

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3832683号
(P3832683)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl. F I
GO3G 9/113 (2006.01) GO3G 9/10 351
GO3G 9/087 (2006.01) GO3G 9/08 381

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-104007	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成9年4月8日(1997.4.8)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開平10-282728		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成10年10月23日(1998.10.23)	(74) 代理人	100105681
審査請求日	平成14年3月19日(2002.3.19)		弁理士 武井 秀彦
審査番号	不服2003-21775(P2003-21775/J1)	(72) 発明者	松田 浩明
審査請求日	平成15年11月7日(2003.11.7)		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	山口 公利
			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 明美
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも外添剤であるシリカと極性制御剤を含有するトナー（磁性トナーを除く）と芯材粒子上に樹脂被覆層を有するコートキャリアとから少なくともなる2成分現像剤であって、該トナーと芯材粒子との帯電量（ $\mu\text{c/g}$ ）をQ1、該トナーとコートキャリアとの帯電量（ $\mu\text{c/g}$ ）をQ2としたとき、Q1は該芯材粒子95重量部と該トナー5重量部とを、Q2は該キャリア95重量部と該トナー5重量部とを、それぞれターブラーミキサーで10分間混合した後にブローオフ法で測定される帯電量であり、下記一般式(1)および一般式(2)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用2成分現像剤。

| Q1 - Q2 | 10 一般式(1)

| Q2 | 15 一般式(2)

【請求項2】

下記一般式(3)を満たすことを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用2成分現像剤。

| Q2 | 30 一般式(3)

【請求項3】

該トナーに含クロムアゾ染料を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用2成分現像剤。

【請求項4】

該芯材粒子がLi系フェライト粒子であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現

像用 2 成分現像剤。

【請求項 5】

樹脂被覆層に抵抗調整剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用 2 成分現像剤。

【請求項 6】

該樹脂被覆層に、少なくともシリコン樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用 2 成分現像剤。

【請求項 7】

樹脂被覆層が 2 種類以上の樹脂からなり、少なくともフッ素樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用 2 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、電子写真複写機、プリンタ、ファックス等における静電像を現像するために使用される現像剤に関し、更に詳しくはトナーとキャリアとからなる改良された現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々の分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤は、トナーとキャリアとからなる 2 成分現像剤と、磁性トナーなどのようにトナー単独で用いる 1 成分現像剤とがあるが、2 成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌・搬送・帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分担されているため、制御性がよいなどの特徴があり、現在広く用いられている。特に、樹脂被覆を施したキャリアを用いる現像剤は、帯電制御性が優れ、環境依存性、経時安定性の改善が比較的容易である。

【0003】

また、現像方法としては、古くはカスケード法などが用いられていたが、現在は現像剤搬送単体として磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が主流である。2 成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下、著しい背景部の汚れの発生、画像へのキャリア付着による画像荒れ及びキャリアの消耗、更には画像濃度ムラの発生などの問題がある。

画像へのキャリア付着メカニズムは、キャリアの抵抗が低下することにより、画像部に誘導電荷が注入されてキャリアが付着するか、キャリアの帯電量の上限制御が不十分であるために、現像後のキャリアの帯電量が過剰になり、エッジ部にキャリアが付着するものと考えられている。

【0004】

近年、負帯電型有機感光体が普及し、また、無機感光体の場合でも静電荷像をレーザー等を用いて記録する、反転現像法が多用されるようになり、負電荷トナーはもちろんのこと、正帯電トナーにおいても高品質な現像剤の需要が高い。このため、キャリアの帯電性能は、トナーの帯電極性、帯電強さに応じて自由に制御できることが望ましい。さらに、最近の複写機やプリンターの小型化高速化傾向にともない現像機自体の小型化高速現像化が必要となり、キャリアに対する機械的強度、経時安定性の向上等の改善要求がさらに強くなってきた。

【0005】

これらの要求特性を満たす樹脂被覆型キャリアの検討が近年盛んであり、特に、キャリアの帯電性を制御する方法として、多くのキャリア被覆処理方法が提案されている。例えば、帯電極性の異なる少なくとも 2 種類の樹脂でキャリアを被覆する方法（特開昭 64 - 29865 号公報、特開昭 64 - 29866 号公報）が提案されているが、この方法においてキャリア表面上に（+）極性を有する樹脂と（-）極性を有する樹脂を混在させる場合

10

20

30

40

50

は、キャリア表面上の摩擦帯電付与能が一様でなくなり、トナーの帯電分布が広くなり、画像濃度ムラなどの画質欠陥を招き易い。また、帯電極性の異なる樹脂を順次被覆して複層を形成する場合は、最外層と中間層それぞれのトナー帯電に対する寄与が混合時間によって異なることが予想され、トナー帯電量を適当な範囲に安定させることが困難である。

【0006】

これらの樹脂混合被覆型キャリアは、一般に、トナーに対して帯電付与能力を有する樹脂とその樹脂の帯電能力を抑制する樹脂（以下、帯電抑制型樹脂という）の混合比により、キャリア帯電性を制御するものであるが、従来は、帯電抑制型樹脂そのものの帯電性について規定している発明はなく、帯電制御性、帯電安定性に課題を残していた。

【0007】

他方、現像機の小型化・高速現像化を実現するためには、少量のキャリア量でも帯電立ち上り速度が速く、短時間のトナーとの混合でトナー帯電量分布幅を狭くし、現像に適切な帯電量範囲にあるトナーを多くすることにより、十分な画質濃度を安定して得ることが可能となるキャリア及びトナーの設計が望まれる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題点を解消し、経時的安定性に優れ、通常の現像はもちろんのこと、高速現像においても、高い画質濃度並びに良好な画質を得ることができる静電荷像現像剤を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明の(1)「少なくとも外添剤であるシリカと極性制御剤を含有するトナー(磁性トナーを除く)と芯材粒子上に樹脂被覆層を有するコートキャリアとから少なくともなる2成分現像剤であって、該トナーと芯材粒子との帯電量($\mu\text{c/g}$)を Q_1 、該トナーとコートキャリアとの帯電量($\mu\text{c/g}$)を Q_2 としたとき、 Q_1 は該芯材粒子95重量部と該トナー5重量部とを、 Q_2 は該キャリア95重量部と該トナー5重量部とを、それぞれターブラーミキサーで10分間混合した後にブローオフ法で測定される帯電量であり、下記一般式(1)および一般式(2)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用2成分現像剤；

$$|Q_1 - Q_2| \leq 10 \quad \text{一般式(1)}$$

$$|Q_2| \leq 15 \quad \text{一般式(2)}$$

(2)「下記一般式(3)を満たすことを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤；

$$|Q_2| \leq 30 \quad \text{一般式(3)}$$

(3)「該トナーに含クロムアゾ染料を含有することを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤」、

(4)「該芯材粒子がLi系フェライト粒子であることを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤」、

(5)「樹脂被覆層に抵抗調整剤を含有することを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤」、

(6)「該樹脂被覆層に、少なくともシリコン樹脂を含有することを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤」、

(7)「樹脂被覆層が2種類以上の樹脂からなり、少なくともフッ素樹脂を含有することを特徴とする前記(1)項記載の静電荷像現像用2成分現像剤」により解決される。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明者等は、鋭意検討した結果、コートキャリアにおいて、その帯電性を芯材粒子とほぼ同等のものにすることにより、上記の発明の課題を解決できることを見出した。即ち、上記のごとく、コート時およびノンコート時の帯電性をほぼ同じくすることで、何らかの原因で、キャリア表面の変動が生じても安定した帯電性が得られると考えられる。帯電

10

20

30

40

50

立ち上がり速度や経時安定性に優れたキャリアを得ることができた。従来は、コートキャリアにおけるキャリア自身と芯材粒子との帯電性の差は規定されていなかった。そのため時間経過により芯材粒子や他の添加剤の帯電性が現われて、トナーの帯電量分布が広がったり、追加トナーの帯電立ち上がり速度が遅くなったりする不具合が発生することが想定され、実際にも、そのような問題点は高速現像によるトナー消費速度の速い系において、本発明者等の検討で確認された。また、キャリアの製造時において、特にコーティング工程において、芯材粒子表面を均一にコートすることは難しく、多かれ少なかれコーティングムラが生じるため、従来、製造段階でも1個のキャリア表面上においても、また、個々のキャリアにおいても帯電性に大きな差が生じるのが常であった。

【0011】

本発明の特徴は、トナーと芯材粒子との帯電量 ($\mu\text{c/g}$) を Q_1 、トナーとコートキャリアとの帯電量 ($\mu\text{c/g}$) を Q_2 としたとき、

$$|Q_1 - Q_2| < 10, \quad |Q_2| < 15$$

の範囲を満たすことにある。この範囲以外では、芯材粒子とコートキャリアとの帯電性の差が大きく、従来技術のように芯材粒子の帯電性が経時的に現われて、トナー帯電量分布の拡大や追加トナーの帯電立ち上がり速度低下等がおき、その結果、高速現像時に画像濃度の低下や濃度ムラが発生しやすい。

【0012】

本発明におけるコート樹脂は、その種類を何等問わず、従来品を広く使用することができる。例えば、芯材粒子としてCu-Zn系フェライトを用いた場合、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が好ましく用いられる。なお、芯材粒子やコートキャリアとの摩擦帯電量の測定は、キャリア95重量部に対するトナー5重量部を10分間ターブラーミキサーで混合した後、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定機TB-200を用いて評価したものである。

【0013】

また、これらのコートキャリアは、トナーと混合したときに、帯電量の絶対値は $30\mu\text{c/g}$ 以下の範囲にあることを特徴とする。ここで $30\mu\text{c/g}$ を越えると、十分な画像濃度を得ることができないのでよくない。また、 $15\mu\text{c/g}$ 以上の範囲にあることが好ましい。ここで、 $15\mu\text{c/g}$ を下回ると、カブリや画像濃度ムラの原因となるのでよくない。

【0014】

被覆樹脂の配合量は、通常キャリアに対する樹脂総量で0.2~0.3重量%である。本発明の現像剤において、樹脂被覆層にシリコン樹脂或いはフッ素樹脂を含有する場合、剤の耐汚染性が大きく改善されることを見い出し、これらの樹脂は表面エネルギーが低く、離型性が良く、耐汚染性が良好でこれらの樹脂で被覆したキャリアは、長時間トナーと攪拌してもキャリア表面をトナーおよびトナー成分で汚染されることは少なく、現像剤寿命が向上する。

【0015】

本発明で使用する芯材粒子としては、通常使用する鉄粉、フェライト、マグネタイト造粒物を用いることができるが、本発明者らは、特に芯材にLi系フェライト粒子を用いた際に、帯電安定性の優れた現像剤となることを見い出した。Li系フェライト粒子は、芯材粒子の中では帯電性が高いため、それをコーティングしてもコートキャリアとの帯電量差は余り生じない。粒径は、通常 $30\sim 200\mu\text{m}$ 程度のものが使用される。

【0016】

本発明において、キャリアの樹脂被覆層に抵抗調整剤を含有することで、コートキャリアの帯電量がコートしていない状態の帯電量に近づくことが分かっている。本発明では、従来使われている抵抗調整剤を使用することができる。即ち、Fe、Cu、Sn、Zn、Pb、Alなどを代表とする金属或いは、合金、各種フェライト、マグネタイト、酸化チタン、酸化錫等を代表とする金属酸化物、グラファイト、カーボンブラック等を代表とする炭素化合物等の微粉末が挙げられる。この中でも特にカーボンブラックが好適である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明のキャリアの製造する場合、公知のスプレードライ法、浸漬法等の溶液被覆法、或いは、芯材粒子と被覆用樹脂粒子とを乾燥状態で混合、加熱、冷却工程を有する乾式被覆法等が全て適用可能である。

本発明にかかわるトナーの極性制御剤は従来から使用されてきたものが使用できる。それらの中で、特に含クロムアゾ染料を使用した現像剤では帯電安定性において優れた結果を得た。含クロムアゾ染料により極性制御されたトナーは、無論コートキャリアに対しても良好な帯電性が得られるが、特に、芯材粒子に対しては高い帯電量を示し、帯電量において芯材粒子とコートキャリアとの差が小さくなる。

【 0 0 1 8 】

また、同様の意味で本発明のトナー用外添剤としては、市販のものを広く使用することができる。従来一般的に使用しているシリカは、負帯電性である特徴を持つ。一方、チタニアは、ニュートラルな帯電特性である為、芯材およびコート材の双方に対して特異な帯電挙動を示さず本発明には適した素材であるといえる。

【 0 0 1 9 】

【 実施例 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

(合成例 1)

トナー A

スチレン - アクリル酸メチル共重合体 (5 0 部 : 5 0 部) 1 0 0 部

3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸の亜鉛錯体 (極性制御剤) 2 部

カーボンブラック (着色剤 ; 三菱化成工業社製 # 4 4) 3 部

上記組成物をヘンシェルミキサー (三井三池製作所製 : H E N S H E L - F M 2 0 B 改造機) で予備混合し、これをを 1 0 0 ロールミルで 3 0 分間熱混練してから冷却し、冷却品をジェットミルで微粉碎・分級して体積平均粒子径 5 . 8 μ m の微粒子を得た。この分級品 1 0 0 部に疎水性シリカ微粒子 R - 9 7 2 (日本アエロジル社製) を 1 . 2 部外添混合してトナーとした。

【 0 0 2 0 】

(合成例 2)

トナー B

極性制御剤として、3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸の亜鉛錯体 2 部の代わりに、3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸のクロム錯体 2 部を用いた以外は、合成例 1 と同様にしてトナーを得た。

【 0 0 2 1 】

(合成例 3)

トナー C

極性制御剤として、3 . 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸の亜鉛錯体 2 部の代わりに、下記含クロムアゾ染料 2 部を用いた以外は、合成例 1 と同様にしてトナーを得た。

【 0 0 2 2 】

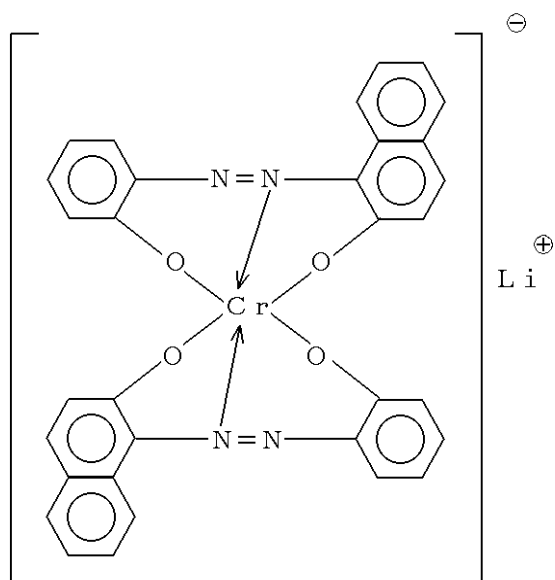
【 化 1 】

10

20

30

40



10

【 0 0 2 3 】

(合成例 4)

トナー D

20

外添剤として、疎水性シリカ微粒子 R - 9 7 2 1 . 2 部の代わりに、疎水性チタニア微粒子 T - 8 0 5 (日本アエロジル社製) 1 . 2 部を用いた以外は、合成例 1 と同様にしてトナーを得た。

【 0 0 2 4 】

(実施例 1)

コーティング材として、スチレン 2 0 重量%、メチルメタクリレート 7 8 . 0 重量% 及び 4 - ビニルピリジン 2 . 0 重量% よりなる含窒素メタクリレート共重合体 (M n = 5 0 , 0 0 0 , M w = 1 0 0 , 0 0 0) を用い、トルエンに溶解して 2 0 % 溶液を調製した。得られた溶液をコーティング溶液として使用した。

コア材として、平均粒径 5 0 μ m の C u - Z n 系フェライトキャリア粒子 (F - 3 0 0 、パウダーテック社製) を使用し、上記コーティング溶液をコア材に対して、1 . 2 重量部添加し被覆キャリアを得た。

30

上記キャリアと、前記トナー A を用い、トナー濃度 5 . 0 % の現像剤に調製した。(株) リコー社製複写機 i m a g i o D A 3 5 5 を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像表価結果を表 1 に記す。

【 0 0 2 5 】

(実施例 2)

実施例 1 のキャリアと、前記トナー B を用い、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例 1 と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表 1 に記した。

【 0 0 2 6 】

(実施例 3)

実施例 1 のキャリアと、前記トナー C を用い、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例 1 と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表 1 に記した。

40

【 0 0 2 7 】

(実施例 4)

実施例 1 のキャリアと、前記トナー D を用い、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例 1 と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表 1 に記した。

【 0 0 2 8 】

(実施例 5)

実施例 1 のキャリアで、コア材として用いた C u - Z n 系フェライトキャリア粒子 (F -

50

300、パウダーテック社製)の代わりに、Li系フェライトキャリア粒子を使用したこと以外は、実施例1と同様にして被覆キャリアを得た。このキャリアと、前記トナーAを用い、実施例1と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例1と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表1に記した。

【0029】

(実施例6)

実施例1のコーティング剤中にカーボンブラック重量5.0%含有させること以外は、実施例1と同様にして被覆キャリアを得た。このキャリアと、前記トナーAを用い、実施例1と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例1と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表1に記した。

10

【0030】

(実施例7)

コーティング材として、シリコン系樹脂(商品名:SR-2411、固型分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)を使用し、実施例1のキャリア芯材に対し、0.7重量%コーティングし、さらに200で2時間焼付けを行い、被覆キャリアを得た。このキャリアと、前記トナーAを用い、実施例1と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例1と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表1に記した。

【0031】

(実施例8)

コーティング材として、スチレン20重量%、メチルメタクリレート75.0重量%及び4-ビニルピリジン5.0重量%よりなる含窒素メタクリレート共重合体(Mn=50,000、Mw=100,000)50重量%と、メチルメタアクリレート/スチレン/パーフロオクチルエチルメタアクリレート(重量比80/10/10)含フッ素メタクリレート共重合体(重量平均分子量約3万)50重量%を用い、トルエンに溶解して20%溶液を調製した。得られた溶液をコーティング溶液として使用した以外は、実施例1と同様にして被覆キャリアを得た。このキャリアと、前記トナーAを用い、実施例1と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例1と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表1に記した。

20

【0032】

(比較例1)

実施例1のキャリアで、前記コーティング溶液をコア材に対し、2.4重量部添加した以外は、実施例1と同様にして被覆キャリアを得た。このキャリアと、前記トナーAを用い、実施例1と同様にして現像剤を得た。この現像剤を実施例1と同様にして耐刷評価を行い、その結果を表1に記した。

30

【0033】

【表1】

	キャリア	トナー	Q1	Q2	Q1-Q2	Q3	Q4	ID
実施例1		A	35	45	10	38		
実施例2		B	15	25	10	21		GOOD
実施例3		C	29	35	6	32		
実施例4		D	23	31	8	27		
実施例5	Li系フェライト	A	41	45	4	43	42	
実施例6	抵抗調整剤	A	35	37	2	36	36	
実施例7	シリコン樹脂	A	35	45	10	39		
実施例8	フッ素樹脂	A	35	45	10	40		
比較例1		A	35	55	20	35		POOR

10

Q1：トナーと芯材粒子との帯電量 ($\mu\text{c/g}$)

Q2：トナーとコートキャリアとの帯電量 ($\mu\text{c/g}$)

Q3：耐刷試験15万枚後の帯電量 ($\mu\text{c/g}$)

Q4：耐刷試験30万枚後の帯電量 ($\mu\text{c/g}$)

(耐刷試験15万枚で非常に良好な結果が出たものを続行した。)

ID：画像濃度

【0034】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的に説明から明らかなように、本発明においては、トナーと芯材粒子との帯電量と、トナーとコートキャリアとの帯電量との差 ($|Q1 - Q2|$) を小さくすることにより、所望の、Q2とQ3との差の小さい、帯電安定性の優れた現像剤を得ることができるという極めて優れた効果が発揮される。

20

30

フロントページの続き

合議体

審判長 山口 由木

審判官 秋月 美紀子

審判官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開昭64-29866(JP,A)
特開平3-225350(JP,A)
特開昭64-29863(JP,A)
特開平4-345172(JP,A)
特開平2-191967(JP,A)
特開平8-6302(JP,A)
特開平8-6297(JP,A)
特開平8-248677(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/08