

(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2004-287100

(P2004-287100A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 9/08

G03G 9/113

G03G 21/10

F I

G03G 9/08 374

G03G 9/10 361

G03G 21/00 314

テーマコード (参考)

2H005

2H134

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-79194 (P2003-79194)

(22) 出願日 平成15年3月20日 (2003. 3. 20)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二

(74) 代理人 100096976

弁理士 石田 純

(72) 発明者 吉野 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 坂井 素子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 BA07 CB07 CB18 EA05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両面複写用静電潜像現像用乾式トナー、現像剤および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】両面に微細な画像を鮮明に形成可能なトナー組成物、現像剤および画像形成方法を提供する。

【解決手段】記録材の両面に画像を転写するために用いられ少なくとも結着樹脂と着色剤とを成分とする静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量Wと前記カルシウム化合物粒子径dが以下の式(1)を満たすことを特徴とする両面複写用静電荷像乾式トナー組成物、該トナー組成物とキャリアとから成る現像剤および画像形成方法である。

【数1】

$$5 < W / d < 500 \cdots (1)$$

(式中、W：トナー全体に対する割合(重量%)、d：体積平均粒子径(μm))

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

記録材の両面に画像を形成するために用いられる静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が以下の式 (1) を満たすことを特徴とする両面複写用静電潜像現像用乾式トナー組成物。

【数 1】

$$5 < W/d < 500 \cdots (1)$$

(式中、 W : トナー全体に対する割合 (重量%)、 d : 体積平均粒子径 (μm))

10

【請求項 2】

キャリアとトナー組成物からなる静電潜像現像用現像剤において、前記キャリアが芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、前記トナー組成物は、記録材の両面に画像を形成するために用いられてなり、前記トナー組成物がカルシウム化合物粒子を含有し、該カルシウム化合物粒子添加量 W と該カルシウム化合物粒子径 d が上記式 (1) を満たすトナー組成物であることを特徴とする両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【請求項 3】

潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第 1 のトナー像を記録材の第 1 面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第 2 のトナー像を記録材の第 2 面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写された第 1 および第 2 のトナー像を記録材の第 1 面および第 2 面上に順次接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記画像形成方法に用いられるトナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が上記式 (1) を満たし、前記転写分離手段は各色トナーを前記潜像担持体にそれぞれ現像し、転写ベルトあるいは転写ドラムに転写したのちに、各色トナーを一度に記録材の第 1 面および第 2 面にそれぞれ転写することを特徴とする両面カラー画像形成方法。

20

30

【請求項 4】

潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第 1 のトナー像を記録材の第 1 面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第 2 のトナー像を記録材の第 2 面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写された第 1 および第 2 のトナー像を記録材の第 1 面および第 2 面上に順次接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記画像形成方法に用いるトナーは、カルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が上記式 (1) を満たし、前記クリーニング手段は、前記潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収することを特徴とする両面画像形成方法。

40

【請求項 5】

潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第 1 のトナー像を記録材の第 1 面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第 2 のトナー像を記録材の第 2 面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写された第 1 および第 2 のトナー像を記録材の第 1 面および第 2 面上に順次

50

接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、

前記定着手段は、離型剤を供給しない定着手段であり、

前記トナーは、カルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が上記式 (1) を満たすことを特徴とする両面画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、特に両面に画像を形成する静電潜像の現像のために使用するトナー組成物、現像剤、及び画像形成方法に関する。 10

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真法は、潜像担持体（感光体）上に形成された静電潜像を着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー像を転写体（例えば、記録材など）上へ転写し、これを熱ロール等で定着することにより画像が得られ、他方、その潜像担持体は再び静電潜像を形成するためにクリーニングされるものである。このような電子写真法等に使用される乾式現像剤は、結着樹脂に着色剤等を配合したトナーを単独で用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別される。一成分現像剤では磁性粉を用い、磁気力により現像担持体（感光体）に搬送し、現像する磁性一成分と磁性粉を用いず帯電ロール等の帯電付与により現像担持体に搬送し、現像する非磁性一成分に分類することができる。 20

【 0 0 0 3 】

ところで、1980年代の後半から、電子写真の市場はデジタル化をキーワードとして小型化、高機能要求が強く、特にフルカラー画質に関しては高級印刷、銀塩写真に近い高画質品位が望まれている。

【 0 0 0 4 】

高画質を達成する手段としてデジタル化処理が不可欠であり、このような画質に関するデジタル化の効能として、複雑な画像処理が高速で行える事が挙げられている。この事により、文字と写真画像を分離して制御することが可能となり、両品質の再現性がアナログ技術に比べ大きく改善されている。特に写真画像に関しては階調補正と色補正が可能になった点が大きく、階調特性、精細度、鮮鋭度、色再現、粒状性の点でアナログに比べ有利である。しかし、一方、画像出力としては光学系で作成された潜像を忠実に作像する必要がある、トナーとしては益々小粒径化が進み忠実再現を狙った活動が加速されている。しかし、単にトナーの小粒径化だけでは、安定的に高画質を得る事は困難であり、現像、転写、定着特性における基礎特性の改善が更に重要となっている。 30

【 0 0 0 5 】

特にカラー画像では3色4色のカラートナーを重ね合わせ画像を形成している。それゆえにこれら何れかのトナーが現像、転写、定着の観点で初期と異なる特性、あるいは他色と異なる性能を示すと色再現の低下、あるいは粒状性悪化、色むら等の画質劣化を引き起こす事となる。安定した高品質の画像を初期同様に経時においても維持するためには、各トナーの特性を如何に安定制御を行うかが重要である。 40

【 0 0 0 6 】

従来、電子写真感光層の上に形成された静電潜像を顕像化するのに用いられる電子写真用乾式現像剤としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル等の樹脂類に、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の顔料または染料を着色剤として使用し、溶融混練した後、粉碎して得られたトナーよりなる一成分現像剤、或いはキャリアとして平均粒径がトナーの粒径とほぼ同じないしは500 μm までのガラスビーズ、鉄、ニッケル、フェライト等の粒子或いはこれらを種々の樹脂で被覆したものに、トナーを混ぜ合せた二成分現像剤が一般に用いられている。二成分現像剤では、トナーとキャリア 50

を攪拌することによってトナーを摩擦帯電せしめるので、キャリアの特性、攪拌条件を選定することによって、トナーの摩擦帯電量を相当程度制御できるので、画像品質の信頼性が高く優れている。

【0007】

しかしながら、これらの現像剤だけでは、保存性（耐ブロッキング性）、搬送性、現像性、転写性、帯電性等の特性が十分ではない。そのため、これらの特性の改善を目的として、シリカや酸化チタン等の添加剤、あるいはそれらの表面に有機系シラン化合物で疎水化処理したものや無機酸化物で被覆した添加剤を外添することが提案されている（例えば、特許文献1から特許文献4参照）。これらは保存性（耐ブロッキング性）、搬送性、現像性、転写性、帯電性等にある程度の改善を与えるものの、定着性には改善を示していない。また、炭酸カルシウムを含む粒径0.1～10μmの研磨剤粒子を用いて感光体表面の汚染を防止する提案がされている（例えば、特許文献5参照）。また、炭酸カルシウム粒子をトナーに付着せしめ、感光体表面の汚染を防止するリサイクルシステム用トナーが提案されている（例えば、特許文献6参照）。しかし、やはり定着性は改善されていない。

10

【0008】

一方、キャリアの体積固有抵抗を制御して高画質、特にハーフトーン、黒ベタ、文字を忠実に再現する方法が提案されている（例えば、特許文献7から特許文献9参照）。これらの方法ではいずれもキャリア被覆層の種類や被覆量により抵抗調整を行っており、初期的には狙いの体積固有抵抗が得られ高画質が発現するものの、現像器中のストレスにおいてキャリア被覆層の剥がれ等が発生し、体積固有抵抗が大きく変化する。従って、高画質を長期にわたり発現することは困難である。

20

【0009】

また一方、キャリア被覆層中にカーボンブラックを添加して体積固有抵抗を調整する方法が提案されている（例えば、特許文献10参照）。

【0010】

本手法により、被覆層の剥がれによる体積固有抵抗の変化は抑えられるものの、トナーに添加されている外添剤又はトナー構成成分がキャリアに付着し、キャリアの体積固有抵抗を変化させてしまい、上述のキャリア同様長期にわたり高画質を発現することは困難であった。

【0011】

また、良好な現像画像を与え長期に亘って良好な画質を維持するために、静電像現像トナー粒子表面に、一次平均粒径0.01～0.5μmで、かつ比表面積が25m²/g～200m²/gの炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸亜鉛の微粒子から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩微粒子を付着させて成る静電像現像トナーが提案されている（例えば、特許文献11参照）。

30

【0012】

一方、従来、両面画像形成は白黒であるため、上述のトナーを用いていれば記録材における画質は良好なものが得られていた。しかしながら、両面カラー画像形成においては、記録材の第1面と該第1面の裏面に当たる第2面に画像を転写させるために、記録材を転写分離手段および定着手段に対してそれぞれ2回通過させる必要があり、その際、第1回目の通過後に記録材に帯電ムラが発生する可能性があった。このように帯電ムラのままで、第2面にトナー像を転写すると、帯電ムラが大きなノイズとなって転写電界を乱し、その結果トナーが散らばって、特にカラー画像の場合には中間色が不明瞭になるという問題があった。

40

【0013】

【特許文献1】

特開平4-204750号公報

【特許文献2】

特開平6-208241号公報

【特許文献3】

50

特開平 7 - 2 9 5 2 9 3 号公報

【特許文献 4】

特開平 8 - 1 6 0 6 5 9 号公報

【特許文献 5】

特開平 8 - 1 9 0 2 2 1 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 2 8 7 4 1 1 号公報

【特許文献 7】

特開昭 5 6 - 1 2 5 7 5 1 号公報

【特許文献 8】

特開昭 6 2 - 2 6 7 7 6 6 号公報

【特許文献 9】

特公平 7 - 1 2 0 0 8 6 号公報

【特許文献 10】

特開平 4 - 4 0 4 7 1 号公報

【特許文献 11】

特開平 9 - 3 2 5 5 1 3 号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の上記のような実情に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、トナー流動性、帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性を同時に、記録材両面に画像を形成する際に、記録材の両面に特にカラー画像の中間色を鮮明に形成すると共に、長期に亘り満足でき、静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収する不具合を改善した静電潜像現像用トナー、転写後の潜像担持体上の残留トナーを再度静電潜像現像用現像機中に回収する不具合を改善した静電潜像現像用トナー、それを用いた静電潜像現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することにある。

10

20

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、トナーに特定の無機化合物粒子を用いることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0016】

具体的には以下になる。

【0017】

(1) 記録材の両面に画像を形成するために用いられる静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が以下の式(1)を満たすことを特徴とする両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【数 2】

40

$5 < W / d < 500 \cdots (1)$

(式中、 W : トナー全体に対する割合(重量%)、 d : 体積平均粒子径(μm))

【0018】

(2) 前記該トナーが離型剤を含有することを特徴とする上記(1)に記載する両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【0019】

(3) 前記カルシウム化合物粒子径が $5 \sim 70 nm$ であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載する両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【0020】

(4) 前記カルシウム化合物粒子が炭酸カルシウム粒子であることを特徴とする上記(1)

50

)、(2)、(3)のいずれか1つに記載する両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【0021】

(5)前記カルシウム化合物粒子が表面処理されていることを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれか1つに記載する両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【0022】

(6)前記トナーは、平均形状指数SF1が100~140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれか1つに記載の両面複写用静電荷像乾式トナー組成物。

【数3】

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

ここで、ML：粒子の絶対最大長、A：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0023】

(7)前記トナーがカラートナーであることを特徴とする上記(1)乃至(6)のいずれか1つに記載の両面複写用静電荷像乾式カラートナー組成物。

【0024】

(8)キャリアとトナー組成物からなる静電潜像現像用現像剤において、前記キャリアが芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、該トナー組成物は結着樹脂および着色剤を少なくとも含有し、前記トナー組成物がカルシウム化合物粒子を含有し、該カルシウム化合物粒子添加量Wと前記カルシウム化合物粒子径dが上記式(1)を満たすトナー組成物であることを特徴とする両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0025】

(9)前記トナー組成物が離型剤を含有することを特徴とする上記(8)に記載する両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0026】

(10)前記カルシウム化合物粒子径が5~70nmであることを特徴とする上記(8)または(9)に記載する両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0027】

(11)前記カルシウム化合物粒子が炭酸カルシウム粒子であることを特徴とする上記(8)乃至(10)のいずれか1つに記載する両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0028】

(12)前記カルシウム化合物粒子が表面処理されていることを特徴とする上記(8)乃至(11)のいずれか1つに記載する両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0029】

(13)前記トナーは、平均形状指数SF1が100~140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(8)乃至(12)のいずれか1つに記載の両面複写用静電潜像現像用現像剤。

【0030】

(14) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第1のトナー像を記録材の第1面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写された第1および第2のトナー像を記録材の第1面および第2面上に順次接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記画像形成方法に用いられるトナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量Wと前記カルシウム化合物粒子径dが上記式(1)を満たし、前記転写分離手段は各色トナーを前記像担持体にそれぞれ現像し、転写ベルトあるいは転写ドラムに転写したのちに、各色トナーを一度に記

10

20

30

40

50

録材へ転写することを特徴とする両面カラー画像形成方法。

【0031】

(15) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第1のトナー像を記録材の第1面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写された第1および第2のトナー像を記録材の第1面および第2面上に順次接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記トナーは平均形状指数 $S F 1$ が $100 \sim 140$ の形状を有し、少なくとも前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が上記式(1)を満たし、前記クリーニング手段は前記潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い前記潜像担持体上の残留トナーを回収することを特徴とする両面画像形成方法。

10

【0032】

(16) 潜像担持体をブレードで摺擦することなしに潜像担持体上の残留トナーを再度現像機中に回収する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記トナーは平均形状指数 $S F 1$ が $100 \sim 140$ の形状を有し、少なくとも前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と前記カルシウム化合物粒子径 d が上記式(1)を満たすことを特徴とする両面画像形成方法。

20

【0033】

(17) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第1のトナー像を記録材の第1面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写された第1および第2のトナー像を記録材の第1面および第2面上に順次接触熱定着する定着手段と、を有する両面画像形成装置を用いて画像を形成する両面画像形成方法において、前記定着手段は離型剤を供給しない定着手段であり、前記トナーは平均形状指数 $S F 1$ が $100 \sim 140$ の形状を有し、少なくとも前記トナーがカルシウム化合物粒子を含有し、前記カルシウム化合物粒子添加量 W と該カルシウム化合物粒子径 d が上記式(1)を満たすことを特徴とする両面画像形成方法。

30

【0034】

【発明の実施の形態】

(トナー組成物)

次に本発明におけるトナーについて説明する。

【0035】

トナーはカルシウム化合物粒子を含有し、該カルシウム化合物粒子添加量 W と該カルシウム化合物粒子径 d が以下の式(1)を満たすものである。

【0036】

【数4】

$$5 < W / d < 500 \cdots (1)$$

式中、 W : トナー全体に対する割合(重量%)、 d : 体積平均粒子径(μm)

【0037】

前述したようにトナー表面の添加剤は、保存性(耐ブロッキング性)、搬送性、現像性、転写性、帯電性等だけでなく、定着を考慮して極めて高く制御する必要がある。定着は転写材(例えば、記録材など)上に付着したトナー粒子を固定化させる工程であり、更にカラー画像の場合は固定化させるだけでなく、場合によってトナー粒子を溶融させてトナー層による画像表面を平滑にしてグロス(てかり)を高めて高鮮明なものとする必要がある。定着は熱定着、圧力定着に大別されるが、後者は構造上装置の小型化/軽量化が困難で

40

50

あることと、定着画像に圧力定着部材由来の傷等のディフェクトが回避し難いこと等から、熱定着が主に採用されている。また、熱定着ではトナーと接触することなしにトナーを加熱するフラッシュ定着方式とトナーを加熱ロール又はベルトで接触加熱するロール定着、ベルト定着があるが、フラッシュ定着方式は大きな電力を必要とすることからロール定着方式、或いはベルト定着方式が主流となっている。

【0038】

このロール定着、ベルト定着の場合、トナー粒子が付着した記録材（主に紙）全体に加熱したロール、或いはベルトがある程度圧力をかけるように接触する。

【0039】

定着の際、ロール或いはベルトは、記録材やトナーと接触剥離を繰り返すが定着と同時にロール或いはベルトのみならず記録材も帯電する。この帯電は、ロール或いはベルトと記録材またはトナーとの接触剥離する為に生じると考えられる。例えば、両面画像形成において、記録材の第1面への画像定着後に記録材が帯電ムラを生じた場合、再度第2のトナー像を記録材の第1面の裏側、すなわち第2面に転写する際に、第2のトナー像を形成するトナーが記録材上で散らばってしまい、特にカラー画像を転写する際には画像の乱れ、ばらつき、中間色の不鮮明が顕著に現れる可能性がある。この挙動を抑制するには種々の方法が考えられるが、トナー表面に付着している材料を主な記録材である一般紙とできるだけ同様にすることが効果的である。

【0040】

筆者らは鋭意検討した結果、一般紙は紙の白色度を高める為に充填剤として炭酸カルシウム粒子を含有している。この炭酸カルシウム粒子は帯電に強く影響する材料である為、トナー表面にも炭酸カルシウム粒子或いはその類似材料粒子を設けることで、上記定着工程の不具合を改善できることを見出した。トナーへのカルシウム化合物の添加量は、その体積平均粒子径（ μm ）を考慮して決まり上述の式（1）を満足することが好ましい。 W/d が5以下であるとカルシウム化合物によるトナー表面の被覆率が低く、定着ロール、ベルトとの帯電が記録材の紙との帯電と大きく乖離する為にトナーのバラツキが生じて画像品位が低下する。一方、 W/d が500以上であると、カルシウム化合物がトナー帯電へ悪影響を及ぼしてしまう。より好ましくは $10 < W/d < 100$ である。

【0041】

本発明においてカルシウム化合物粒子はトナー粒子に添加し、混合されるが、混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサーやレディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【0042】

また、この際必要に応じて種々の添加剤を添加しても良い。これらの添加剤としては、他の公知とされる有機粒子、無機粒子といった流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等があげられる。

【0043】

また、トナーへの外添方法として、カルシウム化合物粒子と前記の他の添加剤を同時に添加混合してよい。

【0044】

また、外添混合後に篩分プロセスを通して一向にかまわない。

【0045】

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

【0046】

両面複写用の静電潜像現像用トナーは、結着樹脂と着色剤、離型剤とからなり、 $2 \sim 8 \mu$

10

20

30

40

50

mの粒径を有するトナー粒子を用いることができる。

【0047】

また、トナーの平均形状指数S F 1が100～140のものをを用いることにより高い現像、転写性、及び高画質の画像を得ることができる。

【0048】

【数5】

$$S F 1 = (M L ^ 2 / A) \times (\pi / 4) \times 1 0 0$$

ここで、M L：粒子の絶対最大長、A：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

10

【0049】

本発明に係るカルシウム化合物の製造法について以下に述べる。

【0050】

本発明におけるカルシウム化合物とは、水酸化カルシウム水懸濁液である石灰乳を原料として合成される炭酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のリン酸カルシウム、スルホアルミン酸カルシウム等が挙げられる。

【0051】

製法としては、炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムの水懸濁液である石灰乳に、炭酸ガスを吹き込み製造する方法（特公昭37-519号公報、特公昭47-22944号公報、特公昭56-40118号公報）が知られている。

20

【0052】

リン酸カルシウムは、α型のリン酸三カルシウムを生成させた後、寒天あるいはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加した系でリン酸塩化合物の水中転化反応を行い、微細結晶凝集粒子を生成させる方法（金沢孝文編著、無機リン化学、p.168～170）または、石灰乳とリン酸水溶液を摩砕しつつ反応させる方法、もしくは混合後摩砕反応させることによりリン酸カルシウムである微細なヒドロキシアパタイトを生成させる方法（特公昭62-4324号公報等）が知られている。

【0053】

スルホアルミン酸カルシウムは、石灰乳と硫酸アルミニウムの水溶液を、40℃付近で連続的に高速、高剪断力の混合攪拌機で瞬間的に混合反応させる方法（特開昭53-14692号公報）が知られている。

30

【0054】

これらの方法は、粉末填剤がゴム、プラスチック、塗料、インキ等のどの程度の粒度まで分散するかを示す分散性や、溶媒中のスラリー状の填剤を乾燥して得る粉末填剤を再び溶媒中に分散させたとき、どの程度分散するかを示す再分散性などの性質を向上させるために、反応系の厳密な温度管理、有機物質や無機物質等の第三物質の添加、摩砕や高剪断力によるメカノケミカル反応等により、結晶粒子径、結晶粒子形状等を調節している。

【0055】

本発明で得られるカルシウム化合物の製造方法の具体的実施態様について以下に説明する。

40

【0056】

（1）炭酸カルシウムの合成

石灰乳に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造する方法は、炭酸化の条件により2つの種類に分類することができる。通常の場合としては、1つは平均粒子径0.1μm以下のコロイド性炭酸カルシウムと言われる立方体粒子で、通常、水酸化カルシウム濃度が15%以下の石灰乳に、化合開始温度25℃以下で、炭酸ガスを水酸化カルシウム1Kg当たり100%炭酸ガス換算で2.0L/min以上の吹き込み速度で反応させ得られる。また、他方は平均粒子径0.5μm以上の軽質炭酸カルシウムと言われる紡錘形粒子で、水酸化カルシウム濃度が濃度15%以上の石灰乳に、化合開始温度25℃以上で、炭酸

50

ガスを水酸化カルシウム 1 K g 当たり 1 0 0 % 炭酸ガス換算で 2 . 0 L / m i n 以下の吹き込み速度で反応させ所望の粒径・粒子形状として得られる。

【 0 0 5 7 】

(2) リン酸カルシウムの合成

リン酸カルシウム的一种であるヒドロキシアパタイトは、通常水酸化カルシウム濃度が 4 ~ 2 0 重量 % の石灰乳を攪拌しながら C a / P モル比が 1 . 6 ~ 1 . 7 程度 (化学量論的なモル比は、 1 . 6 7) になるまでリン酸もしくはその塩の水溶液を徐々に加える湿式化合方法で得られる。

【 0 0 5 8 】

(3) スルホアルミン酸カルシウムの合成

スルホアルミン酸カルシウムは、通常水酸化カルシウム濃度が 4 ~ 2 0 重量 % 程度の石灰乳に、硫酸アルミニウム濃度が 5 ~ 3 0 重量 % 程度の硫酸アルミニウム水溶液を、 C a O / A l ₂ O ₃ のモル比が 6 ~ 8 となるように添加し反応させ得られる。

【 0 0 5 9 】

上述したカルシウム化合物粒子の平均粒径は、最終製品の用途等に応じて適宜設定することができるが、通常は一次粒子径が 0 . 0 0 5 ~ 1 0 μ m 程度、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 μ m 、最も好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 7 μ m の範囲のものを使用すれば良い。

【 0 0 6 0 】

カルシウム化合物粒子としては炭酸カルシウム粒子が良い。紙への充填剤として炭酸カルシウムが主流であり、定着での不具合が最も発生し難いからである。

【 0 0 6 1 】

また必要に応じて表面処理を施しても良い。表面処理は限定されるわけではないが、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、各種シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸金属塩、そのエステル化物、ロジン酸等を用いた処理を例示することができる。特に好適にはシランカップリング剤、各種シリコンオイルを使用することができる。表面処理量も限定されるわけではないが、 2 . 0 ~ 3 0 w t % が好ましい。 2 . 0 w t % 未満では表面処理効果が得られず、 3 0 w t % より多いと凝集粒子が発生してしまう。

【 0 0 6 2 】

本発明に用いられるトナーは、上記の形状指数と粒径を満足する範囲のものであれば特に製造方法により限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。

【 0 0 6 3 】

トナーの製造は、例えば、結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等を混練、粉碎、分級する混練粉碎法、混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法、結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法、結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法、結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等が使用できる。また上記方法で得られたトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。

【 0 0 6 4 】

使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の 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、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体

10

20

30

40

50

および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を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、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等をあげることができる。

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

10

【0065】

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

【0066】

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

20

【0067】

(現像剤)

本発明に係る現像剤は、上述のトナー組成物と以下に説明するキャリアからなる。

【0068】

キャリアは、芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアである。マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、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、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0069】

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

40

【0070】

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

【0071】

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

【0072】

50

芯材の平均粒子径は、一般的には $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0073】

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

【0074】

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

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

(両面画像形成方法)

本発明に係る両面画像形成方法は、以下に説明する両面画像形成装置を用いて記録材の両面に画像を形成する方法である。

【0078】

両面画像形成装置は、潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第1のトナー像を記録材の第1面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写された第1および第2のトナー像を記録材の第1面および第2面上に順次ロール又はベルト熱定着する定着手段と、を有する。

【0079】

(現像工程)

前記現像工程は、感光体表面に形成された少なくともトナーを含有する現像剤層を用いて、感光体表面の静電潜像を現像してトナー画像を得る工程である。該現像工程においては、前記現像剤層を、現像ニップまで搬送し、該現像剤層と潜像担持体とを、現像部にて、接触又は一定の間隙を設けて配置し、前記現像剤担持体と前記潜像担持体との間にバイアスを印加しながら潜像担持体表面の静電潜像をトナーで現像する。

【0080】

前記現像剤は、少なくともトナーを含有し、必要に応じてその他の成分を含有してなる。また、該現像剤としては、キャリアを用いてトナーを帯電させるいわゆる二成分現像剤や、トナーを、現像剤担持体上に層規制ブレード等を用いて薄層形成し帯電させる一成分現

10

20

30

40

50

像剤等が挙げられる。

【0081】

(転写工程)

前記転写工程は、感光体表面に形成されたトナー画像を、直接記録材表面に転写する工程；又は、中間転写体表面に転写する1次転写工程と、該中間転写体表面に形成されたトナー画像を記録材表面に転写する2次転写工程と、からなる工程；である。

【0082】

転写方法としては、前記静電潜像担持体に、転写ローラー、転写ベルト等を当接させ、前記記録材又は中間転写体表面にトナー画像を転写する接触型転写や、コロトロン等を用いて前記記録材又は中間転写体表面に転写する非接触型転写等が挙げられる。特に、フルカラー画像形成装置においては、転写紙を巻きつけた転写ロールや、搬送ベルト等を用い、イエロー、マゼンタ、シアン、及び、ブラックの4色等のトナーを転写紙に直接転写する方法や、ベルト形状又は円筒形状等の中間転写体表面に、前記4色等のトナーを多重転写した(1次転写工程)後、記録材上に転写する(2次転写工程)間接転写方式による転写方法等の従来公知の転写方法等が好適に用いられる。

10

【0083】

(定着工程)

前記定着工程は、前記記録材表面に転写された前記トナー画像を定着する工程であり、熱定着方式による定着等が好適に挙げられる。

【0084】

20

(その他の工程)

前記その他の工程としては、例えば、帯電工程、露光工程、クリーニング工程等が挙げられる。前記帯電工程は、前記感光体表面を均一に帯電する工程であり、前記帯電工程における帯電方法としては、コロトロン等による非接触帯電や、帯電ロール、帯電フィルム、帯電ブラシ等の接触帯電等を用いる公知の方法を適用選択することができるが、オゾンの発生量を軽減する観点からは、接触帯電器が好適に挙げられる。前記露光工程は、電子写真法又は静電記録法等によって、前記帯電工程後の潜像担持体表面(感光層、誘電体層等の表面)を露光し、該潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程である。該露光工程における露光方法としては、公知の露光方法から適宜選択することができる。

【0085】

30

上述した転写分離手段は、各色トナーを前記潜像担持体にそれぞれ現像し、(中間)転写ベルトあるいは(中間)転写ドラムに転写したのちに、各色トナーを一度に記録材の第1面および第2面にそれぞれ転写するものであってもよい。

【0086】

本発明に係る両面画像形成装置は、更に、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を備えても良い。

【0087】

前記クリーニング手段は、前記潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収するものであってもよい。ブレードクリーニング方式の性能安定性が高いことから一般的に使用されているが、本発明のトナーを用いることにより、静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収することが可能となり、潜像担持体の摩耗Lifeを大きく延ばすことが可能となった。

40

【0088】

静電ブラシとしては、例えば、潜像担持体表面の周囲に設けられ回転駆動される軸部材と、その軸部材の周囲に配設されるブラシ繊維部材とを備えるクリーニングブラシである。繊維部材の抵抗値は絶縁性でも導電性でもよい。繊維部材が導電性の場合には必要に応じて電圧を印加してもよい。また、その材料としては具体的に、ポリプロピレン、ナイロン、レーヨン、ポリエステル等があげられる。このような毛部剤の太さ、長さ等は基本的に周知のクリーニング装置のものと同様に適宜選択することができるが、そのブラシ繊維部材の太さは15~19[デニール]、長さは6~12[mm]、密度は1~3[1000本

50

$/\text{cm}^2$] が好ましい。

【0089】

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

【0090】

また、本発明に係る両面画像形成装置における定着手段は、離型剤を供給しない定着手段、すなわちオイルレスの定着手段であっても良い。

【0091】

上記定着手段としては、例えば、公知のオイルレスの熱定着手段であれば得に制限はないが、加熱定着ロールとエンドレスベルトから構成され、形成されたニップに、トナー画像が形成された転写材を通過させることにより、該トナー画像を定着させるベルトニップ方式の定着手段が好ましい。

【0092】

両面複写に際しては、第1面のトナー画像を定着した後に、第2面にトナー画像を転写、定着することにより得られる。

【0093】

【実施例】

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

【0094】

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

【0095】

<カルシウム化合物粒子の体積平均粒子径測定>

粒子を硬化性樹脂で包埋し、ダイヤモンドカッターで薄くスライスしてTEMにて観察する。その画像をプリントして1次粒子をサンプルとして任意に50サンプル抽出し、その画像面積に相当する円形粒子の直径を体積平均粒子径とした。

【0096】

<抵抗測定>

図1に示されるように、測定試料3を厚みHとして下部電極4と上部電極2とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで厚みを測定し測定試料3の電気抵抗を高電圧抵抗計で計測した。具体的には、特定酸化チタンの試料に成形機にて $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えて測定ディスクを作成した。次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、セル内の上部電極2と下部電極4との間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター5の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0097】

また、キャリアの試料を 100ϕ の下部電極4に充填し、上部電極2をセットし、その上から 3.43kg の荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター5の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0098】

<トナー平均形状指数SF1>

本発明において、トナーの平均形状指数SF1とは、下記式で計算された値を意味し、真球の場合 $SF1 = 100$ となる。

【0099】

【数6】

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

ここで、ML：粒子の絶対最大長、A：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画

像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0100】

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

【0101】

<帯電量測定>

（１）高温高湿及び低温低湿における帯電量は、高温高湿：30、90%RH、低温低湿：5、10%RHの各雰囲気下にトナー組生物、キャリアの双方をそれぞれ24時間放置し、蓋付きガラスビンにTC5%になるように、トナー組成物、キャリアを採取し、それぞれの雰囲気下でターブラ攪拌を行い、攪拌された現像剤を25、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。 10

【0102】

（２）実機評価試験における帯電量は、現像器中のマグスリーブ上の現像剤を採取し、上記と同様25、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。

【0103】

[カルシウム化合物粒子の調整]

（Ａ）炭酸カルシウム粒子の調整

2Lのステンレスビーカー中で、6重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度17で30%濃度の炭酸ガスを2.5L/minの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次 20
降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。

【0104】

次に炭酸カルシウム粒子をトルエン溶液中に分散し、シリコンオイルを投入して超音波をかけエバポレーターでトルエンを留去し、更に150で1時間の加熱を加えた後粉碎して、平均粒径15nmの表面処理炭酸カルシウム粒子を得た。

【0105】

（Ｂ）炭酸カルシウム粒子の調整

化合開始温度を20に変えた以外は（Ａ）と同様に粒子作製して、表面処理も同様にして平均粒径50nmの表面処理炭酸カルシウム粒子を得た。 30

【0106】

（Ｃ）炭酸カルシウム粒子の調整

化合開始温度を25に変えた以外は（Ａ）と同様に粒子作製して、表面処理剤をシリコンオイルからデシルトリエトキシシランに変更した以外は同様にして平均粒径70nmの表面処理炭酸カルシウム粒子を得た。

【0107】

（Ｄ）炭酸カルシウム粒子の調整

2Lのステンレスビーカー中で、17重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度25で30%濃度の炭酸ガスを2.0L/minの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二 40
次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。（Ａ）と同様に表面処理をして平均粒径200nmの表面処理炭酸カルシウム粒子を得た。

【0108】

（Ｅ）未表面処理炭酸カルシウム粒子の調整

2Lのステンレスビーカー中で、6重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度17で30%濃度の炭酸ガスを2.5L/minの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次
降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、平均粒径14nmの炭酸カルシウム粒子を得た。

【0109】

(F) スルホアルミン酸カルシウム粒子の調整

2 L のステンレスビーカーの中で、18 重量%濃度の石灰乳 500 g に、温度 40 で 8 %濃度の硫酸アルミニウム水溶液 470 g を添加した。その後更に攪拌を続けながら 40 で 1 時間加熱し熟成を行った。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、十分乾燥粉碎して、平均粒径 60 nm のスルホアルミン酸カルシウム粒子を得た。

【0110】

[着色粒子の製造方法]

(i) 着色粒子 A 製造方法

スチレン - n - ブチルアルコール樹脂 100 部

(T g = 58 、 M n = 4000 、 M w = 25000)

10

カーボンブラック 3 部

(モーガル L : キャボット製)

【0111】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して D50 = 5.0 μm、SF1 = 148.8 の黒トナー A を得た。

【0112】

(ii) 着色粒子 B 製造方法

< 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

20

アクリル酸 8 g

ドデカンチオール 24 g

四臭化炭素 4 g

【0113】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製) 6 g 及びアニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC : 第一工業製薬 (株) 製) 10 g をイオン交換水 550 g に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10 分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 4 g を溶解したイオン交換水 50 g を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70 になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。その結果 155 nm であり、Tg = 59 、重量平均分子量 M w = 12000 の樹脂粒子が分散された樹脂分散液 (1) が得られた。

30

【0114】

< 樹脂分散液 (2) の調整 >

スチレン 280 g

n - ブチルアクリレート 120 g

アクリル酸 8 g

【0115】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製) 6 g 及びアニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC : 第一工業製薬 (株) 製) 12 g をイオン交換水 550 g に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10 分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 3 g を溶解したイオン交換水 50 g を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70 になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。その結果 105 nm であり、Tg = 53 、重量平均分子量 M w = 550000 の樹脂粒子が分散された樹脂分散液 (2) が得られた。

40

【0116】

[着色剤分散液]

< 着色剤分散液 (1) の調整 >

カーボンブラック 50 g

50

(モーガル L : キャボット製)

ノニオン性界面活性剤 5 g

(ノニポール 400 : 三洋化成(株)製)

イオン交換水 200 g

【0117】

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

【0118】

<着色剤分散液(2)の調整>

Cyan 顔料 C . I . Pigment Blue 15 : 3 70 g

ノニオン性界面活性剤 5 g

(ノニポール 400 : 三洋化成(株)製)

イオン交換水 200 g

【0119】

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

【0120】

<着色剤分散液(3)の調整>

Magenta 顔料 C . I . Pigment Red 122 70 g

ノニオン性界面活性剤 5 g

(ノニポール 400 : 三洋化成(株)製)

イオン交換水 200 g

【0121】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー(ウルトラタラックス T50 : IKA 社製)を用いて10分間分散し、平均粒子径が250 nmである着色剤(Magenta 顔料)粒子が分散された着色剤分散液(3)を調整した。

【0122】

<着色剤分散液(4)の調整>

Yellow 顔料 C . I . Pigment Yellow 180 100 g

ノニオン性界面活性剤 5 g

(ノニポール 400 : 三洋化成(株)製)

イオン交換水 200 g

【0123】

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

【0124】

[離型剤分散液(1)の調整]

パラフィンワックス 50 g

(HNP 0190 : 日本精蝋(株)製、融点 85)

カチオン性界面活性剤

5 g

(サニゾール B50 : 花王(株)製)

【0125】

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

【 0 1 2 6 】

[凝集粒子の調整]

樹脂分散液 (1) 1 2 0 g

樹脂分散液 (2) 8 0 g

着色剤分散液 (1) 2 0 0 g

離型分散液 (1) 4 0 g

カチオン性界面活性剤 1 . 5 g

(サニゾール B 5 0 : 花王 (株) 製)

【 0 1 2 7 】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー (ウルトラタラックス T 5 0 : I K A 社製) を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 5 0 まで加熱した。4 5 で 2 0 分間保持した後、光学顕微鏡で確認したところ、平均粒径が約 5 . 0 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。更に上記分散液に、樹脂含有微粒子分散液として樹脂分散液 (1) を緩やかに 6 0 g 追加した。そして加熱用オイルバスの温度を 5 0 まで上げて 3 0 分間保持した。光学顕微鏡にて観察したところ、平均粒径が約 5 . 6 μm である付着粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 2 8 】

[着色粒子 B の作成]

上記凝集粒子の分散液にアニオン性界面活性剤 (ネオゲン S C : 第一工業製薬 (株) 製) 3 g を追加した後、前記ステンレス鋼鉄フラスコ中を密閉し、磁力シールを用いて攪拌しながら 1 0 5 まで加熱し、4 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、静電荷像現像用着色粒子 B を得た。

【 0 1 2 9 】

< 着色粒子 K u r o B の生成 >

着色剤分散液 (1) を用いて上記凝集粒子の調整および着色粒子の作成の手法にて S F 1 = 1 2 8 . 5 、粒径 D 5 0 = 5 . 8 μm の K u r o トナーを得た。

【 0 1 3 0 】

< 着色粒子 C y a n B の生成 >

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液 (1) の代わりに着色剤分散液 (2) を用い、更に上記着色粒子の作成の手法にて S F 1 = 1 3 0 、粒径 D 5 0 = 5 . 6 μm の C y a n トナーを得た。

【 0 1 3 1 】

< 着色粒子 M a g e n t a B の生成 >

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液 (1) の代わりに着色剤分散液 (3) を用い、更に上記着色粒子の作成の手法にて S F 1 = 1 3 2 . 5 、粒径 D 5 0 = 5 . 5 μm の M a g e n t a トナーを得た。

【 0 1 3 2 】

< 着色粒子 Y e l l o w B の生成 >

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液 (1) の代わりに着色剤分散液 (4) を用い、更に上記着色粒子の作成の記手法にて S F 1 = 1 2 7 、粒径 D 5 0 = 5 . 9 μm の Y e l l o w トナーを得た。

【 0 1 3 3 】

[キャリアの生成]

フェライト粒子 (平均粒径 : 5 0 μm) 1 0 0 部

トルエン 1 4 部

スチレン - メチルメタクリレート共重合体 2 部

(成分比 : 9 0 / 1 0 、 M w = 6 5 , 0 0 0)

カーボンブラック (R 3 3 0 : キャボット社製) 0 . 2 部 50

【0134】

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

【0135】

(実施例1)

上記着色粒子BのKuro B、Cyan B、Magenta B、Yellow Bトナーのそれぞれ100部に炭酸カルシウム粒子(A)1部、平均粒子径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.3部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い、40rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0136】

(実施例2)

上記着色粒子Kuro B100部に炭酸カルシウム粒子(B)1部、平均粒子径16nmの疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)1.0部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い、40rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0137】

(実施例3)

上記着色粒子Kuro B100部に炭酸カルシウム粒子(C)0.7部、平均粒子径16nmの疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)1.5部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0138】

(実施例4)

上記着色粒子Kuro A100部に炭酸カルシウム粒子(A)1.3部、平均粒子径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.2部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い、40rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0139】

(実施例5)

上記着色粒子Kuro B100部に炭酸カルシウム粒子(B)0.5部、平均粒子径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.4部加え、周速20m/sで5分間ブレンドを行い、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い、40rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0140】

(実施例6)

上記着色粒子Kuro B100部に炭酸カルシウム粒子(A)2部、平均粒子径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.4部加え、周速20m/sで5分

10

20

30

40

50

間ブレンドを行い、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV - ブレンダーを用い40 rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0141】

(実施例7)

上記着色粒子Kur o B 100部に炭酸カルシウム粒子(A)6部、平均粒子径40 nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.7部を加え、周速20 m/sで5分間ブレンドを行い、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV - ブレンダーを用い40 rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

10

【0142】

(実施例8)

実施例3において炭酸カルシウム粒子(C)を炭酸カルシウム粒子(E)に変えた以外は同様に作製して現像剤を得た。

【0143】

(実施例9)

実施例3において炭酸カルシウム粒子(C)をスルホアミン酸カルシウム粒子(F)に変えた以外は同様に作製して現像剤を得た。

【0144】

(比較例1)

上記着色粒子Kur o B 100部に平均粒子径21 nmの疎水性酸化チタン(T805、日本アエロジル社製)を0.7部、平均粒子径40 nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.2部をヘンシェルミキサーを用い、周速32 m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV - ブレンダーを用い、40 rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

20

【0145】

(比較例2)

上記着色粒子Kur o B 100部に炭酸カルシウム粒子(D)0.8部、平均粒子径16 nmの疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)1.4部を加え、周速20 m/sで5分間ブレンドを行い、45 μm 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV - ブレンダーを用い、40 rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

30

【0146】

(比較例3)

実施例3において、炭酸カルシウム粒子(C)0.7部を0.3部とした以外は同様にして、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV - ブレンダーを用い、40 rpmで20分間攪拌し、177 μm の網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0147】

(比較例4)

実施例7において炭酸カルシウム粒子(A)6部を8.5部に変えた以外は同様に作製して現像剤を得た。

40

【0148】

[評価]

上記実施例及び比較例に記載の現像剤を用い、両面画像形成用であって、潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成された第1のトナー像を記録材の第1面に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離すると共に、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、前記潜像担持体より分離する転写分

50

離手段と、転写後に潜像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写された第1および第2のトナー像を記録材の第1面および第2面上に順次ロール熱定着する定着手段と、を有し、前記定着手段において実質的に離型剤を供給しないFuji Xerox社製Docu Centra Color 500改造機を用いて帯電量、転写性及び定着性の評価を行った。なお、両面画像形成は、第1のトナー像を記録材の第1面にロール熱定着した後、再度形成された第2のトナー像を記録材の第2面に転写し、ロール熱定着して得た。

【0149】

また、上記改造機に供した記録材は、富士ゼロックス社製J紙（炭酸カルシウム含有のA4用紙）である。

10

【0150】

帯電量の帯電環境安定性は以下のように判断を行った。

【数7】

$\Delta TV = (\text{温湿度 } 10 \sim 20\% \text{ の帯電量}) - (\text{温湿度 } 29 \sim 90\% \text{ 帯電量})$

$\Delta TV < 8 \mu C / g \cdots \circ$ 、 $\Delta TV \geq 8 \mu C / g \cdots \times$

転写性の評価は、転写工程終了時にハードストップを行い、転写材のトナー重量をトナー除去前後の測定から転写トナー量aを求め、同様に感光体上に残ったトナー量bを求め、次式により転写効率を求めた。

【0151】

【数8】

転写効率 $\eta (\%) = a * 100 / (a + b)$

そして、次の様に判断を行った。

$\eta \geq 90\% \cdots \circ$ 、 $\eta < 90\% \cdots \times$

20

【0152】

A4用紙の第2面のトナーのチラバリは、上述したA4用紙に両面印刷を行い、画質の線部を官能評価した。また、A4用紙の第2面のカラー画像の中間色の再現性についても官能評価した。

【0153】

その結果を以下の表1に示す。

【0154】

30

【表1】

Docu Centra Color 500 改造機による評価結果

	体積平均粒径 d(nm)	添加量 (wt%)	W/d	帯電性 ($\mu\text{C/g}$)			転写性(転写効率% =転写量/現像量)				用紙第2面の トナーのちら バリ	用紙第2面の 中間色の 再現性
				温度 = 29 °C 90%	湿度 = 10 °C 20%	判定	温度 = 29 °C 90%	湿度 = 10 °C 20%	判定	判定		
実施例 1	15	1	66.7	35	40	○	93	95	○	○	無	良
実施例 2	15	1	66.7	35	40	○	95	97	○	○	無	良
実施例 3	15	1	66.7	34	36	○	94	97	○	○	無	良
実施例 4	15	1	66.7	37	44	○	93	96	○	○	無	良
実施例 5	50	1	20	34	38	○	95	97	○	○	無	良
実施例 6	70	0.7	10	36	41	○	96	98	○	○	無	良
実施例 7	15	1.3	86.7	30	35	○	90	92	○	○	無	良
実施例 8	50	0.5	10	34	40	○	93	95	○	○	無	良
実施例 9	15	2	133	31	33	○	94	96	○	○	無	良
比較例 1	15	6	400	23	27	○	95	97	○	○	無	良
比較例 2	14	0.7	50	32	35	○	95	96	○	○	無	良
比較例 3	60	0.7	11.7	34	38	○	96	98	○	○	無	良
比較例 4	—	0	0	32	40	×	93	96	○	○	あり	悪い
比較例 5	200	0.8	4	34	42	×	92	94	○	○	ややあり	悪い
比較例 6	70	0.3	4.3	34	43	×	93	95	○	○	ややあり	悪い
比較例 7	15	8.5	567	17	20	○	88	91	×	○	(かぶり有り)	悪い(帯電量 低すぎの為)

10

20

30

40

【0155】

本発明のカルシウム化合物粒子を含有し、該カルシウム化合物粒子添加量Wと該カルシウム化合物粒子径dが $5 < W/d < 500$ を満たすトナーを有する現像剤は、実施例1～9の結果のように、両面に画像を形成した際に紙の第2面(裏面)におけるトナーの散らばりがほとんどなく、第2面のカラー印刷の中間色も鮮明であって、帯電環境安定性が良好であり、転写性も良好であった。

【0156】

一方、カルシウム化合物粒子を含有しない、または $5 < W/d < 500$ を満たさずW/dが5以下のトナーの現像剤は、比較例1、2、3の結果のように、紙の第2面において線

50

画像部のトナーが散らばり、カラー印刷の中間色も不鮮明となり、帯電環境安定性がやや悪く、不十分な画質であった。またW/dが500以上であるトナーの現像剤は、比較例4の結果のように、帯電量が低く、その為、カブリがありカラー印刷の中間色も不鮮明となり、不十分な画質であった。

【0157】

また上記システムのクリーニングブレードを除去し、静電ブラシを付加し、帯電装置をロール帯電装置に変更して実施例5のKur o Bを用いて検討したところ、初期は勿論2万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像上の問題は発生しなかった。

【0158】

さらに上記システムにおいてブレード及びブラシクリーニングを一切用いないでスコロトロン帯電器を用いて実施例5のKur o Bを用いてを検討したところ、初期は勿論2万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像上の問題は発生しなかった。

【0159】

【発明の効果】

本発明の両面複写用静電潜像現像用トナー組成物、現像剤および画像形成方法により、両面に微細な画像を形成した場合であっても、両面とも良好な画質が得られる。

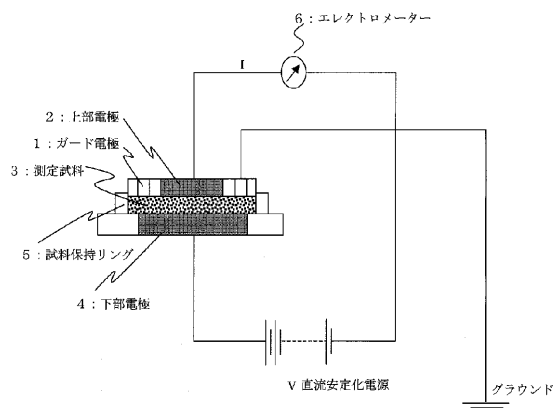
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例に用いたキャリアの体積固有抵抗を求めるための装置構成を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 ガード電極、2 上部電極、3 測定試料、4 下部電極、5 試料保持リング、6 エレクトロメーター。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H134 GA01 GB02 HB01 HB03 HB15 HB19 KD04 KG07 KH01 KJ02
KJ03