(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3764520号
(P3764520)
(45)発行日　平成18年4月12日(2006.4.12)　(24)登録日　平成18年1月27日(2006.1.27)

(51)Int.Cl.			F I		
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/08	301
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
G03G	9/10	(2006.01)	G03G	9/08	365
			G03G	9/10	

請求項の数 6　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平8-101286
(22)出願日　平成8年4月23日(1996.4.23)
(65)公開番号　特開平9-288374
(43)公開日　平成9年11月4日(1997.11.4)
審査請求日　平成12年9月6日(2000.9.6)
審判番号　不服2002-17663(P2002-17663/J1)
審判請求日　平成14年9月12日(2002.9.12)

(73)特許権者　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　西原　良和
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　出水　一郎
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二成分現像剤用トナー

(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用トナーにおいて、このトナーが少なくとも結着樹脂、着色剤、ポリエチレンおよびポリプロピレンを含有してなり、ポリエチレンおよびポリプロピレンの合計添加量が結着樹脂100重量部に対して2～10重量部、ポリプロピレンとポリエチレンの含有比が重量比で10：1～1：10であり、かつBET比表面積が2～15m^2/gの磁性粉を結着樹脂100重量部に対して1～150重量部含有することを特徴とする二成分現像剤用トナー。

【請求項２】

前記トナーの飽和磁化が0.05～30emu/gである請求項１記載の二成分現像剤用トナー。

【請求項３】

ポリプロピレンの軟化点が140～160℃、ポリエチレンの軟化点が100～150℃であり、ポリプロピレンの軟化点がポリエチレンの軟化点より高い請求項１記載の二成分現像剤用トナー。

【請求項４】

前記トナーの形状係数SFが130～160であり、体積平均粒径Dvと個数平均粒径Dpの比Dv/Dpが1.0～1.4であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の二成分現像剤用トナー。

【請求項５】

前記トナーが、結着樹脂、着色剤、ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる混合物を押出混練機によって連続押出混練し、押出混練機から連続的に排出される混練物をプレス

ローラーで帯状に加圧成形し、この帯状成形物を冷却コンベヤーによって粗粉砕工程に導いて粗粉砕した後、粗粉砕物を微粉砕工程に導いて微粉砕し、微粉砕物を微粉分級して得られることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の二成分現像剤用トナー。

【請求項６】

前記微粉砕工程が、被処理粒子に対して機械的衝撃力を付与する粉砕機を用いて行われ、前記微粉分級工程が、被処理粒子に対して機械的衝撃力を付与する分級機を用いて行われることを特徴とする請求項５記載の二成分現像剤用トナー。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は二成分現像剤用トナーに関する。

【０００２】

【従来技術】

電子写真装置等の画像形成装置の定着方式としては、圧力定着方式、フラッシュ定着やオープン定着等の非接触加熱定着方式、熱ロール定着等の接触加熱定着方式等が採用されており、特に接触加熱定着方式は圧力定着方式に比べ高速化が可能であり、また非接触加熱定着方式に比べ熱効率が高く、比較的低温の熱源を用いることができ装置の小型化やエネルギーの節約を図ることができるため、最も普及している定着方式である。

【０００３】

近年、このような接触加熱定着方式の電子写真装置に対して、さらなる高速化や省エネルギー化が要求されており、このためトナーに対して低温定着特性が要求されている。低温定着が実現すれば電子写真装置の省エネルギー化を図れるばかりでなく、ウォームアップ時間も短縮することができ、より快適な操作性を得ることができる。

【０００４】

ところで上述した接触加熱定着方式においては、オフセット現象の発生という問題がある。例えば、熱ロール定着方式では、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ロールの表面に転移し、これが次に送られてくる転写紙に再転移して画像を汚染するという現象である。

【０００５】

従来より、熱ロール定着用トナーのオフセット現象を防止する技術として、ポリプロピレンワックスをオフセット防止剤(離型剤)としてトナー中に添加する技術が知られている(例えば特開昭４９－６５２３１号公報)。

【０００６】

近年、電子写真による複写速度の高速化や多機能化に伴い、自動原稿送り装置や両面複写装置を搭載した複写機が標準になっている。これらの装置による原稿送り時に、または裏面複写や多色複写時の２回目の複写工程において紙送りにローラーで複写画像表面がこすられて画像ににじみや汚れなどの現象を生じる。複数の複写画像を重ねて複写機内に一時保管したものを２回目の複写のために紙送りローラーで１枚づつ取り出す際にも同様な現象がみられ、画質の低下が引き起こされる。このような問題を有するトナーはスミア性が悪いと言われている。

【０００７】

スミア性を改良する方法としては、ポリエチレンワックスをトナー中に添加することが有効であるが、上述したオフセット防止剤であるポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスを併用するとフィルミングの発生、トナーの流動性や帯電性の低下が発生する傾向にある。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は複写時のスミアやオフセット、フィルミングの発生、およびトナーの帯電性などの改良されたトナーを提供することを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】
本発明は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用トナーにおいて、このトナーが少なくとも結着樹脂、着色剤、ポリエチレンおよびポリプロピレンを含有してなり、ポリエチレンおよびポリプロピレンの合計添加量が結着樹脂１００重量部に対して２～１０重量部、ポリプロピレンとポリエチレンの含有比が重量比で１０：１～１：１０であり、かつＢＥＴ比表面積が２～１５m^2／ｇの磁性粉を結着樹脂１００重量部に対して１～１５０重量部含有することを特徴とする二成分現像剤用トナーに関する。
【００１０】
本発明に使用するワックス類はポリエチレンとポリプロピレンを主成分とするが、トナーに一般的に使用される他のワックス類、例えばカルナバワックス、サゾールワックス、ライスワックスなどを、本発明の目的を害しない範囲で使用してもよい。
【００１１】
本発明に使用するポリエチレンは軟化点が１００～１５０℃、好ましくは１３０～１４５℃の範囲にあり、併用するポリプロピレンの軟化点より低い軟化点を有する。好ましくは３～３０℃低いものが適している。ポリエチレンの軟化点が１００℃より低いと耐熱性が悪く、フィルミングを発生し易くなり、逆に１５０℃以上ではスミア性が低下する。
【００１２】
ポリエチレンは高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンいずれでもよいが、スミア性向上の観点から高密度ポリエチレンが特に好ましい。
【００１３】
本発明に使用するポリプロピレンは軟化点が１４０～１６０℃、より好ましくは１４５～１５５℃が適当である。軟化点が１４０℃より低いと耐熱性が低下するのみならず、フィルミングを発生し易くなる。一方、１６０℃より高いとオフセット性が低下する。
【００１４】
本発明においてポリエチレンとポリプロピレンは合計量で結着樹脂１００重量部当たり２～１０重量部、好ましくは３～７重量部使用する。両者の合計量が２重量部より少ないとオフセット性、スミア性いずれも低下する。また１０重量部を越えるとフィルミングが発生し易く、かぶりおよびトナーの流動性が低下する。
【００１５】
また、ポリプロピレンとポリエチレンの含有量の重量比は１０：１～１：１０、好ましくは１０：１～１：２、より好ましくは１０：１～１.５：１であり、これよりポリプロピレンの量が多くなるとスミア性向上の効果が低下し、ポリエチレンの量が多くなるとオフセット性向上の効果が低下する。
【００１６】
本発明はさらに磁性粉を配合する。磁性粉を含有させることによって感光体への研磨効果によるフィルミングの防止、磁力によるトナーの飛散、コボレなどが防止できる。またスミア性およびオフセット性も改良される。
【００１７】
本発明に使用する磁力粉はＢＥＴ比表面積が２～１５m^2／ｇ、好ましくは５～１２m^2／ｇである。２～１５m^2／ｇより多くても少なくてもトナー中での分散性不良による帯電性の低下が生じる。
【００１８】
トナーの飽和磁化は０．０５ｅｍｕ／ｇ～３０ｅｍｕ／ｇが好ましい。飽和磁化が０．０５ｅｍｕ／ｇより小さい場合、感光体表面のクリーニング効果が不十分となりフィルミングを発生し易くなる。またトナーの飛散およびこぼれが発生し易い。３０ｅｍｕ／ｇより大きいと現像性が低下して画像濃度がうすくなる。
【００１９】
磁性粉の含有量は結着樹脂１００重量部当たり好ましくは１～１５０重量部、より好ましくは２～１００重量部である。
【００２０】

１重量部より少ないと本発明の効果を得ることができず１５０重量部より多いと現像性の低下により画像濃度が低下する。磁性粉としてはフェライト、マグネタイト、鉄等を単独あるいは混合して使用することができる。

【００２１】

本発明に使用し得る結着樹脂は従来トナー用結着樹脂として使用されてきたスチレン系共重合体樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂などを任意に使用できるが、本発明の目的をより効果的に達成するための結着樹脂としてはスチレン系共重合樹脂が特に好ましい。

【００２２】

本発明によるスチレン系共重合体樹脂を構成するスチレン系単量体の例としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－クロルスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体を用いることができる。

【００２３】

また、スチレン系単量体に共重合させる単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸３－(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシルおよびメタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸３－(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシルおよびアクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等のビニル系単量体を用いることができる。好ましくはメタクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数１～１７）、アクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数１～１７）を用いるようにする。

【００２４】

着色剤等の分散性を向上させるためにバインダー樹脂に酸価を付与してもよい。バインダー樹脂としてのスチレン系共重合体樹脂の酸価は、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸の量を調節してスチレン系共重合体に含有させることにより制御し、１０.０ＫＯＨｍｇ／ｇ以下、好ましくは３～１０ＫＯＨｍｇ／ｇとする。

【００２５】

バインダー樹脂の分子量は数平均分子量が２０００～１００００、より好ましくは２５００～７０００、重量平均分子量／数平均分子量が２０～９０、より好ましくは２５～８０である。数平均分子量が２０００より小さいと耐熱性が低下したりオフセットし易くなり、１００００以上の時は定着強度が低下する。また重量平均分子量／数平均分子量の比が２０より小さいとオフセット性が低下し、９０より大きいときは定着強度が悪くなり易い。

【００２６】

本発明に使用される着色剤としてはカーボンブラックなど従来電子写真用トナーに一般に使用されている物でよい。その配合量も特に限定的ではない。。

【００２７】

本発明トナーに使用される他の添加剤としては、荷電制御剤、流動化剤、クリーニング助剤(例えば樹脂ビーズなど)を適宜配合してもよい。

【００２８】

本発明に使用する荷電制御剤としては正荷電制御剤、負荷電制御剤いずれでも良い。

【００２９】
本発明に使用可能な正帯電制御剤としては、例えばニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、４級アンモニウム塩系化合物等が挙げられる。トリフェニルメタン系化合物としは、例えば特開昭５１－１１４５５号公報、特開昭５９－１００４５７号公報、特開昭６１－１２４９５５号公報等に記載された化合物が使用可能である。また、４級アンモニウム塩系化合物としては、例えば特開平４－７０８４９号公報等に記載された化合物が使用可能である。
【００３０】
負荷電制御剤としてはサリチル酸金属錯体、含金アゾ染料、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物等が挙げられる。
【００３１】
流動化剤を用いる場合には、シリカ微粒子、二酸化チタン微粒子、アミルナ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子、炭化ケイ素微粒子、炭化ホウ素微粒子、炭化チタン微粒子、炭化ジルコニウム微粒子、窒化ホウ素微粒子、窒化チタン微粒子、窒化ジルコニウム微粒子、マグネタイト微粒子、二硫化モリブデン微粒子、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸マグネシウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子等を使用することができる。
【００３２】
なお、これらの微粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して用いることが望ましい。
【００３３】
流動化剤の量は、トナー１００重量部に対して０.０５～５重量部、好ましくは０.１～３重量部用いることが望ましい。
【００３４】
また、乳化重合、ソープフリー乳化重合、非水分散重合等の湿式重合法または気相法等により造粒したスチレン系、アクリル系、メタクリル系、ベンゾグアナミン、シリコーン、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種の有機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。
【００３５】
本発明のトナーは、キャリアとともに使用する２成分現像剤として使用する。本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコートキャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が１５～１００μｍ、好ましくは２０～８０μｍのものが好適である。
【００３６】
特に好適なキャリアは飽和磁化３５～９０ｅｍｕ／ｇ、より好ましくは４０～７０ｅｍｕ／ｇである。飽和磁化が３５ｅｍｕ／ｇより小さいときはキャリアカブリを発生し易く、９０ｅｍｕ／ｇより大きいときはトナーの帯電性が低下する他、現像部での穂の形成状態が悪化して画像の荒れを生じる。
【００３７】
本発明トナーを正帯電性トナーとして用いるときに好ましいキャリアは、トナーに対する荷電点、即ち表面に負帯電性の樹脂が存在するキャリアである。このような樹脂としてはポリエステル系樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、テトラフルロエチレン、フッ化ビニリデン、含フッ素ビニル系単量体の単独重合体あるいは他のビニル系単量体との共重合体等の含フッ素系樹脂等が挙げられる。特に好ましいのは上記負帯電性樹脂被覆層を形成したキャリア、あるいは上記負帯電性樹脂中に磁性体微粉末を分散してなるキャリアが、本発明のトナーとの組み合わせにおいて帯電性の観点から好ましい。
【００３８】
本発明トナーを負帯電性トナーとして用いるときは表面に正帯電性の樹脂が存在するキャリアが好ましい。このような樹脂としてはアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、

シリコーン系樹脂等が挙げられる。

【００３９】

本発明トナーは着色剤、結着樹脂、磁性粉、ポリエチレンおよびポリプロピレンなど所定の成分をヘンシェルミキサーなどの混合機で混合し、図１にしめすごとく混合物(１)を加熱ジャケット(２)を備えた押出機(３)、例えばスクリュー押出機を用い高剪断条件で連続押出しながら混練し、この混練物を適当なニップ幅を有するプレスローラー(４)で帯状に加圧成型し、帯状成型物(５)を冷却コンベアー(６)に載せ、粗粉砕工程に導く。上記の混練工程でポリエチレンとポリプロピレンはトナー成分中で均一に分散するが、ポリエチレンとポリプロピレンは溶け合わず、多くは独立した微粒子で存在する。

得られた混練物を粉砕、分級することによりトナーを得る。

【００４０】

粉砕、分級工程は被処理粒子に対して機械的衝撃力を付与する粉砕機あるいは機械的衝撃力を付与する分級機で分級することが好ましい。ここで機械的衝撃力とは粉砕機および分級機が高速回転するローターを備えており、粒子がこのローターに接触する際に生じる物理的衝撃力をいう。この種の粉砕機および分級機を使用することにより遊離ワックス等の超微粉の発生が防止され、トナーの帯電性が安定し、かつフィルミング性および流動性が向上する。

【００４１】

具体的にはトナー混練物を機械式粉砕機による粉砕処理することにより行う。

【００４２】

機械的衝撃力を被処理粒子に付与できる機械式粉砕機は、内周面に溝を有する円筒容器（外筒体）の内側に、前記内周面から所定の間隙を介して、外周面に溝を有する回転自由な円筒（内円筒体）が配置されている。この種の粉砕機の概略構成図を図２に示す。

【００４３】

回転自由な内円筒体(ローター)(１１)は回転軸方向に多数の溝を外周面に有している。円筒容器(外筒体)(１２)は回転軸方向に切り込み状に多数の溝を内面に有するライナーが取り付けられている。そしてローター(１１)が高速回転することにより、機内に激しい渦流と圧力振動を発生させると、原料は空気とともに吸気口(１３)より吸い込まれ空気流で粉砕室へ供給される。続いてローター(１１)とライナーによる衝撃力およびこれらの隙間に生じる激しい空気の渦流により大粒径の粒子が体積粉砕され、小粒化された粒子は表面粉砕されるとともに、その表面に遊離ワックス等の超微粉が固着されて、排気口(１４)より空気とともに排出される。表面粉砕は、ピール作用により粒子表面が削られると同時に超微粉を粒子表面に固着させること、即ち粒子表面での再配列を意味する。この装置を用いると微粉化したポリエチレンなどが再度トナー中に取り込まれるためフィブリル化が防止できるので好ましい。

【００４４】

図３にローター(２１)とライナー（２２)について、溝の延設方向に対して垂直方向に切断した時の断面図を示す。図３において、ライナーの溝は、その断面形状が二等辺三角形（図２(ａ)）であり、ローターの溝に対して隙間Ｈ（最小間隙）が０.２～１０㎜、好ましくは０.３～５㎜になるように対向している。なお、ライナーの溝の断面形状は上記に限らず、図３(ｂ)に示したように例えば直角三角形でもよく、またローターとしても溝の代わりにブレードを配置した構成のもの（図３(ｃ)）でも使用可能である。上述した機械式粉砕機としては、クリプトロン（川崎重工業社製）、ターボミル（ターボミル工業社製）、ファインミル（日本ニューマチック工業社製）等が使用可能である。

【００４５】

また、上述した粉砕は、閉回路により複数パス処理で行っても良い。上記機械式粉砕機により粉砕されたトナー粒子から粗大粒子を分級し、分級された粗大粒子を前記機械式粉砕機に戻すことにより循環させる。

【００４６】

得られた解砕粒子中の粗大粒子を分級する分級機としては、粗粉分級機（ＭＳ－Ｏ：ホソ

カワミクロン社製、ＤＳ－Ｘ分級機：日本ニューマチック社製、エルボージェット：日鉄鉱業社製)等が使用可能である。

【００４７】

最後に、上記で得られた粉砕粒子に対して微粉を分級する。分級も機械的衝撃力を付与できる分級機を使用することが好ましく、分級機としては分級ロータを有する回転ロータ式分級機を使用してもよい。分級により粒子表面が分級ローターによる衝撃力の作用により平滑化あるいは球形化されること、分級ローターによる衝撃力の作用により、遊離ポリエチレン等の超微粉がトナー表面に強く付着し埋め込まれて遊離超微粉を減少させるとともに、分級ローターの衝撃力による分級効果により分散効率が向上し、トナー製品側への超微粉の混入を防止できる。従来の粒子の軽重で篩分ける風力分級器によってはこのような効果は得られない。

【００４８】

上記のような分級ローター式分級器としてはターボクラシファイアー（日清エンジニアリング社製）、アキュカット、例えばドナセレック分級機（日本ドナルドソン社製）等種々知られている。これらの中でも、ティープレックス超微粉分級機ＡＴＰシリーズ（ホソカワミクロン社製）が好ましい。このシリーズの中でティープレックスマルチホイール型分級機の概略構成図を図４に記載する。図４は中央垂直断面図である。

【００４９】

図４に示すごとく原料（粉砕粒子）は、原料投入口（３２）から装入され、ロータリバルブを介してか、あるいは流入空気と一緒に分級室内に運ばれる。流入空気は分級機内で例えば矢印のごとく下から上に流れる。その流れに従って、原料は上昇し、分級部（３１）に入り分級され、微粉が共通微粉排出口（３３）より取り出され、トナー粒子が排出口（３４）より取り出される。分級部（３１）は個別駆動方式による分級ローター（３５）が水平に複数個取り付けられている。分級ロータ（３５）は図５に示されるように、多数のブレードを有する円筒状の回転体である。共通のスピードコントロールは、１台の周波数変換機を通して行われる。

【００５０】

このようにして得られたトナーは、上述した粒径分布でワックスが分散されているとともに、下記式で示される形状係数ＳＦが１３０～１６０、好ましくは１３０～１５０になっている。このような形状を有することによって流動性および帯電安定性が向上し、さらに遊離ワックスの現象によりフィルミング性が向上している。形状係数が１３０より小さいとブレードクリーニング性が低下し、１６０より大きいと流動性や帯電安定性が低下したり、フィルミングが発生し易くなる。

【００５１】

【数１】

$$SF = \frac{(\text{最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【００５２】

式中、面積とはトナーの投影面積を、最大長とはトナーの投影像における最大長を意味する。

【００５３】

また、上記トナーは、その体積平均粒径Ｄｖと個数平均粒径Ｄｐの比Ｄｖ／Ｄｐが１．０～１．４、好ましくは１．０～１．３５であることが望ましい。Ｄｖ／Ｄｐが１．４より大きくなるとトナー中に含まれる遊離ワックス等の微粉が増えるためフィルミングやカブリが発生し易くなる。

【００５４】

実施例

バインダー型キャリアの製造例
トナーを後述する評価に供するため、以下のごとくバインダー型キャリアを製造した。

成　分	重量部
・ポリエステル樹脂 （花王社製：ＮＥ－１１１０）	１００
・無機磁性粉 （ＴＤＫ社製：ＭＦＰ－２）	５００
・カーボンブラック （三菱化成社製：ＭＡ＃８）	2

【００５５】
上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉砕し、次いでシリンダ部１８０℃、シリンダヘッド部１７０℃に設定した押し出し混練機を用いて、溶融混練した。混練物を冷却、粗粉砕後、ジェットミルで微粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、体積平均粒径５５μmの磁性キャリアを得た。
【００５６】
コート型キャリアの製造例
コート樹脂の製造

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	３５０g
ポリオキシエチレン（２,２）－２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン	３３０g
イソフタル酸	４００g
ジブチル錫オキシド	2g

【００５７】
上記組成をガラス製３リットルの４つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけ、マントルヒーターの中で窒素気流下、２００℃にて撹拌しつつ、反応させ、１５ＫＯＨmg／gのポリエステル樹脂を得た。
【００５８】
キャリアの製造
上記樹脂をトルエンで希釈し、固形比２重量％のポリエステル樹脂溶液を調合した。芯材として焼成フェライト粉（Ｆ－３００；平均粒径：５０μm、嵩密度：２.５３g／cm；パウダーテック社製）を用い、上記ポリエステル樹脂溶液を芯材に対する被覆樹脂量が約１重量％になるようにスピラーコーター（岡田精工社製）により塗布し、乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オーブン中にて１７０℃で２時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを見開き２１０μmと９０μmのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振盪器を用いて解砕し、樹脂コートされたフェライト粉とした。このフェライト粉に対し、上記塗布焼成、解砕をさらに３回繰り返し、体積平均粒径５３μmの樹脂被覆キャリアを得た。
【００５９】
実施例１

・熱可塑性スチレン・アクリル樹脂 スチレン－アクリル酸ブチル－メタクリル酸ブチル－メタクリル酸共重合体（モノマー重量比＝7：1.4：1.4：0.2：酸価6.5KOHmg/g)	100重量部
・オフセット防止用添加剤	
ポリプロピレンワックス（軟化点約145℃） （ビスコール660P、三洋化成社製）	4重量部
ポリエチレンワックス（軟化点約140℃） （ハイワックス800P、三井石油化学社製）	2.0重量部
・カーボンブラック（モーガルL、キャボット社製）	10重量部
・ニグロシン染料	5.0重量部

（ニグロシンベースEX、オリエント化学社製）
・４級アンモニウム塩　0.5重量部
（P-53、オリエント化学社製）
・磁性粉（MFP-2、TDK社製）　7重量部
【００６０】
以上の材料をヘンシェルミキサー（容量７５ｌ）を用いて、３０００rpmで３分間混合した。混合物を図１に示すごときスクリュー押出混練機(ＴＥＭ５０：東芝機械社製)により、温度１２０℃、供給量３０kg／hr、スクリュー回転数１５０rpmの条件で連続押出混練した後、ニップ幅１mmのプレスローラ(４)で圧延し、更にベルトクーラー(６)上で強制水冷した。
【００６１】
この混練物をフェザーミル（２mmメッシュ）で粗粉砕した。粗粉砕物を機械式粉砕機（クリプトンＫＴＭ－Ｏ型、川崎重工業社製）で１１μmまで微粉砕し、自然気流式分級機を備えたジェットミル(ＩＤＳ－２型、日本ニューマチック社製）で粗粉のカットをおこない、さらに回転ロータ式分級機（５０ＡＴＰ分級機、ホソカワミクロン社製）で微粉のカットを行い＜体積平均粒径１１μmのトナーを得た。
【００６２】
得られたトナーに疎水性シリカ（Ｒ－９７４、日本アエロジル社製）０.１５重量％を添加処理した。
【００６３】
実施例２～６
比較例１および２
実施例１に準じてトナーを調製した。但し、バインダー樹脂、ポリプロピレンの種類および量、ポリエチレンの種類および量、磁性粉の種類および量、生成トナーおよびキャリアの物性は表１および表２に示す通りである。
【００６４】
比較例３
バインダー樹脂、ポリプロピレンワックスの種類および量、ポリエチレンワックスの種類および量、磁性粉の種類および量は表１に示す通りで実施例１と同様にして混練物を得た。この混練物をフェザーミルで粗粉砕した。粗粉砕物を自然気流式分級機を備えたジェットミル(ＩＤＳ－２型、日本ニューマチック社製)を用いて微粉砕し、得られた微粉砕物を自然気流式分級機(ＤＳ分級機、日本ニューマチック社製)で微粉分級を行いトナーを得た。得られたトナーに実施例１と同様にして疎水性シリカを外添処理した。得られたトナーおよび使用キャリアの物性は表２に示す通りである。
【００６５】
【表１】

表１

	バインダー樹脂			PP(ポリプロピレン)ワックス		
	Mn	Mw/Mn	軟化点・Tm	種	軟化点	添加量
実施例１	4000	68.8	121.8	ビスコール660P	145℃	4重量部
実施例２	4000	68.8	121.8	ビスコール660P	145℃	4重量部
実施例３	4000	68.8	121.8	ビスコール660P	145℃	3重量部
実施例４	4500	83.4	127.5	ビスコール660P	145℃	6重量部
実施例５	2800	37.0	117.3	ビスコール330P	152℃	3重量部
実施例６	4000	68.8	121.8	ビスコール550P	150℃	4重量部
比較例１	2800	37.0	117.3	ビスコール330P	152℃	3重量部
比較例２	4500	83.4	127.5	ビスコール330P	152℃	3重量部
比較例３	4000	68.8	121.8	ビスコール660P	145℃	6重量部

【００６６】
【表２】

表１（続き）

	ＰＥ（ポリエチレン）ワックス			磁性粉		
	種	軟化点	添加量	種	添加量	ＢＥＴ
実施例１	ハイワックス 800P	140℃	2.0重量部	フェライト MFP-2	7重量部	6.9m²/g
実施例２	ハイワックス 800P	140℃	0.5重量部	フェライト MFP-2	2重量部	6.9m²/g
実施例３	ハイワックス 800P	140℃	3.0重量部	フェライト MFP-2	12重量部	6.9m²/g
実施例４	ハイワックス 100P	121℃	2.0重量部	マグネタイト EPT-1000	50重量部	5.0m²/g
実施例５	ハイワックス 800P	140℃	4.0重量部	マグネタイト EPT-1000	130重量部	5.0m²/g
実施例６	ハイワックス 400P	136℃	0.5重量部	マグネタイト EPT-1000	2重量部	5.0m²/g
比較例１	ハイワックス 400P	136℃	4.0重量部	マグネタイト EPT-1000	200重量部	5.0m²/g
比較例２	ハイワックス 400P	136℃	4.0重量部	—	—	—
比較例３	—	—	—	フェライト MFP-2	2重量部	6.9m²/g

【００６７】
【表３】

表２

	トナー				キャリア	
	飽和磁化	形状係数	体積平均粒径	Dv/Dp	種	飽和磁化
実施例１	0.93 emu/g	137	11.0μm	1.29	バインダー型	55emu/g
実施例２	0.19 emu/g	139	11.0μm	1.28	バインダー型	55emu/g
実施例３	1.65 emu/g	141	10.9μm	1.28	バインダー型	55emu/g
実施例４	8.80 emu/g	138	11.1μm	1.28	コート型	63emu/g
実施例５	8.41 emu/g	144	10.8μm	1.30	コート型	63emu/g
実施例６	0.24 emu/g	142	11.0μm	1.31	コート型	63emu/g
比較例１	36.2 emu/g	148	10.8μm	1.32	バインダー型	55emu/g
比較例２	0 emu/g	132	11.2μm	1.27	バインダー型	55emu/g
比較例3	0.19 emu/g	162	11.5μm	1.44	バインダー型	55emu/g

【００６８】
【表４】

表２（つづき）

	評価						
	スミア性	フィルミング性	帯電量	飛散	コボレ	画像濃度（ID）	耐オフセット性
実施例１	○	○	19.1μC/g	○	○	◎	○
実施例２	○	○	22.7μC/g	○	○	◎	○
実施例３	○	○	16.9μC/g	○	○	◎	△
実施例４	○	○	14.3μC/g	○	○	○	○
実施例５	○	○	10.4μC/g	○	○	△	○
実施例６	○	△	24.8μC/g	○	○	◎	○
比較例１	○	○	7.2μC/g	○	○	×	△
比較例２	○	×	24.6μC/g	×	×	◎	○
比較例３	×	×	17.7μC/g	△	△	◎	○

【００６９】

分析および評価方法

(１)平均粒径

キャリアの体積平均粒径の測定は、コールターマルチサイザー(コールター社製)を用い、２８０μmのアパチャーチューブで測定した。トナーの体積平均粒径および個数平均粒径の測定は同装置を用い１００μmのアパチャーチューブで測定した。

【００７０】

(２)飽和磁化

直流磁化特性自動記録装置(ＴＹＰＥ－３２５７：横河北辰電機社製)を用いて、磁界１ＫＯｅの条件で測定

【００７１】

(３)トナー形状係数

平均形状係数(ＳＦ)とは、下記(数２)：

【数２】

$$SF = \frac{(\text{最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

(式中、面積とは粉体の投影面積を、最大長とは粉体の投影像における最大長を意味する)で定義され、トナーの長径／短径の差(歪み性)を表現するものであり、完全球形であればＳＦ＝１００である。形状係数はイメージアナライザー(ルーゼックス５０００：日本レギュレータ社製)により測定した平均値である。

【００７２】

(４)スミア性

トナーを複写機(ＥＰ４０５０：ミノルタ社製)改造機を使用して複写紙上に定着させた後、別の未使用の複写紙を先に得られた複写画像が形成された用紙とこすり併せて、その未使用複写紙の汚れ具合を観察し、以下のようにランク付けを行った。

○：ほとんど汚れが目立たなかった。

△：若干汚れが観察されたが実用上問題がない。

×：全紙面に汚れがみられた。

【００７３】

(５)フィルミング性

複写機(ＥＰ４０５０：ミノルタ社製)改造機を使用して連続５万枚を複写した後、ハーフトーン画像を採取するとともに感光体を観察し、以下のようにランク付けを行った。

○：画像の汚れ、感光体へのトナー成分付着がともになし。

△：感光体表面の一部がうっすらとくもっているが、画像の乱れはない。

×：感光体全体がくもっており、更に画像が乱れている。

【００７４】

(６)帯電量

帯電量[μＣ／g]を求めるにあたっては、トナーに対して、各キャリアをトナー／キャリア＝５／９５（Ｔc＝５wt%）、の重量割合になるようにして加え、これらをそれぞれ５０ccのポリ瓶に入れて回転架台により１２０rpmで１０分間回転させて、各トナーを用いた現像剤を調製した。帯電量[μＣ／g]を測定するにあたっては、精密天秤で計量した現像剤１gを図６に示す帯電装置の導電性スリーブ(４１)の表面全体に均一になるように載せると共に、この導電性スリーブ(４１)内に設けられたマグネットロール(４２)の回転数を１００rpmにセットした。

【００７５】

そして、バイアス電源(４３)よりバイアス電圧をトナーの帯電電位と逆に３ＫＶ印加し、３０秒間上記導電性スリーブ(４１)を回転させ、この導電性スリーブ(４１)を停止させた時点での円筒電極(４４)における電位Ｖmを読み取ると共に、上記導電性スリーブ（１）からこの円筒電極（４）に付着したトナーの重量を精密天秤で計量して、各トナーの平均帯電量[μＣ／g]を求めた。

【００７６】

(７)飛散、こぼれ

複写機(ＥＰ４０５０：ミノルタ社製)改造機を使用して５０Ｋ枚の複写を行った後、複写機内に飛散したトナーおよび現像器からこぼれ落ちたトナーを観察し、以下のようにランク付を行った。

○：実用上ほとんど問題がなかった。

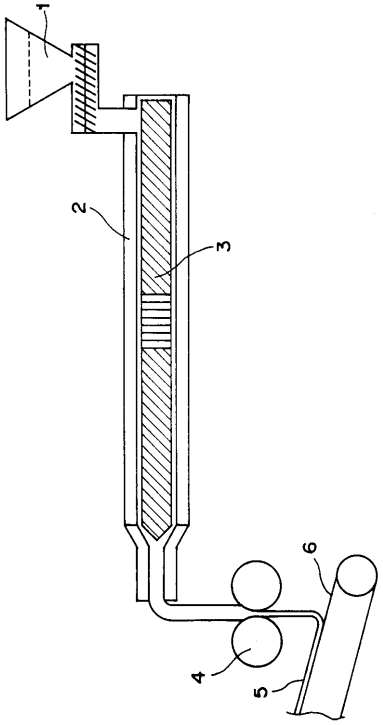
△：１０Ｋ枚までは問題なかったが、５０Ｋ枚複写後はメインテナンスを必要とした。

×：１０Ｋ枚までに現像器回りにトナー飛散が生じていた。あるいは画像上にトナーのボタ落ちが発生した。

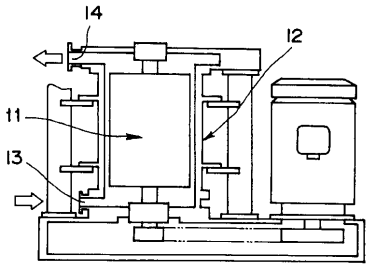
【００７７】

(８)画像濃度(ＩＤ)
複写機(ＥＰ４０５０：ミノルタ社製)改造機を使用してトナーを複写紙上に定着させた後、ベタ部の画像濃度をマクベス反射濃度計(ＲＤ９２０：マクベス社製)により測定した。
◎：ＩＤ１.４以上
○：ＩＤ１.２以上１.４未満
△：ＩＤ１.０以上１.２未満
×：ＩＤ１.０未満
【００７８】
(９)耐オフセット性
定着ローラ温度を２５０℃近辺まで上昇させて行き、オフセットの発生する温度により以下の通りランク付けを行った。
○：２５０℃でオフセット発生しない
△：２５０℃未満ではオフセット発生しない
×：２３０℃未満でオフセット発生
【００７９】
【発明の効果】
本発明によると複写時のスミアやオフセットが防止できると共に、フィルミングの発生、トナーの流動性や帯電性の低下などを発生せず、また感光体の研磨効果に優れトナーの飛散およびコボレの少ないトナーを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　プレスローラーを備えた混練機。
【図２】　粉砕機。
【図３】　粉砕機のローターとライナー。
【図４】　テイープレックスマルチホイール型分級機。
【図５】　分級ローター。
【図６】　試験用帯電装置。
【符号の説明】
１　トナー混合物
２　加熱ジャケット
３　混練ゾーン
４　プレスローラー
５　帯状成型物
６　コンベア
１１　内円筒体
１２　外筒体(ローター)
１３　吸気口
１４　排気口
２１　ローター
２２　ライナー
３１　分級部
３２　原料投入口
３３　共通微粉排出口
３４　トナー粒子排出口
３５　分級ローター
４１　導電性スリーブ
４２　マグネットロール
４３　バイアス電源
４４　円筒電極
ａ,ｂおよびｃ　ローターとライナーの態様

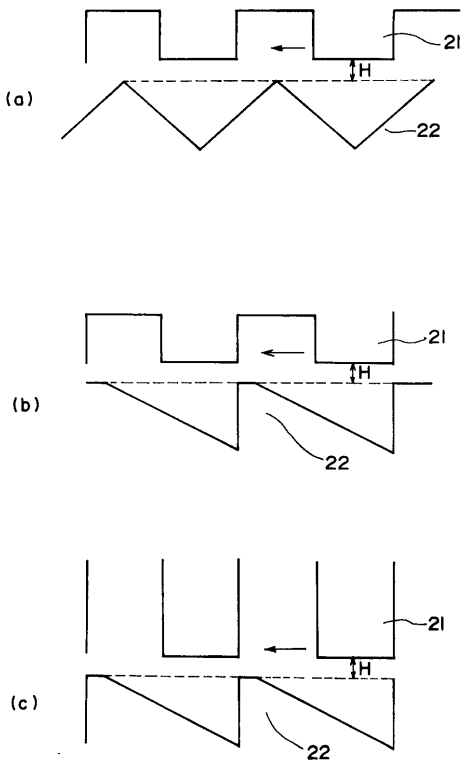
【図１】



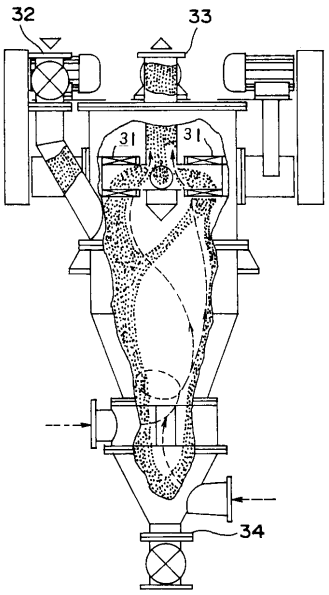
【図２】



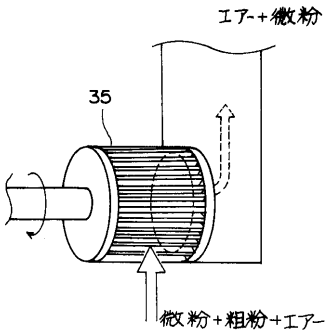
【図３】



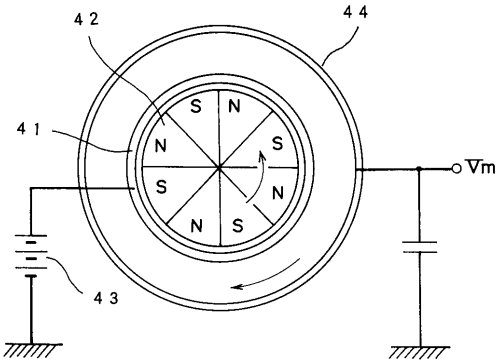
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　御厨　義博
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　中沢　二美子
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　深尾　博
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

合議体
審判長　山口　由木
審判官　伏見　隆夫
審判官　前田　佳与子

(56)参考文献　特開平８－８２９５２（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２８１７８５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１８１３１２（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２８０２５６（ＪＰ，Ａ）
特開平１－１８５６５０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１８０５１１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１５２２０５（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１８６７７６（ＪＰ，Ａ）