

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5062741号  
(P5062741)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.	F I
<b>G03G 21/00 (2006.01)</b>	G03G 21/00
<b>C1OM 101/02 (2006.01)</b>	C1OM 101/02
<b>C1OM 143/16 (2006.01)</b>	C1OM 143/16
<b>G03G 21/10 (2006.01)</b>	G03G 21/00 312
<b>G03G 5/147 (2006.01)</b>	G03G 5/147 502
請求項の数 13 (全 47 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2007-203579 (P2007-203579)  
 (22) 出願日 平成19年8月3日(2007.8.3)  
 (65) 公開番号 特開2009-37171 (P2009-37171A)  
 (43) 公開日 平成21年2月19日(2009.2.19)  
 審査請求日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(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 山下 昌秀  
 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】 画像形成装置、画像形成方法およびプロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー像を担持することのできる像担持体と、該像担持体を帯電する帯電手段と、前記像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段と、前記像担持体表面を摩耗その他の劣化要因から保護する像担持体保護剤と、前記像担持体表面に像担持体保護剤を供給する保護剤供給部材と、前記像担持体保護剤を薄層化させて保護層を形成する保護層形成部材と、を少なくともも有する画像形成装置であって、

前記像担持体保護剤は、炭化水素ワックス粉末とオレフィン-ノルボルネン共重合体粉末からなる粉末圧密体を加熱焼結して多孔質体としたものであって、

前記像担持体保護剤は、その融解あるいは軟化による温度上昇変化が生じる吸熱ピーク温度が70~130であること、

前記炭化水素ワックス粉末とオレフィン-ノルボルネン共重合体粉末の重量比が80/20~90/10の範囲内であること、

前記多孔質体の空隙率が5~40体積%であること、

前記像担持体保護剤の加熱焼結の温度は、前記炭化水素ワックス粉末の融点未満の温度であって前記オレフィン-ノルボルネン共重合体粉末の軟化温度以上であること、  
を特徴とする画像形成装置。

【請求項2】

請求項 1 に記載の画像形成装置であって、  
前記像担持体保護剤を押圧して前記保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材を有する  
ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 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関し、前記転写手段より下流側かつ前記保護剤供給部材より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング装置を備えることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載の画像形成装置において、前記像担持体は少なくともその最表面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。

10

【請求項 5】

請求項 1、2 または 3 に記載の画像形成装置において、前記像担持体は感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、前記帯電手段は、前記像担持体表面に接触または近接して配設されることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の画像形成装置において、前記帯電手段は、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いることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の画像形成装置において、前記像担持体上に形成するトナー像のトナーは、重量平均径  $D_4$  と個数平均径  $D_1$  の比  $D_4 / D_1$  が  $1.00 \sim 1.40$  の範囲にあることを特徴とする画像形成装置。

20

【請求項 9】

像担持体を帯電する帯電工程と、前記像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程と、転写後の前記像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給工程と、前記像担持体保護剤を薄層化させて保護層を形成する保護層形成工程と、を少なくとも含む画像形成方法であって、

30

前記像担持体保護剤は、炭化水素ワックス粉末とオレフィン-ノルボルネン共重合体粉末からなる粉末圧密体を加熱焼結して多孔質体としたものであること、

前記像担持体保護剤は、その融解あるいは軟化による温度上昇変化が生じる吸熱ピーク温度が  $70 \sim 130$  であること、

前記炭化水素ワックス粉末とオレフィン-ノルボルネン共重合体粉末の重量比が  $80 / 20 \sim 90 / 10$  の範囲内であること、

前記多孔質体の空隙率が  $5 \sim 40$  体積% であること、

前記像担持体保護剤の加熱焼結の温度は、前記炭化水素ワックス粉末の融点未満の温度であって前記ノルボルネン共重合体粉末の軟化温度以上であること、

を特徴とする画像形成方法。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載の画像形成方法であって、前記トナーは、式 1 で示される円形度  $SR$  が  $0.93 \sim 1.00$  の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

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 11】

請求項 10 に記載の画像形成方法において、前記トナーは、重量平均径  $D_4$  と個数平均径  $D_1$  の比  $D_4 / D_1$  が  $1.00 \sim 1.40$  の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

表面にトナー像を担持することができる像担持体を少なくとも有し、請求項 1 に記載の

50

保護剤供給部材と保護層形成部材、または、請求項 2 に記載の保護剤供給部材と保護層形成部材と押圧力付与部材とを備え、画像形成装置本体に着脱可能に構成したことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の回転方向に関し、請求項 1 に記載の転写手段より下流側かつ前記保護剤供給部材より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング装置を備えることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子写真方式を利用し、像担持体保護剤の保護層が形成された像担持体を用いる画像形成装置、像担持体保護剤を用いる画像形成方法ならびに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。

20

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。

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、トナー粒子帯電の安定性、立上がり性、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、これまでも増して強くなっている。

30

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。

【0003】

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。

また、転写媒体へトナー像を転写した後の像担持体上へは、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有るため、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。

40

このように、像担持体表面は帯電、現像、転写、クリーニング等の各工程で、さまざまな物理的ストレスや電氣的ストレスを受け、使用時間を経るに伴って表面状態が変化する。

これらのストレスのうちクリーニング工程での摩擦によるストレスは、像担持体を磨耗させ、また、擦過傷を発生させることが知られている。この課題を解消すべく、これまでも像担持体とクリーニング部材間の摩擦力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。

50

## 【 0 0 0 4 】

例えば、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。

また、特許文献 2 では、炭素数 20 以上 70 以下の高級アルコールを主成分とする潤滑剤を供給する潤滑剤供給装置を用いることにより、ブレードニップ部先端に高級アルコールが不定形粒子として滞留し、また、適度な像担持体表面への濡れ性を有することから、潤滑性能の持続性が発現するとしている。

また、特許文献 3 では、特定のアルキレンビスアルキル酸アミド化合物の粉体を潤滑成分として使用することにより、クリーニングブレードと像担持体が当圧接される界面に粉体微粒子が存在するため、円滑な潤滑作用が長期間にわたって保持できるとしている。

10

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、上述のように、像担持体へのストレスは、クリーニング工程から受けるものばかりではなく、特に帯電工程における電氣的ストレスは、像担持体表面の状態を大きく変化させる。また、この電氣的ストレスは、像担持体表面近傍で放電現象を伴う、接触帯電方式や近接帯電方式で顕著である。これらの帯電方式では、像担持体表面で多くの活性種や反応生成物が発生し、また、放電領域の大気中で発生した活性種や反応生成物の像担持体表面への吸着が多く生じる。

特許文献 1 のようなステアリン酸亜鉛を用いた潤滑剤は、像担持体表面を比較的均等に覆い良好な潤滑性を与えるが、この潤滑層が繰り返し帯電工程を通過すると、ステアリン酸が分解し、遂には酸化亜鉛として像担持体表面や帯電部材表面に残存することがある。残存した酸化亜鉛は吸湿性を持ち、大気中の水分吸着によって抵抗が低下するため、高湿環境下で、像担持体上の静電荷が保持できなくなり、静電潜像が不明瞭化して、画像欠陥が生じる、いわゆるボケ画像が発生することがある。

20

## 【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 の高級アルコールによる潤滑剤では、像担持体表面に濡れやすく潤滑剤としての効果は期待できるが、像担持体上に吸着した高級アルコール分子、一分子当りの占める吸着占有面積が広くなりがちであり、像担持体の単位面積あたりに吸着する分子の密度（単位面積当りの吸着分子重量）が小さいため、上述の電氣的ストレスが保護層を容易に貫いてしまい、像担持体を十分に保護する効果が得られにくい。

30

また、特許文献 3 のように分子中に窒素原子を含む構成の潤滑剤では、潤滑剤自体が上述の電氣的ストレスを受けた場合に、分解生成物として窒素酸化物やアンモニウム含有化合物に類するイオン解離性の化合物を生成し、潤滑層内に取り込まれてしまい、高湿度下で潤滑層が低抵抗化し、画像ボケを発生させることがある。

## 【 0 0 0 7 】

また、画像形成装置および該画像形成装置に使用する部材の長寿命化は、ランニングコストの低減、廃棄物の低減による地球環境保護の観点から、市場での関心が高い。例えば像担持体の長寿命化を図るため、架橋構造を有する特定の表面層を像担持体表面に設け、機械的な耐久性を向上させることが試みられている（例えば、特許文献 4 参照。）。

このように潤滑層中に低抵抗物質が取り込まれると、低抵抗物質を取り除くには、例えばクリーニング機構にて潤滑層ごと掻き落とす必要があるが、潤滑層自身の滑りやすさのために、除去には大きな力が必要となるばかりでなく、除去の際に像担持体に対して大きな機械的ストレスをかけることとなり、たとえ特許文献 4 のような架橋構造を有する特定の表面層を像担持体表面に設けても、像担持体をこれまで以上に長寿命化するには至らない。

40

## 【 0 0 0 8 】

また一方で、昨今、画像品質の向上や製造エネルギーの削減のために、重合法を用いたトナーが上市されている。これら重合トナーは、粉碎法で製造されたトナーと比較して、角張った部分が少なく、また平均粒子径が小さく揃っているという、優れた特徴を有している。しかしながら、これらの特徴は、ゴムブレードクリーニングに代表されるクリーニ

50

ング部材のエッジ部を像担持体表面に圧接して、像担持体表面のクリーニングを行う方式に対しては、その形状と粒径の影響により、エッジ部分で堰き止められ難くなり、残存トナー成分のクリーニング不良を引き起こしやすい。

このようなトナーのクリーニング不良に対応した、クリーニング装置としても、これまでにいくつかの提案がされている。

例えば、特許文献5では、トナーの平均体積径Dと平均円形度Sを用いて、所定の条件を満たす圧接力を設定する画像形成装置が開示されている。

該特許文献5によれば、カウンタータイプのブレードクリーニングにて、圧接力fを大きくした場合、クリーニングブレードの鳴きやメクレ等の不具合が生じるため、経験的な値として、上限値を設定する必要があるとされている。

また、例えば、よりトナー平均粒子径が小さく、より球形に近いトナーをクリーニングするために、特許文献6では、トナーと像担持体間の摩擦係数と、トナーとブレード間の摩擦係数、トナーと像担持体の付着力、トナーがブレードから受ける力および、ブレードと像担持体間で形成する角度（クリーニング角度）の関係を規定したクリーニング装置が開示されている。

また、特許文献5や特許文献6のような重合トナーに代表される球形トナーのクリーニングにおいても、クリーニング機構での像担持体へのストレスを低減しつつ、トナークリーニングを改善するための提案はなされているが、像担持体への電氣的ストレスを考慮した長寿命化については、開示も示唆もされておらず、なんら改善されるものではなかった。

#### 【0009】

また、特許文献7では、潤滑剤としてフッ素樹脂の多孔質体を用いることにより、フッ素樹脂の摩耗量を適度に抑えられ、しかも、多孔質であるため孔のないフッ素樹脂に比べて柔らかいため、感光体表面を傷つけることなく、感光体ドラムの表面摩擦係数を低減させることができるとしている。

しかしながら、一般にフッ素樹脂は、融点や軟化温度が高く、成形体を製造するには多くのエネルギーが必要である。

また、フッ素樹脂による保護層は、非常に薄くなるため、帯電工程での電氣的ストレスが保護層を貫通してしまい、像担持体表面の劣化を引き起こす。

逆に、像担持体を電氣的ストレスから保護するために、フッ素樹脂による保護層を厚くすると、特許文献7に記載されているような画像エッジ部のカスレやハーフトーン画像のがさつきといった不具合が発生し始める。

このように、フッ素樹脂を用いた潤滑剤層によって、電氣的ストレスからの像担持体保護と、画像品質の維持を、両立することは困難であった。

#### 【0010】

このように、像担持体表面を帯電工程における電氣的ストレスから保護することは、像担持体や帯電部材の長寿命化や画像品質の安定化に対して、極めて重要な課題であるにもかかわらず、これまでに十分な検討がなされることなく、未だ重要な課題として残されていた。

#### 【0011】

【特許文献1】特公昭51-22380号公報

【特許文献2】特開2005-274737号公報

【特許文献3】特開2002-97483号公報

【特許文献4】特開2004-302451号公報

【特許文献5】特開2000-330441号公報

【特許文献6】特開2005-99125号公報

【特許文献7】特開2000-98838号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明は、従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、帯電等による電気ストレスおよびリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護し、かつ電氣的ストレスによって劣化した保護剤が画像の品質や周辺部材へ影響を与えにくい像担持体用保護剤を用いて、良好な画質を安定的に形成することができる画像形成装置、画像形成方法、およびプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

請求項1に記載の発明では、トナー像を担持することのできる像担持体と、該像担持体を帯電する帯電手段と、前記像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着手段と、前記像担持体表面を摩耗その他の劣化要因から保護する像担持体保護剤と、前記像担持体表面に像担持体保護剤を供給する保護剤供給部材と、前記像担持体保護剤を薄層化させて保護層を形成する保護層形成部材と、を少なくとも有する画像形成装置であって、前記像担持体保護剤は、炭化水素ワックス粉末とオレフィン・ノルボルネン共重合体粉末からなる粉末圧密体を加熱焼結して多孔質体としたものであって、前記像担持体保護剤は、その融解あるいは軟化による温度上昇変化が生じる吸熱ピーク温度が70～130であること、前記炭化水素ワックス粉末とオレフィン・ノルボルネン共重合体粉末の重量比が80/20～90/10の範囲内であること、前記多孔質体の空隙率が5～40体積%であること、前記像担持体保護剤の加熱焼結の温度は、前記炭化水素ワックス粉末の融点未満の温度であって前記オレフィン・ノルボルネン共重合体粉末の軟化温度以上であることを特徴とする。

【0014】

請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の画像形成装置であって、前記像担持体保護剤を押圧して前記保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材を有することを特徴とする。

【0016】

請求項3に記載の発明では、請求項1または2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関し、前記転写手段より下流側かつ前記保護剤供給部材より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング装置を備えることを特徴とする。

請求項4に記載の発明では、請求項1、2または3に記載の画像形成装置において、前記像担持体は少なくともその最表面層に熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする。

請求項5に記載の発明では、請求項1、2または3に記載の画像形成装置において、前記像担持体は感光体であることを特徴とする。

【0017】

請求項6に記載の発明では、請求項1～5のいずれか1つに記載の画像形成装置において、前記静電潜像形成手段は、前記感光体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いることを特徴とする。

請求項7に記載の発明では、請求項6に記載の画像形成装置において、前記帯電装置は、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いることを特徴とする。

請求項8に記載の発明では、請求項1～7のいずれか1つに記載の画像形成装置において、前記像担持体上に形成するトナー像のトナーは、重量平均径D4と個数平均径D1の比D4/D1が1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする。

請求項9に記載の発明では、像担持体を帯電する帯電工程と、像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、転写後の前記像担持体表面に像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する保護層形成工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程とを少なくとも含む画像形成方法であって、前記像担持

10

20

30

40

50

体保護剤は、炭化水素ワックス粉末とオレフィン・ノルボルネン共重合体粉末からなる粉末圧密体を加熱焼結して多孔質体としたものであること、前記像担持体保護剤は、その融解あるいは軟化による温度上昇変化が生じる吸熱ピーク温度が70～130であること、前記炭化水素ワックス粉末とオレフィン・ノルボルネン共重合体粉末の重量比が60/40～90/10の範囲内であること、前記多孔質体の空隙率が5～40体積%であること、前記像担持体保護剤の加熱焼結の温度は、前記炭化水素ワックス粉末の融点未満の温度であって前記ノルボルネン共重合体粉末の軟化温度以上であること、を特徴とする。

請求項10に記載の発明では、請求項9に記載の画像形成方法であって、前記トナーは、式1で示される円形度SRが0.93～1.00の範囲に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  
【0018】

請求項11に記載の発明では、請求項10に記載の画像形成方法において、前記トナーは、重量平均径D4と個数平均径D1の比D4/D1が1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする。

請求項12に記載の発明では、表面にトナー像を担持することができる像担持体を少なくとも有し、請求項1に記載の保護剤供給部材と保護層形成部材、または、請求項2に記載の保護剤供給部材と保護層形成部材と押圧力付与部材とを備え、画像形成装置本体に着脱可能に構成したことを特徴とする。

請求項13に記載の発明では、請求項12に記載のプロセカートリッジにおいて、前記像担持体の回転方向に関し、請求項1に記載の転写手段より下流側かつ前記保護剤供給部材より上流側に、前記像担持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング装置を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、従来における問題を解決することができ、比較的硬い材料を含む像担持体用保護剤を、像担持体上へ安定して供給できるため、帯電等による電気的ストレスおよびクリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護できる像担持体用保護剤を用いて、良好な画質を安定して得ることができる画像形成装置、画像形成方法、およびプロセカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

(像担持体用保護剤)

70～130に吸熱ピーク温度を持つ有機化合物を主成分としてなる、多孔質体であることを特徴としてなる。

【0021】

像担持体の保護のためには、保護剤供給部材を用いて、像担持体用保護剤の一定量を像担持体上に供給する必要がある。そのためには、供給量は像担持体用保護剤の材料特性に依存しないことが好ましい。そこで、像担持体用保護剤の空隙率は、5～40体積%であることが好ましく、10～30体積%であることがより好ましい。

空隙率が、5体積%未満の場合には、保護剤組成物の選択によっては、材料特性が強く発現し、安定した供給性が確保し難くなることがある。また、空隙率が40体積%以上である場合には、加熱による一体化を行ったとしても、保護剤粉体間の結着力が弱すぎ、成形体そのものが維持し難くなることがある。

【0022】

(ワックス)

前記吸熱ピーク温度を持つ有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ワックスの如く、シャープな融解熱のピークを持ち、融解後の融液粘度が低いものが好適である。

【0023】

本発明の構成の像担持体用保護剤によれば、融点が高い硬質のワックス成分を用いたと

10

20

30

40

50

しても、像担持体表面へ保護剤を必要十分な量供給することは可能であるが、融点が130より高い場合には、像担持体表面でワックス成分が伸ばされて膜化し、保護層を形成する際の、延展性が十分でないことがあり、均質な保護層形成のために、やや強い摺擦等の動作が必要になることがある。この場合、像担持体に対する機械的なストレスは大きくなりがちであるため、機械的な劣化を抑制しつつ、電気的なストレスから像担持体を保護するための均質な保護層を調整するための、保護層形成条件の調整範囲が狭くなる。

融点が70より低い場合には、像担持体用保護剤が画像形成装置内で軟化して変形し、十分な供給精度をもって、像担持体上に供給できなくなることがあるため、一定の保護層を形成することが困難となる場合がある。

#### 【0024】

この様なワックスの例としては、脂肪族飽和炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素、脂環式飽和炭化水素、脂環式不飽和炭化水素や芳香族炭化水素に分類される炭化水素、カルナウバロウ、米ぬかロウ、キャンデリラロウ等の植物性天然ワックス類、蜜ロウ、雪ロウ等の動物性天然ワックス類が例として挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

特に、分子内の結合が、反応性が低く安定した飽和結合のみからなる、脂肪族飽和炭化水素、脂環式飽和炭化水素が好ましく、中でもノルマルパラフィン、イソパラフィンおよびシクロパラフィンといった炭化水素ワックスが、付加反応が生じ難く化学的に安定であり、実使用の大気中で酸化反応を生じにくいいため、経時安定性の面で好ましく用いられる。

#### 【0025】

また特に、比較的硬質なワックスとして、フィッシュアトロブシュワックス、ポリエチレンワックスの少なくとも1種を含む炭化水素ワックスを用いることにより、保護層自体の耐久性を高めることができるため、像担持体表面に形成する保護層の厚みを過剰にすることなく、像担持体の保護を実現することができるため、より好ましい。

#### 【0026】

また、前述のように像担持体表面に形成された保護剤層は電気的ストレスに曝され、劣化するため、ワックスの分子量が小さすぎると、十分な保護効果が発現しなくなることがある。

また一方で、ワックスの分子量が大きすぎると、像担持体用保護剤成分を像担持体上に膜化させる際に、大きなずり力が必要となるため、均等な保護膜が形成されない場合がある。

ワックスの分子量を、重量平均分子量Mw基準で、350~850の範囲とすることにより、保護効果を確実に発現させることができるため好ましく、400~800であることが更に好ましい。

#### 【0027】

##### (熱可塑性樹脂)

一方、熱可塑性樹脂は、上述のように、像担持体用保護剤の加熱作成時に、吸熱ピーク温度を持つ有機化合物粉体を結着し像担持体用保護剤を形成するために、該有機化合物粉体の融点以下の温度で、単独で軟化するか、もしくは該有機化合物粉体の融点近傍で、これと相溶してワックス粒子を結着する成分となる必要がある。

前記熱可塑性樹脂としては、軟化温度が該有機化合物粒子の融点未満であれば、特にその他の制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

これらの例としては、スチレン系重合体またはその共重合体、アクリル酸エステル系単重合体またはその共重合体、ノルボルネン系重合体またはその共重合体、ポリビニル誘導体、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、ポリオール系重合体、テルペン系重合体等の、熱可塑性樹脂が上げられる。

特に、ノルボルネン系共重合体は、該有機化合物成分として好ましいワックス成分との馴染みがよく、良好な焼結助剤となるばかりでなく、透明性が高く、低誘電率であり、ワックス成分と共に光学特性、静電特性に優れた、良好な像担自体表面保護膜となるため、

10

20

30

40

50

好ましく用いられる。

中でも、 $\alpha$ -オレフィン-ノルボルネン共重合体が、最も好ましく用いられる。

#### 【0028】

また、前記熱可塑性樹脂は加熱による軟化後に徐々に粘弾性が低下し、やがて流出開始温度で粘性流動を開始するようになるが、この流出開始温度を該有機化合物粒子の吸熱ピーク温度の近傍にすることにより、像担持体用保護剤を構成する粒子間の結着が容易になる。よって、像担持体用保護剤の空隙率を幅広く制御することができ、像担持体を保護するために必要な保護剤供給量を確保するための保護剤硬さを精度良く制御することができるため、好ましい。

特に、該有機化合物粒子の吸熱ピーク温度と熱可塑性樹脂の流出開始温度の温度差（＝有機化合物の吸熱ピーク温度－樹脂の流出開始温度）が、 $-10 \sim 30$  の範囲であれば、粒子表面での結着や部分相溶が十分に促進されるため、より好ましい。

10

#### 【0029】

更にまた、該有機化合物成分の重量比が少なすぎる場合、選択する該有機化合物材料によっては、十分に均質な保護層が形成されず、電気的ストレスに対する保護効果が得られない場合がある。

該有機化合物成分の重量比が多すぎる場合には、像担持体用保護剤を作成する際に該有機化合物粒子を結着する熱可塑性樹脂の量が相対的に少なくなってしまうため、成形体を維持することが困難となることがある。

像担持体用保護剤中の吸熱ピーク温度を持つ有機化合物成分と熱可塑性樹脂の重量比を、 $60/40 \sim 99/1$  の範囲とすることにより、保護効果を一層安定させられるため好ましい。

20

#### 【0030】

（その他の配合物）

この他に、像担持体用保護剤と像担持体表面との親和性を高め、保護剤層形成の補助をする配合物として、界面活性剤のような両親媒性の有機化合物を、添加物として併用しても良い。

両親媒性の有機化合物は、吸熱ピーク温度を持つ有機化合物成分や熱可塑性樹脂成分と相溶し、熱特性を変化させることがあるため、その添加量は、吸熱ピーク温度を持つ有機化合物成分と熱可塑性樹脂成分の総量に対して、 $0.01 \sim 3$  重量％程度であることが好ましく、 $0.05 \sim 2$  重量％程度であることがより好ましい。

30

#### 【0031】

この時、像担持体との親和性を適度に持つためには、前記両親媒性の有機化合物のHLB値が重要であり、この値を $1.0 \sim 5.0$  の範囲とすることにより、良好な安定状態にすることができるため好ましい。

HLB値は、界面活性剤の水と油（水に不溶性の有機化合物）への親和性の程度を表す値であり、値が大きいくほど水への親和性が高くなる。なお、本発明のHLB値は、式（1）のいわゆる川上式により算出した。

$$HLB = 7 + 11.7 \log(M_w / M_o) \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $M_w$  は親水性部分の分子量、 $M_o$  は親油基の分子量、 $\log$  は常用対数を示す。

40

#### 【0032】

更に、両親媒性の有機化合物は、非イオン界面活性剤であることが好ましい。

両親媒性の有機化合物は、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤やこれらの複合物等に類別されるが、本発明の像担持体保護剤は、上述のように像担持体上に保護剤層を形成し、像形成工程を経るため、像担持体の電気的な特性に対して悪影響を与えないようにする必要がある。

両親媒性の有機化合物として非イオン系界面活性剤を用いることにより、界面活性剤自身がイオン解離することがなくなるため、使用環境、特に湿度が、大幅に変動した場合にも、気中放電などによる電荷のリークを抑制することができ、画像品質を高度に維持することができる。

50

## 【 0 0 3 3 】

陰イオン系界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィン  
スルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレ  
ン塩、リン酸アルキル塩、長鎖脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、アルキルエー  
テル硫酸塩等の、疎水性部位の末端に陰イオン（アニオン）を有し、これと、ナトリウム、  
カリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属イ  
オン、アルミニウム、亜鉛等の金属イオン、アンモニウムイオン等が結合した化合物が挙  
げられる。

陽イオン系界面活性剤の例としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキル  
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等の、疎水性部位の末  
端に陽イオン（カチオン）を有し、これと、塩素、フッ素、臭素等や、リン酸イオン、硝  
酸イオン、硫酸イオン、チオ硫酸イオン、炭酸イオン、水酸イオン等が結合した化合物が  
挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

両イオン系界面活性剤の例としては、ジメチルアルキルアミンオキシド、N-アルキル  
ベタイン、イミダゾリン誘導体、アルキルアミノ酸等が挙げられる。

非イオン系界面活性剤の例としては、長鎖アルキルアルコール、アルキルポリオキシエ  
チレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ジエタノールア  
ミド、アルキルポリグルコキシド、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の  
、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物等が挙げられる。また、ラウリン酸  
、パルチミン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、  
メリシン酸等の長鎖アルキルカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール  
、グリセリン、エリスリトール、ヘキシトール等の多価アルコールやこれらの部分無水物  
とのエステル化合物も好ましい形態として挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

エステル化合物のより具体的な例としては、モノステアリン酸グリセリル、ジステアリン  
酸グリセリル、モノパルチミン酸グリセリル、ジラウリン酸グリセリル、トリラウリン  
酸グリセリル、ジパルチミン酸グリセリル、トリパルチミン酸グリセリル、ジミリスチン  
酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、パルチミン酸ステアリン酸グリセリル、モ  
ノアラキジン酸グリセリル、ジアラキジン酸グリセリル、モノベヘン酸グリセリル、ステ  
アリン酸ベヘン酸グリセリル、セロチン酸ステアリン酸グリセリル、モノモンタン酸グリ  
セリル、モノメリシン酸グリセリル等のアルキルカルボン酸グリセリルやこの置換物、モ  
ノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノパルチミン酸ソルビタン  
、ジパルチミン酸ソルビタン、トリパルチミン酸ソルビタン、ジミリスチン酸ソルビタン  
、トリミリスチン酸ソルビタン、パルチミン酸ステアリン酸ソルビタン、モノアラキジン  
酸ソルビタン、ジアラキジン酸ソルビタン、モノベヘン酸ソルビタン、ステアリン酸ベヘ  
ン酸ソルビタン、セロチン酸ステアリン酸ソルビタン、モノモンタン酸ソルビタン、モノ  
メリシン酸ソルビタン等のアルキルカルボン酸ソルビタンやこの置換物等が挙げられるが  
、これに限るものではない。

また、これらの両親媒性の有機化合物は複数種類を併用しても良い。

## 【 0 0 3 6 】

本発明で用いる像担持体保護剤を、一定の形状、例えば角柱状や円柱状に成型するた  
めには、粉末成型方法のひとつである、乾式成形法を用いる。

乾式成型法の代表的な例として、一軸加圧成形法は、概ね以下の手順によって行うこと  
ができる。

1. 予め、粉末化したワックス並びに、必要により熱可塑性樹脂を、所望の割合で十分に  
混合して、所定量計量する。

2. 所定形状の型枠中に、計量した像担持体用保護剤原材料粉末を投入する。

3. 押し型により投入した粉末を加圧し、特定の空隙率を持つ粉末圧密体を作成する。

この粉末圧密体を型枠から外し、像担持体用保護剤の多孔質成形体としてもよい。

4．必要に応じ、熱可塑性樹脂の軟化点以上、有機化合物の吸熱ピーク温度以下の所定温度で一定時間維持後、放冷または除冷により冷却して、保護剤の強度を調節する。

5．次いで、室温近傍の温度まで冷却後、成型体を型枠から外し、像担持体用保護剤の成型体を得る。

6．その後、切削加工などにより、像担持体用保護剤の形状を整えてもよい。

【0037】

前記型枠としては、熱伝導性の良さ、寸法精度の良さから鋼材、ステンレス、アルミニウム等の金属製型枠が好ましい。また、型枠内壁面には、離型性を良くするために、フッ素樹脂、シリコン樹脂などの離型剤をコーティングしても良い。

【0038】

(保護層形成装置)

本発明で用いる保護層形成装置は、像担持体と、像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給部材と、保護剤供給部材に像担持体用保護剤を押圧して当接させる押圧力付与部材を少なくともも有してなり、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【0039】

前記保護層形成手段は、像担持体用保護剤を押圧して保護剤供給部材に当接させる押圧力付与部材と、像担持体表面に像担持体用保護剤を供給する保護剤供給部材と、供給された像担持体用保護剤を薄層化して保護層を形成する保護層形成部材とを有してなり、更に必要に応じてその他の構成を有してなる。

また、前記保護層形成装置が前記保護層形成部材を有する場合には、該保護層形成部材はクリーニング部材を兼ねてもよいが、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より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することが好ましい。

【0040】

図1は本発明で用いる保護層形成装置構成の概略図である。

同図において符号1は像担持体、2は保護層形成装置、3は帯電ローラ、4はクリーニング機構、21は像担持体保護剤、22は保護剤供給部材としてのブラシ、23は押圧力付与機構としてのスプリング、24は保護層形成機構、41はクリーニング部材、42はクリーニング押圧機構としてのスプリングをそれぞれ示す。

像担持体である感光体ドラム1に対向して配設された保護層形成装置2は、像担持体保護剤21、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る。

本発明で用いる像担持体保護剤21は、押圧力付与機構23からの押圧力により、例えば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、物質種の選択によっては供給時に十分な保護層にならない場合があるため、より均一な保護層を形成するために、例えばブレード状の部材を持つ保護層形成部材である保護層形成機構24により薄層化され像担持体保護層となる。

【0041】

保護層が形成された像担持体は、例えば、図示しない高電圧電源により直流電圧もしくはこれに交流電圧を重畳させた電圧を印加した帯電ローラ3を、接触または近接させ、微小空隙での放電による像担持体の帯電が行われる。この際、保護層の一部は電気的ストレスにより分解や酸化が生じ、また、保護層表面への気中放電生成物の付着が生じる。

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、上述の保護層形成機構と兼用にしてもよいが、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、機能を分離し、同図のように像担持体保護剤供給部より上流側に、クリーニング部材41クリーニング押圧機構

10

20

30

40

50

4 2 などにより成るクリーニング機構 4 を設けることが好ましい。

保護層形成装置 2 に用いるブレードの材料は、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。

【 0 0 4 2 】

これらのブレードは、ブレード支持体に、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 ~ 5 mm 程度であれば好ましく使用でき、1 ~ 3 mm 程度であれば更に好ましく使用できる。

10

また、支持体から突き出し、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 ~ 1 5 mm 程度であれば好ましく使用でき、2 ~ 1 0 mm 程度であれば更に好ましく使用できる。

保護層形成用ブレード部材の他の構成としては、バ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。

20

【 0 0 4 3 】

前記被覆層は、少なくともバインダー樹脂および充填剤を含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば P F A、P T F E、F E P、P V d F 等のフッ素樹脂；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などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

弾性金属ブレードの厚みは、0 . 0 5 ~ 3 mm 程度であれば好ましく使用でき、0 . 1 ~ 1 mm 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。

30

また、保護層形成機構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 5 g f / c m 以上 8 0 g f / c m 以下であることが好ましく、1 0 g f / c m 以上 6 0 g f / c m 以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、ブラシ状の部材は保護剤供給部材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事ができる。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）；ポリビニルおよ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およ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。

40

50

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、シリコーンゴム、ヒドリノゴム、ノルボルネンゴム等を複合して用いても良い。

【0046】

保護剤供給部材の支持体には、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などが挙げられる。前記ブラシ繊維としては繊維径10~500 $\mu$ m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)が好適である。

10

【0047】

前記保護剤供給部材は、供給の均一性、供給の安定性の面から、ブラシ密度の高いもの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製することが好ましい。例えば、333デシテックス=6.7デシテックス $\times$ 50フィラメント(300デニール=6デニール $\times$ 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が好適である。

【0048】

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等を安定化することを目的として、被覆層を設けてもよい。該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い。前記被覆層成分としては、可撓性を保持し得る材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、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または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性品(例えばアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等による変性品)；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、またはこれらの複合樹脂などが挙げられる。

20

30

【0049】

(画像形成方法および画像形成装置)

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、保護層形成工程と、定着工程とを少なくとも含み、好ましくはクリーニング工程を含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、リサイクル工程、制御工程等を含んでなる。

本発明の画像形成装置は、像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、保護層形成手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、好ましくはクリーニング手段を有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

40

【0050】

本発明の画像形成方法は、本発明の画像形成装置により好適に実施することができ、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記保護層形成工程は前記保護層形成手段により行うことができ、前記定着工程は前記定着手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0051】

50

< 静電潜像形成工程および静電潜像形成手段 >

前記静電潜像形成工程は、像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

- 像担持体 -

前記像担持体（「静電潜像担持体」、「感光体」と称することがある）としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の画像形成装置に用いる像担持体（感光体）は、導電性支持体と、該導電性支持体上に少なくとも感光層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

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。

【 0 0 5 3 】

導電性支持体としては、体積抵抗  $1.0 \times 10^{10}$  ・ c m 以下の導電性を示すものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、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、蒸着また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およびそれらを、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。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 未満では、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 を超えると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、公知の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。

【 0 0 5 4 】

感光体の下引き層は、一層であっても、複数の層で構成してもよく、例えば（ 1 ）樹脂を主成分としたもの、（ 2 ）白色顔料と樹脂を主成分としたもの、（ 3 ）導電性基体表面を化学的または電気化学的に酸化させた酸化金属膜等が挙げられる。これらの中でも、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。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、これらの中の一種あるいは複数の混合物を例示することができる。

下引層は、一層であっても、複数の層で構成しても良く、厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1 ~ 10  $\mu$  m が好ましく、1 ~ 5  $\mu$  m がより好ましい。

【 0 0 5 5 】

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、トリスアゾ系顔料、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

10

20

30

40

50

サジン系染料、キサンテン系染料、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、多環キノン系顔料、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および染料や、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。

【 0 0 5 6 】

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 7 】

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、光硬化性樹脂およ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、シリコーン樹脂、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の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。

【 0 0 5 8 】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物、パラフェニレンジアミン類、有機硫黄化合物類、有機燐化合物類、などが挙げられる。

フェノール系化合物としては、例えば、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、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 - 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)、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が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

パラフェニレンジアミン類としては、例えば、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が挙げられる。

ハイドロキノン類としては、例えば、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

10

20

30

40

50

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が挙げられる。

有機硫黄化合物類としては、例えば、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が挙げられる。

有機燐化合物類としては、例えば、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 ) ホスフィンなどが挙げられる。

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

前記酸化防止剤の添加量は、添加する層の総質量に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 質量% が好ましい。

#### 【 0 0 6 0 】

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 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 3 0 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、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側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 1 0 0 重量部に対して、0 ~ 1 重量部が適当である。

#### 【 0 0 6 1 】

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。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として電荷輸送能力を有するものを用いることが好ましい。

#### 【 0 0 6 2 】

前記感光層と最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最表面層が磨耗し、消失すると、すぐに感光層は磨耗していつてしまうため、最表面層を設ける場合には、最表面層は十分な厚みとすることが重要であり、0 . 1 ~ 1 2  $\mu\text{m}$  が好ましく、1 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  がより好ましく、2 ~ 8  $\mu\text{m}$  が更に好ましい。前記厚みが 0 . 1  $\mu\text{m}$  未満であると、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ことがあり、1 2  $\mu\text{m}$  を超えると、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ふことがある。

#### 【 0 0 6 3 】

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、

10

20

30

40

50

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。

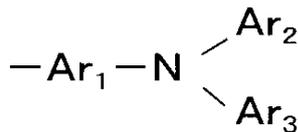
【0064】

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。

電荷輸送層能力を有する高分子としては、高分子中に電荷輸送能力を有する基；化学式(1)；を例示することができる。

【0065】

【化1】



化学式(1)

【0066】

同式において、 $Ar_1$ は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わす。 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。

この電荷輸送能力を有する基は、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の機械的強度の高い高分子の側鎖に付加することが好ましく、モノマーの製造が容易で、塗工性、硬化性にも優れるアクリル樹脂を用いることが好ましい。

電荷輸送能力を有するアクリル樹脂は、化学式(1)の基を有する不飽和カルボン酸を重合させることにより機械的強度が高く、透明性にも優れ、電荷輸送能力も高い表面層を形成することができ、単官能の化学式(1)の基を有する不飽和カルボン酸に多官能の不飽和カルボン酸、好ましくは3官能以上の不飽和カルボン酸を混合することで、アクリル樹脂は架橋構造を形成し、熱硬化性高分子となり、表面層の機械的強度は極めて高いものとなる。多官能の不飽和カルボン酸に、化学式(1)の基を付加しても良いが、モノマーの製造コストが高くなってしまうため、多官能の不飽和カルボン酸には、化学式(1)の基を付加せず、通常光硬化性多官能モノマーを用いることが好ましい。

【0067】

化学式(1)の基を有する単官能不飽和カルボン酸をしては、化学式(2)、化学式(3)を例示することができる。

式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-COOR_7$ ( $R_7$ は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは $CONR_8R_9$ ( $R_8$ および $R_9$ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 $X$ は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 $Z$ は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 $m$ 、 $n$ は0~3の整数を表わす。

【0068】

10

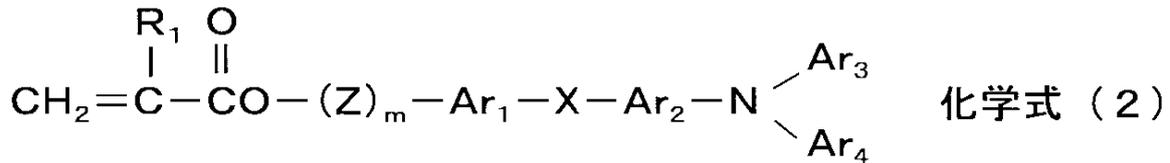
20

30

40

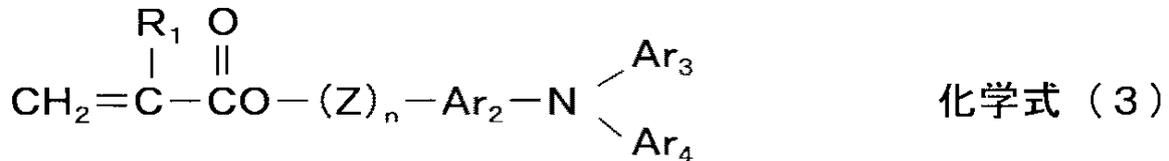
50

【化2】



【0069】

【化3】



10

【0070】

前記化学式(2)および化学式(3)において、R1の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などにより置換されていてもよい。これらR1の置換基のうち、水素原子、またはメチル基が特に好ましい。

20

【0071】

前記Ar3およびAr4のアリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基、または複素環基が挙げられる。

前記縮合多環式炭化水素基としては、環を形成する炭素数が18個以下のものが好ましく、例えばペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、as-インダセニル基、s-インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレリアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基などが挙げられる。

30

前記非縮合環式炭化水素基としては、例えばベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基；ピフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、ポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基；9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基などが挙げられる。

40

前記複素環基としては、例えばカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、チアジアゾール等の1価基などが挙げられる。

【0072】

多官能の不飽和カルボン酸の割合は表面層全体の、5~75重量%、好ましくは10~70重量%、さらに好ましくは、20~60重量%である。多官能不飽和カルボン酸の割合が5重量%未満では、表面層の機械的強度が不十分であり、75重量%を超えると、表面層に強い力が加わったときにクラックが発生しやすく、感度劣化も生じやすいため好ましくない。

表面層にアクリル樹脂を用いる場合には、上記不飽和カルボン酸を感光体に塗工後、電子線照射あるいは、紫外線等の活性光線を照射してラジカル重合を生じさせ、表面層を形

50

成することができる。活性光線によるラジカル重合を行う場合には、不飽和カルボン酸に光重合開始剤を溶解したものをを用いる。光重合開始剤は通常、光硬化性塗料に用いられる材料を用いることができる。

表面層中には表面層の機械的強度を高めるために金属、または金属酸化物の微粒子を分散させることができる。金属酸化物としては酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、TiO<sub>2</sub>、TiN、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アンチモン等が挙げられる。その他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、およびこれらの樹脂に無機材料を分散したものを添加することができる。

#### 【0073】

次に、静電潜像の形成は、例えば、前記像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。前記静電潜像形成手段は、例えば、前記像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

10

#### 【0074】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性または半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムプレート等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、等が挙げられる。

20

前記帯電器としては、交流成分を有する電圧を印加する電圧印加手段を有するものが好ましい。

#### 【0075】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザ光学系、液晶シャッタ光学系、等の各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

30

#### 【0076】

< 現像工程および現像手段 >

前記現像工程は、前記静電潜像を、トナー乃至現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触または非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられる。

40

#### 【0077】

- トナー -

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、本発明に用いられるトナーは、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 (1)

#### 【0078】

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。

#### 【0079】

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ルホン酸塩を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分間分散処理を行ない、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。

#### 【0080】

また本発明では、トナーの重量平均径D4が3～10μmであるトナーを用いることが好ましい。

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。

また本発明に用いるトナーは、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。

#### 【0081】

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分間分散処理を行ない、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、トナー粒子またはトナーの体積、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。

チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満; 2.52～3.17μm未満; 3.17～4.00μm未満; 4.00～5.04μm未満; 5.04～6.35μm未満

10

20

30

40

50

; 6.35 ~ 8.00  $\mu\text{m}$ 未満; 8.00 ~ 10.08  $\mu\text{m}$ 未満; 10.08 ~ 12.70  $\mu\text{m}$ 未満; 12.70 ~ 16.00  $\mu\text{m}$ 未満; 16.00 ~ 20.20  $\mu\text{m}$ 未満; 20.20 ~ 25.40  $\mu\text{m}$ 未満; 25.40 ~ 32.00  $\mu\text{m}$ 未満; 32.00 ~ 40.30  $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00  $\mu\text{m}$ 以上乃至40.30  $\mu\text{m}$ 未満の粒子を対象とする。

【0082】

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および/また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、ホットオフセットを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

【0083】

トナー作製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(A1)とポリカルボン酸(A2)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(A3)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

【0084】

ポリオール(A1)としては、ジオール(A1-1)および3価以上のポリオール(A1-2)が挙げられ、(A1-1)単独、または(A1-1)と少量の(A1-2)の混合物が好ましい。ジオール(A1-1)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-ヘキサングリコールなど);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シド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物;上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)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シド付加物であり、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シド付加物、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。

30

【0085】

3価以上のポリオール(A1-2)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シド付加物などが挙げられる。

40

【0086】

ポリカルボン酸(A2)としては、ジカルボン酸(A2-1)および3価以上のポリカルボン酸(A2-2)が挙げられ、(A2-1)単独、および(A2-1)と少量の(A2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(A2-1)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、

50

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価以上のポリカルボン酸(A2-2)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(A2)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(A1)と反応させてもよい。

ポリオール(A1)とポリカルボン酸(A2)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。

#### 【0087】

ポリイソシアネート(A3)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;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

#### 【0088】

ポリイソシアネート(A3)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の水酸基[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(A3)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。

#### 【0089】

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'-ジアミノ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、トリエチレンテ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

10

20

30

40

50

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。

【0090】

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[NC O]と、アミン類(B)中のアミノ基[NH x]の当量比[NC O]/[NH x]として、通常2/1~1/2、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。[NC O]/[NH x]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。本トナーにおいては、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

【0091】

これらの反応により、本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)単独の場合は、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

【0092】

また、本トナーにおいては、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(A1)とポリカルボン酸(A2)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。したがって、(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

40

【0093】

(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。

50

## 【0094】

本トナーにおいて、結着樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) は通常  $50 \sim 70$ 、好ましくは  $55 \sim 65$  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  $20 \text{ Hz}$  において  $10000 \text{ dyne/cm}^2$  となる温度 ( $T_{G'}$ ) が、通常  $100$  以上、好ましくは  $110 \sim 200$  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  $20 \text{ Hz}$  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  $90 \sim 160$  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、 $T_{G'}$  は  $T$  より高いことが好ましい。言い換えると  $T_{G'}$  と  $T$  の差 ( $T_{G'} - T$ ) 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  $T_g$  の差は  $0 \sim 100$  が好ましい。さらに好ましくは  $10 \sim 90$  であり、特に好ましくは  $20 \sim 80$  である。

10

## 【0095】

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 ( $A1$ ) とポリカルボン酸 ( $A2$ ) を、テトラブトキシチタネート、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、 $150 \sim 280$  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  $40 \sim 140$  にて、これにポリイソシアネート ( $A3$ ) 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  $0 \sim 140$  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。 ( $A3$ ) 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 ( $A3$ ) 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 ( $i1$ ) 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 ( $i1$ ) 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。

20

30

## 【0096】

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。

トナーは、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よいし、予め製造したウレア変性ポリエステル ( $i$ ) を用いてもよい。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。

40

## 【0097】

前記プレポリマー ( $A$ ) と他のトナー組成物である (以下、トナー原料と称することもある)、着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、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、予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より好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、および帯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。例えば、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。

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

50

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。

【0098】

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。2000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。

10

【0099】

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2～20μm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。

20

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よいし、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よい。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。

【0100】

前記反応においては、必要に応じて、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイド、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

30

【0101】

前記界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、等が挙げられる。

前記陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等が挙げられ、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（以下C2～10と表記）のフルオロアルキルカルボン酸およびその金属塩、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)カルボン酸および金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)およびその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸およびその金属塩、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。

40

【0102】

50

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。

#### 【0103】

前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アミン塩型界面活性剤、四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。前記アミン塩型界面活性剤としては、例えば、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、イミダゾリン等が挙げられる。前記四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤としては、例えば、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等が挙げられる。該陽イオン界面活性剤の中でも、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。

#### 【0104】

前記非イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、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、N - アルキル - N , N - ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

#### 【0105】

前記難水溶性の無機化合物分散剤としては、例えば、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、等が挙げられる。

高分子系保護コロイドとしては、例えば、酸類、水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、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、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、アミド化合物またはこれらのメチロール化合物、クロライド類、窒素原子若しくはその複素環を有するもの等のホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン系、セルロース類、等が挙げられる。

酸類としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\beta$ -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 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - 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

10

20

30

40

50

、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、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、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ニルフェニルエーテル、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ニルフェ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が使用できる。

【0106】

前記分散液の調製においては、必要に応じて分散安定剤を用いることができる。該分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能なもの等が挙げられる。

分散安定剤を用いた場合は、塩酸等の酸によりリン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する方法、酵素により分解する方法等によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去することができる。

前記分散液の調製においては、前記伸長反応乃至前記架橋反応の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、等が挙げられる。

【0107】

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)やプレポリマー(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重量部

【0108】

に対する溶剤の使用量は、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。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。

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。

【0109】

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。スプレイドライヤー、ベルトドライヤー、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。

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。

10

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。

#### 【0110】

また、本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および染料が使用でき、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。

20

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、マグヘマイト等の酸化鉄類、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。

#### 【0111】

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 μm以下であることが望ましく、好ましくは0.4 μm以下、より好ましくは0.3 μm以下が望ましい。

30

トナー中の着色剤の個数平均径が0.5 μm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 μm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 μm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 μm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および鮮やかさが低下する傾向がある。

さらに、0.5 μm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 μm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。

40

#### 【0112】

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って、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。

50

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、着色剤および湿潤液を、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。

#### 【0113】

湿潤液としては、結着樹脂の溶解性や、着色剤との濡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、環境への配慮および、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。

#### 【0114】

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、サザールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。

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。

#### 【0115】

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、ワックスの溶融粘度は、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。

#### 【0116】

トナー帯電量およ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、およ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

10

20

30

40

50

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。

【0117】

本トナー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、樹脂とともに溶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。

10

【0118】

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が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、ポリエステル樹脂およびそれらの併用が好ましい。

20

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。

【0119】

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。

30

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。

この無機微粒子の一次粒子径は、5nm~2μmであることが好ましく、特に5nm~500nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20~500m<sup>2</sup>/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0.01~5重量%であることが好ましく、特に0.01~2.0重量%であることが好ましい。

40

【0120】

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。

【0121】

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

50

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。

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事ができる。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 $\mu$ mのものが好ましい。

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。

10

#### 【0122】

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、粉碎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。

このような、粉碎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。

#### 【0123】

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-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン、およ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/-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/イソブレン共重合体、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体；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。

20

30

#### 【0124】

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。

40

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってよいし、多色用現像器であってよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

#### 【0125】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記像担持体（感光体）近傍に配置さ

50

れているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって該像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて該像担持体（感光体）の表面に該トナーによる可視像が形成される。

前記現像器に収容させる現像剤は、前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

#### 【0126】

< 転写工程および転写手段 >

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

10

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

#### 【0127】

20

本発明を適用する像担持体は、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。しかもどちらか一方に限る必要もない。

- 中間転写体 -

中間転写媒体としては、体積抵抗  $1.0 \times 10^5 \sim 10^{11}$  ・ cm の導電性を示すものが好ましい。体積抵抗が  $1.0 \times 10^5$  ・ cm 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、 $1.0 \times 10^{11}$  ・ cm 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。

30

#### 【0128】

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。

40

#### 【0129】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2以上であってもよい。前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、等が挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

#### 【0130】

< 保護層形成工程および保護層形成手段 >

50

前記保護層形成工程は、転写後の前記像担持体表面に本発明の前記像担持体用保護剤を付与して保護層を形成する工程である。

前記保護層形成手段としては、上述した、本発明の保護層形成装置を用いることができる。

#### 【0131】

< 定着工程および定着手段 >

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を前記定着手段を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程および定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

#### 【0132】

前記除電工程は、前記像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

#### 【0133】

前記クリーニング工程は、前記像担持体上に残留する前記電子写真用トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段は、転写手段より下流側かつ保護層形成手段より上流側に設けられることが好ましい。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナーの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナー、ブラシクリーナー、ウエブクリーナー等が好適に挙げられる。

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

#### 【0134】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

#### 【0135】

図2は本発明の保護層形成装置を具備する画像形成装置の一例を示す断面図である。

同図において符号8は潜像形成装置、60は中間転写媒体、200は給紙装置

ドラム状の像担持体1の周囲に、保護層形成装置2、帯電装置3、潜像形成装置8、現像装置5、転写装置6、およびクリーニング装置4が配置され、以下の動作で画像形成が行なわれる。

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)に代表される像担持体1は、除電ランプ(図示せず)等で除電され、帯電部材を有する帯電装置3で均一にマイナスに帯電される。

帯電装置による像担持体の帯電が行なわれる際には、電圧印加機構(図示せず)から帯電部材に、像担持体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

10

20

30

40

50

れに交流電圧を重畳した帯電電圧が印加される。

帯電された像担持体 1 は、レーザ光学系等の潜像形成装置 8 によって照射されるレーザ光で潜像形成（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）が行なわれる。

【 0 1 3 6 】

レーザ光は半導体レーザから発せられて、高速で回転する多角柱の多面鏡（ポリゴンミラー）等により像担持体 1 の回転軸方向に走査する。

このようにして形成された潜像が、現像装置 5 にある現像剤担持体である現像スリーブ上に供給されたトナー粒子、またはトナー粒子およ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、像担持体 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。

【 0 1 3 7 】

各色に対応した像担持体 1 上に形成されたトナー像は、転写装置 6 にて中間転写媒体 60 上に転写され、給紙機構 200 から給送された、紙などの転写媒体上に、トナー像が転写される。

このとき、転写装置 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。その後、中間転写媒体 60 は、像担持体 1 から分離され、転写像が得られる。

また、像担持体上に残存するトナー粒子は、クリーニング部材 41 によって、クリーニング装置 4 内のトナー回収室へ、回収される。

画像形成装置としては、上述の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転写材上へ転写した後、定着機構へ送り、熱等によってトナーを定着する装置であっても、あるいは同様に作製された複数の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後に、同様に定着する装置であっても良い。

【 0 1 3 8 】

また、上述の帯電装置 3 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。

【 0 1 3 9 】

本発明の画像形成装置は、上述したように、像担持体表面状態の変動に対しての許容範囲に優れ、像担持体への帯電性能の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に形成することができる。

【 0 1 4 0 】

（プロセスカートリッジ）

本発明のプロセスカートリッジは、像担持体と、本発明の前記保護層形成手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などのその他の手段を有してなる。

本発明のプロセスカートリッジは、各種電子写真装置に着脱自在に備えさせることができ、上述した本発明の画像形成装置に着脱自在に備えさせるのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 1 】

図 3 は本発明の保護層形成装置を用いたプロセスカートリッジ構成例の概略を説明するための断面図である。

同図において符号 5 は現像装置、6 は転写ローラ、7 は転写媒体をそれぞれ示す。

像担持体である感光体ドラム 1 に対向して配設された保護層形成装置 2 は、像担持体保護剤 2 1、保護剤供給部材 2 2、押圧力付与機構 2 3、保護層形成機構 2 4 等から主に構成される。

また、像担持体 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、クリーニング部材 4 1 により表面残存物が清掃され、クリーニングされる。

10

## 【 0 1 4 2 】

同図では、クリーニング部材は、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。

クリーニング機構により、表面の残留トナーや劣化した像担持体保護剤がほぼ取り除かれた像担持体表面へは、保護剤供給部材 2 2 から、像担持体保護剤 2 1 が供給され、保護層形成機構 2 4 により皮膜状の保護層が形成される。この際、像担持体表面のうち電気的ストレスにより親水性が高くなっている部分に対して、本発明で使用する像担持体保護剤は、より良好な吸着性を持つため、一時的に大きな電気的ストレスが掛かり、像担持体表面が部分的に劣化をし始めても、保護剤の吸着により像担持体自身の劣化の進行を防ぐことができる。

20

保護層が形成された像担持体は、帯電後、レーザなどの露光によって静電潜像が形成され、現像装置 5 により現像されて可視像化され、プロセスカートリッジ外の転写ローラ 6 などにより、転写媒体 7 へ転写される。

## 【 0 1 4 3 】

本発明のプロセスカートリッジは、上述したように、像担持体表面状態の変動に対しての許容範囲に優れ、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に形成することができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 4 4 】

30

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

## 【 0 1 4 5 】

## 《 実施例 1 》

- 像担持体用保護剤 1 の作製 -

表 1 に示す保護剤処方 1 の組成物を、各々、重量平均粒径約 4 0 0  $\mu\text{m}$  に粉碎し、表中の混合比（重量基準）に従って混合した。

混合は、ワンダーブレンダー（WB - 1、販売元：大阪ケミカル株式会社）を用い、2 5 0 0 0 r p m の回転速度で、1 0 秒間の混合を 2 度行い、試料の混合物粉体とした。

予め測定した各原材料の比重、配合比および、所望の充填率から、型枠へ投入する混合物の量を算出した。本実施例では、保護材処方 1 混合物の 1 7 . 1 7 g を計量し、像担持体用保護剤の成形体を以下の手順で作成した。

40

深さ 2 0 m m  $\times$  幅 8 m m  $\times$  長さ 3 5 0 m m のアルミニウム製の金型に、計量した保護剤処方 1 の組成物を投入し、ヘラで表面を均した後、充填物の高さが 8 m m となるように、押し型で加圧圧縮して、粉末圧密体を成形した。

更に、この粉末圧密体を金型ごと、ホットプレートを用いて 9 5  $^{\circ}\text{C}$  に昇温後、9 4 ~ 9 6  $^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で 2 0 分間保持して加熱焼結した後、室温まで放冷した。

冷却後、保護剤処方 1 の固形物を型から外し、8 m m  $\times$  8 m m  $\times$  3 1 0 m m に整形して、金属製支持体に両面テープで貼り付け、像担持体用保護剤 1 を作製した。

## 【 0 1 4 6 】

50

《実施例 2 ~ 14、および比較例 1 ~ 4》

- 像担持体用保護剤 2 ~ 17 の作製 -

実施例 1 において、保護剤の原材料種類、混合比、混合物投入量、焼結温度、および焼結時間として、表 1 に記載の通りとした以外は、実施例 1 と同様にして、像担持体用保護剤 2 ~ 17 を作製した。ただし、保護剤 17 の原材料としては、平均粒径 450 μm の PTFE 粉体をそのまま用いた。

【0147】

また、実施例 1 と同一の処方を用いて溶融成形を行い、保護剤 18 を作成した。

【0148】

得られた像担持体用保護剤について、以下のようにして特性を測定した。

10

<保護剤特性の測定>

各保護剤の吸熱ピークを示差熱分析計 (DSC - 60、島津製作所製) を用いて測定した。

サンプルは、成形した保護剤の一部を削り取り、約 10 mg を精秤して、蓋付きのアルミニウム容器 (サンプルパン) へ封入して用いた。測定は、昇温時の示差熱プロファイルを採取して、吸熱のピーク値温度を計測し、測定値とした。昇温速度は 5 /min とした。

【0149】

次に、像担持体用保護剤の空隙率は、以下の手順で測定した。

1. 像担持体用保護剤から約 5 cm × 8 mm × 8 mm の直方体を切り出す。
2. ノギスを用い切り出した像担持体用保護剤を採寸し、見掛けの体積  $V$  (cm<sup>3</sup>) を算出する。
3. 切り出した像担持体用保護剤の重量  $W$  (g) を計量する。
4. 像担持体用保護剤を粗粉碎し、その一部 (約 2 g) を精秤する。
5. 比重ピン法 (アルキメデス法) を用い、精秤した像担持体用保護剤サンプルの真比重 (g/cm<sup>3</sup>) を測定する。

20

この時、測定液としては、予め比重を特定した流動パラフィンを用いた。

6. 各測定値より、次式に従って、空隙率を算出する。

$$\text{空隙率 (\%)} = (V - W / \rho) / V \times 100$$

なお、一連の特性測定は、約 20、50% RH の実験室環境下で行った。

30

各像担持体用保護剤の吸熱ピーク温度および空隙率を、表 1 に併記する。

【0150】

使用したワックスについて、以下のようにして吸熱ピーク温度を測定した。

<吸熱ピーク温度の測定>

各ワックスの吸熱ピークは、像担持体用保護剤の吸熱ピーク温度測定と同様に、示差熱分析計 (DSC - 60、島津製作所製) を用いて測定した。

サンプルは、各ワックス粉末を、約 10 mg を精秤して、蓋付きのアルミニウム容器 (サンプルパン) へ封入して用いた。測定は、昇温時の示差熱プロファイルを採取して、吸熱のピーク値温度を計測し、測定値とした。昇温速度は 5 /min とした。

【0151】

40

使用した熱可塑性樹脂について、以下のようにして軟化温度および流出開始温度を測定した。

<軟化温度の測定>

図 4 は熱可塑性樹脂の熱圧変移量 (フローカーブ) を示す図である。

各熱可塑性樹脂の熱圧変移量 (フローカーブ) をフローテスター (高架式フローテスター CFT500 型、島津製作所製) を用いて測定した。

また、サンプルは、各熱可塑性樹脂粉末を、フローテスター用の円柱形状にペレット成形して用いた。

フローカーブ測定条件は、荷重: 30 kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度: 3.0 /min、ダイ口径: 0.50 mm、ダイ長さ: 1.0 mm とした。

50

フローカーブは同図に示されるデータになり、そこから各々の温度を読み取ることができる。同図中、T<sub>s</sub>が軟化温度、T<sub>f b</sub>が流出開始温度であり、その後、1/2法における溶融温度T<sub>1/2</sub>を経て、流出最終温度T<sub>e n d</sub>に至る。

【0152】

ワックスおよび樹脂の名称とそれぞれの熱特性について、表2に示す。

【0153】

【表1】

実施例	保護剤	ワックス		熱可塑性樹脂				投入量 (g)	焼結温度 (°C)	焼結時間 (分)	吸熱ピーク 温度(°C)	空隙率 (%)	
		材料	融点	混合比	材料	軟化温度	流出開始温度						混合比
実施例1	保護剤1	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	17.2	95	20	100	20
実施例2	保護剤2	ワックスB	135	80	樹脂A	70	95	20	17.3	95	20	130	20
実施例3	保護剤3	ワックスC	80	90	樹脂A	70	95	10	17.2	70	5	70	20
実施例4	保護剤4	ワックスA	105	100	-	-	-	-	17.1	90	20	105	20
実施例5	保護剤5	ワックスA	105	100	-	-	-	-	17.1	100	20	105	20
実施例6	保護剤6	ワックスA	105	80	樹脂A	70	95	10	17.2	70	30	100	20
実施例7	保護剤7	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	17.2	65	30	105	20
実施例8	保護剤8	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	19.3	-	-	105	10
実施例9	保護剤9	ワックスA	105	100	-	-	-	-	19.2	-	-	105	10
実施例10	保護剤10	ワックスD	80	80	樹脂B	75	110	20	17.3	75	20	80	20
実施例11	保護剤11	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	12.9	95	15	100	40
実施例12	保護剤12	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	20.4	95	15	100	5
実施例13	保護剤13	ワックスE	115	100	-	-	-	-	11.7	105	15	115	45
実施例14	保護剤14	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	20.8	95	15	100	9
比較例1	保護剤15	ワックスB	135	95	樹脂A	70	95	5	17.1	95	20	135	20
比較例2	保護剤16	ワックスF	60	80	樹脂A	70	95	20	17.3	55	10	65	20
比較例3	保護剤17	-	-	-	樹脂C	-	327(融点)	100	38.9	325	10	-	20
比較例4	保護剤18	ワックスA	105	90	樹脂A	70	95	10	21.5	-	溶融成形		0

10

20

30

40

50

【 0 1 5 4 】

【表 2】

材料名		融点	軟化温度	流出開始温度
ワックス	フィッシャートロフ <sup>®</sup> シュワックス	105	—	—
ワックス	フィッシャートロフ <sup>®</sup> シュワックス	135	—	—
ワックス	フィッシャートロフ <sup>®</sup> シュワックス	80	—	—
ワックス	酸化ワックス	80	—	—
ワックス	フィッシャートロフ <sup>®</sup> シュワックス	115	—	—
ワックスF	n-パラフィンワックス	60	—	—
樹脂A	エチレン-ルポルネン共重合樹脂	—	70	95
樹脂B	ポリエステル樹脂	—	75	
樹脂C	フッ素樹脂	—	—	327(融点)

10

20

【 0 1 5 5 】

《実施例 1 5》

表面に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含む厚み 5 μm の表面層を有する像担持体（感光体）の周りに、転写工程に引き続き、カウンタータイプのクリーニングブレード、ブラシ状の保護剤供給部材、トレーリングブレードタイプの保護層形成部材を、上流からこの順で設け、実施例 1 の像担持体用保護剤 1 を用いた保護層形成装置を有するプロセスカートリッジを作製した。

得られたプロセスカートリッジを、該プロセスカートリッジが搭載可能なように改造した画像形成装置（株式会社リコー製、カラー MFP *image Neo C600*）に搭載し、A4 サイズ版、画像面積率 6 % 原稿 10 万枚の連続画像出図試験を行った。試験前後における画像の異常の有無を、20 %、50 % RH の常温常湿環境、10 %、25 % RH の低温低湿環境、および 35 %、80 % RH の高温高湿環境にて確認した。

30

この時、トナーは、質量平均粒径（ $D_4$ ）= 5.2 μm、個数平均粒径（ $D_1$ ）= 4.5 μm、 $D_4 / D_1 = 1.16$ 、平均円形度 = 0.98 の重合法により作製したトナーを用いた。

連続通紙試験後の画像の異常としては、クリーニング性能の良否に関係する、スジ状の画像欠陥、ハーフトーン画像ムラ、地肌部のカブリ、および画像ボケについて、以下の基準により評価した。

【 0 1 5 6 】

&lt;スジ状の画像欠陥の評価基準&gt;

- ：極めて優れている
- △：実用上問題ないレベル
- ：実用上許容できるレベル
- ×：使用不可

40

【 0 1 5 7 】

&lt;ハーフトーン画像ムラの評価基準&gt;

- ：極めて優れている
- △：実用上問題ないレベル
- ：実用上許容できるレベル
- ×：使用不可

50

## 【0158】

<地肌カブリの画像欠陥の評価基準>

- : 極めて優れている
- : 実用上問題ないレベル
- : 実用上許容できるレベル
- x : 使用不可

## 【0159】

<画像ボケの画像欠陥の評価基準>

- : 極めて優れている
- : 実用上問題ないレベル
- : 実用上許容できるレベル
- x : 使用不可

10

## 【0160】

また、10万枚出力時点での、像担持体用保護剤表面への、異物固着の有無を目視観察し、下記基準で評価した。

<像担持体用保護剤の状態の評価基準>

- : 固着なし
- : うっすらとした固着
- : 点在した固着（実使用可能レベル）
- x : 広範囲の固着あり

20

## 【0161】

更に、像担持体、クリーニングブレード、および帯電部材の劣化が画像へ及ぼす影響の大きさを評価するため、初期、および10万枚出力時点でのそれぞれの部材の状態を観察し、異常の有無を確認し、下記基準で評価した。

<各部材の状態の評価基準>

- : 初期と同等レベル
- : やや変化している（実使用可能レベル）
- x : 劣化している

## 【0162】

その結果、各部材とも、出図枚数の増加に伴う劣化は認められず、また、初期、10万枚出力後共に良好な画像品質が得られ、ヒートサイクル後の画像にも異常は認められず、本発明の画像形成装置が、画像品質、寿命の両面で有用であることが判った。

30

各画質評価結果については表3～表4に示し、部材劣化状態の観察結果については表5に示す。

なお、実施例15の画像形成装置について、連続画像出図試験に引き続いて、合計50万枚まで、通紙試験を行ったところ、画像への影響は全く見られず、また、像担持体、クリーニング部材、および帯電部材の劣化もほとんど認められなかった。

## 【0163】

《実施例16～28》

実施例15において、像担持体用保護剤1を像担持体用保護剤2～14に変えた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。

40

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表3、表4に示し、部材劣化状態の観察結果については表5に示す。

## 【0164】

《比較例5～8》

実施例15において、像担持体用保護剤1の代わりに像担持体用保護剤15～18を用いた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表3、表4に示し、部材劣化状態の観察結果については表5に示す。

## 【0165】

50

## 《実施例 29》

表面に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含む厚み 5 μm の表面層を有する像担持体の周りに、転写工程に引き続き、ブラシ状の保護剤供給部材、カウンタータイプのクリーニングブレード兼用となる保護層形成部材を、上流からこの順で設け、実施例 1 の像担持体用保護剤 1 を用いた保護層形成装置を有するプロセスカートリッジを作製した。

上記プロセスカートリッジが搭載可能なように改造した画像形成装置（株式会社リコー製、カラー MFP *imagio Neo C455*）に搭載し、A4 サイズ版、画像面積率 6 % 原稿 10 万枚の連続画像出図試験を行い、試験前後における画像の異常の有無を確認した。

10

## 【0166】

この時、トナーは、質量平均粒径（ $D_4$ ）= 5.2 μm、個数平均粒径（ $D_1$ ）= 4.5 μm、 $D_4 / D_1 = 1.16$ 、平均円形度 = 0.98 の重合法により作製したトナーを用いた。

画像の異常としては、実施例 21 と同様にしてクリーニング性能の良否に関係する、スジ状の画像欠陥、ハーフトーン画像ムラ、地肌部のカブリ、及び画像ボケを評価した。

また、実施例 15 と同様にして、像担持体、クリーニングブレード及び帯電部材の劣化が画像へ及ぼす影響の大きさを評価するため、初期、及び 10 万枚時点でのそれぞれの状態を観察し、異常の有無を確認した。

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表 3、表 4 に示し、部材劣化状態の観察結果については表 5 に示す。

20

## 【0167】

## 《実施例 30》

実施例 15 において、像担持体として表面層に熱硬化性樹脂（熱ラジカル反応型多官能アクリル樹脂）を含まない像担持体を用いた以外は、実施例 15 と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表 3、表 4 に示し、部材劣化状態の観察結果については表 5 に示す。

## 【0168】

## 《実施例 31》

実施例 15 において、トナーとして、質量平均粒径（ $D_4$ ）= 6.0 μm、個数平均粒径（ $D_1$ ）= 5.3 μm、 $D_4 / D_1 = 1.13$ 、平均円形度 = 0.90 の重合法により作製したトナーを用いた以外は、実施例 15 と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表 3、表 4 に示し、部材劣化状態の観察結果については表 5 に示す。

30

## 【0169】

## 《実施例 32》

実施例 15 において、トナーとして、質量平均粒径（ $D_4$ ）= 5.4 μm、個数平均粒径（ $D_1$ ）= 3.5 μm、 $D_4 / D_1 = 1.54$ 、平均円形度 = 0.98 の重合法により作製したトナーを用いた以外は、実施例 15 と同様にして、試験を行った。

各画質評価結果および像担持体用保護剤への異物固着の有無については表 3、表 4 に示し、部材劣化状態の観察結果については表 5 に示す。

40

## 【0170】

【表 3】

評価結果(初期)	画像品質(常温常湿)			画像品質(低温低湿)			画像品質(高温高湿)		
	スジ	画像ムラ	画像ボケ	スジ	画像ムラ	画像ボケ	スジ	画像ムラ	画像ボケ
		地肌カブリ			地肌カブリ			地肌カブリ	
実施例15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例30	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例31	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例32	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

【表 4】

評価結果(連続出図後)	画像品質(常温常湿)				画像品質(低温低湿)				画像品質(高温高湿)				傷痕保持体用保護剤 表面状態	
	画像ムラ		画線ボケ		画像ムラ		画線ボケ		画像ムラ		画線ボケ			
	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ	スジ		
実施例15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例17	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例23	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例24	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例26	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例28	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例30	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例31	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例32	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例5	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例6	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例8	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 7 2 】

10

20

30

40

【表 5】

## 部材の状態(連続出図後)

	像担持体	クリーニング部材	帯電部材
実施例15	○	○	○
実施例16	○	○	○
実施例17	○	○	○
実施例18	△	○	○
実施例19	△	○	○
実施例20	○	○	△
実施例21	△	○	△
実施例22	△	○	△
実施例23	△	○	△
実施例24	△	△	○
実施例25	○	○	○
実施例26	△	△	○
実施例27	△	○	△
実施例28	△	△	△
実施例29	△	○	○
実施例30	△	△	○
実施例31	△	△	○
実施例32	△	○	△
比較例5	×	×	○
比較例6	×	△	○
比較例7	×	△	△
比較例8	△	×	×

10

20

## 【0173】

表1～表5の結果から、本発明の像担持体用保護剤を用いた実施例15～32は、比較例5～8に比べて、スジ、画像ムラ、地肌カブリ、画像ボケ等の画像品質が良好であり、また、出図枚数の増加による像担持体、クリーニング部材、および帯電部材の劣化が極めて少ないことが認められる。

## 【0174】

実施例15(保護剤1)と、像担持体用保護剤の加熱温度が異なる、または加熱を行わない、実施例20(保護剤6)、実施例21(保護剤7)、実施例22(保護剤8)との対比より、像担持体用保護剤の加熱温度が低下するに伴って、像担持体用保護剤としての性能は徐々に低下した。加熱温度が熱可塑性樹脂の軟化温度を下回ると、原材料間の結着が弱くなり、保護剤の供給過多を引き起こしやすくなることに伴う、画像品質面で性能の低下が認められた。

30

## 【0175】

熱可塑性樹脂を用いない、実施例18(保護剤4)、実施例19(保護剤5)、実施例23(保護剤9)、実施例27(保護剤13)においては、加熱温度が原材料の融点近傍になると、像担持体用保護剤が硬くなりすぎ、供給性能が徐々に低下した。また、熱可塑性樹脂を用いた場合と比較して、加熱条件や空隙率の選択によって、供給量がやや不安定となることがあり、部材の劣化をバランスよく抑制することが、やや困難となった。

40

## 【0176】

実施例15(保護剤1)と、ワックス成分が異なる実施例24(保護剤10)との対比より、ワックス成分として炭化水素ワックスではない成分を用いた場合、像担持体用保護剤としての性能の低下、特に、高温高湿環境下での画像品質への影響が生じ、画像品質面で性能の低下が認められた。

## 【0177】

実施例15(保護剤1)と、空隙率が異なる実施例25(保護剤11)、実施例26(保護剤12)、実施例28(保護剤14)との対比より、空隙率が、特定範囲以外の場合には、像担持体用保護剤の供給性能が劣り、供給量の過不足に伴う、画像品質面で性能の

50

低下が認められた。空隙率が40体積%を上回ると像担持体用保護剤が脆くなりすぎ、供給量が不安定となることがあり、これに伴う画像品質の劣化や、部材の劣化が発生し始めた。空隙率が5体積%を下回ると像担持体用保護剤が硬くなりすぎ、供給量が不足しがちとなり、像担持体の保護効果がやや低下し、これに伴う画像品質の劣化や、部材の劣化が発生し始めた。

【0178】

実施例15(保護剤1)と、吸熱ピーク温度が異なる実施例16(保護剤2)、実施例17(保護剤3)との対比より、吸熱ピーク温度が所定の範囲の上下限では、像担持体用保護剤としての性能は僅かに低下した。吸熱ピーク温度が上限の130では、像担持体表面へ供給された保護剤成分の延展性が十分ではなくなり始め、均質な保護層が形成されにくくなることに伴う、画像品質面で若干の性能の低下が認められた。逆に吸熱ピーク温度が下限の70では、像担持体表面から保護剤が除去され難くなる傾向があり、また、像担持体用保護剤表面へ異物が付着しやすくなる傾向があり、保護剤の供給量が不均一になり始めて、保護性能が徐々に低下し、画像品質面で若干の性能の低下が認められた。

10

【0179】

これに対し、像担持体用保護剤として、本発明の要件を満たさない保護剤15、保護剤16、保護剤18を用いた比較例5、比較例6、比較例8は、いずれも、像担持体用保護剤の十分な供給と、像担持体の保護を両立させられず、画像品質を維持しつつ、像担持体の保護効果は発現されなかった。

また、像担持体用保護剤として、フッ素樹脂多孔質体を用いた比較例7は、像担持体を帯電ハザードから保護することはできず、長期間に渡る画像品質の維持はできなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0180】

本発明で用いる像担持体用保護剤および保護層形成装置は、帯電等による電気ストレスおよびクリーニング部材の摺擦等による機械的ストレスから像担持体を保護し、かつ保護剤を安定して供給できるため、電子写真方式の画像形成方法、画像形成装置、およびプロセスカートリッジなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0181】

【図1】本発明の保護層形成装置構成の概略図である。

30

【図2】本発明の保護層形成装置を具備する画像形成装置の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の保護層形成装置を用いたプロセスカートリッジ構成例の概略を説明するための断面図である。

【図4】熱可塑性樹脂の熱圧変移量(フローカーブ)を示す図である。

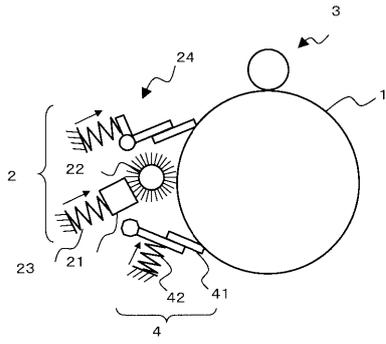
【符号の説明】

【0182】

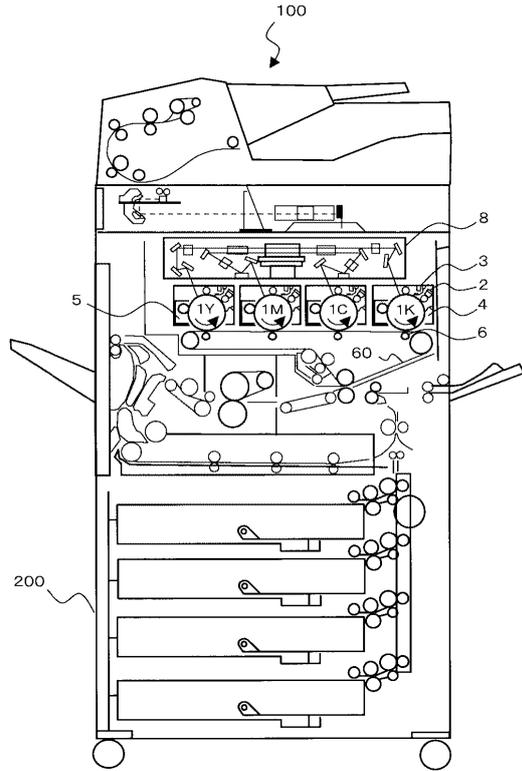
- 1 像担持体
- 2 保護層形成装置
- 4 クリーニング機構
- 21 像担持体保護剤
- 22 保護剤供給部材としてのブラシ
- 23 押圧力付与機構としてのスプリング
- 24 保護層形成機構
- 41 クリーニング部材

40

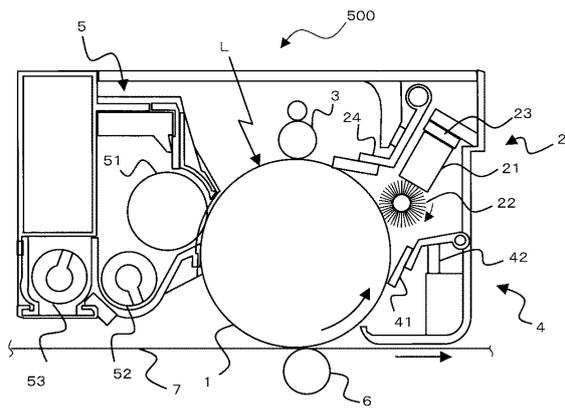
【図1】



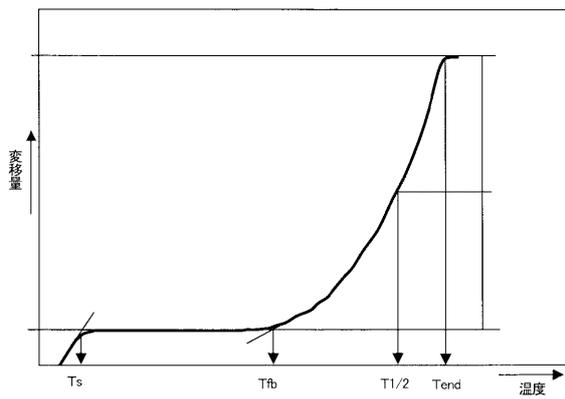
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 G 0 3 G 15/02 (2006.01) G 0 3 G 15/02 1 0 2  
 G 0 3 G 9/08 (2006.01) G 0 3 G 9/08

- (72)発明者 飯尾 雅人  
 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 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 尾崎 直幸  
 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 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 神田 泰貴

- (56)参考文献 特開2007-017738(JP,A)  
 特開2002-062684(JP,A)  
 特開2006-301358(JP,A)  
 特開2004-046095(JP,A)  
 特開2006-106699(JP,A)  
 特開2000-098838(JP,A)  
 特開2005-292649(JP,A)  
 特開平11-347373(JP,A)  
 特開平08-124428(JP,A)  
 特開平05-295038(JP,A)  
 特開2006-258989(JP,A)  
 特開2007-086345(JP,A)  
 特開2006-235016(JP,A)  
 特開平01-149082(JP,A)  
 特開2000-206722(JP,A)  
 特開2005-274737(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 13/00 - 13/02  
 G 0 3 G 13/14 - 13/16  
 G 0 3 G 13/08  
 G 0 3 G 13/095  
 G 0 3 G 15/00 - 15/02  
 G 0 3 G 15/045  
 G 0 3 G 15/14 - 15/16  
 G 0 3 G 15/08  
 G 0 3 G 15/095  
 G 0 3 G 21/00  
 G 0 3 G 21/04 - 21/10  
 G 0 3 G 21/16 - 21/18  
 G 0 3 G 5/00 - 5/16  
 G 0 3 G 9/00 - 9/09  
 G 0 3 G 9/097 - 9/12

G 0 3 G      9 / 1 3  
G 0 3 G      9 / 1 6   -   9 / 1 8  
C 1 0 M   1 0 1 / 0 0   -   1 7 7 / 0 0