

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4235350号  
(P4235350)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G03G 9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G 9/08	3 7 4
<b>G03G 9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G 9/08	3 7 5
<b>G03G 15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G 9/08	3 6 5
		GO 3 G 9/08	3 7 2
		GO 3 G 9/08	3 2 5

請求項の数 55 (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-234091 (P2000-234091)

(22) 出願日

平成12年8月2日(2000.8.2)

(65) 公開番号

特開2001-318487 (P2001-318487A)

(43) 公開日

平成13年11月16日(2001.11.16)

審査請求日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218643

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999.8.2)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218644

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999.8.2)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218659

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999.8.2)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(72) 発明者 伊藤 雅教

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 野沢 圭太

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 鈴木 喜予和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー、トナーの製造方法、画像形成方法及び画像形成装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子、及び該トナー粒子と混合されている [1] 平均一次粒径が 80 ~ 800 nm であり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子 (1)、[2] 平均一次粒径が 80 nm 未満のシリカ以外の無機微粒子 (2)、及び、[3] 平均一次粒径が 30 nm 未満のシリカ微粒子を有し、

該無機微粒子 (1) は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子 (2) は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とするトナー。

## 【請求項2】

該無機微粒子 (1) は、100 ~ 500 nm の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

## 【請求項3】

該無機微粒子 (1) は、絶対値で 10 mC / kg 以下の帶電量を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

## 【請求項4】

該無機微粒子 (1) は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 5】

該無機微粒子(2)は、70nm以下の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 6】

該無機微粒子(2)は、25~70nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 7】

該無機微粒子(2)は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。 10

## 【請求項 8】

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 9】

該無機微粒子(1)は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された酸化チタン微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 10】

該無機微粒子(1)は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された酸化チタン微粒子及び未処理の酸化アルミニウム微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。 20

## 【請求項 11】

該トナーは、トナー粒子の質量基準で、該無機微粒子(1)を0.05~5質量%、該無機微粒子(2)を0.01~1.0質量%及び該シリカ微粒子を0.2~5.0質量%有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 12】

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及び該シリカ微粒子のトナー中の含有質量割合は、下記条件：

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及び該シリカ微粒子 =

1 : (0.01~1) : (0.1~6)

を満足することを特徴とする請求項11に記載のトナー。 30

## 【請求項 13】

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及び該シリカ微粒子のトナー中の含有質量割合は、下記条件：

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及び該シリカ微粒子 =

1 : (0.02~0.9) : (0.2~5.6)

を満足することを特徴とする請求項11に記載のトナー。

## 【請求項 14】

該シリカ微粒子は、シランカップリング剤及び/又はシリコーンオイルで処理されていることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。 40

## 【請求項 15】

該トナーは、4~8μmの重量平均粒径を有し、且つ、4μm以下のトナー粒子を3~20個数%有していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 16】

該トナーの示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60~90 の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークが存在することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 17】

該吸熱ピークの半値幅が10 以下であることを特徴とする請求項16に記載のトナー。 50

## 【請求項 18】

該吸熱ピークの半値幅が 6 以下であることを特徴とする請求項 1\_6 に記載のトナー。

## 【請求項 19】

該トナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60 ~ 90 の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークを有するワックスを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 1\_8 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 20】

該トナーは、該ワックスを 0.3 ~ 30 質量 % 含有していることを特徴とする請求項 1\_9 に記載のトナー。

## 【請求項 21】

該トナーは、結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 2\_0 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 22】

該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 測定での分子量分布において、ピーク分子量が分子量 15000 ~ 30000 の領域に存在することを特徴とする請求項 1 乃至 2\_1 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 23】

該トナーは、10 mg KOH / g 以下の酸価を有することを特徴とする請求項 1 乃至 2\_2 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 24】

該トナーは、40 ~ 80 mC / kg の帶電量の絶対値を有することを特徴とする請求項 1 乃至 2\_3 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 25】

該トナーは、100 ~ 170 の形状係数 SF - 1 、及び 100 ~ 140 の形状係数 SF - 2 を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 2\_4 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 26】

該トナーは、100 ~ 120 の形状係数 SF - 1 、及び 100 ~ 115 の形状係数 SF - 2 を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 2\_4 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 27】

該トナー粒子は、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒及び重合する工程を経て製造されることを特徴とする請求項 1 乃至 2\_6 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 28】

該トナーは、該着色剤として染料及び / 又は顔料を含有する非磁性トナー粒子を有する非磁性トナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 2\_7 のいずれかに記載のトナー。

## 【請求項 29】

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子 ( 1 ) とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程 ; 及び得られた該トナー前駆体と、無機微粒子 ( 2 ) 及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程を有するトナーの製造方法において、

該無機微粒子 ( 1 ) は、平均一次粒径が 80 ~ 800 nm であり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニアからなるグループから選択される金属の酸化物であり、

該無機微粒子 ( 1 ) は、未処理の無機微粒子を含み、

該無機微粒子 ( 2 ) は、平均一次粒径が 80 nm 未満のシリカ以外の無機微粒子であり、

該シリカ微粒子は、平均一次粒径が 30 nm 未満であり、

該無機微粒子 ( 2 ) は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

## 【請求項 30】

該トナーは、請求項 2 乃至 2\_8 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求

10

20

30

40

50

項2 9に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3 1】

該第一混合分散工程において、<1>該トナー粒子と、<2>該無機微粒子(1)と、<3>X線回折において、測定角2°が6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散してトナー前駆体を得ることを特徴とする請求項2 9又は3 0に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3 2】

(I) 供給ローラーによりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程；

10

(II) 潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程；

(III) 該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；

(IV) 現像画像を転写材に転写する工程；及び

(V) 転写された現像画像を定着する工程を有する画像形成方法において、

該非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている[1]平均一次粒径が80~800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、[2]平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、[3]平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有し、

20

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含む

ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3 3】

該トナー担持体の回転周速は、100~800mm/secであることを特徴とする請求項3 2に記載の画像形成方法。

【請求項 3 4】

該トナー担持体の回転周速は、200~700mm/secであることを特徴とする請求項3 2に記載の画像形成方法。

30

【請求項 3 5】

該トナー塗布ブレードは、トナー担持体表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項3 2乃至3 4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 6】

該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショア-D硬度25乃至65度のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項3 2乃至3 5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 7】

該潜像担持体は、有機光導電体、アモルファスシリコン、セレン又は酸化亜鉛による感光層を有していることを特徴とする請求項3 2乃至3 6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 8】

該現像工程において、トナー担持体に現像バイアスを印加して現像を行なうことを特徴とする請求項3 2乃至3 7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 9】

該現像工程において、トナー担持体に交流バイアス又はパルスバイアスを有する現像バイアスを印加して現像を行なうことを特徴とする請求項3 2乃至3 8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 4 0】

40

50

該非磁性トナーは、請求項2乃至2\_8のいずれかのトナーであることを特徴とする請求項3\_2乃至3\_9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】

(I) 静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、及び該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(II) 前記各画像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている[1]平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、[2]平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、[3]平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有し、

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項42】

該複数の画像形成ユニットは、列設されていることを特徴とする請求項4\_1に記載の画像形成装置。

【請求項43】

該複数の画像形成ユニットは、列設されており、該画像形成装置は、各画像形成ユニット間に該転写材を順次搬送させるための搬送手段をさらに有していることを特徴とする請求項4\_1に記載の画像形成装置。

【請求項44】

該搬送手段は、搬送ベルトであることを特徴とする請求項4\_3に記載の画像形成装置。

【請求項45】

該画像形成装置は、該転写材上に順次転写された多重トナー画像を該転写材に定着するための定着手段をさらに有していることを特徴とする請求項4\_1乃至4\_4のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項46】

該非磁性トナーは、請求項2乃至2\_8のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項4\_1乃至4\_5のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項47】

(I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；

(II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(IV) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

(V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び(VI) 該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている[1]平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、[2]平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、[3]平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有し、

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とする画像形成装置。

10

20

30

40

50

## 【請求項 4 8】

該中間転写体は、ドラム状又はベルト状の中間転写体であることを特徴とする請求項4 7に記載の画像形成装置。

## 【請求項 4 9】

該複数の現像装置は、回転可能なロータリーユニットに設けられていることを特徴とする請求項4 7又は4 8に記載の画像形成装置。

## 【請求項 5 0】

該中間転写体は、該潜像担持体の表面に接触させて配置されることを特徴とする請求項4 7乃至4 9に記載の画像形成装置。

## 【請求項 5 1】

該画像形成装置は、該潜像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体上に一次転写するため、中間転写体に転写電流を付与するためのバイアス印加手段をさらに有していることを特徴とする請求項5 0に記載の画像形成装置。

## 【請求項 5 2】

該画像形成装置は、該転写材上に一括転写された多重トナー画像を該転写材に定着するための定着手段をさらに有していることを特徴とする請求項4 7乃至5 1に記載の画像形成装置。

## 【請求項 5 3】

該非磁性トナーは、請求項2乃至2 8のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項4 7乃至5 2のいずれかに記載の画像形成装置。

## 【請求項 5 4】

- ( I ) 静電潜像を担持するための潜像担持体；
- ( I I ) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；
- ( I I I ) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；
- ( I V ) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び
- ( V ) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている [ 1 ] 平均一次粒径が 8 0 ~ 8 0 0 nm であり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子 ( 1 )、[ 2 ] 平均一次粒径が 8 0 nm 未満のシリカ以外の無機微粒子 ( 2 )、及び、[ 3 ] 平均一次粒径が 3 0 nm 未満のシリカ微粒子を有し、

該無機微粒子 ( 1 ) は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子 ( 2 ) は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項 5 5】

該非磁性トナーは、請求項2乃至2 8のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項5 4に記載の画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。詳しくは本発明は予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置に関する。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報に記載されている如く多数の方法が知られ

10

20

30

40

50

ている。一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し最終画像を得るものである。感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

#### 【0003】

近年このような複写装置は、単なる一般的なオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機だけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパソコンルコピーという分野で使われ始めた。

#### 【0004】

そのため複写装置、プリンター等は、小型、軽量、高速化及び低消費電力といったスペックが追求されており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。

#### 【0005】

例えば静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分現像方法と、磁性トナーのみを用いる磁性一成分現像方法とが一般的に知られている。

#### 【0006】

二成分現像方法はキャリアを用いる点、及び、トナーとキャリアの混合比を調節するいわゆるA T R機構が必要な点から考えると小型化、軽量化といった要求に矛盾する。

#### 【0007】

磁性一成分現像方法は磁性トナーを用いるという点から、カラートナーへの対応が難しいという欠点を有している。

#### 【0008】

これに対し、特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報及び特開昭63-271371号公報に示される非磁性一成分現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。非磁性一成分現像方法においては、トナー担持体上にブレードの如き層厚規制手段により、トナーをコートする。トナーはブレードあるいはトナー担持体表面との摩擦により帶電するが、コート層が厚くなると、充分に帶電できないトナーが存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、トナーは薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力でトナー担持体上に圧接されなければならず、このときトナーが受ける力は、二成分系現像方法や磁性トナーを用いた一成分系現像方法においてトナーが受ける力より大きい。このため、トナーの劣化が起きやすく、カブリや濃度低下といった画像劣化が発生する。

#### 【0009】

トナーの劣化に伴う問題として、多数枚印刷時に発生するトナーのボタ落ちがある。多数枚印刷時に、現像装置内でトナーが凝集し、画像上にドット状に現れる現象である。

#### 【0010】

装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの劣化が生じやすくなり、トナーの劣化に伴う上記問題が、より顕著に現れてしまう。

#### 【0011】

その一方ではさまざまな過酷な環境で使用されるケースが増えている。過酷な環境で起こる問題点の幾つかとして下記の様なものがある。

#### 【0012】

その一つとして、近年は世界各国でこれら電子写真複写機やプリンター、ファクシミリが使用されるようになり、それぞれの環境で高画質を維持するとともに、それぞれの国で使用されている様々な記録材にも同様の高画質画像を求める声が高まっている。

#### 【0013】

別の点としては、カブリ現象がある。

#### 【0014】

カラー画像を得るために複数の色のトナーにより形成された画像を重ねてカラー画像を形成するが、その際にカブリがあると他の色の画像部分に混色し画像の品位を低下させ

10

20

30

40

50

る原因となる。このカブリ現象は、オフィスなどの低湿環境下でカラー印字比率の非常に低い画像を多く出力する場合に特に問題となる。

【0015】

さらに別の点としては、低温低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナーの融着がある。潜像保持体上に融着したトナーの影響により、画像上に点状の欠陥として現れる現象である。特に、カラー印字比率の高い画像の印刷時に発生する現象である。

【0016】

さらにまた、別の点としては、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象がある。トナーが現像され難くなることにより画像が荒れたようになる現象である。写真画像等のハーフトーン部分の画像品位を下げる原因になる。

10

【0017】

さらにまた、別の点として高温に曝された際のトナーのボタ落ち現象がある。トナーが保管時に高温に曝されることで、使用開始時に凝集したトナーが画像上にドット状に顯れる現象である。カラープリンターの普及に伴い、使用環境及びトナーの保管環境も多様化し、従来よりも過酷な高温環境下でもこのような現象の起こらないトナーが求められている。

【0018】

装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの帯電性が十分に得られにくくなることにより、上記問題がより顯著に現れる。

【0019】

近年電子写真方式を用いた複写機、プリンター等で出力した画像の画質に対しての要求は従来よりさらに高くなっている。特にカラー複写機／プリンターでは、その画質に対する要求は高い。また、カラー複写機／プリンターはそのネットワーク化や低価格化などによる広範な普及が進むに伴い、これまでの写真・グラフィックなどのカラー印字比率の高い画像の出力が多いプロユースから、カラー印字比率の低い画像の出力も多いオフィスユースへと使用用途が多様化するにつれて、より多様な要求に応えることが求められるようになってきている。従来以上の性能が求められている点の幾つかとして下記の様なものがあげられる。

20

【0020】

上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

30

【0021】

別の点としては、再転写現象がある。先に述べたようにカラー画像は複数の色の画像を中間転写体／紙等の転写材上に順次転写し重ねられていくが、先に転写材上に転写されたトナーが次の色の転写の際に潜像保持体上に戻ってしまう現象である。この現象が起こると、先に転写したトナーの色が薄くなり最終画像の色が変わってしまい、画像品位の低下の原因となる。

【0022】

装置の印刷速度を高速化した場合は、上記問題がより顯著に現れやすい傾向にある。

【0023】

これらの問題点に関しては様々な改良がなされている。例えば特開平11-143188号公報では、複数回の像形成において現像条件を変更することによって再転写を防止し、カブリを制御する方法が開示されている。また、特開平9-114126号公報においてはトナーの改良によってカブリや再転写を防止する方法が開示されている。

40

【0024】

しかしながら、これらの提案でも前記の多くの問題点や、近年の高画質に対する高い要求を全て満足することは困難であった。

【0025】

上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

【0026】

さらに、別の点として潜像保持体を帯電させる「帯電部材の汚染による画像不良」がある

50

。トナーに外添された高抵抗のシリカ微粒子／トナー粒子が帶電部材に付着し、潜像保持体への均一な帶電を阻害し、ハーフトーン画像等に筋状の画像ムラが発生する現象である。

【0027】

特開平10-48872号公報において、ある特定の平均粒径の無機微粒子を外添し、且つ、特定の温度範囲に示差熱分析吸熱ピークを有するトナーに関する提案がある。1回転写での再転写に関しては効果はあるが、複数回転写での再転写を含むその他の問題点については近年の高い要求をすべて満たすことはできない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】  
本発明は上記の従来技術の問題点を解決したトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0029】

本発明の目的は、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0030】

本発明の目的は、低湿環境下でハーフトーン画像の「がさつき」の発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

10

【0031】

本発明の目的は、高温環境下で保管されても、または、多数枚印刷時においても、トナーのボタ落ち現象の発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

20

【0032】

本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象のないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0033】

本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

30

【0034】

本発明の目的は、再転写現象のないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0035】

本発明の目的は、記録材の質や状態による画像品位の低下のない画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0036】

【課題を解決するための手段】  
本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子、及び該トナー粒子と混合されている[1]平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニアからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、[2]平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、[3]平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有し、

40

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とするトナーに関する。

【0037】

また、本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子

50

(1)とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程；及び得られた該トナー前駆体と、無機微粒子(2)及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程を有するトナーの製造方法において、

該無機微粒子(1)は、平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物であり、

該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、

該無機微粒子(2)は、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり

、該シリカ微粒子は、平均一次粒径が30nm未満であり、

該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とするトナーの製造方法に関する。

#### 【0038】

さらに、本発明は、(I)供給ローラーによりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程；

(II)潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程；

(III)該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；

(IV)現像画像を転写材に転写する工程；及び

(V)転写された現像画像を定着する工程を有する画像形成方法において、

該非磁性トナーとして上記構成のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

#### 【0039】

さらに、本発明は、(I)静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、及び該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(II)前記各画像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

#### 【0040】

また、本発明は、(I)静電潜像を担持するための潜像担持体；

(II)該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(III)一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(IV)該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

(V)前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び

(VI)該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

#### 【0041】

さらに、本発明は、(I)静電潜像を担持するための潜像担持体；

(II)該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(III)一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(IV)該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び

(V)前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

10

20

30

40

50

**【0042】****【発明の実施の形態】**

低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象は、低湿環境下で過剰に帯電したトナー粒子が潜像保持体上に静電気的に強く付着することが原因であると考えられる。本発明においては、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合することにより、この無機微粒子1がトナーの帯電をコントロールし、過剰な帯電を抑制し、潜像保持体への強固な付着を防止することができると共に、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2、及び、平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子が存在することにより、無機微粒子1によるトナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルに高まり、その結果低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象を解決することができる。

10

**【0043】**

さらに、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象に関しては、低温環境下で過剰に帯電したトナー粒子が、潜像保持体上の現像ポテンシャルを少量のトナーで埋めてしまい、適正な帯電量を有するトナーの現像を阻害し起こる現象ではないかと考えられる。本発明のトナーは、上記で説明したものと同じ理由により、過剰に帯電するトナーの発生を抑制することにより、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象を解決することができる。

20

**【0044】**

さらに、カブリ現象に関しては、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に現像してしまう現象であり、低湿環境下においては、過剰に帯電した一部のトナー粒子が、帯電付与部材である現像スリーブ／現像キャリア／トナー規制部材に強く付着し、新たに供給されたトナーの帯電を阻害し、カブリ現象が発生するものと考えられる。本発明のトナーは、先に説明したものと同じ理由により過剰に帯電するトナーの発生を抑制することにより解決することができる。

20

**【0045】**

高湿環境で発生するカブリについては、トナー表面に吸着した水分の影響でトナーの帯電が阻害されるためにカブリ現象が発生するものと考えられる。本発明のトナーは、無機微粒子1、無機微粒子2、及び、一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子がトナーへの帯電付与を促進することにより、カブリ現象を解決することができる。

30

**【0046】**

再転写現象に関しては、転写材上に一旦転写されたトナーに、次の色の転写の時に転写材を通して転写電流が注入され、適正な帯電量を有していなかったトナーの帯電を反転させ、帯電が反転したトナーが転写材から潜像保持体に戻ってしまう現象であると考えられる。本発明のトナーは、カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により適正な帯電量を付与できなかったトナーの発生が抑制されることにより、この問題を解決することができる。

**【0047】**

高温に曝された際のトナーのボタ落ち現象に関しては、高温環境下で保管されることによりトナー表面のシリカ等の流動付与剤が埋め込まれ、トナー表面が帯電し難い状態になり、それが原因でトナーの凝集が発生し、現像器の規制部材でほぐしきれずに潜像保持体に現像されて発生する現象であると考えられる。本発明のトナーは、カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により、帯電し難い状態になってしまったトナーに適正な帯電を付与し、トナーの凝集を防ぐことにより、この現象を解決することができる。

40

**【0048】**

帯電部材の汚染による画像不良に関しては、本発明のトナーは、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミ、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1、及び、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2が選択的に、帯電部材に付着し、帯電部材の汚染による画像不良の原因となるシリカ微粒子の付着を

50

防ぐことから、帯電部材の汚染による画像不良を防止することができる。

【0049】

さらに、低印字率画像の多数枚印刷時に発生するカブリ現象に関しては、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に付着してしまう現象であると考えられる。特に、低印字率画像の多数枚印刷時においては、多くのトナーが現像されずに繰り返し現像装置内を循環することになるため、トナーにかかる機械的ストレスが非常に大きくなってくる。従ってトナーが含有している微粒子のうち、比較的粒径の大きな粒子は、その機械的衝撃によりトナー粒子から徐々に脱離してしまう。脱離した粒子は、その帯電性・粒径・比重・付着性などの粒子物性がトナー粒子とは異なるため、画像形成の各プロセスにおいて、トナー粒子と異なる挙動をする。そのため、多数枚の印刷を行う過程でトナー中に存在する粒子の比率が変化してしまい、トナーの帯電性能が低下する。さらに、比較的粒径の小さな粒子はトナー粒子表面に徐々に埋没してしまうため、徐々にトナーの流動性が低下する。こうした微粒子の脱離や埋没によるトナーの帯電性や流動性の低下が原因となり、カブリ現象が発生するものと考えられる。特に、トナーの過剰な帯電が起こりやすい低湿環境下においては、よりひどいカブリ現象を生じやすい。本発明のトナーの製造方法においては、トナーの帯電をコントロールしている無機微粒子1のトナー帯電コントロール効果が、無機微粒子2及びシリカ微粒子が存在することにより向上し、さらに、無機微粒子1をトナー粒子に強く混合することにより、トナーの帯電コントロール効果が従来得られなかつたレベルにまで相乗的に向上し、繰り返しトナーに機械的衝撃が加わる使用環境においても、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、カブリを抑制することができる。10

【0050】

そして、以上のような知見から、本発明のトナーの製造方法においては、第一混合分散工程（工程A）と第二混合分散工程（工程B）とにおいて、添加すべき微粒子を規定しているのである。

【0051】

すなわち、本発明のトナーの製造方法においては、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子（1）とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程；及び

得られた該トナー前駆体と、無機微粒子（2）及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程；を有し。30

該無機微粒子（1）は、平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物であり、

該無機微粒子（2）は、平均一次粒径が30nm未満であることを特徴としている。

【0052】

以下、本発明の構成要件について、詳しく説明する。

【0053】

本発明では、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合する。無機微粒子1の平均一次粒径が80nm未満である場合は、トナーの帯電コントロールの効果及び、帯電部材の汚染による画像不良防止が得られない。無機微粒子1の平均一次粒径が800nmを超える場合は、潜像保持体表面に微小な傷をつけ易く、トナーの融着現象が悪化し、さらに、帯電コントロール効果も十分に得られない。40

【0054】

チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物は、白色でありカラー用のトナーに用いることができ、トナーの帯電コントロール効果が高く、潜像保持体表面に微小な傷をつけ難く、且つ帯電部材の汚染による画像不良防止効果が高い。

【0055】

チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物以外の無機微粒子では、色味、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけ易さの点で本発明の課題をすべて50

解決することができない。

【0056】

特に、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけにくさ、帯電部材の汚染による画像不良防止の点で、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることがより好ましい。

【0057】

無機微粒子1の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で100～500nmであることが好ましい。

【0058】

無機微粒子1の帯電量は、絶対値で10mC/kg以下であることが、トナーの帯電コントロール性がより高くなることから好ましい。無機微粒子1は、トナーの帯電コントロール効果及び帯電部材の汚染による画像不良防止の効果が、他のものに比べて特に高いものである。

【0059】

無機微粒子1は、表面がカップリング剤又はオイルの如き有機化合物により疎水化処理されたものを用いることができるが、未処理の親水性の無機微粒子である方が帯電量の絶対値が低くなることから好ましく用いられる。

【0060】

無機微粒子1は、2種以上のものを併用して用いても良い。

【0061】

無機微粒子1の添加量としては、トナー粒子に対し好ましくは0.05～5質量%、より好ましくは0.06～3質量%であることが好ましい。0.05質量%未満では、本発明の効果が得られ難く、5質量%を超えると、トナーの定着性が低下する。

【0062】

本発明では、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2をトナー粒子と混合する。平均一次粒径が80nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、帯電部材の汚染による画像不良の防止効果も得られない。

【0063】

無機微粒子2は、上記の効果をより高める理由で平均一次粒径が好ましくは70nm以下、より好ましくは25～70nmであることが好ましい。

【0064】

無機微粒子2としては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウムの如き酸化物粉体；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムの如き複合金属酸化物粉体；ホウ素、ケイ素、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、タンゲステンの如き炭化物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの如き炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の如き無機金属塩粉体を挙げることができる。

【0065】

それの中でも無機微粒子2は、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが好ましい。チタン、アルミニウムは、無機微粒子1の帯電コントロール効果を高める効果及び帯電部材の汚染による画像不良の防止効果が、他のものに比べて特に高い。

【0066】

無機微粒子2は、表面がカップリング剤、オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものを用いることが好ましい。

【0067】

無機微粒子2として、疎水化処理されたものと疎水化処理されていないものを併用して用いた場合は、低湿環境下において過剰に帯電したトナー粒子の発生を抑制する効果がより高く得られ好ましい。

【0068】

無機微粒子2は、2種以上のものを併用して用いても良い。

10

20

30

40

50

## 【0069】

無機微粒子2の添加量としては、トナー粒子に対し好ましくは0.01~1.0質量%、さらに好ましくは0.02~0.7質量%であることが良い。0.01質量%未満では、効果が得られ難く、1.0質量%を超えると、トナーの定着性が低下する。

## 【0070】

本発明では、さらに平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子をトナー粒子と混合する。平均一次粒径が30nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。シリカ微粒子の高い負帯電性が無機微粒子1の帯電コントロール効果を高めているものと考えている。

## 【0071】

シリカ微粒子の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で好ましくは20nm以下、より好ましくは8~20nmであることが好ましい。この場合には、より高い無機微粒子1の帯電コントロール効果が得られる。

## 【0072】

シリカ微粒子の添加量としては、トナー粒子に対し0.2~5.0質量%、さらには0.4~3.0質量%であることが好ましい。0.2質量%未満では、課題に対する改良の効果が得られ難く、5.0質量%を超える場合は、トナーの定着性が低下する。

## 【0073】

シリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。

## 【0074】

粒径の小さなオイル処理シリカ粒子の母体としては、表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

## 【0075】

また、乾式シリカにおいては製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

## 【0076】

本発明に用いられるシリカ微粒子は、予めシランカップリング剤及び/又はシリコーンオイルで処理することが好ましい。

## 【0077】

シランカップリング剤としては、下記一般式

## 【0078】

## 【化1】

R<sub>m</sub>SiY<sub>n</sub>

R: アルコキシ基又は塩素原子

m: 1~3の整数

Y: [アルキル基又は  
ビニル基, グリシドキシ基, メタクル基を含む炭化水素基]

n: 3~1の整数

で示されるもので、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をあげることができる。

## 【0079】

10

20

30

40

50

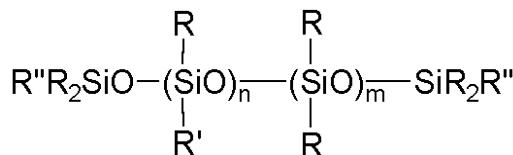
上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法の如き一般に知られた方法で処理することができる。

## 【0080】

シリコーンオイルは、一般に次の式で示されるものである。

## 【0081】

## 【化2】



10

R : C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>のアルキル基

R' : アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル又は変性フェニルから選ばれるシリコーンオイル変性基

R'' : C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>のアルキル基又はC<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>のアルコキシ基

## 【0082】

このようなシリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルがあげられる。

20

## 【0083】

シリコーンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカヘシリコーンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作製しても良い。

## 【0084】

本発明において、トナー粒子と混合されている無機微粒子(1)、無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー中の含有質量比率は、好ましくは下記条件：

30

無機微粒子(1) : 無機微粒子(2) : シリカ微粒子 = 1 : (0.01 ~ 1) : (0.1 ~ 6)

を満たしていることが良く、より好ましくは、下記条件：

無機微粒子(1) : 無機微粒子(2) : シリカ微粒子 = 1 : (0.02 ~ 0.9) : (0.2 ~ 5.6)

を満たしていることが良い。

## 【0085】

無機微粒子(1)に対する無機微粒子(2)の含有質量比率が、0.01未満の場合には、本発明の効果が得られ難くなり、1を超える場合には、無機微粒子(1)の帯電コントロール効果が十分に得られ難くなり、本発明の課題をすべて解決することが難しい。

40

## 【0086】

無機微粒子(1)に対するシリカ粒子の含有質量比率が、0.1未満の場合には、本発明の効果が得られ難くなり、6を超える場合には、無機微粒子(1)の帯電コントロール効果が十分に得られ難くなり、本発明の課題をすべて解決することが難しい。

## 【0087】

本発明では、トナーの重量平均粒径が4 ~ 8 μmで、4 μm以下のトナー粒子が3 ~ 20個数%であることが、より好ましい。

## 【0088】

トナーの重量平均粒径が4 μm未満である場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、ハーフトーン画像のガサツキ及び高温保管でのトナ

50

ーのボタ落ち等の問題が起こり易くなる。トナーの重量平均粒径が 8  $\mu\text{m}$  を超える場合は、再転写やカブリや帯電部材の汚染による画像不良が起こり易くなる。

【0089】

4  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 3 個数 % 未満である場合は、高湿環境下での微小ドットの再現性が低くなり易い。4  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 20 個数 % を超える場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着やハーフトーン画像のガサツキ、帯電部材の汚染による画像不良等の問題が起こり易くなる。

【0090】

無機微粉体 1、2 及びシリカ微粒子をトナー粒子と混合する方法としては、トナー粒子と無機微粉体 1、2 及びシリカ微粒子をヘンシェルミキサーの如き混合器で攪拌混合することにより達成できる。

10

【0091】

上述した本発明のトナーを製造するためのトナーの製造方法においては、平均一次粒径が 80 nm ~ 800 nm であるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子 1 をトナー粒子と混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と、平均一次粒径が 80 nm 未満であるシリカ以外の無機微粒子 2 及び平均一次粒径が 30 nm 未満であるシリカ微粒子とを混合分散することによってトナーを製造することが良い。

【0092】

上記の製造方法によれば、製造されたトナーは、従来得られなかった高いレベルの帯電コントロール効果を有する。

20

【0093】

本発明のトナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、吸熱ピークが 60 ~ 90 の範囲に少なくともひとつあるものが好ましい。60 ~ 90 に吸熱ピークを有するトナーは、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールが、より効果的に働き、より好ましい結果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止についてもより良好な結果が得られる。

【0094】

吸熱ピークが 60 ~ 90 の範囲になく 60 未満にあると、保存安定性が損われ、プロッキング等の問題が発生しやすい。吸熱ピークが 60 ~ 90 の範囲になく 90 を超える温度に吸熱ピークがあっても、さらなるトナーの帯電コントロール性が向上される効果が得られ難い。60 ~ 90 に吸熱ピークがあれば、90 を超える温度域にさらに吸熱ピークがあってもかまわない。

30

【0095】

本発明においては、示差熱分析での 60 ~ 90 の温度域の吸熱ピークの半値幅が好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 6 以下であるものが良い。半値幅が 10 を超えると、潜像保持体へのトナー融着、カブリ、高温放置でのトナーのボタ落ち及び帯電部材の汚染による画像不良等の防止効果がより高められない。

【0096】

示差熱分析における吸熱ピークを 60 ~ 90 に有する形態にする手段としては、トナー中に示差熱分析における吸熱ピークを 60 ~ 90 に有する化合物を内添させる方法が好ましい。

40

【0097】

示差熱分析における吸熱ピークを 60 ~ 90 にひとつ以上有する物質としては、ワックスが好ましく用いられる。

【0098】

ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィシャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然

50

ワックス及びそれらの誘導体、高級脂肪族アルコールのアルコールワックス；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸或いはその化合物；酸アミド及びその誘導体；エステル及びその誘導体；ケトン及びその誘導体；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物ワックス；及び動物ワックスが挙げられる。誘導体は酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

## 【0099】

本発明においては、示差熱分析における吸熱ピークを60～90 に有しているワックスが好ましく用いられる。

## 【0100】

トナー粒子のワックス含有量は、0.3～30 質量%が好ましく、より好ましくは0.5 10  
～20 質量%である。

## 【0101】

本発明に用いられる結着樹脂としては、以下のようなものが挙げられる。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の单重合体；スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テンペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

## 【0102】

本発明においては、上記の結着樹脂の中で、特にスチレン系ポリマーが含有されているスチレン系重合体又はスチレン系共重合体が好ましい。スチレン系ポリマーはそれ自身の主鎖の極性が低く、本発明の外添剤の構成によるトナーの帯電コントロールが、より効果的に働くため好ましく、また、帯電部材汚染による画像不良防止効果も高い。

## 【0103】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸、もしくはその置換体；アクリル酸、メタクリル酸、-エチルアクリル酸、クロトン酸の如きアクリル酸及びその-或いは-アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または酸無水物が挙げられ、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共に重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

## 【0104】

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

## 【0105】

本発明のトナーでは、T H F 可溶分のG P C 測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万であるものが好ましい。T H F 可溶分のG P C 測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万である場合は、低温低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生が抑制され、かつ高温高湿環境下でトナーの帯電阻害が抑制されるので、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールがより効果的に働き、より好ましい結果が得られる。ピーク分子量が1.5万未満である場合、トナーの帯電コントロール性の向上、帯電部材の汚染による画像不良防止効果の向上の効果が得られ難い。ピーク分子量が3万を超えると定着性が損なわれ易くなる。

## 【0106】

本発明のトナーは、酸価が好ましくは10m g KOH / g 以下、より好ましくは1～9m g KOH / g であることが良い。酸価が10m g KOH / g 以下である場合、低湿環境で過剰に帯電するトナーの発生が抑制され、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールがより効果的に働き、より好ましい結果が得られる。また、帯電部材の汚染による画像不良の防止効果も高い。

## 【0107】

本発明においては、トナーの帯電量の絶対値が好ましくは40～80m C / k g 、より好ましくは42～75m C / k g であるものが好ましい。トナーの帯電量の絶対値が40m C / k g 未満である場合は、再転写やカブリ、帯電部材の汚染による画像不良が生じ易くなる。トナーの帯電量の絶対値が80m C / k g を超える場合は、潜像保持体へのトナー融着、ハーフトーン画像のガサツキ、高温保管でのトナーのボタ落ちが発生し易くなる。

## 【0108】

本発明のトナーは、非磁性トナーである場合、特に効果的である。

## 【0109】

非磁性トナーは、電気抵抗が比較的に低い磁性粉を含有する磁性トナーに比べて、トナー母体として、低湿環境において過剰に帯電したトナーが発生し易い。そのために、本発明の外添剤構成による効果が、磁性トナーに比べて、非磁性トナーにおいてより顕著に現れる。さらに、非磁性トナーは、電気抵抗が高いため、帯電部材の汚染による画像不良も発生しやすい。そのため、本発明の効果が磁性トナーに比べて、非磁性トナーにおいて、より顕著にあらわれる。また、非磁性トナーは、カラーへの対応が容易である点でも好ましい。

## 【0110】

本発明のトナーでは、その形状係数S F - 1 の値が好ましくは100～170、より好ましくは100～120であることが良く、その形状係数S F - 2 の値が好ましくは100～140、より好ましくは100～115であることが良い。上記範囲にある形状は、比較的にトナー表面が滑らかな状態にあり、本発明の外添剤構成によるトナーの帯電コントロールがより効果的に働き、より高い効果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止についても高い効果が得られる。

## 【0111】

S F - 1 が170を超える場合、及び、S F - 2 が140を超える場合は、いずれもトナーの帯電コントロール性、及び、帯電部材の汚染による画像不良防止性をさらに高める効果が得られ難い。

## 【0112】

本発明において、工程Aにおいて、低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することが好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

## 【0113】

低結晶性または芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0114】

0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られ難く、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られ難い。

## 【0115】

金属錯化合物としては、金属錯体または金属錯塩が挙げられる。

## 【0116】

本発明において、芳香族化合物の金属錯化合物または金属塩としては公知のものが全て使用でき、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸系の金属化合物、モノアゾ金属化合物などが挙げられる。

## 【0117】

本発明において、工程Aにおいて、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することがより好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

10

## 【0118】

オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005~1.0質量部が好ましい。

## 【0119】

0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られ難く、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られ難い。

20

## 【0120】

さらには、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムである場合に特に好ましい。

## 【0121】

本発明において、「低結晶性または非晶性」とは、X線回折装置において図1に示すように、測定強度が10000cps (count per second) 以上であり、かつ半値半幅0.3degree以下であるピークを有さない状態であり、結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物の回折パターン(図2)とは明らかに異なる。一般的にX線回折測定において、結晶性物質はラググの回折条件により結晶面間隔に応じて固有の回折ピークが現れ、回折強度は結晶の状態、結晶化度に依存していることから、X線回折の測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない物質は、低結晶性または非晶性物質と考えることができる。実際の測定に際して測定角2が6degree未満の範囲ではダイレクトビームの影響が大きく、また、測定角2が大きくなると測定強度が小さくなることから、2が40degreeを超える範囲では測定強度が小さく、これらの範囲では結晶または非結晶の判断を行うことは好ましくない。

30

## 【0122】

本発明のX線回折の測定には、例えば、(株)マック・サイエンス製X線回折装置MXP18を用い、CuK線を用い次の条件により測定を行う。

40

- ・X線管球: Cu
- ・管電圧: 50kV
- ・管電流: 300mA
- ・スキャン方法: 2 / スキャン
- ・スキャン速度: 2deg. / min
- ・サンプリング間隔: 0.02deg.
- ・発散スリット: 0.50deg.
- ・受光スリット: 0.3mm

## 【0123】

本発明において、トナーは、必要に応じて荷電制御剤が添加されていても良い。

50

## 【0124】

トナーを負荷電性に制御する負荷電制御剤としては、下記物質がある。

## 【0125】

例えば有機金属錯体、キレート化合物の如き有機金属化合物が有効であり、具体的には、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類を用いることも可能である。

## 【0126】

また、正荷電性に制御する正荷電制御剤としては、下記物質がある。

10

## 【0127】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム・1・ヒドロキシ・4・ナフトスルfonyl酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タンゲステン酸、燐モリブデン酸、燐タンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物がある）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

20

## 【0128】

上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は、好ましくは4μm以下、さらに好ましくは3μm以下が良い。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.2～10質量部使用することが良い。

## 【0129】

更に本発明において、トナー粒子を重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、負荷電制御剤としては、サリチル酸の金属化合物、ナフト酸の金属化合物、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリーケスアレーンが利用できる。正荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が好ましく用いられる。これらの荷電制御剤は樹脂100質量部に対し0.5～10質量部が好ましい。

30

## 【0130】

本発明に係るトナーに用いられる着色剤に関し、黒色着色剤としては、カーボンブラック、マグネタイトの如き黒色着色剤の他に、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

## 【0131】

40

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

## 【0132】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、

50

81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202  
、206、220、221、254が特に好ましい。

【0133】

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

【0134】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0135】

本発明においてトナーに用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

【0136】

トナーの着色剤含有量は、結着樹脂100質量部に対し好ましくは1~20質量部であることが良い。

【0137】

黒色着色剤としてマグネタイトを用いた場合には、他の着色剤と異なり、結着樹脂100質量部に対し40~150質量部がトナーに含有されることが良い。

【0138】

本発明のトナー粒子の製造方法としては、トナーの構成材料をヘンシェルミキサー、ボールミル、V型ミキサー、他の混合器を用いた混合工程；熱ロールニーダー、エクストルーダーのごとき熱混練機を用いた混練工程；混練物を冷却固化後、ジェットミル等の粉碎機を用いた粉碎工程；粉碎物の分級工程を経て、製造される方法がある。

【0139】

別の方法としては、モノマー、着色剤等を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造される重合法がある。

【0140】

本発明のトナーは、その製造工程として、少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造される場合、特に好ましい。この製造方法で製造されたトナーは、その形状として、表面が滑らかな状態のものが得られ、本発明の外添剤構成によるトナーの帯電コントロールがより効果的に働き、本発明の課題に関してより高い効果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止の効果がより高い。

【0141】

この製造方法について、以下に、詳細に説明する。

【0142】

重合開始剤として例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0143】

該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20質量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0144】

重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0145】

10

20

30

40

50

架橋剤としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのようなジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

【 0 1 4 6 】

分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【 0 1 4 7 】

これら分散剤は、重合性单量体 100 質量部に対して 0.2 ~ 2.0 質量部を使用することが好ましい。

【 0 1 4 8 】

これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【 0 1 4 9 】

これら分散剤の微細化の為に、0.001 ~ 0.1 質量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが挙げられる。

【 0 1 5 0 】

本発明においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【 0 1 5 1 】

即ち、重合性单量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた单量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは单量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は 40 以上、一般的には 50 ~ 90 の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、現像剤定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性单量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常单量体系 100 質量部に対して水 300 ~ 3000 質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【 0 1 5 2 】

本発明において、重合法でトナーを製造する場合には、上述の結着樹脂を与える重合体单量体と共にポリエステル樹脂のような極性を有する樹脂（以下、「極性樹脂」と称す）を併用することができる。

【 0 1 5 3 】

上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 25 質量部使用するのが好

10

20

30

40

50

ましく、より好ましくは2～15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中の極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、いずれの場合も均一な帯電特性を得ることが困難になる。

【0154】

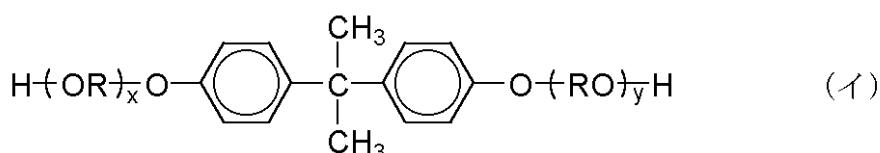
係る極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は、以下の通りである。

【0155】

ポリエステル系樹脂のアルコール成分単量体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記(イ)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ロ)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0156】

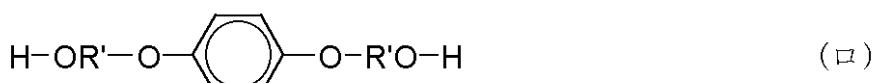
【化3】



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

10

20



(式中、R'は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH-又は-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)

30

【0157】

本発明においては、上記の如き極性樹脂に加えて、さらに他の重合体をトナーに含有させることができる。他の重合体としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタンが挙げられる。

【0158】

本発明において、トナー粒子と無機微粒子1を混合分散してトナー前駆体を得る工程Aの方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの装置を用い、トナー粒子と無機微粒子1とを攪拌・混合する方法を挙げることができる。

40

【0159】

本発明において、トナー前駆体と無機微粒子2、シリカ微粒子を混合分散する工程Bの方法としては、上記と同様の方法を挙げることができる。

【0160】

本発明のトナーに係る物性値の測定法は以下の通りである。

【0161】

樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更

50

に低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤（例えばクロロホルム）を加え十分洗浄を行った後、T H F（テトラヒドロフラン）に可溶した溶液をポア径が0.3 μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。

【0162】

酸価は以下のように求められる。基本操作は、J I S - K 0 0 7 0 に準ずる。

【0163】

(1) 試薬

(a) 溶剤；エチルエーテル - エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン - エチルアルコール混液(1+1または2+1)で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液；フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) N/10水酸化カリウム - エチルアルコール溶液；水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標定はJ I S - K 8 0 0 6（試薬の含量試験中滴定に関する基本事項）に準じて行う。

【0164】

(2) 操作

試料1~20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これをN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0165】

(3) 計算式

下記式によって酸価を算出する。

【0166】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A : 酸価 (mg KOH / g)

B : N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f : N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S : 試料 (g)

【0167】

粒度分布の測定方法について述べる。

【0168】

トナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）及びP C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター（NEC製）を接続し、粒度域を16分割したデータとして出力させた。

【0169】

電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、I S O T O N - 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。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置に

10

20

30

40

50

よりアパチャーとして 100 μm アパチャーを用いて、2 μm 以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径 D 4 (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) を求めた。

【0170】

微粒子の帯電量の測定方法について述べる。

【0171】

本発明の微粒子の帯電量の測定方法としては、温度：23℃、湿度：60%の環境下で、キャリアとして EFV200/300 (パウダーデック社製) を用い、キャリア 10.0 g と微粒子 0.2 g を容量が 50 ml のポリエチレン製の容器に入れ、手で 90 回振とうする。

【0172】

次いで、図 3 に示すような、底に 500 メッシュのスクリーン 63 のある金属製の測定容器 62 に前記混合物を約 1 g を入れ、金属製のフタ 64 をする。このときの測定容器 62 全体の質量を測り W1 (g) とする。次に吸引機 61 (測定容器 62 と接する部分は絶縁体) において、吸引口 67 から吸引し、風量調節弁 66 を調整して真空計 65 の圧力を 2450 Pa (250 mmAq) とする。この状態で 2 分間吸引を行い微粒子を吸引除去する。このときの電位計 69 の電位を V (ボルト) とする。ここで、68 はコンデンサーであり容量を C (mF) とする。吸引後の測定容器 62 全体の質量を測定しそれを W2 (g) とする。

微粒子の帯電量 T (mC/kg) は下記計算式より求める。

【0173】

帯電量 T (mC/kg) = C × V / (W1 - W2)

【0174】

本発明のトナーの帯電量の測定方法としては、トナーの量を 0.5 g とする以外は、上記と同じ方法で行う。

【0175】

形状係数を示す SF-1、SF-2 の測定方法について述べる。

【0176】

本発明において、形状係数を示す SF-1、SF-2 とは、例えば日立製作所製 F E - S E M (S-800) を用い、1000 倍に拡大した 2 μm 以上のトナー像を 100 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex III) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数 SF-1、SF-2 と定義する。

【0177】

【数2】

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

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

(式中、MX LNG は粒子の絶対最大長、PERI は粒子の周囲長、AREA は粒子の投影面積を示す。)

【0178】

形状係数 SF-1 は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数 SF-2 は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0179】

示差熱分析における吸熱ピークの測定方法について述べる。

【0180】

10

20

30

40

50

本発明に係わる示差熱分析における吸熱ピークは、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する。

【0181】

たとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。測定方法は、ASTM D 3418-82に準じて行う。

【0182】

本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度10 / min、温度0 ~ 200 の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0183】

吸熱ピーク温度とは、DSC曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ち、ピーク曲線の微分値が正から負にかわる際の0になる点を言う。

10

【0184】

無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定方法について述べる。

【0185】

本発明に係わる無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製S-4700)により10万倍に拡大した写真を撮影し、それぞれの粒子について500個以上の粒子について、定規、ノギスなどを用い写真上での水平方向を基準としてその粒径を測定する。必要に応じて、その写真をさらに拡大して測定を行う。

20

【0186】

測定されたそれぞれの粒子の個数平均を計算し、本発明の平均一次粒径を求める。

【0187】

また、無機微粒子1及び2が同じ組成のものである場合は、一次粒径に対する個数分布のグラフを作り、無機微粒子1及び2のそれぞれのピークの間の個数頻度の極小部分の粒径で、無機微粒子1と無機微粒子2の区別をし、それぞれの粒径領域での個数平均を計算する。

【0188】

微粒子の組成の判別は、上記FE-SEMのX線マイクロアナライザーで指定した特定の元素のみを検出することにより行う。

30

【0189】

ワックスの分子量分布の測定方法について述べる。

【0190】

本発明に係るワックスの分子量分布は、

**測定装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC)**

：GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム : GMH-HT 30 cm 2連 (東ソー社製)

温度 : 135°C

40

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0 ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4 ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0191】

次に本発明の画像形成方法について説明する。

50

## 【0192】

本発明の画像形成方法は、

- (I) 供給ローラーによりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程；
- (II) 潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程；
- (III) 該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；
- (IV) 現像画像を転写材に転写する工程；及び
- (V) 転写された現像画像を定着する工程；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

## 【0193】

本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を好ましくは100～800mm/sec、より好ましくは200～700mm/secとすることにより、トナーの帶電コントロール効果がより大きくなる。

## 【0194】

トナー担持体の回転周速が100mm/secより遅い場合、トナー担持体とトナー塗布ブレードとの相対的周速差が十分得られず、トナーの帶電コントロール効果が得られにくくなる。トナー担持体の回転周速が800mm/secより速い場合、トナーへの機械的ストレスが大きくなり、多数枚印刷時においてトナーの帶電コントロール効果が得られにくい。

## 【0195】

本発明の画像形成方法について図を参照しながら以下説明する。

## 【0196】

図4は、本発明の画像形成方法のプロセス概略図の一例である。図5は、本発明において好適に用いられる現像手段の概略図の一例である。

## 【0197】

102は潜像担持体101に所定圧力をもって接触させた帶電手段である帶電ローラーであり、金属芯102aに導電性ゴム層102bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層102cを設けてある。導電性ゴム層は、好ましくは0.5～10mm、より好ましくは1～5mmの厚さを有することが良い。表面層102cは、離型性被膜であり、離型性被膜を設けることは被帶電体である潜像担持体101と接触する部分へ導電性ゴム層102bからの軟化剤がしみ出さないようにするためである。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、残留トナーの感光体へのフィルミングによる帶電能力の低下を防止でき、帶電効率の低下が抑えられる。

## 【0198】

さらに、帶電ローラーに導電ゴム層を用いることで帶電ローラーと感光体との十分な接触を保つことができ帶電不良を起こすようなこともない。

## 【0199】

離型性被膜の厚さは好ましくは30μm以内、より好ましくは10～30μmが良い。離型性被膜の厚さの下限は被膜がハガレ、メクレがなければ良く5μmくらいと考えられる。

## 【0200】

離型性被膜には、ナイロン系樹脂PVDF(ポリフッ化ビニリデン)及びPVC(ポリ塩化ビニリデン)を用いることができる。潜像担持体101の感光層としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン或いはZnOが使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層102bの軟化剤が潜像担持体101の感光層に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

## 【0201】

10

20

30

40

50

導電性ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成することも好ましい形態の一つである。115はこの帯電ローラー102に電圧を印加するための電源部であり、所定の電圧を帯電ローラー102の芯金102aに供給する。

【0202】

103は転写手段としての転写用帯電器である。転写用帯電器には定電圧電源114から所定のバイアスが印加される。バイアス条件は、電流値が0.1~50μAであり、電圧値(絶対値)が500~4000Vであることが好ましい。

【0203】

電源部(電圧印加手段)115を有する帯電手段としての帯電ローラー102で、潜像担持体101のOPC感光体表面を帯電し、潜像形成手段105としての光像露光により露光を行ない静電荷潜像を形成する。静電荷潜像を現像するための現像手段は以下の構成を有している。104はトナー担持体であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る。トナー担持体はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズ等を吹きつけて均一に荒したもの、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。トナー110は現像手段109のホッパー116に貯蔵されており、供給ローラー113によってトナー担持体104上へ供給される。供給ローラー113はポリウレタンゴム製であり、トナー担持体104に対して、圧着し、かつ、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転しトナー供給とともに、トナー担持体104上の現像後のトナー110(未現像トナー)のはぎ取りも行っている。トナー担持体104上に供給されたトナー110はトナー塗布ブレード111によって均一かつ薄層に塗布され、かつ摩擦帶電され荷電が付与される。次いでこのトナー110を潜像担持体101に極めて近接(50~500μm)させ潜像担持体101上に形成された潜像画像を現像する。

【0204】

トナー塗布ブレード111上辺部側である基部は、トナー容器に固定保持され、下辺部側をトナー塗布ブレード111の弾性に抗してトナー担持体104の回転方向に対して逆方向にたわめ状態にして、ブレード外面側を適度の弾性押圧をもって当接させる。

【0205】

トナー塗布ブレード111は、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帶電系列の材質のものを用いることが好ましい。トナーが負帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド又はナイロンが好ましく、この中でも正極性に帯電し易いものが特に好ましい。トナーが正帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂(例えば、テフロン樹脂)又はポリイミド樹脂が好ましく、この中でも負極性に帯電し易いものが特に好ましい。さらに導電性ゴム又は導電性樹脂を使用しても良い。トナー担持体104に当接する部分が樹脂、ゴム等の成型体の場合はトナーの帯電性を調整するためにその中に、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0206】

ブレードに耐久性が要求される場合には、金属弹性体に樹脂、ゴムをトナー担持体104に当接する部分に当たるように貼り合わせるものが好ましい。

【0207】

本発明の画像形成方法において、負帯電性トナーを用いる場合には、トナー塗布ブレードを、トナー担持体表面にポリアミド含有ゴム層を有しているトナー塗布ブレードとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が大きくなる。

【0208】

さらに、本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアード硬度を25度乃至65度とすることにより、トナーの帯電コントロール効果がより大きくなる。

【0209】

10

20

30

40

50

本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度が25度未満、及び65度超の場合はいずれも、トナー塗布ブレードによるトナーの十分な帯電が得られにくくなり、帯電の不十分なトナーが増加し、カブリを生じやすくなる。

【0210】

上記の現像手段を用いて潜像担持体101上の静電荷潜像を現像する現像部において、トナー担持体104と潜像担持体101の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段としてのバイアス電源112から印加しても良い。バイアス条件としては、交流バイアスとして $V_{pp} = 1000 \sim 3000$  V,  $f = 1000 \sim 4500$  (Hz) であり、直流バイアスとして $|DC| = 200 \sim 500$  Vであり、感光体の一次帯電電位の絶対値 $|V_d|$ と直流バイアスの $|DC|$ との差 $|DC|$ との差 $|V_{back}| = 150 \sim 300$  Vであることが好ましい。トナー担持体104と潜像担持体101との最近接部および近傍において形成された現像部でのトナー110の転移に際し、潜像担持体101の静電荷像担持面の有する静電的力、および、交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によってトナー担持体104と潜像担持体101との間を往復運動しながらトナー110は潜像担持体101側に転移する。

【0211】

転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写用帯電器103により転写紙Pの背面(潜像担持体側と反対面)から電圧印加手段114によって帯電をすることにより、潜像担持体101の表面上の現像画像(トナー像)が転写紙P上へ静電転写される。潜像担持体101から分離された転写紙Pは、定着手段としての加熱加圧ローラ定着器107により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0212】

転写工程後の潜像担持体101に残留するトナー110は、クリーニングブレードを有するクリーニング器108で除去される。クリーニング工程後の潜像担持体101はイレース露光106により除電され、再度、帯電器102による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0213】

潜像担持体101の感光層としてはOPC感光ドラムに代えて静電記録用絶縁ドラムや-S<sub>e</sub>、CdS、ZnO<sub>2</sub>および-Siの如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムを現像条件に合わせて適宜選択使用することができる。

【0214】

図6及び図7は、本発明をフルカラーの画像形成方法に適用した場合のプロセス概略図の一例である。

【0215】

潜像担持体101に対抗し接触回転する帯電ローラー102により一次帯電して潜像担持体101上に表面電位を持たせ、露光手段105により静電潜像を形成する。静電潜像は現像器44, 45, 46及び47により現像されトナー像が形成される。該トナー像は一色ごとに中間転写体11上に多重転写され、多重トナー像が形成される。潜像担持体101から中間転写体50への転写は、電源49より中間転写体50の芯金の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー像の転写が行なわれる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラー帯電を利用しても良い。中間転写体50上の多重トナー像は転写バイアス印加電源52によりバイアス印加された転写用帯電部材51により転写材P上に一括転写される。転写用帯電部材はコロナ帯電器や転写ローラー、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。転写用帯電部材51としては、図6に示すようなローラー部材又は図7に示すようなベルト部材が用いられる。

【0216】

本発明の第1の形態の画像形成装置は、

- (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；
- (II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；
- (III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

10

20

30

40

50

( I V ) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

( V ) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び  
( V I ) 該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

**【 0 2 1 7 】**

以下、中間転写体を用いた第1の形態の画像形成装置について説明する。

**【 0 2 1 8 】**

図8は、中間転写体として中間転写ドラムを用いて、多重トナー像を記録材に一括転写する本発明の画像形成装置の概略図を示す。 10

**【 0 2 1 9 】**

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ー2を回転させながら接触させて、感光体ドラム表面を均一に一次帯電し、露光手段としての光源装置Lより発せられたレーザー光E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、回転可能なロータリーユニット4に設けられている第1の現像器としてブラック現像器4BK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、中間転写ドラムの導電性支持体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5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、ロータリーユニット4を回転して、第2の現像器としてのイエロー現像器4Y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5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の静電潜像をロータリーユニット4を回転して、第3の現像器としてのマゼンタ現像器4M中のマゼンタトナー及び第4の現像器としてシアン現像器4C中のシヤントナーにより、順次現像及び一次転写を行って、中間転写ドラム5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5上に一次転写された多重トナー像は、記録材Pを介して反対側に位置する第2の転写装置8からの転写バイアス電圧の作用により、記録材Pの上に静電的に一括に二次転写される。記録材P上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラー及び加圧ローラーを有する定着装置3により記録材P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で回収され、感光体ドラム1はクリーニングされる。 20

**【 0 2 2 0 】**

感光体ドラム1から中間転写ドラム5への一次転写は、第1の転写装置としての中間転写ドラム5の導電性支持体に、図示しない電源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。

**【 0 2 2 1 】**

中間転写ドラム5は、剛体である導電性支持体5aと、表面を覆う弾性層5bよりなる。 40

**【 0 2 2 2 】**

導電性支持体5a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。

**【 0 2 2 3 】**

弾性層5b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 50

ーン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂およびこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

【0224】

また、弾性層のさらに表面に、潤滑性、はっ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。

【0225】

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)の如きフッ素化合物、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の如き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。

10

【0226】

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が挙げられる。

【0227】

中間転写ドラム5上の多重トナー像は、第2の転写装置8により記録材P上に一括に二次転写されるが、転写手段8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ー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。

20

【0228】

定着装置3としては、加熱ローラー3aと加圧ローラー3bを有する熱ローラー定着装置に替えて、記録材P上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、記録材P上のトナー像を加熱し、記録材P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。

【0229】

図8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。

30

【0230】

次に本発明の第2の形態の画像形成装置として、転写材上に複数のトナー画像を順次転写する転写装置を有する画像形成装置について説明する。

【0231】

本発明の第2の画像形成装置は、

- (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；
- (II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；
- (III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；
- (IV) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び
- (V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置；を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

40

【0232】

図9は、転写ドラム上の記録材にトナー画像を順次転写して多重トナー像を形成する本発明の第2の形態の画像形成装置の概略図を示す。

【0233】

潜像担持体としての感光体ドラム31上に潜像形成手段である露光手段33で形成された静電潜像は、矢印の方向へ回転する回転現像ユニット32に取り付けられた現像手段としての現像器32-1中に第1の非磁性カラートナーを有する一成分系現像剤により可視化される。感光体ドラム31上のカラートナー画像は、グリッパー37によって転写ドラム

50

36上に保持されている転写材としての記録材Pに、転写帯電器38により転写される。

【0234】

転写帯電器38には、コロナ帯電器又は接触帯電器が利用され、転写帯電器38にコロナ帯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36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 $10^{12}$ ～ $10^{14}$ Ω・cmのシートが用いられる。

【0235】

次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器32-2が感光ドラム31に対向する。そして現像器32-2中の第2の非磁性カラートナーを有する一成分系現像剤により現像され、このカラートナー画像も前記と同一の転写材としての記録材P上に重ねて転写される。

【0236】

更に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36は転写材（記録材）を担持したまま所定回数だけ回転し所定色数のトナー画像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目<二色目<三色目<四色目の順に高めることが感光体ドラム31上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。

【0237】

転写電流を高くしすぎると、転写画像を乱すので好ましくない。

10

【0238】

多重転写された転写材Pは、分離帯電器39により転写ドラム36より分離され、シリコーンオイルを含浸しているウェッブを有する加熱加圧ローラー定着器40で定着され、定着時に加色混合されることにより、フルカラー画像となる。

【0239】

現像器にトナーを補給する装置の場合には、現像器32-1～32-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパーにより、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブルを経由して、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒に搬送され、各現像器に送られる。

【0240】

20

本発明の第3の形態の画像形成装置は、

(I) 静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、

該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(II) 前記各現像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0241】

以下、複数の画像形成ユニット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画像形成方法を実施し得る画像形成装置について図10をもとに説明する。

30

【0242】

ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成ユニット $28_a$ 、 $28_b$ 、 $28_c$ 、 $28_d$ が並設されており、各画像形成ユニットはそれぞれ専用の潜像担持体、いわゆる感光ドラム $19_a$ 、 $19_b$ 、 $19_c$ および $19_d$ を具備している。

【0243】

感光ドラム $19_a$ 乃至 $19_d$ はその外周側に潜像形成手段としての露光手段 $23_a$ 、 $23_b$ 、 $23_c$ および $23_d$ 、現像装置 $17_a$ 、 $17_b$ 、 $17_c$ および $17_d$ 、転写用放電装置 $24_a$ 、 $24_b$ 、 $24_c$ および $24_d$ 、ならびにクリーニング装置 $18_a$ 、 $18_b$ 、 $18_c$ および $18_d$ を具備している。

40

50

が配置されている。

【0244】

このような構成にて、先ず、第1画像形成ユニット28<sub>a</sub>の感光ドラム19<sub>a</sub>上に潜像形成手段23<sub>a</sub>によって原稿画像における、例えばイエロー成分色の静電潜像が形成される。この静電潜像は現像手段17<sub>a</sub>の非磁性イエロートナーを有する一成分系現像剤で可視画像とされ、転写装置24<sub>a</sub>にて、転写材としての記録材Pに転写される。

【0245】

上記のようにイエロートナー画像が記録材Pに転写されている間に、第2画像形成ユニット28<sub>b</sub>ではマゼンタ成分色の静電潜像が感光ドラム19<sub>b</sub>上に形成され、続いて現像装置17<sub>b</sub>の非磁性マゼンタトナーを有する一成分系現像剤で可視画像とされる。この可視画像(マゼンタトナー画像)は、上記の第1画像形成ユニット28<sub>a</sub>での転写が終了した転写材Pが転写装置24<sub>b</sub>に搬入されたときに、イエロートナー画像が転写されている転写材Pの所定位置に重ねて転写される。

10

【0246】

以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成ユニット28<sub>c</sub>、28<sub>d</sub>によってシアノ色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の記録材Pに、シアントナー画像及びブラックトナー画像を順次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、記録材Pは定着部22に搬送され、記録材P上の画像を定着する。これによつて記録材P上には多色画像(マルチカラー画像又はフルカラー画像)が得られるのである。転写が終了した各感光ドラム19<sub>a</sub>、19<sub>b</sub>、19<sub>c</sub>および19<sub>d</sub>はクリーニング装置18<sub>a</sub>、18<sub>b</sub>、18<sub>c</sub>および18<sub>d</sub>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。

20

【0247】

なお、上記画像形成装置では、転写材としての記録材Pの搬送のために、搬送ベルト25が用いられており、図10において、記録材Pは右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成ユニット28<sub>a</sub>、28<sub>b</sub>、28<sub>c</sub>および28<sub>d</sub>における各転写装置24<sub>a</sub>、24<sub>b</sub>、24<sub>c</sub>および24<sub>d</sub>を通過し、転写をうける。

30

【0248】

この画像形成方法において、記録材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用いた搬送ベルトおよ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。

【0249】

記録材Pが第4画像形成ユニット28<sub>d</sub>を通過すると、AC電圧が除電器20に加えられ、記録材Pは除電され、ベルト25から分離され、その後、定着器22に入り、画像定着され、排出口26から排出される。

【0250】

本発明においては、前記図10のように画像形成ユニットが列設されているものが好ましく、画像形成ユニットは列設されれば縦でも横でも構わない。

【0251】

本発明においては、図10の構成においては、転写材が記録材であり、トナー画像が潜像担持体から記録材に直接転写・定着されるものが、より好ましい。これは、本発明の画像形成装置の構成が転写材(記録材)やトナーの状態に左右されずに高画質を保つことが可能だからである。

40

【0252】

更に、本発明の画像形成装置の構成は、トナーの帯電が安定するために、トナー飛散が防止され、他の画像ユニットへの混入も無く、高画質も維持できるので、多色画像形成方法に好適である。

【0253】

【実施例】

50

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0254】

<実施例1>

イオン交換水700質量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450質量部を投入し、50に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10,000rpmにて搅拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液70質量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

(モノマー) スチレン

170質量部

10

n-ブチルアクリレート

30質量部

(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3

14質量部

(荷電制御剤) サリチル酸アルミニウム化合物

2質量部

(極性樹脂) 飽和ポリエステル

20質量部

(酸価10mgKOH/g, ピーク分子量；15,000)

(離型剤) ベヘニルベヘネート（融点：73℃）（ワックスA） 30質量部

(架橋剤) ジビニルベンゼン

0.5質量部

20

上記处方を50に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて9000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)5質量部を溶解し、重合性单量体組成物を調製した。

【0255】

前記水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入し、60, N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて8000rpmで搅拌し、重合性单量体組成物を造粒した。

【0256】

その後、パドル搅拌翼で搅拌しつつ、2時間で70に昇温し、4時間後、昇温速度40/Hr.で80に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減压下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させて、ろ過、水洗、乾燥、分級をして、シアントナー粒子(1)を得た。

30

【0257】

シアントナー粒子(1)100質量部に対して、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子(シリカ-A)：1質量部、平均一次粒径が4.5nmのイソブチルシランで表面処理されたルチル型酸化チタン微粒子(無機微粒子2-A)：0.15質量部、平均一次粒径が200nm、帯電量が-2.1mC/kgの未処理のルチル型酸化チタン微粒子(無機微粒子1-A)：0.8質量部をヘンシェルミキサーで混合し、本発明のトナーNo.1を得た。

【0258】

トナーNo.1の重量平均粒径は7.3μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo.1の示差熱分析での吸熱ピークは73にあり、その吸熱ピークの半值幅は3.2であった。トナーNo.1のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mgKOH/g、帯電量は-58mC/kgであった。トナーNo.1の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。トナーNo.1のSEM写真からシリカ微粒子及びチタン微粒子の個数基準の粒度分布を測定した結果から、シリカ微粒子は平均一次粒径8nmの1ピークの粒度分布を有し、酸化チタン微粒子は平均一次粒径が200nm及び45nmにそれぞれピークを有する粒度分布であることを確認した。

40

【0259】

このトナーNo.1を、図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いた画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLB-P-2160(キヤノン製)のロータリー

50

ユニットに設けられた第1のカラー現像器に適用し、評価を行った。なお、LBP-2160は、ロータリーユニットにイエロートナーを有するイエロー現像器、マゼンタトナーを有するマゼンタ現像器及びシアントナーを有するシアン現像器の3つのカラー現像器が設けられており、ブラックトナーを有するブラック現像器は、ロータリーユニットとは別に感光体の周囲に設けられているフルカラー画像形成装置である。

## 【0260】

低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のガサツキ、カブリ、帯電部材の汚染による画像不良については、15 / 5%RHの低温低湿環境において、4%印字率のライン画像を5000枚の連続プリントした後に評価した。

## 【0261】

潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

## 【0262】

ハーフトーン画像のガサツキについては、600dpiのドットサイズで、4ドット相当面積に対して1つのドットを打つハーフトーン画像で評価し、A, AB, B, Cの4段階で示した。

## 【0263】

ハーフトーン画像のガサツキの評価基準を以下に示す。

A : 画像上にガサツキなし

AB : 画像の端部に軽微なガサツキあり

B : 画像の端部にガサツキあり

C : 画像の全面にガサツキあり

## 【0264】

カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

## 【0265】

帯電部材の汚染による画像不良の評価は、ハーフトーン画像にあらわれた縦方向のすじの本数により評価した。

## 【0266】

再転写現像については、32.5 / 95%RHの高温高湿環境で4%印字率のライン画像を2000枚の連続プリントした後に評価した。現像順で1番先のカラーステーションに現像カートリッジを入れて、4色重ね（4回転写工程を行う）モードでプリントアウトした時のハーフトーン画像の反射濃度と、1色モード（1回の転写工程）でプリントアウトしたハーフトーン画像の反射濃度との差から評価した。

## 【0267】

トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50 の環境に1週間放置し、そのトナーを15 / 5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、A3サイズの画像上にあらわれたドットの数で評価した。

## 【0268】

評価結果を表4に示す。

## 【0269】

<比較例1>

実施例1で用いた無機微粒子1-Aを用いない以外は実施例1と同様にして比較トナーNO.1を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

## 【0270】

<比較例2>

実施例1で用いた無機微粒子2-Aを用いない以外は実施例1と同様にして比較トナーNO.2を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

## 【0271】

10

20

30

40

50

## &lt;比較例3&gt;

実施例1で用いたシリカ-Aを用いないこと、無機微粒子2-Aの添加量を1.0質量部にする以外は実施例1と同様にして比較トナーNo.3を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

## 【0272】

## &lt;実施例2～7、比較例4～8&gt;

実施例1で用いた無機微粒子1-Aのかわりに、それぞれ表1に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーNo.2～7及び比較トナーNo.4～8を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

## 【0273】

10

## &lt;実施例8～13、比較例9～10&gt;

実施例1で用いた無機微粒子2-Aのかわりに、それぞれ表2に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーNo.8～13及び比較トナーNo.9～10を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表5に示す。

## 【0274】

## &lt;実施例14～15、比較例11&gt;

実施例で用いたシリカAのかわりに、それぞれ表3に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーNo.14～15及び比較トナーNo.11を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表5に示す。

## 【0275】

20

## 【表1】

無機微粒子1	組成	平均一次粒径 (nm)	帶電量 (mC/kg)
1-A	ルチル型酸化チタン	200	-2.1
1-B	アナターゼ型酸化チタン	130	-2.6
1-C	酸化アルミニウム	280	+3.6
1-D	酸化亜鉛	350	+2.2
1-E	酸化ジルコニウム	320	-3.2
1-F	表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン	250	+4.1
1-G	酸化アルミニウム	1200	-3.5
1-H	酸化マグネシウム	200	+20
1-I	$\alpha$ -酸化鉄	250	-5.3
1-J	アナターゼ型酸化チタン	75	-8.2
1-K	チタン酸ストロンチウム	700	-4.7
1-L	イソブチルシランで表面処理したルチル型酸化チタン	350	-7.6

30

## 【0276】

40

## 【表2】

無機微粒子 2	組成	平均一次粒径 (nm)
2-A	イソブチルシランで表面処理したチル型酸化チタン	45
2-B	ジメチルシリコンオイルで表面処理したチル型酸化チタン	50
2-C	酸化アルミニウム	25
2-D	イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム	55
2-E	アナターゼ型酸化チタン	75
2-F	イソブチルシランで表面処理したチル型酸化チタン	30
2-G	酸化マグネシウム	60
2-H	ヘキサメチルジシラサンで表面処理したシリカ	40
2-I	アナターゼ型酸化チタン	90
2-J	イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム	25

10

【0277】

【表3】

シリカ微粒子	組成	平均一次粒径 (nm)
シリカ-A	ヘキサメチルジシラサンで表面処理したシリカ	8
シリカ-B	ヘキサメチルジシラサンで表面処理したシリカ	12
シリカ-C	ジメチルシリコンオイルとヘキサメチルジシラサンで表面処理したシリカ	16
シリカ-D	ヘキサメチルジシラサンで表面処理したシリカ	40

20

【0278】

【表4】

30

	トナ- No. 又は 比較トナ- No.	トナ-粒子 微粒子 No.	無機微粒子 1 混合量 (質量部)	微粒子 No.	無機微粒子 2 混合量 (質量部)	微粒子 No.	シリカ微粒子 混合量 (質量部)	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン ガラス*	カドリ	再転写	過酷放置 (個数)	帶電部材の 汚染 (本)
実施例 1	トナ- No.1	1	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01	0
実施例 2	トナ- No.2	1	1-B	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.1	0.01	0
実施例 3	トナ- No.3	1	1-C	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01	0
実施例 4	トナ- No.4	1	1-D	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	2	A	0.4	0.03	0
実施例 5	トナ- No.5	1	1-E	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	2	A	0.5	0.03	0
実施例 6	トナ- No.6	1	1-F	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01	0
実施例 7	トナ- No.7	1	1-L	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	0	AB	0.2	0.03	0
比較例 1	比較トナ- No.1	1	-	-	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	19	B	2.0	0.12	12
比較例 2	比較トナ- No.2	1	1-A	0.8	-	-	シリカ-A	1.0	1.2	B	1.5	0.10	8
比較例 3	比較トナ- No.3	1	1-A	0.8	2-A	1.0	-	-	13	A	3.0	0.25	10
比較例 4	比較トナ- No.4	1	1-G	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	22	B	2.5	0.13	20
比較例 5	比較トナ- No.5	1	1-H	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	17	B	1.7	0.10	12
比較例 6	比較トナ- No.6	1	1-I	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	1.2	B	1.2	0.20	10
比較例 7	比較トナ- No.7	1	1-J	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	14	B	1.7	0.14	10
比較例 8	比較トナ- No.8	1	1-K	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	13	B	1.5	0.16	13
													17

【 0 2 7 9 】  
【 活 5 】

	トナーNo. 又は 比較トナーNo.	トナー粒子 微粒子 No.	無機微粒子 1 混合量 (質量部)	無機微粒子 2 混合量 (質量部)	シリカ微粒子 微粒子 No.	シリカ微粒子 混合量 (質量部)	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン ガラス	カバリ	再転写	過酷放置 (個数)	帶電部材の 汚染 (本)
実施例 8	トナー No.8	1	1-A	0.8	2-B	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01
実施例 9	トナー No.9	1	1-A	0.8	2-C	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.1	0.02
実施例 10	トナー No.10	1	1-A	0.8	2-D	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01
実施例 11	トナー No.11	1	1-A	0.8	2-E	0.15	シリカ-A	1.0	3	AB	0.5	0.04
実施例 12	トナー No.12	1	1-A	0.8	2-F	0.15	シリカ-A	1.0	0	A	0.2	0.01
実施例 13	トナー No.13	1	1-A	0.8	2-G	0.15	シリカ-A	1.0	2	AB	0.6	0.05
実施例 14	トナー No.14	1	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-B	1.0	0	A	0.2	0.01
実施例 15	トナー No.15	1	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-C	1.0	0	A	0.3	0.01
比較例 9	比較トナー No.9	1	1-A	0.8	2-H	0.15	シリカ-A	1.0	18	B	1.4	0.12
比較例 10	比較トナー No.10	1	1-A	0.8	2-I	0.15	シリカ-A	1.0	11	B	1.1	0.10
比較例 11	比較トナー No.11	1	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-D	1.0	13	B	2.7	0.10

【 0 2 8 0 】

&lt;実施例 16 ~ 19 &gt;

トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外は実施例 1 と同様に製造した表 6 に示すトナー粒子 (2) ~ (5) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして粒度分布の異なるトナー No. 16 ~ 19 を得、実施例 1 と同様に評価した。トナーの物性を表 9 に示し、評価結

果を表10に示す。

【0281】

<実施例20～23>

トナーに含有させるワックス成分として、表8にあるワックスB～Eを用いる以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒子(6)～(9)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.20～23を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表9に示し、評価結果を表10に示す。

【0282】

<実施例24～27>

重合開始剤量及び反応温度を調節することにより、GPC測定のピーク分子量を調整した以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒子(10)～(13)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.24～27を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表9に示し、評価結果を表10に示す。

【0283】

<実施例28～30>

モノマー成分として、マレイン酸モノブチルエステルを併用する以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒子(14)～(16)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.28～30を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0284】

<実施例31>

荷電制御剤のサリチル酸アルミニウム化合物を添加しない以外は実施例1と同様にして得た表7に示すトナー粒子(17)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.31を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0285】

<実施例32>

荷電制御剤のサリチル酸アルミニウム化合物の添加量を4質量部にすることと、分級工程、分級条件をかえた以外は実施例1と同様にして得た表7に示すトナー粒子(18)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.32を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0286】

<実施例33～35>

・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体	100質量部
・C.I.ピグメントブルー15:3	7質量部
・ベヘニルベヘネート(融点:73)(ワックスA)	10質量部
・サリチル酸アルミニウム化合物	2質量部

上記材料を予備混合した後に、130に設定した二軸混練押し出し機によって溶融混練を行なった。混練物を冷却後、粗粉碎しジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリダイゼーションシステム1型(奈良機械製作所社製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した表7に示すトナー粒子(19)～(21)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.33～35を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0287】

<実施例36>

接着樹脂として、スチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外は実施例33と同様にして得た表7に示すトナー粒子(22)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo.36を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

10

20

30

40

50

## 【0288】

&lt;実施例37&gt;

実施例1の無機微粒子1-A:0.8質量部のかわりに、無機微粒子1-A:0.4質量部と無機微粒子1-C:0.4質量部を併用する以外は実施例1と同様にしてトナーNo.37を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

## 【0289】

&lt;実施例38&gt;

実施例1の無機微粒子2-A:0.15質量部のかわりに、無機微粒子2-A:0.1質量部と無機微粒子2-C:0.1質量部を併用する以外は実施例1と同様にしてトナーNo.38を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

10

## 【0290】

【表6】

粒 子 形 状 序 号	重量平均粒径 ( $\mu$ m)	粒度 4 $\mu$ m 以下 (個數%)	示差熱分析吸熱 $\Delta H$		酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	SF-1	SF-2
			$\Delta H$ 測度	半值幅				
1	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-58	112
2	7.8	3.7	73	3.2	23000	4.0	-54	111
3	8.5	2.6	73	3.2	22000	4.2	-45	113
4	3.9	69	73	3.2	21000	4.3	-78	110
5	6.8	23.2	73	3.2	22000	4.0	-72	112
6	7.2	7.8	65	2.8	21000	4.3	-65	110
7	7.4	8.3	87	4.0	24000	4.4	-55	109
8	7.2	8.1	95	4.7	20000	4.2	-50	114
9	7.3	8.5	75	14	22000	4.0	-51	110
10	7.2	7.5	73	3.2	12000	4.2	-60	112
11	7.0	8.8	73	3.2	17000	4.1	-61	110
12	7.5	7.8	73	3.2	27000	3.9	-57	113
13	7.2	8.5	73	3.2	32000	4.2	-63	111
14	7.1	8.0	73	3.2	21000	8.3	-60	111
15	7.3	7.0	73	3.2	23000	11.5	-63	109
16	7.3	7.3	73	3.2	23000	18.0	-67	112

【0291】

【表7】

粒 子 径 度 ( $\mu$ m)	重量平均粒径 ( $\mu$ m)		4 $\mu$ m 以下 (固数%)		示差熱分析吸熱 $\Delta H$ ℃- $\Delta T$ 温度 半值幅		$\Delta H$ ℃- $\Delta T$ 分子量		酸価 (mgKOH/g)		帶電量 (mC/kg)		形状係数	
	粒度	重量平均粒径 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (固数%)	℃- $\Delta T$ 温度	半值幅	℃- $\Delta T$	分子量	℃- $\Delta T$	分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	SF-1	SF-2	
17	7.8	3.3	73	3.2	20000	4.3	-38	113	113	105				
18	4.1	63	73	3.2	25000	4.5	-84	111	111	104				
19	7.3	7.8	73	3.2	21000	1.5	-56	118	118	113				
20	7.1	8.0	73	3.2	23000	1.7	-57	160	160	136				
21	7.0	7.7	73	3.2	22000	1.6	-54	173	173	144				
22	7.0	8.3	73	3.2	22000	14.0	-48	119	119	113				

【0 2 9 2】

【表8】

10

20

30

40

ワックス	組成	融点 (°C)	半値幅 (°C)
A	ベニルベニート	73	3.2
B	パラフィンワックス	65	2.8
C	パラフィンワックス	87	4.0
D	ポリエチレンワックス	95	4.7
E	ポリエチレンワックス	75	14.2

【0293】

【表9】

実施例	No.	トト 粒子 粒 子 数 量	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		粒度		示差熱分析吸熱 ヒート		形状係数				
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	重量平均 粒径 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (個数%)	ヒート 温度	半值幅	ヒート 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	SF-1	SF-2
実施例 16	トト-No.16	2	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.8	3.7	73	3.2	23000	4.0	-56	111	104
実施例 17	トト-No.17	3	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	8.5	2.6	73	3.2	22000	4.2	-50	113	106
実施例 18	トト-No.18	4	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	3.9	69	73	3.2	21000	4.3	-76	110	105
実施例 19	トト-No.19	5	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	6.8	23.2	73	3.2	22000	4.0	-72	112	105
実施例 20	トト-No.20	6	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.2	7.8	65	2.8	21000	4.3	-66	110	104
実施例 21	トト-No.21	7	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.4	8.3	87	4.0	24000	4.4	-57	109	103
実施例 22	トト-No.22	8	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.2	8.1	95	4.7	20000	4.2	-52	114	107
実施例 23	トト-No.23	9	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.3	8.5	75	14	22000	4.0	-52	110	106
実施例 24	トト-No.24	10	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.2	7.5	73	3.2	12000	4.2	-61	112	106
実施例 25	トト-No.25	11	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.0	8.8	73	3.2	17000	4.1	-60	110	104
実施例 26	トト-No.26	12	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.5	7.8	73	3.2	27000	3.7	-58	113	105
実施例 27	トト-No.27	13	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.2	8.5	73	3.2	32000	4.2	-64	111	105

【 0 2 9 4 】  
【 褐 1 0 】

	トナ~ No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン カサツキ	カワリ	再転写	過酷放置 (個数)	帶電部材の 汚染 (本)
実施例 16	トナ~ No.16	0	A	0.2	0.02	0	0
実施例 17	トナ~ No.17	0	A	0.4	0.05	0	2
実施例 18	トナ~ No.18	6	AB	0.6	0.05	2	3
実施例 19	トナ~ No.19	3	AB	0.4	0.04	0	2
実施例 20	トナ~ No.20	0	A	0.1	0.01	0	0
実施例 21	トナ~ No.21	0	A	0.2	0.01	0	0
実施例 22	トナ~ No.22	4	AB	0.6	0.05	0	3
実施例 23	トナ~ No.23	5	A	0.5	0.03	2	2
実施例 24	トナ~ No.24	3	AB	0.5	0.04	3	3
実施例 25	トナ~ No.25	0	A	0.1	0.01	0	0
実施例 26	トナ~ No.26	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 27	トナ~ No.27	0	A	0.2	0.02	0	0

【0 2 9 5】

【表 1 1】

実施例	No.	トト 粒子 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		粒度		示差熱分析吸熱 温度		SF-1	SF-2			
			混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	重量平均 粒径 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (個数%)	温度	半值幅	分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)			
実施例 28	トト-No.28	14	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.1	8.0	73	3.2	21000	8.3	-62	111	104
実施例 29	トト-No.29	15	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.3	7.0	73	3.2	23000	11.5	-63	109	103
実施例 30	トト-No.30	16	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.3	7.3	73	3.2	23000	18.0	-66	112	106
実施例 31	トト-No.31	17	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.8	3.3	73	3.2	20000	4.3	-38	113	105
実施例 32	トト-No.32	18	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4.1	63	73	3.2	25000	4.5	-85	111	104
実施例 33	トト-No.33	19	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.3	7.8	73	3.2	21000	1.5	-58	118	113
実施例 34	トト-No.34	20	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.1	8.0	73	3.2	23000	1.7	-56	160	136
実施例 35	トト-No.35	21	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.0	7.7	73	3.2	22000	1.6	-55	173	144
実施例 36	トト-No.36	22	1-A	0.8	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	22000	14.0	-49	119	113
実施例 37	トト-No.37	1	1-A 1-C	0.4 0.4	2-A	0.8	シリカ-A	1.0	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-55	112	104
実施例 38	トト-No.38	1	1-A	0.8	2-A 2-C	0.1 0.1	シリカ-A	1.0	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-61	112	104

【 0 2 9 6 】  
【 製 1 2 】

	トナーNo.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフーン ガサツキ	カワリ	再転写	過酷放置 (個数)	帶電部材の 汚染 (本)
実施例 28	トナーNo.28	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 29	トナーNo.29	2	AB	0.4	0.04	0	2
実施例 30	トナーNo.30	4	AB	0.7	0.05	0	3
実施例 31	トナーNo.31	0	A	0.5	0.05	0	2
実施例 32	トナーNo.32	6	AB	0.6	0.02	3	0
実施例 33	トナーNo.33	2	A	0.3	0.03	0	2
実施例 34	トナーNo.34	4	A	0.5	0.04	0	2
実施例 35	トナーNo.35	7	AB	0.7	0.07	3	4
実施例 36	トナーNo.36	4	A	0.6	0.06	2	3
実施例 37	トナーNo.37	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 38	トナーNo.38	0	A	0.1	0.02	0	0

10

## 【0297】

20

(トナー粒子の製造例23)

2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700質量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450質量部を投入し、50℃に加温した後、高速搅拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10000rpmにて搅拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液75質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

## 【0298】

一方、分散質として

(モノマー) スチレン

170質量部

30

n-ブチルアクリレート

30質量部

(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3

14質量部

(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物

2質量部

(離型剤) ベヘニルベヘネート（融点：73℃）（ワックスA）

30質量部

(極性樹脂) 飽和ポリエステル樹脂

20質量部

(酸価；10mg KOH/g, ピーク分子量；15,000)

(架橋剤) ジビニルベンゼン

0.5質量部

40

を用意し、上記处方を50℃に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて9000rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)5質量部を加えて溶解し、重合性单量体組成物を調製した。

## 【0299】

50

前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記单量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで搅拌し、单量体組成物を造粒した。その後、パドル搅拌翼で搅拌しつつ、1時間後に昇温速度40℃/hrで70℃に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃に昇温し、その後は80℃にて5時間重合させた。

## 【0300】

重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、反応生成物を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥、分級することにより、シアントナー粒子(23)を得た。

## 【0301】

## &lt;実施例39&gt;

シアントナー粒子(23)；100質量部に対して、平均一次粒径が200nm(帯電量；-2.1mC/kg)のルチル型酸化チタン微粒子(無機微粒子1A)；0.5質量部をヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機(株))で4000rpmにて3分間混合分散してトナー前駆体を得たのち、同ヘンシェルミキサーに、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子(シリカA)；1質量部、及び、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理された酸化チタン微粒子(無機微粒子2A)；0.15質量部を添加して、3000rpmにて5分間混合分散してトナーNo.39を得た。

10

## 【0302】

トナーNo.39の重量平均粒径は7.0μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナー1の示差熱分析での吸熱ピークは73にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2であった。トナーNo.39のGPC測定でのピーク分子量は21000であった。トナーNo.39の酸価は4.2mgKOH/gであった。トナーNo.39の帯電量は-58mC/kgであった。トナーNo.39の形状係数SF-1は109、SF-2は104であった。

20

## 【0303】

## &lt;実施例40～45及び比較例12～16&gt;

実施例39で用いた無機微粒子1Aのかわりに、表1に示した無機微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.40～45及び比較トナーNo.12～16を得た。得られたトナーNo.40～45及び比較トナーNo.12～16の物性を表15に示す。

30

## 【0304】

## &lt;比較例17&gt;

実施例39で用いた無機微粒子1Aを用いない以外は、実施例39と同様にして比較トナーNo.17を得た。得られた比較トナーNo.17の物性を表15に示す。

## 【0305】

## &lt;比較例18&gt;

実施例39で用いた無機微粒子2Aを用いない以外は、実施例39と同様にして比較トナーNo.18を得た。得られた比較トナーNo.18の物性を表15に示す。

## 【0306】

## &lt;比較例19&gt;

実施例39で用いたシリカAを用いないこと、無機微粒子2Aの添加量を1.0質量部にする以外は実施例39と同様にして比較トナーNo.19を得た。得られた比較トナーNo.19の物性を表15に示す。

40

## 【0307】

## &lt;実施例46～51及び比較例20～21&gt;

実施例39で用いた無機微粒子2Aのかわりに、表2に示した無機微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.46～51及び比較トナーNo.20～21を得た。得られたトナーNo.46～51及び比較トナーNo.20～21の物性を表15に示す。

## 【0308】

## &lt;実施例52～53及び比較例22&gt;

実施例39で用いたシリカ微粒子Aのかわりに、表3に示したシリカ微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.52～53及び比較トナーN

50

0.22を得た。得られたトナーNo.52～53及び比較トナーNo.22の物性を表15に示す。

【0309】

(トナー粒子の製造例24～27)

トナー粒子の製造例23において、トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子24～27を得た。

【0310】

<実施例54～57>

実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子24～27を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.54～57を得た。得られたトナーNo.54～57の物性を表17に示す。

10

【0311】

(トナー粒子の製造例28～31)

トナー粒子の製造例23で用いたワックスAにかえて表8に示したワックスB～Eを用いる以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子28～31を得た。

10

【0312】

<実施例58～61>

トナーの製造例23で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子28～31を用いる以外は実施例23と同様にしてトナーNo.58～61を得た。得られたトナーNo.58～61の物性を表17に示す。

20

【0313】

(トナー粒子の製造例32～35)

トナー粒子の製造例23において、重合開始剤及び反応温度を調節することにより、GPC測定でのピーク分子量を調整した以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子32～35を得た。

30

【0314】

<実施例62～65>

実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子32～35を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.62～65を得た。得られたトナーNo.62～65の物性を表17に示す。

30

【0315】

(トナー粒子の製造例36～38)

トナー粒子の製造例23において、n-ブチルアクリレートにかえて、n-ブチルアクリレートとマレイン酸ブチルエステルを併用する以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子36～38を得た。

40

【0316】

<実施例66～68>

実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子66～68を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.66～68を得た。得られたトナーNo.66～68の物性を表18に示す。

40

【0317】

(トナー粒子の製造例39～41)

(結着樹脂)スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 100質量部

(着色剤)C.I.ピグメントブルー15:3 7質量部

(離型剤)ベヘニルベヘネート(融点:73)(ワックスA) 10質量部

(荷電制御剤)サリチル酸のA1化合物 2質量部

上記材料を予備混合した後に、130に設定した二軸混練押し出し器によって溶融混練を行った混練物を冷却後、粗粉碎をしじェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎をし、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈

50

良機械製作所製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した、表17に示すトナー粒子32を得た。ハイブリダイゼーションシステム型による表面処理条件を変更して表17に示すトナー粒子33及び34を得た。

【0318】

<実施例69~71>

実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子32~34を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.69~71を得た。得られたトナーNo.69~71の物性を表18に示す。

【0319】

(トナー粒子の製造例42)

10

トナー粒子の製造例39において、結着樹脂としてスチレンーアクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外はトナー粒子の製造例39と同様にして、表18に示すトナー粒子42を得た。

【0320】

<実施例72>

実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子42を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo.72を得た。得られたトナーNo.72の物性を表18に示す。

【0321】

<実施例73>

20

実施例39において、無機微粒子1A;0.5質量部のかわりに、無機微粒子1A;0.3質量部と無機微粒子1C;0.3質量部を併用する以外は実施例39と同様にしてトナーNo.73を得た。得られたトナーNo.73の物性を表18に示す。

【0322】

<実施例74>

実施例39において、無機微粒子2A;0.15質量部のかわりに、無機微粒子2A;0.1質量部と無機微粒子2C;0.1質量部を併用する以外は実施例39と同様にしてトナーNo.74を得た。得られたトナーNo.74の物性を表18に示す。

【0323】

<実施例75>

30

実施例39において、無機微粒子1A,2A及びシリカ微粒子Aを同時にトナー粒子23と3000rpmにて5分間混合分散する以外は実施例39と同様にしてトナーNo.75を得た。得られたトナーNo.75の処方を表19に、物性を表20に示す。

【0324】

<実施例76>

実施例39において、無機微粒子1Aと同時に非晶性ジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物;0.25質量部を混合分散する以外は実施例39と同様にしてトナーNo.76を得た。この非晶性ジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物は、X線回折測定において、測定角2が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。得られたトナーNo.76の処方を表19に、物性を表20に示す。

40

【0325】

<実施例77~84>

実施例76において、非晶性ジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物;0.25質量部にかえて、表14に示した芳香族化合物を表19に示す添加量で用いた以外は実施例76と同様にしてトナーNo.77~84を得た。ここで、「非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニアム錯化合物4B」、「非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物4C」、及び、「非晶性モノアゾ系Fe錯化合物4D」は、X線回折測定において、測定角2が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。また、「結晶性アゾ系Fe錯化合物4E」は、X線回折測定において、測定強度が最大のピークとして

50

、2 = 13.6 degree に測定強度が 15000 cps であり、半值半幅 = 0.13 のピークを有しており、結晶性物質であることを確認した。得られたトナー No. 77 ~ 84 の処方を表 19 に、物性を表 20 に示す。

【0326】

【表 13】

トナー 粒子	重量平均粒径 ( $\mu$ m)	粒度 4 $\mu$ m 以下 (個数%)	示差熱分析吸熱比 <sup>o</sup> -%		ビーグ 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	形状係数	
			比- $\eta$ 温度	半值幅				SF-1	SF-2
23	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-58	109	104
24	7.6	3.1	73	3.2	22000	4.0	-49	110	104
25	8.3	2.8	73	3.2	23000	4.2	-46	112	105
26	3.9	67.0	73	3.2	22000	4.3	-78	109	105
27	6.6	22.0	73	3.2	21000	4.1	-77	110	105
28	7.1	8.2	65	2.8	21000	4.3	-54	110	104
29	7.2	8.1	87	4.0	23000	4.4	-59	109	103
30	7.2	8.2	95	4.7	20000	4.3	-51	113	106
31	7.2	8.2	75	14	22000	4.2	-51	110	106
32	7.3	7.4	73	3.2	12000	4.2	-53	111	106
33	7.0	8.7	73	3.2	17000	4.1	-53	110	104
34	7.4	8.0	73	3.2	27000	4.1	-50	112	105
35	7.3	8.2	73	3.2	32000	4.2	-60	111	105
36	7.3	7.5	73	3.2	21000	8.3	-56	110	104
37	7.3	7.2	73	3.2	23000	11.5	-57	109	103
38	7.2	7.3	73	3.2	23000	18	-52	111	106
39	7.2	8.0	73	3.2	21000	1.5	-59	119	115
40	7.1	8.2	73	3.2	23000	1.7	-61	162	138
41	7.0	8.0	73	3.2	22000	1.6	-69	171	146
42	7.1	8.4	73	3.2	22000	14	-62	119	112

【0327】

【表 14】

芳香族化合物 種類	組成
4A	非晶性ジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物
4B	非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物
4C	非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物
4D	非晶性モノアゾ系 Fe 錯化合物
4E	結晶性アゾ系 Fe 錯化合物

【0328】

【表15】

【 0 3 2 9 】 【 標 1 6 】	比較 No. 及び 比較 No.	シリカ 粒子 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		重量平均 粒度 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (個数%)	示差熱分析吸熱 温度 ℃	分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	形状系数 SF-1	SF-2	
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)									
実施例 39	シリカ 粒子 No.39	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-60	107	104
実施例 40	シリカ 粒子 No.40	23	1-B	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-57	↑	↑
実施例 41	シリカ 粒子 No.41	23	1-C	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-56	↑	↑
実施例 42	シリカ 粒子 No.42	23	1-D	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-51	↑	↑
実施例 43	シリカ 粒子 No.43	23	1-E	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑
実施例 44	シリカ 粒子 No.44	23	1-F	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-50	↑	↑
実施例 45	シリカ 粒子 No.45	23	1-L	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-62	↑	↑
比較例 12	比較 シリカ 粒子 No.12	23	1-G	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑
比較例 13	比較 シリカ 粒子 No.13	23	1-H	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-56	↑	↑
比較例 14	比較 シリカ 粒子 No.14	23	1-I	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-55	↑	↑
比較例 15	比較 シリカ 粒子 No.15	23	1-J	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑
比較例 16	比較 シリカ 粒子 No.16	23	1-K	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-58	↑	↑
比較例 17	比較 シリカ 粒子 No.17	23	-	-	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-57	↑	↑
比較例 18	比較 シリカ 粒子 No.18	23	1-A	0.5	-	-	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑
比較例 19	比較 シリカ 粒子 No.19	23	1-A	0.5	2-A	1.0	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-50	↑	↑

	比較番号 No.	比較番号 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		有機微粒子		重量平均 粒度 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (個數%)	示差熱分析吸熱 温度 ℃	半值幅 温度 ℃	分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	SF-1	SF-2	形状系数
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)										
実施例 46	比較番号 No.46	23	1-A	0.5	2-B	0.15	シリカ-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-62	109	104	
実施例 47	比較番号 No.47	23	1-A	0.5	2-C	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑	
実施例 48	比較番号 No.48	23	1-A	0.5	2-D	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑	
実施例 49	比較番号 No.49	23	1-A	0.5	2-E	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑	
実施例 50	比較番号 No.50	23	1-A	0.5	2-F	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-61	↑	↑	
実施例 51	比較番号 No.51	23	1-A	0.5	2-G	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-56	↑	↑	
比較例 20	比較番号 No.20	23	1-A	0.5	2-H	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑	
比較例 21	比較番号 No.21	23	1-A	0.5	2-I	0.15	シリカ-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑	
実施例 52	比較番号 No.52	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-B	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑	
実施例 53	比較番号 No.53	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-C	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑	
比較例 22	比較番号 No.22	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-D	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑	

【 0 3 3 0 】  
【 表 17 】

【0331】 【未18】	引~No.	引~粒子 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		引~微粒子		重量平均 粒度 ( $\mu$ m) (個数%)	示差熱分析吸熱 ℃~℃ 半值幅 温度	引~ 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	形状係数		
			混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.								
実施例 54	引~No.54	24	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.6	3.1	73	3.2	22000	4.0	-51	110 104
実施例 55	引~No.55	25	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	8.3	2.8	73	3.2	23000	4.2	-49	112 105
実施例 56	引~No.56	26	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	3.9	67.0	73	3.2	22000	4.3	-79	109 105
実施例 57	引~No.57	27	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	6.6	22.0	73	3.2	21000	4.1	-78	110 105
実施例 58	引~No.58	28	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.1	8.2	65	2.8	21000	4.3	-56	110 104
実施例 59	引~No.59	29	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.2	8.1	87	4.0	23000	4.4	-61	109 103
実施例 60	引~No.60	30	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.2	8.2	75	4.7	20000	4.3	-54	113 106
実施例 61	引~No.61	31	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.2	8.2	75	14	22000	4.2	-55	110 106
実施例 62	引~No.62	32	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.3	7.4	73	3.2	12000	4.2	-56	111 106
実施例 63	引~No.63	33	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.0	8.7	73	3.2	17000	4.1	-57	110 104
実施例 64	引~No.64	34	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.4	8.0	73	3.2	27000	4.1	-53	112 105
実施例 65	引~No.65	35	1~A	0.5	2~A	0.15	引~A	1.0	7.3	8.2	73	3.2	32000	4.2	-61	111 105

実施例	No.	粒子 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		別別微粒子		重量平均 粒度 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m 以下 (個数%)	示差熱分析吸熱 温度 半峰值 温度	粒子 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	形状係数 SF-1	SF-2	
			混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.									
実施例 66	1- No.66	36	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.3	7.5	73	3.2	21000	8.3	-57	110	104
実施例 67	1- No.67	37	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.3	7.2	73	3.2	23000	11.5	-57	109	103
実施例 68	1- No.68	38	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.2	7.3	73	3.2	23000	18	-54	111	106
実施例 69	1- No.69	39	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.2	8.0	73	3.2	21000	1.5	-61	119	115
実施例 70	1- No.70	40	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.1	8.2	73	3.2	23000	1.7	-61	162	138
実施例 71	1- No.71	41	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.0	8.0	73	3.2	22000	1.6	-70	171	146
実施例 72	1- No.72	42	1-A	0.5	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.1	8.4	73	3.2	22000	14	-64	119	112
実施例 73	1- No.73	23	1-A 1-C	0.3 0.3	2-A	0.15	沙力-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-60	109	104
実施例 74	1- No.74	23	1-A	0.5	2-A 2-C	0.1 0.1	沙力-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-62	109	104

【0332】  
【表19】

	No.	ナノ粒子	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		添加した芳香族化合物 化合物 No.	混合量 (質量部)
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)		
実施例 75	ナノ No.75	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	-	-
実施例 76	ナノ No.76	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.25
実施例 77	ナノ No.77	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-B	0.25
実施例 78	ナノ No.78	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.002
実施例 79	ナノ No.79	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.005
実施例 80	ナノ No.80	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	1.0
実施例 81	ナノ No.81	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	1.5
実施例 82	ナノ No.82	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-C	0.25
実施例 83	ナノ No.83	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-D	0.3
実施例 84	ナノ No.84	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-E	0.3

【0333】

【表20】

	粒度 ( $\mu$ m)	重量平均粒径 4 $\mu$ m 以下 (個数%)	示差熱分析吸熱比 $\frac{\Delta H}{\Delta T}$ ℃- $\text{K}$ 温度 半值幅	℃- $\text{K}$ 分子量 21000	酸価 (mgKOH/g)	帶電量 (mC/kg)	形狀係数 SF-1	SF-2
実施例 75	7.0	8.3	73	3.2	4.2	-62	109	104
実施例 76	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 77	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 78	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑
実施例 79	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑
実施例 80	↑	↑	↑	↑	↑	-67	↑	↑
実施例 81	↑	↑	↑	↑	↑	-68	↑	↑
実施例 82	↑	↑	↑	↑	↑	-64	↑	↑
実施例 83	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 84	↑	↑	↑	↑	↑	-64	↑	↑

## 【0334】

## (評価方法)

図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いた画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160(キヤノン製)に、実施例39～84及び比較例12～22、トナーNo.39～84及び比較トナーNo.12～22を適用し、評価を行った。

## 【0335】

10

20

30

40

50

低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着については、15 / 10% R Hの低温低湿環境において、25%印字率のベタ画像を連続プリント(5000枚)した後に評価した。

【0336】

潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上に現れたトナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数で評価した。

【0337】

なお、トナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数が、0~2個は優、3~6個は良、7~9個は可、10個以上は不可のレベルである。

【0338】

低湿環境下で発生するカブリ現象については、23 / 5% R Hの環境で、1%印字率のライン画像を連続プリント(5000枚)した後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0339】

カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、レファレンステープの反射率との差をリフレクトメーター(東京電色(株)製)により測定した。

【0340】

なお、潜像保持体上のカブリが、10%未満は優、10%以上18%未満は可、18%以上は不可となるレベルである。

【0341】

各実施例及び比較例の評価結果を表21~25に示す。

【0342】

【表21】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 39	トナーNo.39	0	4
実施例 40	トナーNo.40	0	4
実施例 41	トナーNo.41	0	4
実施例 42	トナーNo.42	2	6
実施例 43	トナーNo.43	2	6
実施例 44	トナーNo.44	0	4
実施例 45	トナーNo.45	0	4
比較例 12	比較トナーNo.12	25	26
比較例 13	比較トナーNo.13	22	23
比較例 14	比較トナーNo.14	20	20
比較例 15	比較トナーNo.15	21	24
比較例 16	比較トナーNo.16	15	23
比較例 17	比較トナーNo.17	21	21
比較例 18	比較トナーNo.18	18	20
比較例 19	比較トナーNo.19	18	23

【0343】

【表22】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 46	トナーNo.46	0	6
実施例 47	トナーNo.47	0	4
実施例 48	トナーNo.48	0	6
実施例 49	トナーNo.49	2	7
実施例 50	トナーNo.50	0	4
実施例 51	トナーNo.51	2	7
比較例 20	比較トナーNo.20	24	23
比較例 21	比較トナーNo.21	20	20
実施例 52	トナーNo.52	0	4
実施例 53	トナーNo.53	0	6
比較例 22	比較トナーNo.22	18	25

10

【0344】

20

【表23】

	トナーNo.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 54	トナーNo.54	0	6
実施例 55	トナーNo.55	0	6
実施例 56	トナーNo.56	4	8
実施例 57	トナーNo.57	2	7
実施例 58	トナーNo.58	0	6
実施例 59	トナーNo.59	0	6
実施例 60	トナーNo.60	3	8
実施例 61	トナーNo.61	3	9
実施例 62	トナーNo.62	2	7
実施例 63	トナーNo.63	0	6
実施例 64	トナーNo.64	0	6
実施例 65	トナーNo.65	0	7

30

【0345】

40

【表24】

	トナーNo.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 66	トナーNo.66	0	6
実施例 67	トナーNo.67	2	6
実施例 68	トナーNo.68	2	7
実施例 69	トナーNo.69	2	6
実施例 70	トナーNo.70	3	7
実施例 71	トナーNo.71	5	9
実施例 72	トナーNo.72	3	8
実施例 73	トナーNo.73	0	4
実施例 74	トナーNo.74	0	4

10

## 【0346】

【表25】

	トナーNo.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 75	トナーNo.75	9	10
実施例 76	トナーNo.76	0	2
実施例 77	トナーNo.77	0	2
実施例 78	トナーNo.78	0	4
実施例 79	トナーNo.79	0	3
実施例 80	トナーNo.80	0	3
実施例 81	トナーNo.81	0	4
実施例 82	トナーNo.82	0	3
実施例 83	トナーNo.83	0	3
実施例 84	トナーNo.84	0	4

20

30

## 【0347】

&lt;実施例85～122、比較例23～33&gt;

図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いる画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160(キヤノン製)を、トナー担持体の回転周速が400mm/sec、トナー塗布ブレードをショア-D硬度50度のポリアミド含有ゴム層を有する弾性ブレードとなるように改造し、現像条件として、交流バイアス:Vpp=1700(V), f=3400(Hz), 直流バイアス:DC=300～450, Vback=220±20V, 現像スリーブと感光体ドラムとの間隔=270μm, 現像スリーブ上のトナー層厚=20±10μmに設定し、トナーNo.1～38及び比較トナーNo.1～11を適用し、評価を行った。

40

## 【0348】

低温環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のガサツキやカブリについては、15/5%RHの低温低湿環境において、4%印字率のライン画像を連続プリント(5000枚)した後に評価した。

## 【0349】

50

潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

【0350】

ハーフトーン画像のガサツキについては、反射濃度が0.6の600線のハーフトーン画像で評価し、A, A B, B, Cの4段階で示した。ハーフトーン画像のガサツキの評価基準は、実施例1と同じである。

【0351】

カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

10

【0352】

多数枚印刷時のトナーのボタ落ち現象については、23/50%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続で2万枚プリントした後、ハーフトーン画像をプリントし、画像上に現れたドットの数で評価した。

【0353】

多数枚印刷時のカブリ現象については、23/50%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続で1万枚プリントした後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0354】

再転写現象については、32.5/95%RHの高温高湿環境で4%印字率のライン画像を連続プリントした後に評価した。現像順で1番先のイエローステーションに現像カートリッジを入れて、4色重ね（4回転写工程を行う）モードでプリントアウトした時のハーフトーン画像の反射濃度と、1色モード（1回の転写工程）でプリントアウトしたハーフトーン画像の反射濃度との差から評価した。

20

【0355】

トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50の環境に1週間放置し、そのトナーを15/5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、画像上にあらわれたドットの数で評価した。

【0356】

評価結果を表26～29に示す。

【0357】

【表26】

30

トナ- No.	融着 (個数)	ボタ落ち (%)	多数放耐久時 カブリ (%)		低温低湿 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			トナ- No.1	トナ- No.2			
実施例 85	トナ- No.1	0	0	2	A	0.4	0.04
実施例 86	トナ- No.2	0	0	2	A	0.3	0.04
実施例 87	トナ- No.3	0	0	2	A	0.4	0.08
実施例 88	トナ- No.4	3	0	3	A	0.5	0.06
実施例 89	トナ- No.5	3	0	3	A	0.6	0.06
実施例 90	トナ- No.6	0	0	2	A	0.4	0.04
実施例 91	トナ- No.7	1	0	2	AB	0.4	0.04
比較例 23	比較トナ- No.1	23	15	28	B	2.4	0.16
比較例 24	比較トナ- No.2	16	11	25	B	2.1	0.14
比較例 25	比較トナ- No.3	18	13	31	A	3.2	0.28
比較例 26	比較トナ- No.4	26	26	35	B	2.8	0.17
比較例 27	比較トナ- No.5	21	18	31	B	2.0	0.14
比較例 28	比較トナ- No.6	16	15	27	B	1.5	0.16
比較例 29	比較トナ- No.7	18	17	32	B	2.0	0.18
比較例 30	比較トナ- No.8	17	18	31	B	1.9	0.20

【0 3 5 8】

【表27】

	ト- No. 及 フ 比較ト- No.	融着 (個数)	多数枚耐久時		低温低湿 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			ボタ落ち	カブリ (%)			
実施例 92	ト- No.8	0	0	4	A	0.4	0.04
実施例 93	ト- No.9	0	0	3	A	0.3	0.05
実施例 94	ト- No.10	0	0	4	A	0.4	0.04
実施例 95	ト- No.11	4	2	8	AB	0.8	0.07
実施例 96	ト- No.12	0	0	4	A	0.4	0.04
実施例 97	ト- No.13	4	2	9	AB	0.9	0.07
実施例 98	ト- No.14	0	0	4	A	0.4	0.04
実施例 99	ト- No.15	0	0	5	A	0.5	0.04
比較例 31	比較ト- No.9	27	19	31	B	1.8	0.16
比較例 32	比較ト- No.10	17	13	28	B	1.6	0.14
比較例 33	比較ト- No.11	21	19	37	B	3.1	0.16
							15

【 0 3 5 9 】  
【表 28】

	ト- No.	融着 (個数)	多数枚耐久時 ホタ落ち		ハ-ト- カブリ (%)	低温低湿 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			ホタ落ち	カブリ (%)				
実施例 100	ト- No.16	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例 101	ト- No.17	0	0	4	A	0.6	0.08	0
実施例 102	ト- No.18	8	2	9	AB	0.9	0.09	3
実施例 103	ト- No.19	4	0	6	AB	0.6	0.06	0
実施例 104	ト- No.20	0	0	4	A	0.3	0.04	0
実施例 105	ト- No.21	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例 106	ト- No.22	5	2	7	AB	0.9	0.09	0
実施例 107	ト- No.23	7	3	13	A	0.7	0.06	3
実施例 108	ト- No.24	4	2	11	AB	0.8	0.08	5
実施例 109	ト- No.25	0	0	4	A	0.3	0.05	0
実施例 110	ト- No.26	0	0	4	A	0.3	0.04	0
実施例 111	ト- No.27	0	0	5	A	0.4	0.04	0

【 0 3 6 0 】  
【表 29】

トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時 ボトタ落ち (%)		ハーフトーン カバーリ (%)	低温低湿 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
		3	5				
実施例 112	トナーNo.28	0	0	A	0.4	0.05	0
実施例 113	トナーNo.29	3	0	AB	0.7	0.07	0
実施例 114	トナーNo.30	5	0	6	1.0	0.08	0
実施例 115	トナーNo.31	0	0	4	A	0.8	0
実施例 116	トナーNo.32	7	2	8	AB	0.9	0.05
実施例 117	トナーNo.33	3	0	4	A	0.6	0
実施例 118	トナーNo.34	5	0	5	A	0.8	3
実施例 119	トナーNo.35	8	3	10	AB	1.0	0.10
実施例 120	トナーNo.36	5	2	9	A	0.9	0.09
実施例 121	トナーNo.37	0	0	3	A	0.3	0
実施例 122	トナーNo.38	0	0	3	A	0.3	0

10

20

30

40

## 【0361】

&lt;実施例123～127&gt;

図8に示す画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160(キヤノン製)を、トナー担持体の回転周速、及びトナー塗布ブレードを表30に示したように改変し、トナーNo.1を適用し、評価を行った。

## 【0362】

評価結果を表31に示す。

## 【0363】

## 【表30】

	トナー No.	トナー担持体の回転周速 (mm/sec)	トナー塗布ブレード	
			材質	ショア-D 硬度
実施例 123	トナー No.1	100	ポリアミドエラストマー	25 度
実施例 124	トナー No.1	200	ポリアミドエラストマー	40 度
実施例 125	トナー No.1	500	ポリアミドエラストマー	50 度
実施例 126	トナー No.1	700	ポリアミドエラストマー	65 度
実施例 127	トナー No.1	800	ポリアミドエラストマー	70 度

【0364】

【表 31】

トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時		ハーフトーン カサツキ (%)	低温低湿 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
		ボトタ落ち	カブリ (%)				
実施例123	トナーNo.1	0	0	4	A	0.5	0.04
実施例124	トナーNo.1	0	0	2	A	0.4	0.04
実施例125	トナーNo.1	0	0	1	A	0.2	0.08
実施例126	トナーNo.1	0	0	2	A	0.4	0.04
実施例127	トナーNo.1	0	0	6	A	0.5	0.04

10

20

30

40

## 【0365】

&lt;実施例128～165及び比較例34～44&gt;

図10に示す画像形成装置として、市販されているCLC-1000(キヤノン社製)の現像装置を図5に示す一成分現像方式の現像装置に変更し、さらに現像条件は、実施例85と同様になるよう改造し、トナーNo.1～38及び比較トナーNo.1～11を適用し、評価を行った。評価用紙はA4サイズの転写紙(坪量80g/cm<sup>2</sup>)を使用した。

## 【0366】

低温環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のカサツキやカブリについては、15/5%RHの低温低湿環境において、4%印字率のライン画像を連続プリント(5000枚)した後に評価した。

50

## 【0367】

潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

## 【0368】

ハーフトーン画像のガサツキについては、600 dpiのドットサイズで、4ドット相当面積に1つのドットを打つハーフトーン画像で評価し、A, AB, B, Cの4段階で示した。ハーフトーン画像のガサツキの評価基準は、実施例1と同じである。

## 【0369】

カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

10

## 【0370】

再転写現像については、32.5 / 95%RHの高温高湿環境で4%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後に評価した。現像順で1番先のイエローステーションの現像ユニットを入れて、4色重ねモードと単色モードでの反射濃度の差で評価した。

## 【0371】

トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50 の環境に1週間放置し、そのトナーを15 / 5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、A3サイズの画像上にあらわれたドットの数で評価した。

20

## 【0372】

評価結果を表32～35に示す。

## 【0373】

## 【表32】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン ガサツキ	カブリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例128	トナーNo.1	0	A	0.2	0.01	0
実施例129	トナーNo.2	0	A	0.2	0.01	0
実施例130	トナーNo.3	0	A	0.2	0.01	0
実施例131	トナーNo.4	1	A	0.4	0.02	0
実施例132	トナーNo.5	2	A	0.5	0.03	0
実施例133	トナーNo.6	0	A	0.3	0.01	0
実施例134	トナーNo.7	1	AB	0.2	0.01	0
比較例34	比較トナーNo.1	17	B	2.2	0.11	12
比較例35	比較トナーNo.2	13	B	1.6	0.10	9
比較例36	比較トナーNo.3	13	A	3.1	0.24	10
比較例37	比較トナーNo.4	22	B	2.6	0.12	20
比較例38	比較トナーNo.5	18	B	1.7	0.10	12
比較例39	比較トナーNo.6	13	B	1.4	0.12	10
比較例40	比較トナーNo.7	15	B	1.7	0.13	11
比較例41	比較トナーNo.8	13	B	1.6	0.15	13

30

## 【0374】

## 【表33】

50

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン カサツキ	カブリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 135	トナー No.8	0	A	0.2	0.01	0
実施例 136	トナー No.9	0	A	0.2	0.01	0
実施例 137	トナー No.10	0	A	0.2	0.01	0
実施例 138	トナー No.11	2	AB	0.5	0.03	2
実施例 139	トナー No.12	0	A	0.3	0.01	0
実施例 140	トナー No.13	2	AB	0.6	0.04	1
実施例 141	トナー No.14	0	A	0.2	0.01	0
実施例 142	トナー No.15	0	A	0.3	0.01	0
比較例 42	比較トナー No.9	18	B	1.4	0.11	14
比較例 43	比較トナー No.10	12	B	1.2	0.10	9
比較例 44	比較トナー No.11	14	B	2.9	0.10	11

10

【0375】

20

【表34】

	トナーNo.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン カサツキ	カブリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 143	トナー No.16	0	A	0.2	0.01	0
実施例 144	トナー No.17	0	A	0.4	0.04	0
実施例 145	トナー No.18	5	AB	0.6	0.05	1
実施例 146	トナー No.19	3	AB	0.5	0.04	0
実施例 147	トナー No.20	0	A	0.1	0.01	0
実施例 148	トナー No.21	0	A	0.2	0.01	0
実施例 149	トナー No.22	4	AB	0.6	0.05	0
実施例 150	トナー No.23	5	A	0.6	0.03	2
実施例 151	トナー No.24	3	AB	0.5	0.03	2
実施例 152	トナー No.25	0	A	0.1	0.01	0
実施例 153	トナー No.26	0	A	0.2	0.02	0
実施例 154	トナー No.27	0	A	0.2	0.01	0

30

【0376】

40

【表35】

	トナーNo.	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン カサツキ	カフリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 155	トナーNo.28	0	A	0.2	0.01	0
実施例 156	トナーNo.29	2	AB	0.4	0.04	0
実施例 157	トナーNo.30	4	AB	0.7	0.04	0
実施例 158	トナーNo.31	0	A	0.5	0.04	0
実施例 159	トナーNo.32	6	AB	0.6	0.02	2
実施例 160	トナーNo.33	1	A	0.4	0.03	0
実施例 161	トナーNo.34	4	A	0.5	0.04	0
実施例 162	トナーNo.35	7	AB	0.7	0.06	3
実施例 163	トナーNo.36	3	A	0.6	0.05	2
実施例 164	トナーNo.37	0	A	0.2	0.02	0
実施例 165	トナーNo.38	0	A	0.2	0.02	0

10

## 【0377】

20

&lt;実施例166&gt;

実施例128で用いた記録紙を坪量80g/m<sup>2</sup>のものの代わりに坪量64g/m<sup>2</sup>の記録紙を用いる以外は実施例128と同様にして評価した。結果を表36に示す。

## 【0378】

&lt;実施例167&gt;

実施例128で用いた評価機を図6に示す画像形成装置として、CLC700(キヤノン製)の現像装置を図5に示す一成分現像方式の現像装置に変更し、現像条件は、実施例85と同様になるように改造したこと以外は実施例128と同様にしてトナーを評価した。結果を表36に示す。

## 【0379】

30

&lt;実施例168&gt;

実施例167で用いた記録紙を坪量80g/m<sup>2</sup>の記録紙の代わりに坪量64g/m<sup>2</sup>の記録紙を用いる以外は実施例128と同様にして評価した。結果を表36に示す。

## 【0380】

&lt;比較例45&gt;

比較例34で用いた比較トナーNo.1を使用したことを除けば実施例167と同様に評価をした。結果を表36に示す。

## 【0381】

&lt;比較例46&gt;

比較例34で用いた比較トナーNo.1を使用したことを除けば実施例168と同様に評価をした。結果を表36に示す。

40

## 【0382】

尚、表36には、実施例128の評価結果を併記する。

## 【0383】

## 【表36】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	評価機	記録紙 (g/m <sup>2</sup> )	潜像保持体 融着 (個数)	ハーフトーン ガッサッキ	カブリ	再転写	過露放置 (個数)
実施例 128	トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	80	0	A	0.2	0.01	0
実施例 166	トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	64	0	A	0.2	0.02	0
実施例 167	トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	80	0	A	0.2	0.02	1
実施例 168	トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	64	1	A	0.4	0.06	0
比較例 45	比較トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	64	16	B	2.3	0.17	13
比較例 46	比較トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	64	17	B	2.2	0.18	12

## 【 0 3 8 4 】

&lt; 実施例 169 &gt;

シアントナー粒子 (1) 100 質量部に対して、平均一次粒径が 8 nm のヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子 (シリカ - A) : 1 質量部、平均一次粒径が 25 nm の未処理の酸化アルミニウム微粒子 (無機微粒子 2 - C) : 0.15 質量部、平均一次粒径が 200 nm, 帯電量が -2.1 mC/kg の未処理のルチル型酸化チタン微粒子 (無機微粒子 1 - A) : 0.8 質量部をヘンシェルミキサーで混合し、本発明のトナー N o. 85 を得た。

**【0385】**

トナーNo.85の重量平均粒径は7.3μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo.85の示差熱分析での吸熱ピークは73にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2であった。トナーNo.85のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mgKOH/g、帯電量は-56mC/kgであった。トナーNo.85の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。

**【0386】**

このトナーNo.85を、図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いる画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLB-P-2160(キヤノン製)に適用し、  
実施例1と同様にして評価を行った。

10

**【0387】**

評価結果を表37に示す。

**【0388】**

<実施例170>

実施例169で用いた未処理の酸化アルミニウム微粒子(無機微粒子2-C)に代えて、平均一次粒径が25nmのイソブチルで表面処理された酸化アルミニウム微粒子(無機微粒子2-J)を0.15質量部用いることを除いては実施例169と同様にして本発明のトナーNo.86を得た。

**【0389】**

トナーNo.86の重量平均粒径は7.3μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo.86の示差熱分析での吸熱ピークは73にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2であった。トナーNo.86のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mgKOH/g、帯電量は-63mC/kgであった。トナーNo.86の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。

20

**【0390】**

このトナーNo.86を用いて実施例169と同様に評価を行なった。評価結果を表37に示す。

**【0391】**

【表37】

トナーNo.	トナー粒子 微粒子 No.	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		潜像保持体 融着 (個数)	カブリ カサツキ (個数)	再転写	過酷放置 (個数)	帶電部材の 汚染 (本)		
		混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.							
実施例 169	トナーNo.85	1	1-A	0.4	2-C	0.3	シリカ-A	1.2	0	A	0.2	0.01	0	0
実施例 170	トナーNo.86	1	1-A	0.4	2-J	0.3	シリカ-A	1.2	2	AB	0.2	0.01	0	2

10

20

30

40

## 【0392】

## 【発明の効果】

本発明のトナーによれば、上記のトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もなく、さらに、高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

## 【0393】

さらに、本発明のトナーによれば、カブリや再転写現象のない高品質の画像を得ることができる。

50

## 【0394】

さらに、本発明のトナーによれば、帯電部材の汚染による画像不良の発生もない。

## 【0395】

本発明のトナーの製造方法によれば、微粒子の種類や粒径のみならず、添加順序なども規定することによって、極めて有効な相乗効果を発揮することができる。すなわち、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においては、カブリ現象がなく、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナーを得ることができる。

## 【0396】

本発明の画像形成方法によれば、使用するトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、また、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もない。さらに、多数枚印刷時や高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

10

## 【0397】

さらに、本発明の画像形成方法によれば、カブリや再転写現象のない高品質の画像を得ることができる。

## 【0398】

本発明の画像形成装置によれば、使用するトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もなく、さらに、高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

20

## 【0399】

さらに、本発明の画像形成装置によれば、カブリや再転写現象のない高品質のマルチカラー又はフルカラー画像を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図2】結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図3】無機微粒子又はトナーの帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図4】本発明の画像形成方法の説明図である。

【図5】画像形成装置の現像部の説明図である。

【図6】フルカラー画像形成方法の説明図である。

30

【図7】フルカラー画像形成方法の説明図である。

【図8】本発明の第1の形態の画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図9】本発明の第1の形態の他の画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図10】本発明の第2の形態の画像形成装置の一例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

1 感光体ドラム(潜像保持体)

2 帯電ローラー

3 定着装置

4 (4Y, 4M, 4C, 4Bk) 現像器

5 中間転写体

40

6 クリーニング機構

7 トレイ

8 転写手段

L 光源装置

E レーザー光

P 転写材

101 潜像保持体(感光体)

102 帯電ローラー

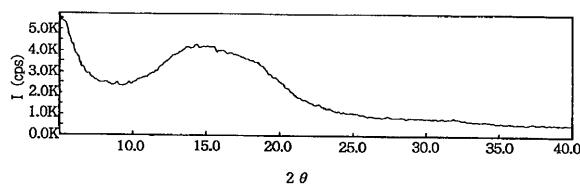
104 トナー保持体

109 現像手段

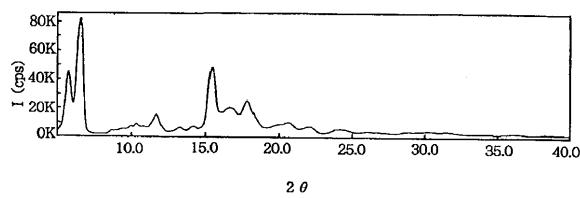
50

- 1 1 0 トナー  
 1 1 1 トナー塗布プレード  
 1 1 3 供給ローラー

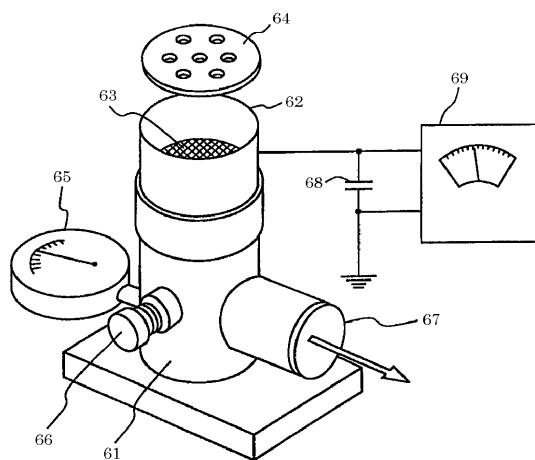
【図 1】



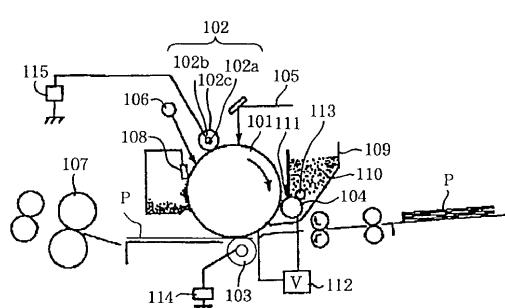
【図 2】



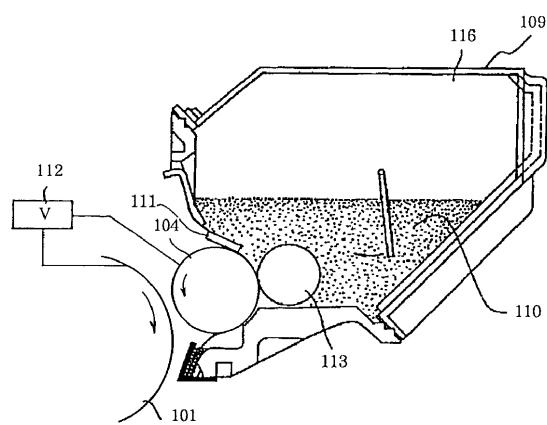
【図 3】



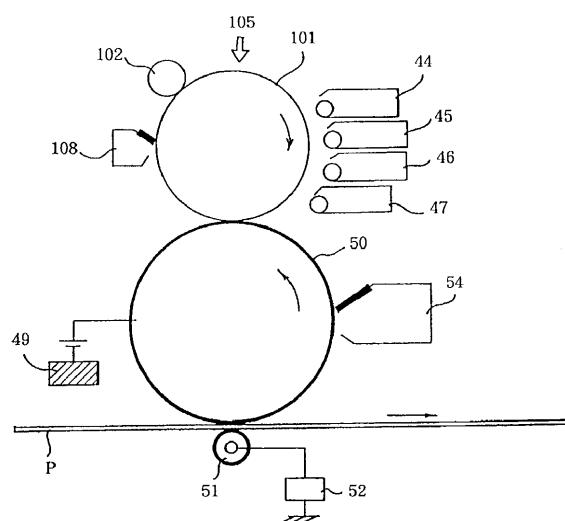
【 図 4 】



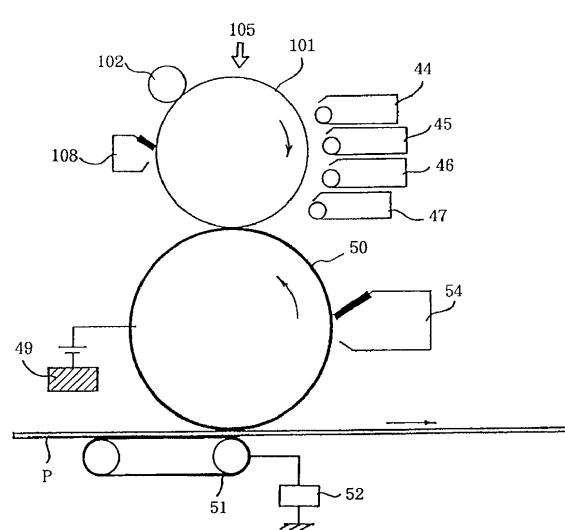
【 図 5 】



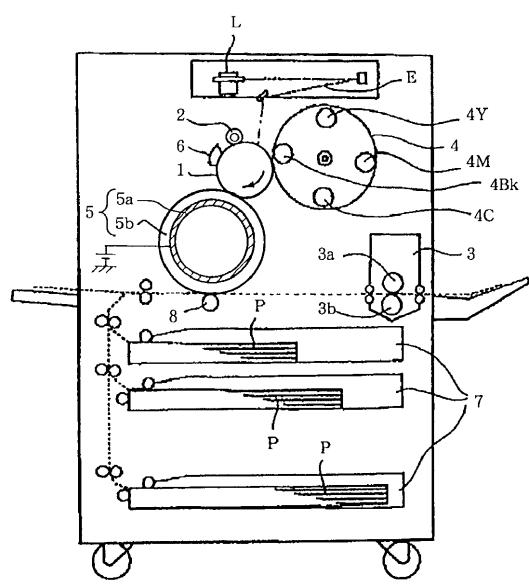
【 四 6 】



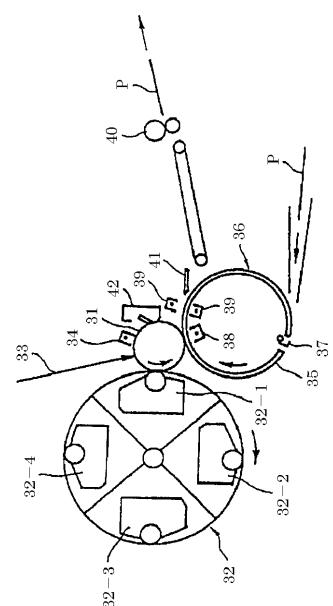
【 図 7 】



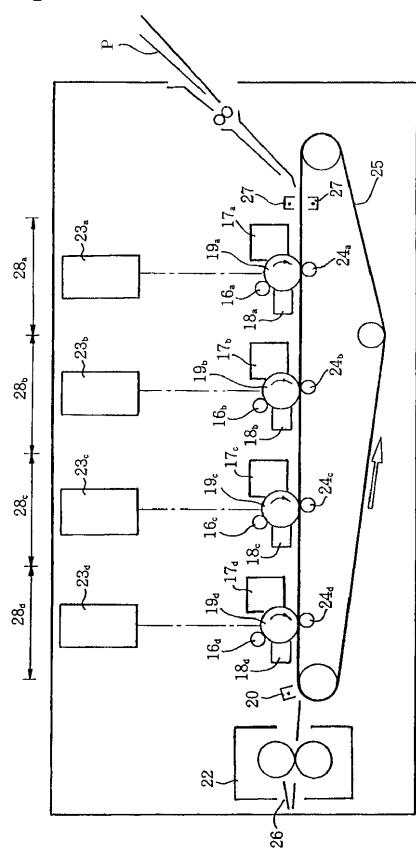
【図8】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G	9/08	3 8 4
G 0 3 G	15/08	5 0 1 Z
G 0 3 G	15/08	5 0 4 B
G 0 3 G	15/08	5 0 7 L

(31)優先権主張番号 特願2000-52719(P2000-52719)

(32)優先日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 五十嵐 友昭

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 久保 敦史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開平11-184144 (JP, A)

特開平11-184139 (JP, A)

特開平05-346684 (JP, A)

特開平09-146293 (JP, A)

特開平11-149175 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08

G03G 15/08