

(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2005-321785

(P2005-321785A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

| | | |
|---------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| G03G 9/08 | G03G 9/08 375 | 2H005 |
| G03G 9/087 | G03G 9/08 374 | |
| | G03G 9/08 325 | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-134404 (P2005-134404) | (71) 出願人 | 596170170 |
| (22) 出願日 | 平成17年5月2日(2005.5.2) | | ゼロックス コーポレーション |
| (31) 優先権主張番号 | 10/839,293 | | XEROX CORPORATION |
| (32) 優先日 | 平成16年5月6日(2004.5.6) | | アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | フォード、ロング・リッジ・ロード 80 |
| | | | O |
| | | (74) 代理人 | 100075258 |
| | | | 弁理士 吉田 研二 |
| | | (74) 代理人 | 100096976 |
| | | | 弁理士 石田 純 |
| | | (72) 発明者 | メリー エル マクストラヴィック |
| | | | アメリカ合衆国 ニューヨーク フェアボ |
| | | | ート プットナム サークル 12 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 エマルション凝集黒色トナー

(57) 【要約】

【課題】優れた黒色画像品質を示し、電磁放射が少なく、品質を低下させることなく分当たり大量のページ数の印刷を行う装置を可能とする、黒色トナーを提示する。

【解決手段】黒色トナーは、スチレン-アクリラートバインダを含む少なくとも1種類のバインダと、少なくとも1種類の黒色着色剤と、外部添加剤のパッケージと、を有するトナー粒子、を含み、前記スチレン-アクリラートバインダは、架橋したスチレン-アクリラートゲルを、全バインダに対し0～約15重量%含み、前記外部添加剤は、平均粒径が約35～約45nmの第1シリカを、トナー粒子に対し約0.2～約5.0重量%と、平均粒径が約135～約160nmの第2シリカを、トナー粒子に対し約0.2～約3.0重量%と、平均粒径が約35～約45nmのチタニアを、トナー粒子に対し約0.2～約

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンアクリレートバインダを含む少なくとも 1 種類のバインダと、
 少なくとも 1 種類の黒色着色剤と、
 外部添加剤のパッケージと、
 を有するトナー粒子、
 を含み、
 前記スチレンアクリレートバインダは、架橋したスチレンアクリレートゲルを、バイン
 ダに対し 0 ~ 約 15 重量 % 含み、
 前記外部添加剤は、
 平均粒径が約 35 ~ 約 45 nm の第 1 シリカを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 5.0
 重量 % と、
 平均粒径が約 135 ~ 約 160 nm の第 2 シリカを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 3
 .0 重量 % と、
 平均粒径が約 35 ~ 約 45 nm のチタニアを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 5.0 重
 量 % と、
 を含む、黒色トナー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、黒色トナーと、黒色トナーを含む現像剤と、この現像剤を用いた半導性磁性
 ブラシ現像装置による画像形成法と、に関する。より詳細には、本発明は、特定のトナー
 粒子と外部添加組成物とを含む黒色トナーに関する。このトナーは、摩擦電気によってキ
 ャリヤと接触させた後に約 35 ~ 約 75 $\mu\text{C}/\text{g}$ の摩擦帯電電荷を示すという特性を持つ
 ため、半導性磁性ブラシ現像装置での静電画像の現像に用いると、優れた画像品質の黒色
 トナー画像を生成する。

【背景技術】

【0002】

米国特許第 5,545,501 号には、キャリア粒子とトナー粒子とを含む静電複写現
 像剤組成物について開示されている。このトナー粒子の粒度分布は体積平均粒径 (t) で
 $4\mu\text{m} < t < 12\mu\text{m}$ であり、摩擦電気によって前記キャリア粒子と接触させた後の平均
 電荷 (絶対値) / 直径 (C_T 、単位: フェムトクーロン (fC) / $10\mu\text{m}$) は、 $1fC$
 $/ 10\mu\text{m} < C_T < 10fC / 10\mu\text{m}$ である。この現像剤組成物は次のような特徴を持
 つ。(i) 前記キャリア粒子の飽和磁化値 M_{sat} (単位: テスラ (T)) は、 M_{sat}
 $0.30T$ である。(ii) 前記キャリア粒子の体積平均粒径 C_{avg} は、 $30\mu\text{m}$
 $C_{avg} < 60\mu\text{m}$ である。(iii) 前記キャリア粒子の前記体積粒度分布は、粒径 C
 を持つ粒子の 90% 以上が、 $0.5C_{avg} < C < 2C_{avg}$ である。(iv) 前記キャ
 リヤ粒子の前記体積粒度分布は、 $25\mu\text{m}$ より小さい粒子が $b\%$ 以下であって、 $b = 0.$
 $35 \times (M_{sat})^2 \times P$ であり、 M_{sat} は飽和磁化値 (単位: T)、 P は磁性現像極
 の最大磁界強さ (単位: kA/m) である。(v) 前記キャリア粒子は樹脂コーティング
 で覆われたコア粒子を含み、樹脂コーティングの量 (RC) は、 $0.2\text{重量}\% < RC < 2$
 $\text{重量}\%$ である。これらについては米国特許第 5,545,501 号の要約書を参照のこと
 。この特許では、潜像を毛細磁性ブラシで現像する装置において、このような現像剤でオ
 フセット品質 (offset-quality) の画像が得られることを述べている。当該特許のカラム
 4 の、7 ~ 17 行を参照のこと。

30

40

【0003】

米国特許第 6,319,647 号には、少なくとも 1 種類のバインダと、少なくとも 1
 種類の着色剤と、望ましくは 1 種類以上の外部添加剤と、を含むトナー粒子であるトナー
 について開示されている。このトナーを現像剤にして磁性ブラシ現像装置に用いると、常
 に高品質のコピー画像が得られるという長所がある。このトナー粒子は、摩擦電気によっ

50

てキャリア粒子と接触させた後に $0.6 \sim 0.9 \text{ fC} / \mu\text{m}$ の電荷 / 粒径 (Q / D) と、 $20 \sim 25 \mu\text{C} / \text{g}$ の摩擦帯電電荷 (triboelectric charge) を示す。トナー粒子の平均粒径は $7.8 \sim 8.3 \mu\text{m}$ が望ましい。トナーをキャリア粒子と混ぜ合わせて現像剤とする。キャリア粒子は、望ましくは $45 \sim 55 \mu\text{m}$ の平均粒径を持つもので、ポリフッ化ビニリデン重合体又は共重合体とポリメチルメタクリレート重合体又は共重合体とを含むコーティングで覆った、銅及び亜鉛をほとんど含まないフェライトのコアなどである。

【0004】

米国特許第 6, 416, 916 号には、少なくとも 1 種類のバインダと、少なくとも 1 種類の着色剤と、外部添加剤パッケージと、を含むトナー粒子であるトナーについて開示されている。この外部添加剤パッケージは、ステアリン酸亜鉛と、二酸化ケイ素又は二酸化チタンの少なくとも 1 種類とを含み、ステアリン酸亜鉛の量をトナーの約 0.10 重量% 又はそれ以下に制限する。ステアリン酸亜鉛の量がその制限内であれば、このトナーから生成した現像剤は優れた摩擦帯電及び安定性と、優れた現像剤流れを示すことが報告されている。この現像剤を磁性ブラシ現像装置に用いれば、ほとんど空乏欠陥 (depletion defects) を生ずることなく一定した高品質のコピー画像を常に形成できる。

10

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 5, 545, 501 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6, 319, 647 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6, 416, 916 号明細書

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導性磁性ブラシ (semiconductive magnetic brush) 現像装置に用いるための、著しく少ない電磁放射で高品質の印刷を毎分大量の枚数で現像できる黒色トナーが更に求められている。

【0007】

本発明は、かかる課題に鑑み、半導性磁性ブラシ現像環境でのみ作動し、先行技術のトナー及び現像剤より優れた品質の画像を、より少ない電磁放射で毎分大量の枚数を印刷できる新たな黒色トナー及び現像剤の態様を提示する。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

このような、またその他の目的を達成するために、本発明において、少なくとも 1 種類のバインダと、少なくとも 1 種類の黒色着色剤と、外部添加剤のパッケージと、から成るトナー粒子を含む黒色トナーを用いる。少なくとも 1 種類のバインダは、バインダの 0 ~ 約 15 重量% の、架橋したスチレンアクリレートゲルを含むスチレンアクリレートバインダを含み、外部添加剤は、平均粒径が約 35 ~ 約 45 nm の第 1 シリカを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 5.0 重量% と、平均粒径が約 135 ~ 約 160 nm の第 2 シリカを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 3.0 重量% と、平均粒径が約 35 ~ 約 45 nm のチタニアを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 5.0 重量% と、を含む。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナーを用いて電磁放射を抑えた結果、ベタやハーフトーン領域の密度及び色が均一かつ安定となり、活字はフォントの大きさや種類に関わりなく輪郭が鮮明となる。更に、非画像領域のバックグラウンドトナーが減り、機械汚れや汚染が少なくなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

実施の形態において、トナー粒子は更に、平均粒径が約 8 ~ 約 20 nm の第 3 シリカを、トナー粒子に対し約 0.2 ~ 約 5 重量%、含んでも良い。

【0011】

50

実施の形態において、本発明は更に、前述の黒色トナーとキャリア粒子とを含む現像剤に関する。このキャリア粒子は、ポリメチルメタクリレートポリマー (poly methyl methacrylate polymer) 又はポリメチルメタクリレートとフルオロ共重合体との混合物と、カーボンブラックと、メラミンビーズと、を含むコーティングで覆ったフェライトのコアを含む。この現像剤は、約 1 ~ 約 25 重量部の黒色トナーと、約 75 ~ 約 99 重量部のキャリア粒子とを含む。

【0012】

別の実施の形態において、本発明は、感光体 (photoreceptor) と、半導性磁性ブラシ現像装置と、本発明の黒色トナーを含む現像剤を収容するための半導性磁性ブラシ現像装置に付随するハウジングと、を含む電子写真式画像形成装置に関する。

10

【0013】

一般に、電子写真印刷法は、光導電性部材をほぼ均一な電位に荷電してその表面を感光性とする (sensitize) 工程を含む。光導電性表面の荷電部分に、例えば、スキヤニングレーザービーム、LED 源などからの複写すべき原稿の光画像を露光する。これにより感光体の光導電性表面に静電潜像が記録される。光導電性表面に静電潜像を記録した後、トナー又はトナーを含む現像剤で潜像を現像する。

【0014】

本発明においては現像に二成分現像剤を用いる。典型的な二成分現像剤は、磁性キャリア粒子と、摩擦電気によってそれに引きつけられたトナー粒子とを含む。潜像を現像する際にトナー粒子は潜像に引きつけられ、光導電性表面にトナー粉末の画像を形成する。次に、トナー粉末画像を画像転写媒体、例えば、紙シート又は透明紙に転写する。最後に、トナー粉末画像を加熱して、これを画像転写媒体に恒久的に定着する。

20

【0015】

感光体上の潜像を現像する一般に知られている方法は、1つ以上の磁性ブラシを用いるものである。例えば、本件に引用して援用する、米国特許第 5,416,566 号、米国特許第 5,345,298 号、米国特許第 4,465,730 号、米国特許第 4,155,329 号、及び米国特許第 3,981,272 号の各明細書を参照してもよい。現像剤のトナーは、負又は正電荷のどちらの電荷を運ぶように調製してもよい。いずれの場合も、トナー粒子が現像すべき静電潜像に対して適当な作動電荷を獲得するように、キャリアと共に選ぶ。このように、現像剤を感光体の光導電性表面と適切に接触させると、放電した画像のより強い引力によってトナー粒子がキャリア粒子から離れ、光導電性表面の画像部分に付着する。

30

【0016】

前述の磁性ブラシは一般に、回転するよう支持された、チューブ様の部材又はスリーブを有するロールを備えている。このスリーブは、望ましくは非磁性材料、より望ましくはステンレススチールから成る。ステンレススチールは伝導性で、アルミニウムより渦電流が少ないため局部加熱が少ない。スリーブの内側には 1つ以上の磁石を取り付ける。このロールを、キャリア粒子とトナー粒子とを含む現像剤供給源にスリーブの一部が浸るよう、又は接するよう配置する。

【0017】

この結果、現像剤はスリーブ表面に引きつけられて、その上にブラシの形で、例えばブラシの剛毛 (bristles) のように並ぶ。こうしておいて、静電潜像を上に乗せた感光体をブラシと物理的に接触させると、トナー粒子を保つ力より大きい、画像領域の感光体表面の静電電荷の引力がブラシに作用し、トナー粒子を磁性ブラシローラから引き離して画像領域に移し、画像を可視化する。

40

【0018】

上記の電子写真印刷法は、単色の画像、すなわち一般的な黒色トナー画像においては理想的である。この方法では、トナー粒子に含まれる黒色着色剤によりトナー粒子を黒く着色する。

【0019】

50

本発明の黒色トナーは、少なくとも１種類の樹脂バインダと、少なくとも１種類の黒色着色剤と、１種類以上の微粒子添加剤を含む外側に加えたパッケージと、を含む。次に、本発明の黒色トナーの製造に用いる適当かつ望ましい材料について述べる。

【００２０】

本発明の黒色トナーにおいて、トナー粒子の樹脂バインダは、望ましくはアクリラートバインダ、より望ましくはスチレンアクリラートバインダ (styrene acrylate binder)、最も望ましくはエマルション凝集 (emulsion aggregation) スチレンアクリラートバインダを含む。

【００２１】

エマルション凝集スチレンアクリラートバインダは、適当ないずれのエマルション凝集法で調製しても良い。一例として、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 6, 120, 967 号を参照しても良い。

【００２２】

スチレンアクリラートバインダは、少量の架橋ゲル部分をその中に含むよう製造してもよい。この架橋ゲル部分は、バインダの直鎖部分全体にミクロゲル粒子として分散した架橋バインダを含む。走査型電子顕微鏡及び／又は透過型電子顕微鏡で測定したところ、このような架橋ゲル部分の体積平均粒径は、例えば 0.1 μm 以下、望ましくは約 0.005 ~ 約 0.1 μm である。

【００２３】

バインダ樹脂中の望ましいミクロゲル (microgel) の重量画分 (架橋したゲル部分の含有量) は、バインダの 0 ~ 約 15 重量%、望ましくは約 1 ~ 約 12 重量%、より望ましくは約 5 ~ 約 11 重量%、最も望ましくは約 10 重量%である。直鎖部分は、バインダの約 50 ~ 約 100 重量%、望ましくは約 65 ~ 約 100 重量%のベース樹脂を含み、このベース樹脂は、望ましくはスチレンアクリラートである。バインダ樹脂の直鎖部分は望ましくは、架橋反応の際に架橋しない低分子量の反応性ベース樹脂 (low molecular weight reactive base resin) を含む。このように、バインダ樹脂の直鎖部分と架橋部分とで異なる分子量範囲を持つため、このスチレンアクリラートバインダ樹脂の分子量分布には２つのピークがある。

【００２４】

このバインダにはまた、例えば、スチレンポリマー類、アクリロニトリルポリマー類、ビニルエーテルポリマー類、アクリラート及びメタクリラートポリマー類などのビニルポリマー類；エポキシポリマー類；ジオレフィン類；ポリウレタン類；ポリアミド類及びポリイミド類；ジカルボン酸と、ジフェノールを含むジオールとの重合エステル化生成物、架橋したポリエステル類などのポリエステル類；等を含む、追加のバインダ材料を少量加えても良い。

【００２５】

トナー粒子のバインダは、溶融混合又は別の方法で少なくとも１種類の黒色着色剤と混合される。限定されることなく様々な黒色着色剤が使用できる。着色剤は、顔料、染料又はそれらの混合物であってよい。黒色着色剤の例としては、例えば、REGAL 330 カーボンブラック (キャボット (Cabot) 製)、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック、及びそれらの混合物などのカーボンブラックが挙げられる。最も望ましい着色剤は、適当な粒径、例えば約 50 ~ 約 250 nm の粒径を持つカーボンブラック顔料であり、分散物の形、例えば水性分散物としたものでもよい。

【００２６】

トナー組成物中の黒色着色剤の望ましい含有量は、トナー粒子の約 1 ~ 約 25 重量%、望ましくは約 5 ~ 約 15 重量%、最も望ましくは約 8 ~ 約 12 重量%である。

【００２７】

本発明のトナー粒子では更に、必要に応じていくつかの追加の添加剤をトナー粒子に加えても良い (例えば内部添加剤)。例えば必要に応じて、電荷制御添加剤、界面活性剤、乳化剤、顔料分散剤、流動性添加剤、等をトナー粒子に加えてもよい。また、定着離型剤

10

20

30

40

50

(f u s i n g r e l e a s e a g e n t s) として、ポリエチレン、ポリプロピレン、及び / 又はパラフィンワックスなどのワックスを、トナー組成物の中又はその表面に加えることもできる。

【 0 0 2 8 】

本発明のトナー粒子は粒径の小さなものが望ましい。詳細には、トナー粒子の望ましい平均粒径は約 $3 \mu\text{m}$ ~ 約 $10 \mu\text{m}$ 、より望ましくは約 $4 \mu\text{m}$ ~ 約 $7 \mu\text{m}$ 、最も望ましくは約 $5 \mu\text{m}$ ~ 約 $6 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 9 】

このトナー粒子は更に、トナー粒子表面上に外部添加剤パッケージを備えていなければならない。

10

【 0 0 3 0 】

望ましくは、外部添加剤パッケージは、少なくとも、平均粒径が約 $35 \sim 45 \text{ nm}$ の第 1 シリカと、平均粒径が約 $135 \sim 160 \text{ nm}$ の第 2 シリカと、平均粒径が約 $35 \sim 45 \text{ nm}$ のチタニア (t i t a n i a) とを含む。

【 0 0 3 1 】

第 1 シリカ (シリカは SiO_2 又は二酸化ケイ素としても知られる) の望ましいトナー粒子中含有量は、トナー粒子に対し約 $0.2 \sim 5.0$ 重量 %、望ましくは約 $0.5 \sim 2.0$ 重量 % である。この第 1 シリカ粒子の平均粒径は約 40 nm が望ましい。一般にシリカは、トナーの流動性、摩擦帯電の増強、混合の調節、現像及び転写安定性の向上、より高いトナーブロッキング温度とするためにトナー表面に適用される。一定の大きさとした第 1 シリカの前述の量をトナー粒子に加えると、使用時のトナー粒子の摩擦帯電を大きくし、また使用時のトナーの電荷 / 粒径 (q / d) もまた、大きくできることが見出された。前述の粒度範囲のシリカ粒子は、例えばデグサ (DeGussa) より市販されている。

20

【 0 0 3 2 】

第 2 シリカの望ましいトナー粒子中含有量は、トナー粒子に対し約 $0.2 \sim 3.0$ 重量 %、望ましくは約 $0.6 \sim 2.4$ 重量 % である。この第 2 シリカ粒子の平均粒径は、望ましくは約 $140 \sim 150 \text{ nm}$ である。この第 2 シリカはトナー粒子の凝集性を高めるかもしれないが、前述の量の範囲では許容できないほどではないことが判った。第 2 シリカはトナー粒子の摩擦帯電性又は q / d 特性に悪影響を与えない。

【 0 0 3 3 】

このように巨大な第 2 シリカ粒子の存在は、トナーを使用する際により小さな外部添加剤がトナー粒子の中にかん入する (i m p a c t i o n) のを防ぐため好ましい。トナー使用の際、キャリア粒子がトナー粒子にぶつかり、その衝撃で小さな外部添加剤がトナー粒子の表面に押し込まれてしまう。大きな第 2 シリカ粒子は衝撃を吸収し、また十分に大きいためトナー粒子中に完全には押し込まれにくい。このように第 2 シリカ粒子の存在によってトナーの現像及び転写性能が長期に亘って保たれる。

30

【 0 0 3 4 】

第 2 シリカ粒子は望ましくはゾル - ゲルシリカ粒子である。第 2 シリカ粒子は、例えば信越 (Shin-Etsu) グループより市販されている。

【 0 0 3 5 】

チタニア粒子 (TiO_2 又は二酸化チタンとしても知られる) の望ましいトナー粒子中含有量は、トナー粒子の約 $0.2 \sim 5.0$ 重量 %、望ましくは約 $0.2 \sim 1.2$ 重量 % である。このチタニア粒子の平均粒径は望ましくは約 40 nm である。一般に、チタニアは、相対湿度 (R H) 安定性の向上、摩擦帯電の調節、現像及び転写安定性の向上のため、トナー粒子の表面に添加される。前述の粒度範囲のチタニア粒子は、例えばテイカ (Tayca) より市販されている。

40

【 0 0 3 6 】

必要に応じて、トナー粒子に対し約 $0.2 \sim 5.0$ 重量 % の第 3 シリカをトナー粒子に加えても良い。この第 3 シリカ粒子の平均粒径は望ましくは約 $8 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ である。第 3 シリカは荷電性及び流動性の向上に寄与する。粒度範囲 $8 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の適当

50

なシリカの例としては、デグサ及びキャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) より市販されているものが挙げられる。

【0037】

外部表面添加剤パッケージ (external surface additive package) には更に追加の外部表面添加剤を加えても良い。例えば外部添加剤パッケージに、ZnSt (ステアリン酸亜鉛、ジंकステアレート) を加えても良い。ステアリン酸亜鉛は潤滑性を与え、また現像剤の伝導性と摩擦帯電性を高め (いずれもその潤滑性による)、トナーとキャリア粒子との接触回数を増やすことで、トナーの荷電性と電荷安定性を高めることができる。ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸マグネシウムを加えても同様な機能が与えられる。適当なステアリン酸亜鉛としては、フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation)、ポリマー添加剤事業部 (Polymer Additives Division) 製の Zinc Stearate L (ステアリン酸亜鉛 L) として市販されているものが挙げられる。

10

【0038】

必要ならば、前述の外部添加剤を表面処理によって疎水性とし、トナーの荷電性の湿度感受性 (humidity sensitivity) を下げても良い。第1シリカ及びチタニアは、例えばPDMS (ポリジメチルシロキサン) で処理してもよい。第2シリカは、例えば有機シランで処理してもよい。

【0039】

本件に示す現像剤組成物の正電荷荷電特性 (positive charging characteristics) を更に高めるため、また必要に応じた成分として、トナー中に又はその表面に電荷増強剤 (charge enhancing additives) を加えることもできる。電荷増強剤としては、アルキルピリジニウムハロゲン化物 (例えば、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第4,298,672号を参照); 有機硫酸エステル又はスルホン酸エステル組成物 (例えば、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第4,338,390号を参照); ジステアリルジメチルアンモニウムスルファート (distearyl dimethyl ammonium sulfate); 重硫酸エステル類など、更にその他同様の公知の電荷増強剤が挙げられる。また、BONTRON E-88などのアルミニウム錯体等の負電荷荷電増強剤 (negative charge enhancing additives) も使用

20

30

【0040】

次の表1に、本発明の望ましいトナー組成物の組をいくつか挙げた。値は全てトナー粒子の全重量に対する重量%である。

【表 1】

| 例 | 第1シリカ（小粒径） （重量%） | 第2シリカ（大粒径） （重量%） | チタニア （重量%） |
|---|---------------------|---------------------|---------------|
| 1 | 0. 5 7 | 0. 7 4 | 0. 3 7 |
| 2 | 1. 7 1 | 0. 7 4 | 0. 3 7 |
| 3 | 0. 5 7 | 0. 7 4 | 1. 1 0 |
| 4 | 1. 7 1 | 0. 7 4 | 1. 1 0 |
| 5 | 0. 5 7 | 2. 2 2 | 0. 3 7 |
| 6 | 1. 7 1 | 2. 2 2 | 0. 3 7 |
| 7 | 0. 5 7 | 2. 2 2 | 1. 1 0 |
| 8 | 1. 7 1 | 2. 2 2 | 1. 1 0 |

10

20

【0041】

本発明のトナー組成物は、多くの公知の方法、例えば、トナー樹脂粒子と着色剤と必要に応じた内部添加剤とを溶融混合する工程や、機械で摩砕する工程を含む方法などで製造できる。他の方法としては、スプレー乾燥、溶融分散、分散重合、懸濁重合、エマルション凝集、押出しなど、当該技術で公知の方法が挙げられる。望ましくはトナーを、まずバインダ、望ましくは前述の直鎖状樹脂と架橋樹脂の両方を含むバインダと、着色剤とを共に混合装置中で混合して製造する。次にトナーを分級して所望の体積中央粒径のトナーとする。このとき、粗粒（coarse particle, grits）や巨大な粒子を制限する方法に注意すべきである。次のトナーと外部添加剤との混合は、望ましくはミキサ又はブレンダ、例えばヘンシェルミキサを用いて行い、次にふるい分け（screening）により最終トナー生成物とする。

30

【0042】

配合後、トナー粒子を、必要に応じて酸、例えば塩化カルシウムで洗浄してもよい。このような酸洗浄により、トナー粒子の相対湿度感受性（relative humidity sensitivity）を改良することができるが、この処理によりトナー粒子の摩擦帯電値（triboelectric charging value）が下がってしまうおそれがある。代わりに、トナー粒子の性質に殆ど影響を与えない水洗浄を行っても良い。

40

【0043】

トナーの帯電は、トナーをキャリア粒子と摩擦電気によって接触させた後の電荷／粒径（ q/d 、単位： $fC/\mu m$ ）で表される。トナー粒子の電荷／粒径（ q/d ）の平均値は、例えば $0.1 \sim 1.0 fC/\mu m$ が望ましく、これは、 $5.5 \mu m$ のトナーでは $10 \sim 80 \mu C/g$ の摩擦電気（tribo）に相当する。この電荷は、このトナーを用いて得られる画像のリッチネス（richness）を一定とするため、全現像工程の間、安定していなければならない。トナー粒子の平均 q/d の測定は、当該技術で良く知られる

50

電荷分光装置 (charge spectrograph apparatus) を用いて行うことができる。例えば、本件に引用して援用する、米国特許第 4, 375, 673 号を参照してもよい。分光器を用いて、測定されたトナーの直径 (d 、単位: μm) に対するトナー粒子の電荷 (q 、単位: fC) の分布を測定する。

【0044】

本発明の最も望ましい実施の形態では、トナー粒子は、華氏 70 度 (約 21.1°C)、相対湿度 50% で測定したところ、キャリア粒子と摩擦電気によって接触させた後において、例えば約 $-25 \sim -80 \mu\text{C/g}$ 、より望ましくは約 $-38 \sim -50 \mu\text{C/g}$ の摩擦帯電値 (公知のファラデーケージ法で測定) を示し、また、現像剤の寿命に至るまで安定した摩擦帯電性を示した。

10

【0045】

最も望ましくは、このトナーを適当なキャリア粒子と混合して、前述の二成分現像剤組成物とする。

【0046】

次に、前述の性質を備えた本発明の前述のトナーを含む、現像剤の製造に用いるキャリアとして適当かつ望ましい材料について述べる。トナー粒子は摩擦電気によってキャリア粒子表面に結合及び/又は付着する。

【0047】

本発明に従って調製されたトナー組成物との混合に選定できるキャリア粒子の具体例としては、摩擦によりトナー粒子と反対の極性を有する電荷を帯びることのできる粒子が挙げられる。適当なキャリア粒子の具体例としては、粒状ジルコン (granular zircon)、粒状ケイ素、ガラス、スチール、ニッケル、フェライト類、鉄フェライト類、二酸化ケイ素、等が挙げられる。その他の適当なキャリアとして、例えば、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 4, 937, 166 号及び米国特許第 4, 935, 326 号に開示されているものを使用してもよい。

20

【0048】

望ましい実施の形態では、キャリアコアはフェライト粒子を含む。限定されることなくどのような市販のフェライトキャリアも使用できる。望ましいキャリアコアは、パウダー・テック (Powder Tech) より市販のものなどの、マンガンマグネシウムフェライトコアから成るものである。現像剤組成物中のキャリアコアとして使用されるフェライト粒子の、望ましい平均粒径 (直径) は、標準的なレーザ回折法の測定で、例えば $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、望ましくは $20 \sim 70 \mu\text{m}$ 、最も望ましくは $25 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

30

【0049】

選定したキャリア粒子は、コーティングして、あるいはコーティングなしで利用できる。現像剤組成物の望ましい実施の形態では、キャリア粒子をポリメチルメタクリレート重合体又は共重合体で被覆する。

【0050】

別の望ましい実施の形態では、フェライトキャリア粒子を、少なくとも 2 種類のドライポリマー成分の混合物で被覆する。このドライポリマー成分は、摩擦帯電系列 (triboelectric series) 上での位置があまり近くないものが望ましく、最も望ましくは選定したトナーに対して反対極性に帯電 (opposite charging polarities) するものである。電気陰性ポリマー (electronegative polymer)、すなわち、一般にそれと接したトナー上に正電荷を伝えるポリマーは、望ましくはポリフッ化ビニリデンポリマー又はコポリマーを含むものである。このようなポリフッ化ビニリデンポリマー類は、例えば KYNAR の商品名で市販されている。電気陽性ポリマー (electropositive polymer)、すなわち、一般にそれと接したトナー上の負電荷を伝えるポリマーは、望ましくはポリメチルメタクリレート (PMMA) のポリマー又はコポリマーを含むもので、必要に応じて、その中に分散させたカーボンブラック又は他の伝導性材料 (conductive material) を含む。PMMA 自体は絶縁性ポリマーである。伝導性のキャリアコーテ

40

50

イングとするため、伝導性成分、例えばカーボンブラックを、P M M A 及びその他のキャリアコーティング成分と乾式混合する。次にこの混合物をコアに塗し付け、融着する。

【 0 0 5 1 】

P M M A は、生成する共重合体が適当な粒径を保つならば、どのような所望のコモノマーと共重合させても良い。適当なコモノマーとしては、モノアルキル又はジアルキルアミン類、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリラート、ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリラート、t - ブチルアミノエチルメタクリラート、等を挙げることができる。P M M A ポリマー中にカーボンブラックを分散させる場合、半懸濁重合法で生成するのが望ましく、例えばその内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 5 , 2 3 6 , 6 2 9 号に記載の方法が挙げられる。

10

【 0 0 5 2 】

本発明の望ましい実施の形態では、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 5 , 8 4 7 , 0 3 0 号に記載のような、P M M A コーティングでキャリアを被覆する。望ましくは、このような P M M A はエマルジョン重合法で製造した狭い粒度分布を持つもので、ポリマー粒子の大きさの範囲は 1 0 0 ~ 2 0 0 n m 、望ましくは約 1 5 0 n m である。小さなフェライトコア上を均一に覆うにはこの小さい粒径が好ましい。

【 0 0 5 3 】

キャリアコーティング中の各ポリマーの含有率は、選択した特定の成分、コーティング重量、及び所望の性質に応じて変えることができる。例えば、所定の印刷装置の特定の必要条件に合わせて、2 種類のポリマーの比を変えてキャリアの摩擦帯電特性を調節する。一般に、使用する被覆ポリマー混合物は、約 3 ~ 約 9 7 重量 % の電気陰性ポリマーと、約 9 7 ~ 約 3 重量 % の電気陽性ポリマーとを含む。望ましくは、約 3 ~ 2 5 重量 % の電気陰性ポリマーと約 9 7 ~ 7 5 重量 % の電気陽性ポリマーとのポリマー混合物を用いる。最も望ましくは、約 5 ~ 1 5 重量 % の電気陰性ポリマーと約 9 5 ~ 8 5 重量 % の電気陽性ポリマーとのポリマー混合物を用いる。

20

【 0 0 5 4 】

最も望ましい実施の形態では、キャリア粒子上のコーティングは、約 7 0 ~ 約 8 0 重量 % のポリメチルメタクリラートポリマーと、約 6 ~ 約 1 2 重量 % のカーボンブラックと、約 8 ~ 約 1 2 重量 % のメラミンビーズとを含む。また最も望ましいコーティングは、更に約 3 ~ 約 9 % のフルオロ共重合体を含む。

30

【 0 0 5 5 】

先に述べたように、フェライトキャリア粒子上のコーティングは、望ましくは更にメラミンビーズ、例えば約 1 0 0 n m ~ 約 3 0 0 n m の平均粒径を持つメラミンビーズを含む。このようなビーズは、例えば (株) 日本触媒より市販されている。メラミンビーズは、全コーティングの約 5 ~ 約 1 5 重量 % 、より望ましくは約 8 ~ 約 1 2 重量 % を占める。メラミンビーズは荷電及び伝導安定性 (c h a r g i n g a n d c o n d u c t i v i t y s t a b i l i t y) を与える。

【 0 0 5 6 】

キャリア粒子は、被覆キャリア粒子重量の、例えば約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 重量 % 、最も望ましくは約 0 . 3 ~ 約 5 . 0 重量 % のコーティング組成物を、機械的衝突及び / 又は静電引力によってキャリアコアに付着するまでキャリアコアと混合して調製する。次にキャリアコア粒子とポリマー類との混合物を、コーティングポリマー類が融解してキャリアコア粒子に融着するまで、高温で十分な時間加熱する。被覆したキャリア粒子を放冷後、分級して所望の粒径とする。コーティングの望ましい被覆重量は、例えばキャリアの 0 . 1 ~ 5 . 0 重量 % 、望ましくは 0 . 1 ~ 3 . 0 重量 % である。

40

【 0 0 5 7 】

ポリマー混合物のコーティングをキャリアコア粒子表面へ被覆するには、様々な効果的で適当な方法が使用できる。この目的に適う典型的な方法の例としては、カスケードロール混合によるキャリアコア材料とコーティング組成物との混合、又はタンブリング、摩擦、振とう、静電パウダクラウド (e l e c t r o s t a t i c p o w d e r c l o u

50

d) スプレー、流動床、静電ディスク処理、及び静電カーテン、等が挙げられる。

【0058】

被覆したキャリア粒子の粒径は、望ましくは約25～約40 μm 、より望ましくは約35 μm である。望ましい実施の形態では、キャリアの体積中央粒径(volume median diameter)とトナーの体積中央粒径との比を約5:1～9:1に保つことが好ましい。

【0059】

本発明の二成分現像剤組成物は、キャリアコア粒子を前述のトナー組成物と混合することにより製造できる。キャリア粒子は、様々な適当な組み合わせでトナー粒子と混合できるが、約1～約25重量部の黒色トナーと約75～約99重量部のキャリア粒子とを混合した場合に最も良い結果が得られる。このことから、電子写真現像ハウジングに最初に充填する現像剤中のトナー濃度は、例えば全現像剤重量の約1～約20重量%が望ましい。

10

【0060】

本発明の現像剤は、優れた黒色画像品質(black image quality)を示し、電磁放射が少なく、品質を低下させることなく大量の分当たりページ数(pages per minute、ppm)の、例えば40～200ppm(ページ/分)程度又はそれ以上の印刷を行う装置を可能とする。

【0061】

次の表2に、前に示した表1に挙げたトナー類の例から得られた摩擦帯電性及び凝集性をまとめた。

20

【表2】

| 例 | 摩擦帯電(15分PS) ($\mu\text{C/g}$) | 摩擦帯電(60分PS) ($\mu\text{C/g}$) | 凝集(性) |
|---|------------------------------------|------------------------------------|-------|
| 1 | -36.1 | -27.2 | 73 |
| 2 | -41.9 | -36.4 | 82 |
| 3 | -35.5 | -26.6 | 38 |
| 4 | -39.2 | -35.2 | 65 |
| 5 | -33.6 | -22.4 | 33 |
| 6 | -43.5 | -27.2 | 57 |
| 7 | -29.5 | -21.9 | 18 |
| 8 | -32.4 | -23.6 | 40 |

30

40

【0062】

摩擦帯電を求めるには、0.5gの現像剤試料をファラデーケージ中に置く。両端をスクリーンとしたケージに加圧空気を吹き込む。スクリーンの大きさは、キャリアは捕らえるがトナーは通り抜ける程度の大きさとする。35 μm のキャリアと5.5 μm のトナーの場合、25 μm のスクリーンが最適である。ケージに電位計を取り付け、トナーがケ

50

ジを抜けていく間の電荷の変化をモニターする。吹き込みの前後の重量変化を測定してトナー質量を求める。摩擦帯電は、トナー電荷/トナー質量と定義する。PSとはペイントシェークを意味する。現像剤をガラス製広口瓶に入れる。現像剤を入れたガラス瓶をペイントシェーカーにセットして15分間及び60分間振とうする。ペイントシェーカーの動きで、装置中の現像剤タンク中でトナーが受ける攪拌をシミュレーションする。摩擦帯電は通常、トナー成分がキャリアに移行して表面が一様になり、また添加剤がトナー表面に埋め込まれていくにつれ次第に低下する。トナー設計の際の目的は、摩擦 (tribo) の経時変化を最小とすることである。上記の8種の設計の中では第4の設計が最も摩擦帯電安定性が良好であった。

【0063】

10

凝集はホソカワ凝集試験機 (Hosokawa Cohesion tester) で測定した。この装置は、 $53\mu\text{m}$ / $45\mu\text{m}$ / $38\mu\text{m}$ の異なる網の目開き (mesh opening) を持つ3つのスクリーンを含む。このスクリーンの1つを他の上に置き、1分間振動させる。各スクリーンに残るトナーの量からトナーの粘着性 (凝集性) を判別する。凝集は相対値である。凝集がゼロとは液体流れ (liquid flow、どのふるい上にもトナーが残らない) を意味し、凝集が100とはどのふるいからもトナーが移動しないことを意味する。トナーを $5.5\mu\text{m}$ 、スクリーンの目開きを $53/45/38\mu\text{m}$ とすると、凝集し易いトナーはより大きなトナーの塊となって、網目の穴を通ることができなくなる。トナー設計における最終目的は、添加剤の混合操作以降のトナーの凝集を可能な限り少なくし、また装置中の現像剤ハウジング内で経時に伴うトナーの凝集をできる限り少なく保つことである。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ポール シー ジュリアン

アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター リーデイル ドライブ 2 3

(72)発明者 スー イー プラスツァク

アメリカ合衆国 ニューヨーク フェアポート フィルキンス ストリート 4 3

(72)発明者 ウィリアム エイチ ホレンボー ジュニア

アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター ムーリング ライン ドライブ 4 8

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA08 CA04 CB07 CB13 EA05 EA10