

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3907314号
(P3907314)

(45) 発行日 平成19年4月18日(2007.4.18)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.

F I

GO3G 9/087 (2006.01)
 GO3G 15/20 (2006.01)
 GO3G 9/08 (2006.01)
 GO3G 15/01 (2006.01)
 GO3G 15/08 (2006.01)

GO3G 9/08 321
 GO3G 15/20 101
 GO3G 9/08
 GO3G 9/08 331
 GO3G 9/08 365

請求項の数 41 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-136740
 (22) 出願日 平成10年5月19日(1998.5.19)
 (65) 公開番号 特開平11-38678
 (43) 公開日 平成11年2月12日(1999.2.12)
 審査請求日 平成17年3月31日(2005.3.31)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-129190
 (32) 優先日 平成9年5月20日(1997.5.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 橋本 昭
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 大野 学
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像
 現像用トナーであり、

(I) 結着樹脂は、

i) ビニル重合体成分のビニル重合体ユニットとポリエステル成分のポリエステルユニ
 ャットとが相互に結合しているハイブリット成分を含み、

ii) テトラヒドロフラン(THF)の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラ
 フィー(GPC)のクロマトグラムにおいて、

分子量100万未満の低分子量成分及び中分子量成分である成分Aを42～95重量%
 含有し、

分子量100万以上の高分子量成分である成分Bを2～15重量%含有し、

メインピークが分子量3,000～5万の領域にあり、

iii) THF不溶成分である成分Cを3～55重量%含有し、

iv) 前記成分Bと前記成分Cとの合計量が5～58重量%であり、

v) 前記B成分は、ポリエステル成分を0～90重量%(B成分の重量を基準とする)
 含み、前記C成分は、ポリエステル成分を0～90重量%(C成分の重量を基準とする)
 含み、B成分及びC成分のポリエステル成分の合計量が0.02～90重量%(B成分と
 C成分の合計量を基準とする)であり、

(II) トナー粒子の形状係数SF-1が100～160であり、トナー粒子の形状係数 20

S F - 2 が 1 0 0 ~ 1 4 0 であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

結着樹脂は、ポリエステル成分を 0 . 1 ~ 2 0 重量% (結着樹脂の重量を基準とする) 含んでいる請求項 1 のトナー。

【請求項 3】

結着樹脂は、ポリエステル成分を 0 . 1 ~ 1 0 重量% (結着樹脂の重量を基準とする) 含んでいる請求項 1 のトナー。

【請求項 4】

結着樹脂は、ポリエステル成分を 0 . 1 ~ 5 重量% (結着樹脂の重量を基準とする) 含んでいる請求項 1 のトナー。

10

【請求項 5】

結着樹脂の T H F の可溶成分の G P C のクロマトグラムにおいて、メインピークが分子量 3 , 0 0 0 ~ 4 万の領域にある請求項 1 乃至 4 のいずれかのトナー。

【請求項 6】

結着樹脂の T H F の可溶成分の G P C のクロマトグラムにおいて、メインピークが分子量 1 万 ~ 3 万の領域にある請求項 1 乃至 4 のいずれかのトナー。

【請求項 7】

A 成分は、ビニル重合体成分を 7 0 重量% 以上 (A 成分の重量を基準とする) 有している請求項 1 乃至 6 のいずれかのトナー。

【請求項 8】

A 成分は、ビニル重合体成分を 8 5 重量% 以上 (A 成分の重量を基準とする) 有している請求項 1 乃至 6 のいずれかのトナー。

20

【請求項 9】

結着樹脂は、B 成分を 2 ~ 1 0 重量% (結着樹脂の重量を基準とする) 有し、C 成分を 5 ~ 4 5 重量% (結着樹脂の重量を基準とする) 有し、B 成分と C 成分の合計量が 7 ~ 4 9 重量% である請求項 1 乃至 8 のいずれかのトナー。

【請求項 1 0】

トナー粒子は、重量平均粒径が 4 ~ 8 μ m であり、個数分布における変動係数が 3 5 % 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれかのトナー。

【請求項 1 1】

トナー粒子は、個数分布における変動係数が 2 0 ~ 3 0 % である請求項 1 0 のトナー。

30

【請求項 1 2】

トナー粒子は、形状係数 S F - 1 が 1 0 0 ~ 1 4 0 であり、形状係数 S F - 2 が 1 0 0 ~ 1 2 0 である請求項 1 乃至 1 1 のいずれかのトナー。

【請求項 1 3】

ワックスは D S C の吸熱曲線において温度 4 0 ~ 1 5 0 の領域に吸熱メインピークを有する請求項 1 乃至 1 2 のいずれかのトナー。

【請求項 1 4】

ワックスは、D S C の吸熱曲線において温度 5 0 ~ 1 0 0 に吸熱メインピークを有する請求項 1 乃至 1 2 のいずれかのトナー。

40

【請求項 1 5】

結着樹脂のビニル重合体成分は架橋剤で架橋されている請求項 1 乃至 1 3 のいずれかのトナー。

【請求項 1 6】

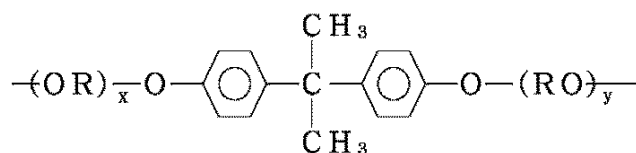
ビニル重合体成分はスチレン - アクリル共重合体成分又はスチレン - メタアクリル共重合体成分である請求項 1 乃至 1 5 のいずれかのトナー。

【請求項 1 7】

ポリエステル成分は、下記ビスフェノール A 誘導体ユニットを有する請求項 1 乃至 1 6 のいずれかのトナー。

【外 1】

50



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

【請求項18】

ポリエステル成分は、ビニルユニットを有する不飽和ポリエステル成分を有している請求項1乃至17のいずれかのトナー。

10

【請求項19】

トナー粒子は、ビニル単量体、不飽和ポリエステル、着色剤及びワックスを少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中のビニル単量体を重合して生成した樹脂粒子を有している請求項1乃至18のいずれかのトナー。

【請求項20】

不飽和ポリエステルは重量平均分子量が3000~10万である請求項19のトナー。

【請求項21】

不飽和ポリエステルは酸価が2~20mg KOH/gである請求項19又は20のトナー。

20

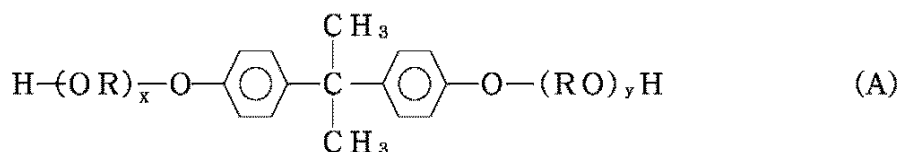
【請求項22】

不飽和ポリエステルは、二価のアルコール成分とビニル基を有する二価のジカルボン酸成分との重縮合物である請求項19乃至21のいずれかのトナー。

【請求項23】

二価のアルコール成分が、下記式(A)で示されるビスフェノールA誘導体である請求項22のトナー。

【外2】



30

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

【請求項24】

ビニル基を有する二価のジカルボン酸が、フマル酸であり、不飽和ポリエステルが直鎖状のポリエステルである請求項22又は23のトナー。

【請求項25】

重合性単量体組成物は、さらに飽和ポリエステルを含有している請求項19乃至24のいずれかのトナー。

40

【請求項26】

B成分は、ビニル重合体ユニットと不飽和ポリエステルユニットとが結合したハイブリット成分を含有している請求項1乃至25のいずれかのトナー。

【請求項27】

C成分は、ビニル重合体ユニットと不飽和ポリエステルユニットとが結合したハイブリット成分を含有している請求項1乃至26のいずれかのトナー。

【請求項28】

トナー粒子は、ワックスが内包化されており、トナー粒子表面がビニル重合体ユニットと不飽和ポリエステルユニットとが結合したハイブリット成分を含有している請求項1乃至27のいずれかのトナー。

50

【請求項 29】

ワックスは、トナー粒子に2～30重量%含有されている請求項1乃至28のいずれかのトナー。

【請求項 30】

外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナー担持体上のトナーにより現像してトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上のトナー像を転写材へ転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、

該トナーが、請求項1乃至29のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。 10

【請求項 31】

外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に第1の静電荷像を形成する工程と、第1の静電荷像を第1のトナーにより現像して第1のトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上の第1のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、

外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に第2の静電荷像を形成する工程と、第2の静電荷像を第2のトナーにより現像して第2のトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上の第2のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、 20

中間転写体上の第1のトナー像及び第2のトナー像を転写材に転写する第2の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、

各トナーが、請求項1乃至29のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 32】

該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電荷像担持体面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 R_a (μm) が1.5以下である請求項30又は31の画像形成方法。

【請求項 33】

該トナー担持体と対向してブレードが微小間隔をもって配置されている請求項30乃至32のいずれかの画像形成方法。 30

【請求項 34】

該トナー担持体と対向して弾性体で形成されたブレードがトナーに対して当接されている請求項30乃至32のいずれかの画像形成方法。

【請求項 35】

該静電荷像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界をトナー担持体に印加しながら静電荷像を現像する請求項30乃至34のいずれかの画像形成方法。

【請求項 36】

トナー担持体上のトナー層が静電荷像担持体に接触しながら静電荷像を現像する請求項30乃至34のいずれかの画像形成方法。 40

【請求項 37】

該帯電工程が、帯電部材を静電荷像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体を帯電する請求項30乃至36のいずれかの画像形成方法。

【請求項 38】

該静電荷像担持体上のトナー像を、転写装置を用いて転写材に静電転写する転写工程の際に、該静電荷像担持体と転写装置とが該転写材を介して当接する請求項30乃至37のいずれかの画像形成方法。

【請求項 39】

該加熱加圧定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器用クリーナーを有していない加熱加圧定着装置により、トナー画像を転写材に加熱加圧定着する請 50

求項 3 0 乃至 3 8 のいずれかの画像形成方法。

【請求項 4 0】

該加熱加圧定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱加圧定着する請求項 3 0 乃至 3 9 のいずれかの画像形成方法。

【請求項 4 1】

転写後の静電荷像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電荷像担持体上の静電荷像を現像し、回収トナーをリユースする請求項 3 0 乃至 4 0 のいずれかの画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像する為のトナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。特に、トナーで形成された顕像を転写材に加熱定着する定着方式に供される静電荷像現像用トナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書、特公昭 4 2 - 2 3 9 1 0 号公報及び特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報等に記載されている如く多数の方法で知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、中間転写体を介して、又は、介さずに、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。そして感光体上に転写せずに残った未転写トナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

20

【0003】

一般的なフルカラー画像を形成する方法の一例について説明する。感光体ドラムの感光体（静電荷像担持体）を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電荷像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電荷像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的、或いは間接的手段を用い転写する。

30

【0004】

一方、前記の静電荷像の現像を行った後の感光体ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、ブラック色と順次同様に行って、4 色のトナー画像を転写材に転写する。該 4 色のトナー画像を有する転写材を定着ローラにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0005】

40

近年このような装置は、単なるオリジナル原稿を複写する為の事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのレーザービームプリンター（LBP）、或いは個人向けのパーソナルコピー（PC）という分野で使われ始めている。

【0006】

このような LBP や PC の分野以外にも、ファックスへも使われつつある。

【0007】

その為、小型化、軽量化そして高速化、高画質化、高信頼性が厳しく追及されてきており、機械は種々の点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になってきている。近年多様な複写のニーズに伴ない、カラー複写に対する需要も急増しており、オリジナルカラー画像をより忠実に複写する

50

ため、更に一層の高画質化、高解像度が望まれている。さらに、両面のオリジナルカラー原稿の複写に対する要求も高まってきている。

【0008】

これらの観点より、該カラーの画像形成方法に使用されるトナーは、トナーを加熱加圧した際の溶解性及び混色性が良いことが必要である。そのため、軟化点が低く、且つ熔融粘度が低く、所定の温度で熔融粘度が急激に低下するトナー（シャープメルト性の高いトナー）を使用することが好ましい。

【0009】

斯かるトナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカラーコピーを得ることができる。

10

【0010】

しかしながら、このようなシャープメルト性の高いカラートナーは、一般に定着ローラーとの親和性が高く、定着時に定着ローラーにオフセットし易い傾向にある。

【0011】

特にカラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタ、シアン、イエロー、ブラックと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大から特にオフセットが発生しやすい傾向にある。

【0012】

従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をシリコンゴムや弗素系樹脂などのトナーに対して離型性に優れた材料で被覆し、さらにその表面にオフセット防止、及び、ローラー表面の疲労を防止する為にシリコンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給する為の装置が必要な為、定着装置が複雑になるという問題点を有している。このオイル塗布が定着ローラーを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がある。

20

【0013】

そこで、シリコンオイルの供給装置を用いなくて、かわりにトナー粒子中から加熱加圧時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。

30

【0014】

トナー粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特公昭57-52574号公報が開示されている。

【0015】

また、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報にトナー粒子中にワックスを含有させることが開示されている。

【0016】

ワックスは、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。反面、耐ブロッキング性を低下させたり、トナーの帯電性が不均一になりやすい。

40

【0017】

トナーの低温定着性や耐高温オフセット性の向上、さらに耐ブロッキング性の向上を目的として、トナーのバインダー樹脂の改良に関わる提案がおこなわれている。例えば、特開平4-250462号公報には、結晶性ポリエステルとスチレン-ブタジエン系共重合体とのブロック又はグラフト共重合体をバインダー樹脂として含有するトナーが開示されており、特開平4-86828号公報には、不飽和ポリエステルと多官能ビニルモノマーを0.01~5.0重量%含むビニルモノマーとを重合して得られる樹脂をバインダー樹脂

50

として含有するトナーが開示されている。

【0018】

しかし、前者の場合、実施例ではグラフト前のスチレン - ブタジエン共重合体の重量平均分子量が73万と分子量が非常に大きいため、グラフト後のポリマーをバインダー樹脂として使用すると、低温定着性が不十分である。

【0019】

後者の場合も得られる樹脂のピーク分子量が5万を超えており、高温オフセットに関してはある程度の効果が認められるものの、低温定着性に関してはさらに改善が必要である。

【0020】

従来よりトナーはいわゆる粉砕法により製造されてきたが、懸濁重合法によるトナーも提案されている（特公昭36-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物と調製した後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する水系媒体中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0021】

懸濁重合法によるトナーの帯電特性を改良する目的で、特開昭56-116043号公報には、カーボンブラック等を含むビニル単量体組成物に、反応性ポリエステルを単量体100重量部に対して10～50重量部加えてトナーを製造する方法が開示されている。しかし、使用している不飽和ポリエステルは重量平均分子量が17万と非常に大きく、また、不飽和ポリエステルの使用量が多いため、THF不溶分と分子量100万以上の成分との合計量は60重量%を超えていると解され、低温定着性が不十分である。

【0022】

懸濁重合法では、水の如き極性の大きな分散媒体中で単量体組成物の液滴を生成せしめるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易く、非極性の成分は内部に存在するいわゆるコア/シェル構造を形成することができる。

【0023】

特開平7-120965号公報には、この懸濁重合法によりトナー粒子の外殻を、非晶質ポリエステルを主成分とする樹脂で被覆したトナーが開示されている。該公報では、80～120における $\tan \delta$ が1.0～20.0の範囲内にある非晶質ポリエステルの外殻は形成されている。該公報に従えば比較的定着性の良好なトナーを得ることができるが、前記 $\tan \delta$ が1.0～20.0の非晶質ポリエステルの単量体への溶解性は必ずしも良好ではなく、トナー粒子間にパラツキの少ないトナーを製造することがむずかしい。

【0024】

重合法によるトナーは、離型剤であるワックス成分の内包化により、低温定着性、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラーにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0025】

先にも述べたように、近年は両面のオリジナル原稿の複写あるいは片面のオリジナル原稿の両面化に対するユーザーの需要は大きく、そのためにもより高画質、高信頼性のある両面画像が求められている。

【0026】

従来のカラー両面に対する技術において様々な弊害がある中で、最重要課題の一つに、1面を定着した後に発生する紙カールがある。この紙カールが大きいと、定着画像の搬送性は劣り、高画質、高信頼性のある画像が得られない。これに対して、トナーに要求される性能としては、たとえば、転写材へのトナーの転写量を少ない状態において、いかに、画

10

20

30

40

50

像濃度、色再現性等を満足した高画質な画像を得られるかである。これには、トナー自身の着色力の向上が必要となる。また、両面において、2度定着器を通過する画像が生じることから、耐高温オフセット性の更なる向上も必要とされている。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解消した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0028】

本発明の目的は、定着性と耐オフセット性を向上し、尚且つ、高品質な画像を長期にわたって安定して提供し、感光体やトナー担持体又は現像剤担持体、更には中間転写体に悪影響を及ぼさない電子写真プロセスに高度に適用を可能とする静電荷像現像用トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

10

【0029】

【課題を解決するための手段】

本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーであり、

(I) 結着樹脂は、

i) ビニル重合体成分のビニル重合体ユニットとポリエステル成分のポリエステルユニットとが相互に結合しているハイブリット成分を含み、

ii) テトラヒドロフラン (THF) の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにおいて、

20

分子量100万未満の低分子量成分及び中分子量成分である成分Aを42～95重量%含有し、

分子量100万以上の高分子量成分である成分Bを2～15重量%含有し、

メインピークが分子量3,000～5万の領域にあり、

iii) THF不溶成分である成分Cを3～55重量%含有し、

iv) 前記成分Bと前記成分Cとの合計量が5～58重量%であり、

v) 前記B成分は、ポリエステル成分を0～90重量% (B成分の重量を基準とする) 含み、前記C成分は、ポリエステル成分を0～90重量% (C成分の重量を基準とする) 含み、B成分及びC成分のポリエステル成分の合計量が0.02～90重量% (B成分とC成分の合計量を基準とする) であり、

30

(II) トナー粒子の形状係数 $SF - 1$ が100～160であり、トナー粒子の形状係数 $SF - 2$ が100～140であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0030】

更に、本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナー担持体上のトナーにより現像してトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上のトナー像を転写材へ転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、

該トナーが、上記トナーであることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0031】

40

更に、本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に第1の静電荷像を形成する工程と、第1の静電荷像を第1のトナーにより現像して第1のトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上の第1のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、

外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に第2の静電荷像を形成する工程と、第2の静電荷像を第2のトナーにより現像して第2のトナー像を静電荷像担持体上に形成する現像工程と、静電荷像担持体上の第2のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、

中間転写体上の第1のトナー像及び第2のトナー像を転写材に転写する第2の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、

50

各トナーが、上記トナーであることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明において、トナー粒子は少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有しており、(I)結着樹脂はビニル重合体成分とポリエステル成分とを含み；(II)結着樹脂は、40～99重量%の成分A、0～20重量%の成分B及び0～60重量%の成分Cを含み、成分Bと成分Cとの合計量が1～60重量%であり、成分Aは、結着樹脂のテトラヒドロフラン（THF）の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のクロマトグラムにおける分子量100万未満の低分子量成分及び中分子量成分を示し、成分Bは結着樹脂のTHFの可溶成分のGPCのクロマトグラムにおける分子量100万 10以上の高分子量成分を示し、成分Cは結着樹脂のTHFの不溶成分を示し；(III)結着樹脂のTHFの可溶成分のGPCのクロマトグラムにおいて、メインピークが分子量3,000～5万の領域にあり；(IV)トナー粒子の形状係数 $SF-1$ が100～160であり、トナー粒子の形状係数 $SF-2$ が100～140である。

【0033】

ビニル重合体成分を構成するビニル重合体は、スチレンホモポリマーの如きビニルホモポリマーでも良く、スチレン-アクリル共重合体の如きビニル共重合体であっても良い。

【0034】

ビニル重合体を生成するためのビニル系単量体としては、スチレン；o(m-, p-,)-メチルスチレン，m(p-)-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル，(メタ)アクリル酸エチル，(メタ)アクリル酸プロピル，(メタ)アクリル酸ブチル，(メタ)アクリル酸オクチル，(メタ)アクリル酸ドデシル，(メタ)アクリル酸ステアシル，(メタ)アクリル酸ベヘニル，(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル，(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル，(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン，イソプレン，シクロヘキセン，(メタ)アクリロニトリル，アクリル酸アミドの如き単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、出版物ポリマーハンドブック第2版III-P139～192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40～75を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40 20未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75 30を超える場合はトナーの定着温度の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては各色トナーの定着時の混色性が低下し色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0035】

バインダー樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、バインダー樹脂又はバインダー樹脂を含有するトナーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解した溶液をポア径が0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液を調製し、測定装置として例えばウォーターズ社製150Cを用いて測定する。この時、サンプル溶液は、バインダー樹脂基準で0.05～0.6 wt%となる様に調整し、サンプル溶液の注入量は50～200 μl とする。カラム構成は例えば昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。 40

【0036】

バインダー樹脂のGPC測定条件

装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）

カラム：KF801～7（ショウデックス社製）の7連

温度：40

溶媒：THF

流速：1.0 ml/min

試料：濃度 0.05 ~ 0.6 重量% の試料を 0.1 ml 注入

【0037】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適用である。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いる。GPC のクロマトグラムの一例を図 1 に示す。

10

【0038】

本発明におけるバインダー樹脂は、その THF 可溶分の GPC における分子量 1,000,000 以上の B 成分の重量%が、全バインダー樹脂を基準として 0 ~ 20 重量%であり、これよりも多いと耐高温オフセット性は良好なものの、低温定着が低下する。B 成分の重量%とは、以下の様にして算出したものである。

【0039】

トナー粒子又はトナー 1 g を精秤して円筒ろ紙に仕込み、THF 200 ml にて 20 時間ソックスレー抽出する。その後円筒ろ紙を取り出し、30 ~ 40 °C で十分に真空乾燥して残渣重量を測定する。

【0040】

トナーの中には顔料、電荷制御剤、離型剤、外添剤等の、バインダー樹脂以外の成分を含有するため、これらの含有量とこれらが THF にて可溶か不溶かを考慮してバインダー樹脂の THF 不溶分 (C 成分) を算出する。

20

【0041】

【外 3】

バインダー樹脂の THF 不溶分 (%)

$$= \frac{(\text{残渣重量}) - (\text{バインダー樹脂以外の THF 不溶分})}{(\text{仕込んだトナー粒子又はトナー重量}) - (\text{バインダー樹脂以外の成分の全重量})} \times 100$$

30

【0042】

次に、前述した GPC によりトナー中のバインダー樹脂の分子量分布を測定し、バインダー樹脂の THF 可溶分を基準として分子量 1,000,000 以上の B 成分の面積%を算出する。この際、算出した面積%が重量%と同じであると仮定し、(THF 不溶分も含めた) 全バインダー樹脂を基準とした重量%に換算する。

【0043】

バインダー樹脂以外のトナーの構成成分で THF に可溶な成分 (例えば、THF に可溶なワックス等) が使用されている場合には、その成分の使用量及び分子量を考慮して、成分 A 又は / 及び成分 B からバインダー樹脂以外の THF に可溶な成分の重量を差し引いてバインダー樹脂成分中の成分 A 及び成分 B の割合を求める。

40

【0044】

以上の様に算出した値を全バインダー樹脂を基準とした分子量 1,000,000 以上の B 成分の重量%とする。

【0045】

本発明においては、前述したバインダー樹脂の THF 不溶分 (C 成分) が全バインダー樹脂を基準として 0 ~ 60 重量%である。これよりも多いと低温定着が低下する。THF 不溶分が 0 重量%であっても、B 成分が 1 ~ 20 重量%の範囲にあれば耐オフセット性、多数枚耐久性は良好となる。

【0046】

50

バインダー樹脂の B 成分及び C 成分の合計量は 1 ~ 60 重量%であり、好ましくは 5 ~ 58 重量%であることが良い。B 成分と C 成分の合計量が 1 重量%よりも小さい場合には、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、現像性が低下し、一方、60 重量%を超える場合には、定着性が低下する。

【0047】

該バインダー樹脂の C 成分 (THF に不溶な樹脂成分) は、スチレンの如き単量体とジビニルベンゼンの如き架橋剤を共重合させる方法や、不飽和ポリエステルとの共存下で単量体及び必要に応じて架橋剤を重合させる方法により得ることができる。

【0048】

耐ブロッキング性、現像性の観点から、B 成分及び / 又は C 成分には、ポリエステル成分が含まれることが好ましい。ポリエステルの含有量は B 成分及び C 成分の合計重量を基準にして 0.02 ~ 90 重量%、好ましくは 0.2 ~ 80 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 70 重量%である。0.02 重量%よりもポリエステル成分の含有量が低いと耐ブロッキング性、現像性が低下し、90 重量%を超えると現像特性が低下する。ポリエステル成分は、バインダー樹脂の重量を基準として、好ましくは 0.1 ~ 20 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、最も好ましくは 0.1 ~ 5 重量%含まれているのが、現像特性及び環境安定性の点で良い。B 成分及び C 成分中に含まれるポリエステル成分は、例えば以下に様にして定性及び定量することができる。

【0049】

THF 不溶分の分析を行なうためには、トナー粒子又はトナーを前述した THF によるソックスレー抽出をし、その後乾燥した残渣中の樹脂成分を核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR、 ^{13}C -NMR)、赤外吸収スペクトル (IR)、紫外吸収スペクトル (UV)、質量スペクトル (MS) 等のスペクトル分析、元素分析、その他化学分析 (例えば酸価、水酸基価の測定) など様々な方法により分析すればよい。ポリエステルの構造中に有する水酸基やカルボキシル基と反応する染料等をポリエステル成分に結合させ、可視スペクトル分析する方法なども適用することができる。これらの分析手段は単独でも複数組み合わせてもよい。

【0050】

B 成分中のポリエステル成分の定性及び定量は、例えば GPC に直接 IR が接続された GPC-IR による分析で行なってもよいし、例えば下記に示す分取 HPLC 装置を使って GPC の結果を正確に反映する様に条件設定し、B 成分をまず分取して前記した様な分析手段で行なえば良い。

【0051】

分取 HPLC 装置：リサイクル分取 HPLC LC-908 型

(日本分析工業社製)

分取カラム：JAIGEL-1H~6H、JAIGEL-LS205

(日本分析工業社製) から適宜選択

分取後の試料の確認は、前述した GPC の測定法に従う。

【0052】

その他の分析手段として、分取した B 成分を十分に乾燥した後、単独の、あるいは混合した溶媒で分別抽出し、ポリエステルの定量を行なう方法も採用することができる。

【0053】

ポリエステルの含有量を 0.02 ~ 90 重量%含有する B 成分及び C 成分は反応性ポリエステルから生成することができる。

【0054】

反応性ポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバシン酸、チオジグリコール酸、ジグリコール酸、マロン酸、グルタン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、しょうのう酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸の如き多塩基酸と；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール

10

20

30

40

50

、 1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、 1, 4 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、 1, 4 - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ベンゼン、 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き多価アルコール類とを縮合重合したものが挙げられる。得られた縮合重合体 (反応性ポリエステル) はその主鎖又は側鎖に反応性基を有するものである。反応性基とは、カルボン酸 (又はその塩)、スルホン酸 (又はその塩)、エチレンジイミノ酸、エポキシ基、イソシアネート基、二重結合、酸無水物、ハロゲン原子が挙げられる。この反応性ポリエステルをお互いに反応させるか、あるいは多官能性の架橋剤 (例えば多価アルコール、多塩基酸など) と反応させるか、反応性ポリエステルとビニル系単量体を反応 (例えば共重合など) させることにより、B 成分及び C 成分を得ることができる。例えばモノマー組成物から重合法により直接トナー粒子を生成する場合には、反応性ポリエステルとして不飽和ポリエステルを用い、これとビニル系単量体 (必要に応じてジビニルベンゼン等の架橋剤も含む) を共重合することにより B 成分や C 成分を得ることができる。この場合には、トナー粒子の表面 (外殻) をポリエステル成分を含有する B 成分や C 成分で形成することが容易であり、耐ブロッキング性、耐オフセット性が特に優れたトナー粒子を得ることが可能である。

10

【0055】

C 成分を生成するためには、架橋剤として多官能ビニルモノマーを使用するのが好ましい。多官能ビニルモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物、；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合して使用できる。

20

【0056】

本発明で使用する反応性ポリエステルは、あまり分子量が低すぎると架橋反応にあずからないポリエステルがトナー粒子表面に存在してしまうことがあり、耐ブロッキング性が低下することがある。また、あまり高分子量であると、重合法により直接トナー粒子を得る場合には、ビニル系単量体への該反応性ポリエステルの溶解が困難となるため、トナー粒子の製造が困難となる。従って、反応性ポリエステルの重量平均分子量は、3, 000 ~ 100, 000 が特に性能の優れたトナーを得るのに好適である。反応性ポリエステルが不飽和ポリエステルの場合も、重量平均分子量 (Mw) が 3, 000 ~ 100, 000 が良く、特に、MW が 3, 000 ~ 30, 000 であるとビニル系単量体との反応により好ましい電子写真特性の B 成分及び C 成分を生成し得るので良い。

30

【0057】

結着樹脂は、結着樹脂の重量を基準として B 成分とし成分を合計重量で 5 乃至 58 重量% 含有していることが耐高温オフセット性の向上及び耐ブロッキング性の向上の点で好ましい。より好ましくは、結着樹脂は、B 成分を 2 ~ 15 重量% (さらに好ましくは、2 ~ 10 重量%) 含有し、C 成分を 3 ~ 55 重量% (さらに好ましくは 5 ~ 45 重量%) 含有するのが良い。又、B 成分と C 成分の合計重量が 7 ~ 49 重量% であり、結着樹脂の THF 可溶分が少なくとも 50 重量% を越えていることが低温定着性及び混色性の点で好ましい。

40

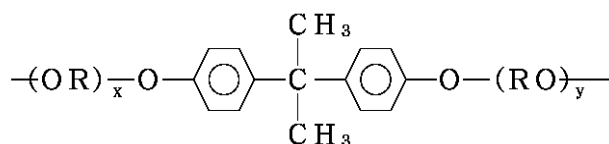
【0058】

ポリエステル成分が、ビニル系単量体と反応性を有する不飽和ポリエステルから生成された場合には、不飽和ポリエステルは、下記ビスフェノール A 誘導体ユニットを有していることが電子写真特性及び定着性の点で好ましい。

【0059】

【外 4】

50



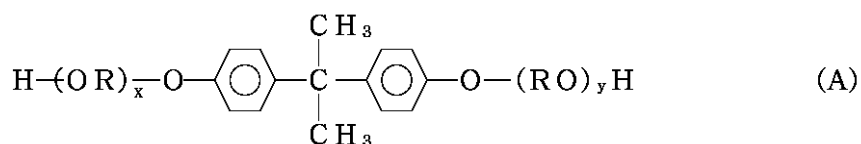
(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である)。

【0060】

ビニル単量体と反応性を有する不飽和ポリエステルは、ビニル基(反応性の二重結合)を有するジカルボン酸として、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、フマル酸又はフマル酸エステルと二価のアルコール成分とを縮重合して生成されたものが良く、特に、二価のアルコール成分としては下記式(A)で示されるビスフェノールA誘導体が好ましい。

【0061】

【外5】



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

【0062】

A成分、B成分やC成分は、それぞれ一種類の重合体に限定されるわけではない。例えば反応性ポリエステルを同時に二種以上用いることや、ビニル系重合体を二種類以上用いても良い。さらに全く種類の異なる反応性の無いポリエステル、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン如き重合体を必要に応じてバインダー樹脂に添加しても良い。

【0063】

本発明においては、バインダー樹脂のTHF可溶分は、GPCの分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域にメインピークを有している。より好ましくは、分子量3,000~40,000、最も好ましくは10,000~30,000の領域にメインピークを有することが低温定着性、多数枚耐久性の点でより好適である。分子量が3,000よりも小さいと高温オフセットやブロッキングを生じることがあり、分子量が50,000よりも大きいと低温定着が低下する。

【0064】

また、結着樹脂のTHF可溶成分は、重量平均分子量が100,000以上有していることが耐高温オフセット性を向上させる上で好ましい。

【0065】

結着樹脂は、成分Aを結着樹脂の重量を基準にして40~99重量%含有しているが、より好ましくは42~95重量%、最も好ましくは51~93重量%含有しているのが定着性の点で好ましい。特に、結着樹脂のTHF可溶分の重量を基準にしてGPCのクロマトグラムで分子量1000,000以上の成分を0~20%(より好ましくは0.5~15%)、分子量50,000~1000,000の成分を15~45%(より好ましくは20~40%)、分子量50,000以下の成分を45~85%(より好ましくは50~79%)有していることが、耐高温オフセット性及び低温定着性を良好に満足する点で好ましい。

【0066】

10

20

30

40

50

A成分はビニル系単量体から得られる重合体が70重量%以上であり、より好ましくは75重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上含有するものであり、この範囲内であればポリエステルの如き他の重合体を含有していてもよいが、ビニル系単量体から得られる重合体の含有量が70重量%未満となると環境安定性、低温定着性が低下するため好ましくない。

【0067】

A成分中の重合体の定性、定量は、前述したポリエステル成分の分析方法と同様にして行なえば良い。

【0068】

本発明においては、離型剤としてワックスを含有している。

10

【0069】

本発明に用いられるワックスとしては、例えばパラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス、及びその誘導体、フィッシュアトロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族エステル、脂肪族アミドワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクトムが挙げられる。

【0070】

これらのワックスは、示差走差熱量計により測定されるDSC吸熱曲線において、昇温時に40～150の領域に吸熱メインピークを有することが好ましい。上記温度領域に吸熱メインピークを有することにより、低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。該最大吸熱ピークが40未満であるとワックスの自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が低下するとともに、グロスが高くなりすぎる。一方、該最大吸熱ピークが150を越えると定着温度が高くなるとともに、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となる。特にカラートナーに用いた場合には混色性低下の点から好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒/重合を行ない重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと主に造粒中にワックス成分が析出する等の問題を生じ好ましくない。

20

【0071】

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418 - 8」に準じて行なう。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC - 7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10/minで測定を行なう。

30

【0072】

より好ましくは、ワックスは、DSC吸熱曲線において、温度45～145（最も好ましくは、50～100）に吸熱メインピークを有することが好ましい。特にカラートナーの場合は、吸熱メインピークが50～100にあるのが混色性及び耐オフセット性の点で良い。

40

【0073】

本発明においては、これらのワックス成分の添加量は特に限定されないが、一般にトナーに対して2～30重量%（より好ましくは3～25重量%）が好ましい。

【0074】

ワックスには、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていても良い。

【0075】

本発明のトナーに使用されるトナー粒子は、透過電子顕微鏡（TEM）を用いた断層面観察において、表面がポリエステル成分を含有するバインダー樹脂で形成されており、その内部にビニル単量体から得られるバインダー樹脂とワックスが存在し、ワックスがバイン

50

ダー樹脂と相溶しない状態で、図 2 に示す如く実質的に球状及び／又は紡錘形で島状に分散されている構造を有していることが好ましい。バインダー樹脂中にワックスを内包化し、かつ、表面をポリエステル成分を含有するバインダー樹脂で形成することにより、多量のワックスをトナー粒子が含有していても、トナーの劣化や画像形成装置への汚染を防止することができるので、良好な摩擦帯電性が維持され、デジタル潜像を忠実に現像したトナー画像を長期にわたって形成することが可能である。また、加熱加圧時には多量のワックスが効率良く作用するため、低温定着性と耐オフセット性を満足なものとする。

【 0 0 7 6 】

トナー粒子の断層面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、温度 40 の雰囲気中で 2 日間硬化させる。得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断層形態を測定する。ワックスをコアとし、バインダー樹脂を外殻とする構造は、ワックスと樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いる。後記の実施例で得られたトナー粒子を TEM にて断層面観察したところ、図 2 (a) の如くワックスがバインダー樹脂中に球状 (及び／又は紡錘形) で島状に存在していた。

【 0 0 7 7 】

本発明に使用するトナー粒子は、画像解析装置で測定した形状係数 SF - 1 の値が 100 ~ 160 (好ましくは、100 ~ 140) であり、形状係数 SF - 2 の値が 100 ~ 140 (好ましくは、100 ~ 120) である。

【 0 0 7 8 】

本発明において、トナー粒子の形状係数を示す SF - 1 とは、例えば日立製作所製 FE - SEM (S - 800) を用いた倍率 500 倍に拡大したトナー像を 100 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置 (Luzex III) を導入し解析を行ない、下式より算出し得られた値を形状係数 SF - 1 と定義する。

【 0 0 7 9 】

【 外 6 】

$$\text{形状係数 (SF - 1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

〔式中、MXLNG はトナー粒子の絶対最大長を示し、AREA はトナー粒子の投影面積を示す〕。

【 0 0 8 0 】

さらに、形状係数 SF - 2 は、下記式より算出して得られた値をいう。

【 0 0 8 1 】

【 外 7 】

$$\text{形状係数 (SF - 2)} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

〔式中、PERI は、トナー粒子の周長を示し、AREA はトナー粒子の投影面積を示す〕。

【 0 0 8 2 】

形状係数 SF - 1 は、トナー粒子の丸さの度合を示し、形状係数 SF - 2 は、トナー粒子の凹凸の度合を示している。

【 0 0 8 3 】

従来、トナー粒子の形状係数 $S F - 1$ や $S F - 2$ が小さくなった場合、クリーニング不良が発生し易くなったり、また、長期間使用した際に外添剤がトナー粒子表面に埋没し易くなったりし、結果的に画質の劣化を招くことが多かった。本発明においてはトナー粒子表面をポリエステル成分を含有する B 成分及び / 又は C 成分で形成することによりトナー粒子に適度な強度を与えているので、これらの問題を未然に防止することができる。

【 0 0 8 4 】

形状係数 $S F - 1$ が 160 を超える場合、トナー粒子の形状が不定形となる為、トナーの帯電分布がブロードになると共に、現像器内でトナー粒子表面が磨砕され易くなる為、画像濃度低下や画像カブリの一因となる。また、画像形成装置に中間転写体を用いる場合、
10 静電荷像担持体から中間転写体への転写時におけるトナー像の転写効率の低下が認められ、さらに、中間転写体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下も認められる。

【 0 0 8 5 】

トナー像の転写効率を高めるためには、トナー粒子の形状係数 $S F - 2$ は、100 ~ 140 であり、さらに好ましくは $(S F - 2) / (S F - 1)$ の値が 1.0 以下であるのが良い。トナー粒子の形状係数 $S F - 2$ が 140 を超え $(S F - 2) / (S F - 1)$ の値が 1.0 を超える場合、トナー粒子の表面が滑らかではなく、多数の凹凸をトナー粒子が有しており、静電荷像担持体から中間転写体への転写時及び中間転写体から転写材への転写時に転写効率が低下する傾向にある。
20

【 0 0 8 6 】

トナー粒子に外添剤が外添されているトナーの形状係数 $S F - 1$ 及び $S F - 2$ を測定しても、外添剤の粒径が非常に小さいか、または粒径の粗い外添剤が存在したとしてもトナー粒子の個数と比較して非常に少ないために、トナー粒子の形状係数 $S F - 1$ 及び $S F - 2$ と実質的に相違しないものである。

【 0 0 8 7 】

多種の転写材に対応させるために、中間転写体を使用する場合、転写工程が 2 回行なわれるため、転写効率の低下はトナーの利用効率の低下を招きやすい。デジタルフルカラー複写機やデジタルフルカラープリンターにおいては、色画像原稿を予め B (ブルー) フィルター、G (グリーン) フィルター、R (レッド) フィルターを用い色分解した後、感光体
30 上に 20 ~ 70 μm のドット潜像を形成し Y (イエロー) トナー、M (マゼンタ) トナー、C (シアン) トナー、B (ブラック) トナーの各色トナーを用いて原色混合作用を利用し原稿に忠実な多色カラー画像を再現する必要がある。この際、感光体上又は中間転写体上には、Y トナー、M トナー、C トナー、B トナーが原稿や C R T の色情報に対応して多量にトナーが乗るため各カラートナーは、極めて高い転写性が要求される。それを実現させる為にはトナー粒子の形状係数 $S F - 1$ 及び $S F - 2$ が上記条件を満足しているトナー粒子が好ましい。

【 0 0 8 8 】

更に高画質化のため微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は、重量平均径が 4 ~ 9 μm (より好ましくは、4 μm ~ 8 μm) であり、個数分布における変動係数が 35 % 以下であることが好ましい。重量平均径が 4 μm 未満のトナー粒子においては、
40 転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残のトナー粒子が多く、さらに、カブリ、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。トナー粒子の重量平均径が 9 μm を超える場合には、感光体表面、中間転写材の部材への融着が起きやすい。トナー粒子の個数分布における変動係数が 35 % を超えると更にその傾向が強まる。

【 0 0 8 9 】

トナー粒子の粒度分布は種々の方法によって測定できる。例えばコールターカウンター法を用いて行なう。

【 0 0 9 0 】

例えば、測定装置としてはコールターカウンター T A - I I 型又はコールターマルチサイ
50

ザー（コールター社製）を用い、個数分布及び体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は１級塩化ナトリウムを用いて約１％NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては前記電解水溶液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、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約１～３分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパチャーとして例えば１００μmアパチャーを用い、個数を基準として２～４０μmの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係る値を求める。

【００９１】

10

トナー粒子の個数分布における変動係数は下記式から算出される。

【００９２】

変動係数＝ $\left[S / D_1 \right] \times 100$

〔式中、Sは、トナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、 D_1 は、トナー粒子の個数平均粒径（μm）を示す〕。

【００９３】

外添剤が混合されているトナーを測定しても、粒径２μm以上の外添剤の重量及び個数がトナー粒子よりも非常に少ないため、トナー粒子と実質に同じ値を示す。

【００９４】

本発明に用いられる着色剤は、以下に示すイエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤が挙げられ、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体または以下に示すイエロー着色剤／マゼンタ着色剤／シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

20

【００９５】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー１２、１３、１４、１５、１７、６２、７４、８３、９３、９４、９５、１０９、１１０、１１１、１２８、１２９、１４７、１６８、１８０等が好適に用いられる。

【００９６】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド２、３、５、６、７、２３、４８；２、４８；３、４８；４、５７；１、８１；１、１４４、１４６、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１、２５４が特に好ましい。

30

【００９７】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２、６６等が好適に利用できる。

40

【００９８】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相，彩度，明度，耐候性，OHP透明性，トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂１００重量部に対し１～２０重量部使用するのが好ましい。

【００９９】

黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、結着樹脂１００重量部に対し４０～１５０重量部使用するのが好ましい。

【０１００】

本発明のトナーには荷電制御剤を使用しても良い。荷電制御剤としては公知のものが利用

50

でき、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリークスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

10

【0101】

本発明のトナーを製造する方法としては、樹脂、低軟化点物質からなる離型剤（ワックス）、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉碎化せしめた後（必要により、トナー粒子の平滑化及び球形化の工程を付加）、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめトナーにする粉碎方法によるトナーの製造方法の他に、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が一不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

20

【0102】

粉碎法を用いトナーを製造する方法においては、ルーゼックスで測定したトナーの形状係数であるSF-1やSF-2を所望の範囲に納めることが困難であり、熔融スプレー法においては、SF-1値を100～160に納めることが出来ても、得られたトナー粒子の粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合方法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や重合開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を低下させやすい。

30

【0103】

本発明においてはトナーの形状係数SF-1値を100～160にコントロールでき、比較的容易に粒度分布がシャープで4～9μm粒径のトナー粒子が得られる常圧下、または、加圧下での乳化重合方法又は懸濁重合方法を用い、予め得られた重合体にメディアを用い定形化したり、直接加圧衝突板に重合体を衝突せしめる方法や、更には得られた重合体を水系媒体中にて凍結せしめたり、塩析や反対表面電荷を有する粒子をpH等の条件を考慮することで合体し、凝集及び合一せしめても良い。さらに、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法を用いても良い。

40

【0104】

トナー粒子の製造方法として水系媒体中で重合性単量組成物の粒子を重合する直接重合方法を使用する場合、トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状）又は、水溶液中での固形分濃度を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

50

【0105】

直接重合法によりトナー粒子を製造する際、用いられる重合開始剤としては例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はアゾビス系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5~20重量%用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

10

【0106】

重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いても良い。

【0107】

トナー粒子の製法として分散安定剤を用いた懸濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用できる。これら分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~20重量部を使用することが好ましい。

20

【0108】

分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0109】

これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

30

【0110】

本発明で使用するトナーの製造方法として直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法が可能である。

【0111】

ビニル系単量体中に、着色剤、反応性エステル及びワックス、必要により荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40以上、一般的には50~90の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法において

40

50

は、通常単量体組成物 100 重量部に対して水 300 ~ 3000 重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0112】

所定の割合の成分 A、成分 B 及び成分 C をトナー粒子間のバラツキを少なく含有させるためには、トナー粒子は、ビニル系単量体、不飽和ポリエステル、着色剤及びワックスを少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して、重合性単量体組成物の粒子を生成し、水系媒体中で重合性単量体組成物中のビニル系単量体を重合してトナー粒子を生成するのが良い。ビニル系単量体としては、スチレンモノマー、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが好ましく、特に、ガラス転移点が 40 ~ 75 となるようにスチレンモノマーとアクリル酸エステル又はノ及びメタクリル酸エステルとを組み合わせ

10

【0113】

重合性単量体組成物中の不飽和ポリエステルは、カルボキシル基及びヒドロキシル基を有しているので水系媒体中の重合性単量体組成物の粒子の表面に偏在する傾向がある。粒子の表面に偏在した不飽和ポリエステルはビニル系単量体と反応して成分 B 及び成分 C を生成し、トナー粒子表面を分子量 100 万以上の成分 B 及びノ又は THF に不溶な程高分子量化した成分 C で形成し、トナー粒子の内部をワックスを内包している成分 A で形成することができる。そのため耐摩擦性、耐衝撃性に強く、多数耐久性に優れ、耐高温オフセット性及び低温定着性に優れているトナー粒子を効率良く生成することができる。成分 B 及び成分 C の比率を調整するために重合性単量体組成物は、ジビニルベンゼンの如き架橋剤をビニル単量体 100 重量部に対し 0.01 ~ 2.5 重量部、より好ましくは、0.05 ~ 1.0 重量部使用するのも好ましい。この様にして生成されたトナー粒子においては、ビニル重合体と、ビニル重合体ユニットとポリエステルユニットとが結合したハイブリット成分をトナー粒子表面に偏在させることが可能である。トナー粒子表面にハイブリット成分を偏在させるために、不飽和ポリエステルは重量平均分子量が 3000 ~ 10 万（より好ましくは、3000 ~ 3 万）であることが良く、酸価が 2 ~ 20 mg KOH / g であるのが良く、また、直鎖状のポリエステルであるのが好ましい。

20

【0114】

トナー粒子には、BET 比表面積 $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ微粉体、疎水性酸化チタン微粉体又は疎水性アルミナ微粉体がトナー粒子 100 重量部に対して、0.1 ~ 4.0 重量部外添されていることが、流動性、環境安定性を向上させる点で好ましい。

30

【0115】

次に本発明のトナーが適用される画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0116】

図 3 に示す装置システムにおいて、現像器 4 - 1、4 - 2、4 - 3、4 - 4 に、それぞれシヤントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分方式によって静電荷像担持体（例えば感光体ドラム）1 に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体ドラム 1 上に形成される。

40

【0117】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図 4 に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが感光体ドラム 13 に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）11 と感光体ドラム 13 の距離（S - D 間距離）B は 100 ~ 1000 μm であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μm より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μm を超えると磁石 S1 からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0118】

50

交番電界のピーク間の電圧 (V_{pp}) は $500 \sim 5000V$ が好ましく、周波数 (f) は $500 \sim 10000Hz$ 、好ましくは $500 \sim 3000Hz$ であり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいは $Duty$ 比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、 $500V$ より低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。 $5000V$ を超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0119】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧 (V_{back}) を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。 V_{back} は、現像システムにもよるが $150V$ 以下、より好ましくは $100V$ 以下が良い。

10

【0120】

コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように $200V \sim 500V$ が好ましく用いられる。

【0121】

周波数が $500Hz$ より低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。 $10000Hz$ を超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0122】

20

十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光体ドラム13との接触幅 (現像ニップC) を好ましくは $3 \sim 8mm$ にすることである。現像ニップCが $3mm$ より狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、 $8mm$ より広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材18と現像スリーブ11との距離Aを調整したり、現像スリーブ11と感光体ドラム13との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0123】

特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

30

【0124】

さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0125】

本発明のトナーは一成分現像にも好適に用いることが出来る。静電荷像担持体上に形成された静電像を現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

40

【0126】

図5において、25は静電荷像担持体 (感光体ドラム) であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により形成される。24はトナー担持体 (現像スリーブ) であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。

【0127】

現像スリーブ24の略右半周面はトナー容器21内のトナー溜りに常時接触していて、その現像スリーブ面近傍のトナーが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段の磁力で及び/又は静電気力により付着保持される。

【0128】

50

本発明では、トナー担持体の表面粗度 R_a (μm) を 1.5 以下となるように設定する。好ましくは 1.0 以下である。更に好ましくは 0.5 以下である。

【0129】

該表面粗度 R_a を 1.5 以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が増える為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0130】

該トナー担持体の表面粗度 R_a が 1.5 を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないため画質の向上は望めない。

【0131】

本発明において、トナー担持体の表面粗度 R_a は、JIS 表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダ SE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ a として 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表わしたものをいう。

【0132】

【外 8】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0133】

本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0134】

本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し 1.05 ~ 3.0 倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0135】

該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し 1.05 倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に 3.0 を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0136】

トナー T はホッパー 21 に貯蔵されており、供給部材 22 によって現像スリーブ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーブに対して、順または逆方向に 0 でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ上へのトナー供給と共に、スリーブ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーブへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0 ~ 10.0 mm が好ましく、4.0 ~ 6.0 mm がより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているので、該供

10

20

30

40

50

給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラシ部材を用いてもよい。これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効であるが、磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0137】

現像スリーブ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材は、現像スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、磁性ブレード等のドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラーやスリーブを用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を入れても良い。

10

【0138】

また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性ブレードや弾性ローラーの如き弾性体を用いても良い。例えば図5において、弾性ブレード23はその上辺部側である基部を現像剤容器21側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブ24の順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ24表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーブ表面と強制的に摩擦される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0139】

その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーブや弾性ブレード上にトナーが融着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

20

【0140】

該弾性体には所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0141】

また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

30

【0142】

更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、溶融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウイスキー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含ませることも好ましい。

【0143】

またさらに、規制部材である現像ブレード、供給部材である供給ローラー、ブラシ部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため現像スリーブ上の規制部材においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給／はぎとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

40

【0144】

該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の母線方向の線圧として、0.1 kg/m以上、好ましくは0.3～25 kg/m、更に好ましくは0.5～12 kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1 kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカブリや飛散の原

50

因となる。また当接圧力が 25 kg/m を超えると、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0145】

静電荷像担持体とトナー担持体との間隙 α は、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ に設定され、ドクターブレードとトナー担持体との間隙は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ に設定されることが好ましい。

【0146】

トナー担持体上のトナー層の層厚は、静電荷像担持体とトナー担持体との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーの穂のうち、一部は静電荷像担持体に接する程度にトナー層の層厚を規制してもよい。

10

【0147】

一方、トナー担持体には、バイアス電源 26 により静電荷像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電荷像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界の V_{pp} は 100 V 以上、好ましくは $200 \sim 3000 \text{ V}$ 、更に好ましくは $300 \sim 2000 \text{ V}$ で用いるのが良い。また、 f は $500 \sim 5000 \text{ Hz}$ 、好ましくは $1000 \sim 3000 \text{ Hz}$ 、更に好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ Hz}$ で用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0148】

20

静電荷像担持体 1 は $a\text{-Se}$ 、 CdS 、 ZnO_2 、 OPC 、 $a\text{-Si}$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電荷像担持体 1 は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0149】

静電荷像担持体 1 としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0150】

有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

30

【0151】

有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくい。

【0152】

帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電荷像担持体 1 とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図 1 に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0153】

40

帯電ローラ 2 は、中心の芯金 2b とその外周を形成した導電性弾性層 2a とを基本構成とするものである。帯電ローラ 2 は、静電荷像担持体 1 面に押圧力をもって圧接され、静電荷像担持体 1 の回転に伴い従動回転する。

【0154】

帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は $0.5 \sim 5 \text{ kV}_{pp}$ 、交流周波数は $50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0155】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法が

50

ある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になたり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0156】

接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、P V D C（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0157】

静電荷像担持体上のトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体 5 に転写される。静電荷像担持体表面は、クリーニングブレード 8 を有するク

10

リーニング手段 9 でクリーニングされる。

【0158】

中間転写体 5 は、パイプ状の導電性芯金 5 b と、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層 5 a からなる。芯金 5 b は、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0159】

中抵抗の弾性体層 5 a は、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、E P D M（エチレンプロピレンジエンの 3 元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発

20

泡肉質の層である。

【0160】

中間転写体 5 は静電荷像担持体 1 に対して並行に軸受けさせて静電荷像担持体 1 の下面部に接触させて配設してあり、静電荷像担持体 1 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0161】

静電荷像担持体 1 の面に形成担持された第 1 色のトナー像が、静電荷像担持体 1 と中間転写体 5 とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体 5 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体 5 の外面に対して順次に中間転写

30

されていく。

【0162】

必要により、着脱自在なクリーニング手段 10 により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体 5 の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段 10 は、中間転写体表面から離される。

【0163】

中間転写体 5 に対して並行に軸受けさせて中間転写体 5 の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段 7 は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体 5 と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段 7 は直接中間転写体 5 と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体 5 と転写手段 7 との間に接触するように配置されても良い。

40

【0164】

転写ローラの場合、中心の芯金 7 b とその外周を形成した導電性弾性層 7 a とを基本構成とするものである。

【0165】

中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より 10 倍以上であることが特に好ましい。

【0166】

50

例えば、転写ローラ 7 の導電性弾性層 7 b はカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン - プロピレン - ジエン系三元共重合体 (E P D M) 等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の弾性体でつくられている。芯金 7 a には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ が好ましい。

【 0 1 6 7 】

本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電荷像担持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電荷像担持体や中間転写体上の転写残トナーをクリーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された該転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

10

【 0 1 6 8 】

次いで転写材 6 上のトナー画像は加熱加圧定着手段によって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ロール方式や、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式 (図 4 , 5) が挙げられるが、本発明のトナーは定着性と耐オフセット性に優れるので上記の如き加熱加圧定着手段と良好なマッチングを示す。

【 0 1 6 9 】

以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

20

【 0 1 7 0 】

実施例 1

スチレン 132 重量部、アクリル酸 n - ブチル 68 重量部、ジビニルベンゼン (純度 55%) 0.91 重量部、下記直鎖状不飽和ポリエステル 4.0 重量部、パラフィンワックス (吸熱メインピーク 75、数平均分子量 830) 20 重量部、カーボンブラック (B E T 比表面積 = $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸油量 = $115 \text{ ml} / \text{g}$) 15 重量部、負荷電性制御剤 (ジ - t e r t - ブチルサリチル酸の鉄錯体) 4.0 重量部をアトライター (三井三池工機社製) を用いて充分に混合、分散した。

【 0 1 7 1 】

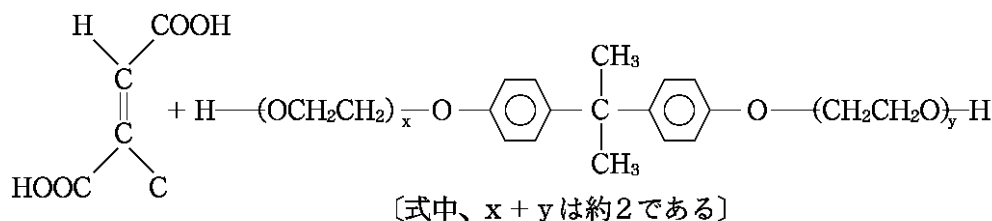
30

直鎖状不飽和ポリエステル：

(a) 下記フマル酸と下記ビスフェノール A 誘導体との重縮合物。

【 0 1 7 2 】

【 外 9 】



40

(b) 重量平均分子量：1 万

(c) 酸価：10 ($\text{mg KOH} / \text{g}$)

【 0 1 7 3 】

さらに、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 10 重量部を加えてよく攪拌し、重合性単量体組成物を調製した。

【 0 1 7 4 】

一方、高速攪拌装置 T K 式ホモミキサー (特殊機化工業社製) を備えた四つ口容器中にイオン交換水 500 重量部と 0.1 M の Na_3PO_4 水溶液 650 重量部を投入し、70

50

に加温した。ここに、 1.0 M の CaCl_2 の水溶液 100 重量部を添加し、回転数 10000 rpm で攪拌して微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分媒体を調製した。

【0175】

重合性単量体組成物を水系分媒体に投入して窒素気流下 70°C に保持しつつ 10000 rpm で 7 分間攪拌を続けて、造粒を行なった。その後、攪拌をパドル型攪拌翼に切り替え、 70°C で 5 時間、 80°C で 5 時間重合させた。

【0176】

重合反応終了後、容器中の内容物を室温まで冷却し、これに塩酸を加えて難水溶性分散安定剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥を経てトナー粒子(A)を得た。このトナー粒子(A)は、図2(a)のように、ワックスはバインダー樹脂と相溶しない状態で実質的に球状を呈し、分散していた。また、トナー粒子(A)の表面にエステル成分が偏在していた。得られたトナー粒子(A)は、ジビニルベンゼンで架橋されたスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体及び不飽和ポリエステルユニットを有する結着樹脂 100 重量部に対してパラフィンワックス約 10 重量部、カーボンブラック約 7.5 重量部、及び負荷電性制御剤約 2 重量部を含有していた。不飽和ポリエステルは、スチレン及びアクリル酸n-ブチルと反応し、ハイブリッド成分を形成していた。トナー粒子の物性を表1~3に示す。

【0177】

前記トナー粒子(A) 100 重量部に疎水性シリカ微粉体(BET;比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$) 2.0 重量部を外添し、本発明のトナー(A)とした後、該トナー(A) 6.0 重量部とシリコーン樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒径; $50\text{ }\mu\text{m}$) 94 重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤(A)を調製した。

【0178】

実施例2

下記飽和ポリエステル 4 重量部を実施例1の重合性単量体組成物にさらに加えることを除いて、実施例1と同様にしてトナー粒子(B)を生成した。

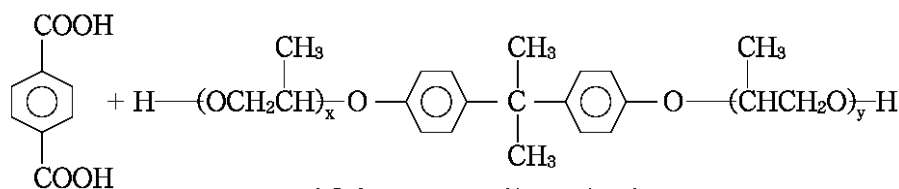
【0179】

飽和ポリエステル:

(a) 下記テレフタル酸と下記ビスフェノールA誘導体との重縮合物。

【0180】

【外10】



[式中、 $x+y$ は約2である]

(b) 重量平均分子量: 1.1 万

(c) 酸価: 12 (mg KOH/g)

【0181】

さらに、実施例1と同様にしてトナー(B)及び現像剤(B)を調製した。

【0182】

実施例3

飽和ポリエステルの添加量を 10 重量部とし、ジビニルベンゼン(純度 55%)の添加量を 0.30 重量部とした以外は、実施例2と同様にしてトナー粒子(C)、トナー(C)、現像剤(C)を得た。

【0183】

実施例4

前記不飽和ポリエステル及び飽和ポリエステルの添加量をそれぞれ 5 重量部、 15 重量部とした以外は、実施例3と同様にしてトナー粒子(D)、トナー(D)、現像剤(D)を

10

20

30

40

50

得た。

【 0 1 8 4 】

実施例 5

前記不飽和ポリエステル及び飽和ポリエステルの添加量をそれぞれ 6 重量部、20 重量部とした以外は、実施例 3 と同様にしてトナー粒子 (E)、トナー (E)、現像剤 (E) を得た。

【 0 1 8 5 】

実施例 6

ジビニルベンゼン (純度 55%) の添加量を 1.8 重量部とし、重合反応を 60 で 10 時間行った以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 (F)、トナー (F)、現像剤 (F) を得た。

10

【 0 1 8 6 】

比較例 1

不飽和ポリエステルを使用せずに実施例 2 で使用した飽和ポリエステル 20 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして比較トナー粒子 (G)、比較トナー (G)、比較現像剤 (G) を得た。

【 0 1 8 7 】

比較例 2

ジビニルベンゼン (純度 55%) の添加量を 5.0 重量部、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) の添加量を 2 重量部とし、重合反応を 50 で 5 時間、60 で 5 時間行った以外は、実施例 1 と同様にして比較トナー粒子 (H)、比較トナー (H)、比較現像剤 (H) を得た。

20

【 0 1 8 8 】

比較例 3

- ・ スチレン - アクリル酸ブチル共重合体 100 重量部
(ピーク分子量 2.0 万、MW = 3.2 万、 $M_w / M_n = 1.8$ 、 $T_g = 59$)
- ・ 実施例 1 で用いた不飽和ポリエステル 2 重量部
- ・ 実施例 1 で用いたカーボンブラック 7.5 重量部
- ・ 実施例 1 で用いた負荷電性制御剤 2 重量部
- ・ 実施例 1 で用いたパラフィンワックス 10 重量部

30

【 0 1 8 9 】

上記混合物を二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、分級して比較トナー粒子 (I) を得た。比較トナー粒子 (I) を用い、実施例 1 と同様にして比較トナー (I)、比較現像剤 (I) を得た。

【 0 1 9 0 】

比較トナー粒子 (I) 中のワックス成分は図 2 (b) のように微分散状態であり、トナー粒子表面にもワックスが確認された。

【 0 1 9 1 】

トナー粒子 (A) - (F)、比較トナー粒子 (G) ~ (I) について、物性粒度分布、形状係数の測定結果及び TEM 観察結果を表 1 ~ 3 に示す。

40

【 0 1 9 2 】

【表 1】

表 1

	成分 A の 含有量 (重量%)	成分 B の 含有量 (重量%)	成分 C の 含有量 (重量%)	B + C (重量%)	結着樹脂の THF 可溶分の分子量分布			
					メイン ピーク	分子量 5 万以下 の成分の量 (%)	分子量 5 万～100 万 の成分の量 (%)	分子量 100 万以上 の成分の量 (%)
トナー粒子 (A)	54	6	40	46	1.8 万	67	23	10
トナー粒子 (B)	62	3	35	38	2.2 万	57	38	5
トナー粒子 (C)	91	4	5	9	1.3 万	57	39	4
トナー粒子 (D)	85	5	10	15	1.4 万	66	28	6
トナー粒子 (E)	79	6	15	21	1.3 万	63	30	7
トナー粒子 (F)	42	6	52	58	4.5 万	43	44	13
比較トナー粒子 (G)	約 35	0.1 未満	65	約 65	1.2 万	81	19	0.1 未満
比較トナー粒子 (H)	29	6	65	71	5.5 万	33	50	17
比較トナー粒子 (I)	約 100	0.1 未満	0	約 0	1.9 万	81	19	0.1 未満

【 0 1 9 3 】

【 表 2 】

表2

	成分 B		成分 C		成分 A		
	成分 B の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	成分 C の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	成分 A の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基準のポリエステル成分の含有量 (重量%)	成分 A の重量基準のビニル重合体成分の含有量 (重量%)
トナー粒子 (A)	23	1.4	1.5	0.6	0.01 未満	実質的に 0	99 以上
トナー粒子 (B)	50	1.5	1.4	0.5	3.2	2.0	96.8
トナー粒子 (C)	23	0.9	20	1.0	5.2	4.7	94.8
トナー粒子 (D)	26	1.3	10	1.0	8.0	6.8	92.0
トナー粒子 (E)	28	1.7	6.7	1.0	11.1	8.8	88.9
トナー粒子 (F)	13	0.8	2.5	1.2	0.01 未満	実質的に 0	99 以上
比較 トナー粒子 (G)	0.01 未満	実質的に 0	0.01 未満	実質的に 0	26	9.1	74
比較 トナー粒子 (H)	1	0.3	2.6	1.7	0.01 未満	実質的に 0	99 以上
比較 トナー粒子 (I)	0.01 未満	実質的に 0	0.01 未満	0	2.0	2.0	98

【 0 1 9 4 】

【 表 3 】

表3

		形状係数			粒度分布		ワックスの分散状態 (TEM)
		SF - 1	SF - 2	(SF - 2)	重量平均径 (μ m)	個数分布 変動係数 (%)	
				(SF - 1)			
実施例 1	トナー粒子(A)	125	112	0.90	6.3	26	球状
	トナー粒子(B)	123	106	0.86	6.4	28	球状
	トナー粒子(C)	130	115	0.88	6.7	29	球状
	トナー粒子(D)	133	115	0.86	6.5	28	紡錘形の島状
	トナー粒子(E)	135	114	0.84	6.2	27	紡錘形の島状
	トナー粒子(F)	127	118	0.93	6.8	30	紡錘形の島状
比較例	比較 トナー粒子(G)	138	127	0.95	6.2	25	球状
	比較 トナー粒子(H)	115	107	0.93	6.2	23	球状
	比較 トナー粒子(I)	165	142	0.86	10.2	32	微分散

【 0 1 9 5 】

実施例 7 ~ 1 2 及び比較例 4 ~ 6

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 で調製した各現像を図 3 に示す、ブラック現像器に入れ、単色モードで画出し試験をおこなった。

【 0 1 9 6 】

用いた画像形成装置について図 3 を参照しながら説明する。

【 0 1 9 7 】

感光体ドラム 1 は、基材 1 a 上に有機光半導体を有する観光層 1 b を有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラー 2 (導電性弾性層 2 a、芯金 2 b) により感光体ドラム 1 上に約 - 6 0 0 V の表面電位に帯電させた。露光 3 は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン - オフさせることで露光部電位が - 1 0 0 V、暗部電位が - 6 0 0 V のデジタルな静電荷像を形成した。現像器 4 - 4 を用いて、感光体 1 上に反転現像方法により静電荷像を現像し、ブラックトナー像を得た。該トナー像は、中間転写体 5 (弾性層 5 a、支持体として芯金 5 b) 上に転写され中間転写体 5 上にトナーが形成される。感光体 1 上の転写残トナーはクリーナー部材 8 により、残トナー容器 9 中に回収した。

【 0 1 9 8 】

中間転写体 5 は、パイプ状の芯金 5 b 上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリル -

10

20

30

40

50

ブタジエンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層5bをコーティングした。該コート層5bの硬度は、「JIS K-6301」に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体1から中間転写体5への転写に必要な転写電流は約5 μA であり、これは電源より+500Vを芯金5b上に付与することで得られた。

【0199】

転写ローラー7の外径20mmで直径10mmの芯金7b上にカーボンの導電性付与部材をエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層7aを有し、弾性層7aの体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、「JIS K-6301」の基準の硬度は35度の値を示すものを用いた。転写ローラーには電圧を印加して15 μA の転写電流を流した。

10

【0200】

加熱加圧定着装置Hにはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は60mmであった。定着温度は150にし、ニップ幅を7mmに設定した。

【0201】

以上の設定条件で、常温常湿（25℃，60%RH）、高温高湿（30℃，80%RH）環境下、8枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で現像剤（A）～（I）の各々において、ブラックトナーを逐次補給しながら単色での連続モード（すなわち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

20

【0202】

また、同時に用いた画像形成装置と上記現像剤のマッチングについても評価した。

【0203】

クリーニングにより回収された残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し、再使用した。

【0204】

次に定着器をとりはずし、外部駆動装置をとりつけ150mm/秒で定着ローラーを回転させ、温度制御装置をとりつけて、100～230℃の範囲で定着ローラーの温度を変えられる様に改造した。

【0205】

30

定着テストは、上部ローラー（加熱ローラー）が所定の温度に達した後に更に10分間その温度を保持し、下部ローラー（加圧ローラー）が充分に加熱されて、温度が一定になったのを確認してから行った。

【0206】

以上の評価結果を表4及び5に示す。

【0207】

【表4】

表4

プリントアウト画像評価結果

	現像剤 No.	定着性	耐オフセ ット性	最低定着 温度 (°C)	耐高温 オフセット 温度 (°C)	常温常湿		高温高湿	
						画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ
実施例7	(A)	A	A	120	210	A	A	A	A
実施例8	(B)	A	A	130	210	A	B	A	A
実施例9	(C)	A	C	130	190	A	B	A	B
実施例10	(D)	B	C	130	190	A	B	B	B
実施例11	(E)	B	C	140	180	A	B	C	B
実施例12	(F)	C	A	150	220	A	B	B	B
比較例4	(G)	D	D	170	190	B	D	D	D
比較例5	(H)	D	C	180	200	B	D	D	D
比較例6	(I)	D	D	160	180	B	D	C	D

【 0 2 0 8 】

【 表 5 】

10

20

30

表5

画像形成装置マッチング評価結果

	感光ドラム	中間転写体	定着装置
実施例7	A	A	A
実施例8	A	A	A
実施例9	B	A	B
実施例10	B	A	B
実施例11	B	A	C
実施例12	A	B	B
比較例4	D	D	C
比較例5	D	D	C
比較例6	C	D	D

【0209】

〔プリントアウト画像評価〕

1 画像濃度

通常の複写機用普通紙（ 75 g/m^2 ）に所定の枚数のプリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A：非常に良好（1.40以上）

B：良好（1.35以上乃至1.40未満）

C：普通（1.00以上乃至1.35未満）

D：悪い（1.00未満）

【0210】

2 画像カブリ

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（％）を算出し、画像カブリを評価した。

A：非常に良好（1.5％未満）

B：良好（1.5％以上乃至2.5％未満）

C：普通（2.5％以上乃至4.0％未満）

D：悪い（4％以上）

【0211】

3 定着性

定着性は、 50 g/cm^2 の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（％）で評価した。

A：非常に良好（5％未満）

10

20

30

40

50

- B：良好（５％以上乃至１０％未満）
 C：普通（１０％以上乃至２０％未満）
 D：悪い（２０％以上）

【０２１２】

４ 耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約５％のサンプル画像をプリントアウトし、３０００枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

- A：非常に良好（未発生）
 B：良好（ほとんど発生せず）
 C：普通
 D：悪い

10

【０２１３】

５ 最低定着温度

５０ｇ／ｃｍ^２の荷重をかけたレンズクリーニング紙〔lens cleaning paper（“Dusper”（trade name）, mfd. by OZU paper Co. Ltd.）〕により定着画像を１０回摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率が２０％以下となる最低の定着温度を最低定着温度とする。

【０２１４】

６ 耐高温オフセット温度

高温オフセットの発生の有無を目視で判断し、高温オフセットが発生しない最高の定着温度を耐高温オフセット温度とする。

20

【０２１５】

〔画像形成装置マッチング評価〕

１ 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A：非常に良好（未発生）
 B：良好（ほとんど発生せず）
 C：普通（固着があるが、画像への影響が少ない）
 D：悪い（固着が多く、画像ムラを生じる）

30

【０２１６】

２ 感光ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A：非常に良好（未発生）
 B：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響は少ない）
 C：普通（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）
 D：悪い（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

【０２１７】

３ 中間転写体とのマッチング

プリントアウト試験終了後、中間転写体表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

40

- A：非常に良好（未発生）
 B：良好（表面に残留トナーの存在が認められるものの画像への影響はない）
 C：普通（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）
 D：悪い（固着が多く、画像欠陥を生じる）

【０２１８】

４ 定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

50

- A：非常に良好（未発生）
 B：良好（わずかに固着が見られるものの、画像への影響はない）
 C：普通（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）
 D：悪い（固着が多く、画像欠陥を生じる）

実施例 1 3 及び比較例 7

【0219】

図 3 に示す画像形成装置の現像装置を図 5 に示すものに交換し、トナー担持体の移動速度が静電潜像担持体の移動速度に対し、3.0 倍となるように設定し、トナー（A）と比較用トナー（G）の各々を逐次補給しながら単色での間歇モード（すなわち、1 枚プリントアウトする毎に 10 秒間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナー

10

【0220】

ここで用いたトナー担持体の表面粗度 R_a は 1.5 で、トナー規制ブレードは、リン青銅ベース板にウレタンゴムを接着し、トナー担持体との当接面をナイロンによりコートしたものをを用いた。また、加熱定着装置 H には図 6 及び図 7 に示した定着装置を用い、加熱体 31 の検温素子 31d の表面温度は 130、加熱体 21 - シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー 33 間の総圧は 8 kg、加圧ローラーとフィルムのニップは 6 mm とし、定着フィルム 32 には、転写材との接触面に PTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ 60 μm の耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。以上の評価結果を表 6 に示す。

20

【0221】

【表 6】

表6

プリントアウト画像評価、並びに、画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	定着性	耐 オフ セット 性	常温常湿		高温高湿		マッチング評価	
				画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	現像スリプ	中間転写体
実施例 7	(A)	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 4	(G)	C	C	C	C	D	D	C	D

30

【0222】

実施例 1 4 及び比較例 8

市販のレーザービームプリンター LBP-EX（キヤノン社製）にリユース機構を取り付け改造して用いた。具体的には、図 8 において、感光体ドラム 60 上の未転写トナーを該感光体ドラムに当接しているクリーナー 61 の弾性ブレード 62 によりかき落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、更にクリーナースクリュー 63 を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ 64 によってホッパー 65 を介して現像器 26 に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付け、一次帯電ローラー 67 としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径 12 mm、当接圧 50 g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600 dpi）により暗部電位 $V_D = -700\text{ V}$ 、明部電位 $V_L = -200\text{ V}$ を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度 R_a が 1.1 を呈する現像スリ

40

50

ープ68を感光体ドラム面の移動速度に対して1.1倍となる様に設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隙(S-D間)を270 μ mとし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。現像バイアスとして直流バイアス成分に交流バイアス成分を重畳して用いた。また加熱定着装置の設定温度は150 $^{\circ}$ Cとした。

【0223】

以上の設定条件で、常温常湿(25 $^{\circ}$ C, 60%RH)、高温高湿(30 $^{\circ}$ C, 80%RH)環境下、12枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、トナー(A)と比較用トナー(G)の各々を逐次補給しながら間歇モード(すなわち、1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再軌道時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

10

【0224】

また、同時に用いた画像形成装置と上記トナーとのマッチングについても評価した。

【0225】

以上の評価結果を表7に示す。

【0226】

【表7】

表7

プリントアウト画像評価、並びに、画像形成装置マッチング評価結果

20

	トナー No.	定着性	耐 オフ セット 性	常温常湿		高温高湿		マッチング評価	
				画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	感光ドラム	定着装置
実施例14	(A)	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例8	(G)	D	C	D	C	D	D	D	D

30

【0227】

実施例15

図8のトナーリユース機構を取り外しプリントアウト速度を16枚(A4サイズ)/分とした以外は、実施例14と同様にし、前記トナー(A)を逐次補給しながら連続モード(すなわち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行った。

【0228】

得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価すると共に、用いた画像形成装置とのマッチングについても評価した。その結果、いずれの項目についても良好であった。

40

【0229】

実施例16

実施例3において、カーボンブラックのかわりに、イエロー着色剤(C.I.ピグメントイエロー13)6重量部、マゼンタ着色剤(C.I.ピグメントレッド57:1)6重量部、シアン着色剤(C.I.ピグメントブルー15:3)6重量部を使用してそれぞれイエロートナー粒子、マゼンタトナー粒子及びシアントナー粒子をそれぞれ調製した。

【0230】

各トナー粒子の物性を表8~10に示す。

50

【 0 2 3 1 】

実施例 1 と同様にしてイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、イエロー現像剤、マゼンタ現像剤及びシアン現像剤を調製し、それぞれ現像器 4 - 1、4 - 2 及び 4 - 3 に入れ、実施例 1 の現像剤〔トナー (A) 〕が入っている現像器 4 - 4 と共に使用してフルカラーモードで画出し試験をおこなった。オイルレス定着でも、オフセットを生じることなく鮮明なフルカラー画像が得られ、十分な混合性を有していることが判明した。

【 0 2 3 2 】

【表 8】

表 8

	成分 A の含有量 (重量%)	成分 B の含有量 (重量%)	成分 C の含有量 (重量%)	B + C (重量%)	結着樹脂の THF 可溶分の分子分布			
					メインピーク	分子量 5 万以下の成分の量 (%)	分子量 5 万 ~ 100 万の成分の量 (%)	分子量 100 万以上の成分の量 (%)
イエロートナー粒子	91	4	5	9	1.7 万	76	20	4.2
マゼンタトナー粒子	91	4	5	9	1.8 万	75	21	4.2
シアントナー粒子	91	4	5	9	1.7 万	76	20	4.2

【 0 2 3 3 】

10

20

30

40

50

【 表 9 】

表9

	成分B		成分C		成分A		
	成分Bの重量基準 のポリエステル成 分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基 準のポリエステル 成分の含有量 (重量%)	成分Cの重量基準 のポリエステル成 分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基 準のポリエステル 成分の含有量 (重量%)	成分Aの重量基準 のポリエステル成 分の含有量 (重量%)	結着樹脂の重量基 準のポリエステル 成分の含有量 (重量%)	成分Aの重量基準 のビニル重合耐成 分の含有量 (重量%)
イエロー トナー粒子	33	1.3	14	0.7	0	0	100
マゼンタ トナー粒子	35	1.4	12	0.6	0	0	100
シアン トナー粒子	33	1.3	14	0.7	0	0	100

【 0 2 3 4 】

【 表 1 0 】

10

20

30

40

表10

	形状係数			粒度分布		ワックスの分散状態 (TEM)
	SF - 1	SF - 2	$\frac{(SF - 2)}{(SF - 1)}$	重量平均径 (μm)	個数分布変動係数 (%)	
イエロー トナー粒子	122	111	0.91	6.8	28	球状
マゼンタ トナー粒子	128	107	0.84	6.7	26	球状
シアン トナー粒子	121	113	0.93	6.6	29	球状

10

【 0 2 3 5 】

【 発明の効果 】

以上説明した様に、本発明によれば、極めて良好な低温定着性と耐オフセット性の両立が可能であり、また、高品位な画像を長期に渡って形成することができる。さらに、画像形成装置とのマッチングも好適なものとなる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 で生成したトナー粒子 (A) の T H F 可溶成分の G P C のクロマトグラムを示す。

【 図 2 】 トナー粒子の内部にワックスが分散されているトナー粒子断面の一例を示す模式図である。

【 図 3 】 本発明の画像形成方法に好適な画像形成装置の一例の概略的説明図である。

【 図 4 】 本発明の実施例に用いた二成分系現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【 図 5 】 本発明の実施例に用いた一成分系現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

30

【 図 6 】 本発明の実施例に用いた加熱加圧定着装置の要部の分解斜視図である。

【 図 7 】 本発明の実施例に用いた加熱加圧定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【 図 8 】 未転写トナーをリユースする画像形成装置の一例の概略的説明図である。

【 符号の説明 】

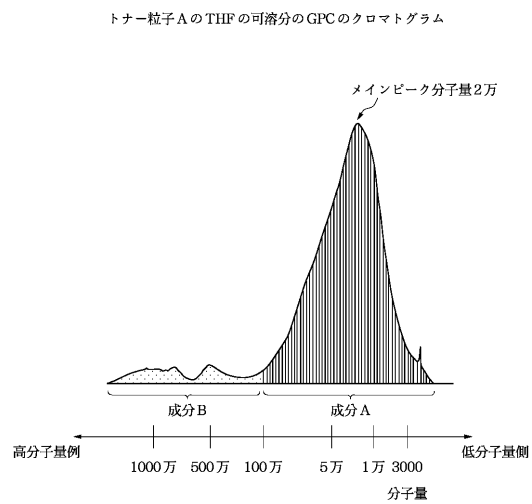
- 1 感光体 (静電潜像担持体)
- 2 帯電ローラー
- 3 露光
- 4 4 色現像器 (4 - 1、4 - 2、4 - 3、4 - 4)
- 5 中間転写体
- 6 転写材
- 7 転写ローラー
- 1 1 現像剤担持体
- 1 3 感光体ドラム
- 3 0 ステータ
- 3 1 加熱体
- 3 1 a ヒーター基板
- 3 1 b 発熱体
- 3 1 c 表面保護層

40

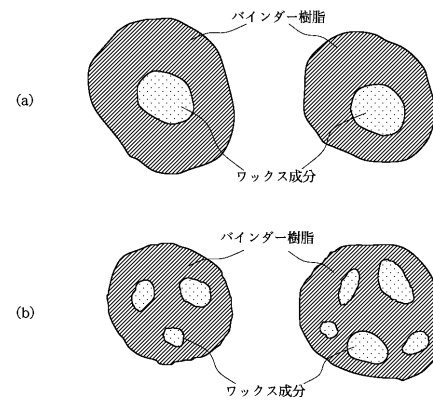
50

- 3 1 d 検温素子
- 3 2 定着フィルム
- 3 3 加圧ローラー
- 3 4 コイルばね
- 3 5 フィルム端部規制フランジ
- 3 6 給電コネクター
- 3 7 断電部材
- 3 8 入口ガイド
- 3 9 出口ガイド (分離ガイド)

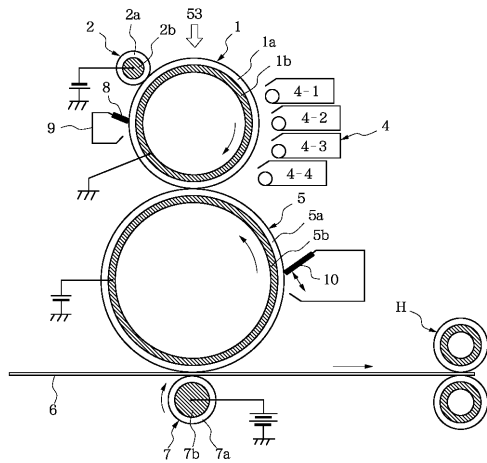
【図 1】



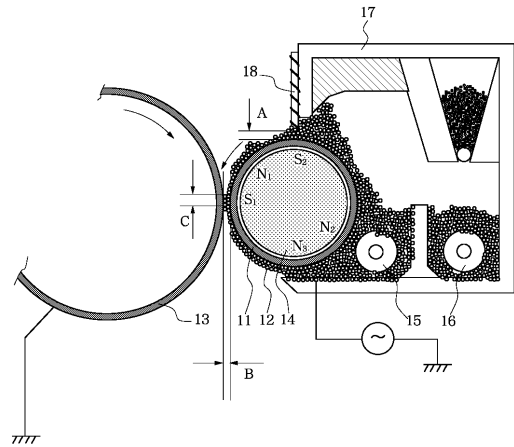
【図 2】



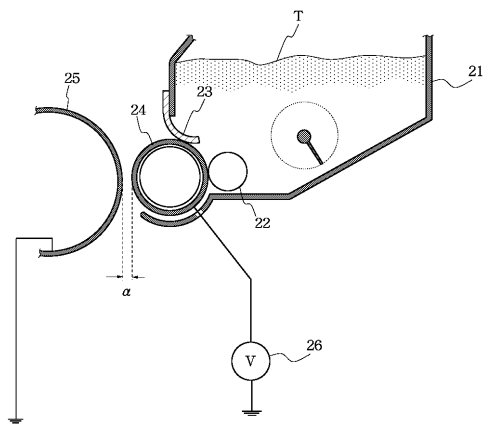
【図 3】



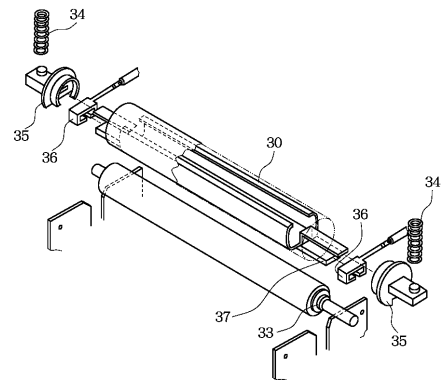
【図 4】



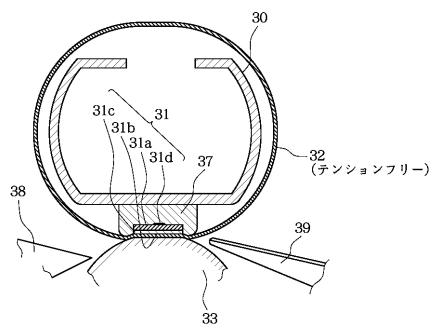
【図 5】



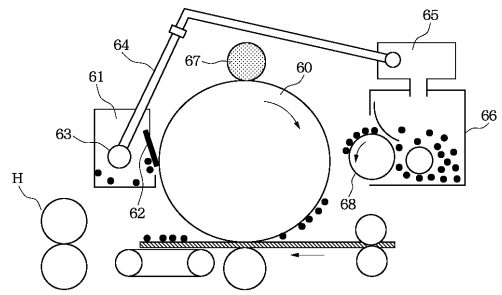
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/16 (2006.01) G 0 3 G 15/01 S
 G 0 3 G 15/01 1 1 4 A
 G 0 3 G 15/08 5 0 1 C
 G 0 3 G 15/16

(72)発明者 半田 智史
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 (72)発明者 吉田 聡
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 (72)発明者 綾木 保和
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 (72)発明者 久木元 力
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平09-034163(JP,A)
 特開平09-505150(JP,A)
 特開平04-086828(JP,A)
 特開平09-114129(JP,A)
 特開平07-175268(JP,A)
 特開平08-286416(JP,A)
 特開平07-077836(JP,A)
 特開平06-075424(JP,A)
 特開平08-030019(JP,A)
 特開平08-240982(JP,A)
 特開平09-127801(JP,A)
 特開平08-278673(JP,A)
 特開平08-305074(JP,A)
 特開平08-044110(JP,A)
 特開平07-152221(JP,A)
 特開平08-328312(JP,A)
 特開平09-043909(JP,A)
 特開平07-175253(JP,A)
 特開昭54-115237(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 G03G 9/08