

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5566092号  
(P5566092)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 15/08 (2006.01)

G03G 15/08

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08

G03G 15/08

501D

374

507L

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号

特願2009-285065 (P2009-285065)

(22) 出願日

平成21年12月16日 (2009.12.16)

(65) 公開番号

特開2011-128277 (P2011-128277A)

(43) 公開日

平成23年6月30日 (2011.6.30)

審査請求日

平成24年12月17日 (2012.12.17)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 小堀 尚邦

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 竹中 浩二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

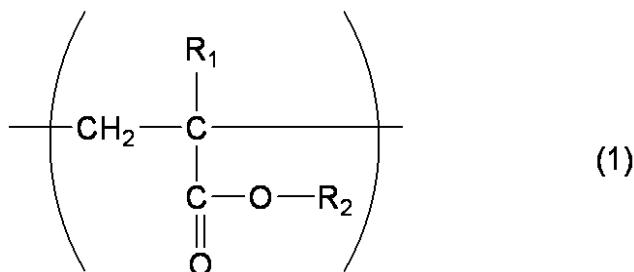
## 【請求項 1】

静電潜像担持体に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持させたトナーにより現像して可視化する現像工程を有する画像形成方法において、

該トナー担持体は、少なくとも基体及び前記基体表面に形成された樹脂層を有しており、前記樹脂層は少なくとも下式(1)及び(2)に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂、導電性粒子を含有し、

該トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を含有し、該無機微粉体の等電点が1.0以上7.0以下であることを特徴とする画像形成方法。

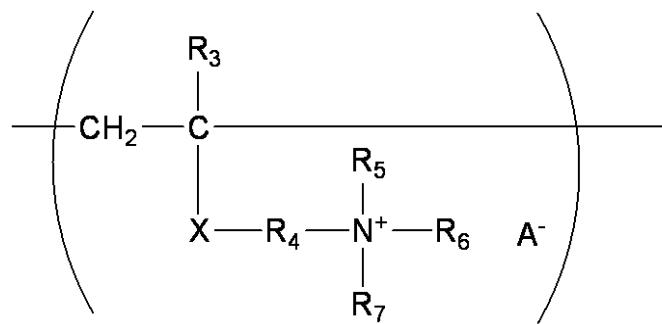
## 【化1】



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数8乃至18のアルキル基を示す]

す。】

【化2】



(2)

10

[式中、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、Xは、-COO-、-CONH-、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-のいずれかであり、A<sup>-</sup>はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

【請求項2】

該無機微粉体は、2kHz, 40における誘電率が50pF/m以上500pF/m以下であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

20

【請求項3】

該無機微粉体は、一次粒子の個数平均粒径が80nm以上400nm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】

該トナー担持体が、前記樹脂層に熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至3の何れか一項に記載の画像形成方法。

【請求項5】

該樹脂中に含有している前記ユニット(1)及び(2)のユニット組成比をそれぞれa、bとした時、b/(a+b)が0.5以上0.9以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか一項に記載の画像形成方法。

30

【請求項6】

該樹脂が該熱硬化性樹脂100質量部に対して1質量部以上40質量部以下で添加されていることを特徴とする請求項1乃至5の何れか一項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、及び磁気記録法に用いられるトナー及び画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法として多数の方法が知られている。これらのうち、現像方式としては、シンプルな構造の現像機でトラブルが少なく、メンテナンスが容易であることから一成分現像方式が好ましく用いられている。

40

【0003】

一成分現像方式は、トナーを、層厚規制部材(以下「ブレード」とも呼ぶ)によりトナー担持体上に薄く塗布して、現像領域に搬送し、静電潜像を現像することによりトナー画像とするものである。

【0004】

特に、この一成分現像方式のなかでも、トナーの飛散防止のため、トナー担持体に磁性発生手段を内包し、トナー中に磁性粒子を含有した磁性トナーを用いる磁性一成分現像方

50

式が好ましく用いられる。しかしながら、この磁性一成分方式は、トナーがトナー担持体への磁気的拘束力を受けていたため適切な現像を行うためには、トナーにより多く帯電量が必要とされる。さらに、時期的拘束力、トナーの比重の増加に伴うストレスの増大によりトナー担持体へのトナー均一塗布が困難となるとともに、高温高湿環境下等においては、トナー組成物が、トナー担持体表面に付着、融着し、帯電阻害を引き起こし易い。近年の複写機本体の長寿命化及び使用環境の拡大に伴い、これらの現象は高度に克服されるべき問題とされている。

【0005】

これら一成分現像方式において、トナーの均一塗布及びトナーの摩擦帶電制御を目的として、現像ローラの表面に、荷電制御剤を含有させた樹脂層を設けることによりトナーの摩擦帶電量分布を制御する方法が、広く知られている。例えば、特許文献1、2においては、荷電制御剤として第4級アンモニウム塩基含有共重合体を樹脂層に含有してなる現像剤担持体が提案されている。この構成では、第4級アンモニウム塩基の負極性カウンターアイオンがイオン化することでイオン導電となり、樹脂層の体積抵抗をある程度下げることができる。それにより、局所的なチャージアップ現象を抑制することができる。しかしながら、このような方法では、樹脂層中でバインダー樹脂と荷電制御剤及び導電性粒子の分散均一性が不十分となり易く、その結果、同様に局所的なトナーの摩擦帶電不良が起こりやすく、特に高温高湿度環境において、放置した場合に現像ローラへのトナー組成物の付着、融着等を発生させ易い。

【0006】

また、トナー分野においても、これらのトナー担持体の耐久性向上を目的として、トナー中に研磨剤、潤滑剤として無機微粉体を含有させることが各種提案されている。例えば、特許文献3においては、チタン酸ストロンチウム粒子をトナーに含有させることが開示されている。しかしこのようなトナー単独での改良では、静電荷潜像担持体上に生じる、トナーによるフィルミングや融着を防止するのには効果的であるが、磁気的拘束力の発生する磁性一成分現像方式では、トナー担持体へのトナー組成物の融着を抑制することは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特登録2955310号公報

【特許文献2】特開2001-312136号公報

【特許文献3】特許第3385860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

即ち、本発明の目的は、現像工程において、トナー担持体へのトナー組成物による汚染がなく、現像ローラ上へ、トナーの均一な薄層形成がなされ、それにより長期の使用においても、高精細、高品位な画像を長期に渡り提供することができるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、特殊な組成を有する樹脂層を表面に設けたトナー担持体と、トナーに特殊な無機微粉体を含有させることにより劣悪な環境下においても優れた現像性を保つとともにトナー担持体へのトナー組成物の付着、融着を抑制し長寿命化を高度に達成することができるを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は以下の通りである。

(i) 静電潜像担持体に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持させたトナーにより現像して可視化する現像工程を有する画像形成方法において、

10

20

30

40

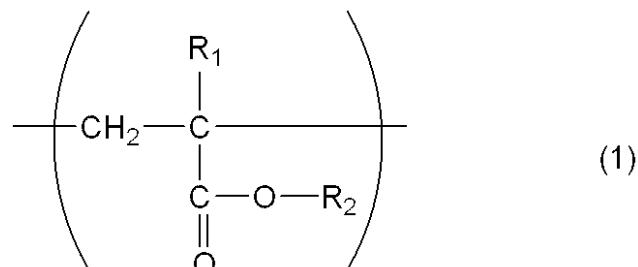
50

該トナー担持体は、少なくとも基体及び前記基体表面に形成された樹脂層を有しており、前記樹脂層は少なくとも下式(1)及び(2)に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂、導電性粒子を含有し、

該トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を含有し、該無機微粉体の等電点が1.0以上7.0以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0011】

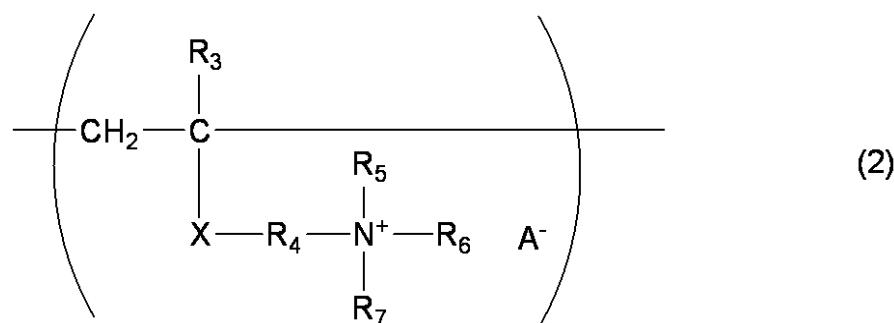
【化1】



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。]

【0012】

【化2】



[式中、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、Xは、-COO-、-CONH-、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-のいずれかであり、A<sup>-</sup>はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

(i) 無機微粉体が、100kHz, 40°における誘電率が50pF/m以上500pF/m以下であることを特徴とする画像形成方法。

(ii) 無機微粉体が、一次粒子の個数平均粒径が80nm以上400nm以下であることを特徴とする画像形成方法。

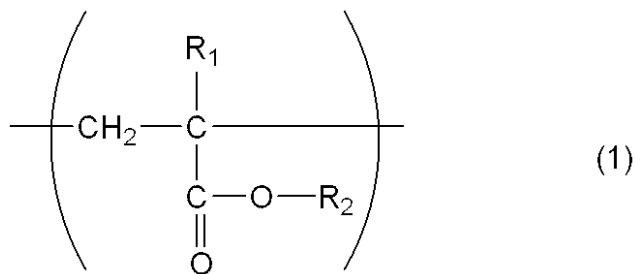
(iv) トナー担持体が、前記樹脂層に熱硬化樹脂を含有することを特徴とする画像形成方法。

(v) アクリル樹脂中に含有している前記ユニット(1)及び(2)のユニット組成比をそれぞれa、b、とした時、b/(a+b)が0.5以上0.9以下であることを特徴とする画像形成方法。

(vi) アクリル樹脂が該熱硬化性樹脂100質量部に対して1質量部以上40質量部以下で添加されていることを特徴とする画像形成方法。

【0013】

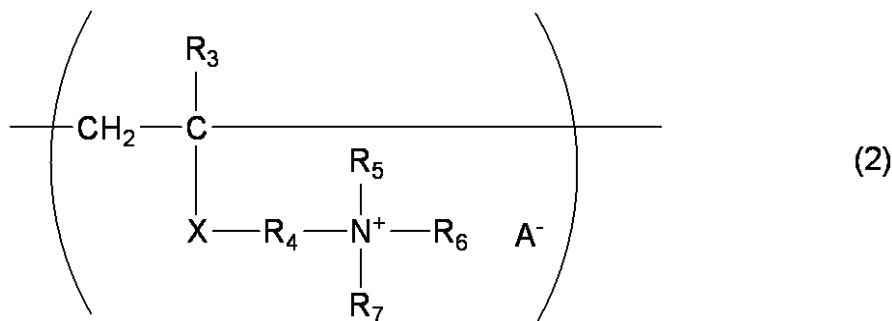
## 【化3】



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。] 10

## 【0014】

## 【化4】



20

[式中、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、Xは、-COO-、-CONH-、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-のいずれかであり、A<sup>-</sup>はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

## 【発明の効果】

## 【0015】

30

本発明によれば、トナー担持体へのトナー組成物の付着、融着の発生がなく、高解像、高精細な画像を環境及びプリント画像に依らず長期に渡り安定的に得ることができる。

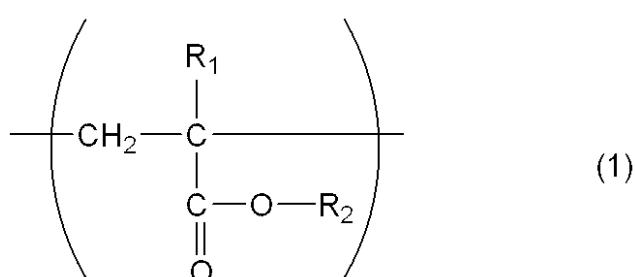
## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明の特徴のひとつは、静電潜像担持体に対峙するトナー担持体は、少なくとも基体及び前記基体表面に形成された樹脂層を有しており、前記樹脂層は少なくとも下式(1)及び(2)に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂、導電性粒子を含有することである。

## 【0017】

## 【化5】

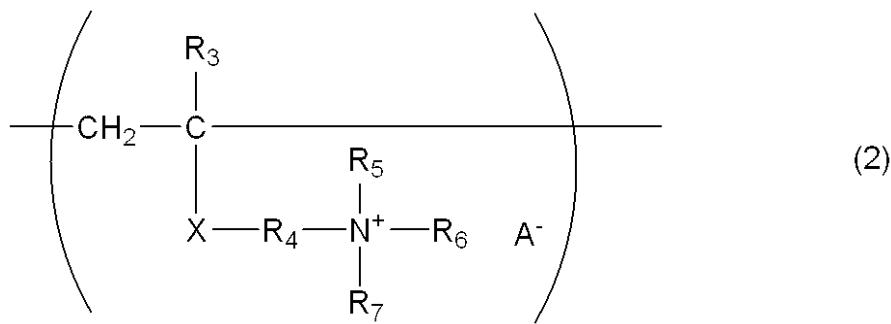


[式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。]

50

【0018】

【化6】



[式中、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、Xは、-COO-、-CONH-、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-のいずれかであり、A<sup>-</sup>はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

【0019】

上記組成を有するユニットを含有することによりトナーに対する帯電付与能を向上させることができる。特に、式(2)で示されるカチオンユニット中の長鎖アルキル基の存在効果によって、トナーに対する帯電付与能が向上する。かつ、第4級アンモニウム塩基がイオン導電性を有しているため、樹脂層の導電性が向上する。よって、トナーに対して迅速に高い帯電を付与しつつ過剰な帯電を抑制できるため、プロッチ・ゴースト・カブリの如き画像不良を低減でき、十分な画像濃度を有した文字飛び散り等が少ない高品位の画像を得ることができる。

【0020】

また、上記ユニットを含有する樹脂中に長鎖アルキル基が存在することにより、特に、式(1)で示されるエステルユニット中の長鎖アルキル基の存在効果により、熱硬化性樹脂との相溶性が良好となってアクリル樹脂が樹脂層中で均一に存在できる。更に、樹脂層中に存在する導電性粒子の分散性も良好となる。その結果、トナーに対して均一な摩擦帯電量付与が可能となるとともに、本発明の無機微粉体をトナー担持体表面に均一に分散、保持することが可能となり、無機微粉体が長期に渡ってトナー担持体とトナー間に存在し潤滑、研磨効果を発揮し、トナー組成物のトナー担持体への融着を防止することができる。

【0021】

さらに、樹脂中に長鎖アルキル基が存在することにより疎水性、潤滑性が高まるために、耐湿性が良好となって環境安定性に優れるとともに、潤滑、研磨剤としての本発明の無機微粉体自体のトナー担持体への融着を抑制することができる。よって、長期に渡り如何なる環境下においても、トナーに安定して適切な帯電を付与し、それに伴い、充分な画像濃度を有した文字飛び散り等が少ない高品位の画像を安定して得ることが可能となる。

【0022】

また、本発明の特徴のひとつは、トナーが、等電点が1.0以上7.0以下である無機微粉体を含有することである。無機微粉体の等電点が上記範囲を有することにより、現像器内での搬送、攪拌工程時に無機微粉体が程よくトナー担持体表面に分散塗布され、且つ一定期間トナー担持体表面に保持されるためトナー組成物のトナー組成物への融着を抑制することができる。

【0023】

該無機微粉体の等電点が1.0未満である場合、無機微粉体の負帯電性が強くなりすぎ無機微粉体自体のトナー担持体への付着性が強まりフィルミング現象が発生し易い。一方、該無機微粉体の等電点が7.0を超える場合、現像ローラ表面での無機微粉体の保持が

10

20

30

40

50

不十分となり長期に渡っての使用の場合、トナー担持体のムラ削れ等が発生し、それにより縦スジ等の画像弊害を引き起こし易い。

【0024】

また、本発明は無機微粉体の、2 kHz, 40 における誘電率が50 pF/m以上500 pF/m以下であることが好ましい。

【0025】

無機微粉体の誘電率が50 pF/m未満である場合、現像工程において交流電界を用いる場合に、トナーの帶電緩和が発生し易く、特に高温高湿環境下において帶電量不足を発生し易い画像濃度低下を引き起こし易い傾向がある。一方、無機微粉体の誘電率が500 pF/mを超える場合、同様に現像工程にて交流電界を用いる場合に、過剰帶電を引き起こし易く、トナー担持体上への薄層形成不良が発生し易くブロッヂ、ゴースト等の画像弊害を引き起こし易い傾向がある。10

【0026】

また、本発明は無機微粉体の一次粒子の個数平均粒径が80 nm以上400 nm以下であることが好ましい。

【0027】

個数平均粒子径が80 nm未満である場合、無機微粉体の吸湿性が増し、同様に高温高湿環境下において帶電量不足が発生し画像濃度低下を引き起こし易い傾向がある。一方、個数平均粒子径が400 nmを超える場合、無機微粉体の研磨効果、潤滑効果が減少し長期の使用においてトナー担持体へのトナー組成物の融着を発生し易い傾向がある。20

【0028】

これら無機微粉体の好ましい添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.03質量部以上7質量部未満である。該無機微粉体の添加量が0.03質量部未満の場合は、十分なトナー担持体清掃効果を発揮することができないことが多い。また、添加量が7質量部を超える場合は、トナーの流動性を悪化させ、現像性等に悪影響を及ぼし易い。

【0029】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子の結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ビニル系共重合体樹脂、エポキシ樹脂、又はビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有しているハイブリット樹脂を含む結着樹脂を使用することができる。

【0030】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子は、必要に応じて離型剤として添加することができる。

【0031】

本発明に使用可能な離型剤の例としては、脂肪族炭化水素系ワックス及びその酸化物；その酸化物のブロック共重合物；脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。これら離型剤のうち必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー粒子中に含有させることができる。

【0032】

前記離型剤の好ましい添加量は、結着樹脂100質量部あたり0.1乃至20質量部であり、さらに好ましくは0.5乃至10質量部である。40

【0033】

また、これらの離型剤は、通常、樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法でトナー粒子に含有させることができる。

【0034】

本発明のトナーは、その帶電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。トナーを負荷電性に制御する負荷電性制御剤の例としては、有機金属錯体又はキレート化合物が挙げられる。トナーを正荷電性に制御する正荷電性制御剤の例には、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、4級アンモニウム塩化合物、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、高級脂肪酸の金属塩等が有効である。50

## 【0035】

前記荷電制御剤の好ましい含有量は、結着樹脂100質量部あたり0.5乃至10質量部である。荷電制御剤の量が0.5質量部未満の場合は、十分な帯電特性が得られないことがありますあり好ましくない。

## 【0036】

10質量部を超える場合は、他材料との相溶性が悪化したり、低湿下において帯電過剰になったりすることがあり好ましくない。

## 【0037】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子は、必要に応じて磁性体を添加し磁性トナーとすることが好ましい。該記磁性体は、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の磁性酸化物及びその混合物が好ましく用いられる。10

## 【0038】

前記磁性体の例には、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、チタン、ジルコニアム、錫、カルシウム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ストロンチウム及び亜鉛等からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄が含まれる。

## 【0039】

これらの磁性体の好ましい個数平均粒径は0.05μm以上1.0μm未満であり、さらに好ましくは0.1μm以上0.5μm未満である。

## 【0040】

磁性体の好ましい窒素吸着によるBET比表面積は2乃至40m<sup>2</sup>/gであり、さらに好ましくは4乃至20m<sup>2</sup>/gである。20

## 【0041】

磁性体の好ましい磁気特性は、磁場795.8kA/mで測定した飽和磁化が10乃至200Am<sup>2</sup>/kgであり、さらに好ましくは70乃至100Am<sup>2</sup>/kgである。また、好ましい残留磁化は1乃至100Am<sup>2</sup>/kgであり、さらに好ましくは2乃至20Am<sup>2</sup>/kgである。さらに、好ましい抗磁力は1乃至30kA/mであり、さらに好ましくは2乃至15kA/mである。

## 【0042】

磁性体の好ましい含有量は結着樹脂100質量部に対して20乃至200質量部である。30

## 【0043】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子は、必要に応じて着色剤を添加することができる。前記着色剤として、任意の適当な顔料または染料を用いることができる。

## 【0044】

前記顔料の例には、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンイエロー、アリザリンイエロー、ベンガラ、フタロシアニンブルー等が含まれる。顔料の好ましい添加量は結着樹脂100質量部に対して0.1乃至20質量部であり、さらに好ましくは0.2乃至10質量部である。

## 【0045】

また、前記染料の例には、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料等が含まれる。染料の好ましい添加量は結着樹脂100質量部に対して0.1乃至20質量部であり、さらに好ましくは0.3乃至10質量部である。40

## 【0046】

本発明のトナーは、結着樹脂、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて溶融混練する。

## 【0047】

さらに、冷却固化後粉碎及び分級を行い、更に複合無機微粉体と必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、作製される。

## 【0048】

50

前記混合機の例には、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパー・ミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピングミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が含まれる。

## 【0049】

前記混練機の例には、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が含まれる。

10

## 【0050】

前記粉碎機の例には、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が含まれる。

## 【0051】

前記分級機の例には、クラッシャー、マイクロンクラッシャイナー、スペディッククラシファイナー（セイシン企業社製）；ターボクラッシャイナー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が含まれる。

20

## 【0052】

粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置の例には、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（槙野産業社製）；円形振動篩い等が含まれる。

## 【0053】

## &lt;無機微粉体の等電点の測定方法&gt;

本発明において、無機微粉体の等電点は、以下のようにゼータ電位より求められる。本発明のゼータ電位は超音波方式ゼータ電位測定装置DT-1200（Dispersion Technology社製）を用いて測定を行った。分散液として純水を用い、無機微粉体の0.5V0.1%水溶液を調整し、超音波分散機（Sonics & Materials社製VCX-750）にて3分間分散させた後、約10分間脱泡しながら攪拌し分散液とした。上記装置を用いてこの分散液のゼータ電位のpH変化のグラフを描き、グラフより等電点を算出する。なお、等電点とは、ゼータ電位が0になるときのpHの値である。

30

## 【0054】

## &lt;無機微粉体の誘電率測定方法&gt;

本発明において、無機微粉体の誘電率は以下の方法で測定する。

40

## 【0055】

無機微粉体を1g秤量し、19600kPa(200kg/cm<sup>2</sup>)の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下（好ましくは0.5乃至0.9mm）の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具（電極）を装着したARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着する。温度を40℃に固定して1.47N(150g)の荷重をかけた状態で2kHzの周波数にて測定することにより無機微粉体の誘電率を測定する。

## 【0056】

## &lt;無機微粉体の粒子径測定方法&gt;

本発明における無機微粉体の個数平均粒子径については、電子顕微鏡にて5万倍の倍率

50

で撮影した写真から 100 個の粒径を測定して、その平均を求めた。

【0057】

<ワックスの融点の測定方法>

ワックスおよびトナーの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて ASTM D 3418 - 82 に準じて測定する。

【0058】

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。具体的には、トナー約 10 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 10 30 乃至 200 の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。尚、測定においては、一度 200 まで昇温させ、続いて 30 まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程での温度 30 乃至 200 の範囲における DSC 曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のトナーの DSC 測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

【0059】

<樹脂の分子量分布の測定方法>

トナーの THF 可溶分の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のようにして測定する。

【0060】

まず、室温で 24 時間かけて、トナーをテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製) で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THF に可溶な成分の濃度が約 0.8 質量% となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : HLC 8120 GPC (検出器 : RI) (東ソー社製)

カラム : Shodex KF - 801、802、803、804、805、806、807 の 7 連 (昭和電工社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 ml / min

オーブン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 ml

【0061】

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F - 850、F - 450、F - 288、F - 128、F - 80、F - 40、F - 20、F - 10、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5000、A - 2500、A - 1000、A - 500」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0062】

以下 本発明のトナー担持体について述べる。

【0063】

本発明の特徴のひとつは、トナー担持体が、少なくとも基体、及び基体表面に形成された樹脂層を有している。前記樹脂層は、少なくとも結着樹脂、以下で示す特定のユニットを有する樹脂、導電性微粒子からなることである。

【0064】

本発明のトナー担持体基体表面に形成された樹脂層は、結着樹脂としては熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。熱硬化性樹脂を結着樹脂とすることで、樹脂層の耐久性・環境安定性が向上する。熱硬化性樹脂としては、特に、強靭性・耐久性の面から、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアニン樹脂が好ましい。中でも、樹脂層の耐摩耗性を向上させる点、環境安定性に優れる点、後述のアクリル樹脂との相溶性に優れることからフェノール樹脂がより好ましい。また、これら熱硬化性樹脂の中でもアルコー

10

20

30

40

50

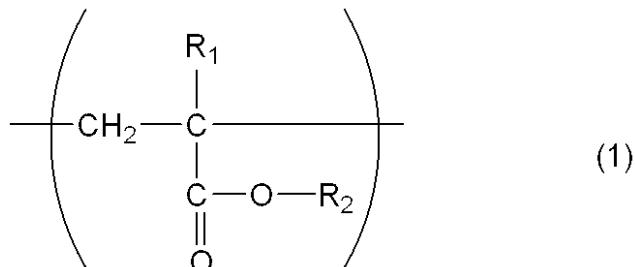
ル、特にメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノールの如き低級アルコールに可溶なタイプが、本発明に用いるアクリル樹脂との相溶性が良好なために好ましい。

【0065】

本発明に使用されるアクリル鎖を有する樹脂は、下式(1)で示されるエステルユニット、及び(2)に示されるカチオンユニットを少なくとも含有する。

【0066】

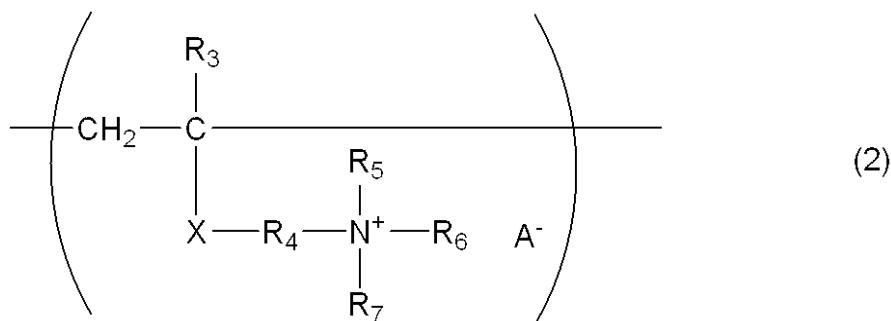
【化7】



[式(1)中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。]

【0067】

【化8】



[式(2)中、R<sub>3</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち少なくとも一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至3のアルキル基を示し、Xは、-COO-、-CONH-、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-のいずれかであり、A<sup>-</sup>はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

【0068】

式(1)で表されるエステルユニットとしてより好ましい形態は、R<sub>1</sub>がメチル基であって、R<sub>2</sub>がデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基の中から選ばれる長鎖アルキル基である。アルキル基が前述のような長鎖であることにより、本発明の熱硬化性樹脂に対するアクリル樹脂の相溶性が高まる。よって、アクリル樹脂が結着樹脂中に均一に存在することとなり、トナーに対して均一な帯電を付与することが可能となる。また、樹脂中への導電性粒子等の顔料分散性も向上するため、抵抗分布も均一となり局所的なトナーのチャージアップが抑制されるのである。

【0069】

R<sub>2</sub>が本発明で特定する範囲より炭素数の少ない低級アルキル基である場合は、疎水性が低下するため共重合体全体の極性が高まる。この場合、本発明で使用できる熱硬化性樹脂は極性が弱い為、結着樹脂に対するアクリル鎖を有する樹脂の相溶性が悪くなり、アクリル鎖を有する樹脂が樹脂層中に均一に存在することが困難になる。その結果、トナーが樹脂層と接触した場合、アクリル鎖を有する樹脂の存在状態によって摩擦帯電に差が生じるためその帯電分布が不均一になりやすい。同時に導電剤の凝集も起こりやすくなるため、リーコサイトが局所的に存在することとなりトナーの帯電分布の不均一化が増長される

10

20

30

40

50

こととなる。

【0070】

一方、 $R_2$ がオクタデシル基を超える長鎖アルキル基（炭素数19以上）の場合は疎水性が高まるが、結晶性が高くなつて樹脂や溶媒との相溶性が悪化する傾向にあり、結着樹脂とアクリル樹脂が相分離し易い。従つて、この場合も同様に結着樹脂中のアクリル樹脂の存在が不均一となり、導電剤の凝集も起つりやすくなるため、トナーの帯電分布が不均一となりやすい。

【0071】

式（2）で表されるカチオンユニットとして、次の構造を有するものがより好ましい。

【0072】

$R_3$ がメチル基、

$R_4$ がメチレン基またはエチレン基、

$R_5$ 、 $R_6$ 、及び $R_7$ から選ばれる少なくとも一つが、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基の中から選ばれる長鎖アルキル基、

$R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ のうちで上記長鎖アルキル基でない基が、炭素数1乃至3のアルキル基。

【0073】

このように長鎖アルキル基が、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ から選ばれる少なくとも1つに導入されていることにより、帯電サイトであるカチオンユニットが結着樹脂中に均一に存在し、トナーに対して均一な帯電を付与することが可能となる。特に、 $R_5$ がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基からなる群から選ばれるいずれかであり、かつ、 $R_6$ 及び $R_7$ が各々独立に、メチル基、エチル基、またはプロピル基であるカチオンユニットが好ましい。より均一な帯電付与を行えるためである。また、この長鎖アルキル基の存在により、式（2）のユニットは樹脂層表面に多く存在する傾向を示す。式（2）のユニットはカチオン性を有することから、結果的に樹脂層表面にカチオン性ユニットが増加し、トナーに対する負帯電付与能が向上する効果を呈する。

【0074】

また、 $A^-$ は、ハロゲン類、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類、カルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンである。好ましくは、硫黄原子もしくはハロゲン原子を含むアニオンであり、熱硬化性樹脂との相溶性が良いことから $Br^-$ 、 $C1^-$ の如きハロゲンであることがより好ましい。

【0075】

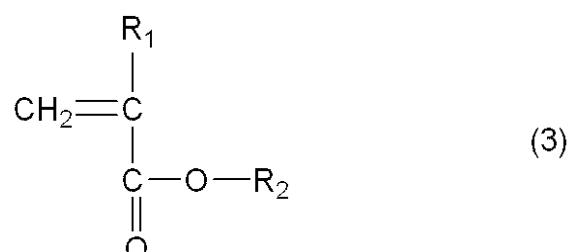
本発明で使用可能なアクリル樹脂は、例えば、アクリル系モノマー、第4級アンモニウム塩基を有するアクリル系モノマーの共重合により製造することができる。

【0076】

アクリル系モノマーとしては、下記式（3）に示すモノマーが挙げられる。

【0077】

【化9】



[式中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基を示し、 $R_2$ は水素原子、炭素数8乃至18のアルキル基を示す。]

【0078】

10

20

30

40

50

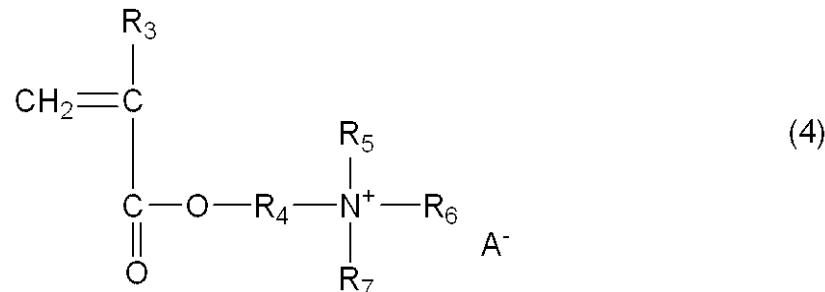
式(3)で表されるモノマーの例としては、 $R_1$ が水素原子であるアクリレート類、 $R_1$ がメチル基であるメタクリレート類であって、 $R_2$ がデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、 $R_1$ がメチル基であるメタクリレート類であることが好ましい。

( 0 0 7 9 )

第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとしては、下記式(4)に示すモノマーが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

【化 1 0 】



[式中、 $R_3$ は水素原子、またはメチル基を示し、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ の少なくともいずれか一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至3のアルキル基を示し、 $R_4$ は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、 $A^-$ はアニオンを示す。]

〔 0 0 8 1 〕

式(4)で表されるモノマーとしては、好ましくは、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>の少なくとも一つの基がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基のいずれかであり、R<sub>4</sub>がメチレン基またはエチレン基であることが好ましい。特に、R<sub>5</sub>がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基のいずれかであり、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>がメチル基、エチル基、プロピル基の中から選ばれるアルキル基であることが、より好ましい。A<sup>-</sup>はハロゲン類、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸類、カルボン酸、スルホン酸等の有機酸類におけるアニオンである。好ましくは、硫黄原子もしくはハロゲン原子を含むアニオンであり、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等のハロゲンであることがより好ましい。

( 0 0 8 2 )

本発明で使用可能なアクリル鎖を含む樹脂の製造工程においては、公知の重合法を用いることができる。その方法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、等が挙げられるが、反応を容易に制御できる点から溶液重合法が好ましい。溶液重合法で使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールである。その他、必要に応じてキシレン、トルエン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の他溶媒を混合して使用することもできる。但し、本発明で用いる熱硬化性接着樹脂との相溶性を向上する点において、主に低級アルコールを溶媒として使用することが好ましい。その溶媒と共重合モノマー成分の比は、溶媒100質量部に対して共重合モノマー成分30質量部以上400質量部以下で行うのが好ましい。

【 0 0 8 3 】

モノマー混合物の重合は、例えば、モノマー混合物を重合開始剤の存在下で不活性ガス雰囲気下、50以上100以下に加熱することにより、行うことができる。重合するために使用する重合開始剤の例としては、以下のものが挙げられる。t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブ

チロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)。

【0084】

重合開始剤は単独で、または2種以上のモノマーを組み合わせて用いることができる。通常は重合開始剤をモノマー溶液に添加して重合を開始するが、未反応モノマーを低減するために重合開始剤の一部を重合の途中に添加しても良い。また、紫外線や電子線の照射によって重合を促進させる方法も使用することが可能であり、これらの手法を組み合わせても構わない。

【0085】

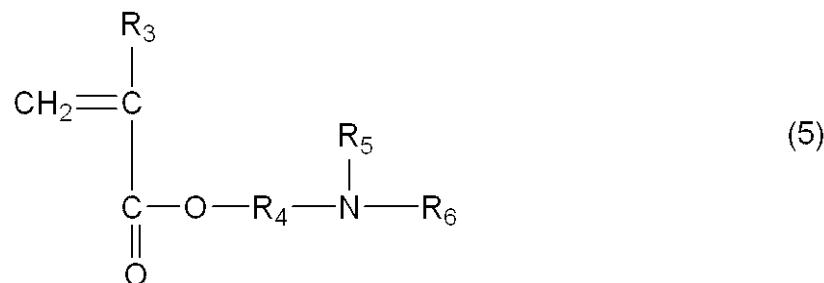
重合開始剤の使用量は、共重合モノマー成分100質量部に対し0.05質量部以上30質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1質量部以上15質量部以下である。重合反応の温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、共重合モノマー成分の組成に応じて設定することができるが、40以上150以下で行うのが好ましい。

【0086】

また、式(4)のモノマーは、下式(5)で表されるモノマーを4級化剤を用いて4級化させ生成したものを用いることができる。

【0087】

【化11】



[式(5)中、R<sub>3</sub>は水素原子、またはメチル基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はアルキル基を示し、R<sub>4</sub>は炭素数1乃至4のアルキレン基を示す。]

【0088】

4級化剤として用い得る化合物としては、アルキルハライドや有機酸化合物が挙げられる。

【0089】

アルキルハライドの例を以下に示す。ブチルプロマイド、2エチルヘキシルプロマイド、オクチルプロマイド、ラウリルプロマイド、ステアリルプロマイド、ブチルクロライド、2エチルヘキシルクロライド、オクチルクロライド、ラウリルクロライド、ステアリルクロライド等。有機酸化合物の例を次に示す。p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ヒドロキシナフタレンスルホン酸メチル等。

【0090】

4級化剤の使用量は、式(5)で表される単量体1モルに対して、0.8モル以上1.0モル以下が好ましい。かかるモノマーの4級化は、例えば、モノマーと4級化剤とを、溶媒中60以上90以下に加熱することにより行うことができる。

【0091】

また、上記(3)式のモノマーと(5)式のモノマーを共重合させた後に、さらに前記の4級化剤で4級化させることによって、所望の4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体を得ることも可能である。その他に、例えば、(5)式で表される単量体をメチルクロライドの如きアルキルハライドで4級化を行った後、(3)式のモノマーと共に重合させる。得られた第4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体を、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシナフタレンスルホン酸の如き酸で処理して対イオン交換を行い、目的のアニオン種とした第4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体とすることも可能である。

10

20

30

40

50

## 【0092】

上記アクリル樹脂中の各ユニットの組成比率は、アクリル樹脂中のユニット(1)のユニット組成比をa、ユニット(2)のユニット組成比をbとした時、 $b / (a + b)$ が0.5以上0.9以下であることが好ましい。

## 【0093】

$b / (a + b)$ を0.5以上とすることにより、アクリル樹脂の負帯電付与特性が向上し、また、第4級アンモニウム塩構造によるイオン導電性の効果を高めやすい為、トナーへの迅速導電性が向上する。 $b / (a + b)$ を0.9以下とすることにより、結着樹脂に對し均一存在することが可能となる。結着樹脂との相溶性が良好となってアクリル樹脂が樹脂層中で均一に存在しやすくなる。更に、樹脂層中に存在する導電性粒子の分散性も良好になる。

10

## 【0094】

なお、本発明では、上記(1)、(2)各ユニットの構成を満たすユニットがアクリル樹脂中に複数種含有される場合は、(1)の構造を満たす複数種のユニット組成比の合計をa、(2)の構造を満たす複数種のユニット組成比の合計をbとする。

## 【0095】

本発明に用いられるアクリル樹脂は、ユニット(1)、(2)以外に、他のユニットを含有しても良い。アクリル樹脂中に含有する他のユニットの含有率としては、アクリル樹脂を構成するユニット総数[mol]の30mol%以下であることが好ましい。他のユニットの含有率を30mol%以下とすることで、ユニット(1)、(2)の導入による効果を得やすい。

20

## 【0096】

本発明で使用する上記(1)及び(2)に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂の添加量は、結着樹脂としての熱硬化性樹脂100質量部に対して1質量部以上40質量部以下とすることが好ましい。この範囲とすることによって、添加による導電制御効果を發揮することができ、かつ、結着樹脂中へ均一に存在することができるため被膜強度を保持することができる。

## 【0097】

本発明では樹脂層の抵抗値を調整するために、下記に挙げる導電性粒子を被覆層中に含有させる。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属の微粉末；

30

酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリウムの如き導電性金属酸化物；

結晶性グラファイト、各種カーボンファイバー、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、チャネルブラックの如き導電性カーボンブラック；

更には金属纖維である。

## 【0098】

これらのうち、分散性に優れ、電気伝導性に優れることから、特にカーボンブラック、グラファイトが好ましい。これらのうち、導電性のアモルファスカーボンは、特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与し、その添加量をコントロールするだけで、ある程度任意の導電度を得ることができるため好適に用いられる。また塗料にした場合のチキソ性効果により分散安定性・塗工安定性も良好となる。

40

## 【0099】

上記導電性粒子は2種以上混合して使用してもよい。また、導電性粒子の配合量は、結着樹脂に対して20質量部以上100質量部以下が好ましい。この範囲とすることで樹脂層の強度を損なうこと無く、抵抗値を所望のレベルとすることが可能となる。

## 【0100】

本発明における現像剤担持体表面の樹脂層の体積抵抗は、 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。この値の範囲とすることで、チャージアップによる現像剤の現像剤担持体上への固着や、現像剤のチャージアップに伴って生じる現像剤担持体

50

の表面から現像剤への摩擦帶電付与不良を防ぐことができる。特に現像剤担持体表面の樹脂層の体積抵抗値が  $10^2 \sim cm$  を超えると現像剤への摩擦帶電付与不良が発生し易く、その結果、プロッチ（斑点画像や波模様画像）や画像濃度低下が発生し易くなる。

#### 【0101】

また、本発明においては、導電性樹脂被覆層中に表面粗さを均一にし、且つ適切な表面粗さを維持するために、凹凸形成の為の粗し粒子を添加することにより更に好ましい結果が得られる。

#### 【0102】

本発明に使用される凹凸形成の為の粗し粒子としては、球状のものが好ましい。球状粒子であることにより、不定形粒子に比べ、より少ない添加量で所望の表面粗さが得られるとともに、表面形状の均一な凹凸面が得られる。さらに、被覆層表面が摩耗した場合でも被覆層の表面粗さの変化が少なく、現像剤担持体上のトナー層厚の変化が起きにくい。このことから、トナーの帶電を均一化し、スリープゴーストが良好で、スジ・ムラが発生しにくく、また現像剤担持体上でトナーによるスリープ汚染及び融着の発生をしにくくするという効果を、長期に渡り發揮させることができる。

#### 【0103】

本発明に用いられる現像剤担持体の基体としては、円筒状部材、円柱状部材、ベルト状部材の如き部材があるが、ドラムに非接触の現像方法においては、金属のような剛体の円筒管もしくは中実棒が好ましく用いられる。このような基体はアルミニウム、ステンレス鋼、真鍮等の非磁性の金属または合金を円筒状あるいは円柱状に成型し、研磨、研削の如き処理を施したもののが好適に用いられる。これらの基体は画像の均一性を良くするために、高精度に成型あるいは加工されて用いられる。例えば長手方向の真直度は  $30 \mu m$  以下が好ましく、より好ましくは  $20 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $10 \mu m$  以下である。また、スリープと感光ドラムとの間隙の振れ、例えば、垂直面に対し均一なスペーサーを介して突き当て、スリープを回転させた場合の垂直面との間隙の振れもより  $30 \mu m$  以下が好ましく、好ましくは  $20 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $10 \mu m$  以下である。材料コストや加工のしやすさからアルミニウムが好ましく用いられる。

#### 【0104】

導電性樹脂被覆層の形成方法は、例えば、導電性樹脂被覆層用の各成分を溶剤中に分散混合して塗料化し、基体上に塗工し、乾燥固化あるいは硬化することにより形成可能である。各成分の塗料液中への分散混合には、サンドミル、ペイントシェーカー、ダイノミル、パールミルの如きビーズを利用した公知の分散装置が好適に利用可能である。また塗工方法としては、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法の如き公知の方法が適用可能である。

#### 【0105】

本発明では、導電性樹脂被覆層表面の粗さとして、算術平均粗さ  $R_a$  ( JIS B 0601 - 2001 ) が  $0.3 \mu m$  以上  $2.5 \mu m$  以下であることが好ましく、 $0.4 \mu m$  以上  $2.0 \mu m$  以下であることがより好ましい。導電性樹脂被覆層表面の  $R_a$  が  $0.4 \mu m$  未満である場合には、導電性樹脂被覆層表面の凹凸が殆どないため、現像剤担持体上の現像剤量が不安定になると共に導電性樹脂被覆層の耐摩耗性及び耐現像剤汚染性も不十分となる場合がある。一方、 $R_a$  が  $2.0 \mu m$  を超える場合には、現像剤担持体上の現像剤の搬送量が多くなりすぎて現像剤に均一に帶電付与しにくくなると共に導電性樹脂被覆層の機械的強度も低下してしまうことがある。

#### 【0106】

上記したような構成の導電性樹脂被覆層の厚さは、好ましくは  $2.5 \mu m$  以下、より好ましくは  $2.0 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $4 \mu m$  以上  $2.0 \mu m$  以下であることが、均一な膜厚を得るために好ましいが、特にこの厚さに限定されるものではない。

#### 【0107】

<現像剤担持体表面の算術平均粗さ ( $R_a$ ) の測定方法 >

現像剤担持体表面の算術平均粗さ ( $R_a$ ) の測定は、JIS B 0601 ( 2001 )

10

20

30

40

50

の表面粗さに基づき、小坂研究所製サーフコーダーS E - 3 5 0 0 を用い、測定条件としてはカットオフ 0 . 8 mm、評価長さ 8 mm、送り速度 0 . 5 mm / s にて実施した。測定位置は、現像剤担持体の中央位置と塗工両端部との中間の位置の計 3箇所、更に 90° 現像剤担持体を回転した後同様に 3箇所、更に 90° 現像剤担持体を回転した後同様に 3箇所、計 9 点について各々測定し、その平均値をとった。

#### 【 0 1 0 8 】

< 現像剤担持体の導電性樹脂被覆層の体積抵抗の測定方法 >

100 μm の厚さのポリエチレンテレフタレート (P E T) シート上に、7 μm 乃至 20 μm の被覆層を形成し、抵抗率計ロレスタ A P (三菱化学社製) にて 4 端子プローブを用いて体積抵抗値を測定した。測定環境は、温度 20 乃至 25° 、湿度 50 乃至 60 % R H である。

#### 【 0 1 0 9 】

< 現像剤担持体に添加する粒子の体積平均粒径 >

レーザー回折型粒度分布計「コールター L S - 2 3 0 型粒度分布計」(商品名、ベックマン・コールター株式会社製)を用いた。測定には、少量モジュールを用い、測定溶媒はイソプロピルアルコール (I P A) を使用した。まず、I P A にて測定装置の測定系内を約 5 分間洗浄し、洗浄後バックグラウンドファンクションを実行した。次に I P A 5 0 m l 中に、測定試料約 1 0 m g を加える。試料を懸濁した溶液を超音波分散機で約 2 分間分散処理し、試料液を得た後、測定装置の測定系内に試料液を徐々に加えて、装置の画面上の P I D S が 4 5 % 乃至 5 5 % になるように測定系内の試料濃度を調整した。その後に測定を行い、体積分布から算術した体積平均粒径を求めた。

#### 【 0 1 1 0 】

< 導電性微粒子の体積抵抗の測定 >

粒子を 4 0 mm のアルミリングに入れ、2 5 0 0 N で加圧成型し、低抵抗領域では抵抗率計ロレスタ A P (三菱化学製) にて 4 端子プローブを用い、中・高抵抗領域ではハイレスタ I P (三菱化学製) にてリング電極プローブを用いて体積抵抗値を測定する。なお、測定環境は、20 乃至 25° 、50 乃至 60 % R H とする。

#### 【 0 1 1 1 】

< 樹脂の分析方法 >

アクリル樹脂のポリマーの構造は、現像剤担持体の樹脂層を削り取った試料を熱分解 G C / M S 装置「V o y a g e r」(商品名、サーモエレクトロン社製)で分析して求めた。なお、熱分解温度：6 0 0° 、カラム：H P - 1 (1 5 m × 0 . 2 5 mm × 0 . 2 5 μ m) 、I n l e t : 3 0 0° 、S p l i t : 2 0 . 0 、注入量：1 . 2 m l / m i n 、昇温：5 0° (4 m i n) - 3 0 0° (2 0° / m i n) の条件で行った。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 1 2 】

以下に実施例に本発明を更に具体的に説明する。

#### 【 0 1 1 3 】

[ 無機微粉体の製造例 ]

( 無機微粉体の製造例 1 )

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、p H を 0 . 7 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に N a O H を添加し、分散液の p H を 4 . 0 に調整し、上澄み液の電気伝導度が 7 0 (μ S / c m) になるまで洗浄をくり返しした。該含水酸化チタンに対し、0 . 9 8 倍モル量の S r ( O H )<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O を加えて S U S 製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに S r T i O<sub>3</sub> 換算で 0 . 5 m o l / L になるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを 8 3° まで 6 . 0° / 時間で昇温し、8 0° に到達してから 6 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返す。

#### 【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して7.0質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、表面処理を施した。該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッヂで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸で表面処理したチタン酸ストロンチウムを得た。

## 【0115】

得られたチタン酸ストロンチウムは、粒子形状が概略立方体または直方体の六面体形状であった。この疎水化処理された個数平均粒子径が100nmで六面体形状のチタン酸ストロンチウム粒子である無機微粉体1を得た。得られた無機微粉体1の物性を表4乃至5に示す。

## 【0116】

10

## (無機微粉体の製造例2)

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを純水で洗浄し、該含水酸化チタンのスラリーに含水酸化チタンに対するSO<sub>3</sub>として0.25%の硫酸を添加した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.65に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.7に調整し上澄み液の電気伝導度が50μS/cmになるまで洗浄をくり返した。

## 【0117】

該含水酸化チタンに対し、0.95倍モル量のSr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oを加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらにSrTiO<sub>3</sub>換算で0.6mol/リットルになるように蒸留水を加えた。

20

## 【0118】

窒素雰囲気中で該スラリーを65まで10/時間で昇温し、65に到達してから8時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

## 【0119】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーの固形分に対して2質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸マグネシウム水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸マグネシウムを析出させた。

## 【0120】

30

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッヂで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸マグネシウムで表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。得られたチタン酸ストロンチウムは、粒子形状が概略立方体または直方体の六面体形状であった。この疎水化処理された個数平均粒子径が80nmで六面体形状のチタン酸ストロンチウム粒子である無機微粉体2を得た。得られた無機微粉体2の物性を表4乃至5に示す。

## 【0121】

## (無機微粉体の製造例3)

硫酸チタニル粉末を蒸留水に溶解し、溶液中のTi濃度が1.5mol/l、反応終了時の酸濃度が2.0mol/lになるように、硫酸及び蒸留水を添加した溶液を調整し、この溶液を、密閉した容器により、110の加熱処理を36時間行い加水分解反応をおこない、その後、水洗浄を行い十分に硫酸、不純物を除去し、メタチタン酸スラリーを得た。このスラリーに、酸化チタンに対して等モル量になるように、炭酸ストロンチウム(平均粒子径80nm)を添加し、水系湿式中で十分に混合した後、洗浄、乾燥後、1100にて3時間焼結し、機械粉碎、分級工程をへて個数平均粒子径250nmの無機微粉体1を得た。得られた無機微粉体1の物性を表4乃至5に示す。

40

## 【0122】

## (無機微粉体の製造例4及び5)

上記メタチタン酸スラリーを用い、焼結条件を1200/5時間或いは、1300/6時間と変更し、粉碎、分級条件を適宜調整し、無機微粉体の製造例1を同様にして、個数平均粒子径400nmの無機微粉体4及び個数平均粒子径1100nmの無機微粉体

50

5を得た。得られた無機微粉体の物性を表4乃至5に示す。

【0123】

(無機微粉体の製造例6)

出発原料として $TiO_2$ 相当分を50質量%含有しているイルメナイト鉱石を使用した。この原料を150で2時間乾燥させた後、硫酸を添加して溶解させることによって、 $TiOSO_4$ の水溶液を得た。これを濃縮し、ルチル結晶を持つチタニアゾルをシードとして4.5質量部を添加した後、125で加水分解を行ない、不純物を含有している $TiO(OH)_2$ のスラリーを得た。このスラリーをpH5乃至6で繰り返し水洗浄を行ない、硫酸、 $FeSO_4$ 、不純物を十分に除去した。そして、高純度のメタチタン酸[ $TiO(OH)_2$ ]のスラリーを得た。このスラリーを濾過し、180で2時間焼成した後、微粒子の凝集体がなくなるまで、繰り返しジェットミルにより解碎処理を行ない、平均粒子径が、32nmの酸化チタンを得た。この酸化チタンをエタノール中に分散させ、酸化チタン100質量部に対して、疎水化剤としてi-ブチルトリメトキシシランを固型分で7質量部、トリフロロプロピルトリメトキシシランを固型分で7質量部、粒子の合一が生じないように十分に攪拌しながら滴下混合し、反応させた。さらに、十分に攪拌しながら、スラリーのpHを6.5に調整した。

【0124】

これを、ろ過、乾燥した後、170で2時間加熱処理し、その後、酸化チタンの凝集体がなくなるまで、繰り返しジェットミルにより解碎処理を行ない個数平均粒子径60nmの酸化チタン粒子である無機微粉体6を得た。得られた無機微粉体6の物性を表4乃至5に示す。

【0125】

(無機微粉体の製造例7)

硫酸チタニル水溶液を熱加水分解して得た含水酸化チタンスラリーをアンモニア水によりpH7に中和し、濾過、水洗して得たケーキを、ケーキの酸化チタンを塩酸で解離し、アナターゼ型チタニアゾルを得た。このゾルの平均一次粒子径は7nmであった。

【0126】

また、出発原料として $TiO_2$ 相当分を50質量%含有しているイルメナイト鉱石を使用し、この原料を150で2時間乾燥させた後、硫酸を添加して溶解させることによって、 $TiOSO_4$ 水溶液を得た。これを濃縮し、上記アナターゼ型チタニアゾルをシードとして4.0質量部を添加した後、120で加水分解を行ない、不純物を含有している $TiO(OH)_2$ のスラリーを得た。このスラリーをpH5乃至6で繰り返し水洗浄を行ない、硫酸、 $FeSO_4$ 、不純物を十分に除去した。そして、高純度のメタチタン酸[ $TiO(OH)_2$ ]のスラリーを得た。

【0127】

該メタチタン酸を300で5時間加熱処理した後、十分に解碎処理を行ない、 BET比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、個数平均粒径25nmの親水性のアナターゼ型結晶の親水性酸化チタン微粉体を得た。

【0128】

次に、水中で上記親水性の酸化チタン100質量部に対して、疎水化剤として $i-C_4H_9-Si-(OCH_3)_3$ を固型分で20質量部を、十分に分散させながら滴下混合し、疎水化処理を行なった。その後、ろ過し、120で5時間乾燥した後、170で5時間加熱処理し、疎水性酸化チタン微粒子の凝集体がなくなるまでジェットミルによる解碎処理を行ない、個数平均粒子径50nmの酸化チタン粒子である無機微粉体7を得た。得られた無機微粉体7の物性値を表4乃至5に示す。

【0129】

(無機微粉体の製造例8)

無機微粉体の製造例3において、炭酸ストロンチウムを個数平均粒子径100nmの炭酸バリウム粒子に変更し、焼成条件を1300/6時間に変更する以外は同様にして、個数平均粒子径1500nmのチタン酸バリウム粒子である無機微粉体8を得た。得られ

た無機微粉体 8 の物性値を表 4 乃至 5 に示す。

【0130】

(無機微粉体の製造例 9)

燃焼器に酸素を  $80 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  、アルゴンガスを  $2 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成した。次ぎにアルミニウム粉末(平均粒径約  $60 \mu\text{m}$  供給量  $30 \text{ kg / hr}$ )をアルミ粉末供給装置から窒素ガス(供給量  $5 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ )と共に燃焼器を通して反応炉へ供給した。反応炉内でアルミ粉末は火炎により燃焼して酸化されて個数平均粒子径  $1100 \text{ nm}$  のアルミナ粒子である無機微粉体 9 を得た。得られた無機微粉体 9 の物性値を表 4 乃至 5 に示す。

【0131】

10

(トナー担持体の製造例)

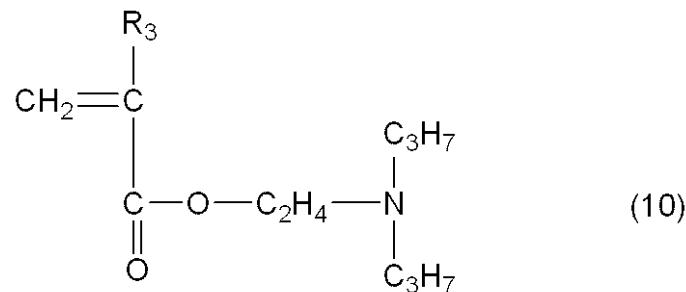
<トナー担持体用アクリル基含有樹脂溶液 (A-1)>

攪拌機、冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを付した4つ口セパラブルプラスコに、ジプロピルアミノエチルメタクリレート(式(10))46.1質量部、ラウリルプロマイド式(式(11))(4級化剤)53.9質量部、エタノール50質量部を混合し系が均一になるまで攪拌した。攪拌を続けながら、70まで昇温した後5時間攪拌してモノマーの4級化を行い、4級アンモニウム塩基含有モノマーである、(2-メタクリロイロキシエチル)ラウリルジプロピルアンモニウムプロマイド(式(12))を得た。得られた反応溶液を冷却した後、共重合成分として、トリデシルメタクリレート17.4質量部、溶媒としてエタノール50質量部、及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.0質量部を仕込み、系が均一になるまで攪拌した。攪拌を続けながら、反応系内の温度が70になるまで昇温し、滴下ロートに仕込んだ分を1時間かけて添加した。滴下終了後、窒素導入下還流状態で更に5時間反応させ、さらにAIBNを0.2質量部添加した後1時間反応させた。更に、この溶液をエタノールで希釈して固形分40%のアクリル基含有樹脂溶液1を得た。アクリル基含有樹脂溶液(A-1)の配合比を表1に、構造を表2に示す。

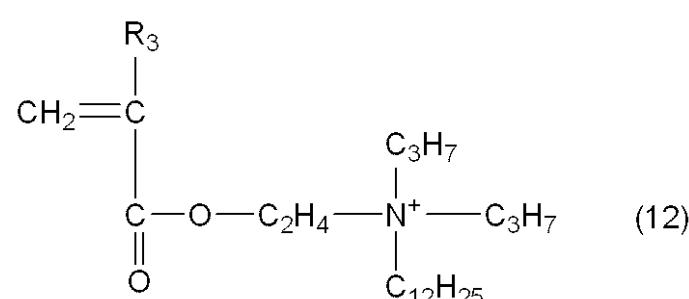
20

【0132】

【化12】



40



【0133】

<アクリル基含有樹脂溶液(A-2)乃至(A-20)の製造例>

50

以下使用する共重合成分を表1に示した成分としたこと以外は、アクリル基含有樹脂溶液(A-1)の製造例と同様にして、アクリル基含有樹脂溶液(A-2)乃至(A-20)を得た。アクリル基含有樹脂溶液の構造は表2に示す。

【0134】

<トナー担持体用導電性粒子(B-1)の製造例>

石炭系重質油を熱処理することで得られたメソカーボンマイクロビーズを、洗浄・乾燥した後、アトマイザーミルで機械的に分散を行い、窒素雰囲気下において800度で一次加熱処理を行い炭化させた。次いで、アトマイザーミルで二次分散を行った後、窒素雰囲気下において2900度で熱処理し、さらに分級して体積平均粒径6.6μmの黒鉛粒子(B-1)を得た。

10

【0135】

<トナー担持体(C-1)の製造例>

以下の材料にメタノールを加え固形分40%に調整し、これをサンドミル(直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として使用)で2時間分散した。

・結着樹脂	167質量部(固形分100質量部)
(アンモニア触媒使用レゾール型フェノール樹脂溶液(商品名:J-325、DIC株式会社製))	
・導電性粒子(B-1)	30質量部
・導電性粒子(B-2)	50質量部
(カーボンブラック#5500(商品名、東海カーボン製))	
・アクリル基含有樹脂(A-1)	25質量部(固形分10質量部)
・凹凸付与粒子	60質量部
(ニカビーズICB-0520(日本カーボン株式会社;商品名)、平均粒径5.9μm)	

20

【0136】

篩を用いてガラスビーズを分離した後、固形分濃度が33%になるようにメタノールを添加して、塗料を得た。

【0137】

基体として、上下端部にマスキングを施した外径32.0mm及び24.5mm、算術平均粗さRa0.2μmの研削加工したアルミニウム製円筒管を準備した。この基体を垂直に立てて、一定速度で回転させ、前記塗料を、スプレーガンを一定速度で下降させながら塗布した。続いて、熱風乾燥炉中で150度、30分間加熱して塗布層を乾燥し硬化して基体上に樹脂層を形成しトナー担持体(C-1)を作製した。トナー担持体(C-1)の樹脂層の層厚は、15μmであった。表1乃至3にトナー担持体(C-1)の樹脂層の構成と物性を示す。

30

【0138】

<トナー担持体(C-2)乃至(C-24)の製造例>

塗料の構成をそれぞれ表3に示したものとした以外はトナー担持体(C-1)の製造例と同様にしてトナー担持体(C-2)乃至(C-24)を作製した。得られたトナー担持体の樹脂層の構成と物性を表1乃至3に示す。

【0139】

40

【表1】

アクリル樹脂No.	式2						式1					
	分子量 t/マ-			4級化剤			分子量 t/マ-			2級化剤		
種類	分子量 (質量部)	部数 (質量部)	種類	分子量 (質量部)	部数 (質量部)	種類	分子量 (質量部)	部数 (質量部)	種類	分子量 (質量部)	部数 (質量部)	種類
A-1	シ'ア'ロ'ビ'ア'ミ'エ'チ'ル'タ'リ'レ'ト	213	46.1	ラ'カ'リ'ブ'ア'マ'リ'イ'	249	53.9	ト'リ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	268	24.9			
A-2	シ'チ'ル'ア'ミ'エ'チ'ル'タ'リ'レ'ト	143	51.1	ア'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	48.9	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	30.3			
A-3	シ'オ'カ'タ'シ'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	661	82.8	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	17.2	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	10.6			
A-4	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	185	35.7	ス'テ'ア'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	333	64.3	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	16.4			
A-5	シ'オ'カ'タ'シ'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	619	81.9	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	18.1	オ'カ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	338	19.2			
A-6	シ'ア'ロ'ビ'ア'ミ'エ'チ'ル'タ'リ'レ'ト	213	51.0	ラ'カ'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	205	49.0	ト'リ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	268	27.5			
A-7	N-シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル-2-ア'ロ'ベ'ン'ア'ミ'イ'	146	51.6	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	48.4	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	30.0			
A-8	4-(シ'カ'タ'シ'ア'シ'ア'ミ')ア'チ'ル・ス'チ'ン	679	92.3	ブ'チ'ル'イ'オ'チ'ア'イ'ト'	57	7.7	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	11.5			
A-9	シ'ア'ロ'ビ'ア'ミ'エ'チ'ル'タ'リ'レ'ト	213	46.1	ラ'カ'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	249	53.9	ト'リ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	268	70.9			
A-10	シ'ア'ロ'ビ'ア'ミ'エ'チ'ル'タ'リ'レ'ト	213	46.1	ラ'カ'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	249	53.9	ト'リ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	268	3.1			
A-11	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	143	51.1	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	48.9	ア'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	142	21.7			
A-12	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	143	51.1	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	48.9	ト'コ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	394	60.3			
A-13	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	143	56.7	エ'チ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	109	43.3	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	338	57.5			
A-14	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	143	26.9	ト'コ'シ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	389	73.1	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	16.0			
A-15	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	199	59.2	ア'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	40.8	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	338	43.1			
A-16	シ'ド'コ'シ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	773	84.9	ブ'チ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	137	15.1	オ'チ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	198	9.3			
A-17	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	185	35.7	ス'テ'ア'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	333	64.3	ト'コ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	394	32.6			
A-18	N-ジ'オ'カ'タ'シ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル-2-ア'ロ'ベ'ン'ア'ミ'ト	622	65.1	ス'テ'ア'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	333	34.9	ト'コ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	394	17.7			
A-19	シ'チ'ル'ア'ミ'ア'チ'ル'タ'リ'レ'ト	185	32.2	ト'コ'シ'ル'ア'ロ'マ'リ'イ'	389	67.8	オ'カ'テ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	338	25.2			
A-20	4-(シ'カ'タ'シ'ア'ミ')ア'チ'ル・ス'チ'ン	679	67.1	ス'テ'ア'リ'ウ'ア'ロ'マ'リ'イ'	333	32.9	ト'コ'シ'ル'メ'タ'リ'レ'ト	394	16.7			

【0140】

【表2】

アクリル基含有樹脂No	化1(a)		化2(b)					ヒット比					
	炭素数		X	炭素数									
	R1	R2		R3	R4	R5	R6						
	エスチルユニット(1)												
A-1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-2	1	8	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-3	1	8	COO	1	4	4	18	18	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-4	1	8	COO	1	4	18	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-5	1	18	COO	1	1	4	18	18	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-6	1	13	COO	1	2	12	3	3	Cl-	0.30 0.70 0.70			
A-7	0	8	CONH	0	1	4	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-8	0	8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	4	4	18	18	I-	0.30 0.70 0.70			
A-9	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.55 0.45 0.45			
A-10	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.05 0.95 0.95			
A-11	1	4	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-12	1	22	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-13	1	18	COO	1	1	2	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-14	1	8	COO	1	1	22	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-15	1	18	COO	1	5	4	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-16	1	8	COO	1	4	4	22	22	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-17	0	8	CONH	0	1	2	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-18	0	22	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	1	18	1	1	Br-	0.30 0.70 0.70			
A-19	1	13	—	—	—	—	—	—	—	1.00 0.00 0.00			
A-20	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	1	18	1	1	Br-	0.00 1.00 1.00			

10

20

【0141】

【表3】

トナー担持体No	フェノール樹脂 (質量部)	導電性粒子		アクリル基含有樹脂 種類	凹凸付与粒子 (質量部)	樹脂層物性	
		導電性粒子B-1 (質量部)	導電性粒子B-2 (質量部)			膜厚 (μm)	Ra (μm)
C-1	100	30	50	A-1	10.0	60	15 0.85
C-2	100	30	50	A-2	10.0	60	15 0.83
C-3	100	30	50	A-3	10.0	60	15 0.84
C-4	100	30	50	A-4	10.0	60	15 0.82
C-5	100	30	50	A-5	10.0	60	15 0.84
C-6	100	30	50	A-6	10.0	60	15 0.83
C-7	100	30	50	A-7	10.0	60	15 0.90
C-8	100	30	50	A-8	10.0	60	15 0.90
C-9	100	30	50	A-9	10.0	60	15 0.86
C-10	100	30	50	A-10	10.0	60	15 0.89
C-11	100	30	50	A-1	0.5	60	15 0.82
C-12	100	30	50	A-1	1.0	60	15 0.88
C-13	100	30	50	A-1	40.0	60	15 0.82
C-14	100	30	50	A-1	43.0	60	15 0.80
C-15	100	30	50	A-11	10.0	60	15 0.87
C-16	100	30	50	A-12	10.0	60	15 0.84
C-17	100	30	50	A-13	10.0	60	15 0.80
C-18	100	30	50	A-14	10.0	60	15 0.84
C-19	100	30	50	A-15	10.0	60	15 0.82
C-20	100	30	50	A-16	10.0	60	15 0.87
C-21	100	30	50	A-17	10.0	60	15 0.92
C-22	100	30	50	A-18	10.0	60	15 0.82
C-23	100	30	50	A-19	10.0	60	15 0.87
C-24	100	30	50	A-20	10.0	60	15 0.85

30

40

50

## 【0142】

## 〔実施例1〕

## (トナーの製造例1)

## ・スチレン-n-ブチルアクリル共重合体

(共重合質量比=78:22、重量平均分子量=38万)

100質量部

## ・低分子量エチレン-プロピレン共重合体(融点102)

6質量部

## ・荷電制御剤(アゾ系鉄錯体化合物)

2質量部

## ・磁性酸化鉄

90質量部

(平均粒径0.25μm、保磁力11.2KA/m、残留磁化8.8Am<sup>2</sup>/kg、飽和磁化80.3Am<sup>2</sup>/kg)

10

上記混合物を、130℃に加熱された二軸混練機で溶融混練して、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。さらに衝突式粉碎機により微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均径7.6μm、10.1μm以上の粒子が、6.8体積%であるトナー粒子を得た。

## 【0143】

このトナー粒子100質量部に対して、疎水性乾式シリカ(BET比表面積:300m<sup>2</sup>/g)を1.0質量部、無機微粉体1を1.0質量部加え、ヘンシェルミキサーFM500(三井三池社製)により、攪拌羽根回転速度1100rpmで4分間回転させてトナー表面へ分散、固着させ、本発明のトナー(1)を得た。

## 【0144】

## &lt;画像評価試験&gt;

市販の複写機imageRUNNER iR3245(キヤノン(株)社製)のトナー担持体を本発明のトナー担持体C-1と交換し、トナー(1)を用いて、高温高湿環境(1)(30/80%RH)及び高温高湿環境(2)(35/90%RH)の両環境下において、印字比率20%のテストチャートを用いて、5枚/30secの間欠モードにて100,000枚複写を行い、以下に示すとおりに画像濃度、カブリ、トナー担持体への融着及びトナー担持体の磨耗性の評価を行った。結果を表4に示す。

## 【0145】

上記トナーを用いて以下に示す評価を行った。

## 【0146】

30

## 1) 画像濃度

「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)で、SPIフィルターを使用して、直径5mm丸の画像の反射濃度を5点測定し、その平均値により評価を行った。

ランク5:反射濃度 1.45以上

ランク4:反射濃度 1.40以上1.44以下

ランク3:反射濃度 1.35以上1.39以下

ランク2:反射濃度 1.30以上1.34以下

ランク1:反射濃度 1.29未満

## 【0147】

## 2) カブリ

40

「反射濃度計」(リフレクトメーター モデルTC-6DS 東京電色社製)を用いて、画像形成前の転写紙の反射濃度(D<sub>r</sub>)と、ベタ白画像をコピーした後の反射濃度の最悪値を(D<sub>s</sub>)とを測定し、その差分(D<sub>s</sub>-D<sub>r</sub>)をカブリ値として評価した。

ランク5:カブリ0.1未満

ランク4:カブリ0.1以上0.5未満

ランク3:カブリ0.5以上1.5未満

ランク2:カブリ1.5以上2.0未満

ランク1:カブリ2.0以上

## 【0148】

## 3) トナー担持体へのトナー組成物の耐融着性評価

50

100,000枚複写試験終了後、A3ハーフトーン画像(30H)及びベタ黒画像を出力し、画像及びトナー担持体を目視観察することによりトナー担持体へのトナー組成物の融着度合を評価した。

ランク4：トナー担持体上へのトナー組成物の融着はない

ランク3：トナー担持体上に一部トナー組成物の融着が見られるが、画像上への影響はない

ランク2：トナー担持体上に一部トナー組成物の融着が見られるが、HT画像上で一部確認できるがベタ画像では確認できない

ランク1：トナー担持体上にトナー組成物の融着が見られるが、ベタ画像で確認できる

【0149】

10

#### 4) トナー担持体の耐磨耗性評価

100,000枚の複写試験前後のトナー担持体の算術平均粗さRaの変化率を下記式により求め評価した。

ランク4：Raの変化率が3.0%未満

ランク3：Raの変化率が3.0%以上5.0%未満

ランク2：Raの変化率が5.0%以上7.0%未満

ランク1：Raの変化率が7.0%以上

【0150】

#### 〔実施例2乃至実施例22、及び比較例1乃至12〕

実施例1において、表4、表5に示す通りに、トナーに添加する無機微粉体及びトナー担持体を変更する以外は実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表4乃至5に示す。

20

【0151】

実施例2乃至3に関しては、実施例1と同様に何れの評価も良好であった。

【0152】

実施例4に関しては、無機微粉体の個数平均粒子径が請求項3の範囲の上限のため高温高湿環境(2)下での耐融着性の評価のランクが3である。

【0153】

実施例6に関しては、無機微粉体の誘電率が請求項2の範囲の下限のため、高温高湿環境(1),(2)下での濃度、カブリ評価のランクが4である。

30

【0154】

実施例5、8,7に関しては、無機微粉体の個数平均粒子径が請求項3の範囲内の上限を超えていたため、高温高湿環境(2)下の耐融着評価のランクが2である。

【0155】

実施例8,7に関しては、無機微粉体の等電点が請求項1の範囲の上限のため高温高湿環境(2)での画像濃度の評価のランクが2である。

【0156】

実施例10乃至16に関しては、トナー担持体の式(1)及び式(2)ユニットの構造が請求項1の上下限である為、高温高湿環境(2)下の耐融着性評価のランクが3である。

40

【0157】

実施例15乃至16に関しては、トナー担持体の式(2)ユニットかアクリル基を含有しないため高温高湿環境(1)での耐融着性評価のランクが2である。

【0158】

実施例17,18に関してはトナー担持体の式(1)、式(2)式ユニットの組成比b/(a+b)が請求項4の範囲外である為、高温高湿環境(2)でのカブリ、耐磨耗性、耐融着性の評価のランクが2である。

【0159】

実施例19,20に関しては、トナー担持体の中の式(1)、式(2)ユニットの存在量が請求項5の上下限である為、トナー担持体の耐磨耗性の評価のランクが2乃至3である。

50

る。

【0160】

実施例18、19に関しては、トナー担持体の中の式(1)、式(2)ユニットの存在量が請求項5の範囲外である為、高温高湿環境(2)におけるカブリ、耐磨耗性、耐融着性評価のランクが2である。

【0161】

比較例1乃至2に関しては、無機微粉体の等電点及びトナー担持体の中の式(1)、式(2)ユニットの構造が、請求項1の範囲外であるため、高温高湿環境(1)及び高温高湿環境(2)での耐勇着生の評価のランクが1である。

【0162】

比較例3乃至10に関しては、トナー担持体の式(1)及び式(2)ユニットの構造が請求項1の範囲外である為、高温高湿環境(1)及び高温高湿環境(2)での耐融着評価のランクが2及び1である。

【0163】

比較例11に関しては、トナー担持体の構成が式(1)ユニットのみ、また比較例12に関しては式(2)ユニットのみの為、各々の環境での耐磨耗性及び耐融着性の評価のランクが1である。

【0164】

10

【表4】

実施例 No.	トナ-担持体	無機微粉体			無機微粉体			高温高湿(1)環境下(30°C/80%RH)				高温高湿(2)環境下(35°C/90%RH)				評価結果	
		等電点 pH	組成	誘電率	粒子径 (nm)	画像濃度	ラック	カブリ	耐摩耗性	耐融着性	画像濃度	ラック	カブリ	ラック	耐摩耗性		
実施例1	C-1	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.50	5	0.05	5	4	4	1.47	5	0.08	5	4
実施例2	C-1	無機微粉体2	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	80	1.48	5	0.08	5	4	4	1.43	4	0.23	4	4
実施例3	C-1	無機微粉体3	3.2	SrTiO <sub>3</sub>	300	250	1.48	5	0.07	5	4	4	1.43	4	0.35	4	4
実施例4	C-1	無機微粉体4	3.2	SrTiO <sub>3</sub>	300	400	1.47	5	0.25	4	4	4	1.41	4	0.37	4	3
実施例5	C-1	無機微粉体5	4.5	SrTiO <sub>3</sub>	300	1100	1.46	5	0.16	4	4	3	1.43	4	0.78	3	2
実施例6	C-1	無機微粉体6	5.6	TiO <sub>2</sub>	100	60	1.45	5	0.36	4	3	4	1.40	4	0.44	4	3
実施例7	C-1	無機微粉体7	6.1	TiO <sub>2</sub>	100	30	1.43	4	0.44	4	2	4	1.37	3	0.88	3	2
実施例8	C-1	無機微粉体8	6.5	BaTiO <sub>3</sub>	1000	1500	1.38	3	0.38	4	4	2	1.34	2	0.84	3	2
実施例9	C-1	無機微粉体9	6.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1100	1.38	3	0.36	4	4	2	1.33	2	0.95	3	2
実施例10	C-2	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.47	5	0.08	5	4	4	1.43	4	0.22	4	3
実施例11	C-3	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.47	5	0.07	5	4	4	1.43	4	0.32	4	3
実施例12	C-4	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.46	5	0.08	5	4	4	1.42	4	0.29	4	3
実施例13	C-5	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.47	5	0.09	5	4	4	1.43	4	0.36	4	3
実施例14	C-6	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.43	4	0.08	5	4	4	1.44	4	1.12	3	3
実施例15	C-7	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.43	4	0.33	4	4	3	1.42	4	1.03	3	3
実施例16	C-8	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.42	4	0.36	4	4	3	1.43	4	1.23	3	3
実施例17	C-9	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.37	3	0.68	3	3	3	1.38	3	1.66	2	2
実施例18	C-10	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.38	3	0.78	3	3	3	1.37	3	1.76	2	2
実施例19	C-11	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.42	4	0.45	4	4	3	1.41	4	1.33	3	2
実施例20	C-12	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.43	4	0.39	4	4	3	1.42	4	1.42	3	3
実施例21	C-13	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.37	3	0.89	3	3	3	1.36	3	1.89	2	2
実施例22	C-14	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.37	3	0.95	3	3	3	1.35	3	1.96	2	2

【0165】

【表5】

比較例 No.	トナー担持体	無機微粉体 No.	無機微粉体 等電点 pH	組成	誘電率	粒子径 (nm)	高溫高湿(1)環境下(30°C/80%RH)						高溫高湿(2)環境下(35°C/90%RH)						評価結果
							画像濃度 ランク	カワリ ランク	耐融着性	画像濃度 ランク	カワリ ランク	耐融着性	画像濃度 ランク	カワリ ランク	耐融着性	耐融着性	耐融着性		
比較例1	C-20	無機微粉体10	10.0	ZnO	2.5	40	1.33	2	1.85	2	1	1.31	2	2.44	1	2	1	1	
比較例2	C-20	無機微粉体11	0.8	WO <sub>3</sub>	500	700	1.34	2	1.75	2	1	1.32	2	2.33	1	2	1	1	
比較例3	C-15	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.36	3	1.65	2	3	2	1.34	2	1.86	2	2	1	
比較例4	C-16	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.38	3	0.89	3	2	2	1.36	3	1.76	2	2	1	
比較例5	C-17	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.36	3	1.77	2	3	2	1.33	2	1.94	2	2	1	
比較例6	C-18	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.38	3	0.75	3	2	2	1.36	3	1.93	2	2	1	
比較例7	C-19	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.35	3	0.79	3	3	2	1.32	2	1.75	2	2	1	
比較例8	C-20	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.36	3	0.86	3	2	2	1.31	2	1.64	2	2	1	
比較例9	C-21	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.33	2	1.66	2	1	1.30	2	2.23	1	1	1	1	
比較例10	C-22	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.33	2	1.75	2	1	1.30	2	2.15	1	1	1	1	
比較例11	C-23	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.32	2	1.79	2	1	1.28	1	2.22	1	1	1	1	
比較例12	C-24	無機微粉体1	2.6	SrTiO <sub>3</sub>	300	100	1.32	2	1.86	2	1	1.27	1	2.06	1	1	1	1	

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉羽 大輔

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 大竹 智

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 田谷 真明

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

審査官 後藤 孝平

(56)参考文献 特開2006-171717(JP, A)

特表2009-537031(JP, A)

特開2003-005507(JP, A)

特開2004-126004(JP, A)

特開2004-333682(JP, A)

特開平11-125966(JP, A)

特開2007-147734(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 15/08

G03G 9/08