

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315263号  
(P4315263)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl. F 1  
**G03G 9/08 (2006.01)** G03G 9/08 374  
**G03G 9/10 (2006.01)** G03G 9/08  
 G03G 9/08 375  
 G03G 9/10

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-150087	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成11年5月28日(1999.5.28)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(65) 公開番号	特開2000-338710(P2000-338710A)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
(43) 公開日	平成12年12月8日(2000.12.8)	(72) 発明者	中村 靖 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審査請求日	平成15年7月10日(2003.7.10)	(72) 発明者	黒田 昇 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審判番号	不服2006-5037(P2006-5037/J1)	(72) 発明者	伊藤 良一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審判請求日	平成18年3月17日(2006.3.17)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも磁性キャリアとトナーからなる二成分現像剤において、磁性キャリアの重量平均粒径が35～100μmであり、該トナーが少なくとも1種以上の外添剤を含有し、その含有量がトナー母体着色粒子100部に対して0.3部以上0.5部以下であり、更には該トナー粒子が2μm以上5μm以下のトナー粒子を7.2個数%以上15個数%以下含有し、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子を5体積%以下含有し、2μm以上40μm以下の粒子を測定したときの累積個数分布が25%と75%になる個数平均粒径D25とD75の関係が0.70 ≤ D25/D75 ≤ 0.85であり、重量平均粒径が6.0～11.5μmであることを特徴とする二成分現像剤。

10

【請求項2】

該外添剤がシリカ粒子、チタン粒子あるいはアルミナ粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の二成分現像剤。

【請求項3】

該シリカ粒子のBET比表面積が136～188m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項2に記載の二成分現像剤。

【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、あるいは静電印刷法の画像形成方法における静電潜像に用いられ

20

る二成分現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などに粉像を転写した後、加熱あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピーを得るものである。

従来から、特開昭61-147261号公報などに開示されているように、静電荷像をトナーを用いて現像する方法には大別して、トナーとキャリアとが混合されてなるいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアと混合されずにトナー単独で用いられる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

10

【0003】

このうち二成分系現像剤を用いる方法は、トナーとキャリアとを攪拌摩擦することにより、各々を互いに異なる極性に帯電せしめ、この帯電したトナーにより反対極性を有する静電荷像が可視化(現像)されるものであり、トナーとキャリアの種類により、鉄粉キャリアを用いるマグネットブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファーブラシ法等がある。これらの各種の現像方法に適用されるトナーとしては、天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂に、カーボンブラック等の着色剤を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に、着色剤を分散させたものを1~30 $\mu$ m程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。また、これらの成分にさらにマグネタイト等の磁性材料を含有せしめたものは磁性トナーとして用いられる。

20

【0004】

近年、複写機、プリンターの分野では市場の要求から、より高速化・安定化が常に望まれている。これら高速複写機あるいは高速プリンターにおいては二成分現像方式が主流である。

【0005】

これは、二成分トナーは一成分トナーと比べて、キャリアの劣化およびトナーとキャリアとの混合比の変動などが発生しやすく、装置の維持管理性やコンパクト化に難点がある一方で、比較的安定して良好な画像が得られることや、一成分磁性トナーと比較して、多量の磁性体含有しておらず、その結果、特に高速機において定着性が非常に有利となるためである。

30

【0006】

二成分現像方式において、転写後の未転写トナーを潜像担持体から除去するクリーニング手段は、ブレードやファーブラシを直接潜像担持体に接触させて行なうのが一般的であり、このとき、潜像担持体表面の電荷輸送層(CTL)はクリーニング部材や現像部材と直接接触するため摩耗を受けることになる。

特に高速機では非常に大量の複写、プリントに耐えうる感光体の耐摩耗性が要求される。このような理由から高速機については、感光体表面の有効利用面積を大きくとることができる可撓性を有するベルト状の有機光導電性(OPC)感光体と、感光体に対して比較的ソフトなクリーニングを行なうことのできるブラシクリーニングの組み合わせが主流となっている。しかしながら、こうした組み合わせでも百万枚を超えるような大量複写に対しては充分ではなく、より高耐久が望まれている。

40

【0007】

また近年では、複写画像のより高精細化・高解像化が強く望まれている。しかしながら、従来の二成分現像剤は長期間・多量枚数の複写、プリントにおいて、トナー粒子の選択的な現像により現像剤中でトナー粒子の粒度分布が変化し、この結果画像の解像度が低下する問題がある。一方、こうした高精細・高解像度の画像を得るために現像方式においては、特開平1-112253号公報、特開平2-284158号公報、特開平7-295283号公報のように平均粒径が小さく、かつ5 $\mu$ m以下のトナー粒子含有量およびその分布を規定した現像剤が提案されている。

【0008】

50

ここでは、5 μm以下のトナー粒子は高精細、高解像度の画像を形成するための必須成分であり、この粒径のトナーが感光体上の潜像の現像時に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく再現性に優れた画像が得られるとしている。また潜像周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため潜像内部がエッジ部よりもトナー粒子の付着量が少なくなり、画像が薄くなる傾向が5 μm以下のトナー粒子では顕著になることに対し、5 μm以上の中間粒径のトナー粒子の個数%を規定することで、この問題を解決できるとしている。

【0009】

しかしながら、小粒径のトナーほど高精細、高解像度の画像を形成するのに有利ではあるが、代表例として第1、2図に示すように、5 μm以下のトナー粒子を17個数%含有する場合、このトナーの体積分布では5 μm以下のトナー粒子は3体積%が存在するだけであり、この程度の量では5 μm以下の小粒径トナーが潜像上の周囲部分に、5 μm以上の中間粒径のトナーが潜像の中央部に選択的にのるということは、考えにくい。一方、第3、4図に代表例として示すように、5 μm以下のトナー粒子を60個数%と多量に含有する場合には、特に低湿環境下でトナー粒子がチャージアップと呼ばれる過剰帯電が生じやすくなり、このチャージアップしたトナーや微粉が現像剤キャリア表面や感光体表面に強固に付着し、その結果画像濃度の低下やかぶりの発生、感光体クリーニング不良や感光体上へのフィルミングの発生といった、好ましくない問題を生じさせる。

10

【0010】

特開平4-1773号公報では、この問題を解決するため12.7~16.0 μmのトナー粒子を0.1~5.0体積%含有させることで、流動性が向上するとしているが、5 μm以下のトナー粒子を15個数%以下にしたものより劣ることは確実である。

20

【0011】

一方、流動性を向上する方法として添加剤を増加することが考えられるが、トナー粒子表面の添加剤の存在状態が同じときに流動性が同程度になると考えられるため、そのためには、5 μm以下が60個数%の場合は5 μm以下が17個数%のトナーに比べ、1.5~2倍量の添加剤を加えなければならないことになる。このように多量の添加剤を加えた場合、添加剤による感光体汚染やフィルミング、定着性の悪化は避けられないことは明らかである。

【0012】

5 μm以下のトナー粒子の数を少なく規定したものとしては特開平4-124682号公報、特開平10-91000号公報により、1成分トナーについてその効果が示されているが、画像の品質を決定付ける大部分のトナー粒子が存在する範囲の粒度分布については記載されておらず、高解像の画像を得るには足らなかった。

30

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的とするところは、少量の添加剤でも流動性がよく、実質的に感光体汚染、フィルミングが少なく、定着性のよい二成分現像剤を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、(1)「少なくとも磁性キャリアとトナーからなる二成分現像剤において、磁性キャリアの重量平均粒径が35~100 μmであり、該トナーが少なくとも1種以上の外添剤を含有し、その含有量がトナー母体着色粒子100部に対して0.3部以上0.5部以下であり、更には該トナー粒子が2 μm以上5 μm以下のトナー粒子を7.2個数%以上15個数%以下含有し、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子を5体積%以下含有し、2 μm以上40 μm以下の粒子を測定したときの累積個数分布が25%と75%になる個数平均粒子径D25とD75の関係が0.70 <math>D\_{25} / D\_{75}</math> <math>0.85</math>であり、重量平均粒径が6.0~11.5 μmであることを特徴とする二成分現像剤」、(2)「該外添剤がシリカ粒子、チタン粒子あるいはアルミナ粒子からなることを特徴と

40

50

する前記第(1)項に記載の二成分現像剤」、(3)「該シリカ粒子のBET比表面積が $136 \sim 188 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする前記第(2)項に記載の二成分現像剤」により、解決される。

【0015】

上記の粒度分布を有し、疎水化処理された無機微粉体を所定量含有するトナーと磁性キャリアとを有する二成分現像剤は、少量の無機微粉体の添加でも流動性がよく、感光体汚染やフィルミングが少なく、定着性のよい二成分現像剤が得られ、連続多量枚数の複写・プリントを続けた場合でも高解像・高精細な画質を維持し、再生用紙の使用に対してもクリーニング不良やフィルミング等の問題が生ずることがなく極めて安定した画像を形成できるものである。

10

【0016】

本発明に係るトナーにおいて、このような効果が得られる理由は必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。

即ち、本発明のトナーにおいては、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が15個数%以下であることがひとつの特徴である。トナーの平均粒径が小さくなると高精細、高解像度の画像を形成するのに有利にはなるが、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、トナーの流動性を損ない、キャリア汚染の原因となる成分、またクリーニング不良やフィルミングの問題の原因となる成分、さらにはトナー飛散して画像形成装置内部を汚す成分となる。さらに流動性を改良するために無機酸化物を添加する場合、粒径が小さいほどトナー表面積が増加するため、トナー表面上の無機酸化物の存在率を同じにするためには、多量の無機酸化物を添加しなければならず、これがさらに、感光体汚染やフィルミング、定着性の悪化といった問題の原因となっていることが明らかとなった。すなわち、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を多くすることは高解像度にはよい影響を示すものの、現像剤として長期に使用することを考えた場合、前記問題点を解決できず、満足できるものとはなり得ない。それよりもむしろ $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を15個数%以下にすることで、少ない流動性向上剤でトナーとしての流動性が確保でき、実質的に感光体汚染、フィルミングが少なく、定着性のよい二成分現像剤が得られるものである。

20

【0017】

また本発明に係るトナーにおいては、篩下の累積個数分布が25%と75%になる個数平均粒径 $D_{25}$ と $D_{75}$ の関係が $0.60 \leq D_{25} / D_{75} \leq 0.80$ であることがひとつの特徴である。 $D_{25} / D_{75}$ は1に近いほど累積個数分布が25%と75%の範囲のトナー粒子の粒度分布がシャープであることを示している。実質的に画像の大部分を形成するトナーの粒度分布がシャープであるということは、トナー粒子一つ一つの特性も等しいものとなる。結果、現像部における一つ一つのトナーの挙動も同じになるため、選択的なトナーの消費や、帯電量の異なるトナーが少なくなり、高精細、高解像度の画像を安定して形成できるものである。

30

【0018】

また、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子は5体積%以下にし、できるだけ少ない方が好ましい。

さらに、本発明のトナーは重量平均粒径が $35 \sim 100 \mu\text{m}$ の磁性キャリアと組み合わせることで、トナーの帯電量をより均一にすることができる。

40

【0019】

本発明の現像剤は、従来の問題点を解決し、最近の高速画像形成装置における高画質化および低温定着、感光体の高耐久化への厳しい要求に耐えることを可能としたものである。

【0020】

本発明の構成についてさらに詳しく説明する。

$5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が全粒子数の15個数%以下であることがよく、さらに好ましくは12個数%がよい。 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が15個数%以上であると、相対的に平均粒径が小さくなる分、高解像には有利にはなるが、トナーの流動性の悪化、クリーニング不良、フィルミングといった問題が発生する。

50

## 【0021】

また、篩下の累積個数分布が25%と75%になる個数平均粒子径D25とD75の関係が $0.70 \leq D25 / D75 \leq 0.85$ であることがよい。D25/D75 0.60では粒度分布がブロードになるため、トナー粒子一つ一つの挙動が均一でなくなり、選択的なトナーの消費や、帯電量の異なるトナーが画像を悪化する原因となる。また、D25/D75 0.85ではシャープな粒度分布となり高解像度の画像形成には有利にはなるが、従来の乾式粉碎分級による製造方法では生産性が極端に低下するため、実質的ではない。

## 【0022】

また、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子は5体積%以下であることが望ましく、さらに好ましくは3体積%以下である。5体積%を超えると細線再現性が劣る傾向にある。

10

## 【0023】

また、トナーの重量平均粒径は6.0~11.5 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは7.5~10.5 $\mu\text{m}$ である。重量平均粒径6.0 $\mu\text{m}$ 未満では長期間の使用でのトナー飛散による機内の汚れ、低湿環境下での画像濃度低下、感光体クリーニング不良等という問題が生じやすい。また重量平均粒径が11.5 $\mu\text{m}$ を超える場合には100 $\mu\text{m}$ 以下の微小スポットの解像度が充分でなく非画像部への飛び散りも多く画像品位が劣る傾向となる。

## 【0024】

さらに、磁性キャリアの重量平均粒径は35~100 $\mu\text{m}$ であり、磁性キャリアの重量平均径がこの範囲にあると、本発明のトナーと組み合わせることにより、現像機内部のトナー濃度が2~10重量%の範囲内において、トナーの帯電量をより均一にすることができる。35 $\mu\text{m}$ 以下ではキャリア粒子の感光体上への付着等が生じやすく、さらにトナーとの攪拌効率が悪くなりトナーの均一な帯電量が得られにくくなる。また100 $\mu\text{m}$ を超える場合には本発明トナーに対する帯電付与が充分でなくなるために、トナーの均一な帯電量が得られにくくなる。

20

## 【0025】

キャリアの重量平均粒径は、通常の篩分けによる方法や光学顕微鏡から得られる画像からランダムに抽出した200~400個を、画像処理解析装置により解析する方法を用いることができる。

30

## 【0026】

トナー粒度分布は種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行なった。即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)およびPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

## 【0027】

測定法としては、前記電解水溶液10~15ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5mlに加え、更に測定試料を2~20mg加え、超音波分散器で約1~3分分散処理を行なう。別のビーカーに電解水溶液100~200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100 $\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて個数を基準として2~40 $\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定し、2~40 $\mu\text{m}$ の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D4:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求めた。

40

## 【0028】

また、本発明の二成分現像剤は流動性向上剤として無機微粉体をトナーに添加して用いることが可能であり特に好ましい。本発明の特徴とするような粒度分布をもつトナーでは、比表面積が従来のトナーよりも小さくなる。この場合、磁性キャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合には、従来のトナーよりもトナー粒子と磁性キャリアとの接触回

50

数は減少し、キャリア表面の汚染や、トナー粒子の摩耗・解砕が発生しにくくなる。

【0029】

さらに、比表面積が減少した分、無機微粉体の添加量を減少させることができ、無機微粉体による感光体の汚染やフィルミング、さらには定着不良といった問題が生じにくくなる。これによって現像剤および感光体の長寿命化が図れる。さらに本発明で重要な役割を果たすD25～D75の範囲のトナー粒子は少量の無機微粉体の存在によりさらに効果を発揮し、高画質な画像を長期間安定して提供することができる。

【0030】

本発明の無機微粉体としてはSi、Ti、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、In、Ga、Ni、Mn、W、Fe、Co、Zn、Cr、Mo、Cu、Ag、V、Zr等の酸化物や複合酸化物が挙げられる。

10

これらのうち二酸化ケイ素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、アルミナの微粒子が好適に用いられる。

さらに、疎水化処理剤等により表面改質処理することが有効である。疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。

【0031】

ジメチルジクロロシラン、トリメチルククロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルククロロシラン、ブロムメチルジメチルククロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $p$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルククロロシラン、クロルメチルトリクロロシラン、 $p$ -クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニル-トリス( $\alpha$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジメチルビニルククロロシラン、オクチル-トリクロロシラン、デシル-トリクロロシラン、ノニル-トリクロロシラン、(4- $t$ -プロピルフェニル)-トリクロロシラン、(4- $t$ -ブチルフェニル)-トリクロロシラン、ジベンチル-ジクロロシラン、ジヘキシル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジノニル-ジクロロシラン、ジデシル-ジクロロシラン、ジドデシル-ジクロロシラン、ジヘキサデシル-ジクロロシラン、(4- $t$ -ブチルフェニル)-オクチル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジデセニル-ジクロロシラン、ジノネニル-ジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシル-ジクロロシラン、ジ-3,3-ジメチルベンチル-ジクロロシラン、トリヘキシル-クロロシラン、トリオクチル-クロロシラン、トリデシル-クロロシラン、ジオクチル-メチル-クロロシラン、オクチル-ジメチル-クロロシラン、(4- $t$ -プロピルフェニル)-ジエチル-クロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等。この他チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤も使用可能である。

20

30

【0032】

本発明に用いられる無機微粉体はトナーに対して0.3～1.5重量%使用されるのが好ましい。0.3重量%未満では、トナー凝集を改善する効果が乏しくなり、1.5重量%を超える場合は、細線間のトナー飛び散り、機内の汚染、感光体の傷や摩耗等の問題が生じやすい傾向がある。本発明におけるキーポイントは、この無機微粉体添加量が少量でも所定の流動性を確保でき、長期間、多数枚数の複写、プリントにおいても高解像度の画質を維持できることにあり、この効果は5 $\mu$ m以下のトナー量を多くして、無機微粉体を多量に添加した場合より、明らかに効果的である。

40

【0033】

また、無機微粉体は過剰帯電やトナー凝集の防止に効果的であるが、これらは主原料として、シリカ系粒子では20 $m^2/g$ から200 $m^2/g$ 、より好ましくは40 $m^2/g$ から150 $m^2/g$ 。チタン粒子では30 $m^2/g$ から210 $m^2/g$ 、より好ましくは50 $m^2/g$

50

/g から  $160\text{ m}^2/\text{g}$ 。アルミナ粒子では  $40\text{ m}^2/\text{g}$  から  $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $60\text{ m}^2/\text{g}$  から  $160\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であるのがよい。

【0034】

すなわち、シリカ系粒子では  $200\text{ m}^2/\text{g}$  で、チタン粒子では  $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、アルミナ系粒子では  $220\text{ m}^2/\text{g}$  よりも大きな比表面積を有する無機微粉体では流動性には優れるもののトナーは親水性故劣化しやすく、トナー帯電量の変動につながる。

【0035】

また、シリカ系粒子では  $20\text{ m}^2/\text{g}$  で、チタン粒子では  $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、アルミナ系粒子では  $40\text{ m}^2/\text{g}$  よりも小さな比表面積を有する無機微粉体では流動性が不十分なため安定したトナー供給が行なえず、粒子が大きいため感光体に傷が付きやすく、摩耗しやすくなる。

10

【0036】

また、本発明の現像剤には、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；あるいは酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤；また、逆極性の白色微粒子、および黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0037】

本発明のトナー用結着樹脂としては従来公知のものを広く使用することができる。例えば

20

ビニル樹脂あるいはポリエステル樹脂あるいはポリオール樹脂からなる。ビニル樹脂としては、ポリスチレン、ポリP-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-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-ビニルナフタリン共重合体、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-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-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-ビニルメ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-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-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共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどがある。

30

【0038】

ポリエステル樹脂としては以下のA群に示したような2価のアルコールと、B群に示したような二塩基酸塩からなるものであり、さらにC群に示したような3価以上のアルコールあるいはカルボン酸を第三成分として加えてもよい。

【0039】

A群：エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど。

40

【0040】

B群：マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハ

50

ク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸、またはこれらの酸無水物または低級アルコールのエステルなど。

【0041】

C群：グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール、トリメリト酸、ピロメリト酸、などの3価以上のカルボン酸など。

【0042】

ポリオール樹脂としては、エポキシ樹脂と2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物、もしくはそのグリシジルエーテルとエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ樹脂と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるものなどがある。

【0043】

その他にも必要に応じて以下の樹脂を混合して使用することもできる。

エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂など。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノールとエピクロロヒドリンとの重縮合物が代表的である。

【0044】

本発明で用いる顔料としては以下のものが用いられる。

黒色顔料としては、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物が挙げられる。

【0045】

黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタニエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキが挙げられる。

【0046】

また、橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGKが挙げられる。

【0047】

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bが挙げられる。

【0048】

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【0049】

青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。

【0050】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ等がある。

これらは、1種または2種以上使用することができる。

【0051】

また、本発明におけるトナーには定着時のオフセット防止のために離型剤を内添することも可能である。

離型剤としては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックスなどの天然ワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックス、低分子量ポリ

10

20

30

40

50



エチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキルリン酸エステルなどがある。これらは、結着樹脂および定着ローラー表面材質により選択される。

これら離型剤の融点は65～90 であることが好ましい。この範囲より低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、この範囲より高い場合には定着ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

#### 【0052】

本発明の現像剤には荷電制御剤を現像剤粒子に配合（内添）、または現像剤粒子と混合（外添）して用いることができ好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスをさらに安定したものとすることが可能である。

トナーを正荷電性に制御するものとして、ニグロシンおよび四級アンモニウム塩、イミダゾール金属錯体や塩類を、単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。また、トナーを負荷電性に制御するものとしてサリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物などが用いられる。

#### 【0053】

本発明現像剤に使用されるキャリアとしては公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉、マグネタイト粉の如き磁性粒子あるいはこれら磁性粒子の表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂、シリコン系樹脂等で処理したもの、あるいは磁性粒子が樹脂中に分散されている磁性粒子分散樹脂粒子等が挙げられる。これら磁性キャリアの重量平均粒径は35～75 μmがよい。

#### 【0054】

本発明に係る二成分現像剤を作製する方法の一例としては、先ず、前述した結着樹脂、着色剤としての顔料または染料、荷電制御剤、滑剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合した後、バッチ式の2本ロール、バンバリーミキサーや連続式の2軸押し出し機、例えば神戸製鋼所製KTK型2軸押し出し機、東芝機械社製TEM型2軸押し出し機、CKK社製2軸押し出し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押し出し機、栗本鉄工所製KEX型2軸押し出し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コ・ニーダ等の熱混練機を用いて構成材料をよく混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級し、本発明のトナーを得る。

ついで、無機微粉体と該トナーをヘンシェルミキサーのごとき混合機により充分混合し、ついで250メッシュ以上の篩を通過させ、粗大粒子、凝集粒子を除去し、最後に前述した磁性キャリアと所定の混合比率で混合することによって現像剤とする方法がある。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下、本発明を製造例および実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て重量部である。

##### 【参考例1】

結着樹脂	ポリエステル樹脂	100部
着色剤	カーボンブラック	10部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	5部
離型剤	低分子量ポリエチレン	5部

#### 【0056】

上記原材料をミキサーで十分に混合した後、2軸押し出し機により混練物温度120 で熔融混練した。混練物を圧延冷却後カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、旋回式風力分級装置を用いて、5 μm以下が15.0個数%、D25/D75=0.63、重量平均粒径の2倍径以上が4.3体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子100部に対して、疎水性シリカ0.3部比表面積188 m<sup>2</sup>/gをヘンシェルミキサーにて混合しトナー(1)を得た。得られたトナーの粒度分布を表1に示す

。本トナーの流動性を評価するため、ゆるみ見掛け密度、凝集率を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

ゆるみ見掛け密度はホソカワミクロン社製パウダーテスター P T - N 型により 2 5 0 メッシュの篩上から落下したトナーをカップに捕集して、その重量から求めた。

凝集率はホソカワミクロン社製パウダーテスター P T - N 型により、篩は目開きが 1 5 0  $\mu\text{m}$ 、7 5  $\mu\text{m}$ 、4 5  $\mu\text{m}$  を用い、振動時間 6 0 s e c の条件でサンプルを篩分けし次式により求めた。

【 0 0 5 8 】

【 数 1 】

凝集率(%) =  $((150 \mu\text{m} \text{ 篩上残量}) + 3 \times (75 \mu\text{m} \text{ 篩上残量}) / 5 + (45 \mu\text{m} \text{ 篩上残量}) / 5) \times 50$

【 0 0 5 9 】

本トナーを平均粒径 5 0  $\mu\text{m}$  のフェライト粒子にシリコン樹脂を表面にコートしたキャリア 9 7 . 5 部に対し、2 . 5 部の割合で混合し、二成分現像剤を作成した。

【 0 0 6 0 】

得られた現像剤を潜像担持体が O P C ドラム感光体でクリーニング方式がブレードクリーニングであるリコー製 imagio D A 5 0 5 にセットし定着性の評価を行なった。定着性は複写機の指定定着温度の中心温度と、中心温度 - 3 0 の定着温度でベタ画像を定着させ、上島社製描画試験機により荷重 5 0 g の条件でベタ画像上を引っ掻き、その引っ掻き傷を 1 ~ 5 のランクで評価した。数値が大きいほど定着性は良好であり、3 未満ではケシゴム等により剥離しやすくなるため、実質的に使用できないレベルである。

【 0 0 6 1 】

さらに、1 2 0 万枚のランニングを実施し、クリーニング不良、フィルミングの発生状況の評価、および画像解像度の評価を行なった。画像解像度は画像評価用標準 S - 3 テストチャートの細線の分解能を拡大鏡にて観察し、1 ~ 5 のランク評価を行なった。数値が大きいほど細線の分解能が高く高解像度となる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

[ 参考例 2 ]

参考例 1 で母体着色粒子 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ比表面積 1 3 6  $\text{m}^2 / \text{g}$  0 . 3 部を混合しトナー ( 2 ) を得た。他は、参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 6 3 】

[ 参考例 3 ]

参考例 1 で母体着色粒子 1 0 0 部に対して、酸化チタン比表面積 1 4 4  $\text{m}^2 / \text{g}$  0 . 3 部を混合しトナー ( 3 ) を得た。他は、参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 6 4 】

[ 参考例 4 ]

参考例 1 で母体着色粒子 1 0 0 部に対して、アルミナ比表面積 1 5 2  $\text{m}^2 / \text{g}$  0 . 3 部を混合しトナー ( 4 ) を得た。他は、参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 6 5 】

[ 実施例 1 ]

参考例 1 で分級条件を変更し、5  $\mu\text{m}$  以下が 7 . 2 個数%、 $D 2 5 / D 7 5 = 0 . 8 2$ 、重量平均粒径の 2 倍径以上が 0 . 3 体積% の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ比表面積 1 8 8  $\text{m}^2 / \text{g}$  0 . 5 部をヘンシェルミキサーにて混合しトナー ( 5 ) を得た。その後参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 6 6 】

[ 比較例 1 ]

10

20

30

40

50

参考例 1 で分級条件を変更し、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 70 個数%、 $D_{25} / D_{75} = 0.67$ 、重量平均粒径の 2 倍径以上が 0.3 体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子 100 部に対して、疎水性シリカ比表面積  $188 \text{ m}^2 / \text{g}$  1.0 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナー (6) を得た。その後参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【0067】

[比較例 2]

参考例 1 で分級条件を変更し、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 14.6 個数%、 $D_{25} / D_{75} = 0.72$ 、重量平均粒径の 2 倍径以上が 8.1 体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子 100 部に対して、疎水性シリカ比表面積  $188 \text{ m}^2 / \text{g}$  0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナー (7) を得た。その後参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【0068】

[比較例 3]

参考例 1 で分級条件を変更し、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 15.0 個数%、 $D_{25} / D_{75} = 0.59$ 、重量平均粒径の 2 倍径以上が 0.7 体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子 100 部に対して、疎水性シリカ比表面積  $188 \text{ m}^2 / \text{g}$  0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナー (8) を得た。その後参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【0069】

[比較例 4]

参考例 1 で分級条件を変更し、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 0.3 個数%、 $D_{25} / D_{75} = 0.87$ 、重量平均粒径の 2 倍径以上が 0 体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子 100 部に対して、疎水性シリカ比表面積  $188 \text{ m}^2 / \text{g}$  0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナー (9) を得た。その後参考例 1 と同様の方法で二成分現像剤を作成し、参考例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1、2 に示す。

【0070】

【表 1 - 1】

	重量平均径	$5 \mu\text{m}$ 以下の 個数%	$D_{25} / D_{75}$	重量平均径の 2 倍以上の 体積%	無機微粒子
参考例 1	9.93	15	0.63	4.3	シリカ
参考例 2	9.93	15	0.63	4.3	シリカ
参考例 3	9.93	15	0.63	4.3	チタニア
参考例 4	9.93	15	0.63	4.3	アルミナ
実施例 1	8.38	7.2	0.82	0.3	シリカ
比較例 1	5.38	70	0.67	0.3	シリカ
比較例 2	10.01	14.6	0.72	8.1	シリカ
比較例 3	10.34	15	0.59	0.7	シリカ
比較例 4	8.98	0.3	0.87	0	シリカ

【0071】

【表 1 - 2】

	無機微粒子 添加量	無機微粒子の 比表面積	キャリアの 重量平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	生産性歩留り (%)
参考例 1	0.3	188	50	83
参考例 2	0.3	136	50	83
参考例 3	0.3	144	50	83
参考例 4	0.3	152	50	83
実施例 1	0.5	188	50	77
比較例 1	1	188	50	91
比較例 2	0.3	188	50	83
比較例 3	0.3	188	50	80
比較例 4	0.3	188	50	21

10

【0072】

【表2-1】

	トナー		初期100枚			
	流動性		定着性 (ランク)		クリーニング 不良発生の 有無	フィルミング 発生の有無
	ゆるみ 見掛け密度 (g/cc)	凝集率 (%)	複写機の 指定定着 温度	指定定着 温度 -30℃		
参考例 1	0.393	3.08	5	4.5	なし	なし
参考例 2	0.393	3.08	5	4.5	なし	なし
参考例 3	0.393	3.08	5	4.5	なし	なし
参考例 4	0.393	3.08	5	4.5	なし	なし
実施例 1	0.381	3.17	5	4.5	なし	なし
比較例 1	0.272	30.13	4	3	なし	なし
比較例 2	0.394	3.07	5	4.5	なし	なし
比較例 3	0.392	3.08	5	4.5	なし	なし
比較例 4	0.38	2.95	5	4.5	なし	なし

20

30

【0073】

【表2-2】

	120万枚後			
	クリーニング 不良発生の 有無	フィルミング 発生の有無	感光体の削れ量 ( $\mu\text{m}$ )	画像評価 (ランク評価)
参考例 1	なし	なし	9.2	4.5
参考例 2	なし	なし	10.5	5
参考例 3	なし	なし	9.5	5
参考例 4	なし	なし	11.3	5
実施例 1	なし	なし	11.3	5
比較例 1	あり	あり	15.2	4
比較例 2	あり	なし	12.8	4
比較例 3	なし	なし	10.2	3.5
比較例 4	あり	あり	10.7	4.5

10

## 【0074】

## 【発明の効果】

20

以上詳細且つ具体的な説明から明らかなように、本発明によれば、少量の添加剤でも流動性がよく、実質的に感光体汚染、フィルミングが少なく、定着性のよい、高画像濃度・高解像・高精細複写画像を得ることが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が17個数%の場合の代表的個数粒度分布を示す図である。

【図2】従来の、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が17個数%の場合の代表的体積粒度分布を示す図である。

【図3】従来の、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が60個数%の場合の代表的個数粒度分布を示す図である。

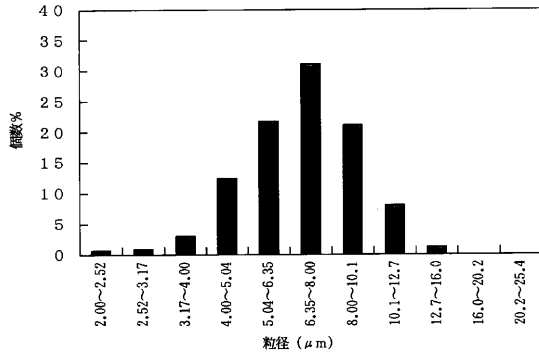
30

【図4】従来の、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が60個数%の場合の代表的体積粒度分布を示す図である。

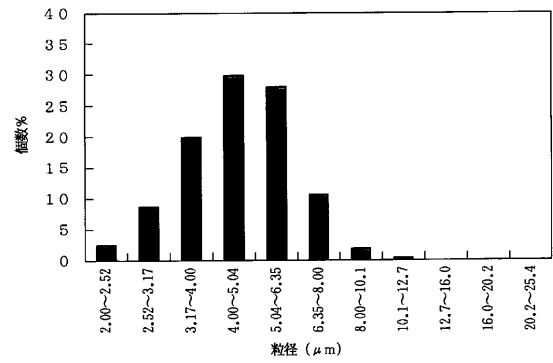
【図5】本発明の代表的個数粒度分布を示す図である。

【図6】本発明の代表的体積粒度分布を示す図である。

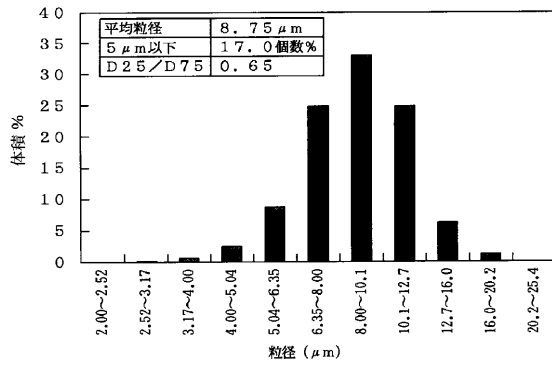
【 図 1 】



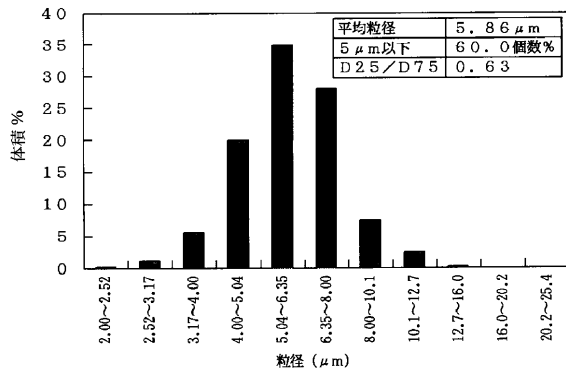
【 図 3 】



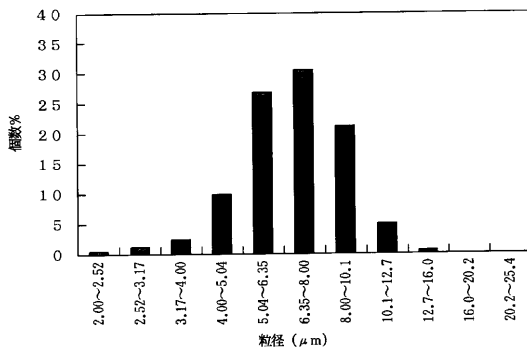
【 図 2 】



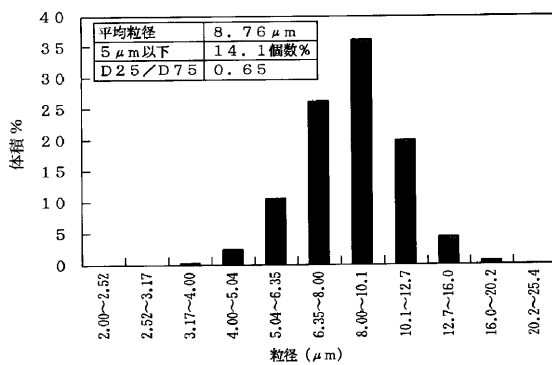
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 岩本 康敬  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 加藤 光輝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 杉山 祥弘  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 上原 賢一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 近藤 富美雄  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

合議体

- 審判長 木村 史郎  
審判官 伊藤 裕美  
審判官 伏見 隆夫

- (56)参考文献 特開平6-3853(JP,A)  
特開平9-319134(JP,A)  
特開平8-22139(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G9/00-9/113