように、定着フィルムを回転させて定着する、いわゆるサーフ定着装置を用いた。

以下詳説すると、定着フィルム３０２はエンドレスベルト状耐熱フィルムであり、該フィルムの支持回転体である駆動ローラ３０４と、従動ローラ３０６と、この両ローラ間の下方に設けたヒータ支持体に保持させて固定支持させて配設した加熱体３０８とに懸回張設してある。

従動ローラは、定着フィルムのテンションローラを兼ね、定着フィルムは駆動ローラの図中時計回転方向の回転駆動によって、時計回転方向に向かって回転駆動される。この回転駆動速度は、加圧ローラ３１０と定着フィルム３０２が接する定着ニップ領域Ｌにおいて転写材と定着フィルムの速度が等しくなる速度に調節される。

ここで、加圧ローラ３１０はシリコンゴム等の離型性のよいゴム弾性層を有するローラであり、反時計周りに回転しつつ、前記定着ニップ領域Ｌに対して総圧４～１０ｋｇの当接圧をもって圧接させてある。

また定着フィルム３０２は、耐熱性、離型性、耐久性に優れたものが好ましく、総厚１００μｍ以下、好ましくは４０μｍ以下の薄肉のものを使用する。例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、ＰＥＳ（ポリエーテルサルファイド）、ＰＦＡ（４フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂）等の耐熱樹脂の単層フィルム、或いは複合層フィルム、例えば２０μｍ厚フィルムの少なくとも画像当接面側にＰＴＦＥ（４フッ化エチレン樹脂）、ＰＦＡ等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型性コート層を１０μｍ厚に施したものや、フッ素ゴム、シリコンゴム等の弾性層を施したものである。

図９において、本実施形態の加熱体３０８は平面基板３１２及び定着ヒータ３１４から構成されており、平面基板３１２は、アルミナ等の高熱伝導度且つ高電気抵抗率を有する材料からなっており、定着フィルム３０２と接触する表面には抵抗発熱体で構成した定着ヒータ３１４を長手方向に設置してある。

かかる定着ヒータは、例えばＡｇ／Ｐｄ、Ta_2N等の電気抵抗材料をスクリーン印刷等により線状もしくは帯状に塗工したものである。

また、前記定着ヒータの両端部には、図示しない電極が形成され、この電極間に通電することで抵抗発熱体が発熱する。さらに、前記基板の定着ヒータが具備させてある面と逆の面にはサーミスタによって構成した定着温度センサ３１６が設けられている。

定着温度センサ３１６によって検出された基板の温度情報は図示しない制御手段に送られ、かかる制御手段により定着ヒータ３１４に供給される電力量が制御され、加熱体３０８は所定の温度に制御される。

本発明で用いられる定着装置はもちろん上記のようなサーフ定着装置に限定されるものではないが、効率が良く立ち上がり時間を短縮可能な定着装置を用いた画像形成装置が得られるので、サーフ定着装置を用いることが好ましい。

本発明の画像形成装置に用いる現像装置において、現像時、現像スリーブには、電源により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重畳した振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。

これによって現像部に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互

電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリーブ及びキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体ドラムに飛翔し、感光体ドラムの潜像に対応して付着する。

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差（ピーク間電圧）は、０．５～５ＫＶが好ましく、周波数は１～１０ＫＨｚが好ましい。

振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を５０％以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの１周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。

またトナーとは、逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

本発明の画像形成装置で用いられる現像装置の印加バイアスについては、もちろん上記のように限定されるものではないが、ざらつきのない高精細な画像を得るためには、上記のような形態をとることが好ましい。

図１０に、プロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図において、８１はプロセスカートリッジ全体を示し、８２は感光体、８３は帯電手段、８４は現像手段、８５はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体８２、帯電装置手段８３、現像手段８４及びクリーニング手段８５等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

本発明の電子写真用トナーを収納するプロセスカートリッジが搭載された画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。

感光体は、回転過程において、帯電手段によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。

像転写を受けた転写材は、感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。

像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

本発明では、タンデム型カラー画像形成装置としても使用できる。

タンデム型カラー画像形成装置の実施形態の一例について説明する。

タンデム型の電子写真装置には、図３に示すように、各感光体１上の画像を転写装置２により、シート搬送ベルト３で搬送するシートｓに順次転写する直接転写方式のものと、図４に示すように、各感光体１上の画像を１次転写装置２によりいったん中間転写体４に順次転写した後、その中間転写体４上の画像を２次転写装置５によりシートｓに一括転写する間接転写方式のものとがある。転写装置５は転写搬送ベルトであるが、ローラ形状の方式もある。

直接転写方式のものと、間接転写方式のものとを比較すると、前者は、感光体１を並べたタンデム型画像形成装置Ｔの上流側に給紙装置６を、下流側に定着装置７を配置しなければならず、シート搬送方向に大型化する欠点がある。

これに対し、後者は、２次転写位置を比較的自由に設置することができる。給紙装置６及び定着装置７をタンデム型画像形成装置Ｔと重ねて配置することができ、小型化が可能となる利点がある。

また、前者は、シート搬送方向に大型化しないためには、定着装置７をタンデム型画像形成装置Ｔに接近して配置することとなる。そのため、シートｓがたわむことができる充分な余裕をもって定着装置７を配置することができず、シート

ｓの先端が定着装置７に進入するときの衝撃（特に厚いシートで顕著となる）や、定着装置７を通過するときのシート搬送速度と、転写搬送ベルトによるシート搬送速度との速度差により、定着装置７が上流側の画像形成に影響を及ぼしやすい欠点がある。

これに対し、後者は、シートｓがたわむことができる充分な余裕をもって定着装置７を配置することができるから、定着装置７がほとんど画像形成に影響を及ぼさないようにすることができる。

以上のようなことから、最近は、タンデム型電子写真装置の中の、特に間接転写方式のものが注目されてきている。

そして、この種のカラー電子写真装置では、図４に示すように、１次転写後に感光体１上に残留する転写残トナーを、感光体クリーニング装置８で除去して感光体１表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。また、２次転写後に中間転写体４上に残留する転写残トナーを、中間転写体クリーニング装置９で除去して中間転写体４表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。

以下、図面を参照しつつ、この発明の実施の形態につき説明する。

図５は、本発明の一実施の形態を示すもので、タンデム型間接転写方式の電子写真装置である。

図５中、１００は複写装置本体、２００はそれを載せる給紙テーブル、３００は複写装置本体１００上に取り付けるスキャナ、４００はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置（ＡＤＦ）である。複写装置本体１００には、中央に、無端ベルト状の中間転写体１０を設ける。

そして、図５に示すとおり、図示例では３つの支持ローラ１４、１５、１６に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。

この図示例では、３つのなかで第２の支持ローラ１５の左に、画像転写後に中間転写体１０上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置１７を設ける。

また、３つのなかで第１の支持ローラ１４と第２の支持ローラ１５間に張り渡した中間転写体１０上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの４つの画像形成手段１８を横に並べて配置してタンデム画像形成

装置２０を構成する。

そのタンデム画像形成装置２０の上には、図５に示すように、さらに露光装置２１を設ける。一方、中間転写体１０を挟んでタンデム画像形成装置２０と反対の側には、２次転写装置２２を備える。

２次転写装置２２は、図示例では、２つのローラ２３間に、無端ベルトである２次転写ベルト２４を掛け渡して構成し、中間転写体１０を介して第３の支持ローラ１６に押し当てて配置し、中間転写体１０上の画像をシートに転写する。

２次転写装置２２の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置２５を設ける。定着装置２５は、無端ベルトである定着ベルト２６に加圧ローラ２７を押し当てて構成する。

上述した２次転写装置２２には、画像転写後のシートをこの定着装置２５へと搬送するシート搬送機能も備えてなる。もちろん、２次転写装置２２として転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合はこのシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

なお、図示例では、このような２次転写装置２２及び定着装置２５の下に、上述したタンデム画像形成装置２０と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置２８を備える。

さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置４００の原稿台３０上に原稿をセットする。又は、原稿自動搬送装置４００を開いてスキャナ３００のコンタクトガラス３２上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置４００を閉じてそれで押さえる。

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置４００に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス３２上へと移動して後、他方コンタクトガラス３２上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ３００を駆動し、第１走行体３３及び第２走行体３４を走行する。そして、第１走行体３３で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第２走行体３４に向け、第２走行体３４のミラーで反射して結像レンズ３５を通して読取りセンサ３６に入れ、原稿内容を読み取る。

また、スタートスイッチ（不図示）を押すと、駆動モータ（不図示）で支持ロ

ーラ１４、１５、１６の１つを回転駆動して他の２つの支持ローラを従動回転し、中間転写体１０を回転搬送する。

同時に、個々の画像形成手段１８でその感光体４０を回転して各感光体４０上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体１０の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体１０上に合成カラー画像を形成する。

一方、スタートスイッチ（不図示）を押すと、給紙テーブル２００の給紙ローラ４２の１つを選択回転し、ペーパーバンク４３に多段に備える給紙カセット４４の１つからシートを繰り出し、分離ローラ４５で１枚ずつ分離して給紙路４６に入れ、搬送ローラ４７で搬送して複写機本体１００内の給紙路４８に導き、レジストローラ４９に突き当てて止める。

又は、給紙ローラ５０を回転して手差しトレイ５１上のシートを繰り出し、分離ローラ５２で１枚ずつ分離して手差し給紙路５３に入れ、同じくレジストローラ４９に突き当てて止める。

そして、中間転写体１０上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ４９を回転し、中間転写体１０と２次転写装置２２との間にシートを送り込み、２次転写装置２２で転写してシート上にカラー画像を記録する。

画像転写後のシートは、２次転写装置２２で搬送して定着装置２５へと送り込み、定着装置２５で熱と圧力とを加えて転写画像を定着して後、切換爪５５で切り換えて排出ローラ５６で排出し、排紙トレイ５７上にスタックする。

又は、切換爪５５で切り換えてシート反転装置２８に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録して後、排出ローラ５６で排紙トレイ５７上に排出する。

一方、画像転写後の中間転写体１０は、中間転写体クリーニング装置１７で、画像転写後に中間転写体１０上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置２０による再度の画像形成に備える。

ここで、レジストローラ４９は一般的には接地されて使用されることが多いが、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

さて、上述したタンデム画像形成装置２０において、個々の画像形成手段１８

は、詳しくは、例えば図６に示すように、ドラム状の感光体４０のまわりに、帯電装置６０、現像装置６１、１次転写装置６２、感光体クリーニング装置６３、除電装置６４などを備えてなる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

＜実施例Ａ＞

（２成分現像剤評価）

２成分系現像剤で画像評価する場合は、以下のように、シリコーン樹脂により０．５μｍの平均厚さでコーティングされた平均粒径３５μｍのフェライトキャリアを用い、キャリア１００重量部に対し各色トナー７重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

（キャリアの製造）

・芯材

Ｍｎフェライト粒子（重量平均径：３５μｍ）	５０００部

・コート材

トルエン	４５０部
シリコーン樹脂ＳＲ２４００	
（東レ・ダウコーニング・シリコーン製、不揮発分５０％）	４５０部
アミノシランＳＨ６０２０	
（東レ・ダウコーニング・シリコーン製）	１０部
カーボンブラック	１０部

上記コート材を１０分間スターラーで分散してコート液を調整し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行なうコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で２５０℃、２時間焼成し上記キャリアを得た。

（評価機）

得られたトナーは、４色の現像部が現像剤を１つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に４色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター、イプシオ８０００（リコー社製）に接触式の帯電装置、アモルファスシリコン感光体、サーフ定着装置を設けて、現像バイアスとして直流電圧に交流電圧を重畳した振動バイアス電圧が印加されるように改良を施し、更には前記感光体、前記帯電装置、前記現像手段及びクリーニング装置をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成して改良した評価機Ａと、評価機Ａの定着装置をオイルレスのサーフ定着装置に改良した評価機Ｂにより評価した。また、実施例Ａでは４色の現像部それぞれに、同一の現像剤を入れて評価を行なった。

（評価項目）

いずれの項目も７％画像面積の画像チャートを１００００枚ランニング出力した後に以下に述べる評価を行なった。

（１）外添剤埋没性

４０℃、８０％の環境で１週間保存した後、評価機Ａの現像ユニット中で１時間撹拌した後のトナー表面をＦＥ－ＳＥＭ（日立製電界放出型走査型電子顕微鏡Ｓ－４２００）で観察して、外添剤の埋没状態を観察した。埋没が少ないものが良好で、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（２）クリーニング性

評価機Ａを用い、１００枚出力後の清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計ＲＤ５１４型で測定し、ブランクとの差が０．００５未満のものを◎、０．００５～０．０１０のものを○、０．０１１～０．０２のものを△、０．０２を超えるものを×として評価した。

（３）画像濃度

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを１５０，０００枚ランニング出力した後、ベタ画像をリコー社製６０００ペーパーに画像出力後、画像濃度をＸ－Ｒｉｔｅ（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）により測定を行なった。これを４色単独に行ない平均を求めた。この値が、１．２未満の場合は×、１．２以上１．４未満の場合は△、１．４以上１．８未満の場合は○、１．８以上２．２

未満の場合は◎とした。

（４）画像粒状性、鮮鋭性

評価機Ｂを用い、単色で写真画像の出力を行ない、粒状性、鮮鋭性の度合を目視にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎はオフセット印刷並、○はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、△はオフセット印刷よりかなり悪い程度、×は従来の電子写真画像程度で非常に悪い。

（５）地肌汚れ

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを３０，０００枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を９３８スペクトロデンシトメーター（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）により測定を行なった。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れが良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（６）文字画像内部の白抜け

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを３０，０００枚ランニング出力した後、文字部画像をリコー社製タイプＤＸのＯＨＰシートに４色重ねて出力させ、文字部の線画像内部が抜けるトナー未転写頻度を段階見本と比較した。ランク１が最低、ランク５が最高である。ランク１又は２の場合は×、ランク３の場合は△、ランク４の場合は○、ランク５の場合は◎とした。

（７）トナー流動性

パウダーテスター（ＰＴ－Ｎ型、ホソカワミクロン製）に、上から順に目開き７５μｍ、４５μｍ、２２μｍのメッシュを重ねて装填し、トナー母体を一番上側の７５μｍメッシュ上に２ｇ入れ、縦方向に１ｍｍの振動を１０秒間与え、各メッシュ上のトナー残存量からトナー母体の流動性（凝集度）を算出した。

凝集度（％）＝（５×（７５μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ））
＋３×（４５μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ））
＋（２２μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ）））×１０

凝集度が８％以下の場合は◎、８～１６％の場合は○、１６～２５％の場合は△、２５％以上の場合は×とした。

（８）定着性

評価機Ａを用い、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製、タイプ６２００及びＮＢＳリコー製複写印刷用紙＜１３５＞）にベタ画像で、０．８５±０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}のトナー付着量で定着評価した。定着ベルトの温度を変化させて定着試験を行ない、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。定着上限温度は１９０℃以上の場合は◎、１９０～１８０℃の場合は○、１８０～１７０℃の場合は△、１７０℃以下の場合は×とした。また、定着下限温度は１３５℃以下の場合は◎、１３５～１４５℃の場合は○、１４５～１５５℃の場合は△、１５５℃以上の場合は×とした。

実施例Ａ－１

以下に、本発明の「有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して、内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有する」トナーを具体的に製造することについて、順を追って（１）～（１２）を説明する。

（１）無機微粒子の製造例

コア用原料の液状ＳｉＣｌ$_4$を液体原料供給装置を用いてキャリアガスとしてＡｒガスを流量３００ＳＣＣＭ（毎分標準体積流量（ＣＣ））で吹き込み、流量２５０ＳＣＣＭのＳｉＣｌ$_4$蒸気を、Ｈ$_2$ガス２０ＳＬＭ（毎分標準体積流量（Ｌ））、Ｏ$_2$ガス２０ＳＬＭと共にコア用バーナーに送り火炎加水分解、融合させてＳｉＯ$_2$微粒子を生成させた。この微粒子を所定の一次粒子径になるまで成長させ、得られた微粒子をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行ない、平均一次粒子径が５ｎｍの［無機微粒子１］を得た。

（２）有機微粒子エマルションの合成

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水６８３部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールＲＳ－３０、三

洋化成工業製）１１部、スチレン８３部、メタクリル酸８３部、アクリル酸ブチル１１０部、過硫酸アンモニウム１部を仕込み、４００回転／分で１５分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度７５℃まで昇温し５時間反応させた。さらに、１％過硫酸アンモニウム水溶液３０部を加え、７５℃で５時間熟成してビニル系樹脂（スチレン－メタクリル酸－アクリル酸ブチル－メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液［微粒子分散液１］を得た。［微粒子分散液１］をＬＡ－９２０で測定した体積平均粒径は、１０５ｎｍであった。［微粒子分散液１］の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のＴｇは５９℃であり、重量平均分子量は１５万であった。

（３）水相の調製

水９９０部、［微粒子分散液１］８０部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの４８．５％水溶液（エレミノール　ＭＯＮ－７）：三洋化成工業製）３７部、酢酸エチル９０部を混合撹拌し、乳白色の液体を得た。これを［水相１］とする。

（４）低分子ポリエステルの合成

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物２２９部、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物５２９部、テレフタル酸２０８部、アジピン酸４６部及びジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸４４部を入れ、１８０℃、常圧で２時間反応し、［低分子ポリエステル１］を得た。［低分子ポリエステル１］は、数平均分子量２５００、重量平均分子量６７００、Ｔｇ４３℃、酸価２５であった。

（５）中間体ポリエステルの合成

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物６８２部、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物８１部、テレフタル酸２８３部、無水トリメリット酸２２部及びジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０

～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応し［中間体ポリエステル１］を得た。［中間体ポリエステル１］は、数平均分子量２１００、重量平均分子量９５００、Ｔｇ５５℃、酸価０．５、水酸基価５１であった。

（６）少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂（プレポリマー１という）の合成）

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記［中間体ポリエステル１］４１０部、イソホロンジイソシアネート８９部、酢酸エチル５００部を入れ１００℃で５時間反応し、［プレポリマー１］を得た。［プレポリマー１］の遊離イソシアネート重量％は、１．５３％であった。

（７）ケチミンの合成

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン１７０部とメチルエチルケトン７５部を仕込み、５０℃で５時間反応を行ない、［ケチミン化合物１］を得た。［ケチミン化合物１］のアミン価は４１８であった。

（８）マスターバッチの合成

水１２００部、カーボンブラック（キャボット社製、リーガル４００Ｒ）４０部、ポリエステル樹脂（三洋化成製、ＲＳ８０１）６０部を、さらには水３０部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を２本ロールを用いて１５０℃で３０分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、［マスターバッチ１］を得た。

（９）油相、すなわち無機微粒子を含有するトナー組成物の作製

撹拌棒及び温度計をセットした容器に、前記［低分子ポリエステル１］４００部、カルナバワックス１１０部、酢酸エチル９４７部を仕込み、撹拌下８０℃に昇温し、８０℃のまま５時間保持した後、１時間で３０℃に冷却した。次いで容器に［マスターバッチ１］５００部、酢酸エチル５００部を仕込み、１時間混合し［原料溶解液１］を得た。

［原料溶解液１］１３２４部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度１Ｋｇ／ｈｒ、ディスク周速度６ｍ／秒、０．５ｍｍジルコニアビーズを８０体積％充填、３パスの条件で、ワックスの分散を行なった。次いで、［低分子ポリエステル１］の６５％酢酸エチル溶液１

３２４部、前記の［無機微粒子１］１．７部を加え、上記条件のビーズミルで１パスし、［顔料・ワックス分散液１］を得た。［顔料・ワックス分散液１］の固形分濃度（１３０℃、３０分）は５０％であった。

（１０）乳化

［顔料・ワックス分散液１］６４８部、［プレポリマー１］を１５４部、［ケチミン化合物１］８．５部を容器に入れ、ＴＫホモミキサー（特殊機化製）で５，０００ｒｐｍで１分間混合した後、容器に［水相１］１２００部を加え、ＴＫホモミキサーで、回転数１００００ｒｐｍで２０分間混合し［乳化スラリー１］を得た。

すなわち、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長及び／又は架橋反応が行なわれる。

（１１）脱溶剤

撹拌機及び温度計をセットした容器に、［乳化スラリー１］を投入し、３０℃で８時間脱溶剤した後、４５℃で４時間熟成を行ない、［分散スラリー１］を得た。

（１２）洗浄・乾燥

［分散スラリー１］１００部を減圧濾過した後、

① 濾過ケーキにイオン交換水１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。

② ①の濾過ケーキに１０％水酸化ナトリウム水溶液１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２０００ｒｐｍで３０分間）した後、減圧濾過した。

③ ②の濾過ケーキに１０％塩酸１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。

④ ③の濾過ケーキにイオン交換水３００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過する操作を２回行ない［濾過ケーキ１］を得た。

［濾過ケーキ１］を循風乾燥機にて４５℃で４８時間乾燥し、目開き７５μｍメッシュで篩い、［トナー母体１］を得た。

（１３）外添剤を付着させたトナーの作製）

前記トナー母体１００重量部と疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリア

ントジャパン製）１．０重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き３８μｍの篩を通過させることにより凝集物を取り除くことにより、[トナー１]を得た。また、得られたトナーの体積平均粒径、Ｄｖ／Ｄｎ、円形度は表１に示した。

こうして得られた［トナー１］７重量部と、キャリア１００重量部とを容器が転動して撹拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

得られたトナーあるいは現像剤について、各種画像評価機を用いて先述の８種類の評価項目を評価した結果を表２に示す。

実施例Ａ－２

実施例Ａ－１の水相の調整において［微粒子分散液１］を６５部、油相の作成において［無機微粒子１］を３４部に変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー２］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－３

実施例Ａ－１の水相の調整において［微粒子分散液１］を１２０部、油相の作成において［無機微粒子１］を４４２１部に変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー３］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－４

実施例Ａ－１の油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１７７部に変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー４］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－５

実施例Ａ－１の無機微粒子の製造例と同じ手段で、平均一次粒子径１８０ｎｍの［無機微粒子２］を作成し、油相の作成において［無機微粒子２］１７７部を使用したこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー５］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－６

実施例Ａ－１の油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１１８部と、平均一次粒子径１５ｎｍの疎水性酸化チタン（ＭＴ－１５０ＡＦＭ、テイカ製）５９部に変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー６］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－７

実施例Ａ－１の水相の調整において［微粒子分散液１］を９５部、油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１７６部、乳化において［ケチミン化合物］を７．５部に変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー７］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

実施例Ａ－８

実施例Ａ－１の水相の調整において［微粒子分散液１］を９５部、油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１７６部、乳化において［ケチミン化合物］を６．６部、［水相１］混合時のホモミキサー回転数を１３０００ｒｐｍに変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー８］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

比較例Ａ－１

実施例Ａ－１の油相の作成において［無機微粒子１］を添加せず、乳化において［ケチミン化合物］を６．６部、［水相１］混合時のホモミキサー回転数を１３０００ｒｐｍに変えたこと以外は実施例Ａ－１と同様にして［トナー９］を得た。表２に得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

[表１]

		無機微粒子の有無	無機微粒子量(wt%)(蛍光X線分析値)	無機微粒子(シリカ)一次粒子径(nm)	無機微粒子(酸化チタン)一次粒子径(nm)	XPS分析値(atomic%)	トナー粒径(μm)	トナーDv/Dn	円形度
実施例A-1	トナー1	有り	0.05	5	—	0.04	7.2	1.28	0.94
実施例A-2	トナー2	有り	1.05	5	—	0.86	8.5	1.30	0.92
実施例A-3	トナー3	有り	48.86	5	—	14.25	1.8	1.17	0.92
実施例A-4	トナー4	有り	4.93	10	—	4.75	7.2	1.30	0.94
実施例A-5	トナー5	有り	3.25	180	—	4.83	7.5	1.27	0.94
実施例A-6	トナー6	有り	5.02	10	15	4.91	7.4	1.27	0.93
実施例A-7	トナー7	有り	4.94	10	15	5.01	5.2	1.15	0.94
実施例A-8	トナー8	有り	4.86	10	15	4.99	4.8	1.13	0.98
比較例A-1	トナー9	無し	0.00	—	—	0.00	5.2	1.13	0.98

[表２]

	外添剤埋没性	クリーニング性	画像濃度	画像粒状性・鮮鋭性	地肌汚れ	文字部白抜け	トナー流動性	定着性	
								定着下限温度	定着上限温度
実施例A-1	△	○	○	△	○	○	○	○	○
実施例A-2	○	◎	○	○	○	○	◎	○	○
実施例A-3	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	○
実施例A-4	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○
実施例A-5	◎	◎	◎	△	○	△	○	△	◎
実施例A-6	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○
実施例A-7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例A-8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
比較例A-1	×	△	○	○	×	△	×	○	○

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、有機溶媒中に少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂と、少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液又は分散液を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られるトナーを用いることで、帯電量分布がシャープで、トナーを高温高湿環境で保管後でも外添剤がトナー中に埋没せず、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することができる。また、流動性に優れ、どのような転写媒体に対しても、再現性のある画像ぼけ、チリがなく転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することができる。更には、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置及び画像を汚染することのないトナーを提供することができる。また、該トナーをプロセスカートリッジに装着しても同様に優れた効果を奏する。また、オゾンの発生が低減された帯電装置、及び表面硬度が高く、半導体レーザ（

７７０～８００ｎｍ）などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰返し使用による劣化もほとんど認められない感光体、及び効率が良く立ち上がり時間の短縮可能な定着装置を用いた画像形成装置を提供することができる。

＜実施例Ｂ＞

実施例Ｂ－１

以下に、本発明の好ましい一態様である、分散液から有機溶媒を除去後、更に、該粒子の表面をフッ素含有化合物を用いて処理することによりトナー母体粒子を得る電子写真用トナーを具体的に製造することについて、順を追って説明する。

―無機微粒子の製造例―

コア用原料の液状$SiCl_4$を液体原料供給装置を用いてキャリアガスとしてＡｒガスを流量３００ＳＣＣＭ（毎分標準体積流量（ＣＣ））で吹き込み、流量２５０ＳＣＣＭの$SiCl_4$蒸気を、H_2ガス２０ＳＬＭ（毎分標準体積流量（Ｌ））、O_2ガス２０ＳＬＭと共にコア用バーナーに送り火炎加水分解、融合させてSiO_2微粒子を生成させた。この微粒子を所定の一次粒子径になるまで成長させ、得られた微粒子をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行ない、平均一次粒子径が５ｎｍの［無機微粒子１］を得た。

―有機微粒子エマルションの合成―

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水６８３部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールＲＳ－３０、三洋化成工業製）１１部、スチレン８０部、メタクリル酸８３部、アクリル酸ブチル１１０部、チオグリコール酸ブチル１２部、過硫酸アンモニウム１部を仕込み、４００回転／分で１５分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度７５℃まで昇温し５時間反応させた。さらに、１％過硫酸アンモニウム水溶液３０部加え、７５℃で５時間熟成してビニル系樹脂（スチレン－メタクリル酸－アクリル酸ブチル－メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液を得た。これを、［微粒子分散液１］とする。該［微粒子分散液１］をレーザー回折式粒度分布測定器（ＬＡ－９２０　島津製）で測定した体積平均粒径は、１２０ｎｍであった。［微粒子分散液１

］の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のＴｇは４２℃であり、重量平均分子量は３万であった。

―水相の調製―

水９９０部、[微粒子分散液１］６５部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの４８．５％水溶液（エレミノール　ＭＯＮ－７）：三洋化成工業製）３７部、酢酸エチル９０部を混合撹拌し、乳白色の液体を得た。これを［水相１］とする。

―低分子ポリエステルの合成―

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物２２９部、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド３モル付加物５２９部、テレフタル酸２０８部、アジピン酸４６部及びジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸４４部を入れ、１８０℃、常圧で２時間反応し、[低分子ポリエステル１］を得た。[低分子ポリエステル１］は、数平均分子量２５００、重量平均分子量６７００、Ｔｇ４３℃、酸価２５であった。

―中間体ポリエステルの合成―

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２モル付加物６８２部、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物８１部、テレフタル酸２８３部、無水トリメリット酸２２部及びジブチルチンオキサイド２部を入れ、常圧で２３０℃で８時間反応し、さらに１０～１５ｍｍＨｇの減圧で５時間反応し［中間体ポリエステル１］を得た。[中間体ポリエステル１］は、数平均分子量２１００、重量平均分子量９５００、Ｔｇ５５℃、酸価０．５、水酸基価５１であった。

―少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂（プレポリマー１という）の合成―

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記［中間体ポリエステル１］４１０部、イソホロンジイソシアネート８９部、酢酸エチル５００部を入れ１００℃で５時間反応し、[プレポリマー１］を得た。[プレポリマー１］の

遊離イソシアネート重量%は、１．５３%であった。

―ケチミンの合成―

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン１７０部とメチルエチルケトン７５部を仕込み、５０℃で５時間反応を行ない、[ケチミン化合物１]を得た。[ケチミン化合物１]のアミン価は４１８であった。

―マスターバッチの合成―

水１２００部、カーボンブラック（キャボット社製、リーガル４００Ｒ）４０部、ポリエステル樹脂（三洋化成製、ＲＳ８０１）６０部を、さらには水３０部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を２本ロールを用いて１５０℃で３０分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、[マスターバッチ１]を得た。

―油相、すなわち無機微粒子を含有するトナー組成物の作製―

撹拌棒及び温度計をセットした容器に、前記[低分子ポリエステル１]４００部、カルナバワックス１１０部、酢酸エチル９４７部を仕込み、撹拌下８０℃に昇温し、８０℃のまま５時間保持した後、１時間で３０℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ１]５００部、酢酸エチル５００部を仕込み、１時間混合し[原料溶解液１]を得た。

[原料溶解液１]１３２４部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度１Ｋｇ／ｈｒ、ディスク周速度６ｍ／秒、０．５ｍｍジルコニアビーズを８０体積%充填、３パスの条件で、ワックスの分散を行なった。次いで、[低分子ポリエステル１]の６５%酢酸エチル溶液１３２４部、前記の[無機微粒子１]３４部を加え、上記条件のビーズミルで１パスし、[顔料・ワックス分散液１]を得た。[顔料・ワックス分散液１]の固形分濃度（１３０℃、３０分）は５０%であった。

―乳化―

[顔料・ワックス分散液１]６４８部、[プレポリマー１]１５４部、[ケチミン化合物１]８．５部を容器に入れ、ＴＫホモミキサー（特殊機化製）で５，０００ｒｐｍで１分間混合した後、容器に[水相１]１２００部を加え、ＴＫホモミキサーで、回転数１００００ｒｐｍで２０分間混合し[乳化スラリー１]を得

た。

すなわち、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に伸長反応が行なわれる。

—脱溶剤—

撹拌機及び温度計をセットした容器に、[乳化スラリー１]を投入し、３０℃で８時間脱溶剤した後、４５℃で４時間熟成を行ない、[分散スラリー１]を得た。

—洗浄・乾燥・フッ素処理—

[分散スラリー１]１００部を減圧濾過した後、

（１）：濾過ケーキにイオン交換水１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。

（２）：（１）の濾過ケーキに１０％水酸化ナトリウム水溶液１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで３０分間）した後、減圧濾過した。

（３）：（２）の濾過ケーキに１０％塩酸１００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過した。

（４）：（３）の濾過ケーキにイオン交換水３００部を加え、ＴＫホモミキサーで混合（回転数１２，０００ｒｐｍで１０分間）した後濾過する操作を２回行い、ケーキ状物を得た。これを、[濾過ケーキ１]とする。

[濾過ケーキ１]を循風乾燥機にて４５℃で４８時間乾燥した。

その後、水９０部に対して[濾過ケーキ１]１５部を加えて、これにフッ素化合物（上記例示化合物２）を０．０００５部分散させることで、トナー粒子表面にフッ素化合物（２）を付着させた後、循風乾燥機にて４５℃で４８時間乾燥した。その後目開き７５μｍメッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。これを、[トナー母体粒子１]とする。

—外添剤処理—

上記で得られた[トナー母体粒子１]１００部に対して、外添剤として疎水性シリカ０．７部と、疎水化酸化チタン０．３部をヘンシェルミキサーにて混合処理し、トナーを得た。これを、[トナー１]とする。該[トナー１]の各物性値については、表３に一覧を示した。

—現像剤の調整—

［トナー母体粒子１］５重量%、及びシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が４０μｍの銅－亜鉛フェライトキャリア９５重量%からなる二成分現像剤を調製した。該現像剤を使用して、毎分Ａ４サイズの用紙を４５枚印刷できるリコー製ｉｍａｇｉｏ　Ｎｅｏ　４５０を用いて、連続印刷して下記の評価方法で評価し、得られた評価結果を表４に示した。

〔実施例Ｂ－２〕

実施例Ｂ－１の水相の調整において［微粒子分散液１］を１２０部、油相の作成において［無機微粒子１］を４４２１部に変えたこと以外は実施例Ｂ－１と同様にして［トナー２］を得た。

〔実施例Ｂ－３〕

実施例Ｂ－１の無機微粒子の製造例と同じ手段で、平均一次粒子径１８０ｎｍの［無機微粒子２］を作成し、油相の作成において［無機微粒子２］１７７部を使用したこと以外は実施例１と同様にして［トナー３］を得た。

〔実施例Ｂ－４〕

実施例Ｂ－１の油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１１８部と、平均一次粒子径１５ｎｍの疎水性酸化チタン（ＭＴ－１５０ＡＦＭ、テイカ製）５９部に変えたこと以外は実施例１と同様にして［トナー４］を得た。

〔実施例Ｂ－５〕

—有機微粒子エマルションの合成—

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水６８３部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールＲＳ－３０、三洋化成工業製）１１部、スチレン６８部、メタクリル酸９３部、アクリル酸ブチル１１５部、過硫酸アンモニウム１部を仕込み、４００回転／分で１５分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度７５℃まで昇温し５時間反応させた。さらに、１%過硫酸アンモニウム水溶液３０部加え、７５℃で５時間熟成してビニル系樹脂（スチレン－メタクリル酸－アクリル酸ブチル－メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）

の水性分散液［微粒子分散液４］を得た。［微粒子分散液２］をＬＡ－９２０で測定した体積平均粒径は、９０ｎｍであった。［微粒子分散液２］の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のＴｇは５６℃であり、重量平均分子量は１５万であった。

―［トナー５］の作成―

実施例Ｂ－１での［微粒子分散液 1］の代わりに［微粒子分散液２］を使用した以外は実施例Ｂ－１と同様の工程でトナーを［濾過ケーキ２］を得た。その後、水９０部に対して［濾過ケーキ２］１５部を加えて、これにフッ素化合物（上記例示化合物２）を０．００２部分散させることで、トナー粒子表面にフッ素化合物（２）を付着させた後、循風乾燥機にて４５℃で４８時間乾燥した。その後目開き７５μｍメッシュで篩い、トナー母体粒子を得た。これに実施例Ｂ－１同様の外添剤処理を行い、［トナー５］を得た。

〔実施例Ｂ－６〕

実施例Ｂ－５の水相の調整において［微粒子分散液２］を１２０部、油相の作成において［無機微粒子１］を４４２１部に変えたこと以外は実施例Ｂ－５と同様にして［トナー６］を得た。

〔実施例Ｂ－７〕

実施例Ｂ－５の無機微粒子の製造例と同じ手段で、平均一次粒子径１８０ｎｍの［無機微粒子２］を作成し、油相の作成において［無機微粒子２］１７７部を使用したこと以外は実施例５と同様にして［トナー７］を得た。

〔実施例Ｂ－８〕

実施例Ｂ－５の油相の作成において［無機微粒子１］を平均一次粒子径１０ｎｍの疎水性シリカ（ＨＤＫ　Ｈ２０００、クラリアントジャパン製）１１８部と、平均一次粒子径１５ｎｍの疎水性酸化チタン（ＭＴ－１５０ＡＦＭ、テイカ製）５９部に変えたこと以外は実施例５と同様にして［トナー８］を得た。

〔比較例Ｂ－１〕

実施例Ｂ－１の油相の作成において［無機微粒子１］を添加せず、乳化において［ケチミン化合物］を６．６部、［水相１］混合時のホモミキサー回転数を１３０００ｒｐｍに変えたこと以外は実施例Ｂ－１と同様にして［トナー１２］を得

た。

〔比較例Ｂ－２〕

イオン交換水７０９ｇに０．１Ｍ－Na_3PO_4水溶液４５１ｇを投入し６０℃に加温した後、ＴＫホモミキサーを用いて１２，０００ｒｐｍにて撹拌した。これに１．０Ｍ－$CaCl_2$水溶液６８ｇを徐々に添加し、$Ca_3(PO_4)_2$を含む水系媒体を得た。スチレン１７０ｇ、２－エチルヘキシルアクリレート３０ｇ、リーガル４００Ｒ　１０ｇ、パラフィンワックス（ｓ．ｐ．７０℃）６０ｇ、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸金属化合物５ｇ、スチレン－メタクリル酸共重合体（Ｍｗ５万，酸価２０ｍｇＫＯＨ／ｇ）１０ｇをＴＫ式ホモミキサーに投入、６０℃に加温し、１２，０００ｒｐｍにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０ｇを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、６０℃、N_2雰囲気下において、ＴＫホモミキサーにて１０，０００ｒｐｍで２０分間撹拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル撹拌翼で撹拌しつつ、６０℃で３時間反応させた後、液温を８０℃とし、１０時間反応させた。

即ち、有機溶媒相を用いることなく、重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、〔トナー１３〕を得た。

［評価方法］

（評価項目）

（１）体積平均粒径、及び（Ｄｖ／Ｄｎ）の測定

トナーの粒径は、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ＴＡII」を用い、アパーチャー径１００μｍで測定した。体積平均粒径及び個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。（Ｄｖ／Ｄｎ）は上記の値より自動的に算出した。

（２）平均円形度

平均円形度は、フロー式粒子像分析装置ＦＰＩＡ－２１００（東亜医用電子株式会社製）を用いた平均円形度として計測した。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水１００～１５０ｍｌ中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を０．１～０．５ｍｌ加え、更

に測定試料を０．１～０．５ｇ程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約１～３分間分散処理を行ない、分散液濃度を３０００～１万個／μｌとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

（３）トナー母体粒子中のフッ素含有量とトナー母体粒子の表面に存在している無機微粒子含有量の測定

トナー母体粒子中のフッ素含有量及びトナー母体粒子の表面に存在している無機微粒子含有量は以下の手法で測定した。ここでは特にトナー表面数nm程度の極表面の領域となる。

装置は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）法を用いた。測定方法、装置種類、条件等は同様な結果が得られるのであれば特に制限されないが、以下の条件がより好ましい。

装置；ＰＨＩ社製１６００Ｓ型Ｘ線光電子分光装置

Ｘ線源；ＭｇＫα（４００Ｗ）

分析領域；０．８×２．０ｍｍ

前処理；試料はアルミ皿内に詰め、表面を平滑にして測定した。

表面原子濃度算出；ＰＨＩ社提供の相対感度因子を用いた。

また、得られる結果はａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である。

また、トナー母体粒子の表面に存在している無機微粒子含有量の測定で、用いる無機微粒子が２種類以上の場合は、それぞれ無機微粒子由来の元素濃度の総和を、求める分析値とした。

（４）トナー母体粒子中の無機微粒子含有量の測定

トナー母体粒子中の無機微粒子の含有量は、以下の方法で測定した。あらかじめ無機微粒子の含有量が明らかなトナー母体粒子を用いて、蛍光Ｘ線分析で検量線を作成し、この検量線を使ってトナー母体粒子中の無機微粒子含有量を蛍光Ｘ線分析法で求めた。蛍光Ｘ線装置には、例えば（株）ＲＩＧＡＫＵ社製のＺＳＸ－１００Ｅを用いた。また、用いる無機微粒子が２種類以上の場合は、それぞれ無機微粒子含有量の分析値の総和を、トナー母体粒子中の無機微粒子含有量とした。

（５）樹脂微粒子含有量の測定方法

トナーを熱分解し、スチレン-アクリル系共重合体樹脂微粒子に由来するスチレンモノマーを標識として、熱分解生成物中に占めるスチレンモノマーの量を測定し、その測定結果に基づいて、トナー中に占める樹脂微粒子含有量を算出して求めた。即ち、標識成分として、組成が既知のスチレン-アクリル系共重合体樹脂微粒子を用いて、トナー粒子へスチレンアクリル樹脂微粒子を０．０１ｗｔ％、０．１０ｗｔ％、１．００ｗｔ％、３．００ｗｔ％、１０．０ｗｔ％の重量比となるように使用して得られた組成が既知の各モデルトナーを用いて、５９０℃×１２秒の条件で熱分解させ、下記条件で熱分解生成物を分析し、各々についてスチレンモノマーのピーク面積を求めた。

分析機器：熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計

装置；

本体：　島津製作所　ＱＲ－５０００

付属品の熱分解炉：　日本分析工業ＪＨＰ－３Ｓ

熱分解温度：５９０℃×１２秒

カラム：ＤＢ－１　Ｌ＝３０ｍ　Ｉ．Ｄ＝０．２５ｍｍ　Ｆｉｌｍ＝０．２５μｍ

カラム温度：４０℃（保持２分）～（１０℃／分昇温）３００℃

気化室温度：３００℃

（６）帯電量

現像剤６ｇを計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は４．５～５．５ｗｔ％に調整した。

（７）外添剤埋没性

４０℃、８０％の環境で１週間保存した後、評価機Ａの現像ユニット中で１時間撹拌した後のトナー表面をＦＥ－ＳＥＭ（日立製電界放出型走査型電子顕微鏡Ｓ－４２００）で観察して、外添剤の埋没状態を観察した。埋没が少ないものが良好で、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（８）クリーニング性

評価機Ａを用い、１００枚出力後の清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で白紙に移し、それをマクベス

反射濃度計ＲＤ５１４型で測定し、ブランクとの差が０．００５未満のものを◎、０．００５～０．０１０のものを○、０．０１１～０．０２のものを△、０．０２を超えるものを×として評価した。

（９）画像濃度

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを１５０，０００枚ランニング出力した後、ベタ画像をリコー社製６０００ペーパーに画像出力後、画像濃度をＸ－Ｒｉｔｅ（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）により測定を行なった。これを４色単独に行ない平均を求めた。この値が、１．２未満の場合は×、１．２以上１．４未満の場合は△、１．４以上１．８未満の場合は○、１．８以上２．２未満の場合は◎とした。

（１０）画像粒状性、鮮鋭性

評価機Ｂを用い、単色で写真画像の出力を行ない、粒状性、鮮鋭性の度合を目視にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎はオフセット印刷並、○はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、△はオフセット印刷よりかなり悪い程度、×は従来の電子写真画像程度で非常に悪い。

（１１）地肌汚れ

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを３０，０００枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を９３８スペクトロデンシトメーター（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）により測定を行なった。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れが良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（１２）文字画像内部の白抜け

評価機Ａを用い、単色モードで５０％画像面積の画像チャートを３０，０００枚ランニング出力した後、文字部画像をリコー社製タイプＤＸのＯＨＰシートに４色重ねて出力させ、文字部の線画像内部が抜けるトナー未転写頻度を段階見本と比較した。ランク１が最低、ランク５が最高である。ランク１又は２の場合は×、ランク３の場合は△、ランク４の場合は○、ランク５の場合は◎とした。

（１３）トナー流動性

パウダーテスター（ＰＴ－Ｎ型、ホソカワミクロン製）に、上から順に目開き

７５μｍ、４５μｍ、２２μｍのメッシュを重ねて装填し、トナー母体を一番上側の７５μｍメッシュ上に２ｇ入れ、縦方向に１ｍｍの振動を１０秒間与え、各メッシュ上のトナー残存量からトナー母体の流動性（凝集度）を算出した。

凝集度（％）＝（５×（７５μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ））
＋３×（４５μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ））
＋（２２μｍメッシュ上の残トナー量（ｇ）））×１０

凝集度が８％以下の場合は◎、８～１６％の場合は○、１６～２５％の場合は△、２５％以上の場合は×とした。

（１４）定着性

評価機Ａを用い、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製、タイプ６２００及びＮＢＳリコー製複写印刷用紙＜１３５＞）にベタ画像で、０．８５±０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}のトナー付着量で定着評価した。定着ベルトの温度を変化させて定着試験を行ない、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。定着上限温度は１９０℃以上の場合は◎、１９０～１８０℃の場合は○、１８０～１７０℃の場合は△、１７０℃以下の場合は×とした。また、定着下限温度は１３５℃以下の場合は◎、１３５～１４５℃の場合は○、１４５～１５５℃の場合は△、１５５℃以上の場合は×とした。

[表３]

		樹脂微粒子残存量 (wt%)	フッ素含有量 (atomic%)	表面無機微粒子含有量 (XPS分析値) (atomic%)	無機微粒子量 (蛍光X線分析値) (wt%)	無機微粒子(シリカ)一次粒子径 (nm)	無機微粒子(チタン)一次粒子径 (nm)	体積平均粒径Dv (μm)	個数平均粒径Dn (μm)	トナーDv/Dn	円形度
実施例B－1	トナー1	0.50	2.2	0.86	1.05	5	—	5.98	5.70	1.05	0.94
実施例B－2	トナー2	0.50	2.1	14.25	48.86	5	—	5.61	4.96	1.13	0.94
実施例B－3	トナー3	0.50	2.3	4.91	5.01	180	—	5.82	5.29	1.10	0.92
実施例B－4	トナー4	0.51	2.2	3.25	48.86	10	15	5.09	4.24	1.20	0.94
実施例B－5	トナー5	4.0	7.6	0.85	1.04	5	—	5.11	4.56	1.12	0.92
実施例B－6	トナー6	4.2	7.7	14.29	48.90	5	—	4.80	4.36	1.10	0.94
実施例B－7	トナー7	3.9	7.7	4.76	4.94	180	—	6.79	5.66	1.20	0.94
実施例B－8	トナー8	4.1	7.6	3.27	4.85	10	15	6.61	5.16	1.28	0.92
比較例B－1	トナー12	0.49	2.3	0.00	0.00	—	—	4.82	4.38	1.10	0.96
比較例B－2	トナー13	—	0.8	0.00	0.00	—	—	4.45	3.87	1.15	0.89

[表４]

	帯電性(－μC/g)		外添剤埋没性	クリーニング性	画像濃度	画像粒状性・鮮鋭性	地肌汚れ	文字部白抜け	トナー流動性	定着性	
	スタート	5万枚								定着下限温度	定着上限温度
実施例B-1	33.5	27.9	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○
実施例B-2	30.8	27.5	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○
実施例B-3	28.5	24.3	◎	○	○	△	○	△	○	△	◎
実施例B-4	31.3	20.2	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○
実施例B-5	35.5	30.8	○	◎	○	○	○	○	◎	○	○
実施例B-6	34.8	29.8	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	○
実施例B-7	30.2	26.7	◎	○	△	△	○	△	○	△	◎
実施例B-8	36.8	25.5	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○
比較例B-1	33.5	—	×	△	○	○	△	○	×	○	○
比較例B-2	23.5	—	×	△	○	○	×	○	×	◎	×

比較例Ｂ－１～２については帯電性不良によるトナー飛散が悪化したため、５万枚まで連続印刷することができず、評価を中止した。

本発明によれば、有機溶媒中に少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液又は分散液を樹脂微粒子を含む水系媒体中に無機微粒子存在下で分散させると共に伸長反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られる該粒子の表面をフッ素含有化合物を用いて処理したトナーを用いることで、帯電量分布がシャープで、トナーを高温高湿環境で保管後でも外添剤がトナー中に埋没せず、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することができる。また、流動性に優れ、どのような転写媒体に対しても、再現性のある画像ぼけ、チリがなく転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することができる。更には、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置及び画像を汚染することのないトナーを提供することができる。また、該トナーをプロセスカートリッジに装着しても同様に優れた効果を奏する。また、オゾンの発生が低減された帯電装置、及び表面硬度が高く、半導体レーザ（７７０～８００ｎｍ）などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰返し使用による劣化もほとんど認められない感光体、及び効率が良く立ち上がり時間の短縮可能な定着装置を用いた画像形成装置を提供することができる。

請　求　の　範　囲

１．　有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、
該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

２．　該溶液又は分散液を、離型剤の存在下で、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させる請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

３．　該溶液又は分散液に少なくとも１種類以上の無機微粒子が含有されている請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

４．　該水系媒体中に、少なくとも１種類以上の無機微粒子を添加する請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

５．　前記トナー母体粒子において、蛍光Ｘ線分析法によって求められる無機微粒子の全量が、トナー母体粒子に対して０．１～５０ｗｔ％である請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

６．　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ法によって求められるトナー母体粒子表面の無機微粒子に由来する元素濃度が、０．１～１５ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

７．　前記無機微粒子の一次粒子の平均粒径が５～２００ｎｍである請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

８．　前記無機微粒子が、少なくともケイ素元素を含む化合物と金属元素を含む化合物とを含む請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

９．　前記無機微粒子が、少なくともケイ素元素を含む化合物とチタン元素を含む化合物とを含む請求の範囲第８項に記載の電子写真用トナー。

１０．　前記無機微粒子がシリカ、酸化チタン及び又はそれらの併用である請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

１１．　前記無機微粒子の誘電率が０．２～７．５である請求の範囲第１項

に記載の電子写真用トナー。

１２．　前記トナー粒子の体積平均粒径Ｄｖが２～７μｍであり、体積平均粒径Ｄｖと個数平均粒径Ｄｎの比Ｄｖ／Ｄｎが１．２５以下である請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

１３．　前記トナー粒子の平均円形度が０．９５０～０．９９０の実質球形である請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

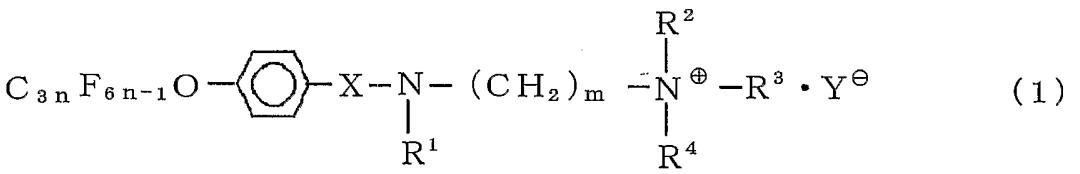
１４．　前記得られた分散液から有機溶媒を除去後、更に、該粒子の表面をフッ素含有化合物を用いて処理することによりトナー母体粒子を得るクレーム１に記載の電子写真用トナー。

１５．　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）法によって求められる、前記フッ素含有化合物に由来するフッ素原子の含有率が、２～３０ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

１６．　前記トナー母体粒子において、蛍光Ｘ線分析法によって求められる無機微粒子の全量が、トナー母体粒子に対して０．１～５０ｗｔ％であることを特徴とする請求の範囲第１５項に記載の電子写真用トナー。

１７．　前記トナー母体粒子において、ＸＰＳ法によって求められるトナー母体粒子表面の無機微粒子に由来する元素濃度が、０．１～１５ａｔｏｍｉｃ％（原子個数％）であることを特徴とする請求の範囲第１５項に記載の電子写真用トナー。

１８．　前記フッ素化合物が、下記一般式（１）：



（１）

（式中、Ｘは－SO_2－又は－ＣＯ－であり、R^1、R^2、R^3、及びR^4は、独立に水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、及びアリール基より成る群から選ばれる基であり、Ｙはヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子であり、ｍは１～１０、ｎは１～１０の整数）で表される請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナ

ー。

１９．　前記樹脂微粒子のトナーに対する含有率が０．５～５．０重量％である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２０．　前記樹脂微粒子の重量平均分子量が９０００～２０００００である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２１．　前記樹脂微粒子のガラス転移点（Ｔｇ）が４０～１００℃である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２２．　前記樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はこれらの少なくとも２種の組み合わせである請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２３．　前記樹脂微粒子の平均粒径が５～５００ｎｍである請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２４．　前記トナー粒子の体積平均粒径が３～８μｍである請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２５．　該トナー粒子のＤｖ／Ｄｎが１．２５以下である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２６．　該トナー粒子の平均円形度が０．９００～０．９８０である請求の範囲第１４項に記載の電子写真用トナー。

２７．　前記有機溶媒相中に、前記活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂とともに、更に、非反応性ポリエステルが溶解されており、前記官能基含有ポリエステル系樹脂と前記非反応性ポリエステルとの重量比が５／９５～７５／２５である請求の範囲第１項に記載の静電荷像現像用トナー。

２８．　少なくとも電子写真用トナーと磁性粒子からなるキャリアとを含み、該電子写真用トナーが、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子

を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有することを特徴とする二成分系の現像剤。

２９．　静電荷像担持体と、

該静電荷像担持体を帯電させる帯電手段と、

現像剤が装填され、静電荷像担持体上の静電荷像を該現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する転写手段とを有し、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと電子写真用トナーとを含み、該電子写真用トナーが、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有する二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

３０．　静電荷像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有する請求の範囲第２９項に記載の画像形成装置。

３１．　前記静電荷像担持体がアモルファスシリコン静電荷像担持体である請求の範囲第２９項に記載の画像形成装置。

３２．　発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、該フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置を有する請求の範囲第２９項に記載の画像形成装置。

３３．　静電荷像担持体上の潜像を現像するときに、交互電界を印加するための電界印刷手段が付された現像手段を有する請求の範囲第２９項に記載の画像形成装置。

３４．　静電荷像担持体と、

該静電荷像担持体を帯電させる帯電手段、トナーが装填され静電荷像担持体上の

静電荷像を該現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段、転写後に静電荷像担持体表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、該トナーは、有機溶媒中に、少なくとも活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂及び着色剤を溶解及び／又は分散させ、該溶液又は分散液を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させると共に、該活性水素基を有する化合物と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を伸長及び／又は架橋反応させ、得られた分散液から有機溶媒を除去してトナー母体粒子を得ることにより製造され、トナーの内部に少なくとも１種類以上の無機微粒子を含有する電子写真用トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

図1

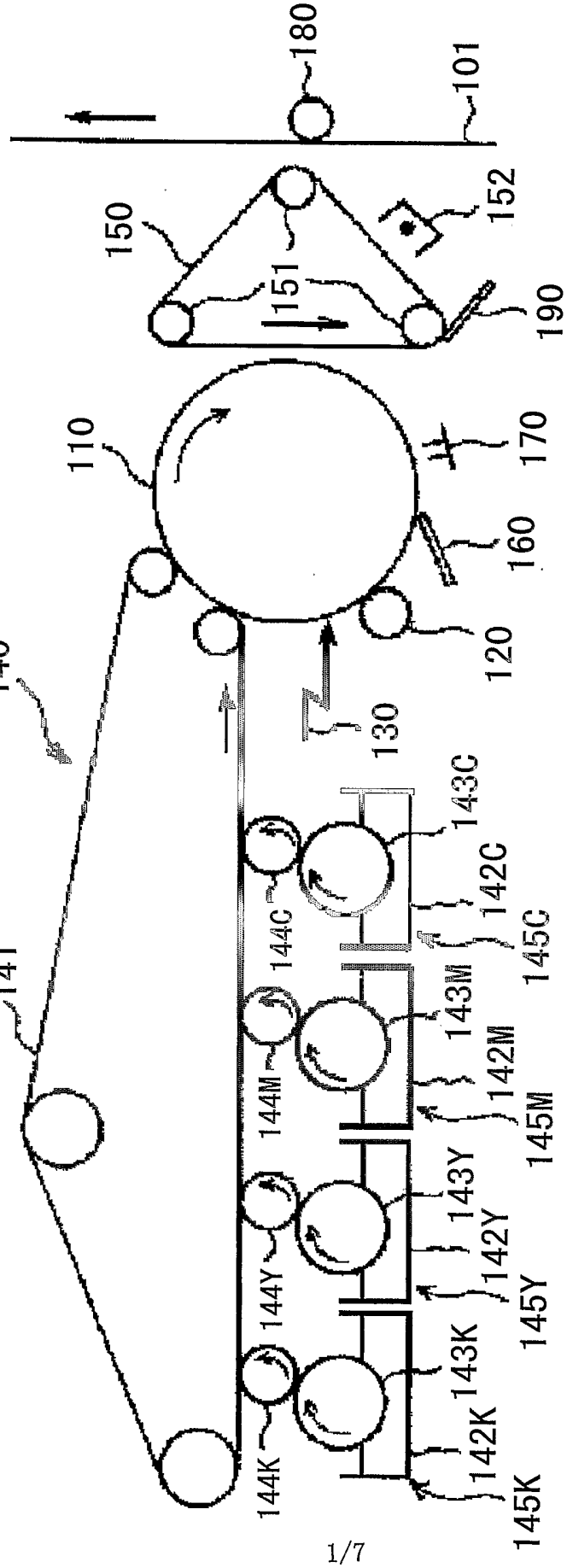

180
101
150
152
151
190
110
170
160
120
130
140
143C
142C
144C
145C
141
143M
144M
142M
145M
143Y
144Y
142Y
145Y
143K
142K
144K
145K

図２

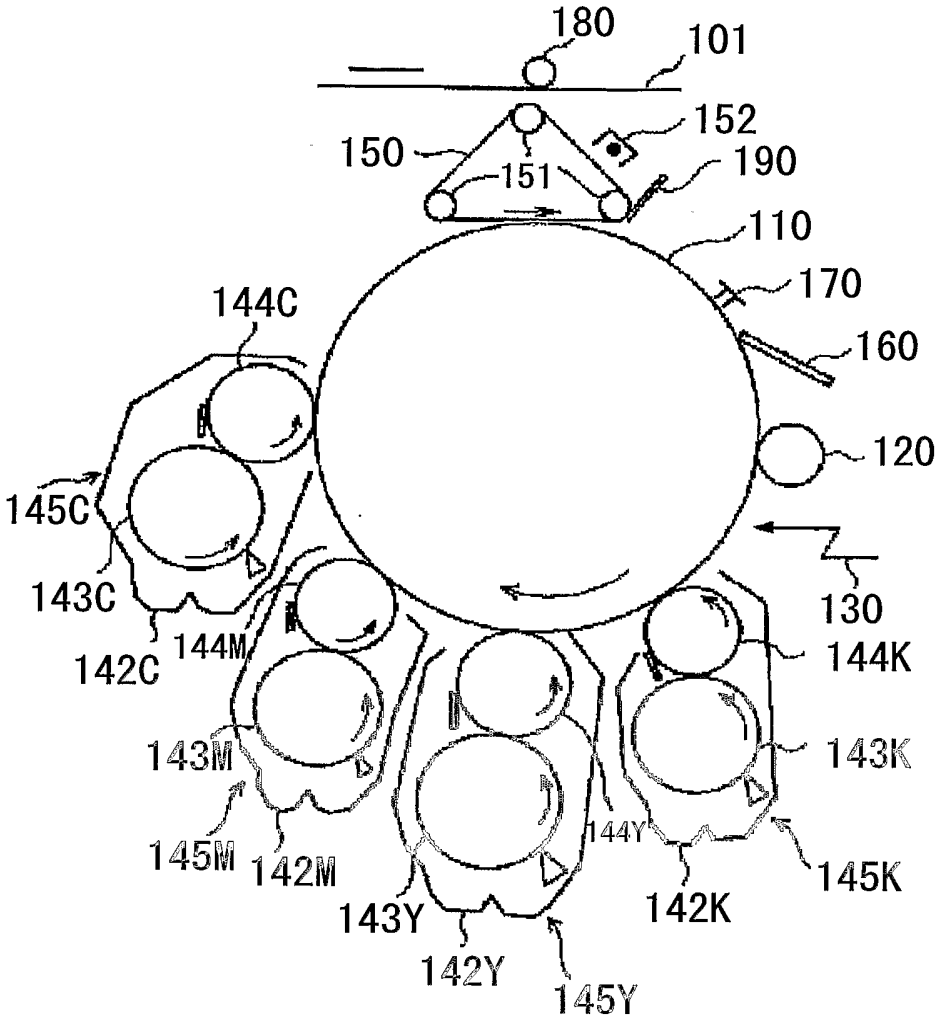

180
101
152
150
151
190
110
170
144C
160
120
145C
143C
142C
144M
130
144K
143M
143K
145M
142M
144Y
145K
143Y
142K
142Y
145Y

図３

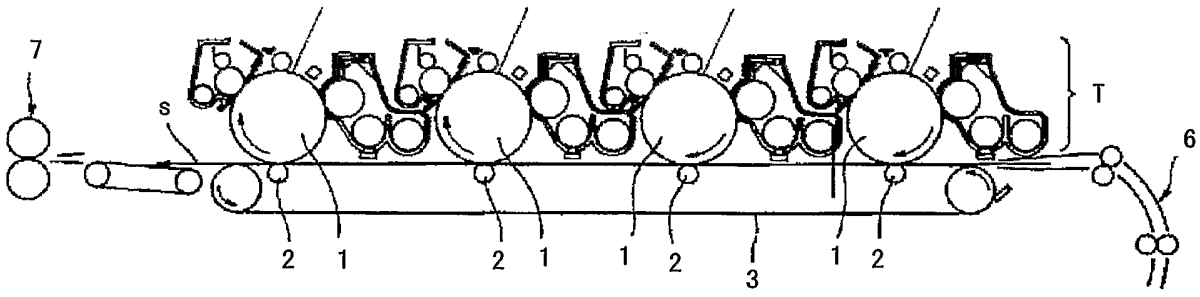

7
S
T
6
2
1
2
1
1
2
3
1
2

図４

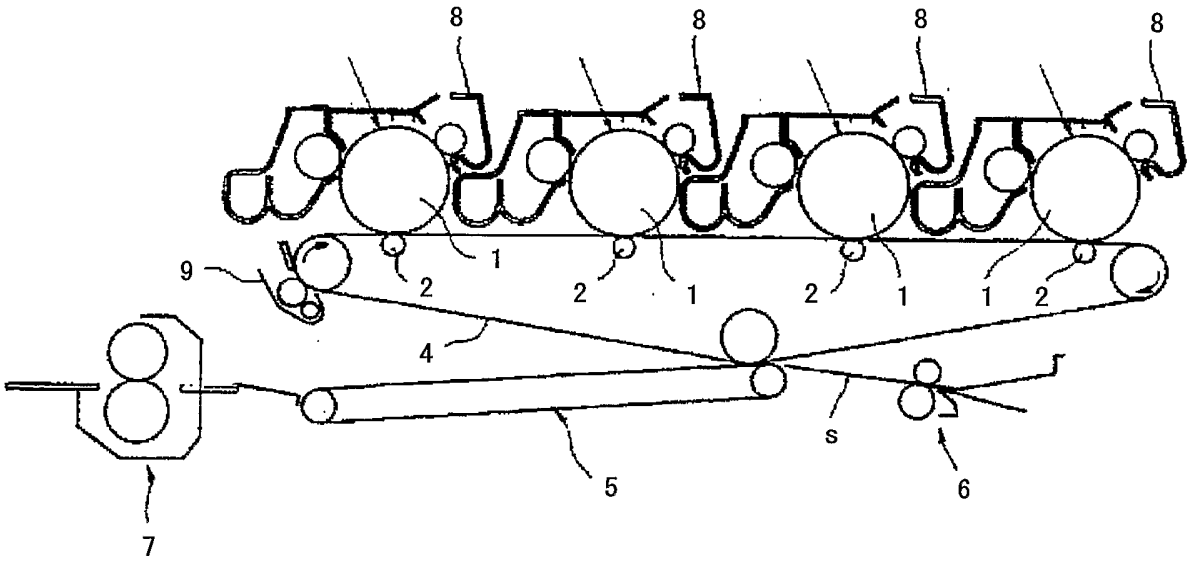


図5

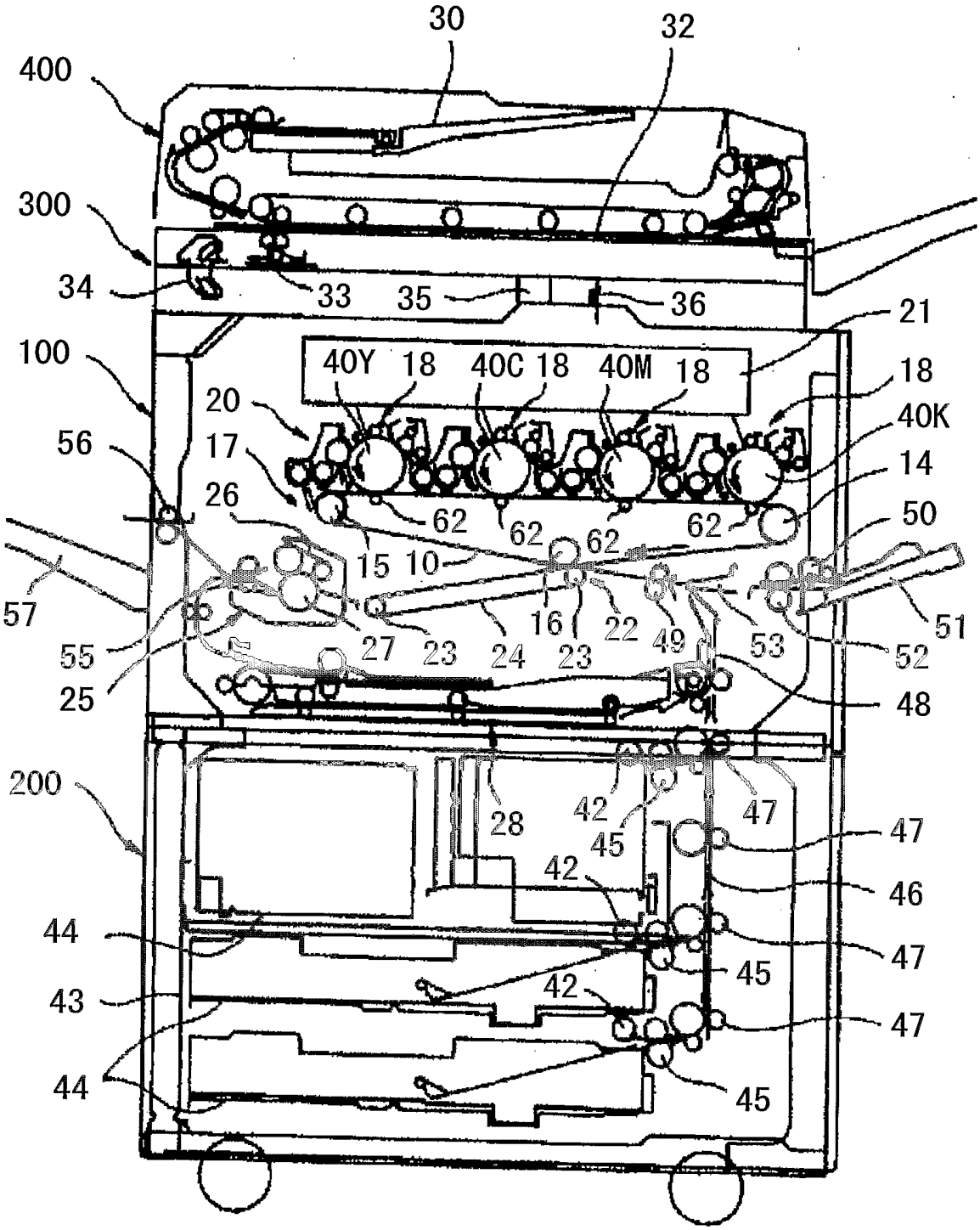

30
32
400
300
34
33
35
36
21
100
40Y 18 40C 18 40M 18
18
20
40K
56
17
14
26
62 62 62 62
50
15 10
57
16 22 49 53
51
55
27 23 24 23
52
25
48
200
28
42
45
47
47
42
46
44
47
45
43
42
47
44
45

図6

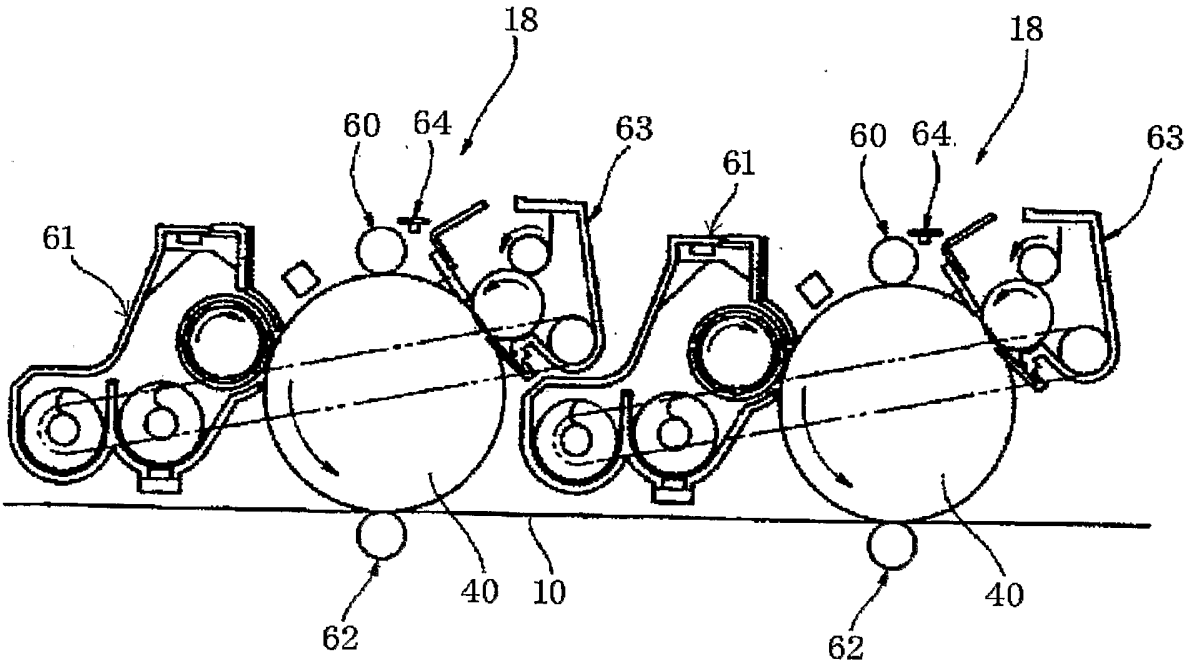


図7

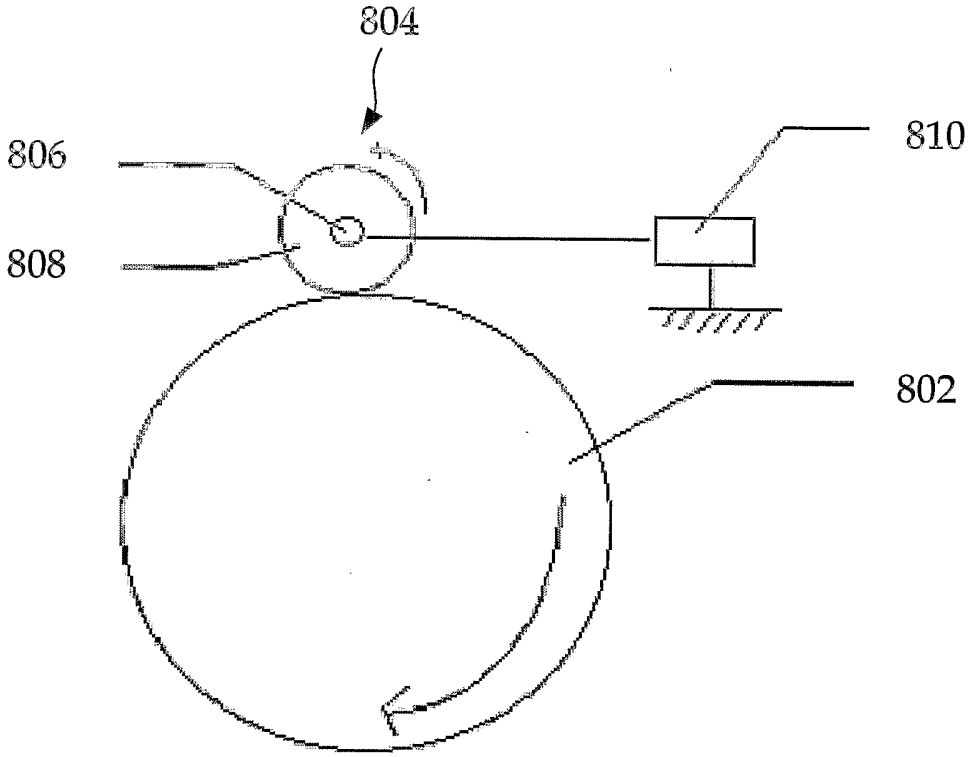


図８Ａ

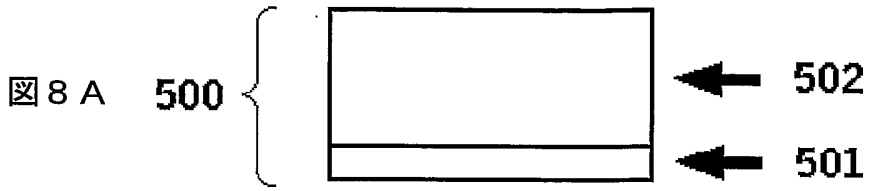


図８Ｂ

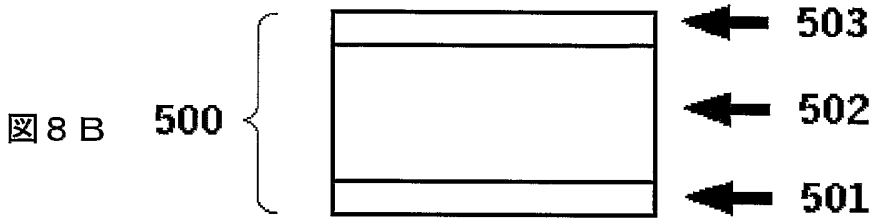


図８Ｃ

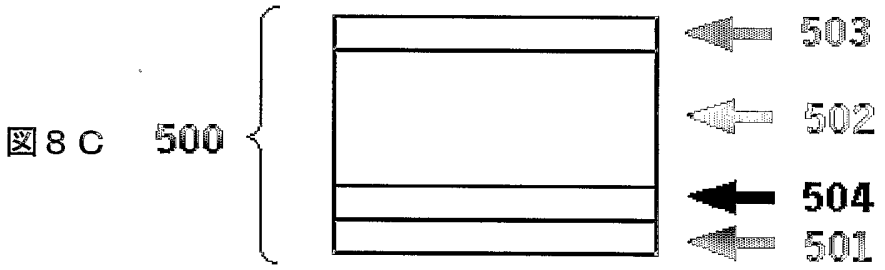


図８Ｄ

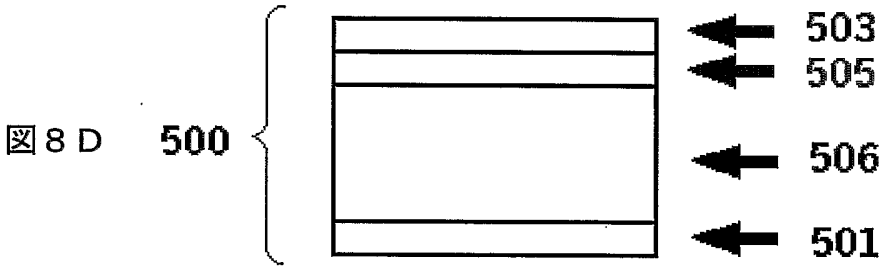


図９

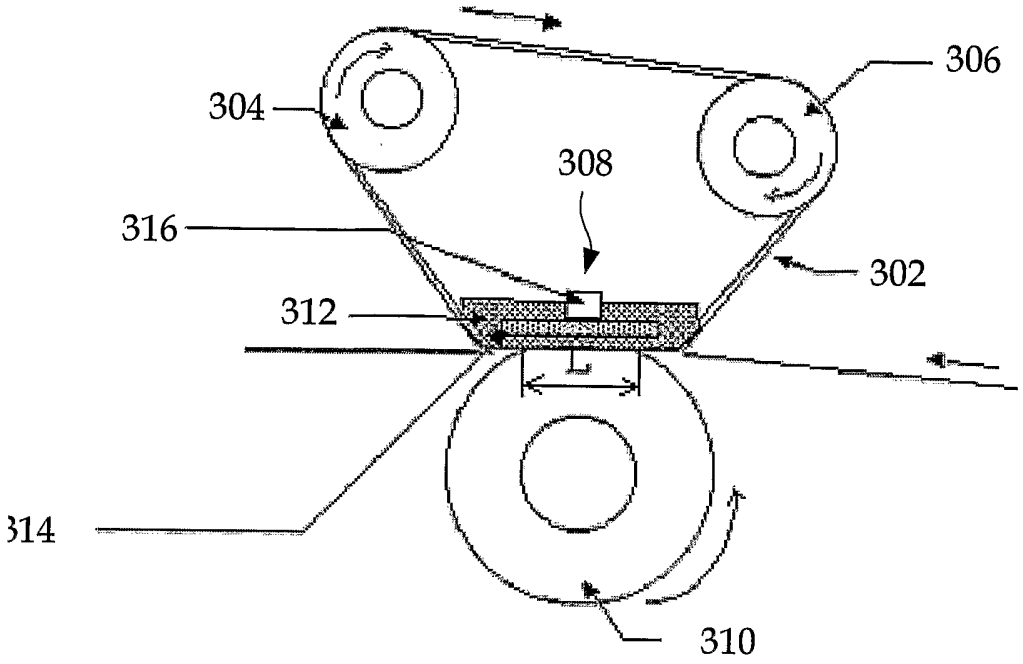
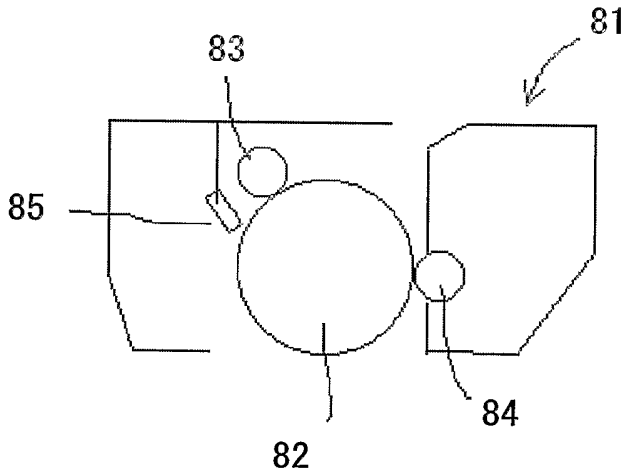


図１０



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/004273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G03G9/087, G03G5/08, G03G9/097, G03G15/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] G03G9/087, G03G5/08, G03G9/097, G03G15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY(STN), CAPLUS(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/056116 A1 (Ricoh Co., Ltd.), 17 July, 2002 (18.07.02), Claims 1 to 14; page 6, lines 41 to 42; page 13, lines 25 to 35; page 18, lines 10 to 40; table 2 & US 20040053155 A1	1,2,4-34
Y	JP 2002-351128 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Par. No. [0058] & US 20030039909 A1	1,5-9
Y	JP 11-72950 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Par. Nos. [0018], [0032], [0035] & US 6074795 A	1,5-7,10,11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 June, 2004 (28.06.04)	13 July, 2004 (13.07.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/004273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-123995 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0017], [0023] to [0025], [0033] (Family: none)	14-26
Y	JP 5-107810 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 April, 1993 (30.04.93), Claim 1; Par. No. [0032] (Family: none)	22
Y	JP 6-3981 A (Canon Inc.), 14 January, 1994 (14.01.94), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	29,33
Y	JP 2002-278122 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 September, 2002 (27.09.02), Par. Nos. [0029], [0039], [0106]; Fig. 3 (Family: none)	30,31
Y	JP 11-258834 A (Xerox Corp.), 24 September, 1999 (24.09.99), Par. Nos. [0021] to [0033]; Fig. 2 & US 6201945 B1	32
Y	JP 2002-40756 A (Canon Inc.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	34

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００４２７３

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｇ０３Ｇ９／０８７　　Ｇ０３Ｇ５／０８
Ｇ０３Ｇ９／０９７　　Ｇ０３Ｇ１５／２０

B.　調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｇ０３Ｇ９／０８７　　Ｇ０３Ｇ５／０８
Ｇ０３Ｇ９／０９７　　Ｇ０３Ｇ１５／２０

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２００３年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２００３年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＣＡＰＬＵＳ（ＳＴＮ）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＷＯ　２００２／０５６１１６　Ａ１（株式会社リコー） ２００２．７．１８，［請求項１］－［請求項１４］，第６頁第４１－４２行目，第１３頁第２５－３５行目，第１８頁第１０－４０行目，表－２ ＆　ＵＳ　２００４００５３１５５　Ａ１	1,2,4-34
Ｙ	ＪＰ　２００２－３５１１２８　Ａ　（株式会社リコー） ２００２．１２．４，［００５８］ ＆　ＵＳ　２００３００３９９０９　Ａ１	1,5-9

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
２８．０６．２００４

国際調査報告の発送日
13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３３１０
淺野　美奈

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　６５２３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 11－72950 A （株式会社リコー） 1999．3．16，【0018】，【0032】， 【0035】 & US 6074795 A	1，5-7，10，11
Y	JP 6－123995 A （株式会社リコー） 1994．5．6，【請求項1】－【請求項2】， 【0017】，【0023】－【0025】，【0033】 （ファミリーなし）	14-26
Y	JP 5－107810 A （東洋紡績株式会社） 1993．4．30，【請求項1】，【0032】 （ファミリーなし）	22
Y	JP 6－3981 A （キヤノン株式会社） 1994．1．14，【請求項1】，【図1】 （ファミリーなし）	29，33
Y	JP 2002－278122 A （株式会社リコー） 2002．9．27，【0029】，【0039】， 【0106】，【図3】 （ファミリーなし）	30，31
Y	JP 11－258834 A （ゼロックスコーポレイション） 1999．9．24，【0021】－【0033】，【図2】 & US6201945 B1	32
Y	JP 2002－40756 A （キヤノン株式会社） 2002．2．6，全文 （ファミリーなし）	34