

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4042508号
(P4042508)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.		F I	
G03G	9/08	(2006.01)	G03G 9/08 374
G03G	9/097	(2006.01)	G03G 9/08 371
G03G	9/113	(2006.01)	G03G 9/08 375
G03G	15/08	(2006.01)	G03G 9/08 344
G03G	21/00	(2006.01)	G03G 9/10 361

請求項の数 10 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-273482 (P2002-273482)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成14年9月19日(2002.9.19)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2004-109634 (P2004-109634A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成17年8月25日(2005.8.25)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	坂井 素子
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像乾式トナー組成物、静電潜像現像用現像剤及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像乾式トナー組成物であって、該静電荷像乾式トナー組成物が、体積平均1次粒径が異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、

かつ前記2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であることを特徴とする静電荷像乾式トナー組成物。

【請求項2】

前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末が、体積平均1次粒径が5nm以上30nm未満の無機酸化物微粉末であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像乾式トナー組成物。

【請求項3】

前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末の表面が、帯電制御剤により0.5~5nmの厚みで被覆されていることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像乾式トナー組成物。

【請求項4】

前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末が、表面をアルコキシシランにより被覆後、該被覆面に帯電制御剤を付着させてなり、

10

20

前記被覆に際して、前記アルコキシシランの添加量が被覆される無機酸化物微粉末100質量部に対して0.15～45質量部の範囲であり、前記付着に際して、前記帯電制御剤の添加量が被覆される無機酸化物微粉末100質量部に対して3～30質量部の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷像乾式トナー組成物。

【請求項5】

キャリアとトナー組成物とからなる静電潜像現像用現像剤であって、該キャリアが芯材表面に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、

前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径が異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

10

【請求項6】

前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末の表面が、帯電制御剤により0.5～5nmの厚みで被覆されていることを特徴とする請求項5に記載の静電潜像現像用現像剤。

【請求項7】

潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、

20

前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、

前記転写手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色トナーを一度に記録材へ転写する転写手段であることを特徴とする画像形成方法。

30

【請求項8】

潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、転写後に潜像担持体表面に残留したトナーを除くクリーニング手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、

前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $SF1 (ML^2/A)$ が100～140の形状を有してなるトナー組成物であって、前記クリーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法。

40

【請求項9】

潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、転写後に潜像担持体表面

50

に残留したトナーを除くクリーニング手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、

前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $SF1 (ML^2/A)$ が100~140の形状を有してなるトナー組成物であって、

前記クリーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに現像装置を用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項10】

潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を中間転写体に転写し、該トナー画像を記録材に転写すると同時に定着・分離する転写定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、

前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、

20

前記転写定着手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色を一度に記録体に転写し、同時に定着することを特徴とする画像形成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用するトナー、現像剤及び画像形成方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

電子写真法においては、潜像担持体（感光体）表面に形成された静電潜像を、着色剤を含むトナー組成物（以下、単に「トナー」という場合がある）でトナー画像に現像し、得られたトナー画像を記録体表面へ転写し、これを熱ロール等で定着することにより画像が得られ、他方、その潜像担持体は再び静電潜像を形成するためにクリーニングされるものである。

【0003】

このような電子写真法等に使用される乾式現像剤は、結着樹脂に着色剤等を配合したトナーを単独で用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した2成分現像剤とに大別される。1980年代の後半から、電子写真の市場はデジタル化をキーワードとして小型化、高機能要求が強く、特にフルカラー画像の画質に関しては高級印刷、銀塩写真に近い高画質品位が望まれている。

40

【0004】

高画質を達成する手段としては、デジタル化処理が不可欠であり、このような画質に関するデジタル化の効能として、複雑な画像処理を高速で行えることが挙げられている。これにより、文字画像と写真画像とを分離して制御することが可能となり、両画像の品質の再現性がアナログ技術に比べ大きく改善されている。特に写真画像に関しては、階調補正と色補正とが可能になった点が大きく、階調特性、精細度、鮮鋭度、色再現、粒状性の点でアナログに比べ有利である。しかし、一方、画像出力としては光学系で作成された潜像を

50

忠実に作像する必要があり、トナーとしては益々小粒径化が進み忠実再現を狙った活動が加速されているが、単にトナーの小粒径化だけでは、安定的に高画質を得ることは困難であり、現像、転写、定着特性における基礎特性の改善がさらに重要となっている。

【0005】

特にカラー画像では、3色もしくは4色のカラートナーを重ね合わせ画像を形成している。それゆえに、これら何れかのトナーが、前記現像、転写、定着の段階で初期と異なる特性、あるいは他色と異なる性能を示すと色再現の低下、あるいは粒状性悪化、色むら等の画質劣化を引き起こすこととなる。安定した高品質の画像を初期同様に経時においても維持するためには、各トナーの特性を如何に安定制御を行うかが重要である。

【0006】

乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる1成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した2成分現像剤とに大別することができる。いずれの場合も、複写するに際しては、感光体等に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体表面のトナー画像を転写した後、感光体表面に残留するトナーをクリーニングするものである。したがって、乾式現像剤は、複写工程、特に現像工程あるいはクリーニング工程において、種々の条件を満たしていることが必要となる。即ち、トナーは現像の際にも、凝集体としてではなく粒子個々で現像に供せられるものであり、このためには、トナーが十分な流動性を持つと共に、この流動性あるいは電気的性質が、経時的あるいは環境(温度、湿度)によって変化しないことが必要となる。また、2成分現像剤では、キャリア表面にトナーが固着する、いわゆるトナーフィルミング現象を生じないようにする必要がある。

【0007】

さらに、クリーニングに際しては、感光体表面から残留トナーが離脱しやすいこと、また、ブレード、ウェブ等のクリーニング部材と共に用いたとき、感光体を傷つけないこと等のクリーニング性が必要となる。これら諸要求を満たすべく、乾式現像剤において、シリカ等の無機微粉、脂肪酸、その金属塩及びそれらの誘導体等の有機微粉、フッ素系樹脂微粉などをトナーに外添した1成分現像剤または2成分現像剤が種々提案され、流動性、耐久性あるいはクリーニング性の改善が図られている。

【0008】

しかしながら、従来提案されている添加剤において、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機化合物は、流動性を著しく向上させるものの、トナーの帯電には大きな影響を与えてしまう。例えば、一般的に使用されているシリカ系微粉末の場合、負極性が強く、特に、低温低湿下において負帯電性トナーの帯電性を過度に増大させ、一方、高温高湿下においては水分を取り込んで帯電性を減少させるため、両者の帯電性に大きな差を生ぜしめてしまうという問題があった。その結果、濃度再現不良、背景カブリの原因となることがあった。また、無機微粉末の分散性もトナー特性に大きな影響を与え、分散性が不均一な場合には、流動性、耐ケーキング性に所望の特性が得られなかったり、クリーニングが不十分になって、感光体表面にトナー固着などが発生し、黒点状の画像欠陥の生じる原因となることがあった。

【0009】

これらの点を改善する目的で、無機微粉末を表面処理した、例えば、シリカ微粒子の表面を疎水化処理したものをを用いることが提案されている(例えば、特許文献1~3参照)。しかしながら、これらの無機微粉末を用いるだけでは必ずしも十分な効果が得られない。また、トナー粒子の負帯電性を緩和する方法としては、アミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法(例えば、特許文献4参照)、アミノシラン及び/またはアミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法(例えば、特許文献5参照)が知られている。しかし、これらのアミノ化合物による処理では、負帯電性トナーの過剰な帯電上昇は抑制できるものの、シリカ微粉末自身の持つ環境依存性を十分に改善することはできない。すなわち、低温低湿下で長時間使用後のシリカ微粉末の過剰な負帯電性を若干抑制することはできるが、高温高湿下での長時間使用にお

10

20

30

40

50

いても同様な電荷の中和が起こるため、相変わらず環境依存性は改善されない。また、処理剤にシリコンオイルを用いた場合、その粘度が高いために処理時にシリカの凝集がおこり、粉体流動性が悪化するという欠点がある。

【0010】

また、トナーの摩擦帯電性、保存安定性及び流動性を向上する方法として、トナー粒子の外殻ポリマーとは異なった摩擦帯電性を有する、例えば、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のアミノ基と二重結合を有する単量体を成分とするポリマーで被覆処理したシリカ微粒子を、トナー粒子に外添する方法（例えば、特許文献6参照）が公知となっている。しかしながら、この方法は、摩擦帯電性を付与することを目的とするものであって、前述したアミノ化合物と同様に、環境依存性を十分に改善することはできない。

10

【0011】

さらに、疎水化度80%以上の疎水性シリカ微粒子を、第4級アンモニウム塩系化合物もしくは官能基として第4級アンモニウム塩を有する重合体で処理することによって得られた表面処理シリカ微粒子をトナー粒子に外添する方法（例えば、特許文献7参照）や、（1）疎水化度80%以上のシリカ微粒子を両性界面活性剤で処理した粒子と、（2）疎水化度80%以上のシリカ微粒子を第4級アンモニウム塩または第4級アンモニウム基を有する重合体で処理した粒子と、の2種のシリカ微粒子をトナー粒子に外添する方法（例えば、特許文献8参照）、炭化水素界面活性剤と、フッ素変性4級アンモニウム塩またはフッ素変性アルキルベタインと、で処理されたシリカ微粒子をトナー粒子に外添する方法（例えば、特許文献9参照）も公知となっているが、これら記載の処理方法では、シリカ粒子表面処理は不均一であり、環境依存性の改善は不十分である。

20

【0012】

一方、特にトナーは現像器内で攪拌され、トナー表面の微細構造変化が容易に起こり、転写性を大きく変えることが報告されている（例えば、特許文献10参照）。一方、近年では省スペースの観点から装置の小型化、環境保護の観点から廃棄トナーを少なくし、潜像担持体の寿命を延命化する等の目的から、クリーニングシステムを省略して、転写後の感光ドラム表面に残留するトナーを同感光ドラム表面に接触するブラシで分散し、その分散されたトナーを現像器で現像と同時回収するクリーン-レスシステムが提案されている（例えば、特許文献11参照）。一般的には、このように現像と同時に残留トナーを回収すると、回収されたトナーとその他のトナーとの帯電特性が異なり、回収されたトナーが現像されずに現像器内に蓄積する等の不具合を生じるため、さらに転写効率を上げ、回収するトナー量を最小限に制御することが必要となる。

30

【0013】

また、流動性、帯電性、及び転写性を向上させるために、トナー形状を球形に近づけることが提案されている（例えば、特許文献12参照）。しかしながら、トナーを球形化することにより、以下のような不具合を生じやすくなる。現像器には現像剤搬送量を一定に制御するために搬送量制御板が設けられており、そしてマグロールと搬送量制御板との間隔を変化させることにより現像剤搬送量制御が可能となる。しかし、球形トナーを用いると現像剤としての流動性が上がり、また同時に固め嵩密度が高くなる。その結果として、搬送規制部位にて現像剤だまりが起こり、搬送量が不安定になるという現象が起こる。マグロール表面の表面粗さを制御するとともに制御板とマグロールとの間隔を狭くすることにより搬送量の改善は可能であるが、現像剤だまりによるパッキング性は益々強くなり、それに応じてトナーに加わる応力も強くなる。このことにより、トナー表面の微細構造変化、特に外添剤の埋没、あるいは剥がれ等が容易に起こり、現像性、転写性を初期と大きく変えてしまう問題を生じる不具合が確認されている。

40

【0014】

これらを改善するために、球形トナーと非球形トナーとをそれぞれ組み合わせパッキング性を抑制し、高画質を達成できることが報告されている（例えば、特許文献13参照）。しかし、これらはパッキング性抑制に関しては効果的ではあるが、非球形トナーが転写残として残りやすく、高転写効率を達成することはできない。また、現像と同時に回収を行

50

う場合は、転写残である非球形トナーを回収するため、非球形トナーの割合が増え、益々転写効率を低下させる問題を引き起こす。

【0015】

また球形トナーの現像性、転写性、クリーニング性の向上を図るために、平均粒径 $5\text{ m}\mu$ 以上 $20\text{ m}\mu$ 未満の粒子と、平均粒径 $20\text{ m}\mu$ 以上 $40\text{ m}\mu$ 以下の粒子との、それぞれ粒径が異なる2種類の無機微粒子を併用し、特定量添加することが開示されている(例えば、特許文献14参照)。これらは、初期的には高い現像性、転写性、クリーニング性を得ることができるが、いずれにおいても経時においてトナーに加わる力を軽減することができないことから、外添剤の埋没あるいは剥がれ等が容易に起こり、現像性、転写性を初期と大きく変えてしまうものである。

10

【0016】

一方、このようなストレスに対して、トナーへの外添剤埋没を抑制するために、大粒径の無機微粒子を用いることが有効であることが開示されている(例えば、特許文献15~17参照)。しかし、いずれも無機微粒子は比重が大きいために、外添剤粒子を大きくすると現像器内攪拌ストレスにより、外添剤の剥がれ等が避けられないものになってしまう。また、無機微粒子は完全な球形形状を呈していないため、トナー表面に付着させた場合、外添剤の穂立ちを一定に制御することは困難である。このことにより、スペーサーとして機能するミクロな表面凸形状にバラツキが起こり、選択的に凸部分にストレスが加わることから、外添剤の埋没あるいは剥がれ等はさらに加速されるため充分ではない。

【0017】

また、有効にスペーサー機能を発現させるために、 $50\sim 200\text{ nm}$ の有機微粒子をトナーに添加する技術が開示されている(例えば、特許文献18参照)。球形有機微粒子を用いることにより、初期的には有効にスペーサー機能を発現させることが可能である。ただし、有機微粒子は経時ストレスに対して埋没、剥がれは少ないものの、有機微粒子自身に変形するために高いスペーサー機能を安定的に発現することは困難である。また、有機微粒子をトナー表面に多くつける、あるいは大粒径の有機微粒子を用いることにより、スペーサー効果を得ることも考えられるが、その際は有機微粒子の特性が大きく反映されてしまう。即ち、無機微粒子添加トナーの流動性障害及び熱凝集悪化等の粉体特性への影響、及び有機微粒子そのもの自身が帯電付与能力を有しており、帯電の観点での制御自由度が低くなってしまうという帯電、現像への影響が発生する。

20

30

【0018】

また最近では、カラー化、特にオンデマンド印刷の要求が高く、高速枚数複写対応のため転写ベルトに多色像を形成し、一度にその多色像を像固定材料に転写し、定着する手法が報告されている(例えば、特許文献19参照)。感光体から転写ベルトに転写する工程を1次転写、転写ベルトから記録体へ転写する工程を2次転写とすると2度の転写を繰り返すことになり、益々転写効率向上技術が重要となってくる。特に、2次転写の場合は多色像を一度に転写すること、また記録体特性(例えば用紙の場合、その厚み、表面性等)が種々変わることから、その影響を低減するために、帯電性、現像性、転写性を極めて高く制御する必要がある。

【0019】

また消費電力、スペースの削減、及び高画質画像を得るために、カラー各色を中間転写体へ転写し、記録体へ転写と同時に定着する技術が開示されている(例えば、特許文献20、21参照)。ここで重要な点は、転写ベルトが転写機能と定着機能の両方の機能を兼ね備える必要がある。即ち、1次転写部分では冷却された状態で転写性を向上し、二次転写同時定着部分では瞬時に熱を伝える必要があることから、ベルト材質は耐熱性の高い薄層ベルトが使用されることとなる。ここでトナーに求められる機能としては、転写効率を極めて高いものに制御すること、及び定着時に強い圧力を加えることができないことから低圧力定着に順応することが求められる。またベルト表面は転写機能も有することから、定着時のトナー汚染、外添剤等によるキズを極力少なくすることが重要である。

40

【0020】

50

一方、キャリアの体積固有抵抗を制御して高画質、特にハーフトーン、黒ベタ、文字を忠実に再現する方法が提案されている（例えば、特許文献22～24参照）。これらの方法では、いずれもキャリア被覆層の種類や被覆量により抵抗調整を行っており、初期的には狙いの体積固有抵抗が得られ高画質が発現するものの、現像器中のストレスによりキャリア被覆層の剥がれ等が発生し、体積固有抵抗が大きく変化する。従って、高画質を長期にわたり発現することは困難である。

【0021】

また一方、キャリア被覆層中にカーボンブラックを添加して体積固有抵抗を調整する方法が提案されている（例えば、特許文献25参照）。本手法により、被覆層の剥がれによる体積固有抵抗の変化は抑えられるものの、トナーに添加されている外添剤またはトナー構成成分がキャリアに付着し、キャリアの体積固有抵抗を変化させてしまい、上述のキャリア同様長期にわたり高画質を発現することは困難であった。

【0022】

【特許文献1】

特開昭46-5782号公報

【特許文献2】

特開昭48-47345号公報

【特許文献3】

特開昭48-47346号公報

【特許文献4】

特開昭64-73354号公報

【特許文献5】

特開平1-237561号公報

【特許文献6】

特開昭64-6964号公報

【特許文献7】

特開平5-100471号公報

【特許文献8】

特開平9-166884号公報

【特許文献9】

特開平9-152738号公報

【特許文献10】

特開平10-312089号公報

【特許文献11】

特開平5-94113号公報

【特許文献12】

特開昭62-184469号公報

【特許文献13】

特開平6-308759号公報

【特許文献14】

特開平3-100661号公報

【特許文献15】

特開平7-28276号公報

【特許文献16】

特開平9-319134号公報

【特許文献17】

特開平10-312089号公報

【特許文献18】

参照特開平6-266152号公報

【特許文献19】

10

20

30

40

50

特開平 8 - 1 1 5 0 0 7 号公報

【特許文献 2 0】

特開平 1 0 - 2 1 3 9 7 7 号公報

【特許文献 2 1】

特開平 8 - 4 4 2 2 0 号公報

【特許文献 2 2】

特開昭 5 6 - 1 2 5 7 5 1 号公報

【特許文献 2 3】

特開昭 6 2 - 2 6 7 7 6 6 号公報

【特許文献 2 4】

特公平 7 - 1 2 0 0 8 6 号公報

【特許文献 2 5】

特開平 4 - 4 0 4 7 1 号公報

【0 0 2 3】

【発明が解決しようとしている課題】

本発明は、従来技術の上記のような実情に鑑みてなされたものである。

すなわち本発明の目的は、トナー流動性、帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性を同時に、かつ長期に渡り満足でき、特に潜像担持体の摩耗を促進させるブレードクリーニング工程を有さず、現像と同時に転写残トナーを回収する、あるいは静電ブラシを用い潜像担持体表面の残留トナーを回収する不具合を改善した静電荷像乾式トナー組成物、それを用いた静電潜像現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は、高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することにある。

【0 0 2 4】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、トナーに特定の無機酸化物微粉末を用いることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち

< 1 > 結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像乾式トナー組成物であって、該静電荷像乾式トナー組成物が、体積平均 1 次粒径が異なる 2 種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該 2 種以上の無機酸化物微粉末のうち、1 種が体積平均 1 次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の 1 種が体積平均 1 次粒径が 3 0 n m 以上 7 0 n m 未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であることを特徴とする静電荷像乾式トナー組成物である。

【0 0 2 5】

< 2 > 前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末が、体積平均 1 次粒径が 5 n m 以上 3 0 n m 未満の無機酸化物微粉末であることを特徴とする < 1 > に記載の静電荷像乾式トナー組成物である。

【0 0 2 6】

< 3 > 前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末の表面が、帯電制御剤により 0 . 5 ~ 5 n m の厚みで被覆されていることを特徴とする < 1 > または < 2 > に記載の静電荷像乾式トナー組成物である。

< 4 > 前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末が、表面をアルコキシシランにより被覆後、該被覆面に帯電制御剤を付着させてなり、

前記被覆に際して、前記アルコキシシランの添加量が被覆される無機酸化物微粉末 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 5 ~ 4 5 質量部の範囲であり、前記付着に際して、前記帯電制御剤の添加量が被覆される無機酸化物微粉末 1 0 0 質量部に対して 3 ~ 3 0 質量部の範囲であることを特徴とする < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の静電荷像乾式トナー組成物である。

【0 0 2 7】

< 5 > キャリヤとトナー組成物とからなる静電潜像現像用現像剤であって、該キャリヤ

10

20

30

40

50

が芯材表面に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、かつ前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径が異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であることを特徴とする静電潜像現像用現像剤である。

【0028】

<6> 前記帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末の表面が、帯電制御剤により0.5~5nmの厚みで被覆されていることを特徴とする<5>に記載の静電潜像現像用現像剤である。

10

【0029】

<7> 潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、前記転写手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色トナーを一度に記録材へ転写する転写手段であることを特徴とする画像形成方法である。

20

【0030】

<8> 潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、転写後に潜像担持体表面に残留したトナーを除くクリーニング手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $SF1 (ML^2/A)$ が100~140の形状を有してなるトナー組成物であって、前記クリーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法である。

30

【0031】

<9> 潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、転写後に潜像担持体表面に残留したトナーを除くクリーニング手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $SF1 (ML^2/A)$ が100~140の形状を有してなるトナー組成物であって、前記クリ

40

50

ーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに現像装置を用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法である。

【0032】

<10> 潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を中間転写体に転写し、該トナー画像を記録材に転写すると同時に定着・分離する転写定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、前記転写定着手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色を一度に記録体に転写し、同時に定着することを特徴とする画像形成方法である。

10

【0033】

さらに、本発明の静電荷像乾式トナー組成物においては、前記帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末において、無機酸化物微粉末表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物またはポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆に帯電制御剤が付着していることが好ましい。

20

【0034】

また、前記粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末のうち、少なくとも1種が比重1.2~1.9の範囲、体積平均1次粒径80~300nmの範囲の球形シリカであることが好ましい。

【0035】

さらに、前記トナー組成物の形状係数 $SF1(ML^2/A)$ が、100~140の範囲であることが好ましい。

【0038】

さらに、静電潜像現像用現像剤に用いられているトナー組成物の形状係数 $SF1(ML^2/A)$ が、100~140の形状を有するトナーであることが好ましい。

30

【0039】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

<静電荷像乾式トナー>

本発明の静電荷像乾式トナー組成物は、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像乾式トナー組成物であって、該静電荷像乾式トナー組成物が、体積平均1次粒径が異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の帯電制御剤で表面を被覆されてなる無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であることを特徴とする。

40

【0040】

すなわち、本発明の静電荷像乾式トナーは、外添剤として2種類以上の無機酸化物微粉末を含有しており、該2種以上の無機酸化物微粉末のうちの体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が、帯電制御剤で表面を均一に被覆した無機酸化物微粉末であることが必要である。

【0041】

無機酸化物微粉末を帯電制御剤で処理することにより、例えばシリカのような無機酸化物微粉末による過剰な帯電上昇は抑制でき、帯電レベルを低く制御することができる。またトナーの帯電レベルを下げる、例えばアルミナのような無機酸化物微粉末含有負帯電性トナーの帯電レベルを高くすることができる。

50

【 0 0 4 2 】

つまり、無機酸化物微粉末がトナーに摩擦帯電性を付与することをできるだけ排除し、トナーの摩擦帯電性を低下させるような悪影響を与えることなく、トナーの環境依存性を改善することができる。帯電制御剤の無機酸化物微粉末表面への被覆は、これらの作用を有効に引き出すことができる。

【 0 0 4 3 】

そして、本発明においては、平均粒子径が最小の外添剤は、体積平均1次粒径が5 nm以上30 nm未満であることが好ましく、平均粒子径の大きい方の外添剤は、体積平均1次粒径が30 nm以上70 nm未満の範囲である。この範囲に設定した外添剤構成により、使用初期における小粒径トナー（平均粒径8 μm以下）の流動性、帯電性、転写性がバ

10

【 0 0 4 4 】

平均粒子径の小さい方の外添剤の添加量は、トナー100質量部に対して0.3～3質量部の範囲であることが好ましく、0.5～1.5質量部の範囲であることがより好ましい。0.3質量部未満では十分な流動性が得られず、3質量部より大きいとトナー帯電維持性が低下する。平均粒子径の大きい方の外添剤の添加量は、トナー100質量部に対して0.3～4質量部の範囲であることが好ましく、0.5～1.8質量部の範囲であることがより好ましい。0.3質量部未満では十分な転写性が得られず、4質量部より大きいとトナー流動性の悪化、帯電維持性への悪化が避けられない。

【 0 0 4 5 】

現像・転写は、現像剤の均一な搬送性、転写時の電流等にも影響されるが、基本的にはトナー粒子を担持する担体の束縛力からトナー粒子を引き離し、対象体（潜像担持体または記録材）に付着させる工程であるので、静電引力及びトナー粒子と帯電付与部材あるいはトナー粒子と潜像担持体の付着力のバランスに左右される。このバランスの制御は非常に困難であるが、この工程は、直接画質に影響する上、現像・転写の効率を向上させると、信頼性の向上及びクリーニングレス等による省力化などが見込まれるので、上記工程においてはより高い現像性・転写性が要求される。本発明では、無機微粒子が均一に樹脂被覆されているため、トナー粒子への付着がばらつきが少ない状態となり、前記バランスを取りやすくなる。

20

【 0 0 4 6 】

現像・転写は、 F （静電引力） $>$ F （付着力）の際に起こる。したがって、現像・転写の効率を向上させるには、静電引力を上げる（現像・転写力を強める）か、または付着力を下げる方向に制御すればよいが、現像・転写力を強める場合、例えば転写電場を高くすれば逆極トナーが発生する等、2次障害を起こしやすい。したがって、付着力を下げる方が有効である。

30

【 0 0 4 7 】

付着力としては、ファンデルワールス力（Van der Waals力：非静電的付着力）及びトナー粒子の持つ電荷による鏡像力があげられるが、両者の間には1オーダー近いレベル差があり、ほとんどファンデルワールス力で議論されるものと解釈できる。球状粒子間のファンデルワールス力 F_v は、下記の式（1）で表されるが、

$$F_v = H \cdot r_1 \cdot r_2 / 6 (r_1 + r_2) \cdot a^2 \quad \dots \quad \text{式(1)}$$

（ H ：定数、 r_1 、 r_2 ：接触する粒子の半径、 a ：粒子間距離）

付着力の低減のため、トナー粒子に比べ r が非常に小さい微粉末を、トナー粒子及び潜像担持体表面または帯電付与部材表面の間に介在させることにより、各々に距離 a を持たせ、さらに接触面積（接触点数）を減少させる手法が有効であり、その効果を安定に持続する手段として、本発明における比重1.2～1.9、体積平均1次粒径80～300 nmの単分散球形シリカを用いることが有効であることをさらに見出した。

40

【 0 0 4 8 】

上記比重に関しては、1.9以下に制御することでトナーからの剥がれを、また1.2以上に制御することで凝集分散を抑制できるものである。また、単分散かつ球形であることが

50

ら、トナー表面に均一に分散し、安定したスペーサー効果を得ることができる。

【0049】

上記単分散の定義としては、凝集体を含め平均粒径に対する標準偏差で議論することができ、体積平均粒径D50について、標準偏差として $D50 \times 0.22$ 以下であることが望ましい。前記球形の定義としては、Wadellの球形度で議論ができ、球形化度が0.6以上、好ましくは0.8以上であることが望ましい。また、シリカに限定する理由として屈折率が1.5前後であり、粒径を大きくしても光散乱による透明度の低下、特にOHP上への画像採取時のPE値（光透過性の指標）等に影響を及ぼさないことが挙げられる。したがって、カラートナーとして使用することが望ましい。

【0050】

一般的なフュームドシリカは、比重が2.2であり、粒径的にも最大50nmが製造上から限界である。また凝集体として粒径を上げることはできるが、均一分散、安定したスペーサー効果が得られない。一方、他の代表的な無機微粒子としては、酸化チタン（比重4.2、屈折率2.6）、アルミナ（比重4.0、屈折率1.8）、酸化亜鉛（比重5.6、屈折率2.0）を挙げることができるが、いずれも比重が高く、スペーサー効果を有効に発現する粒径80nmより大きくするとトナーからの剥がれが起りやすくなり、剥がれた粒子が帯電付与部材、あるいは潜像担持体等へ移行しやすくなり、帯電低下あるいは画質欠陥を引き起こす。また、その屈折率も高いため大粒径無機物を用いることはカラー画像形成にはあまり適さない。

【0051】

本発明において、無機酸化物微粉末はトナー粒子に添加され、混合されるが、混合は、例えばV型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【0052】

また、この際必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤としては、他の流動化剤や、ポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等が挙げられる。

【0053】

比重1.2～1.9の範囲、体積平均1次粒径80～300nmの範囲の単分散球形シリカの添加量は、トナー100質量部に対して0.5～5質量部の範囲であることが好ましく、1～3質量部の範囲であることがより好ましい。0.5質量部未満では十分な転写性向上が得られず、5質量部より大きいとトナー流動性の悪化、帯電性への悪化が避けられない。

【0054】

また、トナーへの外添方法として、2種類以上の無機酸化物微粉末と比重1.2～1.9の範囲、体積平均一次粒径80～300nmの範囲の単分散球形シリカを同時に添加混合してよい。

また添加方法を種々検討したところ、比重1.2～1.9の範囲、体積平均1次粒径80～300nmの範囲の単分散球形シリカを先ず混合し、それより弱いシェアで他の無機酸化物微粉末を添加することにより、本発明の効果を高く得ることができた。また、外添混合後に篩分プロセスを通して一向にかまわない。

【0055】

また、球形トナーを用いた場合、必然的に現像器内の搬送規制部位でパッキング性が上がり、それに伴いトナー表面だけでなくキャリアにも強い力が加わることになる。そこで、キャリアの樹脂被覆層に導電材料を分散含有することにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、体積固有抵抗を大きく変化させることなく、結果として長期にわたり高画質を維持することができることを見出した。

【0056】

さらに、ブレードクリーニング方式は性能安定性が高いことから一般的に使用されているが、本発明のトナーを用いることにより、静電ブラシを用い潜像担持体表面の残留トナー

10

20

30

40

50

を回収することが可能となり、潜像担持体の摩耗ライフを大きく伸ばすことが可能となった。

【0057】

また、本発明のトナーを用いることにより、クリーニングシステムを潜像担持体表面に設けることなく、残留トナーを再度現像器中に回収した場合も特異的なトナーが選択的に蓄積することがなく、安定した現像、転写、定着性能を得ることが可能となった。

【0058】

さらには、本発明のトナーを用いることにより、各色を潜像担持体にそれぞれ現像し、転写ベルトに転写したのちに、各色を一度に記録体へ転写と同時に定着することにより、高画質画像を得ることができた。また、特にOHP表面への画像採取時の透過性の指標であるPE値等に影響を及ぼさないことが同時に確認された。

【0059】

以下、本発明に係る帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末の製造法について述べる。

本発明に係る帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末は、無機酸化物微粉末とアルコキシシランまたはポリシロキサンとを混合し、無機酸化物微粉末の粒子表面をアルコキシシランまたはポリシロキサンによって被覆し、次いで、アルコキシシランまたはポリシロキサンによって被覆された無機酸化物微粉末と帯電制御剤とを混合することによって得ることができる。

【0060】

無機酸化物微粉末表面のアルコキシシランまたはポリシロキサンによる被覆は、無機酸化物微粉末とアルコキシシランまたはポリシロキサンとを機械的に混合攪拌したり、無機酸化物微粉末にアルコキシシランまたはポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したアルコキシシランまたはポリシロキサンは、ほぼ全量が無機酸化物微粉末の粒子表面に被覆される。

【0061】

なお、被覆されたアルコキシシランは、その1部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においても、その後の帯電制御剤の付着に影響することはない。

【0062】

無機酸化物微粉末とアルコキシシランまたはポリシロキサンとの混合攪拌や、前記帯電制御剤と粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物またはポリシロキサンが被覆されている無機酸化物微粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール形混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0063】

上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シン普森ミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ロール型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0064】

混合攪拌時における条件は、無機酸化物微粉末の粒子表面にアルコキシシランまたはポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は19.6～1960N/cm（2～200Kg/cm）の範囲、好ましくは98～1470N/cm（10～150Kg/cm）の範囲、より好ましくは147～980N/cm（15～100Kg/cm）

10

20

30

40

50

の範囲で、また、処理時間は5～120分の範囲、好ましくは10～90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2～2000rpmの範囲、好ましくは5～1000rpmの範囲、より好ましくは10～800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0065】

アルコキシシランまたはポリシロキサンの添加量は、無機酸化物微粉末100質量部に対して0.15～45質量部の範囲が好ましい。0.15質量部未満の場合には、目的とする帯電制御剤で均一に表面を被覆した無機酸化物微粉末を得られるだけの帯電制御剤を付着させることが困難である。また、0.15～45質量部の添加量により、無機酸化物微粉末100質量部に対して帯電制御剤を3～30質量部付着させることができるので、45質量部を超えて必要以上に添加する意味がない。

10

【0066】

次いで、アルコキシシランまたはポリシロキサンを被覆した無機酸化物微粉末に帯電制御剤を添加し、混合攪拌して、被覆したアルコキシシランまたはポリシロキサンの脂肪酸金属塩を付着させる。必要によりさらに、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0067】

帯電制御剤は、少量ずつを時間をかけながら、殊に5～60分間程度をかけて添加するのが好ましい。混合攪拌時における条件は、帯電制御剤が均一に付着するように、線荷重は19.6～1960N/cm(2～200Kg/cm)の範囲、好ましくは98～1470N/cm(10～150Kg/cm)の範囲、より好ましくは147～980N/cm(15～100Kg/cm)の範囲で、処理時間は5～120分の範囲、好ましくは10～90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2～2000rpmの範囲、好ましくは5～1000rpmの範囲、より好ましくは10～800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

20

【0068】

帯電制御剤の添加量は、無機酸化物微粉末100質量部に対して3～30質量部の範囲であることが好ましく、3～15質量部の範囲であることがより好ましい。帯電制御剤の添加量が上記範囲外の場合には、目的とする帯電制御剤で均一に表面を被覆した無機酸化物微粉末が得られない。

【0069】

さらに、該帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末の表面が、帯電制御剤により0.5～5nmの厚みで被覆されていることが、前記効果が安定に発揮でき望ましい。さらに、好ましくは、全面が被覆されていることが望ましい。

30

【0070】

乾燥乃至加熱工程における加熱温度は、通常40～150の範囲が好ましく、より好ましくは60～120の範囲である。処理時間は10分～12時間の範囲が好ましく、30分～3時間の範囲がより好ましい。

【0071】

無機酸化物微粉末の被覆に用いられたアルコキシシランは、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物となって被覆されている。

40

【0072】

本発明において用いられる無機酸化物微粉末としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $CaO \cdot SiO_2$ 、 $K_2O \cdot (TiO_2)_n$ 、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 等を例示することができ、その他公知のものが使用できる。また、必要に応じて疎水化処理を施したものを使用することができる。帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末としては、低比重であり、トナーから比較的遊離しにくい SiO_2 が最も効果があるので好ましい。

【0073】

50

上記疎水化処理に使用することができる疎水化剤としては、例えば、メチルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のアルキルクロロシラン類、ジメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルメトキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等が挙げられる。

【0074】

無機酸化物微粉末を被覆する帯電制御剤としては従来公知のものが使用でき、例えば、正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び/またはアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び/またはスルホニル基を含有する樹脂、等がある。これらは処理する無機酸化物微粉末の帯電特性に応じて使い分けることが好ましい。

10

【0075】

また本発明の比重1.3~1.9の範囲、体積平均1次粒径80~300nmの範囲の単分散球形シリカは、湿式法であるゾルゲル法により得ることができる。比重は湿式法で、かつ焼成することなしに作製されるため、蒸気相酸化法に比べ低く制御することができる。また疎水化処理工程での疎水化処理剤種、あるいは処理量を制御することによりさらに調整することが可能である。粒径はゾルゲル法の加水分解、縮重合工程のアルコキシシラン、アンモニア、アルコール、水の重量比、反応温度、攪拌速度、供給速度により自由に制御できる。

20

【0076】

単分散、球形形状も本手法にて作製することにより達成可能となる。具体的にはテトラメトキシシランを水、アルコールの存在下、アンモニア水を触媒として温度をかけながら滴下、攪拌を行う。次に、反応により作成されたシリカゾル懸濁液を遠心分離を行い湿潤シリカゲルとアルコール、アンモニア水に分離する。湿潤シリカゲルに溶剤を加え再度シリカゾルの状態にし、疎水化処理剤を加え、シリカ表面の疎水化を行う。疎水化剤としては一般的なシラン化合物を用いることができる。次に、この疎水化処理シリカゾルから溶媒を除去、乾燥、シーブすることにより、狙いの単分散シリカを得ることができる。また、この様に得られたシリカを再度処理を行っても構わない。

30

【0077】

上記シラン化合物は、水溶性であるものが使用できる。このようなシラン化合物としては、化学構造式 $R_a Si X_{4-a}$ (式中、 a は0~3の整数であり、 R は水素原子、アルキル基及びアルケニル基等の有機基を表し、 X は塩素原子、メトキシ基及びエトキシ基等の加水分解性基を表す。) で表される化合物を使用することができ、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。具体的にはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 N, O -(ピストリメチルシリル)アセトアミド、 N, N -ビス(トリメチルシリル)ウレア、 $tert$ -ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 α -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -クロロプロピルトリメトキシシランを代表的なものとして例示することができる。本発明における処理剤は、特に好ましくは、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、イソブチル

40

50

トリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等である。

【0078】

本発明の静電荷乾式トナーは、結着樹脂と着色剤と離型剤とからなり、体積平均粒径D50が2～8μmの範囲の範囲であることが好ましい。

また、前記トナーの平均形状指数SF1 (ML^2/A)が100～140のものを用いることにより高い現像、転写性、及び高画質の画像を得ることができる。本発明に用いられるトナーは、上記の形状指数と粒径を満足する範囲のものであれば特に製造方法により限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。

【0079】

なお、前記形状係数SF1は、スライドガラス表面に散布した磁性体分散型コアの光学顕微鏡像を、ビデオカメラを介してルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個以上の球形コアについて最大長(ML)と投影面積(A)を測定し、 ML^2/A の平均値として求めたものである。

【0080】

トナーの製造は、例えば、結着樹脂、着色剤、離型剤、さらに必要に応じて帯電制御剤等を混練、粉碎、分級する混練粉碎法、混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法、結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法、結着樹脂を得るための重合性単量体、着色剤、離型剤、さらに必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法、結着樹脂、着色剤、離型剤、さらに必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等が使用できる。また上記方法で得られたトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。上記の中では、特に、球状トナーを得ることが容易な湿式製法トナーが好ましく用いられ、さらに、分布がシャープなトナー粒子を得ることができる点で乳化重合凝集法によるトナー粒子が好ましく用いられる。これらのトナー粒子と組み合わせることにより、効果が安定になる。

【0081】

使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；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、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；等の単独重合体及び共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン - アクリル酸アルキル共重合体、スチレン - メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等を挙げることができる。

【0082】

また、トナーの着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48：1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57：1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・ブルー15：1、C.I.ピグメント・ブルー15：3等を代表的な

10

20

30

40

50

ものとして例示することができる。

【0083】

離型剤としては低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシャートロピイシユワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

【0084】

また、本発明の静電荷像乾式トナーには、必要に応じて帯電制御剤が添加されてもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができ、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤等を用いることができる。湿式製法でトナーを製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染の低減の点で水に溶解しにくい素材を使用するのが好ましい。本発明におけるトナーは、磁性材料を内包する磁性トナー及び磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

10

【0085】

< 静電潜像現像用現像剤 >

本発明の静電潜像現像用現像剤は、キャリアとトナー組成物とからなる静電潜像現像用現像剤であって、該キャリアが芯材表面に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、かつ前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径が異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であることを特徴とする。

20

【0086】

前記トナー組成物は、前述の本発明の静電荷像乾式トナー組成物である。一方、前記キャリアとしては、芯材表面に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアが使用される。

上記マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、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、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、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、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0087】

また、導電材料としては、金、銀、銅といった金属、また酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

上記導電材料の含有量は、マトリックス樹脂100質量部に対し1~50質量部の範囲であることが好ましく、3~20質量部の範囲であることがより好ましい。

40

【0088】

キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、磁気ブラシ法を用い体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

芯材の平均粒子径は、一般的には体積平均粒径で10~500 μm の範囲であり、好ましくは30~100 μm の範囲である。

【0089】

キャリアの芯材の表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を、マトリックス樹脂、導電材料及び溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊

50

させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法が挙げられる。

【0090】

被覆層形成用溶液中に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できる。

また、樹脂被覆層の平均膜厚は、通常0.1～10μmの範囲であるが、本発明においては、経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため0.5～3μmの範囲であることが好ましい。

10

【0091】

上記のように形成されるキャリアの体積固有抵抗は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する $10^3 \sim 10^4$ V/cmの範囲において、 $10^6 \sim 10^{14}$ cmの範囲であることが好ましい。キャリアの体積固有抵抗が 10^6 cm未満であると細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。また、キャリアの体積固有抵抗が 10^{14} cmより大きいと黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また感光体へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすい場合がある。また静電ブラシとしては、カーボンブラック、金属酸化物等の導電フィラーを含有させた樹脂あるいは表面に被覆した繊維状の物質が使用できるが、それに限定されるものではない。

20

【0092】

本発明の静電潜像現像用現像剤は、以上説明したトナーとキャリアとを混合することで製造される。当該現像剤における前記トナーと上記キャリアとの混合比(質量比)は、トナー：キャリア=1：100～20：100程度の範囲であることが好ましく、3：100～12：100の範囲であることがより好ましい。

【0093】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を記録材に転写する転写手段、及び転写されたトナー画像を記録材表面に定着する定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、さらに体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、前記転写手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色トナーを一度に記録材へ転写する転写手段であることを特徴とする。

30

【0094】

すなわち、本発明の画像形成方法においては、画像形成を行う画像形成装置として、潜像担持体と、該潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記潜像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナー組成物を用いて現像する現像手段と、前記トナー画像を記録材に転写する転写手段と、を含む画像形成装置が使用され、前記トナー組成物として、前述の本発明のトナー組成物を用いる。そして、特に、本発明の画像形成方法におけるフルカラー画像形成では、用紙汎用性、高画質の観点から、各色のカラートナー画像を、中間転写体としての中間転写ベルトまたは中間転写ドラム表面に一旦転写して積層させた後、該積層されたカラートナー画像を一度に紙等の記録材表面に転写する。

40

【0095】

50

また、上記画像形成装置としては、特に前記潜像担持体と、該潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記潜像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナー組成物を用いて現像する現像手段と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段、とを複数備えるもの、すなわちタンデム型の画像形成装置が好ましく用いられる。

【0096】

以下に、本発明において用いられる画像形成装置について、その一例を挙げて説明する。図1は、本発明において用いられる画像形成装置の一例を示す概略断面図である。この画像形成装置においては、図1に示すように、それぞれイエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの各色の画像を形成する4つの現像ユニット40Y、40M、40C、40Kが、所定の間隔において並列的に（タンデム状に）配置されている。ここで、各現像ユニット40Y、40M、40C、40Kは、収容されている現像剤中のトナーの色を除き基本的に同様に構成されているので、以下、イエローの現像ユニット40Yを代表させて説明する。

10

【0097】

イエローの現像ユニット40Yは、像担持体としての感光体ドラム（潜像担持体）1Yを備えており、この感光体ドラム1Yは、当該図1が描かれた紙面に垂直な方向に軸線を有し、図示の矢印A方向に沿って図示しない駆動手段によって所定のプロセススピードで回転駆動されるようになっている。感光体ドラム1Yとしては、例えば、赤外領域に感度を持つ有機感光体が用いられる。

20

なお、所定の条件により自動で、あるいは、手動で、プロセススピードの切り替えが可能であってもよい。本発明の画像形成方法は、このようにプロセススピードの切り替えが途中で行われるような装置であっても、高画質な画像形成と現像剤の維持性とを実現し得るものである。ここで、「所定の条件により自動」としては、例えば、写真画像等高精細な画像部分を含む画像情報が入力された場合に、高画質な画像を得るため、自動で通常モードから低速モードに切替える場合が挙げられる。

【0098】

図1における感光体ドラム1Yの上部には、ロール帯電方式の帯電器（帯電手段）20Yが設けられており、帯電器20Yには、不図示の電源により所定の電圧が印加され、感光体ドラム1Yの表面が所定の電位に帯電される（帯電器20M、20C、20K及び感光体ドラム1M、1C、1Kにおいても同様）。

30

【0099】

感光体ドラム1Yの周囲には、帯電器20Yよりも当該感光体ドラム1Yの回転方向下流側に、当該感光体ドラム1Yの表面に画像露光を施して静電潜像を形成する潜像形成手段3Yが配置されている。なお、ここでは潜像形成手段3Yとして、スペースの関係上、小型化が可能なLEDアレイを用いているが、これに限定されるものではなく、他のレーザービーム等による潜像形成手段を用いても勿論問題ない。

【0100】

また、感光体ドラム1Yの周囲には、潜像形成手段3Yよりも当該感光体ドラム1Yの回転方向下流側に、イエロー色の現像器4Yが配置されており、感光体ドラム1Y表面に形成された静電潜像を、イエロー色のトナーによって顕像化され、感光体ドラム1Y表面にトナー画像を形成する構成になっている。

40

【0101】

図1における感光体ドラム1Yの下方には、感光体ドラム1Y表面に形成されたトナー画像を一次転写する中間転写ベルト15が、4つの感光体ドラム1Y、1M、1C、1Kの下方に渡るように配置されており、この中間転写ベルト15は、一次転写ロール5Yによって感光体ドラム1Yの表面に押し付けられている。また、中間転写ベルト15は、駆動ロール11、支持ロール12及びバックアップロール13の3つのロールからなる駆動手段によって張架され、感光体ドラム1Yのプロセススピードと等しい移動速度で、矢印B方向に周動されるようになっている。そして、中間転写ベルト15表面には、上記のよう

50

にして一次転写されたイエローのトナー画像の他、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のトナー画像が順次一次転写され、積層される。

【0102】

また、感光体ドラム1Yの周囲には、一次転写ロール5Yよりも感光体ドラム1Yの回転方向(矢印A方向)下流側に、感光体ドラム1Yの表面に残留したトナーやリトランスファしたトナーを清掃するためのクリーニングブレードからなるクリーニング手段6Yが配置されており、クリーニング手段6Yにおけるクリーニングブレードは、感光体ドラム1Yの表面にカウンター方向に当接するように取り付けられている。

【0103】

中間転写ベルト15を張架するバックアップロール13には、中間転写ベルト15を介して2次転写ロール14が圧接されており、中間転写ベルト15表面に1次転写され積層されたトナー画像を、バックアップロール13と2次転写ロール14とのニップ部に、図示しない用紙カセットから給紙される被転写体16表面に、静電的に転写するように構成されている。

10

【0104】

さらに、中間転写ベルト15の外周には、駆動ロール11の表面に略対応した位置に、中間転写ベルト用の清掃部材17が当該中間転写ベルト15の表面に接触するように配置されている。

【0105】

また、図1における中間転写ベルト15の駆動ロール11の下方には、被転写体16上に多重転写されたトナー画像を、熱及び圧力によって被転写体16表面に転写して、永久像とするための定着器18が配置されている。

20

【0106】

次に、上記のように構成されたイエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの各色の画像を形成する各現像ユニット40Y, 40M, 40C, 40Kの動作について説明する。各現像ユニット40Y, 40M, 40C, 40Kの動作は、それぞれ同様であるため、ここでは、イエローの現像ユニット40Yの動作を、その代表として説明する。

【0107】

イエローの現像ユニット40Yにおいて、感光体ドラム1Yは、矢印A方向に所定のプロセススピードで回転しており、感光体ドラム1Yの表面は、不図示の電源によって帯電器20Yに所定の電圧を印加することにより、帯電器20Yと感光体ドラム1Yとの間の微小間隙に生じる放電、または電荷の注入によって、所定の電位にマイナス帯電される。その後、感光体ドラム1Yの表面には、潜像形成手段3Yによって画像露光が施され、画像情報に応じた静電潜像が形成される。続いて、感光体ドラム1Yの表面に形成された静電潜像は、現像器4Yによりマイナス帯電されたトナーが反転現像され、感光体ドラム1Y表面に可視像化され、トナー画像が形成される。その後、感光体ドラム1Y表面のトナー画像は、一次転写ロール5Yにより中間転写ベルト15表面に一次転写される。一次転写後、感光体ドラム1Yは、その表面に残留したトナー等がクリーニング手段6Yのクリーニングブレードにより掻き取られ、清掃され、次の画像形成工程に備える。

30

【0108】

以上の動作が各現像ユニット40Y, 40M, 40C, 40Kで行われ、各感光体ドラム1Y, 1M, 1C, 1K表面に可視像化されたトナー画像が、次々と中間転写ベルト15表面に多重転写されていく。フルカラーモード時は、イエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの順に各色のトナー画像が多重転写されるが、単色、二色、三色モード時のときも同様の順番で、必要な色のトナー画像のみが単独または多重転写されることになる。その後、中間転写ベルト15表面に単独または多重転写されたトナー画像は、2次転写ロール14により、図示しない用紙カセットから搬送されてきた被転写体16表面に2次転写され、続いて、定着器18において加熱・加圧されることにより定着される。2次転写後に中間転写ベルト15表面に残留したトナーは、中間転写ベルト15用のクリーニングブレードである清掃部材17により清掃される。

40

50

【0109】

本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置において、各構成部材は、本発明に規定するものの他、特に制限はない。例えば、潜像担持体、中間転写体（中間転写ベルトあるいは中間転写ドラム）、帯電器等の各構成要素は、公知の如何なるものをも採用することができる。

ただし、前記帯電手段としては、オゾン発生の低減による環境保全性等を高い次元で実現できる点で、ロール帯電方式の帯電器であることが好ましい。

【0110】

クリーニング手段6 Yとしては、ブレードクリーニング方式のものが、性能安定性に優れることから、一般に好ましく使用されており、上記例においても採用している。球形に近いトナーのクリーニングを可能とするためにはブレードの物理特性制御及び接触条件を最適化することが望まれるが、それとともに前記本発明に規定する現像剤、特に既述の単分散球形シリカ、研磨剤及び滑剤とを組み合わせた外添剤を添加したトナーを含む現像剤を用いることにより、潜像担持体表面の残留トナーを安定的にクリーニングすることが可能となり、潜像担持体の耐摩耗性による寿命を大きく延ばすことができる。

【0111】

本発明の画像形成方法は、また、上記の画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30 nm以上70 nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $S F 1 (M L ^ 2 / A)$ が100 ~ 140の形状を有してなるトナー組成物であって、前記クリーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに現像装置を用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする。

【0112】

すなわち、既述の本発明のトナー組成物を用いた場合には、前記クリーニング手段として、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用いることができる。ブレードクリーニング方式は性能安定性が高いことから一般的に使用されているが、本発明のトナーを用いることにより、静電ブラシを用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することが可能となり、潜像担持体の摩耗ライフ（寿命）を大きく伸ばすことが可能となる。

【0113】

前記静電ブラシとしては、カーボンブラック、金属酸化物等の導電フィラーを含有させた樹脂からなる繊維状の物質、あるいは、前記導電性フィラーを表面に被覆した繊維状の物質を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。

【0114】

また、本発明の画像形成方法は、前記の画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつそのうちの1種は帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末であり、かつ形状係数 $S F 1 (M L ^ 2 / A)$ が100 ~ 140の形状を有してなるトナー組成物であって、前記クリーニング手段が、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに現像装置を用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することを特徴とする。

【0115】

すなわち、既述の本発明のトナー組成物を用いた場合には、前記クリーニング手段として、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに現像装置を用い潜像担持体表面の残留トナーを回収することが可能となる。

このようにして残留トナーを再度現像器中に回収した場合も特異的なトナーが選択的に蓄積することがなく安定した現像、転写、定着性能を得ることが可能となった。

【0116】

以上、本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置の一例の図面を用いて、本発明の画

10

20

30

40

50

像形成方法について説明したが、本発明は、本発明の構成を具備する限り、他の任意的要素については、公知の知見により如何なる変更・修正をも為し得るものであり、制限されるものではない。

【0117】

本発明は、さらに潜像担持体を一様に帯電させる帯電手段、帯電された潜像担持体表面に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段、前記静電潜像をトナー組成物を用いてトナー画像に現像する現像手段、形成されたトナー画像を中間転写体に転写し、該トナー画像を記録材に転写すると同時に定着する転写定着手段を含む画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記トナー組成物が、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有し、かつ体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末を含有しており、かつ該2種以上の無機酸化物微粉末のうち、1種が体積平均1次粒径が最小の無機酸化物微粉末が帯電制御剤で表面を被覆された無機酸化物微粉末であり、他の1種が体積平均1次粒径が30nm以上70nm未満の帯電制御剤で表面を被覆されていない無機酸化物微粉末であるトナー組成物であって、前記転写定着手段が、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、中間転写体に転写したのちに、各色を一度に記録材に転写し、同時に定着することを特徴とする。

10

【0118】

すなわち、既述の本発明のトナー組成物を用いた場合には、前記転写定着手段を有する画像形成装置を用いて画像形成を行った場合でも、特にフルカラー画像において高画質な画像を得ることができる。

20

【0119】

本発明の画像形成方法において、転写工程における中間転写体は、未定着トナー像を保持した状態で所定のトナー像転写定着位置に搬送するものであり、具体的には、ベース層と表面層とから成る2層構造のものが用いられることが好ましい。ベース層としては、抵抗を低く制御するためにカーボンブラック、金属酸化物等の導電性フィラーを含有させた樹脂フィルムを用いることができる。表面層はトナーの離型性をあげるために表面エネルギーの低い材料を用いて作成されたフィルムを用いるのが好ましい。いずれの材料も耐熱フィルムであることが重要であり、PFA(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ポリイミド、シリコン系等のフィルムを使用することができる。但し、これらに限定されるものではない。

30

【0120】

本発明の画像形成方法において、転写定着手段における転写定着では、少なくとも加熱により行われるが、加熱加圧して行われることが好ましい。具体的には、例えば、中間転写体上のトナー画像を間に挟むように所定の記録材を重ね合わせて、重ね合わされた中間転写体、トナー画像、及び記録材を間に挟んで加熱加圧する一対の加熱加圧部材を用いて行われることが好ましい。加熱加圧部材としては、鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、等の金属ロール表面にシリコンゴムなどの耐熱弾性層を形成したロールに、ハロゲンランプ等の熱源を内包したものをを用いることができる。なお、加熱加圧部材は、ロールに限定されるものではなく、中間転写体と記録材との間に浮きやずれを発生することなく均一に加圧できるものであればどのような構成のものでもよい。例えば、1つの加熱加圧ロールと1つの固定パッドを組み合わせたもの、あるいは一組の固定パッドで構成してもよい。

40

【0121】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、トナー組成物、キャリアの説明において、特に断りのない限り、「部」は全て「質量部」を意味する。

なお、トナー組成物、キャリア、及び静電潜像現像剤の製造において、各測定は以下の方法で行った。

【0122】

50

<各試料の測定法>

- 無機酸化物微粉末の被覆均一性測定 -

サンプル粒子を2液混合型のエポキシ液に分散し、1昼夜放置して固化させた。次いで、ミクロトームで厚さ100nmの切片を作製した。その切片を銅メッシュ表面にのせ、高分解能電子顕微鏡JEM-2010(日本電子株式会社製)にセットし、印加電圧200kVで50万倍で写真撮影し、そのネガを3倍~10倍にひきのばしてプリントした。上記手順によるプリントにより、任意に粒子個数10個の断面の粒子表面を観察し、粒子全表面に対する表面被覆状態を評価し、被覆率を下記式(2)により求めた。

被覆率 = 被覆長さ / 粒子全表面長さ × 100 (%) . . . 式(2)

【0123】

- 外添剤の比重測定 -

ルシャテリエ比重瓶を用い、JIS-K-0061の5-2-1に準拠して、外添剤の比重を測定した。操作は以下のように行った。

(1) ルシャテリエ比重瓶に約250mlのエチルアルコールを入れ、メニスカスが目盛りの位置にくるように調整する。

(2) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0 ± 0.2 °Cになったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る(精度0.025mlとする)。

(3) 試料約100.000gを量り取り、その質量をWとする。

(4) 量り取った試料を比重瓶に入れ泡を除く。

(5) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0 ± 0.2 °Cになったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る(精度0.025mlとする)。

(6) 下記式(3)(4)により比重を算出する。

D = W / (L2 - L1) . . . 式(3)

S = D / 0.9982 . . . 式(4)

式中、Dは試料の密度(20 °C)(g/cm³)、Sは試料の比重(20 °C)、Wは試料の見かけの質量(g)、L1は試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み(20 °C)(ml)、L2は試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み(20 °C)(ml)、0.9982は20 °Cにおける水の密度(g/cm³)である。

【0124】

- 外添剤の一次粒子径及びその標準偏差測定 -

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(HORIBA LA-910)を用いた。

【0125】

- 球形度 -

球形度はWadellの真の球形度を採用し、球形化度は下記式より求めた。

【0126】

【数1】

球形化度 = $\frac{\text{実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積} \dots \textcircled{1}}{\text{実際の粒子の表面積} \dots \textcircled{2}}$

【0127】

上記式において、分子1は、平均粒径から計算により求めた。また、分母2は、島津粉体比表面積測定装置SS-100型を用い、BET比表面積より代用させた。

【0128】

- 抵抗測定 -

図2に示されるように、測定試料53の厚みをHとして、下部電極54と上部電極52とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで厚みを測定し測定試料53の電気抵抗を高電圧抵抗計55で計測した。具体的には、特定酸化チタンの試料に成形機にて4.9 × 10⁷ Paの圧力を加えて測定ディスクを作製した。次いで、ディスクの表面をハケで

10

20

30

40

50

清掃し、セル内の上部電極 5 2 と下部電極 5 4 との間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。また、キャリアの試料を 1 0 0 の下部電極 5 4 に充填し、上部電極 5 2 をセットし、その上から 3 . 4 3 k g の荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【 0 1 2 9 】

- トナー形状 S F 1 (M L ² / A) -

本発明において、トナーの平均形状指数 S F 1 (M L ² / A) とは、下記式 (5) で計算された値を意味し、真球の場合 M L ² / A = 1 0 0 となる。

$$M L ^ 2 / A = (\text{最大長}) ^ 2 \times 1 0 0 / (\text{面積} \times 4) \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式} (5)$$

平均形状指数を求めるための具体的な手法として、トナー画像を光学顕微鏡から画像解析装置 (L U Z E X I I I 、 (株) ニレコ製) に取り込み、円相当径を測定して、最大長及び面積から、個々の粒子について上記式の M L ² / A の値を求める。

【 0 1 3 0 】

- 帯電量測定 -

高温高湿及び低温低湿における帯電量は、高温高湿 (3 0 、 9 0 % R H) 、低温低湿 (5 、 1 0 % R H) の各雰囲気下にトナー組生物、キャリアの双方をそれぞれ 2 4 時間放置し、蓋付きガラスビンに、トナー濃度が 5 質量%になるように、トナー組成物、キャリアを採取し、それぞれの雰囲気下でターブラ攪拌を行い、攪拌された現像剤を 2 5 、 5 5 % R H の条件下で東芝社製 T B 2 0 0 にて測定した。

なお、実機評価試験における帯電量は、現像器中のマグスリーブ上の現像剤を採取し、上記と同様 2 5 、 5 5 % R H の条件下で東芝社製 T B 2 0 0 にて測定した。

【 0 1 3 1 】

- 画像濃度 (S o l i d A r e a D e n s i t y) -

画像濃度は、X - R i t e 4 0 4 A (X - R i t e) を用いて測定した。

【 0 1 3 2 】

< 外添剤の調製 >

- 帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (A) の調製 -

酸化ケイ素微粉末 R X 2 0 0 (疎水性、粒子形状：不定形、体積平均 1 次粒径 1 2 n m 、日本アエロジル社製) 3 0 0 0 質量部をエッジランナー「M P U V - 2 型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製) に投入し、メチルトリエトキシシラン (商品名：T S L 8 1 2 3 : 東芝シリコン株式会社製) 5 0 質量部を 2 0 0 質量部のエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを稼働させながら上記酸化ケイ素微粉末に添加し、混合攪拌を行った。

【 0 1 3 3 】

次に、1 - ナフトール - 4 - 硫酸のベンジルトリエチルアンモニウム塩 2 0 0 質量部を、エッジランナーを稼働させながら 1 0 分間かけて添加し、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の表面に 1 - ナフトール - 4 - 硫酸のベンジルトリエチルアンモニウム塩を付着させた後、乾燥を用いて 1 0 5 で 6 0 分間加熱処理を行い、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (A) を得た。

上記微粉末の体積平均 1 次粒径は 1 5 n m であり、被覆状態を観察した結果、被覆厚みは 1 . 0 ~ 2 . 0 n m の範囲であり、微粉末表面の 1 0 0 % が被覆されていた。

【 0 1 3 4 】

- 帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (B) の調製 -

酸化ケイ素微粉末 R 8 1 2 (疎水性、粒子形状：不定形、体積平均 1 次粒径 8 n m 、日本アエロジル社製) 3 0 0 0 質量部をエッジランナー「M P U V - 2 型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製) に投入し、メチルトリエトキシシラン (商品名：T S L 8 1 2 3 : 東芝シリコン株式会社製) 5 0 質量部を 2 0 0 質量部のエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを稼働させながら上記酸化ケイ素微粉末に添加し、混合攪拌を行った。

【 0 1 3 5 】

次に、トリフェニルメタン系染料 1 0 0 質量部を、エッジランナーを稼働させながら 1 0 分間かけて添加し、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の表面にトリフェニルメタン系染料を付着させた後、乾燥を用いて 1 0 5 で 6 0 分間加熱処理を行い、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (B) を得た。

上記微粉末の体積平均 1 次粒径は 1 0 n m であり、被覆状態を観察した結果、被覆厚みは 0 . 5 ~ 1 . 5 n m の範囲であり、微粉末表面の 1 0 0 % が被覆されていた。

【 0 1 3 6 】

- 帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (C) の調製 -

酸化チタン微粉末 M T - 1 5 0 A (粒子形状 : コメ粒状、体積平均 1 次粒径 2 0 n m) 1 5 0 0 質量部を、エッジランナー「 M P U V - 2 型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製) に投入し、メチルトリエトキシシラン (商品名 : T S L 8 1 2 3 : 東芝シリコン株式会社製) 5 0 質量部を 2 0 0 質量部のエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを稼働させながら上記酸化チタン微粉末に添加し、混合攪拌を行った。

10

【 0 1 3 7 】

次に、サリチル酸亜鉛誘導体 1 5 0 質量部を、エッジランナーを稼働させながら 1 0 分間かけて添加し、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の表面にサリチル酸亜鉛誘導体を付着させた後、乾燥を用いて 1 0 5 で 6 0 分間加熱処理を行い、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末 (C) を得た。

20

上記微粉末の体積平均 1 次粒径 1 3 n m であり、被覆状態を観察した結果、被覆厚みは 0 . 5 ~ 2 . 0 n m の範囲であり、微粉末表面の 1 0 0 % が被覆されていた。

【 0 1 3 8 】

- 単分散球形シリカ (A) の調製 -

ゾルゲル法で得られたシリカゾルに H M D S 処理を行い、乾燥、粉碎により比重が 1 . 5 0、球形化度が 0 . 7 0、体積平均 1 次粒径 D 5 0 が 1 0 0 n m (標準偏差 : 4 0 n m) の球形単分散シリカを得た。

【 0 1 3 9 】

- 単分散球形シリカ (B) の調製 -

ゾルゲル法で得られたシリカゾルに H M D S 処理を行い、乾燥、粉碎により比重が 1 . 3 0、球形化度が 0 . 7 0、体積平均一次粒径 D 5 0 が 1 2 0 n m (標準偏差 : 4 0 n m) の球形単分散シリカを得た。

30

【 0 1 4 0 】

< 着色粒子 A の製造 >

・スチレン - n ブチルアクリレート樹脂 (T g : 5 8、M n : 4 0 0 0、M w : 2 5 0 0 0) : 1 0 0 部

・カーボンブラック (モーガル L、キャボット製) : 3 部

【 0 1 4 1 】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して D 5 0 が 5 . 0 μ m、M L² / A が 1 4 8 . 8 の黒トナー A を得た。

40

【 0 1 4 2 】

< 着色粒子 B の製造 >

- 樹脂分散液 (1) の調製 -

・スチレン : 3 7 0 質量部

・n - ブチルアクリレート : 3 0 質量部

・アクリル酸 : 8 質量部

・ドデカンチオール : 2 4 質量部

・四臭化炭素 : 4 質量部

【 0 1 4 3 】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 4 0 0 : 三洋

50

化成（株）製）6質量部及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）10質量部をイオン交換水550質量部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら、内容物が70 になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が155nmであり、Tgが59 、質量平均分子量Mwが12000の樹脂粒子が分散された樹脂分散液（1）が得られた。

【0144】

- 樹脂分散液（2）の調製 -

- ・スチレン：280質量部
- ・n-ブチルアクリレート：120質量部
- ・アクリル酸：8質量部

10

【0145】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6質量部及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）12質量部をイオン交換水550質量部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら、内容物が70 になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が105nmであり、Tgが53 、質量平均分子量Mwが55000の樹脂粒子が分散された樹脂分散液（2）が得られた。

20

【0146】

- 着色分散液（1）の調製 -

- ・カーボンブラック（モーガルL：キャボット製）：50質量部
- ・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）：5質量部
- ・イオン交換水：200質量部

【0147】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトララックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（カーボンブラック）粒子が分散された着色分散剤（1）を得た。

30

【0148】

- 着色分散液（2）の調整 -

- ・Cyan顔料（Pigment・Blue15：3）：70質量部
- ・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）：5質量部
- ・イオン交換水：200質量部

【0149】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトララックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（Cyan顔料）粒子が分散された着色分散剤（2）を得た。

40

【0150】

- 着色分散液（3）の調製 -

- ・Magenta顔料（Pigment・Red122）：70質量部
- ・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）：5質量部
- ・イオン交換水：200質量部

【0151】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトララックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（Magenta顔料）粒子が分散された着色分散剤（2）を得た。

【0152】

- 着色分散液（4）の調製 -

50

- ・ Yellow 顔料 (Pigment ・ Yellow 180) : 100 質量部
- ・ ノニオン性界面活性剤 (ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製) : 5 質量部
- ・ イオン交換水 : 200 質量部

【 0153 】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー (ウルトラタラックス T50 : I K A 社製) を用いて 10 分間分散し、平均粒子径が 250 nm である着色剤 (Yellow 顔料) 粒子が分散された着色分散剤 (4) を得た。

【 0154 】

- 離型剤分散液の調製 -

- ・ パラフィンワックス (HNP0190 : 日本精蠟 (株) 製、融点 85) : 50 質量部
- ・ カチオン性界面活性剤 : (サニゾール B50 : 花王 (株) 製) : 5 質量部

10

【 0155 】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー (ウルトラタラックス T50 : I K A 社製) を用いて 10 分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 550 nm である離型剤粒子が分散された離型剤分散液 (1) を得た。

【 0156 】

- 凝集粒子の調製 -

- ・ 樹脂分散液 (1) : 120 質量部
- ・ 樹脂分散液 (2) : 80 質量部
- ・ 着色剤分散液 : 200 質量部
- ・ 離型分散液 (1) : 40 質量部
- ・ カチオン性界面活性剤 (サニゾール B50 : 花王 (株) 製) : 1.5 質量部

20

【 0157 】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー (ウルトラタラックス T50 : I K A 社製) を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 50 まで加熱した。45 まで 20 分間保持した後、光学顕微鏡で確認したところ、体積平均粒径 D50 が約 4.3 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。さらに上記分散液に、樹脂含有微粒子分散液として樹脂分散液 (1) を緩やかに 60 質量部追加した。そして加熱用オイルバスの温度を 50 まで上げて 30 分間保持した。光学顕微鏡にて観察したところ、体積平均粒径 D50 が約 4.5 μm である付着粒子が形成

30

【 0158 】

- 着色粒子 B の作製 -

上記粒子分散液に、アニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC : 第一工業製薬 (株) 製) 3 質量部を追加した後、前記ステンレス鋼製フラスコ中を密閉し、磁力シールを用いて攪拌しながら 105 まで加熱し、4 時間保持した。

そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、静電荷像現象用着色粒子を得た。

【 0159 】

- 着色粒子 Kuro B の作製 -

着色剤分散液 (1) を用いて、上記手法にて $M L^2 / A$ が 128.5、粒径 D50 が 5.8 μm の Kuro トナーを得た。

40

【 0160 】

- 着色粒子 Cyan B の作製 -

着色剤分散液 (2) を用いて上記手法にて $M L^2 / A$ が 130、粒径 D50 が 5.6 μm の Cyan トナーを得た。

【 0161 】

- 着色粒子 Magenta B の作製 -

着色剤分散液 (3) を用いて上記手法にて $M L^2 / A$ が 132.5、粒径 D50 が 5.5 μm の Magenta トナーを得た。

50

【0162】

- 着色粒子 Yellow B の作製 -

着色剤分散液(4)を用いて上記手法にて ML^2/A が 127、粒径 D50 が $5.9 \mu m$ の Yellow トナーを得た。

【0163】

< キャリヤの製造 >

- ・フェライト粒子(体積平均粒径: $50 \mu m$): 100部
- ・トルエン: 14部
- ・スチレン-メタクリレート共重合体(成分比: 90/10): 2部
- ・カーボンブラック(R330: キャボット社製): 0.2部

10

【0164】

まず、フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌させて、分散した被覆液を調製し、次に、この被覆液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れて、60において30分攪拌した後、さらに加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリヤを得た。このキャリヤは、 $1000 V/cm$ の印加電界時の体積固有抵抗値が $10^{11} cm$ であった。

【0165】

(実施例1)

前記着色粒子BのKuro、Cyan、Magenta、Yellowトナーのそれぞれ100部に、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(A)1部、体積平均1次粒径 $50 nm$ の疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.3部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速 $32 m/s$ で10分間ブレンドを行った後、 $45 \mu m$ 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

20

前記キャリヤ100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い $40 rpm$ で20分間攪拌し、 $177 \mu m$ の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0166】

上記現像剤を、タンデムシステムを有するFuji Xerox社製複写機Docu Centre Color 500改造機に適用し、高温高湿(28 、 $80 RH\%$)と低温低湿(10 、 $15 RH\%$)にそれぞれ一昼夜放置した後、それぞれの環境下で30分間空回して現像剤の帯電性評価を行った。また、これを2万枚コピー後の現像剤についても行

30

【0167】

帯電性評価法はブローオフ法によって測定した。ブローオフ法は、上部と下部に網目開き $18 \mu m$ の網を張った容量 $30 ml$ の金属ゲージ内に試料を $0.5 g$ 入れ、 $3.04 \times 10^5 Pa$ の窒素ガス中で30秒ブローオフし、生じた電荷を電位計(ケイスレー社製、 $6517 A$)で測定し、下記式(6)により算出した。

帯電量 = 測定電荷値 / { (ブローオフ前ゲージ重量) - (ブローオフ後ゲージ重量) }
 ・ ・ ・ 式(6)

【0168】

なお、上記帯電性評価は、以下の基準にしたがって行った。

40

- 帯電評価基準 -

○ : 良好

△ : やや環境依存性がみられた

× : 悪い

以上の結果を表1に示す。

【0169】

また、前記現像剤を高温高湿(28 、 $80 RH\%$)と低温低湿(10 、 $15 RH\%$)にそれぞれ一昼夜放置した後、タンデムシステムのFuji Xerox社製Docu Centre Color 400CP改造機に適用し、それぞれの環境下で50,000枚画出し、1枚目の画出しサンプルと、50,000枚画出しサンプルの画質評価と帯電

50

性評価を行った。

【0170】

なお、上記画質評価は以下の規準により行った。

- 画質評価基準 -

：非常に良好

：良好

：やや悪い

×：悪い

以上の結果を表2に示す。

【0171】

(実施例2)

上記着色粒子BKuro100部に、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(B)1部、体積平均1次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.4部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0172】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0173】

(実施例3)

上記着色粒子BKuro100部に、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(C)0.7部、体積平均1次粒径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.5部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0174】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0175】

(実施例4)

上記着色粒子AKuro100部に、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(A)1.3部、体積平均一次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.2部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0176】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0177】

(実施例5)

上記着色粒子BKuro100部に、単分散球形シリカ(A)2部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(A)1部、体積平均1次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.4部を加え、周速20m/sで5分間ブレンドを行い、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0178】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

10

20

30

40

50

【0179】

(実施例6)

上記着色粒子BKuro100部に、単分散球形シリカ(B)1.5部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(A)1部、体積平均一次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.4部加え、周速20m/sで5分間ブレンドを行い、45μm網目のシープを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシープで篩うことにより現像剤を得た。

【0180】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0181】

(実施例7)

上記着色粒子BKuro100部に単分散球形シリカ(A)2部、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(A)1部、体積平均一次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.4部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、45μm網目のシープを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシープで篩うことにより現像剤を得た。

【0182】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0183】

(比較例1)

上記着色粒子BKuro100部に、酸化ケイ素微粉末RX200(疎水性、粒子形状：不定形、体積平均一次粒径12nm、日本アエロジル社製)を10%デシルトリメトキシシラン処理した微粉末0.7部、体積平均一次粒径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)1.2部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速32m/sで10分間ブレンドを行った後、45μm網目のシープを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

前記キャリア100部と上記トナー5部とをV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシープで篩うことにより現像剤を得た。

【0184】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0185】

(比較例2)

実施例2において、平均粒子径50nmの疎水性酸化チタン(TAF-500S、富士チタン社製)を用いなかった以外は実施例2と同様にして現像剤を得た。

【0186】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0187】

(比較例3)

実施例2において、帯電制御剤被覆無機酸化物微粉末(B)1部を、平均粒子径8nmの疎水性シリカ(R812、日本アエロジル社製)1.2部に代えた以外は実施例2と同様にして現像剤を得た。

【0188】

上記現像剤について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。

【0189】

【表1】

10

20

30

40

	初期帯電性 (- $\mu\text{C/g}$)				2万枚後帯電性 (- $\mu\text{C/g}$)				帯電性 評価
	高温 高湿	低温 低湿	高温 高湿/ 低温 低湿	帯電性 評価	高温 高湿	低温 低湿	高温 高湿/ 低温 低湿	帯電性 評価	
実 施 例 1	Kuro	33	35	0.9	○	36.0	39	0.93	○
	Cyan	33	37	0.9	○	31.0	34	0.91	○
	Magenta	31	34	0.9	○	28.0	29	0.97	○
	Yellow	36	40	0.9	○	33.0	37	0.89	○
実施例 2	30	32	0.9	○	33.0	36	0.92	○	
実施例 3	33	34	1.0	○	34.0	36	0.94	○	
実施例 4	32	35	0.9	○	35.0	39	0.9	○	
実施例 5	31	33	0.9	○	32.0	36	0.89	○	
実施例 6	30	32	0.9	○	33.0	35	0.94	○	
実施例 7	29	32	0.9	○	31.0	36	0.86	○	
比較例 1	32	35	0.9	○	20.0	39	0.51	×	
比較例 2	15	42	0.4	×	—	—	—	—	
比較例 3	32	39	0.8	△	25	45	0.56	×	

【 0 1 9 0 】

【 表 2 】

10

20

30

		高温高湿下帯電量 (- $\mu\text{C/g}$) /画質		低温低湿下帯電量 (- $\mu\text{C/g}$) /画質		総合判定
		初期	5万枚	初期	5万枚	
実施例 1	Kuro	32/○	29/○	35/○	34/○	○
	Cyan	31/○	29/○	33/○	35/○	○
	Magenta	32/○	27/○	36/○	33/○	○
	Yellow	35/○	29/○	33/○	32/○	○
実施例 2		31/○	29/○	34/○	34/○	○
実施例 3		32/○	30/○	33/○	31/○	○
実施例 4		30/○	29/○	33/○	30/○	○
実施例 5		33/○	30/○	32/○	31/○	○
実施例 6		31/○	30/○	34/○	32/○	○
実施例 7		35/○	30/○	38/○	34/○	○
比較例 1		30/○	22/○	42/× (トナー飛散)	26/× (トナー飛散)	×
比較例 2		-	-	-	-	-
比較例 3		18/× (画質劣化)	13/× (トナー飛散)	-	-	×

10

20

30

【0191】

表1の結果から明らかなように、実施例1～7及び比較例1の現像剤は、高温高湿及び低温低湿における帯電性が非常に良好であり、環境安定性も優れていた。一方、比較例2の現像剤は、高温高湿において帯電量の減少が、低温低湿下では帯電量の増加が認められ、環境依存性に若干問題があった。比較例3の現像剤は、高温高湿における帯電量が低く環境依存性に若干問題があった。

【0192】

また、表2の結果から明らかなように、本発明の、体積平均一次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末が添加され、かつそのうちの1種が帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末を用いたトナーの現像剤は、実施例1～7の結果のように、長時間複写を続けた時も低温低湿下と高温高湿下で帯電特性の差は小さく、また帯電維持性が良好であり、長期繰り返し使用においても画質も良好であった。

40

【0193】

一方、体積平均1次粒径の異なる2種以上の無機酸化物微粉末が添加されたものの、帯電制御剤で表面を被覆した無機酸化物微粉末を用いないトナーの現像剤は、比較例1の結果のように長時間複写を続けた時の低温低湿下と高温高湿下の帯電特性の差が大きく、また長期繰り返し使用においてカブリが発生し帯電維持性が不良であった。また、小さな粒径の無機酸化物微粉末だけを添加したトナーの現像剤は、比較例3の結果のように初期から転写性が不十分であった。

【0194】

50

(実施例 8)

実施例 5 において、システムのクリーニングブレードを除去し、カーボンブラックを分散せしめた導電フィラーを有する繊維樹脂からなる静電ブラシを付加し、帯電装置をロール帯電装置に変更した以外は実施例 5 と同様にして現像及び転写性の評価を行った。その結果、初期は勿論、2 万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像の問題は発生しなかった。

【0195】

(実施例 9)

実施例 5 において、システムのブレード及びブラシクリーニングを一切一切用いず、スコロトロン帯電器を用いて現像装置でトナーの回収を行なった以外は実施例 5 と同様にして評価を行った。

その結果、初期は勿論、2 万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像の問題は発生しなかった。

【0196】

(実施例 10)

実施例 5 において、転写ベルトの表面材質を PFA に変更し、裏面から加熱する装置を付与し、転写同時定着を行えるようにし、また、その際に、実施例 1 の 4 色のトナーを実施例 5 の外添剤組成に変更したものをを用いて 4 色を作製し、色を組み合わせせて検討したところ、写真画質に近い鮮明な高画質を得ることができた。

【0197】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐環境依存性が良好で、トナー流動性、帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性を同時に、且つ長期に渡り満足でき、特に潜像担持体摩耗を促進させるブレードクリーニング工程を有さず、現像と同時に転写残トナーを回収する、あるいは静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収する不具合を改善した静電荷像乾式トナー、及びそれを用いた静電潜像現像用現像剤を提供することができる。さらに、高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明において用いられる画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

【図 2】 キャリアの体積固有抵抗値を測定する方法を説明するための概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 Y、1 M、1 C、1 K 感光体ドラム（潜像担持体）
- 3 Y、3 M、3 C、3 K 潜像形成手段
- 4 Y、4 M、4 C、4 K 現像器
- 5 Y、5 M、5 C、5 K 1次転写ロール
- 6 Y、6 M、6 C、6 K クリーニング手段
- 11 駆動ロール
- 12 支持ロール
- 13 バックアップロール
- 14 二次転写ロール
- 15 中間転写ベルト
- 16 被転写体
- 17 清掃部材
- 18 定着器
- 20 Y、20 M、20 C、20 K 帯電器（帯電手段）
- 40 Y、40 M、40 C、40 K 現像ユニット
- 52 上部電極
- 53 測定試料

10

20

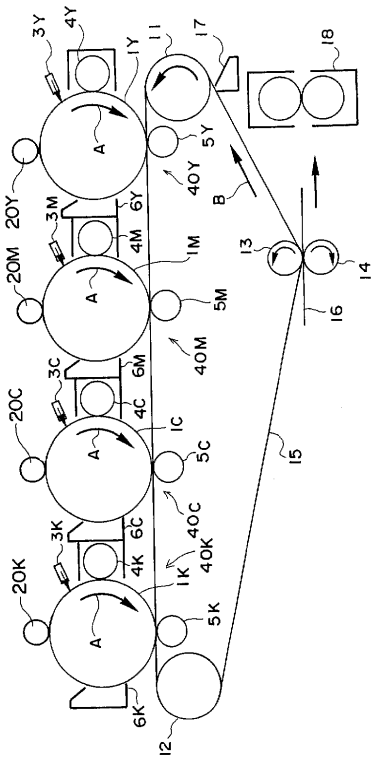
30

40

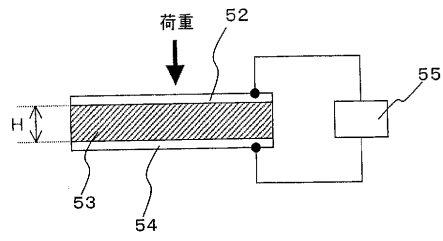
50

- 5 4 下部電極
- 5 5 高電圧抵抗計

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 21/10 (2006.01) G 0 3 G 15/08 5 0 7 B
G 0 3 G 21/00
G 0 3 G 21/00 3 1 4

(72)発明者 吉野 進
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者 高木 誠一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者 飯田 能史
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開2002-148846(JP,A)
特開2002-082475(JP,A)
特開平09-166884(JP,A)
特開平9-43892(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08 - 9/097
G03G 9/113
G03G 15/08
G03G 21/00
G03G 21/10
G03G 21/10