

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3772631号

(P3772631)

(45) 発行日 平成18年5月10日(2006.5.10)

(24) 登録日 平成18年2月24日(2006.2.24)

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

F I

G03G 9/08 374

G03G 9/08 375

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-67995 (P2000-67995)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成12年3月13日 (2000.3.13)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2001-255692 (P2001-255692A)		東京都港区赤坂二丁目17番22号
(43) 公開日	平成13年9月21日 (2001.9.21)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成16年5月25日 (2004.5.25)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	井上 豊文
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像剤およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー粒子と、外添剤と、からなる現像剤であって、前記外添剤として、少なくとも、前記トナー粒子100重量部に対して0.3～1.2重量部の下記(1)に示す構成の酸化チタン微粒子と、前記トナー粒子100重量部に対して0.8～1.6重量部の下記(2)に示す構成のシリカ微粒子と、が含まれてなることを特徴とする現像剤。

(1) 1～20重量%のSiO₂を含有し、疎水化処理された平均一次粒子径が30～100nmの酸化チタン微粒子。

(2) シリコンオイルで表面が処理され、該シリコンオイルに由来する炭素量が5.5～9.0重量%である平均一次粒子径が7～20nmのシリカ微粒子。

【請求項2】

請求項1に記載の現像剤を製造する現像剤の製造方法であって、加水分解操作を含む湿式法により酸化チタン微粒子を製造する酸化チタン微粒子製造工程と、得られた酸化チタン微粒子の疎水化処理を施す疎水化処理工程と、トナー粒子、前記疎水化処理が施された酸化チタン微粒子、および、シリカ微粒子とを混合する混合工程と、を含む

酸化チタン微粒子製造工程における加水分解操作前ないし加水分解操作時に、酸化チタン原料100重量部に対して1～20重量部のSi成分を添加することを特徴とする現像剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、特に一成分系現像剤による電子写真法に用いられる現像剤、および、該現像剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真法、すなわち静電複写方式における乾式現像方法が、プリンター、ファクシミリ等個人向けのパーソナルコピーの分野で使用され初め、ますます装置の小型化、軽量化が要求されており、これに対応するために、画像形成方法の改善が行われている。

【0003】

電子写真法において、二成分現像方式は最も広く用いられている方式であるが、トナー粒子がキャリア表面へ付着することにより現像剤が劣化し、また、トナーのみが消費されるため、現像剤中のトナーの濃度割合が低下するので、トナーとキャリアとの混合割合を一定に保たなければならず、その結果、現像装置が大型になるという欠点がある。一方、一成分現像方式では上記欠点がなく、装置の小型化等の利点を有し、現像方式の主流になりつつある。

【0004】

一成分現像方式としては、非磁性一成分現像方式と磁性一成分現像方式とがある。前者の方式は、カラー化には適するものの、現像剤担持体に担持される力が主に現像剤の帯電量のみ依存するために、カブリ、機内汚れ等を起こすといった問題があり、白黒用静電複写方式の主流にはなっていない。一方、後者の方式にはこれらの問題はない。しかし、一成分現像方式の共通の課題として二成分現像方式と比較して現像ゴーストが発生しやすいという問題があった。

【0005】

この問題を改善するため種々の試みがなされている。例えば、特開平1-276174号公報には、現像剤担持体表面にフェノール樹脂およびカーボンからなる、導電性と表面潤滑性とを有する樹脂層を設けることによりゴースト発生を抑制するという技術が開示されている。また、特開平7-28151号公報には、現像剤担持体の基体にMo、H、Oを有する皮膜を設けることが提案されている。これらの現像剤担持体を用いることによりトナーのチャージアップを抑制し、ゴースト発生を防止することができる。

【0006】

しかしながら、これらの現像剤担持体は、それ自体の帯電付与能力が低いため、かかる現像剤担持体表面に、特に高温高湿度下でトナーが放置された場合、トナーの帯電量が低下してしまい、低画像濃度化や画像濃度ムラの問題が生じる。また、特に高温高湿度下で長期間印字を繰り返した場合、現像機内でのトナー流動性が悪化し、現像剤担持体表面にトナーが均一に搬送されず画像上に現像筋が発生しやすくなる。

【0007】

また、近年エコロジーの観点でオゾンが発生させないようにするため、コロトロンを用いない帯電／転写方式の装置が採用されているが、なかでも特に接触転写方式の装置を用いる場合、転写時の画像の中抜けが問題となる。この問題は、例えば、特定の表面処理を施した外添剤をトナーに使用することにより、ある程度の改善が為されているが、OHPシート等に転写する際に効果が不充分である等の問題が残っている。

【0008】

更にまた、特に一成分現像剤を用いる小型機においては、装置本体の価格を低く抑える必要があるため、例えば未転写トナーや紙粉等をクリーニングする機構が非常にシンプルな構造になっており、クリーニングが不充分になるという問題がある。

【0009】

感光体は、その表面に、紙中に含まれているタルクが付着しやすい。特に表面層にポリカーボネート等を使用した有機感光体の場合は、極めてこれらの付着性が強く、タルクが5%以上含有された紙を使用すると、感光体表面への紙粉付着が顕著に発生し、付着した紙

10

20

30

40

50

粉が特に高温高湿度下において吸水することにより、感光体表面の抵抗が減少するため、潜像を維持することができなくなり、画像流れが発生するという問題がある。したがって、クリーニングは充分に行われなければならない。

【0010】

かかる問題に対応するために、トナー粒子表面にチタン酸ストロンチウム等の研磨剤を添加する方法が提案されているが、上記画像流れを防止する効果が特にタルク含有量の多い紙を用いた場合において不十分であり、かつ、外添剤自身が感光体表面に付着したり、カブリの悪化を招くという問題を生じる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑み、従来の技術の問題点を解決することを目的として為されたものである。

すなわち、本発明の第一の目的は、現像ゴーストが発生し難く、かつ高温高湿度下にトナーが放置された場合でも、画像濃度ムラ等が発生せず、長期に渡り現像筋などを発生させず、安定した画像を形成し得る現像剤を提供することにある。

【0012】

本発明の第二の目的は、接触転写システムにおいても文字の中抜けの発生しない現像剤を提供することにある。

本発明の第三の目的は、タルク含有量の多い紙を用いた場合においても高温高湿度下での画像流れが発生せず、かつ2次障害のない現像剤を提供することにある。

そして、本発明の他の目的は、上記優れた本発明の現像剤を効率良く製造し得る現像剤の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、外添剤として、 SiO_2 を含有し、疎水化処理された特定の平均一次粒子径を有する酸化チタン微粒子と、シリコンオイルで表面を処理され、特定の炭素量を有し、特定の平均一次粒子径のシリカ微粒子と、を用いることにより、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

すなわち本発明の現像剤は、トナー粒子と、外添剤と、からなる現像剤であって、前記外添剤として、少なくとも、前記トナー粒子100重量部に対して0.3～1.2重量部の下記(1)に示す構成の酸化チタン微粒子と、前記トナー粒子100重量部に対して0.8～1.6重量部の下記(2)に示す構成のシリカ微粒子と、が含まれてなることを特徴とする。

(1) 1～20重量%の SiO_2 を含有し、疎水化処理された平均一次粒子径が30～100nmの酸化チタン微粒子。

(2) シリコンオイルで表面が処理され、該シリコンオイルに由来する炭素量が5.5～9.0重量%である平均一次粒子径が7～20nmのシリカ微粒子。

【0015】

本発明の現像剤において、上記外添剤が高温高湿放置後の画像濃度ムラの防止に対して効果を発揮する理由は、次のように推測される。すなわち、流動性および帯電性向上等を目的とした主外添剤であるシリカ微粒子のトナー粒子表面への埋まり込みによる現像剤流動性の悪化が高温高湿放置後の画像濃度ムラの主要原因と考えられるが、比較的粒径の大きい前記酸化チタン微粒子がトナー粒子間のスペーサーとなり、かかる現像剤流動性の悪化を防止し得ることが考えられる。また、 SiO_2 が前記酸化チタン粒子に含有されているため、適度な負帯電性および流動性が得られることも理由として考えられる。さらに、前記シリカ微粒子および前記酸化チタン微粒子双方とも疎水化処理が施され、吸湿し難いことも理由として考えられる。一方、比較的電気抵抗の低い前記酸化チタン微粒子が、トナー粒子間の電荷交換を促進し、帯電の立ち上がりが良くなるため、通常のゴーストも良化すると考えられる。

10

20

30

40

50

【0016】

本発明の現像剤において、上記外添剤が2次障害を発生させることなく感光体表面への紙粉の付着による画像流れの防止に対して効果を発揮する理由は、次のように推測される。すなわち、前記酸化チタン微粒子が適度な粒径であることから、トナー粒子表面への分散が良好で且つ脱離し難いため、研磨効果を発揮しつつ、外添剤自体が感光体に付着し難く、トナー粒子表面に凝集の少ない形で分散され、現像剤の帯電障害を引き起こさないことによると考えられる。

【0017】

そして、本発明の現像剤において、上記外添剤が転写中抜けの防止に効果のある理由は、次のように推測される。すなわち、従来からシリコンオイル処理シリカが転写中抜けに効果のあることが知られているが、従来のシリコンオイル処理シリカのシリコンオイルに由来する炭素量は約5%程度であり、通常の転写紙に対しては充分効果を発揮していたが、OHPシートに対しては充分とは言えなかった。そこで本発明においては、シリカ微粒子におけるシリコンオイル処理量を増加し、かつシリカ微粒子よりやや粒径の大きな酸化チタン微粒子を併用したことにより、更に感光体との付着力が弱められ、転写性が格段に向上したものと推測される。なお、シリカ微粒子におけるシリコンオイルの表面処理量を増やす場合、定着性が若干悪化する場合があるため、トナー粒子に使用するバインダー樹脂としては定着ラチチュードの広いポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

10

【0018】

本発明の現像剤においては、前記トナー粒子の体積平均粒径が5.0～8.0 μm であることが好ましい。

20

本発明の現像剤は、負帯電性磁性一成分現像剤として好適に使用される。

【0019】

一方、本発明の現像剤の製造方法は、前記本発明の現像剤を製造する現像剤の製造方法であって、

加水分解操作を含む湿式法により酸化チタン微粒子を製造する酸化チタン微粒子製造工程と、得られた酸化チタン微粒子の疎水化処理を施す疎水化処理工程と、トナー粒子、前記疎水化処理が施された酸化チタン微粒子、および、シリカ微粒子とを混合する混合工程と、を含む

酸化チタン微粒子製造工程における加水分解操作前ないし加水分解操作時に、酸化チタン原料100重量部に対して1～20重量部のSi成分を添加することを特徴とする。

30

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

A：現像剤

〔外添剤〕

本発明の現像剤は、外添剤として、少なくとも、前記トナー粒子100重量部に対して0.3～1.2重量部の下記(1)に示す構成の酸化チタン微粒子と、前記トナー粒子100重量部に対して0.8～1.6重量部の下記(2)に示す構成のシリカ微粒子と、が含まれてなる。

40

(1) SiO_2 を含有し、疎水化処理された平均一次粒子径が30～100nmの酸化チタン微粒子。

(2) シリコンオイルで表面が処理され、該シリコンオイルに由来する炭素量が5.5～9.0重量%である平均一次粒子径が7～20nmのシリカ微粒子。

【0021】

a) 酸化チタン微粒子

本発明の現像剤の外添剤として用いる前記酸化チタン微粒子の平均一次粒子径は、30～100nmであり、好ましくは40～70nmである。平均一次粒子径が30nmより小さいと、紙粉等の除去効果が小さく、タルク含有量が5%以上の紙を使用した場合に画像流れが発生してしまう場合がある。一方、平均一次粒子径が100nmより大きいと、感

50

光体磨耗が大きくなり、感光体の寿命が短くなる場合がある。

【0022】

本発明の現像剤において、前記酸化チタン微粒子の含有量は、前記トナー粒子100重量部に対して0.3～1.2重量部の範囲であり、トナー粒子の粒径にもよるが、0.5～1.1重量部の範囲が好ましい。前記酸化チタン微粒子の含有量が0.3重量部より少ないと、現像ゴーストに対する抑制効果が低下する。一方、含有量が1.2重量部より多いと、高温高湿下での現像性が低下する。

【0023】

本発明の現像剤における前記酸化チタン微粒子は、 SiO_2 を含有してなる。 SiO_2 は、酸化チタン微粒子中混晶状態で存在することが好ましいが、完全に混晶状態となっていなくてもよい。

10

【0024】

前記酸化チタン微粒子中における SiO_2 の含有量としては、酸化チタン100重量部に対して、 Si 成分として1～20重量部の範囲であることが好ましく、4～12重量部の範囲であることがより好ましい。 SiO_2 の含有量が上記範囲より少ないと、特に高温高湿下での帯電性および流動性が低下する場合があります。一方、上記範囲を越えると現像ゴーストが悪化する場合があるため、それぞれ好ましくない。

【0025】

本発明の現像剤における前記酸化チタン微粒子は、疎水化処理されたものである。該疎水化処理は、疎水化剤により酸化チタン微粒子を処理することにより為される（具体的な処理法については、後記疎水化処理工程にて述べる）。

20

【0026】

前記疎水化剤としては、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等が使用可能である。具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミド、N，Nービス（トリメチルシリル）ウレア、tertーブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、βー（3，4ーエポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、γークロロプロピルトリメトキシシラン、フッ素含有シランカップリング剤、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、シリコーンワニス等が例示でき、上記疎水化剤を単独あるいは併用して用いることができる。

30

【0027】

b) シリカ微粒子

40

本発明の現像剤の外添剤として用いるシリカ微粒子の平均一次粒子径は、7～20nmであり、好ましくは8～16nmである。平均一次粒子径が7nmより小さいとトナー粒子表面への均一分散が困難となる場合がある。一方、平均一次粒子径が20nmより大きいと、トナー粒子への粉体流動性付与能力が不十分となる場合がある。

【0028】

本発明の現像剤において、前記シリカ微粒子の含有量は、前記トナー粒子100重量部に対して0.8～1.6重量部の範囲であり、トナー粒子の粒径にもよるが、1.0～1.4重量部の範囲が好ましい。前記シリカ微粒子の含有量が0.8重量%より少ないと、現像剤の流動性が悪化し、画像ムラや貯蔵安定性に問題が生じ易くなる。一方、含有量が1.6重量%より多いと、感光体への付着等の問題が起き易くなる。

50

【0029】

前記シリカ微粒子は、シリコンオイルで表面が処理されている。該シリカ微粒子のシリコンオイルに由来する炭素量は5.5～9.0重量%の範囲であり、好ましくは6.5～8.0重量%の範囲である。炭素量が5.5重量%より少ないと、特にOHPシート等への転写中抜けが発生し易く、9.0重量%を超えるとシリカの凝集が増加し、トナー粒子表面への均一分散が困難となる場合がある。

【0030】

c) トナー粒子

本発明の現像剤におけるトナー粒子は、少なくとも着色剤と結着樹脂とからなり、さらに必要に応じてその他の成分が添加される。

前記トナー粒子に用いられる着色剤としては、特に限定されるものではないが、カーボンブラック、アニリンブルー、クロムイエロー、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド12:2、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントブルー15:1等を代表的なものとして例示することができる。

【0031】

前記トナー粒子における着色剤の含有量としては、結着樹脂100重量部に対して2～20重量部の範囲とすることが一般的であり、着色剤の種類にもよるが、3～10重量部の範囲とすることが好ましい。

【0032】

本発明において、トナー粒子の結着樹脂としては、公知の樹脂が使用できる。例えば、1または2以上のビニルモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。代表的なビニルモノマーとしては、スチレン；p-クロルスチレン；ビニルナフタレン；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、ギ酸ビニル、ステアリン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のビニルエステル類；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、メチル- α -クロロアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のエチレン性モノカルボン酸およびそのエステル類；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体；例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のエチレン性カルボン酸およびそのエステル類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等の如きビニルエーテル類；例えば、ビニリデンクロリド、ビニリデンクロルフロリド等のビニリデンハロゲン化物；例えば、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類；等が挙げられるが、現像剤の定着特性および保管安定性を考慮するとスチレン／アクリル酸の共重合体やポリエステル樹脂、あるいはこれらの混合系が好ましい。本発明においては、前記外添剤を用いることから、ポリエステル樹脂が最も好ましい。

【0033】

また、本発明の現像剤を磁性一成分現像剤として用いる場合、結着樹脂中に磁性粉末を分散する。該結着樹脂中に分散される磁性粉末としては公知の磁性体、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の金属およびこれらの合金、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、コバルト添加酸化鉄等の金属酸化物、 MnZn フェライト、 NiZn フェライト等の各種フェライト、マグネタイト、ヘマタイト等が使用でき、更にそれらの表面をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の表面処理剤で処理したもの、あるいはポリマーコーティングしたもの等でもよい。

【0034】

磁性粉末の混合割合としては、トナー粒子全体に対して30～70重量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは35～65重量%の範囲である。磁性粉末が30重量%より少ない場合は、現像剤担持体のマグネットによるトナーの拘束力が低下し、現像剤飛散、カブリ等の問題が発生する。一方、70重量%を越える場合は、画像濃度が低下するという問題がある。また、これらの磁性粉の平均粒径としては、0.05～0.35 μm程度のものが結着樹脂への分散性の観点で好ましい。

【0035】

本発明の現像剤の帯電量を制御するために、例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸クロム錯体のようなクロム系染料；マレイン酸を単量体成分として含む共重合体のごとき高分子酸；4級アンモニウム塩；ニグロシン等のアジン系染料；カーボンブラック；等を帯電制御剤としてトナー粒子中に含有させることができる。また、トナー粒子に用いる結着樹脂によっては上記帯電制御剤の使用を省くこともできる。

10

【0036】

本発明において、耐オフセット性をより良好なものにするために、トナー粒子に離型剤を添加してもよい。離型剤としては、炭素数8以上のパラフィン、ポリオレフィン等が好ましく、例えば、パラフィンワックス、パラフィンラテックス、マイクロクリスタリンワックス等、またはポリプロピレン等が使用できる。

【0037】

本発明におけるトナー粒子は、公知の如何なる方法によっても製造できるが、特に、混練粉碎方式による製造方法が好ましい。混練粉碎方式による製造方法とは、結着樹脂、着色剤、さらに必要に応じて、磁性粉末、離型剤等を熱混練機を用いて溶融混練し、冷却後、粉碎および分級を行い目的のトナー粒子を得る方法である。

20

【0038】

本発明において、トナー粒子の体積平均粒径 D_{50} としては、5～8 μmの範囲内であることが好ましく、画質と単位面積当たりの現像剤消費量と、のバランスを考慮すると、5.5～7.0 μmの範囲内であることがより好ましい。体積平均粒径 D_{50} が5 μmより小さいと、現像濃度が低下し、かつカブリを生じ易くなる場合があるため好ましくない。一方、体積平均粒径 D_{50} が8 μmより大きいと粒状性が悪化する場合があるため好ましくない。

【0039】

30

B：現像剤の製造方法

本発明の現像剤の製造方法は、加水分解操作を含む湿式法により酸化チタン微粒子を製造する酸化チタン微粒子製造工程と、得られた酸化チタン微粒子の疎水化処理を施す疎水化処理工程と、疎水化処理が施された酸化チタン微粒子と、トナー粒子と、シリカ微粒子とを混合する混合工程と、により前記本発明の現像剤を製造する現像剤の製造方法であって、

酸化チタン微粒子製造工程における加水分解操作前ないし加水分解操作時に、酸化チタン原料100重量部に対して1～20重量部のSi成分を添加することを特徴とする。

【0040】

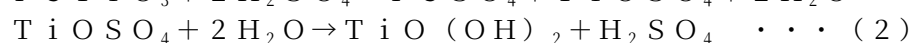
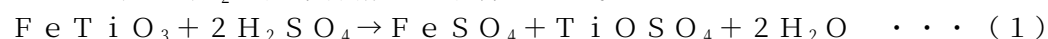
<酸化チタン微粒子製造工程>

40

一般に、通常の湿式法による酸化チタンは、溶媒中で化学反応させることにより製造されるものであり、本発明の現像剤の製造方法における酸化チタン微粒子製造工程は、当該湿式法をベースとするものである。

【0041】

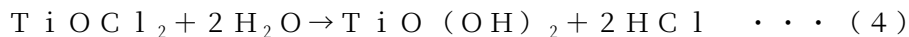
具体的な湿式法による製造方法としては、硫酸法および塩酸法に分けられる。このうち、硫酸法では、液相中で下記化学反応式(1)および(2)に示す反応が進行し、不溶性の $TiO(OH)_2$ が加水分解により得られる。



【0042】

50

また、塩酸法では、まず乾式法と同様の方法により塩素化させて四塩化チタンを生成し、その後、水に溶解させ、これに強塩基を投入しながら加水分解させることにより $\text{TiO}(\text{OH})_2$ が得られる。これを化学反応式で示すと、以下の様になる。



【0043】

すなわち、硫酸法および塩酸法の双方とも、加水分解操作を伴うものであり、当該操作により、硫酸法では上記化学反応式(2)、塩酸法では上記化学反応式(4)の各反応が進行する。

【0044】

本発明の現像剤の製造方法における酸化チタン微粒子製造工程では、この加水分解操作前ないし加水分解操作時に、Si成分を添加する。Si成分としては、四塩化ケイ素や、メチルシリケート、エチルシリケート等のシリケート類等が挙げられる。

【0045】

加水分解操作前ないし加水分解操作時に、Si成分を添加することにより、酸化チタン微粒子の中にSi成分が取り込まれる。ここで粒度分布制御の為、必要に応じてシード等を添加してもよい。その後は通常の酸化チタンの製造工程と同様にして、水洗、濾過を繰り返し、焼成する(焼成工程)ことにより、 SiO_2 を含有する酸化チタン微粒子が得られる。すなわち、前記加水分解操作時および／または焼成工程時に、酸化チタン微粒子内に SiO_2 が取り込まれる。得られた酸化チタン微粒子は、 SiO_2 の一部または全部が混晶した状態となっている。

また、この時、特に焼成工程を省略してもよい。さらに、必要に応じて、解砕し、粉碎した後、疎水化処理を行うこともできる。

【0046】

酸化チタン微粒子に SiO_2 を含有させることで、材料としての負帯電性が上がり、また、真比重も小さくなる為、トナー粒子表面への分散性が上がり、トナー粒子表面に均一に付着することができ、現像剤の流動性が向上する。

【0047】

前記Si成分の添加量としては、酸化チタン原料100重量部に対して1～20重量部が好ましく、4～12重量部の範囲がより好ましい。Si成分の添加量が1重量部より少ないと、十分な量の SiO_2 を酸化チタン微粒子に含有させることができず、特に高温高湿下での帯電性および流動性が低下してしまう場合がある。一方、Si成分の添加量が20重量部を越えると、酸化チタン微粒子中の SiO_2 の含有量が多くなりすぎ、現像ゴーストが悪化する場合がある。

【0048】

なお、上記Si成分の添加量の規定における「Si成分」とは、Si成分として添加する化合物におけるSiを指すものであり、また、「酸化チタン原料」とは、加水分解操作時におけるTiを含む化合物のことを指し、具体的には硫酸法における TiOSO_4 、塩酸法における TiOCl_2 を指すものである。

【0049】

<疎水化処理工程>

酸化チタン微粒子製造工程を経て、得られた酸化チタン微粒子は、疎水化処理工程で疎水化処理される。該疎水化処理は、疎水化剤により酸化チタン微粒子を処理することにより為される。用いることのできる疎水化剤は、既述の通りである。

【0050】

上記疎水化剤による処理は、例えば、酸化チタン微粒子(無機粉)を分散させた溶液中に疎水化剤を添加して処理した後に乾燥する湿式法、あるいは、乾燥させた酸化チタン微粒子(コア)に疎水化剤を含む溶液を噴霧する乾式法があるが、本発明においては、どちらでも適用することができる。

【0051】

10

20

30

40

50

<混合工程>

上記疎水化処理工程で疎水化処理が施された酸化チタン微粒子は、前記トナー粒子および前記シリカ微粒子と混合することにより、本発明の現像剤が製造される。かかる混合の方法としては、特に制限はないが、例えば、前記トナー粒子と、前記酸化チタン微粒子と、前記シリカ微粒子と、をヘンシェルミキサーに投入し、混合するといった従来公知の方法を採用することができる。

なお、前記酸化チタン微粒子と共に混合する、前記トナー粒子および前記シリカ微粒子は、既述の構成のものであり、これらの混合割合も既述の通りである。

【0052】

C：現像剤の適用

以上説明した本発明の現像剤は、静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、現像剤担持体上の現像剤層により前記静電潜像担持体に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程と、を含む画像形成方法において、前記現像剤層の形成に供せられる。

【0053】

静電潜像担持体としては、一般の電子写真感光体、誘電記録体等が使用され、公知の方法により静電潜像が形成される。現像剤担持体としては、例えば、回転可能な非磁性スリーブ内に、マグネチックロールが固定設置されたものが使用され、該現像剤担持体は静電潜像担持体に対向するように配置される。

【0054】

静電潜像担持体上に形成されたトナー像は、次いで転写体上に公知の転写方法により転写され、熱ロール等の定着手段により定着される。前記転写方法には、コロトロンを用いる非接触転写方式の装置と、コロトロンを用いない接触転写方式の装置とがあり、本発明の現像剤は双方共採用し得るが、転写時の画像の中抜けが問題となる非接触転写方式の装置を採用した場合、本発明の効果が一層顕著に奏される。

【0055】

【実施例】

以下、実施例につき本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例および比較例に用いた各トナー粒子の粒度は、コールターカウンター社製粒度測定機 T A - I I により、アパーチャー径 $100\text{ }\mu\text{m}$ で測定した。また、実施例および比較例に用いた各外添剤の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡写真により観察し、任意に 50 個サンプリングしたデータを平均することで求めた。さらに、実施例および比較例に用いた各シリカ微粒子のシリコンオイルに由来する炭素量（以下の実施例および比較例においては、単に「炭素量」と称する。）は、堀場制作所製炭素測定装置 E M I A - 1 1 0 型を用いて測定した。

【0056】

〔実施例 1〕

（トナー粒子の調製）

・結着樹脂としてのポリエステル樹脂（アルコール成分：ビスフェノール A のプロピレンオキシサイド付加物、酸成分：テレフタル酸、M I （ 150°C 、加重 5 kg ）： $5\text{ g}/10\text{ min}$ 、 $T\text{ g}$ ： 60°C ）： 50 重量部

・マグネタイト（粒径： $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）： 45 重量部

・負帯電性帯電制御剤（F e 含有アゾ系染料、商品名：T 7 7、保土谷化学工業社製）： 1.5 重量部

・ポリプロピレンワックス（商品名：6 6 0 P、三洋化成社製）： 3.5 重量部

【0057】

上記組成の材料をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これを設定温度 140°C のエクストルーダーにより熱混練した。冷却後、粗粉碎、微粉碎し、体積平均粒径 $D_{50} = 5.8\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎物を得た。さらにこの粉碎物を分級して、体積平均粒径 $D_{50} = 6.2\text{ }\mu\text{m}$ 、4

10

20

30

40

50

μm 以下の粒子数 = 22 個数% のトナー粒子 A を得た。

【0058】

(酸化チタン微粒子の調製)

イルメナイト鉱石を用い、これを硫酸に溶解させて鉄粉を分離し、 TiOSO_4 を得た。得られた TiOSO_4 の 100 重量部に対して、 SiCl_4 を 5 重量部添加し、加水分解させた後、水洗し、 Si 成分を含有する $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を得た。さらに、得られた Si 成分を含有する $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を焼成せずに、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の 100 重量部に対してデシルトリメトキシシラン 10 重量部を湿式にて処理、乾燥し、ジェットミルにより粉碎して、平均一次粒子径 0.05 μm の酸化チタン微粒子 A を調製した。

【0059】

10

(シリカ微粒子の調製)

SiCl_4 と、 H_2 と、 O_2 と、の気相での高温加水分解によって、 SiO_2 を合成した。その後ピンミルで粉碎することにより得られたシリカ 100 重量部に対して、30 重量部のジメチルシリコンオイルを処理し、その後ジェットミルにて粉碎して、平均一次粒子径 12 nm のシリカ微粒子 A (炭素量 7.5 重量%) を調製した。

【0060】

(現像剤の製造)

トナー粒子 A 100 重量部に対して、酸化チタン微粒子 A 0.8 重量部、シリカ微粒子 A 1.2 重量部をヘンシェルミキサーで外添し、実施例 1 の現像剤を得た。

【0061】

20

(現像剤の評価)

以上のように製造した現像剤について、電子写真装置 (富士ゼロックス社製 Laser Press 4300) を用いて、以下に示す条件にて後述の評価を行った。

【0062】

— 電子写真装置の条件 —

- ・ 現像バイアス (AC) = 1.8 kV p-p (周波数 2.0 kHz)
- ・ 現像バイアス (DC) = -300 V
- ・ V_{High} (光照射前帯電電位) = -420 V
- ・ V_{Low} (光照射後帯電電位) = -120 V
- ・ 静電潜像担持体: 表面層バインダーにポリカーボネートを使用した有機感光体
- ・ 静電潜像担持体—現像剤担持体間隔 = 250 μm
- ・ コピー用紙: タルク含有量 8.9% のコピー用紙 (ただし、転写中抜け評価時のみ OHP シートを使用)
- ・ 試験環境: L—L 環境 (10°C / 15% RH) および H—H 環境 (28°C / 85% RH) の 2 環境 (ただし、H—H 環境については 5,000 枚印字ののち、一晩その環境下に放置後の画像サンプルも採取した。)

30

【0063】

— 評価 —

初期および 5,000 枚印字を行った後のサンプルについて、評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。なお、具体的な評価項目および評価内容は、以下の通りである。

40

【0064】

a) 画像濃度

初期および 5,000 枚印字を行った後のサンプルについて、ベタ画像の濃度を X-rite 濃度計によって測定した。さらに、H—H 環境については 5,000 枚印字ののち、一晩その環境下に放置後、同様に測定を行った。

【0065】

b) 現像ゴースト

現像ゴーストは、初期および 5,000 枚印字を行った後のサンプルについて、非画像部と画像部に相当するベタ画像の濃度差を X-rite 濃度計によって測定し、以下の評価

50

指標で評価した。さらに、H－H環境については5, 000枚印字ののち、一晚その環境下に放置後、再び同環境下で印字を行ったサンプルについて、同様の評価を行った。

○： 濃度差0.05未満

△： 濃度差0.05以上、0.1未満

×： 濃度差0.1以上

【0066】

c) 転写中抜け

初期の段階(2枚目)、および5, 000枚印字を行った後、OHPシートに印字を行い、ベタ画像における転写中抜けの発生の有無を目視により、以下の評価指標で評価した。

○： 未発生

△： OHPシート上でわずかに確認可能

×： OHPシート上ははっきりと確認可能

【0067】

d) 現像筋

現像筋については、H－H環境下で5, 000枚印字を行った後の全面ベタ画像を目視により、以下の評価指標で評価した。

○： 未発生

△： わずかに発生を確認可能

×： 明らかに発生

【0068】

e) 画像流れ

画像流れについては、H－H環境下で5, 000枚印字を行った後、一晚放置後、再び同環境下で印字を行ったサンプルのベタ画像について、画像流れの発生の有無を目視により、以下の評価指標で評価した。

○： 未発生

△： 用紙のエッジ部のみ発生

×： 画像領域でも発生

【0069】

f) 静電潜像担持体の表面状態

L－L環境下で5, 000枚印字を行った後、静電潜像担持体の状態を傷の発生の有無、付着物の有無について、目視により観察した。

○： 傷未発生、付着物有

×： 傷発生、付着物無

【0070】

[実施例2]

実施例1の(酸化チタン微粒子の調製)において、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の100重量部に対してデシルトリメトキシシラン10重量部で表面処理した酸化チタン微粒子を、更に5重量部のジメチルシリコンオイルで処理した以外は、実施例1と同様にして、酸化チタン微粒子Bを調製した。

さらに、実施例1の(現像剤の製造)において、酸化チタン微粒子Aに代えて酸化チタン微粒子Bを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

【0071】

[実施例3]

実施例1の(トナー粒子の製造)において、粉碎分級条件を変更することにより、体積平均粒径 $D_{50} = 5.3 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子数=45個数%のトナー粒子Bを得た。

【0072】

さらに、実施例1の(現像剤の製造)において、トナー粒子Aに代えてトナー粒子Bを用い、シリカ微粒子Aの外添量を1.5重量部に変え、酸化チタン微粒子Aの外添量を1.1重量部に変えたこと以外は、実施例1と同様にして実施例3の現像剤を製造し、実施例

10

20

30

40

50

1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

【0073】

〔実施例4〕

実施例1の（シリカ微粒子の調製）において、シリコンオイル処理量を増加させることにより、炭素量が8.5重量%となるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、シリカ微粒子Bを調製した。

【0074】

さらに、実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aに代えて実施例2で得た酸化チタン微粒子Bを用い、シリカ微粒子Aに代えてシリカ微粒子Bを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例4の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

10

【0075】

〔比較例1〕

実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aの添加量を0.2重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして比較例1の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

【0076】

〔比較例2〕

実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aの添加量を1.3重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして比較例2の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

20

【0077】

〔比較例3〕

実施例1の（シリカ微粒子の調製）において、シリコンオイル処理量を減少させることにより、炭素量が4.5重量%となるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、シリカ微粒子Cを調製した。

【0078】

さらに、実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aに代えて実施例2で得た酸化チタン微粒子Bを用い、シリカ微粒子Aに代えてシリカ微粒子Cを用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例3の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

30

【0079】

〔比較例4〕

実施例1の（酸化チタン微粒子の調製）において、種結晶の大きさおよび添加量を変更することにより、平均一次粒子径20nmの酸化チタン微粒子Cを調製した。

【0080】

さらに、実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aに代えて酸化チタン微粒子Cを用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例4の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

【0081】

40

〔比較例5〕

実施例1の（シリカ微粒子の調製）において、シリコンオイル処理量を増加させることにより、炭素量が10重量%となるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、シリカ微粒子Dを調製した。

【0082】

さらに、実施例1の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子Aに代えて実施例2で得た酸化チタン微粒子Bを用い、シリカ微粒子Aに代えてシリカ微粒子Dを用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例3の現像剤を製造し、実施例1と同様に評価を行った。結果を下記表1および表2にまとめて示す。

【0083】

50

〔比較例 6〕

実施例 1 の（酸化チタン微粒子の調製）において、種結晶の大きさおよび添加量を変更することにより、平均一次粒子径 120 nm の酸化チタン微粒子 D を調製した。

【0084】

さらに、実施例 1 の（現像剤の製造）において、酸化チタン微粒子 A に代えて酸化チタン微粒子 D を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 6 の現像剤を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。

【0085】

〔比較例 7〕

実施例 1 の（シリカ微粒子の調製）において、製造条件を変化させることにより、平均一次粒子径 6 nm のシリカ微粒子 E を調製した。 10

さらに、実施例 1 の（現像剤の製造）において、シリカ微粒子 A に代えてシリカ微粒子 E を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 7 の現像剤を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。

【0086】

〔比較例 8〕

実施例 1 の（シリカ微粒子の調製）において、製造条件を変化させることにより、平均一次粒子径 24 nm のシリカ微粒子 F を調製した。

さらに、実施例 1 の（現像剤の製造）において、シリカ微粒子 A に代えてシリカ微粒子 F を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 8 の現像剤を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。 20

【0087】

〔比較例 9〕

実施例 1 の（現像剤の製造）において、シリカ微粒子 A の添加量を 0.7 重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 9 の現像剤を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。

【0088】

〔比較例 10〕

実施例 1 の（現像剤の製造）において、シリカ微粒子 A の添加量を 1.8 重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 10 の現像剤を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 および表 2 にまとめて示す。 30

【0089】

【表 1】

表1

	画像濃度					現像ゴースト			
	初期		5000枚後			初期		5000枚後	
テスト環境	LL	HH	LL	HH	HH + 放置	LL	HH	LL	HH
実施例1	1.55	1.50	1.52	1.47	1.49	○	○	○	○
実施例2	1.54	1.53	1.49	1.50	1.48	○	○	○	○
実施例3	1.50	1.46	1.47	1.50	1.50	○	○	○	○
実施例4	1.51	1.50	1.47	1.51	1.49	○	○	○	○
比較例1	1.43	1.50	1.45	1.51	1.50	△	△	△	△
比較例2	1.52	1.43	1.48	1.42	1.35	○	○	○	○
比較例3	1.50	1.46	1.49	1.45	1.39	○	○	○	○
比較例4	1.52	1.43	1.48	1.44	1.43	○	○	○	○
比較例5	1.55	1.50	1.47	1.25	1.22	○	○	○	○
比較例6	1.47	1.51	1.48	1.47	1.50	△	△	△	○
比較例7	1.53	1.40	1.50	1.23	1.18	○	○	○	○
比較例8	1.43	1.49	1.51	1.48	1.48	○	○	○	○
比較例9	1.43	1.47	1.48	1.33	1.38	○	○	○	○
比較例10	1.53	1.48	1.54	1.38	1.32	○	○	○	○

【0090】

【表2】

表2

	転写中抜け				現像筋	画像流れ	静電潜像担持体の 表面状態	
	初期		5000枚後				傷	付着物
テスト環境	LL	HH	LL	HH	H-H	H-H	L-L	L-L
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	○	○	△	○	○
比較例2	○	○	○	△	○	○	○	○
比較例3	△	△	×	×	△	○	○	○
比較例4	○	○	○	△	○	×	○	○
比較例5	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例6	○	○	○	○	○	○	×	○
比較例7	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例8	○	△	○	△	△	○	○	○
比較例9	△	△	△	×	△	○	○	○
比較例10	○	○	○	○	○	○	○	×

【0091】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、現像ゴーストが発生し難く、かつ高温高湿度下にトナーが放置された場合でも、画像濃度ムラ等が発生せず、長期に渡り現像筋などを発生させず、安定した画像を形成し得る現像剤を提供することができる。

また、本発明によれば、接触転写システムにおいても文字の中抜けの発生しない現像剤を提供することができる。

10

20

30

40

50

【0092】

さらに、本発明によれば、タルク含有量の多い紙を用いた場合においても高温高湿度下での画像流れが発生せず、かつ2次障害のない現像剤を提供することができる。
そして、本発明によれば、上記優れた本発明の現像剤を効率良く製造し得る現像剤の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 富永 悦夫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 鳥越 哲
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 武田 智裕
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 高木 慎平
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 内田 正博
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 井上 敏司
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平09-319132 (JP, A)
特開平11-174726 (JP, A)
特開平08-292598 (JP, A)
AEROSIL 日本アエロジル (株) カタログ

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08