

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4181981号
(P4181981)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 381
G03G 9/08 321

請求項の数 5 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2003-418393 (P2003-418393)
 (22) 出願日 平成15年12月16日 (2003.12.16)
 (65) 公開番号 特開2005-181435 (P2005-181435A)
 (43) 公開日 平成17年7月7日 (2005.7.7)
 審査請求日 平成18年10月27日 (2006.10.27)

(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 森木 裕二
 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
 (72) 発明者 中山 篤一
 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水系媒体中に分散する重合体微粒子を複数個凝集合一させることにより得られるトナー粒子を有するトナーであって、該トナーは体積平均粒径が4~10 μmであり、形状係数S F - 1 が115~140であり、平均円形度が0.950~0.990であり、B E T比表面積が1.5~7.0 m²/gであり、

トルエン可溶成分のゲルバーミネーションクロマトグラフィー(GPC)測定で、横軸を分子量の対数表示としたGPCチャートにおいて、

分子量3000以上4500未満の領域に少なくとも1つのピークを有し、

メインピークの1/2高さでベースラインと水平に線を引き、メインピーク分子量(M_p)より低分子量成分の直線長さをL_a、M_pより高分子量成分の直線長さをL_bとしたときに下記関係式(1)が成り立ち、

分子量3000以上の領域の分子量積分値において、M_pより低分子量成分の積分値をS_a、M_pより高分子量成分の積分値をS_bとしたときに下記関係式(2)が成り立つことを特徴とするトナー。

$$L_a / L_b > 1$$

関係式(1)

$$S_a / S_b > 1$$

関係式(2)

【請求項 2】

分子量3000以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量300000以上の領域の分子量積分値(H)とが下記関係式(3)を満たしていることを特徴とする請求項1に記

10

20

載のトナー。

1 (H / T) × 100 30

関係式(3)

【請求項3】

該Laおよび該Lbが下記関係式(4)を満足していることを特徴とする、請求項1又は2に記載のトナー。

1.5 > La / Lb 1.1

関係式(4)

【請求項4】

該Saおよび該Sbが下記関係式(5)を満足してい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。

2.0 > Sa / Sb 1.1

関係式(5)

10

【請求項5】

該Hおよび該Tが下記関係式(6)を満足し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。

8 (H / T) × 100 30

関係式(6)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法等を利用した記録方法に用いられるトナー、現像装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法に関するものである。詳しくは、予め静電潜像担持体上に現像剤像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する複写機、プリンター、ファックス等の画像形成装置に用いられるトナー、現像装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機に加え、例えば、プリンターやファックスのごとき装置に適用されている。特にプリンターやファックスでは複写装置部分を小さくする必要や、メンテナンスを容易にする為、現像装置を中心とした現像剤ユニットと静電潜像担持体を中心としたドラムユニットの二つのユニット化や、さらにそれらを一体化したプロセスカートリッジを用いることが多くなってきた。

30

【0003】

そしてこれらのプロセスカートリッジに用いられる現像方式としては、小型化に有利な一成分現像方式が多い。一成分現像方式は、一成分現像剤(以下「トナー」とも呼ぶ)を使用し、層厚規制部材(以下「ブレード」とも呼ぶ)とトナー粒子の摩擦、及び現像剤担持体(以下「現像ローラ」とも呼ぶ)とトナー粒子の摩擦によりトナー粒子に電荷を与えると同時に現像ローラ上に薄く塗布し、現像ローラと静電潜像担持体とが対向した現像領域にトナーを搬送し、静電潜像担持体上の静電潜像を現像し、トナー画像として顕像化する。

【0004】

この一成分現像方式は、ガラスピーブズや鉄粉、フェライト等のキャリア粒子が必要な二成分現像方式とは異なり、キャリア粒子が不要のため、現像装置自体を小型化、軽量化できる。さらに二成分現像方式は、現像剤中のトナー濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要であり、現像装置の大型化、重量化を招くのに対し、一成分現像方式にはその必要は無い。この点において一成分現像方式は小型化、軽量化に有利である。更に、一般的には有色である磁性紺をフルカラー用現像剤に内包化せしめて用いることは、色再現性の観点から困難である。こうしたことから、現像剤として非磁性トナーを用いることが広く行われている。

40

【0005】

また近年では静電潜像担持体と現像ローラを直接又は間接的に接触させ、静電潜像担持体にトナー層を接触させて現像を行う接触現像法も広く行われている。接触現像法は細線再現性、画像濃度均一性等に優れた現像方法であり、高画質化を達成する手段として好ま

50

しいものである。

【0006】

こうした従来技術によって、マシンの小型化、高画質化、フルカラー化、イージーメンテナンス化等についての項目は達成されてきたが、近年これらに加え、高速印刷、消費電力の低減等の項目についての更なる性能アップが必要とされるようになってきた。これらの性能を達成させるためにはトナーの分子量を小さめにする方法が有効であることが、一般に広く知られている。

【0007】

しかしながら、静電潜像担持体と現像ローラが直接又は間接的に当接して現像を行うと、現像時にトナー粒子にかかる応力は大きくなる。その結果、トナー粒子の粉碎、変形等が起こり、トナーの帯電特性が劣化して高品位の画像を得ることが困難となる。具体的には低温低湿度環境において、粉碎、変形により小粒径化したトナーが過剰な帯電特性を有し、静電潜像担持体との静電引力が設定値以上となってしまう。その結果、転写およびクリーニング工程においてもこれら小粒径トナーを静電潜像担持体表面より取り除くことができず、新たな潜像を形成する妨げとなり、いわゆるネガゴースト画像を発生してしまうため、問題となっていた。

【0008】

この現象を抑制する手段としては、トナー粒子を球形化し、劣化を抑える方法（例えば特許文献1参照）がある。しかしながら本発明者らがこれらの従来技術を用いて鋭意検討した結果、ネガゴースト画像の発生を抑制する効果は不十分であることが判明した。この結果を受け、本発明者らは、トナー劣化を効果的に抑制するためにはトナーの分子量分布および架橋成分含有率についても好適なものとすることが重要と考え、引き続き検討を行った。（これらの物性を規定したものとして、例えば特許文献2および3を参照。）しかしながら、これらの技術はトナーの定着性向上という点においては優れていたが、ネガゴースト画像の発生を抑制することはできなかった。

【特許文献1】特開平5-165253号公報（第2頁）

【特許文献2】特開平9-138522号公報（第3頁および第4頁）

【特許文献3】特開2001-324834号公報（第5頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、低温低湿度条件下において現像容器内でトナーが粉碎、変形し小粒径化することによって発生するゴースト画像を効果的に抑制するトナー、現像装置、およびプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【0010】

また、本発明は低温低湿度条件下において現像容器内でトナーが粉碎、変形し小粒径化することによって発生するゴースト画像を効果的に抑制する画像形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

【0012】

すなわち本発明は、水系媒体中に分散する重合体微粒子を複数個凝集合一させることにより得られるトナー粒子を有するトナーであって、該トナーは体積平均粒径が4～10 μ mであり、形状係数SF-1が115～140であり、平均円形度が0.950～0.990であり、BET比表面積が1.5～7.0m²/gであり、トルエン可溶成分のゲルパーセンションクロマトグラフィー(GPC)測定で、横軸を分子量の対数表示としたGPCチャートにおいて、分子量3000以上4500未満の領域に少なくとも1つのピークを有し、メインピークの1/2高さでベースラインと水平に線を引き、メインピーク分子量(M_p)より低分子量成分の直線長さをL_a、M_pより高分子量成分の直線長さをL_bとしたと

10

20

30

40

50

きに関係式(1)が成り立ち、分子量3000以上の領域の分子量積分値において、Mpより低分子量成分の積分値をSa、Mpより高分子量成分の積分値をSbとしたときに関係式(2)が成り立つことを特徴とするトナー、該トナーを用いた現像装置、該トナーを用いたプロセスカートリッジ、および該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0013】

以上説明してきたように、本発明によれば、低温低湿度条件下においてもゴースト画像を効果的に抑制するトナー、現像装置、およびプロセスカートリッジを提供することができる。

【0014】

また、本発明によれば、低温低湿度条件下においてもゴースト画像を効果的に抑制する画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、下記に示すトナー、すなわち、水系媒体中に分散する重合体微粒子を複数個凝集合一させることにより得られるトナー粒子を有するトナーであって、該トナーは体積平均粒径が4~10 μmであり、形状係数SF-1が115~140であり、平均円形度が0.950~0.990であり、BET比表面積が1.5~7.0 m²/gであり、トルエン可溶成分のゲルバーミネーションクロマトグラフィー(GPC)測定で、横軸を分子量の対数表示としたGPCチャートにおいて、分子量3000以上45000未満の領域に少なくとも1つのピークを有し、メインピークの1/2高さでベースラインと水平に線を引き、メインピーク分子量(Mp)より低分子量成分の直線長さをLa、Mpより高分子量成分の直線長さをLbとしたときに関係式(1)が成り立ち、分子量3000以上の領域の分子量積分値において、Mpより低分子量成分の積分値をSa、Mpより高分子量成分の積分値をSbとしたときに関係式(2)が成り立つことを特徴とするトナーを用いることにより、低温低湿度条件下において現像容器内でトナーが粉碎、変形し小粒径化して発生するゴースト画像を効果的に抑制することができるこを見出した。

$$\begin{array}{l} \text{La} / \text{Lb} > 1 \\ \text{Sa} / \text{Sb} > 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{関係式(1)} \\ \text{関係式(2)} \end{array}$$

【0016】

その詳細な理由については不明であるが、以下のようなものであるものと推察される。

【0017】

本発明に記載の形状係数、平均円形度、およびBET比表面積を同時に達成する方法としては、例えば乳化凝集法を用いることで比較的容易に達成されるものであるが、乳化凝集法においては、凝集工程において最適な処置を行わないと、トナー粒子化したときの破損、変形等が生じやすい。本発明者らは、トナー化したときの分子量分布と、トナー粒子強度との間に、ある明確な関係があることを見いだし、本発明に至ったものである。

【0018】

すなわち、GPCチャートにおいてMpで示される分子量は、該トナー粒子中で最も存在数の多い分子鎖を示していると考えられる。また、本発明で示されるSaは、Mpよりも小さい分子量を有する高分子がトナー粒子中にどれだけ存在しているかその存在量を示しており、Laは、Saで示される高分子群がMpに対してどのような分布で存在しているのかを知る一指標である。

【0019】

同様に、SbおよびLbは、Mpよりも大きい分子量を有する高分子についての存在量、およびその分布を示している。

【0020】

図9にLa、LbおよびSa、Sbを示したGPCチャートの一例を示す。

【0021】

10

20

30

40

50

トナーのGPCチャートにおいて関係式(2)を満たす、すなわちSaがSbよりも大であるということは、トナーバインダー成分としてMpよりも小さい分子量を有する高分子の存在量が、Mpよりも大きい分子量を有する高分子の存在量よりも大であることを示している。また、トナーのGPCチャートにおいて関係式(1)を満たす、すなわちLaがLbよりも大であるということは、Saで示される高分子群は、Sbで示される高分子群に比べ、Mpに近い分子量を有する高分子が数多く存在するような分布であることを示している。

【0022】

これら2つを同時に満たす分子量分布とすることで、凝集トナーにおいて発生する凝集界面よりのトナー破壊を効果的に抑制することができる。その詳細な機構については不明であるが、Mpよりも若干低分子量体のものが衝撃に対しての緩衝剤として作用しているものと推察される。10

【0023】

LaがLbよりも小である場合、あるいはSaがSbよりも小である場合には、上記記載の効果が好適に発揮されないため、トナーの破損および変形が生じ好ましくない。

【0024】

なお、GPC測定においては、分布の度合いを知る指標として、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比であるMw/Mnを用いることが広く知られている。しかしながらMw/Mnで表される数値は単に分布が広いか狭いかを示すのみであり、その分布が例えば低分子量側に膨らんだものであるかどうかについて知ることは出来ない。本発明はトナー粒子のGPC測定において、こうした分布の偏りが画像特性と相関があることを見いたしたものであり、この点において従来技術と明確に区別されるものである。20

【0025】

本発明においては、La/Lbの値が1.1以上1.5未満(即ち、1.5>La/Lb 1.1 関係式(4))であることが更に好ましい。また、本発明においては、Sa/Sbの値が1.1以上2.0未満(即ち、2.0>Sa/Sb 1.1 関係式(5))であることが更に好ましい。これらの値が上記範疇となることで、トナー粒子の破損、変形がより長期に渡って抑制されると共に、画像濃度がより長期に渡って安定するものとなる。その詳細な機構については不明であるが、Mpよりも若干低分子量のものがある一定量存在することで、トナー帶電特性に何らかの影響を与えているものと思われる。

【0026】

また、本発明においては、トナーのGPC測定において分子量3000以上45000未満の領域に少なくとも1つのピークを有していることが必要である。このピークはメインピーク、すなわちMpを表すピークであることが好ましい。

前述したようにMpで示される分子量は、該トナー粒子中で最も存在数の多い分子鎖を示していると考えられる。ピーク位置が3000を下回る場合にはトナーとして脆弱なものとなり、トナー破壊が生じやすくなるため好ましくない。また、ピーク位置が45000を上回る場合には、トナー粒子の変形、破損については好適なレベルまで低減されるものの、本検討においてはネガゴースト画像が発生するものとなった。その詳細については不明であるが、トナーの帶電緩和特性に何らかの影響を及ぼしているものと思われる。30

【0027】

なお、本発明に記載のGPC測定については以下の方法を用いて行った。

【0028】

まず、サンプルの調製として、トナー1gとトルエン200mlを精秤し、ソックスレー抽出器を用いて20時間還流抽出を行った。所定時間終了後、濾液部をロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮せしめ、トナーのトルエン可用成分を得た。このトルエン可用成分が0.4~0.6mg/mlとなるように室温でテトラヒドロフラン(THF)に溶解せしめ、得られた溶液をポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過した。

【0029】

次に、40のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、溶媒としてTHFを毎分140

m l の流速で流し、T H F 試料溶液を約 1 0 0 μ l 注入して測定した。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成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製 T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0 、 F - 4 5 0 、 F - 2 8 8 、 F - 1 2 8 、 F - 8 0 、 F - 4 0 、 F - 2 0 、 F - 1 0 、 F - 4 、 F - 2 、 F - 1 、 A - 5 0 0 0 、 A - 2 5 0 0 、 A - 1 0 0 0 、 A - 5 0 0 を用いて検量線を作成した。また、検出器は、R I (屈折率) 検出器とU V (紫外線) 検出器とを直列に配列し用いた。なおカラムとしては、市販のポリスチレンジエルカラムを複数本組み合わせるのが良く、本発明では、昭和電工社製の sh o d e x G P C K F - 8 0 1 , 8 0 2 , 8 0 3 , 8 0 4 , 8 0 5 , 8 0 6 , 8 0 7 , 8 0 0 P の組み合わせにて測定した。

10

【0030】

装置は、高速G P C H P L C 8 1 2 0 G P C (東ソー社製) を使用した。

【0031】

本発明のトナーにおいては、体積平均粒径が 4 ~ 1 0 μ m であり、形状係数SF - 1 が 1 5 ~ 1 4 0 であり、平均円形度が 0 . 9 5 0 ~ 0 . 9 9 0 であり、BET比表面積が 1 . 5 ~ 7 . 0 m² / g であることが必要である。

【0032】

体積平均粒径が 4 μ m 未満である場合にはトナー粒子の過剰帯電 (チャージアップ) が発生しやすいトナーとなり、ネガゴースト画像が発生してしまい好ましくない。また体積平均粒径が 1 0 μ m を超える場合には高精細性に劣る画像となり、好ましくない。

20

【0033】

トナーの平均粒径は、例えばコールターカウンター T A - I I 型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) 等を用い、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) 及びパーソナルコンピューターを接続した測定装置で測定することができる。この測定では電解液が用いられるが、この電解液には、例えば 1 級塩化ナトリウムを用いて調製された 1 % N a C l 水溶液や、I S O T O N R - I I (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。

【0034】

測定法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 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 ~ 5 m l 加え、さらに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、アパー・チャーヤとして 1 0 0 μ m アパー・チャーヤを用いて、前記コールターカウンター T A - I I 型により 2 μ m 以上のトナーの体積を測定して体積分布を算出する。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積平均粒径を求める。

30

【0035】

次に、形状係数 SF - 1 について詳細な説明を加える。形状係数SF - 1 は、トナー粒子の球形度合を示す数値である。具体的には、日立製作所 F E - S E M (S - 8 0 0) を用いトナー像を無作為に 1 0 0 個サンプリングし、その画像情報をインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置 (L u z e x 3) に導入し解析を行ない下式より算出得られた値の相加平均値を定義している。

40

$$S F - 1 = \{ (M X L N G)^2 / A R E A\} \times (/ 4) \times 1 0 0$$

(M X L N G : 絶対最大長、 A R E A : トナー投影面積)

このトナーの形状係数 SF - 1 は球形度合を示し、 1 1 5 より小さいと徐々に真球状であることを表し、 1 0 0 で真球である。また、 1 4 0 より大きいと、球形から徐々に扁平形状となる。

【0036】

また、本発明において平均円形度とは、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径 - 円形度スキャッタグラムにおいて計測されるものであり、本発明では「F P I A - 1 0 0 0 型」 (東亜医用電子社製) を用いて測定を行い、下式を用いて算出した値(円形度)の相加平均値を用いている。

50

円形度 = 粒子像と同じ投影面積を持つ円周長 / 粒子投影像の周囲長
ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積である。

【0037】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固体物等を除去したイオン交換水 10 m^lを用意し、その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加えた後、更に測定試料を 0.02 g 加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「UH-50型」(エスエムティー社製)に振動子として 5 のチタン合金チップを装着したもの用い、5 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 40 以上とならないように適宜冷却する。

【0038】

トナーの形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が 3000 ~ 1 万個 / μl となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1000 個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナーの平均円形度を求める。

【0039】

この値はトナーがどれだけ球状に近いかを表し、1.0 が真球状、それより小さい値は徐々にトナー表面の凹凸が大きくなっていることを表している。

【0040】

本発明のトナーの平均円形度は 0.950 ~ 0.990 が好適であり、より好ましくは 0.955 ~ 0.980 である。また、本発明のトナーの SF-1 は 115 ~ 140 が好適であり、より好ましくは 118 ~ 135 である。

【0041】

上記記載の SF-1 の値、および平均円形度の値を同時に満足する本発明のトナーは、適度な凹凸を持つ球状トナーとなっており、これらの物性を同時に満たすことで現像容器内のトナー粒子循環性が最適な状態に維持され、帯電安定性、帯電均一性に勝るものとなる。SF-1 および平均円形度の値が上記範疇より逸脱した場合には、トナー粒子循環性が過多あるいは過少となり、帯電安定性や帯電均一性に劣るトナーとなって、非潜像形成部へのトナー粒子付着(カブリ)や画像濃度が安定しない等の現象が発生するため好ましくない。

【0042】

更に、本発明のトナー粒子における BET 比表面積は 1.5 ~ 7.0 m² / g であることが必要である。1.5 m² / g より小さい場合には、摩擦帯電において迅速にトナーに電荷を与えることが困難となり、帯電安定性に劣るトナーとなるため好ましくない。また、7.0 m² / g を超える場合においては、容易に過帯電となってしまうトナーとなり、同様に帯電安定性に劣るトナーとなるため好ましくない。

【0043】

BET 比表面積の測定は、脱ガス装置バキュプレップ061(マイクロメソティック社製)、BET 測定装置ジェミニ2375(マイクロメソティック社製)等公知の装置を用いて行う。本発明における BET 比表面積は、多点法 BET 比表面積の値である。具体的には、以下の手順で行う。

【0044】

空のサンプルセルの重量を測定した後、測定試料を 0.01 ~ 0.002 g の間にるように充填する。さらに、脱ガス装置に、試料が充填されたサンプルセルをセットし、室温で 3 時間脱ガスを行う。脱ガス終了後、サンプルセル全体の質量を測定し、空サンプルセルとの差から試料の正確な質量を算出する。次に、BET 測定装置のバランスポートおよび分析ポートに空のサンプルセルをセットする。所定の位置に液体窒素の入ったデュワー瓶をセットし、飽和蒸気圧(P0)測定コマンドにより、P0 を測定する。P0 測定終了後、分析ポートに脱ガス調製されたサンプルセルをセットし、サンプル質量および P0 を入力後、BET 測定コマンドにより測定を開始する。後は自動で BET 比表面積が算出される。

【0045】

また、本発明においては、分子量 3000 以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量

10

20

30

40

50

300000以上の領域の分子量積分値(H)とが関係式(3)を満たしていることが好ましく、更には(T)と(H)が関係式(6)を満たしていることが好ましい。ここで、積分値(H)で示される物質は、トナー粒子全域に渡る剛性を付与しているものと考えられる。

$$\frac{1 \quad (H/T) \times 100 \quad 30}{8 \quad (H/T) \times 100 \quad 30}$$

関係式(3)
関係式(6)

【 0046 】

(H / T) × 100 で示される値が 1 未満である場合には、凝集粒子の界面のみならず、トナー粒子全体に十分な剛性が与えられないものとなり、現像容器内でトナーの粉碎、破損が起こるため好ましくない。また、(H / T) × 100 で示される値が 30 を超える場合にはトナー剛性としては十分なものとなるが、定着工程においてトナー画像の定着が不十分となるため好ましくない。加えて、クリーニング性にも劣るトナーとなるため、クリーニングされなかったトナーが次の潜像形成工程を妨げ、ネガゴースト画像の原因となり好ましくない。

【 0047 】

本発明の作用効果を更に好ましいものとするための他構成要素について、以下に説明する。

【 0048 】

初めに、トナーの製造方法について説明する。

【 0049 】

本発明のトナー母体の製造方法としては、以下のように重合体微粒子、着色剤微粒子及び離型剤微粒子を含む水性分散液に、例えば pH 調整剤、凝集剤及び安定剤等を添加し前記微粒子を複数個凝集し、凝集粒子を熱融着させる方法を好適に用いることができる。

【 0050 】

このトナーの製造方法において、前記凝集工程では、前記混合液中に均一に分散する樹脂粒子、着色剤粒子または離型剤微粒子等が凝集し、凝集粒子が形成される。前記熱融着工程では、前記凝集粒子中の樹脂が溶融し、融着し、トナー粒子が形成される。

【 0051 】

以下に、本発明のトナーの製造方法について詳細に説明する。

【 0052 】

前記樹脂粒子分散液は、少なくとも樹脂粒子を分散剤中に分散させてなるものである。前記樹脂としては、例えば熱可塑性結着樹脂などが挙げられ、具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 - メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体(スチレン系樹脂)；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体(オレフィン系樹脂)；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0053 】

これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製すること

10

20

30

40

50

ができる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルfonyl酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましく、高温多湿や低温低湿の環境においてトナーの帯電量の変化の少ないスチレン-アクリル樹脂が好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。さらに、この時、分子量を調節するために、連鎖移動剤、架橋剤等を併用することもできる。10

【0054】

例えば、連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、四臭化炭素等のハロゲン化合物、ジスルフィド類等が使用される。

【0055】

更に、架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するもの等を用いることが可能で、特にジビニルベンゼンが好ましく用いられる。20

【0056】

本発明においてラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物〔4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等〕、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物等が挙げられる。

【0057】

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることで、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。30

【0058】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、常圧条件下においては例えば50から80の範囲が用いられる。また、加圧条件下においては分散液（通常は水系媒体）の沸点以上の温度において重合することも可能である。

【0059】

重合に用いることのできる界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4'-ジアゾ-ビス-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなど）、硫酸エステル塩（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など）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリーン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど）などが挙げられる。40

【0060】

前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常1μm以下であり、0.01~1μmであるのが好ましい。前記平均粒径が1μmを超えると、最終的に得られるトナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒50

径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

【0061】

前記着色剤粒子分散液は、少なくとも着色剤粒子を分散剤中に分散させてなるものである。前記着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、磁性粉、キナクリドン系顔料などが挙げられる。これらの具体例としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマメントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチャヤングレッド、パーマントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0062】

前記着色剤粒子の平均粒径としては、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、可視光の乱反射を防ぐことができず、また、粗大粒子が存在した場合、着色力、色再現性、OHP透過性に悪影響し、後述の凝集粒子形成工程において前記樹脂粒子と該着色剤粒子とが凝集しないか、あるいは凝集しても融合時に脱離してしまうことがあり、得られるトナーの品質が劣化することがある点で好ましくない。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

【0063】

前記離型剤粒子分散液は、少なくとも離型剤粒子を分散剤中に分散させてなるものである。

【0064】

前記離型剤としては、その融点が150以下のが用いられ、好ましくは40乃至120以下であるものが用いられる。例えば、ポリエチレン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により融点（軟化点）を有するシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；ステアリン酸ステアリル等のエステルワックス類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木口ウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；及びそれらの変性物などの粒子が挙げられる。なかでも離型剤粒子分散液としたときの安定性、トナー化したときの耐環境特性、画像安定性等の観点から、エステルワックスが好ましく用いられる。

【0065】

尚、本発明においての示差走査熱量分析測定には、パーキンエルマー社製「DSC-7」を用いた。装置検出部の温度補正是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た。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 10 /min で測定を行った。

【0066】

前記離型剤粒子の平均粒径としては、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、トナー間でワックスの含有量にかたよりが生じやすく、長期にわたった画像の安定性に悪影響を及ぼす。一方、前記平均粒径

10

20

30

40

50

が前記範囲内にあると、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる。

【0067】

前記着色剤粒子と前記樹脂粒子と前記離型剤粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

【0068】

前記樹脂粒子分散液、前記着色剤粒子分散液及び前記離型剤分散液の外、分散剤中に適宜選択した粒子を分散させてなる粒子分散液を更に混合してもよい。

【0069】

前記粒子分散液に含まれる粒子としては、特に制限はなく目的に応じ適宜選択することができ、例えば、内添剤粒子、帯電制御剤粒子、無機粒子、研磨材粒子などが挙げられる。なお、本発明において、これらの粒子は、前記樹脂粒子分散液中や前記着色剤粒子分散液中に分散させててもよい。10

【0070】

前記帯電制御剤粒子としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロム、亜鉛、ジルコニウム等の錯体からなる化合物等の粒子が挙げられる。なお、本発明における帯電制御剤粒子としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水再利用の観点から、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0071】

上述の各粒子の平均粒径としては、通常1μm以下であり、0.01~1μmであるのが好ましい。前記平均粒径が1μmを超えると、最終的に得られるトナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。20

【0072】

前記樹脂粒子分散液、前記着色剤粒子分散液、前記離型剤分散液、前記粒子分散液等に含まれる分散剤としては、例えば、極性界面活性剤を含有する水系媒体などが挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記極性を有する分散剤における前記極性界面活性剤の含有量としては、一概に規定することはできず、目的に応じて適宜選択することができる。30

【0073】

前記極性界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤などが挙げられる。前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどが挙げられる。前記カチオン界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。40

【0074】

なお、本発明においては、これらの極性界面活性剤と、非極性界面活性剤とを併用することできる。前記非極性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0075】

前記樹脂粒子分散液における前記樹脂粒子の含有量としては、通常5~60質量部があり、好ましくは10~40質量部である。また、凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中における前記樹脂粒子の含有量としては、50質量部以下であればよく、2~40質量部程度であるのが好ましい。50

【0076】

前記着色剤粒子等の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中において、1～10質量部程度であり、2～6質量部程度が好ましい。

【0077】

前記離型剤粒子等の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中において、1～20質量部程度であり、1～10質量部程度が好ましい。前記含有量が5質量部より大きい場合、離型剤の種類によっては粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。この場合は、例えば樹脂粒子を生成させる時に、離型剤に対してシード重合を行うと前記問題を解決できる。

【0078】

さらに、得られるトナーの帯電性を制御するために、前記帯電制御粒子及び前記樹脂粒子を前記凝集粒子が形成された後に添加する場合もある。

【0079】**(分散液調製工程)**

前記樹脂粒子分散液は、例えば、以下のようにして調製される。即ち、前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル基を有するエステル類、前記ビニルニトリル類、前記ビニルエーテル類、前記ビニルケトン類等のビニル系单量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、前記ビニル系单量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、ビニル系单量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）製の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル系单量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合には、該樹脂が、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するのであれば、該樹脂を該油性溶剤に溶解させ、この溶液を、ホモジナイザー等の分散機を用いてイオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に微粒子分散し、その後、加熱又は減圧して該油性溶剤を蒸散させることにより、ビニル系樹脂以外の樹脂製の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。

【0080】

前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

【0081】

前記着色剤粒子分散液、前記離型剤分散液、前記粒子分散液等は、例えば、前記着色剤粒子等の粒子を分散剤中に添加し、前記分散の手段を用いて分散されることにより調製される。

【0082】

なお、前記着色剤粒子分散液、前記離型剤分散液、前記粒子分散液等の粒径測定は堀場製作所製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いて行った。

【0083】**(凝集工程)**

前記凝集粒子形成は、前記混合液中において凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製するものである。前記凝集粒子は、例えばpH調整剤、凝集剤、安定剤を該混合液中に添加し混合し、温度、機械的動力等を適宜加えることにより該混合液中に形成することができる。

【0084】

pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ、硝酸、クエン酸等の酸があげられる。凝集剤としては、ナトリウム、カリウム等の1価の金属塩；カルシウム、マグネシウム等の2価の金属塩；鉄、アルミニウム等の3価の金属塩等；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類があげられる。

【0085】

安定剤としては、主に前記極性界面活性剤そのもの又はそれを含有する水系媒体などが

10

20

30

40

50

挙げられる。例えば、前記水性分散液に含まれる極性界面活性剤がアニオン性の場合には、安定剤としてカチオン性のものを選択することができる。

【0086】

前記凝集剤等の添加・混合は、前記混合液中に含まれる樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で前記混合を行うと、凝集が安定した状態で進行する。前記混合は、例えばそれ自体公知の混合装置、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて行うことができる。

【0087】

ここで形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとするトナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。前記制御は、例えば、温度と前記攪拌混合の条件とを適宜設定・変更することにより容易に行うことができる。以上の凝集粒子形成工程により、トナーの平均粒径とほぼ同じ平均粒径を有する凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分散液が調製される。10

【0088】

(熱融着工程)

前記熱融着工程は、前記凝集粒子を加熱して融着する工程である。融着工程に入る前に、トナー粒子間の融着を防ぐため、前記pH調整剤、前記極性界面活性剤、前記非極性界面活性剤等を適宜投入することができる。

【0089】

前記加熱の温度としては、前記凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移点温度～該樹脂の分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度は、前記樹脂粒子及び前記樹脂微粒子の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的には前記凝集粒子又は前記付着粒子に含まれる樹脂のガラス転移点温度～140である。なお、前記加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。20

【0090】

前記融着の時間としては、前記加熱の温度が高ければ短い時間で足り、前記加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。即ち、前記融合の時間は、前記加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には30分～10時間である。

【0091】

(洗浄・乾燥工程)

本発明においては、融着工程の終了後に得られたトナーを、適宜の条件で洗浄、乾燥等することができる。なお、得られたトナーの表面に、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒体や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。30

【0092】

(外添工程)

本発明においては、必要に応じて、トナー粒子表面に外添剤として一般に知られている各種微粉末を添加することが出来る。

【0093】

本発明に使用される外添剤は公知の無機微粉体あるいは樹脂粒子が用いられるが、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物の無機微粉体中から選ばれることが好ましい。40

【0094】

また、本発明に用いられる外添剤は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能である。

【0095】

10

20

30

40

50

例えば、シランカップリング剤としては、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等をあげができる。上記無機微粉体のシランカップリング剤処理は、無機微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、無機微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等、一般に知られた装置で処理することができる。

【0096】

10

また外添方法としてはヘンシェルミキサー等、従来公知の方法が利用できる。

【0097】

本発明のトナーを得る方法としては、凝集法において、樹脂微粒子分散液を調製する工程を好適なものとする方法がある。具体的には、乳化重合あるいは溶液重合初期段階において、反応温度を調整する；反応時圧力を調整する；等の方法や、開始剤や連鎖移動剤を複数種用いる；複数回に分けて添加する等の方法が挙げられる。

【0098】

また、熱融着工程においてシード重合を行う際に、連鎖移動剤を添加する等の方法によつても、本発明のトナーを好適に得ることが出来る。

【0099】

20

次に、本発明の画像形成方法及び、該方法を実施する画像形成装置ならびにプロセスカートリッジに関して図面を用いて説明する。

【0100】

まず、図2を用いてトナー層規制部材について説明する。

【0101】

図2において、5は一成分系現像剤としての非磁性トナー4を収容するトナー容器であり、該トナー容器5内の長手方向に延在する開口部には、静電潜像担持体である感光体ドラム1と対向配置されたトナー担持体としての現像ローラー2が回転可能に配置されている。また、上記現像ローラー2は、トナー容器5の前記開口部にて図に示す右半周面をトナー容器5内に突入し、左半周面をトナー容器5外に露出して横設されている。

30

【0102】

トナー規制部材としての規制ブレード3は、現像ローラー2の上方位置に押え板金6に支持されて設けられており、該規制ブレード3の自由端側の先端近傍は現像ローラー2の外周面に面接触状態で当接されている。尚、規制ブレード3の現像ローラー2に対する当接方向は、当接部に対して先端側が現像ローラー2の回転方向上流側に位置する所謂カウンタ（逆）方向になっている。

【0103】

本発明においては、トナー層規制部材のユニバーサル硬度を好適な範囲に設定することで、本発明に記載の効果であるネガゴースト画像の発生を抑制する効果が更に好適なものとなる。

40

【0104】

ここで、本発明におけるユニバーサル硬度とは、以下の測定方法に基づき測定されたものである。

【0105】

（ユニバーサル硬度測定方法）

ドイツ・フィッシャー社製硬度計フィッシャースコープH100を用いて測定を行なう。本装置は、形状が四角錐で対面角度が136°に規定されているダイヤモンド圧子を使用し、設定荷重を段階的にかけて対象物に押し込んでいったときの、荷重をかけた状態での押し込み深さを電気的に検出して読み取るものである。硬さ値Hは試験荷をその試験荷重で生じた圧痕の表面積で除した比率で表示される。また、ユニバーサル硬さ値HUは設

50

定最大押し込み深さでの硬さ値で表される。

【0106】

本発明においては、ユニバーサル硬さ値H Uを測定するときの設定最大押し込み深さを15 μmに設定し、測定を行った。

【0107】

本発明においてユニバーサル硬度が有効パラメータとなる理由については、その詳細は不明であるが以下のように推察される。

【0108】

フィッシャースコープH 100は、従来のマイクロピッカス法のように圧子を試験片表面に押し込み、除荷後の残留くぼみを顕微鏡で測定し硬さを求める方法ではなく、圧子に連続的に荷重をかけ、荷重下での押し込み深さを直読し、連続的硬さを求める測定方法である。従って、従来では測定することの難しかった、薄膜弹性体の硬さ測定が可能である。

10

【0109】

通常、弹性体の硬度測定方法としては、ショアー硬さ試験機等を用いるのが広く知られた方法である。しかしながら、これら測定方法において必要となる試験片の厚さは数mmであり、これは実際に使用されるトナー層規制部材の厚さよりも厚い。

【0110】

一方、フィッシャースコープH 100を用いて得られるユニバーサル硬度は、押し込み深さをミクロン単位で設定できる。本発明においてユニバーサル硬度が有効パラメータである理由は、実際の使用形態に即した状態での表面硬度を測定しているからであると推察される。

20

【0111】

規制部材のユニバーサル硬度は9.5以上100未満であることが好ましい。9.5未満（軟らかい）と、トナー粒子の埋没が起こり、トナー粒子がニップ部に長期に渡り留まることとなる。その結果、それらのトナー粒子の破損、変形が促進されることとなり好ましくない。一方、ユニバーサル硬度が100以上（硬い）と、ニップ部においてトナー破損、変形が促進され好ましくない。

【0112】

また、本発明においては、該トナー層規制部材の表層に、含窒素化合物を含有する弹性層を設けることが好ましい。表層材質が含窒素化合物である場合には、トナー粒子がニップ部に滞留している時間を短縮することができる。その詳細な理由については不明であるが、トナー粒子表層と該樹脂が擦れ合ったときの帯電特性と何らかの相関があるものと思われる。

30

【0113】

含窒素化合物の具体例としては、ポリウレタン、ポリアミドエラストマー、各種ナイロン等が挙げられる。なかでもポリアミドエラストマーは、成型性および帯電特性に優れており、好適に用いることができる。

【0114】

トナー担持体としては弹性ローラを用い、弹性ローラ表面等にトナーをコーティングしこれを感光体表面と接触させる方法を用いることができる。一般にトナー担持体と感光体が接触する現像方式においては、トナーの破損、変形が生じやすくなるが、本発明記載のトナーを用いた場合にはこうした変化を効果的に抑制することが出来るため、好ましい。

40

【0115】

この場合、トナーを介して感光体と感光体表面に対向する弹性ローラ間に働く電界によって現像が行われる。従って弹性ローラ表面或いは表面近傍が電位を持ち、感光体表面とトナー担持体表面の狭い隙間で電界を有する必要性がある。このため、弹性ローラの弹性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、該導電性ローラ上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは

50

、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラを用い、感光体をベルトの如きフレキシブルな物とした構成も可能である。トナー担持体としてのローラの抵抗値としては $10^2 \sim 10^9 \text{ } \cdot \text{ cm}$ の範囲が好ましい。

【0116】

トナー担持体の表面形状としては、その表面粗度 R_a (μm) を $0.2 \sim 3.0$ となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗度 R_a はトナー搬送能力及びトナー帶電能力と相関する。該トナー担持体の表面粗度 R_a が 3.0 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、トナーの帶電性が改善されないので画質の向上は望めない。 3.0 以下にすることでトナー担持体表面のトナー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多くなるため、該トナーの帶電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。一方、表面粗度 R_a が 0.2 よりも小さくなると、トナーコート量の制御が難しくなる。

【0117】

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(2001)」に基づき、表面粗さ測定器（小坂研究所社製「サーフコーダSE-30H」）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向に測定長さ 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 $y = f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものを使う。

【0118】

【数1】

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

本発明の画像形成方法においては、トナー担持体は感光体の周速同方向に回転してもよいし、逆方向に回転してもよい。その回転が同方向である場合、トナー担持体の周速を感光体の周速に対し $1.05 \sim 3.0$ 倍となるように設定することが好ましい。

【0119】

トナー担持体の周速が、感光体の周速に対し 1.05 倍未満であると、感光体上のトナーの受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像品質が望めない。また、周速比が 3.0 を超える場合には、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。

【0120】

上記感光体としては、 $a\text{-Se}$ 、 CdS 、 ZnO^2 、 OPC 、 $a\text{-Si}$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光体ドラムもしくは感光体ベルトが好適に使用される。また、上記 OPC 感光体における有機系感光層の結着樹脂は、特に限定するものではない。中でも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、転写性に優れ、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ため好ましい。

【0121】

次に本発明の画像形成方法について、添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0122】

図3は、本発明の画像形成方法を実施するプロセスカートリッジおよび現像装置の一例の概略構成図であり、図3において、10は感光体ドラム1に接触して直接帯電を行う一次帯電部材である帯電ローラ、11～13はバイアス電源、15は紙などの転写材、16は転写部材、17は定着用加圧ローラ、18は定着用加熱ローラ、19はクリーナーであり、図2と同じ部材には同じ符号を付した。

【0123】

帯電ローラ10には、感光体ドラム1表面を一様に帯電するようにバイアス電源11が

10

20

30

40

50

接続されている。現像装置 7 はトナー容器 5 内にトナー 4 を収容しており、矢印方向に回転するトナー担持体である現像ローラー 2 を具備する。さらに、トナー規制及び帯電付与のためのトナー規制部材である規制ブレード 3、トナー 4 を現像ローラー 2 に付着させ、且つ現像ローラー 2 との摩擦でトナーへの帯電付与を行うため矢印方向に回転する塗布ローラ 9 も備えている。現像ローラー 2 には現像バイアス電源 13 が接続されている。塗布ローラ 9 にも図示しないバイアス電源が接続されており、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

【 0 1 2 4 】

転写部材 16 には感光体ドラム 1 と反対極性の転写バイアス電源 12 が接続されている 10
。

【 0 1 2 5 】

トナー担持体である現像ローラー 2 としては、表面に弾性層を有する、いわゆる弾性ローラが好ましく用いられる。該弾性ローラに使用される弾性層の材料の硬度としては、30 ~ 60 度 (asker - C / 荷重 1 kg) のものが好適に使用される。

【 0 1 2 6 】

トナーコート量は規制ブレード 3 により制御されるが、この規制ブレード 3 はトナー層を介して現像ローラー 2 に接触している。この時の規制ブレード 3 と現像ローラー 2 との接触圧は、現像ローラー 2 母線方向の線圧として 0.05 N / cm 以上 0.5 N / cm 以下が好ましい範囲である。 20

【 0 1 2 7 】

尚、線圧とはブレード 3 の長さ当たりに加えられる荷重のことであり、例えば 1 m の当接長さを有するブレード 3 に 1.2 N の荷重を加えて現像ローラー 2 に接触させた場合、線圧は 1.2 N / m となる。0.05 N / cm よりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリの悪化等の原因となる。一方、0.5 N / cm よりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や規制ブレード 3 或いは現像ローラー 2 へのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

【 0 1 2 8 】

規制ブレード 3 の自由端部はどのような形状でもよく、例えば断面形状が直線状のもの以外にも、先端近傍で屈曲した L 字形状のものや、先端近傍が球状に膨らんだ形状のもの等が好適に用いられる。 30

【 0 1 2 9 】

トナー規制部材としては、基材としてステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体を用い、スリープ当接部に当る部位に樹脂を接着あるいはコーティング塗布したものが好適に用いられる。

【 0 1 3 0 】

またさらに、トナー規制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、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、充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。

【 0 1 3 1 】

図 3において、矢印方向に回転する感光体ドラム 1 を一次帯電部材によって一様に帯電する。本例では、該一次帯電部材は、中心の芯金 10 b とその外周を形成した導電性弾性層 10 a とを基本構成とする帯電ローラ 10 である。該帯電ローラ 10 は、静電潜像担持体である感光体ドラム 1 の一面に抑圧力を持って当接され、感光体ドラム 1 の回転に伴い従動回転する。 40

【 0 1 3 2 】

帯電ローラ 10 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 0.05 ~ 5 N / cm であり、印加電圧としては直流電圧或いは直流電圧に交流電圧を重畠したもの等が用いられ、特に限定されないが、直流電圧に交流電圧を重畠したものを用いた時には、交流電圧 = 0.5 ~ 5 dVpp、交流周波数 = 50 Hz ~ 5 kHz、直流電圧 = ± 50

0 . 2 ~ ± 1 . 5 kV であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 = ± 0 . 2 ~ ± 5 kV である。本発明においては直流電圧のみの印加電圧が好適に用いられる。

【 0 1 3 3 】

帯電ローラ 10 以外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ある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が必要になつたり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。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設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【 0 1 3 4 】

静電潜像担持体の帯電工程に次いで、例えば、発光素子からの露光 14 によって感光体ドラム 1 上に情報信号に応じた静電潜像を形成し、現像ローラー 2 と当接する位置においてトナーにより静電潜像を現像し可視像化する。さらに、本発明の画像形成方法において、特に感光体ドラム 1 上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、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。該可視像は転写部材 16 により転写材 15 に転写され、加熱ローラ 18 と加圧ローラ 17 の間を通過して定着され、永久画像を得る。尚、加熱加圧定着手段としては、ここに示したハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラ 18 とこれと抑圧力をもつて圧接された弾性体の加圧ローラ 17 を基本構成とする熱ローラ方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

10

【 0 1 3 5 】

一方、転写されずに感光体ドラム 1 上に残った転写残トナーは、感光体ドラム 1 の表面に当接されるクリーニングブレードを有するクリーナー 19 で回収され、感光体ドラム 1 はクリーニングされる。

20

【 0 1 3 6 】

図 4 に、本発明の画像形成方法を中間転写体を用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成装置の一例の概略構成図を示す。

【 0 1 3 7 】

図 4 において、7a ~ 7d はそれぞれ、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各色の現像装置、21 は光源装置、22 はレーザー光、23 は定着装置、24 は現像ユニット、25 は中間転写体である中間転写ドラム、25a は導電性支持体、25b は弾性層、26 はバイアス電源、27 は転写材トレイ、28 は二次転写装置であり、図 2、図 3 と同じ部材には同じ符号を付した。

30

【 0 1 3 8 】

静電潜像担持体としての感光体ドラム 1 の表面に、帯電部材としての帯電バイアス電圧が印加された回転可能な帯電ローラ 10 を回転させながら接触させて、感光体ドラム 1 表面を均一に一次帯電し、露光手段としての光源装置 21 より発せられたレーザー光 22 により、感光体ドラム 1 上に第 1 の静電潜像を形成する。形成された第 1 の静電潜像は、回転可能な現像ユニット 24 に設けられている第 1 の現像装置としてのブラック現像装置 7a 中のブラックトナーにより現像され、ブラックトナー像を形成する。感光体ドラム 1 上に形成されたブラックトナー像は、中間転写ドラム 25 の導電性支持体 25a に印加される転写バイアス電圧の作用により、中間転写ドラム 25 上に静電的に一次転写される。次に、上記と同様にして感光体ドラム 1 の表面に第 2 の静電潜像を形成し、現像ユニット 24 を回転して、第 2 の現像装置としてのイエロー現像装置 7b 中のイエロートナーにより現像してイエロートナー像を形成し、ブラックトナー像が一次転写されている中間転写ドラム 25 上にイエロートナー像を静電的に一次転写する。同様にして、第 3 の静電潜像及び第 4 の静電潜像を現像ユニット 24 を回転して、第 3 の現像装置としてのマゼンタ現像装置 7c 中のマゼンタトナー及び第 4 の現像装置としてシアン現像装置 7d 中のシアントナーにより、順次現像及び一次転写を行って、中間転写ドラム 25 上に各色のトナー像をそれぞれ一次転写する。中間転写ドラム 25 上に一次転写された多重トナー像は、転写材

40

50

15を介して反対側に位置する二次転写装置28からの転写バイアス電圧の作用により、転写材15の上に静電的に一括に二次転写される。転写材15上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラ17及び加圧ローラ18を有する定着装置23により転写材15に加熱定着される。転写後に感光体ドラム1の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム1の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナー19で回収され、感光体ドラム1はクリーニングされる。

【0139】

感光体ドラム1から中間転写ドラム25への一次転写は、一次転写装置としての中間転写ドラム25の導電性支持体25aに、バイアス電源26よりバイアスを付与することで転写電流が得られ、トナー画像の転写が行われる。

10

【0140】

中間転写ドラム25は、剛体である導電性支持体25aと、表面を覆う弹性層25bよりなる。導電性支持体25aとしては、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、及びカーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いることができ、その形状としては円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強を施したもの等が挙げられる。

【0141】

弹性層25bとしては、特に制約されるものではないが、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスクレンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等のエラストマーゴムが好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂及びこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

20

【0142】

また、弹性層25bのさらに表面に、潤滑性、撥水性の高い滑剤粉体を任意のバインダー中に分散した表面層を設けても良い。

【0143】

滑剤は特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）及びテトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等のフッ素化合物、シリコーン樹脂粒子、シリコーンゴム、シリコーンエラストマー等のシリコーン系化合物、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

30

【0144】

また、表面層のバインダー中に、抵抗を制御するために導電剤を適時添加しても良い。導電剤としては、各種の導電性無機粒子及びカーボンブラック、イオン系導電剤、導電性樹脂及び導電性粒子分散樹脂等が挙げられる。

40

【0145】

中間転写ドラム25上の多重トナー像は、二次転写装置28により転写材15上に一括に二次転写されるが、転写装置28としてはコロナ帯電器による非接触静電転写手段或いは転写ローラ及び転写ベルトを用いた接触静電転写手段が使用可能である。

【0146】

定着装置23としては、加熱ローラ18と加圧ローラ17を有する熱ローラ定着装置に替えて、転写材15上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、転写材15上のトナー像を加熱し、転写材15に多重トナー像を加熱定着するフィルム加熱定着装置を用いることもできる。

【0147】

50

図4に示した画像形成装置が用いている中間転写体としての中間転写ドラム25に代えて、中間転写ベルトを用いて多重トナー像を記録材に一括転写することも可能である。中間転写ベルトを用いた装置の概略構成図を図5に示す。

【0148】

図5において、30は中間転写ベルト、31は中間転写ベルト30を掛け渡すローラ、32は一次転写ローラ、33aは二次転写対向ローラ、33bは二次転写ローラ、34～36はバイアス電源、39はクリーニング用帶電部材であり、図2～図4と同じ部材には同じ符号を付した。

【0149】

図5の構成において、感光体ドラム1上に形成担持されたトナー画像は、感光体ドラム1と中間転写ベルト30とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラ32から中間転写ベルト30に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト30の外周面に順次一次転写される。

【0150】

感光体ドラム1から中間転写ベルト30への第1～第4色のトナー画像の順次重畠転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性で、バイアス電源34から印加される。

【0151】

感光体ドラム1から中間転写ベルト30への第1～第4色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ33b及びクリーニング用帶電部材39は中間転写ベルト30から離間することも可能である。

10

20

【0152】

33bは二次転写ローラで、二次転写対向ローラ33aに対応し平行に軸受させて中間転写ベルト30の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【0153】

中間転写ベルト30上に転写された合成カラートナー画像の転写材15への転写は、二次転写ローラ33bが中間転写ベルト30に当接されると共に、中間転写ベルト30と二次転写ローラ33bとの当接ニップに所定のタイミングで転写材15が給送され、二次転写バイアスがバイアス電源36から二次転写ローラ33bに印加される。この二次転写バイアスにより中間転写ベルト30から転写材15へ合成カラートナー画像が二次転写される。

30

【0154】

転写材15への画像転写終了後、中間転写ベルト30にはクリーニング用帶電部材39が当接され、感光体ドラム1とは逆極性のバイアスをバイアス電源35から印加することにより、転写材15に転写されずに中間転写ベルト30上に残留しているトナー（転写残トナー）に感光体ドラム1と逆極性の電荷が付与される。次いで、該転写残トナーは、感光体ドラム1とのニップ部及びその近傍において感光体ドラム1に転写されることにより、中間転写ベルト30がクリーニングされる。

【0155】

中間転写ベルト30は、ベルト形状の基層と基層の上に設けられる表面処理層よりなる。尚、表面処理層は複数の層により構成されていても良い。

40

【0156】

基層及び表面処理層には、ゴム、エラストマー、樹脂を使用することができる。例えばゴム、エラストマーとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレンターポリマー、クロロブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム及び熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリエステル系及びフッ素樹脂系等）等からなる群より選ばれる1種類或いは2種類以上を使

50

用することができる。但し、上記材料に限定されるものではない。また、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂を使用することができる。これら樹脂の共重合体や混合物を用いても良い。

【0157】

基層としては上述のゴム、エラストマー、樹脂をフィルム状にして使用することができる。また、これらの物質を、織布形状、不織布形状、糸状、フィルム形状とした芯体層の片面或いは両面に上述のゴム、エラストマー、樹脂を被覆、浸漬、噴霧したものを使用しても良い。

【0158】

芯体層を構成する材料は、例えば綿、絹、麻及び羊毛等の不然纖維；キチン纖維、アルギン酸纖維及び再生セルロース纖維等の再生纖維；アセテート纖維等の半合成纖維；ポリエステル纖維、ナイロン纖維、アクリル纖維、ポリオレフィン纖維、ポリビニルアルコール纖維、ポリ塩化ビニル纖維、ポリ塩化ビニリデン纖維、ポリウレタン纖維、ポリアルキルパラオキシベンゾエート纖維、ポリアセタール纖維、アラミド纖維、ポリフロロエチレン纖維及びフェノール纖維等の合成纖維；炭素纖維、硝子纖維及びボロン纖維等の無機纖維；鉄纖維及び銅纖維等の金属纖維からなる群より選ばれる1種或いは2種以上を用いることができる。もちろん、上記材料に限定されるものではない。

10

【0159】

さらに、中間転写ベルト30の抵抗値を調節するために基層及び表面処理層中に導電剤を添加しても良い。導電剤としては特に限定されるものではないが、例えば、カーボン、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化チタン等の金属酸化物、及び4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミン、含ホウ素高分子化合物及びポリピロール等の導電性高分子化合物等からなる群より選ばれる1種或いは2種以上を用いることができる。但し、上記導電剤に限定されるものではない。

20

【0160】

また、中間転写ベルト30表面の滑り性を上げ、転写性を向上するために必要に応じて滑剤を添加しても良い。該滑剤としては特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニルデン(PVDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)及びテトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等のフッ素化合物、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、シリコーンエラストマー等のシリコーン系化合物、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

30

【0161】

次に、複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした装置の概略構成図を図6をもとに説明する。

【0162】

図6において、1a～1dは感光体ドラム、19a～19dはクリーナー、41a～41dは画像形成部、42a～42dは潜像形成手段、43a～43dは転写用放電部、44a～44dは一次帯電部、45は除電器、46は搬送ベルト、7a～7dは現像装置、48は吸着帯電器、49a～49dは分離除電放電部、50は排出口であり、図2～図4と同じ部材には同じ符号を付した。

40

【0163】

図6の構成では、第1～第4の画像形成部41a～41dが並設されており、各画像形成部はそれぞれ専用の静電潜像担持体である感光体ドラム1a～1dを具備している。感光体ドラム1a～1dはその外周側に潜像形成手段42a～42d、現像装置7a～7d、転写用放電部43a～43d、クリーナー19a～19d、一次帯電部44a～44dが配置されている。

50

【0164】

このような構成にて、先ず、第1画像形成部41aの感光体ドラム1a上に潜像形成手段42aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像は現像装置7aのイエロートナーで可視画像とされ、転写用放電部43aにて転写材15に転写される。

【0165】

上記のようにイエロー画像が転写材15に転写されている間に、第2画像形成部41bではマゼンタ成分色の潜像が感光体ドラム1b上に形成され、続いて現像装置7bのマゼンタトナーで可視画像とされる。この可視画像(マゼンタトナー像)は、上記の第1画像形成部41aでの転写が終了した転写材15が転写用放電部42bに搬入された時に、該転写材15の所定位置に重ねて転写される。10

【0166】

以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成部41c、41dにおいて、シアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の転写材15に、シアン色、ブラック色を重ねて転写するのである。このような画像形成プロセスが終了したならば、転写材15は定着装置23に搬送され、転写材15上の画像を定着する。これによって転写材15上には多色画像が得られるのである。転写が終了した各感光体ドラム1a～1dはクリーナー19a～19dにより残留トナーを除去され、引き続き行なわれる次の潜像形成のために供せられる。

【0167】

尚、上記画像形成装置では、転写材15の搬送のために、搬送ベルト46が用いられており、図6において、転写材5は右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成部41a～41dにおける各転写用放電部43a～43dを通過し、転写を受ける。20

【0168】

この画像形成方法において、転写材15を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性の観点からテトロン繊維のメッシュを用いた搬送ベルト及びポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが利用される。

【0169】

転写材15が第4画像形成部41dを通過すると、直流電圧が除電器45に加えられ、転写材15は除電され、搬送ベルト46から分離され、その後、定着装置23に入り、画像定着され、排出口50から排出される。30

【0170】

尚、この装置では、複数の画像形成部にそれぞれ独立した静電潜像担持体を具備しており、転写材はベルト式の搬送手段で、順次、各静電潜像担持体の転写部へ送られるように構成されているが、上記画像形成部に共通する静電潜像担持体を具備し、転写材がドラム式の搬送手段で、上記静電潜像担持体の転写部へ繰返し送られて、各色の転写を受けるように構成してもよい。

【0171】

図6の搬送ベルト方式では、体積抵抗が高いため、カラー画像形成装置におけるよう、数回の転写を繰り返す過程で、搬送ベルトが帯電量を増加させて行く。このため、各転写の都度、転写電流を順次増加させないと、均一な転写を維持できないが、本発明のトナーは転写性が優れているので、転写を繰り返す毎に搬送ベルトの帯電が増しても、同じ転写電流で各転写におけるトナーの転写性を均一化でき、良質な高品位画像が得られることになる。40

【0172】

さらに図7に本発明の画像形成方法を実施する他の装置例の概略構成図を示し、以下に説明する。

【0173】

図7において、44は一次帯電部、60は転写ドラム、61はグリッパー、62は転写

50

帶電器、63a、63bは分離帶電器、64は分離ガイドであり、図2～図6と同じ部材には同じ符号を付した。

【0174】

図7の構成において、感光体ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は、矢印の方向へ回転する現像ユニット24を取り付けられた現像装置7a～7d中の第1の現像装置7aにおいて、トナーにより可視化される。感光体ドラム1上のカラートナー画像は、グリッパー61によって転写ドラム60上に保持されている転写材15に、転写帶電器62により転写される。転写後に感光体ドラム1の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム1の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナー19で回収され、感光体ドラム1はクリーニングされる。

10

【0175】

転写帶電器62には、コロナ帶電器または接触帶電器が利用され、転写帶電器62にコロナ帶電器が使われる場合には、-10kV～+10kVの電圧が印加され、転写電流は-500μA～+500μAである。転写ドラム60の外周面には保持部材が張設され、この保持部材はポリフッ化ビニリデン樹脂フィルムやポリエチレンテレフタレートの如きフィルム状誘電体シートによって構成される。例えば、厚さ100μm～200μm、体積抵抗 $10^{12} \sim 10^{14}$ Ω・cmのシートが用いられる。

【0176】

次に2色目として現像ユニット24が回転し、現像装置7bが感光体ドラム1に対向する。そして現像装置7bにおいて第2のトナーにより現像され、このトナー画像も前記と同一の転写材15上に重ねて転写される。

20

【0177】

さらに3色目、4色目も同様に行なわれる。このように転写ドラム60は転写材15を担持したまま所定回数だけ回転し、所定色数のトナー像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、1色目<2色目<3色目<4色目の順に高めることが感光体ドラム1上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。

【0178】

多重転写された転写材15は、分離帶電器63a、63bにより転写ドラム60より分離され、加熱加圧ローラ定着装置23で定着され、定着時に加色混合されることにより、フルカラー複写画像となる。

30

【0179】

図8に、本発明の画像形成方法を実施する他の装置例として、中間転写ドラム上に一次転写された4色のカラートナー画像を転写材に一括して二次転写する際の二次転写手段として、転写ベルトを用いた画像形成装置の概略構成図を示す。

【0180】

図8に示す装置において、現像装置7a～7dに、それぞれブラック、イエロー、シアン、マゼンタの各色のトナーが導入され、感光体ドラム1に形成された静電潜像を現像し、各色トナー像が感光体ドラム1上に形成される。感光体ドラム1はa-S_e、C_ds、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層71bを持ち、図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。感光層71aには、アモルファスシリコン感光層、または有機感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

40

【0181】

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、または、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。

【0182】

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。

50

【0183】

帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体ドラム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が、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8に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0184】

帯電ローラ10は、中心の芯金10bとその外周を形成した導電性弾性層10aとを基本構成とするものである。帯電ローラ10は、感光体ドラム1面に押圧力をもって圧接され、感光体ドラム1の回転に伴い従動回転する。

【0185】

帯電ローラ10を用いた時の好ましいプロセス条件としては、図3の装置と同様である
10。

【0186】

感光体ドラム1上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写ドラム25に転写される。転写後の感光体ドラム1表面は、クリーニングブレードを有するクリーナー19でクリーニングされる。

【0187】

中間転写ドラム25は感光体ドラム1に対して並行に軸受けさせて感光体ドラム1の下面部に接触させて配設してあり、感光体ドラム1と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0188】

感光体ドラム1の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体ドラム1と中間転写ドラム25とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写ドラム25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、中間転写ドラム25の外面に対して順次に中間転写されていく。
20

【0189】

必要により、着脱自在なクリーニング手段72により、転写材15へのトナー像の転写後に、中間転写ドラム25の表面がクリーニングされる。中間転写ドラム25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72は、中間転写ドラム25表面から離される。

【0190】

中間転写ドラム25に対して並行に軸受けさせて中間転写ドラム25の下面部に接触させて転写手段が配設される。転写手段は例えば転写ローラまたは転写ベルトであり、中間転写ドラム25と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段73は直接中間転写ドラム25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ドラム25と転写手段との間に接触するように配置されても良い。
30

【0191】

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

【0192】

中間転写ドラム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。中間転写ドラム25の弾性層25bの体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより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15上に良好なトナー像を形成できると共に転写材15の中間転写ドラム25への巻き付きを防止することができる。特に中間転写ドラム25の弾性層25b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。
40

【0193】

中間転写ドラム及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写ドラム25は、10～40度の範囲に属する弾性層25bから構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写ドラム25の弾性層25bの硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写ドラム25への
50

転写材 15 の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写ドラム 25 と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写ドラム 25 への転写材 15 の巻き付きが発生しやすい。

【 0 1 9 4 】

図 8 では中間転写ドラム 25 の下方には、転写ベルト 73 が配置されている。転写ベルト 73 は、中間転写ドラム 25 の軸に対して並行に配置された 2 本のローラ、即ちバイアスローラ 74 とテンションローラ 75 に掛け渡されており、駆動手段（不図示）によって駆動される。転写ベルト 73 は、テンションローラ 75 側を中心にしてバイアスローラ 74 側が矢印方向に移動可能に構成されていることにより、中間転写ドラム 25 に対して下方から矢印方向に接離することができる。バイアスローラ 74 には、二次転写用のバイアス電源 76 によって所望の二次転写バイアスが印加されており、一方、テンションローラ 75 は接地されている。
10

【 0 1 9 5 】

次に、転写ベルト 73 としては、例えば、熱硬化性ウレタンエラストマーにカーボンを分散させ厚さ約 $300 \mu\text{m}$ 、体積抵抗率 $10^8 \sim 10^{12} \cdot \text{cm}$ (1kV 印加時) に制御した上に、フッ素ゴム $20 \mu\text{m}$ 、体積抵抗率 $1015 \cdot \text{cm}$ (1kV 印加時) に制御したゴムベルトが用いられる。その外径寸法は周長 $80 \times$ 幅 300mm のチューブ形状である。

【 0 1 9 6 】

上述の転写ベルト 73 は、前述のバイアスローラ 74 とテンションローラ 75 によって約 5 % 延ばす張力印加がなされている。
20

【 0 1 9 7 】

転写ベルト 73 は中間転写ドラム 25 と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材 15 は中間転写ドラム 25 と転写ベルト 73 との間に搬送されると同時に、転写ベルト 73 にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスをバイアス電源 76 から印加することによって、中間転写ドラム 25 上のトナー像が転写材 15 の表面側に転写される。

【 0 1 9 8 】

転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写の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、直流電圧が $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{kV}$ である。
30

【 0 1 9 9 】

例えば、バイアスローラ 74 の導電性弾性層 74b 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 $10^6 \sim 10^{10} \text{ cm}$ 程度の弾性体で作られている。芯金 74a には定電圧バイアス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 2 0 0 】

次いで転写材 15 は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラ 18 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 17 とを基本構成とする定着装置 23 へ搬送され、加熱ローラ 18 と加圧ローラ 17 間を通過することによってトナー像が転写材 15 に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。
40

【 0 2 0 1 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例等における「部」は「質量部」である。

【 0 2 0 2 】

(離型剤微粒子分散液 1 の調製)

脱塩水 78.33 部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル化合物 (ユニスター M - 2222 S L、日本油脂製) 20 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.7 部を混合し、90 °C にて高圧剪断をかけ乳化し、離型剤微粒子分散液 1 を得た。平均粒径は 340 nm であった。
50

【0203】

(離型剤微粒子分散液2の調製)

エステル化合物をステアリン酸ステアリルを主体とするエステル化合物(ユニスターM9676、日本油脂製)20部に変更する以外には、離型剤微粒子分散液1と同様の方法にて分散液2を得た。平均粒径は350nmであった。

【0204】

(離型剤微粒子分散液3の調製)

エステル化合物をポリプロピレンワックスに変更すること以外には、離型剤微粒子分散液1と同様の方法にて分散液2を得た。平均粒径は420nmであった。

【0205】

(樹脂微粒子分散液1の調製)

| | |
|-------------|----------|
| ・スチレン | 71 質量部 |
| ・nブチルアクリレート | 29 質量部 |
| ・アクリル酸 | 3 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 0.95 質量部 |
| ・オクタンチオール | 0.35 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 0.7 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニボール400)1.5質量部及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)3.5質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3.2質量部を溶解したイオン交換水10質量部を10分間かけて滴下した。10分後、速やかに内容物を反応容器(容積1リットルのオートクレーブ、攪拌子内在)に投入し、圧縮窒素を用いて反応容器内の圧力を230kPa(N/m²)になるよう調製した。その後、内容物を攪拌しながら内容物が65になるまでオイルバスで加熱し、1時間後さらに70に昇温して4時間乳化重合を継続した。この間、230±20kPaの範囲に収まるよう圧縮窒素の圧力弁を適宜調整した。所定時間後、反応容器内の圧力を通常大気圧(約100kPa)に戻し、内容物を取り出した。こうして、平均粒径が0.08μmである樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液1を調製した。

【0206】

(樹脂微粒子分散液2の調製)

| | |
|----------------|----------|
| ・スチレン | 75 質量部 |
| ・nブチルアクリレート | 23 質量部 |
| ・アクリル酸 | 2 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 1.15 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 0.7 質量部 |
| ・2-メチルカプトエタノール | 3.0 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤1.5質量部及びアニオン性界面活性剤2.2質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム1.0質量部を溶解したイオン交換水10質量部を10分間かけて滴下した。10分後、速やかに内容物を反応容器(容積1リットルのオートクレーブ、攪拌子内在)に投入し、圧縮窒素を用いて反応容器内の圧力を230kPa(N/m²)になるよう調製した。その後、内容物を攪拌しながら内容物が90になるまでオイルバスで加熱し、1時間後さらに95に昇温して4時間乳化重合を継続した。この間、230±20kPaの範囲に収まるよう圧縮窒素の圧力弁を適宜調整した。所定時間後、反応容器内の圧力を通常大気圧(約100kPa)に戻し、平均粒径が0.29μmである樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液2を調製した。

【0207】

(樹脂微粒子分散液3の調製)

10

20

30

40

50

| | |
|--------------|---------|
| ・スチレン | 70 質量部 |
| ・メチルメタアクリレート | 5 質量部 |
| ・n ブチルアクリレート | 25 質量部 |
| ・アクリル酸 | 2 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 1.1 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 0.7 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤1.5質量部及びアニオン性界面活性剤1.5質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム1.8質量部および過硫酸カリウム1.2質量部を溶解したイオン交換水10質量部を10分間かけて滴下した。10分後、速やかに内容物を反応容器（容積1リットルのオートクレーブ、攪拌子内在）に投入し、圧縮窒素を用いて反応容器内の圧力を230 kPa (N/m²)になるよう調製した。その後、内容物を攪拌しながら内容物が70になるよう1時間加熱した後、65で4時間乳化重合を継続した。この間、230 ± 20 kPaの範囲に収まるよう圧縮窒素の圧力弁を適宜調整した。所定時間後、反応容器内の圧力を通常大気圧（約100 kPa）に戻し、平均粒径が0.50 μmである樹脂粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液3を調製した。

【0208】

（樹脂粒子分散液4の調製）

| | |
|--------------|----------|
| ・スチレン | 70 質量部 |
| ・n ブチルアクリレート | 30 質量部 |
| ・アクリル酸 | 2 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 1.31 質量部 |
| ・ドデシルメルカプタン | 1.5 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 3.5 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤1.5質量部及びアニオン性界面活性剤1.0質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4.0質量部を溶解したイオン交換水10質量部を10分間かけて滴下した。10分後、速やかに内容物を反応容器（容積1リットルのオートクレーブ、攪拌子内在）に投入し、圧縮窒素を用いて反応容器内の圧力を230 kPa (N/m²)になるよう調製した。その後、内容物を攪拌しながら内容物が80になるまでオイルバスで加熱し、0.5時間乳化重合を継続した。この間、230 ± 20 kPaの範囲に収まるよう圧縮窒素の圧力弁を適宜調整した。反応容器内の圧力を通常大気圧（約100 kPa）に戻したのち、氷水を用いて5に急冷することで、平均粒径が0.77 μmである樹脂微粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液4を調製した。

【0209】

（樹脂微粒子分散液5の調製）

| | |
|------------------|----------|
| ・スチレン | 73 質量部 |
| ・n ブチルアクリレート | 22 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 2.25 質量部 |
| ・アクリル酸 | 4 質量部 |
| ・ヘキサンジオールジアクリレート | 3 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 1.7 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤1.5質量部及びアニオン性界面活性剤2.2質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム2.5質量部および過酸化水素0.5質量部を溶解したイオン交換水10質量部を10分間かけて滴下した。10分後、速やかに内容物を反応容器（容積1リットルのオートクレーブ、攪拌子内在）に投入し、圧縮窒素を用いて反応容器内の圧力を230 kPa (N/m²)になるよう調製

10

20

30

40

50

した。その後、内容物を攪拌しながら内容物が 105 になるまでオイルバスで加熱し、2 時間後 110 に昇温して乳化重合を継続した。この間、 $230 \pm 20 \text{ kPa}$ の範囲に収まるよう圧縮室素の圧力弁を適宜調整した。所定時間後、反応容器内の圧力を通常大気圧(約 100 kPa)に戻し、平均粒径が 0.28 μm である樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液 5 を調製した。

【0210】

(樹脂微粒子分散液 6 の調製)

| | | |
|--------------|----------|----|
| ・スチレン | 80 質量部 | |
| ・n ブチルアクリレート | 20 質量部 | |
| ・アクリル酸 | 3 質量部 | 10 |
| ・ジビニルベンゼン | 1.45 質量部 | |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤 2.2 質量部をイオン交換水 150 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 1.7 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70 になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が 0.21 μm である樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液 6 を調製した。

【0211】

(樹脂微粒子分散液 7 の調製)

| | | |
|----------------|----------|----|
| ・スチレン | 75 質量部 | 20 |
| ・n ブチルアクリレート | 23 質量部 | |
| ・アクリル酸 | 2 質量部 | |
| ・ジビニルベンゼン | 1.15 質量部 | |
| ・四臭化炭素 | 0.7 質量部 | |
| ・2-メチルカブトエタノール | 1.0 質量部 | |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤 2.2 質量部をイオン交換水 150 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 2.1 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 60 になるまでオイルバスで加熱し、60 のまま 5 時間乳化重合を継続し、平均粒径が 0.29 μm である樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液 7 を調製した。

【0212】

(樹脂微粒子分散液 8 の調製)

| | | |
|--------------|---------|----|
| ・スチレン | 70 質量部 | |
| ・メチルメタアクリレート | 10 質量部 | |
| ・n ブチルアクリレート | 20 質量部 | |
| ・アクリル酸 | 2 質量部 | |
| ・ジビニルベンゼン | 1.1 質量部 | 40 |
| ・四臭化炭素 | 0.7 質量部 | |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤 1.5 質量部をイオン交換水 150 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 1.8 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 60 になるまでオイルバスで加熱し、60 のまま 5 時間乳化重合を継続し、平均粒径が 0.44 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液 8 を調製した。

【0213】

(樹脂微粒子分散液 9 の調製)

50

| | |
|------------------|----------|
| ・スチレン | 73 質量部 |
| ・n プチルアクリレート | 22 質量部 |
| ・ジビニルベンゼン | 2.25 質量部 |
| ・アクリル酸 | 4 質量部 |
| ・ヘキサンジオールジアクリレート | 0.05 質量部 |
| ・四臭化炭素 | 1.7 質量部 |

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤 2.2 質量部をイオン交換水 150 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 2.5 質量部および過酸化水素 0.5 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 73 になるまでオイルバスで加熱し、73 のまま 5 時間乳化重合を継続し、平均粒径が 0.28 μm である樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液 9 を調製した。 10

【0214】

(着色剤微粒子分散液の調製)

| | |
|-----------------------|--------|
| ・C.I. ピグメントブルー 15 : 3 | 25 質量部 |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2 質量部 |

(第一工業製薬(株) 製: ネオゲン SC)

| | |
|---------|--------|
| ・イオン交換水 | 78 質量部 |
|---------|--------|

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液 1 における粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の平均粒径は、0.2 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。 20

【0215】

(帯電制御微粒子分散液の調整)

| | |
|-------------------------|--------|
| ・ジ - アルキル - サリチル酸の金属化合物 | 20 質量部 |
|-------------------------|--------|

(帯電制御剤、ボントロン E - 84、オリエント化学工業社製)

| | |
|-------------|-------|
| ・アニオン性界面活性剤 | 2 質量部 |
|-------------|-------|

(第一工業製薬(株) 製: ネオゲン SC)

| | |
|---------|--------|
| ・イオン交換水 | 78 質量部 |
|---------|--------|

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この帯電制御微粒子分散液 1 における粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれる帯電制御粒子の平均粒径は、0.2 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。 30

【0216】

(トナー製造例 1)

| | |
|--------------|---------|
| ・樹脂微粒子分散液 1 | 360 質量部 |
| ・着色剤微粒子分散液 1 | 40 質量部 |
| ・離型剤微粒子分散液 1 | 70 質量部 |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7 質量部 |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2 質量部 |

(第一工業製薬(株) 製: ネオゲン SC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積 1 リットル) フラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液 1 とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として 0.6 質量部、滴下した。 40

【0217】

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50 にて 1 時間、さらに 55 にて 1 時間保持した。

【0218】

10

20

30

40

50

所定時間終了後、帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.6質量部）を添加してから60にて1時間、90にて30分保持した。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。

【0219】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子1を得た。このトナー粒子1, 000質量部に対し、BET比表面積の値が50(m^2/g)の疎水性シリカ0.7質量部を攪拌混合してトナー1を得た。トナー1の物性については表1に示す。

【0220】

| | |
|---------------------|--------|
| (トナー製造例2) | 10 |
| ・樹脂微粒子分散液2 | 360質量部 |
| ・着色剤微粒子分散液1 | 40質量部 |
| ・離型剤微粒子分散液1 | 70質量部 |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 |
| (第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC) | |
| ・標準ポリスチレン粒子 | 20質量部 |

(数平均分子量30万、体積平均粒径3.1 μm)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液2、標準ポリスチレン粒子とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として0.6質量部、滴下した。

【0221】

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50にて1時間、さらに55にて1時間保持した。

【0222】

所定時間終了後、帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.6質量部）を添加してから60にて1時間、90にて30分保持した。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。

30

【0223】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子2を得た。このトナー粒子1, 000質量部に対し、BET比表面積の値が50(m^2/g)の疎水性シリカ0.7質量部を攪拌混合してトナー2を得た。トナー2の物性については表1に示す。

【0224】

| | |
|---|----|
| (トナー製造例3) | 40 |
| トナー製造例1の混合液調製時の樹脂微粒子分散液1を樹脂微粒子分散液3にしたこと以外は同様にしてトナー3を得た。トナー3の物性については表1に示す。 | |

【0225】

| | |
|---|----|
| (トナー製造例4) | 40 |
| トナー製造例1の混合液調製時の樹脂微粒子分散液1を樹脂微粒子分散液4にしたこと以外は同様にしてトナー4を得た。トナー4の物性については表1に示す。 | |

【0226】

| | |
|-------------|--------|
| (トナー製造例5) | 50 |
| ・樹脂微粒子分散液5 | 360質量部 |
| ・着色剤微粒子分散液 | 40質量部 |
| ・離型剤微粒子分散液3 | 108質量部 |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 |

(第一工業製薬(株) 製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液1とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として0.6質量部、滴下した。

【0227】

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50にて1時間、さらに55にて1時間保持した。

【0228】

所定時間終了後、帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.6質量部)を添加してから130にて30分保持した。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。

10

【0229】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子5を得た。このトナー粒子1,000質量部に対し、BET比表面積の値が220(m^2/g)の疎水性シリカ3.3質量部を攪拌混合してトナー5を得た。トナー5の物性については表1に示す。

【0230】

(トナー製造例6)

| | | |
|-------------|--------|----|
| ・樹脂微粒子分散液6 | 360質量部 | 20 |
| ・着色剤微粒子分散液1 | 40質量部 | |
| ・離型剤微粒子分散液1 | 108質量部 | |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 | |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 | |

(第一工業製薬(株) 製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液6とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液、帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として1.2質量部)を添加してから60にて1時間、90にて30分保持した。

30

【0231】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子6を得た。このトナー粒子1,000質量部に対し、BET比表面積の値が50(m^2/g)の疎水性シリカ0.7質量部を攪拌混合してトナー6を得た。トナー6の物性については表1に示す。

【0232】

(トナー製造例7)

| | | |
|-------------|--------|----|
| ・樹脂微粒子分散液7 | 360質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液1 | 40質量部 | |
| ・離型剤微粒子分散液2 | 70質量部 | 40 |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 | |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 | |

(第一工業製薬(株) 製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液6とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液、帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として1.2質量部)を添加してから60にて1時間、85にて30分保持した。

【0233】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥

50

を行い、トナー粒子7を得た。このトナー粒子1,000質量部に対し、BET比表面積の値が50(m²/g)の疎水性シリカ0.7質量部を攪拌混合してトナー7を得た。トナー7の物性については表1に示す。

【0234】

(トナー製造例8)

| | | |
|-------------|--------|----|
| ・樹脂微粒子分散液8 | 360質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液1 | 40質量部 | |
| ・離型剤微粒子分散液1 | 65質量部 | |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 | |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 | 10 |

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、パッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液6とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液(固体分として0.6質量部)を滴下した。その後攪拌しながら20分かけて51に昇温して1時間保持し、さらに6分かけて58に昇温して1時間保持した。帯電制御微粒子分散液、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液(固体分として0.6質量部)の順に添加し、10分かけて60に昇温して30分保持した。アニオン性界面活性剤2質量部を添加してから35分かけて95に昇温して3.5時間保持した。

20

【0235】

冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子8を得た。このトナー粒子1,000質量部に対し、BET比表面積の値が50(m²/g)の疎水性シリカ0.7質量部を攪拌混合してトナー8を得た。トナー8の物性については表1に示す。

【0236】

(トナー製造例9)

| | | |
|-------------|--------|----|
| ・樹脂微粒子分散液9 | 360質量部 | |
| ・着色剤微粒子分散液1 | 40質量部 | |
| ・離型剤微粒子分散液3 | 29質量部 | 30 |
| ・帯電制御粒子分散液 | 7質量部 | |
| ・アニオン性界面活性剤 | 2質量部 | |

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いること以外は、トナー製造例8と同様の方法でトナー9を得た。トナー9の物性については表1に示す。

【0237】

(トナー製造例10)

| | | |
|-------------------|-------|----|
| ・スチレン | 90質量部 | |
| ・ブチルアクリレート | 10質量部 | |
| ・n-ブチルメタクリレート | 5質量部 | 40 |
| ・C.I.ピグメントブルー15:3 | 5質量部 | |

上記化合物をディスパーサー(ヤマト科学製)を用い、3分間攪拌してモノマー混合物を調製した。次に、

| | |
|------------------|--------|
| ・ベンゾイルパーオキサイド | 0.2質量部 |
| ・ネオゲンSC(第一工業製薬製) | 0.2重量部 |

を添加した蒸留水500重量部中に上記モノマー混合物を入れ、20度でディスパーサー(4,000r.p.m.)を用いて3分間攪拌した。その後ディスパーサーをスリーワンモーターに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら60に加熱し、完全にモノマー混合物を重合させた。次に、水に分散した生成微粒子に10%食塩水0.05質量部を滴下し、100で3.5時間保持した。

50

【0238】

このトナーを pH が 8 以下になるまで水洗を繰り返しトナー粒子 10 を得た。このトナー粒子 1,000 質量部に対し、BET 比表面積の値が 30 (m^2 / g) の疎水性シリカ 0.1 質量部を攪拌混合してトナー 10 を得た。トナー 10 の物性については表 1 に示す。

【0239】

(画像評価)

得られたトナー 1 乃至トナー 10 を用い、以下の方法に従って画像評価を行った。

【0240】

画像形成装置としては市販のレーザプリンタ LBP-2510 (キヤノン製) を用い、低温低湿条件下 (15 ℃、10% RH) で A4 の CLC 用紙 (キヤノン製、80 g/m²) を用いて行った。10

【0241】

評価に用いるカートリッジはシアンカートリッジを用いた。すなわち、市販のシアンカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、本発明によるトナーを 180 g 充填して評価を行った。なお、マゼンタ、イエロー、ブラックの各ステーションにはそれぞれ製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたマゼンタ、イエロー、およびブラックカートリッジを挿入して評価を行った。

【0242】

評価画像としては、印刷方向に先端 7 cm までは 10 ポイントで文字を印字し (背景は白地)、先端 7 cm 以降は 15 % 浓度のハーフトーン画像を印字している画像を用いた。20

【0243】

ネガゴーストが発生する場合には、ハーフトーン部に文字画像が白く現れる。ネガゴースト画像を模式的に表した画像を図 1 に示す。

【0244】

上記評価画像を連続して 2000 枚印字し、その 1 枚目、10 枚目、50 枚目、100 枚目、2000 枚目を用いて画像評価を行った。

【0245】

ネガゴースト画像の評価方法としては、以下の評価基準で行った。

【0246】

- a : 肉眼でゴースト文字画像が確認できない
- b : 肉眼でゴースト文字画像が 1 ~ 2 個確認できる
- c : 肉眼でゴースト文字画像が 3 ~ 7 個確認できる
- d : 肉眼でゴースト文字画像が 8 個以上確認できる

30

なお、トナー 10 を用いて画像評価を行った際には、非画像形成部 (白ベタ部) にトナーの付着が著しいため、10 枚で画像評価を中止した。

【0247】

【表1】

| | 離型剤 | | 休積平均 粒径(μ m) | 形状係数 SF-1 | 平均 円形度 | BET値 (m ² /g) | GPC測定 | | | | DSCピー ク位置 (°C) |
|-------|---------------------|-------------|--------------------|--------------|-----------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|----------------------|
| | 種類 | 添加量 (部数) | | | | | emainピー ク分子量 (M _p) | L _a /L _b | S _a /S _b | H/T | |
| トナー1 | エステル ワックス (1) | 10 | 6.9 | 123 | 0.957 | 3.7 | 40000 | 1.2 | 1.1 | 10 | 70 |
| トナー2 | エステル ワックス (1) | 10 | 7.0 | 113 | 0.973 | 1.8 | 15000 | 1.1 | 2.0 | 27 | 71 |
| トナー3 | エステル ワックス (1) | 10 | 5.8 | 133 | 0.953 | 3.8 | 44000 | 1.4 | 1.5 | 8 | 70 |
| トナー4 | エステル ワックス (1) | 10 | 8.0 | 121 | 0.971 | 3.3 | 40000 | 2.6 | 2.4 | 4 | 70 |
| トナー5 | ポリプロ ピレン ワックス | 15 | 6.4 | 133 | 0.959 | 6.8 | 8000 | 1.1 | 1.1 | 0.6 | 128 |
| トナー6 | エステル ワックス (1) | 15 | 7.8 | 138 | 0.953 | 3.9 | 52000 | 1.2 | 1.1 | 5 | 68 |
| トナー7 | エステル ワックス (2) | 10 | 5.8 | 131 | 0.970 | 2.9 | 22000 | 0.9 | 0.7 | 3 | 68 |
| トナー8 | エステル ワックス (1) | 9 | 7.2 | 124 | 0.974 | 2.9 | 47500 | 1.0 | 0.7 | 14 | 70 |
| トナー9 | ポリプロ ピレン ワックス | 4 | 8.2 | 133 | 0.951 | 2.5 | 4500 | 0.8 | 0.9 | 21 | 128 |
| トナー10 | なし | 0 | 11.5 | 105 | 0.992 | 1.3 | 44000 | 0.9 | 0.8 | 8 | ピークな し |

※表中、エステルワックス(1)はベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル化合物を示し、エステルワックス(2)はステアリン酸ステアリルを示すエステル化合物を示す。

10

20

【0248】

【表2】

| 使用トナー | ネガゴースト画像評価結果 | | | | |
|------------|--------------|------|------|------------|------------|
| | 1枚目 | 10枚目 | 50枚目 | 1000 枚目 | 2000 枚目 |
| 実施例1 トナー1 | a | a | a | a | a |
| 実施例2 トナー2 | a | a | a | b | b |
| 実施例3 トナー3 | a | a | a | a | b |
| 実施例4 トナー4 | b | a | a | a | b |
| 実施例5 トナー5 | b | b | a | a | b |
| 比較例1 トナー6 | a | b | c | c | d |
| 比較例2 トナー7 | a | b | d | d | d |
| 比較例3 トナー8 | a | b | c | d | d |
| 比較例4 トナー9 | c | b | c | d | d |
| 比較例5 トナー10 | d | d | 評価中止 | | |

30

【図面の簡単な説明】

【0249】

【図1】ネガゴースト画像を模式的に表現した図である。

【図2】本発明の画像形成方法におけるトナー層規制部材の説明図である。

【図3】本発明の画像形成方法を実施する装置の一例の概略構成図である。

40

【図4】本発明の画像形成方法を実施する装置の他の例の概略構成図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施する装置の他の例の概略構成図である。

【図6】本発明の画像形成方法を実施する装置の他の例の概略構成図である。

【図7】本発明の画像形成方法を実施する装置の他の例の概略構成図である。

【図8】本発明の画像形成方法を実施する装置の他の例の概略構成図である。

【図9】本発明のL_a、L_bおよびS_a、S_bを模式的に示したGPCチャートである。

【符号の説明】

【0250】

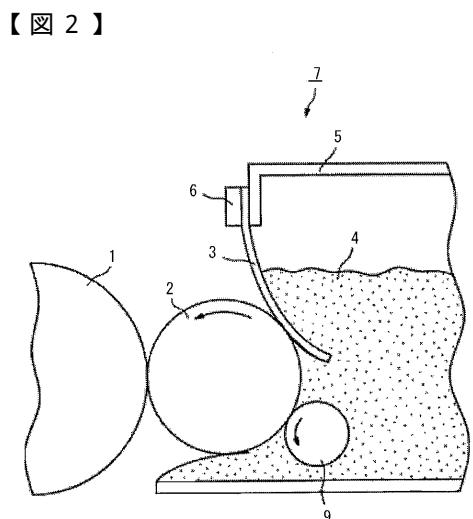
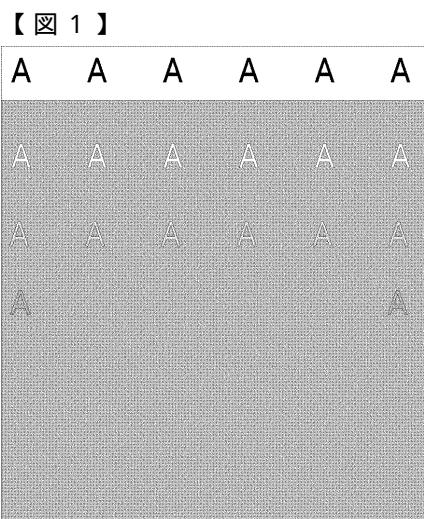
1、1a～1d 感光体ドラム

2 現像スリーブ

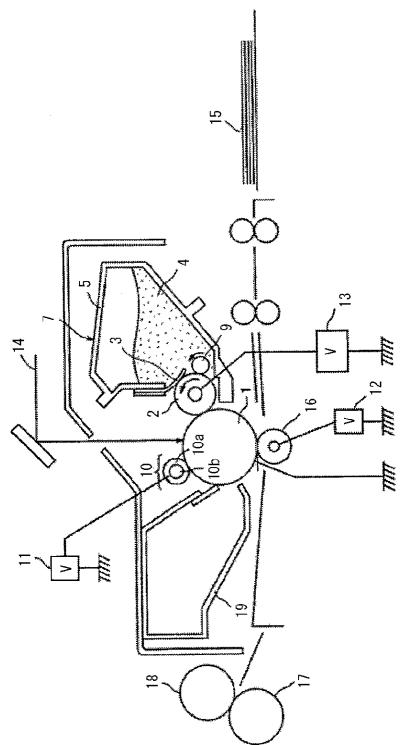
50

| | | |
|-------------|-------------------|----|
| 3 | 弹性規制ブレード | |
| 4 | トナー | |
| 5 | トナー容器 | |
| 6 | 押え板金 | |
| 7、 | 7 a ~ 7 d 現像装置 | |
| 9 | 塗布ローラ | |
| 10 | 帯電ローラ | |
| 10 a | 導電性弹性層 | |
| 10 b | 芯金 | |
| 11 ~ 13 | バイアス電源 | 10 |
| 14 | 露光 | |
| 15 | 転写材 | |
| 16 | 転写部材 | |
| 17 | 加圧ローラ | |
| 18 | 加熱ローラ | |
| 19、 | 19 a ~ 19 d クリーナー | |
| 21 | 光源装置 | |
| 22 | レーザー光 | |
| 23 | 定着装置 | |
| 24、 | 5 1 現像ユニット | 20 |
| 25 | 中間転写ドラム | |
| 25 a | 導電性支持体 | |
| 25 b | 弹性層 | |
| 26 | バイアス電源 | |
| 27 | 転写材トレイ | |
| 28 | 二次転写装置 | |
| 30 | 中間転写ベルト | |
| 31 | ローラ | |
| 32 | 一次転写ローラ | |
| 33 a | 二次転写対向ローラ | 30 |
| 33 b | 二次転写ローラ | |
| 34 ~ 36 | バイアス電源 | |
| 39 | クリーニング用帯電部材 | |
| 41 a ~ 41 d | 画像形成部 | |
| 42 a ~ 42 d | 潜像形成手段 | |
| 43 a ~ 43 d | 転写用放電部 | |
| 44、 | 44 a ~ 44 d 一次帯電部 | |
| 45 | 除電器 | |
| 46 | 搬送ベルト | |
| 48 | 吸着帯電器 | 40 |
| 49 a ~ 49 d | 分離除電放電部 | |
| 50 | 排出口 | |
| 60 | 転写ドラム | |
| 61 | グリッパー | |
| 62 | 転写帯電器 | |
| 63 a、 | 63 b 分離帯電器 | |
| 64 | 分離ガイド | |
| 71 a | 感光層 | |
| 71 b | 光導電絶縁物質層 | |
| 72 | クリーニング手段 | 50 |

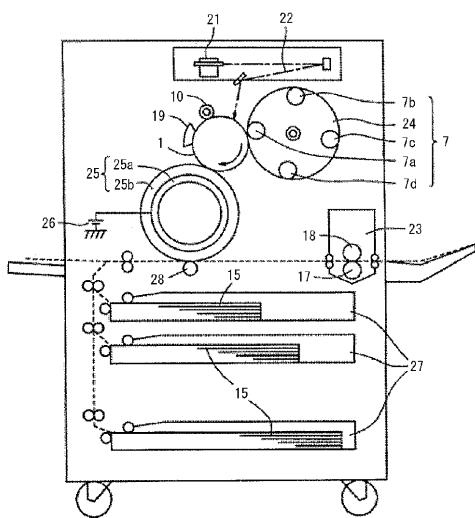
- 7 3 転写ベルト
 7 4 バイアスローラ
 7 4 a 芯金
 7 4 b 導電性弾性層
 7 5 テンションローラ
 7 6 バイアス電源



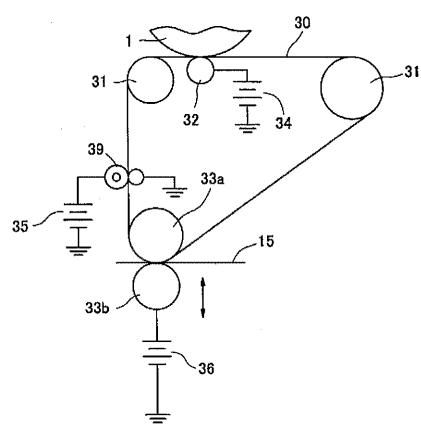
【図3】



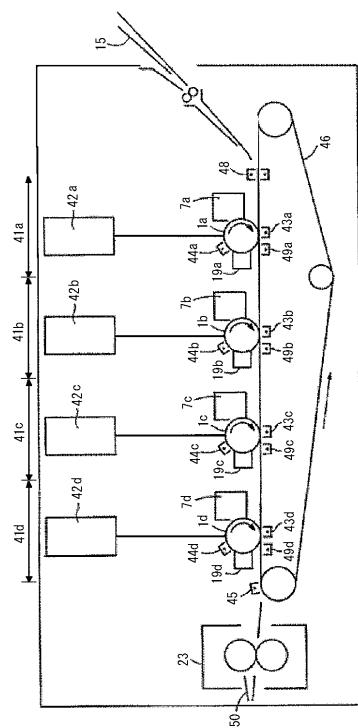
【 四 4 】



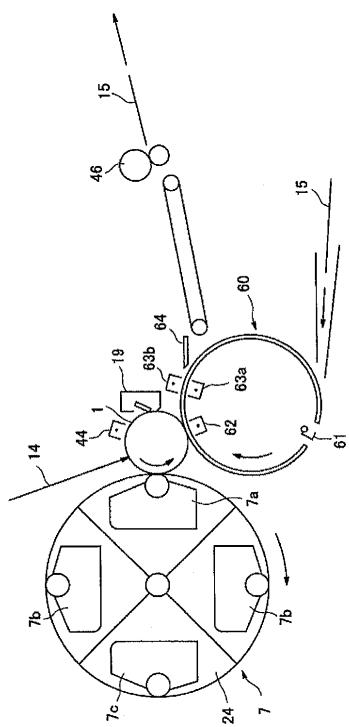
【図5】



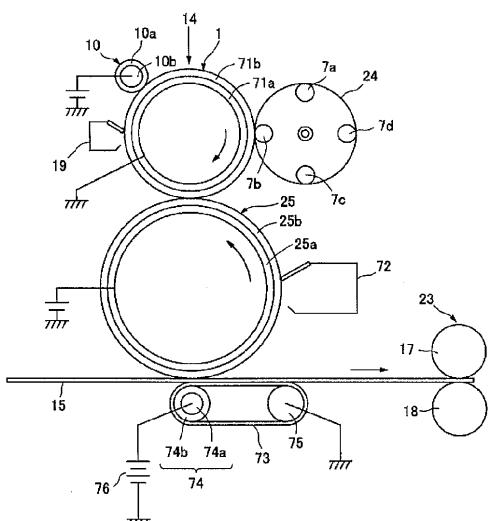
【図6】



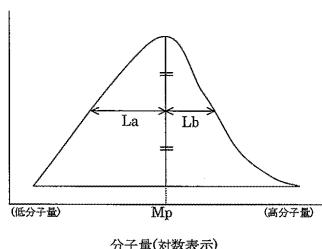
【図7】



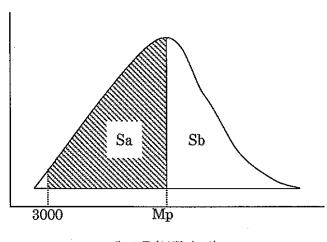
【図8】



【図9】



分子量(対数表示)



分子量(対数表示)

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 康弘
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2001-134017(JP,A)
特開2003-241417(JP,A)
特開2002-287400(JP,A)
特開2003-207932(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087
G 03 G 9 / 097
G 03 G 15 / 08