

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4000209号
(P4000209)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 321

G03G 9/113 (2006.01)

G03G 9/08 374

G03G 15/08 (2006.01)

G03G 9/08 381

G03G 9/10 351

請求項の数 16 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-348341

(22) 出願日 平成9年12月17日(1997.12.17)

(65) 公開番号 特開平11-174734

(43) 公開日 平成11年7月2日(1999.7.2)

審査請求日 平成14年6月18日(2002.6.18)

審査番号 不服2005-6592(P2005-6592/J1)

審査請求日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(73) 特許権者 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂九丁目7番3号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 大石 かおり

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス

株式

会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像剤用トナー、静電潜像現像剤用トナーの製造方法、静電潜像現像剤、および画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂および着色剤からなるトナー粒子と1種以上の外部添加剤とを含有する静電潜像現像剤用トナーにおいて、該トナー粒子が形状指数 ML^2/A が125未満の球状ナノ粒子であり、かつ、該静電潜像現像剤用トナーが、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧をXとし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧をYとして、 $X^{2/3}$ とYを原点を通る直線に一次回帰したときの各元素の相関係数が0.6より大きいトナーであることを特徴とする静電潜像現像剤用トナー。

【請求項2】

前記外部添加剤として、2種以上の外部添加剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用トナー。

10

【請求項3】

前記外部添加剤として、BET比表面積が20から250 m^2/g の範囲の外部添加剤を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1または2に記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項4】

前記外部添加剤が、シリカ、チタン化合物、アルミナ、酸化セリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、りん酸カルシウム、フッ素含有樹脂微粒子、シリカ含有樹脂微粒子、および窒素含有樹脂微粒子からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1から3までのいずれか一項に記載の静電潜像現像剤用トナー。

20

【請求項 5】

前記チタン化合物が、湿式法で作製された $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の一部もしくは全部を、シラン化合物またはシリコンオイルと反応させて得られるチタン化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項 6】

前記チタン化合物が、比重 2.8 ~ 3.6 のチタン化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項 7】

前記静電潜像現像剤用トナーが、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y としたときにおいて、 $X^{2/3} = 0$ の直線上に存在する粒子に由来する Y の総計がその他の粒子に由来する Y の総計にたいして、5% 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像剤用トナー。

10

【請求項 8】

トナー粒子に、外部添加剤を添加し、攪拌混合する請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法において、該攪拌混合を、弱いエネルギーでの前攪拌と、強いエネルギーでの攪拌の二工程に分けて行うことを特徴とする静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項 9】

前記トナー粒子に、前記外部添加剤を段階的に添加することを特徴とする請求項 8 に記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

20

【請求項 10】

2 種以上の外部添加剤を、予めブレンドして添加することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像剤用トナーを用いてなることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項 12】

前記静電潜像現像剤が、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤であることを特徴とする請求項 11 に記載の静電潜像現像剤。

30

【請求項 13】

前記キャリアが、樹脂被覆層を有してなることを特徴とする請求項 12 に記載の静電潜像現像剤。

【請求項 14】

潜像担持体上の静電潜像を現像剤を用いて現像する工程、得られたトナー画像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項に記載の静電潜像現像剤を用いてなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】

クリーニング工程を有さないことを特徴とする請求項 14 に記載の画像形成方法。

40

【請求項 16】

得られた画像を転写ベルト上に転写して多色像を形成する工程と、得られた多色像を一度に転写体上に転写する工程とを有することを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる静電潜像現像剤用トナーとその製造方法、および、その静電潜像現像剤用トナーを用いた静電潜像現像剤並びに画像形成方法に関する。

50

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真法とは、感光体に形成された静電荷像を結着樹脂、着色剤およびトナー粒子からなる静電潜像現像剤用トナー（以下、トナーと略称）を含有する静電潜像現像剤で現像し、得られたトナー像を転写紙上に転写し、熱ロール等で定着し画像を得る方法である。このような電子写真法等で使用する静電潜像現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができ、そしてこれらの静電潜像現像剤を用いてコピー等の操作を行う場合、画像形成後感光体を繰り返し静電荷像を形成させるためのクリーニング工程等のプロセスの適合性を有するためには、静電潜像現像剤が流動性、搬送性、定着性、帯電性、転写性、クリーニング性に優れていることが必要である。

10

【 0 0 0 3 】

また、近年、省スペース化の観点から電子写真装置の小型化が求められており、クリーニングシステムを省略し、現像と同時に残留トナーを回収するシステムが提案されている（特開平 5 - 9 4 1 1 3 号公報）。しかし、現像と同時に残留トナーを回収すると、回収されたトナーとその他のトナーとの帯電特性が異なり、回収されたトナーが現像されずに現像機内に残留してしまうなどの不具合が生じるため、クリーニングシステムを省略するためには、より一層、転写効率を上げる必要があった。

【 0 0 0 4 】

また、最近ではカラー化、特にオンデマンド印刷の要求が高く、高速枚数複写対応のため転写ベルトに多色像を形成し、一度にその多色像を像固定材料に転写し、定着する手法が報告されている（特開平 8 - 1 1 5 0 0 7 号公報）。この手法においては、感光体から転写ベルトへ転写する工程である一次転写工程、転写ベルトから像固定材料に転写する工程である二次転写工程のいずれの転写工程においても転写残トナーが発生するため、トナーの総合的な転写性が低下するという問題があった。また、当然、それに伴いクリーニング工程が必要となるという問題もあった。特に、二次転写の場合は多色像を一度に転写すること、また像固定材料（例えば用紙とすると、その厚み、表面性等）が種々変わることから、その影響を低減させるためにトナー自身の転写性の向上が大きな課題となっている。

20

【 0 0 0 5 】

転写性向上のためには、トナー粒子間での帯電性の分布、また非静電的付着力の分布をできる限り均一にすることが必要である。そこで流動性、帯電性及び転写性を向上させるためにトナー粒子の形状を球状に近づけることが提案されている（特開昭 6 1 - 2 7 9 8 6 4 号公報）。これは、トナー粒子の形状を球状に近づけることにより、転写ベルトまたは感光体との付着力が小さくなり、転写性が向上するものである。

30

【 0 0 0 6 】

しかしながら、トナー粒子を球状化することにより、以下に示すような不具合が生じる。まず、製造方法に由来する問題である。球状トナーを湿式法で製造する場合、その際、粒子の分散を保つために界面活性剤などが使用される。この界面活性剤がトナーに不純物として残留し、トナーの帯電能力を従来の混練粉碎法によるトナー以下に低下させてしてしまう。また、原因は明確ではないが、湿式法で製造したトナーは、トナー粒子同士の相互帯電性が大きくなり、トナーの帯電分布が広がってしまう。その結果、十分な現像性が得られなくなったり、非画像部への現像が起こってしまったり、現像機内のトナー汚染がおこったり、かぶりトナーが増えてしまうというような不具合が生じてくる。さらに、トナー粒子の形状が球状に近いことで、粒子の表面積全体がキャリアまたはトナー粒子との摩擦帯電に寄与する。このことから、球状トナー粒子を用いた場合、その製造過程に由来するトナー粒子表面の微量不純物による影響が大きく、帯電分布の広がりが更に大きくなってしまふ。また、乾式法で球状トナーを製造した場合も、同様に、表面の組成偏在により帯電分布の広がりが不定形の場合よりも拡大してしまふ。

40

また、その形状ゆえにキャリアとの十分な摩擦帯電が起こるだけの接触確率および摩擦力が得られないという問題もある。

50

【 0 0 0 7 】

そこで、従来、球状トナーの帯電性を改良する試みが種々なされている。

たとえば、トナー粒子の球状化による流動性、転写効率の向上の更なる向上を図り、帯電性の改善を図るために、球状トナー粒子にシリカ等の無機酸化微粉末の外部添加剤をブレンドすることが提案されている。

【 0 0 0 8 】

このように、トナーの流動性、転写性、帯電性等の諸特性の改善を図る目的で、無機酸化微粉末等を外部添加剤として添加することが、従来から行われているが、総ての特性を満足することは難しい。

たとえば、一般に使用されるシリカ系微粉末の場合は、トナー流動性向上効果は特に優れるが、低温低湿下において負帯電性トナーの帯電を過度に増大させ、更に、高温高湿下においては水分を取り込んで帯電性を減少させるため、両者の帯電性に大きな差を生じさせるという問題がある。その結果、帯電性を高温高湿、低温低湿下の双方において最適なものにすることができず、画像濃度再現不良、感材上カブリ、背景カブリ、更には機内汚染等を生じてしまうという問題があった。また、これらを改善する目的で、特開昭 4 6 - 5 7 8 2 号公報、特開昭 4 8 - 4 7 3 4 5 号公報、特開昭 4 8 - 4 7 3 4 6 号公報、特開昭 5 9 - 3 4 5 3 9 号公報、特開昭 5 9 - 1 9 8 4 7 0 号公報、特開昭 5 9 - 2 3 1 5 5 0 号公報等には、シリカ微粒子の表面を疎水化处理することが提案されているが、これらの表面処理した無機微粉末を用いるだけでは、帯電性において十分な効果が得られておらず、特に、湿式法で製造された球状トナーには効果がない。

【 0 0 0 9 】

これに対し、一般に使用されるチタニアの場合は、帯電の立ち上がりがシリカに対して速く、かつチタニアが持つ低抵抗の為か帯電分布がシャープになるという特徴をもっている。しかしながら、チタニアを添加した場合には、トナーに高帯電を付与することができず、帯電量低下による濃度再現性の低下、背景部カブリを生じ易い。

この帯電量低下の問題を改善する目的で、二成分系、一成分系を問わず、疎水性酸化チタンをトナーに外添する方法が提案されている（特開昭 5 8 - 2 1 6 2 5 2 号公報、特開昭 6 0 - 1 2 3 8 6 2 号公報、特開昭 6 0 - 2 3 8 8 4 7 号公報）。この方法では、酸化チタンの表面をシラン化合物、シランカップリング剤、シリコンオイル等で処理することにより疎水性酸化チタンを得ている。処理剤で酸化チタンの疎水化を上げることにより、帯電レベルの向上、環境依存性の向上は、従来の親水性酸化チタンより確かに優れてはくるが、逆に酸化チタンの持つ帯電速度の速さ及び帯電分布のシャープさ等において従来の酸化チタンに対して大きく劣ってくるというのが実情である。

【 0 0 1 0 】

また、従来、酸化チタンは、主にイルメナイト鉱石から硫酸法または塩酸法といった湿式法により酸化チタン結晶を取り出すことにより得られていた。これら湿式法では、酸化チタンの加熱、焼成が行われるために、粒子間で脱水縮合の結果生じる化学結合も当然存在し、凝集粒子が多く、また、既存の技術ではこのような凝集粒子を再分散させることは容易ではない。即ち微粉末として取り出した酸化チタンは 2 次、3 次凝集を形成しており、トナーの流動性向上効果もシリカに比べ著しく劣るものであった。特に、近年のトナーの小粒径化により粒子間付着力が増え、益々トナーの流動性が悪化しており、流動性向上効果に劣る添加剤では使用に耐えない。

また、従来から使われている酸化チタンは、シリカに対し比重が大きいためにトナー表面に強固に着かず、トナー表面から剥離しやすいという欠点を併せ持っている。このため、キャリア汚染、感光体傷等発生を伴い、長期の帯電安定性に劣り、また、感光体の汚染も引き起こし易いため、画質劣化、画質欠陥の原因となる。

【 0 0 1 1 】

そこで、酸化チタンの帯電の立ち上がりが速く、帯電分布がシャープになるという特徴を生かしつつ、上記した酸化チタンの欠点を補うために、種々の提案がなされている。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

例えば、流動性向上と帯電の環境依存性の両立を達成するために、疎水性酸化チタンと疎水性シリカの併用添加が試みられている（特開昭60-136755号公報）。

この手法により、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンのそれぞれの欠点が一時的には抑制されるものの、分散状態によりどちらかの添加剤の影響を受けやすい。特に維持性を考慮した際、安定にトナー表面での分散構造を制御することは困難であり、現像機内のストレスにより疎水性シリカあるいは疎水性酸化チタンのそれぞれの特徴が現れやすい。即ちそれぞれの欠点を長期に渡り安定的に制御することは困難であった。

【0013】

また、疎水性アモルファス酸化チタンをトナーに添加する方法が提案されている。（特開平5-204183号公報、特開平5-72797号公報）この方法は、アモルファス酸化チタンはCVD法を用いて、金属アルコキシドあるいは金属ハライドを加水分解することにより得ることが出来る（化学工学論文集（第18巻，第3号，303～307（1992）））。

しかし、このように加水分解法により得られた酸化チタンは帯電特性とトナー流動性向上の両立はできるものの、粒子内部に吸着水を多く有し、転写時に其れ自身で感光体に残留する。即ちアモルファス酸化チタンと感光体との付着力が強くそのみが転写されずに感光体上に残り、画像上の白点抜けあるいはクリーニング時に硬い酸化チタンで感光体上に傷を付ける等の欠点を有している。

【0014】

また、湿式法により酸化チタンを精製する方法において、水系媒体中にてシラン化合物を加水分解させ、酸化チタンの表面を処理し、凝集を抑えた状態で酸化チタンを取り出し、トナーに添加する方法が提案されている。（特開平5-188633号公報）この手法にてシラン化合物処理を行うと、従来の酸化チタンの疎水化法に比べ、凝集粒子においては少なくなる、つまりトナーの流動性向上は得られるものの、負帯電トナーの帯電レベル及び環境依存性は従来のものとなんら変わりなく、目的の高負帯電性、環境依存性においては十分でなく、更に帯電速度（追加トナーのアドミックス性）、電荷分布において悪影響を与えてしまう。

【0015】

これらの問題を解決するために、特開平6-95429号公報、特開平6-102699号公報、特開平6-266156号公報等では、外部添加剤の埋め込み防止のため、特定のバインダー樹脂を使用することが提案されている。また特開平6-51561号公報、特開平6-208242号公報、特開平6-250442号公報等では、特定の帯電制御剤、外部添加剤を使用することが提案されている。

しかしながら、これらの効果はいずれも十分とはいえず、特に4色重ね合わせるフルカラー現像システムにおいては、より精密にトナー現像量を制御することが必要であり、従ってトナー帯電量の長期安定化には未だ課題が残っている。

【0016】

以上の通り、トナーの流動性、転写性、帯電性等の諸特性を総て改善するような外部添加剤は得られていないのが現状である。しかしながら、特に、球状トナー粒子を用いた場合、帯電性能を外部添加剤により大幅に改善しなければならず、外部添加剤の性能を不定形トナー粒子を用いた場合よりも精密に制御することが必要であった。このためには、外部添加剤の種類や粒径だけでなく、トナー粒子への付着の状態をも制御する必要が生じた。

【0017】

一方、特開平1-185654号公報では、外部添加剤から、トナーとキャリアの形状の中心値の關係に視点を移し、これらの關係をある範囲に規定して、球状トナーの帯電立ち上がり、帯電分布のシャープ化ができることが報告されている。しかし、特開平1-185654号公報の条件を満たすためには、キャリア又はトナーの形状を不定形に近づけなければならないが、トナーを不定形に近づけると、転写効率が悪くなるという問題があった。また、キャリアを不定形に近づけると、球状キャリアよりも現像機内の機械的ストレスがつよくなり、キャリアのコート剤がはがれやすくなり、長期間にわたり安定した帯電

10

20

30

40

50

性能を示すことができないという問題もあった。また、同号報の条件を満たしていても、トナー形状が球状に近い範囲では、帯電性能において十分な効果が得られなくなる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の実情に鑑みてなされたものである。

即ち、本発明の第一の目的は、トナーの流動性、転写性に優れると同時に、帯電性能にも優れ、現像不良や、感材上かぶり、機内汚染性を引き起こすことがない静電潜像現像剤用トナーとその製造方法、およびこれを用いた静電潜像現像剤ならびに画像形成方法を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、クリーニング工程を省略することが可能な画像形成方法を提供することにある。

10

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、外部添加剤の球状トナー粒子への付着の状態に着目し、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y として、 $X^{2/3}$ と Y を原点を通る直線に一次回帰したときの各元素の相関係数により、各球状トナー粒子間で外部添加剤が均等に付着しているかが推定でき、この相関係数の値が0.6より大きい場合に、外部添加剤が均等均一にトナー粒子に付着し、帯電分布の改善が著しいことを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0020】

すなわち、本発明の静電潜像現像剤用トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤からなるトナー粒子と1種以上の外部添加剤とを含有する静電潜像現像剤用トナーにおいて、該トナー粒子が形状指数 ML^2/A が125未満の球状トナー粒子であり、かつ、該静電潜像現像剤用トナーが、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y として、 $X^{2/3}$ と Y を原点を通る直線に一次回帰したときの各元素の相関係数が0.6より大きいトナーであることを特徴とする。

【0021】

前記外部添加剤として、2種以上の外部添加剤を含有することが好ましく、BET比表面積が20から250 m^2/g の範囲の外部添加剤を少なくとも一種含有することが好ましい。また、シリカ、チタン化合物、アルミナ、酸化セリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、りん酸カルシウム、フッ素含有樹脂微粒子、シリカ含有樹脂微粒子、および窒素含有樹脂微粒子からなる群から選ばれる外部添加剤を使用することが好ましい。また、チタン化合物としては、チタン酸ストロンチウムや酸化チタン、チタン酸化合物等を用いることができ、この中でも、特に、湿式法で作製された $TiO(OH)_2$ の一部もしくは全部を、シラン化合物またはシリコンオイルと反応させて得られる、比重2.8~3.6のチタン化合物が好ましい。

30

【0022】

また、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y としたときにおいて、 $X^{2/3} = 0$ の直線上に存在する粒子に由来する Y の総計がその他の粒子に由来する Y の総計にたいして、5%以下であることが好ましい。

40

【0023】

本発明の静電潜像現像剤用トナーの製造方法は、トナー粒子に、外部添加剤を添加し、攪拌混合する上記本発明の静電潜像現像剤用トナーの製造方法において、該攪拌混合を、弱いエネルギーでの前攪拌と、強いエネルギーでの攪拌の二工程に分けて行うことを特徴とする。

前記トナー粒子に、前記外部添加剤を添加する際に、前記外部添加剤を段階的に添加することが好ましく、2種以上の外部添加剤を添加する際に、予めブレンドして添加することが好ましい。

50

【0024】

本発明の静電潜像現像は、本発明の静電潜像現像剤用トナーを用いてなることを特徴とする。本発明の静電潜像現像は、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤であっても良く、その場合は、キャリアが、樹脂被覆層を有してなることが好ましい。

【0025】

本発明の画像形成方法は、潜像担持体上の静電潜像を現像剤を用いて現像する工程、得られたトナー画像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、本発明の静電潜像現像剤を用いてなることを特徴とする。本発明の画像形成方法においては、クリーニング工程を省略することができる。また、得られた画像を転写ベルト上に転写して多色像を形成する工程と、得られた多色像を一度に転写体上に転写する工程とを有するカラー画像の形成にも用いることができる。

10

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の静電潜像現像剤用トナーは、少なくともトナー粒子および1種以上の外部添加剤からなり、トナー粒子は、さらに、結着樹脂および着色剤を含有している。

【0027】

(トナー粒子)

本発明に用いられるトナー粒子は、形状指数 ML^2/A が125未満の球状トナー粒子である。

20

【0028】

形状指数 ML^2/A とは、 L をトナー粒子の最大径とし、 A をトナー粒子の実際の投影面積とし、 L を径とした真球の投影面積を、 A で割り百分率で表したものである。前記形状指数は、 $ML^2/A = (\text{最大径})^2 \times \pi \times 100 / (\text{面積} \times 4)$ で計算され、真球の場合、 $ML^2/A = 100$ となる。つまり、この値が、100に近いほどトナー粒子は真球に近くなり、また、100より大きくなるにつれてトナー粒子は扁平になり、いわゆる不定形となる。たとえば、混練粉碎法で作製した従来の不定形トナー粒子では、 ML^2/A は140以上である。

従って、形状指数 ML^2/A が125を超えると、形状が不定形に近づき、流動性、転写性に対する改善効果が不十分となり、好ましくない。

30

【0029】

また、形状指数 ML^2/A の値は、具体的には、トナー粒子を光学顕微鏡「N i k o n M i c r o p h o t - F X A」(ニコン社製)により観察し、その250倍の画像を画像解析装置「L U Z E X I I I」(ニレコ社製)に取り込み、測定した。

【0030】

形状指数 ML^2/A が125未満の球状トナー粒子の製造方法としては、形状指数の範囲を満足するものが製造できれば、特に限定されるものではなく、公知の方法を使用することができるが、一般には、結着樹脂の重合性単量体を乳化重合にて重合し、その分散液と着色剤と共に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などの分散液を混合、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法、結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤と共に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などの溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法、結着樹脂と着色剤と共に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などの溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法などが挙げられる。

40

また、結着樹脂と着色剤と共に必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを混練、粉碎、分級して得る混練粉碎法にて得られた不定形トナー粒子に、機械的衝撃力または熱エネルギーを与えて形状を変化させる製造方法、また、前記方法で得られたトナー粒子をコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法でもよい。

【0031】

50

本発明で用いる結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレンおよびイソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルおよびメタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンおよびビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、並びに、これらの単独重合体あるいは共重合体が挙げられ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等が挙げられる。

10

【0032】

本発明で用いる着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランブブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3等の染料・顔料が代表的なものとして挙げられる。

20

【0033】

本発明のトナー粒子には、結着樹脂と着色剤の他に、必要に応じて、オフセット防止のための離型剤や帯電制御剤等を添加することができる。

離型剤としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のワックス類が挙げられる。

帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、中でも、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有したレジンタイプの帯電制御剤を好適に使用することができる。また、湿式製法でトナー粒子を製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染防止の点で水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

30

【0034】

また、本発明のトナー粒子を、湿式法にて作製する場合は、樹脂粒子、顔料や離型剤の分散を上げるために界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸系、リン酸エステル系石けん等のアニオン性界面活性剤、アミン塩系、4級アンモニウム塩系のカチオン性界面活性剤やポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサライド付加物系、多価アルコール系等のノニオン性界面活性剤を用いることができ、これらを併用することが効果的である。

【0035】

本発明に用いられるトナー粒子は、通常のトナー粒子と同様に、3~10 μ mの平均粒径を有するものが好ましく、4~8 μ mの範囲のものがより好ましい。平均粒径が10 μ mを超えるとドットおよびラインの潜像にトナー粒子が忠実に現像せず、写真画像の再現あるいは細線の再現が劣る場合がある。また平均粒径が3 μ m未満ではトナー単位当たりの表面積が大きくなって、帯電性およびトナー流動性の制御が難しくなり、安定した画像が得られない場合がある。

40

【0036】

また、トナー粒子製造時にトナー粒子分散液中に、少量の外部添加剤を加える、いわゆる湿式外添を行うと、トナー粒子の凝集が減少し、流動性が向上しやすくなり、また、トナー粒子と外部添加剤を混合した時に、均一に混ざり易くなり、好ましい。

【0037】

50

(外部添加剤)

本発明の外部添加剤としては、無機微粒子や有機微粒子等の公知の外部添加剤を用いることができるが、その中でも、シリカ、チタニア、アルミナ、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよびリン酸カルシウム等の無機微粒子、フッ素含有樹脂微粒子、シリカ含有樹脂微粒子および窒素含有樹脂微粒子等の有機樹脂微粒子が好ましい。

また、目的に応じて外部添加剤表面に表面処理を施してもよい。表面処理剤としては、疎水化処理を行うためのシラン化合物、シランカップリング剤、シリコンオイル等が挙げられる。

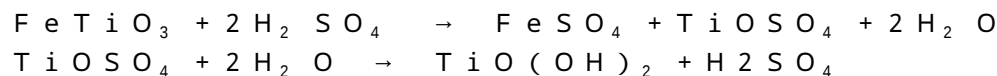
【0038】

10

本発明の外部添加剤として、特に好ましいのは、湿式法で作製された $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の一部もしくは全部をシラン化合物またはシリコンオイルと反応させて得られる、比重 $2.8 \sim 3.6$ のチタン化合物である。

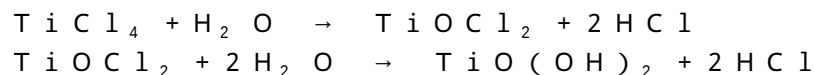
まず、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の作製工程から説明する。本発明の酸化チタンの原料となる $\text{TiO}(\text{OH})_2$ は、通常の湿式法による製法で、溶媒中で化学反応を経て製造される。この湿式法には、下記硫酸湿式法と塩酸湿式法とがある。

硫酸湿式法は簡略すると下記の反応が液相で進み、不溶性の $\text{TiO}(\text{OH})_2$ が加水分解により作製される。



20

また、塩酸湿式法は、乾式法と同様手法にて塩素化により4塩化チタンを作製する。その後水に溶解させ、強塩基を投入しながら加水分解し、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ が作製される。簡略すると以下の様になる。



【0039】

次に、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の一部もしくは全部をシラン化合物またはシリコンオイルで処理する。シラン化合物またはシリコンオイルで処理するのは、疎水性付与およびチタン化合物の凝集防止のためである。

この通り、得られたチタン化合物は、数百度という焼成工程を通らないので、 Ti 同士の強い結合が無いため、凝集が全くなく、粒子はほぼ一次粒子の状態で取りだすことができる。

30

また、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ にシラン化合物を直接反応させるため、処理できる量を多くすることができる。さらにまた、従来の処理酸化チタンは、帯電能に寄与する処理量の限界値が低かったが、本発明に用いられるチタン化合物は、その限界値が高く、原体の粒径にもよるが、概ね従来品に対し、約3倍量(チタン原体に対し約50~70%)まで処理の効果ができるという利点もある。

【0040】

上記方法により得られたチタン化合物は、比重が $2.8 \sim 3.6$ と小さく、この値からも、凝集が全くないことが分かる。このような凝集のない外部添加剤を使用することにより、トナー粒子の表面を少ない添加量で均一に覆うことが可能となり、トナー粒子間の付着量の差が少なく、シラン化合物またはシリコンオイルの処理量でトナーの帯電を制御でき、かつ付与できる帯電性能も従来の酸化チタンに対し、大きく改善することができる。比重が 2.8 より低いと、処理材を過剰に添加する必要があり、シラン化合物間の副反応が生じ易く、また凝集体が発生し易く、流動性、帯電性が低下し易くなる場合があり、 3.6 より大きいと、自重により凝集し易くなるためトナー粒子上で偏在し易くなる場合がある。

40

【0041】

チタン化合物の比重は、ルシャテリエ比重瓶を用い JIS - K - 0061, 5 - 2 - 1 に準拠し測定した。操作は以下の通りである。

50

1. ルシエテリエ比重瓶に約 250 ml の水を入れ、メニスカスが目盛りの位置にくるよう調整する。

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

3. 試料を約 100 g を 1 mg のけたまで量り取り、その質量を W とする。

4. 量り取った試料を比重瓶に入れ泡を除く。

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

6. 比重は以下の式より算出される。

$$D = W / (L_2 - L_1)$$

$$S = D / 0.9982$$

ここで、D, S, W, L₁, L₂, 0.9982 の数値は、以下の意味である。

D: 試料の密度 (20) (g / cm³)、

S: 試料の比重 (20 / 20)

W: 試料の見かけの質量 (g)

L₁: 試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み (20) (ml)

L₂: 試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み (20) (ml)

0.9982: 20 における水の密度 (g / cm³)

【0042】

また、本発明のチタン化合物は、平均一次粒子径 100 nm 以下のものが好ましく、10 nm ~ 70 nm の範囲のものがより好ましい。

また、このチタン化合物を、第 1 外部添加剤として用いると、凝集が少なく、トナー粒子間での付着量の差が小さくなり好適である。

【0043】

また、外部添加剤の材料、粒径は、目的に応じて、適宜選択され、例えば、比較的粒径の大きなものと小さなものというように何種類かの外部添加剤を組み合わせ使用するのが、トナー粒子間での付着力が低下する点で好ましい。

【0044】

例えば、近年の高画質化のためのトナー粒子の小粒径化によるトナー粒子同士の付着力増大に伴う転写不良を助けるためには、大きな粒径の外部添加剤を一種以上用いるのが好ましい。

大きな粒径の外部添加剤とは、BET 比表面積が 20 から 250 m² / g の範囲にあるものを意味し、BET 比表面積がこの範囲にあれば、種々の表面処理されたものが使用可能であり、特に、20 から 100 m² / g のものがより好ましい。20 m² / g 未満の場合はトナーの流動性が低下することによる画像むらが発生しやすく、また、トナーへの付着力が強くなり難しく、トナーからの脱離が容易に起こり、感材傷、画像ぬけの原因となる。250 m² / g を超える場合、転写助剤としての効果を発揮することが難しく、特に最下層のトナーにおいて、転写不良が起こりやすい。

これら大きな粒径の外部添加剤は、トナー 100 重量部に対して 0.1 ~ 5.0 重量部の範囲で添加するのが好ましく、0.2 ~ 2.0 重量部の範囲で添加するのがより好ましい。0.1 重量部未満の場合は転写不良改善効果が不十分で、5.0 重量部を超える場合はトナーからの脱離が容易に起こり、感材傷、画像ぬけの原因となる。

【0045】

特に、トナーの付着力を低減するために、粒径の異なる外部添加剤を一種以上用いるのが好ましい。

これらの外部添加剤は、トナー 100 重量部に対して 0.05 ~ 10 重量部の範囲で添加するのが好ましく、0.1 ~ 5.0 重量部の範囲で添加するのがより好ましい。0.05 重量部未満の場合は、その効果が十分に発揮されにくく、10 重量部を超えると、トナーから脱離する外部添加剤が多くなり、帯電不良やキャリア汚染、感光体傷等を引き起こすし易くなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

外部添加剤のトナーに対する総添加量は、トナー粒子に均一に付着させるためには、外部添加剤の添加量をより多くすることが好ましいが、帯電特性、粉体特性、コスト、外部添加剤の凝集状態、遊離外部添加剤によるディフェクトなどとのバランスを考慮して、適宜決定される。

【 0 0 4 7 】

(静電潜像現像剤用トナー)

本発明の静電潜像現像剤用トナーは、以上のトナー粒子と外部添加剤から構成されるが、本発明においては、外部添加剤のトナー粒子への付着の状態が重要であり、この付着の状態を、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y として、 $X^{2/3}$ と Y を原点を通る直線に一次回帰したときの各元素の相関係数で規定している。

10

【 0 0 4 8 】

本発明における相関係数の求め方とその意義を、相関図により具体的に説明する。図 1、図 3 は、本発明の静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素 (Ti) に起因する発光電圧を Y としたときの、 $X^{2/3}$ と Y の関係を表す図である。図 2、図 4 は、従来の不定形静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X とし、外部添加剤由来の元素 (Ti) に起因する発光電圧を Y としたときの、 $X^{2/3}$ と Y の関係を表す図である。

【 0 0 4 9 】

各元素の発光電圧により元素分析を行うパーティクルアナライザー「PT-1000」(横河電機 (株) 製) にて、個々のトナー粒子の元素分析を実施し、約 1000 粒の粒子について、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X と、外部添加剤由来の元素 (Ti) に起因する発光電圧を Y とを測定した。このデータをもとに算出した、 $X^{2/3}$ と Y の関係をそれぞれプロットしたのが、図 1 および図 2 である。

20

図 1、図 2 において、定性的には、各点はトナー粒子を表し、各点での $X^{2/3}$ はトナー粒子の表面積を表し、 Y は外部添加剤の付着量を表している。

【 0 0 5 0 】

この相関図に、回帰式 $Y = a (X^{2/3})$ で表される原点を通る直線を引いたのが、図 3、図 4 である。回帰式 $Y = a (X^{2/3})$ の、係数 a は、最小二乗法により求めることができる。各プロットが、この直線に載っていれば、外部添加剤は、トナー粒子の表面積に応じて、各粒子間で均等に付着していることになる。

30

図 3 と図 4 を比較すれば明らかなように、本発明の静電潜像現像剤においては、各プロットが、ほぼ直線上に載っている。一方、従来の不定形静電潜像現像剤においては、直線からのバラツキが著しい。このバラツキを定量的に表したのが、相関係数である。

【 0 0 5 1 】

以上のデータをもとに、 $X^{2/3}$ と Y とを原点を通る直線に一次回帰させ、外部添加剤由来の各元素の相関係数 (r) を算出した。

具体的には、以下の式 (1) ~ 式 (6) により求められる。なお、 n は X を測定した粒子の数を表し、 m は Y を測定した粒子の数を表す。

40

【 0 0 5 2 】

$$r = S (X Y) / (S (X X) \times S (Y Y))^{0.5} \quad \cdots \text{式 (1)}$$

$$S (X Y) = \sum (X - \alpha) / (Y - \beta) \quad \cdots \text{式 (2)}$$

$$S (X X) = \sum (X - \alpha)^2 \quad \cdots \text{式 (3)}$$

$$S (Y Y) = \sum (Y - \beta)^2 \quad \cdots \text{式 (4)}$$

$$\alpha = (X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_n) / n \quad \cdots \text{式 (5)}$$

$$\beta = (Y_1 + Y_2 + Y_3 + \cdots + Y_m) / m \quad \cdots \text{式 (6)}$$

【 0 0 5 3 】

但し、回帰式を算出する際には、 $Y = 0$ の粒子 (外部添加剤が全く付着していない粒子) については、走査電子顕微鏡 (SEM) による観察により、無いことが確認されており、

50

測定限界以下の粒子であるとして除外した。なお、図 1 ~ 4 においては、 $Y = 0$ の粒子については、すでにプロットから除外してある。また、 $X = 0$ のデータは、外部添加剤単独の粒子であるとみなし、これらのデータも回帰式、相関係数 (r) を算出する際には除外した。

【 0 0 5 4 】

本発明の相関係数は、上記の方法により求められ、 $-1 < r < 1$ の範囲で変動する。トナー粒子間での外部添加剤の付着状態の差を小さい程、相関係数の値が $1 \rightarrow 0$ に近づいて行く。

本発明においては、この相関係数の値が、 0.6 より大きくなければならず、 $1 \rightarrow 0$ に近いものが好ましい。相関係数の値が、 0.6 を下回ると、急激に、帯電分布が広がり、十分な現像性が得られなくなったり、非画像部への現像が起こってしまったり、かぶりトナーが増えてしまうなどの弊害が出てくる。

10

【 0 0 5 5 】

また、本発明において、トナーは、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧 X と外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y としたときにおいて、 $X = 0$ の直線上に存在する粒子に由来する Y の総計がその他の粒子に由来する Y の総計に対して 5% 以下の関係にあるトナーであることが好ましい。

$X = 0$ の直線上に存在する粒子に由来する Y とは、トナー粒子に付着せずに遊離している外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y を意味しており、その総計がその他の粒子に由来する Y の総計に対して 5% 以下とは、具体的には、トナーに付着せずに遊離している外部添加剤量がトナーに付着している外部添加剤量にたいして 5% 以下であることを意味している。つまり、この数値が少なければ、少ないほどトナーに付着せずに遊離している外部添加剤の量が少なく、添加した外部添加剤が有効に使用されており、 5% を超えると、キャリア汚染や感光体傷等の弊害が出てくる。

20

【 0 0 5 6 】

静電潜像現像剤用トナーは、一般に、トナー粒子と外部添加剤とを攪拌混合することにより外部添加剤をトナー粒子の表面に付着させて得ることができるが、本発明の静電潜像現像剤用トナーの製造方法は、トナー粒子と外部添加剤とを攪拌混合する工程を、弱いエネルギーでの前攪拌と、強いエネルギーでの攪拌との二工程に分けて行う点に特徴がある。いきなり強いエネルギーで攪拌を行うと、トナー粒子に対して、近くにある外部添加剤ばかりトナー粒子に付着し、また、見かけ密度の小さい外部添加剤が浮遊してしまい、全てのトナー粒子に外部添加剤が均一に付着しない。本発明のように、弱いエネルギーでの前攪拌を行い、トナー粒子と外部添加剤が均一混ぜ合わせ、その後、強いエネルギーで攪拌を行い外部添加剤を付着させることが、外部添加剤が均一に付着させる上で重要である。ここで、弱いエネルギーでの攪拌とは、強いエネルギーによる攪拌の $1/2 \sim 1/10$ の範囲で行う攪拌をいい、例えば、回転羽根の周速を上記 $1/2 \sim 1/10$ の範囲にすることにより行うことができる。強いエネルギーでの攪拌とは、現像工程からクリーニング工程まで容易にトナー粒子から外部添加剤が脱離しない程度に付着できるエネルギーでの攪拌のことをいい、弱いエネルギーによる攪拌と比較して、長時間、高周速で行うことより得られる。

30

40

【 0 0 5 7 】

攪拌は、公知の攪拌装置を用いて行うことができる。例えば、ヘンシェルミキサーやホモジナイザー等が好ましく用いられる。

【 0 0 5 8 】

1 種類の外部添加剤のみを用いる場合、外部添加剤の添加の仕方としては、一度に添加しても良いが、少量ずつ段階的に添加するのが、粒子間での外部添加剤の付着量の差をより少なくできるという点で、好ましい。この場合にも、外部添加剤を添加するごとに、弱いエネルギーでの前攪拌と、強いエネルギーでの攪拌とを行う。

【 0 0 5 9 】

複数種の外部添加剤を用いる場合には、各外部添加剤を順に添加しても良いが、トナー粒

50

子に、各外部添加剤を均一に付着させるためには、予めブレンドして添加するのが好ましい。また、いずれの場合においても、一種類の外部添加剤を添加する場合と同様、少量ずつ段階的に添加するのが好ましい。

但し、この場合にも、外部添加剤を添加すること、弱いエネルギーでの前攪拌と、強いエネルギーでの攪拌とを行う必要がある。

【0060】

(静電潜像現像剤)

本発明の静電潜像現像剤用トナーは黒色着色材の全部又は一部を磁性粉で置き換えることにより磁性一成分トナーとなり、一成分現像剤として使用することができる。磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、又はコバルト、鉄、ニッケル等の金属単体又はその合金を用いることができる。

10

【0061】

また、本発明の静電潜像現像剤用トナーをキャリアと組み合わせることにより、二成分現像剤として使用することができる。この場合、キャリアが芯材上に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアであることが好ましい。また、被覆樹脂・マトリックス樹脂に導電材料が分散されていてもよい。

【0062】

被覆樹脂・マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0063】

上記の樹脂に含まれる導電材料としては、金、銀、銅といった金属粉やカーボンブラック、更に酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ等の無機微粒子を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0064】

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

30

キャリア芯材の平均粒径としては、一般的には10～500 μmのものが用いられ、好ましくは30～100 μmの球状形状のものが用いられる。

【0065】

また、キャリアの芯材の表面に樹脂被覆する方法としては、キャリア芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードルコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニードルコーター法が挙げられる。

40

【0066】

本発明の画像形成方法は、潜像保持体上の静電潜像を、現像剤層を用いて現像する工程、得られたトナー画像を転写体上に転写する工程を有するものである。

【0067】

潜像保持体上の静電潜像を、現像剤層を用いて現像する工程において、現像剤として、本発明の静電潜像現像剤用トナーを用いていれば、特に制限はない。これらの各工程は、それ自体は一般的な工程であり、例えば、静電潜像担持体としては、電子写真感光体、誘電記録体等が使用され、公知の方法により静電潜像が形成される。また、現像剤担持体としては、例えば、回転可能な非磁性スリーブ内に、マグネチックロールが固定設置されたも

50

のが使用され、該現像剤担持体は静電潜像担持体に対向するように配置され、静電潜像担持体上に形成されたトナー像は、転写体上に公知の工程により転写され、熱ロールにより定着される。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0068】

また、本発明の画像形成方法は、使用する静電潜像現像剤が、先に示すとうり、帯電性能にすぐれ、トナーの転写効率が大幅に向上し、廃トナーを出さないものであるため、潜像保持体上の残留トナーを除去するクリーニング工程を有さず、現像と同時に転写残トナーを回収するシステムとすることができる。

【0069】

さらに、本発明の画像形成方法は、得られたトナー画像を転写体上に転写する工程として、転写ベルト上に多色像を形成する工程と得られた多色像を一度に転写体上に転写する工程とを有するカラー画像の形成にも好適に使用することができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお以下の説明において、特に断りのない限り、「部」はすべて「重量部」を意味する。

【0070】

外部添加剤 A, B の作製

次に、以下の方法により、外部添加剤 A, B を作製した。

【0071】

[外部添加剤 A の調製]

$TiO(OH)_2$ 100 重量部に対し、40 重量部にあたるイソブチルトリメトキシシランを混合し、熱をかけ反応させる。その後、水洗、ろ過を行い 120 で乾燥し、ピンミルでソフト凝集をほどこし、粒径 45 nm, 比重 3.2 の外部添加剤 A を得た。なお、前記 $TiO(OH)_2$ は、イルメナイトを鉱石として用い、硫酸に溶解させ鉄分を分離し、 $TiOSO_4$ を加水分解して $TiO(OH)_2$ を生成させる湿式沈降法を用いて調製した。

【0072】

[外部添加剤 B の調製]

外部添加剤 A の調製に用いたのと同じ $TiO(OH)_2$ を用い、 $TiO(OH)_2$ を水洗、ろ過後、焼成し、粒径 30 nm の酸化チタンを得た。この後、ジェットミルにて粉碎し、その後、水中に分散し、チタニア 100 重量部に対し、40 重量部のイソブチルトリメトキシシランを混入、サンドグライNDERにて湿式粉碎し、ニーダーにて攪拌、熱かけ乾燥して外部添加剤 B (比重 3.9) を得た。

【0073】

トナー粒子 A, B, C の作製

次に、以下の方法により、トナー粒子 A, B, C を作製した。

【0074】

[トナー粒子 A の作製]

(樹脂分散液 (1) の調整)

スチレン	370 g
n ブチルアクリレート	30 g
アクリル酸	8 g
ドデカンチオール	24 g
四臭化炭素	4 g

以上の結着樹脂原料を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (三洋化成 (株) 製:「ノニポール 400」) 6 g 及びアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株) 製:「ネオゲン SC」) 10 g をイオン交換水 550 g に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 4 g を溶解したイオン交換水 50 g を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物

10

20

30

40

50

が70 になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのままの状態では乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が155nm、Tg:59、重量平均分子量(Mw)が12,000である樹脂粒子を分散させてなる樹脂分散液(1)を得た。

【0075】

(樹脂分散液(2)の調整)

スチレン.....280g

nブチルアクリレート.....120g

アクリル酸.....8g

以上の結着樹脂原料を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:「ノニポール400」)6g及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:「ネオゲンSC」)12gをイオン交換水550gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3gを溶解したイオン交換水50gを投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70 になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのままの状態では乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が105nm、Tg:53、重量平均分子量(Mw)が550,000である樹脂粒子を分散させてなる樹脂分散液(2)を得た。

10

【0076】

(着色剤分散液(1)の調整)

カーボンブラック.....50g

(キャボット社製:「モーガルL」)

20

非イオン性界面活性剤.....5g

(三洋化成(株)製:「ノニポール400」)

イオン交換水.....200g

以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー(IKA社製:「ウルトラタラックスT50」)を用いて10分間分散し、平均粒径が250nmである着色剤(カーボンブラック)を分散させてなる着色剤分散液(1)を得た。

【0077】

(離型剤分散液(1)の調整)

パラフィンワックス.....50g

(日本精蠟(株)製:「HNPO190」、融点85)

30

カチオン性界面活性剤.....5g

(花王(株)製:「サニゾールB50」)

イオン交換水.....200g

以上を混合し、95 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製:「ウルトラタラックスT50」)を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー(IKA社製:「ウルトラタラックスT50」)で分散処理し、平均粒径が550nmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液(1)を得た。

【0078】

(トナー粒子A(黒)の作製)

上記の方法により得られた、樹脂分散液(1)と樹脂分散液(2)、着色剤分散液(1)、離型剤分散液(1)、およびカチオン性界面活性剤を、下記の配合量で混合した。

40

樹脂分散液(1).....120.0g

樹脂分散液(2).....80.0g

着色剤分散液(1).....200.0g

離型剤分散液(1).....40.0g

カチオン性界面活性剤.....1.5g

(花王(株)製:「サニゾールB50」)

混合物を、丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(IKA社製:「ウルトラタラックスT50」)を用いて攪拌し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら50 まで加熱した。45 で40分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると

50

平均粒径が約 $5.1 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されている事が確認された。

ここに樹脂含有微粒子分散液としての樹脂分散剤 (1) を緩やかに 60 g 追加した。なお、前記樹脂分散液 (1) に含まれる樹脂粒子の体積は 25 cm^3 である。そして、加熱用オイルバスの温度を 50 に上げて 30 分保持した。光学顕微鏡にて観察すると、凝集粒子にさらに微粒子が付着した付着粒子が形成されている事が確認された。付着粒子の平均粒径は約 $5.9 \mu\text{m}$ であった。

ここに、アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株) 製: 「ネオゲン SC」) 3 g を追加した後、前記ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら、 105 まで加熱し、 3 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、 $d_{50} = 6.0 \mu\text{m}$ 、 $ML^2 / A = 119.8$ のトナー粒子 A (黒) を得た。

10

【0079】

(トナー粒子 A (シアン) の作製)

カーボンブラック (キャボット社製: 「モーガル L」) 3 重量% を、C.I. ピグメント・ブルー-15:3、 5 重量% にした以外は、トナー粒子 A (黒) と同様にしてトナー粒子 A (シアン) を得た。

【0080】

(トナー粒子 A (マゼンタ) の作製)

カーボンブラック (キャボット社製: 「モーガル L」) 3 重量% を、C.I. ピグメントレッド112、 6 重量% にした以外は、トナー粒子 A (黒) と同様にしてトナー粒子 A (マゼンタ) を得た。

20

【0081】

(トナー粒子 A (イエロー) の作製)

カーボンブラック (キャボット社製: 「モーガル L」) 3 重量% を、C.I. ピグメントイエロー-74、 7 重量% にした以外は、トナー粒子 A (黒) と同様にしてトナー粒子 A (イエロー) を得た。

【0082】

[トナー粒子 B の作製]

線状スチレンアクリル樹脂 100 重量%

(スチレン / n - ブチルアクリレートから得られた線状スチレン - アクリル樹脂; $T_g = 58$ 、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 24,000$)

30

カーボンブラック 3 重量%

(キャボット社製: 「モーガル L」)

以上の結着樹脂と着色剤との混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して、 $d_{50} = 6.2 \mu\text{m}$ 、 $ML^2 / A = 140.2$ のトナー粒子 B (黒) を得た。さらに、トナー粒子 A と同様の顔料組成にてカラートナー粒子 3 色 (トナー粒子 B (シアン)、トナー粒子 B (マゼンタ)、トナー粒子 B (イエロー)) を得た。

【0083】

[トナー粒子 C の製造法]

40

付着粒子形成後、アニオン性界面活性剤を追加し加熱攪拌した後に、さらに、外部添加剤 A を 1.5 g 添加し磁力シールを用いて攪拌を 10 分間行った他はトナー粒子 A の製造法と同様にして、 $d_{50} = 6.0 \mu\text{m}$ 、 $ML^2 / A = 118.7$ のトナー粒子 C (黒) を得た。さらに、トナー粒子 C と同様の顔料組成にてカラートナー粒子 3 色 (トナー粒子 C (シアン)、トナー粒子 C (マゼンタ)、トナー粒子 C (イエロー)) を得た。

【0084】

上記の外部添加剤およびトナー粒子を用いて、下記の実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 3 に記載の方法により、静電潜像現像剤 1 ~ 16 を作製した。

[実施例 1]

トナー粒子 A 100 重量部と第 1 の外部添加剤として外部添加剤 A 1.0 重量部をヘンシ

50

エルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 25 分混合し、次に、第 2 の外部添加剤として BET 比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のヘキサメチルジシラザン処理シリカ 1.0 重量部を加えヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 5 分混合し、トナーを作製した。

得られたトナーを、ポリメチルメタクリレート（綜研化学社製）を 1% コートした平均粒径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトキャリアに対して、トナー濃度が 5 重量% となるように V 型ブレンダーで混合して、静電潜像現像剤 1 を作製した。

【0085】

[実施例 2]

第 1 の外部添加剤を BET $100 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリコンオイル処理シリカに、第 2 の外部添加剤を外部添加剤 B に代えた以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 2 を作製した。

10

【0086】

[実施例 3]

第 1 の外部添加剤である外部添加剤 A の配合量を 2.5 重量部にした以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 3 を作製した。

【0087】

[実施例 4]

第 1 の外部添加剤を外部添加剤 B にした以外は実施例 3 と同様にして静電潜像現像剤 4 を作製した。

20

【0088】

[実施例 5]

第 2 の外部添加剤を BET $100 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリコンオイル処理シリカにした以外は実施例 1 と同様にして、静電潜像現像剤 5 を作製した。

【0089】

[実施例 6]

第 2 の外部添加剤を外部添加剤 B に代えた以外は実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 6 を作製した。

【0090】

[実施例 7]

トナー粒子 A をトナー粒子 C に代えた以外は実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 7 を作製した。

30

【0091】

[実施例 8]

第 1 の外部添加剤を 0.5 重量部ずつ 5 段階に分けて加え、第 1 の外部添加剤を加えるたびごとに、ヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 5 分混合するブレンド方法とした以外は、実施例 3 と同様にして静電潜像現像剤 8 を作製した。

【0092】

[実施例 9]

第 1 の外部添加剤である外部添加剤 A 1.0 重量部と、第 2 の外部添加剤である BET 比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のヘキサメチルジシラザン処理シリカ 1.0 重量部とを、予めヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分混合しておき、ここに、トナー粒子 A 100 重量部を加え、風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 15 分混合した以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 9 を作製した。

40

【0093】

[実施例 10]

第 2 の外部添加剤を 0.5 重量部ずつ 2 段階に分けて加え、第 2 の外部添加剤を加えるたびごとに、ヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 5 分混合するブレンド方法とした以外は、実施例 8 と同様にして静電潜像現像剤 10 を作製した。

50

【 0 0 9 4 】

[実施例 1 1]

第 1 の外部添加剤である外部添加剤 A 1 . 0 重量部と、第 2 の外部添加剤である B E T 比表面積 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヘキサメチルジシラザン処理シリカ 1 . 0 重量部と、第 3 外部添加剤である平均粒径 300 nm のフッ化ピニリデン微粒子 0 . 5 重量部とを、予めヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分間混合しておき、ここに、トナー粒子 A 1 0 0 重量部を加え、風速風速 10 m/s にて 1 分混合し、 30 m/s にて 1 5 分混合した以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 1 1 を作製した。

【 0 0 9 5 】

[実施例 1 2]

第 2 の外部添加剤を B E T $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリコンオイル処理シリカに、第 3 外部添加剤を B E T 比表面積 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヘキサメチルジシラザン処理シリカ 0 . 5 重量部に代えた以外は、実施例 1 1 と同様にして静電潜像現像剤 1 2 を作製した。

【 0 0 9 6 】

[実施例 1 3]

トナー粒子 A 1 0 0 重量部に、外部添加剤 A 2 . 5 重量部を 0 . 5 重量部ずつ 5 段階に分けて加え、外部添加剤を加えるたびごとに、ヘンシェルミキサーにて風速 10 m/s にて 1 分、風速 30 m/s にて 5 分混合しトナーを作製した。

得られたトナーを、ポリメチルメタクリレート（綜研化学社製）を 1 % コートした平均粒径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトキャリアに対して、トナー濃度が 5 重量 % となるように V 型ブレンダーで混合して、静電潜像現像剤 1 3 を作製した。

【 0 0 9 7 】

[比較例 1]

トナー粒子 A をトナー粒子 B に代え、外部添加剤 2 種とトナー粒子とのブレンド方法を、ヘンシェルミキサーにて風速 30 m/s にて 5 分混合するのみとした以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 1 4 を作製した。

【 0 0 9 8 】

[比較例 2]

トナー粒子と第 1 の外部添加剤と第 2 の外部添加剤とのブレンド方法を、ヘンシェルミキサーにて風速 30 m/s にて 5 分混合するのみとした以外は、実施例 1 と同様にして静電潜像現像剤 1 5 を作製した。

【 0 0 9 9 】

[比較例 3]

トナー粒子と第 1 の外部添加剤と第 2 の外部添加剤とのブレンド方法を、ヘンシェルミキサーにて風速 30 m/s にて 5 分混合するのみとした以外は、実施例 4 と同様にして静電潜像現像剤 1 6 を作製した。

【 0 1 0 0 】

得られた静電潜像現像剤 1 ~ 1 6 について、下記の方法により、物性測定および実機評価を行った。測定結果、評価結果を表 1 ~ 4 に示す。

[物性測定]

【 0 1 0 1 】

(粒径)

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A II」を用い、アパーチャー径 $100 \mu\text{m}$ で測定した。

【 0 1 0 2 】

(帯電分布)

帯電分布は、R . B . L e w s , e t . a l . 電子写真学会誌 第 2 2 巻 第 1 号 (1 9 8 3) に記載された帯電量測定装置であるチャージスペクトログラフを用いて、 100 V/cm の電界で空気速度 100 cm/s の条件下で、キャリア（ポリメチルメタクリレートを 1 % 被覆した平均粒径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトキャリア） 30 g とトナー $1 . 5 \text{ g}$ とを

10

20

30

40

50

ターブラミキサーにて60秒攪拌後の帯電分布を測定した。測定環境は、温度22 / 湿度55%RHで行った。

この時の最高の帯電量を C_{max} 、最低の帯電量を C_{min} 、最も頻度の大きい帯電量を C_{peak} とし、 $(C_{max} - C_{min}) / C_{peak}$ を帯電分布の指標とした。この指標は0に近づくほど帯電分布が狭い事を意味する。

【0103】

(形状指数)

形状指数 ML^2 / A は、前記の方法を用いて算出した。

【0104】

(相関係数)

前記の方法により、約1000粒の粒子について、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧を X と、外部添加剤由来の元素に起因する発光電圧を Y とを測定し、このデータをもとに、前記の式(1)~(6)を用いて、外部添加剤由来の各元素の相関係数(r)を算出した。 r_1 、 Y_1 は、それぞれ第1の外部添加剤に関するものであり、 r_2 、 Y_2 は、それぞれ第2の外部添加剤に関するもの、 r_3 、 Y_3 は、それぞれ第3の外部添加剤に関するものである。ただし、第1の外部添加剤、第2の外部添加剤が同じ元素由来のときは、第1の外部添加剤として表記した。

【0105】

【表1】

表 1. 静電潜像現像剤 物性評価

	色	粒径	ML ² /A	r ₁	r ₂	r ₃	X=0上のY ₁ の割合(%)	X=0上のY ₂ の割合(%)	X=0上のY ₃ の割合(%)	帯電分布指標
実施例 1	Y	6.0	120.0	0.70	0.75	—	1.1	2.0	—	1.34
	M	6.1	118.5	0.64	0.80	—	1.1	2.3	—	1.28
	C	6.2	119.5	0.62	0.80	—	1.2	2.5	—	1.30
	K	6.0	119.8	0.71	0.72	—	1.6	2.7	—	1.15
実施例 2	Y	6.0	120.0	0.82	0.65	—	4.7	0.3	—	1.53
	M	6.1	118.5	0.84	0.61	—	4.0	0.5	—	1.67
	C	6.2	119.5	0.83	0.61	—	4.2	0.2	—	1.57
	K	6.0	119.8	0.85	0.66	—	4.2	0.2	—	1.35
実施例 3	Y	6.0	120.0	0.65	0.82	—	1.1	1.7	—	1.12
	M	6.1	118.5	0.61	0.80	—	1.5	1.5	—	1.05
	C	6.2	119.5	0.66	0.83	—	1.3	1.3	—	1.23
	K	6.0	119.8	0.61	0.84	—	1.6	1.8	—	0.87

【 0 1 0 6 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2. (表 1 のつづき)

実施例 4	Y	6.0	120.0	0.61	0.63	—	4.5	3.3	—	1.50
	M	6.1	118.5	0.64	0.64	—	4.3	3.2	—	1.52
	C	6.2	119.5	0.62	0.66	—	4.2	3.8	—	1.54
	K	6.0	119.8	0.62	0.67	—	4.5	3.4	—	1.29
実施例 5	Y	6.0	120.0	0.60	0.88	—	1.2	2.3	—	1.34
	M	6.1	118.5	0.67	0.84	—	1.1	2.2	—	1.28
	C	6.2	119.5	0.64	0.83	—	1.3	2.8	—	1.27
	K	6.0	119.8	0.62	0.86	—	1.0	2.5	—	1.04
実施例 6	Y	6.0	120.0	0.60	—	—	1.7	—	—	1.43
	M	6.1	118.5	0.64	—	—	1.6	—	—	1.37
	C	6.2	119.5	0.66	—	—	1.4	—	—	1.40
	K	6.0	119.8	0.65	—	—	1.6	—	—	1.27
実施例 7	Y	6.2	117.8	0.70	0.80	—	0.3	2.2	—	1.10
	M	6.1	119.5	0.69	0.84	—	0.2	2.5	—	1.15
	C	6.0	117.5	0.73	0.89	—	0.1	2.6	—	1.05
	K	6.0	118.7	0.71	0.88	—	0.1	2.7	—	0.95

【 0 1 0 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3. (表 1 のつづき)

実施例 8	Y	6.0	120.0	0.67	0.83	—	1.3	1.5	—	0.85
	M	6.1	118.5	0.63	0.80	—	1.5	1.4	—	0.78
	C	6.2	119.5	0.65	0.81	—	1.5	1.1	—	0.83
	K	6.0	119.8	0.69	0.86	—	1.34	1.3	—	0.65
実施例 9	Y	6.0	120.0	0.70	0.81	—	1.0	2.3	—	1.15
	M	6.1	118.5	0.68	0.83	—	1.0	2.1	—	1.13
	C	6.2	119.5	0.71	0.81	—	1.2	2.2	—	1.08
	K	6.0	119.8	0.73	0.84	—	1.0	2.0	—	0.85
実施例 10	Y	6.0	120.0	0.78	0.75	—	0.9	1.1	—	1.06
	M	6.1	118.5	0.73	0.86	—	0.8	1.3	—	1.03
	C	6.2	119.5	0.75	0.87	—	0.8	1.1	—	0.98
	K	6.0	119.8	0.74	0.87	—	0.9	1.2	—	0.59
実施例 11	Y	6.0	120.0	0.73	0.85	0.64	0.3	2.0	1.5	1.23
	M	6.1	118.5	0.69	0.84	0.62	0.2	1.4	1.2	1.25
	C	6.2	119.5	0.70	0.86	0.66	0.1	1.7	1.0	1.34
	K	6.0	119.8	0.72	0.85	0.65	0.3	2.3	1.3	1.05

【 0 1 0 8 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表 4. (表 1 のつづき)

実施例 12	Y	6.0	120.0	0.65	0.83	0.80	0.6	4.3	2.2	1.26
	M	6.1	118.5	0.67	0.81	0.88	0.4	4.2	2.1	1.31
	C	6.2	119.5	0.70	0.86	0.84	0.4	4.4	2.0	1.05
	K	6.0	119.8	0.69	0.85	0.83	0.5	4.5	2.2	0.96
実施例 13	Y	6.0	120.0	0.73	—	—	1.5	—	—	1.03
	M	6.1	118.5	0.74	—	—	1.4	—	—	1.05
	C	6.2	119.5	0.74	—	—	1.4	—	—	1.00
	K	6.0	119.8	0.75	—	—	1.6	—	—	0.84
比較例 1	Y	6.2	142.3	0.54	0.56	—	1.1	3.4	—	2.53
	M	6.0	141.5	0.54	0.54	—	1.2	3.5	—	2.64
	C	6.1	139.9	0.51	0.57	—	1.2	3.3	—	2.30
	K	6.2	140.2	0.47	0.57	—	1.6	3.8	—	1.86
比較例 2	Y	6.0	120.0	0.45	0.56	—	5.3	9.0	—	6.53
	M	6.1	118.5	0.42	0.51	—	5.6	9.3	—	6.34
	C	6.2	119.5	0.38	0.54	—	5.4	9.1	—	5.24
	K	6.0	119.8	0.40	0.55	—	5.5	9.2	—	3.89
比較例 3	Y	6.0	120.0	0.34	0.49	—	7.0	9.9	—	8.36
	M	6.1	118.5	0.36	0.45	—	7.2	9.5	—	8.28
	C	6.2	119.5	0.34	0.48	—	7.2	10.5	—	7.65
	K	6.0	119.8	0.37	0.50	—	7.2	10.3	—	3.65

【 0 1 0 9 】

表 1 ~ 4 より、本発明の静電潜像現像剤 1 ~ 13 は、各外部添加剤由来の元素の相関係数が 0.6 より大きく、また、各外部添加剤の X = 0 上の Y の割合が 5 % 以下であり、遊離している外部添加剤も少ないことが分かる。また、帯電分布指標も 2 以下となり、各トナー粒子の帯電のばらつきが小さいことが分かる。

これに対し、混練粉碎法で得られた不定型トナー粒子を用いた静電潜像現像剤 14 (比較例 1)、トナー粒子と外部添加剤を強撹拌のみで混合した静電潜像現像剤 15 (比較例 2)、静電潜像現像剤 16 (比較例 3) では、外部添加剤由来の元素の相関係数が 0.6 以下となり、遊離している外部添加剤も多いことが分かる。さらに、帯電分布指標は 3 以下となり、各トナー間での帯電のバラツキが大きく、逆極の帯電を示すトナー粒子も数多く存在していることが分かる。

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【実機評価】

(実機評価1)

実施例、比較例で得られた静電潜像現像剤1～16について、富士ゼロックス(株)製「A-color」改造機を用いてコピーテストを実施し、以下の項目について評価を行った。改造機は、「A-color」の転写部分をベルト転写構成に変更し且つ転写ベルトをウレタンプレートにてクリーニングするシステムを配置し、転写ベルト上に転写された多色像を更に用紙に一括転写するように変更し、更にプロセススピードを上げ一分間に50枚A4コピーが採取できる状態に設定したものをを用いた。また、コピーテストは、黒を含む3万枚フルカラーモードで実施した。

コピーテスト開始直後と3万枚コピー実施後において、現像機内の現像剤の帯電量と、転写効率、得られた画像のSADを測定し、画質を評価した。ここで、SADとは、Solid Area Densityの略であり、画像濃度を表す。

10

【0111】

現像剤の帯電量は、東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定器「TB200」を使用し、現像機内の現像剤の帯電量を測定した。画像のSADは、「X-rite 404A」(X-rite社製)を用いて測定した。画質は、画像の濃度ムラ、感材かぶり、非画像部かぶり、画像ぬけ等が無いかな否かを、目視で評価した。

【0112】

転写効率は、 100 cm^2 の画像の転写前後の感光体上のトナーの重量を測定し、その値から、 $[1 - \{(\text{転写後の感光体上のトナー量}) / (\text{転写前の感光体上のトナー量})\}]$

20

【0113】

以上の結果を、表5および6に示す。

【0114】

【表5】

表 5. 実機評価結果 (ペルトを用いた転写方式)

	初期				3 万枚後			
	帯電量 ($\mu\text{Q/g}$)	SAD (3色)	画質	転写効率 (%)	帯電量 ($\mu\text{Q/g}$)	SAD (3色)	画質	転写効率 (%)
実施例 1	-33.2	1.56	問題無し	98.3	-28.3	1.50	問題無し	97.0
実施例 2	-36.2	1.56	問題無し	96.2	-32.3	1.48	問題無し	95.1
実施例 3	-30.9	1.52	問題無し	99.2	-26.3	1.50	問題無し	95.4
実施例 4	-36.8	1.49	問題無し	96.1	-27.4	1.48	問題無し	92.8
実施例 5	-39.1	1.45	問題無し	95.9	-33.6	1.40	問題無し	91.3
実施例 6	-33.2	1.56	問題無し	96.4	-30.0	1.47	問題無し	95.4
実施例 7	-29.6	1.49	問題無し	99.2	-26.7	1.46	問題無し	97.8
実施例 8	-30.1	1.50	問題無し	98.0	-26.9	1.48	問題無し	97.5
実施例 9	-35.6	1.51	問題無し	98.8	-29.6	1.44	問題無し	96.0
実施例 10	-30.5	1.52	問題無し	98.4	-27.3	1.47	問題無し	97.4
実施例 11	-37.5	1.50	問題無し	99.0	-35.6	1.44	問題無し	98.3
実施例 12	-37.4	1.56	問題無し	97.9	-34.6	1.43	問題無し	94.5
実施例 13	-25.6	1.53	問題無し	98.7	-23.4	1.46	問題無し	97.9

【 0 1 1 5 】

【 表 6 】

10

20

30

40

表6. (表5のつづき)

比較例1	-24.8	1.52	軽微な濃度ムラ発生	80.3	-17.5	1.18	感材かぶり・非画像部か ぶり発生。	73.5
比較例2	-34.6	1.49	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	97.8	-30.4	1.26	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	94.5
比較例3	-30.6	1.55	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	92.6	-25.4	1.23	感材かぶり・非画像部か ぶり・画像ぬけ発生	90.0

【0116】

表5および表6より、本発明の静電潜像現像剤1～13は、富士ゼロックス(株)製「A-color」改造機を用いたテストで、濃度、画質、転写効率、感材上かぶりにおいて、良好な性能を示し、維持性の観点からも問題が無いことが分かる。特に外部添加剤Aを用いた静電潜像現像剤に関しては、転写効率が良いことが分かる。

【0117】

一方、比較例1の静電潜像現像剤14は、初期から感剤上のかぶりがおこり、転写効率も非常に低かった。特に一度転写ベルトに転写されたトナーが感材上に戻ってしまう現象が

10

20

30

40

50

起った。3万枚後には更に感材上のかぶりトナーの量が多くなり、また、コピーされた紙の背景部分にもトナーがのってしまった。

比較例2および3の静電潜像現像剤15、16では、転写効率は、比較例1ほど悪くはなかったものの、比較例1の静電潜像現像剤14と同様に感材上かぶりが悪くトナー消費量が非常に多かった。また、コピーされた紙の背景部分にもトナーがのってしまった。とくに、比較例3の静電潜像現像剤16は、遊離した酸化チタンに起因すると思われる感材傷が発生し、これに伴い画像抜けが発生した。

【0118】

(実機評価2)

実施例、比較例で得られた静電潜像現像剤1～16について、富士ゼロックス(株)製「A-color」改造機を用いてコピーテストを実施し、以下の項目について評価を行った。実機評価2で用いた改造機は、実機評価1で用いた改造機からクリーニングするシステムを除いたものである。また、コピーテストは、3万枚白黒モードで実施した。

実機評価1と同様に、コピーテスト開始直後と3万枚コピー実施後において、現像機内の現像剤の帯電量と、転写効率、得られた画像のSADを測定し、画質を評価した。その結果を表7および8に示す。

【0119】

【表7】

表 7. 実機評価結果 (クリーニング工程を除いた評価)

	初期				3 万枚後			
	帯電量 ($\mu\text{Q/g}$)	SAD (K)	画質	転写効率 (%)	帯電量 ($\mu\text{Q/g}$)	SAD (K)	画質	転写効率 (%)
実施例 1	-31.5	1.50	問題無し	99.2	-27.5	1.45	問題無し	97.7
実施例 2	-35.2	1.43	問題無し	97.1	-30.0	1.41	問題無し	96.0
実施例 3	-29.8	1.49	問題無し	99.3	-25.1	1.45	問題無し	96.9
実施例 4	34.0	1.42	問題無し	96.3	-28.5	1.40	問題無し	94.7
実施例 5	-36.7	1.40	問題無し	95.0	-30.5	1.37	問題無し	92.3
実施例 6	-30.0	1.49	問題無し	96.6	-26.0	1.45	問題無し	94.3
実施例 7	-27.5	1.46	問題無し	99.8	-25.0	1.43	問題無し	97.2
実施例 8	-28.7	1.48	問題無し	98.4	-26.3	1.44	問題無し	97.1
実施例 9	-30.2	1.43	問題無し	99.2	-25.5	1.42	問題無し	96.4
実施例 10	-29.3	1.51	問題無し	99.3	-27.8	1.45	問題無し	97.6
実施例 11	-35.0	1.45	問題無し	99.2	-33.5	1.42	問題無し	97.3
実施例 12	-35.8	1.43	問題無し	96.9	-31.2	1.40	問題無し	94.6
実施例 13	-27.8	1.45	問題無し	99.4	-23.5	1.43	問題無し	98.7

【 0 1 2 0 】

【 表 8 】

表 8. (表 7 のつづき)

比較例 1	-27.5	1.56	軽微な濃度ムラ発生	85.6	-19.7	1.17	濃度ムラ・感材かぶり・ 非画像部かぶり発生。	78.2
比較例 2	-32.0	1.42	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	98.6	-27.8	1.25	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	95.5
比較例 3	-31.2	1.45	感材かぶり・非画像部か ぶり発生	92.6	-27.5	1.20	感材かぶり・非画像部か ぶり・画像ぬけ発生	90.2

【 0 1 2 1 】

表 7 および表 8 より、本発明の静電潜像現像剤 1 ~ 1 3 は、クリーニング工程を除いた「A - c o l o r」改造機を用いたテストでも、濃度・画質・転写効率・感材上かぶりにおいて、良好な性能を示し、維持性の観点でも問題がないことが分かる。特に、外部添加剤 A を用いた方がより転写効率が高く、良好な性能を示していることが分かる。

【 0 1 2 2 】

一方、比較例 1 の静電潜像現像剤 1 4 は、初期は、感材上のかぶり・画質・濃度の観点では問題がなかったが、転写効率が非常に悪く、また転写残トナーの現像機への回収が十分

10

20

30

40

50

に行われなかったために起こったと考えられる濃度むらが観察された。3万枚後には帯電量不足による濃度の低下や、感材上かぶりなどが起こった。このとき現像機内のトナーの粒度を測定したところ、4.9ミクロンと小粒径になっており、現像及び転写されずに現像機で回収されたトナーが帯電性を悪くしている事を示唆する結果であった。

比較例2の静電潜像現像剤15は、初期は、転写効率は良好だったが、感材上のかぶりがかなり多く、また紙上の非画像部のかぶりトナーが多かった。3万枚後には初期の不具合点に加えて機内のトナー汚染が起こった。また転写残トナーの現像機への回収が十分に行われなかったために起こったと思われる濃度ムラが観察された。

比較例3の静電潜像現像剤16は、比較例2の静電潜像現像剤15と同様な不具合点のほかに3万枚後には、遊離した酸化チタンに起因すると思われる感材傷が発生し、これに伴い画像抜けが発生した。

10

【0123】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、トナーの流動性、帯電性、現像性、転写性、感材上かぶり、機内汚染性を同時に且つ長期に満足でき、特にクリーニング工程を有さず、現像と同時に転写残トナーを回収するシステムにおける不具合を改善し、長期にわたり良好な画像を得ることができる静電潜像現像剤用トナー、静電潜像現像剤用トナーを製造する方法、および、その静電潜像現像剤用トナーを用いた静電潜像現像剤並びに画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】 図1は、本発明の静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧をXとし、外部添加剤由来の元素(Ti)に起因する発光電圧をYとしたときの、 $X^{2/3}$ とYの関係を表す図である。

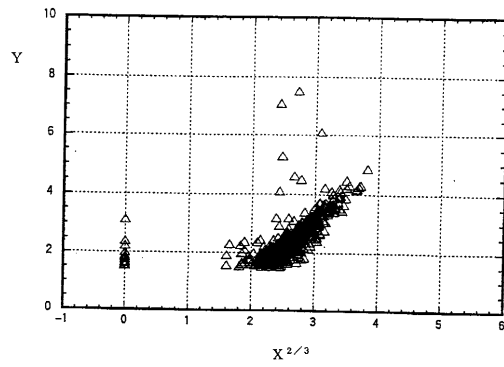
【図2】 図2は、従来の不定形静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧をXとし、外部添加剤由来の元素(Ti)に起因する発光電圧をYとしたときの、 $X^{2/3}$ とYの関係を表す図である。

【図3】 図3は、本発明の静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧をXとし、外部添加剤由来の元素(Ti)に起因する発光電圧をYとし、 $X^{2/3}$ とYを原点を通る直線に一次回帰したときの関係を表す図である。

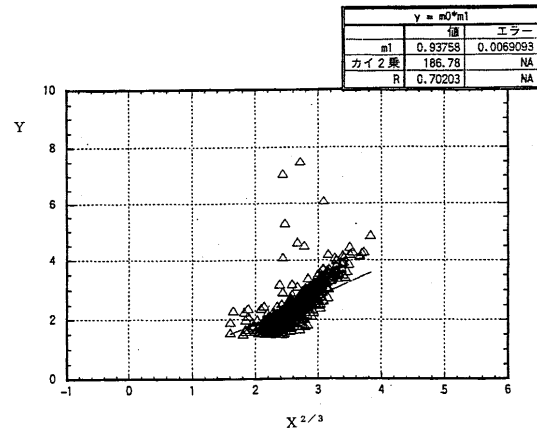
【図4】 図4は、従来の不定形静電潜像現像剤において、トナー粒子の結着樹脂由来の炭素に起因する発光電圧をXとし、外部添加剤由来の元素(Ti)に起因する発光電圧をYとし、 $X^{2/3}$ とYを原点を通る直線に一次回帰したときの関係を表す図である。

30

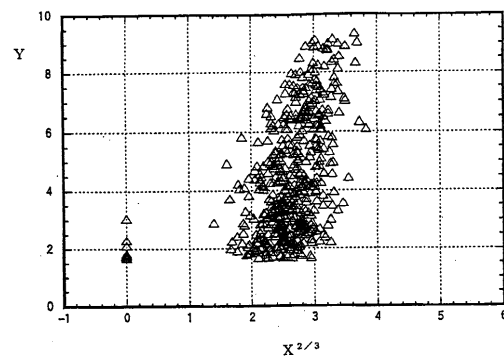
【図 1】



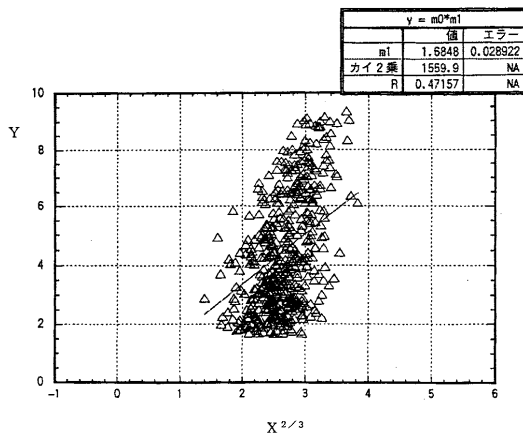
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/08 5 0 7 B

(72)発明者 鈴木 千秋
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス 株式会社内

(72)発明者 高木 正博
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス 株式会社内

(72)発明者 井上 敏司
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス 株式会社内

(72)発明者 田口 哲也
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス 株式会社内

(72)発明者 坂井 末子
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス 株式会社内

合議体

審判長 山口 由木
審判官 秋月 美紀子
審判官 阿久津 弘

(56)参考文献 特開平 2 - 1 5 7 0 2 7 (J P , A)
特開平 3 - 5 6 1 3 1 (J P , A)
特開平 9 - 2 4 4 2 9 8 (J P , A)
特開平 9 - 2 1 2 0 3 8 (J P , A)
特開平 9 - 3 2 5 5 1 4 (J P , A)
特開平 5 - 4 0 3 6 2 (J P , A)
特開平 7 - 2 2 5 4 9 4 (J P , A)
電子写真学会年次大会 (通算 7 9 回) " J a p a n H a r d c o p y ' 9 7 " 論文集 P . 6
5 ~ 6 8 1 9 9 7 年 7 月 9 日 ・ 1 0 日 ・ 1 1 日 J A ホール (東京 ・ 大手町) 「新しい外添評
価方法 - パーティクルアナライザーによるトナー分析 - 」鈴木俊之、高原寿雄 (横河電機株式会
社 パーティクルアナライザーセンター)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03G9/08