

(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2005-234300

(P2005-234300A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03G 9/087

G03G 9/08

F I

G03G 9/08 331

G03G 9/08 365

G03G 9/08 374

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-44534 (P2004-44534)

(22) 出願日 平成16年2月20日 (2004.2.20)

(71) 出願人 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

巴川製紙所化成成品事業部内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 CA08 CA13

CB13 EA03 EA05 EA10 FA07

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

## (57) 【要約】

【課題】 電子写真法を用いた複写機やプリンターの高速化や低温定着化に対応した機種において、十分な画像濃度を得ることができ、トナー担持体へのフィルミングやトナー層厚規制部材への融着の発生がなく、カブリ、画像ムラ、白筋などの画像不良を起さない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤と低融点ワックスとからなり、該結着樹脂は酸価を有し、該低融点ワックスのうち少なくとも1種は酸価を有し、かつDSC曲線において昇温時の最大吸熱ピークを70～130 の範囲に有する低融点ワックスWであり、下記式(1)を満たすことを特徴とした静電荷像現像用トナーである。

$$(40 / A_{vr}) - 1 < A_{vw} \cdot X < 40 - A_{vr} \quad (1)$$

ただし、 $0.1 \leq X \leq 1.0$

「式中、 $A_{vr}$ は結着樹脂の酸価(mgKOH/g)、 $A_{vw}$ は低融点ワックスWの酸価(mgKOH/g)、 $X$ は低融点ワックスWの含有量(ワックス重量部/結着樹脂100重量部)」

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも結着樹脂と着色剤と低融点ワックスとからなり、該結着樹脂は酸価を有し、該低融点ワックスのうち少なくとも 1 種は酸価を有し、かつ D S C 曲線において昇温時の最大吸熱ピークを 70 ~ 130 の範囲に有する低融点ワックス W であり、下記式 ( 1 ) を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$(40 / A_{vr}) - 1 < A_{vw} \cdot X < 40 - A_{vr} \quad (1)$$

ただし、 $0.1 \leq X \leq 1.0$

「式中、 $A_{vr}$ は結着樹脂の酸価 (mg KOH / g)、 $A_{vw}$ は低融点ワックス W の酸価 (mg KOH / g)、 $X$ は低融点ワックス W の含有量 (ワックス重量部 / 結着樹脂 100 重量部)

10

## 【請求項 2】

結着樹脂がポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 3】

上記結着樹脂の酸価が 1.5 ~ 3.5 mg KOH / gであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 4】

低融点ワックス W が酸変性ポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20

## 【請求項 5】

少なくとも 1 種類の無機微粒子を表面に有し、トナー表面に存在する該無機微粒子凝集体の平均粒子径が 50 ~ 500 nmであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 6】

トナー担持体、トナー層厚規制部材、ロール状のトナー搬送部材を有し、トナー担持体と静電潜像担持体を接触させてトナーを静電潜像担持体に供給して現像する非磁性一成分接触現像方式の装置に使用することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法に用いる静電荷像現像用トナーに関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真法を用いた複写機やプリンターは益々高速化が進んでおり、トナーが転写された記録媒体が熱ロール定着機に接触する時間が短くなり、トナーが記録媒体への定着に必要な熱エネルギーを十分に得られず、トナーの記録媒体への接着強度 (定着強度) が弱くなる傾向にある。また、省エネルギーの目的で低温定着が指向されてきたがこの場合も上記の問題が発生する。そのため、低分子量体である低融点ワックスなどを添加することが行われてきたが、低融点ワックスの分散状態に起因する種々の問題を生じた。すなわち、低融点ワックスがトナー内部で分散され過ぎると適当なドメインを形成できないため定着強度向上の効果が薄れる。逆に低融点ワックスの分散が悪いとトナーの保存安定性が悪化

50

する。

また、一方、コンパクト化が進んでいるLBP（レーザービームプリンター）やMFP（多機能プリンター）などには一成分系トナーが好ましく使用され、近年、なかでも非磁性一成分現像方式が広く使用されてきている。この非磁性一成分現像方式では、トナー担持体に適当に薄く均一にトナー層を設けるためにトナー担持体にトナー層厚規制部材が当接されていることがほとんどである。この場合に定着強度を向上させるために低融点ワックスを添加したトナーにおいて、トナーに含有されている低融点ワックスの分散が悪く、トナー粒子表面に分散径の大きなワックスが露出した場合には、トナー担持体へのフィルミングやトナー層厚規制部材などへの融着が発生し、画像に白筋や画像ムラをもたらす所望の画像を得られなかったり、個々のトナー粒子の帯電特性に影響を及ぼして非画像部にトナーが付着するいわゆるカブリなどを発生する。特にフィルミングや融着はコンパクト化され、現像機内の気流が滞り、熱が溜まりやすい装置では発生しやすい。

10

また、二成分現像剤の場合は、トナーはキャリアと摩擦されるため低融点ワックスが分離しやすく、分離したワックスがキャリアに付着し、スベントを発生しやすいという問題もあった。

#### 【0003】

上記問題を解決するために、ワックスの分散状態を適正化することが試みられてきたが、普遍的に適用できる方策は見出されていないのが現状である。

#### 【0004】

【特許文献1】特開2002-91069号公報

20

【特許文献2】特開2003-76065号公報

【特許文献3】特開2000-147825号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明の課題は、電子写真法を用いた複写機やプリンターの高速化や低温定着化に対応した機種において、十分な画像濃度を得ることができ、トナー担持体へのフィルミングやトナー層厚規制部材への融着の発生がなく、カブリ、画像ムラ、白筋などの画像不良を起さない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

#### 【0006】

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と低融点ワックスとからなり、該結着樹脂は酸価を有し、該低融点ワックスのうち少なくとも1種は酸価を有し、かつDSC曲線において昇温時の最大吸熱ピークを70～130の範囲に有する低融点ワックスWであり、下記式(1)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

$$(40 / A_{vr}) - 1 < A_{vw} \cdot X < 40 - A_{vr} \quad (1)$$

ただし、 $0.1 \leq X \leq 1.0$

「式中、 $A_{vr}$ は結着樹脂の酸価(mg KOH/g)、 $A_{vw}$ は低融点ワックスWの酸価(mg KOH/g)、 $X$ は低融点ワックスWの含有量(ワックス重量部/結着樹脂100重量部)

40

」

【発明の効果】

#### 【0007】

本発明は、電子写真法に用いた複写機やプリンターの高速化や低温定着化に対応した機種において、十分な画像濃度を得ることができ、トナー担持体へのフィルミングやトナー層厚規制部材への融着の発生がなく、カブリ、画像ムラ、白筋などの画像不良を起さない静電荷像現像用トナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0008】

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と低融点ワックスとか

50

らなり、該結着樹脂は酸価を有し、該低融点ワックスのうち少なくとも1種は酸価を有し、かつDSC曲線において昇温時の最大吸熱ピークを70～130の範囲に有する低融点ワックスWであり、下記式(1)を満たすことを特徴とするものである。

$$(40 / A_{vr}) - 1 < A_{vw} \cdot X < 40 - A_{vr} \quad (1)$$

ただし、 $0.1 \leq X \leq 1.0$

「式中、 $A_{vr}$ は結着樹脂の酸価(mg KOH/g)、 $A_{vw}$ は低融点ワックスWの酸価(mg KOH/g)、 $X$ は低融点ワックスWの含有量(ワックス重量部/結着樹脂100重量部)」

#### 【0009】

本発明においては、結着樹脂と低融点ワックスそれぞれに酸価を有する場合について、結着樹脂の酸価と低融点ワックスの酸価及び添加量の関係を検討し、その最適なる関係を見出したものである。結着樹脂と低融点ワックスとが酸価を有すると、これらの材料を混ぜ合わせる際、双方のアニオン基が反発することにより、ある特定の条件で結着樹脂と低融点ワックスが相分離し、該低融点ワックスは適当なドメインを形成するものと考えられる。本発明者は、鋭意検討の結果、両者の関係が上記式(1)を満足すると、ドメインの形成が適切となり十分な定着強度を持ち、融着やフィルミングの発生もなく耐久性に優れた、カブリ、白筋、画像ムラの発生が少ないトナーを得ることができることを見出した。

#### 【0010】

酸価の高い樹脂を使用する場合、酸価の高すぎる低融点ワックスWを多く使用すると、相分離しすぎて耐久性の面で劣り、酸価が低い低融点ワックスWが少なければ、適当な相分離をせず、十分な定着強度を得ることができない。酸価の低い樹脂を使用する場合、酸価が低い低融点ワックスWは多目に入れないと定着強度向上の効果が得られず、多く入れすぎると耐久性が悪化するため、定着強度向上の効果を十分にさせるように高酸価の低融点ワックスWを少な目に配合する必要がある。

#### 【0011】

結着樹脂としては、通常トナーに使用され、式(1)から自ずと特定される1.0mg KOH/gを越え40mg KOH/g未満の酸価を有しているものであれば特に限定されず、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体系樹脂、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、ポリエステル系樹脂、水添ロジン、ポリオレフィン系樹脂、シクロオレフィン共重合体系樹脂、環化ゴム、ポリ乳酸樹脂、テルペンフェノール樹脂等が単独、または複数種混合して使用できる。

#### 【0012】

これらのなかで、ポリエステル樹脂が構成モノマーの点から酸価の制御が容易で、比較的靱性が強く、生活環境に悪影響のある残存モノマーの発生が少ないので好ましい。

ポリエステル樹脂は、アルコールと、カルボン酸との縮重合により得られる。アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジ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、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等のジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、及びビスフェノール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化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。これらのアルコールは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

#### 【0013】

カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、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、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。これらのカルボン酸は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂は、二官能性単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体であってもよい。多官能性単量体である三価以上の多価アルコール単量体としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサテトロール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン、その他の三価以上の多価アルコール単量体を挙げることができる。

#### 【0014】

三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物その他の三価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。三官能以上の多官能性単量体の使用量は、アルコール又はカルボン酸の成分100モルに対して、10~90モル、好ましくは20~80モル、さらに好ましくは30~80モルの割合から適宜選択できる。

#### 【0015】

本発明において、結着樹脂の酸価  $A_{v r}$  は式1から必然的に  $1 < A_{v r} (mg KOH / g) < 40$  であるが、 $35 mg KOH / g$  以下であることが好ましく、 $20 mg KOH / g$  以下がより好ましい。結着樹脂の酸価が  $35 mg KOH / g$  を越える場合は、高湿度環境下において水分の影響を受けやすく帯電不良を起しやすい。下限は  $1.5 mg KOH / g$  以上であることが好ましく、 $3 mg KOH / g$  以上がより好ましい。 $1.5 mg KOH / g$  未満では、低融点ワックスの良好な分散状態を得るための選択範囲が極めて狭くなってしまい実用に合わない。

#### 【0016】

結着樹脂及び低融点ワックスの酸価の測定方法はJIS K0070に準じ、下記の通りである。

- 1) 試料約10gを300ml共栓付三角フラスコに正確にはかりとる。
- 2) 混合溶剤(トルエン:メタノール=9:1 VOL比)150mlを加え、スターラーで攪拌して試料を完全に溶解させる。
- 3) 1%フェノールフタレイン溶液を指示薬として加え、攪拌しながら1/10Nエタノール性水酸化カリウム溶液で、30秒間紅色を保つ点を終点として滴定する。
- 4) 同様操作でブランクテストを行う。
- 5) 次式により酸価を求める。

$$\text{酸価} (mg KOH / g) = \{ (A - B) \times f \times 5.61 \} / S$$

A: 試料に要した1/10Nエタノール性KOH溶液の滴定量(ml)

B: ブランクテストに要した1/10Nエタノール性KOH溶液の滴定量(ml)

S: 試料採取量(g)

f: 1/10Nエタノール性KOH溶液の力価

5.61: 水酸化カリウムの分子量÷10

#### 【0017】

本発明で使用する低融点ワックスは少なくとも1種は、酸価を有する低融点ワックスWであり、DSC曲線における昇温時の最大吸熱ピークを70~130の範囲に有することが必要であり、80~115の範囲に最大吸熱ピークを有することがより好ましい。最大吸熱ピークが70未満であると保存性が劣りかつ相分離し易い。最大吸熱ピークが130を越えると十分な定着強度が得られない傾向となる。

上記のような最大吸熱ピークを有する低融点ワックスとしては、ポリエチレンワックス

等のポリオレフィン系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等の合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油、モンタンワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、脂肪酸アミド等が挙げられる。本発明において、低融点ワックスWは酸価を有することが必要であり、酸価を有していない場合は、原料の低融点ワックスを薬品や酸素で酸化処理することによって酸化ワックス（酸変性ワックス）とし酸価を有するようにすることができる。

#### 【0018】

低融点ワックスの酸価  $A_{vw}$  は  $1.0 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  が好ましく、 $3 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$  がより好ましい。低融点ワックスの酸価が  $50 \text{ mg KOH/g}$  を越えて大きい場合は、高湿度環境下において水分の影響を受けやすく帯電不良を起しやすい。 $1.0 \text{ mg KOH/g}$  未満では、離型剤の良好な分散状態が得にくくなる。 10

本発明に使用できる代表的な酸化ワックスの例としては、石油ワックスを酸化させた日本精蝋社製のNPSシリーズやOXシリーズ、ポリエチレンワックスを酸化させた三井化学社製の三井ハイワックス4052E、4051E、4202E等、三洋化成工業社製のサンワックスE-300、E-250P等が挙げられる。

#### 【0019】

酸価を有する低融点ワックスWの含有量Xは結着樹脂100重量部に対して $0.1 \sim 10$ 重量部であることが必要であり、 $0.3 \sim 5$ 重量部であることが好ましい。 $0.1$ 重量部未満では定着強度向上の効果が十分に得られず、 $10$ 重量部を越えて大きいと相分離し過ぎて保存性や耐久性が劣る傾向になる。 20

$A_{vw} \cdot X$  は  $5 \sim 35$  が好ましく、 $10 \sim 30$  がより好ましい。 $A_{vw} \cdot X$  がこの範囲であると、結着樹脂中の低融点ワックスWの分散が極めて良好である。

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては低融点ワックスW以外の低融点ワックスや定着時のオフセット防止などのために必要に応じて最大吸熱ピーク温度が $130$  を越える離型剤を含有することができる。そのような離型剤の例として例えばポリプロピレンワックスが挙げられる。低融点ワックスW、その他の低融点ワックス及び離型剤の合計の含有量は $15$ 重量%以下であることが好ましい。 $15$ 重量%を越えて多いと保存性や耐久性に問題を生じる。

#### 【0020】

ワックスの、示差走査熱量計(DSC)曲線での最大吸熱ピーク温度の測定方法はASTM: D3418-82に準じ下記の通りである。 30

試料を約 $5 \text{ mg}$  計量してアルミ製セルに入れて、示差走査熱量計(DSC)(セイコーインスツルメンツ社製、商品名: SSC-5200)に載置し、1分間に $50 \text{ ml}$  の $N_2$  ガスを吹き込む。そして、 $20 \sim 200$  の間を1分間あたり $10$  の割合で昇温させ、 $200$  で10分間保持し、次に $200$  から $20$  に1分間あたり $10$  の割合で降温させ、次に上記条件で2回目の昇温をし、その時の最大吸熱ピーク温度を本発明の最大吸熱ピーク温度とする。

#### 【0021】

本発明の静電荷像現像用トナーは必要に応じて着色剤を添加する。このような着色剤としては通常トナーに使用されているものであれば特に限定されず、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、酸化鉄、フェライトなどがある。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 $1 \sim 20$ 重量部程度、好ましくは $1 \sim 10$ 重量部の割合で含有される。 40

#### 【0022】

本発明の静電荷像現像用トナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有することが好ましい。帯電制御剤は、トナー粒子に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 50

トナー用とがあるが、これらを併用する場合もある。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、アジン、トリフェニルメタン系化合物及びカチオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体、サリチル酸系金属錯体、ホウ素系錯体、及びアニオン性官能基を有する低分子量ポリマー等がもちいられる。

好ましい含有量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～5重量部である。

#### 【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子全体に対して磁性粉を55重量%以下の範囲で含有する場合もある。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 $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体が本発明に使用できる。この場合の $\text{MeO}$ は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{V}$ 等の酸化物を意味し、そのいずれかの1種または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 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体を使用される。磁性粉は、粒径0.05～3 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

10

#### 【0024】

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記材料及び必要に応じて使用するその他の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、粉碎、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料を用いて、懸濁重合法など他の造粒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子径（コールターマルチサイザーIIで測定した体積50%径）は、一般に5～15 $\mu\text{m}$ の範囲に設定される。5 $\mu\text{m}$ 未満では、帯電不良、トナー飛散が起こりやすくなる。15 $\mu\text{m}$ 以上では画像の荒れが目立つようになり、画質が低下する。さらには、解像力が優れ、濃淡差も忠実に再現した鮮明な画像を得るには10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

20

#### 【0025】

本発明の静電荷像現像用トナーは、流動化剤として少なくとも1種類の無機微粒子を表面に付着していることが好ましい。該無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物が挙げられる。無機微粒子は疎水化処理されていることが好ましい。トナー表面に付着している無機微粒子は凝集体の平均粒子径が50～500nmであることが好ましい。

凝集体の平均粒子径が50nm未満であるとトナー粒子に埋没し易く耐刷性が劣る可能性があり、500nmを越えると十分な流動性を付与できなかつたり、母体粒子表面を厚く覆ってしまうため十分な定着特性を引き出せなかつたりする可能性がある。また、トナー表面との付着力が弱くなり、遊離しやすいため、複写機やプリンターの部材を傷つけたり、感光体に付着して画像に欠陥を生じる可能性がある。また、トナー粒子表面に凝集体が平均粒子径で50～500nmの状態が無機微粒子が付着していると、トナー表面とトナーが接する部材との間にスペーサーとしての役割を果たすため、耐久性向上助剤としての効果も示す。

30

#### 【0026】

無機微粒子の凝集体の平均粒子径の測定方法は下記の通りである。

無機微粒子を付着させたトナー粒子を電子顕微鏡で15,000倍で撮影し、トナー表面に付着している無機微粒子の凝集体の直径を10～50個の範囲で適当な個数にて測定し平均した。

40

無機微粒子の付着量は、トナー粒子100重量部に対して0.2～2.0重量部付着していることが好ましい。無機微粒子の付着量が0.2重量部未満では、トナーの流動性向上効果が少なくトナーの供給不良や保存性の悪化をもたらす。2.0重量部を越えて多いと無機微粒子の脱離が発生しやすく、感光体のフィルミング、無機微粒子によるキャリアスเปント等の問題を引き起こすため好ましくない。

#### 【0027】

本発明の静電荷像現像用トナーには、上記無機微粒子の他に、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、タルク、クレー、炭酸カルシウ

50

ム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、炭化珪素、及びジルコニア等の無機微粒子、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、各種の樹脂微粒子、またはシリコンオイル等の外添剤が付着されていてもよい。

トナー粒子に無機微粒子等の外添剤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】

本発明の静電荷像現像用トナーは、非磁性トナーとキャリアを用いた二成分現像剤、磁性トナーとキャリアを用いた二成分現像剤、磁性一成分現像剤、非磁性一成分現像剤への適用が可能であるが、非磁性一成分現像剤への適用が好適である。非磁性一成分現像方式では、トナー担持体に薄く均一にトナー層を設けるために、トナー担持体にトナー層厚規制部材が当接されていることがほとんどであり、トナー担持体へのフィルミングやトナー層厚規制部材への融着が発生しやすいからである。さらに、トナー担持体と潜像担持体を接触させてトナーを潜像担持体に供給して現像する非磁性一成分接触現像方法に使用するとより大きな効果が得られる。この現像方法では、接触によるストレスにより潜像担持体にもフィルミングや融着を起すからである。

10

#### 【0029】

非磁性一成分接触現像方法を図1により説明する。

図1は、非磁性一成分接触現像方法に使用する現像装置の1例の概略構成図である。図中、1は円筒状の静電潜像担持体である感光体ドラム、2はホッパー、3は非磁性一成分現像剤、4はドクターブレードなどのトナー層厚規制部材、5はその表面にトナー担持層を設けたトナー担持体である現像ロール、6はトナー搬送部材である供給ロール、7は攪拌機である。この現像装置において、感光体ドラム1の表面には、電子写真法によって静電潜像が形成される。ホッパー2内には非磁性一成分現像剤3が収容されており、該現像剤は、トナー層厚規制部材4によって現像ロール5の表面に形成してあるトナー担持層に一定の層厚になるように担持され、感光体ドラムの表面に搬送される。その際非磁性一成分現像剤はトナー層厚規制部材によって摩擦帯電される。この場合、トナー層厚規制部材は、直流または交流電源に接続され、トナー担持層とトナー層厚規制部材の間に電界が発生するようにしてもよい。現像ロール5のトナー担持層に担持された非磁性一成分現像剤は、現像ロール5の回転により搬送されて、静電潜像を有する感光体ドラム1と接触し、静電潜像の顕像化が行われる。

20

30

#### 【0030】

トナー担持層は、弾性を有する現像ロールの表面に形成されているが、該ロールは、バイアス電圧が印加できるように導電性の材料よりなるか、または導電性層を有するのが好ましい。トナー担持層としては、適度の弾性を備えた、肉薄樹脂層よりなり、例えば、含フッ素樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの膜形成性を有する樹脂が使用される。トナー担持層の厚さは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲に形成される。また、現像ロールを構成する弾性材料としては、シリコンゴム等の各種ゴム、スポンジゴム、ウレタンフォーム等が使用され、これらには導電性粉末が含有されていてもよい。また、トナー担持層は導電性塗料が塗布されたものであってもよい。

40

#### 【0031】

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。なお、実施例において「部」とは「重量部」を示すものとする。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0032】

##### < 結着樹脂 >

下記表1の酸価の結着樹脂A～Eを用意した。

いずれも、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸)、ビスフェノールA・EO付加物、ビスフェノールA・PO付加物、エチレングルコールから合成されたポリエステル樹脂であり、分子量を $M_w: 4 \pm 1 \times 10^4$ 、 $M_n: 0.4 \pm 0.1 \times 10^4$ に調製したものである。

50

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

|        | 結着樹脂の酸価<br>A <sub>vr</sub> (m g KOH/g) |
|--------|----------------------------------------|
| 結着樹脂 A | 7. 5                                   |
| 結着樹脂 B | 1. 6                                   |
| 結着樹脂 C | 27. 6                                  |
| 結着樹脂 D | 0. 7                                   |
| 結着樹脂 E | 45. 2                                  |

10

20

【 0 0 3 4 】

下記表 2 の酸価及び最大吸熱ピークを有する低融点ワックス W 1 ~ 5 を用意した。  
いずれも低分子量ポリエチレンを酸化処理したものである。

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

|             | 低融点ワックス<br>Wの酸価<br>A <sub>w</sub> (mgKOH/g) | DSC 昇温時の最大吸<br>熱ピーク (°C) |
|-------------|---------------------------------------------|--------------------------|
| 低融点ワックス W 1 | 18. 2                                       | 88. 5                    |
| 低融点ワックス W 2 | 43. 2                                       | 77. 8                    |
| 低融点ワックス W 3 | 1. 8                                        | 118. 7                   |
| 低融点ワックス W 4 | 27. 3                                       | 55. 2                    |
| 低融点ワックス W 5 | 11. 7                                       | 134. 5                   |

30

【 0 0 3 6 】

40

&lt; トナーの作製 &gt;

( 実施例 1 )

- ・ 結着樹脂 A 100 重量部
- ・ 低融点ワックス W 1 2. 0 重量部
- ・ 離型剤 ( 低分子量ポリプロピレンワックス ) 1. 0 重量部
- ( 三洋化成工業社製 商品名 : ビスコール 550 P、最大吸熱ピーク温度 152 )
- ・ カーボンブラック 8. 0 重量部
- ( 三菱化学社製 商品名 : E L F T E X 430 )
- ・ 帯電制御剤 ( アゾ系クロム錯体 ) 2. 0 重量部
- ( 保土谷化学工業社製 商品名 : T - 95 )

50

## 【 0 0 3 7 】

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た後、二軸混練機を用いて 1 4 0 の温度で熱溶融混練し、ハンマーミルで粗粉碎後、気流式粉碎機（日本ニュー・マチック工業社製ジェットミル）で粉碎し、その後乾式気流式分級機で分級して体積平均粒子径が 9  $\mu\text{m}$  の本発明のトナー粒子を得た。

次に、上記トナー粒子 1 0 0 重量部、負極性の疎水性シリカ A（ヘキサメチルジシラザンで処理、平均一次粒子径 1 2 nm、BET 比表面積 2 0 0  $\text{m}^2/\text{g}$ ）1 . 0 重量部とをヘンシェルミキサーで 5 分間攪拌混合して本発明の実施例 1 のトナーを得た。このトナーの表面に付着したシリカ A の凝集体の平均粒子径は 1 0 0 nm であった。

## 【 0 0 3 8 】

10

（実施例 2 ～ 7、比較例 1 ～ 1 2）

結着樹脂の種類及び低融点ワックスの種類及び配合量を下記表 3 のようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 7、比較例 1 ～ 1 2 のトナーを作製した。

実施例 2 ～ 7、比較例 1 ～ 1 2 のトナーのシリカ A の凝集体の平均粒子径は、いずれも 9 1 ～ 1 1 2 nm の範囲のものであった。

なお、式（1）の  $A_{vr}$ （ $\text{mg KOH}/\text{g}$ ）、 $A_{vw} \cdot X$  と、実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 7 の関係をグラフにて示せば図 2 のとおりである。

## 【 0 0 3 9 】

## 【表 3】

20

|        | 結着樹脂 | 低融点ワックス W | X (重量部) | $A_{vw} \cdot X$ | $A_{vr}$ | $(40/A_{vr}) - 1$ | $40 - A_{vr}$ |
|--------|------|-----------|---------|------------------|----------|-------------------|---------------|
| 実施例 1  | A    | W 1       | 1.0     | 18.2             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 実施例 2  | A    | W 1       | 0.5     | 9.1              | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 実施例 3  | A    | W 1       | 1.5     | 27.3             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 実施例 4  | B    | W 1       | 2.0     | 36.4             | 1.6      | 24.0              | 38.4          |
| 実施例 5  | C    | W 1       | 0.5     | 9.1              | 27.6     | 0.4               | 12.4          |
| 実施例 6  | B    | W 2       | 0.75    | 30.9             | 1.6      | 24.0              | 38.4          |
| 実施例 7  | C    | W 3       | 2.0     | 3.6              | 27.6     | 0.4               | 12.4          |
| 比較例 1  | A    | W 1       | 2.0     | 36.4             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 比較例 2  | A    | W 1       | 0.1     | 1.8              | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 比較例 3  | B    | W 1       | 1.0     | 18.2             | 1.6      | 24.0              | 38.4          |
| 比較例 4  | B    | W 2       | 1.0     | 41.2             | 1.6      | 24.0              | 38.4          |
| 比較例 5  | C    | W 1       | 1.0     | 18.2             | 27.6     | 0.4               | 12.4          |
| 比較例 6  | D    | W 1       | 1.0     | 18.2             | 0.7      | —                 | —             |
| 比較例 7  | E    | W 1       | 1.0     | 18.2             | 45.2     | —                 | —             |
| 比較例 8  | A    | W 4       | 1.0     | 27.3             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 比較例 9  | A    | W 5       | 1.0     | 11.7             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 比較例 10 | A    | W 3       | 12.0    | 21.6             | 7.5      | 4.3               | 32.5          |
| 比較例 11 | C    | W 2       | 0.05    | 2.1              | 27.6     | 0.4               | 12.4          |
| 比較例 12 | A    | なし        | 0       | 0                | 7.5      | 4.3               | 32.5          |

30

40

## 【 0 0 4 0 】

次に実施例、比較例のトナーについて下記の評価を実施した。

市販の非磁性一成分接触現像方式の小型レーザープリンター（プリント速度 A 4 縦：2 0 枚/分）にて、黒色印字率 5 % の A 4 原稿をプリントし、プリント初期と 1 0 , 0 0 0 枚プリント後の画像濃度、カブリ、画像ムラ、白筋を評価した。なお、試験環境は気温 2 5 / 相対湿度 6 5 % とした。また、各評価項目の評価方法は以下の通りである。

（1）画像濃度：マクベス反射濃度計 R D — 9 1 4 を用い、黒ベタ画像の画像濃度を測定した。

50

(2) カブリ：プリント前の原紙の白色度及び画像濃度の測定に用いた画像の非画像部の白色度とを各々日本電色工業社製色差計Color meter ZE2000で測定し、その差をカブリの値とした。

(3) 画像ムラ：黒ベタ画像部を目視にて観察し、画像ムラについて下記基準に基づいて評価を行った。

判定基準 ○：画像濃度にムラがない。

：画像濃度に少しムラがある。

×：画像濃度に著しくムラがある。

(4) 白筋：黒ベタ画像を目視にて観察し、縦方向の白筋の有無を確認した。

(5) 定着強度：上記非磁性一成分接触現像方式の小型レーザープリンターでA4の転写紙に直径6mmの円の未定着画像を複数作製した。ついで、表層がポリ4フッ化エチレン樹脂で形成された熱定着ロールと、表層がシリコンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が $1\text{ kgf/cm}^2$ 、ニップ幅が5mm及びロールスピードが $150\text{ mm/sec}$ になるように調整し、該熱定着ロールの表面温度を $180^\circ\text{C}$ に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着を行った。そして、形成された定着画像の画像濃度を反射濃度計（マクベス社製、商品名：RD-914）を使用して測定した後、該定着画像に対して $1\text{ kgf}$ の荷重を掛けた砂消しゴム（LION社製No. 512）による摺擦を3往復施し、ついで同様にして画像濃度を測定した。得られた測定値から下記式によって定着強度を算出し定着性の指標とした。

$$\text{定着強度}(\%) = (\text{摺擦後の画像濃度} / \text{摺擦前の画像濃度}) \times 100$$

評価結果を表4に示した。

【0041】

【表4】

|       | 初期   |      |      | 10,000枚後 |      |      |    | 定着強度<br>(残存率) |
|-------|------|------|------|----------|------|------|----|---------------|
|       | 画像濃度 | カブリ  | 画像ムラ | 画像濃度     | カブリ  | 画像ムラ | 白筋 |               |
| 実施例1  | 1.41 | 0.38 | ○    | 1.38     | 0.58 | ○    | なし | 94.3%         |
| 実施例2  | 1.42 | 0.27 | ○    | 1.38     | 0.37 | ○    | なし | 92.2%         |
| 実施例3  | 1.41 | 0.37 | ○    | 1.36     | 0.72 | ○    | なし | 95.4%         |
| 実施例4  | 1.38 | 0.41 | ○    | 1.31     | 0.69 | △    | なし | 96.7%         |
| 実施例5  | 1.41 | 0.25 | ○    | 1.39     | 0.27 | ○    | なし | 91.1%         |
| 実施例6  | 1.37 | 0.42 | ○    | 1.36     | 0.45 | ○    | なし | 92.8%         |
| 実施例7  | 1.35 | 0.18 | ○    | 1.32     | 0.68 | △    | なし | 90.7%         |
| 比較例1  | 1.39 | 0.42 | ○    | 1.25     | 1.27 | ×    | あり | 96.2%         |
| 比較例2  | 1.40 | 0.31 | ○    | 1.37     | 0.45 | ○    | なし | 84.1%         |
| 比較例3  | 1.35 | 0.21 | ○    | 1.32     | 0.18 | ○    | なし | 87.6%         |
| 比較例4  | 1.33 | 0.38 | △    | 1.15     | 1.19 | ×    | あり | 91.2%         |
| 比較例5  | 1.29 | 0.17 | △    | 1.27     | 0.89 | △    | あり | 93.1%         |
| 比較例6  | 1.34 | 0.47 | ○    | 1.31     | 0.57 | ○    | なし | 85.4%         |
| 比較例7  | 1.28 | 0.21 | ○    | 1.15     | 1.01 | ×    | あり | 90.6%         |
| 比較例8  | 1.37 | 0.37 | ○    | 1.09     | 1.38 | ×    | あり | 95.4%         |
| 比較例9  | 1.40 | 0.28 | ○    | 1.45     | 0.21 | ○    | なし | 81.5%         |
| 比較例10 | 1.26 | 0.51 | △    | 0.91     | 1.65 | ×    | あり | 95.2%         |
| 比較例11 | 1.38 | 0.18 | ○    | 1.42     | 0.25 | ○    | なし | 84.2%         |
| 比較例12 | 1.41 | 0.37 | ○    | 1.37     | 0.42 | ○    | なし | 82.1%         |

【0042】

表4から明らかなように低融点ワックスWがほどよく相分離していると考えられるもの（各実施例）は、定着強度と耐久性を両立しており、10,000枚後もカブリや画像ムラ、白筋も良好である。

一方、低融点ワックスWが相分離しすぎていると考えられるもの（比較例1, 4, 5, 7は

、 $A_w \cdot X$ が上限の範囲外である。比較例10は、低融点ワックスWの含有量が上限の範囲外である。)は耐久性が劣りトナー担持体/トナー層厚規制部材間におけるストレスにより、トナー層厚規制部材へトナー融着が発生し、黒ベタ画像への白筋の発生や帯電不良によるカブリなどが発生した。また、画像濃度も低目である。比較例8は、低融点ワックスWの最大吸熱ピーク温度が下限の範囲外であり、上記と同様の結果である。

また、低融点ワックスWが結着樹脂と相溶しすぎていると考えられるもの(比較例2, 3, 6は $A_w \cdot X$ が下限の範囲外である。比較例11は低融点ワックスWの含有量が下限の範囲外である。比較例12は、低融点ワックスWを含有していない)は、定着強度が劣っている。比較例9は低融点ワックスWの最大吸熱ピーク温度が上限の範囲外であり、やはり定着強度が劣っている。

10

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】非磁性一成分接触現像方法に使用する現像装置の一例の構成略図

【図2】本発明の式(1)と、実施例1~7、比較例1~7の関係を示すグラフ

【符号の説明】

【0044】

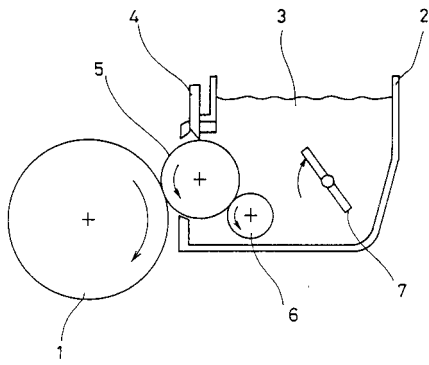
- 1 感光体ドラム
- 2 ホッパー
- 3 非磁性一成分現像剤
- 4 トナー層厚規制部材
- 5 現像ロール
- 6 トナー供給ロール
- 7 攪拌機

20

30

40

【 図 1 】



【 図 2 】

