

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-252402

(P2004-252402A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 15/09	G03G 15/09 Z	2H005
G03G 9/08	G03G 9/08 375	2H031
G03G 9/087	G03G 15/08 501Z	2H077
G03G 9/107	G03G 9/08 384	
G03G 15/08	G03G 9/08 325	

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L 外国語出願 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-176098 (P2003-176098)	(71) 出願人	390009232
(22) 出願日	平成15年6月20日 (2003. 6. 20)		ハイデルベルガー ドルツクマシーネン
(31) 優先権主張番号	60/390, 955		アクチエンゲゼルシャフト
(32) 優先日	平成14年6月24日 (2002. 6. 24)		Heidelberger Druckm
(33) 優先権主張国	米国 (US)		aschinen AG
			ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク クア
			フルステン-アンラーゲ 52-60
			Kurfuersten-Anlage
			52-60, Heidelberg, Fe
			deral Republic of G
			ermany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的に調製されたトナーを用いるエレクトロフォトグラフィックトナーおよび現像法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 化学的に調製されたトナーを用いて現像する現像システムおよび現像方法が提供される。さらに、現像システムで用いられる現像剤も提供する。

【解決手段】 化学的に調製されたトナーを、硬質磁気キャリア粒子と、現像剤を運ぶための非磁性円筒形シェルと併用することによって、粒度が低減するだけでなく、作業中の長時間にわたって一貫している電荷対質量レベルに示されるような一般に一定で安定した現像剤寿命も得られるので、画質に関して優れた利益が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーの現像システムであって、
化学的に調製されたトナー粒子と硬質磁気キャリア粒子とを含んでなる乾式現像剤混合物の供給源と、
前記供給源から現像帯まで前記現像剤を運ぶための回転式または固定式非磁性円筒型シェルと、
予め選択された磁界強度の回転磁気コアと、
前記シェルから静電画像へと前記トナー粒子を運ぶため少なくとも前記磁気コアを回転させるための手段と、
を含んでなる前記現像システム。

10

【請求項 2】

前記化学的に調製されたトナー粒子が、少なくとも 1 種のトナー樹脂と、少なくとも 1 種の剥離剤と、少なくとも 1 種の表面処理剤と、任意に少なくとも 1 種の帯電制御剤または着色剤またはその両方とを含んでなる、請求項 1 に記載の現像システム。

【請求項 3】

前記表面処理剤がシリカからなる、請求項 2 に記載の現像システム。

【請求項 4】

前記表面処理剤が少なくとも 1 種の金属酸化物からなる、請求項 2 に記載の現像システム。

20

【請求項 5】

前記表面処理剤が少なくとも 1 種の無機酸化物からなる、請求項 2 に記載の現像システム。

【請求項 6】

前記表面処理剤が少なくとも 1 種の高分子材料からなる、請求項 2 に記載の現像システム。

【請求項 7】

化学的に調製されたトナー粒子を用いて静電画像を現像するための方法であって、静電画像パターンを載せた静電画像部材を現像帯に通し、そして予め選択された磁界強度の交番極磁気コアを、回転式または固定式の外部非磁性シェル内で回転させ、そして現像剤が前記画像部材の移動方向と同じ方向に向かって前記現像帯内を流れるように前記コアの方向および速度と、場合により前記シェルの回転を制御することによって、移動する結像部材の帯電パターンと現像関係にある現像帯に現像剤を送ることによって前記画像部材を現像することからなり、そして前記現像剤は、帯電したトナー粒子と、前記トナー粒子とは反対の極性に帯電した硬質磁気キャリア粒子とを含んでなる、ことを特徴とする前記方法。

30

【請求項 8】

前記トナー粒子が、少なくとも 1 種のトナー樹脂と、少なくとも 1 種の剥離剤と、少なくとも 1 種の表面処理剤と、任意に少なくとも 1 種の帯電制御剤または着色剤またはその両方とを含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記方法では現像剤が流動し、そして前記移動する結像部材と前記現像剤とが実質的に同じ速度で流動する、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記キャリア粒子は、磁気飽和時に少なくとも約 300 ガウスの保持力を示し、かつ、1,000 ガウスの外部印加フィールドにおいて少なくとも約 20 EMU/gm の誘導磁気モーメントを示す硬質磁気材料からなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記トナー粒子はその表面にスペーシング剤を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記スペーシング剤がシリカからなる、請求項 11 に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記スレーシング剤が少なくとも1種の金属酸化物からなる、請求項11に記載の方法。

【請求項 14】

前記スレーシング剤が少なくとも1種の無機酸化物からなる、請求項11に記載の方法。

【請求項 15】

前記スレーシング剤が少なくとも1種の高分子材料からなる、請求項11に記載の方法。

【請求項 16】

前記スレーシング剤が、前記トナーの重量に基づいて、約0.05～約1.5重量%の量で存在する、請求項11に記載の方法。

【請求項 17】

前記化学的に調製されたトナー粒子は蒸発制限凝集反応から形成される、請求項1に記載の現像システム。

【請求項 18】

前記化学的に調製されたトナー粒子は懸濁重合によって形成される、請求項1に記載の現像システム。

【請求項 19】

前記化学的に調製されたトナー粒子は約6ミクロン以下の粒径を有する、請求項1に記載の現像システム。

【請求項 20】

前記少なくとも1種の剥離剤は少なくとも1種のワックスからなり、そして前記少なくとも1種のトナー樹脂は、少なくとも1種のポリエステルまたは少なくとも1種のスチレンアクリル系トナー樹脂からなる、請求項2に記載の現像システム。

【請求項 21】

前記トナー粒子の重量に基づいて、前記少なくとも1種の樹脂は約80～約95%の量で存在し、前記剥離剤は約0.5～約5.0%の量で存在し、そして前記表面処理剤は約0.05～約2.0%の量で前記トナー粒子上に存在する、請求項2に記載の現像システム。

【請求項 22】

融着体をさらに含んでなる、請求項1に記載の現像システム。

【請求項 23】

前記静電画像パターンを支持体上に移し、そして前記支持体を融着体の内部または下を通過させることによって前記静電画像を前記支持体に融着させることをさらに含んでなる、請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー現像システムに関する。さらに詳しくは、本発明は、化学的に調製されたトナーの現像システムにおける使用に関する。

【背景技術】

【0002】

デジタルプリンターおよび同様の装置、とりわけ高速デジタルプリンターには、満足のゆくトナー画像を提供するために実現されなければならない幾つかの特性がある。改善の余地がある特性の1つとして、画質がある。画質は、時折、画像の高い粒度の影響を受けることがある。さらに、画質を一定に保つために、デジタルプリンターまたは他のプリンター/コピー機の使用時において現像剤寿命が比較的一定で安定していることが非常に望ましい。

【0003】

また、2成分系現像剤システムでは、トナー画像の一部にはならないがプリンター内にとどまる微細トナーが蓄積することが多い。この長時間にわたる微細トナーの蓄積は、ダスティングの問題を引き起こす可能性がある。このダスティングの問題は、トナー画像上で

10

20

30

40

50

はっきりと視認できてしまうので、トナー画像の質を低下させることになる。

【0004】

従って、高い画質の印刷物を生産し、かつ、現像処理時に微細トナーのあらゆる蓄積の影響を受けることがない現像システムが提供される必要がある。さらに、前記不都合のすべてを回避するために、長時間にわたる帯電安定性が改善される必要がある。

【考案の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の特徴の1つは、鮮明な画質の印刷画像を提供する現像システムを提供することである。

10

【0006】

本発明の他の特徴は、微細トナーの蓄積の影響を実質的に全く受けないのでダスティングの問題を回避できる現像システムを提供することである。

【0007】

本発明のさらなる特徴は、長時間にわたる帯電安定性を改善するための方法を提供することである。

【0008】

本発明のさらなる特徴および利点については、一部が下記説明に述べられており、一部が下記説明から明らかとなるかまたは本発明を実施することによって理解されるであろう。本発明の目的および他の利点は、下記説明および添付の請求の範囲において特に指摘されている要素およびそれらの組み合わせによって理解および実現されるであろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

これらの利点および他の利点を達成するために、および本願明細書に具体的かつ広義的に説明されている本発明の目的に従って、本発明は、乾式トナーを用いた現像システムに関する。前記現像システムは、トナー粒子と硬質磁気キャリア粒子とを含有する乾式現像剤混合物の供給源を含んでなる。さらに前記現像システムは、前記供給源から現像帯まで現像剤を運ぶための、回転式でも固定式でもよい非磁性円筒形シェルを含んでなる。。さらに、前記現像システムの一部として、予め選択された磁界強度の回転磁気コアと、少なくとも前記磁気コアを回転させることによって前記シェルから静電画像へと前記トナー粒子

30

【0010】

前記現像システムで用いられるトナーは、化学的に調製されたトナー（CPT）である。前記トナーは、少なくとも1種のトナー樹脂と、好ましくは少なくとも1種の剥離剤と、少なくとも1種の表面処理剤と、任意に少なくとも1種の着色剤および/または少なくとも1種の帯電制御剤とを含有する。

【0011】

さらに本発明は、前記化学的に調製されたトナーを用いて静電画像を現像するための方法に関する。前記方法は、静電画像パターンを載せた静電画像部材を現像帯に通し、そして予め選択された磁界強度の交番極磁気コアを、回転しても固定されていてもよい外部の非磁性シェル内で回転させ、そして現像剤が前記画像部材の移動方向と同じ方向に向かって前記現像帯内を流れるように前記コアの方向および速度と場合により前記シェルの回転を制御することによって、移動する結像部材の帯電パターンと現像関係にある現像帯に現像剤を送ることによって前記画像部材を現像することを特徴とする。前記方法において、エレクトログラフ2成分系乾式現像剤組成物が好ましく用いられる。さらに前記方法では、前記化学的に調整されたトナーを支持体に移し、そして前記支持体上のトナー画像を融着体に通すことによって前記画像を前記支持体に融着させてもよい。前記融着ロールは、シリコンゴムまたは他の低表面エネルギーエラストマーもしくは樹脂でコーティングされ

40

50

た融着ロールであることが好ましい。前記融着ロールは、バックアップすなわち加圧ロールと圧迫接触していることが好ましい。前記乾式現像剤組成物は、帯電したトナー粒子と、前記トナー粒子と反対の極性に帯電したキャリア粒子とを含有する。前記キャリア粒子は、磁気飽和時に少なくとも約300ガウスの保持力を示し、かつ、1,000ガウスの外部印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントを示す硬質磁気材料であることが好ましい。前記キャリア粒子は、自身が静電画像に移動してしまうのを防ぐのに十分な磁気モーメントを有する。

【0012】

さらに本発明は、前記化学的に調製されたトナー粒子と、硬質磁気キャリア粒子とを含有する現像剤に関する。

10

【0013】

上記の概要および下記の詳細な説明はあくまでも例示的かつ説明的なものであり、本発明の請求の範囲の内容をさらに説明することを目的としていることは理解されるべきである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、化学的に調製されたトナーを用いて現像するための現像システムおよび現像方法に関する。さらに本発明は、前記現像システムで用いられる現像剤および前記現像剤中の化学的に調製されたトナーに関する。

【0015】

さらに詳しくは、本発明は、その一部が現像システムに関する。前記現像システムは、化学的に調製されたトナーと硬質磁気キャリア粒子とを含有する乾式現像剤混合物の供給源を含んでなる。前記供給源から現像帯まで前記現像剤混合物を運ぶには、固定式シェルでも回転式シェルでもよい非磁性円筒形シェルが用いられる。複数の磁極部分を含んでなる磁気コアは、交番磁極性の関係にあるコア周辺部の周りに配置され、前記非磁性円筒形シェル内の軸を中心に回転することができる。さらに、前記現像剤混合物を現像帯まで運ぶために、前記コアと任意に前記シェルとを回転させるための手段が存在する。前記手段において、前記現像剤の化学的に調製されたトナーが静電画像に移動する。

20

【0016】

さらに本発明の現像システムは、好ましくはシリコンゴムまたは他の低表面エネルギーエラストマーもしくは樹脂でコーティングされている融着ロールを含んでなる。前記融着ロールは、バックアップすなわち加圧ロールと圧迫接触していることが好ましい。このアセンブリでは、前記融着ロールと前記加圧ロールとが十分な圧力で互いに押し付けられることによってニップを形成している。このニップにおいて融着または定着が起こる。

30

【0017】

前記現像システムで用いられるトナー粒子は、化学的に調製されたトナーである。前記化学的に調製されたトナーは少なくとも1種のトナー樹脂を含有し、そして好ましくは少なくとも1種の剥離剤と、少なくとも1種の表面処理剤と、そして任意に少なくとも1種の着色剤と、少なくとも1種の帯電制御剤と、他の慣用のトナー成分と、またはこれらの組み合わせを含有する。これらの化学的に調製されたトナー粒子を本願明細書に記載される特定の現像システムと組み合わせて用いると、従来よりも画質がよく、長時間にわたる帯電安定性にも優れた画像が得られ、現像システムにおける微細トナーの蓄積によるダスティングの問題が回避される。

40

【0018】

前記現像システムの構成は、例えば米国特許第4,473,029号および4,546,060号に詳述されているような、非磁性円筒形シェルと、磁気コアと、前記コアと任意に前記シェルとを回転させるための手段とを含んでなる現像機構を用いるHeidelberg Digimaster 9110プリンターのごときデジタルプリンターであることが好ましい。これらの米国特許の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。これらの特許に記載されている現像システムは改造して本発明で使用することができる

50

。さらに詳しくは、これらの特許に記載されている現像システムは、硬質磁気キャリア粒子を用いることが好ましい。例えば、前記硬質磁気キャリア粒子は、磁気飽和時に少なくとも約300ガウスの保持力を示すことができ、また、1,000ガウスの外部印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントを示すことができる。前記磁気キャリア粒子は、バインダを含有しないキャリアでも複合キャリアでもよい。有用な硬質磁気材料としては、フェライトおよびガンマ酸化第2鉄が挙げられる。前記キャリア粒子は、主な金属成分として鉄を含有する磁気酸化物の化合物であるフェライトで構成されることが好ましい。例えば、Mが1価または2価の金属を表し、鉄の酸化状態が+3である一般式 $MFeO_2$ または MFe_2O_4 の塩基性金属酸化物によって形成された酸化鉄 Fe_2O_3 の化合物であることが好ましい。好ましいフェライトは、 $BaFe_{12}O_{19}$ および $SrFe_{12}O_{19}$ のごときバリウムおよび/またはストロンチウムを含有するフェライト、および開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される米国特許第3,716,630号に開示されているような、Mがバリウム、ストロンチウムまたは鉛である式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ の磁気フェライトである。本発明において有用な磁気キャリア粒子の大きさは多岐にわたるが、好ましくは100ミクロン未満、さらに好ましくは約5~約45ミクロンの平均粒径を有する。

10

【0019】

本発明の目的のため、本発明で用いられる化学的に調製されたトナーは、バルクポリマー材料を好適な粒径および/または粒径分布が得られるまで粉碎することによって調整されたトナーではない。化学的に調製されたトナーは、トナー粒子の大部分を形成するポリマーすなわちトナー樹脂が乳化および/または懸濁重合法のごとき重合法によって形成されるという化学的方法によって調製されるトナーである。一般に、これらの方法は、粉碎を全く必要とせず、好適な粒径および/または粒径分布で前記ポリマー粉末を形成する。本発明で使用できる好適な方法および粒子は、例えば、開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される米国特許第4,833,060号および4,965,131号に記載されている。前記ポリマーは、開示内容全体が本願明細書に引用されて援用されるAmerringらに対する米国特許第4,912,009号に開示されている懸濁重合法のごとき制限凝集反応を用いて製造してもよい。本発明の目的のため、前記化学的に調製されたトナー粒子は、所望の画質に依って、好ましくは約6ミクロン以下、さらに好ましくは約1~約6ミクロン、より一層好ましくは約3~約4ミクロンの粒径を有する。2001年3月22日に出願された「テトラフェニルホウ酸第4級アンモニウム帯電制御剤を含有する、形態の制御されたトナー粒子を形成するための方法」という表題の米国特許出願第09/814,899号および2001年3月22日に出願された「テトラフェニルホウ酸第4級アンモニウムと高分子ホスホニウム塩とを含有する、形態の制御されたトナー粒子を形成するための方法」という表題の米国特許出願第09/814,923号に記載されている化学的に調製されたトナーも本発明で使用することができる。これらの特許出願の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。

20

30

【0020】

前記トナー粒子は、米国特許第4,833,060号に記載されているように1種以上の着色剤によって任意に着色されていてもよい1種以上のトナー樹脂を含んでいてもよい。着色は任意であるが、着色剤が存在する方が一般的であり、着色剤は、本願明細書に引用されて援用されるカラーインデックス、IおよびII巻、第2版に記載されているいずれの材料でもよい。トナー樹脂は、例えば米国特許第4,076,857号、3,938,992号、3,941,898号、5,057,392号、5,089,547号、5,102,765号、5,112,715号、5,147,747号、5,780,195号等が開示されているような天然樹脂、合成樹脂および改質天然樹脂といった各種材料から選択することができる。これらの特許のすべてが本願明細書に引用されて援用される。好ましい樹脂またはバインダ材料としては、ポリエステルおよびスチレン-アクリル共重合体が挙げられる。トナー粒子の形状は、規則正しい形状または不規則な形状のいずれでもよく、例えば、溶媒中にトナー樹脂を含有する溶液を噴霧乾燥することによって得られ

40

50

る球状粒子でもよい。あるいは、球状粒子は、1979年9月5日に発行された欧州特許第3,905号に記載されているようなポリマービーズ膨潤法によって調製することもできる。前記欧州特許の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。一般に、トナー配合物中に存在するトナー樹脂の量は、トナー配合物の約80～約95重量%である。

【0021】

有用なバインダポリマーとしては、スチレンのホモポリマーおよびコポリマーのごときビニルポリマーが挙げられる。スチレンポリマーとしては、40～100重量%のスチレンまたはスチレン同族体と、0～40重量%の1種以上の低級アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートとを含有するスチレンポリマーが挙げられる。他の例としては、ジビニルベンゼンのごときジビニル化合物と共有結合的に軽度に架橋結合された可融性スチレン-アクリル共重合体が挙げられる。この種のバインダは、例えば、開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される米国再発行特許第31,072号に記載されている。好ましいバインダは、スチレンと、アルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートとからなり、前記バインダのスチレン含有量は少なくとも約60重量%であることが好ましい。

10

【0022】

スチレンブチルアクリレートおよびスチレンブタジエンのごときスチレン富欲コポリマーも、ポリマーのブレンドと同様にバインダとして有用である。そのようなブレンドにおいて、スチレンブチルアクリレートのスチレンブタジエンに対する比は、10:1～1:10でもよい。5:1～1:5および7:3の比が特に有用である。スチレンブチルアクリレートおよび/またはブチルメタクリレート(30～80%のスチレン)およびスチレンブタジエン(30～80%のスチレン)のポリマーも有用なバインダである。

20

【0023】

有用なスチレンポリマーとしては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、ビニルトルエン、およびアクリル酸、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルアクリル酸、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよびオクチルメタクリレートから選択されるアルキルアクリレートまたはメチルメタクリレートまたは二重結合を有するモノカルボン酸が挙げられる。同様に有用であるのが、エチレングリコール、シクロヘキサジメタノールおよびビスフェノールのごときジオールとイソフタル酸またはテレフタル酸とのポリエステルのごとき1種以上の脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸とのポリエステルおよびコポリエステルのごとき縮合ポリマーである。

30

【0024】

有用なバインダは、ビニル芳香族モノマーと、共役ジエンモノマーまたはアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートのごときアクリレートモノマーのいずれかから選択される他のモノマーとのコポリマーから形成することもできる。

【0025】

前記化学的に調製されたトナー粒子が前記キャリア粒子によって静電画像の存在する現像帯まで運ばれた後、少なくとも部分的には、前記帯電画像に関連した十分な静電気力により前記化学的に調製されたトナー粒子が前記キャリア粒子から離れるのに十分な程度に、前記化学的に調製されたトナー粒子と前記硬質磁気キャリア粒子の間の引力が、表面処理剤またはスペーシング剤を用いたオプションとしての表面処理によって小さくなるのが好ましい。従って、本発明の好ましい化学調製トナー粒子は、磁気キャリア粒子に引き付けられるだけでなく、静電気力および/または機械力によって、および、前記化学的に調製されたトナー粒子に対して表面処理を行うことによって、前記硬質磁気キャリア粒子から引き離すことができる。換言すれば、前述のように、前記化学的に調製されたトナー粒子の表面におけるスペーシング剤は、帯電画像に関連する静電気力または機械力によって前記化学的に調製されたトナー粒子を前記キャリア粒子から引き離すことができるように、前記化学的に調製されたトナー粒子と前記硬質磁気キャリア粒子の間の引力を低減させ

40

50

るのに十分であるということである。

【0026】

好ましいスペーシング剤はシリカであり、その例としては、Degussa社から市販されているR-972またはWacker社から市販されているH2000が挙げられる。他の好適なスペーシング剤としては、他の無機酸化物粒子などが挙げられるが、これに限定されるわけではない。具体的な例としては、チタニア、アルミナ、ジルコニアおよび他の金属酸化物、およびアクリルポリマー、シリコン系ポリマー、スチレンポリマー、フルオロポリマー、それらの共重合体およびそれらの混合物のごとき直径が好ましくは $1\mu\text{m}$ 未満（さらに好ましくは約 $0.1\mu\text{m}$ ）であるポリマービーズが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

10

【0027】

前記トナー粒子に対する前記スペーシング剤の量は、帯電画像に関連する静電気力または機械力によって前記トナー粒子を前記磁気キャリア粒子から引き離すのに十分な量である。前記スペーシング剤の量は、粒径にも依るが、トナーの重量に基づいて、好ましくは約 $0.05\sim$ 約 10.0 重量%、さらに好ましくは約 $0.1\sim$ 約 1.0 重量%、最も好ましくは約 $0.2\sim$ 約 0.6 重量%である。トナー粒子が小さければ小さいほど、より多くのスペーシング剤が好ましく用いられる。

【0028】

スペーシング剤は、スペーシング剤の存在下においてトナー粒子を転がすといった慣用の混合法のごとき慣用の表面処理法を用いて、トナー粒子の表面に塗布することができるが、そのような慣用の混合法に限定されるわけではない。スペーシング剤がトナー粒子の表面に分散されていることが好ましい。スペーシング剤をトナー粒子の表面に付着させる場合、静電気力または物理的手段またはその両方によって付着させることができる。混合する場合、均一に混合することが好ましく、スペーシング剤の凝集を防ぐかまたは少なくとも最小限に抑えるのに十分な高エネルギーヘンシェルミキサーのごときミキサーによって均一に混合される。さらに、スペーシング剤を磁気トナー粒子と混ぜ合わせることによってトナー粒子の表面にスペーシング剤を分散させる場合、得られる混合物をふるいにかけることによって凝集したスペーシング剤をすべて取り除くことができる。本発明の目的のために、凝集粒子を分離する他の手段を用いてもよい。

20

【0029】

本発明において、トナー配合物中に少なくとも1種の剥離剤が存在することが好ましい。好適な剥離剤の例としては、1種以上のワックスが挙げられる。有用な剥離剤は当該技術分野において周知である。有用な剥離剤としては、低分子量ポリプロピレン、天然ワックス、低分子量合成ポリマーワックス、ステアリン酸およびその塩のごとき一般に是認されている剥離剤などが挙げられる。

30

【0030】

前記ワックスは、前記トナーの重量に基づいて、好ましくは約 $0.1\sim$ 約 10 重量%の量、さらに好ましくは約 $0.5\sim$ 約 5 重量%の量で存在する。好適なワックスの例としては、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、それらの共重合体およびそれらの混合物のごときポリオレフィンワックスが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。さらに詳しくは、より具体的な例として、好ましくは約 $1,000\sim$ 約 $5,000\text{g/mole}$ の分子量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体、特に、約 $1,200\text{g/mole}$ の分子量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体が挙げられる。他の例としては、約 $4,000\text{g/mole}$ の分子量を有するポリプロピレンワックスのごとき、好ましくは約 $3,000\sim$ 約 $15,000\text{g/mole}$ の分子量を有する合成低分子量ポリプロピレンワックスが挙げられる。他の好適なワックスとしては、合成ポリエチレンワックスが挙げられる。市販されている好適なワックスとしては、Mitsui Petrochemical社、Baker Petrolite社のPolywax 2000、Polywax 3000および/またはUnicid 700、およびSanyo Chemical Industries社のViscol 550Pおよび/またはViscol

40

50

660Pのごときワックスが挙げられる。好適なワックスの他の例としては、Clariant Corporation社のLicowax PE130のごときワックスが挙げられる。

【0031】

一般的な製法において、トナーに用いられる所望のポリマーバインダが製造される。エレクトロスタトグラフィックトナーのためのポリマーバインダは、一般に、選択されたモノマーを重合した後、各種添加剤と混ぜ合わせてから所望の大きさに粉碎することによって製造される。トナーの製造時に、ポリマーバインダは溶融加工に付される。すなわち、前記ポリマーは、中程度～高いせん断力と、前記ポリマーのガラス転移温度よりも高い温度とに曝される。ポリマーメルトの温度は、部分的には、前記溶融加工の摩擦力に因るものである。前記溶融加工には、ポリマー塊へのトナー付加物の溶融混入が含まれる。

10

【0032】

「帯電制御」という用語は、得られるトナーの摩擦電気帯電特性を変えようとするトナー付加物の性向を指している。正帯電トナーおよび負帯電トナー用の様々な任意の帯電制御剤が入手可能であり、本発明のトナーに用いることができる。好適な帯電制御剤は、例えば、米国特許第3,893,935号、4,079,014号、4,323,634号および4,394,430号並びに英国特許第1,501,065号および1,420,839号に開示されている。これらの特許の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。有用な他の帯電制御剤は、米国特許第4,624,907号、4,814,250号、4,840,864号、4,834,920号、4,683,188号および4,780,553号に記載されている。これらの特許の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。帯電制御剤同士の混合物を用いることもできる。帯電制御剤の具体例としては、サリチル酸クロム有機錯体塩、並びにアゾ-鉄錯体塩、特にフェラート(1-)、ビス[4-[(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)アゾ]-3-ヒドロキシ-N-フェニル-2-ナフトレンカルボキシアミダート(2-)]、アンモニウム、ナトリウム、および水素からなるアゾ-鉄錯体塩(Hodogaya Chemical Company Ltd.社から入手可能なOrganoiron)が挙げられる。

20

【0033】

トナーに対する任意の添加剤は着色剤である。場合によって、磁気成分が存在するのであれば前記磁気成分が着色剤の働きをするので、あらためて着色剤を用意する必要がなくなる。好適な染料および顔料は、例えば、開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される米国再発行特許第31,072号並びに米国特許第4,160,644号、4,416,965号、4,414,152号および2,229,513号に開示されている。白黒静電コピー機およびプリンターに用いられるトナーに対して特に有用な着色剤の1つはカーボンブラックである。着色剤は、トナー粉末の全重量に基づいて、一般に約1～約30重量%の量、好ましくは約2～約15重量%の量で用いられる。トナー配合物は、磁気顔料、レベリング剤、界面活性剤、安定剤などといった慣用のトナーに用いられる他の添加剤を含有していてもよい。

30

【0034】

トナー粒子の残りの成分並びに硬質磁気キャリア粒子は慣用の成分でもよい。例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオライド)およびポリ(ビニリデンフルオライドコテトラフルオロエチレン)のようなフルオロカーボンポリマーのごとき各種樹脂材料を硬質磁気キャリア粒子の上の被膜として任意に用いることができる。キャリア粒子に対する好適な樹脂材料の例としては、シリコーン樹脂、フルオロポリマー、ポリアクリル樹脂、ポリメタクリル樹脂、それらの共重合体およびそれらの混合物、他の市販のコーティングキャリアなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

40

【0035】

さらに本発明は、本発明の化学的に調製されたトナーおよび現像剤を用いて画像を形成する方法に関する。一般に、この方法は、電子写真エレメントの表面に静電潜像を形成した後、前記潜像に本発明のトナー/現像剤を接触させることによって前記画像を現像する。

50

【0036】

さらに本発明は、本発明の化学的に調製されたトナーを用いた静電画像の現像における前記現像システムの使用に関する。この方法は、本発明の化学的に調製されたトナーを静電画像に接触させる。例えば、この方法は、静電画像パターンを載せた静電画像部材を現像帯に通し、そして予め選択された磁界強度の交番極磁気コアを、回転しても固定されていてもよい外部の非磁性シェル内で回転させ、そして現像剤が前記画像部材の移動方向と同じ方向に向かって前記現像帯内を流れるように前記コアの方向および速度および場合により前記シェルの回転を制御することによって、移動する結像部材の帯電パターンと現像関係にある現像帯に現像剤を送ることによって前記画像部材を現像する。この方法では、エレクトログラフ2成分系乾式現像剤組成物が好ましく用いられる。前記乾式現像剤組成物は、帯電したトナー粒子と、前記トナー粒子と反対の極性に帯電したキャリア粒子とを含有する。前記キャリア粒子は、磁気飽和時に少なくとも約300ガウスの保持力を示し、かつ、1,000ガウスの外部印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントを示す硬質磁気材料であることが好ましい。前記キャリア粒子は、自身が静電画像に移動してしまうのを防ぐのに十分な磁気モーメントを有する。本発明のトナーを本願明細書に記載されるように用いて、米国特許第4,473,029号および4,546,060号に記載される各種方法を本発明において用いることができる。これらの特許の開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。

10

【0037】

このように現像された静電画像は、画像の形状に沿って光受容器を光減衰させる方法や画像の形状に沿って誘電記録素子の表面に電荷像を付与する方法といった様々な方法によって形成することができる。高速電子写真複写機の場合のように光受容器が用いられる場合、ハーフトンスクリーニングを用いて静電画像を修正することが特に望ましい。本発明の方法に従った現像とスクリーニングとの組み合わせによって、高いDmaxと優れた諧調範囲とを示す高品質の画像が得られる。代表的なスクリーニング法としては、開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される米国特許第4,385,823号に記載されているような、光受容器をインテグラルハーフトンスクリーンと共に用いる方法が挙げられる。

20

【0038】

本発明の現像システムは、融着ロール(fuser roll)をさらに含んでもよい。前記融着ロールは、シリコーンゴム、またはテトラフルオロエチレン樹脂のごとき他の低表面エネルギーエラストマーもしくは樹脂で任意にコーティングされていてもよい。前記融着部材の表面に用いることができるシリコーンゴムは、室温加硫シリコーンゴム、低温加硫シリコーンゴムまたは高温加硫型シリコーンゴムでもよい。前記融着ロールの形状は、板状または帯状といった任意の形状で構わないが、円筒形であることが好ましい。前記融着ロールは、薄いシリコーンゴムの層で表面がコーティングされているコアで構成されていることが好ましい。前記コアは、鉄、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などのごとき各種金属または各種合成樹脂のごとき他の弾性材料から形成されていてもよい。前記コアは中空であることが好ましく、そしてこの中空コアの内部には通常加熱体が設置され、融着処理に必要な熱を供給している。この目的に好適な加熱体は当業者らにとって周知であり、内部に耐タングステン加熱体を備えた石英エンベロープで形成される石英ヒーターでもよい。前記融着ロールに必要な熱を供給する方法は、本発明にとって重要ではなく、前記融着部材は、内部手段、外部手段、またはその両方の組み合わせによって加熱されてもよい。トナーを支持体に融着させるのに十分な熱を供給するすべての加熱手段は、当業者らにとって周知である。前記融着ロールは、バックアップすなわち加圧ロールと圧迫接触していることが好ましい。前記加圧ロールは、耐熱材料の層を有する金属コアであることが好ましい。このアセンブリでは、前記融着ロールと加圧ロールとが十分な圧力で互いに押し付けられることによってニップが形成されるようにするために、前記融着ロールと前記加圧ロールの両方が偏った軸の上に設置される。このニップにおいて溶解または定着が起こる。この融着アセンブリによって得られる印刷物の品質は、比較的硬くて

30

40

50

曲がらない層と比較的柔らかい層とによってニップが形成される場合に、より良好である。この場合、融着ロールと加圧ロールの偏りに起因する層内のわずかな変形によってニップが形成される。前記比較的硬くて曲がらない層は、ポリフルオロエチレン、プロピレン、シリコンゴムまたは他の同様の材料のごとき任意の公知の材料で形成されていてもよい。本発明において、トナー画像を載せた一枚の紙のごとき一枚の支持材料が前記融着ロールと前記加圧ロールの間を通過するとき融着が起こる。このとき、融着ロールが前記トナー画像を前記支持材料に融着させ、その結果、前記支持体上に印刷画像が形成される。本願明細書に記載されている特定の融着アセンブリと本願明細書に記載されている特定のトナー配合物とを用いる前記現像システムを用いれば、印刷画像について、優れた画質と、良好な融着性とが得られる。前記優れた画質は、例えば、下記実施例で述べる中実領域反射濃度に見ることができ、そして前記良好な融着性は、主に、下記実施例で述べる擦り落ち値 (rub off value) 並びに下記実施例で述べる亀裂幅データに見ることができる。従って、本発明は、性質間の釣り合い、すなわち画質と融着性の釣り合いをとるための手段と、2成分系システムにおいて高速デジタル複写を実現するシステムとを提供する。前記現像システムと同様に本願明細書に記載されている特定のトナー配合物と組み合わせて本発明において用いることができる融着アセンブリ並びに現像およびそれ以降の処理の詳細は、例えば、米国特許第5,534,347号、5,629,061号、3,938,992号、4,046,990号、4,085,702号、RE31,072号、4,810,858号、4,395,109号、6,096,429号、6,067,438号、4,515,884号、5,728,496号、5,084,735号、4,968,578号、4,927,727号および5,595,823号に詳述されている。これらの特許すべての開示内容全体が本願明細書に引用されて援用される。

10

20

【0039】

特定のシリコンゴムの使用あるいはシリコンまたはシロキサンオイルのごとき他の任意の成分の使用のごときこれらの特許に記載されている各種オプションも本発明に取り入れられる。

【0040】

本発明の現像システムにおける現像剤は、トナーを帯電画像へと素早く運ぶことができることが好ましい。そのため、高容量電子写真印刷用途および複写用途に特に適している。

【0041】

前述のように、本発明の現像方法によって得られた印刷物は、従来よりも良好な画質と、優れた融着性とを有する。紙のごとき支持体に融着させた印刷画像は、従来よりも耐摩耗性が良好であり、そして摩擦送出仕上装置に供給した場合でも「トナーの擦り落ち」が少ない。

30

【0042】

別の実施態様としては、トナー粒子の表面にスペーシング剤を用いる代わりに、転写電位を著しく高めることによって、帯電画像に関連する静電気力を約1,000~約2,500ボルトのようになり高くすることができ、これらの静電荷はトナー粒子をキャリア粒子から引き離すのに十分である。

【0043】

本発明の現像システムを用いる別の方法は、トナー粒子を振とうさせることができる回転磁気コアの速度を、トナー粒子をキャリア粒子から引き離すことができる程度にまで上げることである。前記回転コアの速度は、少なくとも約100rpmまたは少なくとも約500rpmである。本実施態様の場合、回転磁気コアの速度は少なくとも約1,000rpmであり、少なくとも約2,000rpmまたは少なくとも約2,500rpmでもよく、さらに好ましくは約500~約2,500rpmである。前述のこれらの各種実施態様は、様々な組み合わせで用いることができる。

40

【0044】

本発明の現像システムを用いるさらに別の方法は、調色機構のDCバイアスにACバイアスを重ね合わせることであり、ACバイアスはトナー粒子を攪拌するので、トナー粒子の

50

キャリア粒子からの剥離が強化される。ACバイアスの波形は、好ましくは約300～約3,000Hzの周波数と、約0.2～約5kVのピーク間振幅とを有し、最も好ましくは約1,000～約1,500Hzまたは約1,000～約3,000Hzの周波数と、約0.2～約3kVまたは約2～約3kVのピーク間振幅とを有する。台形波、最も好ましくは矩形波を有するAC電圧は、正弦波または三角波のごとき、平均rms電圧が低い波形よりも好ましい。複写濃度を高め、かつ、回転磁気コアを有する調色機構に関連する調色の好ましからざる副作用を低減するための手段としてのACバイアスの実用性については、米国特許第5,376,492号、5,394,230号、5,409,791号、5,489,975号、5,606,404号および5,985,499号に記載されている。前述のすべての実施態様は、様々な組み合わせで用いることができる。

10

【0045】

前述のように、化学的に調製されたトナーを用いる本発明の現像システムには、現像操作時に起こるあらゆるダスティングの問題を著しく低減させるという利点がある。具体的にわかっているわけではないが、粉碎トナーを用いる従来の現像システムとは異なり、本発明では、現像操作時における微細トナーの蓄積がダスティングの問題を生じさせることはない。さらに、本発明の現像システムに関する長時間にわたる帯電安定性は著しく改善されており、例えば100時間超の長い作業時間を通して安定である。これは、例えば、同じ現像システムを用いて粉碎トナーと化学的に調製されたトナーとの比較を示している実施例のうちの一つにさらに示されている。また、本発明の現像システムにおける化学的に調製されたトナーのシステムについての帯電安定性(例えば、 $-Q/m$)は、長時間にわたってかなり安定している。さらに、ダスティングの問題を回避することによって、本発明の現像システムによって得られる画質は著しく改善される。

20

【0046】

本発明を下記実施例によってさらに具体的に説明してゆくが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎない。

【実施例】

【0047】

実施例 1媒体粉碎分散液

91.0gのFanalピンクピグメントと、9.0gの市販のステレンブチルアクリレートポリマー(piccotoner 1221)と、670.0gのエチルアセテートとの混合物(固形分13.0%の混合物)から、Fanal Pink(BASF社製)の媒体粉碎分散液を調製した。

30

【0048】

14.8gのFanal Pink媒体粉碎分散液に、23.1gのKAO C^TM バインダと、0.25gのBonttron E88と、26.2gのエチルアセテートを添加した。7.0%の顔料と93.0%のバインダとを含有するこの混合物は、蒸発制限凝集プロセスにおける有機相を構成していた。この有機相を、10.0gのNALCO(登録商標)1060を含有する85mlのpH4緩衝液と、2.2mlの10重量%ポリ(アジピン酸-コメチルアミノエタノール)とを含んでなる水相と混ぜ合わせた。次に、この混合物を、Brinkman社販売のPOLYTRON^TMを用いて非常に高いせん断力に付した後、Microfluidizerに付した。排出後、このようにして形成された粒子から、密閉されていない容器内で一晚室温で攪拌することによって、液相を取り除いた。これらの粒子を0.1N水酸化カリウム溶液で洗浄することによってシリカを取り除いた後、水で洗浄し、乾燥させた。得られたトナー粒子は、1.0重量%のBonttron E88を含有しており、平均粒径は約6.2μmであった。

40

【0049】

実施例 2 A

6.01gのシアンピグメント(Eastman Kodak社製のBridged Aluminum Phthalocyanine顔料およびBASF社製のCopper

50

Phthalocyanine 顔料) 媒体粉碎分散液に、24.18gのKAO C^T
M バインダと、0.25gのBonttron E88と、26.2gのエチルアセテート
とを添加した。3.0%の顔料と97.0%のバインダとを含有するこの混合物は、蒸発
制限凝集プロセスにおける有機相を構成していた。この有機相を、4.25gのNALCO
(登録商標) 1060を含有する85mlのpH4緩衝液と、0.93mlの10重量
%ポリ(アジピン酸-コメチルアミノエタノール)とを含んでなる水相と混ぜ合わせた。
次に、この混合物を、Brinkman社販売のPOLYTRON^{T M}を用いて非常に高
いせん断力に付した後、Microfluidizerに付した。排出後、このようにし
て形成された粒子から、密閉されたいない容器内で一晚室温で攪拌することによって、液
相を取り除いた。これらの粒子を0.1N水酸化カリウム溶液で洗浄することによってシリ
カを取り除いた後、水で洗浄し、乾燥させた。得られたトナー粒子は、1.0重量%の
Bonttron E88を含有しており、平均粒径は約8.16 μ mであった。

10

【0050】

実施例 2

Fanal Pinkピグメントの代わりに、シアンピグメントと、Eastman K
odak社製のBridged Aluminum Phthalocyanine 顔料
と、BASF社製のCopper Phthalocyanine 顔料との混合物を7.
0重量%を用いた以外は、実施例1の手順を繰り返した。得られた粒子の大きさは6.2
 μ mであった。

【0051】

20

実施例 3

Fanal Pinkピグメントの代わりにBASF社製のPigment Yell
ow 180を7.0重量%を用いた以外は、実施例1の手順を繰り返した。得られた粒子の
大きさは6.2 μ mであった。

【0052】

実施例 4

Fanal Pinkピグメントの代わりにCabot Corporation社製の
カーボンブラック顔料であるRegal 330^Rを5.0重量%を用いた以外は、実施
例1の手順を繰り返した。得られた粒子の大きさは6.4 μ mであった。

【0053】

30

長期安定性について、実施例1~4と同じようにして調製されたトナーから調製された現
像剤と、同じ粒径の4色のポリエステル系粉碎トナーから調製された現像剤とを比較した
。8つの現像剤すべてに用いられたキャリアはポリフッ化ビニリデンでコーティングされ
た鉄-ストロンチウムフェライトであった。寿命試験器(LTD)を用いて安定性を評価
した。前記LTDは、前述のものと同様のデザインの現像機構と、回転式金属ドラムとで
構成されていた。トナーは、電気バイアスを用いてドラム上で現像された後、ドラムから
取り除かれ、廃棄された。前記現像機構内のトナー濃度は、磁気トナー濃度監視装置の制
御下において真新しいトナーを添加することによって一定に保たれた。試験は約100時
間行われた。これは500,000ページ分の文書に相当する。

【0054】

40

前記現像機構から毎時間採取した現像剤サンプルについて、トナーの濃度(TC)および
トナーの電荷対質量(Q/m)を測定した。トナーのQ/m比は、空間を隔てて離れた2
つの平行な電極板を含んでなる静電装置を用いて測定した。前記電極板は電界と磁界の両
方を現像剤サンプルに加えることができる。これにより、磁界と電界の両方の影響を受け
て、混合物の2種類の成分、すなわちキャリア粒子とトナー粒子とが分離することになる
。0.100gの現像剤混合物サンプルを下側の金属板の上に設置した。そして、前記サ
ンプルを前記2枚の板の間で60Hzの磁界と2,000Vの電位とに30秒間付すこと
によって現像剤を攪拌した。磁界と電界の両方の影響を受けてトナー粒子がキャリア粒子
から放出され、上側の電極板に引き寄せられて堆積した。一方、磁気キャリア粒子は下側
の板に保持されたままであった。上側の板に堆積したトナーの累積電荷を電位計で測定し

50

た。 $\mu\text{C}/\text{g}$ に換算したトナーの Q/m 比は、前記累積電荷を、前記上側の板から回収した堆積トナーの質量で割ることによって算出された。TCは、トナーの重量を、現像剤サンプルの初期重量で割ることによって算出された。加電圧の極性を反転させることによって、誤符号のトナーの量および Q/m も求めることができた。

【0055】

前記現像機構内のトナーの粒径は、前記電荷測定装置の上側の電極板からトナーを収集し、これをCoulter Multisizerで測定することによって定期的に求めた。キャリアは、前記電荷測定装置の下側の電極板から回収し、真新しいトナーと混ぜ合わせ、そして(回収再生 Q/m と呼ばれる) Q/m を測定することによって、使用中にキャリアの帯電動作が変化したかどうかを確認した。

10

【0056】

2種類の方法を用いて、トナーの前記現像機構から舞い散る傾向を測定した。第1の方法では、前記現像機構の後現像側にある現像ギャップの近くに設置された小型(1/4インチ)の真空管を用いて、前記LTDの現像帯からダストを収集した。毎時間のうちの15分間の間、真空管を作動させてフィルターにダストを収集し、収集時間の最後に収集したダストの重さを測定した。

【0057】

第2の方法では、前記現像機構から現像剤サンプルを取り除き、50mg/gの真新しいトナーを添加することによってダストの測定を行った。添加したトナーを、機械攪拌器で10秒間、現像剤と混ぜ合わせた。このサンプルのダスティングおよび、磁気攪拌器を用いてさらに10、30、60および600秒間攪拌したサンプルのダスティングを、これらの現像剤サンプルを現像ローラーのシェル上に設置した後、前記ローラーの回転磁気コアを60秒間稼働させることによって測定した。ダストは外側の同心金属シェル上に集められた。前記外側のシェル上に堆積したトナーの電荷は前記外側のシェルに接続された電位計を用いて測定し、そしてトナーの質量は前記外側のシェルの重さを計ることによって測定した。このようにして、ダストの量およびその電荷対質量を求めた。

20

【0058】

図1では、粒度について、粉碎トナーと化学的に調製されたトナーを比較した。図1から分かるように、実施例1と同じようにして調製された化学的に調製されたトナー(例えばシアン)は、図1に示される全濃度範囲にわたって粒度が減少していた。前述のように、この粒度の減少により、画質が大幅に改善されることになる。12インチ/秒の速度で移動する光導電体ドラム上のSPD調色機構によって画像を現像した。このとき、調色スリーブの回転速度は100RPM、14ポール磁気コアの回転速度は930RPMであった。粒度は、(記載内容全体が本願明細書に引用されて援用される“Measurement of Graininess for Halftone Electrophotography”, Theodore Bouk and Norman Burningham, Proceedings, IS&T's Eighth International Congress on Advances in Non-impact Printing Technology, pp. 506-510 (1992)に記載されているように)PDSマイクロデンシトメータによって得られたデータから算出した。

30

40

【0059】

図2は、粉碎トナーと、化学的に調製されたトナーとを、本発明に記載される現像システムで用いた場合の両者の比較を示している。図2から分かるように、粉碎トナーと比較して、化学的に調製されたトナーの帯電安定性はかなり一貫していた。これは予想外の結果であり、現像システムに関して望ましい利益である。さらに、化学的に調製されたトナーの場合、現像剤のダスティングは少なかったが、粉碎トナーの場合、 Q/m が減少すると現像剤のダスティングは増加した。化学的に調製されたトナーに対する試験全体を通じて誤符号トナーは全く無かった。粉碎トナーに対する試験の最中、ダスティングが増加すると現像剤中に誤符号トナーが現れ始めた。誤符号トナーおよびダストは、画像の白い部分

50

にバックグラウンドを形成し、画像を劣化させる。化学的に調製されたトナーについての回収再生 Q/m は、試験中に変化することはなかった。粉碎トナーについての回収再生 Q/m は、前記現像機構内の現像剤について測定された Q/m と同じように、試験中に減少した。これは、化学的に調製されたトナーがキャリアの帯電性を劣化させないのに対し、粉碎トナーはキャリアの帯電性を劣化させることを示している。

【0060】

粉碎トナーを用いて調製された現像剤に見られる Q/m の減少の原因と成り得る3つのメカニズム、すなわち、1) 高度に帯電した微細トナーのキャリア上での蓄積、2) トナーポリマーによるキャリアのスカミング、および3) キャリアの表面の化学的または物理的改質、を検討してみた。

10

【0061】

図3および図4から分かるように、図3に示される粉碎トナーの場合(6.6~6.2ミクロン体積平均粒径)とは異なり、図4に示される化学的に調製されたトナーの場合、粒径は長時間にわたって基本的に同じ(7.0~6.8ミクロン体積平均粒径)であった。試験中、化学的に調製されたトナーについてはかなりの微粒子の蓄積があったのに対し、粉碎トナーについては微粒子がほとんど蓄積しなかった。通常、微粒子の存在は現像剤の劣化と関連があるが、この事実は化学的に調製されたトナーには該当しなかった。これは予想外の結果であり、現像システムに関して化学的に調製されたトナーの望ましい利益である。

【0062】

トナーのスカミングを試験するために、選択された、真新しい現像剤のサンプルと熟成させた現像剤のサンプルを、24時間、ジクロロメタン(DCM)を用いて抽出した。黄色および黒色の粉碎トナーおよび化学的に調製されたトナーについて、抽出されたトナーの重量を表1に示す。化学的に調製されたトナー(CPT)から抽出された塊と黄色の粉碎トナーから抽出された質量との差はほとんど無いことが表1から分かる。LTD試験に用いられたトナーを用いてトナー濃度を6重量%に回復することによって、抽出されたキャリアに対して帯電測定を行った。これらの測定の結果を、新しいキャリアおよび熟成させたキャリアについての回収再生電荷および実行電荷と共に表1に示す。

20

【0063】

試験中の黄色いCPTトナーの Q/m 、新しいキャリアおよび熟成させたキャリアの回収再生 Q/m 、およびDCM抽出後の Q/m は、すべて、 $60 \mu C/g$ に近い。黄色い粉碎トナーの実行 Q/m は、試験中に、約 $80 \mu C/g$ から $20 \mu C/g$ まで下がった。キャリアの回収再生 Q/m も $70 \mu C/g$ から $20 \mu C/g$ まで下がった。新しいキャリアの抽出 Q/m は、試験の初期 Q/m または新しいキャリアの回収再生電荷よりも約 $60 \mu C/g$ ほど高い。熟成させたキャリアの抽出 Q/m は $39 \mu C/g$ であり、実行 Q/m または回収再生 Q/m よりもわずかに大きいだけである。キャリアの静電剥離もDCMによる抽出も、粉末トナーと共に熟成させたキャリアの帯電性を回復させるには至らなかったのに対し、CPTトナーと共に熟成させたキャリアの Q/m は、熟成、剥離または抽出のいずれによっても変化しなかった。これは、粉碎トナーの場合に見られた電荷の低下は、キャリアコーティングの化学的または物理的変化に関係していたことを示唆している。

30

40

【0064】

化学的に調製されたトナーによる表面のスカミングによってキャリアの劣化が無くなることは、トナーの非常に望ましい性質である。

【0065】

【表1】

テストID 回収／再生	トナー	熟成 (時間)	抽出量 (w%)	キャリアの電荷対質量($\mu\text{C}/\text{g}$)		
				実行	抽出	回収再生
A	黒色CPT	0	0.06	-34.8	-34.7	-38
		97	0.48	-23.1	-33.1	-30
B	黒色GND	0	0.07	-48.1	-61.8	-64
		106	0.91	-21.7	-26.9	-18
C	黄色CPT	0	0.01	-67.2	-52.7	-61
		107	1.10	-55.0	-58.1	-56
D	黄色GND	0	0.07	-79.2	-137	-72
		106	1.07	-14.9	-34.4	-20

10

【0066】

本発明の他の実施態様は、本願明細書を検討および本願明細書に開示されている本発明を実施することによって当業者らにとって明らかとなるであろう。本願明細書および実施例は単に模範にすぎないと考えられるべきであり、本発明の真の範囲および精神は下記請求の範囲およびそれと同等なものによって示されることが意図される。

20

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】粒度に関して粉碎トナーと化学的に調製したトナーとを比較したグラフである。

【図2】長時間にわたる帯電安定性に関して粉碎トナーと化学的に調製されたトナーとを比較したグラフである。

【図3】0時間および100時間における粉碎トナーの粒径を示すグラフである。

【図4】同一の0時間および同一の100時間における化学的に調製されたトナーの粒径を示すグラフである。

【 図 1 】

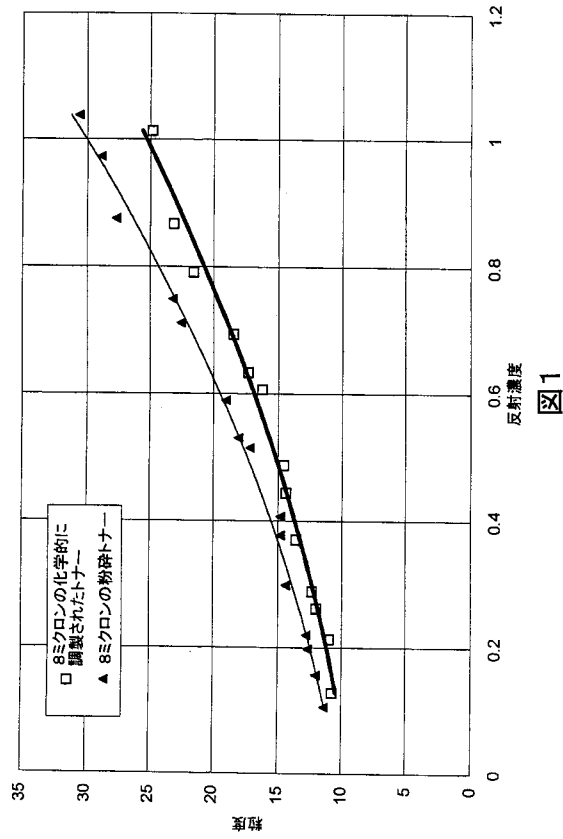


図 1

【 図 2 】

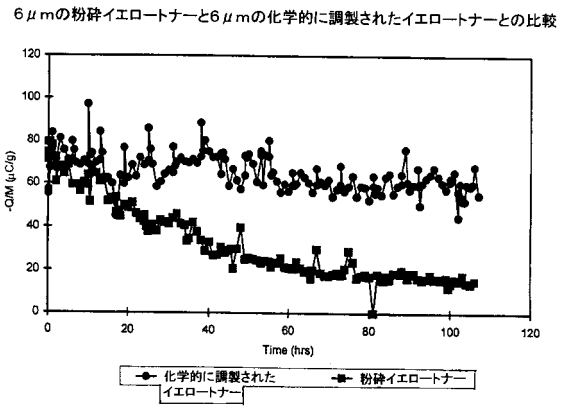


図 2

【 図 3 】

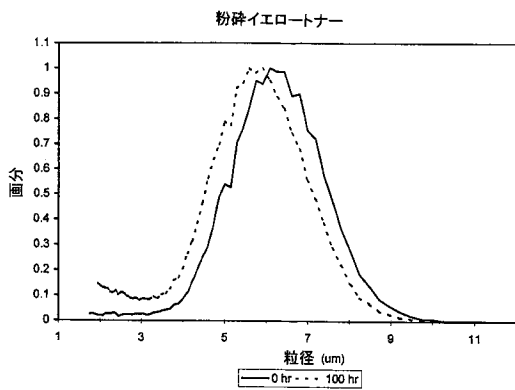


図 3

【 図 4 】

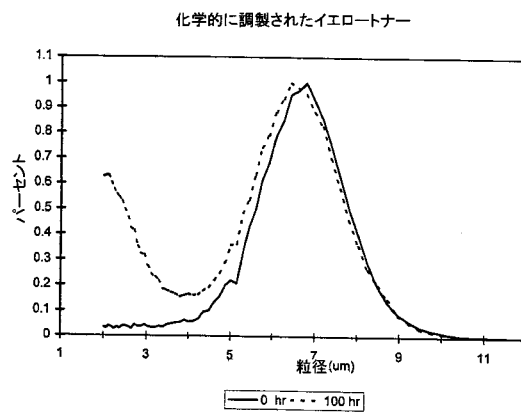


図 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)

	G 0 3 G	9/08	3 3 1
	G 0 3 G	9/10	3 2 1
	G 0 3 G	15/08	5 0 7 L

(71)出願人 500190395
 ネクスプレス・ソリューションズ・エルエルシー
 アメリカ合衆国・1 4 6 5 3 - 7 0 0 1・ニューヨーク・ロチェスター・セント・ポール・ストリート・1 4 4 7

(74)代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝

(72)発明者 ジャン・ベアーズ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 - 9 7 3 4 ウェブスター、ブルックスボロ・ドライブ 3 0 7

(72)発明者 ジェイムズ・エイチ・アンダーソン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 1 8 ロチェスター、コモンウェルス・ロード 1 5 9

(72)発明者 マシュー・エゼニリンバ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 6 8 ウォルワース、フェアウェイ 5 サークル 1 3 6 3

(72)発明者 ウィリアム・ケイ・ゴーベル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 0 7 ロチェスター、エドガートン・ストリート 1 1 5

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AB06 BA02 CA04 CA08 CB04 CB13 EA05 EA07
 FA02
 2H031 AC11 AC13 AC22 AC23 AC24 AD01 BA04 BA08 BA09 CA10
 2H077 AD02 AD06 AD36 EA03

【 外国語明細書 】

1. Title of the Invention

**ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND DEVELOPMENT PROCESS
USING CHEMICALLY PREPARED TONER**

2. Claims

1. A development system for toner comprising:
 - a supply of dry developer mixture comprising chemically prepared toner particles and hard magnetic carrier particles;
 - a non-magnetic, cylindrical shell for transporting the developer from said supply to a development zone, wherein said shell is rotatable or stationary;
 - a rotating magnetic core of a pre-selected magnetic field strength; and
 - means for rotating at least said magnetic core to provide for the transport of said toner particles from said shell to an electrostatic image.
2. The development system of claim 1, wherein said chemically prepared toner particles comprise at least one toner resin, at least one release agent, at least one surface treatment agent, and optionally at least one charge control agent or colorant or both.
3. The development system of claim 2, wherein said surface treatment agent comprises silica.
4. The development system of claim 2, wherein said surface treatment agent comprises at least one metal oxide.
5. The development system of claim 2, wherein said surface treatment agent comprises at least one inorganic oxide.
6. The development system of claim 2, wherein said surface treatment agent comprises at least one polymeric material.
7. A method for developing an electrostatic image with chemically prepared toner particles comprising developing an electrostatic image member bearing an electrostatic image pattern by moving the image member through a development zone and transporting developer through the development zone in developing relation with the charge pattern of the moving imaging member by rotating an alternating-pole magnetic core of a pre-selected magnetic field

strength within an outer non-magnetic shell, which is rotating or stationary, and controlling the directions and speeds of the core and optionally the shell rotations so that developer flows through the development zone in a direction co-current with the image member movement, wherein said developer comprises charged toner particles and oppositely charged hard magnetic carrier particles.

8. The method of claim 7, wherein said toner particles comprise at least one toner resin, at least one release agent, at least one surface treatment agent, and optionally at least one charge control agent or colorant or both.

9. The method of claim 7, wherein said method has a developer flow, and said moving imaging member and said developer flow are moving at substantially the same speed.

10. The method of claim 7, wherein said carrier particles comprise hard magnetic material exhibiting a coercivity of at least about 300 gauss when magnetically saturated and also exhibit an induced magnetic moment of at least about 20 EMU/gm when in an externally applied field of 1,000 gauss.

11. The method of claim 7, wherein said toner particles comprise a spacing agent on the surface of said toner particles.

12. The method of claim 11, wherein said spacing agent comprises silica.

13. The method of claim 11, wherein said spacing agent comprises at least one metal oxide.

14. The method of claim 11, wherein said spacing agent comprises at least one inorganic oxide.

15. The method of claim 11, wherein said spacing agent comprises at least one polymeric material.

16. The method of claim 11, wherein said spacing agent is present in an amount of from about 0.05 to about 1.5 wt%, based on the weight of the toner.

17. The development system of claim 1, wherein said chemically prepared toner particles are formed from an evaporation limited coalescence reaction.

18. The development system of claim 1, wherein said chemically prepared toner particles are formed by suspension polymerization.

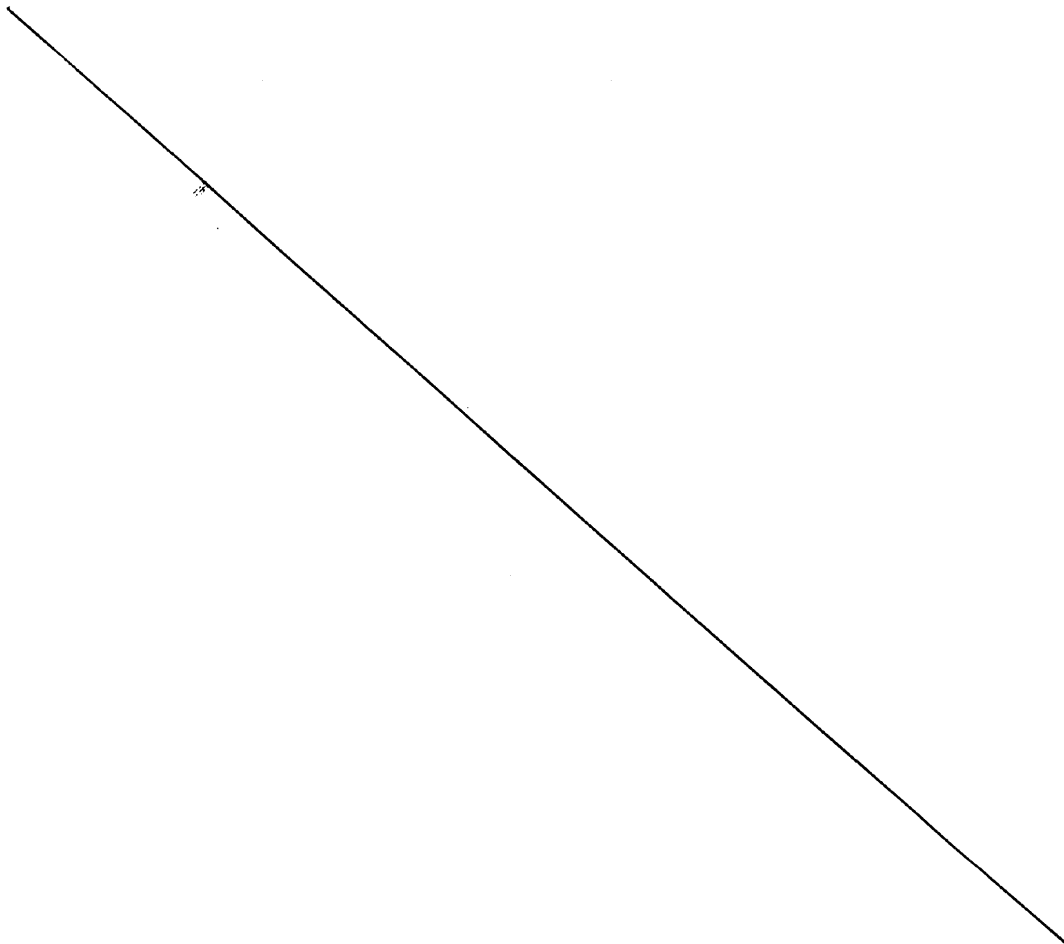
19. The development system of claim 1, wherein said chemically prepared toner particles have a partial size of about 6 microns or less.

20. The development system of claim 2, wherein said at least release agent comprises at least one wax and said at least one toner resin comprises at least one polyester or at least one styrene acrylic based toner resin.

21. The development system of claim 2, wherein said at least one resin is present in an amount of from about 80% to about 95%, said release agent is present in an amount of from about 0.5% to about 5.0%, and said surface treatment agent is present on the toner particles in an amount of from about 0.05% to about 2.0%, all based on the weight of the toner particles.

22. The development system of claim 1, further comprising a fuser.

23. The method of claim 7, further comprising transferring said electrostatic image pattern onto a substrate and fusing said electrostatic image on said substrate by passing the substrate through or under a fuser.



3. Detailed Description of the Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to development systems for toners and more particularly relates to the use of chemically prepared toners in development systems.

Digital printers and similar devices have a number of properties that need to be achieved in order to provide a satisfactory toner image, especially with respect to high speed digital printers. One property that can be improved is image quality, which sometimes is affected by high levels of granularity in the image. In addition, a relatively constant and stable developer life during use of a digital printer or other printer/copier device is very desirable in order to maintain a constant image quality.

Further, in two-component developer systems, there is often a build-up of fine toner which does not become part of the toner image but remains in the printer. This buildup of fine toner over time can create dusting problems wherein the dusting problem makes itself apparent on the toner image and therefore diminishes toner image.

— Accordingly, there is a need to provide a development system that produces prints with high image quality and further is not affected by any buildup of fine toner during the developing process. In addition, there is a need to provide an improved charge stability over time and thus avoid any of the above-described disadvantages.

SUMMARY OF THE PRESENT INVENTION

A feature of the present invention is to provide a development system which provides a printed image having sharp image quality.

Another feature of the present invention is to provide a development system which is substantially unaffected by the buildup of fine toner and thus avoids dusting problems.

A further feature of the present invention is to provide methods to improve charge stability over time.

Additional features and advantages of the present invention will be set forth in part in the description which follows, and in part will be apparent from the description, or may be learned by practice of the present invention. The objectives and other advantages of the present

invention will be realized and attained by means of the elements and combinations particularly pointed out in the written description and appended claims.

To achieve these and other advantages and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, the present invention relates to a development system utilizing dry toners. The development system includes a supply of dry developer mixture which contains toner particles and hard magnetic carrier particles. The development system further includes a non-magnetic, cylindrical shell for transporting the developer between the supply and the development zone wherein the shell can be rotatable or stationary. A rotating magnetic core of a pre-selected magnetic field strength and means for rotating at least the magnetic core to provide for the transport of the toner particles from the shell to an electrostatic image are also provided as part of the development system. The development system optionally further includes a fusing roll coated with silicone rubber or other low surface energy elastomers or resins. Preferably, the fusing roll is a filled silicone rubber fusing roller.

The toner used in the development system is a chemically prepared toner ("CPT") containing at least one toner resin, and preferably at least one release agent, at least one surface treatment agent, and optionally at least one colorant and/or at least one charge control agent.

The present invention further relates to a method for developing an electrostatic image with the above-described chemically prepared toner. The method involves developing an electrostatic image member bearing an electrostatic image pattern by moving the image member through a development zone and transporting developer through the development zone in developing relation with the charge pattern of the moving imaging member by rotating an alternating-pole magnetic core of a pre-selected magnetic field strength within an outer non-magnetic shell, which can be rotating or stationary, and controlling the directions and speeds of the core and optionally the shell rotations so that developer flows through the development zone in a direction co-current with the image member movement, wherein an electrographic two-component dry developer composition is preferably used. The method can further involve transferring the chemically prepared toner to a substrate and the substrate with the toner image is then subsequently fused by passing the toner image on the substrate through a fuser to fuse the image on the substrate wherein the fusing roll is preferably a silicone rubber coated fusing roller or is coated with other low surface energy elastomers or resins. The fuser roll is preferably in a pressure contact arrangement with a backup or pressure roll. The dry developer composition

contains charged toner particles and oppositely charged carrier particles. Preferably, the carrier particles are a hard magnetic material exhibiting a coercivity of at least about 300 gauss when magnetically saturated and also exhibit an induced magnetic moment of at least about 20 EMU/gm when in an externally applied field of 1,000 gauss. The carrier particles have a sufficient magnetic moment to prevent the carrier particles from transferring to the electrostatic image.

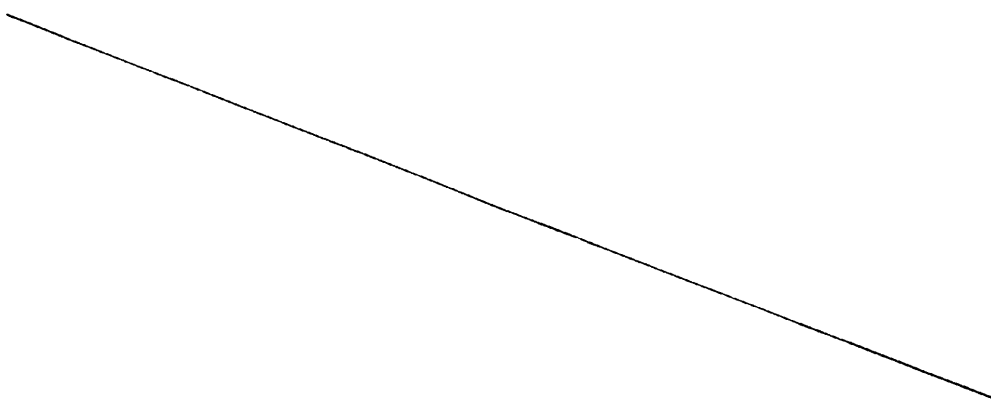
The present invention also relates to a developer which contains the above-described chemically prepared toner particles with hard magnetic carrier particles.

It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory only and are intended to provide a further explanation of the present invention, as claimed.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENT INVENTION

The present invention relates to development systems and methods for developing using chemically prepared toners. The present invention further relates to the developer used in the development system as well as the chemically prepared toner in the developer.

In more detail, the present invention, in part, relates to a development system. The development system contains a supply of dry developer mixture which includes chemically prepared toner and hard magnetic carrier particles. A non-magnetic, cylindrical shell which can be a stationary shell or a rotating shell is used for transporting the developer mixture from the supply to the development zone. A magnetic core which includes a plurality of magnetic pole



portions is arranged around the core periphery in alternating magnetic polarity relation and which is rotatable on an axis within the non-magnetic, cylindrical shell. Furthermore, means for rotating the core and optionally the shell are present in order to deliver the developer mixture to the development zone wherein the chemically prepared toner of the developer is transferred to the electrostatic image.

The development system of the present invention further includes a fuser roll which is preferably coated with a silicone rubber or other low surface energy elastomer or resin. The fuser roll is preferably in a pressure contact arrangement with a backup or pressure roll. In this assembly, both the fuser roll and the pressure roll are pressed against each other under sufficient pressure to form a nip. It is in this nip that the fusing or fixing takes place.

The toner particles that are used in the development system are chemically prepared toners. The chemically prepared toners contain at least one toner resin, and preferably contain at least one release agent, at least one surface treatment agent, and optionally at least one colorant, at least one charge control agent, other conventional toner components, or combinations thereof. The use of these chemically prepared toner particles in combination with the particular development system described herein preferably results in an image which has improved image quality along with excellent charge stability over time and the avoidance of dusting problems from the buildup of fine toner in the development system.

The set up of the development system is preferably a digital printer, such as a Heidelberg Digimaster 9110 printer using a development station comprising a non-magnetic, cylindrical shell, a magnetic core, and means for rotating the core and optionally the shell as described, for instance, in detail in U.S. Patent Nos. 4,473,029 and 4,546,060, both incorporated in their entirety herein by reference. The development systems described in these patents can be adapted for use in the present invention. In more detail, the development systems described in these patents preferably use hard magnetic carrier particles. For instance, the hard magnetic carrier particles can exhibit a coercivity of at least about 300 gauss when magnetically saturated and also exhibit an induced magnetic moment of at least about 20 EMU/gm when in an externally applied field of 1,000 gauss. The magnetic carrier particles can be binder-less carriers or composite carriers. Useful hard magnetic materials include ferrites and gamma ferric oxide. Preferably, the carrier particles are composed of ferrites, which are compounds of magnetic oxides containing iron as a major metallic component. For example, compounds of ferric oxide,

Fe_2O_3 , formed with basic metallic oxides such as those having the general formula MFe_2O_2 or MFe_2O_4 wherein M represents a mono- or di-valent metal and the iron is in the oxidation state of +3. Preferred ferrites are those containing barium and/or strontium, such as $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, and the magnetic ferrites having the formula $\text{MO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$, wherein M is barium, strontium, or lead as disclosed in U.S. Patent No, 3,716,630 which is incorporated in its entirety by reference herein. The size of the magnetic carrier particles useful in the present invention can vary widely, and preferably have an average particle size of less than 100 microns, and more preferably have an average carrier particle size of from about 5 to about 45 microns.

For purposes of the present invention, the chemically prepared toner used in the present invention is a toner which is not prepared by grinding bulk polymer materials to a suitable particle size and/or particle size distribution. Chemically prepared toners are toners which are prepared by a chemical process wherein the polymers or toner resin which forms the majority of the toner particle is formed by a polymerization process such as emulsion and/or suspension polymerization techniques. These techniques typically form the polymeric powder in a suitable particle size and/or particle size distribution without any need for grinding. Suitable techniques and particles which can be used in the present invention are described, for instance, in U.S. Patent Nos. 4,833,060 and 4,965,131 incorporated in their entirety by reference herein. The polymer may be made using a limited coalescence reaction such as the suspension polymerization procedure disclosed in U.S. Patent No. 4,912,009 to Amering et al., which is incorporated in its entirety by reference herein. For purposes of the present invention, the chemically prepared toner particles preferably have a particle size of about 6 microns or less and more preferably from about 1 to about 6 microns and more preferably from about 3 to about 4 microns depending upon the image quality desired. The chemically prepared toners described in U.S. Patent Application No. 09/814,899, entitled "Method For Forming Toner Particles Having Controlled Morphology And Containing Quaternary Ammonium Tetraphenylborate Charge Control Agents," filed March 22, 2001, and U.S. Patent Application No. 09/814,923, entitled "Method For Forming Toner Particles Having Controlled Morphology And Containing A Quaternary Ammonium Tetraphenylborate And A Polymeric Phosphonium Salt," filed March 22, 2001, can also be used in the present invention and these patent applications are incorporated in their entirety by reference herein.

The toner particles can include one or more toner resins which can be optionally colored by one or more colorants as described in U.S. Patent No. 4,833,060. Although coloring is optional, normally a colorant is present and can be any of the materials mentioned in *Colour Index*, Volumes I and II, Second Edition, incorporated herein by reference. The toner resin can be selected from a wide variety of materials including both natural and synthetic resins and modified natural resins as disclosed, for example, in U.S. Patent No. 4,076,857; 3,938,992; 3,941,898; 5,057,392; 5,089,547; 5,102,765; 5,112,715; 5,147,747; 5,780,195 and the like, all incorporated herein by reference. Preferred resin or binder materials include polyesters and styrene-acrylic copolymers. The shape of the toner particles can be any shape, regular or irregular, such as spherical particles, which can be obtained by spray-drying a solution of the toner resin in a solvent. Alternatively, spherical particles can be prepared by the polymer bead swelling techniques, such as those described in European Patent No. 3905 published September 5, 1979, which is incorporated in its entirety by reference herein. Typically, the amount of toner resin present in the toner formulation is from about 80% to about 95% by weight of the toner formulation.

Useful binder polymers include vinyl polymers, such as homopolymers and copolymers of styrene. Styrene polymers include those containing 40 to 100 percent by weight of styrene, or styrene homologs, and from 0 to 40 percent by weight of one or more lower alkyl acrylates or methacrylates. Other examples include fusible styrene-acrylic copolymers that are covalently lightly crosslinked with a divinyl compound such as divinylbenzene. Binders of this type are described, for example, in U.S. Reissue Patent No. 31,072, which is incorporated in its entirety by reference wherein. Preferred binders comprise styrene and an alkyl acrylate and/or methacrylate and the styrene content of the binder is preferably at least about 60% by weight.

Copolymers rich in styrene such as styrene butylacrylate and styrene butadiene are also useful as binders as are blends of polymers. In such blends, the ratio of styrene butylacrylate to styrene butadiene can be 10:1 to 1:10. Ratios of 5:1 to 1:5 and 7:3 are particularly useful. Polymers of styrene butylacrylate and/or butylmethacrylate (30 to 80% styrene) and styrene butadiene (30 to 80% styrene) are also useful binders.

Styrene polymers include styrene, alpha-methylstyrene, para-chlorostyrene, and vinyl toluene; and alkyl acrylates or methacrylates or monocarboxylic acids having a double bond selected from acrylic acid, methyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate,

ethyl acrylate, butyl acrylate, dodecyl acrylate, octyl acrylate, phenylacrylate, methacrylic acid, ethyl methacrylate, butyl methacrylate and octyl methacrylate and are also useful binders. Also useful are condensation polymers such as polyesters and copolyesters of aromatic dicarboxylic acids with one or more aliphatic diols, such as polyesters of isophthalic or terephthalic acid with diols such as ethylene glycol, cyclohexane dimethanol, and bisphenols.

A useful binder can also be formed from a copolymer of a vinyl aromatic monomer; a second monomer selected from either conjugated diene monomers or acrylate monomers such as alkyl acrylate and alkyl methacrylate.

The optional surface treatment with a surface treatment agent or a spacing agent preferably reduces the attraction between the chemically prepared toner particles and the hard magnetic carrier particles to a degree sufficient that the chemically prepared toner particles are transported by the carrier particles to the development zone where the electrostatic image is present and then the chemically prepared toner particles leave the carrier particles due at least in part to the sufficient electrostatic forces associated with the charged image. Accordingly, the preferred chemically prepared toner particles of the present invention permit attraction with the magnetic carrier particles but further permit the stripping of the chemically prepared toner particles from the hard magnetic carrier particles by the electrostatic and/or mechanical forces and with surface treatment on the chemically prepared toner particles. In other words, the spacing agent on the surface of the chemically prepared toner particles, as indicated above, is sufficient to reduce the attraction between the chemically prepared toner particles and the hard magnetic carrier particles such that the chemically prepared toner particles can be stripped from the carrier particles by the electrostatic forces associated with the charged image or by mechanical forces.

The preferred spacing agent is silica, such as those commercially available from Degussa, like R-972, or from Wacker, like H2000. Other suitable spacing agents include, but are not limited to, other inorganic oxide particles and the like. Specific examples include, but are not limited to, titania, alumina, zirconia, and other metal oxides; and also polymer beads preferably less than 1 μm in diameter (more preferably about 0.1 μm), such as acrylic polymers, silicone-based polymers, styrenic polymers, fluoropolymers, copolymers thereof, and mixtures thereof.

The amount of the spacing agent on the toner particles is an amount sufficient to permit the toner particles to be stripped from the magnetic carrier particles by the electrostatic forces

associated with the charged image or by mechanical forces. Preferred amounts of the spacing agent are from about 0.05 to about 10.0 wt%, and more preferably from about 0.1 to about 1.0 wt%, and most preferably from about 0.2 to about 0.6 wt%, based on the weight of the toner, and depending on the particle size. The smaller the toner particles, the more spacing agent is preferably used.

The spacing agent can be applied onto the surfaces of toner particles by conventional surface treatment techniques such as, but not limited to, conventional mixing techniques, such as tumbling the toner particles in the presence of the spacing agent. Preferably, the spacing agent is distributed on the surface of the toner particles. The spacing agent is attached onto the surface of the toner particles and can be attached by electrostatic forces or physical means or both. With mixing, preferably uniform mixing is preferred and achieved by such mixers as a high energy Henschel-type mixer which is sufficient to keep the spacing agent from agglomerating or at least minimizes agglomeration. Furthermore, when the spacing agent is mixed with the magnetic toner particles in order to achieve distribution on the surface of the toner particles, the mixture can be sieved to remove any agglomerated spacing agent. Other means to separate agglomerated particles can also be used for purposes of the present invention.

In the present invention, at least one release agent is preferably present in the toner formulation. An example of a suitable release agent is one or more waxes. Useful release agents are well known in this art. Useful release agents include low molecular weight polypropylene, natural waxes, low molecular weight synthetic polymer waxes, commonly accepted release agents, such as stearic acid and salts thereof, and others.

The wax is preferably present in an amount of from about 0.1 to about 10 wt% and more preferably in an amount of from about 0.5 to about 5 wt% based on the toner weight. Examples of suitable waxes include, but are not limited to, polyolefin waxes, such as low molecular weight polyethylene, polypropylene, copolymers thereof and mixtures thereof. In more detail, more specific examples are copolymers of ethylene and propylene preferably having a molecular weight of from about 1000 to about 5000 g/mole, particularly a copolymer of ethylene and propylene having a molecular weight of about 1200 g/mole. Additional examples include synthetic low molecular weight polypropylene waxes preferably having a molecular weight from about 3,000 to about 15,000 g/mole, such as a polypropylene wax having a molecular weight of about 4000 g/mole. Other suitable waxes are synthetic polyethylene waxes. Suitable waxes are

waxes available from Mitsui Petrochemical, Baker Petrolite, such as Polywax 2000, Polywax 3000, and/or Unacid 700; and waxes from Sanyo Chemical Industries such as Viscol 550P and/or Viscol 660P. Other examples of suitable waxes include waxes such as Licowax PE130 from Clariant Corporation.

In a typical manufacturing process, the desired polymeric binder for toner application is produced. Polymeric binders for electrostatographic toners are commonly made by polymerization of selected monomers followed by mixing with various additives and then grinding to a desired size range. During toner manufacturing, the polymeric binder is subjected to melt processing in which the polymer is exposed to moderate to high shearing forces and temperatures in excess of the glass transition temperature of the polymer. The temperature of the polymer melt results, in part, from the frictional forces of the melt processing. The melt processing includes melt-blending of toner addenda into the bulk of the polymer.

The term "charge-control" refers to a propensity of a toner addendum to modify the triboelectric charging properties of the resulting toner. A very wide variety of optional charge control agents for positive and negative charging toners are available and can be used in the toners of the present invention. Suitable charge control agents are disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 3,893,935; 4,079,014; 4,323,634; 4,394,430; and British Patent Nos. 1,501,065 and 1,420,839, all of which are incorporated in their entireties by reference herein. Additional charge control agents which are useful are described in U.S. Patent Nos. 4,624,907; 4,814,250; 4,840,864; 4,834,920; 4,683,188; and 4,780,553, all of which are incorporated in their entireties by reference herein. Mixtures of charge control agents can also be used. Particular examples of charge control agents include chromium salicylate organo-complex salts, and azo-iron complex-salts, an azo-iron complex-salt, particularly ferrate (1-), bis[4-[(5-chloro-2-hydroxyphenyl)azo]-3-hydroxy-N-phenyl-2-naphthalenecarboxamidato(2-)], ammonium, sodium, and hydrogen (Organoiron available from Hodogaya Chemical Company Ltd.).

An optional additive for the toner is a colorant. In some cases the magnetic component, if present, acts as a colorant negating the need for a separate colorant. Suitable dyes and pigments are disclosed, for example, in U.S. Reissue Patent No. 31,072 and in U.S. Patent Nos. 4,160,644; 4,416,965; 4,414,152; and 2,229,513, all incorporated in their entireties by reference herein. One particularly useful colorant for toners to be used in black and white electrostatographic copying machines and printers is carbon black. Colorants are generally

employed in the range of from about 1 to about 30 weight percent on a total toner powder weight basis, and preferably in the range of about 2 to about 15 weight percent. The toner formulations can also contain other additives of the type used in conventional toners, including magnetic pigments, leveling agents, surfactants, stabilizers, and the like.

The remaining components of toner particles as well as the hard magnetic carrier particles can be conventional ingredients. For instance, various resin materials can be optionally used as a coating on the hard magnetic carrier particles, such as fluorocarbon polymers like poly(tetrafluoro ethylene), poly(vinylidene fluoride) and polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene). Examples of suitable resin materials for the carrier particles include, but are not limited to, silicone resin, fluoropolymers, polyacrylics, polymethacrylics, copolymers thereof, and mixtures thereof, other commercially available coated carriers, and the like.

The present invention further relates to methods of forming images using the chemically prepared toners and developers of the present invention. Generally, the method includes forming an electrostatic latent image on a surface of an electrophotographic element and developing the image by contacting the latent image with the toner/developer of the present invention.

The present invention further relates to the use of the above-described development system in developing electrostatic images with the chemically prepared toner of the present invention. The method involves contacting an electrostatic image with the chemically prepared toner of the present invention. For example, the method involves developing an electrostatic image member bearing an electrostatic image pattern by moving the image member through a development zone and transporting developer through the development zone in developing relation with the charge pattern of the moving imaging member by rotating an alternating-pole magnetic core of a pre-selected magnetic field strength within an outer non-magnetic shell, which can be rotating or stationary, and controlling the directions and speeds of the core and optionally the shell rotations so that developer flows through the development zone in a direction co-current with the image member movement, wherein an electrographic two-component dry developer composition is preferably used. The dry developer composition contains charged toner particles and oppositely charged carrier particles. The carrier particles are preferably a hard magnetic material exhibiting a coercivity of at least about 300 gauss when magnetically saturated and also exhibit an induced magnetic moment of at least about 20 EMU/gm when in an externally applied field of 1,000 gauss. The carrier particles have a

sufficient magnetic moment to prevent the carrier particle from transferring to the electrostatic image. The various methods described in U.S. Patent Nos. 4,473,029 and 4,546,060 can be used in the present invention using the toner of the present invention in the manners described herein, and these patents are incorporated in their entirety by reference herein.

The electrostatic image so developed can be formed by a number of methods such as by imagewise photodecay of a photoreceptor or imagewise application of a charge pattern on the surface of a dielectric recording element. When photoreceptors are used, such as in high-speed electrophotographic copy devices, the use of half-tone screening to modify an electrostatic image is particularly desirable; the combination of screening with development in accordance with the method of the present invention producing high-quality images exhibiting high Dmax and excellent tonal range. Representative screening methods include those employing photoreceptors with integral half-tone screen, such as those described in U.S. Patent No. 4,385,823, incorporated in its entirety by reference herein.

The development system of the present invention can further include a fuser roll which can be optionally coated with a silicone rubber or other low surface energy elastomer or resin such as tetrafluoroethylene resin. The silicone rubbers which can be used as the surface of the fuser member can be a room temperature vulcanization silicone rubber, a low temperature vulcanization silicone rubber, or a high temperature vulcanization type silicone rubber. The fuser roll can be any shape such as a plate or belt but is preferably cylindrical. Preferably, the fuser roll is composed of a core having coated thereon a thin layer of a silicone rubber. The core may be made of various metals such as iron, aluminum, nickel, stainless steel, and the like or other resilient materials such as various synthetic resins. The core is preferably hollow and a heating element is generally positioned inside the hollow core to supply the heat for the fusing operation. Heating elements suitable for this purpose are known to those skilled in the art and may be a quartz heater made of a quartz envelope having a tungsten resistant heating element disposed internally thereof. The method of providing the necessary heat in the fuser roll is not critical to the present invention and the fuser member can be heated by internal means, external means, or a combination of both. All heating means are well known to those skilled in the art for providing sufficient heat to fuse the toner to the support. The fuser roll is preferably in a pressure contact arrangement with a backup or pressure roll. The pressure roll preferably is a metal core with a layer of a heat-resistant material. In this assembly, both the fuser roll and the

pressure roll are mounted on shafts which are biased so that the fuser roll and pressure roll are pressed against each other under sufficient pressure to form a nip. It is in this nip that the fusing or fixing takes place. The quality of the copies produced by the fuser assembly is better when the nip is formed by a relatively hard and unyielding layer with a relatively flexible layer. In this manner, the nip is formed by a slight deformation in the layer due to the biasing of the fuser roll and the pressure roll. The relatively hard and unyielding layer may be made of any well known material such as polyfluoroethylene, propylene, or a silicone rubber, or other similar materials. In the present invention, the fusing occurs when a sheet of a support material such as a sheet of paper bearing thereon a toner image passes between the fuser roll and the pressure roll. The fuser roll then fuses the toner image onto the support material thus forming a printed image on the substrate. With the above-described development system using the particular fuser assembly described herein along with the particular toner formulations described herein, excellent image quality along with good fusing quality is accomplished with respect to the printed image. The excellent image quality can be seen, for instance in the solid area reflection density set forth in the following examples and the good fusing quality can be primarily seen in the ruboff values provided in the following examples as well as the crack width data provided in the examples. Thus, the present invention provides a means to accomplish a balancing of properties, namely image quality with fusing quality and in a system that provides high speed digital copying in a two component system. The fuser assembly and other details of development and subsequent processing that can be used in the present invention in combination with the particular toner formulations described herein as well as the development system are described in detail in, for instance, U.S. Patent Nos. 5,534,347, 5,629,061, 3,938,992, 4,046,990, 4,085,702, RE 31,072, 4,810,858, 4,395,109, 6,096,429, 6,067,438, 4,515,884, 5,728,496, 5,084,735, 4,968,578, 4,927,727, and 5,595,823. All of these patents are incorporated in their entirety by reference herein.

The various options described in these patents such as the use of a particular silicone rubber or other optional components such as the use of silicone or siloxane oil can be incorporated into the present invention.

Developers in the development system of the present invention are preferably capable of delivering toner to a charged image at high rates and hence are particularly suited to high-volume electrophotographic printing applications and copying applications.

The prints resulting from the development process of the present invention have, as stated above, improved image quality in combination with excellent fusing quality. The printed images when fused on a substrate such as a sheet of paper have improved abrasion resistance, reduced "toner ruboff", even when fed in friction fed finishing equipment.

As an alternative embodiment, instead of using a spacing agent on the toner particles, the transfer potential can be significantly increased such that the electrostatic forces associated with the charged image are quite high, such as from about 1,000 volts to about 2,500 so that these electrostatic charges are sufficient to strip the toner particles away from the carrier particles.

Another alternative way of using the development system of the present invention is to increase the speed of the rotating magnetic core which permits the shaking of the toner particles to such an extent that their stripping from the carrier particles is possible. The speed of the rotating core is at least about 100 rpm or at least about 500 rpm. With respect to this embodiment, the speed of the rotating magnetic core is at least about 1,000 rpm and can be at least about 2,000 rpm or at least about 2,500 rpm, and more preferably is from about 500 to about 2,500 rpm. These various embodiments described above can be used in various combinations as well.

An additional alternative way of using the development system of the present invention is to add an AC bias in superposition with the DC bias of the toning station. The AC bias agitates the toner particles so that the stripping of toner particles from carrier particles is enhanced. The AC bias waveform preferably has a frequency of from about 300 Hz to about 3000 Hz and peak-to-peak amplitudes of from about 0.2 kV to about 5 kV; and most preferably range from about 1000 to about 1500 Hz, or from about 1000 to about 3000 Hz, with about 0.2 to about 3 kV peak-to-peak, or from about 2 to about 3 kV peak-to-peak. AC voltages having the form of a trapezoidal wave and most preferably a square wave are preferable to waveforms with lower average rms voltage, such as sine waves or triangle waves. The usefulness of AC bias as a means of enhancing image density and reducing undesirable side effects of toning in conjunction with toning stations having a rotating magnetic core is described in U.S. Patent Nos.: 5,376,492; 5,394,230; 5,409,791; 5,489,975; 5,606,404; and 5,985,499. All of the various embodiments described above can be used in various combinations as well.

As indicated above, the development system of the present invention which makes use of chemically prepared toners has the advantage of reducing significantly any dusting problems

which are created during development operations. While not specifically understood, the buildup of fine toner during the development operation does not create any dusting problems in the present invention which is unlike previous development systems using ground toners. In addition, the charge stability over time with the development system of the present invention is considerably improved and stable over many hours of operation, such as over 100 hours. This is further shown, for instance, in one of the examples where a comparison of ground toner and chemically prepared toner is shown, using the same development system. Also, the charge stability (e.g., $-Q/m$) is considerably stable over time for the chemically prepared toner systems in the development system of the present invention. In addition, with the avoidance of dusting problems, the image quality provided by the development system of the present invention is significantly improved.

The present invention can be further clarified by the following examples, which are intended to be purely exemplary of the present invention.

EXAMPLES

Example 1

Media Milled Dispersion:

A media milled dispersion of Fanal pink (manufactured by BASF) was prepared from a mixture of 91.0g of the Fanal pink pigment, 9.0g of commercially available styrene butylacrylate polymer (piccotoner 1221) in 670.0g of ethyl acetate (13.0% solids of mixture).

To 14.8 g of the Fanal Pink media milled dispersion were added 23.1 g of KAO C™ binder, 0.25 g of Bontron E88, and 26.2g of ethyl acetate. This mixture, containing 7.0% pigment and 93.0% binder, comprised the organic phase in the evaporative limited coalescence process. The organic phase was mixed with an aqueous phase comprising 85 ml of pH 4 buffer containing 10.0 g of NALCO® 1060 and 2.2 ml of 10% weight of poly (adipic acid-comethylaminoethanol). This mixture was then subjected to very high shear using a POLYTRON™ sold by Brinkman, followed by a Microfluidizer. Upon exiting, the liquid phase was removed from the particles so formed by stirring overnight at room temperature in an open container. These particles were washed with 0.1N potassium hydroxide solution to remove the silica, then washed with water and dried. The toner particles, which contained 1.0 weight % of Bontron E88, were of the order of 6.2 μ m volume average.

Example 2A

To 6.01 g of the cyan pigment, (Bridged Aluminum Phthalocyanine, and Copper Phthalocyanine pigments, manufactured by Eastman Kodak and BASF, respectively) media milled dispersion were added 24.18 g of KAO C™ binder, 0.25 g of Bontron E88, and 26.2 g of ethyl acetate. This mixture, containing 3.0% pigment and 97.0% binder, comprised the organic phase in the evaporative limited coalescence process. The organic phase was mixed with an aqueous phase comprising 85 ml of pH 4 buffer containing 4.25 g of NALCO® 1060 and 0.93 ml of 10% weight of poly (adipic acid-comethylaminoethanol). This mixture was then subjected to very high shear using a POLYTRON™ sold by Brinkman, followed by a Microfluidizer. Upon exiting, the liquid phase was removed from the particles so formed by stirring overnight at room temperature in an open container. These particles were washed with 0.1N potassium hydroxide solution to remove the silica, then washed with water and dried. The toner particles, which contained 1.0 weight % of Bontron E88, were of the order of 8.16 μm volume average.

Example 2

The procedure of Example 1 was repeated with the exception that 7.0 wt% of a mixture of a cyan pigment, Bridged Aluminum Phthalocyanine, and Copper Phthalocyanine pigments, manufactured by Eastman Kodak and BASF, respectively, replaced the Fanal Pink pigment. The resultant particles were of the order of 6.2 μm.

Example 3

The procedure of Example 1 was repeated with the exception that the Fanal Pink pigment was replaced by 7.0 wt% Pigment Yellow 180, manufactured by BASF. The resultant particles were of the order of 6.2 μm.

Example 4

The procedure of Example 1 was repeated with the exception that the Fanal Pink pigment was replaced by 5.0 wt% carbon black pigment, Regal 330^R carbon black, manufactured by Cabot Corporation. The resultant particles were of the order of 6.4 μm.

Developers made from toners prepared in a manner similar to Examples 1-4 and a four-color set of polyester based pulverized toners of the same particle size were compared for long term stability. The carrier used for all eight developers was an iron-strontium ferrite coated with poly(vinylidene) fluoride. Stability was assessed using a life test device (LTD). The LTD consisted of a developer station of design similar to that described above and a rotating metal

drum. Toner was developed onto the drum using an electrical bias, cleaned from the drum and discarded. Toner concentration in the developer station was held constant by addition of fresh toner controlled by a magnetic toner concentration monitor. Tests were carried out for approximately 100 hours, which is the equivalent of 500,000 pages of text.

Toner concentration (TC) and toner charge-to-mass (Q/m) were measured on samples of developer taken from the developer station every hour. The toner Q/m ratio was measured using an electrostatic device comprised of two spaced-apart, parallel, electrode plates which can apply both an electrical and magnetic field to the developer samples, thereby causing a separation of the two components of the mixture, i.e., carrier and toner particles, under the combined influence of a magnetic and electric field. A 0.100 g sample of a developer mixture was placed on the bottom metal plate. The sample was then subjected for thirty (30) seconds to a 60 Hz magnetic field and potential of 2000 V across the plates, which causes developer agitation. The toner particles were released from the carrier particles under the combined influence of the magnetic and electric fields and were attracted to and thereby deposited on the upper electrode plate, while the magnetic carrier particles were held on the lower plate. An electrometer measured the accumulated charge of the toner on the upper plate. The toner Q/m ratio in terms of microcoulombs per gram ($\mu\text{C/g}$) was calculated by dividing the accumulated charge by the mass of the deposited toner taken from the upper plate. TC was calculated by dividing the toner weight by the initial developer sample weight. By reversing the polarity of the applied potential, the amount and Q/m of wrong-sign toner could also be determined.

The particle size of the toner in the developer station was determined periodically by collecting toner from the top plate of the charge measuring device and measuring it with a Coulter Multisizer. The carrier was recovered from the bottom plate of the charge measuring device, mixed with fresh toner, and Q/m measured (referred to as strip and rebuilt Q/m) to determine whether the charging behavior of the carrier had changed during use.

Two methods were used to measure the tendency for toner to dust out of the developer station. In the first method, dust was collected from the development zone of the LTD using a small (1/4 inch) vacuum tube placed near the development gap on the post-development side of the station. During 15 minutes of every hour, the vacuum was turned on and the dust was collected in a filter, which was weighed at the end of the collection period.

A second method of dust measurement was made by removing a sample of developer from the station and adding 50 mg/g of fresh toner. The added toner was mixed with the developer for 10 seconds in a mechanical shaker. Dusting of this sample and samples mixed further using a magnetic stirrer for 10, 30, 60 and 600 seconds were determined by placing the developer sample on the shell of a development roller and activating the rotating magnetic core of the roller for 60 seconds. Dust was collected on an outer concentric metal shell. The charge of the toner deposited on the outer shell was determined using an electrometer connected to it, and the mass of toner was determined by weighing the outer shell. In this way, the amount of dust and its charge to mass the were determined.

In Figure 1, ground toner and chemically prepared toner were compared with respect to granularity. As can be seen in Figure 1, the chemically prepared toner (e.g., cyan) and prepared in a similar fashion as Example 1, had a reduced amount of granularity throughout the entire density range set forth in Figure 1. As indicated above, this reduced amount of granularity results in a greatly improved image quality. Images were developed by an SPD toning station on a photoconductor drum moving at a speed of 12 inch/sec, the toning sleeve rotating at 100RPM and the 14 pole magnetic core rotating at 930RPM. Granularity was computed from the data obtained by PDS micro-densitometer (As described in "Measurement of Graininess for Halftone Electrophotography," Theodore Bouk and Norman Burningham, Proceedings, IS&T's Eighth International Congress on Advances in Non-impact Printing Technology, pp. 506-510 (1992), incorporated in its entirety by reference herein.

Figure 2 sets forth a comparison of ground toner with chemically prepared toner wherein both toners were used in the development system described in the present invention. As can be seen in Figure 2, the charge stability was quite consistent for the chemically prepared toner compared to ground toner which is an unexpected result and is a desired benefit with respect to development systems. Furthermore, the developer dusting was low for the chemically prepared toner but increased as Q/m decreased for the ground toner. There was no wrong sign toner in at any time during the test with the chemically prepared toner. During the ground toner test, wrong sign toner began to appear in the developer when the dusting increased. Wrong sign toner and dust cause image degradation in the form of background in the white regions of the image. The strip and rebuilt Q/m did not change during the test for the chemically prepared toner. The strip and rebuilt Q/m for the ground toner decreased during the test in the same manner as Q/m

measured for the developer in the developer station. This indicates that the chemically prepared toner did not cause the charging ability of the carrier to degrade, while the ground toner poisoned the charging ability of the carrier.

Three mechanisms which could be responsible for the observed Q/m decline of developers made with the ground toners have been considered: 1) buildup of high-charged toner fines on the carrier, 2) scumming of the carrier by toner polymer, and 3) chemical or physical modification of the carrier surface.

With respect to Figures 3 and 4, as can be seen, over time, the particle diameters were essentially the same for the chemically prepared toner as shown in Figure 4 (7.0 micron to 6.8 micron volume average diameter, which was not the case for ground toner as shown in Figure 3 (6.6 micron to 6.2 micron volume average diameter). There was considerable buildup of fine particles for the chemically prepared toner during the test, but little buildup of fine particles for the ground toner. The presence of fine particles is normally associated with degradation of the developer, which was not the case for the chemically prepared toner. This is an unexpected result and is a desired benefit of chemically prepared toners with respect to development systems.

In order to test for toner scumming, selected samples of fresh and aged developers were extracted for 24 hours with dichloromethane (DCM). The weight of toner extracted is shown in Table 1 for yellow and black ground and chemically prepared toners. It can be seen from the table that there is little difference between the mass extracted from the chemically prepared toners ("CPT") and ground yellow toners. Charging measurements were made on the extracted carriers by rebuilding to a toner concentration of 6 wt% with the toners used for the LTD tests. The results of these measurements are also shown in Table 1 along with the strip and rebuilt charges and the running charges on the fresh and aged carrier.

Q/m of the CPT yellow toner during the test, the strip and rebuild Q/m for the fresh and aged carrier, and Q/m after DCM extraction are all near $60 \mu\text{C/g}$. The running Q/m of the ground yellow toner decreased from about 80 to $20 \mu\text{C/g}$ during the test. The strip and rebuilt Q/m of carrier also declined from 70 to $20 \mu\text{C/g}$. The extracted Q/m of the fresh carrier is higher than the starting Q/m of the test or the strip and rebuilt fresh carrier charge by about $60 \mu\text{C/g}$. The extracted Q/m of the aged carrier is $39 \mu\text{C/g}$, only slightly larger than the running Q/m or the strip and rebuild Q/m . Neither electrostatic stripping of the carrier, nor extraction with DCM led

to recovery of the charging ability of the carrier aged with ground toner while Q/m of the carrier aged with CPT toner was unchanged by aging, stripping or extracting. This suggests that the decline in charge seen with the ground toner was related to chemical or physical change of the carrier coating.

The lack of degradation of the carrier caused by scumming surface by the chemically prepared toner is a highly desired property of a toner.

Table 1 - Results of carrier extraction of DCM.

Test ID Strip/Rebuilt	Toner	Age (hrs)	Mass Extracted (w%)	Charge-to-mass ($\mu\text{C}/\text{g}$) of Carrier		
				Running	Extracted	Strip/Rebuilt
A	CPT Black	0	0.06	-34.8	-34.7	-38
		97	0.48	-23.1	-33.1	-30
B	GND Black	0	0.07	-48.1	-61.8	-64
		106	0.91	-21.7	-26.9	-18
C	CPT Yellow	0	0.01	-67.2	-52.7	-61
		107	1.10	-55.0	-58.1	-56
D	GND Yellow	0	0.07	-79.2	-137	-72
		106	1.07	-14.9	-34.4	-20

Other embodiments of the present invention will be apparent to those skilled in the art from consideration of the present specification and practice of the present invention disclosed herein. It is intended that the present specification and examples be considered as exemplary only with a true scope and spirit of the invention being indicated by the following claims and equivalents thereof.

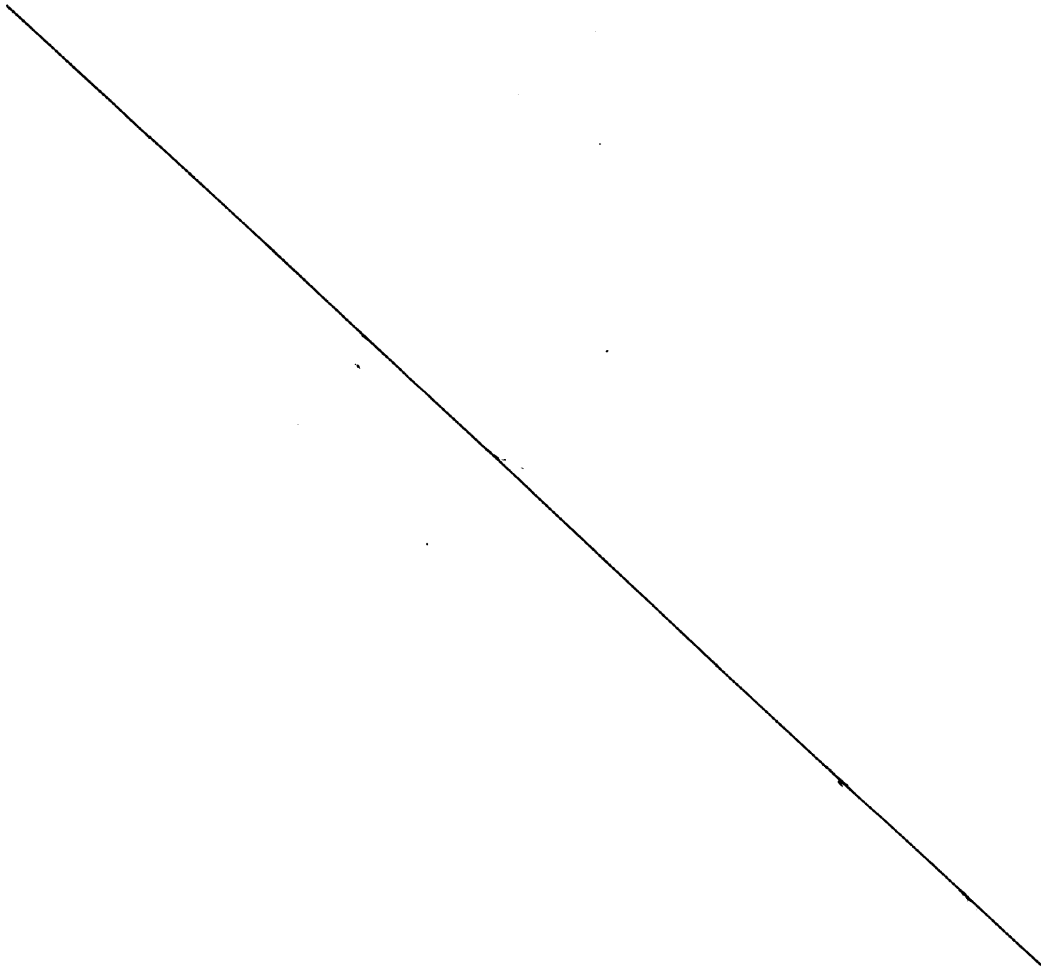
4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a graph comparing ground toner with chemically prepared toner with respect to granularity.

Figure 2 is a graph comparing ground toner and chemically prepared toner with respect to charge stability over time.

Figure 3 is a graph showing particle diameter with respect to ground toner at time 0 hours and time 100 hours.

Figure 4 is a graph showing particle diameter for a chemically prepared toner with respect to time equal 0 hour and time equal 100 hours.



1. Abstract

Development systems and methods for developing using chemically prepared toners are disclosed. The present invention further discloses developers used in development systems. The use of chemically prepared toners with hard magnetic carrier particles with a non-magnetic, cylindrical shell for transporting developers provides excellent benefits with respect to image quality by reducing granularity and by providing a typically constant, stable developer life as shown by the consistent level of charge to mass over time during operation.

2. Representative Drawing

None

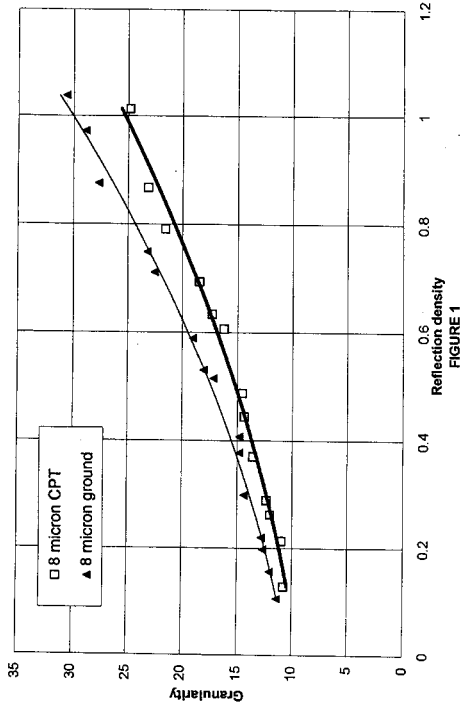


FIGURE 1

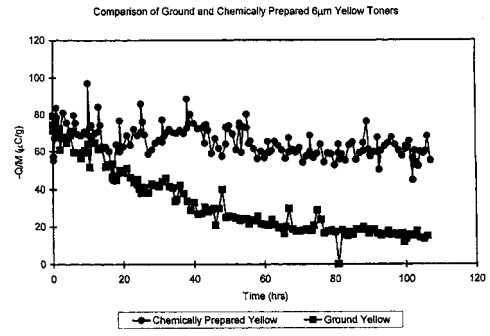


Figure 2.

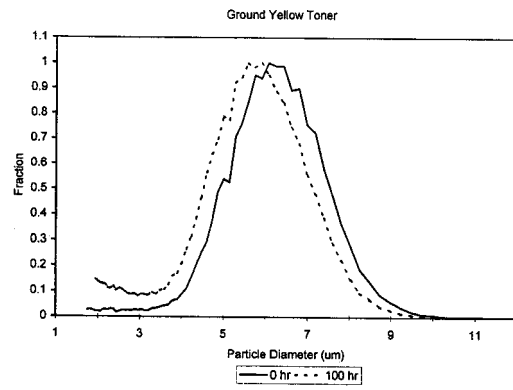


Figure 3.

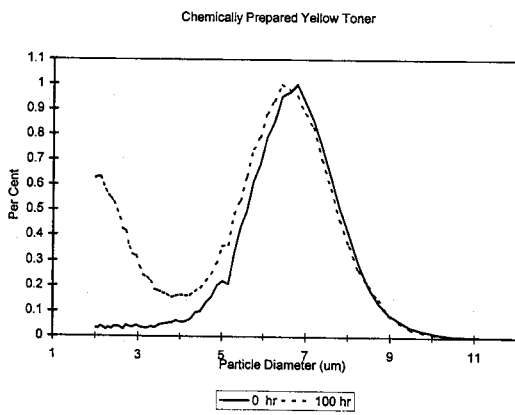


Figure 4.