(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3696654号
(P3696654)
(45)発行日　平成17年9月21日(2005.9.21)　(24)登録日　平成17年7月8日(2005.7.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03G　9/097　G03G　9/08　３５１

請求項の数 4　(全 22 頁)

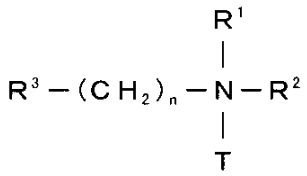
(21)出願番号　特願平7-140458
(22)出願日　平成7年6月7日(1995.6.7)
(65)公開番号　特開平8-44116
(43)公開日　平成8年2月16日(1996.2.16)
審査請求日　平成14年6月7日(2002.6.7)
(31)優先権主張番号　253446
(32)優先日　平成6年6月8日(1994.6.8)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000846
イーストマン　コダック　カンパニー
アメリカ合衆国，ニューヨーク１４６５０，ロチェスター，ステイト　ストリート３４３
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

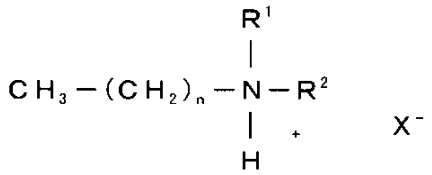
(54)【発明の名称】二成分電子写真現像剤及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
キャリア粒子及びトナーを含む二成分系電子写真現像剤において、
前記トナーが
ポリマーバインダー；
一般構造式：
【化１】

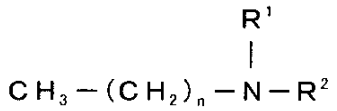


（式中、ｎは７～２１であり、
R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～３のアルキルであり、
Ｔは非共有電子対又は陽子を表し、そして
R^3 は置換若しくは非置換のアルキル、アルキルアミド、アリール又はヘテロアリールである）

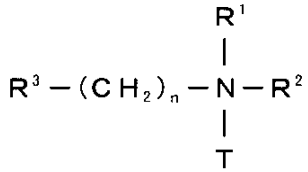
を有する化合物からなる群から選択されるが、金属は含まない第一試薬；並びに
第四級アンモニウム塩を含む第二試薬
を含んでなる電子写真現像剤。
【請求項２】
該第一試薬が、一般構造式：
【化２】



（式中、X^- はハライドイオン、スルホネートイオン、トシラートイオン又はメチルサルフェートイオンであり、
R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～３のアルキルである）
を有するか、又は
該第一試薬が、一般構造式：
【化３】

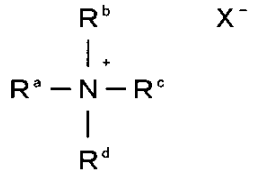


（式中、R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～３のアルキルである）
を有し、そして
第二試薬が、脂肪族第四級アンモニウムハライド、スルホネート、メチルサルフェート若しくはトシレートであるか又はＮ－アルキル置換窒素複素環の第四級塩である、請求項１記載の現像剤。
【請求項３】
前記ハライドイオンがクロライドイオンである請求項２に記載の現像剤。
【請求項４】
ポリマーバインダーを製造する工程、並びに
該バインダー、
一般構造式：
【化４】



（式中、ｎは７～２１であり、
R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～３のアルキルであり、

Ｔは非共有電子対又は陽子を表し、そして
Ｒ^{3} は置換若しくは非置換のアルキル、アリール又はヘテロアリールである）
を有する化合物からなる群から選択されるが、金属を含まない第一試薬、並びに
一般式：
【化５】



（式中、Ｒ^{a} ，Ｒ^{b} ，Ｒ^{c} 及びＲ^{d} はそれぞれ炭素数１～２１のアルキルであるか又はＲ^{a} は炭素数１～２１のアルキルであり且つＲ^{b} ，Ｒ^{c} 及びＲ^{d} は１個又は２個の環を有する芳香族又は複素芳香族環系を完結するに必要な原子群及び電子群であり、そして
Ｘ$^{-}$ は金属を含まないアニオンである）
を有する第四級アンモニウム塩からなる群から選択される第二試薬
を混合する工程
を含んでなる現像剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は電子写真材料に関し、更に詳しくは、第一及び第二電荷調節及び抵抗率調節剤を有する二成分現像剤並びにこの現像剤の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
電子写真に於いては、画像電荷パターンは、支持体上に形成され、この電荷パターンに引きつけられるマーキング粒子を含有する電子写真現像剤で処理することによって現像される。これらの粒子はトナー粒子又はひとまとめにしてトナーと呼ばれている。
【０００３】
静電写真現像剤の一つのよく知られた種類は、トナー粒子とキャリア粒子との乾式混合物からなる。別の種類はキャリアのないトナー粒子からなる。前者の現像剤の種類は普通「二成分現像剤」と言われている。後者の現像剤の種類は普通単一成分現像剤と言われている。この専門用語は誤称であり、例えば、幾つかの二成分現像剤にはときどき「第三成分」と言われる追加の小粒子が含まれている。
【０００４】
二成分現像剤は、カスケード及び磁気ブラシ静電写真現像法で使用されている。トナー粒子とキャリア粒子とは摩擦電気的に異なっており、そうして混合の間に現像剤を形成し、トナー粒子が一方の極性の電荷を得、そしてキャリア粒子が反対の極性の電荷を得る。反対の電荷は、トナー粒子がキャリア粒子の表面に付着するようにする。現像の間に、潜像の静電力は、ある時は追加的に適用される電場と一緒になってトナー粒子を引き付ける。トナー粒子はキャリア粒子から引き離され、潜像保有表面に画像様の関係で静電的に付着するようになる。次いで得られるトナー画像は、トナー画像及び表面の性質に依存して熱又はその他の公知の方法を適用することによって定着できるか、又は他の表面に転写し次いで定着させることができる。
【０００５】
電子写真に於いては普通非常に特定化された専門用語が用いられている。便宜上、多数の用語について特定化された定義をここに示す。
本明細書で用いる用語「粒子サイズ」又は用語「粒子」を参照して本明細書で用いる、用

語「サイズ」若しくは「大きさの」は、Hialeah, FloridaのCoulter, Inc. により販売されているコールター・マルチサイザー（Coulter Multisizer）のような従来の直径測定装置により測定されるような中間体積加重直径を意味する。中間体積加重直径は、試料について中間を表す等価重量球状粒子の直径である。即ち、試料の体積の半分が中間体積加重直径よりも小さい粒子からなり、試料の体積の半分が中間体積加重直径よりも大きい粒子からなる。

【０００６】

用語「電荷調節」は、得られるトナーの摩擦電気帯電性質を変性するためのトナー添加剤の性質を指す。

本明細書で使用する、用語「ガラス転移温度」又は「Ｔｇ」は、ポリマーがガラス状態からゴム様状態に変化する温度を意味する。この温度（Ｔｇ）は「ポリマー評価の技術及び方法（Techniques and Methods of Polymer Evaluaation)」、第1 巻、Marcel Daekker, Inc., New York, 1966年に開示されているような示差熱分析によって測定することができる。

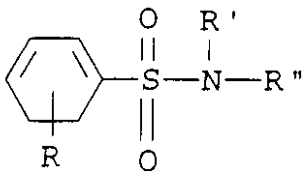
広範囲の種々の目的のために種々の物質が現像剤に添加されてきた。

米国特許第３，５６５，８０５号には、シロキサン油、炭化水素油、動物、魚若しくは植物油、グリセリン、グリコールエーテルの脂肪酸エステル又は炭素数１２～１８のアルキルを有するアルキルアミンのような粘着付与剤を含有する現像剤が教示されている。

米国特許第３，５７７，３４５号には、トナー溶融特性及び粘度を変性するために、脂肪酸の固体金属塩及び構造式：

【０００７】

【化６】



(2)

【０００８】

（式中、ＲはH，Ｃｌ，Ｂｒ、アリール及び炭素数１～６のアルキルから選択され、Ｒ′及びＲ″はH、炭素数１～１２のアリール及び炭素数１～１２のアルキルから選択される）

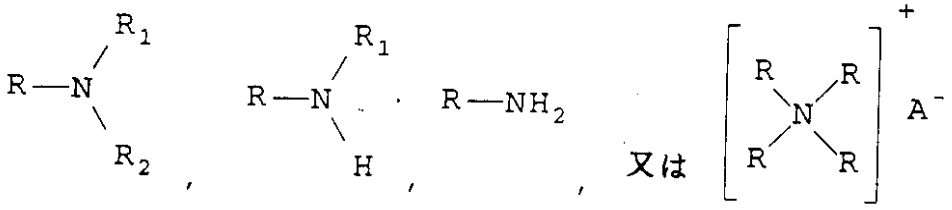
を有する固体添加剤を含む二成分現像剤が教示されている。

英国特許第１，１１７，２２４号には、バインダーの重合の間に界面活性剤を添加する方法によるトナーの製造が教示されている。この特許には、「公知のカチオン、アニオン及び非イオン型のどのような適当な界面活性剤も使用することができる。」と述べられている。界面活性剤の例のリストには脂肪族アミン及びその誘導体が含まれている。

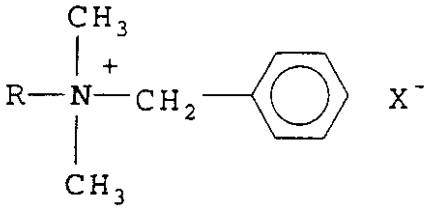
米国特許第４，３１２，９３３号には、一成分磁性現像システムで使用するための高抵抗率トナーが教示されている。これらのトナーには、構造式：

【０００９】

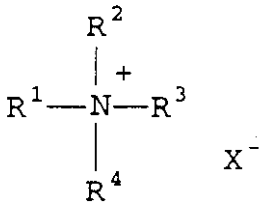
【化７】



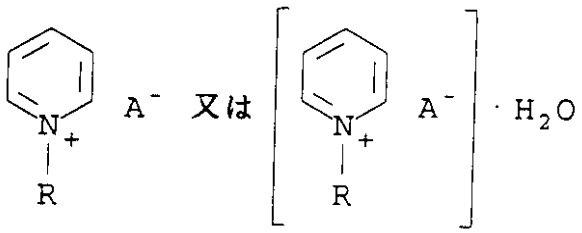
【００１０】
（式中、Ｒ（又は第四級アンモニウム化合物のＲ基の一つ）は炭素数８～２２の炭化水素基であり、R^1 及びR^2 は炭素数１～２２の炭化水素基であり、第四級アンモニウム化合物の残りのＲ基はＨ又は炭素数１～２２の炭化水素基であり、そしてＡは硫酸塩、ホウ酸塩、塩素酸塩又はハロゲンである）
を有する窒素含有化合物が含まれている。
二成分現像剤のトナー粒子にはしばしば、望ましくは紙又はその他の媒体に対するトナーの接着性を低下させることなく、トナー粒子に高い均一な正味電荷を与える第二の試薬が含まれている。多くの種類の電荷調節剤、即ち現像剤中でトナー粒子に正電荷を与える物質が使用されてきており、公開された特許文献に記載されている。
米国特許第５，００２，８４７号には、ニグロシン染料、アルコキシル化アミン、第四級アンモニウム塩、アルキルアミド及び種々のその他の化合物のような正電荷調節剤を含有するトナーが教示されている。
米国特許第４，３９４，４３０号には、式：
【００１１】
【化８】



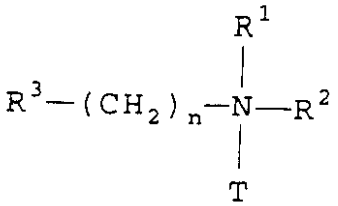
【００１２】
（式中、Ｒは炭素数１２～２４のアルキルであり、Ｘはアニオンである）
の第四級アンモニウム塩を含有する二成分現像剤が教示されている。
米国特許第３，８９３，９３５号には、式：
【００１３】
【化９】



【００１４】
（式中、R^1，R^2，R^3 及びR^4 は炭素数１～７のアルキルであり、Ｘはアニオンである）
の第四級アンモニウム塩を含有する二成分現像剤が教示されている。
米国特許第４，２９８，６７２号には、式：
【００１５】
【化１０】

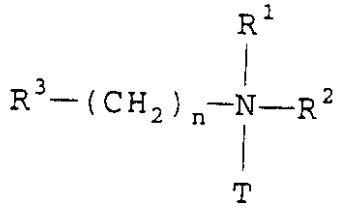


【００１６】
（式中、Ｒは炭素数１５～１８の炭化水素基であり、ＡはＣｌ又はＢｒである）のアルキルピリジニウム化合物又はその水和物を含有する二成分現像剤が教示されている。
米国特許第５，３０４，４４９号には、電荷増強成分として（１）アルキルピリジニウム化合物又はその水和物及び（２）四置換アンモニウム塩を含有するトナー及び現像剤が教示されている。
【００１７】
幾つかの電子写真応用に於いて、導電率及び電荷調節のようなある種の良好な特性を維持することができる二成分現像剤が必要であり、現像剤を非常に長期間使用している間に、現像剤を追加のトナーで多数回補充する。多くの添加は現像剤を長期間使用する間に均一な特性を維持しないことが確認された。このことは非常に高容量の応用に於いて特別の問題点を表している。
【００１８】
【発明が解決しようとする課題】
従って、現像剤が高容量の使用の際に有用であり、良好な導電率／抵抗率及び帯電特性を維持する二成分現像剤及びこの現像剤の製造方法を提供することが望ましい。
【００１９】
【課題を解決するための手段】
本発明は、広義には、二成分電子写真現像剤及び現像方法を提供する。この現像剤には、キャリア粒子並びにポリマーバインダー；一般構造式：
【００２０】
【化１１】

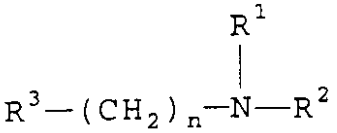


【００２１】
（式中、ｎは７～約２１であり、R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～３の

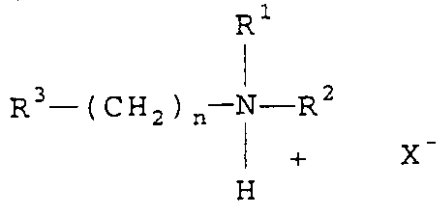
アルキルであり、Ｔは非共有電子対又は陽子を表し、そしてＲ^{3} は置換若しくは非置換のアルキル、アルキルアミド、アリール又はヘテロアリールである）
を有する化合物からなる群から選択されるが、金属を含まない第一試薬、並びに第四級アンモニウム塩からなる第二試薬からなるトナーが含有されている。
【００２２】
【作用】
本発明の二成分現像剤には、キャリアに加えて、バインダー及び２種の追加の物質を含有するトナーが含まれている。それぞれの物質は電荷調節及び導電率の両方に影響を与え、それで導電率及び電荷調節剤と言うことができる。便宜上、本明細書ではこの２種の物質を「第一試薬」及び「第二試薬」と言う。用語「第一」及び「第二」は任意的なもので、この２種の物質の全ての定量的な特性に関連するものとして理解してはならない。
第一試薬は一般構造式：
【００２３】
【化１２】



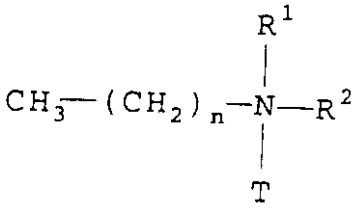
【００２４】
を有する。上記式に於いて、ｎは７～２１、好ましくは１１～１９である。またＲ^{1} 及びＲ^{2} それぞれ独立にＨ又は炭素数１～３のアルキルである。本発明の現在好ましい態様に於いて、ｎは１５～１９であり、更に好ましくは１７であり、Ｒ^{1} 及びＲ^{2} はそれぞれＨ又は炭素数１～３のアルキルであり、更に好ましくはＨ又はＣＨ$_{3}$ である。
Ｔは非共有電子対又は陽子を表す。Ｔが電子対である前者の場合、第一試薬は構造式：
【００２５】
【化１３】



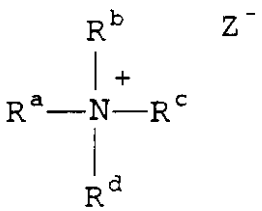
【００２６】
によって表すこともできる。Ｔが陽子である後者の場合、第一試薬は構造式：
【００２７】
【化１４】



【００２８】
によって表すこともできる。
Ｔが陽子及びハライド化物イオン、更に好ましくは陽子及び塩化物イオンを表すことが現在好ましい。
R^3 はアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、置換されていなくてよく又は第一試薬の全体特性に有害な影響を及ぼさない基によって置換されていてもよい。例えば、R^3 はＴと反応し得ない。R^3 基の例には、ヒドロキシル、アミド、アリール及びアルキルが含まれる。本発明の特別の態様に於いて、第一試薬は一般構造式：
【００２９】
【化１５】



【００３０】
（式中、R^1 ，R^2 ，Ｔ及びｎは前記と同じ意味を有する）
を有する。
第一試薬の具体例には、オクタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、オクタデシルアミン塩酸塩及びジメチルオクタデシルアミン塩酸塩が含まれる。
第二試薬は一般構造式：
【００３１】
【化１６】



【００３２】
を有する第四級アンモニウム塩である。上記式に於いて、R^a は脂肪族基又は芳香族基である。R^b ，R^c 及びR^d はそれぞれ独立に脂肪族基及び芳香族基から選択されるか又はR^b ，R^c 及びR^d は複素芳香族環系を完結するに必要な原子群及び対電子群である。このアンモニウム塩が少なくとも１個の炭素数１～２０のアルキル置換基を有することが好ましい。Ｚはアニオンである。適当なアニオンには、ハロゲン化物、好ましくは塩化物及

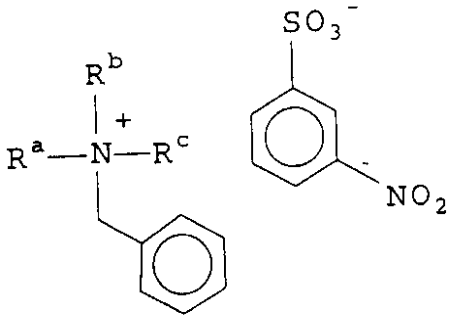
びｍ－ニトロベンゼンスルホネートイオンのような芳香族スルホネートアニオンが含まれる。

【００３３】

第二試薬の具体例には、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドのような、Ｚがハロゲン化物であり、R^a，R^b，R^c 及び R^d がそれぞれ炭素数１～２０の非置換直鎖アルキル基である第二試薬；ジメチルオクタデシルベンジルアンモニウムｍ－ニトロベンゼンスルホネートのような、一般構造式：

【００３４】

【化１７】



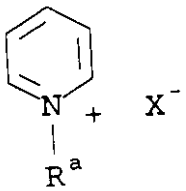
【００３５】

（式中、R^b，R^c 及び R^d の少なくとも１個はアリール置換基を有する）

のスルホネート塩；一般構造式：

【００３６】

【化１８】



【００３７】

（式中、R^a は炭素数１４～２０のアルキルであり、Ｘはハライドである）を有する、セチルピリジニウムクロリドのようなアルキルピリジニウムハライドのような、R^a が炭素数１４～２０のアルキルであり、R^b，R^c 及び R^d が２個又は３個の縮合した５員環又は６員環の複素芳香環又は系を完結する複素芳香族化合物が含まれる。

【００３８】

第一試薬及び第二試薬はそれぞれ有効量で組合わされて存在して、現像剤の性質を改良する。第一試薬及び第二試薬は現像剤の帯電特性を改良し、そうしてトナーが急速に比較的大きい絶対値を有する正の電荷に帯電し、次いで現像剤の長期間の使用の間に、電荷の同じレベルを大体維持する。第一試薬及び第二試薬は現像剤の導電率特性を改良し、そうして所望の範囲内の導電率が急速に得られ、そして現像剤の長期間の使用の間維持される。驚くべきことに、本発明の現像剤に於いては、帯電及び導電率は、導電率及び電荷調節に対する特別の要件が必要な用途に対する現像剤の容易な「カスタム化」を可能にするような様式で、第一試薬及び第二試薬の両方の濃度と相互関連する。本発明の特別の態様に於いて、トナーは８～３５マイクロクーロン／ｇの電荷（Ｑ／ｍ）及び５～１０log-ohmの抵抗に達し、これを維持する。第一試薬及び第二試薬はまた実質的に全ての個々のトナー粒子がキャリアに関して同じ符号の摩擦電気電荷を示す。

【００３９】
本発明の現像剤中のトナーマトリックス相として使用される熱可塑性ポリマーの性質は広範囲に変えることができる。好ましくは、５０℃～１２０℃の範囲内のガラス転移温度を有する無定形トナーポリマー又は実質的に無定形のポリマーと６５℃～２００℃の範囲内の溶融温度を有する実質的に結晶性のポリマーとのブレンドを、本発明で使用する。
【００４０】
本発明のトナー中のバインダーとして有用なポリマーには、スチレン系／アクリル系コポリマー、ポリエステル、ジオレフィンポリマー、ポリアミド、エポキシ、ポリウレタン及びビニル樹脂が含まれる。適当なビニル樹脂にはホモポリマー又は２種又はそれ以上のビニルモノマーのコポリマーが含まれる。ビニルモノマー単位の例は、スチレン、ｐ－クロロスチレン、ビニルナフタレン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレンのようなエチレン性不飽和モノオレフィン；酢酸ビニル、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、α－クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル及びメタクリル酸ブチルのようなビニルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル及びビニルエチルエーテルのようなビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン及びメチルイソプロペニルケトンのようなビニルケトン；懸濁重合したスチレンブタジエンを含むスチレンブタジエンコポリマー並びにこれらのポリマーの混合物である。
【００４１】
スチレン系／アクリル系コポリマーが特に望ましい。一般的に、好ましいスチレン系／アクリル系コポリマーは５０℃～１００℃の範囲内のガラス転移温度を有する。本発明の特別の態様に於いて、この樹脂は懸濁又はエマルジョン重合法で製造された、ジビニルベンゼンで架橋された、スチレン及びアクリル酸ブチルのコポリマーである。開始剤及び任意に連鎖移動剤を合成で使用する。スチレンのアクリル酸ブチルに対する比率は９０：１０～６０：４０の範囲内であり、ジビニルベンゼンは０．１～１．０重量％のベレルで使用する。本発明の特別の態様に於いて、バインダーはSorriero他により１９９４年６月８日出願された米国特許出願第０８／２５５，５２２号、発明の名称「微粒子ポリマー、電子写真トナー及び製造方法」に開示されているポリマーである。
【００４２】
トナーの任意的であるが、好ましい成分は着色剤、即ち顔料又は染料である。適当な染料及び顔料は例えば、米国再発行特許第３１，０７２号並びに米国特許第４，１６０，６４４号、米国特許第４，４１６，９６５号、米国特許第４，４１４，１５２号及び米国特許第２，２２９，５１３号に開示されている。白黒静電写真コピー機及びプリンタに使用されるトナー用の一つの特に有用な着色剤はカーボンブラックである。着色剤は一般にトナー粉末合計重量基準で１～３０重量％の範囲内で、好ましくは２～１５重量％の範囲内で使用される。
【００４３】
このトナーにはまた磁性顔料、レベリング剤、界面活性剤、安定剤等を含む、従来のトナーで用いられる種類の他の添加剤が含有されていてもよい。このような添加剤の合計量は変化し得る。現在好ましいものは、トナー粉末組成物合計重量基準でこのような添加剤を１０重量％以下使用することである。本発明の特別の態様に於いて、ワックス状又はオレフィン性添加剤をバインダーの重量に対して０～２重量％の濃度で使用する。
【００４４】
乾燥スチレン系／アクリル系コポリマートナーに、任意に、米国特許第４，５１７，２７２号及び米国特許第４，７５８，４９１号に記載されているような低表面エネルギー物質を少量含有させてもよい。トナーには、任意的に、米国特許第５，１９２，６３７号に開示されている微粒子添加剤のような微粒子添加剤をその表面上に含有させてもよい。
【００４５】

導電率調節及び第二試薬をトナーに含有させる。この試薬は、適当なポリマーバインダー及び全ての他の所望の添加剤と共に、米国特許第４，６８４，５９６号及び米国特許第４，３９４，４３０号に記載されている方法でブレンドするようなどのような好都合な方法でもトナー中に混合することができる。次いで混合物を所望の粒子サイズに粉砕して、第一試薬及び第二試薬を含有するトナー粒子の自由流動粉末を形成する。

【００４６】

また、微粒子ポリマー粒子、第二試薬、着色剤及び添加剤の前形成機械的ブレンドを、ポリマー又はポリマーの混合物を溶融ブレンドするに十分な温度でロール練りするか又は押し出して均一にブレンドされた組成物を得ることができる。得られた材料を、冷却した後、粉砕し所望により分級して、所望のトナー粉末サイズ及びサイズ分布を得ることができる。５０℃～１２０℃の範囲内のＴｇ又は６５℃～２００℃の範囲内のＴｍを有するポリマーについて、ロール練り機又は押出機を用いて９０℃～２４０℃の範囲内の溶融ブレンド温度が適している。溶融ブレンド時間、即ち高温での溶融ブレンドについての露出時間は、１～６０分の範囲内である。粉砕はどのような便利な方法によって行ってもよい。例えば、固体組成物を破砕し、次いで例えば、米国特許第４，０８９，４７２号に記載されているような液体エネルギー又はジェットミルを用いて粉砕することができる。分級は１段階又は２段階を用いて行うことができる。

【００４７】

ブレンドする代わりに、第二試薬及びその他の添加剤も溶解されているか又は分散されている溶媒中にポリマーを溶解することができる。得られる溶液を噴霧乾燥して微粒子トナー粉末を製造することができる。米国特許第４，８３３，０６０号に開示されているような制限凝集ポリマー懸濁法が、小さい大きさの均一トナー粒子を製造する上で特に有用である。

【００４８】

このトナー粒子は、現在使用されている静電写真方法用に０．１μｍ～１００μｍの平均直径を有し、好ましくは１．０μｍ～３０μｍの範囲内の平均直径を有している。トナー粒子のサイズは本発明の観点から比較的重要ではないと信じられ、むしろ正確なサイズ及びサイズ分布は意図される最終使用適用によって影響を受ける。現在知られている限りでは、このトナー粒子は全ての公知の静電写真コピー方法で使用することができる。

【００４９】

本発明の現像剤にはキャリア及びトナーが含まれている。キャリアはどのような種々の導電性物質、例えば、鉄、鋼、ニッケル、カーボランダム、コバルト、酸化鉄及びこのような物質の混合物のような元素状金属又は合金又は酸化物であってもよい。キャリアの例は米国特許第３，８５０，６６３号及び米国特許第３，９７０，５７１号に開示されている。多孔質鉄、酸化表面を有する粒子、鋼粒子並びにガンマ酸化第二鉄又はバリウム、ストロンチウム、鉛、マグネシウム若しくはアルミニウムのフェライトのようなその他の「硬質」及び「軟質」強磁性物質のような鉄粒子が、磁気ブラシ現像方法で特に有用である。このようなキャリアは米国特許第４，０４２，５１８号、米国特許第４，４７８，９２５号及び米国特許第４，５４６，０６０号に開示されている。キャリア粒子は被覆されていなくてよく又は使用するトナーとの正しい摩擦電気関係及び電荷レベルを確立するためにフィルム成形性樹脂の薄層で被覆されていてもよい。適当な樹脂の例は、米国特許第３，５４７，８２２号、米国特許第３，６３２，５１２号、米国特許第３，７９５，６１８号及び米国特許第３，８９８，１７０号並びにベルギー特許第７９７，１３２号に記載されているポリマーである。その他の有用な樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（フッ化ビニリデン）、これらの混合物及びフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとのコポリマーのような炭化フッ素である。例えば、米国特許第４，５４５，０６０号、米国特許第４，４７８，９２５号、米国特許第４，０７６，８５７号、米国特許第４，７２６，９９４号及び米国特許第３，９７０，５７１号を参照されたい。ポリマー炭化フッ素皮膜は、キャリア粒子を未被膜キャリアコア物質の位置とは異なる摩擦電気系列の位置にシフトさせてキャリア及びトナー粒子の両方の摩擦電気帯電の程度を調節することによって

、現像剤が上記の静電力必要条件に合致するのを助けることができる。ポリマー炭化フッ素皮膜はまた、現像剤流動特性を改良するためにキャリア粒子の摩擦特性を低下させ、キャリア粒子の表面硬度を低下させて光導電体及びその他の構成部品上のキャリア粒子破損及び摩耗を低下させ、キャリア粒子に望ましくなく永久的に接着するトナー粒子又はその他の物質の傾向を低下させ、そしてキャリア粒子の電気抵抗を変えることができる。

【００５０】

本発明の好ましい態様に於いて、キャリアはスポンジ鉄であり、これはふるい分けされ、酸化され、そして炭化フッ素で０．２重量％ベースで被覆される。

特別の態様に於いて、本発明の現像剤には１～２０重量％のトナー及び８０～９９重量％のキャリア粒子が含まれている。普通、キャリア粒子はトナー粒子よりも大きい。従来のキャリア粒子は５～１２００μｍの粒子サイズを有しており、一般的には２０～２００μｍである。

【００５１】

本発明の現像剤は静電電荷パターン又は潜像を現像するために種々の方法で使用することができる。このような現像可能な電荷パターンは、多数の方法によって製造することができ、次いで適当な要素によって運ばれる。この電荷パターンは、例えば、感光性光導電要素又は導電性シートによって被覆された絶縁体のような非感光性誘電体表面要素に運ぶことができる。一つの適当な現像方法には、静電電荷パターンに亘って現像剤を流れ落とすことが含まれる。他の方法には磁気ブラシからトナー粒子を適用することが含まれる。この方法には磁気的に吸引性のキャリアコアを使用することが含まれる。トナー粒子を画像様に沈着させた後、例えば、トナーを加熱してそれをトナーを運ぶ基体に対して融合させることによって、画像を定着させることができる。所望ならば、未融合の画像をコピー紙の空白シートのような受容体に転写し、次いで融合させて永久画像を形成させることができる。

【００５２】

【実施例】

本発明を下記の実施例及び比較例によって更に説明する。他に示さない限り、全ての出発物質は商業的に得た。製造した現像剤を評価するために実施例及び比較例で下記の方法を用いた。

【００５３】

実施例１～９及び比較例Ａ～Ｈ

本発明の現像剤を下記のようにして製造した。

ポリ（スチレン－共－アクリル酸ブチル－共－ジビニルベンゼン）バインダー合成

ジビニルベンゼン（１．４０ｇ）、ｔ－ドデカンチオール（１．５０ｇ）、アゾビスペンタンニトリル（４ｇ）、スチレン（１６０ｇ）及びアクリル酸ブチル（４０ｇ）を一緒にすることによって有機相を調製した。蒸留水（４００ｇ）、ジクロム酸カリウム（０．１０ｇ）、ポリ（Ｎ－メチルアミノエタノール）アジペート（２ｇ、蒸留水中の１０重量／重量％溶液２０ｇとして）及びイー・アイ・デュポン社（E.I. du Pont de Nemours)によって上市されている Ludox（商標）印のコロイドシリカ（２ｇ、蒸留水中の５０重量／重量％分散液４ｇとして）を一緒にすることによって水相を調製した。マサチューセッツ州（Massachusetts)ニュートン（Newton）のMicrofluidics Corp. によって上市されている高剪断混合装置であるMicrofluidizer（商標）を用いて、有機相及び水相を乳化した。得られたエマルジョンを、機械式攪拌機、凝縮器及び窒素入口を取り付けた三ツ口丸底フラスコに入れた。このフラスコを７７℃の低温浴中に１６時間連続的に攪拌しながら入れた。次いでこのフラスコを排気し、アルゴンを流し、８５℃にを更に３時間加熱した。得られたポリマーを濾別し、洗浄し、そして乾燥した。

【００５４】

トナーの製造

（１）ポリ（スチレン－共－アクリル酸ブチル－共－ジビニルベンゼン）バインダー１００．０ｇ、（２）カーボンブラック、マサチューセッツ州ウォルサム（Waltham)のキャボ

ット社（Cabot Corp.)によって上市されているBlack Pearls 430、（３）日本、東京の三洋化成工業株式会社により上市されているViscol 660P ポリプロピレンベースのワックス（表Ｉに示す）、（４）第一試薬（表IIに示す）及び（５）第二試薬（表IIに示す）のドライブレンド物を製造した。このブレンド物を二ロールコンパウンディングミルに入れた。このコンパウンディングミルの１本のロールを冷水で冷却し、他方のロールを１３０～１５０℃にセットした。溶融物をミル上で２０分間混合し、次いで取り出し、冷却した。得られたスラブを先ず実験室ミルで２mmサイズに粗砕し、次いでTrost TXジェットミルで５～１５μmサイズに微粉砕した。

【００５５】

現像剤の製造

上記のようにして製造したトナー粒子を３％トナーの重量濃度で、Pennwalt Corp.によりKynar 301Fとして上市さているポリ（フッ化ビニリデン）粉末で薄く被覆された（約０．２重量／重量％）酸化鉄粒子からなるキャリア粒子と混合することによって、上記トナーについての現像剤を製造した。キャリア粒子の体積平均粒子サイズは約１０５～１７７μmであった。

【００５６】

現像剤の評価

キャリア１９．４ｇ及びトナー０．６ｇからなる現像剤の一部を４ドラムガラス製バイアルに入れた。この現像剤を２７cmの運転範囲及び２．８ヘルツの操作周波数を有する手首作用シェーカーで運動させた。１６時間の運動の後、トナーをキャリアから取り除き、新しいトナーを添加した。この方法を３２，４８及び６４運転時間の合計経過時間で繰り返した。次いで現像剤を振盪させたとき公知のファラデーケージ法（Faraday cage metshods)により１０秒から１時間の種々の時間で電荷をモニターした。

【００５７】

現像剤の導電率は、現像剤５ｇを直径２．７cm及び高さ０．８cmの寸法の絶縁セル中に入れることによって決定した。このセルは導電性底部と絶縁側部を有していた。真鍮板を現像剤の頂部に置き、磁石を真鍮板の頂部に置いた。８４ボルトの電界をセルにかけた。現像剤の導電率をlog-ohm の単位で抵抗として測定した。

【００５８】

ここで複写機又はプリンタでの現像剤の長期使用に関連付ける方法を経験的に決定した。このような使用に於いて、現像剤のトナー部分は消費され、追加のトナーを多数回添加する。複写機又はプリンタで長い寿命を示す（コピー品質の著しい劣化なしに５００，０００より多いコピー枚数の条件）現像剤について、６４時間運動させた現像剤は１時間の試験の間に８．０～３５．０μＣ／ｇの電荷を維持しなくてはならず、１時間の振盪後に抵抗は１０log-ohm より小さくなくてはならないことが決定された。

結果を表２に示す。

【００５９】

【表１】

表Ｉ

実施例又は比較例	Black Pearls 430 カーボンブラック（ｇ）	Viscol 660P ポリプロピレンベースワックス（ｇ）
実施例１	6	1
実施例２	6	1
実施例３	6	1
実施例４	6	1
実施例５	6	０．５
実施例６	6	1
実施例７	6	1
実施例８	6	1
実施例９	6	1
比較例Ａ	6	０．５
比較例Ｂ	6	1
比較例Ｃ	6	1
比較例Ｄ	6	０．５
比較例Ｅ	6	０．５
比較例Ｆ	6	０．５
比較例Ｇ	6	０．５
比較例Ｈ	6	０．５

【００６０】
【表２】

表II

実施例又は比較例	第一試薬及び第二試薬 （pph＝バインダー100 部当たりの部）		
		受容し得る電荷	受容し得る抵抗
実施例 1	0.75pph オクタデシルアミン及び 1.5pphセチルピリジニウムクロリド		
		有り	有り
実施例 2	1 pph オクタデシルアミン及び 1 pph セチルピリジニウムクロリド		
		有り	有り
実施例 3	0.75pph オクタデシルアミン及び 2 pph ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド		
		有り	有り
実施例 4	1 pph オクタデシルアミン及び 2 pph ジメチルオクタデシルベンジルアンモニウム m－ニトロベンゼンスルホネート		
		有り	有り
実施例 5	0.75pph ジメチルオクタデシルアミン及び 2 pph ジメチルオクタデシルベンジルアンモニウム m－ニトロベンゼンスルホネート		
		有り	有り
実施例 6	0.85pph オクタデシルアミン塩酸塩及び 1.5pphジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド		
		有り	有り

【００６１】
【表３】

表II（続き）

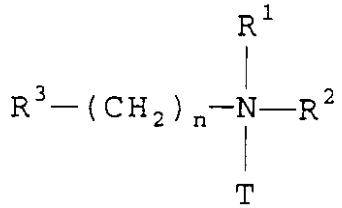
実施例７	0.85pph オクタデシルアミン塩酸塩及び 1.5pphジオクタデシルジメチルアンモニウム メチルサルフェート		
		有り	有り
実施例８	0.85pph オクタデシルアミン塩酸塩及び 1.5pph日本、東京の保土谷化学株式会社により上市されて いるTP415 第四級アンモニウム電荷調節剤		
		有り	有り
実施例９	0.85pph オクタデシルアミン塩酸塩及び 1.5pphセチルピリジニウムクロリド		
		有り	有り
比較例Ａ	第一試薬無し 第二試薬無し		
		無し	－－
比較例Ｂ	第一試薬無し 0.75pph セチルピリジニウムクロリド		
		有り	無し
比較例Ｃ	第一試薬無し 1.5pphセチルピリジニウムクロリド		
		有り	無し
比較例Ｄ	1.5pphh オクタデシルアミン塩酸塩 第二試薬無し		
		無し	有り

【００６２】
【表４】

表II（続き）

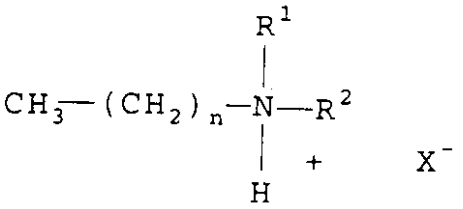
比較例Ｅ	1.0pphオクタデシルアミン塩酸塩 第二試薬無し		
		無し	有り
比較例Ｆ	1.0pphオクタデシルアミン 第二試薬無し		
		無し	有り
比較例Ｇ	第一試薬無し ２pph ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド		
		有り	無し
比較例Ｈ	第一試薬無し 1.5pphジメチルオクタデシルベンジルアンモニウム ｍ－ニトロベンゼンスルホネート		
		有り	無し

【００６３】
本発明について理論的説明を与えることができる。しかしながら、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲は理論又は説明によって制限されるものではない。第一試薬及び第二試薬のそれぞれは、現像剤の電荷を調節することと導電率を調節することとの両方の作用をすると信じられる。また、これらの試薬のそれぞれは、短時間の使用の間に現像剤中で良好な帯電及び導電率特性を維持することができる。しかしながら、長期間の使用に於いては、何れかの試薬が単独で電荷対質量比（Ｑ／ｍ）又は導電率又は両方に於ける変化を起こす傾向がある。驚くべきことに、本明細書に開示した発明に於いては、両方の試薬を使用した結果、長い使用サイクルを通して実質的に安定なＱ／ｍ及び導電率値になる。このことは極めて予測し得ない結果である。
下記の番号を付したパラグラフは、請求項の形式で本発明の態様を記載する。
【００６４】
１．キャリア粒子並びに
ポリマーバインダー；
一般構造式：
【００６５】
【化１９】

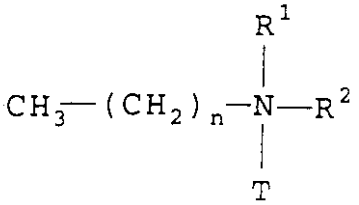


【００６６】
（式中、ｎは約７～約２１であり、R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～約

３のアルキルであり、Ｔは非共有電子対又は陽子を表し、そしてＲ[3] は置換若しくは非置換のアルキル、アルキルアミド、アリール又はヘテロアリールである）を有する化合物からなる群から選択されるが、金属を含まない第一試薬、並びに第四級アンモニウム塩からなる第二試薬からなるトナーを含有する二成分電子写真現像剤。
２．Ｒ[3] がメチルである態様１記載の現像剤。
３．該バインダーがスチレン－アクリル酸ブチルコポリマー類からなる群から選択される態様１記載の現像剤。
４．該第一試薬が、一般構造式：
【００６７】
【化２０】

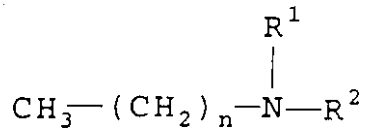


【００６８】
（式中、Ｘ[-] はアニオンであり、
Ｒ[1] 及びＲ[2] はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～約３のアルキルである）
を有する、態様１記載の現像剤。
５．Ｘ[-] がハライドイオン、スルホネートイオン、トシラートイオン又はメチルサルフェートイオンである態様４記載の現像剤。
６．Ｘ[-] がＣ１[-] 又は芳香族スルホネートイオンである態様４記載の現像剤。
７．ｎが１１～１９である態様４記載の現像剤。
８．Ｒ[1] 及びＲ[2] がそれぞれ独立にＨ及びCH_3 からなる群から選択される態様４記載の現像剤。
９．該第一試薬がオクタデシルアミン塩酸塩であり、該第二試薬がジオクタデシルジメチルアンモニウムメチルスルホネート又はジメチルオクタデシルベンジルアンモニウムｍ－ニトロベンゼンスルホネートである態様４記載の現像剤。
１０．該第二試薬が脂肪族第四級アンモニウムハライド又はＮ－アルキル置換窒素複素環の第四級塩である態様４記載の現像剤。
１１．該アンモニウム塩が脂肪族第四級アンモニウムハライド又はアルキルピリジニウムハライドである態様４記載の現像剤。
１２．該第一試薬が、一般構造式：
【００６９】
【化２１】

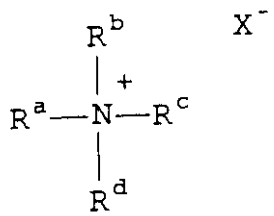


【００７０】
（式中、Ｒ[1] 及びＲ[2] はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～約３のアルキルである）

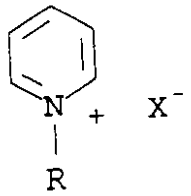
を有する態様１記載の現像剤。
１３．ｎが１１～１９である態様１２記載の現像剤。
１４．該第二試薬が、脂肪族第四級アンモニウムハライド、スルホネート、メチルサルフェート若しくはトシラートであるか又はＮ－アルキル置換窒素複素環の第四級塩である、態様１２記載の現像剤。
１５．該第二試薬が脂肪族第四級アンモニウムハライド又はアルキルピリジニウムハライドである態様１２記載の現像剤。
１６．キャリア粒子並びに
ポリマーバインダー；
一般構造式：
【００７１】
【化２２】



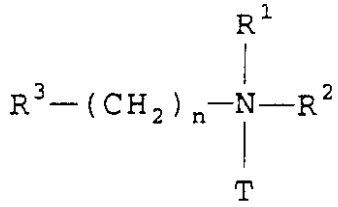
【００７２】
（式中、ｎは約７～約２１であり、
R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～約３のアルキルであり、そして
Ｔは非共有電子対又は陽子を表す）
を有する化合物からなる群から選択されるが、金属を含まない第一試薬、並びに
一般式：
【００７３】
【化２３】



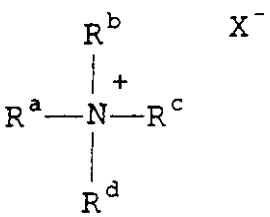
【００７４】
（式中、R^a，R^b，R^c 及びR^d はそれぞれ炭素数１～約２１のアルキルであるか又はR^a は炭素数１～２１のアルキルであり且つR^b，R^c 及びR^d は１個又は２個の環を有する芳香族又は複素芳香族環系を完結するに必要な原子群及び電子群であり、そして
X^- はアニオンである）
を有する第四級アンモニウム塩からなる群から選択される第二試薬
からなるトナーを含有する二成分電子写真現像剤。
１７．該トナーが更に磁性顔料からなる態様１６記載の現像剤。
１８．該第一試薬がオクタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、オクタデシルアミン塩酸塩及びジメチルオクタデシルアミン塩酸塩からなる群から選択され、該第二試薬が式：
【００７５】
【化２４】



【００７６】
（式中、Ｒは炭素数１～約２１のアルキルであり、そして
Ｘ$^-$ はハライドイオンである）
のアルキルピリジニウム化合物である態様１６記載の現像剤。
１９．静電潜像を態様１６に定義した現像剤で形成し、次いでこの画像を適当な基体に転写し、そしてそれに画像を永久的に付けることからなる潜像の現像方法。
２０．ポリマーバインダーを製造する工程、並びに
該バインダー、
一般構造式：
【００７７】
【化２５】



【００７８】
（式中、ｎは約７～約２１であり、
R^1 及びR^2 はそれぞれ独立にＨ又は炭素数１～約３のアルキルであり、
Ｔは非共有電子対又は陽子を表し、そして
R^3 は置換若しくは非置換のアルキル、アリール又はヘテロアリールである）を有する化合物からなる群から選択されるが、金属を含まない第一試薬、並びに
一般式：
【００７９】
【化２６】



【００８０】

（式中、R^a，R^b，R^c 及び R^d はれぞれ炭素数１～約２１のアルキルであるか又は R^a は炭素数１～２１のアルキルであり且つ R^b，R^c 及び R^d は１個又は２個の環を有する芳香族又は複素芳香族環系を完結するに必要な原子群及び電子群であり、そして X^- はアニオンである）
を有する第四級アンモニウム塩からなる群から選択される第二試薬
を混合する工程
からなる現像剤の製造方法。

【００８１】

【発明の効果】

本発明の少なくとも幾つかの態様の有利な効果は、現像剤が高複写容量で有用であり、選択された範囲内で導電率／抵抗率を維持し、更に良好な帯電特性を維持する二成分現像剤及びその製造方法が提供されることである。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス アーサー ジャドウィン
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４６１２, ロチェスター, ノース パーク ドライブ ２０５
(72)発明者 ハンス ウォルター オスターホウト
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４５５９, スペンサーポート, キャナル ロード ４０９０
(72)発明者 ジョン マイケル スペンス
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４５０６, メンドン, ハンプシャー レーン ４５
(72)発明者 ディネシュ ティアギ
アメリカ合衆国, ニューヨーク １４４５０, フェアポート, ホワイト アルダー サークル １８

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平０７－１４６５９０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４２９９９０３（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
G03G 9/097