

(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2004-245948

(P2004-245948A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

|                                       |               |             |
|---------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>             | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>G03G 9/087</b>                     | G03G 9/08 331 | 2H005       |
| <b>G03G 9/08</b>                      | G03G 9/08 374 | 2H077       |
| <b>G03G 9/097</b>                     | G03G 9/08 375 |             |
| <b>G03G 9/113</b>                     | G03G 9/08 346 |             |
| <b>G03G 15/08</b>                     | G03G 9/10 351 |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 29 頁) 最終頁に続く |               |             |

|           |                            |          |                                |
|-----------|----------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-33831 (P2003-33831) | (71) 出願人 | 000006747                      |
| (22) 出願日  | 平成15年2月12日 (2003.2.12)     |          | 株式会社リコー                        |
|           |                            |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号               |
|           |                            | (74) 代理人 | 100074505                      |
|           |                            |          | 弁理士 池浦 敏明                      |
|           |                            | (72) 発明者 | 伏見 寛之                          |
|           |                            |          | 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 | 内野倉 理                          |
|           |                            |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式            |
|           |                            |          | 会社リコー内                         |
|           |                            | Fターム(参考) | 2H005 AA01 AA06 AA08 AB02 BA06 |
|           |                            |          | CA02 CA08 CA12 CB07 CB13       |
|           |                            |          | DA02 EA01 EA05 EA06 EA07       |
|           |                            |          | EA10                           |
|           |                            |          | 2H077 AD06 AD13 AD14 EA03 EA13 |

(54) 【発明の名称】 乾式静電荷像現像用トナー、現像剤、及びそれを用いた現像装置

## (57) 【要約】

【課題】 乾式静電荷像現像用トナーにおいて、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持、環境変動少なく安定性を維持し、トナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、異常画像が発生しない、トナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 乾式トナーにおいて、バインダーがポリエステルで、該樹脂はTHF不溶成分を含まず、重量分子量 $3 \sim 9 \times 10^3$ の領域にピークを有し、樹脂帯電制御剤はスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、芳香族ビニルモノマーからなり、体積抵抗が $9.5 \sim 11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分の含有割合が10重量%以下、添加剤は特定粒子径の疎水化シリカと、比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面処理した疎水化酸化チタンとを含み、 $300 \text{ nm}$ の透過率35%以上、 $600 \text{ nm}$ の透過率80%以上であることを特徴とするトナーを主たる構成にする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤及び添加剤を主成分とする乾式静電荷像現像用トナーにおいて、該バインダー樹脂が 1 種類以上のポリエステル樹脂からなり、該ポリエステル樹脂は THF 不溶成分を含まず、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、分子量  $5 \times 10^2$  以下の成分の含有割合が 4 重量%以下であり、重量分子量  $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$  の領域にメインのピークを有し、前記帯電制御剤は樹脂帯電制御剤からなり、該樹脂帯電制御剤は単量体として少なくとも (A) スルホン酸塩基含有モノマー、(B) 電子吸引基を有する芳香族モノマー、(C) アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマー、(D) 芳香族ビニルモノマーのうち、(A)～(C)または(A)～(D)を構成単位とし、該樹脂帯電制御剤の体積抵抗が  $9.5 \sim 11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$  であり、該樹脂帯電制御剤において重量平均分子量  $1 \times 10^3$  以下の成分の含有割合が 10 重量%以下であり、前記添加剤は 1 次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化处理されたシリカと、1 次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$  の疎水化处理された酸化チタンとを含み、該酸化チタンは湿式法により製造された水可溶性成分量が 0.2 重量%以上ある酸化チタン微粒子を表面処理したもので、UV 吸光法において  $300 \text{ nm}$  の透過率が 35%以上、かつ  $600 \text{ nm}$  の透過率が 80%以上であることを特徴とする乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 2】

前記バインダー樹脂の DSC における吸熱ピークが  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 3】

前記バインダー樹脂の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比が  $2 \leq \text{Mw} / \text{Mn} \leq 10$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 4】

前記バインダー樹脂の酸価が  $10 \text{ KOHmg/g}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 5】

前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が  $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  となる温度が  $95 \sim 120^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 6】

前記樹脂帯電制御剤の (A) スルホン酸塩基含有モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して  $1 \sim 30$  重量%、前記樹脂帯電制御剤の (B) 電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して  $1 \sim 80$  重量%、前記樹脂帯電制御剤の (C) アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して  $10 \sim 80$  重量%、前記樹脂帯電制御剤の (D) 芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して  $0 \sim 30$  重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 7】

前記樹脂帯電制御剤の (B) 電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子または、ニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体またはフェニルイタコンイミド置換体であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 8】

前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  となる温度が  $85 \sim 110^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 9】

前記樹脂帯電制御剤の重量平均分子量が  $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 10】

前記樹脂帯電制御剤をトナー粒子に対して、0.1～20 重量%含有することを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 11】

前記バインダー樹脂のフローテストによる見掛け粘度が  $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  となる温度を  $T_1$ 、前記樹脂帯電制御剤のフローテストによる見掛け粘度が  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  となる温度を  $T_2$  としたとき、 $T_1$ 、 $T_2$  が  $0.9 < T_1 / T_2 < 1.4$  であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。 10

## 【請求項 12】

前記添加剤が母体トナー 100 重量部に対し、1 次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化処理されたシリカを 2.1 重量部以上、1 次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水化処理された酸化チタンを 0.4～1.0 重量部含むことを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 13】

請求項 1 に記載の乾式静電荷像現像用トナーからなることを特徴とする乾式一成分現像剤。 20

## 【請求項 14】

請求項 1 に記載の乾式静電荷像現像用トナーとキャリアからなることを特徴とする乾式二成分現像剤。

## 【請求項 15】

潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項 13 に記載の乾式一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 16】

請求項 13 に記載の一成分現像剤を保持する容器、該現像剤を補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つことを特徴とする画像形成装置。 30

## 【請求項 17】

潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項 14 に記載の乾式二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 18】

請求項 14 に記載の乾式二成分現像剤を保持する容器、該トナーを補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つことを特徴とする画像形成装置。 40

## 【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、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用するトナー及び該トナーを使用する静電荷像現像装置に関し、更に詳しくは、特定のバインダー樹脂、帯電制御剤、添加剤により安定した帯電性、画像形成性を有するトナー及びそのトナーを使用した複写機、間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー静電荷像現像装置に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷などにおいて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば静電荷像が形成されている感光体などの像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙などの転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。二成分現像方式は、トナー粒子がキャリア表面に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濃度が低下するのでキャリアとの混合比を一定割合に保持しなければならない、そのため現像装置が比較的大型である。一方、一成分現像方式では現像ローラー等の高機能化により、装置もより小型化されてきている。 10

## 【0003】

近年、オフィスにおけるOA化やカラー化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成したグラフやデジタルカメラで撮影された画像、スキャナーなどから読込まれたピクトリアルな原稿などをプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料などとして多数枚複写する機会が増している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像など、1枚の原稿に複雑な構成が混ざっており、画像に対する高信頼性の要求とともに多用な要求も高まっている。

## 【0004】

従来の一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。 20

磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いてマグネタイトなどの磁性体を含む磁性トナーを保持し層厚規制部材により薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。しかし磁性体は有色、多くは黒色系でありカラー化が難しいという欠点がある。

## 【0005】

これに対して非磁性一成分現像方式は、トナーが磁力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラーなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し静電的に保持させ、層厚規制部材により薄層化して現像するものである。これには有色の磁性体を含むしないためカラー化に対応できるという利点があり、さらに現像剤担持体にマグネットを用いないため、装置のさらなる軽量化及び低コスト化が可能となり、近年小型フルカラープリンターなどで実用化されている。 30

## 【0006】

一方、二成分現像方式ではトナーの帯電、搬送手段としてキャリアを用い、トナーとキャリアは現像器内部において十分攪拌、混合された後、現像剤担持体に搬送され現像されるため、比較的長時間の使用においても安定した帯電性及び搬送性を持続することが可能であり、また高速の現像装置にも対応しやすい。

## 【0007】

これに比べて、一成分現像方式では未だ改善すべき課題が多いのが現状である。一成分現像方式ではキャリアのような安定した帯電または搬送手段がないため、長時間使用や高速化によって帯電不良、搬送不良が起こりやすい。即ち一成分現像方式は、現像剤担持体上へトナーを搬送した後、層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材などの摩擦帯電部材との接触、摩擦帯電時間が非常に短いため、キャリアを用いた二成分現像方式より低帯電、逆帯電トナーが多くなりやすい。 40

## 【0008】

特に、非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を現像する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナー層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものを用いる場合にも当てはまることであり、また特に一成分系現像剤を使用 50

しそのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。このためトナーにはより迅速な帯電速度と適度な帯電量を維持することが要求される。

#### 【0009】

そこで、従来トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤や添加剤を添加することが行われている。帯電制御剤はトナーの摩擦帯電量を制御しその摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、また正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。

10

#### 【0010】

しかし、これらの帯電制御剤の中には有彩色を有するものがあり、カラートナーに使用できないものが多い。また、これらの帯電制御剤の中にはバインダー樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯電にばらつきを生じ、また現像スリーブの汚染や感光体フィルミングなどを起しやすい欠点がある。

#### 【0011】

そのため従来においては、初期のうちは良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやぼそつきが生じてくるという現象が生じている。特に、カラー複写に応用しトナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下し初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となり、長期間の使用に耐えられず、数千枚程度複写しただけで、プロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。そのため環境に対する負荷も大きく、ユーザーの手間もかかっていた。さらにこれらカートリッジの多くにはクロムなどの重金属が含まれるため、近年安全性の面から問題となりつつある。

20

#### 【0012】

そこで上記問題を改善するものとして、バインダー樹脂への相溶性、トナー定着像の透明性、安全性を改善した樹脂帯電制御剤が知られている。これらの樹脂帯電制御剤はバインダー樹脂と相溶性が良いため、安定した帯電性、透明性に優れている。しかしこれらの樹脂帯電制御剤は、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を用いたトナーと比較すると、帯電量、帯電速度が劣るという欠点がある。また、樹脂帯電制御剤の添加量を増やすことで帯電性は向上するが、トナー定着性（低温定着性、耐オフセット性）に悪影響を与える。さらにこれらの化合物は帯電量の環境安定性（耐湿度）が大きい。そのため地汚れ（かぶり）を生じやすいという問題もある。（例えば、特許文献1～4参照）

30

#### 【0013】

そこで、スルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーとの共重合体が提案されている。しかし、スルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる吸湿性や粘着性により十分な帯電量は確保されるが、バインダー樹脂への分散が十分でなく、長時間に渡りトナーの帯電のばらつき抑制や、現像スリーブや感光体へのフィルミングなどを防止する効果は十分でない。（例えば、特許文献5～8参照）

40

#### 【0014】

また、さらにバインダー樹脂であるスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂への相溶性を向上するため、それぞれスルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーと、スチレン系モノマーやポリエステル系モノマーとの共重合体も提案されているが、長期間にわたる帯電量の維持、現像スリーブや感光体フィルミング防止効果は十分でない。特にフルカラートナー用バインダー樹脂としては、発色性、画像強度の点

50

から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対しては不十分である。

【0015】

近年プリンター需要が拡大し、装置の小型化、高速化や低コスト化が進み、装置にはより高い信頼性と長寿命化が要求され始めており、トナーにも諸特性を長期にわたり維持できることが求められているが、これらの樹脂帯電制御剤ではその帯電制御効果を維持できず、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）を汚染しトナーの帯電性能が低下したり、感光体フィルミングするという問題があった。

【0016】

また小型化、高速化により少量の現像剤で短時間で現像を行うプロセスになり、より帯電立上がり性の良い現像剤が求められている。現像に関しては、二成分現像剤、一成分現像剤共に様々な現像方式が提案されているが、小型化かつ軽量化できる点などに優れ、キャリアを用いなくてすむ非磁性一成分現像がプリンター用途には好適である。この現像方式においては、現像ローラーへのトナーの補給性や現像ローラーのトナー保持性が悪いため、現像ローラーヘトナーを強制的に擦りつけたり、ブレードにより現像ローラー上のトナー量を規制したりする。その結果、現像ローラーヘトナーがフィルミングしやすくなり、現像ローラーの寿命が短くなったり、トナーの帯電量が不安定になるという問題が生じる。また、これにより良好な現像が行われなくなる。従って、非磁性一成分現像用のカラートナーにおいては、一般のカラートナーに必要とされる特性に加えて、トナーに用いられる結着樹脂の耐熱性が劣る場合が多く、現像ローラーへのトナーのフィルミングなどが発生しやすくなる。

【0017】

また、添加剤はトナーの摩擦帯電量を制御、維持する働きの他に、トナーの搬送性、現像性、転写性、保存性などの働きも有する。これらの特性を改善するために、疎水性シリカをトナーに添加することが開示されているが、シリカ単独では帯電性が高くなりすぎ、また転写性が良過ぎるためチリ、飛散などの欠陥が発生する。（例えば、特許文献9、10参照）

【0018】

さらに、また酸化チタンやカップリング剤で表面処理した酸化チタンを、トナーに添加することが開示されているが、酸化チタン単独では十分な帯電性、流動性が得られなかったり、粒径が大きくまた二次凝集しやすいため、トナーに均一に付着されず、異常画像の原因となる。（例えば、特許文献11、12参照）

【0019】

また、表面処理された微粒子酸化チタンも開示されているが、粒子の分散性は改良されているものの、単独では今だ十分な帯電量は得られていない。またこの酸化チタンをシリカと併用した場合は、逆に経時での帯電量上昇が発生してしまう。（例えば、特許文献13参照）

【0020】

さらに、疎水性シリカと疎水性酸化チタンを合わせて使用することが開示されているが、疎水性の高い添加剤どうしの組合せのため、経時での帯電量上昇が発生し、転写不良などの原因となる。（例えば、特許文献14、15参照）

【0021】

【特許文献1】

特開昭63-88564号公報

【特許文献2】

特開昭63-184762号公報

【特許文献3】

特開平3-56974号公報

【特許文献4】

特開平6-230609号公報

【特許文献5】

10

20

30

40

50

特開平 8－3 0 0 1 7 号公報

【特許文献 6】

特開平 9－1 7 1 2 7 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 9－2 1 1 8 9 6 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1－2 1 8 9 6 5 号公報

【特許文献 9】

特開昭 5 6－1 2 8 9 5 6 号公報

【特許文献 1 0】

特開昭 5 9－5 2 2 5 5 号公報

【特許文献 1 1】

特開昭 6 0－1 1 2 0 5 2 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 4－4 0 4 6 7 号公報

【特許文献 1 3】

特許第 3 2 3 2 8 5 8 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 7－4 3 9 3 0 公報

【特許文献 1 5】

特許第 3 1 6 0 6 8 8 号公報

【0 0 2 2】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術には、特許文献 1～4 に記載の例では、帯電量、帯電速度が劣るという欠点があり、これを防ぐため、樹脂帯電制御剤の添加量を増やすと帯電性は向上するが、トナー定着性（低温定着性、耐オフセット性）に悪影響を与える。さらにこれらの化合物は帯電量の環境安定性（耐湿度）が大きい、そのため地汚れ（かぶり）を生じやすいという問題もある。

【0 0 2 3】

また、特許文献 5～8 の例では、吸湿性や粘着性により十分な帯電量は確保されるが、バインダー樹脂への分散が十分でなく、帯電のばらつき抑制や、スリーブや感光体へのフィリングなどを防止する効果は十分でないという問題がある。

【0 0 2 4】

特許文献 9、1 0 の例では、シリカ単独では帯電性が高くなりすぎ、また転写性が良過ぎるためチリ、飛散などの欠陥が発生する。

【0 0 2 5】

特許文献 1 1、1 2 の例では、酸化チタン単独では十分な帯電性、流動性が得られなかったり、粒径が大きくまた二次凝集しやすいため、トナーに均一に付着されず、異常画像の原因となる。

【0 0 2 6】

特許文献 1 3 の例では、粒子の分散性は改良されているものの、単独では今だ十分な帯電量は得られていない。またこの酸化チタンをシリカと併用した場合は、逆に経時での帯電量上昇が発生してしまう。

【0 0 2 7】

特許文献 1 4、1 5 の例では、疎水性の高い添加剤どうしの組合せのため、経時での帯電量上昇が発生し、転写不良などの原因となる。以上、従来の特許文献に記載された技術には各種の問題がある。

【0 0 2 8】

そこで本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持する

10

20

30

40

50

ことができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない、乾式静電荷像現像用トナー及び現像剤及びそれを用いた現像装置を提供することを目的とする。

【0029】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するために、請求項1記載の発明では、少なくともバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤及び添加剤を主成分とする乾式静電荷像現像用トナーにおいて、該バインダー樹脂が1種類以上のポリエステル樹脂からなり、該ポリエステル樹脂はTHF不溶成分を含まず、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、分子量 $5 \times 10^2$ 以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、重量分子量 $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ の領域にメインのピークを有し、前記帯電制御剤は樹脂帯電制御剤からなり、該樹脂帯電制御剤は単量体として少なくとも(A)スルホン酸塩基含有モノマー、(B)電子吸引基を有する芳香族モノマー、(C)アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマー、(D)芳香族ビニルモノマーのうち、(A)～(C)または(A)～(D)を構成単位とし、該樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $9.5 \sim 11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該樹脂帯電制御剤において重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分の含有割合が10重量%以下であり、前記添加剤は1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカと、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタンとを含み、該酸化チタンは湿式法により製造された水可溶性成分量が0.2重量%以上ある酸化チタン微粒子を表面処理したもので、UV吸光法において $300 \text{ nm}$ の透過率が35%以上、かつ $600 \text{ nm}$ の透過率が80%以上である乾式静電荷像現像用トナーを最も主要な特徴とする。

【0030】

請求項2記載の発明では、前記バインダー樹脂のDSCにおける吸熱ピークが $60 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

【0031】

請求項3記載の発明では、前記バインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が $2 \leq \text{Mw}/\text{Mn} \leq 10$ である請求項1または2に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

【0032】

請求項4記載の発明では、前記バインダー樹脂の酸価が $10 \text{ KOHmg/g}$ 以下である請求項1から3のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

【0033】

請求項5記載の発明では、前記バインダー樹脂のフローテストによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $95 \sim 120^\circ\text{C}$ である請求項1から4のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

【0034】

請求項6記載の発明では、前記樹脂帯電制御剤の(A)スルホン酸塩基含有モノマーの繰返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $1 \sim 30$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $1 \sim 80$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(C)アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーの繰返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $10 \sim 80$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(D)芳香族ビニルモノマーの繰返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $0 \sim 30$ 重量%の割合で含まれる請求項1から5のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

【0035】

請求項7記載の発明では、前記樹脂帯電制御剤の(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子または、ニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体またはフェニルイタコンイミド置換体である請求項1から6のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。



## 【0036】

請求項8記載の発明では、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $85 \sim 110^\circ\text{C}$ である請求項1から7のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

## 【0037】

請求項9記載の発明では、前記樹脂帯電制御剤の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である請求項1から8のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

## 【0038】

請求項10記載の発明では、前記樹脂帯電制御剤をトナー粒子に対して、 $0.1 \sim 20$ 重量%含有する請求項1から9のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。 10

## 【0039】

請求項11記載の発明では、前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_1$ 、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_2$ としたとき、 $T_1$ 、 $T_2$ が $0.9 < T_1 / T_2 < 1.4$ である請求項1から10のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。

## 【0040】

請求項12記載の発明では、前記添加剤が母体トナー100重量部に対し、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化处理されたシリカを2.1重量部以上、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水化处理された酸化チタンを $0.4 \sim 1.0$ 重量部含む請求項1から11のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーを主要な特徴とする。 20

## 【0041】

請求項13記載の発明では、請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーからなる乾式一成分現像剤を主要な特徴とする。

## 【0042】

請求項14記載の発明では、請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーとキャリアからなる乾式二成分現像剤を主要な特徴とする。 30

## 【0043】

請求項15記載の発明では、潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項13に記載の乾式一成分現像剤を用いる画像形成方法を主要な特徴とする。

## 【0044】

請求項16記載の発明では、請求項13に記載の一成分現像剤を保持する容器、該現像剤を補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つことを特徴とする画像形成装置を主要な特徴とする。 40

## 【0045】

請求項17記載の発明では、潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項14に記載の乾式二成分現像剤を用いる画像形成方法を主要な特徴とする。

## 【0046】

請求項18記載の発明では、請求項14に記載の乾式二成分現像剤を保持する容器、該トナーを補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記 50

転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つ画像形成装置を主要な特徴とする。

#### 【0047】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは上記した課題を解決すべく、樹脂帯電制御剤の構成成分と構成比に着目し鋭意検討した結果、フルカラー用バインダー樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂に対して、特定の構成成分と構成比を有する樹脂帯電制御剤、特定の表面処理酸化チタン、及びシリカを用いた場合に、高い帯電量とシャープな帯電量分布が得られまた帯電立上がりがよく地汚れ等に優れ、温室度の変化の影響を受けず、さらに数万枚以上長期にわたり現像担持体（現像ローラーまたはスリーブ）や現像層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染や感光体フィルミングを防止でき、また粉碎性の良好で生産性の高い静電荷像現像用トナー、現像剤及び画像形成方法が得られるという知見を見出した。

10

#### 【0048】

以下本発明について詳述する。本発明は、バインダー樹脂がポリエステルであり、荷電制御剤が単量体として少なくともスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー及びアクリル酸エステル及び／またはメタアクリル酸エステルモノマー及び／または芳香族ビニルモノマーを構成単位とする樹脂帯電制御剤、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンを含む乾式静電荷像現像用トナーである。

#### 【0049】

本発明のトナーに使用するバインダー樹脂は、フルカラー用バインダー樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂が用いられる。カラー画像は数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまいトナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるためポリエステル樹脂を用いる。

20

#### 【0050】

本発明のバインダー樹脂は特に、THF不溶分がなく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、重量平均分子量  $5 \times 10^2$  以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、分子量  $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$  の領域に1つのピークを有することを特徴とする。THF不溶分が入ると光沢性が下がるとともに透明性が落ち、OHPシートを使用したときに高品質な画像を得ることができない。本発明のトナーは、バインダー樹脂の分子量分布について重量平均分子量  $5 \times 10^2$  以下の重量%を規定し、また重量平均分子量と数平均分子量の比を規定することでブレード、スリーブなどへのフィルミングが発生し難くなる。また、重量平均分子量  $5 \times 10^2$  以下の成分が4重量%以上であると、長期間使用することによりブレードやスリーブを汚染し、フィルミングが発生しやすくなる。

30

#### 【0051】

まず、ポリエステル樹脂について説明する。バインダー樹脂であるポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たと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-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類、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アルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、またはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラオール、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、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、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタ

40

50

ン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールが挙げることができる。

#### 【0052】

ポリエステル樹脂を構成するこれらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが、好適に用いられる。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

10

#### 【0053】

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、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、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、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、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、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, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-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ル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタントトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリールエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

20

#### 【0054】

ここで述べたアルキルエステル、アルケニルエステルまたはアリールエステルの具体例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)などが挙げられる。

30

#### 【0055】

本発明のトナーに用いるポリエステルを得るための製造方法は、特に限定されるものではなく、エステル化反応は公知の方法によって行うことができる。またエステル交換反応も公知の方法によって行うことができ、この際公知のエステル交換触媒を使用することができる。例えば酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸カルシウム、酢酸スズ、酢酸鉛、チタンテトラブトキサイドなどが挙げられる。重縮合反応は公知の方法によって行うことができ、この際公知の重合触媒を使用できる。具体例としては、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。

40

#### 【0056】

本発明のトナーに用いるバインダー樹脂の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下のように測定される。40℃のヒートチャンパー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した母体トナーのTHF試料溶液を200μl注入して測定する。THF試料溶液は注入前に0.45μmの液クロ用フィルターでTHF不溶成分を除去する。

#### 【0057】

トナーの試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリ

50

スチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が  $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

#### 【0058】

なおバインダー樹脂のTHF不溶分有無は、分子量分布測定のTHF試料溶液作成時に判断される。すなわち、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターユニットをシリンジの先に取り付けて液をシリンジ内から押し出す際に、フィルター詰まりがなければTHF不溶分はないと判断される。

10

#### 【0059】

また本発明に用いるバインダー樹脂は、DSCにおける吸熱ピークが $60 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。 $60^\circ\text{C}$ 未満ではトナー保存性に影響し、トナーがカートリッジ内やホッパー内で固化するなどの問題を生じる。また $70^\circ\text{C}$ を超えるとトナー生産性に影響し、粉碎時のフィード低下などの問題を生じる。DSCにおける吸熱ピークは、例えば理学電機社製のRigaku THERMOFLUX TG8110により、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを読み取る。

#### 【0060】

また本発明に用いるバインダー樹脂は、その重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（ $Mw/Mn$ ）が $2 \leq Mw/Mn \leq 10$ であることが好ましい。 $Mw/Mn$ が10を超えるとトナーを定着させたときに光沢が得られず、高品質な画像を得ることができない。また $Mw/Mn$ が2未満であると、トナー製造時の粉碎工程で生産性が低下し、長期間使用することによりブレードやスリーブを汚染し、フィルミングが発生しやすくなる。

20

#### 【0061】

また本発明に用いるバインダー樹脂は、後述する樹脂帯電制御剤と添加剤との相互作用において、酸価が $10 \text{ KOHmg/g}$ 以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば樹脂の負帯電性も大きくなり、同時に帯電の環境特性にも影響することが知られている。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり高温高湿下では帯電量が低くなる。環境による帯電量の変化により、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり高画像品質の維持が難しい。一般に酸価が $20 \text{ KOHmg/g}$ を超えると帯電量の上昇、環境変動の悪化などが発生する恐れがある。

30

#### 【0062】

本発明に用いるポリエステル樹脂では、後述する樹脂帯電制御剤、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンのもつ帯電性、抵抗などからトナー粒子としての抵抗が制御される。このためポリエステル樹脂の酸価が $10 \text{ KOHmg/g}$ を超えると樹脂帯電制御剤や疎水性シリカ、疎水性酸化チタンの帯電制御効果が阻害される。本発明に用いるポリエステルの酸価は $10 \text{ KOHmg/g}$ 以下、さらに好ましくは $5 \text{ KOHmg/g}$ 以下が好適である。

40

#### 【0063】

さらに、本発明に用いるバインダー樹脂は、フローテスターによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $95 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 $95^\circ\text{C}$ 未満では定着時のホットオフセットの余裕度がなくなり、一方 $120^\circ\text{C}$ を超えると十分な光沢が得られなくなる。見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度の測定は、フローテスターとして例えば島津製作所製CFT-500型を用い、荷重 $10 \text{ kg/cm}^2$ 、オリフィス径 $1 \text{ mm} \times$ 長さ $1 \text{ mm}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で粘度測定し、見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になる温度を読み取るものである。

#### 【0064】

50

次に、本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤について説明する。

一般に、樹脂帯電制御剤を構成するモノマーとしてスルホン酸塩基含有モノマーを添加することにより、樹脂帯電制御剤の負帯電付与効果が向上する。一方で、吸湿性のためトナーの環境安定性（温湿度安定性）が低下するので、電子吸引基を有する芳香族モノマーなどを共重合体として用いることは一般に知られている。しかし、数千枚程度の使用であればよいが、トナーを数万枚以上の長期間使用すると、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染や感光体フィルミングが発生し、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でなく、生産性も低下するという問題がある。

#### 【0065】

かかる欠点を補うべく、本発明のトナーでは、フルカラートナー用バインダー樹脂として発色性や画像強度の点から好適なポリエステル樹脂に対して、（A）スルホン酸塩基含有モノマーと（B）電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びに、（C）アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーの3種のモノマー、または、さらに（D）芳香族ビニルモノマーを含む（A）～（D）の4種のモノマーを含有する共重合体を樹脂帯電制御剤として用いることにより、長期に渡り帯電安定性及び環境安定性に優れ、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染がなく、薄層形成が良好で、感光体フィルミングを防止し、高画像品質が維持され、生産性の高い静電荷像現像用トナーが得られる。

#### 【0066】

さらに樹脂帯電制御剤の分子量分布について重量平均分子量  $1 \times 10^3$  以下の重量%を規定する。重量平均分子量  $1 \times 10^3$  以下の成分は低分子量成分、コポリマー、アイオノマー、残モノマー、などであり、これらは帯電発生を阻害し、また温湿度の影響も受け帯電を変動させる。またこれらの成分は皮膚刺激性や魚毒性など安全性にも影響する。重量平均分子量  $1 \times 10^3$  以下の成分が10重量%以上であると、温湿度の影響を大きく受け帯電性が不安定になる。

#### 【0067】

上記のような効果は以下に述べる理由からであるものと推定される。すなわち、スルホン酸塩基含有モノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーを併用することにより、負帯電付与効果が高められる。さらにアクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマー、加えて、芳香族ビニルモノマーを使用することにより、一層帯電の環境安定性を高めるとともに樹脂硬度が高くなり、粉碎性が良くなるとともに、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染がなく、感光体フィルミングを防止する効果が向上する。

#### 【0068】

加えて、これら樹脂帯電制御剤の低分子量成分加えて、これらのモノマーの組合せによる樹脂帯電制御剤は、フルカラートナー用バインダー樹脂として発色性及び画像強度の点から好適なポリエステル樹脂と組み合わせることにより、適度な分散性が得られ、帯電量分布がシャープな静電荷像現像用トナーが得られ、長期の帯電安定性及び高画像品質が得られる。

#### 【0069】

本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤を構成するスルホン酸塩基含有モノマーとしては、脂肪族スルホン酸塩基含有モノマー及び芳香族スルホン酸塩基含有モノマーなどが挙げられる。脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩などが挙げられる。芳香族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、スルホフェニルアクリルアミド、スルホフェニルマレイミド、及びスルホフェニルイタコンイミドなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。前記金属塩においては重金属（ニッケル、銅、亜鉛、水銀、クロムなど）の塩は安全性の面から好ましくない。

10

20

30

40

50

## 【0070】

本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤を構成する電子吸引基を有する芳香族モノマーとしては、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、シアンスチレンなどのスチレン置換体、クロロフェニル（メタ）アクリレート、ブロモフェニル（メタ）アクリレート、ニトロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニルオキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェニル（メタ）アクリレート置換体、クロロフェニル（メタ）アクリルアミド、ブロモフェニル（メタ）アクリルアミド、ニトロフェニル（メタ）アクリルアミドなどのフェニル（メタ）アクリルアミド置換体、クロロフェニルマレイミド、ジクロロフェニルマレイミド、ニトロフェニルマレイミド、ニトロクロロフェニルマレイミドなどのフェニルマレイミド置換体、クロロフェニルイタコンイミド、ジクロロフェニルイタコンイミド、ニトロフェニルイタコンイミド、ニトロクロロフェニルイタコンイミドなどのフェニルイタコンイミド置換体、クロロフェニルビニルエーテル、ニトロフェニルビニルエーテルなどのフェニルビニルエーテル置換体などが挙げられる。特に、塩素原子またはニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体及びフェニルイタコンイミド置換体が、帯電性や耐フィルミング性の面で好ましい。

## 【0071】

さらに本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤を構成する、アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

## 【0072】

さらに本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤を構成する、芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。本発明の樹脂帯電制御剤における各モノマーの構成比は、まず、スルホン酸塩基含有モノマーが樹脂帯電制御剤重量に対して1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。スルホン酸塩基含有モノマーが1重量%未満であると、帯電立上がり性能や飽和帯電量が十分でなく画像に影響を及ぼしやすい。また30重量%を超えると帯電の環境安定性が悪化し、高温高湿時帯電量が低くまた低温低湿時帯電量が高くなり、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でない。さらに現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染や感光体フィルミングが発生しやすく、混練・粉碎工法でのトナー製造時の生産性も低下するという問題がある。

## 【0073】

電子吸引基を有する芳香族モノマーは樹脂帯電制御剤重量に対して1～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。電子吸引基を有する芳香族モノマーが1重量%未満であると、帯電量が十分でなく地汚れやトナー飛散が発生しやすい。また80重量%を超えるとトナー中への分散が悪く、トナーの帯電量分布が広くなり地汚れやトナー飛散が発生しやすく、高画像品質の維持が十分でない。

## 【0074】

アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーは樹脂帯電制御剤に対して10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマーが10重量%未満であると十分な帯電の環境安定性が得られず、また混練、粉碎工法でのトナー製造時の粉碎性が十分でなく、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）の汚染や感光体フィルミングを十分防止できない。80重量%を超えると、帯電立上がりや帯電量が十分でなく画像に影響を及ぼしやすい。

## 【0075】

芳香族ビニルモノマーは樹脂帯電制御剤重量に対して0～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。芳香族ビニルモノマーが30重量%を超えると樹脂帯電制御剤が硬くなり、トナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり地汚れや機内でのトナー飛

散が発生しやすい。さらにトナーの定着性、特にカラートナーの混色時の発色性が不良となる。

#### 【0076】

本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤では、芳香族モノマーとして前述の通り、塩素原子やニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体またはフェニルイタコンイミド置換体モノマーを用いることができる。これらモノマーの合成時の触媒、重合禁止剤、溶媒などの残留物に起因すると思われる体積抵抗のばらつきが生じ、所望のトナー帯電量に影響することがある。そのため、樹脂負帯電制御剤を含有するトナーの帯電立上がりや飽和帯電量のチャージアップなどの問題が発生する可能性がある。

#### 【0077】

従って、本発明においては、樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $9.5 \sim 11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあるものを用いる。樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $9.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、現像ローラー上のトナーは初期的に所望の帯電量が十分得られず、地汚れやトナー飛散が発生する。樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、現像ローラー上のトナーは初期的に所望の帯電量が得られるが、経時でチャージアップし、一成分現像方式では現像ローラー上のトナー薄層が均一でなくなり、画像上に色スジ、ムラが発生する。また二成分現像方式では画像濃度が低下し、地汚れやトナー飛散が発生する。樹脂帯電制御剤の体積抵抗は、さらには $10.0 \sim 11.0 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましい。

#### 【0078】

本発明のトナーに含まれる樹脂帯電制御剤の体積抵抗の測定は、JIS規格K6911に準拠する。樹脂帯電制御剤をメッシュで整粒し $23^\circ\text{C}$   $50\%$  RHで調湿する。このサンプルを自動加圧成形機にて、サンプル量 $3 \text{ g}$ 、加圧 $500 \text{ kg/cm}^2$ で成形し、厚さ約 $2 \text{ mm}$ 、直径 $4 \text{ cm}$ の円板状試験片を作製する。厚みはノギスで正確に測定の上、誘電体損測定器（安藤電気製TR-10Cなど）にセットし周波数 $1 \text{ kHz}$ の交流電圧を印加し体積抵抗を測定する。

#### 【0079】

本発明のトナーに含まれる樹脂帯電制御剤は、フローテスターによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $85 \sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 $85^\circ\text{C}$ 未満であるとトナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく貯蔵安定性も不良となり凝集固化しやすい。また混練、粉碎、分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく生産性を低下させる。また $110^\circ\text{C}$ を超えるとトナー中での分散性が低下し帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらにトナーの定着性、特にカラートナーの色重ね時の発色性が不良となる。見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度の測定は、フローテスターとして例えば島津製作所製CFT-500型を用い、荷重 $10 \text{ kg/cm}^2$ 、オリフィス径 $1 \text{ mm} \times$ 長さ $1 \text{ mm}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C/分}$ で粘度測定し、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になる温度を読み取るものである。

#### 【0080】

また本発明のトナーに含まれる樹脂帯電制御剤の重量平均分子量は、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましい。 $5 \times 10^3$ 未満であるとトナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、混練、粉碎、分級からなる生産工程からトナーを得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく生産性を低下させる。また $1 \times 10^5$ を超えるとトナー中での分散性が低下し帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすく、またトナーの定着性、発色性が不良となる。さらに樹脂帯電制御剤の重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分が $10$ 重量%以下であることが好ましい。重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分は低分子量成分、コポリマー、アイオノマー、残モノマー、などであり、これらは帯電発生を阻害し、また温湿度の影響も受け帯電を変動させる。またこれらの成分は皮膚刺激性や魚毒性など安全性にも影響する。重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分はさらに好ましくは $6$ 重量%以下である。

#### 【0081】

また、本発明の前記バインダー樹脂のフローテストによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_1$ 、前記樹脂帯電制御剤のフローテストによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_2$ としたとき、 $T_1$ 、 $T_2$ が $0.9 < T_1 / T_2 < 1.4$ の関係を満たすことが好ましい。

#### 【0082】

帯電制御剤のバインダー樹脂への分散はトナーの帯電性能を決める大きな因子となる。本発明では特定のバインダー樹脂と特定の樹脂帯電制御剤との組合せにより、帯電性が良好で帯電立上がり性にすぐれたトナーが得られる。しかしバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤との分散性（相溶性）が、帯電性能に影響することは前述の通り明らかである。本発明者らはバインダー樹脂及び樹脂帯電制御剤の個々のフローテストによる見掛け粘度に着目すると共に、それらの分散度を研究し最適範囲を得た。 $T_1 / T_2$ 比が0.9未満ではバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤の見掛け粘度が近接し、バインダー樹脂と樹脂帯電制御剤が相溶状態になり飽和帯電量の不足、帯電立上がり不良などを生じる。 $T_1 / T_2$ 比が1.4を超えるとバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤の見掛け粘度が離れすぎ、樹脂帯電制御剤が分散不良となり、初期地汚れ、経時での帯電低下が発生する。特定の樹脂帯電制御剤について構成モノマーの規定、見掛け粘度の規定、分散されるバインダー樹脂との見掛け粘度比の規定により、良好な帯電性を示すと共に、フィルミングも発生しにくくなっている。

10

#### 【0083】

本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤の添加量は、トナー粒子に対して0.1～20重量%が好ましく、望ましくは0.5～10重量%である。0.1重量%未満の場合は帯電の立上がりや帯電量が十分でなく、地汚れ、チリなど画像に影響を及ぼしやすい。20重量%を超える場合は、分散が悪くなり帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。

20

#### 【0084】

本発明のトナーに用いられる添加剤としては、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水化処理された特定の性能を有する酸化チタン、が挙げられる。これらの添加剤を前記ポリエステル樹脂、樹脂帯電制御剤と用いることで、帯電性の安定したトナーが得られる。

30

#### 【0085】

すなわち、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカを母体トナー表面に付着させる事によりトナーに必要な流動性と帯電性が付与され、現像ローラー上及び現像ローラーから感光体への現像性が良好となる。本タイプのシリカの添加量は母体トナー100重量部に対し2.1重量部以上とする事が好ましく、これによりトナーの現像ローラー上での薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善され、更に長期の現像ローラーの攪拌により攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生を防止する。これより少ない場合には、トナーの流動性が十分得られず現像ローラーに必要な量のトナーが供給されなかったり、必要なトナーの帯電量が得られない場合がある。またトナーの現像ローラー上での薄層が不均一となり、トナーの均一な現像及び画像が得られない場合や攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生する場合がある。

40

#### 【0086】

また1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水化処理された酸化チタンを母体トナーの表面に付着させる事により、トナーの帯電性の安定化、特に帯電立ち上がり性とチャージアップが防止される。本タイプの酸化チタンの添加量は母体トナー100重量部に対し0.4～1.0重量部が好ましい。0.4重量部より少ない場合にはトナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われない場合がある。また1.0重量部より多く添加した場合には、トナーの帯電性が低すぎてトナーが現像ローラーから飛散したり、地肌汚れの原因となる場合がある。なお前記母体トナーとは、添加剤以外の材料、少なくともバインダー樹脂、着色材及び樹脂帯電制御剤を含む製造途中の粒子

50



を意味する。

【0087】

本発明に用いられる添加剤のうち疎水性酸化チタンについては、湿式法により製造された水可溶性成分量が0.2重量%以上ある酸化チタン微粒子を表面処理したものであり、該添加剤がUV吸光法において300nmの透過率が35%以上であり、かつ600nmの透過率が80%以上であることを特徴とする。

【0088】

酸化チタンは一般に湿式法により製造される。一般にチタンを含む鉱石として金紅石、銳錐石、板チタン石、イルメナイトなどが使用される。これら鉱石に濃硫酸を加え溶解していく硫酸法、またはこれら鉱石を炭素物質と赤熱脱水し塩素ガスにさらす塩素法がある。いずれも水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_2$ を精製し、最終段階で加水分解により $\text{TiO}_2$ の結晶を沈殿させている。このため水可溶性成分がある程度存在している。これらは鉱石や製造工程で使用される触媒や処理剤に含まれるアルカリ金属イオンや酸成分などで、例えば $\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ などである。これら水可溶性成分は帯電性や抵抗などに影響を与えることが判っており、0.2重量%未満に制御することが高い帯電量が維持されると言われている。

10

【0089】

しかし本発明では酸化チタンのより高い帯電性ではなく、抵抗、粒度分布にその機能を見出し本発明に至った。すなわち、水可溶性成分量が0.2重量%以上の酸化チタンを用いることで、帯電量の経時での上昇が抑えられ、さらにシリカとの併用により、その効果が得られることになる。なお水可溶性成分量の定量はJIS K5116-1973に準拠して行う。

20

【0090】

酸化チタンの高機能化のためにカップリング剤等により表面処理を施すことは一般的であるが、酸化チタンの持つ水可溶性成分量が表面処理に影響を及ぼすと共に、得られる表面処理酸化チタンの抵抗、帯電特性にも影響する。さらに表面処理における分散度合いにより酸化チタンの二次凝集性に変化がもたらされる。一般には一次粒子径を維持すべく均一な処理、高分散処理を施す場合が考えられるが、酸化チタン単独では帯電の経時上昇、感光体への付着などの不具合が多い。そこで本発明では分散度合いは高めるものの、抵抗を低く設定することでその不具合を解消した。酸化チタンの粒度をあらわす指標として、特定の溶媒における透過率によるものがある。

30

【0091】

本発明では、UV吸光法において300nmの透過率が35%以上であり、かつ600nmの透過率が80%以上であることが望ましい。抵抗を低く設定するため水可溶性成分を多く含み表面処理された酸化チタンでは、300nmの透過率が35%以上必要である。抵抗が低い分、粒径を小さく制御しトナー表面に分散しやすくする。一方600nmにおける透過率は80%以上必要である。80%未満ではカップリング剤等による表面処理が不均一で処理により凝集体を作っている。

【0092】

透過率の測定は以下の通り行った。試薬（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル）を20g精秤しこれをビーカーに入れ、イオン交換水で固形分濃度が1wt%になるように添加した。この水溶液を超音波振動機（HONDA W-113）にかけ分散し、さらにマグネチックスターラーにて攪拌し、測定溶媒を作成した。次に300ml三角フラスコに試料（酸化チタン）を25mg入れ、これに測定溶媒250gを加え、マグネチックスターラーにて5分間攪拌分散した。その後三角フラスコを超音波振動機にかけ、5分間分散した。時にフラスコを手で振り、凝集体の分散を促した。分散後直ちに分散液2gを測り30mlのサンプル瓶に入れ、これにイオン交換水18gを加えた。あわ立たない様に静かに手で振り混合し、得られた混合溶媒を行路幅1cmのガラスセルに取り、UV装置（島津社製分光光度系UV-3100）にセットし、300～700nmの範囲で吸光度を測定した。

40

50

## 【0093】

本発明のトナーに用いる着色材としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

10

20

30

## 【0094】

本発明で用いられる帯電制御剤は従来公知のものを併用してよい。例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩、フッ素変性4級アンモニウム塩、アルキルアミド、リンの単体または化合物、タングステンの単体または化合物、サリチル酸誘導体の金属塩化合物などである。

## 【0095】

本発明のトナーはその他の添加物として例えばテフロン（R）、フルオロポリマー、低分子量ポリオレフィン、金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど）、導電性付与剤（カーボンブラック、酸化スズなど）、磁性体、さらにそれら添加物を表面処理したものなどを併用しても良い。それら添加剤は1種または2種以上を合わせて用いてよく、含有量は一般にトナー100重量部に対し0.1～10重量部である。

40

## 【0096】

本発明のトナーは磁性材料を含有させ磁性トナーとしてもよい。磁性材料としては酸化鉄（マグネタイト、フェライト、ヘマタイトなど）、金属（鉄、コバルト、ニッケルなど）、前記金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、カドミウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの合金または混合物などが挙げられる。これらの磁性体は体積平均粒径が0.1～2 $\mu$ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としてはバインダー樹脂分100重量部に対し5～150重量部である。

## 【0097】

50

本発明のトナーはキャリアを用いた二成分現像剤として使用してもよい。ここで使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、マグネタイト、ガラスビーズなど従来のいかなる系でもよい。またこれらキャリアを樹脂被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコン樹脂など公知のものであるが、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンプラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。二成分系現像剤のトナーとキャリアの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～20.0重量部である 10

#### 【0098】

本発明のトナーの製造方法は従来公知のいずれの方法でもよく、少なくともバインダー樹脂、帯電制御剤及び着色材のトナー成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また、機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

#### 【0099】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や、引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは主原材料100に対し副製品を1～20重量部混合するのが好ましい。 20

#### 【0100】

少なくともバインダー樹脂、着色材、樹脂帯電制御剤のトナー成分を機械的に混合する混合工程、及びバインダー樹脂、着色材、樹脂帯電制御剤に副製品を含むトナー成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

#### 【0101】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度はバインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。 30

#### 【0102】

以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が $5\sim 20\mu\text{m}$ の現像剤を製造する。 40

#### 【0103】

本発明のトナーを製造するには、現像剤としての流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された母体トナーに先に挙げた疎水性シリカ微粉末などの無機微粒子を添加混合する。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるが、ジャケットなどを装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数 50

、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

#### 【0104】

##### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また以下の例において部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0105】

10

##### (樹脂の合成例)

##### 合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、流下式コンデンサー、冷却管付き4つ口セパラブルフラスコに、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740g、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300g、テレフタル酸ジメチル466g、イソドデセニル無水コハク酸80g、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル114gをエステル化触媒とともに加えた。窒素雰囲気下で前半210℃まで常圧昇温し、後半210℃減圧にて攪拌しつつ反応させた。これにより分子量 $5 \times 10^2$ 以下の含有量3.5%、分子量メインピーク $7.5 \times 10^3$ 、Tg 62℃、Mw/Mn比5.1、酸価2.3 KOHmg/g、フローテスターによる見掛け粘度 $10^3$  Pa·s 温度112℃、のポリエステル樹脂(以下ポリエステル樹脂A)を得た。得られたポリエステル樹脂にTHF不溶分は含まれていなかった。

20

#### 【0106】

##### 合成例2

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725g、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165g、テレフタル酸500g、イソドデセニル無水コハク酸130g、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリイソプロピル170gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、分子量 $5 \times 10^2$ 以下の含有量3.0%、分子量メインピーク $8 \times 10^3$ 、Tg 62℃、Mw/Mn比4.7、酸価0.5 KOHmg/g、フローテスターによる見掛け粘度 $10^3$  Pa·s 温度116℃、のポリエステル樹脂(以下ポリエステル樹脂B)を得た。

30

#### 【0107】

##### 合成例3

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650g、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650g、イソフタル酸515g、イソオクテニルコハク酸70g、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸80gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、分子量 $5 \times 10^2$ 以下の含有量2.1%、分子量メインピーク $8.2 \times 10^3$ 、Tg 61℃、Mw/Mn比4.6、酸価10.0 KOHmg/g、フローテスターによる見掛け粘度 $10^3$  Pa·s 温度117℃、のポリエステル樹脂(以下ポリエステル樹脂C)を得た。

40

#### 【0108】

##### (樹脂帯電制御剤の合成例)

##### 合成例1

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド350部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部をジメチルホルムアルデヒド(DMF)中沸点下、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを500部、スチレンを50部加え、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを開始剤として4時間グラ

50

フト重合した後、DMFを減圧乾燥により溜去し、体積抵抗 $10.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^4$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $96^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の含有量6%である樹脂帯電制御剤1を得た。

#### 【0109】

##### 合成例2

m-ニトロフェニルマレイミド600部及びパーフルオロオクタンスルホン酸100部をDMF中沸点下、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸2-エチルヘキシルを250部、スチレンを30部加え、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により溜去し、体積抵抗 $9.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $5.5 \times 10^3$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $85^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の含有量8%である樹脂帯電制御剤2を得た。

10

#### 【0110】

##### 合成例3

3,4-ジクロロフェニルマレイミド500部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸150部をDMF中沸点下、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを350部、 $\alpha$ -メチルスチレンを250部を加え、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により溜去し、体積抵抗 $11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量数平均分子量 $9.6 \times 10^4$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $110^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の含有量5%である樹脂帯電制御剤3を得た。

20

#### 【0111】

##### 合成例4

3,4-ジクロロフェニルマレイミド400部及びパーフルオロオクタンスルホン酸200部をDMF中沸点下、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを300部加え、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により溜去し、体積抵抗 $10.4 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量数平均分子量 $1.5 \times 10^4$ 、見掛け粘度 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $105^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の含有量6%である樹脂帯電制御剤4を得た。

30

#### 【0112】

##### 合成例5

3,4-ジクロロフェニルマレイミド400部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部をDMF中沸点下、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを500部、スチレンを100部加え溶解後、ジ-tert-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により溜去し、体積抵抗 $9.3 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $3 \times 10^4$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $101^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の含有量6%である樹脂帯電制御剤5を得た。

#### 【0113】

##### (添加剤の例)

以下(1)、(2)に示すシリカを添加剤として使用した。

(I) 表1に示す1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ

#### 【0114】

##### 【表1】

40

| NO. | 処理剤         | 疎水化度 | 一次粒子径 |
|-----|-------------|------|-------|
| I-1 | ポリジメチルシロキサン | 80   | 0.02  |
| I-2 | ヘキサメチルジシラザン | 70   | 0.02  |
| I-3 | ジメチルジクロロシラン | 70   | 0.02  |
| I-4 | ヘキサメチルジシラザン | 50   | 0.02  |

## 【0115】

(I I) 1次粒子径0.01～0.03  $\mu\text{m}$ で比表面積60～140  $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタン

## 【0116】

10

## 合成例1

湿式法で作られた水可溶性成分が0.35%含まれている一次平均粒径が0.015  $\mu\text{m}$ の酸化チタン(テイカ社製MT-150A)300gを、イソブチルメトキシシラン35gを溶解したトルエン溶液に添加し攪拌分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル粉碎し、カップリング剤処理酸化チタン(酸化チタンII-1)を得た。

## 【0117】

## 合成例2

湿式法で作られた水可溶性成分が0.35%含まれている一次平均粒径が0.015  $\mu\text{m}$ の酸化チタン(テイカ社製MT-150A)300gを、イソブチルメトキシシラン25gを溶解したトルエン溶液に添加し攪拌分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル粉碎し、カップリング剤処理酸化チタン(酸化チタンII-2)を得た。

20

## 【0118】

## 合成例3

湿式法で作られた水可溶性成分が0.35%含まれている一次平均粒径が0.015  $\mu\text{m}$ の酸化チタン(テイカ社製MT-150A)300gを、メチルトリメトキシシラン30gを溶解したトルエン溶液に添加し分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル粉碎し、カップリング剤処理酸化チタン(酸化チタンII-3)を得た。

## 【0119】

## 合成例4

湿式法で作られた水可溶性成分が0.35%含まれている一次平均粒径が0.015  $\mu\text{m}$ の酸化チタン(テイカ社製MT-150A)300gを、n-ブチルトリメトキシシラン30gを溶解したトルエン溶液に添加し分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル粉碎し、カップリング剤処理酸化チタン(酸化チタンII-3)を得た。

30

## 【0120】

得られた酸化チタンの特性値を表2に示す。

## 【0121】

## 【表2】

| NO.  | 処理剤            | 一次粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 比表面積<br>( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) | 300nm<br>透過率(%) | 600nm<br>透過率(%) |
|------|----------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| II-1 | イソブチルトリメトキシシラン | 0.015                      | 90                                  | 38              | 97              |
| II-2 | イソブチルトリメトキシシラン | 0.015                      | 90                                  | 39              | 95              |
| II-3 | メチルトリメトキシシラン   | 0.015                      | 100                                 | 36              | 95              |
| II-4 | n-ブチルトリメトキシシラン | 0.015                      | 100                                 | 40              | 94              |

40

## 【0122】

## 実施例1

次の処方により着色材の処理を行った。

黄色系着色材処方：

ポリエステル樹脂A

100重量部

50

|                     |         |
|---------------------|---------|
| C. I. ピグメントイエロー 180 | 100 重量部 |
| 赤色系着色材処方：           |         |
| ポリエステル樹脂 A          | 100 重量部 |
| C. I. ピグメントレッド 122  | 100 重量部 |
| 青色系着色剤処方：           |         |
| ポリエステル樹脂 A          | 100 重量部 |
| C. I. ピグメントブルー 15.3 | 100 重量部 |
| 黒色系着色剤処方：           |         |
| ポリエステル樹脂 A          | 100 重量部 |
| カーボンブラック            | 100 重量部 |

10

## 【0123】

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された2本ロールミルに投入し投入後15分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しポリエステル樹脂処理着色材を得た。

次いで以下の処方によりトナーを作成した。

|                     |        |
|---------------------|--------|
| イエロートナー処方：          |        |
| ポリエステル樹脂 A          | 91 重量部 |
| ポリエステル樹脂 A 処理黄色系着色材 | 12 重量部 |
| 樹脂帯電制御剤 1           | 3 重量部  |
| マゼンタトナー処方：          |        |
| ポリエステル樹脂 A          | 92 重量部 |
| ポリエステル樹脂 A 処理赤色系着色材 | 10 重量部 |
| 樹脂帯電制御剤 1           | 3 重量部  |
| シアントナー処方：           |        |
| ポリエステル樹脂 A          | 94 重量部 |
| ポリエステル樹脂 A 処理青色系着色材 | 6 重量部  |
| 樹脂帯電制御剤 1           | 3 重量部  |
| ブラックトナー処方：          |        |
| ポリエステル樹脂 A          | 90 重量部 |
| ポリエステル樹脂 A 処理黒色系着色材 | 12 重量部 |
| ポリエステル樹脂 A 処理青色系着色材 | 2 重量部  |
| 樹脂帯電制御剤 1           | 3 重量部  |

20

30

## 【0124】

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を110℃に加熱されたロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色トナーを得た。なおポリエステル樹脂 A と樹脂帯電制御剤 1 の  $T_1 / T_2$  は 1.16 であった。

## 【0125】

得られた各色トナー100重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現像剤とした。 40

|               |         |
|---------------|---------|
| I-2 疎水性シリカ    | 2.5 重量部 |
| II-1 疎水性酸化チタン | 0.8 重量部 |

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 IPSiO Color 6500）にセットし画像を形成した。得られた画像は鮮明であり地汚れなど異常は見られなかった。現像ローラーを目視で観察したところローラー上のトナー薄層は均一であった。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は  $-35 \mu C / g$ 、マゼンタ現像剤は  $-30 \mu C / g$ 、シアン現像剤は  $-31 \mu C / g$ 、ブラック現像剤は  $-32 \mu C / g$  であった。27℃80%RHの高温高湿条件下、10℃15%RHの低温低湿条件下で同様に作像したが、変化は見られず良好な画像が形成さ 50

れた。常温、低温低湿、高温高湿、常温と連続して各環境下でフルカラー画像による合計4万枚までの耐久性試験を行ったところ、定着画像に著しい変化は見られず、4万枚目の画像も地汚れもなく鮮明な画像であった。現像ローラーを目視で観察したところ、ローラー上のトナー薄層に著しい変化は見られず、この時の現像剤の帯電量はイエロー現像剤－31  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、マゼンタ現像剤－29  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、シアン現像剤－29  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、ブラック現像剤－27  $\mu\text{C}/\text{g}$ と安定していた。現像ローラー、ブレード、感光体を目視観察したがフィルミングは見られなかった。

#### 【0126】

##### 実施例2

次の処方により着色材の処理を行った。

10

黄色系着色材処方：

|                    |        |
|--------------------|--------|
| ポリエステル樹脂C          | 100重量部 |
| C. I. ピグメントイエロー180 | 100重量部 |

赤色系着色材処方：

|                   |        |
|-------------------|--------|
| ポリエステル樹脂C         | 100重量部 |
| C. I. ピグメントレッド146 | 100重量部 |

青色系着色剤処方：

|                    |        |
|--------------------|--------|
| ポリエステル樹脂C          | 100重量部 |
| C. I. ピグメントブルー15.3 | 100重量部 |

黒色系着色剤処方：

20

|           |        |
|-----------|--------|
| ポリエステル樹脂C | 100重量部 |
| カーボンブラック  | 100重量部 |

#### 【0127】

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された2本ロールミルに投入し投入後15分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しポリエステル樹脂処理着色材を得た。

次いで以下の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方：

|                   |       |
|-------------------|-------|
| ポリエステル樹脂C         | 91重量部 |
| ポリエステル樹脂C処理黄色系着色材 | 12重量部 |
| 樹脂帯電制御剤4          | 3重量部  |

30

マゼンタトナー処方：

|                   |       |
|-------------------|-------|
| ポリエステル樹脂C         | 92重量部 |
| ポリエステル樹脂C処理赤色系着色材 | 10重量部 |
| 樹脂帯電制御剤4          | 3重量部  |

シアントナー処方：

|                   |       |
|-------------------|-------|
| ポリエステル樹脂C         | 94重量部 |
| ポリエステル樹脂C処理青色系着色材 | 6重量部  |
| 樹脂帯電制御剤4          | 3重量部  |

ブラックトナー処方：

40

|                     |       |
|---------------------|-------|
| ポリエステル樹脂C           | 90重量部 |
| ポリエステル樹脂C樹脂処理黒色系着色材 | 12重量部 |
| ポリエステル樹脂C樹脂処理青色系着色材 | 2重量部  |
| 樹脂帯電制御剤4            | 3重量部  |

#### 【0128】

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を80℃に加熱された2軸連続混練機に投入し溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し気流式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色トナーを得た。なおポリエステル樹脂Cと樹脂帯電制御剤4の $T_1/T_2$ は1.11であった。得られた各色トナー100重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合した。

50



I-3 疎水性シリカ

2. 1 重量部

II-4 疎水性酸化チタン

1. 0 重量部

得られたトナー6重量部とシリコン樹脂コートキャリア94部を混合し二成分現像剤とした。得られた二成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー製IPSiO Color 7100）にセットし画像を形成した。得られた画像は地汚れも無く鮮明であった。高温高湿、低温低湿での画像、帯電共に異常は見られなかった。フルカラー画像による1万枚までの耐久性試験を行っても異常画像は見られず、試験後機内を観察したが飛散等は見られず、感光体への付着等もなかった。

## 【0129】

比較例1

10

（酸化チタンの処理）

湿式法で作られた水可溶性成分が0.35%含まれている酸化チタン（テイカ社製MT-150A）を水洗し、水可溶性成分が0.15%の酸化チタンを得た。この酸化チタン300gを、イソブチルトリメトキシシラン35gを溶解したトルエン溶液に添加し分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル微粉碎し更にピンミルにより高分散を行い、カップリング剤処理酸化チタン（疎水性酸化チタンII-5）を得た。得られた表面処理酸化チタンの吸光度を測定したところ、300nmでの透過率が21%、600nmでの透過率が97%であった。

## 【0130】

次に実施例1で得られた各色トナー100重量部に対し、次の添加剤を混合し一成分現像剤とした。 20

I-2 疎水性シリカ

2. 4 重量部

II-5 疎水性酸化チタン

0. 6 重量部

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSiO Color 6500）にセットし画像を形成した。得られた画像は鮮明であり地汚れなど異常は見られなかった。現像ローラーを目視で観察したところローラー上のトナー薄層は均一であった。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-43 \mu\text{C/g}$ 、マゼンタ現像剤は $-36 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤は $-38 \mu\text{C/g}$ 、ブラック現像剤は $-35 \mu\text{C/g}$ であった。27℃80%RHの高温高湿条件下で画像を形成したところ、ぼそつきのある画像になってしまった。また10℃15%RHの低温低湿条件下で同様に作像したところ、IDの低いかすれた画像が得られた。常温、低温低湿、高温高湿、常温と連続して各環境下でフルカラー画像による耐久性試験を行ったところ、地汚れ、チリ、画像上にスジなどの異常が発生した。この時点で現像ローラーを目視で観察したところ、ローラー上のトナー薄層に周方向にスジが発生していた。現像剤の帯電量を測定したところイエロー現像剤 $-28 \mu\text{C/g}$ 、マゼンタ現像剤 $-22 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤 $-25 \mu\text{C/g}$ 、ブラック現像剤 $-21 \mu\text{C/g}$ と劣化していた。 30

## 【0131】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項1によれば、少なくともバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤及び添加剤を主成分とする乾式静電荷像現像用トナーにおいて、該バインダー樹脂が1種類以上のポリエステル樹脂からなり、該ポリエステル樹脂はTHF不溶成分を含まず、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、分子量 $5 \times 10^2$ 以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、重量分子量 $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ の領域にメインのピークを有し、前記帯電制御剤は樹脂帯電制御剤からなり、該樹脂帯電制御剤は単量体として少なくとも（A）スルホン酸塩基含有モノマー、（B）電子吸引基を有する芳香族モノマー、（C）アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタアクリル酸エステルモノマー、（D）芳香族ビニルモノマーのうち、（A）～（C）または（A）～（D）を構成単位とし、該樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $9.5 \sim 11.5 \text{ Log } \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該樹脂帯電制御剤において重量平均分子量 $1 \times 10^3$ 以下の成分の含有割合が10重量%以下であり、前記添加剤は1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理さ 40 50

れたシリカと、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタンとを含み、該酸化チタンは湿式法により製造された水可溶性成分量が0.2重量%以上ある酸化チタン微粒子を表面処理したもので、UV吸光法において $300 \text{nm}$ の透過率が35%以上、かつ $600 \text{nm}$ の透過率が80%以上であることを特徴とする乾式静電荷像現像用トナーにより、THF不溶分の分散析出に伴う光沢性の低下が防止され、重量平均分子量と数平均分子量の比を規定することによりブレード、スリーブなどへのフィルミングの発生を防ぎ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布を規制することで、長期間使用時のブレード、スリーブの汚染、フィルミングの発生を抑制し、樹脂帯電制御剤の体積抵抗を規定することにより、地汚れやトナー飛散が無く画像にスジ、ムラの発生が無い安定した画像が得られ、樹脂帯電制御剤の重量平均分子の規定により、制御剤のトナー中の分散がよくなり生産工程不具合を無くすことができ、さらに定着性、発色性を良くでき、添加剤に特定のシリカと酸化チタンを前記ポリエステル、帯電制御剤と共に用いることにより、帯電性の安定したトナーを得ることができる。

10

#### 【0132】

請求項2によれば、前記バインダー樹脂のDSCにおける吸熱ピークが $60 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、保存性、トナー生産性の良好なトナーを得ることが可能となる。

#### 【0133】

請求項3によれば、前記バインダー樹脂の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比が $2 \leq M_w/M_n \leq 10$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、光沢の良い高品質の画像が得られ、製造時の生産性が良く、画像形成時に長期間使用してもスリーブ汚染、フィルミングの発生を抑制することが可能となる。

20

#### 【0134】

請求項4によれば、前記バインダー樹脂の酸価が $10 \text{KOHmg/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、環境変化による画像劣化を防ぐことが可能となる。

#### 【0135】

請求項5によれば、前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が $10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $95 \sim 120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、ホットオフセットが起り難く、光沢の良好な画像を得ることが可能となる。

30

#### 【0136】

請求項6によれば、前記樹脂帯電制御剤の(A)スルホン酸塩基含有モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $1 \sim 30$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $1 \sim 80$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(C)アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $10 \sim 80$ 重量%、前記樹脂帯電制御剤の(D)芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して $0 \sim 30$ 重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、帯電立ち上がり性能、飽和帯電量が十分で、温湿度変化に対抗でき、スリーブ汚染、感光体フィルミングの発生を防ぎ、製造時生産性の低下を防ぐことが可能となる。

40

#### 【0137】

請求項7によれば、前記樹脂帯電制御剤の(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子または、ニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体またはフェニルイタコンイミド置換体であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーによれば、帯電性や耐フィルミング性の良好なトナーを得ることが可能となる。

50

## 【0138】

請求項8によれば、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4$  Pa・sとなる温度が85～110℃であることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーによれば、帯電制御剤の分散性が良く、トナーの貯蔵安定性も良好で、製造時の粉碎工程での固着がなく、地汚れ、トナー飛散が無く、カラートナー色重ね時の発色性の良いトナーを得ることが可能となる。

## 【0139】

請求項9によれば、前記樹脂帯電制御剤の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーによれば、帯電制御剤がトナー中に適度に分散され、帯電が低下せず、画像の地汚れ、トナー飛散が無く、トナーの定着性、発色性を良好にすることが可能となる。 10

## 【0140】

請求項10によれば、前記樹脂帯電制御剤をトナー粒子に対して、0.1～20重量%含有することを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、帯電の立ち上がりや、帯電が十分で、画像の地汚れ、トナー飛散が無いトナーを得ることが可能となる。

## 【0141】

請求項11によれば、前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が $10^3$  Pa・sとなる温度を $T_1$ 、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4$  Pa・sとなる温度を $T_2$ としたとき、 $T_1$ 、 $T_2$ が $0.9 < T_1 / T_2 < 1.4$ であることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーによれば、トナーの良好な帯電性とフィルミング発生防止性を得ることが可能となる。 20

## 【0142】

請求項12によれば、前記添加剤が母体トナー100重量部に対し、1次粒子径0.01～0.03  $\mu\text{m}$ の疎水化处理されたシリカを2.1重量部以上、1次粒子径0.01～0.03  $\mu\text{m}$ で比表面積60～140  $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化处理された酸化チタンを0.4～1.0重量部含むことを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の乾式静電荷像現像用トナーにより、トナーの帯電性が適度となり、トナー飛散、地汚れを防止することが可能となる。

## 【0143】

請求項13によれば、請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーからなることを特徴とする乾式一成分現像剤により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない乾式一成分現像剤を得ることが可能となる。 30

## 【0144】

請求項14によれば、請求項1に記載の乾式静電荷像現像用トナーとキャリアからなることを特徴とする乾式二成分現像剤により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない乾式二成分現像剤を得ることが可能となる。 40

## 【0145】

請求項15によれば、潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項13に記載の乾式一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持でき、トナーの搬送性、現像性、転写性、定着性、保存性に優れ、地汚れのない色鮮やかな画像を得ることが可能となる。

## 【0146】

請求項 16 によれば、請求項 13 に記載の一成分現像剤を保持する容器、該現像剤を補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つことを特徴とする画像形成装置により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない画像形成が可能となる。

【0147】

請求項 17 によれば、潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、現像剤として請求項 14 に記載の乾式二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない画像形成が可能となる。

10

【0148】

請求項 18 によれば、請求項 14 に記載の乾式二成分現像剤を保持する容器、該トナーを補給する容器、前記潜像形成工程を有する装置、前記現像工程を有する装置、前記転写工程を有する装置、前記定着工程を有する装置を持つことを特徴とする画像形成装置により、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナーの搬送性、現像性、転写性、保存性に優れ、感光体への付着による異常画像が発生しない画像形成が可能となる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 15/08 5 0 7 L