

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5239531号
(P5239531)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl.

F I

G03G	21/00	(2006.01)	G03G	21/00	
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
G03G	5/05	(2006.01)	G03G	5/05	104B
G03G	5/147	(2006.01)	G03G	5/147	502

請求項の数 22 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2008-156763 (P2008-156763)
 (22) 出願日 平成20年6月16日(2008.6.16)
 (65) 公開番号 特開2009-300861 (P2009-300861A)
 (43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)
 審査請求日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100090103
 弁理士 本多 章悟
 (74) 代理人 100067873
 弁理士 樺山 亨
 (72) 発明者 田中 真也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号・株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 中井 洋志
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号・株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 像担持体保護剤、保護層形成装置、画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

像担持体の表面に像担持体保護剤を塗布または付着させる工程を有する画像形成方法で用いられる像担持体保護剤において、

前記像担持体保護剤は、脂肪酸金属塩と、窒化ホウ素とを含み、前記窒化ホウ素は、微小な結晶が集まった二次粒子を形成しており、結晶の粒径が0.1~1.0μmの範囲であり、かつ、二次粒径が3.0~14.0μmの範囲であることを特徴とする像担持体保護剤。

【請求項2】

請求項1記載の像担持体保護剤において、

前記脂肪酸金属塩が、ステアリン酸亜鉛であることを特徴とする像担持体保護剤。

【請求項3】

像担持体の表面に像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置において、

前記像担持体保護剤が、請求項1又は2記載の像担持体保護剤であることを特徴とする保護層形成装置。

【請求項4】

請求項3記載の保護層形成装置において、

前記像担持体保護剤を、供給部材を介して前記像担持体の表面へ供給することを特徴とする保護層形成装置。

【請求項5】

請求項 3 又は 4 記載の保護層形成装置において、

前記像担持体の表面へ供給された前記像担持体保護剤を押圧し皮膜化する層形成部材を有することを特徴とする保護層形成装置。

【請求項 6】

トナー像を担持する工程を経る像担持体上のトナー像を、転写装置により転写媒体に転写し、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、保護層形成装置により像担持体保護剤を塗布または付着させる画像形成方法において、

前記像担持体保護剤が請求項 1 又は 2 記載の像担持体保護剤であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】

トナー像を担持する工程を経る像担持体と、前記像担持体上のトナー像を転写媒体に転写する転写装置と、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置とを有する画像形成装置において、

前記保護層形成装置が請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の保護層形成装置であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 8】

請求項 7 記載の画像形成装置において、

前記像担持体の回転方向における前記転写装置より下流側でかつ前記保護層形成装置より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを、該像担持体との摺擦によって該表面から除去するクリーニング装置を備えてなることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 記載の画像形成装置において、

前記像担持体が、少なくともその最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、

前記像担持体が感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】

請求項 9 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、

前記像担持体の表面に接触または近接して配設された帯電装置を備えてなることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 12】

請求項 11 記載の画像形成装置において、

前記帯電装置に、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加装置を備えてなることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 13】

請求項 7 又は 8 記載の画像形成装置において、

前記像担持体が中間転写媒体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 14】

請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、

前記トナーの、(式 1) で示される円形度 SR が、 $0.93 \sim 1.00$ であることを特徴とする画像形成装置。

円形度 $SR = \text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長} / \text{粒子投影像の周囲長}$ (式 1)

【請求項 15】

請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、

前記トナーの重量平均径 ($D4$) と個数平均径 ($D1$) の比 ($D4 / D1$) が $1.00 \sim 1.40$ であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 16】

トナー像を担持する工程を経る像担持体と、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置とを一体に備

10

20

30

40

50

えるプロセスカートリッジにおいて、

前記保護層形成装置が請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の保護層形成装置であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 17】

請求項 16 記載のプロセスカートリッジにおいて、

前記像担持体の回転方向における前記保護層形成装置より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを、該像担持体との摺擦によって該表面から除去するクリーニング装置を備えてなることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 18】

請求項 16 又は 17 記載のプロセスカートリッジにおいて、

前記像担持体が、その最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含むことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 19】

請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 つに記載のプロセスカートリッジにおいて、

前記像担持体の表面に接触または近接して配設された帯電装置を備えてなることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 20】

請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 つに記載のプロセスカートリッジにおいて、

前記トナーの、(式 1) で示される円形度 SR が、 $0.93 \sim 1.00$ であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

円形度 $SR = \text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長} / \text{粒子投影像の周囲長}$ (式 1)

【請求項 21】

請求項 16 ~ 20 のいずれか 1 つに記載のプロセスカートリッジにおいて、

前記トナーの重量平均径 ($D4$) と個数平均径 ($D1$) の比 ($D4 / D1$) が $1.00 \sim 1.40$ であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 22】

請求項 16 ~ 21 のいずれか 1 つに記載のプロセスカートリッジを備えることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、プリンタ、ファクシミリ、プロッタ、これらのうち少なくとも 1 つを備えた複合機等の画像形成装置、該画像形成装置の像担持体の表面に塗布又は付着される像担持体保護剤、該像担持体保護剤を用いて像担持体表面に保護層を形成する保護層形成装置、該像担持体保護剤を用いた画像形成方法並びに該画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナー粒子を付着させ可視像を形成している。トナーにより形成された可視像は、最終的に紙等の転写媒体に転写後、熱、圧力や溶剤気体等によって転写媒体に定着され、出力画像となる。

これらの画像形成の方式は、可視像化のためのトナー粒子を帯電させる方法により、トナー粒子とキャリア粒子の攪拌・混合による摩擦帯電を用いる、いわゆる二成分現像方式と、キャリア粒子を用いずにトナー粒子への電荷付与を行う、いわゆる一成分現像方式とに大別される。

また、一成分現像方式では、現像ローラへのトナー粒子の保持に磁気力を使用するか否かにより、磁性一成分現像方式、非磁性一成分現像方式に分類される。

【0003】

これまで、高速性、画像再現性を要求される複写機やこれをベースとした複合機等では

10

20

30

40

50

、トナー粒子帯電の安定性、立ち上がり性、画像品質の長期的安定性等の要求から、二成分現像方式が多く採用され、省スペース性、低コスト化等の要求が大きい、小型のプリンタ、ファクシミリ等には、一成分現像方式が多く採用されてきていた。

また、特に昨今、出力画像のカラー化が進み、画像の高画質化や画像品質の安定化に対する要求は、これまでに増して強くなっている。

高画質化のためには、トナーの平均粒径は小さくなり、またその粒子形状は角張った部分がなくなり、より丸い形状になってきている。

これら電子写真方式による画像形成装置は、現像方式の違いによらず、一般的にドラム形状やベルト形状をした像担持体（一般には感光体）を回転させつつ一様に帯電し、レーザー光等により像担持体上に潜像パターンを形成し、これを現像装置により可視像化して、更に転写媒体上に転写を行っている。

10

【0004】

転写媒体へトナー像を転写した後の像担持体上には、転写されなかったトナー成分が残存する。これらの残存物が、そのまま帯電工程に搬送されると、像担持体の均等な帯電を阻害することがしばしばあるため、一般的には、転写工程を経た後に、像担持体上に残存するトナー成分等を、クリーニング工程にて除去し、像担持体表面を十分に清浄な状態とした上で、帯電が行われる。

このように、作像の各工程においては様々な物理的ストレスや電氣的ストレスが存在し、像担持体、帯電部材、クリーニング部材が劣化していく。

この課題を解消すべく、これまでに像担持体、帯電部材、クリーニング部材の劣化を低減させるために各種潤滑剤や、潤滑成分の供給・膜形成方法について、多くの提案がなされている。

20

【0005】

たとえば、特許文献1では、感光体やクリーニングブレードの寿命を延ばすため、感光体表面にステアリン酸亜鉛を主成分とする固体潤滑剤を供給し、感光体表面に潤滑皮膜を形成することが提案されている。これによって感光体表面の磨耗を抑え、像担持体の寿命を伸ばすことが可能となっている。

しかしながら、ステアリン酸亜鉛を始めとした脂肪酸金属塩は、帯電工程において像担持体近傍で行われる放電の影響により、早期にその潤滑性を失ってしまうことがわかっている。その結果、クリーニングブレードと像担持体との潤滑性が損なわれ、トナーがすり抜けてしまい、不良画像となる。

30

【0006】

この問題に対して、特許文献2では、脂肪酸金属塩と窒化ホウ素を配合して成る像担持体保護剤を塗布することが提案されている。これによって、帯電工程において像担持体近傍で行われる放電の影響をうけた場合でも、窒化ホウ素の潤滑性の効果により、クリーニングブレードと像担持体との潤滑性が保たれ、トナーすり抜けを防止することが可能となっている。

特許文献3では、アスペクト比の大きい像担持体保護剤の成型性向上のために、炭素数の異なる少なくとも2種の高級脂肪酸金属塩を使用している。

【0007】

40

【特許文献1】特公昭51-22380号公報

【特許文献2】特開2006-350240号公報

【特許文献3】特開2007-145993号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献2記載のように、窒化ホウ素を像担持体保護剤として使用した場合、その潤滑性の高さゆえに、像担持体表面からの除去が困難で、像担持体上にフィルミングとして付着してしまい、画像ボケの原因となってしまう。

特許文献3記載の方式では、像担持体保護剤の成型性は向上しているものの、異なる脂

50

肪酸金属塩を使用することで潤滑性が低下し、トナーすり抜け及び帯電部材汚染を悪化させてしまう。

【0009】

本発明は、上記のような現状の問題点に鑑みてなされたもので、像担持体の磨耗及びフィルミング、帯電部材の汚染、ならびにトナーすり抜けを防止することができる像担持体保護剤を提供することを、その目的とする。

また本発明は、像担持体表面に像担持体保護剤による保護層を良好に形成することができる保護層形成装置を提供することを、その目的とする。

また本発明は、良好な品質の画像を長期間に亘り安定して得ることができる画像形成方法ならびに画像形成装置を提供することを、その目的とする。

また本発明は、良好な品質の画像を安定して得ることができるプロセスカートリッジ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】

【0010】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明では、像担持体の表面に像担持体保護剤を塗布または付着させる工程を有する画像形成方法で用いられる像担持体保護剤において、前記像担持体保護剤は、脂肪酸金属塩と、窒化ホウ素とを含み、前記窒化ホウ素は、微小な結晶が集まった二次粒子を形成しており、結晶の粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、二次粒径が $3.0 \sim 14.0 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする。

【0011】

請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の像担持体保護剤において、前記脂肪酸金属塩が、ステアリン酸亜鉛であることを特徴とする。

請求項3に記載の発明では、像担持体の表面に像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置において、前記像担持体保護剤が、請求項1又は2に記載の像担持体保護剤であることを特徴とする。

請求項4に記載の発明では、請求項3に記載の保護層形成装置において、前記像担持体保護剤を、供給部材を介して前記像担持体の表面へ供給することを特徴とする。

【0012】

請求項5に記載の発明では、請求項3又は4に記載の保護層形成装置において、前記像担持体の表面へ供給された前記像担持体保護剤を押圧し皮膜化する層形成部材を有することを特徴とする。

請求項6に記載の発明では、トナー像を担持する工程を経る像担持体上のトナー像を、転写装置により転写媒体に転写し、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、保護層形成装置により像担持体保護剤を塗布または付着させる画像形成方法において、前記像担持体保護剤が請求項1又は2に記載の像担持体保護剤であることを特徴とする。

請求項7に記載の発明では、トナー像を担持する工程を経る像担持体と、前記像担持体上のトナー像を転写媒体に転写する転写装置と、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置とを有する画像形成装置において、

前記保護層形成装置が請求項3～5のいずれか1つに記載の保護層形成装置であることを特徴とする。

【0013】

請求項8に記載の発明では、請求項7に記載の画像形成装置において、前記像担持体の回転方向における前記転写装置より下流側でかつ前記保護層形成装置より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを、該像担持体との摺擦によって該表面から除去するクリーニング装置を備えてなることを特徴とする。

請求項9に記載の発明では、請求項7又は8に記載の画像形成装置において、前記像担持体が、少なくともその最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする。

請求項10に記載の発明では、請求項7～9のいずれか1つに記載の画像形成装置におい

10

20

30

40

50

て、前記像担持体が感光体であることを特徴とする。

【0014】

請求項11記載の発明では、請求項9～10のいずれか1つに記載の画像形成装置において、前記像担持体の表面に接触または近接して配設された帯電装置を備えてなることを特徴とする。

請求項12記載の発明では、請求項11記載の画像形成装置において、前記帯電装置に、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加装置を備えてなることを特徴とする。

請求項13記載の発明では、請求項7又は8記載の画像形成装置において、前記像担持体が中間転写媒体であることを特徴とする。

請求項14記載の発明では、請求項7～13のいずれか1つに記載の画像形成装置において、前記トナーの、(式1)で示される円形度SRが、0.93～1.00であることを特徴とする。

円形度SR = 粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長 (式1)

【0015】

請求項15記載の発明では、請求項7～14のいずれか1つに記載の画像形成装置において、前記トナーの重量平均径(D4)と個数平均径(D1)の比(D4/D1)が1.00～1.40であることを特徴とする。

請求項16記載の発明では、トナー像を担持する工程を経る像担持体と、トナー像が転写媒体に転写された後の前記像担持体の表面に、像担持体保護剤を塗布または付着させる保護層形成装置とを一体に備えるプロセスカートリッジにおいて、前記保護層形成装置が請求項3～5のいずれか1つに記載の保護層形成装置であることを特徴とする。

請求項17記載の発明では、請求項16記載のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の回転方向における前記保護層形成装置より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを、該像担持体との摺擦によって該表面から除去するクリーニング装置を備えてなることを特徴とする。

【0016】

請求項18記載の発明では、請求項16又は17記載のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体が、その最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする。

請求項19記載の発明では、請求項16～18のいずれか1つに記載のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の表面に接触または近接して配設された帯電装置を備えてなることを特徴とする。

請求項20記載の発明では、請求項16～19のいずれか1つに記載のプロセスカートリッジにおいて、前記トナーの、(式1)で示される円形度SRが、0.93～1.00であることを特徴とする。

円形度SR = 粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長 (式1)

【0017】

請求項21記載の発明では、請求項16～20のいずれか1つに記載のプロセスカートリッジにおいて、前記トナーの重量平均径(D4)と個数平均径(D1)の比(D4/D1)が1.00～1.40であることを特徴とする。

請求項22記載の発明では、画像形成装置において、請求項16～21のいずれか1つに記載のプロセスカートリッジを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、像担持体の磨耗及びフィルミング、帯電部材の汚染、ならびにトナーすり抜けを防止することができ、画像品質を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の一実施の形態を図に基づいて説明する。

図1は本実施形態に係る保護層形成装置2の概略構成図である。像担持体としての感光体ドラム1に対向して配設された保護層形成装置2は、柱状ないしバー状に形成された像

10

20

30

40

50

担持体保護剤（以下、単に「保護剤」ともいう）21、供給部材としての保護剤供給部材22、押圧力付与機構23、保護層形成機構24等から主に構成されている。

保護層形成機構24は、感光体ドラム1に対して非カウンタ方向で接するブレード24aと、該ブレード24aを支持するブレード支持体24bと、該ブレード24aをブレード支持体24bと共に感光体ドラム1側へ付勢する付勢手段24cを有している。

ここでは、押圧力付与機構23及び保護層形成機構24の付勢手段としてコイルバネを例示しているが、これに限定される趣旨ではなく、例えばゴム弾性を有する部材や板バネ、その他の弾性部材でもよい。

像担持体保護剤21は、押圧力付与機構23からの押圧力により、回転ブラシ状の保護剤供給部材22へ接する。保護剤供給部材22は、像担持体1と線速差をもって回転して摺擦し、この際に、保護剤供給部材22の表面に保持された像担持体保護剤を、像担持体表面に供給する。

像担持体表面に供給された像担持体保護剤は、保護層形成機構24により薄層化（皮膜化）される。

【0020】

劣化した像担持体保護剤は、通常のクリーニング機構により、像担持体に残存したトナー等の他成分と共にクリーニング機構により除去される。クリーニング機構は、保護層形成装置2と兼用にしても良いが、像担持体表面残存物を除去する機能と、保護層を形成する機能とは、適切な部材の摺擦状態が異なることがあるため、本実施形態では機能を分離し、図1に示すように、感光体ドラム1の回転方向における後述する転写装置よりも下流で、かつ、保護層形成装置2より上流側に、クリーニング装置4を設けている。

クリーニング装置4は、クリーニング部材としてのクリーニングブレード41と、クリーニング押圧機構42などから成る。ここでは、クリーニング押圧機構42としてコイルバネを例示しているが、これに限定される趣旨ではなく、例えばゴム弾性を有する部材や板バネ、その他の弾性部材でもよい。

【0021】

本実施形態に係る像担持体保護剤21は、脂肪酸金属塩と、窒化ホウ素とを含むことを必須としている。窒化ホウ素は、微小な結晶が集まった二次粒子を形成しており、結晶の粒径が0.1~1.0 μm の範囲であり、かつ、二次粒径が3.0~14.0 μm の範囲である。

脂肪酸金属塩の例としては、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸鉄、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸銅、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸鉄、オレイン酸コバルト、オレイン酸銅、オレイン酸鉛、オレイン酸マンガン、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸コバルト、パルミチン酸鉛、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸カルシウム、カプリル酸鉛、カプリン酸鉛、リノレン酸亜鉛、リノレン酸コバルト、リノレン酸カルシウム、リシノール酸亜鉛、リシノール酸カドミウム及びそれらの混合物があるが、これに限るものではない。また、これらを混合して使用してもよい。

【0022】

保護層形成機構24に用いるブレード24aの材料は、特に制限されるものではなく、例えばクリーニングブレード用材料として一般に公知の、ウレタンゴム、ヒドリンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム等の弾性体を、単独またはブレンドして使用することができる。また、これらのゴムブレードは、像担持体との接点部部分を低摩擦係数材料で、コーティングや含浸処理しても良い。また、弾性体の硬度を調整するために、他の有機フィラーや無機フィラーに代表される充填材を分散しても良い。

これらのブレードは、ブレード支持体24bに、先端部が像担持体表面へ押圧当接できるように、接着や融着等の任意の方法によって固定される。ブレード厚みについては、押圧で加える力との兼ね合いで一義的に定義できるものではないが、概ね0.5~5mm程

10

20

30

40

50

度であれば好ましく使用でき、1～3mm程度であれば更に好ましく使用できる。

また、ブレード支持体24bから突き出し、たわみを持たせることができるクリーニングブレードの長さ、いわゆる自由長についても同様に押圧で加える、力との兼ね合いで一義的に定義できるものではないが、概ね1～15mm程度であれば好ましく使用でき、2～10mm程度であれば更に好ましく使用できる。

【0023】

保護層形成用ブレード部材の他の構成としては、パネ板等の弾性金属ブレード表面に、必要によりカップリング剤やプライマー成分等を介して、樹脂、ゴム、エラストマー等の層をコーティング、ディッピング等の方法で形成し、必要により熱硬化等を行い、更に必要であれば表面研磨等を施して用いても良い。

10

弾性金属ブレードの厚みは、0.05～3mm程度であれば好ましく使用でき、0.1～1mm程度であればより好ましく使用できる。

また、弾性金属ブレードでは、ブレードのねじれを抑止するために、取り付け後に支軸と略平行となる方向に、曲げ加工等の処理を施しても良い。

表面層を形成する材料としては、PFA、PTFE、FEP、PVdF等のフッ素樹脂や、フッ素系ゴム、メチルフェニルシリコンエラストマー等のシリコン系エラストマー等を、必要により充填剤と共に、用いることができるが、これに限定されるものではない。

また、保護層形成機構24で像担持体を押圧する力は、像担持体保護剤が延展し保護層や保護膜の状態になる力で十分であり、線圧として5gf/cm以上80gf/cm以下であることが好ましく、10gf/cm以上60gf/cm以下であることがより好ましい。

20

【0024】

ブラシ状の部材は保護剤供給部材22として好ましく用いられるが、この場合、像担持体表面への機械的ストレスを抑制するためにはブラシ繊維は可撓性を持つことが好ましい。

可撓性のブラシ繊維の具体的な材料としては、一般的に公知の材料から1種乃至2種以上を選択して使用することができる。具体的には、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂（例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン）；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；スチレン-ブタジエン樹脂；フッ素樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン）；ポリエステル；ナイロン；アクリル；レーヨン；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；アミノ樹脂（例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂）；などの内、可撓性を持つ樹脂を使用することができる。

30

また、撓みの程度を調整するために、ジエン系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、エチレンプロピレンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、ヒドリンゴム、ノルボルネンゴム等を複合して用いても良い。

40

【0025】

保護剤供給部材22の支持体には、固定型と回動可能なロール状のものがある。ロール状の供給部材としては、例えばブラシ繊維をパイル地にしたテープを金属製の芯金にスパイラル状に巻き付けてロールブラシとしたものがある。ブラシ繊維は繊維径10～500μm程度、ブラシの繊維の長さは1～15mm、ブラシ密度は1平方インチ当たり1万～30万本（1平方メートル当たり $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本）のものが好ましく用いられる。

保護剤供給部材22は、供給の均一性やその安定性の面から、極力ブラシ密度の高い物を使用することが好ましく、1本の繊維を数本～数百本の微細な繊維から作ることも好ま

50

しい。例えば、333デシテックス = 6.7デシテックス × 50フィラメント (300デニール = 6デニール × 50フィラメント) のように6.7デシテックス (6デニール) の微細な繊維を50本束ねて1本の繊維として植毛することも可能である。

また、ブラシ表面には必要に応じてブラシの表面形状や環境安定性などを安定化することなどを目的として、被覆層を設けても良い。被覆層を構成する成分としては、ブラシ繊維の撓みに応じて変形することが可能な被覆層成分を用いることが好ましく、これらは、可撓性を保持し得る材料であれば、何ら限定される事無く使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル (例えばポリメチルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリピリケトン等のポリビニル及びポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体；オルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂またはその変成品 (例えばアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン等による変成品)；パーフルオロアルキルエーテル、ポリフルオロビニル、ポリフルオロビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等の弗素樹脂；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；尿素 - ホルムアルデヒド樹脂等のアミノ樹脂；エポキシ樹脂や、これらの複合樹脂等が挙げられる。

【0026】

図2は、保護層形成装置2を用いたプロセスカートリッジの構成例の概略を示す断面図である。

プロセスカートリッジ12には、感光体ドラム1、保護層形成装置2、帯電ローラ3、現像装置5、クリーニング装置4等が一体に収容されている。現像装置5は、現像ローラ51、現像剤を攪拌・搬送しながら循環させる搬送スクリュウ52、53、トナーを収容するプリセットケース54等を有している。

感光体ドラム1は、転写工程後に部分的に劣化した像担持体保護剤やトナー成分等が残存した表面となっているが、クリーニングブレード41により表面残存物が清掃され、クリーニングされる。

クリーニングブレード41は、いわゆるカウンタータイプ (リーディングタイプ) に類する角度で当接されている。

【0027】

クリーニング装置4により、表面の残留トナーや劣化した像担持体保護剤が取り除かれた感光体ドラム1の表面へは、保護剤供給部材22から、像担持体保護剤21が供給され、保護層形成機構24により皮膜状の保護層が形成される。

保護層形成装置2により表面に保護層が形成された感光体ドラム1は、帯電後、レーザーなどの露光光Lによって静電潜像を形成される。この潜像は現像装置5によりトナー像として可視像化され、プロセスカートリッジ12外の転写装置としての転写ローラ6などにより、転写媒体としての中間転写ベルト105へ転写される。直接転写方式の場合には、転写媒体はシート状記録媒体である。

【0028】

図3は、保護層形成装置2を有する画像形成装置としてのタンデム型中間転写方式のカラー複写機100の一例を示す断面図である。

カラー複写機100は、装置本体101と、装置本体101の上面に設けられたスキャナ102と、該スキャナ102の上部に設けられた原稿自動搬送装置 (ADF) 103を有している。

装置本体101の下部には、複数の給紙カセット104a、104b、104c、104dを備えた給紙部104が設けられている。

装置本体101の略中央部には、中間転写体としての無端状の中間転写ベルト105が配置されている。中間転写ベルト105は、複数の支持ローラ106、107、108等に掛け回されて支持されており、図示しない駆動源により図中時計回りに方向に回転駆動される。

10

20

30

40

50

支持ローラ 108 の近傍には、2 次転写後に中間転写ベルト 105 上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置 109 が設けられている。

支持ローラ 106 と支持ローラ 107 間に張り渡された中間転写ベルト 105 上には、その搬送方向に沿って、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C)、ブラック (K) の 4 つの画像形成手段としてのプロセスカートリッジ 12Y、12M、12C、12K が横に並べられて配置され、タンデム画像形成部 10 が構成されている。但し、これら 4 つの色順は一例であり、これに限定される趣旨ではない。

【0029】

タンデム画像形成部 10 の上方には、露光装置 8 が配置されている。中間転写ベルト 105 を挟んで支持ローラ 108 と反対の側には、転写装置としての二次転写ローラ 110 が配置されている。二次転写ローラ 110 により中間転写ベルト 105 上の画像が、給紙部 104 から給紙されるシート (用紙) に転写される。

10

二次転写ローラ 110 の左側には、シート上の転写画像を定着する定着装置 111 が設けられている。定着装置 111 は、無端ベルト状の定着ベルト 111a に加圧ローラ 111b を押し当てる構成を有している。

定着装置 111 の下方には、上述したタンデム画像形成部 10 と略平行に、シートの両面に画像を記録する場合にシートを反転するシート反転装置 112 が備えられている。

【0030】

画像形成のための一連のプロセスについて、ネガ - ポジプロセスで説明を行う。

有機光導電層を有する感光体 (OPC) に代表される感光体ドラム 1 は、除電ランプ (図示せず) 等で除電され、帯電装置としての帯電ローラ 3 (図 2 参照) で均一にマイナスに帯電される。

20

帯電ローラ 3 による感光体ドラム 1 の帯電が行われる際には、図示しない電圧印加装置から帯電ローラ 3 に、感光体ドラム 1 を所望の電位に帯電させるに適した、適当な大きさの電圧またはこれに交流電圧を重畳した帯電電圧が印加される。

帯電された感光体ドラム 1 は、レーザー光学系等の露光装置 8 によって照射されるレーザー光で潜像形成 (露光部電位の絶対値は、非露光部電位の絶対値より低電位となる) が行われる。

レーザー光は半導体レーザーから発せられて、高速で回転する多角柱の多面鏡 (ポリゴン) 等により感光体ドラム 1 の表面を、感光体ドラム 1 の回転軸方向に走査する。

30

【0031】

このようにして形成された潜像が、現像装置 5 の現像ローラ 51 上に供給されたトナー粒子、またはトナー粒子及びキャリア粒子の混合物からなる現像剤により現像され、トナー可視像が形成される。

潜像の現像時には、電圧印加機構 (図示せず) から現像スリーブに、感光体ドラム 1 の露光部と非露光部の間にある、適当な大きさの電圧またはこれに交流電圧を重畳した現像バイアスが印加される。

各色に対応した感光体ドラム 1 上に形成されたトナー像は、転写ローラ 6 にて中間転写ベルト 105 上に重ねて転写され、給紙部 104 から給紙され、あるいは手差しトレイ 113 から給紙された紙などの転写媒体 (シート) 上に二次転写ローラ 110 により重ねトナー像 (カラー画像) が一括転写される。

40

転写ローラ 6 には、転写バイアスとして、トナー帯電の極性と逆極性の電位が印加されることが好ましい。

【0032】

感光体ドラム 1 上に残存するトナー粒子は、クリーニングブレード 41 によって清掃され、クリーニング装置 4 内のトナー回収室へ、回収される。

画像転写後のシートは、定着装置 111 へと送り込まれ、ここで熱と圧力を加えられて転写画像を定着された後、排紙ローラ対 115 により排紙トレイ 116 上にスタックされる。

あるいは、図示しない切換爪で搬送路を切り換えられてシート反転装置 112 に入れら

50

れ、そこで反転されて再び転写位置へと導かれ、裏面にも画像を記録された後、排紙ローラ対115により排紙トレイ116上に排出される。

画像転写後の中間転写ベルト105は、中間転写体クリーニング装置109により残留トナーを除去され、タンデム画像形成部10による再度の画像形成に備える。

【0033】

画像形成装置としては、上述のように、現像装置が複数配置されたものを用い、複数の現像装置によって順次作製された色が異なる複数トナー像を順次一旦中間転写媒体上に順次転写した後、これを一括して紙のような転写媒体に転写した後に定着する、「タンデム型中間転写方式」のものに限定される趣旨ではなく、同様に作製された複数のトナー像を順次転写媒体上に重ねて転写した後定着する「タンデム型直接転写方式」等であってもよい。

10

【0034】

また、上述の帯電装置は、像担持体表面に接触または近接して配設された帯電装置であることが好ましく、これにより、放電ワイヤを用いた、いわゆるコロトロンやスコロトロンと言われるコロナ放電器と比して、帯電時に発生するオゾン量を大幅に抑制することが可能となる。

しかしながら、帯電部材を像担持体表面に接触または近接して帯電を行う帯電装置では、前述のように放電が像担持体表面近傍の領域で行われるため、像担持体への電氣的ストレスが大きくなりがちである。本発明の像担持体保護剤を用いた保護層形成装置を用いることにより、長期間に亘り像担持体を劣化させることなく維持できるため、経時的な画像の変動や使用環境による画像の変動を大幅に抑制でき、安定した画像品質の確保が可能となる。

20

【0035】

[実施例]

表1に本実施形態における像担持体保護剤の処方(配合条件)の実施例を示す。リコー製 *imagio* MP C4500の作像部(図2)において、保護層形成装置2から、本実施例による像担持体保護剤を供給した。

A4版、画像面積率5%原稿1万枚の連続通紙試験を行い、帯電部材(帯電ローラ3)の汚れ、トナーすり抜け、感光体保護性を評価した。

比較例の配合条件を表2及び3に、実施例及び比較例の評価結果をそれぞれ表4、5に示す。

30

【0036】

【 表 1 】

材料名 (製造会社)	結晶径 (μm)	2次粒径 (μm)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ステアリン酸亜鉛 (和光純薬)	-				80%	80%	80%
ステアリン酸カルシウム (和光純薬)	-		80%				
ラウリン酸亜鉛 (和光純薬)	-			80%			
窒化ホウ素 (ナノグラム社)	0.07	0.07					
窒化ホウ素 (モメンティバフオーマンスマテリアルズ社 NX1)	0.2	0.7					
窒化ホウ素 (モメンティバフオーマンスマテリアルズ社 NX5)	0.3	5	20%	20%	20%		
窒化ホウ素 (モメンティバフオーマンスマテリアルズ社 NX10)	0.3	10				20%	
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SP-2)	0.7	4.8					20%
窒化ホウ素 (ESK社 S1-F)	0.5	2					
窒化ホウ素 (水島合金鉄社 HP-P1)	2	2					
窒化ホウ素 (電気化学工業社 HGP)	5	5					
窒化ホウ素 (電気化学工業社 MGP)	13	13					
窒化ホウ素 (ESK社 S-15)	15	15					
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SGP)	17.7	17.7					

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

【表 2】

材料名 (製造会社)	結晶径 (μm)	2次粒径 (μm)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ステアリン酸亜鉛 (和光純薬)	—	—	100%	90%	90%	80%	80%	80%
ステアリン酸カルシウム (和光純薬)	—	—		10%				
ラウリン酸亜鉛 (和光純薬)	—	—			10%			
窒化ホウ素 (ナノグラム社)	0.07	0.07				20%		
窒化ホウ素 (モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社 NX1)	0.2	0.7					20%	
窒化ホウ素 (モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社 NX5)	0.3	5						
窒化ホウ素 (モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社 NX10)	0.3	10						
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SP-2)	0.7	4.8						
窒化ホウ素 (ESK社 S1-F)	0.5	2						20%
窒化ホウ素 (水島合金鉄社 HPP-1)	2	2						
窒化ホウ素 (電気化学工業社 HGP)	5	5						
窒化ホウ素 (電気化学工業社 MGP)	13	13						
窒化ホウ素 (ESK社 S-15)	15	15						
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SGP)	17.7	17.7						

【 表 3 】

材料名 (製造会社)	結晶径 (μm)	2次粒径 (μm)	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ステアリン酸亜鉛 (和光純薬)	—		80%	80%	80%	80%	80%
ステアリン酸カルシウム (和光純薬)	—						
ラウリン酸亜鉛 (和光純薬)	—						
窒化ホウ素 (ナノグラム社)	0.07	0.07					
窒化ホウ素 (モメンティバパフォーマンスマテリアルズ社 NX1)	0.2	0.7					
窒化ホウ素 (モメンティバパフォーマンスマテリアルズ社 NX5)	0.3	5					
窒化ホウ素 (モメンティバパフォーマンスマテリアルズ社 NX10)	0.3	10					
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SP-2)	0.7	4.8					
窒化ホウ素 (ESK社 S1-F)	0.5	2					
窒化ホウ素 (水島合金鉄社 HPP1)	2	2	20%				
窒化ホウ素 (電気化学工業社 HGP)	5	5		20%			
窒化ホウ素 (電気化学工業社 MGP)	13	13			20%		
窒化ホウ素 (ESK社 S-15)	15	15				20%	
窒化ホウ素 (電気化学工業社 SGP)	17.7	17.7					20%

【 0039 】

10

20

30

40

【表 4】

	クリーニング性	帯電部材汚染	感光体保護性
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	◎	○
実施例 3	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎

クリーニング性：◎トナーのすり抜けが殆どない

○トナーのすり抜けはあるが、異常画像は発生しない

△トナーのすり抜けが多く、異常画像が発生することがある

×異常画像が頻繁に発生する

帯電部材汚染：◎帯電部材が殆ど汚れない

○少し汚れるが、常温環境では画像に影響がない

△低温環境で画像に表れる

×早期に異常画像が発生する

感光体保護性：◎感光体磨耗・フィルミングが殆どない

○わずかにフィルミングがあるが、許容レベル

△経時で異常画像が発生する

×早期に異常画像が発生する

【 0 0 4 0 】

【表 5】

	クリーニング性	帯電部材汚染	感光体保護性
比較例 1	△	×	◎
比較例 2	×	△	○
比較例 3	×	△	○
比較例 4	△	△	○
比較例 5	○	○	△
比較例 6	◎	◎	×
比較例 7	◎	◎	△
比較例 8	◎	◎	△
比較例 9	◎	◎	△
比較例 10	◎	◎	×
比較例 11	◎	◎	×

【 0 0 4 1 】

[実施例の説明]

(実施例 1 及び 2)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩と、結晶径が $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲で、かつ、2次粒径が $3.0 \mu\text{m} \sim 14.0 \mu\text{m}$ の範囲である窒化ホウ素を混合して使用した。

。

10

20

30

40

50

(実施例 3 ~ 5)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩と、結晶径が $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲で、かつ、2次粒径が $3.0 \mu\text{m} \sim 14.0 \mu\text{m}$ の範囲である窒化ホウ素を混合して使用した場合。特に脂肪酸金属塩としてステアリン酸亜鉛を使用した。

【0042】

[比較例の説明]

(比較例 1)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩 1 種類のみを使用した。

(比較例 2 及び 3)

像担持体保護剤として、2 種類の異なる脂肪酸金属塩を混合して使用した。

10

(比較例 4)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に結晶径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した。

(比較例 5 及び 6)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲で、かつ、2次粒径が $3.0 \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した。

(比較例 7)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0 \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $3.0 \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した。

(比較例 8 及び 9)

20

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0 \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $3.0 \mu\text{m} \sim 14.0 \mu\text{m}$ の範囲である窒化ホウ素を混合して使用した。

(比較例 10 及び 11)

像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0 \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $14.0 \mu\text{m}$ よりも大きい窒化ホウ素を混合して使用した。

【0043】

[表結果についての考察]

本発明の像担持体保護剤は、以下のような理由で、トナーすり抜け、帯電部材汚染、及び像担持体フィルミングを防止できているものと思われる。

30

電子写真方式の像担持体には、帯電及びクリーニングのハザードから像担持体を保護するために、像担持体保護剤が塗布される。しかし、一般に使用されている脂肪酸金属塩は帯電の影響により潤滑性が低下してしまい、クリーニング部材をトナーがすり抜けて、クリーニング不良が発生してしまう。また、脂肪酸金属塩自体が、帯電部材に飛翔して付着し、帯電部材汚染も引き起こしてしまう。

そこで、窒化ホウ素を添加することにより、潤滑性を補助し、トナーすり抜けを防止することができる。さらにこの潤滑性向上により、脂肪酸金属塩自体のすり抜ける量を減らすことができ、脂肪酸金属塩が帯電部材に飛翔する量を減らすことができる。

【0044】

40

比較例 1 のように、脂肪酸金属塩のみを使用したのでは、クリーニング不良及び帯電部材汚染が発生してしまう。

比較例 2 及び 3 のように、複数の脂肪酸金属塩を使用した場合は、単独で使用した場合よりも、クリーニング性が低下してしまう。

比較例 4 のように、脂肪酸金属塩に結晶径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した場合は、殆ど効果が見られない。この原因としては、窒化ホウ素のへき開面が小さすぎるため、へき開面同士が平行にならず、潤滑性が発揮されないためと考えられる。

比較例 5 又は 6 のように、脂肪酸金属塩に結晶径が $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ と比較例 4 よりも大きいものであっても、2次粒径が $3.0 \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した場合は、感光体汚れが発生してしまう。

50

【0045】

比較例7のように、像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0\ \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $3.0\ \mu\text{m}$ 未満の窒化ホウ素を混合して使用した場合は、感光体汚れが改善するものの、効果は低い。

比較例8又は9のように、像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0\ \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $3.0\ \mu\text{m} \sim 14.0\ \mu\text{m}$ の範囲である窒化ホウ素を混合して使用した場合も、感光体汚れは発生する。

比較例10又は11のように、像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩に、結晶径が $1.0\ \mu\text{m}$ より大きく、かつ、2次粒子を形成していない又は2次粒径が $14.0\ \mu\text{m}$ よりも大きい窒化ホウ素を混合して使用した場合は、感光体汚れがさらに悪化した。これはへき開面が広い潤滑性が向上し、潤滑性が高すぎるために、クリーニング部材で殆ど除去されず、感光体上に積層してしまうと考えられる。

10

【0046】

一方、実施例のように、像担持体保護剤として、脂肪酸金属塩と、結晶径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲で、かつ、2次粒径が $3.0\ \mu\text{m} \sim 14.0\ \mu\text{m}$ の範囲である窒化ホウ素を混合して使用した場合、感光体汚れが改善した。

これは、結晶径が大きすぎないために、感光体上に積層しやすく、さらにそれがあつた程度大きい2次粒子を形成しているため、クリーニング部材で除去されやすくなっているためと考えられる。

本発明における結晶径とは、窒化ホウ素結晶の1次粒径の大きさである。窒化ホウ素の結晶径は、SEM(サーマルFE-SEM(ZEISS ULTRA55))での観察画像を、Image-pro plus 4.0jで測定し、平均値を結晶径とした。

20

本発明における窒化ホウ素の2次粒径とは、窒化ホウ素の結晶が凝集して2次粒子を形成しているものの大きさである。窒化ホウ素の2次粒径は、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2200を使用し、D50の値を2次粒径とした。

【0047】

実施例1及び2と、実施例3とを比較すると、ステアリン酸亜鉛はその他の脂肪酸金属塩と比較してクリーニング性及び感光体保護性に優れている。また、高級脂肪酸のなかではステアリン酸はもっとも安価であり、その中でも亜鉛の塩は疎水性に優れた非常に安定な物質である。

30

本発明の像担持体保護剤は、像担持体表面に付着し膜化することにより保護効果を発現するものであるため、比較的塑性変形しやすいものである。従って、塊状の像担持体保護剤成分を直接像担持体表面へ押し付け保護層を形成させようとした場合、供給が過剰になり保護層形成効率が良くないばかりでなく、保護層が多層化し静電潜像を形成する際等の露光工程で光の透過を阻害する要因となることがあるため、使用できる像担持体保護剤の種類が制限されることとなる。

これに対して保護層形成装置を上記のように構成し、像担持体保護剤と像担持体の間に供給部材を介させることにより、軟質な像担持体保護剤を用いた場合にでも、像担持体表面へ均等に供給することができる。

また、前記保護層形成装置に像担持体保護剤を押圧し皮膜化する層形成部材を設ける場合、層形成部材はクリーニング部材を兼ねても良いが、より確実に保護層を形成するには、予めクリーニング部材にて像担持体上のトナーを主成分とする残存物を除去し、残存物が保護層内に混入しないようにした方が好ましい。

40

【0048】

前記像担持体保護剤を有する前記保護層形成装置を用いて画像形成装置を構成することにより、像担持体は極めて長期間、交換することなく使用し続けることができる。

特に、像担持体が少なくとも最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含む場合には、電氣的ストレスによる像担持体の劣化を像担持体保護剤で防止することにより、熱硬化性樹脂を含む像担持体の機械的ストレスに対する耐久性を長期間に亘り持続的に発現させることが可能となる。

50

これにより、像担持体は実質無交換で使用できるレベルまで耐久性を引き上げることが可能となる。

また、像担持体表面に接触または近接して配設された帯電装置では、放電領域が像担持体のごく近傍に存在するため電氣的ストレスが大きくなりがちであるが、像担持体保護層を形成した本発明の画像形成装置であれば、像担持体を電氣的ストレスに曝すことなく使用できる。

また、像担持体の表面は形成された保護層の効果により、表面状態の変化を極めて小さくできるため、クリーニングの良否が像担持体の状態変化に対して敏感に変動してしまうような、円形度が大きなトナーや平均粒径が小さなトナーであっても、長期間に亘り安定したクリーニングを行うことができる。

【0049】

前記像担持体保護剤を有する保護層形成装置を用いてプロセスカートリッジを構成することにより、プロセスカートリッジの交換間隔を極めて長く設定することが可能となるため、ランニングコストが低減され、また廃棄物量も大幅に削減できる。

特に、前記像担持体が少なくとも最表面に生成された層に熱硬化性樹脂を含む場合には、電氣的ストレスによる像担持体の劣化を像担持体保護剤で防止することにより、熱硬化性樹脂を含む像担持体の機械的ストレスに対する耐久性を長期間に亘り持続的に発現させることが可能となる。

また、前述のように、本発明の像担持体保護剤は金属成分を実質的に含んでいないため、接触または近接して配設された帯電部材を、金属酸化物等で汚染することなく、帯電装置の経時変化を小さくできる。

このため、像担持体や帯電部材等のプロセスカートリッジ構成部品の再使用も容易となり、更なる廃棄物量削減も可能となる。

【0050】

次に、本発明において好適に用いられる感光体について説明する。

本発明の画像形成装置に用いる感光体は、導電性支持体の上に感光層が設けられている。感光層の構成は電荷発生材と電荷輸送材を混在させた単層型、あるいは電荷発生層の上に電荷輸送層を設けた順層型、あるいは電荷輸送層の上に電荷発生層を設けた逆層型がある。また、感光体の機械的強度、耐磨耗性、耐ガス性、クリーニング性等の向上のため、感光層の上に保護層を設けることもできる。感光層と導電性支持体の間には下引き層が設けられていてもよい。また各層には必要により可塑剤、酸化防止剤、レベリング剤等を適量添加することもできる。

感光体の導電性支持体としては、体積抵抗 10^{10} \cdot cm 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着又はスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板及びそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法でドラム状に素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。

【0051】

ドラム状の支持体としては、直径が 20 ~ 150 mm、好ましくは、24 ~ 100 mm、さらに好ましくは 28 ~ 70 mm のものを用いることができる。ドラム状の支持体の直径が 20 mm 以下では、ドラム周辺に帯電、露光、現像、転写、クリーニングの各工程を配置することが物理的に難しく、ドラム状の支持体の直径が 150 mm 以上では画像形成装置が大きくなってしまい好ましくない。

特に、画像形成装置がタンデム型の場合には、複数の感光体を搭載する必要があるため、直径は 70 mm 以下、好ましくは 60 mm 以下であることが好ましい。また、特開昭 52 - 36016 号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体として用いることができる。

本発明の画像形成装置に用いる感光体の下引層としては樹脂、あるいは白色顔料と樹脂

10

20

30

40

50

を主成分としたもの、及び導電性基体表面を化学的あるいは電気化学的に酸化させた酸化金属膜等が例示できるが、白色顔料と樹脂を主成分とするものが好ましい。白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛等の金属酸化物が挙げられ、中でも導電性基体からの電荷の注入防止性が優れる酸化チタンを含有させることが最も好ましい。

【 0 0 5 2 】

下引層に用いる樹脂としてはポリアミド、ポリビニルアルコール、カゼイン、メチルセルロース等の熱可塑性樹脂、アクリル、フェノール、メラミン、アルキッド、不飽和ポリエステル、エポキシ等の熱硬化性樹脂、これらの中の一つあるいは多種の混合物を例示することができる。

10

本発明の画像形成装置に用いる感光体の電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリアゾ系顔料、テトラキシアゾ顔料等のアゾ顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサントゲン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染料や、セレン、セレン-ヒ素、セレン-テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛、酸化チタン、アモルファスシリコン等の無機材料を使用することができ、電荷発生物質は一種あるいは多種混合して使用することができる。下引層は、一層であっても、複数の層で構成しても良い。

【 0 0 5 3 】

20

本発明の画像形成装置に用いる感光体の電荷輸送物質としては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、テトラゾール誘導体、メタロセン誘導体、フェノチアジン誘導体、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチリルヒドラゾン化合物、エナミン化合物、ブタジエン化合物、ジスチリル化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、チアゾール化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体等の一種あるいは多種を混合して使用することができる。

【 0 0 5 4 】

上記電荷発生層、電荷輸送層の感光層を形成するのに使用する結着樹脂としては、電気絶縁性であり、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂及び光導電性樹脂等を使用することができ、適当な結着樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の光導電性樹脂など一種の結着樹脂あるいは多種と結着樹脂の混合物を挙げることができるが、特にこれらのものに限定されるものではない。

30

40

【 0 0 5 5 】

酸化防止剤としては、例えば以下のものが使用される。

[モノフェノール系化合物]

2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、ステアリル - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシニソールなど。

[ビスフェノール系化合物]

2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス - (3

50

-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)など。

[高分子フェノール系化合物]

1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、トコフェノール類など。

【0056】

[パラフェニレンジアミン類]

N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-t-ブチル-p-フェニレンジアミンなど。

[ハイドロキノン類]

2,5-ジ-t-オクチルハイドロキノン、2,6-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-t-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイドロキノンなど。

[有機硫黄化合物類]

ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3,3'-チオジプロピオネートなど。

[有機燐化合物類]

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2,4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

【0057】

可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどの一般的な樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して0~30重量部程度が適当である。

電荷輸送層中にレベリング剤を添加してもかまわない。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のシリコーンオイル類や、測鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して、0~1重量部が適当である。

表面層は前述のように、感光体の機械的強度、耐磨耗性、耐ガス性、クリーニング性等の向上のため設けられる。表面層としては、感光層よりも機械的強度の高い高分子、高分子に無機フィラーを分散させたものが例示できる。表面層に用いる高分子は、熱可塑性高分子、熱硬化性高分子、何れの高分子であっても良いが、熱硬化性高分子は機械的強度が高く、クリーニングブレードとの摩擦による磨耗を抑える能力が極めて高いためたいへん好ましい。

【0058】

表面層は薄い膜厚であれば、電荷輸送能力を有していなくても支障はないが、電荷輸送能力を有しない表面層を厚く形成すると、感光体の感度低下、露光後電位上昇、残留電位上昇を引き起こしやすいため、表面層中に前述の電荷輸送物質を含有させたり、保護層に用いる高分子を電荷輸送能力を有するものを用いることが好ましい。感光層と表面層との機械的強度は一般に大きく異なるため、クリーニングブレードとの摩擦により保護層が磨耗し、消失すると、すぐに感光層は磨耗していつてしまうため、表面層を設ける場合には、表面層は十分な膜厚とすることが重要であり、0.01~12 μm 、好ましくは1~10 μm 、さらに好ましくは2~8 μm とすることが好ましい。表面層の膜厚が0.1 μm

10

20

30

40

50

以下では、薄すぎてクリーニングブレードとの摩擦により部分的に消失しやすくなり、消失した部分から感光層の磨耗が進んでしまうため好ましくない。表面層の膜厚が12 μm以上では、感度低下、露光後電位上昇、残留電位上昇が生じやすく、特に電荷輸送能力を有する高分子を用いる場合には、電荷輸送能力を有する高分子のコストが高くなってしまいうため好ましくない。

【0059】

表面層に用いる高分子としては、画像形成時の書き込み光に対して透明で、絶縁性、機械的強度、接着性に優れた物が望ましく、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。これらの高分子は熱可塑性高分子であっても良いが、高分子の機械的強度を高めるため、多官能のアクリロイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基等を持つ架橋剤により架橋し、熱硬化性高分子とすることで、表面層の機械的強度は増大し、クリーニングブレードとの摩擦による磨耗を大幅に減少させることができる。

【0060】

前述のように、表面層には電荷輸送能力を有していることが好ましく、表面層に電荷輸送能力を持たせるためには、表面層に用いる高分子と前述の電荷輸送物質を混合して用いる方法、電荷輸送能力を有する高分子を表面層に用いる方法が考えられ、後者の方法が、高感度で露光後電位上昇、残留電位上昇が少ない感光体を得ることができ好ましい。

【0061】

本発明の像担持体は、上述のように、感光体上に形成されたトナー像を一次転写して色重ねを行い、更に転写媒体へ転写を行う、いわゆる中間転写方式による画像形成を行う際に使用する、中間転写媒体であってもよい。

中間転写媒体としては、体積抵抗 $10^5 \sim 10^{11}$ Ω・cmの導電性を示すものが好ましい。表面抵抗が 10^5 Ω/を下回る場合には、感光体から中間転写媒体上へトナー像の転写が行われる際に、放電を伴いトナー像が乱れるいわゆる転写チリが生じることがあり、 10^{11} Ω/を上回る場合には、中間転写媒体から紙などの転写媒体へトナー像を転写した後に、中間転写媒体上へトナー像の対抗電荷が残留し、次の画像上に残像として現れることがある。

中間転写媒体としては、例えば、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物やカーボンブラック等の導電性粒子や導電性高分子を、単独または併用して熱可塑性樹脂と共に混練後、押し出し成型したベルト状もしくは円筒状のプラスチックなどを使用することができる。この他に、熱架橋反応性のモノマーやオリゴマーを含む樹脂液に、必要により上述の導電性粒子や導電性高分子を加え、加熱しつつ遠心成型を行い、無端ベルト上の中間転写媒体を得ることもできる。

中間転写媒体に表面層を設ける際には、上述の感光体表面層に使用した表面層材料の内、電荷輸送材料を除く組成物に、適宜、導電性物質を併用して抵抗調整を行い、使用することができる。

【0062】

次に、本発明において好適に用いられるトナーについて説明する。

まず、本発明のトナーは、平均円形度が0.93~1.00であることが好ましい。本発明では、下記式(1)より得られた値を円形度と定義する。この円形度はトナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.00を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

円形度SR = 粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長 (式1)

10

20

30

40

50

平均円形度が0.93～1.00の範囲では、トナー粒子の表面は滑らかであり、トナー粒子同士、トナー粒子と感光体との接触面積が小さいために転写性に優れる。

トナー粒子に角がないため、現像装置内での現像剤の攪拌トルクが小さく、攪拌の駆動が安定するために異常画像が発生しない。

ドットを形成するトナーの中に、角張ったトナー粒子がないため、転写で転写媒体に圧接する際に、その圧がドットを形成するトナー全体に均一にかかり、転写中抜けが生じにくい。

トナー粒子が角張っていないことから、トナー粒子そのものの研磨力が小さく、像担持体の表面を傷つけたり、磨耗させたりしない。

【0063】

次に、円形度の測定方法について説明する。

円形度は、東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を用いて測定することができる。

具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水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フオン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3000～10000個/μlとして前記装置によりトナーの形状、粒度を測定する。

【0064】

また本発明では、トナーの重量平均径D₄が3～10μmであることが好ましい。

この範囲では、微小な潜像ドットに対して、十分に小さい粒径のトナー粒子を有していることから、ドット再現性に優れる。

重量平均径D₄が3μm未満では、転写効率の低下、ブレードクリーニング性の低下といった現象が発生しやすい。

重量平均径D₄が10μmを超えると、文字やラインの飛び散りを抑えることが難しい。

また本発明のトナーは、重量平均径D₄と個数平均径D₁の比(D₄/D₁)が1.00～1.40であることが好ましい。(D₄/D₁)の値が1に近づくほど、そのトナーの粒度分布がシャープであることを意味する。

よって、(D₄/D₁)が1.00～1.40の範囲では、トナー粒径による選択現象が起きないため、画質の安定性に優れる。

トナーの粒度分布がシャープであることから、摩擦帯電量分布もシャープとなり、カブリの発生が抑えられる。

トナー粒径が揃っていると、潜像ドットに対して、緻密にかつ整然と並ぶように現像されるので、ドット再現性に優れる。

【0065】

次に、トナー粒子の粒度分布の測定方法について説明する。

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)があげられる。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、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、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均径D₄、個数平均径D₁を求めることができる。

【0066】

チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3

10

20

30

40

50

. 17 ~ 4.00 μm 未満; 4.00 ~ 5.04 μm 未満; 5.04 ~ 6.35 μm 未満; 6.35 ~ 8.00 μm 未満; 8.00 ~ 10.08 μm 未満; 10.08 ~ 12.70 μm 未満; 12.70 ~ 16.00 μm 未満; 16.00 ~ 20.20 μm 未満; 20.20 ~ 25.40 μm 未満; 25.40 ~ 32.00 μm 未満; 32.00 ~ 40.30 μm 未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 μm 以上乃至40.30 μm 未満の粒子を対象とする。

また、このような略球形の形状のトナーとしては、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含むトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架橋及び/又は伸長反応させるトナーが好ましい。この反応で製造されたトナーは、トナー表面を硬化させることで、ホットオフセットの少なくすることができ、定着装置の汚れとなつて、それが画像上に表れるのを抑えることができる。

10

【0067】

トナー作成に使用できる変性ポリエステル系樹脂から成るプレポリマーとしては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)が挙げられ、また、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物としては、アミン類(B)が挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

20

【0068】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど);上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物;上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

30

40

【0069】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など);アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など);芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポ

50

リカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香族脂肪族ジイソシアネート(, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもので；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0070】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステル水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0071】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0072】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチ

10

20

30

40

50

ルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

10

【0073】

これらの反応により、本発明のトナーに用いられる変性ポリエステル、中でもウレア変性ポリエステル(i)が作成できる。これらウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i)単独の場合、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

20

【0074】

また、本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を結着樹脂成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

30

【0075】

(ii)のピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は通常1~30、好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

40

【0076】

本発明において、結着樹脂のガラス転移点(Tg)は通常50~70、好ましくは55~65である。50未満ではトナーの高温保管時のブロッキングが悪化し、70を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低

50

くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。結着樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm² となる温度 (TG') が、通常 100 以上、好ましくは 110 ~ 200 である。100 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。結着樹脂の粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T) が、通常 180 以下、好ましくは 90 ~ 160 である。180 を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、TG' は T より高いことが好ましい。言い換えると TG' と T の差 (TG' - T) は 0 以上が好ましい。さらに好ましくは 10 以上であり、特に好ましくは 20 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、T と Tg の差は 0 ~ 100 が好ましい。さらに好ましくは 10 ~ 90 であり、特に好ましくは 20 ~ 80 である。

【0077】

結着樹脂は以下の方法などで製造することができる。ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラプトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150 ~ 280 に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで 40 ~ 140 にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) を得る。さらに (A) にアミン類 (B) を 0 ~ 140 にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で (ii) を製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0078】

また、本発明に用いるトナーは概ね以下の方法で製造することができるが、勿論これらに限定されることはない。

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール (メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類 (メチルセルソルブなど)、低級ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなど) などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー (A) からなる分散体を、(B) と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル (i) を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー (A) と他のトナー組成物である (以下トナー原料と呼ぶ) 着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうが好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0079】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を 2 ~ 20

10

20

30

40

50

μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150（加圧下）、好ましくは40～98である。高温の方が、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0080】

プレポリマー(A)からウレア変性ポリエステル(i)を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類(B)を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類(B)を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0081】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0082】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C₆-C₁₀)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0083】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 β -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 α -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 α -ヒドロキシエチル、アクリル酸 α -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 α -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルピリジン、ピニルピロリドン、ピニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などを使用できる。

【0084】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)やブレポリマー(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましく、中でもトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒がより好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0085】

伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150、好ましくは40~98である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0086】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時にを行うのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0087】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル(ホソカワミクロン社製)、I式ミル(日本ニューマチック社製)を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)、自動乳鉢などがあげられる。

また、該トナーに使用される着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた顔料及び染料が使用でき、具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドンレッド、ベンジジンイエロー、ローズベンガル等を単独あるいは混合して用いることができる。

【0088】

更に、必要により、トナー粒子自身に磁気特性を持たせるには、フェライト、マグネタイト、マグヘタイト等の酸化鉄類、鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいは、これらと

10

20

30

40

50

他の金属との合金等の磁性成分を単独または混合して、トナー粒子へ含有させればよい。また、これらの成分は、着色剤成分として使用/併用することもできる。

また、本発明で用いられるトナー中の着色剤の個数平均径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $0.4\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

トナー中の着色剤の個数平均径が $0.5\ \mu\text{m}$ より大きいときには、顔料の分散性が充分なレベルには到らず、好ましい透明性が得られないことがある。

$0.1\ \mu\text{m}$ より小さい微小粒径の着色剤は、可視光の半波長より十分小さいため、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。よって、 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の着色剤の粒子は良好な色再現性と、定着画像を有するOHPシートの透明性に貢献する。一方、 $0.5\ \mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、入射光の透過が阻害されたり、散乱されたりして、OHPシートの投影画像の明るさ及び彩かさが低下する傾向がある。

【0089】

さらに、 $0.5\ \mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、トナー粒子表面から着色剤が脱離し、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こしやすいため、好ましくない。特に、 $0.7\ \mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤は、全着色剤の10個数%以下である事が好ましく、5個数%以下である事が、より好ましい。

また、着色剤を結着樹脂の一部もしくは全部と共に、予め湿潤液を加えた上で混練しておく事により、初期的に結着樹脂と着色剤が十分に付着した状態となつて、その後のトナー製造工程でのトナー粒子中における着色剤分散がより効果的に行なわれ、着色剤の分散粒径が小さくなり、一層良好な透明性を得る事ができる。

予めの混練に用いる結着樹脂としては、トナー用結着樹脂として例示した樹脂類をそのまま使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

前記の結着樹脂と着色剤の混合物を予め湿潤液と共に混練する具体的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤及び湿潤液を、ヘンシェルミキサー等のブレンダーにて混合した後、得られた混合物を二本ロール、三本ロール等の混練機により、結着樹脂の溶融温度よりも低い温度で混練して、サンプルを得る。

また、湿潤液としては、結着樹脂の溶解性や、着色剤との塗れ性を考慮しながら、一般的なものを使用できるが、特に、アセトン、トルエン、ブタノン等の有機溶剤や水が、着色剤の分散性の面から好ましい。

中でも、水の使用は、環境への配慮及び、後のトナー製造工程における着色剤の分散安定性維持の点から、一層好ましい。

この製法によると、得られるトナーに含有される着色剤粒子の粒径が小さくなるばかりでなく、該粒子の分散状態の均一性が高くなるため、OHPによる投影像の色の再現性がより一層良くなる。

この他、本発明の構成をとる限り、トナー中に結着樹脂や着色剤とともにワックスに代表される離型剤を含有させることもできる。

離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。

【0091】

これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。

これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルであ

10

20

30

40

50

る。これら離型剤の融点は、通常40～160であり、好ましくは50～120、さらに好ましくは60～90である。融点が40未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0092】

また、トナー帯電量及びその立ち上がりを早くするために、トナー中に、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。ここで、電荷制御剤として有色材料を用いると色の変化が起こるため、無色、白色に近い材料が好ましい。

帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的には第四級アンモニウム塩のポントロンP-51、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエン化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0093】

また、トナー製造過程で水系媒体中にトナー組成物を分散させるに際して、主に分散安定化のための樹脂微粒子を添加してもよい。

使用される樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0094】

10

20

30

40

50

更に、トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。

この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

10

この他 高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0095】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

20

また、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が 0.01 から $1\text{ }\mu\text{ m}$ のものが好ましい。

【0096】

これらのトナーを用いることにより、上述の如く、現像の安定性に優れる、高画質なトナー像を形成することができる。しかしながら、転写装置にて転写媒体もしくは中間転写媒体に転写されず、像担持体上に残存してしまったトナーは、その微細さや転動性の良さのために、クリーニング装置による除去が困難で通過してしまうことがある。トナーを像担持体から完全に除去するには、例えばクリーニングブレードのようなトナー除去部材を像担持体に対して強力で押しつける必要がある。このような負荷は、像担持体やクリーニング装置の寿命を短くするだけでなく、余計なエネルギーを使用してしまうことになる。

30

像担持体に対する負荷を軽減した場合には、像担持体上のトナーや小径のキャリアの除去が不十分となり、これらはクリーニング装置を通過する際に、像担持体表面を傷つけ、画像形成装置の性能を変動させる要因となる。

【0097】

本発明の画像形成装置は、前述の如く、像担持体表面状態の変動、特に低抵抗部位の存在に対する許容範囲に優れ、像担持体への帯電性能変動等を、高度に抑制した構成であるため、上記構成のトナーと併用することにより、極めて高画質な画像を、長期にわたって安定して得ることができるものである。

40

また、本発明の画像形成装置は、上述のような、高品質な画像を得るに適した構成のトナーとの併用ばかりでなく、粉砕法による不定形のトナーに対しても適用でき、装置寿命を大幅に延ばすことは言うまでもない。

【0098】

このような、粉砕法のトナーを構成する材料としては、通常、電子写真用トナーとして使用されるものが、特に制限なく、適用可能である。

該トナーに使用される一般的な結着剤樹脂の例としては、ポリスチレン、ポリp-クロ

50

ロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン/p-クロロスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、スチレン/ビニルナフタレン共重合体、スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/p-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/マレイン酸共重合体等のスチレン系共重合体；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系単重合体やその共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル誘導體；ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体、ポリオール系重合体、エポキシ系重合体、テルペン系重合体、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、単独あるいは混合して使用できるが特にこれらに限定するものではない。中でも、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂より選ばれる少なくとも1種以上であることが、電気特性、コスト面等から、より好ましいものである。更には、良好な定着特性を有するものとして、ポリエステル系樹脂および/またはポリオール系樹脂の使用が、一層好ましい。

10

【0099】

20

また、上述の事由により、帯電部材の被覆層に含まれる前記トナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものは、線状ポリエステル樹脂組成物、線状ポリオール樹脂組成物、線状スチレンアクリル樹脂組成物、またはこれらの架橋物の内、少なくとも一種を好ましく用いることができる。

粉碎法のトナーでは、これらの樹脂成分と共に、前述のような着色剤成分、ワックス成分、電荷制御成分等を、必要により前混合後、樹脂成分の熔融温度近傍以下で混練して、これを冷却後、粉碎分級工程を経て、トナーを作成すれば良く、また、必要により前述の外添成分を、適宜、添加混合すれば良い。

【図面の簡単な説明】

【0100】

30

【図1】本発明の実施形態に係る保護層形成装置の概要構成図である。

【図2】図1の保護層形成装置を有するプロセスカートリッジの概要断面図である。

【図3】画像形成装置としてのカラー複写機の概要断面図である。

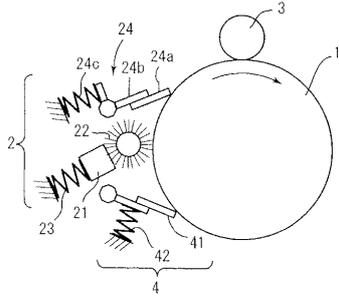
【符号の説明】

【0101】

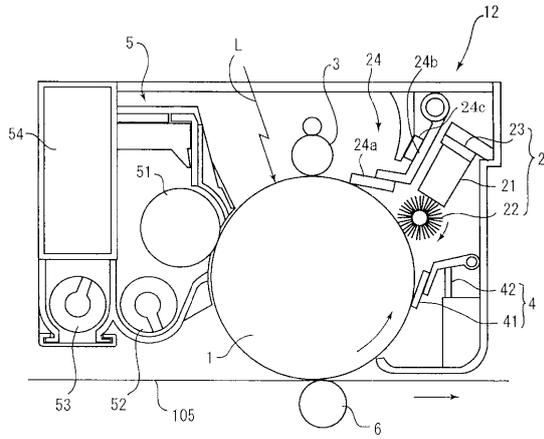
- 1 像担持体としての感光体ドラム
- 2 保護層形成装置
- 3 帯電装置としての帯電ローラ
- 4 クリーニング装置
- 6 転写装置としての転写ローラ
- 12 プロセスカートリッジ
- 21 像担持体保護剤
- 22 供給部材としての保護剤供給部材

40

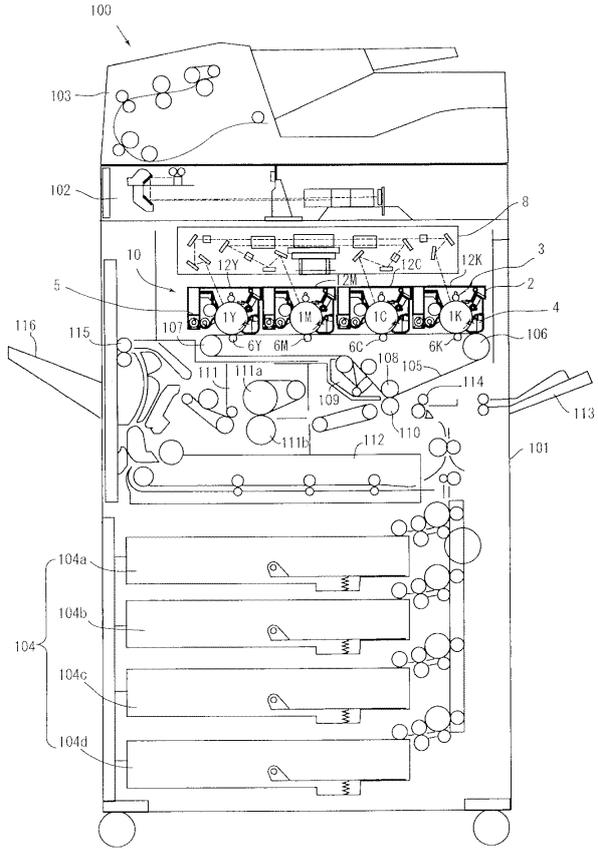
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 邦雄
東京都大田区中馬込1丁目3番6号・株式会社リコー内

審査官 松本 泰典

(56)参考文献 特開2008-122866(JP,A)
特開平10-330775(JP,A)
特開平06-186799(JP,A)
特開昭59-180573(JP,A)
特開2004-004685(JP,A)
特開2004-126383(JP,A)
特開2007-145993(JP,A)
特開2006-350240(JP,A)
特開平07-325525(JP,A)
特開2007-240699(JP,A)
特開平10-161495(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 21/00
G03G 5/05
G03G 5/147
G03G 9/08
G03G 15/00