

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7350554号
(P7350554)

(45)発行日 令和5年9月26日(2023.9.26)

(24)登録日 令和5年9月15日(2023.9.15)

(51)国際特許分類 F I
 G 0 3 G 9/097(2006.01) G 0 3 G 9/097 3 7 4
 G 0 3 G 9/097 3 7 2
 G 0 3 G 9/097 3 7 5

請求項の数 16 (全51頁)

(21)出願番号	特願2019-137253(P2019-137253)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2021-21792(P2021-21792A)	(72)発明者	見目 敬 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43)公開日	令和3年2月18日(2021.2.18)	(72)発明者	上倉 健太 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	令和4年7月11日(2022.7.11)	(72)発明者	清野 友蔵 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		審査官	福田 由紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー粒子を含有するトナーであって、
 温度50及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{50}$ (1)とし、
 温度50及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定した後、温度30及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2)としたときに、
 該 $\tan \delta_{50}$ (1)が、0.015以上0.050以下であり、
 該 $\tan \delta_{50}$ (1)及び該 $\tan \delta_{30}$ (2)が、 $\tan \delta_{50}$ (1) > $\tan \delta_{30}$ (2)の関係を満たし、
 該 $\tan \delta_{30}$ (2)の該 $\tan \delta_{50}$ (1)に対する比の値が、0.25以上0.66以下であり、
 該トナーは、該トナー粒子の表面に、
 微粒子B1、及び、
 金属元素を含有する化合物を含む微粒子A
 をさらに有し、
該微粒子B1が、シリカ微粒子、又は、有機ケイ素重合体微粒子であり、
該金属元素が、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一であり、

該微粒子 B 1 の個数平均粒径 D_B が、50 nm 以上 500 nm 以下であり、
 該トナーの表面を X 線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が、5 .
 0 a t o m i c % 以上 10 . 0 a t o m i c % 以下であり、
 該トナーの動的粘弾性測定における G' が $1 . 0 \times 10^6$ Pa であるときの温度を T_a と
 したときに、該 T_a が、60 以上 90 以下であり、
 該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、該 T_g が、
 40 以上 70 以下である、
 ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記 T_g が、50 以上 60 以下であり、
 前記 T_a が、60 以上 80 以下である、
 請求項 1 に記載のトナー。

10

【請求項 3】

温度 30 及び相対湿度 50 % RH の環境下で前記トナーのインピーダンスを測定し、
 周波数 10 kHz で測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (1) としたときに、該 $\tan \delta_{30}$
 (1) の前記 $\tan \delta_{30}$ (2) に対する比の値が、0 . 80 以上 1 . 20 以下
 である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記微粒子 A の個数平均粒径 D_A が、1 nm 以上 45 nm 以下である、請求項 1 ~ 3 の
 いずれか 1 項に記載のトナー。

20

【請求項 5】

前記微粒子 B 1 の前記トナー粒子に対する被覆率が、5 % 以上 60 % 以下である、請求
 項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記微粒子 A に含まれる、前記金属元素を含有する化合物が、前記金属元素を含有する
 多価酸金属塩である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナーの平均円形度が、0 . 950 以上 0 . 990 以下である、請求項 1 ~ 6 のい
 ずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 8】

トナー粒子を含有するトナーであって、
 温度 50 及び相対湿度 50 % RH の環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周
 波数 10 kHz で測定した誘電正接を $\tan \delta_{50}$ (1) とし、
 温度 50 及び相対湿度 50 % RH の環境下で該トナーのインピーダンスを測定した後
 、温度 30 及び相対湿度 50 % RH の環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周
 波数 10 kHz で測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2) としたときに、
 該 $\tan \delta_{50}$ (1) が、0 . 015 以上 0 . 050 以下であり、
 該 $\tan \delta_{50}$ (1) 及び該 $\tan \delta_{30}$ (2) が、 $\tan \delta_{50}$ (1) > $\tan \delta_{30}$
 (2) の関係を満たし、
 該 $\tan \delta_{30}$ (2) の該 $\tan \delta_{50}$ (1) に対する比の値が、0 . 25 以上 0 . 66 以下であり、
 該トナーが、該トナー粒子の表面に、金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A をさら
 に有し、
 該トナー粒子が、トナー母粒子、及び、該トナー母粒子の表面の凸部 B 2 を有し、
該凸部 B 2 が、有機ケイ素重合体を含有し、
該金属元素が、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少
 なくとも一であり、

30

40

該凸部 B 2 の凸高さ H の個数平均値が、50 nm 以上 500 nm 以下であり、
 該トナーの表面を X 線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が、5 .
 0 a t o m i c % 以上 10 . 0 a t o m i c % 以下であり、

50

該トナーの動的粘弾性測定における G' が 1.0×10^6 Paであるときの温度を T_a としたときに、該 T_a が、 60 以上 90 以下であり、

該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、該 T_g が、 40 以上 70 以下である、
ことを特徴とするトナー。

【請求項 9】

前記 T_g が、 50 以上 60 以下であり、

前記 T_a が、 60 以上 80 以下である、

請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

温度 30 及び相対湿度 $50\%RH$ の環境下で前記トナーのインピーダンスを測定し、周波数 $10kHz$ で測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (1)としたときに、該 $\tan \delta_{30}$ (1)の前記 $\tan \delta_{30}$ (2)に対する比の値が、 0.80 以上 1.20 以下である、請求項 8 又は 9 に記載のトナー。

【請求項 11】

前記微粒子 A の個数平均粒径 D_A が、 $1nm$ 以上 $45nm$ 以下である、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 12】

前記凸部 B 2 の前記トナー母粒子に対する被覆率が、 30% 以上 90% 以下である、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 13】

前記微粒子 A に含まれる、前記金属元素を含有する化合物が、前記金属元素を含有する多価酸金属塩である、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 14】

前記トナーの平均円形度が、 0.950 以上 0.990 以下である、請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 15】

トナーと、

該トナーを担持するトナー担持体と、

該トナー担持体に当接して該トナー担持体に担持される該トナーを規制するトナー規制部材と、

を有するプロセスカートリッジであって、

該プロセスカートリッジは、画像形成装置の本体に着脱可能に構成されており、

該トナーが、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のトナーである、

ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 16】

トナーと、

静電潜像が形成される像担持体と、

該トナーを担持し、該像担持体に形成される該静電潜像を該トナーで現像してトナー像を形成するトナー担持体と、

該トナー担持体に当接して該トナー担持体に担持される該トナーを規制するトナー規制部材と、

該トナー担持体と該トナー規制部材との間にバイアスを印加する印加部材と、

を有する画像形成装置であって、

該トナーが、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のトナーである、

ことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法及びトナージェット方式記録法を利用した記録方法

10

20

30

40

50

に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真による画像形成が利用される分野はプリンターや複写機から商業印刷機にいたるまで多岐にわたってきている。それに伴い、電子写真に求められる画質はますます高まってきている。

その中で、トナーには潜像を忠実に再現することが求められている。潜像を忠実に再現するためには、トナーの帯電を精密に制御することが有効である。トナーの帯電制御が不十分だと、低帯電のトナーが非画像部に現像するカブリや、過帯電のトナーがトナー担持体に融着する規制不良などの弊害が発生し、潜像の忠実な再現を妨げる要因となる。

10

従来、トナーの帯電プロセスとしては、トナーと、キャリアや帯電部材（以下、帯電部材と総称する）との摺擦によってトナーに電荷を付与する摩擦帯電が広く検討されている。

しかしながら、摩擦帯電では、帯電部材とトナーとの摺擦が均一に起こらず、過帯電のトナーと低帯電のトナーが発生する場合があった。これは、摩擦帯電による電荷が、トナーと帯電部材とが接触した部分にのみ発生するためである。

また、摩擦帯電は湿度の影響を受けやすく、低湿度の環境と高湿度の環境では帯電量が変化する場合がある。さらに、摩擦帯電はトナーの流動性の影響を大きく受けるために、長期使用などによりトナーが劣化して流動性が低下した場合には帯電量が変化する場合がある。

【0003】

20

このような摩擦帯電プロセスの課題を解決するため、注入帯電プロセスの検討が行われている。注入帯電プロセスとは、トナーと帯電部材との電位差によって電荷を注入することでトナーを帯電させるプロセスである。

この場合、トナー中やトナー間に導電パスが存在すれば、帯電部材と接触している部分だけではなく、トナー全体を均一に帯電させることができる。

また、注入帯電によれば、電位差を変えることで任意に帯電量を制御できるため、システムが要求する帯電量を満たすことが容易になる。さらに、注入帯電は湿度の影響を受けにくいと、環境による帯電量の変化を抑制することが可能である。

しかしながら、注入帯電プロセスには、電荷の注入と保持を両立することが難しいという課題があった。これは、トナー中やトナー間に導電パスが存在することにより、注入した電荷がリークしやすくなるため、電荷注入性と電荷保持性がトレードオフの関係となるためである。

30

【0004】

特許文献1には、高電圧下で体積抵抗率が低下するトナー及びそのトナーを用いた注入帯電プロセスが開示されている。特許文献1に記載のプロセスにおいては、トナーへの電荷注入プロセスのみを、トナーの体積抵抗率が低下する高電圧下で行うことで、電荷注入性と電荷保持性のトレードオフを解消することを目的としている。

特許文献2には、温度20℃、相対湿度50%RHの環境下において、1kHzから100kHzまでの周波数の範囲で測定して得られる誘電正接 $\tan \delta$ の最大値を $\tan \delta_{max}$ とし、最小値を $\tan \delta_{min}$ としたとき、 $\tan \delta_{max}$ を示す周波数 $< \tan \delta_{min}$ を示す周波数となるトナーが開示されている。

40

特許文献3には、温度変化法による25℃・50%RHでの体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{15} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、かつ、該温度変化法による67℃での体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるトナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2005-148409号公報

特開2017-181743号公報

特開2018-124463号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1において、上記プロセスで注入帯電を達成するためには、電荷注入プロセスにおいて高電圧が必要であるために放電が起こりやすく、帯電量の精密な制御は困難であった。また、その他のプロセスを低電圧で達成する必要があることから、プロセスの電圧設定の設計自由度が低かった。このように、注入帯電システムにおいて電荷注入性と電荷保持性を両立することは困難であった。

特許文献2に記載のトナーは、トナー母体粒子に含まれる着色剤や、結着樹脂に含まれる水素イオンや、Naイオン、Kイオンなどの第1族元素の陽イオンにより、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ を制御している。それにより、低温定着性を確保しつつ帯電量の立ち上がりが改善され、高速及び高印字率の画像形成時でも、濃度ムラが少ない高画質の画像を得ることを目的としている。

しかしながら、該トナーは、注入帯電システムにおいて、電荷注入性と電荷保持性の両立には、課題があった。

特許文献3に記載のトナーは、トナー母体粒子に結晶性物質を含有していても、トナー母体粒子の表面における活性剤の残存量により、定着前のトナーの帯電性が良好であり、かつ、定着後の静電オフセットの発生を抑制できることを目的としている。

しかしながら、該トナーは、注入帯電システムにおいて、電荷注入性と電荷保持性の両立においては課題があった。

上述の通り、注入帯電プロセスにおける電荷注入性と電荷保持性を高度に両立したトナーは得られておらず、更なる改善が求められていた。

本発明は、注入帯電プロセスにおける電荷注入性と電荷保持性を高度に両立することで、精密な帯電制御を可能とし、高画質を達成できるトナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

トナー粒子を含有するトナーであって、

温度 50 及び相対湿度 $50\%RH$ の環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数 $10kHz$ で測定した誘電正接を $\tan \delta_{50}$ (1)とし、

温度 50 及び相対湿度 $50\%RH$ の環境下で該トナーのインピーダンスを測定した後、温度 30 及び相対湿度 $50\%RH$ の環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数 $10kHz$ で測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2)としたときに、

該 $\tan \delta_{50}$ (1)が、 0.015 以上 0.050 以下であり、

該 $\tan \delta_{50}$ (1)及び該 $\tan \delta_{30}$ (2)が、 $\tan \delta_{50}$ (1) $>$ $\tan \delta_{30}$ (2)の関係を満たし、

該 $\tan \delta_{30}$ (2)の該 $\tan \delta_{50}$ (1)に対する比の値が、 0.25 以上 0.66 以下であり、

該トナーは、該トナー粒子の表面に、

微粒子B1、及び、

金属元素を含有する化合物を含む微粒子A

をさらに有し、

該微粒子B1が、シリカ微粒子、又は、有機ケイ素重合体微粒子であり、

該金属元素が、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一であり、

該微粒子B1の個数平均粒径DBが、 $50nm$ 以上 $500nm$ 以下であり、

該トナーの表面をX線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が、 $5.0atomic\%$ 以上 $10.0atomic\%$ 以下であり、

該トナーの動的粘弾性測定における G' が $1.0 \times 10^6 Pa$ であるときの温度をTaとしたときに、該Taが、 60 以上 90 以下であり、

10

20

30

40

50

該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、該 T_g が、
40 以上70 以下である、
ことを特徴とするトナーに関する。

また、本発明は、

トナー粒子を含有するトナーであって、

温度50 及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{50}$ (1)とし、

温度50 及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定した後、温度30 及び相対湿度50%RHの環境下で該トナーのインピーダンスを測定し、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2)としたときに、

該 $\tan \delta_{50}$ (1)が、0.015以上0.050以下であり、

該 $\tan \delta_{50}$ (1)及び該 $\tan \delta_{30}$ (2)が、 $\tan \delta_{50}$ (1) > $\tan \delta_{30}$ (2)の関係を満たし、

該 $\tan \delta_{30}$ (2)の該 $\tan \delta_{50}$ (1)に対する比の値が、0.25以上0.66以下であり、

該トナーが、該トナー粒子の表面に、金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aをさらに有し、

該トナー粒子が、トナー母粒子、及び、該トナー母粒子の表面の凸部B2を有し、

該凸部B2が、有機ケイ素重合体を含有し、

該金属元素が、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一であり、

該凸部B2の凸高さHの個数平均値が、50nm以上500nm以下であり、

該トナーの表面をX線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が、5.0atomic%以上10.0atomic%以下であり、

該トナーの動的粘弾性測定における G' が 1.0×10^6 Paであるときの温度を T_a としたときに、該 T_a が、60 以上90 以下であり、

該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、該 T_g が、
40 以上70 以下である、
ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、注入帯電プロセスにおける電荷注入性と電荷保持性を高度に両立することで、精密な帯電制御を可能とし、高画質を達成できるトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】画像形成装置の断面図の一例

【図2】プロセスカートリッジの断面図の一例

【図3】薄片状のサンプル切り出しの模式図

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明において、数値範囲を表す「XX以上YY以下」や「XX～YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

本発明は、

トナー粒子を含有するトナーであって、

該トナーを、温度50 、相対湿度50%RHの環境下でのインピーダンス測定において、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{50}$ (1)とし、

該トナーを、温度50 、相対湿度50%RHの環境下でのインピーダンス測定後、温度30 、相対湿度50%RHの環境下でのインピーダンス測定において、周波数10kHzで測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2)としたときに、

該 $\tan \delta_{50}$ (1)が、0.015以上0.050以下であり、

該 $\tan \delta$ 50 (1) 及び該 $\tan \delta$ 30 (2) が、
 $\tan \delta$ 50 (1) > $\tan \delta$ 30 (2) の関係を満たし、
 該 $\tan \delta$ 30 (2) の該 $\tan \delta$ 50 (1) に対する比が、0.25 以上 0.6
 6 以下である、ことを特徴とするトナーである。

【0011】

該トナーにおいて、注入帯電プロセスにおける電荷注入性と電荷保持性を高度に両立でき
 きた要因は明確ではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明を完成させるにあたり、本発明者らはトナー層を規制する規制プロセスに着目し
 た。一般的な画像形成プロセスは、トナーが保持する電荷を用いてトナーをトナー担持体
 から像担持体へと現像する現像プロセスを有する。該現像プロセスに先立ち、トナー担持
 体上のトナーを規制ブレードなどの規制部材を用いてトナー担持体と規制部材の間で規制
 し、該トナー層をトナー担持体上に形成する規制プロセスを有する。現像プロセスにおい
 て、トナーは帯電している必要があることから、注入帯電プロセスは現像プロセスの前、
 言い換えれば規制プロセスの近傍で実施する必要がある。

この時、該トナーは、トナー担持体と規制部材の間で、規制によりトナーが溶融しない
 程度に熱がかかる。この規制時にかかる熱に反応して、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が大き
 くなり、規制プロセスにおいてトナーに電荷を注入することができる。また、規制後、該
 トナーが降温し、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が小さくなることで、現像時や転写時におい
 て、トナーの電荷保持性が良好となる。

【0012】

該トナーは、
 トナー粒子を有するトナーであって、
 (A) 30 から 50 に加温した際に、トナー粒子が微小に弾性変形することで、トナ
 ー粒子間の接触点が増加する。このトナー粒子間の接触点の増加により、トナー粒子間
 の導電パスが増える。この導電パスが増えることで、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が大き
 くなり、電荷注入性が良好となる。

(B) 50 から 30 に降温した際に、トナー粒子が 50 に加温する前のトナー粒子
 の状態に戻る。それにより、トナー粒子間での接触点が減少し、トナー粒子間での導電
 パスが減少する。結果として、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が小さくなり、電荷保持性が良好
 となる。

【0013】

該 (A) と (B) の両立について鋭意検討したところ、以下のことがわかった。

該トナーにおいて、注入帯電プロセスにおける電荷注入性と電荷保持性を示す電気特性
 として、周波数 10 kHz で測定して得られる誘電正接 $\tan \delta$ で表現しうる。

誘電正接 $\tan \delta$ は、 $\frac{W}{P}$ で算出され、 W は電気的エネルギーの貯蔵能力を意味し
 、 P は電気的エネルギーの損失を意味する。また、物質の電気特性を示す物性として指標
 として、導電率がある。

一般的に、1 kHz ~ 100 kHz の高周波の導電率は、バルクの電荷移動を表し、0
 .01 kHz 前後の低周波の導電率は、界面での電荷移動を表す。

該トナーのように、加温と降温でトナー粒子を微小に弾性変形させることで、トナー粒
 子間の接触点を変化させて、トナーの電気特性を制御する場合、トナー粒子界面のみなら
 ず、トナー粒子を微小に弾性変形させた影響 (バルクの影響) も電気特性に影響を与える。

そのため、1 kHz ~ 100 kHz の高周波での電気特性が支配的になる。

該高周波領域においては、導電率ではなく、誘電正接 $\tan \delta$ で表すことが電荷注入性
 と電荷保持性をより正確に表現する物性値となると考える。

【0014】

該トナーを、温度 50 、相対湿度 50 % RH の環境下でのインピーダンス測定におい
 て、周波数 10 kHz で測定した誘電正接 $\tan \delta$ 50 (1) は、0.015 以上 0.
 050 以下である。また、該誘電正接 $\tan \delta$ 50 (1) は、0.018 以上 0.04
 5 以下であることが好ましく、0.025 以上 0.040 以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

誘電正接 $\tan \delta_{50}$ (1) が上記範囲である場合、電荷注入性と電荷保持性に優れる。

誘電正接 $\tan \delta_{50}$ (1) が 0.050 を超える場合、トナー担持体上でのトナーの電荷保持性が低下し、トナー飛散やかぶりが発生する。

一方、 $\tan \delta_{50}$ (1) が、0.015 未満の場合、電荷注入性が低下する。

【0015】

該トナーを、温度 50℃、相対湿度 50% RH の環境下でのインピーダンス測定後、温度 30℃、相対湿度 50% RH の環境下でのインピーダンス測定において、周波数 10 kHz で測定した誘電正接を $\tan \delta_{30}$ (2) としたときに、

上記 $\tan \delta_{50}$ (1) 及び該 $\tan \delta_{30}$ (2) が、

$\tan \delta_{50}$ (1) > $\tan \delta_{30}$ (2) の関係を満たし、

該 $\tan \delta_{30}$ (2) の上記 $\tan \delta_{50}$ (1) に対する比が、0.25 以上 0.66 以下である。

$\tan \delta_{50}$ (1) 及び $\tan \delta_{30}$ (2) が上記関係を満たし、 $\tan \delta_{30}$ (2) の $\tan \delta_{50}$ (1) に対する比〔 $\tan \delta_{30}$ (2) / $\tan \delta_{50}$ (1)〕を上記範囲に調整することで、規制プロセス後、トナーの温度低下により、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が低下する。その結果、トナーが現像時、転写時において、優れた電荷保持性を発揮する。

該〔 $\tan \delta_{30}$ (2) / $\tan \delta_{50}$ (1)〕が、0.66 を超える場合、現像時や転写時において、トナーの電荷保持性が低下し、トナー飛散やかぶりが発生する。

一方、該比が 0.25 未満の場合、現像時や転写時において、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が小さく、トナー間での電荷授受が遅くなる。その結果、現像時のかぶりや、転写不良による画像の不均一性による画像欠陥が発生する。

また、該〔 $\tan \delta_{30}$ (2) / $\tan \delta_{50}$ (1)〕は、0.30 以上 0.50 以下であることが好ましい。

【0016】

該トナーを、温度 30℃、相対湿度 50% RH の環境下でのインピーダンス測定において、周波数 10 kHz で測定した誘電正接 $\tan \delta_{30}$ (1) としたときに、

該 $\tan \delta_{30}$ (1) の上記 $\tan \delta_{30}$ (2) に対する比〔 $\tan \delta_{30}$ (1) / $\tan \delta_{30}$ (2)〕が、0.80 以上 1.20 以下であることが好ましく、0.90 以上 1.10 以下であることがより好ましい。

比〔 $\tan \delta_{30}$ (1) / $\tan \delta_{30}$ (2)〕が上記範囲であることにより、上記効果に加えて、現像時のかぶりの発生をさらに抑制することができる。

比〔 $\tan \delta_{30}$ (1) / $\tan \delta_{30}$ (2)〕は、例えば、誘電正接 $\tan \delta_{50}$ (1) と、後述のトナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^8 Pa であるときの温度 T_a と、トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度 T_g を制御することにより調整することができる。

現像時のかぶりを抑制するメカニズムは、明確ではないが、以下のように考えている。

現像装置内のトナーは、トナー担持体と規制部材の間で、規制によりトナーが溶融しない程度に熱がかかる。この規制時にかかる熱に反応して、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が大きくなり、規制プロセスにおいてトナーに電荷を注入することができる。また、規制後、該トナーが降温し、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ が小さくなることで、現像時や転写時において、トナーの電荷保持性が良好となる。

一方、現像されなかったトナーは、例えば、トナー担持体からトナーを供給する供給部材としてのトナー供給ローラなどにより剥ぎ取られて、トナー収容室に回収される。

トナー収容室内は、現像されなかったトナーとトナー担持体に供給される前のトナーとが混合状態となる。比〔 $\tan \delta_{30}$ (1) / $\tan \delta_{30}$ (2)〕が上記範囲であれば、トナー担持体に供給される前のトナーと、トナー担持体に供給された後、現像されず回収されたトナーとで電荷注入性や電荷保持性の差が小さくなりやすい。結果として、トナー間での帯電性の差が小さくなり、現像時のかぶりの発生をさらに抑制することがで

10

20

30

40

50

きる。また、耐久前後での帯電量の変化を小さくすることができる。

【0017】

トナーの平均円形度は0.950以上0.995以下であることが好ましく、0.950以上0.990以下であることがより好ましく、0.970以上0.995以下であることがさらに好ましい。

トナーの平均円形度が上記範囲である場合、トナーの形状が均一であることを意味し、トナー間の導電パス形成が均一になるため、帯電量分布が均一になりやすい。なお、トナーの平均円形度は、製造条件を調整することで制御することができる。

【0018】

該トナーを、温度50℃、相対湿度50%RHの環境下でのインピーダンス測定後、温度30℃、相対湿度50%RHの環境下でのインピーダンス測定において、周波数10kHzで測定した比誘電率は、1.2以上4.0以下であることが好ましい。より好ましくは1.5以上2.5以下である。該トナーの比誘電率は、トナー粒子中の構成材料及び、トナー粒子表面の構成材料により制御することが可能である。

該比誘電率は、後述のトナーの誘電正接 $\tan \delta$ の測定方法と同様の方法により、測定することができる。

【0019】

以下、トナーの構成について詳細に述べるがそれらに限定されるわけではない。

上記各温度及び湿度下における誘電正接に関する数値範囲又は関係性を達成可能なトナーの態様を複数例示するが、それらに限定されるわけではない。

【0020】

第一の態様として、

トナーは、トナー粒子の表面に、

微粒子B1、及び、金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを有し、

該微粒子B1の個数平均粒径DBが、50nm以上500nm以下であり、

該トナー表面をX線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が5.0atomic%以上10.0atomic%以下であり、

該トナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^6 Paであるときの温度を T_a とし、

該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、

該 T_g が、40℃以上70℃以下であり、

該 T_a が、60℃以上90℃以下である、

ことが挙げられる。

【0021】

第二の態様として、

トナー粒子を有するトナーにおいて、

該トナー粒子が、

トナー母粒子及び該トナー母粒子表面の凸部B2、並びに、

該トナー粒子表面の金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを有し、

該凸部B2の凸高さHの個数平均値が、50nm以上500nm以下であり、

該トナー表面をX線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が5.0atomic%以上10.0atomic%以下であり、

該トナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^6 Paであるときの温度を T_a とし、

該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、

該 T_g が、40℃以上70℃以下であり、

該 T_a が、60℃以上90℃以下である、

ことが挙げられる。

【0022】

第三の態様として、

トナー粒子を有するトナーにおいて、
 該トナー粒子が、
 トナー母粒子及び該トナー母粒子表面の凸部 B 2、並びに、
 該トナー粒子表面の金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A を有し、
 該凸部 B 2 の凸高さ H の個数平均値が、50 nm 以上 500 nm 以下であり、
 該凸部 B 2 が、金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A を含み、該凸部 B 2 の表面に
 該金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A が存在し、
 該トナー表面を X 線光電子分光法で測定したときに、該金属元素の存在割合が 3.0 a
 t o m i c % 以上 10.0 a t o m i c % 以下であり、
 該トナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^6 Pa であるときの温度を T_a 10
 とし、
 該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、
 該 T_g が、40 以上 70 以下であり、
 該 T_a が、60 以上 90 以下である、
 ことが挙げられる。

【0023】

該トナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^6 Pa であるときの温度を T_a
 とし、
 該トナーの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度を T_g としたときに、
 該 T_g は、40 以上 70 以下であることが好ましく、該 T_a は、60 以上 90 20
 以下であることが好ましい。

T_g は示差走査熱量 (DSC) 測定におけるガラス転移温度であり、 T_g 以上でトナー
 の弾性変形が大きくなる。

T_g が 40 以上 70 以下であれば耐熱性を維持しつつ弾性変形に優れる。

T_g が 40 以上の場合、規制プロセス時において、トナーが加温され、弾性変形した
 後、規制プロセス後、降温しても変形したトナーが元の状態に戻りやすくなる。その結果
 、 $\{ \tan \delta_{30} (2) / \tan \delta_{50} (1) \}$ が、上記数値範囲を満たしやすくなる。

一方、 T_g が 70 以下の場合、弾性変形が可能で有り、 $\tan \delta_{50} (1) > \tan$
 $\delta_{30} (2)$ の関係を満たしやすくなる。該 T_g は、50 以上 60 以下であるこ 30
 とがより好ましい。

【0024】

T_a は、トナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^6 Pa であるときの温度
 である。該 T_a が 60 以上 90 以下であれば、耐久性を維持しつつ弾性変形に優れる。

T_a が 60 以上の場合、規制プロセス時において、トナーが加温され、弾性変形した
 後、規制プロセス後、降温しても変形したトナーが元の状態に戻りやすくなる。その結果
 、 $\{ \tan \delta_{30} (2) / \tan \delta_{50} (1) \}$ が、上記数値範囲を満たしやすくなる。

一方、 T_a が 90 以下の場合、 $\tan \delta_{50} (1) > \tan \delta_{30} (2)$ の関係
 を満たしやすくなる。該 T_a は、60 以上 80 以下であることが好ましい。 40

トナーの T_g は、トナーを構成する結着樹脂の T_g を制御することで上記範囲に調整す
 ることができる。例えば、結着樹脂がスチレンアクリル樹脂の場合、各モノマーの比率や
 重合度などを変更することが挙げられる。

一方、トナーの T_a は、トナーを構成する結着樹脂の重合度、 T_g を変更することで制
 御できる。また、結着樹脂に対し、可塑性を有する化合物 (可塑剤) を用いて制御するこ
 ともできる。この場合、可塑性を有する化合物 (可塑剤) は、分子量 1500 以下の化合物
 であることが好ましい。

【0025】

上記のように、トナー粒子を有するトナーにおいて、トナー粒子表面に導電パスを形成
 しうる材料を配置することが好ましい。 50

例えば、該材料として、金属元素を含有する化合物を含む微粒子A（以下単に、金属化合物微粒子Aともいう）が挙げられる。

また、トナー粒子の表面に金属化合物微粒子Aを有することで、上記 $\tan \delta$ (1) と、上記 $\tan \delta$ (2) が制御しやすくなる。その結果、 $\tan \delta$ (1) と $\tan \delta$ (2) の関係性、及び、 $\tan \delta$ (2) の $\tan \delta$ (1) に対する比を上記範囲に制御しやすくなる。

また、トナー表面をX線光電子分光法で測定したとき、上記第一及び第二の態様においては、該金属元素の存在割合は、5.0 atomic % 以上 10.0 atomic % 以下であることが好ましく、5.0 atomic % 以上 8.0 atomic % 以下であることがより好ましい。

また、上記第三の態様においては、該金属元素の存在割合は、3.0 atomic % 以上 10.0 atomic % 以下であることが好ましく、3.0 atomic % 以上 8.0 atomic % 以下であることがより好ましい。

上記第三の態様においては、金属化合物微粒子Aが凸部B2に固定されているため、より安定した導電パスが形成される。そのため、上記第一及び第二の態様と比較して少ない金属量でも好ましい特性を得やすい。

該金属元素の存在割合が上記範囲である場合、トナー粒子間において金属化合物微粒子Aによるネットワーク構造を形成しやすくなる。そして、該ネットワーク構造が温度によって変化することにより、上記誘電正接の変化が生じやすくなる。

【0026】

該金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aの個数平均粒径DAは、1 nm 以上 45 nm 以下であると好ましく、3 nm 以上 40 nm 以下であることがより好ましい。

DAの値が上記範囲である場合、トナー粒子表面に存在する金属化合物微粒子A間のネットワークに起因する導電パスが形成されやすく、電荷注入性がより高まる。

【0027】

該金属化合物微粒子Aの含有量は、上述の金属化合物微粒子Aの個数平均粒径DA（DAの単位は、nm）に応じて、上記トナー表面をX線光電子分光法で測定したときの金属元素の存在割合が上記数値範囲を満たすように調整することが好ましい。

個数平均粒径DAが小さくなるほど含有量を少なく、個数平均粒径DAが大きくなるほど含有量を多くすることで、該金属元素の存在割合を上記数値範囲に制御しやすくなる。

より具体的には、トナー中の金属化合物微粒子Aの含有量は、0.01 質量 % 以上 10.0 質量 % 以下であることが好ましい。

【0028】

金属化合物微粒子Aの体積抵抗率は、 1.0×10^2 ($\cdot m$) 以上 1.0×10^9 ($\cdot m$) 以下であることが好ましく、 1.0×10^3 ($\cdot m$) 以上 1.0×10^9 ($\cdot m$) 以下であることがより好ましい。

該体積抵抗率が上記範囲であることで、トナーの誘電正接 $\tan \delta$ (1) と、 $\tan \delta$ (2) が制御しやすくなる。

体積抵抗率は、試料を電極で挟み、トルクレンチを用いて一定の荷重をかけた状態として、電極間の距離と抵抗値を計測することで算出できる。詳細な測定方法は後述する。

【0029】

金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを構成する金属化合物としては、特段の制限なく従来公知の金属化合物を用いることができる。

具体的には、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化亜鉛などに代表される金属酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどに代表される複合酸化物、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウムなどに代表される多価酸金属塩などが挙げられる。

中でも、構造の安定性及び体積抵抗率の観点から金属酸化物又は多価酸金属塩が好ましい。加えて、適度な分極構造を有することで、電位差による誘導電荷が生じやすいこと、及び、分子中のネットワーク構造によって電荷移動がスムーズなことによって、より効率

10

20

30

40

50

的な注入帯電が可能なることから、多価酸金属塩がより好ましい。

また、該金属元素としては、特段の制限なく従来公知の金属元素を用いることができる。

中でも、3族から13族に含まれる金属元素からなる群より選択される少なくとも一の金属元素を含むことが好ましい。3族から13族の金属元素を含む金属化合物は吸水性が低くなる傾向があるため、電荷注入性及び電荷保持性の湿度依存性がより低下し、より使用環境に対する安定性を高めることができる。

【0030】

該金属元素のポーリングの電気陰性度は、1.25以上1.80以下であることが好ましく、1.30以上1.70以下であることがより好ましい。金属元素のポーリングの電気陰性度が上記範囲である場合、金属化合物内における金属部と非金属部に適度な分極が生じ、より効率的な注入帯電が可能となる。

10

なお、ポーリングの電気陰性度は、「日本化学会編(2004)『化学便覧 基礎編』改訂5版、表表紙裏の表、丸善出版」に記載の値を用いた。

該金属元素の具体例としては、チタン(第4族、電気陰性度:1.54)、ジルコニウム(第4族、1.33)、アルミニウム(第13族、1.61)、亜鉛(第12族、1.65)、インジウム(第13族、1.78)、ハフニウム(第4族、1.30)などが挙げられる。

中でも、3価以上の価数を持ちうる金属を用いることが好ましく、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一がより好ましく、チタンがさらに好ましい。

20

【0031】

金属化合物として多価酸金属塩を用いる場合の金属元素としては、上述の金属元素を好適に用いることができる。また、多価酸としては特段の制限なく従来公知の多価酸を用いることができる。

中でも、多価酸は無機酸を含むことが好ましい。無機酸は有機酸と比較して剛直な分子骨格を有するため、長期保管における性状の変化が小さい。よって、長期保管後も安定して注入帯電性を得ることができる。

該多価酸の具体例としては、リン酸(3価)、炭酸(2価)、硫酸(2価)などの無機酸；ジカルボン酸(2価)、トリカルボン酸(3価)などの有機酸が挙げられる。

有機酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸；クエン酸、アコニット酸、無水トリメリット酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。

30

中でも無機酸であるリン酸、炭酸、及び硫酸からなる群から選択される少なくとも一が好ましく、リン酸がさらに好ましい。

【0032】

該金属元素及び多価酸を組み合わせた多価酸金属塩の具体例としては、リン酸チタン化合物、リン酸ジルコニウム化合物、リン酸アルミニウム化合物、リン酸銅化合物などのリン酸金属塩；硫酸チタン化合物、硫酸ジルコニウム化合物、硫酸アルミニウム化合物などの硫酸金属塩；炭酸チタン化合物、炭酸ジルコニウム化合物、炭酸アルミニウム化合物などの炭酸金属塩；シュウ酸チタン化合物などのシュウ酸金属塩などが挙げられる。

40

中でもリン酸イオンが金属間を架橋することで強度が高く、分子内にイオン結合を有することで帯電立ち上がり性にも優れていることから、多価酸金属塩はリン酸金属塩を含むことが好ましく、リン酸チタン化合物を含むことがさらに好ましい。

【0033】

多価酸金属塩を得るための方法には特段の制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。中でも、水系媒体中で、金属源となる金属化合物と多価酸イオンを反応させて多価酸金属塩を得る方法が好ましい。

上記方法によって多価酸金属塩を得る場合の金属源としては、多価酸イオンとの反応によって多価酸金属塩を与える金属化合物であれば、特段の制限なく従来公知の金属化合物

50

を用いることができる。

具体的には、チタンラクテート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタントリエタノールアミネート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩、アルミニウムラクテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、銅ラクテートなどの金属キレート；チタンテトライソプロポキシド、チタンエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、アルミニウムトリスイソプロポキシドなどの金属アルコキシドなどが挙げられる。

中でも、反応を制御しやすく、多価酸イオンと定量的に反応することから、金属キレートが好ましい。また、水系媒体への溶解性の観点からチタンラクテートやジルコニウムラクテートなどの乳酸キレートがさらに好ましい。

上記方法によって多価酸金属塩を得る場合の多価酸イオンとしては、上述した多価酸のイオンを用いることができる。水系媒体に加える場合の形態としては、多価酸そのものを加えてもよく、水溶性の多価酸金属塩を水系媒体に加えて、水系媒体中で解離させてもよい。

上記方法で多価酸金属塩を得る場合、多価酸金属塩微粒子の個数平均粒径 D_A は、多価酸金属塩微粒子を合成する際の反応温度と原料濃度などによって制御することが可能である。

【0034】

該トナーは、トナー粒子の表面に微粒子 B_1 を有する態様であることが好適に例示できる。

また、トナー粒子は、トナー母粒子及び該トナー母粒子表面の凸部 B_2 を有する態様であることも好適に例示できる。

該微粒子 B_1 の個数平均粒径 D_B は、 50 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましく、 50 nm 以上 200 nm 以下であることがより好ましい。

該凸部 B_2 の凸高さ H の個数平均値は、 50 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましく、 50 nm 以上 200 nm 以下であることがより好ましい。

該個数平均粒径 D_B 、又は、凸高さ H の個数平均値が上記範囲であると、上記効果がより得やすくなる。なお、凸高さ H の個数平均値は凸部を形成する際の条件によって制御可能である。詳細は後述する。

【0035】

該微粒子 B_1 及び凸部 B_2 の少なくとも一方が、トナー粒子、又は、トナー母粒子の表面に存在する場合、上記加温時に、トナー粒子又はトナー母粒子が微小に弾性変形する際に、弾性変形させるためのアシスト材料として効果を発揮する。

例えば、トナー粒子の表面に金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A を有する態様の場合、トナーを加温すると、トナー粒子又はトナー母粒子の表面に存在する、微粒子 B_1 又は凸部 B_2 が、トナー粒子又はトナー母粒子を弾性変形させる際に、アシスト材料として働き、弾性変形が大きくなる。それによって、トナー粒子表面に金属化合物微粒子 A のネットワークに起因する導電パスが形成されるため、電荷注入性が高まると考えられる。

一方で、降温した際に、トナー粒子又はトナー母粒子が加温する前の状態に戻りやすくなる。それによって、上記ネットワーク構造が弱まり、導電パスが失われるため、電荷保持性が高まると考えられる。

【0036】

該微粒子 B_1 のトナー粒子表面に対する被覆率は、 5% 以上 60% 以下であることが好ましく、 10% 以上 50% 以下であることがより好ましい。

該被覆率が上記範囲である場合、加温時に、トナー粒子が微小に弾性変形する際に、弾性変形しやすくなり、弾性変形量がより大きくなる。それによって、トナー粒子表面に金属化合物微粒子 A のネットワークに起因する導電パスが形成されやすいため、電荷注入性がより高まる。また、降温した際に、トナー粒子が加温する前の状態に戻りやすい。それによって、上記ネットワーク構造が弱まり、導電パスが失われるため、電荷保持性がより高まりやすい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

該微粒子 B 1 の個数平均粒径 D_B の該金属元素を含有する化合物を含む微粒子 A の個数平均粒径 D_A (D_A 及び D_B の単位は、nm) に対する比 (D_B / D_A) は、2.0 以上 20.0 以下であることが好ましく、3.0 以上 18.0 以下であることがより好ましい。

該比 (D_B / D_A) が上記範囲を満たす場合、降温時に微粒子 B 1 によるスパーサー効果で金属化合物微粒子 A 同士の接触が抑制されやすくなるため、降温時の電荷保持性をより高めることができる。

【 0 0 3 8 】

微粒子 B 1 としては、特段の制限なく従来公知の微粒子を用いることができる。

該微粒子 B 1 の体積抵抗率は、 1.0×10^{10} ($\Omega \cdot m$) 以上 1.0×10^{16} ($\Omega \cdot m$) 以下であることが好ましく、 1.0×10^{12} ($\Omega \cdot m$) 以上 1.0×10^{16} ($\Omega \cdot m$) 以下であることがより好ましい。

具体的には、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂などに代表される架橋又は非架橋の樹脂微粒子；湿式製法シリカ、乾式製法シリカなどの原体シリカ微粒子又はそれら原体シリカ微粒子にシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどの処理剤により表面処理を施したシリカ微粒子；有機ケイ素化合物を重合して得られる有機ケイ素重合体を有する有機ケイ素重合体微粒子；などが挙げられる。

中でも、十分な硬度を有するために弾性変形させるためのアシスト材料として効果を発揮しやすいことから、架橋樹脂粒子、有機ケイ素重合体微粒子又はシリカ微粒子が好ましい。加えて、高抵抗で帯電保持性に優れ、金属化合物微粒子との界面に電荷を蓄積しやすいために電荷注入性にも優れるという観点から、有機ケイ素重合体微粒子又はシリカ微粒子が好ましい。

【 0 0 3 9 】

トナー中の微粒子 B 1 の含有量は、上述の微粒子 B 1 の個数平均粒径 D_B に応じて、微粒子 B 1 のトナー粒子表面に対する被覆率の好適な範囲を満たすように調整することが好ましい。

個数平均粒径 D_B が小さいほど含有量を少なく、該個数平均粒径 D_B が大きいほど含有量を多くすることで、上記被覆率の好適な範囲を満たしやすくなる。より具体的には、トナー中の微粒子 B 1 の含有量は、0.1 質量% 以上 5.0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

トナー母粒子表面の凸部 B 2 としては、トナー母粒子の表面に存在する突起状の部位が挙げられる。該部位は円錐状、半球状などの形状を有することが好ましい。

半球状とは、曲面を有する半球状に近い形状のものであればよく、略半球状も含まれる。半球状には、例えば、半真球状や、半楕円球状も含まれる。半球状は、球の中心を通る面で切断されたもの、すなわち球を半分にした形状のものを含む。また半球状は、球の中心を通らない面で切断されたもの、すなわち球の半分よりも大きい形状のもの、球の半分よりも小さい形状のものも含む。

【 0 0 4 1 】

該凸部 B 2 のトナー母粒子表面に対する被覆率は、30% 以上 90% 以下であることが好ましく、40% 以上 80% 以下であることがより好ましい。

該被覆率が上記範囲である場合、加温時に、トナー母粒子が微小に弾性変形する際に、弾性変形しやすくなり、弾性変形量がより大きくなる。それによって、トナー粒子表面に金属化合物微粒子のネットワークに起因する導電パスが形成されるため、電荷注入性がより高まる。また、降温した際に、トナー母粒子が加温する前の状態に戻りやすい。それによって、上記ネットワーク構造が弱まり、導電パスが失われるため、電荷保持性がより高まりやすい。

なお、凸部 B 2 による被覆率の好適な範囲と、微粒子 B 1 による被覆率の好適な範囲が異なる理由は、凸部と微粒子の形状の違いによる。凸部は一般的に裾が広がった形状を有

10

20

30

40

50

し、微粒子を用いた場合と同様の弾性変形させるためのアシスト材料としての効果を得るためには、より高い被覆率であることが好ましい。

【0042】

該凸部B2の凸高さHの個数平均値の、該金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aの個数平均粒径DA（H及びDAの単位は、nm）に対する比（Hの個数平均値/DA）が、2.0以上20.0以下であることが好ましく、3.0以上18.0以下であることがより好ましい。

該比（Hの個数平均値/DA）が上記範囲を満たす場合、降温時に凸部B2によるスペーサー効果で金属化合物微粒子A同士の接触が抑制されやすくなるため、降温時の電荷保持性をより高めることができる。

【0043】

凸部B2を構成する材料としては、特段の制限なく従来公知の材料を用いることができる。

該凸部B2の体積抵抗率は、 1.0×10^{10} （ $\Omega \cdot m$ ）以上 1.0×10^{16} （ $\Omega \cdot m$ ）以下であることが好ましく、 1.0×10^{12} （ $\Omega \cdot m$ ）以上 1.0×10^{16} （ $\Omega \cdot m$ ）以下であることがより好ましい。

具体的には、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂などに代表される架橋又は非架橋の樹脂；湿式製法シリカ、乾式製法シリカなどのシリカ類；有機ケイ素化合物を重合することによって得られる有機ケイ素重合体；などが挙げられる。

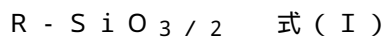
中でも、十分な硬度を有するために弾性変形させるためのアシスト材料として効果を発揮しやすいことから、架橋樹脂、有機ケイ素重合体又はシリカが好ましい。

加えて、高抵抗で帯電保持性に優れ、金属化合物微粒子との界面に電荷を蓄積しやすいために電荷注入性にも優れるという観点から、有機ケイ素重合体又はシリカが好ましい。

さらに、適度な弾性率を有することで、繰り返し使用においても該トナーの誘電正接を上記範囲に制御しやすくするという観点から、有機ケイ素重合体がさらに好ましい。

【0044】

該有機ケイ素重合体又は有機ケイ素重合体微粒子を構成する有機ケイ素重合体としては、特段の制限なく従来公知の有機ケイ素重合体を用いることができる。中でも、下記式（I）で表される構造を有する有機ケイ素重合体を用いることが好ましい。



式（I）中、Rは、（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6の）アルキル基、（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～4の）アルケニル基、（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～4の）アシル基、（好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数6～10の）アリール基又はメタクリロキシアルキル基を示す。

【0045】

式（I）は、有機ケイ素重合体が有機基と、ケイ素重合体部を有することを表している。このことにより、式（I）で表される構造を含む有機ケイ素重合体において、有機基がトナー母粒子又はトナー粒子との親和性を有することでトナー母粒子又はトナー粒子と強く固着し、ケイ素重合体部が金属化合物との親和性を有することで金属化合物微粒子と強く固着する。

このように、有機ケイ素重合体が、トナー母粒子又はトナー粒子と、金属化合物微粒子とを固着させる働きを有することで、微粒子B1又は凸部B2を介して、より強固に金属化合物微粒子をトナー母粒子又はトナー粒子に固着させることができる。

また、式（I）は有機ケイ素重合体が架橋していることを表している。有機ケイ素重合体が架橋構造を有することで、有機ケイ素重合体の強度が増すとともに、残存するシラノール基が少なくなることで疎水性が増す。よって、さらに耐久性に優れ、高湿環境下でも安定して性能を発揮するトナーを得ることができる。

【0046】

10

20

30

40

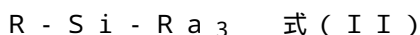
50

式(Ⅰ)中、Rがメチル基、プロピル基、ノルマルヘキシル基などの炭素数1以上6以下のアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタクリロキシプロピル基であることが好ましく、炭素数1以上6以下のアルキル基又はビニル基であることがより好ましい。

上記構造を有する有機ケイ素重合体は、有機基の分子運動性が制御されることで硬さと柔軟性を併せ持つため、長期にわたって使用された場合においてもトナーの劣化が抑制され、優れた性能を示す。

【0047】

有機ケイ素重合体を得るための有機ケイ素化合物としては、特段の制限なく公知の有機ケイ素化合物を用いることができる。中でも、下記式(Ⅱ)で表される有機ケイ素化合物からなる群より選択される少なくとも一であることが好ましい。



式(Ⅱ)中、Raは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、又は(好ましくは炭素数1~4、より好ましくは炭素数1~3の)アルコキシ基を示す。

Rは、それぞれ独立して、(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6の)アルキル基、(好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~4の)アルケニル基、(好ましくは炭素数6~14、より好ましくは炭素数6~10の)アリール基、(好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~4の)アシル基又はメタクリロキシアルキル基を示す。

【0048】

式(Ⅱ)で表されるシラン化合物としては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシランの三官能のメチルシラン化合物；エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシランなどの三官能のシラン化合物；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの三官能のフェニルシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどの三官能のビニルシラン化合物；アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジエトキシメトキシシラン、アリルエトキシジメトキシシランなどの三官能のアリルシラン化合物；
-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
-メタクリロキシプロピルジエトキシメトキシシラン、
-メタクリロキシプロピルエトキシジメトキシシランなどの三官能の
-メタクリロキシプロピルシラン化合物；などの三官能のシラン化合物などが挙げられる。

【0049】

式(Ⅱ)中、Rはメチル基、プロピル基、ノルマルヘキシル基などの炭素数1以上6以下のアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタクリロキシプロピル基であることが好ましく、炭素数1以上6以下のアルキル基又はビニル基であることがより好ましい。

また、Raはアルコキシ基であると、水系媒体中で適度な反応性を有するために安定して有機ケイ素重合体を得ることが可能であり、好ましい。Raがメトキシ基又はエトキシ基であることがより好ましい。

【0050】

トナー粒子は、少なくともトナー母粒子を有するとよい。また、該トナー母粒子は、結着樹脂を含有するとよい。トナー母粒子はそのままトナー粒子としてもよく、トナー母粒子の表面に凸部を形成させてトナー粒子としてもよい。また、トナー粒子はそのままトナーとしてもよく、トナー粒子の表面に微粒子などの外添剤を存在させてトナーとしてもよい。

該結着樹脂の含有量は、トナー粒子中又はトナー母粒子中の樹脂成分全量に対して、50質量%以上であることが好ましい。

該結着樹脂としては、特に制限なく従来公知の樹脂を用いることができる。

具体的には、スチレンアクリル樹脂などのビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル

10

20

30

40

50

樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、これらの混合樹脂や複合化樹脂などが挙げられる。

安価、容易に入手可能で低温定着性に優れる点でスチレンアクリル樹脂などのビニル系樹脂やポリエステル樹脂が好ましい。さらに現像耐久性に優れる点でスチレンアクリル樹脂がより好ましい。

【0051】

該トナー母粒子の体積抵抗率は、 1.0×10^{12} (Ω・m) 以上 1.0×10^{16} (Ω・m) 以下であることが好ましく、 1.0×10^{13} (Ω・m) 以上 1.0×10^{16} (Ω・m) 以下であることがより好ましい。

【0052】

該ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸、ポリオール、ヒドロキシカルボン酸などの中から好適なものを選択して組み合わせ、エステル交換法又は重縮合法など、従来公知の方法を用いて製造するとよい。

多価カルボン酸は、1分子中にカルボキシ基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジカルボン酸は1分子中にカルボキシ基を2個含有する化合物であって、好ましく使用される。

シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、アジピン酸、 α -メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、スペリン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、*p*-カルボキシフェニル酢酸、*p*-フェニレン二酢酸、*m*-フェニレン二酢酸、*o*-フェニレン二酢酸、ジフェニル-*p*, *p'*-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げることができる。

【0053】

また、上記ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、以下を例示できる。

トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレントトラカルボン酸、イタコン酸、グルタコン酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

ポリオールは、1分子中に水酸基を2個以上含有する化合物である。このうち、ジオールは1分子中に水酸基を2個含有する化合物であり、好ましく使用される。

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオール、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、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である。特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及び、こ

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 5 5 】

三価以上のアルコールとしては、例えば、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、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロールベンゾグアナミン、ソルビトール、トリスフェノール P A、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、上記三価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。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。

【 0 0 5 6 】

上記スチレンアクリル樹脂などのビニル系樹脂としては、下記重合性単量体からなる単独重合体、又はこれらを 2 種以上組み合わせて得られる共重合体、さらにはそれらの混合物が挙げられる。

スチレン、*i*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン及び *p*-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-アミル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルフォスフェートエチル(メタ)アクリレート、ジエチルフォスフェートエチル(メタ)アクリレート、ジブチルフォスフェートエチル(メタ)アクリレート及び 2-ベンゾイルオキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸のような(メタ)アクリル誘導体類；

ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル誘導体類；
ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン誘導体類；

エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類。

【 0 0 5 7 】

該スチレンアクリル樹脂などのビニル系樹脂は、必要に応じて多官能性の重合性単量体を用いることができる。多官能性の重合性単量体としては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン及びジビニルエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

また、重合度を制御するため、公知の連鎖移動剤及び重合禁止剤をさらに添加することも可能である。

該樹脂を得るための重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤が挙げられる。

有機過酸化物系開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-*t*-クミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパー

10

20

30

40

50

オキシ)ヘキサン、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びtert-ブチル-パーオキシピバレートなどが挙げられる。

アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル及びアゾビスメチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(イソ酪酸メチル)などが挙げられる。

10

【0059】

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩)の無機過酸化物並びに4価のセリウム塩の酸化性金属塩が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩(2価の鉄塩、1価の銅塩及び3価のクロム塩)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン及びエチルアミンのような炭素数1以上6以下程度のアミン)、ヒドロキシルアミンのようなアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムヒドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどの還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1以上6以下)、アスコルビン酸又はその塩並びに低級アルデヒド(炭素数1以上6以下)が挙げられる。

20

重合開始剤は、10時間半減期温度を参考に選択され、単独又は混合して利用される。前記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体100.0質量部に対して、0.5質量部以上20.0質量部以下が添加される。

【0060】

該トナー母粒子は着色剤を含有してもよい。該着色剤としては、特段の制限なく従来公知のブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各色、並びに他の色の顔料及び染料；磁性体などを用いることができる。

ブラック着色剤としては、カーボンブラックなどのブラック顔料が挙げられる。

30

イエロー着色剤としては、モノアゾ化合物；ジスアゾ化合物；縮合アゾ化合物；イソインドリノン化合物；ベンズイミダゾロン化合物；アントラキノン化合物；アゾ金属錯体；メチン化合物；アリルアミド化合物などのイエロー顔料及びイエロー染料が挙げられる。

具体的には、C.I.ピグメントイエロー74、93、95、109、111、128、155、174、180、185、C.I.ソルベントイエロー162などが挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、モノアゾ化合物；縮合アゾ化合物；ジケトピロロピロール化合物；アントラキノン化合物；キナクリドン化合物；塩基染料レーキ化合物；ナフトール化合物；ベンズイミダゾロン化合物；チオインジゴ化合物；ペリレン化合物などのマゼンタ顔料及びマゼンタ染料などが挙げられる。

40

具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I.ピグメントバイオレッド19などが挙げられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物；塩基染料レーキ化合物などのシアン顔料及びシアン染料などが挙げられる。

具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66などが挙げられる。

着色剤の含有量は、結着樹脂又は結着樹脂を形成する重合性単量体100.0質量部に対して、1.0質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

50

【 0 0 6 1 】

トナーは、磁性体を含有させて磁性トナーとすることも可能である。

この場合、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。

磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどに代表される酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルなどに代表される金属又はこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの金属との合金及びその混合物などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

該トナー母粒子には、離型剤を含有してもよい。該離型剤としては、特段の制限なく従来公知のワックスを用いてもよい。具体的には、以下のものが挙げられる。

10

パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムに代表される石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシユ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスに代表される天然ワックス及びそれらの誘導体が挙げられる。

該誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。

また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸又はその酸アミド、エステル、ケトン；硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独又は併用して用いることができる。

20

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシュアトロプシユ法による炭化水素ワックス、石油系ワックスを使用した場合には、現像性や転写性が向上する傾向があり好ましい。

なお、これらのワックスには、上記効果に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。

該離型剤の含有量は、結着樹脂又は結着樹脂を形成する重合性単量体 1 0 0 . 0 質量部に対して、1 . 0 質量部以上 3 0 . 0 質量部以下であることが好ましい。

該離型剤の融点は、3 0 以上 1 2 0 以下であることが好ましく、より好ましくは 6 0 以上 1 0 0 以下である。

上記のような熱特性を呈する離型剤を用いることにより、離型効果が効率良く発現され、より広い定着領域が確保される。

30

【 0 0 6 3 】

トナー母粒子は、可塑剤を含有してもよい。該可塑剤としては、特に限定されることなく、トナーに用いられる従来公知の可塑剤などを用いることができる。

前述のトナーの T a を調整するためには、結着樹脂に対して、可塑性を有する化合物（可塑剤）を用いて制御するとよい。この場合、可塑剤は、分子量 1 5 0 0 以下のものが好ましい。

具体的には、ベヘン酸ベヘニル、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸パルミチルのような 1 価のアルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、1 価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；エチレングリコールジステアレート、セバシン酸ジベヘニル、ヘキサジオールジベヘネートのような 2 価のアルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、2 価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；グリセリントリベヘネートのような 3 価のアルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、3 価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテートのような 4 価のアルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、4 価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテートのような 6 価のアルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、6 価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；ポリグリセリンベヘネートのような多価アルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、又は、多価カルボン酸と脂肪族アルコールのエステル；カルナバワックス、ライスワックスのよう

40

50

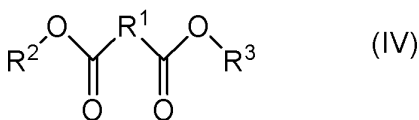
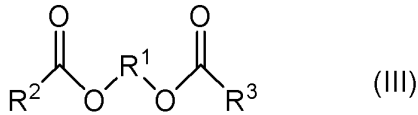
な天然エステルワックス。これらは単独又は併用して用いることができる。

中でも、結着樹脂との相溶性向上の観点から、1価のアルコールと脂肪族カルボン酸とのエステル、2価のカルボン酸と脂肪族アルコールのエステル、2価のアルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルを含むことが好ましい。さらに、下記式(III)又は式(IV)で表される構造のエステルワックスを含むことがより好ましい。

また、これら可塑剤の選択により、後述するトナーの動的粘弾性測定における、 G' が 1.0×10^5 Paであるときの温度 T_a を好適な範囲に制御し、弾性変形量を好適な範囲に制御しやすくなる。

【0064】

【化1】



【0065】

上記式(III)及び(IV)中、 R^1 は炭素数1以上6以下のアルキレン基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1以上25以下の直鎖アルキル基を示す。

該可塑剤の含有量は、結着樹脂又は結着樹脂を形成する重合性単量体100.0質量部に対して、1.0質量部以上50.0質量部以下であることが好ましく、5.0質量部以上30.0質量部以下であることがより好ましい。

【0066】

トナー母粒子は荷電制御剤を含有してもよい。該荷電制御剤としては、特段の制限なく公知の荷電制御剤を用いることができる。

負帯電性荷電制御剤として以下のものが挙げられる。

サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸などの芳香族カルボン酸の金属化合物又は該芳香族カルボン酸の金属化合物を有する重合体又は共重合体；スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体；アゾ染料若しくはアゾ顔料の金属塩又は金属錯体；ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンなどが挙げられる。

正帯電性荷電制御剤として以下のものが挙げられる。

四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；ニグロシン系化合物；イミダゾール化合物などが挙げられる。

なお、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸などのスルホン酸基含有ビニル系モノマーの単重合体又は結着樹脂の項に示したビニル系単量体と該スルホン酸基含有ビニル系モノマーの共重合体などが挙げられる。

荷電制御剤の含有量は、結着樹脂又は結着樹脂を形成する重合性単量体100.0質量部に対して、0.01質量部以上5.0質量部以下であることが好ましい。

【0067】

トナー粒子は、上記金属化合物微粒子A及び微粒子B1以外にも、特段の制限なく従来公知の外添剤を含有してもよい。

具体的には以下のものが挙げられる。

湿式製法シリカ、乾式製法シリカなどの原体シリカ微粒子又はそれら原体シリカ微粒子にシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルなどの処理剤により

10

20

30

40

50

表面処理を施した表面処理シリカ微粒子；フッ化ビニリデン微粒子、ポリテトラフルオロエチレン微粒子などの樹脂微粒子など。

中でも、上記凸部 B 2 を有さないトナーにおいては、一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上 20 nm 以下の表面処理シリカ微粒子を含むことが好ましい。

金属化合物微粒子 A 及び微粒子 B 1 以外の外添剤の含有量は、トナー粒子 100.0 質量部に対して、0.1 質量部以上 5.0 質量部以下であることが好ましい。

【0068】

以下、上記トナー粒子を得る方法の一例について述べるが、下記に限定されるわけではない。

特定の凸部をトナー母粒子表面に形成させる具体的手法として、乾式でトナー母粒子上に特定の弾性率を有する材料を上述した凸部の形状になるように機械的な外力によって付着させる方法が挙げられる。一方、湿式で有機ケイ素重合体を含む凸部をトナー母粒子表面に形成させる手法も例示できる。

有機ケイ素重合体を含む凸部をトナー母粒子の表面に形成させる場合、その形成方法には特段の制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

中でも、トナー母粒子と凸部を強固に固着させることが可能であることから、トナー母粒子が分散された水系媒体中で有機ケイ素化合物を縮合し、トナー母粒子上に凸部を形成する方法が好適に例示できる。

【0069】

以下に、該方法について説明する。

該方法によってトナー母粒子上に凸部を形成する場合、トナー母粒子を水系媒体に分散し、トナー母粒子分散液を得る工程（工程 1）、及び有機ケイ素化合物（又は、その加水分解物）をトナー母粒子分散液に混合し、有機ケイ素化合物をトナー母粒子分散液中で縮合反応させることでトナー母粒子上に有機ケイ素重合体を含む凸部を形成する工程（工程 2）を含むことが好ましい。

工程 1 において、トナー母粒子分散液を得る方法としては、水系媒体中で製造されたトナー母粒子の分散液をそのまま用いる方法、及び、乾燥したトナー母粒子を水系媒体に投入し、機械的に分散させる方法などが挙げられる。乾燥したトナー母粒子を水系媒体に分散させる場合、分散助剤を用いてもよい。

【0070】

分散助剤としては、公知の分散安定剤や界面活性剤などを用いることができる。

具体的には、分散安定剤として以下のものが挙げられる。

リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナなどの無機分散安定剤、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンなどの有機分散安定剤。

また、界面活性剤として以下のものが挙げられる。

アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤。

中でも、無機分散安定剤を含むことが好ましく、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムなどのリン酸塩を含む分散安定剤を含むことがより好ましい。

工程 2 において、有機ケイ素化合物はそのままトナー母粒子分散液に加えてもよく、加水分解後にトナー母粒子分散液に加えてもよい。中でも、上記縮合反応が制御しやすく、トナー母粒子分散液中に残留する有機ケイ素化合物量を減らせることから、加水分解後に加えることが好ましい。

10

20

30

40

50

加水分解は公知の酸及び塩基を用いてpHを調整した水系媒体中で行うことが好ましい。有機ケイ素化合物の加水分解にはpH依存性があることが知られており、上記加水分解を行う場合のpHは、有機ケイ素化合物の種類によって適宜変更することが好ましい。例えば、有機ケイ素化合物としてメチルトリエトキシシランを用いる場合、水系媒体のpHが2.0以上6.0以下であることが好ましい。

【0071】

pHを調整するための酸としては、具体的には以下のものが挙げられる。

塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸などの有機酸。

10

pHを調整するための塩基としては、具体的には以下のものが挙げられる。

水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物及びそれらの水溶液；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属の炭酸塩及びそれらの水溶液；硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸リチウムなどのアルカリ金属の硫酸塩及びそれらの水溶液；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウムなどのアルカリ金属のリン酸塩及びそれらの水溶液；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物及びそれらの水溶液；アンモニア；トリエチルアミンなどのアミン類など。

工程2における縮合反応はトナー母粒子分散液のpHを調整することで制御することが好ましい。有機ケイ素化合物の縮合反応はpH依存性があることが知られており、縮合反応を行う場合のpHは、有機ケイ素化合物の種類によって適宜変更することが好ましい。例えば、有機ケイ素化合物としてメチルトリエトキシシランを用いる場合、水系媒体のpHが6.0以上12.0以下であることが好ましい。pHを調整することで、例えば、凸部B2の凸高さHの個数平均値を制御することが可能である。pHを調整するための酸及び塩基としては、加水分解の項で例示した酸及び塩基を用いることができる。

20

【0072】

トナー粒子の表面に金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを存在させるための手法としては、特に限定されないが、以下の手法が例示できる。

例えば、金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aとして多価酸金属塩を用いた場合について説明する。

30

(1) トナー粒子が分散された水系媒体中で、金属源となる金属元素を含有する化合物と多価酸イオンとを反応させて多価酸金属塩微粒子を得る方法。

(2) トナー粒子が分散された水系媒体中で、トナー粒子上に多価酸金属塩微粒子を化学的に付着させる方法。

(3) 乾式又は湿式で、トナー粒子上に多価酸金属塩微粒子を機械的な外力によって付着させる方法。

中でも、トナー粒子が分散された水系媒体中で、金属源となる金属元素を含有する化合物と多価酸イオンとを反応させて多価酸金属塩微粒子を得る方法が好ましい。

該方法を用いることで多価酸金属塩微粒子をトナー粒子表面に均一に分散させることが可能となる。その結果、導電パスが効率よく形成されるようになり、より少ない多価酸金属塩微粒子によって注入帯電性を得ることができる。

40

【0073】

一方、凸部に、金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを含み、該凸部の表面に該金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを存在させるための手法としては、特に限定されないが、以下の手法が例示できる。

例えば、金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aとして多価酸金属塩を用いた場合について説明する。

トナー粒子が分散された水系媒体中で、金属源となる金属元素を含有する化合物と多価酸イオンとを反応させる時に、同時に有機ケイ素化合物を水系媒体に添加し、水系媒体中

50

で有機ケイ素化合物の縮合反応を実施する。それにより、凸部が有機ケイ素重合体及び金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを含み、かつ、該凸部の表面に該金属元素を含有する化合物を含む微粒子Aを存在させることができる。

該方法を用いることで、水系媒体中で発生した多価酸金属塩微粒子が成長する前に、有機ケイ素重合体によって凸部表面に固定されるため、多価酸金属塩微粒子の分散性を高めることが可能である。また、多価酸金属塩微粒子が凸部表面に有機ケイ素重合体によってしっかりと固着されるため、長期にわたる使用時にも安定して注入帯電特性を発揮することが可能な、耐久性に優れたトナーを得ることができる。

金属元素を含有する化合物、多価酸及び有機ケイ素化合物については、上述したものをそれぞれ用いることができる。

10

【0074】

トナー母粒子の製造方法は、特に限定されることはなく、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法、粉碎法などを用いることができる。その中でも、トナーの平均円形度を好適な範囲に制御しやすいことから、懸濁重合法、溶解懸濁法及び乳化凝集法が好ましい。

一例として、懸濁重合法でトナー母粒子を得る方法を以下に述べる。

まず、結着樹脂を生成しうる重合性単量体、及び必要に応じて各種添加物を混合し、分散機を用いて、該材料を溶解又は分散させた重合性単量体組成物を調製する。

各種添加物として、着色剤、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、重合開始剤、連鎖移動剤などが挙げられる。

分散機としては、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、又は超音波分散機などが挙げられる。

20

次いで、重合性単量体組成物を、難水溶性の無機微粒子を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機又は超音波分散機などの高速分散機を用いて、重合性単量体組成物の液滴を調製する（造粒工程）。

その後、該重合性単量体組成物の液滴中の重合性単量体を重合してトナー母粒子を得る（重合工程）。

重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に混合してもよく、水系媒体中に液滴を形成させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。

また、液滴の造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で加えることもできる。

30

重合性単量体を重合して結着樹脂を得たあと、必要に応じて脱溶剤処理を行い、トナー母粒子の分散液を得るとよい。

【0075】

乳化凝集法や懸濁重合法などによって結着樹脂を得る場合、重合性単量体としては、特段の制限なく従来公知の単量体を用いることができる。具体的には、結着樹脂の項に挙げたビニル系単量体が挙げられる。

【0076】

重合開始剤としては、特段の制限なく公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には以下のものが挙げられる。

過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化-tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸-tert-ヒドロペルオキシド、過ギ酸-tert-ブチル、過酢酸-tert-ブチル、過安息香酸-tert-ブチル、過フェニル酢酸-tert-ブチル、過メトキシ酢酸-tert-ブチル、過N-(3-トルイル)パルミチン酸-tert-ブチルベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレ-ト、t-ブチルパーオキシイソブチレ-ト、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、

40

50

クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどに代表される過酸化系重合開始剤；2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルなどに代表されるアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；など。

【0077】

以下にプロセスカートリッジ及び画像形成装置について述べるがそれらに限定されるわけではない。上記トナーは特段の制限なく従来公知のプロセスカートリッジ及び画像形成装置に用いることができる。

10

例えば、一成分接触現像方式や二成分現像方式、一成分ジャンピング現像方式の画像形成装置や該画像形成装置の本体に着脱可能に構成されているプロセスカートリッジが挙げられる。

なかでも、トナーを担持するトナー担持体と、

該トナー担持体に当接して該トナー担持体に担持される該トナーを規制するトナー規制部材と、

を有し、

画像形成装置の本体に着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであることが好ましい。

【0078】

20

また、静電潜像が形成される像担持体と、

トナーを担持し、該静電潜像をトナー像に現像するトナー担持体と、

該トナー担持体に当接して該トナー担持体に担持される該トナーを規制するトナー規制部材と、

該トナー担持体と該トナー規制部材との間にバイアスを印加する印加部材と、

を有する画像形成装置であることが好ましい。

【0079】

画像形成装置のより具体的な例としては、

静電潜像が形成される像担持体と、トナーを担持し、該静電潜像をトナー像に現像するトナー担持体と、トナー担持体と当接部を形成するよう配置され、トナー担持体上のトナー量を規制するトナー規制部材とを有し、トナー担持体が像担持体表面にトナーを担持搬送することによって、像担持体上に形成されている静電潜像を現像してトナー像を得るための手段であり、中間転写体を介して又は介さずにトナー像を転写材に転写するための転写手段及び転写材に転写されたトナー像を転写材に定着するための定着手段を有する画像形成装置であって、トナー担持体とトナー規制部材との間にバイアスを印加する印加部材を有する画像形成装置が挙げられる。

30

【0080】

また、プロセスカートリッジのより具体的な例としては、

トナーを担持するトナー担持体と、トナー担持体と当接部を形成するよう配置され、トナー担持体上のトナー量を規制するトナー規制部材とを有し、トナー担持体が像担持体表面にトナーを担持搬送することによって、像担持体上に形成されている静電潜像を現像してトナー像を得るプロセスカートリッジが挙げられる。

40

【0081】

以下では、一成分接触現像方式の画像形成装置を例に、画像形成装置について具体的に述べるが、下記構成に限定されるものではない。

まず、画像形成装置の全体構成について説明する。

図1は、画像形成装置100の概略断面図である。画像形成装置100は、インライン方式、中間転写方式を採用したフルカラーレーザープリンタである。画像形成装置100は、画像情報に従って、記録材(例えば、記録用紙、プラスチックシート、布など)にフルカラー画像を形成することができる。画像情報は、画像形成装置本体100Aに接続さ

50

れた画像読み取り装置、又は、画像形成装置本体 100A に通信可能に接続されたパーソナルコンピュータなどのホスト機器から、画像形成装置本体 100A に入力される。

画像形成装置 100 は、複数の画像形成部として、それぞれイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C)、ブラック (K) の各色の画像を形成するための第 1、第 2、第 3、第 4 の画像形成部 SY、SM、SC、SK を有する。

なお、第 1～第 4 の画像形成部 SY、SM、SC、SK の構成及び動作は、形成する画像の色が異なることを除いて実質的に同じである。従って、以下、特に区別を要しない場合は、いずれかの色用に設けられた要素であることを表すために符号に与えた添え字 Y、M、C、K は省略して、総括的に説明する。

【0082】

画像形成装置 100 は、複数の像担持体として、鉛直方向と交差する方向に並設された 4 個のドラム型の電子写真感光体、即ち、感光体ドラム 1 を有する。

感光体ドラム 1 は、図示矢印 A 方向 (時計方向) に図示しない駆動手段 (駆動源) により回転駆動される。感光体ドラム 1 の周囲には、感光体ドラム 1 の表面を均一に帯電する帯電手段としての帯電ローラ 2、画像情報に基づきレーザーを照射して感光体ドラム 1 上に静電像 (静電潜像) を形成する露光手段としてのスキャナユニット (露光装置) 3 が配置されている。また、感光体ドラム 1 の周囲には、静電像をトナー像として現像する現像手段としての現像ユニット (現像装置) 4、転写後の感光体ドラム 1 の表面に残ったトナー (転写残トナー) を除去するクリーニング手段としてのクリーニング部材 6 が配置されている。さらに、4 個の感光体ドラム 1 に対向して、感光体ドラム 1 上のトナー像を記録材 12 に転写するための中間転写体としての中間転写ベルト 5 が配置されている。

なお、現像ユニット 4 は、現像剤として上記トナーを用いる。また、現像ユニット 4 は、トナー担持体としての現像ローラ (後述) を感光体ドラム 1 に対して接触させて反転現像を行うものである。即ち、現像ユニット 4 は、感光体ドラム 1 の帯電極性と同極性 (本実施例では負極性) に帯電したトナーを、感光体ドラム 1 上の露光により電荷が減衰した部分 (画像部、露光部) に付着させることで静電像を現像する。

中間転写体としての無端状のベルトで形成された中間転写ベルト 5 は、全ての感光体ドラム 1 に当接し、図示矢印 B 方向 (反時計方向) に循環移動 (回転) する。中間転写ベルト 5 は、複数の支持部材として、駆動ローラ 51、二次転写対向ローラ 52、従動ローラ 53 に掛け渡されている。

【0083】

中間転写ベルト 5 の内周面側には、各感光体ドラム 1 に対向するように、一次転写手段としての、4 個の一次転写ローラ 8 が並設されている。一次転写ローラ 8 は、中間転写ベルト 5 を感光体ドラム 1 に向けて押圧し、中間転写ベルト 5 と感光体ドラム 1 とが当接する一次転写部 N1 を形成する。そして、一次転写ローラ 8 に、図示しない一次転写バイアス印加手段としての一次転写バイアス電源 (高圧電源) から、トナーの正規の帯電極性と逆極性のバイアスが印加される。これによって、感光体ドラム 1 上のトナー像が中間転写ベルト 5 上に転写 (一次転写) される。

また、中間転写ベルト 5 の外周面側において二次転写対向ローラ 52 に対向する位置には、二次転写手段としての二次転写ローラ 9 が配置されている。二次転写ローラ 9 は、中間転写ベルト 5 を介して二次転写対向ローラ 52 に圧接し、中間転写ベルト 5 と二次転写ローラ 9 とが当接する二次転写部 N2 を形成する。そして、二次転写ローラ 9 に、図示しない二次転写バイアス印加手段としての二次転写バイアス電源 (高圧電源) から、トナーの正規の帯電極性と逆極性のバイアスが印加される。これによって、中間転写ベルト 5 上のトナー像が記録材 12 に転写 (二次転写) される。

【0084】

さらに説明すれば、画像形成時には、先ず、感光体ドラム 1 の表面が帯電ローラ 2 によって一様に帯電される。次いで、スキャナユニット 3 から発せられた画像情報に応じたレーザー光によって、帯電した感光体ドラム 1 の表面が走査露光され、感光体ドラム 1 上に画像情報に従った静電像が形成される。次いで、感光体ドラム 1 上に形成された静電像は、

10

20

30

40

50

現像ユニット 4 によってトナー像として現像される。感光体ドラム 1 上に形成されたトナー像は、一次転写ローラ 8 の作用によって中間転写ベルト 5 上に転写（一次転写）される。

例えば、フルカラー画像の形成時には、上述のプロセスが、第 1～第 4 の画像形成部 S Y、S M、S C、S K において順次に行われ、中間転写ベルト 5 上に各色のトナー像が次に重ね合わせて一次転写される。

【 0 0 8 5 】

その後、中間転写ベルト 5 の移動と同期が取られて記録材 1 2 が二次転写部 N 2 へと搬送される。中間転写ベルト 5 上の 4 色トナー像は、記録材 1 2 を介して中間転写ベルト 5 に当接している二次転写ローラ 9 の作用によって、一括して記録材 1 2 上に二次転写される。

10

トナー像が転写された記録材 1 2 は、定着手段としての定着装置 1 0 に搬送される。定着装置 1 0 において記録材 1 2 に熱及び圧力を加えられることで、記録材 1 2 にトナー像が定着される。

また、一次転写工程後に感光体ドラム 1 上に残留した一次転写残トナーは、クリーニング部材 6 によって除去、回収される。また、二次転写工程後に中間転写ベルト 5 上に残留した二次転写残トナーは、中間転写ベルトクリーニング装置 1 1 によって清掃される。

なお、画像形成装置 1 0 0 は、所望の一つの画像形成部のみを用いて、又は、幾つか（全てではない）の画像形成部のみを用いて、単色又はマルチカラーの画像を形成することもできるようになっている。

【 0 0 8 6 】

20

次に、画像形成装置 1 0 0 に装着されるプロセスカートリッジ 7 の全体構成について説明する。なお、収容しているトナーの種類（色）を除いて、各色用のプロセスカートリッジ 7 の構成及び動作は実質的に同一である。

図 2 は、感光体ドラム 1 の長手方向（回転軸線方向）に沿って見たプロセスカートリッジ 7 の概略断面（主断面）図である。図 2 のプロセスカートリッジ 7 の姿勢は、画像形成装置本体に装着された状態での姿勢であり、以下でプロセスカートリッジの各部材の位置関係や方向などについて記載する場合はこの姿勢における位置関係や方向などを示している。

プロセスカートリッジ 7 は、感光体ドラム 1 などを備えた感光体ユニット 1 3 と、現像ローラ 1 7 などを備えた現像ユニット 4 とを一体化して構成される。

30

感光体ユニット 1 3 は、感光体ユニット 1 3 内の各種要素を支持する枠体としてのクリーニング枠体 1 4 を有する。クリーニング枠体 1 4 には、感光体ドラム 1 が図示しない軸受を介して回転可能に取り付けられている。感光体ドラム 1 は、図示しない駆動手段（駆動源）としての駆動モータの駆動力が感光体ユニット 1 3 に伝達されることで、画像形成動作に応じて図示矢印 A 方向（時計方向）に回転駆動される。

【 0 0 8 7 】

また、感光体ユニット 1 3 には、感光体ドラム 1 の周面上に接触するように、クリーニング部材 6、帯電ローラ 2 が配置されている。クリーニング部材 6 によって感光体ドラム 1 の表面から除去された転写残トナーは、クリーニング枠体 1 4 内に落下、収容される。

帯電手段である帯電ローラ 2 は、導電性ゴムのローラ部を感光体ドラム 1 に加圧接触することで従動回転する。

40

ここで、帯電ローラ 2 の芯金には、帯電工程として、感光ドラム 1 に対して所定の直流電圧が印加されており、これにより感光ドラム 1 の表面には、一様な暗部電位（ V_d ）が形成される。前述のスキヤナユニット 3 からのレーザー光によって画像データに対応して発光されるレーザー光のスポットパターンは、感光ドラム 1 を露光し、露光された部位は、キャリア発生層からのキャリアにより表面の電荷が消失し、電位が低下する。この結果、露光部位は所定の明部電位（ V_l ）、未露光部位は所定の暗部電位（ V_d ）の静電潜像が、感光ドラム 1 上に形成される。

【 0 0 8 8 】

一方、現像ユニット 4 は、トナー 8 0 を担持するためのトナー担持体としての現像ロー

50

ラ 17 と、現像ローラ 17 にトナーを供給する供給部材としてのトナー供給ローラ 20 が配置された現像室、を有している。さらに、現像ユニット 4 は、トナー収容室 18 を備えている。

また、トナー供給ローラ 20 は、現像ローラ 17 との間に当接部 N を形成し、回転している。なお、図 2 においてトナー供給ローラ 20 と現像ローラ 17 とは、各々の表面が当接部 N の上端から下端に移動する方向に回転しているが（図中では、矢印 E 方向、矢印 D 方向）、本開示においてはトナー供給ローラ 20 の回転方向はどちらでもよい。

【0089】

トナー収容室 18 内には、攪拌搬送部材 22 が設けられている。攪拌搬送部材 22 は、トナー収容室 18 内に収容されたトナーを攪拌すると共に、トナー供給ローラ 20 の上部 10

に向けて図中矢印 G 方向にトナーを搬送するためのものでもある。

現像ブレード 21 は現像ローラ 17 の下方に配置され、現像ローラに対してカウンターで当接しており、トナー供給ローラ 20 によって供給されたトナーのコート量規制及び電荷付与を行っている。

現像ローラ 17 と感光体ドラム 1 とは、対向部において各々の表面が同方向に移動するようにそれぞれ回転する。

【0090】

なお、トナー 80 に対して注入帯電を行うには、例えば、現像ブレード 21 と現像ローラ 17 の間で、トナーが溶融しない程度に加温されることで、効果が発現し、注入帯電性が発現する。その際、現像ブレード 21 と現像ローラ 17 の間でコート量を規制する規制 20

プロセスを行うと同時に、現像ブレード 21（トナー規制部材）と現像ローラ 17（トナー担持体）との間にバイアスを印加する印加部材を用いて、バイアスを印加するとよい。これにより、現像ローラ上に担持されたトナーに対して現像ブレードから電荷を注入し、トナーの帯電量を精密に制御することができる。また、規制プロセス後はトナーが温度低下することでトナーの誘電正接 $\tan \delta$ を低下させることができる。これにより、トナーが現像時、転写時において、優れた電荷保持性を発揮する。

【0091】

以下に、各物性値の測定方法を記載する。

< 重量平均粒径（D4）及び個数平均粒径（D1）の測定方法 >

トナー、トナー粒子、又はトナー母粒子（以下、トナーなど、ともいう）の重量平均粒径（D4）、個数平均粒径（D1）は、以下のようにして算出する。 30

測定装置としては、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター（株）製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター（株）製）を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が 1.0 % となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター（株）製）が使用できる。 40

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法（SOMME）を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を 50,000 粒子に設定し、測定回数を 1 回、Kd 値は「標準粒子 10.0 μm 」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて得られた値を設定する。

「閾値 / ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを 1,600 μA に、ゲインを 2 に、電解水溶液を ISOTON II に設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを 256 粒径ピンに、粒径範囲を 2 μm から 60 μm までに設定する。

具体的な測定法は以下のとおりである。 50

(1) Multisizer 3専用のガラス製250mL丸底ビーカーに前記電解水溶液200.0mLを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100mL平底ビーカーに前記電解水溶液30.0mLを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10%水溶液、和光純薬工業(株)製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3mL加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス(株)製)を準備する。超音波分散器の水槽内に3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを2.0mL添加する。

10

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー粒子10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

20

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナー粒子を分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50,000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)を算出する。なお、前記専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、前記専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0092】

<トナーの誘電正接tan >

30

液体/粉体用電極セルを用いたインピーダンス測定によって、トナーの誘電正接tanを測定する。

測定装置は、エスペック社製の恒温槽SH-241、東陽テクニカ社製の液体/粉体用電極セルSR-CIR-C、高電圧インピーダンス測定システムを使用する。

トナー用測定用治具は、液体/粉体用電極セルSR-CIR-Cを用いる。液体/粉体用電極セルSR-CIR-Cは、凸型円柱の上部電極(12mm)と凹型円柱の下部電極(内径14.5mm)から成り、ねじ込み式により、加圧制御を行うセルである。約2pFの空セル静電容量を有し、温度0~100、DC~3MHzの測定可能な構成とする。

一定圧力キットの加圧管理に用いるトルクドライバーとしては、トルクドライバーRTD60CN(東日製作所社製)と6.35mm角形ビットを用い、締め付けトルクを60cN・mに管理可能な構成とする。

40

液体/粉体用電極セルに粉体を封入する場合、上部電極と下部電極との間隙(約1.25~1.6mm)に、加圧される粉体サンプルと加圧制御不能な粉体サンプルが混在するため、誘電緩和特性の異なる2つの素過程が共存することになる。そのため、誘電正接tanの周波数依存性が極大値を持つことが予想され、tanの極大値に於ける周波数のコンダクタンス(導電性)Gが加圧されたトナーの体積抵抗成分を示すと考えられる。

【0093】

電氣的AC特性の測定は、東陽テクニカ社製の高電圧インピーダンスシステムを用いて、インピーダンス測定を実施する。

50

高電圧インピーダンス測定システムは、ソーラトロン社製のインピーダンス・アナライザ 1260 と誘電体インターフェース 1296 から成る誘電体インピーダンス測定システム 126096W に加え、DC アンプとして Trek 社製高電圧アンプ 2220、AC アンプとして東陽テクニカ社製高速アンプ HVA800、AC/DC 信号の高電圧制御を行う東陽テクニカ社製高電圧 AC/DC インターフェース 6792、高電圧信号のモニターと容量補正を行うための東陽テクニカ社製リファレンス・ボックス 6796 から構成され、制御用ソフトウェアは、ソーラトロン社製 S M a R T V e r . 3 . 3 1 を用いて、インピーダンス測定を実施する。

また、商用電源のノイズ抑制手段として、電研精機研究所 社製のノイズカットトランス N C T - I 3 1 . 4 k V A を使用する。

トナーの測定条件は、外部容量を用いた補正処理を行う External Mode とし、AC レベル 7 V r m s、DC バイアス 0 V、掃引周波数 100 k H z ~ 0 . 0 2 1 5 H z (1 2 p o i n t s / d e c a d e) とする。

さらに、測定時間の短縮を鑑み、掃引周波数ごとに下記の設定を追加する。

掃引周波数 100 k H z ~ 10 k H z 測定遅延サイクル 1000 測定積分時間 768 サイクル

掃引周波数 10 k H z ~ 1 k H z 測定遅延サイクル 500 測定積分時間 512 サイクル

掃引周波数 1 k H z ~ 100 H z 測定遅延サイクル 20 測定積分時間 384 サイクル

掃引周波数 100 H z ~ 10 H z 測定遅延サイクル 10 測定積分時間 64 サイクル

掃引周波数 10 H z ~ 1 H z 測定遅延サイクル 1 測定積分時間 16 サイクル

掃引周波数 1 H z ~ 0 . 1 H z 測定遅延サイクル 1 測定積分時間 8 サイクル

掃引周波数 0 . 1 H z ~ 0 . 0 2 1 5 k H z 測定遅延サイクル 1 測定積分時間 4 サイクル

【 0 0 9 4 】

以上の測定条件より、電氣的 AC 特性であるインピーダンス特性の測定を実施する。

サンプルのインピーダンス特性から、RC 並列回路パラメータ・モデルを想定したアドミッタンス特性より、静電容量 C、コンダクタンス(導電性) G などの電氣的 AC 特性の温度依存性が得られる。

具体的なサンプルの作製及び測定手順は、次の通りである。

(1) 液体/粉体用電極セル S R - C 1 R - C の凹型下部電極にトナー(粉体) 0 . 1 5 g を入れる。

(2) 下部電極を大理石などの平板上にて、円や 8 の字を描くように滑らせ、トナー(粉体)の平滑処理を行う。

(3) 手作業にて、上部電極(ねじ込み式)を締め付ける。トルクドライバーを用いて、1000 k P a の圧力まで加圧する。

(4) 温度 30、湿度 50% R H に制御された恒温槽に、サンプル(液体/粉体用電極セル S R - C 1 R - C) 入れる。

(5) 20 分経過後、インピーダンスを測定する。ここで得られるインピーダンスから、周波数 10 k H z で測定した誘電正接の値を $\tan \delta_{30(1)}$ とする。

(6) 恒温槽を温度 50、湿度 50% R H に昇温させ(昇温スピードは、5 当たり 1 分)、20 分経過後にインピーダンスを測定する。ここで得られるインピーダンスから、周波数 10 k H z で測定した誘電正接の値を $\tan \delta_{50(1)}$ とする。なお、インピーダンスの測定は、60 分から 80 分でかけて行う。

(7) 恒温槽を 30 に降温させ(降温スピードは、5 当たり 1 分)、20 分経過後にインピーダンスを測定する。ここで得られるインピーダンスから、周波数 10 k H z で測定した誘電正接の値を $\tan \delta_{30(2)}$ とする。なお、インピーダンスの測定は、60 分から 80 分でかけて行う。

なお、トナーの比誘電率は、温度 50、相対湿度 50% R H の環境下でのインピーダンス測定後、温度 30、相対湿度 50% R H の環境下での上記の測定条件によるインピーダンス測定により得られた、周波数 10 k H z でのトナーの比誘電率の値を用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

< S T E M - E D Sによるトナー表面の観察 >

走査型透過電子顕微鏡 (S T E M) を用いて、トナー最表面を含む切片を以下の方法により観察する。

まず、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを充分分散させた後、40 の雰囲気下で2日間硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド刃を備えたマイクロトーム (E M U C 7 : L e i c a社製) を用い、トナー最表面を含む厚さ50nmの薄片状のサンプルを切り出す。(図3)

このサンプルを、S T E M (J E M 2 8 0 0型 : 日本電子社製) を用いて加速電圧200V、電子線プローブサイズ1mmの条件で10万倍の倍率に拡大し、トナーの最表面を観察する。

10

続いて、得られたトナーの最表面の構成元素を、エネルギー分散型X線分光法 (E D S) を利用して解析し、E D Sマッピング像 (2 5 6 × 2 5 6ピクセル (2 . 2 nm / ピクセル)、積算回数200回) を作製する。

作製したE D Sマッピング像において、トナーの表面に金属元素に由来するシグナルが観察され、S T E M像において、同位置に粒子が観察される場合、該粒子を金属化合物微粒子Aとする。任意に選択した30粒子の金属化合物微粒子Aについてその長径を測定し、その算術平均値を金属化合物微粒子Aの個数平均粒径D Aとする。

【 0 0 9 6 】

また、S T E M像において、トナー粒子の表面に粒子径が50nm以上500nm以下の粒子が存在する場合、該粒子を微粒子B 1とする。任意に選択した30粒子の微粒子B 1について、その長径を測定し、その算術平均値を微粒子B 1の個数平均粒径D Bとする。さらに、S T E M像においてすべての微粒子B 1の面積を計測し、その合計値をS B_{a11}とする。また、同条件にてトナー粒子全体の表面積Sを計測する。上記表面積SとS B_{a11}から、下記式により微粒子B 1による被覆率を算出する。

20

$$\text{被覆率}(\%) = (S B_{a11} / S) \times 100$$

上記測定を20粒子のトナーについて行い、20粒子分の被覆率の算術平均値を本発明の微粒子B 1による被覆率とする。

【 0 0 9 7 】

また、作成したE D Sマッピング像において、微粒子B 1と同位置にケイ素に由来するシグナルが観察され、後述の<ケイ素化合物の確認方法>によって上記シグナルがシリカに由来すると確認される場合、上記シグナルをシリカ微粒子の像とする。同様に、作成したE D Sマッピング像において、微粒子B 1と同位置にケイ素に由来するシグナルが観察され、後述の<ケイ素化合物の確認方法>によって上記シグナルが有機ケイ素重合体に由来すると確認される場合、上記シグナルを有機ケイ素重合体微粒子の像とする。

30

【 0 0 9 8 】

< S T E M - E D Sによる凸高さHの個数平均値、及び、凸部による被覆率の算出方法 >

走査型透過電子顕微鏡 (S T E M) を用いて、トナーの断面を以下の方法により観察する。

まず、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを充分分散させた後、40 の雰囲気下で2日間硬化させる。

40

得られた硬化物からダイヤモンド刃を備えたマイクロトーム (E M U C 7 : L e i c a社製) を用い、厚さ50nmの薄片状のサンプルを切り出す。

このサンプルを、S T E M (J E M 2 8 0 0型 : 日本電子社製) を用いて加速電圧200V、電子線プローブサイズ1mmの条件で10万倍の倍率に拡大し、トナーの断面を観察する。この際、後述するトナーの個数平均粒径 (D 1) の測定法に従い、同トナーを測定した際の個数平均粒径 (D 1) の0.9倍~1.1倍の最大径を有するトナーの断面を選択する。

得られたS T E M画像について、画像処理ソフト (イメージJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>) より入手可能) を用いて画像解析を行い、凸部を計

50

測する。該計測はSTEM画像中から任意に選択した30個の凸部について行う。

まず、ライン描画ツール(StraghtタブのSegmented lineを選択)にてトナー母粒子の周に沿った線を描く。凸部がトナー母粒子に埋没しているような部分は、その埋没はないものとして滑らかに線をつなぐ。

その線を基準に水平画像へ変換(EditタブのSelectionを選択し、propertiesにてline widthを500ピクセルに変更後、EditタブのSelectionを選択しStraghtenerを行う)を行う。

【0099】

該水平画像中、凸部の一つについて、下記計測を実施する。

該凸部と該トナー母粒子とが連続した界面を形成している部分における該周に沿った線の長さを凸幅wとする。 10

該凸幅wの法線方向において該凸部の最大長を凸径Dとし、該凸径Dを形成する線分における該凸部の頂点から該周に沿った線までの長さを凸高さHとする。

該計測を、任意に選択した30個の凸部について実施し、各計測値の算術平均値を、凸高さHの個数平均値とする。

また、同条件にてトナー母粒子の周囲長Lを計測する。同時に、該トナー母粒子上に観察されるすべての凸部の凸幅wの合計値 W_{all} を算出する。上記周囲長Lと W_{all} から、下記式により凸部による被覆率を算出する。

$$\text{被覆率}(\%) = (W_{all} / L) \times 100$$

上記測定を20粒子のトナーについて行い、20粒子分の被覆率の算術平均値を本発明の凸部B2のトナー母粒子に対する被覆率とする。 20

【0100】

なお、STEM像において、凸部は、好ましくは半円状で存在している。半円状とは、曲面を有する半円状に近い形状のものであればよく、略半円状も含まれる。半円状には、例えば、半真円状や、半楕円状も含まれる。半円状は、円の中心を通る直線で切断されたもの、すなわち円を半分にした形状のものを含む。また半円状は、円の中心を通らない直線で切断されたもの、すなわち円の半分よりも大きい形状のものも、円の半分よりも小さい形状のものも含む。

【0101】

続いて、得られたトナーの断面の構成元素を、エネルギー分散型X線分光法(EDS)を利用して解析し、EDSマッピング像(256×256ピクセル(2.2nm/ピクセル)、積算回数200回)を作製する。 30

作製したEDSマッピング像において、トナー母粒子の表面にケイ素元素に由来するシグナルが観察され、後述の<ケイ素化合物の確認方法>によって上記シグナルが有機ケイ素重合体に由来すると確認される場合、上記シグナルを有機ケイ素重合体の像とする。

【0102】

<ケイ素化合物の確認方法>

有機ケイ素重合体は、Si、及びOの元素含有量(atomic%)の比(Si/O比)を標品と比較することで確認する。

有機ケイ素重合体、及びシリカ微粒子それぞれの標品に対して、<STEM-EDSによる凸高さHの個数平均値、及び、凸部による被覆率の算出方法>に記載の条件でEDS分析を行い、Si、及びOそれぞれの元素含有量(atomic%)を得る。 40

有機ケイ素重合体のSi/O比をAとし、シリカ微粒子のSi/O比をBとする。AがBに対して、有意に大きくなる測定条件を選択する。

具体的には、標品に対して、同条件で10回の測定を行い、A及びB、それぞれの相加平均値を得る。得られた平均値が $A/B > 1.1$ となる測定条件を選択する。

EDS像においてケイ素が検出される部分のSi/O比が $[(A+B)/2]$ よりもA側にある場合に当該部分を有機ケイ素重合体と判断する。対して、Si/O比が $[(A+B)/2]$ よりもB側にある場合には、当該部分をシリカと判断する。

有機ケイ素重合体粒子の標品として、トスパール120A(モメンティブ・パフォーマ 50

ンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社)を、シリカ微粒子の標品として、HDK V 15 (旭化成)を用いる。

【0103】

< X線光電子分光法を用いた金属元素の存在割合の算出方法 >

金属元素の存在割合は、トナーを以下の条件で測定し、算出する。

・測定装置：X線光電子分光装置：Quantum 2000 (アルバックファイ株式会社製)

・X線源：モノクロAl K

・Xray Setting：100 μm (25W (15KV))

・光電子取りだし角：45度

・中和条件：中和銃とイオン銃の併用

・分析領域：300 × 200 μm

・Pass Energy：58.70 eV

・ステップサイズ：0.1.25 eV

・解析ソフト：Maltipak (PHI社)

続いて、以下に金属元素としてTiを用いた場合を例に挙げて、金属元素の定量値を解析によって求める方法について説明する。まず炭素1s軌道のC-C結合に由来するピークを285 eVに補正する。その後、452 ~ 468 eVにピークトップが検出されるTi 2p軌道に由来するピーク面積から、アルバック-ファイ社提供の相対感度因子を用いることで、構成元素の総量に対するTi元素に由来するTi量を算出し、その値をトナー表面におけるTi元素の存在割合(atomic%)とする。

【0104】

< ガラス転移温度(Tg)の測定方法 >

結着樹脂及びトナーなどのガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量分析装置(以下「DSC」とも表記する。)を用いて測定する。

DSCによるガラス転移温度の測定はJIS K 7121 (国際規格はASTM D 3418 - 82)に準拠して行う。

本測定では、「Q1000」(TA Instruments社製)を用い、装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

測定は、測定試料10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用いる。

第1の昇温過程では測定試料を20 から200 まで10 /分で昇温しながら測定を行う。その後、200 で10分間保持した後に200 から20 まで10 /分で冷却する冷却過程を行う。

さらに、20 で10分間保持した後に、第2の昇温過程では再び20 から200 まで10 /分で昇温を行う。

ガラス転移温度は中間点ガラス転移温度である。前述の測定条件によって得られる第2の昇温過程におけるDSC曲線において、ガラス転移温度の階段状変化の低温側及び高温側の各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度をガラス転移温度(Tg)とする。

なお、水系媒体中などでトナー粒子を作製している場合などは一部をサンプリングしてトナー粒子以外を洗浄後に乾燥してからDSCの測定を行う。

【0105】

< トナーの動的粘弾性測定 >

測定装置としては、回転平板型レオメーター「ARES」(TA INSTRUMENTS社製)を用いる。

測定試料としては、25 の環境下で、錠剤成型器を用いて、トナーを直径7.9mm、厚さ2.0 ± 0.3mmの円板状に加圧成型した試料を用いる。

該試料を平行プレートに装着し、室温(25)から粘弾性の測定開始温度(50

10

20

30

40

50

)まで昇温し、下記の条件で測定を開始する。

測定条件としては、

- (1) 初期のノーマルフォースが0になるようにサンプルをセットする。
- (2) 直径7.9mmの平行プレートを用いる。
- (3) 周波数(Frequency)は1.0Hzとする。
- (4) 印加歪初期値(Strain)を0.1%に設定する。
- (5) 50 ~ 160 の間を、昇温速度(Ramp Rate)2.0 /min、サンプリング周波数1回/ で測定を行う。

なお、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。

自動歪み調整モード(Auto Strain)で測定を行う。

- (6) 最大歪(Max Applied Strain)を20.0%に設定する。
- (7) 最大トルク(Max Allowed Torque)200.0g・cmとし、最低トルク(Min Allowed Torque)0.2g・cmと設定する。
- (8) 歪み調整(Strain Adjustment)を20.0% of Current Strain と設定する。測定においては、自動テンション調整モード(Auto Tension)を採用する。
- (9) 自動テンションディレクション(Auto Tension Direction)をコンプレッション(Compression)と設定する。
- (10) 初期スタティックフォース(Initial Static Force)を10.0g、自動テンションセンシティブリティ(Auto Tension Sensitivity)を40.0gと設定する。
- (11) 自動テンション(Auto Tension)の作動条件は、サンプルモデュラス(Sample Modulus)が 1.0×10^3 (Pa)以上である。

本測定により、貯蔵弾性率 G' が 1.0×10^6 Paとなる温度を読み取り、その値を T_a ()とする。

【0106】

<多価酸金属塩の検出方法>

飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて、トナー粒子表面の多価酸金属塩を以下の方法により検出する。

トナーサンプルをTOF-SIMS(TRIFTIV:アルバック・ファイ社製)を用いて以下の条件で分析する。

- ・一次イオン種: 金イオン (Au^+)
- ・一次イオン電流値: 2 pA
- ・分析面積: $300 \times 300 \mu m^2$
- ・画素数: 256×256 pixel
- ・分析時間: 3 min
- ・繰り返し周波数: 8.2 kHz
- ・帯電中和: ON
- ・二次イオン極性: Positive
- ・二次イオン質量範囲: m/z 0.5 ~ 1850
- ・試料基板: インジウム

上記条件で分析を行い、金属イオンと多価酸イオンとを含む二次イオン(例えばリン酸チタンの場合は $TiPO_3$ (m/z 127)、 TiP_2O_5 (m/z 207)など)に由来するピークが検出される場合、トナー粒子表面に多価酸金属塩が存在している。

【0107】

<平均円形度の測定方法>

トナー及びトナー粒子の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPFA-3000」(シスメックス社製)によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

具体的な測定方法は、以下の通りである。

まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水20mLを入れ

る。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2mL加える。

さらに測定試料を0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。

超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォクリア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2mL添加する。

測定には、対物レンズとして「UPlanApro」（倍率10倍、開口数0.40）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用する。

前記手順に従い調整した分散液をフロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。

そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm未満に限定し、トナー又はトナー粒子の平均円形度を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施する。

【0108】

<体積抵抗率の測定>

試料の体積抵抗率は、以下のようにして測定する。

装置としては6430型サブフェムトアンペア・リモートソースメーター（ケースレーインツルメンツ社製）を用いる。装置のFORCE端子にSH2-Z4端子測定可能サンプルホルダ（Bio-Logix社製）を接続し、電極部に試料を0.20g乗せてトルクレンチを用いて123.7kgfの荷重をかけた状態で、電極間の距離を測定する。

試料に20Vの電圧を1分間印加した時の抵抗値を測定し、下記式を用いて体積抵抗率を算出する。

$$\text{体積抵抗率} (\cdot m) = R \times S / L$$

（R：抵抗値（ Ω ）、L：電極間距離（m）、S：電極面積（ m^2 ））

トナーから金属化合物微粒子Aや微粒子B1を単離する方法は、トナーをクロロホルムなどの溶媒に分散させ、その後に遠心分離等で比重の差で該微粒子を単離することができる。なお、金属化合物微粒子Aや微粒子B1を単独で入手できる場合は、該微粒子を単独で測定することもできる。

【0109】

<NMRによる有機ケイ素重合体の構造の同定方法>

有機ケイ素重合体における、式（I）で表される構造の確認には以下の方法を用いる。

式（I）のRで表される炭化水素基は、 ^{13}C -NMRにより確認する。

（ ^{13}C -NMR（固体）の測定条件）

装置：JEOL RESONANCE製 JNM-ECX500II

試料管：3.2mm

試料：NMR測定用の試料のテトラヒドロフラン不溶分 150mg

測定温度：室温

パルスモード：CP/MAS

測定核周波数：123.25MHz（ ^{13}C ）

基準物質：アダマンタン（外部標準：29.5ppm）

試料回転数：20kHz

コンタクト時間：2ms

遅延時間：2s

10

20

30

40

50

積算回数：1024回

当該方法にて、ケイ素原子に結合しているメチル基 ($\text{Si}-\text{CH}_3$)、エチル基 ($\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$)、プロピル基 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$)、ブチル基 ($\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$)、ペンチル基 ($\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_{11}$)、ヘキシル基 ($\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{13}$) 又はフェニル基 ($\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$) などに起因するシグナルの有無により、式(1)のRで表される炭化水素基を確認する。

【0110】

また、有機ケイ素重合体中の $\text{R}-\text{SiO}_{3/2}$ で表される構造 (T3 単位構造) の有無又は割合は、固体 $^{29}\text{Si}-\text{NMR}$ で測定・算出する。

固体 $^{29}\text{Si}-\text{NMR}$ では、有機ケイ素重合体の構成化合物の Si に結合する官能基の構造によって、異なるシフト領域にピークが検出される。

各ピーク位置は標準サンプルを用いて特定することで Si に結合する構造を特定することができる。また、得られたピーク面積から各構成化合物の存在量比を算出することができる。全ピーク面積に対して T3 単位構造のピーク面積の割合を計算によって求めることができる。

【0111】

固体 $^{29}\text{Si}-\text{NMR}$ の測定条件は、具体的には下記の通りである。

装置：JNM-ECX5002 (JEOL RESONANCE)

温度：室温

測定法：DDMAS法 ^{29}Si 45°

試料管：ジルコニア 3.2 mm

試料：試験管に粉末状態で充填

試料回転数：10 kHz

relaxation delay : 180 s

Scan : 2000

該測定後に、サンプル又は有機ケイ素重合体の、置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分をカーブフィティングにて下記 X1 構造、X2 構造、X3 構造、及び X4 構造にピーク分離して、それぞれピーク面積を算出する。

なお、下記 X3 構造が T3 単位構造である。

X1 構造： $(\text{R}_i)(\text{R}_j)(\text{R}_k)\text{SiO}_{1/2}$ (A1)

X2 構造： $(\text{R}_g)(\text{R}_h)\text{Si}(\text{O}_{1/2})_2$ (A2)

X3 構造： $\text{R}_m\text{Si}(\text{O}_{1/2})_3$ (A3)

X4 構造： $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ (A4)

【0112】

10

20

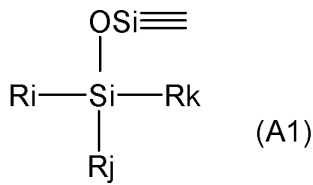
30

40

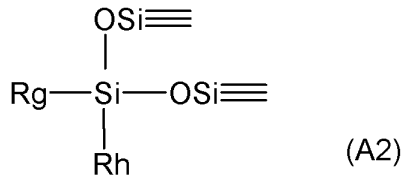
50

【化 2】

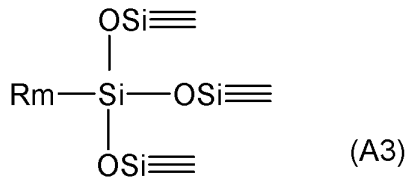
X1構造：



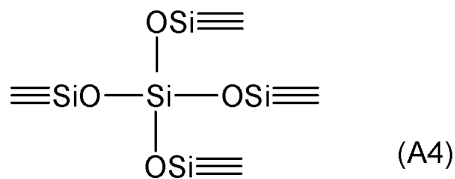
X2構造：



X3構造：



X4構造：



【0113】

該式(A1)、(A2)及び(A3)中のRi、Rj、Rk、Rg、Rh、Rmはケイ素に結合している、炭素数1~6の炭化水素基などの有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基又はアルコキシ基を示す。

なお、構造をさらに詳細に確認する必要がある場合、上記 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRの測定結果と共に ^1H -NMRの測定結果によって同定してもよい。

【実施例】

【0114】

本発明を以下に示す製造例及び実施例により具体的に説明する。しかし、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、製造例及び実施例中の「部」及び「%」は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0115】

<有機ケイ素化合物液の製造例>

・イオン交換水

70.0部

・メチルトリエトキシシラン

30.0部

上記材料を200mLのビーカーに秤量し、10%塩酸でpHを3.5に調整した。その後、ウォーターバスで60 に加熱しながら1.0時間攪拌し、有機ケイ素化合物液を

10

20

30

40

50

作製した。

【 0 1 1 6 】

< 多価酸金属塩微粒子の製造例 >

・イオン交換水

1 0 0 . 0 部

・リン酸ナトリウム (1 2 水和物)

8 . 5 部

以上を混合したのち、室温で、T . K . ホモミクサー (特殊機化工業株式会社製) を用いて、1 0 , 0 0 0 r p m にて攪拌しながら、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩 (Z C - 3 0 0 、マツモトファインケミカル株式会社) 6 0 . 0 部 (ジルコニウムラクテートアンモニウム塩として 7 . 2 部相当) を添加した。1 モル / L の塩酸を加え pH を 7 . 0 に調整した。温度を 7 5 に調整し、攪拌を維持しながら 1 時間反応を行った。

10

その後、遠心分離で固形分を取り出した。続いて、イオン交換水に再度分散、遠心分離で固形分を取り出すという工程を 3 回繰り返す、ナトリウムなどのイオンを除去した。再度、イオン交換水に分散させ、スプレードライで乾燥し、個数平均粒径が 2 2 n m のリン酸ジルコニウム化合物微粒子を得た。得られたリン酸ジルコニウム化合物微粒子を表 1 記載の金属化合物微粒子 A - 4 として用いた。

【 0 1 1 7 】

< 有機ケイ素重合体微粒子の製造例 >

(第一工程)

温度計、攪拌機を備えた反応容器に、水 : 3 6 0 部を入れ、濃度 5 . 0 質量 % の塩酸 : 1 5 部を添加して均一溶液とした。これを温度 2 5 で攪拌しながらメチルトリメトキシシラン 1 3 6 . 0 部を添加し、5 時間攪拌した後、濾過してシラノール化合物又はその部分縮合物を含む透明な反応液を得た。

20

(第二工程)

温度計、攪拌機、滴下装置を備えた反応容器に、水 : 4 4 0 部を入れ、濃度 1 0 . 0 質量 % のアンモニア水 : 1 7 部を添加して均一溶液とした。これを温度 3 5 で攪拌しながら、第一工程で得られた反応液 1 0 0 部を 0 . 5 0 時間かけて滴下し、6 時間攪拌し懸濁液を得た。得られた懸濁液を遠心分離器にかけて微粒子を沈降させ取り出し、温度 2 0 0 の乾燥機で 2 4 時間乾燥させて個数平均粒径が 1 0 0 n m の有機ケイ素重合体微粒子を得た。得られた有機ケイ素重合体微粒子を表 1 記載の微粒子 B 1 - 2 として用いた。

【 0 1 1 8 】

< 金属化合物微粒子 A 及び微粒子 B 1 >

金属化合物微粒子 A 及び微粒子 B 1 として以下の表 1 に記載の各微粒子を用いた。

【 0 1 1 9 】

30

40

50

【表 1】

表 1

	構造	表面処理	個数平均粒径 (nm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot m$)
金属化合物 微粒子A-1	酸化チタン (ルチル型)	i-ブチル トリエトキシシラン処理	33	1.8×10^8
金属化合物 微粒子A-2	酸化チタン (アナターゼ型)	i-ブチル トリエトキシシラン処理	6	1.6×10^7
金属化合物 微粒子A-3	酸化アルミニウム	i-ブチル トリエトキシシラン処理	15	2.4×10^7
金属化合物 微粒子A-4	多価酸金属塩微粒子 (リン酸ジルコニウム)	なし	22	1.2×10^5
微粒子 B-1	二酸化ケイ素 (ゾルゲル法によって製造)	オクチル トリエトキシシラン処理	100	1.0×10^{13}
微粒子 B-2	有機ケイ素重合体微粒子	なし	100	5.1×10^{13}
疎水シリカ 微粒子	二酸化ケイ素 (気相法によって製造)	ヘキサメチル ジシラザン処理	12	1.0×10^{15}

10

20

【 0 1 2 0 】

< トナー母粒子分散液 1 の製造例 >

イオン交換水 3 9 0 . 0 部を入れた反応容器に、リン酸ナトリウム (1 2 水和物) 1 1 . 2 部を投入し、窒素パージしながら 6 5 で 1 . 0 時間保温した。T . K . ホモミクサー (特殊機化工業株式会社製) を用いて、1 2 0 0 0 r p m にて攪拌した。攪拌を維持しながら、イオン交換水 1 0 . 0 部に 7 . 4 部の塩化カルシウム (2 水和物) を溶解した塩化カルシウム水溶液を反応容器に一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。さらに、反応容器内の水系媒体に 1 . 0 モル / L の塩酸を投入し、p H を 6 . 0 に調整し、水系媒体 1 を調製した。

【 0 1 2 1 】

(重合性単量体組成物の調製)

- ・スチレン 6 0 . 0 部
- ・ C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 6 . 5 部

上記材料をアトライタ (日本コークス工業株式会社製) に投入し、さらに直径 1 . 7 m m のジルコニア粒子を用いて、2 2 0 r p m で 5 . 0 時間分散させた後にジルコニア粒子を取り除き、顔料が分散された着色剤分散液を調製した。

次いで、該着色剤分散液に下記材料を加えた。

- ・スチレン 1 5 . 0 部
- ・アクリル酸 n - ブチル 2 5 . 0 部
- ・ヘキサンジオールジアクリレート 0 . 5 部
- ・ポリエステル樹脂 5 . 0 部

(テレフタル酸と、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 モル付加物との縮重合物、重量平均分子量 M w が 1 0 0 0 0 、酸価が 8 . 2 m g K O H / g)

- ・離型剤 : H N P 9 (融点 : 7 6 、日本精蠟社製) 5 . 0 部
- ・可塑剤 : エチレングリコールジステアレート 1 5 . 0 部

上記材料を 6 5 に保温し、T . K . ホモミクサーを用いて、5 0 0 r p m にて均一に溶解、分散し、重合性単量体組成物を調製した。

【 0 1 2 2 】

(造粒工程)

水系媒体 1 の温度を 7 0 、攪拌装置の回転数を 1 2 5 0 0 r p m に保ちながら、水系

30

40

50

媒体 1 中に重合性単量体組成物を投入し、重合開始剤である t - ブチルパーオキシピバレート 8 . 0 部を添加した。そのまま攪拌装置にて 1 2 5 0 0 r p m を維持しつつ 1 0 分間造粒した。

【 0 1 2 3 】

(重合工程)

高速攪拌装置からプロペラ攪拌羽根を備えた攪拌機に変更し、2 0 0 r p m で攪拌しながら 7 0 を保持して 5 . 0 時間重合を行い、さらに 8 5 に昇温して 2 . 0 時間加熱することで重合反応を行った。さらに、9 8 に昇温して 3 . 0 時間加熱することで残留モノマーを除去した。その後、5 5 まで降温し、攪拌を維持しながら 5 5 を 5 . 0 時間保持した。続いて 2 5 まで降温した。イオン交換水を加えて分散液中のトナー母粒子濃度が 3 0 . 0 % になるように調整し、トナー母粒子 1 が分散したトナー母粒子分散液 1 を得た。

10

【 0 1 2 4 】

< リン酸塩含有水系媒体の製造例 >

上記水系媒体 1 をリン酸塩含有水系媒体とした。

【 0 1 2 5 】

< トナー粒子 1 の製造例 >

トナー母粒子分散液 1 の製造例と同様にしてトナー母粒子の分散液を調整した。得られた分散液の pH を 1 m o l / L の塩酸で 1 . 5 に調整して 1 . 0 時間攪拌後、イオン交換水で洗浄しながら、ろ過、乾燥した。得られた粉体を風力式分級機で分級して、トナー粒子 1 を得た。

20

トナー粒子 1 の個数平均粒径 (D 1) は 6 . 2 μ m 、重量平均粒径 (D 4) は 6 . 7 μ m 、平均円形度は 0 . 9 8 5 、体積抵抗率は、 $3 . 5 \times 1 0 ^ { 1 3 } (\cdot m)$ であった。

【 0 1 2 6 】

< トナー粒子 2 の製造例 >

下記材料を秤量し、混合及び溶解させた。

- | | | |
|-------------------|-----------|----|
| ・ スチレン | 7 0 . 0 部 | |
| ・ アクリル酸 n - ブチル | 2 5 . 1 部 | |
| ・ アクリル酸 | 1 . 3 部 | |
| ・ ヘキサンジオールジアクリレート | 0 . 4 部 | 30 |
| ・ n - ラウリルメルカプタン | 3 . 2 部 | |

この溶液にネオゲン R K (第一工業製薬株式会社製) の 1 0 % 水溶液を添加して、分散させた。さらに 1 0 分間ゆっくりと攪拌しながら、過硫酸カリウム 0 . 1 5 部をイオン交換水 1 0 . 0 部に溶解させた水溶液を添加した。

窒素置換をした後、温度 7 0 で 6 . 0 時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が 1 2 . 5 % 、個数平均粒径が 0 . 2 μ m の樹脂粒子分散液を得た。

【 0 1 2 7 】

以下の材料を秤量し混合した。

- | | | | |
|--|--------------------------------|-------------|----|
| ・ 離型剤 | : H N P 9 (融点 : 7 6 、日本精蠟社製) | 1 5 . 0 部 | 40 |
| ・ 可塑剤 | : エチレングリコールジステアレート | 4 5 . 0 部 | |
| ・ イオン性界面活性剤ネオゲン R K (第一工業製薬 (株) 製) | | 2 . 0 部 | |
| ・ イオン交換水 | | 2 4 0 . 0 部 | |

以上を 1 0 0 に加熱して、I K A 製ウルトララックス T 5 0 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで 1 1 5 に加温して分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径 1 5 0 n m 、固形分量 2 0 % の離型剤粒子分散液を得た。

【 0 1 2 8 】

以下の材料を秤量し混合した。

- | | | |
|---|-----------|----|
| ・ C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 | 4 5 . 0 部 | |
| ・ ネオゲン R K | 5 . 0 部 | 50 |

・イオン交換水 190.0部

上記成分を混合し、ホモジナイザー（IKA製ウルトララックス）により10分間分散した後に、アルティマイザー（対抗衝突型湿式粉碎機：（株）スギノマシン製）を用い圧力250MPaで20分間分散処理を行い、着色剤粒子の体積平均粒径が120nmで、固形分量が20%の着色剤粒子分散液を得た。

【0129】

・樹脂粒子分散液 160.0部
 ・離型剤粒子分散液 33.4部
 ・着色剤粒子分散液 14.4部
 ・硫酸マグネシウム 0.3部

10

上記材料を、ホモジナイザー（IKA社製）を用いて分散させた後、攪拌させながら、65℃まで加温した。65℃で1.0時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、個数平均粒径が6.0μmである凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲンRK（第一工業製薬株式会社製）2.5部加えた後、80℃まで昇温して2.0時間攪拌した。その後、55℃まで降温し、攪拌を維持しながら55℃を5.0時間保持した。続いて25℃まで降温し、融合した着色樹脂粒子を得た。

ろ過し、ろ別した固体を2500.0部のイオン交換水で、1.0時間攪拌洗浄した。着色樹脂粒子を含む分散液をろ過してから乾燥させ、トナー母粒子2を得た。該トナー母粒子2をトナー粒子2とした。

トナー粒子2の個数平均粒径（D1）は6.2μm、重量平均粒径（D4）は6.7μm、平均円形度は、0.955、体積抵抗率は 2.9×10^{13} （ $\Omega \cdot m$ ）であった。

20

【0130】

<トナー粒子3の製造例>

・結着樹脂（スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体）： 100.0部
 [スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合（質量比）が70：30、ピーク分子量（Mp）が22000、重量平均分子量（Mw）が35000、Mw/Mnが2.4、Mnは数平均分子量を表す。]

・C.I.Pigment Blue 15： 6.5部
 ・非晶性ポリエステル樹脂（テレフタル酸とプロピレンオキサイド変性ビスフェノールAの縮合体、重量平均分子量（Mw）が7800、ガラス転移温度（Tg）が70℃、酸価が8.0mg KOH/g）： 5.0部

30

・離型剤：HNP9（融点：76℃、日本精蠟社製） 5.0部
 ・可塑剤：エチレングリコールジステアレート 15.0部

上記材料をFMミキサ（日本コークス工業株式会社製）で予備混合した後、二軸混練機（池貝鉄工社製PCM-30型）によって、溶融混練して混練物を得た。得られた混練物を冷却し、ハンマーミル（ホソカワミクロン社製）で粗粉碎した後、機械式粉碎機（ターボ工業社製T-250）で粉碎して微粉碎粉末を得た。得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を利用した多分割分級機（日鉄鉱業社製：EJ-L-3型）を用いて分級し、トナー母粒子3を得た。該トナー母粒子3をトナー粒子3とした。

トナー粒子3の個数平均粒径（D1）は6.2μm、重量平均粒径（D4）は6.7μm、平均円形度は、0.940、体積抵抗率は 1.3×10^{13} （ $\Omega \cdot m$ ）であった。

40

【0131】

<トナー粒子4～11の製造例>

トナー母粒子分散液1の製造例及びトナー粒子1の製造において、重合性単量体組成物の調製におけるスチレン、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸、離型剤：HNP9（融点：76℃、日本精蠟社製）、可塑剤の添加部数を表2に変更する以外は同様の方法で製造し、トナー粒子4～11を得た。

なお、表中、可塑剤1はエチレングリコールジステアレート、可塑剤2は、ベヘン酸ベヘニルを表す。

【0132】

50

【表 2】

表2

トナー 粒子 No.	重合性単量体組成物の調製						可塑剤		体積 抵抗率 ($\Omega \cdot m$)
	着色剤 分散液中 スチレン (部)	スチレン (部)	アクリル酸 n-ブチル (部)	アクリル酸 (部)	離型剤 (部)	種類	部数 (部)		
1	60.0	15.0	25.0	0.0	5.0	可塑剤1	15.0	3.5×10^{13}	
4	60.0	8.0	32.0	0.0	5.0	可塑剤1	15.0	3.4×10^{13}	
5	60.0	21.5	17.2	1.3	5.0	可塑剤1	15.0	4.0×10^{13}	
6	60.0	18.0	22.0	0.0	5.0	可塑剤1	20.0	2.5×10^{13}	
7	60.0	20.0	20.0	0.0	5.0	可塑剤1	12.0	4.2×10^{13}	
8	60.0	13.0	27.0	0.0	5.0	可塑剤1	20.0	2.4×10^{13}	
9	60.0	15.0	25.0	0.0	5.0	可塑剤1	30.0	2.2×10^{13}	
10	60.0	29.5	9.2	1.3	5.0	可塑剤2	7.0	3.5×10^{13}	
11	60.0	5.0	35.0	0.0	5.0	可塑剤1	30.0	2.0×10^{13}	

10

【0133】

<トナー1の製造例>

- ・トナー粒子1 100.0部
- ・微粒子B1-1 2.0部

20

上記材料をSUPERMIXER PICCOLO SMP-2(株式会社カワタ製)に投入して、ジャケットに45の温水を投入して槽内を45に加温しながら、3000rpmで5分間混合を行った。

- ・金属化合物微粒子A-1 6.0部
- ・疎水性シリカ微粒子 2.0部

続いて、上記材料をSUPERMIXER PICCOLO SMP-2(株式会社カワタ製)に投入して、ジャケットに20の冷水を投入して槽内を20に保ちながら、3000rpmで10分間混合を行った。その後、目開き150 μ mのメッシュで篩い、トナー1を得た。トナー1の物性値を表4及び表5に示す。

【0134】

30

<トナー2~15、19~22の製造例>

トナー1の製造例において、トナー粒子、金属化合物微粒子A、微粒子B1の種類及び添加量を表3の記載に変更する以外は同様にして、トナー2~15、19~22を得た。

なお、微粒子B1を有さない例においては、45に加温しながら混合する工程は行わなかった。トナー2~15、トナー19~22の物性値を表4及び表5に示す。

【0135】

40

50

【表 3】

表3

	トナー 粒子 No.	金属化合物 微粒子A		微粒子B1		疎水性 シリカ微粒子
		種類	添加 量	種類	添加 量	添加量
トナー1	1	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー2	2	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー3	3	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー4	4	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー5	5	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー6	6	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー7	7	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー8	8	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー9	9	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー10	4	A-1	4.0	B1-1	2.0	2.0
トナー11	5	A-1	8.0	B1-1	2.0	2.0
トナー12	1	A-2	2.0	B1-1	2.0	2.0
トナー13	1	A-4	4.0	B1-1	2.0	2.0
トナー14	1	A-3	4.0	B1-1	2.0	2.0
トナー15	1	A-1	6.0	B1-2	2.0	2.0
トナー16	12	外添なし				
トナー17	13	外添なし				
トナー18	14	A-4	4.0	なし	-	なし
トナー19	10	A-1	10.0	B1-1	2.0	2.0
トナー20	11	A-1	6.0	B1-1	2.0	2.0
トナー21	1	A-2	4.0	なし	-	2.0
トナー22	1	A-1	2.0	B1-1	2.0	2.0
トナー23	15	外添なし				
トナー24	1	本文中に記載				

10

20

30

【 0 1 3 6 】

< トナー 1 6 の製造例 >

(凸部 B 2 の形成工程)

反応容器内に下記サンプルを秤量し、プロペラ攪拌翼を用いて混合した。

- ・ トナー母粒子分散液 1 500.0部
- ・ 有機ケイ素化合物液 35.0部

次に、1mol/LのNaOH水溶液を用いて、得られた混合液のpHを6.0に調整し、混合液の温度を50にした後、プロペラ攪拌羽根を用いて混合しながら、1.0時間保持した(凸形成工程1)。その後、1mol/LのNaOH水溶液を用いて、混合液のpHを9.5に調整し、1.0時間保持した(凸形成工程2)。

40

【 0 1 3 7 】

(多価酸金属塩附着工程)

- ・ チタンラクテート44%水溶液(TC-310:マツモトファインケミカル社製) 3.2部(チタンラクテートとして1.4部相当)
- ・ 有機ケイ素化合物液 10.0部

続いて、上記サンプルを秤量し、反応容器内に混合した後、1mol/LのNaOH水溶液を用いて、得られた混合液のpHを9.5に調整し、4.0時間保持した。温度を25に下げたのち、1mol/Lの塩酸でpHを1.5に調整して1.0時間攪拌後、イオン交換水で洗浄しながら、ろ過することによりトナー粒子12を得た。

50

トナー粒子12をSTEM-EDS観察したところ、トナー母粒子表面に有機ケイ素重合体及び多価酸金属塩微粒子を含む凸部が観察され、該凸部の表面にはチタンが存在することが確認された。また、トナー粒子12を飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)で分析することでリン酸チタン化合物由来のイオンが検出された。

なお、該リン酸チタン化合物は、チタンラクテートと、トナー母粒子分散液1中のリン酸ナトリウム、又はリン酸カルシウム由来のリン酸イオンとの反応物である。

上記で得られたトナー粒子12をトナー16として用いた。トナー16の物性値を表4及び表5に示す。

また、上記製造例において、トナー母粒子分散液1に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、凸形成工程2までを行うことで、上記製造例の凸部B2に相当する有機ケイ素重合体を得た。該有機ケイ素重合体の体積抵抗率は 5.0×10^{12} ($\Omega \cdot m$)であった。該体積抵抗率を凸部B2の体積抵抗率とした。また、上記製造例において、トナー母粒子分散液1に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、有機ケイ素化合物液を加えない以外はトナー粒子12の製造例と同様にして、上記製造例の金属化合物微粒子Aに相当する金属化合物微粒子を得た。該金属化合物微粒子の体積抵抗率は 9.8×10^4 ($\Omega \cdot m$)であった。該体積抵抗率を金属化合物微粒子Aの体積抵抗率とした。

【0138】

<トナー17の製造例>

トナー16の製造例において、チタンラクテート44%水溶液(TC-310:マツモトファインケミカル社製)3.2部に替えて、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩(ZC-300:マツモトファインケミカル社製)12.0部(ジルコニウムラクテートアンモニウム塩として1.4部相当)を用いる以外は同様にしてトナー粒子13を得た。

トナー粒子13をSTEM-EDS観察したところ、トナー母粒子表面に有機ケイ素重合体及び多価酸金属塩微粒子を含む凸部が観察され、該凸部の表面にはジルコニウムが存在することが確認された。また、トナー粒子13を飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)で分析することでリン酸ジルコニウム化合物由来のイオンが検出された。

なお、該リン酸ジルコニウム化合物は、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩と、トナー母粒子分散液1中のリン酸ナトリウム、又はリン酸カルシウム由来のリン酸イオンとの反応物である。

上記で得られたトナー粒子13をトナー17として用いた。トナー17の物性値を表4及び表5に示す。

また、上記製造例において、トナー母粒子分散液1に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、凸形成工程2までを行うことで、上記製造例の凸部B2に相当する有機ケイ素重合体を得た。該有機ケイ素重合体の体積抵抗率は 5.0×10^{12} ($\Omega \cdot m$)であった。該体積抵抗率を凸部B2の体積抵抗率とした。また、上記製造例において、トナー母粒子分散液1に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、有機ケイ素化合物液を加えない以外はトナー粒子13の製造例と同様にして、上記製造例の金属化合物微粒子Aに相当する金属化合物微粒子を得た。該金属化合物微粒子の体積抵抗率は 1.2×10^5 ($\Omega \cdot m$)であった。該体積抵抗率を金属化合物微粒子Aの体積抵抗率とした。

【0139】

<トナー18の製造例>

トナー16の製造例において、チタンラクテート44%水溶液(TC-310:マツモトファインケミカル社製)を用いない以外は同様にしてトナー粒子14を得た。

- ・トナー粒子14 100.0部
- ・金属化合物微粒子A-4 4.0部

上記材料をSUPERMIXER PICCOLO SMP-2(株式会社カワタ製)に投入して、3000rpmで10分間混合を行った。その後、目開き150 μm のメッシュで篩い、トナー18を得た。トナー18の物性値を表4及び表5に示す。

また、上記製造例において、トナー母粒子分散液1に替えてリン酸塩含有水系媒体を用いることで、上記製造例の凸部B2に相当する有機ケイ素重合体を得た。該有機ケイ素重

合体の体積抵抗率は 5.0×10^{12} ($\cdot m$) であった。該体積抵抗率を凸部 B 2 の体積抵抗率とした。

【0140】

< トナー 23 の製造例 >

反応容器内に下記サンプルを秤量し、プロペラ攪拌翼を用いて混合した。

- ・有機ケイ素化合物液 1 30.0部
- ・酸化アルミニウム微粒子 (個数平均粒径 15 nm、体積抵抗率 2.4×10^4 $\cdot m$) 3.0部
- ・シリカ微粒子 (水ガラス法によって製造：個数平均粒径 80 nm、体積抵抗率 1.0×10^{12} $\cdot m$) 3.0部
- ・トナー母粒子分散液 1 500.0部

10

次に、プロペラ攪拌翼を用いて混合しながら、混合液の pH を 5.5 に調整した後、温度を 70 に昇温し、3.0 時間保持した。その後、1.0 mol/L NaOH 水溶液を用いて pH を 9.5 に調整し、攪拌しながら 2.0 時間保持した。10% 塩酸で pH を 1.5 に調整して 1.0 時間攪拌し、その後、イオン交換水で洗浄しながら、濾過し、トナー粒子 15 を得た。

トナー粒子 15 を STEM-EDS 観察したところ、有機ケイ素重合体で被覆されたシリカ粒子がトナー母粒子に埋め込まれることによってトナー母粒子表面に凸部 B 2 が形成され、その凸部 B 2 の表面にアルミニウムが存在することが確認された。

また、トナー粒子 15 を飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) で分析したが、多価酸金属塩に由来するイオンは検出されなかった。

20

上記で得られたトナー粒子 15 をトナー 23 として用いた。トナー 23 の物性値を表 4 及び表 5 に示す。

また、上記製造例において、トナー母粒子分散液 1 に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、酸化アルミニウム微粒子を加えない以外は同様にして、上記製造例の凸部 B 2 に相当する有機ケイ素重合体で被覆されたシリカ微粒子を得た。該シリカ微粒子の体積抵抗率は 1.0×10^{12} ($\cdot m$) であった。該体積抵抗率を凸部 B 2 の体積抵抗率とした。また、上記製造例において、トナー母粒子分散液 1 に替えてリン酸塩含有水系媒体を用い、シリカ微粒子を加えない以外は同様にして、上記製造例の金属化合物微粒子 A に相当する有機ケイ素重合体で被覆された金属化合物微粒子を得た。該金属化合物微粒子の体積抵抗率は 3.2×10^7 ($\cdot m$) であった。該体積抵抗率を金属化合物微粒子 A の体積抵抗率とした。

30

【0141】

< トナー 24 の製造例 >

- ・トナー粒子 1 100.0部
- ・ITO 微粒子 (個数平均粒径：30 nm) 15.0部

上記材料を SUPERMIXER PICCOLO SMP-2 (株式会社カワタ製) に投入して、3000 rpm で 30 秒間混合を行った。その後、目開き 150 μm のメッシュで篩い、導電性粉体 (体積抵抗率 10^2 $\cdot m$) を得た。

- ・導電性粉体 100.0部
- ・スチレンアクリル樹脂粒子 (個数平均粒径：1000 nm) 20.0部

40

上記材料を SUPERMIXER PICCOLO SMP-2 (株式会社カワタ製) に投入して、3000 rpm で 30 秒間混合を行った。その後、目開き 150 μm のメッシュで篩い、トナー 24 を得た。トナー 24 の物性値を表 4 及び表 5 に示す。

なお、上記 ITO 微粒子は、酸化インジウムスズ (シグマアルドリッチ社製) を用いた。

【0142】

50

【表 4】

表4

	トナー誘電正接			熱特性		平均 円形度	D1 (μm)	D4 (μm)	金属化合物微粒子A		
	$\tan \delta$ 50°C (1)	$\tan \delta$ 30°C(2) / $\tan \delta$ 50°C(1)	$\tan \delta$ 30°C(1) / $\tan \delta$ 30°C(2)	T _g (°C)	T _a (°C)				DA (nm)	金属元素 の存在割合 (atomic%)	分類
トナー1	0.025	0.40	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー2	0.025	0.40	1.00	55	80	0.955	6.2	6.7	33	6.4%	金属酸化物
トナー3	0.025	0.40	1.00	55	80	0.940	6.2	6.7	33	6.2%	金属酸化物
トナー4	0.036	0.40	0.80	40	60	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー5	0.020	0.60	1.10	70	90	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー6	0.024	0.40	1.00	60	80	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー7	0.022	0.40	1.00	65	85	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー8	0.030	0.40	1.00	50	70	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー9	0.030	0.40	1.00	55	60	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー10	0.015	0.50	0.75	40	60	0.985	6.2	6.7	33	4.3%	金属酸化物
トナー11	0.050	0.60	1.20	70	90	0.985	6.2	6.7	33	8.9%	金属酸化物
トナー12	0.025	0.35	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	6	5.8%	金属酸化物
トナー13	0.036	0.30	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	22	6.3%	多価酸金属塩
トナー14	0.018	0.45	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	15	6.1%	金属酸化物
トナー15	0.032	0.45	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー16	0.036	0.30	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	15	3.2%	多価酸金属塩
トナー17	0.036	0.30	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	22	3.1%	多価酸金属塩
トナー18	0.040	0.30	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	22	6.3%	多価酸金属塩
トナー19	0.050	0.75	1.00	75	95	0.985	6.2	6.7	33	10.8%	金属酸化物
トナー20	測定不可 (T _g 、T _a が低いため)			35	55	0.985	6.2	6.7	33	6.5%	金属酸化物
トナー21	0.060	0.35	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	6	11.6%	金属酸化物
トナー22	0.012	0.40	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	33	2.3%	金属酸化物
トナー23	0.006	0.40	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	15	2.6%	金属酸化物
トナー24	0.120	1.00	1.00	55	80	0.985	6.2	6.7	30	22.0%	金属酸化物

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表5

	微粒子B1			凸部B2		
	DB (nm)	被覆率 (%)	分類	Hの個数 平均値 (nm)	被覆率 (%)	分類
トナー1	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー2	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー3	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー4	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー5	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー6	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー7	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー8	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー9	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー10	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー11	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー12	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー13	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー14	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー15	100	20%	有機ケイ素重合体	-	-	-
トナー16	-	-	-	60	60%	有機ケイ素重合体
トナー17	-	-	-	60	60%	有機ケイ素重合体
トナー18	-	-	-	60	60%	有機ケイ素重合体
トナー19	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー20	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー21	-	-	-	-	-	-
トナー22	100	20%	シリカ	-	-	-
トナー23	-	-	-	60	20%	有機ケイ素重合体
トナー24	-	-	-	-	-	-

10

20

【0144】

<実施例1～18、比較例1～6>

上記トナー1～24を用いて、表6に示す組み合わせにて評価を行った。評価結果を表6に示す。なお、以下、実施例10、16及び17は、それぞれ参考例10、16及び17とする。

30

【0145】

以下に、評価方法及び評価基準について説明する。

画像形成装置としては市販のレーザープリンターであるLBP-712Ci（キヤノン製）の改造機を用いた。

改造箇所として、外部高圧電源と接続し、帯電ブレードと帯電ローラの間任意の電位差を設けられるようにし、プロセススピードを298mm/secとした。

また、プロセスカートリッジは、市販のトナーカートリッジ040H（シアン）（キヤノン製）を用いた。カートリッジ内部からは製品トナーを抜き取り、エアブローによって清掃した後、上記トナーを100g充填した。

40

なお、イエロー、マゼンタ、ブラックの各ステーションにはそれぞれ製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたイエロー、マゼンタ及びブラックカートリッジを挿入して評価を行った。

【0146】

<電荷注入性（注入帯電量）、及び、注入帯電量分布の評価>

上記プロセスカートリッジ、上記レーザープリンターの改造機、及び評価用紙（GF-C081（キヤノン製）A4：81.4g/m²）を常温常湿環境（23 / 50%RH、以下、N/N環境）に48時間静置した。

まず、帯電ブレードと帯電ローラ間の電位差を0Vに設定し、全白画像を出力した。画像形成中に装置を停止し、本体からプロセスカートリッジを取り出して現像ローラ上の

50

トナーの帯電量及び帯電量分布を帯電量分布測定装置イースパートアナライザー E S T - 1 (ホソカワミクロン社製)を用いて評価した。

続いて、帯電ブレードと帯電ローラの間電位差を - 4 0 0 V に設定し、同様の評価を行った。

電位差が 0 V の場合と - 4 0 0 V の場合の帯電量の変化 Q / M (単位は、 $\mu C / g$) 及び帯電量分布の変化から、注入帯電量及び注入帯電量分布を評価した。なお、本発明のトナーは負帯電性を示したが、下記表 6 においてはその絶対値を示している。

また、帯電量分布に関しては、- 4 0 0 V の場合の帯電量分布の半値幅が 0 V の場合の帯電量分布の半値幅と比較して何倍になっているかを評価基準とした。

この基準においては、倍率が小さいほど帯電量分布がシャープになっており、優れた帯電状態である。

この評価においては、電荷注入性が高いほど、電位差に応じて帯電量が変化するため、帯電量差 (Q / M) が大きくなる。同時に、注入帯電の優れた特性の一つである均一な帯電量分布を得ることができる。

なお、上記評価において、トナー担時体と規制部材の間における温度は 5 0 、中間転写ベルト上の温度は、3 0 であることを確認した。

【 0 1 4 7 】

< 電荷保持性の評価 >

電荷注入性の評価と同様の条件で、帯電ブレードと帯電ローラの間電位差を - 4 0 0 V に設定し、全黒画像を出力した。画像形成中に装置を停止し、本体からプロセスカートリッジを取り出して、感光ドラム上のトナーの帯電量を帯電量分布測定装置 (ホソカワミクロン社製; 型式イースパートアナライザー E S T - 1) を用いて評価した。

上記電荷注入性の評価における現像ローラ上の帯電量と本評価における感光ドラム上の帯電量との比較し、電荷保持性を評価した。

この評価においては、電荷保持性が高いほど、現像工程において電荷がリークしにくいいため、より高い帯電量が維持されている。すなわち、数値は小さいほど電荷保持性に優れる。

【 0 1 4 8 】

< 耐久性 (耐久前後での帯電量の変化) >

上記注入帯電量及び注入帯電量分布の評価後に、プロセススピードを 2 1 8 mm / s e c に変更し、帯電ブレードと帯電ローラの間電位差を - 2 0 0 V に設定した。N / N 環境において、評価用紙上に印字比率 0 . 5 % の画像を 1 0 , 0 0 0 枚連続で出力した。

同環境で 4 8 時間静置したのち、プロセススピードを 2 9 8 mm / s e c に変更し、帯電ブレードと帯電ローラの間電位差を - 4 0 0 V に設定し、全黒画像を出力した。

画像形成中に装置を停止し、本体からプロセスカートリッジを取り出して、感光ドラム上のトナーの帯電量を帯電量分布測定装置 (ホソカワミクロン社製; 型式イースパートアナライザー E S T - 1) を用いて評価した。

この評価においては、加温と降温でトナー粒子が微小に弾性変形を繰り返した場合の影響をみることができる。耐久性や帯電性に優れたトナーは、耐久前後での帯電量の変化が小さくなる。

なお、トナー 2 0 は、該評価を行うにあたって、現像器内にて、トナー塊が発生したため、実使用上困難と判定した。

【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表6

		注入帯電量		注入帯電量分布	電荷保持性	耐久性
		-400Vでの帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	$\Delta Q/M$	半値幅の変化率 (倍)	帯電量変化 ($\mu\text{C/g}$)	帯電量変化 ($\mu\text{C/g}$)
実施例1	トナー1	40	22	0.71	3	5
実施例2	トナー2	40	21	0.75	5	5
実施例3	トナー3	41	20	0.76	8	6
実施例4	トナー4	42	21	0.76	6	9
実施例5	トナー5	41	21	0.75	9	3
実施例6	トナー6	40	20	0.73	2	5
実施例7	トナー7	42	21	0.77	6	4
実施例8	トナー8	41	21	0.63	2	6
実施例9	トナー9	42	20	0.62	2	5
実施例10	トナー10	30	9	0.78	5	10
実施例11	トナー11	38	21	0.77	10	6
実施例12	トナー12	41	21	0.66	3	5
実施例13	トナー13	42	22	0.58	3	3
実施例14	トナー14	35	16	0.75	5	3
実施例15	トナー15	43	23	0.76	3	5
実施例16	トナー16	42	22	0.55	2	2
実施例17	トナー17	41	22	0.59	2	2
実施例18	トナー18	42	22	0.60	4	4
比較例1	トナー19	28	16	0.83	15	6
比較例2	トナー20	評価不可				
比較例3	トナー21	20	15	0.85	14	13
比較例4	トナー22	38	4	0.81	4	9
比較例5	トナー23	26	2	0.93	4	8
比較例6	トナー24	14	5	0.90	12	5

【符号の説明】

【0150】

1 感光体ドラム、2 帯電ローラ、3 スキャナユニット、4 現像ユニット、5 中間転写ベルト、5 1 駆動ローラ、5 2 二次転写対向ローラ、5 3 従動ローラ、6 クリーニング部材、7 プロセカートリッジ、8 一次転写ローラ、9 二次転写ローラ、10 定着装置、11 中間転写ベルトクリーニング装置、12 記録材、13 感光体ユニット、14 クリーニング枠体、17 現像ローラ、18 トナー収容室、20 トナー供給ローラ、21 現像ブレード、22 攪拌搬送部材、80 トナー、100 画像形成装置、100 A 画像形成装置本体

10

20

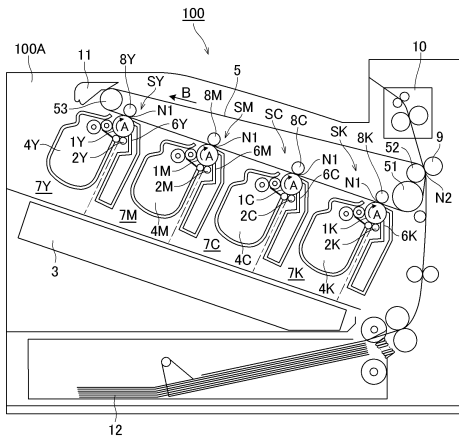
30

40

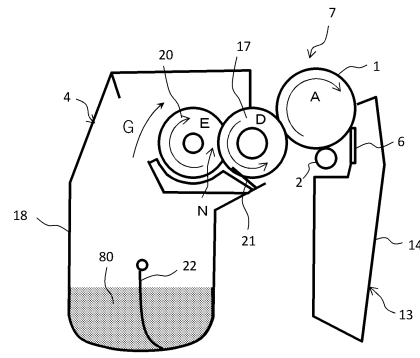
50

【図面】

【図 1】

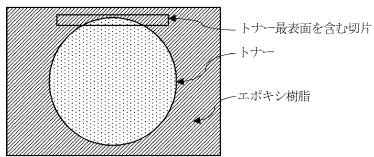


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 5 3 3 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 0 3 7 2 6 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 5 3 2 4 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7