(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-286594
(P2007-286594A)
(43)公開日　平成19年11月1日(2007.11.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G03G 21/00	(2006.01)	G03G	21/00	2H005
G03G 9/08	(2006.01)	G03G	9/08	2H134
G03G 15/16	(2006.01)	G03G	15/16	2H200

審査請求 未請求　請求項の数 26　ＯＬ　（全 58 頁）

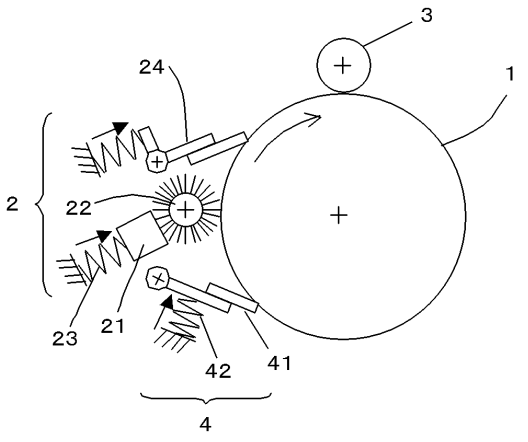
(21)出願番号　特願2007-6718(P2007-6718)
(22)出願日　平成19年1月16日(2007.1.16)
(31)優先権主張番号　特願2006-81126(P2006-81126)
(32)優先日　平成18年3月23日(2006.3.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　山下　昌秀
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　中井　洋志
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　由良　純
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】像担持体用保護剤及びその製造方法、並びに保護層形成装置、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジ

(57)【要約】
【課題】像担持体の表面を保護し、電子写真方式の画像形成に用いられる像担持体用保護剤、及び該保護剤からなる保護層を像担持体表面に形成する保護層形成装置、並びにこれらを用いる画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジの提供。
【解決手段】少なくとも、疎水性有機化合物、及び両親媒性有機化合物を含有することを特徴とする像担持体用保護剤である。該疎水性有機化合物が炭化水素ワックスであり、かつ該炭化水素ワックスがノルマルパラフィン、イソパラフィン、及びシクロパラフィンから選択される少なくとも１種である態様、両親媒性有機化合物が、非イオン系界面活性剤を含有する態様などが好ましい。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、疎水性有機化合物、及び両親媒性有機化合物を含有することを特徴とする像担持体用保護剤。
【請求項２】
疎水性有機化合物が炭化水素ワックスであり、かつ該炭化水素ワックスがノルマルパラフィン、イソパラフィン、及びシクロパラフィンから選択される少なくとも１種である請求項１に記載の像担持体用保護剤。
【請求項３】
疎水性有機化合物がノルマルパラフィンを含有する請求項１から２のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項４】
疎水性有機化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）が３５０～８５０である請求項１から３のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項５】
両親媒性有機化合物が、非イオン系界面活性剤を含有する請求項１から４のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項６】
非イオン系界面活性剤が、下記構造式（１）で表されるアルキルカルボン酸と、多価アルコール類とのエステル化物である請求項５に記載の像担持体用保護剤。
$C_nH_{2n+1}COOH$ ・・・構造式（１）
ただし、前記構造式（１）中、ｎは１５～３５の整数を示す。
【請求項７】
アルキルカルボン酸が、直鎖状アルキルカルボン酸である請求項６に記載の像担持体用保護剤。
【請求項８】
両親媒性有機化合物のＨＬＢ値が１．０～６．５である請求項１から７のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項９】
疎水性有機化合物（Ａ）と、両親媒性有機化合物（Ｂ）との混合質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が、１０／９０～９７／３である請求項１から８のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項１０】
疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物の合計含有量が、像担持体用保護剤の総質量の７５～１００質量％である請求項１から９のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項１１】
像担持体用保護剤が、５０～１３０℃の範囲に少なくとも１つの吸熱ピーク温度を有する請求項１から１０のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項１２】
像担持体用保護剤が４０～７０℃の範囲と、８０～１３０℃の範囲とに少なくとも１つずつの吸熱ピーク温度を有する請求項１から１１のいずれかに記載の像担持体用保護剤。
【請求項１３】
請求項１から１２のいずれかに記載の像担持体用保護剤を製造する方法であって、
溶融した像担持体用保護剤を金型内に注入し、該像担持体用保護剤の相転移温度以下の温度まで冷却した後、該像担持体用保護剤の相転移温度まで再加熱することを特徴とする像担持体用保護剤の製造方法。
【請求項１４】
像担持体と、該像担持体表面に請求項１から１２のいずれかに記載の像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成手段を有することを特徴とする保護層形成装置。
【請求項１５】

保護層形成手段が、像担持体用保護剤を押圧して保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材と、像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給部材と、供給された像担持体用保護剤を薄層化して保護層を形成する保護層形成部材とを有する請求項１４に記載の保護層形成装置。

【請求項１６】

像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、転写後の前記像担持体表面に請求項１から１２のいずれかに記載の像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項１７】

像担持体と、該像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、請求項１４から１５のいずれかに記載の保護層形成手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項１８】

転写手段より下流側かつ保護層形成手段より上流側に、像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する請求項１７に記載の画像形成装置。

【請求項１９】

像担持体は、最表面層が少なくとも熱硬化性樹脂を含有する請求項１７から１８のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項２０】

像担持体が、感光体及び中間転写体のいずれかである請求項１７から１９のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項２１】

静電潜像形成手段が、像担持体表面に接触乃至近接して配設された帯電器を有する請求項１７から２０のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項２２】

帯電器が、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加手段を有する請求項２１に記載の画像形成装置。

【請求項２３】

トナーの下記数式１で表される円形度ＳＲの平均値である平均円形度が、０．９３～１．００である請求項１７から２２のいずれかに記載の画像形成装置。

＜数式１＞

円形度ＳＲ＝（トナー粒子の投影面積と同じ面積の円の周囲長）／（トナー粒子の投影像の周囲長）

【請求項２４】

トナーの質量平均粒径（D_4）と個数平均粒径（D_1）との比（D_4／D_1）が１．００～１．４０である請求項１７から２３のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項２５】

像担持体と、請求項１４から１５のいずれかに記載の保護層形成手段とを少なくとも有してなり、画像形成装置本体と着脱可能であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項２６】

保護層形成手段より上流側に、像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する請求項２５に記載のプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、像担持体の表面を保護し、電子写真方式の画像形成に用いられる像担持体用

保護剤及び該像担持体用保護剤の製造方法、並びに該保護剤からなる保護層を像担持体表面に形成する保護層形成装置、画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【０００２】

従来より、電子写真方式による画像形成は、光導電性物質等を含有する感光層を有する像担持体上に静電荷による静電潜像を形成し、この静電潜像に帯電したトナーを付着させて可視像を形成している。この可視像は、紙等の記録媒体に転写後、熱、圧力、溶剤気体等によって記録媒体に定着されて、出力画像が得られる。

【０００３】

このような画像形成では、可視像化のためのトナーを帯電させる方法により、トナーとキャリアの攪拌及び混合による摩擦帯電を用いる二成分現像方式と、キャリアを用いずトナーへの電荷付与を行う一成分現像方式とに大別される。この一成分現像方式では、更に、現像ローラへのトナーの保持に磁気力を使用するか否かにより、磁性一成分現像方式、非磁性一成分現像方式に分類される。

【０００４】

これまで、高速性及び画像再現性を要求される複写機、又は複写機をベースとした複合機等では、トナーの帯電安定性、立上がり性、画像品質の長期的安定性等の要求から、二成分現像方式が多く採用されている。一方、省スペース性、低コスト化等の要求が大きい、小型のプリンタ、ファクシミリ等には、一成分現像方式が多く採用されている。

昨今、いずれの現像方式においても、出力画像のカラー化が進み、画像の高画質化や画像品質の安定化に対する要求は、これまでにも増して強くなっている。このような高画質化を図るため、トナーの平均粒径は小さくなり、その粒子形状は角張った部分がなくなり、トナーはより丸い形状になってきている。

【０００５】

また、電子写真方式の画像形成装置は、現像方式の違いによらず、一般的に、ドラム形状やベルト形状をした像担持体を回転させつつ一様に帯電し、レーザー光等により像担持体上に潜像パターンを形成し、該潜像パターンをトナーで可視像（トナー像）化して、記録媒体上に転写を行っている。そして、記録媒体へトナー像を転写した後の像担持体上には、転写されなかったトナー成分が残存する。これらの残存物が、そのまま帯電工程に搬送されると、像担持体の均等な帯電を阻害するため、通常は、転写工程を経た後に、像担持体上に残存するトナー等を、クリーニングブレード等のクリーニング手段にて除去し、像担持体表面を十分に清浄な状態とした上で、帯電が行われる。

【０００６】

このように像担持体表面は、帯電、現像、転写、クリーニング等の各工程で、さまざまな物理的ストレスや電気的ストレスを受け、使用時間を経るに伴って表面状態が変化する。これらのストレスのうちクリーニング工程での摩擦によるストレスは、像担持体を磨耗させ、擦過傷を発生させる。この課題を解消すべく、これまでにも像担持体とクリーニングブレードとの間での摩擦力を低減させるため、各種潤滑剤、潤滑成分の供給、潤滑膜の形成方法について、多くの提案がなされている。

【０００７】

例えば、特許文献１には、感光体やクリーニングブレードの寿命を延ばすため、感光体表面にステアリン酸亜鉛を主成分とする固体潤滑剤を供給して潤滑皮膜を形成することが提案されている。

また、特許文献２では、炭素数２０～７０の高級アルコールを含有する潤滑剤を供給する潤滑剤供給装置を用いることにより、ブレードニップ部先端に高級アルコールが不定形粒子として滞留し、また、適度な像担持体表面への濡れ性を有することから、潤滑性能が持続すると記載されている。

また、特許文献３では、特定のアルキレンビスアルキル酸アミド化合物の粉体を潤滑成分として使用することにより、クリーニングブレードが像担持体表面と当接する界面に粉

体が存在するため、円滑な潤滑作用が長期間にわたって保持できると記載されている。

【０００８】

しかしながら、上述したように、像担持体へのストレスは、クリーニング工程から受けるものばかりではなく、特に帯電工程における電気的ストレスは、像担持体表面の状態を大きく変化させる。このような電気的ストレスは、像担持体表面近傍で放電現象を伴う、接触帯電方式や近接帯電方式において顕著である。これらの帯電方式では、像担持体表面で多くの活性種や反応生成物が発生し、また、放電領域の大気中で発生した活性種や反応性生物の像担持体表面への吸着が多く生じる。

このため、前記特許文献１のようなステアリン酸亜鉛を用いた潤滑剤は、像担持体表面を比較的均等に覆い良好な潤滑性を与えるが、この潤滑層は繰り返し帯電工程を通過すると、ステアリン酸が分解し、遂には酸化亜鉛として像担持体表面や帯電部材表面に残存することがある。残存した酸化亜鉛は吸湿性を持ち、大気中の水分吸着によって抵抗が低下するため、高湿環境下で、像担持体上の静電荷が保持できなくなり、静電潜像が不明瞭化して、画像欠陥が生じる、いわゆるボケ画像が発生することがある。

【０００９】

また、前記特許文献２の高級アルコールによる潤滑剤では、像担持体表面に濡れやすく潤滑剤としての効果は期待できるが、像担持体上に吸着した高級アルコール分子、一分子当りの占める吸着占有面積が広くなりがちであり、像担持体の単位面積あたりに吸着する分子の密度（単位面積当りの吸着分子重量）が小さいため、上述の電気的ストレスが保護層を容易に貫いてしまい、像担持体を十分に保護する効果が得られにくい。

【００１０】

また、前記特許文献３のように分子中に窒素原子を含む構成の潤滑剤では、潤滑剤自体が上述の電気的ストレスを受けた場合に、分解生成物として窒素酸化物やアンモニウム含有化合物に類するイオン解離性の化合物を生成し、潤滑層内に取り込まれてしまい、高湿度下で潤滑層が低抵抗し、画像ボケを発生させることがある。

【００１１】

また、画像形成装置及び該画像形成装置に使用する部材の長寿命化は、ランニングコストの低減、廃棄物の低減による地球環境保護の観点から、市場での関心が高い。例えば像担持体の長寿命化を図るため、架橋構造を有する特定の表面層を像担持体表面に設け、機械的な耐久性を向上させることが試みられている（特許文献４参照）。

しかし、上述したように、像担持体の潤滑層中に低抵抗物質が取り込まれると、低抵抗物質を取り除くには、例えばクリーニング機構により潤滑層ごと掻き落とす必要があるが、潤滑層自身の滑りやすさのために、除去には大きな力が必要となるばかりでなく、除去の際に像担持体に対して大きな機械的ストレスをかけることとなり、たとえ前記特許文献４のような架橋構造を有する特定の表面層を像担持体表面に設けても、これまで以上に像担持体を長寿命化するには至っていない。

【００１２】

近時、画像品質の向上や製造エネルギーの削減のため、重合法により製造された重合法トナーが上市されている。このような重合法トナーは、粉砕法で製造された粉砕法トナーと比較して、角張った部分が少なく、平均粒子径が小さく揃っているという、優れた特徴を有している。しかし、ゴム製のクリーニングブレード等のクリーニング部材のエッジ部を像担持体表面に圧接して、像担持体表面のクリーニングを行う方式では、重合法トナーの形状と粒径の影響により、トナーをエッジ部分で堰き止め難くなり、残存トナー成分のクリーニング不良を起こしやすいという問題がある。

【００１３】

このようなトナーのクリーニング不良を改善できるクリーニング装置として、例えば、特許文献５には、トナーの体積平均粒径Ｄと平均円形度Ｓを用いて、所定の条件を満たす圧接力を設定する画像形成装置が提案されている。この提案によれば、カウンタータイプのクリーニングブレードにて、圧接力ｆを大きくした場合、クリーニングブレードの鳴きやメクレ等の不具合が生じるため、経験的な値として、上限値を設定する必要があると記

載されている。
また、特許文献６には、よりトナー平均粒子径が小さく、より球形に近いトナーをクリーニングするためにトナーと像担持体間の摩擦係数、トナーとブレード間の摩擦係数、トナーと像担持体の付着力、トナーがブレードから受ける力、及びブレードと像担持体間で形成する角度（クリーニング角度）の関係をそれぞれ規定したクリーニング装置が提案されている。
前記特許文献５及び特許文献６では、重合法トナーに代表される球形トナーのクリーニングにおいて、クリーニング機構での像担持体へのストレスを低減しつつ、トナーのクリーニング性を改善するための提案はなされているが、像担持体への電気的ストレスを考慮した長寿命化については開示も示唆もされていない。
【００１４】
したがって像担持体表面を帯電工程における電気的ストレスから保護することは、像担持体や帯電部材の長寿命化や画像品質の安定化に対して、極めて重要な課題であるにもかかわらず、これまで十分な検討がなされておらず、未解決の課題として残されているのが現状である。
【００１５】
【特許文献１】特公昭５１－２２３８０号公報
【特許文献２】特開２００５－２７４７３７号公報
【特許文献３】特開２００２－９７４８３号公報
【特許文献４】特開２００４－３０２４５１号公報
【特許文献５】特開２０００－３３０４４１号公報
【特許文献６】特開２００５－９９１２５号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１６】
本発明は、従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、帯電等による電気ストレス及びリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護し、かつ電気的ストレスによって劣化した保護剤が画像の品質や周辺部材へ影響を与えにくい像担持体用保護剤及び該像担持体用保護剤の製造方法、並びに該保護剤を用いた保護層形成装置、これらを用いて良好な画質を安定に形成することができる画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１７】
前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、
＜１＞　少なくとも、疎水性有機化合物、及び両親媒性有機化合物を含有することを特徴とする像担持体用保護剤である。
＜２＞　疎水性有機化合物が炭化水素ワックスであり、かつ該炭化水素ワックスがノルマルパラフィン、イソパラフィン、及びシクロパラフィンから選択される少なくとも１種である前記＜１＞に記載の像担持体用保護剤である。
＜３＞　疎水性有機化合物がノルマルパラフィンを含有する前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。
＜４＞　疎水性有機化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）が３５０～８５０である前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。
＜５＞　両親媒性有機化合物が、非イオン系界面活性剤を含有する前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。
＜６＞　非イオン系界面活性剤が下記構造式（１）で表されるアルキルカルボン酸と、多価アルコール類とのエステル化物である前記＜５＞に記載の像担持体用保護剤である。

$C_nH_{2n+1}COOH$　・・・構造式（１）

ただし、前記構造式（１）中、ｎは１５～３５の整数を示す。

＜７＞　アルキルカルボン酸が、直鎖状アルキルカルボン酸である前記＜６＞に記載の像担持体用保護剤である。

＜８＞　両親媒性有機化合物のＨＬＢ値が１．０～６．５である前記＜１＞から＜７＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。

＜９＞　疎水性有機化合物（Ａ）と、両親媒性有機化合物（Ｂ）との混合質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が、１０／９０～９７／３である前記＜１＞から＜８＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。

＜１０＞　疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物の合計含有量が、像担持体用保護剤の総質量の７５～１００質量％である前記＜１＞から＜９＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。

＜１１＞　像担持体用保護剤が、５０～１３０℃の範囲に少なくとも１つの吸熱ピーク温度を有する前記＜１＞から＜１０＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。

＜１２＞　像担持体用保護剤が４０～７０℃の範囲と、８０～１３０℃の範囲とに少なくとも１つずつの吸熱ピーク温度を有する前記＜１＞から＜１１＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤である。

＜１３＞　前記＜１＞から＜１２＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤を製造する方法であって、

溶融した像担持体用保護剤を金型内に注入し、該像担持体用保護剤の相転移温度以下の温度まで冷却した後、該像担持体用保護剤の相転移温度まで再加熱することを特徴とする像担持体用保護剤の製造方法である。

＜１４＞　像担持体と、該像担持体表面に前記＜１＞から＜１２＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成手段を有することを特徴とする保護層形成装置である。

＜１５＞　保護層形成手段が、像担持体用保護剤を押圧して保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材と、像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給部材と、供給された像担持体用保護剤を薄層化して保護層を形成する保護層形成部材とを有する前記＜１４＞に記載の保護層形成装置である。

＜１６＞　像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、転写後の前記像担持体表面に前記＜１＞から＜１２＞のいずれかに記載の像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含むことを特徴とする画像形成方法である。

＜１７＞　像担持体と、該像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記＜１４＞から＜１５＞のいずれかに記載の保護層形成手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段とを少なくとも有することを特徴とする画像形成装置である。

＜１８＞　転写手段より下流側かつ保護層形成手段より上流側に、像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する前記＜１７＞に記載の画像形成装置である。

＜１９＞　像担持体は、最表面層が少なくとも熱硬化性樹脂を含有する前記＜１７＞から＜１８＞のいずれかに記載の画像形成装置である。

＜２０＞　像担持体が、感光体及び中間転写体のいずれかである前記＜１７＞から＜１９＞のいずれかに記載の画像形成装置である。

＜２１＞　静電潜像形成手段が、像担持体表面に接触乃至近接して配設された帯電器を有する前記＜１７＞から＜２０＞のいずれかに記載の画像形成装置である。

＜２２＞　帯電器が、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加手段を有する前記＜２１＞に記載の画像形成装置である。

＜２３＞　トナーの下記数式１で表される円形度ＳＲの平均値である平均円形度が、０．９３～１．００である前記＜１７＞から＜２２＞のいずれかに記載の画像形成装置であ

る。
＜数式１＞
　円形度ＳＲ＝（トナー粒子の投影面積と同じ面積の円の周囲長）／（トナー粒子の投影像の周囲長）
＜２４＞　トナーの質量平均粒径（D_4）と個数平均粒径（D_1）との比（D_4／D_1）が１．００～１．４０である前記＜１７＞から＜２３＞のいずれかに記載の画像形成装置である。
＜２５＞　像担持体と、前記＜１４＞から＜１５＞のいずれかに記載の保護層形成手段とを少なくとも有してなり、画像形成装置本体と着脱可能であることを特徴とするプロセスカートリッジである。
＜２６＞　保護層形成手段より上流側に、像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する前記＜２５＞に記載のプロセスカートリッジである。
＜２７＞　像担持体は、最表面層が少なくとも熱硬化性樹脂を含有する前記＜２５＞から＜２６＞のいずれかに記載のプロセスカートリッジである。
＜２８＞　像担持体表面に接触乃至近接して配設された帯電器を有する前記＜２５＞から＜２７＞のいずれかに記載のプロセスカートリッジである。
＜２９＞　トナーの下記数式１で表される円形度ＳＲの平均値である平均円形度が、０．９３～１．００である前記＜２６＞から＜２８＞のいずれかに記載のプロセスカートリッジである。
＜数式１＞
　円形度ＳＲ＝（トナー粒子の投影面積と同じ面積の円の周囲長）／（トナー粒子の投影像の周囲長）
＜３０＞　トナーの質量平均粒径（D_4）と個数平均粒径（D_1）との比（D_4／D_1）が１．００～１．４０である前記＜２６＞から＜２９＞のいずれかに記載のプロセスカートリッジである。
【００１８】
本発明の像担持体用保護剤は、少なくとも、疎水性有機化合物、及び両親媒性有機化合物を含有する。
ここで、前記像担持体用保護剤は、以下のような機構で、良好な保護層を形成しているものと考えられる。
画像形成装置中の画像形成過程で、像担持体表面は、帯電工程や転写工程での電気的ストレスにより、分子鎖の切断、大気中の酸素による酸化、及び水蒸気の付着を受けて親水化が促進される。
このように部分的に親水化した像担持体表面に対して、本発明の像担持体用保護剤が接触して塗布されると、その成分である両親媒性有機化合物は、一分子中に親水性を示す構造と親油性（疎水性）を示す構造の両方を有しているため、分子内の親水性部位で像担持体表面の親水部に吸着し、かつ吸着後の当該箇所を疎水化させる。
更に、この吸着した両親媒性有機化合物の疎水性構造部分と、疎水性有機化合物が、分子間力等に起因する分子間相互作用により複合化しつつ均質な保護層が形成されると考えられる。
【００１９】
このようにして像担持体表面に形成された保護層は、疎水性の部位を最表面近傍に向けているため、像担持体表面近傍の大気中に多くの親水性の物質が含まれていても、これらを吸着しにくく、例えば湿度が高い使用状態でも、像担持体表面の抵抗を低下させることがなく、静電潜像電荷の散逸を防ぐことができる。また、像担持体表面に保護層が形成された後には、帯電工程及び転写工程の電気的ストレスは、保護層を形成している像担持体用保護剤に対して加えられるため、保護剤の分子鎖が切断、酸化、親水化といった作用を受けることとなる。これにより、保護剤は部分的に分解されるが、像担持体への電気的ストレスは激減し、上述の像担持体の劣化が抑制されるため、極めて長期間に渉る像担持体の使用を可能にするものである。

【００２０】
また、電気的ストレスにより劣化した保護剤成分は、親水性を示すようになるが、保護層中に余剰に存在する両親媒性有機化合物の親水性部分に取り囲まれ、像担持体表面に形成された保護層中で逆ミセル状態を形成して、やはり周辺の湿度による影響を受けなくなる。更に、これらの逆ミセルは、疎水性有機化合物との分子間相互作用によって、像担持体用保護層中に存在し、親水性となった劣化物が他の部材に対して強固に吸着することを阻害する。従って、これらの劣化物を取り込んだ保護剤成分は、例えばクリーニング機構によって、容易に画像形成過程の系外へ排出させることができ、像担持体表面の保護層を常にリフレッシュされた状態で維持することができる。

【００２１】
また、保護剤分子の末端部分の結合が切断されて劣化した場合には、末端部分は低分子量となるため、帯電領域のエネルギー等によって気化し、その大部分は気流によって画像形成系外に排出される。気化した劣化保護剤成分のうち、比較的分子量が大きめで、周辺部材の温度で凝縮するものは、帯電部材等へ付着又は吸着することがあるが、これらの低分子量成分は、引き続き行われる帯電過程で容易に分解され、他の低分子量成分と同様に、画像形成系外へ排出されるため、周辺部材への経時的な蓄積は、ほとんど発生しない。従って、例えば、金属元素を含む潤滑剤成分等が分解、酸化して、金属酸化物となり、帯電部材に蓄積して汚染し、高抵抗化するような不具合は、本発明の像担持体用保護剤の使用により、解消することができる。

【００２２】
本発明の像担持体用保護剤の製造方法は、本発明の前記像担持体用保護剤を製造する方法であって、
溶融した像担持体用保護剤を金型内に注入し、該像担持体用保護剤の相転移温度以下の温度まで冷却した後、該像担持体用保護剤の相転移温度まで再加熱する。本発明の像担持体用保護剤の製造方法においては、溶融成形工程で像担持体用保護剤の相転移温度以下の温度まで冷却した後、該像担持体用保護剤の相転移温度まで再加熱することにより、本発明の前記像担持体用保護剤を内部歪みのない状態で効率良く製造することができる。

【００２３】
本発明の保護層形成装置は、像担持体と、該像担持体表面に本発明の前記像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成手段を有する。本発明の前記像担持体用保護剤は、比較的軟質であり塑性変形しやすいものが多い。従って、塊状の像担持体用保護剤を直接像担持体表面へ押し付けて保護層を形成させようとした場合、供給が過剰になり保護層形成効率が良くないばかりでなく、保護層が多層化し静電潜像を形成する際等の露光工程で光の透過を阻害する要因となることがあるため、使用できる像担持体用保護剤の種類が制限されることとなる。これに対して保護層形成装置を上記のように構成し、像担持体用保護剤と像担持体の間に供給部材を介させることにより、軟質な像担持体用保護剤を用いた場合であっても、像担持体表面へ均等に供給することができる。

【００２４】
本発明の画像形成装置は、前記像担持体用保護剤を有する本発明の保護層形成手段を有しているので、像担持体を極めて長期間交換することなく使用し続けることができる。特に、前記像担持体が最表面層に熱硬化性樹脂を含む場合には、電気的ストレスによる像担持体の劣化を像担持体用保護剤で防止することにより、熱硬化性樹脂を含む像担持体の機械的ストレスに対する耐久性を長期間に亘って持続的に発現させることが可能となる。これにより、像担持体は実質無交換で使用できるレベルまで耐久性を引き上げることが可能となる。
また、前記像担持体表面に接触又は近接して配設された帯電装置では、放電領域が像担持体のごく近傍に存在するため電気的ストレスが大きくなりがちであるが、像担持体保護層を形成した本発明の画像形成装置であれば、像担持体を電気的ストレスに曝すことなく使用できる。
更に、本発明の像担持体保護成分は金属成分を実質的に含んでいないため、接触又は近

接して配設された帯電装置を、金属酸化物等で汚染することなく、帯電装置の耐久性も向上させることができる。

また、像担持体の表面は形成された保護層の効果により、表面状態の変化を極めて小さくできるため、クリーニングの良否が像担持体の状態変化に対して敏感に変動してしまうような、平均円形度が大きなトナーや平均粒径が小さなトナーであっても、長期間に亘って安定したクリーニングを行うことができる。

【００２５】

本発明のプロセスカートリッジは、前記像担持体用保護剤を有する本発明の保護層形成手段を有しているので、該プロセスカートリッジの交換間隔を極めて長く設定することが可能となるため、ランニングコストが低減され、廃棄物量も大幅に削減できる。特に、前記像担持体が最表面層に熱硬化性樹脂を含む場合には、電気的ストレスによる像担持体の劣化を像担持体用保護剤で防止することにより、熱硬化性樹脂を含む像担持体の機械的ストレスに対する耐久性を長期間に渉り持続的に発現させることが可能となる。

また、本発明の像担持体用保護剤は金属成分を実質的に含んでいないため、接触又は近接して配設された帯電部材を、金属酸化物等で汚染することなく、帯電装置の経時変化を小さくすることができる。このため、像担持体や帯電部材等のプロセスカートリッジ構成部品の再使用も容易となり、更なる廃棄物量の削減も可能となる。

【発明の効果】

【００２６】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、帯電等による電気ストレス及びリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護し、かつ電気的ストレスによって劣化した保護剤が画像の品質や周辺部材へ影響を与えにくい像担持体用保護剤、及び該保護剤を用いた保護層形成装置、並びにこれらを用いて、良好な画質を安定して得ることができる画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２７】

（像担持体用保護剤）

本発明の像担持体用保護剤は、少なくとも、疎水性有機化合物、及び両親媒性有機化合物を含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【００２８】

＜疎水性有機化合物＞

前記疎水性有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、両親媒性有機化合物中の親油性（疎水性）部分のみと親和しやすいものが好適であり、例えば、脂肪族飽和炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素、脂環式飽和炭化水素、脂環式不飽和炭化水素や芳香族炭化水素に分類される炭化水素ワックス；ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリパーフルオロアルキルエーテル（ＰＦＡ）、パーフルオロエチレン－パーフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、ポリビニリデンフルオリド（ＰＶｄＦ）、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）等のフッ素系樹脂やフッ素系ワックス類；ポリメチルシリコーン、ポリメチルフェニルシリコーン等のシリコーン樹脂やシリコーン系ワックス類などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、分子内の結合が、反応性が低く安定した飽和結合のみからなる、脂肪族飽和炭化水素、脂環式飽和炭化水素が好ましく、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、シクロパラフィンが、付加反応が生じ難く化学的に安定であり、実使用の大気中で酸化反応を生じにくいため、経時安定性の面でより好ましく、ノルマルパラフィンが特に好ましい。

前記疎水性有機化合物としてノルマルパラフィンを用いることにより、両親媒性の有機化合物中の親油性部位と緩やかな相互作用が行われ、像担持体保面に形成した保護層を常にリフレッシュしつつ使用することができ、保護層内に逆ミセルの状態で存在する劣化物

の除去性が確実なものとなるため、特に好ましい。

【００２９】

前記疎水性有機化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は３５０～８５０が好ましく、４００～８００がより好ましい。前記疎水性有機化合物の重量平均分子量が小さすぎると、像担持体表面に形成された保護層は電気的ストレスに曝され、劣化するため、十分な保護効果が発現しなくなることがある。一方、前記疎水性有機化合物の重量平均分子量が大きすぎると、保護層形成時に十分な延展性が得られず、像担持体上に保護剤成分が粉粒体となって付着し被覆層を形成しないことがある。このような状態では、疎水性有機化合物の像担持体保護への寄与は小さく、像担持体の保護は、表面に吸着した両親媒性有機化合物に負うところとなる。

【００３０】

＜両親媒性有機化合物＞

前記両親媒性の有機化合物としては、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３１】

前記陰イオン系界面活性剤としては、例えば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、アルカンスルホン酸塩、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、リン酸アルキル塩、長鎖脂肪酸塩、α－スルホ脂肪酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩等の、疎水性部位の末端に陰イオン（アニオン）を有し、これと、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属イオン、アルミニウム、亜鉛等の金属イオン、アンモニウムイオン等が結合した化合物などが挙げられる。

前記陽イオン系界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキル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等の、疎水性部位の末端に陽イオン（カチオン）を有し、これと、塩素、フッ素、臭素等や、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、チオ硫酸イオン、炭酸イオン、水酸イオン等が結合した化合物などが挙げられる。

前記両イオン系界面活性剤としては、例えばジメチルアルキルアミンオキシド、Ｎ－アルキルベタイン、イミダゾリン誘導体、アルキルアミノ酸などが挙げられる。

前記非イオン系界面活性剤としては、例えば長鎖アルキルアルコール、アルキルポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルポリグルコキシド、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物等が挙げられる。また、ラウリン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等の長鎖アルキルカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エリスリトール、ヘキシトール等の多価アルコール、又はこれらの部分無水物とのエステル化合物も好ましい形態として挙げられる。

【００３２】

前記両親媒性の有機化合物としては、上述したように、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、又はこれらの複合物などに類別されるが、本発明の像担持体用保護剤は、上述のように像担持体上に保護層を形成し、像形成工程を経るため、像担持体の電気的な特性に対して悪影響を与えないようにする必要がある点から、非イオン界面活性剤が特に好ましい。

前記両親媒性有機化合物として非イオン系界面活性剤を用いることにより、界面活性剤自身がイオン解離することがなくなるため、使用環境、特に湿度が、大幅に変動した場合にも、気中放電などによる電荷のリークを抑制することができ、画像品質を高度に維持することができる。

【００３３】

前記非イオン系界面活性剤としては、下記構造式（１）で表されるアルキルカルボン酸

と、多価アルコール類とのエステル化物が好適である。このような非イオン系界面活性剤を用いることにより、疎水性有機化合物との溶融状態での相溶状態、固化した後の分散や部分固溶の状態を、安定して形成することができるため、製造品質を容易に均等にすることが可能となる。

$C_nH_{2n+1}COOH$ ・・・ 構造式（１）

ただし、前記構造式（１）中、ｎは１５～３５の整数を示し、１６～２５が好ましい。

前記ｎ（炭素数）が１５未満であると、十分な疎水性が発現されず、特に、高温高湿環境下で潜像電荷のリークに伴う画像のボケ、乱れとなることがあり、ｎが３５を超えると、材料の結晶性が高くなりがちであり、像担持体用保護剤を成型する際に部分的に結晶化が進むことがあり、密度均一性が損なわれ、均一塗布が困難となり、塗布ムラが発生し、画像ムラとなることがある。

【００３４】

前記構造式（１）で表されるアルキルカルボン酸としては、例えばノルマルパルチミン酸（ｎ＝１５）、ノルマルマーガリン酸（ｎ＝１６）、ノルマルステアリン酸（ｎ＝１７）、ノルマルアラキジン酸（ｎ＝１９）、ノルマルベヘン酸（ｎ＝２１）、ノルマルリグノセリン酸（ｎ＝２３）、ノルマルセロチン酸（ｎ＝２５）、ノルマルモンタン酸（ｎ＝２７）、ノルマルメリシン酸（ｎ＝２９）、イソステアリン酸（ｎ＝１７）、又はこれらの置換物などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３５】

前記構造式（１）で表されるアルキルカルボン酸として直鎖状アルキルカルボン酸を用いることにより、両親媒性有機化合物が吸着した像担持体表面で、両親媒性有機化合物の疎水性部分が配列しやすくなり、担持体表面への吸着密度が特に高くなるため、好ましい態様となる。

前記アルキルカルボン酸のエステル化物１分子中のアルキルカルボン酸部位の数は疎水性を示し、その数が多い方が気中放電により発生した解離性物質が像担持体表面に吸着するのを防ぎ、かつ帯電領域での像担持体表面への電気的ストレスを小さくするためには有効である。しかしながら、アルキルカルボン酸エステルの占める割合が多くなりすぎると、親水性を示す多価アルコール類の部分が覆い隠されてしまい、像担持体の表面状態によっては十分な吸着性能が発現しないことがある。

したがって、前記両親媒性有機化合物の１分子当りの平均エステル結合数は１～３個であることが好ましい。これら両親媒性有機化合物の１分子当りの平均エステル結合数は、異なるエステル結合数を持つ複数の両親媒性有機化合物から１種以上を選択し、混合して調整することもできる。

【００３６】

前記アルキルカルボン酸のエステル化物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばモノステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、モノパルチミン酸グリセリル、ジラウリン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、ジパルチミン酸グリセリル、トリパルチミン酸グリセリル、ジミリスチン酸グリセリル、トリミスチン酸グリセリル、パルチミン酸ステアリン酸グリセリル、モノアラキジン酸グリセリル、ジアラキジン酸グリセリル、モノベヘン酸グリセリル、ステアリン酸ベヘン酸グリセリル、セロチン酸ステアリン酸グリセリル、モノモンタン酸グリセリル、モノメリシン酸グリセリル等のアルキルカルボン酸グリセリル又はその置換物；モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノパルチミン酸ソルビタン、ジパルチミン酸ソルビタン、トリパルチミン酸ソルビタン、ジミリスチン酸ソルビタン、トリミスチン酸ソルビタン、パルチミン酸ステアリン酸ソルビタン、モノアラキジン酸ソルビタン、ジアラキジン酸ソルビタン、モノベヘン酸ソルビタン、ステアリン酸ベヘン酸ソルビタン、セロチン酸ステアリン酸ソルビタン、モノモンタン酸ソルビタン、モノメリシン酸ソルビタン等のアルキルカルボン酸ソルビタン又はこれらの置換物などが挙げられる。

【００３７】

なお、前記アルキルカルボン酸のエステル化物としては、上記以外にも不飽和脂肪族カルボン酸を用いたものもあるが、これらは、不飽和結合部分が大気中で自然酸化して、変質や発熱することがあり、好ましくない。

また、途中で分岐した構造を持つアルキルカルボン酸の場合、像担持体表面に保護剤が吸着した際、アルキル鎖の立体障壁のため吸着密度が十分に大きく取れない場合がある。よって、前記アルキルカルボン酸は、直鎖状アルキルカルボン酸であることが好ましい。

【００３８】

前記両親媒性有機化合物は、像担持体表面への吸着と保護剤劣化成分の取り込みによる表面疎水化機能を併せ持つことが重要である。電気的ストレスを受けて劣化した像担持体用保護剤と共に、周辺の両親媒性有機化合物が逆ミセルに類する形態をとるには、そのＨＬＢ値の設定が重要であり、該ＨＬＢ値は１．０～６．５が好ましい。この範囲とすることにより、湿度に対してより良好な安定状態にすることができるため好ましい。

ここで、前記ＨＬＢ値は、界面活性剤の水と油（水に不溶性の有機化合物）への親和性の程度を表す値であり、その値が大きいほど水への親和性が高くなる。前記ＨＬＢ値は、下記の川上の式により算出することができる。

ＨＬＢ＝７＋１１．７×ｌｏｇ（Ｍｗ／Ｍｏ）

ただし、Ｍｗは親水性部分の分子量を表す。Ｍｏは親油基の分子量を表す。ｌｏｇは常用対数を表す。

【００３９】

本発明においては、電気的ストレスからの像担持体の保護性及び保護層の維持性に対しては、前記疎水性有機化合物（Ａ）と、両親媒性有機化合物（Ｂ）との混合質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕は１０／９０～９７／３とすることが好ましく、２０／８０～９０／１０とすることがより好ましい。この範囲において、帯電部材汚染の抑制や、保護効果が十分に発現される。

前記疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物の合計含有量は、像担持体用保護剤の総質量の７５～１００質量％が好ましく、８５～１００質量％がより好ましい。この範囲において、帯電部材汚染の抑制や、保護効果が十分に発現される。前記合計含有量が７５質量％未満であると、疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物以外の成分が、像担持体表面の保護層中でクラスター状の大きな領域を占めることがあり、均質な保護層が形成できなくなることがある。このような状態では、像担持体用保護剤成分の不均質さに伴う保護性能の不均一さが生じ、局所的な像担持体の劣化が発生して使用期限が制限されてしまうことがある。

なお、本発明の像担持体用保護剤には、保護剤消費量をコントロールすることや、保護剤の加工性を改善することなどを目的として、充填剤類を併用しても構わない。

【００４０】

前記像担持体用保護剤は画像形成装置中に配設された像担持体近傍で使用されるため、連続使用の元では、駆動系などの熱源から発生する熱のため、室温より高い温度雰囲気下に曝されることが多い。よって、使用中に像担持体用保護剤の形状を維持するには、ある程度の温度までは、保護剤組成物の溶融などの相変化を生じないようにする必要がある。

また同時に、電気的ストレスから像担持体表面を確実に保護するためには、像担持体用保護剤は像担持体表面で延展し、保護層を形成することが好ましく、このような形態をとるには、保護剤組成物の分子間相互作用力が高すぎない方が好ましい。

分子間相互作用力が大きいと、一旦確定した相内構造を変化させるには大きなエネルギーが必要となるため、示差熱分析計などによって測定される吸熱ピーク発生温度は高くなる。よって、前記像担持体用保護剤の形状を維持しつつ、保護層形成時の延展性を確保するため、前記像担持体用保護剤は、５０～１３０℃の範囲、好ましくは５０～１２０℃の範囲に少なくとも１つの吸熱ピーク温度を有することが好ましい。

【００４１】

また、前記像担持体用保護剤中で、疎水性有機化合物と両親媒性有機化合物とが完全固溶状態になっていると、像担持体用保護剤の劣化成分が両親媒性有機化合物中へ、取り込

まれ難くなることあるため、疎水性有機化合物と両親媒性有機化合物は、一方が他方に分散した状態又は部分固溶した状態であることが好ましい。このような状態は、疎水性有機化合物と両親媒性の有機化合物の吸熱ピーク温度の差を大きく取り、固化する温度に差を設けることにより、制御性良く実現することができるため、前記像担持体用保護剤は、４０～７０℃の範囲と、８０℃～１３０℃の範囲とに、少なくとも１つずつの吸熱ピーク温度を有することが好ましい。

【００４２】

ここで、前記吸熱ピーク温度とは、示差熱分析計を用いた、昇温時の示差熱プロフィールにおける、吸熱ピーク位置の温度を指す。

【００４３】

（像担持体用保護剤の製造方法）

本発明の像担持体用保護剤の製造方法は、本発明の前記像担持体用保護剤を製造する方法であって、一定の形状（例えば角柱状、円柱状）に成形するための固体物質の成形方法として公知の方法を用いることができ、例えば、溶融成形法、粉末成形法、熱プレス成形法、冷間等方圧プレス法（ＣＩＰ）、熱間等方圧プレス法（ＨＩＰ）などが挙げられる。これらの中でも、溶融成形法が特に好ましい。

【００４４】

前記溶融成形法は、像担持体用保護剤をその溶融温度以上に加熱し、溶融した本発明の像担持体用保護剤を所定形状の金型内に所定量を注ぎ込み、必要に応じて融点以上の温度で一定時間維持後、放冷又は除冷することにより冷却し、成形体を得ることができる。この場合、成形体の内部歪みを除去するため、冷却の途中で、本発明の像担持体用保護剤の相転移温度以下の温度まで冷却が進んだ後、再度、該像担持体用保護剤の相転移温度以上の温度まで緩やかに再加熱する。

次に、室温近傍の温度まで冷却した後、成形体を金型から外し、像担持体用保護剤の成型体が得られる。その後、切削加工等により、像担持体用保護剤の形状を整えてもよい。

【００４５】

ここで、前記像担持体用保護剤の相転移温度における「相転移」とは、構造相転移のことであり、物質の持つ構造（その構造の状態：相）が、外的条件によって他の構造へ変わる（転移する）ことを意味する。

前記構造相転移を引き起こす外的条件としては、温度、圧力、磁場、電場などがあり、ここでは、特に熱により前記像担持体用保護剤の構造相転移が生じる温度を、相転移温度としている。前記構造相転移には、気相、液相、固相間の相転移だけではなく、固相内で、結晶が対称性の異なる構造に変化する場合や、結晶質の固相が非晶質の固相に変化する場合やその逆などについても含まれる。

全気相転移が生じる温度の近傍では、吸発熱や比熱の変化等が生じるため、示差熱分析計による示差熱プロフィールのオンセット温度（補外開始温度）や、プロフィールの傾きの変化（温度による一次微分のプロフィール）を取ることにより、相転移温度を測定することができる。

前記像担持体用保護剤の相転移温度は、例えば、３５～９０℃が好ましく、４５～７０℃がより好ましい。

【００４６】

前記金型（型枠）としては、熱伝導性の良さ、寸法精度の良さから鋼材、ステンレス、アルミニウム等の金属製金型が好ましい。また、金型内壁面には、離型性を良くするために、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の離型剤をコーティングすることが好ましい。

【００４７】

（保護層形成装置）

本発明の保護層形成装置は、像担持体と、該像担持体表面に本発明の前記像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【００４８】

前記保護層形成手段は、像担持体用保護剤を押圧して保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材と、像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給部材と、供給された像担持体用保護剤を薄層化して保護層を形成する保護層形成部材とを有してなり、更に必要に応じてその他の構成を有してなる。

また、前記保護層形成装置が前記保護層形成部材を有する場合には、該保護層形成部材はクリーニング部材を兼ねてもよいが、より確実に保護層を形成するには、予めクリーニング部材により像担持体上のトナーを主成分とする残存物を除去し、残存物が保護層内に混入しないようにすることが好ましい。

【００４９】

ここで、図１は、本発明の保護層形成装置の一例を示す概略図である。

像担持体である感光体ドラム１に対向して配設された保護層形成装置２は、本発明の像担持体用保護剤２１、保護剤供給部材２２、押圧力付与部材２３、保護層形成部材２４等から主に構成される。

【００５０】

本発明の像担持体用保護剤２１は、押圧力付与部材２３からの押圧力により、例えばブラシ状の保護剤供給部材２２へ接する。保護剤供給部材２２は像担持体１と線速差をもって回転して摺擦し、この際に、保護剤供給部材表面に保持された像担持体用保護剤を像担持体表面に供給する。

像担持体表面に供給された像担持体用保護剤は、物質種の選択によっては供給時に十分な保護層にならない場合があるため、より均一な保護層を形成するために、例えばブレード状の部材を持つ保護層形成部材により薄層化されて保護層となる。

【００５１】

前記保護層が形成された像担持体は、例えば、図示しない高電圧電源により直流電圧もしくはこれに交流電圧を重畳させた電圧を印加した帯電ローラ３を、接触乃至近接させて、微小空隙での放電による像担持体の帯電が行われる。この際、保護層の一部は電気的ストレスにより分解や酸化が生じ、また、保護層表面への気中放電生成物の付着が生じる。このような分解生成物、酸化物、又は気中放電生成物は、一般に親水性であるか、もしくは親水性基を含んでいる。

本発明の像担持体用保護剤は、その組成物として、一分子内に親水性の部分と疎水性の部分を有する両親媒性有機化合物と、疎水性有機化合物とを併せ含んでいる。よって、像担持体表面が電気的ストレスにより親水性となった部分には、両親媒性の有機化合物が吸着することにより、表面を疎水化させると共に、周辺の疎水性有機化合物の存在により、電気的ストレスを像担持体表面へ、直接負荷させることが防止される。代わりに、像担持体保護剤の一部は、電気的ストレス曝され劣化し、部分的に親水性となるが、余剰に存在する、適度なＨＬＢ値を持つ両親媒性有機化合物と共に逆ミセルに類する形態となって、疎水性有機化合物中に分散するため、保護層による像担持体の保護効果と劣化した像担持体用保護剤の除去性を両立させることが可能となる。

【００５２】

なお、劣化した像担持体用保護剤は、通常のクリーニング機構により、像担持体に残存したトナー等の成分と共にクリーニング機構により除去される。このようなクリーニング機構は、上述の保護層形成部材と兼用にしてもよいが、像担持体表面残存物を除去する機能と、保護層を形成する機能とは、適切な部材の摺擦状態が異なることがあるため、機能を分離し、図１に示すように像担持体用保護剤供給部より上流側に、クリーニング部材４１、クリーニング押圧機構４２等からなるクリーニング機構４を設けることが好ましい。

【００５３】

前記保護層形成部材に用いるブレードの材料としては、特に制限はなく、クリーニングブレード用材料として公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えばウレタンゴム、ヒドリンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらブレードは、像担持体との接点部分を低摩擦係数材料で、コーティングや含浸処理してもよい。また、弾

性体の硬度を調整するために、有機フィラー、無機フィラー等の充填材を分散させてもよい。

【００５４】

前記クリーニングブレードは、ブレード支持体に、先端部が像担持体表面へ押圧当接できるように、接着や融着等の任意の方法によって固定される。前記ブレードの厚みについては、押圧で加える力との兼ね合いで一義的に規定できるものではないが、０．５～５ｍｍが好ましく、１～３ｍｍがより好ましい。

また、支持体から突き出し、たわみを持たせることができるクリーニングブレードの長さ、いわゆる自由長についても同様に押圧で加える力との兼ね合いで一義的に規定できるものではないが、１～１５ｍｍが好ましく、２～１０ｍｍがより好ましい。

【００５５】

前記保護層形成用ブレード部材の他の構成としては、バネ板等の弾性金属ブレード表面に、必要に応じてカップリング剤やプライマー成分等を介して、樹脂、ゴム、エラストマー等の被覆層をコーティング、ディッピング等の方法で形成し、必要により熱硬化等を行い、更に必要であれば表面研摩等を施して用いてもよい。

【００５６】

前記被覆層は、少なくともバインダー樹脂及び充填剤を含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばＰＦＡ、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＶｄＦ等のフッ素樹脂；フッ素系ゴム、メチルフェニルシリコーンエラストマー等のシリコーン系エラストマーなどが挙げられる。

【００５７】

前記弾性金属ブレードの厚みは、０．０５～３ｍｍが好ましく、０．１～１ｍｍがより好ましい。前記弾性金属ブレードでは、ブレードのねじれを抑止するために、取り付け後に支軸と略平行となる方向に、曲げ加工等の処理を施してもよい。

【００５８】

前記保護層形成部材で像担持体を押圧する力は、像担持体用保護剤が延展し保護層の状態になる力で十分であり、線圧として５～８０ｇｆ／ｃｍが好ましく、１０～６０ｇｆ／ｃｍがより好ましい。

【００５９】

前記保護剤供給部材としては、ブラシ状の部材が好適に用いられる。この場合、像担持体表面への機械的ストレスを抑制するためにはブラシ繊維は可撓性を有することが好ましい。このような可撓性のブラシ繊維の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリビニル系樹脂又はポリビニリデン系樹脂（例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン）；塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体；スチレン－アクリル酸共重合体；スチレン－ブタジエン樹脂；フッ素樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン）；ポリエステル；ナイロン；アクリル；レーヨン；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；アミノ樹脂（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）などが挙げられる。

なお、撓みの程度を調整するため、前記可撓性のブラシ繊維の材料に、例えばジエン系ゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、エチレンプロピレンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ヒドリンゴム、ノルボルネンゴム等を複合させてもよい。

【００６０】

前記保護剤供給部材の支持体としては、固定型と回動可能なロール状のものがある。ロール状の供給部材としては、例えばブラシ繊維をパイル地にしたテープを金属製の芯金に

スパイラル状に巻き付けてロールブラシとしたものなどが挙げられる。前記ブラシ繊維としては繊維径１０～５００μｍ程度、ブラシの繊維の長さは１～１５ｍｍ、ブラシ密度は１平方インチ当たり１万～３０万本（１平方メートル当たり１．５×10^7～４．５×10^8本）が好適である。

【００６１】

前記保護剤供給部材は、供給の均一性、供給の安定性の面から、ブラシ密度の高いものを使用することが好ましく、１本の繊維を数本～数百本の微細な繊維から作製することが好ましい。例えば、３３３デシテックス＝６．７デシテックス×５０フィラメント（３００デニール＝６デニール×５０フィラメント）のように６．７デシテックス（６デニール）の微細な繊維を５０本束ねて１本の繊維として植毛することが好適である。

【００６２】

また、ブラシ表面には必要に応じてブラシの表面形状や環境安定性等を安定化することを目的として、被覆層を設けてもよい。該被覆層を構成する成分としては、ブラシ繊維の撓みに応じて変形することが可能な被覆層成分を用いることが好ましい。前記被覆層成分としては、可撓性を保持し得る材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル（例えばポリメチルメタクリレート）、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビリケトン等のポリビニル又はポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体；オルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂又はその変性品（例えばアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等による変性品）；パーフルオロアルキルエーテル、ポリフルオロビニル、ポリフルオロビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；尿素－ホルムアルデヒド樹脂等のアミノ樹脂；エポキシ樹脂、又はこれらの複合樹脂などが挙げられる。

【００６３】

（画像形成方法及び画像形成装置）

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

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

【００６４】

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

【００６５】

＜静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段＞

前記静電潜像形成工程は、像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

－像担持体－

前記像担持体としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリ

シラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。なお、前記像担持体としては、感光体及び中間転写体のいずれであっても構わない。

【００６６】

本発明の画像形成装置に用いる像担持体（感光体）は、導電性支持体と、該導電性支持体上に少なくとも感光層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

【００６７】

前記感光層としては、電荷発生材と電荷輸送材を混在させた単層型、電荷発生層の上に電荷輸送層を設けた順層型、又は電荷輸送層の上に電荷発生層を設けた逆層型がある。また、前記感光体の機械的強度、耐磨耗性、耐ガス性、クリーニング性等の向上のため、感光層上に最表面層を設けることもできる。また、前記感光層と導電性支持体の間には下引き層が設けられていてもよい。また、各層には必要に応じて可塑剤、酸化防止剤、レベリング剤等を適量添加することもできる。

【００６８】

前記導電性支持体としては、体積抵抗１．０×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の導電性を示すものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着又はスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレス等の板又はそれらを押し出し、引き抜きなどの工法でドラム状に素管化後、切削、超仕上げ、研摩などの表面処理した管などを使用することができる。

前記ドラム状の支持体としては、直径が２０～１５０ｍｍが好ましく、２４～１００ｍｍがより好ましく、２８～７０ｍｍが更に好ましい。前記ドラム状の支持体の直径が２０ｍｍ未満であると、ドラム周辺に帯電、露光、現像、転写、クリーニングの各工程を配置することが物理的に困難となることがあり、１５０ｍｍを超えると、画像形成装置が大きくなってしまうことがある。特に、画像形成装置がタンデム型の場合には、複数の感光体を搭載する必要があるため、直径は７０ｍｍ以下が好ましく、６０ｍｍ以下がより好ましい。また、特開昭５２－３６０１６号公報に開示されているようなエンドレスニッケルベルト、又はエンドレスステンレスベルトも導電性支持体として用いることができる。

【００６９】

前記感光体の下引き層は、一層であっても、複数の層で構成してもよく、例えば（１）樹脂を主成分としたもの、（２）白色顔料と樹脂を主成分としたもの、（３）導電性基体表面を化学的又は電気化学的に酸化させた酸化金属膜等が挙げられる。これらの中でも、白色顔料と樹脂を主成分とするものが好ましい。

前記白色顔料としては、例えば酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛等の金属酸化物が挙げられ、これらの中でも、導電性支持体からの電荷の注入防止性が優れる酸化チタンが特に好ましい。

前記樹脂としては、例えばポリアミド、ポリビニルアルコール、カゼイン、メチルセルロース等の熱可塑性樹脂；アクリル、フェノール、メラミン、アルキッド、不飽和ポリエステル、エポキシ等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記下引き層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、０．１～１０μｍが好ましく、１～５μｍがより好ましい。

【００７０】

前記感光層における電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、テトラキスアゾ顔料等のアゾ顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料又は染料；セレン、セレン－ヒ素、セレン－テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛、酸化チタン、アモルファスシリコン等の無機材料などが

挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００７１】

前記感光層における電荷輸送物質としては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、テトラゾール誘導体、メタロセン誘導体、フェノチアジン誘導体、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチリルヒドラゾン化合物、エナミン化合物、ブタジエン化合物、ジスチリル化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、チアゾール化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００７２】

前記感光層を形成するのに使用する結着樹脂としては、電気絶縁性であり、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂及び光導電性樹脂等を使用することができる。該結着樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－無水マレイン酸共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ＡＢＳ樹脂等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００７３】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物、パラフェニレンジアミン類、有機硫黄化合物類、有機燐化合物類、などが挙げられる。

前記フェノール系化合物としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ビス［３，３’－ビス（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアッシド］クリコールエステル、トコフェロール類などが挙げられる。

前記パラフェニレンジアミン類としては、例えば、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミンなどが挙げられる。

前記ハイドロキノン類としては、例えば、２，５－ジ－ｔ－オクチルハイドロキノン、２，６－ジドデシルハイドロキノン、２－ドデシルハイドロキノン、２－ドデシル－５－クロロハイドロキノン、２－ｔ－オクチル－５－メチルハイドロキノン、２－（２－オクタデセニル）－５－メチルハイドロキノンなどが挙げられる。

前記有機硫黄化合物類としては、例えば、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジテトラデシル－３，３’－チオジプロピオネートなどが挙げられる。

前記有機燐化合物類としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、トリ（ジノニルフェニル）ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ

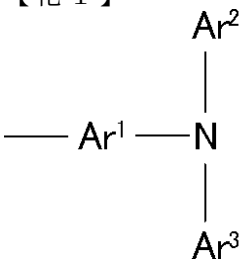
（２，４－ジブチルフェノキシ）ホスフィンなどが挙げられる。
これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。
前記酸化防止剤の添加量は、添加する層の総質量に対して０．０１～１０質量％が好ましい。
【００７４】
前記可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどの一般的な樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は結着樹脂１００質量部に対して０～３０質量部程度が適当である。
また、前記感光層中にはレベリング剤を添加しても構わない。該レベリング剤としては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のシリコーンオイル類；測鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマー、又はオリゴマーが使用される。前記レベリング剤の使用量は、前記バインダー樹脂１００質量部に対して、０～１質量部が好ましい。
【００７５】
前記感光体の最表面層は、感光体の機械的強度、耐磨耗性、耐ガス性、クリーニング性等の向上のために設けられる。該最表面層としては、感光層よりも機械的強度の高い高分子、高分子に無機フィラーを分散させたものが好適である。また、前記最表面層に用いる樹脂としては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、該熱硬化性樹脂は機械的強度が高く、クリーニングブレードとの摩擦による磨耗を抑える能力が極めて高いため特に好ましい。前記表面層は薄い厚みであれば、電荷輸送能力を有していなくても支障はないが、電荷輸送能力を有しない表面層を厚く形成すると、感光体の感度低下、露光後電位上昇、残留電位上昇を引き起こしやすいため、表面層中に前述の電荷輸送物質を含有させたり、表面層に用いる高分子として電荷輸送能力を有するものを用いることが好ましい。
【００７６】
前記感光層と最表面層との機械的強度は一般に大きく異なるため、クリーニングブレードとの摩擦により最表面層が磨耗し、消失すると、すぐに感光層は磨耗していってしまうため、最表面層を設ける場合には、最表面層は十分な厚みとすることが重要であり、０．１～１２μｍが好ましく、１～１０μｍがより好ましく、２～８μｍが更に好ましい。前記厚みが０．１μｍ未満であると、薄すぎてクリーニングブレードとの摩擦により部分的に消失しやすくなり、消失した部分から感光層の磨耗が進んでしまうことがあり、１２μｍを超えると、感度低下、露光後電位上昇、残留電位上昇が生じやすく、特に電荷輸送能力を有する高分子を用いる場合には、電荷輸送能力を有する高分子のコストが高くなってしまうことがある。
【００７７】
前記最表面層に用いる樹脂としては、画像形成時の書き込み光に対して透明であり、絶縁性、機械的強度、接着性に優れたものが好ましく、例えばＡＢＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、オレフィン－ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ブタジエン－スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの高分子は熱可塑性樹脂であってもよいが、高分子の機械的強度を高めるため、多官能のアクリロイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基等を持つ架橋剤により架橋し、熱硬化性樹脂とすることで、最表面層の機械的強度は増大し、クリーニングブレードとの摩擦による磨耗を大幅に減少させることができる。
【００７８】

前記最表面層は、電荷輸送能力を有していることが好ましく、最表面層に電荷輸送能力を持たせるためには、最表面層に用いる高分子と前述の電荷輸送物質を混合して用いる方法、電荷輸送能力を有する高分子を最表面層に用いる方法が考えられ、後者の方法が、高感度で露光後電位上昇、残留電位上昇が少ない感光体を得ることができ好ましい。

【００７９】

前記電荷輸送層能力を有する高分子としては、高分子中に電荷輸送能力を有する基として、下記構造式（ｉ）で表される基を有するものが好適に挙げられる。

【化１】



構造式(i)

ただし、前記構造式（ｉ）中、Ａｒ^{1}は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Ａｒ^{2}、及びＡｒ^{3}は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【００８０】

このような電荷輸送能力を有する基は、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の機械的強度の高い高分子の側鎖に付加することが好ましく、モノマーの製造が容易で、塗工性、硬化性にも優れるアクリル樹脂を用いることが特に好ましい。

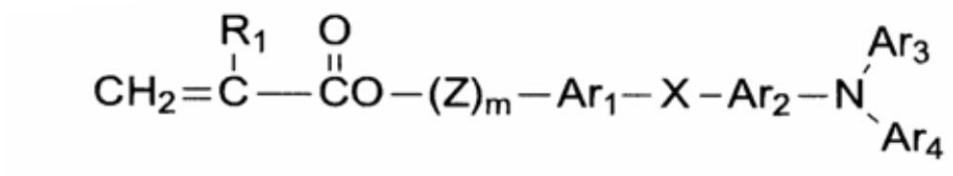
このような電荷輸送能力を有するアクリル樹脂は、上記構造式（ｉ）の基を有する不飽和カルボン酸を重合させることにより機械的強度が高く、透明性にも優れ、電荷輸送能力も高い表面層を形成することができる。また、単官能の上記構造式（ｉ）の基を有する不飽和カルボン酸に多官能の不飽和カルボン酸、好ましくは３官能以上の不飽和カルボン酸を混合することで、アクリル樹脂は架橋構造を形成し、熱硬化性高分子となり、表面層の機械的強度は極めて高いものとなる。前記多官能の不飽和カルボン酸には、上記構造式（ｉ）の基を付加してもよいが、モノマーの製造コストが高くなってしまうため、多官能の不飽和カルボン酸には、上記構造式（ｉ）の基を付加せず、光硬化性多官能モノマーを用いることが好ましい。

【００８１】

前記構造式（ｉ）で表される基を有する単官能不飽和カルボン酸としては、下記構造式（ｉｉ）、又は構造式（ｉｉｉ）を例示することができる。

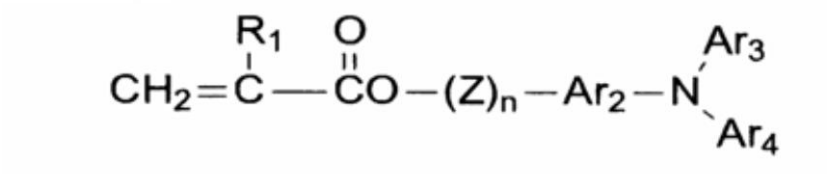
【化２】

構造式(ii)



【化３】

構造式(iii)



【００８２】

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、R_1は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、－ＣＯＯR_7（ただし、R_7は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す）、ハロゲン化カルボニル基、ＣＯＮR_8 R_9（ただし、R_8及びR_9は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す）を表す。

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、Ａr_1及びＡr_2は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、Ａr_3及びＡr_4は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、Ｘは、単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、又は置換基を有していてもよいアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表す。

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、Ｚは、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルキレンエーテル２価基、又は置換基を有していてもよいアルキレンオキシカルボニル２価基を表す。

ｍ及びｎは、それぞれ０～３の整数を表す。

前記構造式（ｉｉ）及び構造式（ｉｉｉ）において、R_1の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などにより置換されていてもよい。これらR_1の置換基のうち、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

【００８３】

前記Ａr_3及びＡr_4のアリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基、又は複素環基が挙げられる。

前記縮合多環式炭化水素基としては、環を形成する炭素数が１８個以下のものが好ましく、例えばペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、ａｓ－インダセニル基、ｓ－インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基などが挙げられる。

前記非縮合環式炭化水素基としては、例えばベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチ

レンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の１価基；ビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、１，１－ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、ポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の１価基；９，９－ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の１価基などが挙げられる。

前記複素環基としては、例えばカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、チアジアゾール等の１価基などが挙げられる。

【００８４】

前記多官能の不飽和カルボン酸の含有量は、前記最表面層全体の５～７５質量％が好ましく、１０～７０質量％がより好ましく、２０～６０質量％が更に好ましい。前記含有量が５質量％未満であると、最表面層の機械的強度が不十分であり、７５質量％を超えると、最表面層に強い力が加わったときにクラックが発生しやすく、感度劣化も生じやすくなることがある。

前記最表面層にアクリル樹脂を用いる場合には、上記不飽和カルボン酸を感光体に塗工後、電子線照射あるいは、紫外線等の活性光線を照射してラジカル重合を生じさせ、表面層を形成することができる。活性光線によるラジカル重合を行う場合には、不飽和カルボン酸に光重合開始剤を溶解したものを用いる。光重合開始剤としては、特に制限はなく、光硬化性塗料に通常用いられる材料の中から適宜選択することができる。

【００８５】

前記最表面層中には該最表面層の機械的強度を高めるために金属微粒子、金属酸化物微粒子、その他の微粒子など含有することが好ましい。前記金属酸化物としては、例えば酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、ＴｉＯ、ＴｉＮ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アンチモン等が挙げられる。その他の微粒子としては、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、シリコーン樹脂、又はこれらの樹脂に無機材料を分散したものなどが挙げられる。

【００８６】

次に、静電潜像の形成は、例えば、前記像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。前記静電潜像形成手段は、例えば、前記像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【００８７】

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

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

前記帯電器としては、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加手段を有するものが好ましい。

【００８８】

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

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

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

【００８９】

＜現像工程及び現像手段＞
前記現像工程は、前記静電潜像を、トナー乃至現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。
前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。
前記現像手段は、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられる。
【００９０】
－トナー－
前記トナーは、下記数式１で表される円形度ＳＲの平均値である平均円形度が０．９３～１．００のものが好ましく、０．９５～０．９９がより好ましい。この平均円形度はトナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合１．００を示し、表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。
＜数式１＞
円形度ＳＲ＝（トナー粒子の投影面積と同じ面積の円の周囲長）／（トナー粒子の投影像の周囲長）
【００９１】
前記平均円形度が０．９３～１．００の範囲では、トナー粒子の表面は滑らかであり、トナー粒子同士、トナー粒子と感光体との接触面積が小さいために転写性に優れる。また、トナー粒子に角がないため、現像装置内での現像剤の攪拌トルクが小さく、攪拌の駆動が安定するために異常画像が発生しない。また、ドットを形成するトナーの中に、角張ったトナー粒子がいないため、転写で記録媒体に圧接する際に、その圧がドットを形成するトナー全体に均一にかかり、転写中抜けが生じにくい。また、トナー粒子が角張っていないことから、トナー粒子そのものの研磨力が小さく、像担持体の表面を傷つけたり、磨耗させたりしない。
【００９２】
前記円形度ＳＲは、例えばフロー式粒子像分析装置（東亜医用電子社製、ＦＰＩＡ－１０００）を用いて測定することができる。
まず、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分間分散処理を行い、分散液濃度を３，０００～１０，０００個／μｌとして前記装置によりトナーの形状、粒度を測定する。
【００９３】
前記トナーの質量平均粒径（D_4）は３～１０μｍが好ましく、４～８μｍがより好ましい。この範囲では、微小な潜像ドットに対して、十分に小さい粒径のトナー粒子を有していることから、ドット再現性に優れる。前記質量平均粒径（D_4）が３μｍ未満では、転写効率の低下、ブレードクリーニング性の低下といった現象が発生しやすいことがあり、１０μｍを超えると、文字やラインの飛び散りを抑えることが難しいことがある。
また、前記トナーは、質量平均粒径（D_4）と個数平均粒径（D_1）の比（D_4／D_1）は１．００～１．４０が好ましく、１．００～１．３０がより好ましい。前記比（D_4／D_1）が１に近づくほど、そのトナーの粒度分布がシャープであることを意味し、（D_4／D_1）が１．００～１．４０の範囲では、トナー粒径による選択現像が起きないため、画質の安定性に優れる。また、トナーの粒度分布がシャープであることから、摩擦帯電量分布もシャープとなり、カブリの発生が抑えられる。また、トナー粒径が揃っていると、潜像ドットに対して、緻密にかつ整然と並ぶように現像されるので、ドット再現性に優れる。
【００９４】

ここで、前記トナーの質量平均粒径（D_4）、及び粒度分布の測定は、例えばコールターカウンター法による。該コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターＴＡ－ＩＩやコールターマルチサイザーＩＩ（いずれもコールター社製）が挙げられる。

まず、電解水溶液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ルホン酸塩）を０．１～５ｍｌ加える。ここで、電解液とは１級塩化ナトリウムを用いて１質量％ＮａＣｌ水溶液を調製したもので、例えばＩＳＯＴＯＮ－ＩＩ（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を２～２０ｍｇ加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で１～３分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして１００μｍアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの質量平均粒径（D_4）、個数平均粒径（D_1）を求めることができる。

チャンネルとしては、２．００μｍ以上２．５２μｍ未満；２．５２μｍ以上３．１７μｍ未満；３．１７μｍ以上４．００μｍ未満；４．００μｍ以上５．０４μｍ未満；５．０４μｍ以上６．３５μｍ未満；６．３５μｍ以上８．００μｍ未満；８．００μｍ以上１０．０８μｍ未満；１０．０８μｍ以上１２．７０μｍ未満；１２．７０μｍ以上１６．００μｍ未満；１６．００μｍ以上２０．２０μｍ未満；２０．２０μｍ以上２５．４０μｍ未満；２５．４０μｍ以上３２．００μｍ未満；３２．００μｍ以上４０．３０μｍ未満の１３チャンネルを使用し、粒径２．００μｍ以上乃至４０．３０μｍ未満の粒子を対象とする。

【００９５】

このような略球形の形状のトナーとしては、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含むトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架橋乃至伸長反応させることにより作製することができる。この反応で製造されたトナーは、トナー表面を硬化させることで、ホットオフセットの少なくすることができ、定着装置の汚れとなって、それが画像上に表れるのを抑えることができる。

【００９６】

前記変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマーとしては、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）が挙げられ、また、該プレポリマーと伸長又は架橋する化合物としては、アミン類（Ｂ）が挙げられる。

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）としては、ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルを更にポリイソシアネート（３）と反応させた物などが挙げられる。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る。これらの中でも、アルコール性水酸基が特に好ましい。

【００９７】

前記ポリオール（１）としては、ジオール（１－１）、３価以上のポリオール（１－２）が挙げられ、（１－１）単独又は（１－１）と少量の（１－２）の混合物が好ましい。

前記ジオール（１－１）としては、例えば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。これらの中でも、炭素数２～１２のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアル

キレンオキサイド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、これと炭素数２～１２のアルキレングリコールとの併用が特に好ましい。

【００９８】

前記３価以上のポリオール（１－２）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。

【００９９】

前記ポリカルボン酸（２）としては、ジカルボン酸（２－１）及び３価以上のポリカルボン酸（２－２）が挙げられ、これらの中でも、（２－１）単独、及び（２－１）と少量の（２－２）の混合物が好ましい。

前記ジカルボン酸（２－１）としては、例えばアルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等）；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等）などが挙げられる。これらの中でも、炭素数４～２０のアルケニレンジカルボン酸、炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸が特に好ましい。

前記３価以上のポリカルボン酸（２－２）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（２）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（１）と反応させてもよい。

【０１００】

前記ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の比率は、水酸基[ＯＨ]とカルボキシル基[ＣＯＯＨ]の当量比[ＯＨ]／[ＣＯＯＨ]は、２／１～１／１が好ましく、１．５／１～１／１がより好ましく、１．３／１～１．０２／１が更に好ましい。

【０１０１】

前記ポリイソシアネート（３）としては、例えば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；などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１０２】

前記ポリイソシアネート（３）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]は、５／１～１／１が好ましく、４／１～１．２／１がより好ましく、２．５／１～１．５／１が更に好ましい。前記比[ＮＣＯ]／[ＯＨ]が５を超えると、低温定着性が悪化することがあり、[ＮＣＯ]の比が１未満であると、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。

【０１０３】

前記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（３）構成成分の含有量は、０．５～４０質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、２～２０質量％が更に好ましい。前記含有量が０．５質量％未満であると、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り、４０質量％を超えると、低温定着性が悪化することがある。

【０１０４】

前記イソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）中の１分子当たりに含有するイソシアネート基は、平均１個以上が好ましく、平均１．５～３個がより好ましく、平均１．８～２．５個が更に好ましい。１分子当たり１個未満であると、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ことがある。

【０１０５】

前記アミン類（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等）；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等）；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等）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等）から得られるケチミン化合物、オキサゾリ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。

【０１０６】

更に、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の分子量を調整することができる。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、ラウリルアミン等）、又は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。

【０１０７】

前記アミン類（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]は、１／２～２／１が好ましく、１．５／１～１／１．５がより好ましく、１．２／１～１／１．２が更に好ましい。前記[ＮＣＯ]／[ＮＨｘ]が２を超えたり、１／２未満であると、ウレア変性ポリエステル（ｉ）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（ｉ）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、１００／０～１０／９０が好ましく、８０／２０～２０／８０がより好ましく、６０／４０～３０／７０が更に好ましい。前記ウレア結合のモル比が１０％未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

【０１０８】

これらの反応により、前記トナーに用いられる変性ポリエステル、中でもウレア変性ポリエステル（ｉ）が作製できる。これらウレア変性ポリエステル（ｉ）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

前記ウレア変性ポリエステル（ｉ）の質量平均分子量は、１万以上が好ましく、２万～１０００万がより好ましく、３万～１００万が更に好ましい。前記質量平均分子量が１万未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

また、ウレア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（ｉｉ）を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記質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（ｉ）単独の場合は、数平均分子量は、２０，０００以下が好ましく、１，０００～１０，０００がより好ましく、２，０００～８，０００が更に好ましい。前記数平均分子量が２０，０００を超えると、低温定

着性及びフルカラー画像形成装置に用いた場合の光沢性が悪化することがある。

【０１０９】

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（ｉ）単独使用だけでなく、この（ｉ）と共に、変性されていないポリエステル（ｉｉ）を結着樹脂成分として含有させることもできる。前記（ｉｉ）を併用することで、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するので、単独使用より好ましい。前記（ｉｉ）としては、前記（ｉ）のポリエステル成分と同様なポリオール（１）とポリカルボン酸（２）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（ｉ）と同様である。また、（ｉｉ）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。（ｉ）と（ｉｉ）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。

従って、（ｉ）のポリエステル成分と（ｉｉ）の変性されていないポリエステルは類似の組成が好ましい。（ｉｉ）を含有させる場合の（ｉ）と（ｉｉ）の質量比は、５／９５～８０／２０が好ましく、５／９５～３０／７０がより好ましく、５／９５～２５／７５が更に好ましく、７／９３～２０／８０が特に好ましい。前記（ｉ）の質量比が５質量％未満であると、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ことがある。

【０１１０】

前記（ｉｉ）の変性されていないポリエステルのピーク分子量は、１，０００～３０，０００が好ましく、１，５００～１０，０００がより好ましく、２，０００～８，０００が更に好ましい。前記ピーク分子量が１，０００未満であると、耐熱保存性が悪化することがあり、１０，０００を超えると低温定着性が悪化することがある。

前記（ｉｉ）の変性されていないポリエステルの水酸基価は５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましく、１０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、２０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇが更に好ましい。前記水酸基価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になることがある。

前記（ｉｉ）の変性されていないポリエステルの酸価は１～３０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、５～２０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。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。

【０１１１】

前記結着樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、５０～７０℃が好ましく、５５～６５℃がより好ましい。前記ガラス転移温度が５０℃未満であると、トナーの高温保管時のブロッキングが悪化することがあり、７０℃を超えると、低温定着性が不十分となることがある。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明に用いるトナーにおいては、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。

前記結着樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１０，０００ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}となる温度（ＴＧ’）が、１００℃以上が好ましく、１１０～２００℃がより好ましい。前記温度（ＴＧ’）が１００℃未満であると、耐ホットオフセット性が悪化することがある。

前記結着樹脂の粘性としては、測定周波数２０Ｈｚにおいて１，０００ポイズとなる温度（Ｔη）が、１８０℃以下が好ましく、９０～１６０℃がより好ましい。前記温度（Ｔη）が、１８０℃を超えると、低温定着性が悪化する。即ち、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℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましく、２０℃以上が更に好ましい。なお、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℃が好ましく、１０～９０℃がより好ましく、２０～８０℃が更に好ましい。

【０１１２】

前記結着樹脂は、以下の方法などで製造することができる。

まず、前記ポリオール（１）と、前記ポリカルボン酸（２）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（３）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。更に（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。（３）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、例えば芳香族溶剤（トルエン、キシレン等）；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等）；エステル類（酢酸エチル等）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、エーテル類（テトラヒドロフラン等）などのイソシアネート（３）に対して不活性なものが挙げられる。

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

【０１１３】

また、本発明に用いるトナーは、以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

前記トナーは、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）からなる分散体を、（Ｂ）と反応させて形成してもよいし、予め製造したウレア変性ポリエステル（ｉ）を用いてもよい。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（ｉ）やプレポリマー（Ａ）からなる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（ｉ）やプレポリマー（Ａ）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

前記プレポリマー（Ａ）と他のトナー組成物である（以下、トナー原料と称することもある）、着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、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、予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ほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、及び帯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時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。例えば、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。

前記水系媒体としては、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（メチルセルソルブ等）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）などが挙げられる。

【０１１４】

ウレア変性ポリエステル（ｉ）やプレポリマー（Ａ）を含むトナー組成物１００質量部に対する水系媒体の使用量は、５０～２，０００質量部が好ましく、１００～１，０００質量部がより好ましい。前記使用量が５０質量部未満であると、トナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られないことがあり、２，０００質量部を超えると、経済的でない。

【０１１５】

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、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。

前記分散の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば低速せん断式、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にするためには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、１，０００～３０，０００ｒｐｍが好ましく、５，０００～２０，０００ｒｐｍがより好ましい。前記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分間である。分散時の温度と

しては、通常、０～１５０℃が好ましく、４０～９８℃がより好ましい。高温な方が、ウレア変性ポリエステル（ｉ）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。

【０１１６】

プレポリマー（Ａ）からウレア変性ポリエステル（ｉ）を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類（Ｂ）を加えて反応させてもよいし、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よい。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。

【０１１７】

前記反応においては、必要に応じて、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

【０１１８】

前記界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、等が挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、例えば、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、リン酸エステル等が挙げられ、これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好適に挙げられる。該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、例えば、炭素数２～１０のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、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（炭素数６～１１）オキシ］－１－アルキル（炭素数３～４）スルホン酸ナトリウム、３－［オメガ－フルオロアルカノイル（炭素数６～８）－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（炭素数１１～２０）カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（炭素数７～１３）又はその金属塩、パーフルオロアルキル（炭素数４～１２）スルホン酸又はその金属塩、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（炭素数６～１０）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（炭素数６～１０）－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（炭素数６～１６）エチルリン酸エステル等が挙げられる。該フルオロアルキル基を有する界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンＳ－１１１、Ｓ－１１２、Ｓ－１１３（いずれも、旭硝子株式会社製）；フロラードＦＣ－９３、ＦＣ－９５、ＦＣ－９８、ＦＣ－１２９（いずれも、住友３Ｍ株式会社製）；ユニダインＤＳ－１０１、ＤＳ－１０２（いずれも、ダイキン工業株式会社製）；メガファックＦ－１１０、Ｆ－１２０、Ｆ－１１３、Ｆ－１９１、Ｆ－８１２、Ｆ－８３３（いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製）；エクトップＥＦ－１０２、１０３、１０４、１０５、１１２、１２３Ａ、１２３Ｂ、３０６Ａ、５０１、２０１、２０４（いずれも、トーケムプロダクツ社製）；フタージェントＦ－１００、Ｆ１５０（いずても、株式会社ネオス製）等が挙げられる。

【０１１９】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、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、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニム塩、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等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は三級アミン酸、パーフルオロアルキル（炭素数６～１０個）ス

ルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、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、などが挙げられる。該カチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンＳ－１２１（旭硝子株式会社製）；フロラードＦＣ－１３５（住友３Ｍ株式会社製）；ユニダインＤＳ－２０２（ダイキン工業株式会社製）、メガファックＦ－１５０、Ｆ－８２４（いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製）；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（株式会社ネオス製）等が挙げられる。

【０１２０】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、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、Ｎ－アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【０１２１】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、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、等が挙げられる。

前記高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、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、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、アミド化合物又はこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、などが挙げられる。

前記酸類としては、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、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。前記水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体としては、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等が挙げられる。前記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としては、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等が挙げられる。前記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としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。前記アミド化合物又はこれらのメチロール化合物としては、例えば、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酸、又はこれらのメチロール化合物、などが挙げられる。前記クロライド類としては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられる。前記窒素原子若しくはその複素環を有するもの等ホモポリマー又は共重合体としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等が挙げられる。前記ポリオキシエチレン系としては、例えば、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等が挙げられる。前記セルロース類としては、例えば、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等が挙げられる。

【０１２２】

前記分散液の調製においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙

げられる。
前記分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。
【０１２３】
前記分散液の調製においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。
【０１２４】
更に、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（ｉ）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。該溶剤は揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。
前記溶剤としては、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が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；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く、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒がより好ましい。
前記プレポリマー（Ａ）１００質量部に対する溶剤の使用量は、０～３００質量部が好ましく、０～１００質量部がより好ましく、２５～７０質量部が更に好ましい。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。
【０１２５】
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時間が好ましく、２～２４時間がより好ましい。反応温度は０～１５０℃が好ましく、４０～９８℃がより好ましい。更に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。
【０１２６】
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。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させて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十分に目的とする品質が得られる。
【０１２７】
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。乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよいが、液体中で行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、不要の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うのが好ましい。
【０１２８】
得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、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、混合粉体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。

【０１２９】

具体的手段としては、（１）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、（２）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（ホソカワミクロン株式会社製）、Ｉ式ミル（日本ニューマチック株式会社製）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（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業株式会社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【０１３０】

また、該トナーに使用される着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた顔料及び染料が使用でき、具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローＧ、ローダミン６Ｃレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドンレッド、ベンジジンイエロー、ローズベンガル等を単独あるいは混合して用いることができる。

【０１３１】

更に必要に応じて、トナー粒子自身に磁気特性を持たせるには、例えばフェライト、マグネタイト、マグヘマイト等の酸化鉄類；鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいは、これらと他の金属との合金等の磁性成分を単独又は混合して、トナー粒子へ含有させればよい。また、これらの成分は、着色剤成分として使用することもできる。

【０１３２】

また、本発明で用いられるトナー中の着色剤の個数平均粒径は０．５μｍ以下が好ましく、０．４μｍ以下がより好ましく、０．３μｍ以下が更に好ましい。前記個数平均粒径が０．５μｍを超えると、顔料の分散性が充分なレベルには到らず、好ましい透明性が得られないことがある。一方、前記個数平均粒径が０．１μｍより小さい微小粒径の着色剤は、可視光の半波長より十分小さいため、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。よって、前記個数平均粒径が０．１μｍ未満の着色剤の粒子は良好な色再現性と、定着画像を有するＯＨＰシートの透明性に貢献する。一方、前記個数平均粒径が０．５μｍより大きな粒径の着色剤が多く存在していると、入射光の透過が阻害されたり、散乱されたりして、ＯＨＰシートの投影画像の明るさ及び彩かさが低下する傾向がある。更に、０．５μｍより大きな粒径の着色剤が多く存在していると、トナー粒子表面から着色剤が脱離し、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こすことがある。前記個数平均粒径が０．７μｍより大きな粒径の着色剤は、全着色剤の１０個数％以下が好ましく、５個数％以下がより好ましい。

【０１３３】

また、前記着色剤を結着樹脂の一部もしくは全部と共に、予め湿潤液を加えた上で混練しておくことにより、初期的に結着樹脂と着色剤が十分に付着した状態となって、その後のトナー製造工程でのトナー粒子中における着色剤分散がより効果的に行われ、着色剤の分散粒径が小さくなり、一層良好な透明性を得ることができる。

【０１３４】

予めの混錬に用いる結着樹脂としては、トナー用結着樹脂として例示した樹脂類をそのまま使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【０１３５】

前記の結着樹脂と着色剤の混合物を予め湿潤液と共に混練する具体的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤及び湿潤液を、ヘンシェルミキサー等のブレンダーにて混合した後、得られた混合物を二本ロール、三本ロール等の混練機により、結着樹脂の溶融温度よりも低い温度で混練して、サンプルを得る。

【０１３６】

前記湿潤液としては、特に制限はなく、結着樹脂の溶解性や、着色剤との塗れ性を考慮

しながら、一般的なものを使用できるが、例えばアセトン、トルエン、ブタノン等の有機溶剤、水が、着色剤の分散性の面から好ましい。これらの中でも、水の使用は、環境への配慮及び、後のトナー製造工程における着色剤の分散安定性維持の点から特に好ましい。

この製法によると、得られるトナーに含有される着色剤粒子の粒径が小さくなるばかりでなく、該粒子の分散状態の均一性が高くなるため、ＯＨＰによる投影像の色の再現性がより一層よくなる。

【０１３７】

前記トナー中には、前記結着樹脂及び前記着色剤とともに離型剤を含有することが好ましい。

前記離型剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、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等）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックス等）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらの中でも、カルボニル基含有ワックスが特に好ましい。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば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等）；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等）；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等）；ジアルキルケトン（ジステアリルケトン等）などが挙げられる。これらの中でも、ポリアルカン酸エステルが特に好ましい。

【０１３８】

前記離型剤の融点は、４０～１６０℃が好ましく、５０～１２０℃がより好ましく、６０～９０℃が更に好ましい。前記融点が４０℃未満であると、耐熱保存性に悪影響を与えることがあり、１６０℃を超えると、低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすくなることがある。

前記離型剤の溶融粘度は、融点より２０℃高い温度で、５～１，０００ｃｐｓが好ましく、１０～１００ｃｐｓがより好ましい。前記溶融粘度が１，０００ｃｐｓを超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が乏しくなることがある。

前記離型剤の前記トナー中における含有量は、０～４０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。

【０１３９】

また、トナー帯電量及びその立ち上がりを早くするために、トナー中に、必要に応じて帯電制御剤を含有させてもよい。前記帯電制御剤として有色材料を用いると色の変化が起こるため、無色又は白色に近い材料が好ましい。

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリフェニルメタン系染料、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が挙げられる。

前記帯電制御剤としては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば、第四級アンモニウム塩のボントロンＰ－５１、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（いずれも、オリエント化学工業株式会社製）；第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のＴＰ－３０２、ＴＰ－４１５（いずれも、保土谷化学工業株式会社製）；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　ＮＥＧ　ＶＰ２０３６、コピーチャージ　ＮＸ　ＶＰ４３４（いずれも、ヘキスト社製）；ＬＲＡ－９０１、ホウ素錯体であるＬＲ－１４７（いずれも、日本カーリット株式会社製）、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。

【０１４０】

前記帯電制御剤の添加量は、バインダー樹脂の種類、添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法などによって異なり、一義的に規定できるものではないが、前記バインダー樹脂１００質量部に対して０．１～１０質量部が好ましく、０．２～５質量部がより好ましい。前記添加量が１０質量部を超えると、トナーの帯電性が大きすぎ、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とがある。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、有機溶剤に直接溶解し、分散する際に加えてもよいし、トナー表面にトナー粒子作製後、固定化させてもよい。

【０１４１】

また、トナー製造過程で水系媒体中にトナー組成物を分散させるに際して、主に分散安定化のための樹脂微粒子を添加してもよい。

【０１４２】

前記樹脂微粒子は、水性分散体を形成し得る樹脂であればいかなる樹脂も使用することができ、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などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、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、又はそれらの併用が好ましい。

前記ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合又は共重合したポリマーが用いられ、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。

【０１４３】

トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子が好適である。

前記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、窒化ケイ素などが挙げられる。

前記無機微粒子の一次粒子径は、５ｎｍ～２μｍが好ましく、５ｎｍ～５００ｎｍがより好ましい。また、前記無機微粒子のＢＥＴ法による比表面積は２０～５００m^2／ｇが好ましい。前記無機微粒子の前記トナーにおける添加量は、０．０１～５質量％が好ましく、０．０１～２．０質量％がより好ましい。

【０１４４】

その他の高分子系微粒子、例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。

【０１４５】

また、トナーには流動化剤を添加することもできる。該流動化剤は表面処理を行って、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。前記流動化剤としては、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、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

【０１４６】
また、感光体や中間転写体に残存する転写後の現像剤を除去するための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、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩；ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等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が挙げられる。前記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。
【０１４７】
このようなトナーを用いることにより、上述の如く、現像の安定性に優れる、高画質なトナー像を形成することができる。
【０１４８】
また、本発明の画像形成装置は、上述のような、高品質な画像を得るに適した構成の重合法トナーとの併用ばかりでなく、粉砕法による不定形のトナーに対しても適用でき、この場合にも、装置寿命を大幅に延ばすことができる。このような粉砕法のトナーを構成する材料としては、通常、電子写真用トナーとして使用されるものが、特に制限なく、適用可能である。
【０１４９】
前記粉砕法トナーに使用される結着樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリｐ－クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の単重合体；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／ビニルナフタレン共重合体、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／マレイン酸共重合体等のスチレン系共重合体；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系単重合体又はその共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル誘導体；ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体、ポリオール系重合体、エポキシ系重合体、テルペン系重合体、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、スチレン－アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂が、電気特性、コスト面等から好ましく、更には、良好な定着特性を有するものとして、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂が特に好ましい。
【０１５０】
前記粉砕法トナーでは、これらの樹脂成分と共に、前述のような着色剤成分、ワックス成分、電荷制御成分等を、必要により前混合後、樹脂成分の溶融温度近傍以下で混練して、これを冷却後、粉砕分級工程を経て、トナーを作製すればよく、また、必要に応じて前記外添成分を、適宜添加し混合すればよい。
【０１５１】
前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。
【０１５２】
前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記ト

ナーの一部は、電気的な吸引力によって該像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

前記現像器に収容させる現像剤は、前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

【０１５３】

＜転写工程及び転写手段＞

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

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

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

【０１５４】

前記像担持体は、感光体上に形成されたトナー像を一次転写して色重ねを行い、更に記録媒体へ転写を行う、いわゆる中間転写方式による画像形成を行う際に使用する、中間転写体であってもよい。

－中間転写体－

前記中間転写体としては、体積抵抗１．０×１０^{5}～１．０×１０^{11}Ω・ｃｍの導電性を示すものが好ましい。前記体積抵抗が１．０×１０^{5}Ω・ｃｍを下回る場合には、感光体から中間転写体上へトナー像の転写が行われる際に、放電を伴いトナー像が乱れるいわゆる転写チリが生じることがあり、１．０×１０^{11}Ω・ｃｍを上回る場合には、中間転写体から紙などの記録媒体へトナー像を転写した後に、中間転写体上へトナー像の対抗電荷が残留し、次の画像上に残像として現れることがある。

【０１５５】

前記中間転写体としては、例えば、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物やカーボンブラック等の導電性粒子や導電性高分子を、単独又は併用して熱可塑性樹脂と共に混練後、押し出し成型したベルト状もしくは円筒状のプラスチックなどを使用することができる。この他に、熱架橋反応性のモノマーやオリゴマーを含む樹脂液に、必要により上述の導電性粒子や導電性高分子を加え、加熱しつつ遠心成型を行い、無端ベルト上の中間転写体を得ることもできる。

中間転写体に表面層を設ける際には、上述の感光体表面層に使用した表面層材料の内、電荷輸送材料を除く組成物に、適宜、導電性物質を併用して抵抗調整を行い、使用することができる。

【０１５６】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、等が挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【０１５７】

＜保護層形成工程及び保護層形成手段＞

前記保護層形成工程は、転写後の前記像担持体表面に本発明の前記像担持体用保護剤を

付与して保護層を形成する工程である。
前記保護層形成手段としては、上述した、本発明の保護層形成装置を用いることができる。
【０１５８】
＜定着工程及び定着手段＞
前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を前記定着手段を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。
前記定着手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。
前記加熱加圧手段における加熱は、通常、８０℃～２００℃が好ましい。
なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。
【０１５９】
前記除電工程は、前記像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。
前記除電手段としては、特に制限はなく、前記像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。
【０１６０】
前記クリーニング工程は、前記像担持体上に残留する前記トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。
前記クリーニング手段は、転写手段より下流側かつ保護層形成手段より上流側に設けられることが好ましい。
前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ等が好適に挙げられる。
【０１６１】
前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像工程にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。
前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。
【０１６２】
前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。
前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。
【０１６３】
ここで、図２は、本発明の保護層形成装置を具備する画像形成装置１００の一例を示す断面図である。
ドラム状の像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋの周囲に、それぞれ保護層形成装置２、帯電装置３、潜像形成装置８、現像装置５、転写装置６、及びクリーニング装置４が配置され、以下の動作で画像形成が行われる。
【０１６４】
次に、画像形成のための一連のプロセスについて、ネガ－ポジプロセスで説明を行う。
有機光導電層を有する感光体（ＯＰＣ）に代表される像担持体は、除電ランプ（不図示）等で除電され、帯電部材を有する帯電装置３で均一にマイナスに帯電される。
帯電装置による像担持体の帯電が行われる際には、電圧印加機構（不図示）から帯電部

材に、像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋを所望の電位に帯電させるに適した、適当な大きさの電圧又はこれに交流電圧を重畳した帯電電圧が印加される。

帯電された像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋは、レーザー光学系等の潜像形成装置８によって照射されるレーザー光で潜像形成（露光部電位の絶対値は、非露光部電位の絶対値より低電位となる）が行われる。

レーザー光は半導体レーザーから発せられて、高速で回転する多角柱の多面鏡（ポリゴン）等により像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋの表面を、像担持体の回転軸方向に走査する。

このようにして形成された潜像が、現像装置５にある現像剤担持体である現像スリーブ上に供給されたトナー粒子、又はトナー粒子及びキャリア粒子の混合物からなる現像剤により現像され、トナー可視像が形成される。

潜像の現像時には、電圧印加機構（不図示）から現像スリーブに、像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋの露光部と非露光部の間にある、適当な大きさの電圧又はこれに交流電圧を重畳した現像バイアスが印加される。

【０１６５】

各色に対応した像担持体１Ｙ，１Ｍ，１Ｃ，１Ｋ上に形成されたトナー像は、転写装置６にて中間転写体６０上に転写され、給紙機構２００から給送された、紙などの記録媒体上に、トナー像が転写される。

このとき、転写装置６には、転写バイアスとして、トナー帯電の極性と逆極性の電位が印加されることが好ましい。その後、中間転写体６０は、像担持体から分離され、転写像が得られる。

また、像担持体上に残存するトナー粒子は、クリーニング部材によって、クリーニング装置４内のトナー回収室へ、回収される。

画像形成装置としては、上述の現像装置が複数配置されたものを用い、複数の現像装置によって順次作製された色が異なる複数トナー像を順次記録媒体上へ転写した後、定着機構へ送り、熱等によってトナーを定着する装置であっても、あるいは同様に作製された複数のトナー像を順次一旦中間転写体上に順次転写した後、これを一括して記録媒体に転写後に、同様に定着する装置であってもよい。

【０１６６】

また、前記帯電装置３は、像担持体表面に接触乃至近接して配設された帯電装置であることが好ましく、放電ワイヤを用いた。これにより、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電器に比べて、帯電時に発生するオゾン量を大幅に抑制することが可能となる。

このような像担持体表面に接触又は近接して帯電を行う帯電装置では、放電が像担持体表面近傍の領域で行われるため、像担持体への電気的ストレスが大きくなりがちである。しかし、本発明の像担持体用保護剤を用いた保護層形成装置を用いることにより、長期間に渡り像担持体を劣化させることなく維持できるため、経時的な画像の変動や使用環境による画像の変動を大幅に抑制でき、安定した画像品質の確保が可能となる。

【０１６７】

本発明の画像形成装置は、上述したように、像担持体表面状態の変動、特に低抵抗部位の存在に対しての許容範囲に優れ、像担持体への帯電性能の変動等を高度に抑制した構成であるため、上記構成のトナーと併用することにより、極めて高画質な画像を長期にわたって安定に形成することができる。

【０１６８】

（プロセスカートリッジ）

本発明のプロセスカートリッジは、像担持体と、本発明の前記保護層形成手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などのその他の手段を有してなる。

本発明のプロセスカートリッジは、各種画像形成装置に着脱可能に備えさせることができ、上述した本発明の画像形成装置に着脱可能に備えさせるのが好ましい。

【０１６９】

ここで、図３は本発明の保護層形成装置を用いたプロセスカートリッジ構成例の概略を説明するための概略図である。
前記プロセスカートリッジは、像担持体１である感光体ドラム１に対向して配設された保護層形成装置２は、像担持体用保護剤２１、保護剤供給部材２２、押圧力付与部材２３、保護層形成部材２４等から構成される。
また、像担持体１は、転写工程後に部分的に劣化した像担持体用保護剤やトナー成分等が残存した表面となっているが、クリーニング部材４１により表面残存物が清掃され、クリーニングされる。
図３では、クリーニング部材は、いわゆるカウンタータイプ（リーディングタイプ）に類する角度で像担持体に当接されている。
クリーニング機構により、表面の残留トナーや劣化した像担持体用保護剤が取り除かれた像担持体表面へは、保護剤供給部材２２から、像担持体用保護剤２１が供給され、保護層形成部材２４により皮膜状の保護層が形成される。この際、像担持体表面のうち電気的ストレスにより親水性が高くなっている部分に対して、本発明で使用する像担持体用保護剤は、より良好な吸着性を持つため、一時的に大きな電気的ストレスが掛かり、像担持体表面が部分的に劣化をし始めても、保護剤の吸着により像担持体自身の劣化の進行を防ぐことができる。
このようにして保護層が形成された像担持体は、帯電後、レーザー等の露光Ｌによって静電線像が形成され、現像装置５により現像されて可視像化され、プロセスカートリッジ外の転写ローラ６などにより、記録媒体７へ転写される。

【０１７０】
本発明のプロセスカートリッジは、上述したように、像担持体表面状態の変動、特に低抵抗部位の存在に対しての許容範囲に優れ、像担持体への帯電性能変動等を高度に抑制した構成であるため、上記構成のトナーと併用することにより、極めて高画質な画像を長期にわたって安定に形成することができる。

【実施例】

【０１７１】
以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【０１７２】
（実施例１）
－像担持体用保護剤１の作製－
表１及び表２に示す保護剤処方１の組成物を、蓋付きのガラス製容器内に入れ、１２０℃に温度制御したホットスターラーにより、攪拌しつつ溶融した。
予め８５℃に加熱した内寸法１２ｍｍ×８ｍｍ×３５０ｍｍのアルミニウム製の金型内を満たすように、溶融した保護剤処方１の組成物を流し込み、５０℃まで室温雰囲気下で放冷後、温度設定をした恒温槽にて６０℃まで再加熱して、その温度で２０分間保持し、その後、室温まで放冷した。
冷却後、保護剤処方１の固形物を金型から外し、７ｍｍ×８ｍｍ×３１０ｍｍに切削成形して、金属製支持体に両面テープで貼り付け、像担持体用保護剤１を作製した。

【０１７３】
（実施例２～２６及び比較例１～７）
－像担持体用保護剤２～３３の作製－
実施例１において、保護剤の原材料、溶融温度、型予熱温度、及び冷却条件として、表１～表４に記載の通りとした以外は、実施例１と同様にして、像担持体用保護剤２～３３を作製した。

【０１７４】
得られた各像担持体用保護剤について、以下のようにして吸熱ピーク温度を測定した。結果を表２及び表４に示す。
＜吸熱ピーク温度の測定＞

各像担持体用保護剤の吸熱ピークを示差熱分析計（ＤＳＣ－６０、島津製作所製）を用いて測定した。

サンプルは、各像担持体用保護剤の一部を削り取り、小数点以下４桁の精密電子天秤を用い、約１０ｍｇを精秤して、蓋付きのアルミニウム容器（サンプルパン）へ封入して用いた。測定は、窒素気流雰囲気中で、昇温速度は５℃／ｍｉｎとし、室温から１５０℃までの、昇温時の示差熱プロフィールを採取して、吸熱のピーク値温度を計測し、測定値とした。

【０１７５】

【表１】

	保護剤No.	疎水性有機化合物			両親媒性有機化合物			その他の成分	
		名称	Mw	配合量（質量%）	名称	HLB	配合量（質量%）	名称	配合量（質量%）
実施例1	保護剤1	ノルマルパラフィン	640	60	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	40	ー	ー
実施例2	保護剤2	ノルマルパラフィン	640	75	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	25	ー	ー
実施例3	保護剤3	ノルマルパラフィン	640	75	モノステアリン酸グリセリル	3.5	25	ー	ー
実施例4	保護剤4	マイクロクリスタリンワックス	700	60	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	40	ー	ー
実施例5	保護剤5	ノルマルパラフィン	640	97	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	3	ー	ー
実施例6	保護剤6	ノルマルパラフィン	640	10	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	90	ー	ー
実施例7	保護剤7	ノルマルパラフィン	640	99	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	1	ー	ー
実施例8	保護剤8	ノルマルパラフィン	640	5	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	95	ー	ー
実施例9	保護剤9	ノルマルパラフィン	850	75	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	25	ー	ー
実施例10	保護剤10	ノルマルパラフィン	930	75	モノパルミチン酸ソルビタン	6.5	25	ー	ー
実施例11	保護剤11	ノルマルパラフィン	350	75	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	25	ー	ー
実施例12	保護剤12	ノルマルパラフィン	480	60	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	40	ー	ー
実施例13	保護剤13	ノルマルパラフィン	480	75	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	25	ー	ー
実施例14	保護剤14	ノルマルパラフィン	640	45	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	30	コーンスターチ	25
実施例15	保護剤15	ノルマルパラフィン	640	36	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	24	コーンスターチ	40
実施例16	保護剤16	ノルマルパラフィン	300	75	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	25	ー	ー

＊その他の成分：コーンスターチ（アミロース含有量＝２５質量%）

【０１７６】

【表２】

	保護剤No.	吸熱ピーク温度（℃）	作製条件					
			溶融温度（℃）	型予熱温度（℃）	一次冷却温度（℃）	再加熱温度（℃）	再加熱保持時間（分）	最終冷却温度（℃）
実施例1	保護剤1	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例2	保護剤2	53/88	120	85	50	60	20	25
実施例3	保護剤3	57/88	120	85	50	60	20	25
実施例4	保護剤4	56/95	120	90	50	60	20	25
実施例5	保護剤5	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例6	保護剤6	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例7	保護剤7	88	120	85	50	60	20	25
実施例8	保護剤8	56	120	85	50	60	20	25
実施例9	保護剤9	57/110	150	105	50	60	20	25
実施例10	保護剤10	48/125	160	120	40	55	20	25
実施例11	保護剤11	48	80	45	－	－	－	25
実施例12	保護剤12	56/70	100	65	45	60	20	25
実施例13	保護剤13	53/70	100	65	45	60	20	25
実施例14	保護剤14	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例15	保護剤15	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例16	保護剤16	43/53	100	50	35	45	20	25

【０１７７】

【表３】

	保護剤No.	疎水性有機化合物			両親媒性有機化合物		
		名称	Mw	配合量（質量%）	名称	HLB	配合量（質量%）
実施例17	保護剤17	イソパラフィンワックス	700	60	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	40
実施例18	保護剤18	プロピレン－イソプレン（95／5）共重合体	680	60	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	40
実施例19	保護剤19	ノルマルパラフィン	640	75	モノイソステアリン酸ソルビタン	3.2	25
実施例20	保護剤20	ノルマルパラフィン	640	75	モノパルミチン酸ソルビタン	6.5	25
実施例21	保護剤21	ノルマルパラフィン	640	75	モノメリシン酸ソルビタン	3.2	25
実施例22	保護剤22	ノルマルパラフィン	640	75	トリミリスチン酸ソルビタン	2.9	25
実施例23	保護剤23	ノルマルパラフィン	640	75	モノテトラコンタン酸ソルビタン	1.7	25
実施例24	保護剤24	ノルマルパラフィン	640	75	ステアリン酸アルミニウム	＜0.1	25
実施例25	保護剤25	ノルマルパラフィン	640	75	モノメリシン酸グリセリル	0.8	25
実施例26	保護剤26	ノルマルパラフィン	640	75	モノペンタデシル酸ソルビタン	6.8	25
比較例1	保護剤27	ノルマルパラフィン	640	100	－	－	－
比較例2	保護剤28	マイクロクリスタリンワックス	700	100	－	－	－
比較例3	保護剤29	－	－	－	トリステアリン酸ソルビタン	1.5	100
比較例4	保護剤30	－	－	－	モノステアリン酸ソルビタン	5.9	100
比較例5	保護剤31	－	－	－	モノステアリン酸グリセリル	3.5	100
比較例6	保護剤32	－	－	－	ステアリン酸亜鉛	1.2	100
比較例7	保護剤33	－	－	－	高級アルコール（平均炭素数＝50）	＜0.1	100

【０１７８】

【表４】

	保護剤No.	吸熱ピーク温度（℃）	作製条件					
			溶融温度（℃）	型予熱温度（℃）	一次冷却温度（℃）	再加熱温度（℃）	再加熱保持時間（分）	最終冷却温度（℃）
実施例17	保護剤17	75	110	70	50	60	20	25
実施例18	保護剤18	56/88	120	85	50	60	20	25
実施例19	保護剤19	53/88	120	85	50	60	20	25
実施例20	保護剤20	48/88	120	85	40	50	20	25
実施例21	保護剤21	89	120	85	55	65	20	25
実施例22	保護剤22	54/84	120	85	40	50	20	25
実施例23	保護剤23	89/100	130	95	－	－	－	25
実施例24	保護剤24	88/100	130	95	－	－	－	25
実施例25	保護剤25	89	120	85	－	－	－	25
実施例26	保護剤26	88/110	150	105	－	－	－	25
比較例1	保護剤27	88	120	85	－	－	－	25
比較例2	保護剤28	95	130	90	－	－	－	25
比較例3	保護剤29	56	90	50	－	－	－	25
比較例4	保護剤30	53	90	50	－	－	－	25
比較例5	保護剤31	57	90	50	－	－	－	25
比較例6	保護剤32	140	180	130	－	－	－	25
比較例7	保護剤33	80	120	75	－	－	－	25

【０１７９】

（実施例２７）

表面に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含む厚み５μｍの表面層を有する像担持体（感光体）の周りに、転写工程に引き続き、カウンタータイプのクリーニングブレード、ブラシ状の保護剤供給部材、トレーリングブレードタイプの保護層形成部材を、上流からこの順で設け、実施例１の像担持体用保護剤１を用いた保護層形成装置を有するプロセスカートリッジを作製した。

得られたプロセスカートリッジを、該プロセスカートリッジが搭載可能なように改造した画像形成装置（株式会社リコー製、カラーＭＦＰ　ｉｍａｇｉｏ　Ｎｅｏ　Ｃ６００）に搭載し、Ａ４サイズ版、画像面積率６％原稿１０万枚の連続画像出図試験を行った。試験前後における画像の異常の有無を、２０℃、５０％ＲＨの常温常湿環境下、１０℃、２５％ＲＨの低温低湿環境下、及び３５℃、８０％ＲＨの高温高湿環境下にて確認した。

この時、トナーとしては、質量平均粒径（D_4）＝５．２μｍ、個数平均粒径（D_1）＝４．５μｍ、D_4／D_1＝１．１６、平均円形度＝０．９８の重合法により作製したトナーを用いた。

画像の異常としては、クリーニング性能の良否に関係する、スジ状の画像欠陥、ハーフトーン画像ムラ、地肌部のカブリ、及び画像ボケについて、以下の基準により評価した。

【０１８０】

＜スジ状の画像欠陥の評価基準＞

◎：極めて優れている

○：実用上問題ないレベル

△：実用上許容できるレベル

×：使用不可

【０１８１】

＜ハーフトーン画像ムラの評価基準＞

◎：極めて優れている

○：実用上問題ないレベル
△：実用上許容できるレベル
×：使用不可

【０１８２】

＜地肌カブリの画像欠陥の評価基準＞

◎：極めて優れている
○：実用上問題ないレベル
△：実用上許容できるレベル
×：使用不可

【０１８３】

＜画像ボケの画像欠陥の評価基準＞

◎：極めて優れている
○：実用上問題ないレベル
△：実用上許容できるレベル
×：使用不可

【０１８４】

また、像担持体、クリーニングブレード、及び帯電部材の劣化が画像へ及ぼす影響の大きさを評価するため、初期、及び１０万枚出力時点でのそれぞれの部材の状態を観察し、異常の有無を確認し、下記基準で評価した。

＜各部材の状態の評価基準＞

○：初期と同等レベル
△：やや変化している（実使用可能レベル）
×：劣化している

【０１８５】

その結果、各部材とも、出図枚数の増加に伴う劣化は認められず、また、初期、１０万枚出力後共に良好な画像品質が得られ、本発明の画像形成装置が、画像品質、寿命の両面で有用であることが判った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

なお、実施例２７の画像形成装置について、引き続いて、合計５０万枚まで、通紙試験を行ったところ、画像への影響は全く見られず、また、像担持体、クリーニング部材、及び帯電部材の劣化もほとんど認められなかった。

【０１８６】

（実施例２８～５２）

実施例２７において、像担持体用保護剤１を像担持体用保護剤２～２６に変えた以外は、実施例２７と同様にして評価を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

なお、実施例２８の画像形成装置について、引き続いて、合計５０万枚まで、通紙試験を行ったところ、画像への影響は全く見られず、また、像担持体、クリーニング部材、及び帯電部材の劣化もほとんど認められなかった。

【０１８７】

（比較例８～１４）

実施例２７において、像担持体用保護剤１の代わりに像担持体用保護剤２７～３３を用いた以外は、実施例２７と同様にして評価を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１８８】

（実施例５３）

表面に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含む厚み５μｍの表面

層を有する像担持体の周りに、転写工程に引き続き、ブラシ状の保護剤供給部材、カウンタータイプのクリーニングブレード兼用となる保護層形成部材を、上流からこの順で設け、実施例１の像担持体用保護剤１を用いた保護層形成装置を有するプロセスカートリッジを作製した。

上記プロセスカートリッジが搭載可能なように改造した画像形成装置（株式会社リコー製、カラーＭＦＰ　ｉｍａｇｉｏ　Ｎｅｏ　Ｃ４５５）に搭載し、Ａ４サイズ版、画像面積率６％原稿１０万枚の連続画像出図試験を行い、試験前後における画像の異常の有無を確認した。

【０１８９】

この時、トナーとしては、質量平均粒径（D_4）＝５．２μｍ、個数平均粒径（D_1）＝４．５μｍ、D_4/D_1＝１．１６、平均円形度＝０．９８の重合法により作製したトナーを用いた。

画像の異常としては、実施例２７と同様にしてクリーニング性能の良否に関係する、スジ状の画像欠陥、ハーフトーン画像ムラ、地肌部のカブリ、及び画像ボケを評価した。

また、実施例２７と同様にして、像担持体、クリーニングブレード及び帯電部材の劣化が画像へ及ぼす影響の大きさを評価するため、初期、及び１０万枚時点でのそれぞれの状態を観察し、異常の有無を確認した。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１９０】

（実施例５４）

実施例２７において、保護剤供給部材を取り外して保護剤を直接像担持体へ押圧することにより供給するように変更した以外は、実施例２７と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１９１】

（実施例５５）

実施例２７において、像担持体として表面層に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含まない像担持体を用いた以外は、実施例２７と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１９２】

（実施例５６）

実施例２７において、トナーとして、質量平均粒径（D_4）＝６．０μｍ、個数平均粒径（D_1）＝５．３μｍ、D_4/D_1＝１．１３、平均円形度＝０．９０の重合法により作製したトナーを用いた以外は、実施例２７と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１９３】

（実施例５７）

実施例２７において、トナーとして、質量平均粒径（D_4）＝５．４μｍ、個数平均粒径（D_1）＝３．５μｍ、D_4/D_1＝１．５４、平均円形度＝０．９８の重合法により作製したトナーを用いた以外は、実施例２７と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果については表５～表１０に示し、部材劣化状態の観察結果については表１１に示す。

【０１９４】

【表５】

	保護剤No.	初期			
		画像品質（常温常湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	◎
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	◎
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	◎
実施例34	保護剤8	◎	◎	◎	◎
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	◎	◎	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	◎	◎	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	◎
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	◎
実施例40	保護剤14	○	○	◎	◎
実施例41	保護剤15	○	○	○	◎
実施例42	保護剤16	◎	◎	◎	◎
実施例43	保護剤17	◎	◎	◎	◎
実施例44	保護剤18	◎	○	◎	◎
実施例45	保護剤19	◎	◎	◎	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	◎	◎	◎
実施例49	保護剤23	◎	○	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	◎	◎	◎
実施例51	保護剤25	◎	◎	◎	◎
実施例52	保護剤26	◎	◎	◎	◎
実施例53	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例57	保護剤1	◎	◎	○	◎
比較例8	保護剤27	△	○	○	◎
比較例9	保護剤28	△	○	○	◎
比較例10	保護剤29	◎	◎	◎	◎
比較例11	保護剤30	◎	◎	◎	◎
比較例12	保護剤31	◎	◎	◎	◎
比較例13	保護剤32	◎	◎	◎	◎
比較例14	保護剤33	○	◎	◎	◎

＊比較例８及び９では、クリーニング不良による汚れが認められた。

【０１９５】

【表６】

	保護剤No.	初期			
		画像品質（低温低湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	◎
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	◎
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	◎
実施例34	保護剤8	◎	◎	◎	◎
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	◎	○	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	◎	◎	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	◎
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	◎
実施例40	保護剤14	○	○	◎	◎
実施例41	保護剤15	○	○	◎	◎
実施例42	保護剤16	◎	◎	◎	◎
実施例43	保護剤17	◎	◎	◎	◎
実施例44	保護剤18	◎	◎	◎	◎
実施例45	保護剤19	◎	◎	◎	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	◎	◎	◎
実施例49	保護剤23	◎	○	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	○	◎	◎
実施例51	保護剤25	◎	◎	◎	◎
実施例52	保護剤26	◎	◎	◎	◎
実施例53	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	○	○	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例57	保護剤1	◎	◎	◎	◎
比較例8	保護剤27	△	○	◎	◎
比較例9	保護剤28	×	○	◎	◎
比較例10	保護剤29	○	○	◎	◎
比較例11	保護剤30	△	○	◎	◎
比較例12	保護剤31	○	◎	◎	◎
比較例13	保護剤32	○	◎	◎	◎
比較例14	保護剤33	△	◎	◎	◎

＊比較例８及び９では、クリーニング不良による汚れが認められた。

【０１９６】

【表７】

	保護剤No.	初期			
		画像品質（高温高湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	◎
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	◎
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	◎
実施例34	保護剤8	◎	◎	◎	◎
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	◎	◎	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	○	◎	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	◎
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	○
実施例40	保護剤14	◎	○	○	○
実施例41	保護剤15	◎	○	○	○
実施例42	保護剤16	◎	○	○	◎
実施例43	保護剤17	◎	◎	◎	◎
実施例44	保護剤18	◎	○	◎	◎
実施例45	保護剤19	◎	◎	◎	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	◎	◎	◎
実施例49	保護剤23	◎	◎	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	◎	◎	○
実施例51	保護剤25	◎	◎	◎	◎
実施例52	保護剤26	◎	◎	◎	○
実施例53	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例57	保護剤1	◎	◎	○	◎
比較例8	保護剤27	○	○	◎	◎
比較例9	保護剤28	○	○	◎	◎
比較例10	保護剤29	◎	◎	◎	◎
比較例11	保護剤30	◎	◎	◎	○
比較例12	保護剤31	◎	◎	◎	○
比較例13	保護剤32	◎	◎	◎	◎
比較例14	保護剤33	○	◎	◎	◎

＊比較例８及び９では、クリーニング不良による汚れが認められた。

【０１９７】

【表８】

	保護剤No.	10万枚出力後			
		画像品質（常温常湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	◎
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	◎
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	◎
実施例34	保護剤8	○	◎	◎	◎
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	◎	◎	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	○	○	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	◎
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	◎
実施例40	保護剤14	○	○	○	○
実施例41	保護剤15	△	△	△	○
実施例42	保護剤16	◎	○	△	◎
実施例43	保護剤17	◎	◎	◎	◎
実施例44	保護剤18	◎	△	◎	◎
実施例45	保護剤19	◎	◎	◎	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	○	△	◎
実施例49	保護剤23	◎	○	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	○	◎	◎
実施例51	保護剤25	○	△	◎	◎
実施例52	保護剤26	◎	◎	◎	○
実施例53	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	○	◎	◎
実施例57	保護剤1	○	◎	○	◎
比較例8	保護剤27	×	△	○	○
比較例9	保護剤28	×	○	○	○
比較例10	保護剤29	×	○	◎	◎
比較例11	保護剤30	△	○	◎	△
比較例12	保護剤31	×	△	△	◎
比較例13	保護剤32	×	△	◎	◎
比較例14	保護剤33	×	△	◎	◎

＊実施例５５では、左右の画像濃度に偏差が認められた。

【０１９８】

【表９】

	保護剤No.	10万枚出力後			
		画像品質（低温低湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	◎
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	◎
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	◎
実施例34	保護剤8	○	◎	◎	◎
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	○	△	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	○	○	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	◎
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	◎
実施例40	保護剤14	△	○	◎	◎
実施例41	保護剤15	△	△	○	◎
実施例42	保護剤16	◎	○	○	◎
実施例43	保護剤17	◎	◎	◎	◎
実施例44	保護剤18	◎	◎	◎	◎
実施例45	保護剤19	○	○	○	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	◎	◎	◎
実施例49	保護剤23	○	○	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	△	◎	◎
実施例51	保護剤25	△	△	◎	◎
実施例52	保護剤26	◎	○	◎	◎
実施例53	保護剤1	○	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	△	○	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	○	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	○	◎	◎
実施例57	保護剤1	○	◎	◎	◎
比較例8	保護剤27	×	△	○	◎
比較例9	保護剤28	×	△	○	◎
比較例10	保護剤29	×	×	◎	◎
比較例11	保護剤30	×	△	◎	◎
比較例12	保護剤31	×	△	△	◎
比較例13	保護剤32	×	×	◎	◎
比較例14	保護剤33	×	×	○	○

＊実施例５５では、左右の画像濃度に偏差が認められた。

【０１９９】

【表１０】

	保護剤No.	10万枚出力後			
		画像品質（高温高湿）			
		スジ	画像ムラ	地肌カブリ	画像ボケ
実施例27	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例28	保護剤2	◎	◎	◎	◎
実施例29	保護剤3	◎	◎	◎	◎
実施例30	保護剤4	◎	◎	◎	◎
実施例31	保護剤5	◎	◎	◎	○
実施例32	保護剤6	◎	◎	◎	○
実施例33	保護剤7	◎	◎	◎	△
実施例34	保護剤8	◎	◎	◎	○
実施例35	保護剤9	◎	◎	◎	◎
実施例36	保護剤10	◎	◎	◎	◎
実施例37	保護剤11	◎	△	○	◎
実施例38	保護剤12	◎	◎	◎	○
実施例39	保護剤13	◎	◎	◎	△
実施例40	保護剤14	○	○	△	△
実施例41	保護剤15	○	△	△	△
実施例42	保護剤16	◎	△	△	◎
実施例43	保護剤17	◎	○	◎	○
実施例44	保護剤18	◎	△	◎	◎
実施例45	保護剤19	◎	◎	◎	◎
実施例46	保護剤20	◎	◎	◎	◎
実施例47	保護剤21	◎	◎	◎	◎
実施例48	保護剤22	◎	○	△	△
実施例49	保護剤23	◎	◎	◎	◎
実施例50	保護剤24	◎	○	○	△
実施例51	保護剤25	◎	○	◎	○
実施例52	保護剤26	◎	○	○	△
実施例53	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例54	保護剤1	◎	◎	◎	◎
実施例55	保護剤1	◎	○	◎	◎
実施例56	保護剤1	◎	○	◎	◎
実施例57	保護剤1	◎	◎	△	◎
比較例8	保護剤27	○	△	○	△
比較例9	保護剤28	○	×	○	△
比較例10	保護剤29	△	○	×	○
比較例11	保護剤30	○	△	◎	×
比較例12	保護剤31	○	×	◎	×
比較例13	保護剤32	△	○	○	△
比較例14	保護剤33	△	△	△	×

＊実施例５５では、左右の画像濃度に偏差が認められた。

【０２００】

【表１１】

	保護剤No.	10万枚出力後		
		像担持体	クリーニング部材	帯電部材
実施例27	保護剤1	○	○	○
実施例28	保護剤2	○	○	○
実施例29	保護剤3	○	○	○
実施例30	保護剤4	○	○	○
実施例31	保護剤5	○	○	○
実施例32	保護剤6	○	○	○
実施例33	保護剤7	○	△	○
実施例34	保護剤8	△	○	○
実施例35	保護剤9	○	○	○
実施例36	保護剤10	△	△	○
実施例37	保護剤11	△	○	○
実施例38	保護剤12	○	○	○
実施例39	保護剤13	△	○	○
実施例40	保護剤14	△	○	○
実施例41	保護剤15	△	△	△
実施例42	保護剤16	△	△	○
実施例43	保護剤17	△	○	○
実施例44	保護剤18	△	○	○
実施例45	保護剤19	△	△	○
実施例46	保護剤20	○	○	○
実施例47	保護剤21	○	○	○
実施例48	保護剤22	△	○	○
実施例49	保護剤23	△	△	○
実施例50	保護剤24	△	△	△
実施例51	保護剤25	△	△	○
実施例52	保護剤26	△	△	△
実施例53	保護剤1	○	○	○
実施例54	保護剤1	△	○	○
実施例55	保護剤1	△	○	○
実施例56	保護剤1	○	○	○
実施例57	保護剤1	○	○	△
比較例8	保護剤27	×	△	×
比較例9	保護剤28	×	×	△
比較例10	保護剤29	×	△	○
比較例11	保護剤30	×	△	△
比較例12	保護剤31	×	○	×
比較例13	保護剤32	×	×	×
比較例14	保護剤33	×	×	×

【０２０１】

表５～表１１の結果から、本発明の像担持体用保護剤を用いた実施例２７～５７は、比較例８～１４に比べて、スジ、画像ムラ、地肌カブリ、画像ボケ等の画像品質が良好であり、出図枚数の増加による像担持体、クリーニング部材、及び帯電部材の劣化が極めて少ないことが認められる。

【０２０２】

実施例３３（保護剤７）及び実施例３４（保護剤８）のように、疎水性有機化合物と両親媒性有機化合物の混合質量比が、１０／９０～９７／３の範囲を外れた場合、画像への影響はほとんど認められないものの、像担持体やクリーニング部材が若干劣化する傾向が認められた。

実施例２７及び実施例３５のように吸熱ピーク温度が５０～１２０℃に存在する保護剤１や保護剤９と比較して、吸熱ピーク温度が５０～１２０℃の範囲に存在しない実施例３

６（保護剤１０）、及び実施例３７（保護剤１１）では、常温常湿環境下では画像への影響はほとんど認められないものの、低温低湿環境下又は高温高湿環境下で増担持体保護剤の塗布状態に僅かなムラが認められ、これに伴う、ハーフトーン画像のごく僅かなムラが認められた。

【０２０３】

実施例２７～３２、実施例３５及び３６（保護剤１～６、保護剤９及び保護剤１０）のように吸熱ピーク温度が４０～７０℃の範囲と８０～１３０℃の範囲にそれぞれ１つ以上存在するものに比べて、吸熱ピーク温度が単一の実施例３８（保護剤１２）、実施例３９（保護剤１３）では、高温高湿環境下で僅に画像ボケの発生が認められた。

実施例２７（保護剤１）と、疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物の含有率が異なる実施例４０（保護剤１４）、及び実施例４１（保護剤１５）との対比より、疎水性有機化合物及び両親媒性有機化合物の含有率が低下するに伴って、像担持体用保護剤としての性能は徐々に低下し、その含有率が７５質量％を下回ると、像担持体を電気的ストレスから保護する効果を除き、画像品質面で著しく急激な性能の低下が認められた。

【０２０４】

また、疎水性有機化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）が異なり、他の構成が同じ実施例２７（保護剤１）と、実施例３５～３７（保護剤９～１１）とを対比したところ、疎水性有機化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）が小さすぎる場合、大きすぎる場合ともに、像担持体の表層磨耗量が僅かに大きくなる傾向が認められた。

疎水性有機化合物としてノルマルパラフィンを含まない実施例４３（保護剤１７）と、疎水性有機化合物がノルマルパラフィンであり、他の構成が同じ実施例２７（保護剤１）と対比したところ、高温高湿環境下において、僅かにハーフトーン画像ボケが認められ、保護剤劣化成分の除去性が僅かに劣ることが確認された。

【０２０５】

また、疎水性有機化合物を鎖状不飽和炭化水素とした実施例４４（保護剤１８）と、疎水性有機化合物がノルマルパラフィンであり、他の構成が同じ実施例２７（保護剤１）とを対比したところ、像担持体表面状に微小な汚れの発生と、クリーニング部材エッジ部の僅かな磨耗が認められた。また、これに伴う、若干のハーフトーン画像ムラが認められ、経時による保護層の安定性が僅かに劣ることが確認された。

分岐構造の親油基を持つ両親媒性有機化合物を有する実施例４５（保護剤１９）と、両親媒性有機化合物の親油基が直鎖アルキルであり、他の構成が同じ実施例２７（保護剤１）と対比したところ、像担持体の表層磨耗量が僅かに大きくなり、像担持体の保護効果が僅かに劣ることが確認された。

【０２０６】

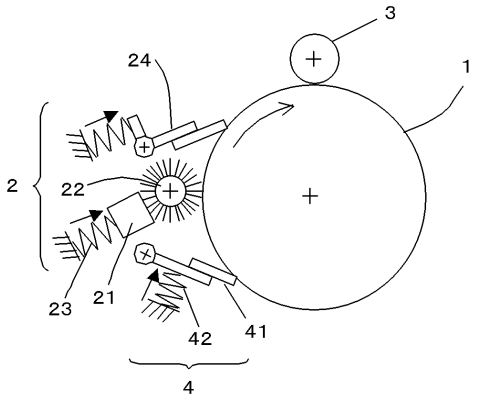
また、炭素数の異なる親油基を持つ両親媒性有機化合物を有する実施例４６～４９（保護剤２０～２３）と、実施例２７～３０（保護剤１～４）とを対比したところ、炭素数が多すぎる場合、像担持体保護剤中の両親媒性有機化合物の分散状態が均等でなくなることに伴うと考えられる保護剤の塗布ムラが僅かに発生した。また、炭素数が少なすぎる場合、疎水性有機化合物との相溶が良好になりすぎるためと考えられる像担持体へのフィルミングが発生しはじめた。これらにより、どちらの場合も画像へ影響しはじめることが確認された。また、陰イオン系界面活性剤を含む実施例５０（保護剤２４）と、実施例２７（保護剤１）と対比したところ、陰イオン系界面活性剤を使用した場合においても、像担持体を電気的ストレスから保護する効果は認められるものの、高温高湿環境下において、画像のボケがやや多く発生した。

【０２０７】

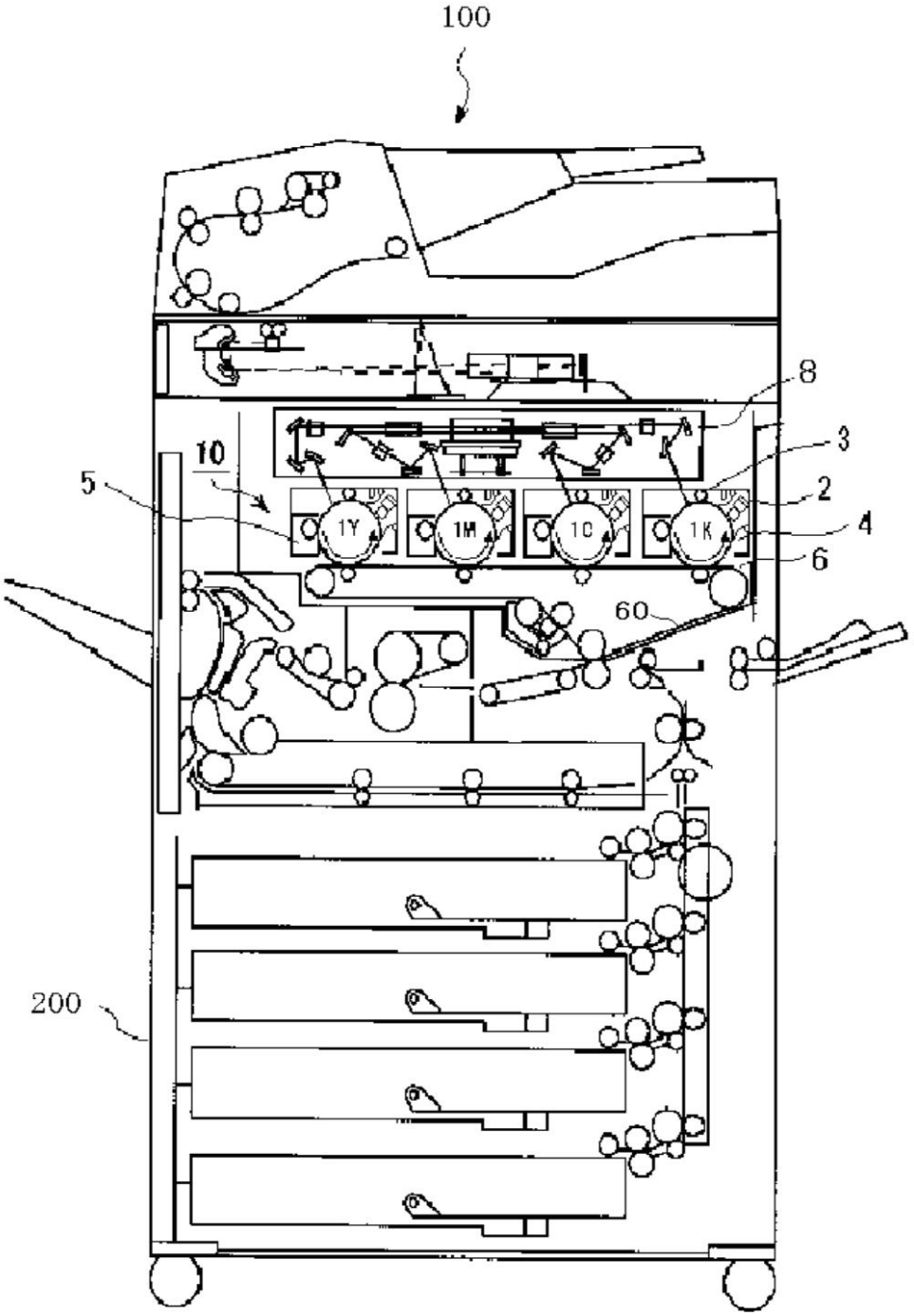
また、ＨＬＢ値の異なる両親媒性有機化合物を含む実施例５１～５２（保護剤２５～２６）と、両親媒性有機化合物以外は同じ構成の実施例２８（保護剤２）とを対比したところ、ＨＬＢ値が小さい場合や大きい場合においても、像担持体を電気的ストレスから保護する効果は認められるものの、高温高湿環境下において、画像のボケがやや多く、また、クリーニング部材エッジの磨耗がやや多く発生した。

【０２０８】
これに対し、像担持体用保護剤として、本発明の要件を満たさない保護剤２７～３３を用いた比較例８～１４は、いずれも、像担持体の電気的ストレスに対し、画像品質を維持しつつ、像担持体の保護効果は発現されなかった。
【産業上の利用可能性】
【０２０９】
本発明の像担持体用保護剤及び保護層形成装置は、帯電等による電気ストレス及びリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護し、かつ電気的ストレスによって劣化した保護剤が画像の品質や周辺部材へ影響を与えにくいので、電子写真方式の画像形成方法、画像形成装置、及びプロセスカートリッジなどに好適に用いられる。
【図面の簡単な説明】
【０２１０】
【図１】図１は、本発明の保護層形成装置の一例を示す概略図である。
【図２】図２は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。
【図３】図３は、本発明のプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。
【符号の説明】
【０２１１】
１　像担持体（感光体ドラム）
２　保護層形成装置
３　帯電ローラ
４　クリーニング機構
５　現像装置
６　転写ローラ
８　潜像形成装置
２１　像担持体用保護剤
２２　保護剤供給部材
２３　押圧力付与部材
２４　保護層形成部材
４１　クリーニング部材
４２　クリーニング押圧部材
６０　中間転写体
１００　画像形成装置
２００　給紙機構
Ｌ　露光

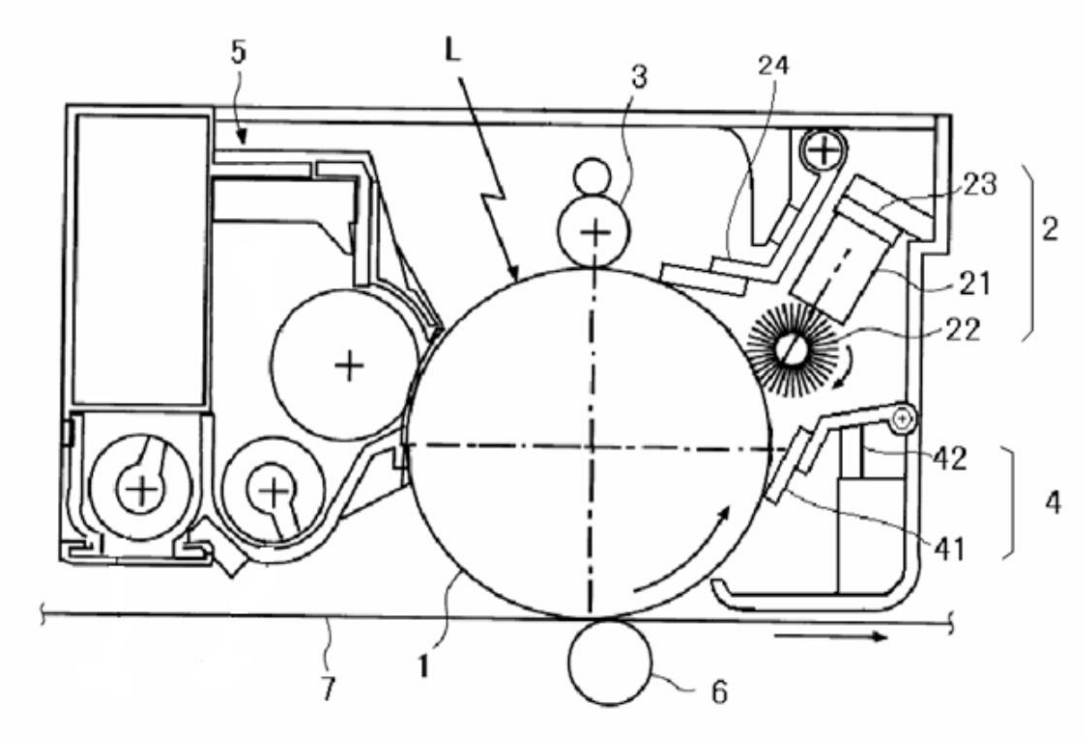
【図１】



【図２】



【図３】



【手続補正書】
【提出日】平成19年2月20日(2007.2.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４５】
ここで、前記像担持体用保護剤の相転移温度における「相転移」とは、構造相転移のことであり、物質の持つ構造（その構造の状態：相）が、外的条件によって他の構造へ変わる（転移する）ことを意味する。
前記構造相転移を引き起こす外的条件としては、温度、圧力、磁場、電場などがあり、ここでは、特に熱により前記像担持体用保護剤の構造相転移が生じる温度を、相転移温度としている。前記構造相転移には、気相、液相、固相間の相転移だけではなく、固相内で、結晶が対称性の異なる構造に変化する場合や、結晶質の固相が非晶質の固相に変化する場合やその逆などについても含まれる。
前記相転移が生じる温度の近傍では、吸発熱や比熱の変化等が生じるため、示差熱分析計による示差熱プロフィールのオンセット温度（補外開始温度）や、プロフィールの傾きの変化（温度による一次微分のプロフィール）を取ることにより、相転移温度を測定することができる。
前記像担持体用保護剤の相転移温度は、例えば、３５～９０℃が好ましく、４５～７０℃がより好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者　飯尾　雅人
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　田中　真也
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

Ｆターム(参考) 2H005 AA15 EA05
2H134 GA01 GA06 GB01 GB10 HD00 KB13 KF04 KG07 KG08 KH01
KH15 LA01
2H200 FA02 FA09 GA12 GA16 GA17 GA18 GA23 GA24 GA34 GA43
GA44 GA45 GA46 GA49 GA54 GB12 GB25 HA02 HB12 HB21
JA01 JB06 JB10 JC03 JC12 JC13 JC15 JC16 LA23 MA04
MA20 MB01 MB04