(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3863744号

(P3863744)

(45)発行日　平成18年12月27日(2006.12.27)　(24)登録日　平成18年10月6日(2006.10.6)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 9/087	(2006.01)	G03G	9/08	321
G03G 9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G 21/10	(2006.01)	G03G	9/08	375
G03G 15/08	(2006.01)	G03G	21/00	326
		G03G	15/08	507D

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2001-262625(P2001-262625)
(22)出願日　平成13年8月31日(2001.8.31)
(65)公開番号　特開2003-76062(P2003-76062A)
(43)公開日　平成15年3月14日(2003.3.14)
審査請求日　平成15年6月11日(2003.6.11)

(73)特許権者　000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋１丁目５番１５号
(74)代理人　100092484
弁理士　渡部　剛
(72)発明者　原田　義昭
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所　化成品事業部内
(72)発明者　後藤　盛之
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所　化成品事業部内

審査官　淺野　美奈

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リサイクルシステム用トナー及びそれを用いたトナーリサイクル式現像方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

結着樹脂として、少なくともα－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂を含有し、離型剤として、少なくともポリプロピレンワックスを含有するトナー粒子と、該トナー粒子表面に付着した０．１～１．５重量％のシリカ微粒子とよりなり、上記α－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂が、ＧＰＣにより測定した分子量分布において、それぞれピークを有する低分子量フラクションと高分子量フラクションよりなり、低分子量フラクションの数平均分子量が７５００未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が５００００を越えるものであり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、５０重量％～５重量％であることを特徴とするリサイクルシステム用トナー。

【請求項２】

上記α－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂の結着樹脂中における含有量が２０重量％以上であることを特徴とする請求項１に記載のリサイクルシステム用トナー。

【請求項３】

感光体の表面に形成された静電潜像を、トナーにより現像して可視像化し、形成されたトナー画像を記録シートに転写した後に、前記感光体に残存するトナーを回収するとともに、回収されたトナーを可視像化のために再使用するトナーリサイクル式現像方法において、結着樹脂として、少なくともα－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂を含有し、離型剤として、少なくともポリプロピレンワックスを含有し、上記α－オレフィ

ンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂が、ＧＰＣにより測定した分子量分布において、それぞれピークを有する低分子量フラクションと高分子量フラクションよりなり、低分子量フラクションの数平均分子量が７５００未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が５００００を越えるものであり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、５０重量％～５重量％であるトナー粒子と、該トナー粒子表面に付着した０．１～１．５重量％のシリカ微粒子とよりなるトナーを使用することを特徴とするトナーリサイクル式現像方法。

【請求項４】

α－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂の結着樹脂中における含有量が２０重量％以上であることを特徴とする請求項３に記載のトナーリサイクル式現像方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真技術を用いた複写機、プリンター又はファックス等の画像形成装置に適用され、記録シートへの転写の過程を経た後に感光体の表面に残存するトナーを現像剤として再使用するリサイクルシステムに用いるためのトナー、及びそれを用いたトナーリサイクル式現像方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

電子写真技術を用いた画像形成装置の現像に適用される乾式現像剤は、トナーとフェライト粉、鉄粉、ガラスビーズ等からなるキャリアとが混合された二成分系現像剤、トナー自身に磁性粉末を担持させた磁性一成分系現像剤、及び非磁性一成分現像剤とに概ね分けられる。これらの現像剤に用いられるトナーは、結着樹脂および着色剤を主成分としており、他に、記録シートへの低温定着性を良好にするためのワックスや、極性（正帯電か負帯電）を付与するための帯電制御剤等が添加される。トナーはこれら材料が所定の配合で混合された後、溶融混練、粉砕、分級等の工程を経て粉体に製造され、最後に、流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために、シリカ、酸化チタン、アルミナおよび各種の樹脂微粒子等の外添剤による表面処理が施され、最終的に現像剤として供される。

【０００３】

ところで、近年の画像形成装置においては、省資源、経費の低減等を目的として、現像装置にトナーを再使用（リサイクル）する機構が付加されたものが提供されている。この画像形成装置においては、感光体の表面に残存したトナーを、クリーニングブレード、あるいはファーブラシ等で掻き落とし、そのトナー（回収トナー）を現像剤が収容されている現像剤収容器に搬送して現像剤中に混合するトナーリサイクルシステムが一般に採用されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなリサイクルシステムを用いた画像形成装置では、多数枚のコピーを作製する過程で、カブリやトナー飛散等が著しく生じるという問題があった。この問題は、現像装置中でのトナー破壊による微粉の増加が一つの原因として考えられており、破壊、微粉化されにくいトナーが求められていた。リサイクルシステムにおける上記問題を解決するためのものの一つに、結着樹脂として微粉が生じにくいポリエステル樹脂を使用することが提案されている。しかしながら、ポリエステル樹脂を使用したトナーは、耐環境特性に劣るという問題を有している。

また、スチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂を使用したトナーの場合には、耐環境特性は良好であるが、破壊強度が劣り、微粉が生じ易いという問題を有している。

【０００５】

したがって、本発明の目的は、リサイクルシステムにおける上記問題を解決し、多数枚の

連続コピーを行っても、またあらゆる環境下でコピーを行っても、十分な画像濃度を維持することができ、カブリやトナー飛散の問題が生じないリサイクルシステム用トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、それを用いたトナーリサイクル式現像方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明のリサイクルシステム用トナーは、結着樹脂として、少なくともα－オレフィンとシクロオレフィンとの共重合体樹脂（以下、単に「シクロオレフィン共重合体樹脂」という。）を含有し、離型剤として、少なくともポリプロピレンワックスを含有するトナー粒子と、このトナー粒子表面に付着した０．１～１．５重量％のシリカ微粒子とよりなり、上記シクロオレフィン共重合体樹脂が、ＧＰＣにより測定した分子量分布において、それぞれピークを有する低分子量フラクションと高分子量フラクションよりなり、低分子量フラクションの数平均分子量が７５００未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が５００００を越えるものであり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、５０重量％～５重量％であることを特徴とする。

【０００７】

また、本発明のトナーリサイクル式現像方法は、感光体の表面に形成された静電潜像を、トナーにより現像して可視像化し、形成されたトナー画像を記録シートに転写した後に、前記感光体に残存するトナーを回収するとともに、回収されたトナーを可視像化のために再使用することよりなり、そして、結着樹脂として、少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、離型剤として、少なくともポリプロピレンワックスを含有し、上記シクロオレフィン共重合体樹脂が、ＧＰＣにより測定した分子量分布において、それぞれピークを有する低分子量フラクションと高分子量フラクションよりなり、低分子量フラクションの数平均分子量が７５００未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が５００００を越えるものであり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、５０重量％～５重量％であるトナー粒子と、このトナー粒子表面に付着した０．１～１．５重量％のシリカ微粒子とよりなるトナーを使用することを特徴とする。

【０００８】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の一実施形態を図面を参照して説明する。

図１は、本発明のトナーリサイクル式現像方法が適用される画像形成装置の概略構成図である。図中、１は矢印Ａ方向に回転する感光体ドラム（感光体）であり、この感光体ドラム１の周囲には、その回転方向にコロナ帯電器２、光学系３、現像装置４、コロナ転写器５、トナー回収装置９、および除電手段１０がこの順に配置されている。現像装置は、現像剤（一成分系もしくは二成分系）６を収容する現像剤収容器４ａおよび現像スリーブ（現像体）４ｂより構成され、また、トナー回収装置には、クリーニングブレード９ａが設けられている。現像装置とクリーニング装置との間には回収トナーを搬送するための搬送装置９ｂが設けられている。なお、７は記録シート（紙、樹脂フィルム等）、８は定着装置であり、１１は補給トナー供給装置からの補給トナーである。

【０００９】

上記の画像形成手段による画像形成工程は、次の通りである。まず、コロナ帯電器２のコロナ放電により、回転する感光体ドラム１の表面が一様に帯電され、次に、光学系３による像露光により感光体ドラム１の表面に静電潜像が形成される。現像スリーブ４ｂは現像剤収容器４ａに収容されている現像剤６を吸着しながら回転し、その現像剤６中のトナー（一成分系の場合は現像剤６全てがトナーである）が、感光体ドラム１の表面に形成された静電潜像に逆極性作用等で吸着される。これにより、静電潜像はトナー画像６ａとして可視像化される。次に、記録シート７が感光体ドラム１とコロナ転写器５との間に搬送されてトナー画像６ａに重ねられ、その裏面からコロナ転写器５により転写電荷が与えられることにより、記録シート７上にトナー画像６ａが転写される。この後、記録シート７は定着装置８のローラの間を通過し、トナー画像６ａが記録シート７上に定着される。一方

、記録シート７に転写されずに感光体ドラム１の表面に残存したトナー６ｂは、クリーニングブレード９ａにより掻き落とされ、回収装置９において回収される。この操作により感光体ドラム１の表面は清浄化され、この後、除電手段１０により除電される。クリーニングブレード９ａにより掻き落とされた回収トナーは、搬送装置９ｂによって現像剤収容器４ａに搬送され、再び使用される。この際、コピー操作を繰り返すことにより、現像剤６のトナー量が少なくなるので、現像剤６中のトナー量を適切に維持するために補給トナー１１が補充される。

【００１０】

上記の画像形成工程に用いる現像剤は、磁性または非磁性の一成分系現像剤でも、二成分系現像剤でもよい。一成分系の場合はトナーそのものが現像剤として使用され、二成分系の場合は、トナーにキャリアが混合されたものが現像剤として使用される。

【００１１】

次に、上記の画像形成工程に用いる本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、トナー粒子とシリカ微粒子とより構成され、そしてトナー粒子は、必須構成材料として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有する結着樹脂とポリプロピレンワックスを含有するが、その他、着色剤、離型剤、帯電制御剤、および必要に応じて添加されるその他の添加剤より構成される。

【００１２】

本発明のトナー粒子において、結着樹脂は少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有することが必要である。シクロオレフィン共重合体樹脂は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であって、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等のα－オレフィンと、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を有するシクロオレフィンとの共重合体であり、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。これらのシクロオレフィン共重合体樹脂は、メタロセン系、チグラー系触媒を用いる公知の重合法によって得ることができる。例えば、特開平５－３３９３２７号公報、特開平５－９２２３号公報、特開平６－２７１６２８号公報等に開示された方法により合成することができる。

【００１３】

シクロオレフィン共重合体樹脂におけるα－オレフィンとシクロオレフィンの共重合比は、両者の反応仕込モル比を適宜設定することによって所望のものが得られるように広範囲に変えることができ、具体的には、両者の合計に対してシクロオレフィン２～９８モル％、好ましくは２．５～５０モル％、より好ましくは２．５～３５モル％の範囲に設定される。例えば、α－オレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンを反応させる場合、反応生成物であるシクロオレフィン共重合体樹脂のガラス転移点（Ｔｇ）は、これら両者の仕込み割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、Ｔｇも上昇する傾向にある。具体的には、ノルボルネンの仕込割合を約６０重量％にすると、Ｔｇがほぼ６０～７０℃の範囲のものが得られる。

【００１４】

本発明において上記シクロオレフィン共重合体樹脂は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（以下、「ＧＰＣ」という。）により測定した分子量分布において、それぞれピークを有する低分子量フラクションと高分子量フラクションよりなり、低分子量フラクションの数平均分子量が７５００未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が５００００を越えるものであり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、５０重量％～５重量％であるのが好ましく、３０重量％～５重量％であるのがより好ましい。高分子量フラクションの割合が５０％よりも多くなると、均一混練性が極度に低下して、トナー性能に支障を来たし、また、低温定着において十分な定着強度を得ることができなくなる。また、５重量％より小さくなると、十分な非オフセット温度幅が得られない。

【００１５】

本発明における上記シクロオレフィン共重合体樹脂は、数平均分子量７５００未満の低分子量シクロオレフィン共重合体樹脂と数平均分子量５００００を越える高分子量シクロ

オレフィン共重合体樹脂との混合物であってもよく、或いは合成に際して数平均分子量７５００未満の低分子量フラクションと数平均分子量５００００を越える高分子量フラクションが、それぞれＧＰＣによる分子量分布においてピークを有するように制御して作製されたものであってもよい。

【００１６】

なお、ここで「フラクション」とは、シクロオレフィン共重合体樹脂が数平均分子量の異なる樹脂成分の混合物より構成される場合には、混合前の各樹脂成分を意味し、合成による単一のシクロオレフィン共重合体樹脂の場合には、ＧＰＣ法により測定した分子量分布における２つのピーク間の最低部を境界として、それぞれのピークを有する部分の樹脂成分を意味する。

【００１７】

本発明において、シクロオレフィン共重合体樹脂としては、数平均分子量（以下、「Ｍｎ」と略称する。）が７５００未満の低分子量フラクションと、Ｍｎが５００００を越える高分子量フラクションが、上記の割合で含有されるものが好ましく使用されるが、低分子量フラクションは、より好ましくはＭｎ１０００ないし７５００未満、さらに好ましくはＭｎ３０００ないし７５００未満の範囲のものであり、高分子量フラクションは、Ｍｎ５００００を越え、より好ましくは１０００００まで、さらに好ましくは７００００までの範囲のものである。また、重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」と略称する。）については、低分子量フラクションがＭｗ１５０００未満、より好ましくは１０００ないし１５０００未満、さらに好ましくは４０００ないし１５０００未満の範囲であり、一方、高分子量フラクションはＭｗ１０００００ないし１５０００００の範囲にあるものが好適に使用される。

【００１８】

さらに、本発明において、上記シクロオレフィン共重合体樹脂には、溶融空気酸化法または無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を導入してもよい。それにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の効果をあげることができる。さらに、シクロオレフィン共重合体樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、テトラシクロドデカジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入したシクロオレフィン共重合体樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることも可能である。

【００１９】

本発明において、結着樹脂には、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂の他に、他の樹脂を併用してもよい。この場合、シクロオレフィン共重合体樹脂の結着樹脂における配合割合は、好ましくは２０～１００重量％、さらに好ましくは５０～１００重量％の範囲に設定される。シクロオレフィン共重合体樹脂が２０重量％未満の場合は、多数枚の連続コピーに際し、あらゆる環境下で十分な画像濃度を維持することができず、カブリやトナー飛散の問題が生じるようになる。

【００２０】

シクロオレフィン共重合体樹脂と併用することが可能な他の樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン－アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン－メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、特にトナーの定着性能を向上させる目的で、溶融開始温度（軟化点）ができるだけ低いもの（例えば１２０～１５０℃）が好ましく、また、保存安定性を向上させるために、ガラス転移点が６５℃以上の高いものが好ましい。

【００２１】

本発明のトナーには、離型剤としてポリプロピレンワックスを含有させることが必要である。ポリプロピレンワックスとしては、一般に平均分子量２０００～２００００、軟化点１４０～１６０℃、針入度２以下の範囲のものが好ましい。ポリプロピレンワックスの含

有量は、トナー粒子中０．５～８．０重量％の範囲が好ましく、さらに好ましくは１．０～５．０重量％の範囲である。ポリプロピレンワックスを上記シクロオレフィン共重合体樹脂と共に含有させることによって、他のワックスでは得られない優れた離型性が維持され、リサイクル用トナーとして好適なものとなる。

【００２２】

着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、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、ローズベンガル等、公知のものが単独または混合されて用いられる。着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるのに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、結着樹脂１００重量部に対して１～２０重量部の範囲で含有させればよい。

【００２３】

帯電制御剤は、極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とに分けられる。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第４級アンモニウム塩、ピリジニウム塩およびアジン等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体やサリチル酸系金属錯体が用いられ、好ましい添加量は結着樹脂１００重量部に対して０．１～５重量部である。また、これらを単独又は混合して使用してもかまわない。

【００２４】

その他必要に応じて含有させる添加剤としては、磁性粉、低融点ワックス等が挙げられる。

磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては$MeO-Fe_2O_3$の混合焼結体が本発明に使用される。この場合のＭｅＯは、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｂａ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃｒ、Ｃａ、Ｖ等の酸化物を意味し、そのいずれか１種又は２種以上を用いることができる。また、マグネタイト粉としては$FeO-Fe_2O_3$の混合焼結体が使用される。磁性粉は、粒径０．０５～３μｍの範囲のものが好ましく、配合割合はトナー中７０重量％以下が好ましい。

【００２５】

低融点ワックスは、トナーの溶融開始温度を低下させることにより低温定着性を良好にするため等の目的や離型剤として添加され、上記ポリプロピレンワックス以外の合成ワックス、石油系ワックス等が用いられる。合成ワックスとしては、フィッシャートロプシュワックス等が挙げられ、石油系のワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロワックス、ペトロタム等が挙げられる。また、その他のワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス、油脂系合成ワックス等が用いられる。

【００２６】

本発明のトナーを構成するトナー粒子は、上記材料を所定の割合で配合して混合し、その混合物を、溶融混練、粉砕、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料の原料物質を用いて重合法によりトナー粒子を作製してもよい。トナー粒子の体積平均粒径は、一般に５～１５μｍの範囲に設定される。

【００２７】

本発明のトナーは、トナー粒子に対してシリカ微粒子が０．１～１．５重量％付着していることが必要である。シリカ微粒子の付着量が０．１重量％未満の場合は、トナーの流動性が悪いためにトナーの供給不良や保存性の悪化をもたらす。また、１．５重量％よりも多い場合には、シリカの脱離が発生しやすく、フィルミング等の問題を引き起こすため好ましくない。トナー粒子にシリカ微粒子を付着させるためには、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機により混合して攪拌する等の方法が挙げられる。

【００２８】

本発明のトナーには、シリカ微粒子の他に、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性及び保存性等の制御のため、磁性粉、アルミナ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マ

グネシウム、酸化チタンまたは、各種の樹脂微粒子等の外添剤が付着されていてもよい。
【００２９】
【実施例】
以下、実施例および比較例に基づき本発明を説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。
まず、下記のようなトナーＡ～Ｈを作製した。
【００３０】
実施例１＜トナーＡの作製＞
エチレン－ノルボルネン共重合体樹脂（図２参照）　１００重量部
（ティコナ社製、商品名：ＴＯＰＡＳ　ＣＯＣ；
Ｍｎ＝５０２０、Ｍｗ＝１３８０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２７．５、
低分子量フラクションのＭｎ＝４０８０、Ｍｗ＝７９６０
高分子量フラクションのＭｎ＝２９１３００、Ｍｗ＝７０３４００、
高分子量フラクション／低分子量フラクション＝１８．５／８１．５）
ポリプロピレンワックス　３重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１０重量部
（三菱化学社製　商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が０．５重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＡを得た。
【００３１】
実施例２＜トナーＢの作製＞
エチレン－ノルボルネン共重合体樹脂（図３参照）　１００重量部
（ティコナ社製、商品名：ＴＯＰＡＳ　ＣＯＣ；
Ｍｎ＝４２５０、Ｍｗ＝９６１００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２２．６、
低分子量フラクションのＭｎ＝３６３０、Ｍｗ＝６７９０
高分子量フラクションのＭｎ＝３０９１００、Ｍｗ＝６８３８００
高分子量フラクション／低分子量フラクション＝１２．５／８７．５）
ポリプロピレンワックス　３重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１２重量部
（三菱化学社製　商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が１．５重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＢを得た。
【００３２】
実施例３＜トナーＣの作製＞
エチレン－ノルボルネン共重合体樹脂　１００重量部
（トナーＡに使用のものと同一）

ポリプロピレンワックス　３重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１２重量部
（三菱化学社製、商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が０．２重量％になるように、また、酸化チタン（テイカ社製、商品名：ＳＡＭＴ－１５０ＡＩＫ）を付着量が０．２重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＣを得た。
【００３３】
実施例４＜トナーＤの作製＞
エチレン－ノルボルネン共重合体樹脂　１００重量部
（トナーＢに使用のものと同一）
ポリプロピレンワックス　２重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
天然ワックス　２重量部
（日本ワックス社製、商品名：カルナバワックス２号粉末）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１０重量部
（三菱化学社製、商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が０．５重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＤを得た。
【００３４】
比較例１＜トナーＥの作製＞
ポリエステル樹脂　１００重量部
（三菱レイヨン社製、商品名：ＦＣ－３１６）
ポリプロピレンワックス　２重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１０重量部
（三菱化学社製、商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が０．５重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＥを得た。
【００３５】
比較例２＜トナーＦの作製＞
スチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂　１００重量部

（三井化学社製、商品名：ＣＰＲ－１００）
ポリプロピレンワックス　２重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１０重量部
（三菱化学社製、商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が９μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が０．５重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＦを得た。

【００３６】
比較例３＜トナーＧの作製＞
エチレン－ノルボルネン共重合体樹脂　１００重量部
（トナーＡに使用のものと同一）
ポリプロピレンワックス　２重量部
（三洋化成工業社製、商品名：ビスコール５５０Ｐ）
含金属染料　２重量部
（オリエント化学社製、商品名：ボントロンＳ－３４）
カーボンブラック　１０重量部
（三菱化学社製、商品名：ＭＡ－１００）
上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練した後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が１０μｍのトナー粒子を得た。
得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：Ｒ－９７２）を付着量が２．０重量％になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速４０ｍ／ｓｅｃで８分間混合して、トナーＧを得た。

【００３７】
比較例４＜トナーＨの作製＞
実施例１のトナーＡにおけるポリプロピレンワックスの代わりに、ポリエチレンワックス（クラリアントジャパン社製、商品名：ＰＥ－１３０）を用いた以外は、実施例１と同様にしてトナーＨを得た。

【００３８】
次に前記トナーＡ～Ｈの各々４重量部とシリコン樹脂コートフェライトキャリア１００重量部とを混合して現像剤を作製した。次にこれらの現像剤を図１に示すリサイクルシステムを採用する複写機の現像装置に入れ、上記の現像剤を補給トナーとして補給しながら、黒色比率が６％のＡ４原稿をＡ４転写紙に１００００枚まで複写した。それらの複写を、常温常湿Ｎ／Ｎ（温度２０℃５８％ＲＨ）、高温高湿Ｈ／Ｈ（３２℃８５％ＲＨ）、低温低湿Ｌ／Ｌ（１０℃２０％ＲＨ）の各環境下で実施し、摩擦帯電量、画像濃度、カブリおよびトナー飛散について評価した。その評価結果を表１および表２に示す。

【００３９】
なお、摩擦帯電量（Ｑ／Ｍ）は東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定装置を使用した値、画像濃度（ＩＤ）はベタ画像部をマクベス反射濃度計ＲＤ－９１４で測定した値、カブリ（ＢＧ）は日本電色工業社製のカラーメーターＺＥ２０００で測定した値である。また、トナー飛散は、目視により現像器周りのトナー汚れを確認したものであって、○印はトナー汚れが発生していないもの、×印はトナー汚れが著しく発生していたものである。

【００４０】
【表１】

	使用トナー	初期			N／N１００００枚後			
		Q／M (μc/g)	ＩＤ	ＢＧ	Q／M (μc/g)	ＩＤ	ＢＧ	トナー飛散
実施例１	A	−25.0	1.38	0.40	−26.1	1.39	0.56	○
実施例２	B	−30.5	1.37	0.35	−31.2	1.38	0.41	○
実施例３	C	−21.5	1.40	0.53	−21.0	1.41	0.60	○
実施例４	D	−28.5	1.38	0.50	−30.0	1.40	0.63	○
比較例１	E	−26.5	1.38	0.43	−27.5	1.39	0.53	○
比較例２	F	−28.2	1.39	0.56	−24.5	1.42	0.78	○
比較例３	G	−31.0	1.39	0.62	−33.0	1.38	0.66	○
比較例４	H	−28.0	1.38	0.50	−29.0	1.36	0.63	○

【００４１】

【表２】

	使用トナー	L／L１００００枚後				H／H１００００枚後			
		Q／M (μc/g)	ＩＤ	ＢＧ	トナー飛散	Q／M (μc/g)	ＩＤ	ＢＧ	トナー飛散
実施例１	A	−29.3	1.37	0.35	○	−24.0	1.40	0.50	○
実施例２	B	−34.0	1.36	0.50	○	−27.3	1.40	0.61	○
実施例３	C	−23.0	1.39	0.64	○	−20.3	1.42	0.39	○
実施例４	D	−30.5	1.38	0.61	○	−26.3	1.40	0.52	○
比較例１	E	−23.5	1.40	0.98	×	−32.0	1.33	0.31	○
比較例２	F	−30.2	1.37	0.75	×	−24.8	1.40	0.90	×
比較例３	G	−34.0	1.36	0.59	○	−24.8	1.43	0.91	×
比較例４	H	−32.0	1.35	0.50	○	−23.0	1.42	0.90	×

【００４２】

表１および表２の結果から明らかなように、実施例１～４のトナーを用いたトナーリサイクル式現像方法では、初期と各環境下１００００枚後の画像濃度は１．３６以上であって、カブリも０．６４以下という実用上問題ない範囲で複写が実施され、且つトナー飛散のないことが確認された。

これに対し比較例１～４ではＬ／Ｌ環境、Ｈ／Ｈ環境において、カブリ、トナー飛散が多く、樹脂の環境特性及び、樹脂の微粉砕化による帯電性、環境特性への問題が確認された。また、比較例４の場合は、Ｈ／Ｈ環境下１００００枚後で、オフセットが発生し、実用に耐え得なかった。

【００４３】

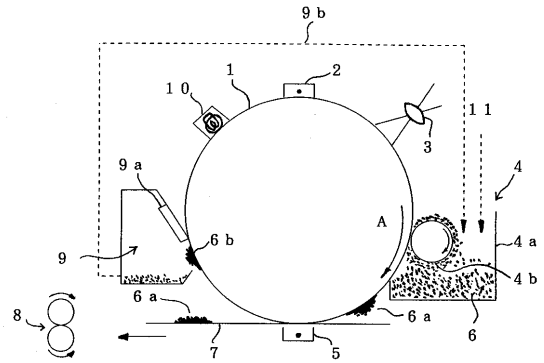
【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリサイクルシステム用トナーは、結着樹脂としてシクロオレフィン共重合体樹脂を使用し、離型剤としてポリプロピレンワックスを使用し、かつ、トナー粒子表面に所定量のシリカ微粒子を付着させたから、そのトナー粒子は、耐粉砕性、耐環境特性をあわせもつものとなり、トナーリサイクル式現像方法に使用する場合、現像装置内等で機械的負荷を受けても、トナーが破壊、微粉化され難く、各環境においても適正な摩擦帯電量を有し、多数枚の連続複写をしても、カブリの発生、トナー飛散、オフセットの発生等の問題を生じないという効果を生じる。

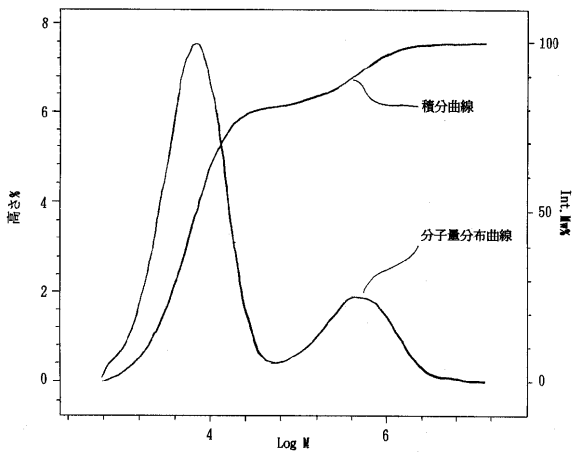
【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明のトナーリサイクル式現像方法が適用される画像形成装置の概略構成図である。
【図２】　実施例１で用いたエチレン－ノルボルネン共重合体樹脂の分子量分布曲線およびその重量積分曲線を示すグラフである。
【図３】　実施例２で用いたエチレン－ノルボルネン共重合体樹脂の分子量分布曲線およびその重量積分曲線を示すグラフである。
【符号の説明】
１…感光体ドラム（感光体）、２…コロナ帯電器、３…光学系、４…現像装置、４ａ…現像剤収容器、４ｂ…現像スリーブ（現像体）、５…コロナ転写器、６…現像剤、６ａ…トナー画像、６ｂ…残存したトナー、７…記録シート、８…定着装置、９…トナー回収装置、９ａ…クリーニングブレード、９ｂ…搬送装置、１０…除電手段、１１…補給トナー

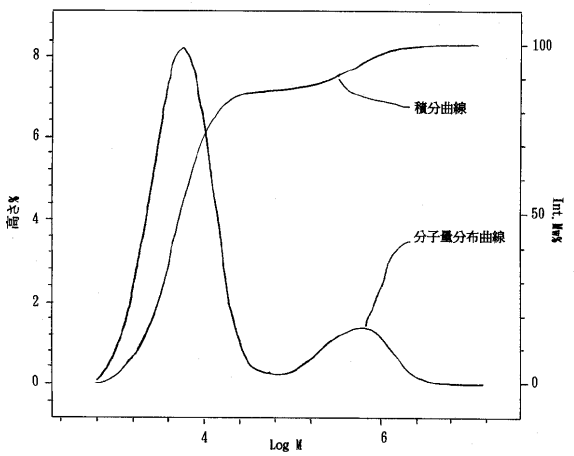
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１１－０５２６１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０９９０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２１４８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８４５２８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０６６４３８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７５９０５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２７２８１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G 9/08 - 9/087
G03G 15/08
G03G 21/10