(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4077986号
(P4077986)

(45)発行日　平成20年4月23日(2008.4.23)　(24)登録日　平成20年2月8日(2008.2.8)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 9/08	(2006.01)	G03G	9/08	375
G03G 15/08	(2006.01)	G03G	9/08	
		G03G	9/08	371
		G03G	9/08	374
		G03G	15/08	507L

請求項の数 46　(全 31 頁)

(21)出願番号　特願平11-188971
(22)出願日　平成11年7月2日(1999.7.2)
(65)公開番号　特開2000-81723(P2000-81723A)
(43)公開日　平成12年3月21日(2000.3.21)
審査請求日　平成17年8月24日(2005.8.24)
(31)優先権主張番号　特願平10-190835
(32)優先日　平成10年7月6日(1998.7.6)
(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　川上　宏明
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　馬籠　道久
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナー、画像形成方法及び装置ユニット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、

（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係

ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０

を満足し、

（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係

ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５

を満足することを特徴とするトナー。

【請求項２】
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍであり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍであることを特徴とする請求項１に記載のトナー。
【請求項３】
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が１５０～３００ｍ２／ｇであることを特徴とする請求項１又は２に記載のトナー。
【請求項４】
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトリボ電荷量が－４０～－１５０ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載のトナー。
【請求項５】
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）は、シリカ微粒子１００重量部に対して５～２５重量部のシランで処理されていることを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載のトナー。
【請求項６】
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の水濡れ性が７０％以上であることを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載のトナー。
【請求項７】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が２０～６０m^2／ｇであることを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載のトナー。
【請求項８】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトリボ電荷量が－６０～－１００ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載のトナー。
【請求項９】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）は、シリカ微粒子１００重量部に対して２～２０重量部のシリコーンオイルで処理されていることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載のトナー。
【請求項１０】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の水濡れ性が８０％以上であることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載のトナー。
【請求項１１】
該アルミナ微粒子（Ｃ）のトリボ電荷量が－３０～＋２０ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれかに記載のトナー。
【請求項１２】
該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きく、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．３～２．５重量部であり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～１．５重量部であり、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～２．０重量部であることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれかに記載のトナー。
【請求項１３】
該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下であり、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．３～２．５重量部であり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～１．５重量部であり、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０１～１．０重量部であることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれかに記載のトナー。
【請求項１４】

該トナー粒子の重量平均粒径が５．５～８．８μｍであることを特徴とする請求項１乃至１３のいずれかに記載のトナー。

【請求項１５】

該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９５０～１．０００であることを特徴とする請求項１乃至１４のいずれかに記載のトナー。

【請求項１６】

該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９５０～０．９９０であることを特徴とする請求項１乃至１４のいずれかに記載のトナー。

【請求項１７】

該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９６０～０．９８５であることを特徴とする請求項１乃至１４のいずれかに記載のトナー。

【請求項１８】

該トナーは、該トナー粒子、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）及び該アルミナ微粒子（Ｃ）を混合機を用いて混合することによって製造されたものであることを特徴とする請求項１乃至１７のいずれかに記載のトナー。

【請求項１９】

少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、

（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係

ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０

を満足し、

（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係

ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５

を満足することを特徴とするトナー。

【請求項２０】

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇであり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇであることを特徴とする請求項１９に記載のトナー。

【請求項２１】

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が１５０～３００ｍ^2／ｇであることを特徴とする請求項１９又は２０に記載のトナー。

【請求項２２】

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトリボ電荷量が－４０～－１５０ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１９乃至２１のいずれかに記載のトナー。

【請求項２３】

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）は、シリカ微粒子１００重量部に対して５～２５重量部のシランで処理されていることを特徴とする請求項１９乃至２２のいずれかに記載のトナー。

【請求項２４】

該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の水濡れ性が７０％以上であることを特徴とする請

求項１９乃至２３のいずれかに記載のトナー。
【請求項２５】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が２０～６０ｍ２／ｇであることを特徴とする請求項１９乃至２４のいずれかに記載のトナー。
【請求項２６】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトリボ電荷量が－６０～－１００ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１９乃至２５のいずれかに記載のトナー。
【請求項２７】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）は、シリカ微粒子１００重量部に対して２～２０重量部のシリコーンオイルで処理されていることを特徴とする請求項１９乃至２６のいずれかに記載のトナー。
【請求項２８】
該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の水濡れ性が８０％以上であることを特徴とする請求項１９乃至２７のいずれかに記載のトナー。
【請求項２９】
該アルミナ微粒子（Ｃ）のトリボ電荷量が－３０～＋２０ｍＣ／ｋｇであることを特徴とする請求項１９乃至２８のいずれかに記載のトナー。
【請求項３０】
該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きく、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．３～２．５重量部であり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～１．５重量部であり、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～２．０重量部であることを特徴とする請求項１９乃至２９のいずれかに記載のトナー。
【請求項３１】
該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下であり、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．３～２．５重量部であり、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０５～１．５重量部であり、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、トナー粒子１００重量部に対して０．０１～１．０重量部であることを特徴とする請求項１９乃至２９のいずれかに記載のトナー。
【請求項３２】
該トナー粒子の重量平均粒径が５．５～８．８μｍであることを特徴とする請求項１９乃至３１のいずれかに記載のトナー。
【請求項３３】
該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９５０～１．０００であることを特徴とする請求項１９乃至３２のいずれかに記載のトナー。
【請求項３４】
該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９５０～０．９９０であることを特徴とする請求項１９乃至３２のいずれかに記載のトナー。
【請求項３５】
該トナーは、フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が０．９６０～０．９８５であることを特徴とする請求項１９乃至３２のいずれかに記載のトナー。
【請求項３６】
該トナーは、該トナー粒子、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）及び該アルミナ微粒子（Ｃ）を混合機を用いて混合することによって製造されたものであることを特徴とする請求項１９乃至３５のいずれかに記載のトナー。
【請求項３７】

潜像保持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程；及び該潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーによって現像する現像工程；を有する画像形成方法において、
該現像工程において、現像剤担持体に当接された現像剤供給ローラーによってトナーを現像剤担持体に供給し、現像剤担持体表面に当接された現像剤層厚規制部材によってトナーの層厚を規制し、該現像剤担持体に担持されている層厚の規制されたトナー層のトナーによって該静電潜像を現像し、
該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、
該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、
該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、
（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０
を満足し、
（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５
を満足することを特徴とする画像形成方法。

【請求項３８】
該トナーが、請求項２乃至１８のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項３７に記載の画像形成方法。

【請求項３９】
潜像保持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程；及び該潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーによって現像する現像工程；を有する画像形成方法において、
該現像工程において、現像剤担持体に当接された現像剤供給ローラーによってトナーを現像剤担持体に供給し、現像剤担持体表面に当接された現像剤層厚規制部材によってトナーの層厚を規制し、該現像剤担持体に担持されている層厚の規制されたトナー層のトナーによって該静電潜像を現像し、
該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、
該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、
該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、
（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０
を満足し、
（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係

ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５
を満足することを特徴とする画像形成方法。
【請求項４０】
該トナーが、請求項２０乃至３６のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項３９に記載の画像形成方法。
【請求項４１】
画像形成装置本体に着脱可能に装着される装置ユニットにおいて、
該装置ユニットは、トナー；該トナーを収容するための現像容器；該現像容器に収容されているトナーを担持し、かつ現像領域に搬送するための現像剤担持体を有しており、
該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、
該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、
該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、
（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０
を満足し、
（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５
を満足することを特徴とする装置ユニット。
【請求項４２】
該トナーが、請求項２乃至１８のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項４１に記載の装置ユニット。
【請求項４３】
該装置ユニットは、該現像剤担持体表面に当接する（ｉ）該現像剤担持体表面にトナーを供給するための現像剤供給ローラー、及び（ｉｉ）該現像剤担持体上に形成されるトナーの層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレードをさらに有していることを特徴とする請求項４１または４２に記載の装置ユニット。
【請求項４４】
画像形成装置本体に着脱可能に装着される装置ユニットにおいて、
該装置ユニットは、トナー；該トナーを収容するための現像容器；該現像容器に収容されているトナーを担持し、かつ現像領域に搬送するための現像剤担持体を有しており、該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、
該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、
該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、
（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０

を満足し、
（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、
該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係
ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５
を満足することを特徴とする装置ユニット。
【請求項４５】
該トナーが、請求項２０乃至３６のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項４４に記載の装置ユニット。
【請求項４６】
該装置ユニットは、該現像剤担持体表面に当接する（ｉ）該現像剤担持体表面にトナーを供給するための現像剤供給ローラー、及び（ｉｉ）該現像剤担持体上に形成されるトナーの層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレードをさらに有していることを特徴とする請求項４４または４５に記載の装置ユニット。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電子写真法、静電記録法及びトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。詳しくは、本発明は、予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する、複写機、プリンター、ファックスに用いられる静電荷像現像用トナー、該トナーを用いた画像形成方法、及び装置ユニットに関する。
【０００２】
【従来の技術】
電子写真法、静電記録法及びトナージェット方式記録法に用いるトナーにおいては、トナーの帯電性、流動性等を調整して良好な現像性、クリーニング性、転写性を得る目的で、着色粒子（トナー粒子）に小粒径無機微粒子を外添することが一般に知られている。
【０００３】
しかし、このような小粒径無機微粒子が外添されているトナーは、例えば二成分現像剤として用いられたときの、キャリアとのストレス、一成分現像剤として用いられた時の現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラーからのストレス、あるいは現像器内壁、撹拌羽根、トナー同士の衝突等により、長時間使用したトナーは、表面に小粒径無機微粒子が埋め込まれた状態になることが確認されている。
【０００４】
この小粒径無機微粒子の埋没を低減させるため、特開平４－２０４７５１号公報、特開平５－３４６６８２号公報、特開平６－３１３９８０号公報、特開平６－３３２２３５号公報及び特開平７－９２７２４号公報に開示されているように、大粒径無機微粒子を併用する方法が有効である。
【０００５】
大粒径無機微粒子の添加はいわゆるスペーサー効果を生み、小粒径無機微粒子が付着したトナー表面が、キャリア、現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラー、現像器内壁、撹拌羽根、他のトナー等と直接接するのを防ぎ、ストレスを低減する。これにより、小粒径無機微粒子の埋没を抑え、トナーの長寿命化が達成される。
【０００６】
さらに、このスペーサー効果を接続させるためには、大粒径無機微粒子としてシリカを用いることが好ましい。これは、以下のような理由による。大粒径無機微粒子は小粒径無機微粒子に比べてトナー表面への静電的な付着力が相対的に弱い。そのため、大粒径無機微粒子はトナー表面から遊離しやすく、現像等で消費されて減少し、スペーサー効果が長続きしない傾向にある。ここでシリカは、無機粉体の中でも帯電量が大きく、トナー表面へ

の付着力も大きいため、遊離も抑えられ、スペーサー効果を接続させることができる。
【０００７】
しかし、上記のごとき、トナーに小粒径無機微粒子と大粒径シリカを外添したトナーは、低湿環境下での帯電性が高くなりすぎる、いわゆるチャージアップを引き起こしやすくなるなど、環境安定性に劣る面が見られる。
【０００８】
一方、特開平７－１０４５０１号公報には、外添剤として１５乃至２０ｎｍの疎水性シリカ、１３ｎｍ以下の疎水性シリカ、アルミナを用いるトナーが提案されている。しかしながら、このトナーは、キャリアを用いる二成分現像剤においては優れた環境特性が得られるものの、非磁性一成分現像剤においては、１５乃至２０ｎｍの疎水性シリカがトナー表面から遊離して前記スペーサー効果に関して十分な性能が得られず、シリカのトナー表面への埋没が促進し、カブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られた。また、環境特性に関しても十分な性能が得られず、チャージアップが原因の画像濃度の低下や、画像ムラが見られた。これは、非磁性一成分現像においては、帯電部材であるブレードからの機械的ストレスが二成分現像に比較して大きいためと考えられる。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、上記の問題点を解決するトナー、該トナーを用いた画像形成方法及び装置ユニットを提供することにある。
【００１０】
本発明の目的は、長期の使用においてもカブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られず、且つ、低湿環境においても、画像濃度の低下や、画像ムラが発生しないトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法及び装置ユニットを提供することにある。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
上記目的は、以下の本発明の構成によって達成される。
【００１２】
本発明は、少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とするトナーに関する。
【００１３】
本発明は、少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シ

リカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とするトナーに関する。

【００１４】

本発明は、潜像保持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程；及び該潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーによって現像する現像工程；を有する画像形成方法において、該現像工程において、現像剤担持体に当接された現像剤供給ローラーによってトナーを現像剤担持体に供給し、現像剤担持体表面に当接された現像剤層厚規制部材によってトナーの層厚を規制し、該現像剤担持体に担持されている層厚の規制されたトナー層のトナーによって該静電潜像を現像し、該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とする画像形成方法に関する。

【００１５】

本発明は、潜像保持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程；及び該潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーによって現像する現像工程；を有する画像形成方法において、該現像工程において、現像剤担持体に当接された現像剤供給ローラーによってトナーを現像剤担持体に供給し、現像剤担持体表面に当接された現像剤層厚規制部材によってトナーの層厚を規制し、該現像剤担持体に担持されている層厚の規制されたトナー層のトナーによって該静電潜像を現像し、該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とする画像形成方法に関する。

【００１６】

本発明は、画像形成装置本体に着脱可能に装着される装置ユニットにおいて、該装置ユニットは、トナー；該トナーを収容するための現像容器；該現像容器に収容されているトナーを担持し、かつ現像領域に搬送するための現像剤担持体を有しており、該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、ＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、ＢＥＴ比表面積が１５～８０ｍ^2／ｇの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とする装置ユニットに関する。

【００１７】

本発明は、画像形成装置本体に着脱可能に装着される装置ユニットにおいて、該装置ユニットは、トナー；該トナーを収容するための現像容器；該現像容器に収容されているトナーを担持し、かつ現像領域に搬送するための現像剤担持体を有しており、該トナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有しており、該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、該外添剤は、（ｉ）シランで処理された、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍの第一の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）と、（ｉｉ）シリコーンオイルで処理された、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍの第二の大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と、（ｉｉｉ）ＢＥＴ比表面積が５０～１５０ｍ^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）とを有し、（Ｉ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％より大きい場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ１）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ１＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０を満足し、（ＩＩ）該アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下である場合、該小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）、該大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）、該水濡れ性が３０％以下のアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ２）は、下記関係ａ：ｂ：ｃ２＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５を満足することを特徴とする装置ユニットに関する。

【００１８】

【発明の実施の形態】

本発明者が鋭意検討を行った結果、特定の処理を行った特定のＢＥＴ比表面積をもった疎水性シリカ微粒子を２種と、特定のＢＥＴ比表面積をもったアルミナ微粒子を有するトナーを用いることで、または、特定の処理を行った特定の一次粒子の５０％粒径をもった疎水性シリカ微粉体２種と、特定のＢＥＴ比表面積をもったアルミナ微粒子を有するトナーを用いることで、長期の使用においてもカブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られず、また、低湿環境においても、画像濃度の低下や、画像ムラが発生しない画像が得られることが判明した。

【００１９】

シリカ微粒子の表面をシランで処理したＢＥＴ比表面積が１００～３５０ｍ^2／ｇ、好ましくは１５０～３００ｍ^2／ｇの小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）、又は、一次粒子の５０％粒径が５～２０ｎｍのシリカ微粒子の表面をシラン処理した小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）は、トナーの外添剤として用いられると、トナーの帯電性及び流動性を調整して良好な現像性、クリーニング性及び転写性を与えることができる。

【００２０】
小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が３５０m^2／ｇを越える場合、又は、一次粒子の５０％粒径が５ｎｍ未満の場合には、トナー粒子表面の微小な凹凸に埋もれてしまい、帯電性、流動性の調整が充分行えず好ましくない。小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が１００m^2／ｇ未満の場合、又は、一次粒子の５０％粒径が２０ｎｍを越える場合には、トナーに充分な流動性が与えられないため好ましくない。
【００２１】
小粒径シリカ微粒子の表面を処理するためのシランとしてはアルコキシシラン、シラザン又はクロロシランが好ましく、さらに好ましくはジシラザンが良い。シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルで処理した場合、トナーに充分な流動性を与えることができず好ましくない。
【００２２】
これらシランの処理量は、シリカ微粒子１００重量部当り好ましくは５～２５重量部、より好ましくは８～２０重量部であることが良い。この時の小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の水濡れ性は、７０％以上であることが好ましい。水濡れ性が７０％未満の場合には、高湿環境下で充分な帯電量が得られなくなる。
【００２３】
大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）としては、シリコーンオイルで処理されたＢＥＴ比表面積が１５～８０m^2／ｇ、好ましくは２０～６０m^2／ｇである疎水性シリカ微粒子、または、一次粒子の５０％粒径が３０～１５０ｎｍのシリカ微粒子の表面をシリコーンオイルで処理した疎水性シリカ微粒子が用いられる。
【００２４】
大粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積が８０m^2／ｇを越える場合、又は、一次粒子の５０％粒径が３０ｎｍ未満の場合には、大粒径シリカ微粒子（Ｂ）の添加で期待されるスペーサー効果が見られず好ましくない。大粒径シリカ微粒子（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が１５m^2／ｇ未満の場合、トナー粒子表面からの遊離が多くなり好ましくない。
【００２５】
本発明においては、大粒径疎水性無機微粒子（Ｂ）としては、シリカを用いることが必要であり、シリカ以外の無機微粒子、例えば、酸化チタン、アルミナ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化マグネシウム又はチタン酸ストロンチウムを用いた場合、トナー粒子表面からの遊離が多くなり好ましくない。
【００２６】
本発明に用いられる大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）は、シリコーンオイルで表面処理されていることにより、トナー粒子表面からの大粒径疎水性シリカ微粉末の遊離を防ぐことができる。シリコーンオイル以外（例えば、アルコキシシラン、シラザン又はカップリング剤）で処理しただけの場合、トナー粒子表面からの大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の遊離が多くなり好ましくない。
【００２７】
大粒径シリカ微粒子（Ｂ）の表面を処理するためのシリコーンオイルとしては、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又はメチルハイドロジェンシリコーンオイルが使用でき、特にジメチルシリコーンオイルが好ましい。さらにシリコーンオイルの粘度は２５℃において、１００ｃＳｔ以下が好ましい。
【００２８】
シリコーンオイルの好ましい処理量は、シリカ微粒子１００重量部当り好ましくは２～２０重量部、より好ましくは５～１５重量部であることが良い。この時の大粒径疎水性シリカ微粒子の水濡れ性は、８０％以上が好ましい。水濡れ性が８０％未満の場合には、高湿環境下でトナー粒子表面との付着力が弱くなり、遊離し易くなる。
【００２９】
小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトナーへの添加量（ａ）は、トナー粒子１００重量部に対して好ましくは０．３～２．５重量部、より好ましくは０．５～２．０重量部である

ことが良い。小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の添加量（ａ）０．３重量部未満の場合には、充分な流動性が得られ難く、２．５重量部を超える場合には、トナー粒子表面に付着しきれない余剰のシリカが発生し、感光体フィルミングやスリーブ汚染が生じ易くなる。大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトナーへの添加量（ｂ）は、トナー粒子１００重量部に対して好ましくは０．０５～１．５重量部が好ましく、より好ましくは０．１～１．０重量部であることが良い。大粒径疎水性シリカ微粉体の添加量（ｂ）０．０５重量部未満の場合は、充分なスペーサー効果が得られず、１．５重量部を超える場合には、トナー粒子表面に付着しきれない余剰のシリカが発生し、感光体フィルミングやスリーブ汚染が生じ易くなる。

【００３０】

上記のように、大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）は、そのＢＥＴ比表面積と表面処理を選ぶことで、トナー粒子表面からの遊離を抑えることができるが、この時大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトリボ電荷量は－６０～－１００ｍＣ／ｋｇであることが良い。同一ＢＥＴ比表面積であっても、処理剤にシリコーンオイルを用いない場合のトリボ電荷量は－３０～－５０ｍＣ／ｋｇ程度であり、このトリボ電荷量の絶対値が高いことがトナー粒子表面からの遊離を有効に防いでいると考えられる。

【００３１】

大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）のトリボ電荷量が－６０ｍＣ／ｋｇよりもマイナスで絶対値が小さい場合には、トナー粒子表面からの大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の遊離が生じ易くなり、－１００ｍＣ／ｋｇよりもマイナスで絶対値が大きい場合には、大粒径疎水性シリカ微粒子同士が静電凝集し、トナー粒子表面に均一に付着しにくくなる。

【００３２】

小粒径疎水性シリカ微粉体（Ａ）のトリボ電荷量は好ましくは－４０～－１５０ｍＣ／ｋｇであることが良い。

【００３３】

小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）のトリボ電荷量が－４０ｍＣ／ｋｇよりもマイナスで絶対値が小さい場合には、トナー粒子にストレスが加わった際に、トナー粒子表面から脱離し易くなり、－１５０ｍＣ／ｋｇよりもマイナスで絶対値が大きい場合には、低湿環境下でトナー粒子がチャージアップし易くなる。

【００３４】

さらに本発明においては、トナーの外添剤として、上記の２種のシリカ微粒子に加えて、ＢＥＴ比表面積が５０～１５０m^2／ｇのアルミナ微粒子（Ｃ）を用いることにより、特に低湿環境下でのトナーのチャージアップを抑えることができる。

【００３５】

アルミナ微粒子（Ｃ）のＢＥＴ比表面積が５０m^2／ｇ未満の場合、アルミナ微粒子（Ｃ）がトナー粒子表面を充分な密度で均一に被覆することができなくなるため、低湿環境下でトナーのチャージアップが原因の画像濃度低下や画像ムラが発生する。アルミナ微粒子（Ｃ）のＢＥＴ比表面積が１５０m^2／ｇを超える場合、アルミナ微粒子（Ｃ）が大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）を覆ってしまい、トナー粒子表面への付着を阻害するため好ましくない。

【００３６】

アルミナ微粒子（Ｃ）のトリボ電荷量は、好ましくは－３０～＋２０ｍＣ／ｇ、より好ましくは－１０～＋１０ｍＣ／ｇであることが、トナーのチャージアップを抑える点で効果的である。

【００３７】

アルミナ微粒子（Ｃ）のトリボ電荷量が－３０ｍＣ／ｇよりもマイナスで絶対値が大きい場合には、低湿環境下でのトナーのチャージアップを抑えることが難しく＋２０ｍＣ／ｇよりもプラスで絶対値が大きい場合には、小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）及び大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）と静電的な凝集が生じてしまう。

【００３８】

アルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（ｃ）は、トナー粒子１００重量部に対して、好ましくは０．０１～２．０重量部、より好ましくは０．０３～１．５重量部であることが良い。

【００３９】

アルミナ微粒子（Ｃ）の添加量（ｃ）が０．０１重量部未満の場合には、低湿環境下でのトナーのチャージアップを抑えることが難しく、２．０重量部を超える場合には、高湿環境下でトナーが充分な帯電量を持つことができず、カブリの発生が生じ易くなる。

【００４０】

本発明において、上記の外添剤として用いる小粒径疎水性シリカ微粒子（Ａ）の添加量（ａ）、大粒径疎水性シリカ微粒子（Ｂ）の添加量（ｂ）及びアルミナ微粒子（Ｃ）の添加量（ｃ）との比が好ましくは下記関係

ａ：ｂ：ｃ＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．５０

を満足することが良く、より好ましくは下記関係

ａ：ｂ：ｃ＝１：０．１５～０．４５：０．０５～０．４０

を満足することが良い。

【００４１】

大粒径シリカ微粒子（Ｂ）の添加量（ｂ）が０．１０未満の場合には、スペーサー効果が充分に効かないため、耐久による画像濃度低下及びカブリが生じ易く、０．６５を超える場合には、トナーの流動性が低下するため画像ムラを生じ易くなる。

【００４２】

アルミナ微粒子（Ｃ）の添加量（ｃ）が０．０５未満の場合には、低湿環境下でのトナーのチャージアップが生じ、画像濃度低下及びカブリが生じ易く、０．５を超える場合には、高湿環境下でトナーの帯電量低下が生じるため、カブリが増大し易い。

【００４３】

アルミナ微粒子（Ｃ）の添加は上記のように低湿環境下で優れた特性を得るが、高湿環境下との特性差をより小さくするためには、アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％以下であることが、さらに好ましい。水濡れ性が３０％以下であるアルミナ微粒子（Ｃ）を用いることで、より少量の添加で低湿環境下のチャージアップを防ぐことができると同時に、高湿環境下での、特に帯電特性の低下を抑えることができるため、濃度低下やカブリの発生を防ぐことができる。

【００４４】

水濡れ性が３０％より大きいアルミナ微粒子（Ｃ）のトナーへの添加量（c_1）は、トナー粒子１００重量部に対して好ましくは０．０５～２．０重量部、より好ましくは０．０７～１．５重量部であることが良く、水濡れ性が３０％以下であるアルミナ微粒子（Ｃ）を用いた場合には、少ない添加量でトナーのチャージを適度にリークさせることができるため、トナーへの添加量（c_2）は、好ましくはトナー粒子１００重量部に対して０．０１～１．０重量部、より好ましい添加量は０．０３～０．７重量部であることが良い。

【００４５】

従って、上述した小粒径シリカ微粒子（Ａ）の添加量（ａ）、大粒径シリカ微粒子（Ｂ）の添加量（ｂ）及びアルミナ微粒子（Ｃ）の添加量（ｃ）との比に関し、アルミナ微粒子（Ｃ）の水濡れ性が３０％を超える場合の添加量（c_1）と３０％以下の場合の添加量（c_2）とでは、好ましい比率が異なるものである。具体的には、アルミナ微粒子（Ｃ）が３０％を超える水濡れ性を有する場合には、好ましくは下記関係

ａ：ｂ：c_1＝１：０．１０～０．６５：０．２０～０．５０

を満足することが良く、より好ましくは下記関係

ａ：ｂ：c_1＝１：０．１５～０．４５：０．３０～０．４０

を満足することが良くアルミナ微粒子（ｃ）が３０％以下の水濡れ性を有する場合には、好ましくは下記関係

ａ：ｂ：c_2＝１：０．１０～０．６５：０．０５～０．３５

を満足することが良く、より好ましくは下記関係

ａ：ｂ：c_2＝１：０．１５～０．４５：０．０５～０．２５
を満足することが良い。
【００４６】
本発明において、微粒子ＢＥＴ比表面積の測定は、比表面積測定装置オートソープ１（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、ＢＥＴ多点法を用いて算出した。
【００４７】
本発明において、シリカ微粒子の一次粒子の５０％粒径の測定は、透過型電子顕微鏡を用いて行った。撮影倍率は１５万倍とし、さらに撮影された写真を４倍に引き伸ばし、一次粒子の粒径を測る。１００サンプルについて測定し、５０％値をもって一次粒子の５０％粒径とした。
【００４８】
本発明における外添剤微粒子のトリボの測定は、以下の通りである。
【００４９】
外添剤微粒子とキャリアの混合物を５０ｍｌ容量のポリエチレン製のビンに入れ、約５分間手で振とうする。ここで該キャリアはシリコンコートされたフェライトキャリア（４００メッシュパス品）とし、外添剤微粒子とキャリアの重量比は２：９８とする。
【００５０】
次に図３において、底に５００メッシュのスクリーン３３のある金属製の測定容器３２に、混合物W_0（ｇ：約０．５～１．５ｇ）を入れ金属製のふた３４をする。このときの測定容器３２全体の重量を秤りW_1（ｇ）とする。次に吸引機３１（測定容器３２と接する部分は少なくとも絶縁性）において、吸引口３７から吸引し風量調節弁３６を調整して真空計３５の圧力を２４５０ｈｐａとする。この状態で充分、好ましくは２分間吸引を行い外添剤微粒子を吸引除去する。
【００５１】
このときの外添剤微粒子のトリボＱ（ｍＣ／ｋｇ）は１００％補正をすると下記のように定義される。
【００５２】
【外１】

$$Q=\frac{(W_1-W_2)}{T\times W_0}\times\frac{C\times V}{(W_1-W_2)}=\frac{C\times V}{T\times W_0}$$

〔Ｖ（ボルト）：電位計３９の電位、Ｃ（μＦ）：３８のコンデンサー容量、W_2（ｇ）：吸引後の測定容器の重量、Ｔ：粒子／キャリア比〕
【００５３】
本発明において、微粒子の水濡れ性の測定方法は以下の通りである。
【００５４】
２００ミリリットルの分液ロートに試料１．０ｇを採り、イオン交換水１００ミリリットルを加える。ターブラーシェーカーミキサー（シンマルエンタープライゼス製）に分液ロートをセットし９０ｒｐｍで１０分間分散する。分液ロートを取り外し１０分間静置後、２０～３０ミリリットル抜き取り、分光光度計ＵＶ－２１０（島津製作所製）の１０ｍｍセルに分取する。イオン交換水をブランクにして水層の濁りを波長５００ｎｍで測定し、この時の読み値を水濡れ性とする。
【００５５】
本発明において、トナー粒子の重量平均粒径は４～９μｍであることが好ましく、より好ましくは５．５～８．８μｍであることが良い。トナー粒子の重量平均粒径が４μｍ未満では帯電の不均一による画像ムラやカブリ抑制が悪化し、９μｍ超では細線のトナー飛び散り抑制が悪化するため好ましくない。

【００５６】
本発明において、トナーの重量平均粒径はコールターカウンターＴＡ－ＩＩ型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びＰＣ９８０１パーソナルコンピューター（ＮＥＣ製）を接続し、電解液は１級塩化ナトリウムを用いて１％ＮａＣｌ水溶液を調整する。たとえば、ＩＳＯＴＯＮ　Ｒ－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、前記電界水溶液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フォン酸塩を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コールターカウンターＴＡ－ＩＩ型によりアパーチャーとして１００μｍアパーチャーを用いて、２μｍ以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（Ｄ４：各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めた。

【００５７】
チャンネルとしては、２．００～２．５２μｍ未満；２．５２～３．１７μｍ未満；３．１７～４．００μｍ未満；４．００～５．０４μｍ未満；５．０４～６．３５μｍ未満；６．３５～８．００μｍ未満；８．００～１０．０８μｍ未満；１０．０８～１２．７０μｍ未満；１２．７０～１６．００μｍ未満；１６．００～２０．２０μｍ未満；２０．２０～２５．４０μｍ未満；２５．４０～３２．００μｍ未満；３２．００～４０．３０μｍ未満の１３チャンネルを用いる。

【００５８】
また本発明において、トナーは、フロー式粒子像分布装置によって測定される平均円形度が好ましくは０．９５０～１．０００、より好ましくは０．９５０～０．９９０、さらに好ましくは０．９６０～０．９８５であることが良い。平均円形度が０．９５０未満の場合、帯電の不均一による画像ムラやカブリ抑制が生じ易く、０．９９０を超える場合クリーニング性が低下する傾向にある。

【００５９】
本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子性フロー式粒子像分析装置ＦＰＩＡ－１０００を用いて測定を行ない、測定された粒子の円形度を下式により求め、測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【００６０】
【外２】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}}$$

【００６１】
また、平均円形度の測定は、フロー式粒子像測定装置として東亜医用電子株式会社製のフロー式粒子像測定装置（ＦＰＩＡ－１０００）を用いて行なった。平均円形度を測定するトナーを約０．０２ｇ秤量し、界面活性剤を少量含むイオン交換水（約１０ｍｌ、２０℃）に均一に分散させた。分散させる手段としては、株式会社エスエムテー社製の超音波分散機ＵＨ－５０（振動子は５φのチタン合金チップ）を用いた。分散時間は５時間以上とし、その際、分散媒の温度が４０℃以上にならないように適宜冷却した。上記フロー式粒子像測定装置を用い、０．６０μｍ以上１５９．２１μｍの円相当径を有する粒子を１０００個以上測定し、円形度分布を測定する。

【００６２】
測定の概略は、東亜医用電子社（株）発行のＦＰＩＡ－１０００のカタログ（１９９５年６月版）、測定装置の操作マニアル及び特開平８－１３６４３９号公報に記載されている

が、以下の通りである。

【００６３】

試料分散液は、フラットで扁平な透明フローセル（厚み約２００μｍ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するように、ストロボとＣＣＤカメラがフローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために１／３０秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する２次元画像として撮影される。それぞれの粒子の２次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。

【００６４】

それぞれの粒子の２次元画像の投影面積及び投影像の周囲長からの上記の円形度算出式を用いて各粒子の円形度を算出する。

【００６５】

なお、本発明で用いる測定装置である「ＦＰＩＡ－１０００」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当って、粒子を得られた円形度によって、円形度０．４～１．０を６１分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行なう算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度であり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の概念を利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

【００６６】

本発明のトナー粒子の製造方法は特に限定されないが、トナーの平均円形度を０．９５０以上、好ましくは０．９５０～０．９９０にするためには、懸濁重合法、機械式粉砕法又は球形化処理によってトナー粒子を製造することが好ましく、特に懸濁重合法が好ましい。

【００６７】

以下、懸濁重合法におけるトナー粒子の製造方法について説明する。

【００６８】

先ず、重合性単量体中に、低軟化点物質、極性樹脂、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤及びその他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザーの如き混合機により分散せしめる。この際、好ましくは単量体液滴が所望の現像剤粒子のサイズを有するように、攪拌速度、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℃の温度に設定して行うのがよい。重合反応後半に昇温してもよく、更に、現像剤定着時の臭いの原因となる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、又は反応終了時に、一部水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成した現像剤粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系１００重量部に対して水３００～３０００重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【００６９】

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等を制御することにより、所定の本発明の着色粒子を得ることができる。

【００７０】

本発明に用いられる重合性単量体としては、スチレン、ｏ－（ｍ－、ｐ－）－メチルスチレン、ｍ（ｐ－）－エチレンスチレン等のスチレン系単量体；（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）アクリル酸ステアリル、（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等の（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、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。

【００７１】

重合時に添加する極性樹脂としては、スチレン（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル共重合体、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【００７２】

本発明で使用される低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシャートロプッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体、またはこれらのグラフト／ブロック化合物が好ましく用いられる。

【００７３】

本発明のトナー粒子に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【００７４】

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、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物又は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が好適に用いられる。

【００７５】

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、アントラキノン、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、ベンズイミダゾール化合物、チオインジゴ化合物又は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、１２２、１４４、１４６、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１、２５４が特に好ましい。

【００７６】

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、アントラキノン化合物又は塩基染料レーキ化合物が利用できる。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が特に好適に利用できる。

【００７７】

これらの着色剤の添加量は、重合性単量体１００重量部に対し１～２０重量部程度添加して用いられる。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重合性単量体１００重量部に対し４０～１５０重量部添加して用いられる。

【００７８】

本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、重合阻害性が無く水系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、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸、それらの誘導体の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレン等が利用でき、ポジ系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好ましく用いられる。該荷電制御剤は重合性単量体１００重量部に対し０．５～１０重量部が好ましい。

【００７９】

本発明で使用される重合開始剤として、例えば、２，２′－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２′－アゾビスイソブチルニトリル、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、アゾビスイソブチルニトリルの如きアゾ系重合開始剤；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、クメンヒドロキシペルオキシド、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。

【００８０】

該重合性開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し０．５～２０重量％添加され用いられる。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、単独又は混合し利用される。

【００８１】

懸濁重合を利用する場合に用いる分散剤としては、例えば無機系酸化物として、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、メタ珪酸カルシウム、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、磁性体及びフェライトが挙げられる。有機系化合物としては、例えば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、デンプン等が水相に分散させて使用される。

【００８２】

これら分散剤は、重合性単量体１００重量部に対して０．２～２．０重量部を使用することが好ましい。

【００８３】

これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得る為に、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させて得ることもできる。例えば、リン酸カルシウムの場合、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ことで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。

【００８４】

これら分散剤の微細化のために、０．００１～０．１重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、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が好ましく用いられる。

【００８５】

次に粉砕法におけるトナー粒子の製造方法について説明する。

【００８６】

本発明のトナー粒子に用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ－α－メチルスチレン、スチレン－プロピレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－塩化ビニル共重合体、スチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－メタクリル酸アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂等を単独または混合して使用できるが、中でもスチレン－アクリル、スチレン－メタクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。

【００８７】

本発明に用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック；Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２１、２２、２３、３０、３１、３２、３７、３８、３９、４０、４１、４８、４９、５０、５１、５２、５３、５４、５５、５７、５８、６０、６３、６４、６８、８１、８３、８７、８８、８９、９０、１１２、１１４、１２２、１２３、１６３、２０２、２０６、２０７、２０９；Ｃ．Ｉ．ピグメントバ

イオレット１９；Ｃ．Ｉ．バイオレッド１、２、１０、１３、１５、２３、２９、３５；Ｃ．Ｉ．ソルベントレッド１、３、８、２３、２４、２５、２７、３０、４９、８１、８２、８３、８４、１００、１０９、１２１；Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド９；Ｃ．Ｉ．ソルベントバイオレット８、１３、１４、２１、２７；Ｃ．Ｉ．ディスパースバイオレット１などの油溶染料、Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１、２、９、１２、１３、１４、１５、１７、１８、２２、２３、２４、２７、２９、３２、３４、３５、３６、３７、３８、３９、４０；Ｃ．Ｉ．ベーシックバイオレット１、３、７、１０、１４、１５、２１、２５、２６、２７、２８などの塩基性染料；Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２、３、１５、１６、１７；Ｃ．Ｉ．バットブルー６；Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４５；Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、７、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、２３、６５、７３、８３；Ｃ．Ｉ．バットイエロー１、３、２０などが挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【００８８】

着色剤の使用量は結着樹脂１００重量部に対して０．１～６０重量部、好ましくは０．５～５０重量部である。

【００８９】

本発明のトナー粒子を正帯電性に制御する場合に添加する正荷電制御剤としては、ニグロシン系染料；脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジジルアンモニウム－１－ヒドロキシ－４－ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き４級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物が挙げられる）；アミン及びポリアミン系化合物；高級脂肪酸の金属塩；アセチルアセトン金属錯体；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシスズボレートなどのジオルガノスズボレートが挙げられる。トナー粒子を負帯電性に制御する場合に添加する負荷電制御剤としては、有機金属錯体又はキレート化合物が有効であり、具体的には、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、その無水物、そのエステル類、そのビスフェノールの如きフェノール誘導体が挙げられる。使用量は、結着樹脂１００重量部に対して０．１～１５重量部、好ましくは０．５～１０重量部である。

【００９０】

本発明のトナー粒子には必要に応じて離型剤を添加することができる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスまたはその酸化物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックスまたは、その一部または全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；Ｎ，Ｎ’－ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンの如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化物が挙げられる。添加量は、結着樹脂１００重量部に対して０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部である。

【００９１】
次にこれらの結着樹脂、離型剤、荷電制御剤、着色剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に荷電制御剤、着色剤を分散又は溶解せしめ、冷却固化後機械的に所望の粒度に微粉砕し、さらに分級によって粒度分布をシャープにする。或いは、冷却固化後ジェット気流下でターゲットに衝突させて得られた微粉砕物を、熱又は機械的衝撃力によって球形化する。
【００９２】
以上の方法で得られたトナー粒子に、小粒径疎水性シリカ微粒子、大粒径疎水性シリカ微粒子及びアルミナ微粒子を外添する方法としては、ヘンシェルミキサーの如き高速攪拌混合機を用い、周速２０～５０ｍ／ｓ程度で攪拌し、付着せしめるといった方法が用いられる。
【００９３】
本発明のトナーはいかなる画像形成方法においてもその効果を発揮するが、特に以下に述べる方法においてその効果を最大限に発揮する。
【００９４】
すなわち、現像剤担持体に現像剤層厚規制部材としての現像剤塗布ブレードと現像剤塗布部材としての現像剤供給ローラーを備えた一成分現像装置を用い、潜像保持体上に形成された静電荷潜像をトナーによって現像する画像形成方法である。トナーは現像剤供給ローラーによって現像剤担持体上に送られて、該現像剤塗布ブレードによって薄層コートされ、このとき帯電される。さらに現像されずに、現像剤担持体上に残ったトナー現像剤供給ローラーによって現像剤担持体上から剥ぎ取られる。この方法は薄層化による均一帯電が可能なため、カブリが少ない優れた画像が得られるが、他の現像方法、例えば二成分現像方法と比べてトナーが受けるストレスが大きいため、トナーの劣化も早く、トナー寿命が短くなるといった問題もあった。本発明のトナーはこのようなストレスに対して強く、長寿命であるため、この現像方法に用いた場合でも優れた効果を発揮する。
【００９５】
次に上記した現像方法について図１を参照して説明する。
【００９６】
現像装置７０は、非磁性トナーとしての非磁性一成分系現像剤７６を収容する現像容器７１、現像容器７１に収容されている一成分系非磁性現像剤７６を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体７２、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー７３、現像剤担持体上に現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード７４、現像容器７１内の一成分系非磁性現像剤７６を攪拌するための攪拌部材７５を有している。
【００９７】
６９は静電潜像を保持するための潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段によりなされる。７２は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウムあるいはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。
【００９８】
現像剤担持体として現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズで吹きつけて均一に荒らしたものや、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。なかでも、スリーブ表面を樹脂でコートする方法は、樹脂中に各種粒子を分散させることで、スリーブ表面荒さや導電性を調整することや、スリーブ表面に滑性を付与することが簡便に行えるため、好適に用いられる。
【００９９】
スリーブ表面をコートするのに用いられる樹脂および樹脂に添加される各種粒子については特に限定されるものではないが、樹脂としてはスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミ

ド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂の如き熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂及びポリイミド樹脂の如き熱或いは光硬化性樹脂が好適に用いられる。

【０１００】

添加する各種粒子としてはＰＭＭＡ、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、又はこれらの共重合体、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂の如き樹脂粒子；ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックの如きカーボンブラック；酸化チタン、酸化すず、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリ、酸化アンチモン及び酸化インジウムの如き金属酸化物；アルミニウム、銅、銀及びニッケルの如き金属、グラファイト、金属繊維及び炭素繊維の如き無機系充填剤が好適に用いられる。

【０１０１】

一成分系非磁性現像剤７６は現像容器７１に貯蔵されており、供給ローラー７３によって現像剤担持体７２上へ供給される。供給ローラー７３はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順または逆方向に０でない相対速度をもって回転し、現像材の供給とともに、現像剤担持体７２上の現像後の現像剤（未現像現像剤）のはぎ取りも行っている。現像剤担持体７２上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード７４によって均一かつ薄層に塗布される。

【０１０２】

弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として０．３～２５ｋｇ／ｍ、好ましくは０．５～１２ｋｇ／ｍが有効である。当接圧力が０．３ｋｇ／ｍより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が２５ｋｇ／ｍを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。現像剤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。即ち、当接圧力を０．３～２５ｋｇ／ｍに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【０１０３】

弾性ブレードとしては、シリコーンゴム、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、ポリアミドの如きエラストマー；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用でき、さらにそれらの複合体であっても使用できる。好ましくは、バネ弾性を有するＳＵＳまたはリン青銅の金属薄板上にウレタン、シリコーン等のゴム材料やポリアミドエラストマー等の各種エラストマーを射出成型して設けたものが良い。

【０１０４】

この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗間隙αよりも小さくし、この間隙に交番電場を印加することが好ましい。すなわち図１に示すバイアス電源により、現像スリーブ７２と潜像保持体６９との間に交番電場または交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から潜像保持体上への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【０１０５】

本発明においては、潜像保持体と現像剤担持体との間隙αは、例えば５０～５００μｍに設定され、現像剤担持体上に担持される現像剤層の層厚は、例えば４０～４００μｍに設定されることが好ましい。

【０１０６】

現像スリーブは潜像保持体に対し、１００～２００％の周速で回転される。交番バイアス電圧は、ピークトゥーピークで０．１ｋＶ以上、好ましくは０．２～３．０ｋＶ、更に好ましくは０．３～２．０ｋＶで用いるのが良い。交番バイアス周波数は、１．０～５．０ｋＨｚ、好ましくは１．０～３．０ｋＨｚ、更に好ましくは１．５～３．０ｋＨｚで用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波の如き波形が適用できる。さらに、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。直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【０１０７】

次に本発明の装置ユニットについて図１を用いて説明する。

【０１０８】

本発明の装置ユニットは、画像形成装置本体（例えば、複写機、レーザービームプリンター及びファクシミリ装置）に脱離可能に装着される。

【０１０９】

図１に示した実施形態では、装置ユニットは、現像装置７０であり、現像装置７０が画像形成装置本体に脱離可能に装着される。

【０１１０】

従って、装置ユニットとしては、現像剤７６、現像容器７１、現像剤担持体７２、供給ローラー７３、現像剤層厚規制部材７４及び攪拌部材７５を有するものであるが、本発明の装置ユニットとしては、少なくとも現像剤７６、現像容器７１及び現像剤担持体７２を有していれば良い。

【０１１１】

さらに装置ユニットとしては、潜像保持体、クリーニング部材及び帯電部材からなるグループから選択される１種以上の部材を一体に有していても良い。

【０１１２】

本発明の画像形成方法をファクシミリのプリンターに適用する場合には、光像露光Ｌは受信データをプリントするための露光になる。図２はこの場合の一例をブロック図で示したものである。

【０１１３】

コントローラ９１は画像読取部９０とプリンター９９を制御する。コントローラ９１の全体はＣＰＵ９７により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路９３を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路９２を通してプリンター９９に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ９８はプリンター９９を制御している。９４は電話である。

【０１１４】

回線９５から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路９２で復調された後、ＣＰＵ９７は画像情報の複号処理を行い順次画像メモリ９６に格納される。そして、少なくとも１ページの画像がメモリ９６に格納されると、そのページの画像記録を行う。ＣＰＵ９７は、メモリ９６より１ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラ９８に複合化された１ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ９８は、ＣＰＵ９７からの１ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンタ９９を制御する。

【０１１５】

尚、ＣＰＵ９７は、プリンタ９９による記録中に、次のページの受信を行っている。

【０１１６】

以上の様に、画像の受信と記録が行われる。

【０１１７】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に詳細に説明する。なお、「部」とあるのはすべて重量部を意味する。

【０１１８】

〈実施例１〉
高速撹拌装置ＴＫ－ホモミキサーを備えた２リットルの４つ口フラスコ中に、イオン交換水７１０部と、０．１ｍｏｌ／リットルのNa_3PO_4水溶液４８０部を添加し、ホモミキサーの回転数を１４，０００回転に調整し、６３℃に加温した。ここに、１．０ｍｏｌ／リットルの$CaCl_2$水溶液６２部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散剤$Ca_3(PO_4)_2$を含む水系媒体を調製した。
【０１１９】
一方、分散質系は、
・スチレン単量体　１６５部
・ブチルアクリレート単量体　３５部
・Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３　１２部
・サリチル酸金属化合物　２部
【０１２０】
次に上記材料をアトライターを用いて３時間分散させた後、得られた混合物に、下記の成分を加え、更にアトライターで２時間分散させて分散質系を調製した。
・飽和ポリエステル（酸価１２，ピーク分子量１４０００）　２２部
・エステルワックス　１６部
【０１２１】
次に、上記分散質系を、重合開始剤である２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）８部を添加した後、上記分散媒中に投入し、１４，０００回転で１５分間造粒した。その後、高速撹拌機からプロペラ撹拌機に交換し、５０回転で５時間重合し、さらに、内温を８０℃に昇温させ、５時間重合した。重合終了後、スラリーを冷却し、希塩酸を添加して分散剤を除去した。更に水洗し、乾燥、分級を行い、重量平均径７．０μｍのトナー粒子を得た。
【０１２２】
次に、上記トナー粒子１００部に対して、一次粒子の５０％粒径約７ｎｍのシリカ１００部にヘキサメチルジシラザン１４部で表面処理して得られた小粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＡ－１：ＢＥＴ比表面積２８０m^2／ｇ、水濡れ性７８％、トリボ電荷量－９８ｍＣ／ｋｇ）０．９部と、一次粒子の５０％粒径約５０ｎｍのシリカ１００部にジメチルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ２５℃）１２部で表面処理して得られた大粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－１：ＢＥＴ比表面積３１m^2／ｇ、水濡れ性９２％、トリボ電荷量－８３ｍＣ／ｋｇ）０．４部と、一次粒子の９０％粒径約１５ｎｍのアルミナ１００部にイソブチルトリメトキシシラン１０部で表面処理して得られたアルミナ微粒子（アルミナＣ－１：ＢＥＴ比表面積８５m^2／ｇ、水濡れ性５５％、トリボ電荷量－２８ｍＣ／ｋｇ）０．３部を、ヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。
【０１２３】
得られたトナーを一成分系現像剤（１）として、市販のキヤノンＬＢＰ－２０３０を図４で示すように改造した改造機に用い、後述する方法で評価した。
【０１２４】
ＬＢＰ－２０３０の改造機は、図４に示す通り、現像装置として、ブラック現像器４Ｂｋ、イエロー現像器４Ｙ、マゼンタ現像器４Ｍ及びシアン現像器４Ｃとして、図１に示す非磁性一成分系現像剤を用いる非磁性一成分系現像方式の現像装置７０をそれぞれ脱離可能に装着したロータリーユニット４を用い、中間転写ドラム５上に一次転写された各カラートナーによる多重トナー像を記録材Ｐに一括に二次転写した後記録材Ｐに加熱定着する構成であり、さらに定着器３も以下の構成に改造したものである。
【０１２５】
定着器３の定着ローラー３ａはアルミニウムの芯軸を２種の層で覆ったものを用いた。下層部には弾性層として高温加硫シリコーンゴム（ＨＴＶシリコーンゴム）を用いた。弾性層の厚さは２．１ｍｍであり、ゴム硬度は３°（ＪＩＳ－Ａ）であった。上層部には離型

層としてテトラフルオロエチレン－ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）をスプレーコートにより薄膜化したものを用いた。薄膜の厚さは２０μｍであった。

【０１２６】

定着器３の加圧ローラー３ｂも、定着ローラー３ａと同様、芯軸上を下層シリコーンゴム弾性層、上層フッ素樹脂離型層で覆う構造であり、同等の材料、厚さ、物性値より成るものを用いた。

【０１２７】

定着部のニップ幅は９．５ｍｍ、定着圧は２．００×10^5 Ｐａとし、スタンバイ時の定着ローラー表面温度を１８０℃に設定した。定着オイルの塗布機構は除去した。

【０１２８】

中間転写ドラム５は、アルミニウム円筒の表層に、弾性層としてＮＢＲとエピクロロヒドリンゴムの混合物を厚さ５ｍｍで被覆したものを用いた。

【０１２９】

上記のＬＢＰ－２０３０の改造機のシアン現像器４Ｃに、上記の一成分系現像剤（１）を１６０ｇ充填し、記録材Ｐとして市販のＣＬＣペーパーＡ４（キヤノン販売社販売、埋量：８１．４ｇ／m^2）をトレイ７にセットし、連続通紙テストを以下の条件で行った。

【０１３０】

・帯電条件：

図示しない電源から帯電ローラー２に、－６００Ｖの直流電圧と、１１５０Ｈｚの正弦波で振幅２ｋＶｐｐの交流電圧を重畳させたものを印加した。帯電ローラー２に電圧を印加することにより、絶縁体の感光ドラム１に対して放電により電荷を移動させた一様に帯電を行った。

【０１３１】

・潜像形成条件：

一様に帯電された感光ドラム１上にレーザ光Ｅを照射露光し、静電潜像を形成した。露光された部分の表面電位は－１５０Ｖになるようにレーザ光強度を設定した。

【０１３２】

・現像条件：

図４中４Ｃのシアン現像器に、－３５０Ｖの直流電圧と、２２５０Ｈｚの正弦波で振幅１．８ｋＶｐｐの交流電圧を重畳させたものを印加せしめ、現像スリーブと感光ドラム１との間に交番電界を形成し、トナーを飛翔させて現像を行った。

【０１３３】

・一次転写条件：

感光ドラム１上に現像器４Ｃにより形成されたトナー画像を中間転写体５に一次転写するため、アルミニウム製ドラム５ａに一次転写バイアス電圧として＋３００Ｖの直流電圧を印加した。

【０１３４】

・二次転写条件：

中間転写体５上に一次転写されたトナー画像を記録材Ｐに二次転写するため、転写手段８に二次転写バイアスとして＋１９５０Ｖの直流電圧を印加した。

【０１３５】

〔評価方法〕

▲１▼画像濃度

３０℃／８０％ＲＨ，１５℃／５％ＲＨの各環境で、画像比率６％（Ａ４）のパターンを連続プリントする。５０枚目、２，０００枚目、５，０００枚目でベタ黒パターンをプリントし、紙先端から３ｃｍの部分の濃度を測定する（中央・両端の３点平均）。濃度は、反射濃度計ＲＤ９１８（マクベス社製）で測定した。

【０１３６】

▲２▼画像ムラ

３０℃／８０％ＲＨ，１５℃／５％ＲＨの各環境で、画像比率６％（Ａ４）のパターンを

連続プリントする。５０枚目、２，０００枚目、５，０００枚目でベタ黒パターンを連続１０枚プリントし、１０枚目の紙先端から３ｃｍの部分の濃度と、先端から１５ｃｍの部分の濃度を反射濃度計ＲＤ９１８（マクベス社製）で測定する（中央・両端の３点平均）。この２点の濃度差を求めて画像ムラを評価する。

【０１３７】

▲３▼カブリ濃度

３０℃／８０％ＲＨ，１５℃／５％ＲＨの各環境で、画像比率６％（Ａ４）のパターンを連続プリントする。５０枚目、２，０００枚目、５，０００枚目で画像比率２％のパターンを連続５０枚プリントした後、ベタ白パターンを１枚プリントする。このプリントと、未使用の紙の反射率を測定し、その差をカブリ濃度とした。

【０１３８】

評価結果を表１に示す。

【０１３９】

〈実施例２〉

・ポリエステル樹脂	１００部
・カーボンブラック	７部
・低分子量ポリエチレン	３部
・ジ－ｔ－ブチルサリチル酸クロム錯体	４部

【０１４０】

上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、ジェットミルで微粉砕した後、分級して重量平均径８．８μｍのトナー粒子を得た。

【０１４１】

次に、上記トナー粒子１００部に対して、一次粒子の５０％粒径約１２ｎｍのシリカ１００部にイソブチルトリメトキシシラン１１部で表面処理して得られた小粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＡ－２：ＢＥＴ比表面積１２５m^2／ｇ、水濡れ性９３％、トリボ電荷量－１１５ｍＣ／ｋｇ）１．２部と、一次粒子の５０％粒径約３０ｎｍのシリカ１００部にジメチルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ　２５℃）１５部で表面処理して得られた大粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－２：ＢＥＴ比表面積７５m^2／ｇ）、水濡れ性９０％、トリボ電荷量－９５ｍＣ／ｋｇ）０．５部と、一次粒子の５０％粒径約２０ｎｍのアルミナ１００部にイソブチルトリメトキシシラン１５部で表面処理して得られたアルミナ微粒子（アルミナＣ－２：ＢＥＴ比表面積６０m^2／ｇ、水濡れ性７０％、トリボ電荷量－１７ｍＣ／ｋｇ）０．５部を、ヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添した。該トナーの平均円形度は０．９３８であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１４２】

〈実施例３〉

・スチレンアクリル樹脂	１００部
・カーボンブラック	１０部
・低分子量ポリプロピレン	４部
・ジ－ｔ－ブチルサリチル酸クロム錯体	４部

【０１４３】

上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、クリプトロン（川崎重工製）で微粉砕した後、分級して重量平均径６．０μｍのトナー粒子を得た。

【０１４４】

次に、上記トナー粒子１００部に対して、一次粒子の５０％粒径約１０ｎｍのシリカ１００部にヘキサメチルジシラザン１３部で表面処理して得られた小粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＡ－３：ＢＥＴ比表面積１６０m^2／ｇ、水濡れ性８２％、トリボ電荷量－１０７ｍＣ／ｋｇ）１．３部と、一次粒子の５０％粒径約４０ｎｍのシリカ１００部にジメチ

ルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ　２５℃）１３部で表面処理して得られた大粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－３：ＢＥＴ比表面積５５m^2／ｇ、水濡れ性８８％、トリボ電荷量－９８ｍＣ／ｋｇ）０．４部と、一次粒子の５０％粒径約１５ｎｍのアルミナ微粒子（アルミナＣ－３：ＢＥＴ比表面積１００m^2／ｇ、水濡れ性２１％、トリボ電荷量－５．３ｍＣ／ｋｇ）０．１部を、ヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添した。該トナーの平均円形度は０．９４６であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１４５】

〈実施例４～６〉

実施例１で用いたＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３に代えて、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２を１４部、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７を１０部、及びカーボンブラックを１２部それぞれ用いること以外は実施例１と同様にして、重量平均径６．５μｍのマゼンタトナー粒子、重量平均径７．２μｍのイエロートナー粒子、重量平均径５．５μｍのブラックトナー粒子を得た。

【０１４６】

次に、上記各色トナー粒子１００部に対して、実施例１で用いたシリカＡ－１を１．０部と、一次粒子の５０％粒径４５ｎｍのシリカ１００部にジメチルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ　２５℃）１０部で表面処理して得られた大粒径疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－４：ＢＥＴ比表面積４３m^2／ｇ、水濡れ性８５％、トリボ電荷量－７１ｍＣ／ｋｇ）０．２ｇと、一次粒子の５０％粒径約１２ｎｍのアルミナ微粒子（アルミナＣ－４：ＢＥＴ比表面積１４５m^2／ｇ、水濡れ性１０％、トリボ電荷量－７．８ｍＣ／ｋｇ）０．０８部を、ヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添して、マゼンタトナー（実施例４９、イエロートナー（実施例５）及びブラックトナー（実施例６）をそれぞれ得た。得られた各トナーの平均円形度はマゼンタが０．９７８、イエローが０．９６２、ブラックが０．９８３であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１４７】

〈実施例７〉

実施例１で用いたアルミナＣ－１に代えて、実施例４～６で用いたアルミナＣ－４を０．３部用いることを除いては、実施例１と同様にしてトナーを得た。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１４８】

〈実施例８〉

実施例２で用いたトナー粒子をハイブリタイザー（奈良機械製作所社製）を用いて、処理温度５５℃、撹拌羽根の周速５０ｍ／ｓｅｃの条件で２間球形化処理を行って重量平均粒径８．６μｍのトナー粒子を得た。

【０１４９】

得られたトナー粒子を用いて、実施例２と同様にしてシリカＡ－２、シリカＢ－２及びアルミナＣ－２を外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９５５であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５０】

〈比較例１〉

実施例１で用いたトナー粒子１００部に対して、一次粒子の５０％粒径約１２ｎｍの疎水性シリカ微粒子（Ｒ９７４：日本アエロジル社製、ジメチルジクロルシラン処理、ＢＥＴ比表面積１８３m^2／ｇ、水濡れ性４３％、トリボ電荷量－７３ｍＣ／ｋｇ）１．３部と、一次粒子の５０％粒径約１６ｎｍの疎水性シリカ（Ｒ９７２：日本アエロジル社製、ジメチルジクロルシラン処理、ＢＥＴ比表面積１１５m^2／ｇ、水濡れ性４５％、トリボ電荷量－６５ｍＣ／ｋｇ）０．４部と、一次粒子の５０％粒径約１５ｎｍの疎水性アルミナ微粒子（ＲＦＹ－Ｃ：日本アエロジル社製、ＢＥＴ比表面積８０m^2／ｇ、水濡れ性、トリボ電荷量－１２ｍＣ／ｋｇ）０．１部を、ヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。得られたトナーを実

施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５１】

〈比較例２〉

実施例１で用いたトナー粒子１００に対して、アルミナＣ－１を用いずに、シリカＡ－１を１．１部とシリカＢ－１を０．５部とをヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１１に示す。

【０１５２】

〈比較例３〉

実施例３で用いたトナー粒子１００部に対して、アルミナＣ－３の代わりに、一次粒子の５０％粒径約５ｎｍのアルミナ微粒子（アルミナＣ－５：ＢＥＴ比表面積２３０m^2／ｇ、水濡れ性５％、トリボ電荷量－３３ｍＣ／ｋｇ）０．２部を用いる以外は、実施例３と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９４６であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５３】

〈比較例４〉

比較例１で用いた疎水性シリカＲ－９７２に代えて、一次粒子の５０％粒径約１９ｎｍのシリカ１００部にジメチルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ２５℃）８部で表面処理して得られた疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－５：ＢＥＴ比表面積９５m^2／ｇ、水濡れ性６５％、トリボ電荷量－９２ｍＣ／ｋｇ）０．４部用いることを除いては、比較例１と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５４】

〈比較例５〉

実施例１で用いたシリカＡ－１を用いずに、シリカＢ－１を０．９部とアルミナＣ－１を０．７部とをヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５５】

〈比較例６〉

実施例１で用いたシリカＢ－１を用いずに、シリカＡ－１を１．２部とアルミナＣ－１を０．４部とをヘンシェルミキサーＦＭ１０Ｂにて外添してトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９７１であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５６】

〈比較例７〉

実施例３で用いたシリカＢ－３に代えて、一次粒子の５０％粒径約１６０ｎｍのシリカ１００部にジメチルシリコーンオイル（５０ｃＳｔ　２５℃）５部で表面処理して得られた疎水性シリカ微粒子（シリカＢ－６：ＢＥＴ比表面積１３m^2／ｇ、水濡れ性６３％、トリボ電荷量－４．８ｍＣ／ｋｇ）０．４部用いることを除いては、実施例３と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９４６であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５７】

〈比較例８〉

実施例３で用いたシリカＡ－３に代えて、一次粒子の５０％粒径約２３ｎｍのシリカ１００部にヘキサメチルジシラザン７部で表面処理して得られた疎水性シリカ微粒子（シリカＡ－４：ＢＥＴ比表面積８６m^2／ｇ、水濡れ性７５％、トリボ電荷量－７０ｍＣ／ｋｇ）１．３部用いることを除いては、実施例３と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの平均円形度は０．９４６であった。得られたトナーを実施例１と同様にして評価した。評価結果を表１に示す。

【０１５８】
【表１】

評価結果

		画像濃度			画像ぶり			カブリ濃度			備考
		50枚	2000枚	5000枚	50枚	2000枚	5000枚	50枚	2000枚	5000枚	
実施例1	30℃/80%RH	1.45	1.40	1.37	0.02	0.02	0.03	0.2	0.3	0.5	
	15℃/5%RH	1.44	1.40	1.35	0.02	0.03	0.05	0.2	0.2	0.3	
実施例2	30℃/80%RH	1.45	1.39	1.36	0.02	0.05	0.09	0.2	0.4	0.7	
	15℃/5%RH	1.45	1.38	1.35	0.02	0.07	0.12	0.2	0.3	0.5	
実施例3	30℃/80%RH	1.45	1.42	1.41	0.02	0.04	0.07	0.2	0.3	0.5	
	15℃/5%RH	1.45	1.43	1.43	0.02	0.06	0.08	0.2	0.3	0.4	
実施例4	30℃/80%RH	1.46	1.45	1.43	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.3	
	15℃/5%RH	1.46	1.44	1.44	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.2	
実施例5	30℃/80%RH	1.45	1.44	1.43	0.02	0.02	0.03	0.1	0.3	0.3	
	15℃/5%RH	1.45	1.44	1.42	0.02	0.02	0.03	0.1	0.2	0.2	
実施例6	30℃/80%RH	1.48	1.44	1.42	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.2	
	15℃/5%RH	1.48	1.45	1.45	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2	0.2	
実施例7	30℃/80%RH	1.45	1.45	1.44	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.2	
	15℃/5%RH	1.45	1.43	1.43	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.3	
実施例8	30℃/80%RH	1.45	1.40	1.40	0.02	0.04	0.08	0.2	0.3	0.6	
	15℃/5%RH	1.45	1.42	1.40	0.02	0.06	0.09	0.2	0.3	0.4	
比較例1	30℃/80%RH	1.46	1.36	1.28	0.02	0.10	0.15	0.3	0.7	1.3	クリーニング不良発生
	15℃/5%RH	1.46	1.37	1.30	0.02	0.10	0.13	0.3	0.9	1.5	
比較例2	30℃/80%RH	1.46	1.35	1.24	0.10	0.13	0.25	0.3	0.9	1.5	
	15℃/5%RH	1.46	1.35	1.19	0.80	0.11	0.20	0.3	1.1	1.8	
比較例3	30℃/80%RH	1.46	1.37	1.30	0.02	0.09	0.15	0.3	0.8	1.3	
	15℃/5%RH	1.46	1.38	1.31	0.02	0.08	0.14	0.3	0.6	1.1	
比較例4	30℃/80%RH	1.46	1.38	1.31	0.02	0.07	0.11	0.2	0.5	0.9	
	15℃/5%RH	1.46	1.38	1.32	0.02	0.06	0.10	0.2	0.7	1.2	
比較例5	30℃/80%RH	1.29	1.25	1.22	0.09	0.11	0.14	0.3	0.9	1.3	
	15℃/5%RH	1.30	1.24	1.23	0.13	0.15	0.15	0.3	0.8	1.2	
比較例6	30℃/80%RH	1.45	1.35	1.22	0.02	0.08	0.09	0.3	0.9	1.7	
	15℃/5%RH	1.44	1.36	1.24	0.02	0.09	0.11	0.3	1.2	1.9	
比較例7	30℃/80%RH	1.44	1.39	1.37	0.02	0.05	0.09	0.3	0.4	0.7	
	15℃/5%RH	1.45	1.38	1.35	0.02	0.06	0.10	0.3	0.5	0.5	感光体フィルミング発生
比較例8	30℃/80%RH	1.39	1.33	1.28	0.05	0.09	0.11	0.3	0.5	0.8	
	15℃/5%RH	1.38	1.34	1.27	0.07	0.08	0.11	0.3	0.7	0.9	

【０１５９】
〈実施例９〉
実施例１で製造したシアントナー、実施例４で製造したマゼンタトナー、実施例５で製造したイエロートナー及び実施例６で用いたブラックトナーを図１に示す非磁性一成分系現像方式の現像装置７０を図４に示すブラック現像器４ＢＫ、イエロー現像器４Ｙ、マゼンタ現像器４Ｍ及びシアン現像器４Ｃとして装着した実施例１で用いたＬＢＰ－２０３０改造機のシアン現像器４Ｃ、マゼンタ現像器４Ｍ、イエロー現像器４Ｙ及びブラック現像器

４ＢＫにそれぞれ１６０ｇづつ充填し、記録材Ｐとして市販のＣＬＣペーパーＡ４をトレイ７にセットし、フルカラー画像の形成を行ったところ、転写不良、かぶり、クリーニング不良やトナー飛び散りも見られず、画像濃度が充分に高く、階調性に優れた鮮明な画像が得られた。

【０１６０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、長期の使用においてもカブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られず、また、低湿環境においても、画像濃度の低下や、画像ムラのない高画質画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のトナーを用いた非磁性一成分系現像方法に用いる現像装置の説明図である。

【図２】本発明の画像形成装置をファクシミリ装置のプリンターに適用した場合のブロック図である。

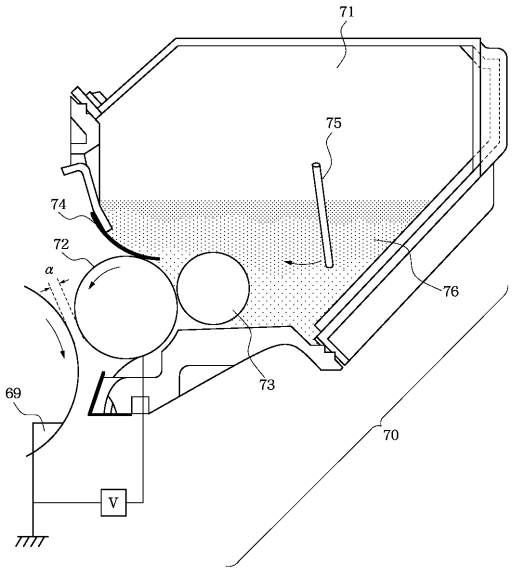
【図３】本発明における大粒径疎水性シリカ微粒子のトリボを測定するための装置の説明図である。

【図４】本発明のトナーを用いた画像形成方法を実施し得る画像形成装置の説明図である。

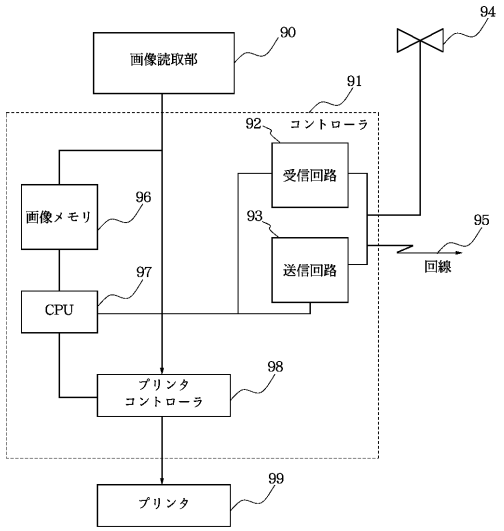
【符号の説明】

１　感光体ドラム（潜像担持体）
２　帯電ローラー
３　芯金（中間転写体手段）
４　（４Ｙ，４Ｍ，４Ｃ，４Ｂｋ）　現像器
５　中間転写体
６　クリーニング機構
７　トレイ
８　転写手段
９　定着器
９ａ　定着ローラー
９ｂ　加圧ローラー
Ｌ　光源装置
Ｅ　レーザー光
６９　潜像担持体
７０　現像装置
７１　現像容器
７２　現像スリーブ（現像剤担持体）
７３　供給ローラー
７４　弾性ブレード（現像剤層厚規制部材）
７５　撹拌部材
７６　非磁性一成分現像剤

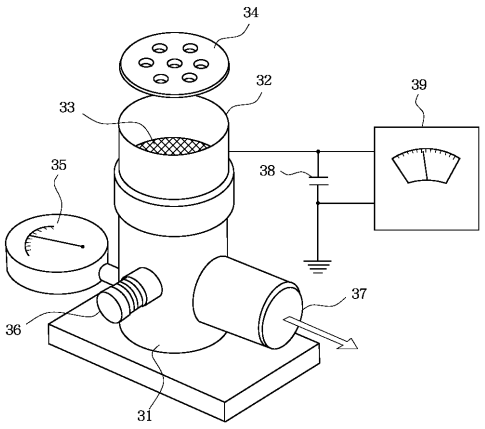
【図１】


71
75
74
72
α
76
73
69
70
V

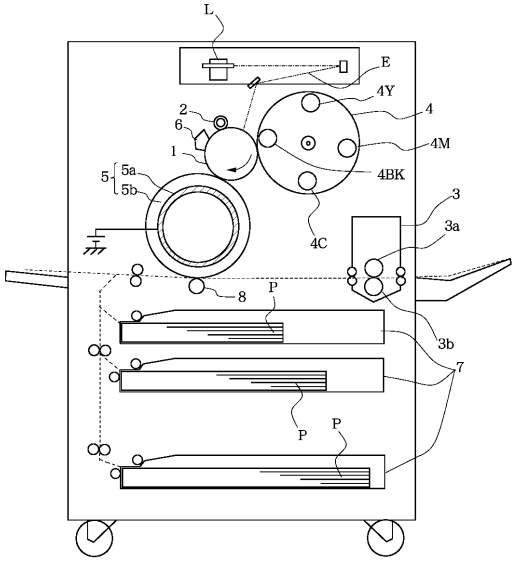
【図２】


画像読取部
90
94
91
92
コントローラ
受信回路
画像メモリ
96
93
送信回路
95
回線
CPU
97
プリンタ
コントローラ
98
プリンタ
99

【図３】


34
32
39
33
35
38
37
36
31

【図４】


L
E
4Y
4
2
6
4M
1
5
5a
5b
4BK
3
3a
4C
8
P
3b
7
P
P

フロントページの続き

(72)発明者　千葉　建彦
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　欧州特許出願公開第００８８６１８７（ＥＰ，Ａ１）
特開平０６－０９５４２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１８１７４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２０４０６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１１８８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２０７９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２２２９６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６０２８８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５２６１８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１７４７３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４３７７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２７１７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７２１３９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３３３３５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０１９５３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－００１１５７（ＪＰ，Ａ）
AEROSIL 日本アエロジル（株）カタログ，１９９７年１２月
化学大辞典４縮刷版，１９８９年　８月，８７４頁「シリコーンゆ」

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G　9/08