

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3692829号
(P3692829)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(51) Int.Cl. ⁷	F I
G O 3 G 9/08	G O 3 G 9/08 3 7 5
G O 3 G 9/087	G O 3 G 9/08 3 7 4
	G O 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-132470	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成11年5月13日(1999.5.13)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2000-321812(P2000-321812A)		東京都港区芝五丁目33番8号
(43) 公開日	平成12年11月24日(2000.11.24)	(74) 代理人	100103997
審査請求日	平成15年2月25日(2003.2.25)		弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	齊喜 晋一
			新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
			会社直江津事業所内
		(72) 発明者	木上 嘉博
			新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
			会社直江津事業所内
		(72) 発明者	錦織 卓哉
			新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
			会社直江津事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 カラー電子写真用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも樹脂と着色剤とを含有するカラートナー粒子とカラートナー粒子に添加される外添剤とからなり、前記外添剤は少なくとも第1の疎水性シリカ微粒子、第2の疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の3種であって、以下の式（I）及び（II）を満足するものであることを特徴とするカラー電子写真用トナー。

式（I） $S_{s1} > S_t > S_{s2}$

ただし、 S_{s1} は第1の疎水性シリカ微粒子の比表面積（ m^2/g ）、 S_t は疎水性酸化チタン微粒子の比表面積（ m^2/g ）、 S_{s2} は第2の疎水性シリカ微粒子の比表面積（ m^2/g ）を表す。

式（II） $W_{s2} > W_t > W_{s1}$

ただし、 W_{s1} は第1の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度（％）、 W_t は疎水性酸化チタン微粒子のメタノール疎水化度（％）、 W_{s2} は第2の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度（％）を表す。

【請求項2】

以下の式（III）を満足するものであることを特徴とする請求項1記載のカラー写真用トナー。

式（III） $200 > S_{s1} > S_t > S_{s2} > 30$

ただし、 S_{s1} は第1の疎水性シリカ微粒子の比表面積（ m^2/g ）、 S_t は疎水性酸化チタン微粒子の比表面積（ m^2/g ）、 S_{s2} は第2の疎水性シリカ微粒子の比表面積（ m^2/g ）

g)を表す。

【請求項3】

以下の式(IV)を満足するものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のカラー写真用トナー。

$$\text{式(IV)} \quad 80 > W_{s2} > W_t > W_{s1} > 30$$

ただし、 W_{s1} は第1の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度、 W_t は疎水性酸化チタン微粒子のメタノール疎水化度(%)、 W_{s2} は第2の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度を表す。

【請求項4】

第1の疎水性シリカ微粒子が比表面積 $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メタノール疎水化度 $30 \sim 50\%$ であり、疎水性酸化チタン微粒子が比表面積 $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メタノール疎水化度 $45 \sim 65\%$ であり、第2の疎水性シリカ微粒子が比表面積が $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メタノール疎水化度が $60 \sim 80\%$ であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のカラー電子写真用トナー。 10

【請求項5】

前記樹脂が、少なくともビスフェノールAアルキレンオキシド付加物とテレフタル酸とを主成分とするポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のカラー電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式を用いる複写機やレーザープリンタ等で使用されるカラー電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式の複写機、プリンタ等において、フルカラー画像出力の需要が急速に拡大している。電子写真方式のフルカラー複写は、一般に3原色のシアン、マゼンタ、イエローと黒の4色のカラートナーを用いて、複数層の重ね合わせにより全ての色を再現するものである。

カラー現像剤としてトナーとキャリアとからなる2成分現像剤を用いる場合は、各色のカラートナーとキャリアとをそれぞれ混合して現像剤とする。カラートナーはバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤等を混合し、溶融混練し、粉碎し、分級してなる微粉末であり、さらにトナー粒子表面には無機酸化物微粒子等の外添剤が添加される。キャリアとしては磁性を有する金属粉、酸化物粒子等が用いられる。また、画像の鮮明な色再現のために、シアン、マゼンタ、イエローの各カラートナーが鮮明な色調を有する必要があるため、着色剤としては、通常の白黒用トナーに用いられるカーボンブラックの代わりに各種の有彩色顔料、染料が用いられる。 30

【0003】

フルカラー複写における画像は、印字率の高い原稿を複写するケースが多いので、画像のラインや文字部の再現の他にソリッド部の均一性も重要である。従って、通常の白黒画像以上に、画質(画像濃度など)が経時によっても変化しにくいことが要求される。しかし、一般に、カラー現像剤は転写性に難があり、転写効率が悪い場合は経時で均一なソリッド部を保つことが難しい。また、感光体上にトナーがうっすらと残存する、いわゆる感光体カブリ現象が生じてクリーニング工程の負荷を増大させたり、転写効率を低下させるなどの問題への指摘もなされている。 40

【0004】

これらの要因の一つとしては、トナーの外添剤の繰り返し使用での変動が挙げられる。従来より外添加剤としてシリカ粒子が広く用いられているが、シリカ微粒子の場合、比表面積の大きいものを用いる方がトナーの流動性を向上できるので画像濃度やソリッド均一性の面でよいが、繰り返し使用のストレスにより外添剤のトナーへの埋まり込みが激しく、 50

画像中抜けを引き起こす問題がある。比表面積の小さいシリカは、埋まり込みは少なくなり、繰り返しでの変化は少ないが、十分な画像濃度やソリッド均一性が得られない。これらの問題を解決しようと両者を併用した場合、2成分現像剤では、トナー表面のシリカがキャリア側に静電的に吸引される現象があり、転写工程での画像の中抜けの原因となっている。また、繰り返し使用により比表面積の異なるシリカ微粒子の凝集が激しくなって、ベタ画像上に白点となって現れるという問題がある。

以上のように、繰り返し使用での外添剤の変化による問題については、回避や緩和のために様々の検討がなされてきており、例えば、特開昭63-174068号、特開昭57-163604号には、外添剤として酸化チタンを用いることが開示されている。しかしながら、これらによっても必ずしも十分な結果を得ておらず、その解決が望まれていた。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した転写性の問題を解決したカラー電子写真用トナーを提供することにある。すなわち、本発明の目的は、特にフルカラートナーの繰り返し使用においても転写効率の悪化が無く、感光体カブリの増加がなく、画像ソリッドの均一性不良、白点、画像中抜け等の画像上の欠陥のないカラー電子写真用トナーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、少なくとも樹脂と着色剤とを含有するカラートナー粒子とカラートナー粒子に添加される外添剤とからなり、前記外添剤は少なくとも第1の疎水性シリカ微粒子、第2の疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の3種であって、以下の式(I)及び(II)を満足するものであることを特徴とするカラー電子写真用トナーに存する。

20

【0007】

$$\text{式 (I)} \quad S_{s1} > S_t > S_{s2}$$

$$\text{式 (II)} \quad W_{s2} > W_t > W_{s1}$$

【0008】

ただし、 S_{s1} 及び W_{s1} はそれぞれ第1の疎水性シリカ微粒子の比表面積 (m^2/g) 及びメタノール疎水化度 (%)、 S_t 及び W_t はそれぞれ疎水性酸化チタン微粒子の比表面積 (m^2/g) 及びメタノール疎水化度 (%)、 S_{s2} 及び W_{s2} はそれぞれ第2の疎水性シリカ微粒子の比表面積 (m^2/g) 及びメタノール疎水化度 (%)を表す。

30

【0009】

本発明は、カラートナーとして、特定の疎水性外添剤の相乗効果により、弊害が無く、転写性の改良に対して優れて効果的であることを見出して技術完成に到ったものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のカラートナーは、樹脂、着色剤、帯電制御剤等を主成分とし、シランカップリング剤等で処理された第1の疎水性シリカ微粒子、第2の疎水性シリカ微粒子および疎水性酸化チタン微粒子の比表面積の異なる3種類を外添剤として添加した構成である。

40

トナーを構成する樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂等の公知の樹脂が使用可能であるが、フルカラーとして要求される透明性、定着性、熱的機械的強度等を勘案すると、ポリエステル樹脂であるのが望ましい。本発明のポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸とからなり、必要に応じてこれら多価アルコール及び多塩基酸の少なくとも一方が3価以上の多官能性成分(架橋成分)を含有するモノマー組成物を重合することにより得られる。

【0011】

以上において、ポリエステル樹脂の合成に用いられる2価の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, 4-ブタンジオール、ネオペンチ

50

ルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどのジオール類、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やポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのビスフェノールAやそのアルキレンオキシド付加物、その他を挙げることができる。これらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分モノマーとして用いるのが好ましく、中でも一分子当たりのアルキレンオキシドの平均付加数が2~7の付加物がより好ましい。

【0012】

ポリエステルの架橋化に関与する3価以上の多価アルコールとしては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、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-メチルー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、その他を挙げることができる。

10

【0013】

一方、多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、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、アゼライン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、その他の2価の有機酸を挙げることができる。この中でも、熱的な安定性の面から、少なくともテレフタル酸を用いるのが好ましい。

20

ポリエステルの架橋化に関与する3価以上の多塩基酸としては、たとえば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, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシルー2-メチルー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)メタン、1, 2, 7, 8-オクタントテトラカルボン酸、およびこれらの無水物、その他を挙げることができる。

30

【0014】

本発明では、以上の中でも少なくともビスフェノール系ジオール成分と芳香属ジカルボン酸成分とからなるポリエステル樹脂であるのが良く、具体的には、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物(中でも一分子当たりのアルキレンオキシドの平均付加数が2~7の付加物)とテレフタル酸とを主成分とするのが好ましい。

これらのポリエステル樹脂は、通常の方法にて合成することができる。具体的には、反応温度(170~250℃)、反応圧力(5mmHg~常圧)などの条件をモノマーの反応性に応じて決め、所定の物性が得られた時点で反応を終了すればよい。

【0015】

着色剤としては、従来シアン、マゼンタ、イエロー等のカラートナー用に使用される各種の顔料、染料が使用可能である。例えばシアン用としては、ピグメントブルー15等の銅フタロシアニン顔料が挙げられる。マゼンタ用としては、ピグメントレッド122等のキナクリドン顔料、ピグメントレッド57:1等のアゾ顔料等が挙げられる。イエロー用としては、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー74等のアゾ顔料等が挙げられる。また、これらの着色剤は、分散改良のために樹脂との事前分散処理(マスターバッチ)を施されていても良い。着色剤の使用量は、必要な色目にもよるが樹脂100重量部に對し、1~15重量部が好ましく、さらには2~10重量部がより好ましい。

40

【0016】

本発明の現像剤は負荷電極性として用いるのが好ましいので、トナー用の帯電制御剤としては、負荷電極性を得るための負の帯電制御剤であり、たとえば特公昭55-42752

50

号公報等に記載のサリチル酸類金属錯体、特開昭63-163374号公報等に記載のサリチル酸類金属塩、特開平5-119535号公報等に記載の金属元素を含有しないカリックスアレン化合物などが挙げられる。帯電制御剤としては、カラートナーへの色調障害のないものを選ぶ必要があり、無色ないしは淡色のものが好ましい。上記した帯電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法とがある。内添する場合、これらの化合物の使用量は、前記バインダ樹脂100重量部に対して、通常0.05～20重量部がよく、より好ましくは0.1～10重量部の範囲が望ましい。また、外添する場合には、樹脂100重量部に対して0.01～10重量部が好ましい。

【0017】

10

この他、熱特性や物理特性を改良する目的でトナー中に内添しうる助剤としては、公知のものが使用可能であるが、例えば、離型剤としてポリアルキレンワックス、変性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、バインダ樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。

粉碎法によるトナー粒子の製造方法の概略を以下に記す。

まず、トナーの構成材料であるバインダ樹脂、着色剤、帯電制御剤等を所定割合で配合して混合する。この際の装置としては、Vブレンダー、ボールミル等の重力落下式混合機やヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）等の高速流動式混合機等が使用される。

【0018】

20

混合の後、混合物を溶融混練する。溶融混練工程で使用される装置としては、2本あるいは3本ロール、バンバリーミキサー、一軸あるいは二軸押し出し機等が挙げられる。この工程において、バインダ樹脂との相溶性を有する成分は樹脂と溶融し、また、バインダ樹脂との相溶性を有しない帯電制御剤等の成分は、溶融した樹脂に分散される。

次に上記溶融混練物を冷却固化させた後、粗粉碎、微粉碎および分級の各工程を経てトナー粒子が製造される。粗粉碎にはハンマーミル、カッターミル等が、微粉碎には高速回転式微粉碎機等の機械式粉碎機や衝撃型ジェットミルや流動層式ジェットミル等のジェット粉碎機等が用いられ、分級には強制うず型遠心分級機や慣性分級機等が用いられる。

【0019】

本発明の現像剤に係わるトナー粒子は、粉碎・分級後にその体積50%径が5～12 μm であれば、高画質の画像が得られるので好適である。5 μm 未満の場合、トナー飛散が激しく、得られる画像のカブリが悪化するので好ましくなく、また12 μm を超える場合には得られる画像のシャープネスが低下する傾向を示すので好ましくない。

粒子径の測定は、レーザー回折式粒度分布測定システムHeros & Rodos（独SYMPATEC社製）で以下の条件で行うのがよいが、他にマルチサイザー（米Coulter社製）を用いてもよい。

分散方式：流動式分散ユニット

分散空気圧：2 bar

レンズ焦点距離：100 mm

測定時間：3秒

40

【0020】

本発明では、これらのトナー粒子に対し、外添剤が外添される。

外添剤は、少なくとも第1の疎水性シリカ微粒子、第2の疎水性シリカ微粒子および疎水性酸化チタン微粒子の3種であって、前記の式（I）を満足するものである。

すなわち、第1の疎水性シリカ微粒子は比表面積の大きなものであり、第2の疎水性シリカ微粒子は比表面積が小さいものであり、疎水性酸化チタン微粒子はそれらの中間のものである。

これらの内、下記式（III）を満たすものが好ましい。

【0021】

【数8】

50

式 (III) $200 > S_{s1} > S_t > S_{s2} > 30$

【0022】

さらに、これらの3種の外添剤のメタノール疎水化度が、以下の式 (II) を満足するものであることがより好ましい。

【0023】

【数9】

式 (II) $W_{s2} > W_t > W_{s1}$

【0024】

ただし、 W_{s1} は第1の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度(%)、 W_t は疎水性酸化チタン微粒子のメタノール疎水化度(%)、 W_{s2} は第2の疎水性シリカ微粒子のメタノール疎水化度(%)を表す。

10

すなわち、第1の疎水性シリカ微粒子は、メタノール疎水化度が低い物であり、第2の疎水性シリカ微粒子は、メタノール疎水化度が高いものであり、疎水性酸化チタン微粒子は、それらの中間のものである。

これらの内、更に下記式 (IV) を満たすものが好ましい。

【0025】

【数10】

式 (IV) $80 > W_{s2} > W_t > W_{s1} > 30$

【0026】

本発明における3種類の疎水性外添剤の望ましい比表面積とメタノール疎水化度は、下記の通りである。第1の疎水性シリカ微粒子は、比表面積が $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、メタノール疎水化度が $30 \sim 50\%$ の範囲であるのがよい。第2の疎水性シリカ微粒子は、比表面積が $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、メタノール疎水化度が $60 \sim 80\%$ の範囲であるのがよい。疎水性酸化チタン微粒子は、比表面積が $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、メタノール疎水化度が $45 \sim 65\%$ の範囲であるのがよい。また、疎水性酸化チタン微粒子の比表面積は、式 (I) に従い、第1および第2の疎水性シリカ微粒子の中間となるよう設定される。

20

比表面積が第1のシリカの比表面積を超えて大きい場合は画像中抜けを改善できない。また、第2のシリカの比表面積より小さい場合は、繰り返し時のソリッド均一性を改善できない。また、酸化チタンのメタノール疎水化度は第1および第2のシリカの中間となるよう調製されるのが好ましい。酸化チタンのメタノール疎水化度が、第1のシリカより小さい場合は画像中抜けの悪化を回避できないし、第2のシリカの疎水化度より大きい場合は、画像上の白点を改善できない。

30

【0027】

外添剤の比表面積の測定は、BET法による窒素吸着法で求められる。

外添剤の疎水化は、外添剤コア粒子に公知の気相法もしくは湿式法により、処理剤を反応固定化させて行う。疎水化の処理剤としては、シランカップリング剤が好ましく、例えば、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン等のハロゲン化シラン類、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類等があり、また $C_n H_{2n+1} Si(OCH_2mH_{2m+1})_3$ (ただし、 n は3~8の整数、 m は1~3の整数を表す) で表されるアルキルアルコキシシラン等も挙げられる。アルキルアルコキシシランの例としては、例えば n -ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシランなどが挙げられ、いずれも好適に使用できるが、中でもイソブチルトリメトキシシランがより好ましい。

40

【0028】

以上の処理剤の種類によりメタノール疎水化度が異なるので、適当なものを選択すればよい。

外添剤の疎水化に関わる処理剤として好適な例示を挙げると、第1の疎水性シリカの処理剤としてはハロゲン化シラン類が好ましく、第2の疎水性シリカの処理剤としてはシラザン類が好ましく、酸化チタンの処理剤はアルキルアルコキシシランが好ましい。

50

酸化チタンコアのアルキルアルコキシシランによる疎水化処理は、具体的には、溶剤中で外添剤コア微粒子を分散しながら、一般式（１）のシランカップリング剤を滴下・攪拌して反応させ、濾過して疎水性外添剤微粒子を得るのがよい。アルキルアルコキシシランの処理量としては、酸化チタン微粒子１００重量部に対し、１～３０重量部が好ましく、特に３～２０重量部がより好適である。処理量が前記より少ないと、外添剤コアの疎水化が進まないで耐湿性の面で問題がある。

【００２９】

メタノール疎水化度の測定は、ビーカーに５０ｍｌの蒸留水を取り、次いで外添剤微粒子を０．２ｇを静かに加える。メタノールを満たしたビュレットの先端を外添剤微粒子に触れないよう水中に浸し、マグネットスターラーで静かに攪拌しながらビュレットからメタノールを

10

【００３０】

【数１１】

$$W = Vm / (50 + Vm) \times 100$$

W : メタノール疎水化度 (%)

Vm : メタノール滴下量 (ml)

【００３１】

外添剤のコア粒子としては、各種のシリカ微粒子、酸化チタン微粒子から選ぶことができる。その中で、シリカの結晶型はアモルファスのものがよく、また、酸化チタン微粒子の結晶型としては、電気抵抗が低すぎず耐湿性の影響を少なくできる等の理由からルチル型であるのが好ましい。これらのコア粒子は気相法や湿式合成法等公知の方法により作製される。

20

【００３２】

トナーへの添加量としては、トナー粒子１００重量部に対し、第１の疎水性シリカと第２のシリカとが、それぞれ０．１～１重量部の範囲であるのがよく、疎水性酸化チタン微粒子が０．０５～１重量部の範囲で添加されるのが好ましい。第１の疎水性シリカの添加量が少ない場合は、トナーの流動性が不十分なので転写効率が初期から転写性が悪く、添加量が過剰の場合は、カブリや飛散が激しくなり好ましくない。第２の疎水性シリカの添加量が少ない場合は、繰り返し使用による外添剤の埋まり込みが激しく、中抜けが発生しやすいので好ましくない。添加量が過剰の場合は、感光体へのフィルミング現象を起こすので好ましくない。酸化チタン粒子の添加量が少ない場合は、キャリアへのシリカ微粒子の吸着を防止できなくなり、画像中抜けを抑制できないので好ましくない。過剰の場合には、画像のライン太りが目立つようになり好ましくない。

30

本発明に関わるカラー電子写真用トナーは、キャリアと混合して用いる２成分現像剤であっても、キャリアを用いない非磁性１性分現像剤であっても使用可能である。

【００３３】

２成分現像剤のキャリアとしては、キャリアの表面に被覆層を形成することが好適であり、その樹脂として、シリコン系樹脂を用いるのがよい。シリコン系樹脂としては、メチルシリコン樹脂、メチルフェニルシリコン樹脂等のストレートシリコン樹脂の他に、アクリル変性シリコン樹脂、アルキッド変性シリコン樹脂、ポリエステル変性シリコン樹脂等の各種変性シリコン樹脂が挙げられる。本発明では、被覆後のキャリアの流動性等の面から、ストレートシリコン樹脂が好ましく、中でもメチルシリコン樹脂を用いるのがより好ましい。

40

【００３４】

キャリアのコアの材質としては、体積平均径で２０～２００ μmのフェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の磁性材料など公知のものが好適に用いられる。特にフェライト粉が望ましく、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン、コバルト、マグネシウム等の金属酸化物を焼成して

50

得られる。

キャリアの被覆方法としては、シリコン系樹脂を適当な溶剤に溶解または分散した後、フローコーター法、浸漬法などの任意の方法により、キャリアコアへの被覆を行い、乾燥を行う。その後、加熱処理により樹脂被覆層の硬化処理を行って被覆キャリアを得るのが一般的である。本発明のキャリアは、同一コア上にシリコン系樹脂の被覆と硬化を複数回で行うものであり、より好ましくは2回の被覆・硬化処理が施されたものである。また、上記の複数回の被覆・硬化処理は、同一の樹脂を用いて行うのが好ましい。

【0035】

樹脂被覆層の膜厚は0.1～3 μmが好ましく、0.3～1 μmがより好ましい。膜厚が前記範囲より薄い場合は、高湿などの耐環境性で好ましくなく、厚い場合はキャリアが高抵抗化し過ぎて画像濃度が低下するので好ましくない。

10

本発明のカラー電子写真用トナーが、繰り返し使用においても転写効率やソリッド部の転写性の悪化がなく、画像中抜け等の画質面に優れるなど転写性の諸問題が大きく改善され、フルカラー複写用として好適に使用できる理由は以下のように考えられる。

【0036】

本発明では、3種の外添剤が用いられるが、そのうち、第1の疎水性シリカ微粒子は比表面積が大きいので、トナーへの流動性付与能力が高く、均一なトナー層を形成するし、また、疎水化度が低いので気中への適度の電荷漏洩があるから、添加によりトナー帯電を過剰にすることがなく、適度の画像濃度、ソリッド均一性が得られる。また、第2の疎水性シリカは比表面積が小さいので、繰り返し使用時の外添剤の埋まり込み抑制に効果があり、疎水性が高いことから高湿環境での転写効率悪化がない。本発明では、シリカより電気抵抗の低い酸化チタンをさらに追加することにより、シリカ粒子が持つ過剰の帯電量を漏洩させるので、キャリアへの外添剤の付着抑制ができ、画像中抜け防止ができる。特に、比表面積を2種のシリカの間とすることで、酸化チタン自身の埋まり込みが起らず、両方のシリカに作用してそれぞれの過剰電荷を適度に漏洩させ、画像中抜けの発生を抑止するものと考えられる。また、酸化チタンの表面は2種のシリカの中間の疎水化度を有するように調製されるので、使用により2種のシリカの疎水化度の違いによる帯電を緩和して凝集を生じにくくするので、白点の発生を抑制する。

20

以上より、本発明においては、外添剤それぞれ単独では解決できない転写性の諸課題を組み合わせた相互作用により解決している点に技術特徴がある。

30

【0037】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、実施例及び比較例中「部」は「重量部」を表す。

実施例

以下の記載の組成でそれぞれマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、ブラックトナーを作製した。

【0038】

【表1】

マゼンタトナー

40

樹脂

ポリエステル樹脂A(*1)

92.5部

着色剤

C.I. Pigment Red 57:1 系マスターバッチ顔料(*2)

12.5部

帯電制御剤

Bontron E-81 (オリエント化学社製)

2 部

ワックス

ビスコール660P (三洋化成社製)

2 部

(*1)ビスフェノールAのポリプロピレンオキシド付加物とテレフタル酸とから重合された樹脂を用いた。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラムによる分子量ピークは約80

50

00である。

(*2)C.I.Pigment Red 57:1とポリエステル樹脂Aの40部：60部を2本ロールミルにて30分混練しマスターバッチ顔料とした。

【0039】

【表2】

シアントナー

樹脂

ポリエステル樹脂A(*1) 92.5部

着色剤

C.I. Pigment Blue15:3 系マスターバッチ顔料(*3) 12.5部 10

帯電制御剤

Bontron E-81 (オリエント化学社製) 2部

ワックス

ビスコール660P (三洋化成社製) 2部

(*1)マゼンタトナーと同一の樹脂。

(*3)C.I.Pigment Blue 15:3 とポリエステル樹脂Aの40部：60部を2本ロールミルにて30分混練しマスターバッチ顔料とした。

【0040】

【表3】

イエロートナー

20

樹脂

ポリエステル樹脂A(*1) 92.5部

着色剤

C.I. Pigment Yellow17 系マスターバッチ顔料(*4) 12.5部

帯電制御剤

Bontron E-81 (オリエント化学社製) 2部

ワックス

ビスコール660P (三洋化成社製) 2部

(*1)マゼンタトナーと同一。

(*2)C.I.Pigment Yellow17とポリエステル樹脂Aの40部：60部を2本ロールミルにて30分混練しマスターバッチ顔料とした。 30

【0041】

【表4】

ブラックトナー

樹脂

ポリエステル樹脂A(*1) 100部

着色剤

三菱カーボンブラックMA100 (三菱化学社性) 5部

帯電制御剤

Bontron E-81 (オリエント化学社製) 2部 40

ワックス

ビスコール660P (三洋化成社製) 2部

(*1)マゼンタトナーと同一。

【0042】

トナーの製造は、各色毎に原材料を高速流動式混合機で混合し、2軸押し出し機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉碎し、機械式粉碎機クリプトロン (川崎重工社製) で微粉碎した後、ジグザグ分級機 (アルピネ社製) で分級した。各色のトナーの体積平均粒径は8.5～9.0 μmとした。

一方、外添剤として、以下のものを準備した。

(シリカ微粒子A)

メタノール疎水化度 45%、比表面積 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ジメチルジクロルシランで疎水化処理されたシリカ微粒子

(シリカ微粒子 B)

メタノール疎水化度 65%、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ヘキサメチルジシラザン で疎水化処理されたシリカ微粒子

(酸化チタン微粒子 A)

メタノール疎水化度 55%、比表面積 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、イソブチルトリメトキシシランで疎水化処理を施した疎水性酸化チタン微粒子

トナーへの外添剤の外添は、各色トナー毎に以下の処方にて、ヘンシェルミキサ（三井三池社製）を用いて均一に混合した。

【0043】

各色トナー 100 部

シリカ微粒子 A 0.3 部

シリカ微粒子 B 1 部

酸化チタン微粒子 A 0.5 部

【0044】

以上のトナーとキャリアとを混合して 2 成分現像剤を作製する。キャリアとしては、コアとして体積平均粒径約 $60 \mu\text{m}$ の Cu-Zn フェライトを用い、表面にジメチルシリコーン樹脂を被覆し用いた。具体的には、コア粒子とコート液（ジメチルシリコーン樹脂溶液）を準備し、フローコーターにコアを仕込み、コーター下部から熱風を吹き込んで流動させ、コーター内部のノズルから前記のコート液を噴霧してコアに樹脂液を吸着させた後、十分な加熱処理を行った。なおキャリアの被覆層の膜厚は、走査電子顕微鏡による観察で約 $1 \mu\text{m}$ となるよう調整した。各トナー 5 部と上記キャリア 95 部とを V 型混合機により混合して、各色の現像剤を得た。

【0045】

以上の各色のトナーと現像剤とを用い、実写による評価を行った。

実写評価装置は、市販の 2 成分現像方式のフルカラー複写機を改造した装置を用いた。この装置の現像部は、マゼンタ、シアン、イエロー、ブラック 4 色の現像機があり、また、転写部は中間転写ベルトを備える。

評価は上記複写機を温度 25°C 、相対湿度 55% の常温常湿雰囲気 に設置し、各現像機に上記各色の現像剤を仕込み、トナーを補給しながら、20000 枚の連続実写により行う。

【0046】

評価結果を表 1 に示す。評価結果は優秀であり、20000 枚の実写を通じて、画像濃度低下やベタソリッド均一性、白点、中抜け等の画質変動が見られず、また感光体（OPC）カブリが非常に少なく、転写効率も 90% 前後と優れていた。その他、実写中に機内へのトナー飛散がなく、感光体上のクリーニング不良やトナー融着現象の発生も見られず、十分な耐久性を有していた。

【0047】

【表 5】

10

20

30

40

表1 実施例の連続実写結果

現像剤／トナー		マゼンタ	シアン	イエロー	ブラック
実写枚数					
初期	現像剤帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-12.6	-12.8	-13.4	-14.0
	トナー濃度 (重量%)	4.8	4.8	4.8	4.8
	転写効率 (%)	—	—	—	—
	画像濃度	1.55	1.57	1.48	1.40
	感光体カブリ	0.02	0.02	0.01	0.02
	ソリッド均一性不良	○	○	○	○
	白点	○	○	○	○
	画像中抜け	○	○	○	○
1万枚	現像剤帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-13.2	-13.6	-13.5	-13.5
	トナー濃度 (重量%)	4.6	4.8	4.7	4.7
	転写効率 (%)	90	91	91	94
	画像濃度	1.49	1.55	1.44	1.36
	感光体カブリ	0.01	0.02	0.02	0.02
	ソリッド均一性不良	○	○	○	○
	白点	○	○	○	○
	画像中抜け	○	○	○	○
2万枚	現像剤帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-12.7	-13.0	-13.3	-12.9
	トナー濃度 (重量%)	4.8	4.8	4.9	4.8
	転写効率 (%)	90	90	88	89
	画像濃度	1.53	1.50	1.43	1.37
	感光体カブリ	0.02	0.02	0.02	0.02
	ソリッド均一性不良	○	○	○	○
	白点	○	○	○	○
	画像中抜け	○	○	○	○

【0048】

評価方法

現像剤帯電量：東芝ケミカル社製吸引ブローオフTB-201型により測定する

トナー濃度：界面活性剤水溶液により、現像剤からトナーを分離し、重量法にて測定する

転写効率：クリーニングにより回収されたトナー重量と補給されたトナー重量を測定し、その比（パーセンテージ）をとる

画像濃度：グレッグ社色彩色差計SPM-50により画像濃度を測定する

感光体カブリ：白紙原稿で現像後の感光体表面に透明粘着テープを貼り、剥離後、マクベス画像濃度計RD914で画像濃度を測定する

画像中抜け、白点、ソリッド均一性：得られた画像をルーペで観察し、以下の基準で判定する

○：ソリッド均一性不良、画像中抜け、白点が見られず。

△：ソリッド均一性不良、画像中抜け、白点が若干見られるが、実用上支障なし

×：ソリッド均一性不良、画像中抜け、白点が明らかに見られ、実用上問題がある

【0049】

一方、本現像剤及びプリンターを温度35℃、相対湿度85%の高温高湿条件に持ち込み、同様の連続実写を行ったが、常温常湿環境条件の場合に比べて若干帯電量が低めで推移

10

20

30

40

50

したが、実用上問題のない結果を得た。

さらに、本現像剤及びプリンターを温度10℃、相対湿度20%の高温高湿条件に持ち込み、同様の連続実写を行ったが、常温常湿環境での結果とほぼ同等の結果を得た。

【0050】

比較例1

実施例中のマゼンタトナーで、使用する外添剤のうち、酸化チタン微粒子Aを加えず、以下の処方で外添を行う他は、実施例と全く同様にして現像剤を作製し、実写評価を行った。

マゼンタトナー 100部

シリカ微粒子A 0.3部

シリカ微粒子B 1部

評価結果を表2に示す。繰り返し実写でソリッド均一性、白点、中抜け等の画質変動が顕著であり、実用に耐えないので10000枚で実写を中止した。

【0051】

【表6】

表2 比較例1の連続実写結果

現像剤／トナー		マゼンタ	実施例 マゼンタ
実写枚数			
初期	現像剤帯電量 (μC/g)	-14.3	-12.6
	トナー濃度 (重量%)	4.8	4.8
	転写効率 (%)	—	—
	画像濃度	1.45	1.55
	感光体カブリ	0.02	0.02
	ソリッド均一性不良	○	○
	白点	○	○
	画像中抜け	○	○
1 万枚	現像剤帯電量 (μC/g)	-17.3	-13.2
	トナー濃度 (重量%)	4.7	4.6
	転写効率 (%)	85	90
	画像濃度	1.33	1.49
	感光体カブリ	0.02	0.01
	ソリッド均一性不良	×	○
	白点	×	○
	画像中抜け	×	○

【0052】

【発明の効果】

本発明により、繰り返し使用においても転写性に関わる諸問題がなく、具体的には転写効率の悪化が無く、画像濃度の低下、ソリッド均一性不良、画像中抜け、白点等の画像上の欠陥のないカラー電子写真用トナーが得られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 相原 利彦
新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社直江津事業所内
- (72)発明者 田代 廣隆
新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社直江津事業所内
- (72)発明者 佐藤 幸弘
新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社直江津事業所内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平06-043725 (JP, A)
特開平06-258862 (JP, A)
特開平08-227171 (JP, A)
特開平09-062030 (JP, A)
特開平09-236944 (JP, A)
特開平10-010772 (JP, A)
特開平10-020552 (JP, A)
特開平10-048888 (JP, A)
特開平10-186711 (JP, A)
特開平10-254177 (JP, A)
特開平10-268552 (JP, A)
特開平11-044968 (JP, A)
特開昭63-289559 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G03G 9/08