(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3814489号
(P3814489)
(45)発行日　平成18年8月30日(2006.8.30)　(24)登録日　平成18年6月9日(2006.6.9)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/08 (2006.01)　G03G 9/08 375
G03G 9/08 371

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2001-91841(P2001-91841)
(22)出願日　平成13年3月28日(2001.3.28)
(65)公開番号　特開2002-287413(P2002-287413A)
(43)公開日　平成14年10月3日(2002.10.3)
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　100074136
弁理士　竹内　守
(72)発明者　三田　貴博
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

(56)参考文献　特開平０２－０４７６７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１７１２６７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２６７３３７（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非磁性一成分現像用トナー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
トナー粒子の表面に外添剤を付着したトナーであって、該外添剤が、アミノシラン及びジメチルポリシロキサンで表面処理し、かつトナーと逆極性のシリカ粒子（Ａ′）と、トナーと同極性のシリカ粒子（Ｂ′）とからなり、シリカ粒子（Ａ′）のＢＥＴ比表面積が４０～９０m^2／ｇであり、シリカ粒子（Ｂ′）のＢＥＴ比表面積が１００～３００m^2／ｇであることを特徴とする非磁性一成分現像用トナー。
【請求項２】
シリカ粒子（Ａ′）と、シリカ粒子（Ｂ′）との重量比が１０：９０～５０：５０であることを特徴とする請求項１に記載の非磁性一成分現像用トナー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は電子写真法、静電記録法或いは静電印刷法等で形成した静電像を現像するのに用いる非磁性一成分現像用トナーに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より電子写真法等に使用される現像方式としては、二成分現像方式と一成分現像方式とを挙げることができる。上記二成分現像方式とは、結着樹脂を主成分とする絶縁性微粉末、すなわち絶縁性トナーと磁性キャリアとを摩擦により帯電させて磁気ブラシを形成し

、感光体上に形成した静電潜像を磁気ブラシにより現像する方式である。又上記一成分現像方式は、更に磁性一成分現像方式と、非磁性一成分現像方式とに分けることができる。上記磁性一成分現像方式とは、磁性一成分現像用トナーで現像する方式であり、非磁性一成分現像方式とは、非磁性一成分現像用トナーを現像ローラ上に薄層で形成させ、感光体と接触又は非接触で現像する方式である。

【０００３】

上記各現像方式の中でも、特に非磁性一成分現像方式は、良好な可視画像を得るため、二成分現像方式と同様に非磁性一成分現像用トナーに十分な帯電量を付与することが必要である。又、現像ローラ上の非磁性一成分現像用トナーの厚さを均一にコントロールすることが必要不可欠である。

現在のところ、十分な帯電量を付与するため、又はトナーの厚さを均一にコントロールするため、現像ローラにゴム又は金属性のブレード部材を圧接して用いることが多い。又、従来の非磁性一成分現像用トナーは、スチレン－アクリル共重合体樹脂等の結着樹脂と着色剤とを主成分とし、これに含金アゾ染料等の帯電制御剤を含有させることで、比較的高い電荷を持たせるという技術が提案されている。

【０００４】

しかしながら、従来の非磁性一成分現像用トナーは、感光体上に未転写トナーが多く残存する問題を有するものであった。すなわち感光体上に未転写トナーが多く残存すると、画像濃度の低下を引起したり、感光体クリーニング機構を有する方式では、感光体に圧接するクリーニング部材により、感光体表面にトナーが融着するフィルミング現象が発生したり、トナーの消費が増加することがある。又、感光体クリーニング機構を有さない方式では、転写媒体に転写した感光体は未転写トナーが残存した状態で除電された後、そのまま帯電部材により帯電されるため、未転写トナーが残存する部分と残存しない部分で帯電量差が発生することにより、感光体周期でゴーストが発生することがある。

【０００５】

この場合のゴーストとは、ある特定画像を得たいとき、現像されたトナーが未転写のままクリーニングされ、感光体上に残存する際、画像部と非画像部との帯電差により、非画像部に先の特定の画像が感光体周期で非画像部もしくはハーフトーン等薄い部分に同様な画像が出現する現象である。

【０００６】

このような問題を解決する手段として、従来は、特開平１１－２０２５４６号公報に開示されているように、トナー粒子の表面にシリコーンオイルを付着させ、トナーに対して感光体からの剥離性を向上させることが提案されていた。又シリカ粒子のような無機微粒子の表面を、該シリコーンオイルで表面処理し、これをトナー粒子の表面に付着させて帯電性と流動性を制御し、転写性を向上することが提案されていた。

【０００７】

しかしながら、このような方法の何れも感光体表面の未転写トナーの残存を十分に防止することは出来なかった。特に最近、装置のコンパクト化、感光体削れの回避の点で注目されているクリーニング機構を有しない装置でのゴーストの防止は困難であった。

更に又、現像ローラ表面のトナー層厚を薄く均一にコントロールさせる従来技術では、負帯電性トナーの場合、逆極性の無機微粒子にはアミノシラン、特に転写性の付与としてアミノ変成シリコーンオイル等が処理剤として用いられるが、アミノ基を有する場合、メチル基等に比べて疎水性が弱く、高温高湿や低温低湿等の環境に伴って帯電性が著しく変化する問題を有するものであった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来の非磁性一成分現像用トナーの有する問題に鑑みてなされたもので、感光体上の未転写トナーを軽減することにより、十分な画像濃度の維持と非画像部のカブリ防止をはかると共に、クリーニング機構を有しない非磁性一成分現像装置に適用してもゴーストを発生することのない非磁性一成分現像用トナーを提供することを目的とする。

【０００９】
【課題を解決するための手段】
以下その内容を詳細に説明する。
すなわち、本発明の請求項１の発明は、トナー粒子の表面に外添剤を付着したトナーであって、該外添剤が、アミノシラン及びジメチルポリシロキサンで表面処理し、かつトナーと逆極性のシリカ粒子（Ａ′）と、トナーと同極性のシリカ粒子（Ｂ′）とからなり、シリカ粒子（Ａ′）のＢＥＴ比表面積が４０～９０ｍ^2／ｇであり、シリカ粒子（Ｂ′）のＢＥＴ比表面積が１００～３００ｍ^2／ｇであることを特徴とする非磁性一成分現像用トナーであり、又、請求項２の発明は、シリカ粒子（Ａ′）と、シリカ粒子（Ｂ′）との重量比が１０：９０～５０：５０であることを特徴とする請求項１に記載の非磁性一成分現像用トナーである。
【００１０】
【発明の実施の形態】
以下本発明を詳細に説明する。
本発明に於けるトナー粒子は、少なくとも結着樹脂及び着色剤からなり、その他ポリプロピレンやポリエチレン等のオフセット防止剤、帯電制御剤、流動性改善用潤滑剤等を適宜分散状態で混合し、溶融混練粉砕法や重合法により製造される。
【００１１】
上記結着樹脂としては、公知の種々の樹脂が使用できるが、例えば、ポリスチレン、ポリ－Ｐ－クロロスチレン、ポリ－α－メチルスチレン、スチレン－クロロスチレン共重合体、スチレン－プロピレン共重合体、スチレン－ビニルトルエン共重合体、スチレン－ビニルナフタレン共重合体、スチレン－アクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリル酸エチル共重合体、スチレン－アクリル酸プロピル共重合体、スチレン－アクリル酸ブチル共重合体、スチレン－アクリル酸オクチル共重合体、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－メタクリル酸エチル共重合体、スチレン－メタクリル酸プロピル共重合体、スチレン－メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン－αクロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリルニトリル共重合体、スチレン－ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルエチルケトン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－アクリルニトリル－インデン共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸エステル等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、ファノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が単独あるいは混合して用いられる。
【００１２】
着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、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クサレート、ランプブラック、ローズベンガル、ローダミン系染料又は顔料、アントラキノン系染料、モノアゾ及びジスアゾ系染料、キナクリドンマゼンタ顔料等を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要である。
【００１３】
着色剤がカーボンブラックの場合は、一次粒子径が２５～７０nm，特に30～55nmであり、比表面積が１１０ｍ^2／ｇ以下であるものが好ましい。このようなカーボンブラックを使用すると、溶融・混練による解砕性及び他の材料との分散性が良好である。
【００１４】
着色剤の含有量は現像により可視像を形成することができるようなトナーを着色するに十

分な量であればよく、例えば、結着樹脂１００重量部に対して２～２０重量部が好ましい。２重量部未満では、着色効果が不十分であり、２０重量部より多いと着色目的より多過ぎて、トナーの性能を低下させる。

【００１５】

本発明を構成するトナー粒子には他の添加剤、例えば、荷電制御剤、離型剤等を含有しても良い。荷電制御剤としては、例えば含金アゾ系染料、サリチル酸金属錯体、ニグロシン染料、第４級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系制御剤、オイルブラック等の油溶性染料、ナフテン酸、サリチル酸、オクチル酸及びそれらのマンガン、コバルト、鉄、亜鉛、アルミニウム、鉛等の金属塩、アルキルサリチル酸金属キレート等が挙げられる。

【００１６】

本発明を構成するトナー粒子に於いて、他の添加剤として離型剤（滑剤）を用いる場合、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子ポリエチレン等のポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド等が挙げられる。その添加量は、結着樹脂１００重量部に対して０．１～５重量部が好ましい。荷電制御剤、離型剤等をトナーに含有させる方法としては、トナーの内部に添加する内添方法と、トナーの粒子の表面に付着する方法があるが、内添する場合が一般的である。その外、感光体を保護し、現像特性の劣化を防止して高品質の画像を得るため、高級脂肪酸、その金属塩等を適宜添加してもよい。

【００１７】

本発明の非磁性一成分現像用トナーは、その表面に少なくとも下記の２種の無機微粒子からなる外添剤を付着させて構成される。

・無機微粒子（Ａ）：アミノシラン及びジメチルポリシロキサンで表面処理し、かつ非磁性一成分現像用トナーと逆極性の関係を有するもの。

・無機微粒子（Ｂ）：非磁性一成分現像用トナーと同極性の関係を有するもの。

この場合粒子の素材はシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム及び炭酸カルシウム等が挙げられるが、請求項１にて特定したようにトナー粒子の流動性の点でシリカが好適に使用される。

【００１８】

ここで本発明の非磁性一成分現像用トナーの帯電極性と、外添剤を構成する無機微粒子（Ａ）及び（Ｂ）の帯電極性、との関係について述べる。

＜非磁性一成分現像用トナーが負極性の場合＞

無機微粒子（Ａ）はそれと逆極性の正帯電性に制御され、そのための手段としては、表面処理剤としてのアミノシランとジメチルポリシロキサンの量的関係をアミノシランが過大となるように調整する。但し、この場合の両者の量的関係は、表面処理剤の種類や無機微粒子の摩擦帯電量によって異なってくるが、該処理剤の処理のし易さや均一性を考慮すると、ジメチルポリシロキサンは少な過ぎると表面処理剤としての効果がなくなる。従って両者の全重量中に占めるジメチルポリシロキサンの配合率は、５～５０重量％の範囲が好ましい。

同時に無機微粒子（Ｂ）は，負帯電性に制御され、そのための手段としては、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン及びジメチルクロロシラン等の負極性付与用の表面処理剤で無機微粒子表面を処理する。

この場合、無機微粒子（Ｂ）はトナーに対する帯電と流動性の付与効果に機能し、一方、無機微粒子（Ａ）はトナーに対する過剰帯電の抑制及び現像量の低下に伴う転写性の向上に機能する。

【００１９】

＜非磁性一成分現像用トナーが正極性の場合＞

無機微粒子（Ａ）はそれと逆極性の負帯電性に制御され、そのための手段としては、表面処理剤としてのアミノシランとジメチルポリシロキサンの量的関係をジメチルポリシロキサンが過大となるように調整する。但しこの場合の両者の量的関係は、前記負極性のトナーの際と同様、アミノシランが少な過ぎると表面処理剤としての効果がなくなる。従って

両者の全重量中に占めるアミノシランの配合率は、５～５０重量％の範囲が好ましい。
同時に無機微粒子（Ｂ）は、正帯電性に制御され、そのための手段としては、アミノシランからなる正極性付与用の表面処理剤で無機微粒子の表面を処理する。この場合に於いても、無機微粒子（Ａ）と無機微粒子（Ｂ）は、前記非磁性一成分現像用トナーが負極性の場合と同様に機能を役割分担する。

【００２０】

本発明に於いては、請求項1で特定するように、シリカ粒子（Ａ′）のＢＥＴ比表面積が４０～９０m^2／ｇであり、かつ、シリカ粒子（Ｂ′）のＢＥＴ比表面積が１００～３００m^2／ｇであることが必要である。

この場合、シリカ粒子（Ａ′）のＢＥＴ比表面積が４０m^2／ｇ未満では、粒子径が大き過ぎてトナー表面への付着が弱くなり、感光体上に黒点状の地汚れを発生したり、感光体表面を傷付けるおそれがある。一方、９０m^2／ｇを超えて大きいとトナーの帯電量の低下を招き非画像部のカブリを生じ易い。

【００２１】

又、シリカ粒子（Ｂ′）のＢＥＴ比表面積が１００m^2／ｇ未満であると、トナーに対する流動性向上と帯電付与効果が低下し、一方、３００m^2／ｇを超えて大きいとトナー表面にシリカが埋没し易く、その結果としてトナーの流動性不良をまねく。その対応として、シリカ粒子（Ｂ′）の添加量を増量すると定着性の低下を生ずる問題を生ずる。

【００２２】

更に又、本発明に於いては、請求項2にて特定するように、シリカ粒子（Ａ′）と、シリカ粒子（Ｂ′）との重量比が１０：９０～５０：５０であることが好ましい。この場合、シリカ粒子（Ｂ′）の比率が５０重量％未満では、トナーに対し十分な帯電量の付与が困難になるのみでなく、現像スリーブ上のトナーを補給するに十分な流動性を補助することが出来ず、一方、９０重量％を超えると現像スリーブ上のトナーの層厚を薄くコントロール出来ず、潜像への現像量が多過ぎて感光体上の未転写トナーが増加する。

【００２３】

又、上記の外添剤をトナー粒子に付着させるとは、該トナー粒子と当該外添剤を所定の比率にて配合し、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置に装填して攪拌し、トナー粒子の表面に外添剤をまぶした状態で付着させるか、両粒子を「ナラハイブリタイザー」等の表面改質機に装填して攪拌し、トナー粒子の表面に外添剤の少なくとも一部を埋没して固着してもよい。

【００２４】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳述する。なお、部とあるはすべて重量部を意味する。
下記の配合からなる材料をスーパーミキサーで混合した後、二軸エクストルーダーにて１６５℃で熱溶融混練し、ジェットミルで微粉砕した後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒子径が９μｍの負帯電性のトナー粒子を得た。

・ポリエステル樹脂　９０部
（Ｍｗ：４．２８×10^4、Ｍｎ：０．４３４×10^4、酸価：６．０ｍｇＫＯＨ／ｇ）
・ポリプロピレンワックス　２部
（三洋化成工業社製　商品名；ビスコール５５０Ｐ）
・カーボンンブラック（三菱化学社製　商品名；＃４０）　７部
・負帯電性電荷制御剤、含金属染料　１部
（オリエント化学工業社製　商品名；ボントロンＳ３４）

【００２５】

次に、上記トナー粒子に対して、アミノシラン及びジメチルポリシロキサンで正帯電となるように表面処理したシリカ粒子（Ａ′）（ＢＥＴ比表面積：５０m^2／ｇ）を０．５重量％となるように混合し、ヘンシェルミキサーで５分間攪拌し、しかる後負帯電性のシリカ粒子（Ｂ′）（日本アエロジル社製　商品名：Ｒ－９７２，ＢＥＴ比表面積：１３０m^2／ｇ）を１重量％となるように混合し、再度ヘンシェルミキサーで５分間攪拌して本発

明による非磁性一成分現像用トナーを得た。

【００２６】

比較例１

シリカ粒子（Ａ′）を添加しない以外は実施例１と同様にして比較用の非磁性一成分現像用トナーを得た。

【００２７】

比較例２

シリカ粒子（Ａ′）の代わりにアミノシランのみで表面処理をしたシリカ粒子（ＢＥＴ比表面積：５０m^2／ｇ　日本アエロジル社製　商品名；ＮＡ－５０Ｈ）を添加すること以外は実施例１と同様にして比較用の非磁性一成分現像用トナーを得た。

【００２８】

比較例３

シリカ粒子（Ａ′）の代わりに、ジメチルポリシロキサンのみで表面処理をしたシリカ粒子（ＢＥＴ非表面積：５０m^2／ｇ　日本アエロジル社製　商品名；ＲＹ－５０）を添加すること以外は実施例１と同様にして比較用の非磁性一成分現像用トナーを得た。

【００２９】

実施例及び比較例で得られた非磁性一成分現像用トナーを、負極性有機感光体を有し、該感光体のクリーニングする機構を有さない非磁性一成分現像装置であるレーザープリンター（シャープ社製　商品名；ＭＸ－１０００）にセットし、下記の特性を３つの環境雰囲気（Ｎ／Ｎ：２５℃／５０％ＲＨ，Ｌ／Ｌ：１０℃／２０％ＲＨ，Ｈ／Ｈ：３０℃／８０％ＲＨ）で評価した。各特性の評価方法は下記の通りである。

【００３０】

（１）画像濃度、感光体上の地カブリ，黒ベタ再現性及び感光体周期のゴースト画像濃度はベタ画像部をマクベス反射濃度計ＲＤ－９１４で測定した。

感光体上の地カブリは転写紙に転写されないで感光体上に残存した非画像部上のトナーを透明なテープに貼着し、該テープを白紙に貼り付けて透明なテープ面から上記マクベス反射濃度計でテープ上のトナーの濃度を測定した値である。

黒ベタ再現性は、黒ベタ画像部を目視にて評価し、画像濃度にムラがないものを○、ムラの少しあるものを△、ムラが多くあるものを×とした。

又、ゴースト画像濃度は、転写紙の上部に一辺３ｃｍの正方形の黒ベタ画像を３つ並べた画像をプリントし、該黒ベタ画像の感光体周期で出現するゴーストをマクベス反射濃度計ＲＤ－９１４で測定し、３点の平均値と白紙の反射濃度の差を測定値とした。

これらの特性について、５％印字率の画像を１０枚プリント後（初期）と１００００枚の連続プリント後に評価した。

【００３１】

（２）トナーの消費量

トナーの消費量は、プリント開始前のトナーカートリッジの重量から、１０，０００枚プリント後のトナーカートリッジの重量を差し引いて正味の消費量を算出し次式により求めた。

トナーの消費量（ｇ／１，０００枚）＝全トナーの消費量（ｇ）／１０

【００３２】

画像濃度、感光体上の地カブリ，黒ベタ再現性及び感光体周期のゴースト画像濃度及びトナーの消費量をＮ／Ｎ，Ｌ／Ｌ，Ｈ／Ｈの各環境雰囲気で測定した結果を、各々表１、２及び３に示す。

【００３３】

表１～３の評価結果から明らかなとおり、本発明の非磁性一成分現像用トナーは、非磁性一成分現像装置に適用した場合、Ｎ／Ｎ，Ｌ／Ｌ，Ｈ／Ｈのあらゆる環境条件下で、初期から１０、０００枚耐刷後の画像濃度、地カブリ，黒ベタ再現性のいずれの特性も優れており、ゴースト及びトナーの消費量も少ないが、比較例１、２及び３は１０、０００枚耐刷後の黒ベタ再現性、ゴーストの点で評価が悪く、トナーの消費量も多く、更に比較例１

、２では初期から地カブリが悪く、ゴーストの発生が確認された。

【００３４】

【表１】

N／N	初　期				１０，０００枚後				
	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	消費量（g/1000枚）
実施例１	1.38	0.10	○	0.00	1.43	0.09	○	0.00	２４
比較例１	1.36	0.13	○	0.03	1.40	0.12	△	0.04	２７
比較例２	1.31	0.15	○	0.02	1.39	0.13	△	0.02	３１
比較例３	1.43	0.11	○	0.00	1.47	0.10	△	0.01	３２

【００３５】

【表２】

L／L	初　期				１０，０００枚後				
	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	消費量（g/1000枚）
実施例１	1.32	0.09	○	0.00	1.42	0.09	○	0.00	２２
比較例１	1.27	0.11	○	0.07	1.40	0.10	△	0.05	２５
比較例２	1.28	0.14	○	0.03	1.35	0.13	○	0.02	３０
比較例３	1.30	0.10	○	0.02	1.45	0.09	○	0.01	２９

【００３６】

【表３】

H／H	初　期				１０，０００枚後				
	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	画像濃度	地カブリ	黒ベタ再現性	ゴースト画像濃度	消費量（g/1000枚）
実施例１	1.42	0.13	○	0.00	1.44	0.11	○	0.00	２８
比較例１	1.41	0.16	△	0.02	1.43	0.13	×	0.02	３２
比較例２	1.37	0.21	○	0.04	1.41	0.18	×	0.02	３７
比較例３	1.44	0.13	△	0.01	1.49	0.12	△	0.01	３４

【００３７】

【発明の効果】

本発明はトナー粒子の表面に、トナーの帯電極性と同極性及び逆極性の無機微粒子を併用した外添剤を付着させることにより、現像トナー量、換言すれば、トナー消費量を必要最小限に制御し、感光体上の未転写トナーを軽減することが可能となった。これにより本発明は、クリーニング機構のある装置の場合はクリーニング不良による感光体の地カブリの

発生を防止することができ、一方、クリーニング機構のない装置の場合は、ゴーストの発生を防止できるという効果を奏する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
G03G 9/08