(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3733706号
(P3733706)
(45)発行日　平成18年1月11日(2006.1.11)　(24)登録日　平成17年10月28日(2005.10.28)

(51)Int.Cl.　　F I
G03G 9/08 (2006.01)　G03G 9/08 374
G03G 9/097 (2006.01)　G03G 9/08 371
G03G 9/08 346

請求項の数 3　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-234238
(22)出願日　平成9年8月29日(1997.8.29)
(65)公開番号　特開平11-72944
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成14年5月28日(2002.5.28)

前置審査

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】一成分現像用負荷電性トナー及び一成分現像方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

トナーをトナー担持体表面に供給し、規制部材によって該担持体上に摩擦帯電せしめてトナー薄層を形成し、これを用いて静電潜像を現像する一成分現像方法に適したトナーであって、該トナーが疎水化剤、およびカチオン性基を有するシランカプリング剤および／またはカチオン性基を有するシリコーンオイルで処理されており下記ブローオフ帯電量の測定方法において酸化鉄粉との接触ブローオフ帯電量（Ｑ）が－８００＜Ｑ＜０μＣ／ｇであり、ブロー開始後６０秒間までの間の帯電量が常に負帯電性を示してなり、かつ下記無機微粒子の粒度分布測定方法において３０μｍ以上の粒子が実質的に含まない無機微粒子を外添処理してなり、体積平均粒径が２～１０μｍ、体積平均粒径の２倍以上の粒子の含有割合が２重量％以下であり、体積平均粒径の１／３以下の粒子の含有割合が５個数％以下の粒径分布を有することを特徴とする一成分現像用負荷電性トナー。

（ブローオフ帯電量の測定方法）

無機微粒子のブローオフ帯電量の測定は、ブローオフ粉体帯電量測定装置（東芝ケミカル社製）を用い、鉄粉キャリア（Ｚ－１５０／２５０）（パウダーテック社製）に対してサンプル濃度０．２ｗｔ、混合はターブラーミキサーで１分間混合した際の値である。装置条件はＳＵＳ４００ｍｅｓｈ、ブロー圧力１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}である。なお、接触ブローオフ帯電量（Ｑ）は６０秒値である。

（無機微粒子の粒度分布測定方法）

無機微粒子の粒度分布は、レーザー回析式の乾式法による粒径測定装置：レーザー回析式

粒径分布測定装置ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ（日本レーザー社製）を使用し、レンジ１：０．１～３５μｍでエアー圧６．５ｂａｒで測定した値である。

【請求項２】

疎水化処理工程において１００℃以上の加熱処理を行うことにより無機微粒子の疎水化度が５０％以上としてなり、かつ、解砕工程を入れてなることを特徴とする請求項１記載のトナー。

【請求項３】

トナーをトナー担持体表面に供給し、規制部材によって該担持体上に摩擦帯電せしめてトナー薄層を形成し、これを用いて静電潜像を現像する一成分現像方法への使用であって、トナーが疎水化剤、およびカチオン性基を有するシランカプリング剤および／またはカチオン性基を有するシリコーンオイルで処理されており下記ブローオフ帯電量の測定方法において酸化鉄粉との接触ブローオフ帯電量（Ｑ）が－８００＜Ｑ＜０μＣ／ｇであり、ブロー開始後６０秒間までの間の帯電量が常に負帯電性を示してなり、かつ下記無機微粒子の粒度分布測定方法において３０μｍ以上の粒子が実質的に含まない無機微粒子を外添処理してなり、体積平均粒径が２～１０μｍ、体積平均粒径の２倍以上の粒子の含有割合が２重量％以下であり、体積平均粒径の１／３以下の粒子の含有割合が５個数％以下の粒径分布を有する負荷電性トナーを使用することを特徴とする一成分現像方法。

（ブローオフ帯電量の測定方法）

無機微粒子のブローオフ帯電量の測定は、ブローオフ粉体帯電量測定装置（東芝ケミカル社製）を用い、鉄粉キャリア（Ｚ－１５０／２５０）（パウダーテック社製）に対してサンプル濃度０．２ｗｔ、混合はターブラーミキサーで１分間混合した際の値である。装置条件はＳＵＳ４００ｍｅｓｈ、ブロー圧力１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}である。なお、接触ブローオフ帯電量（Ｑ）は６０秒値である。

（無機微粒子の粒度分布測定方法）

無機微粒子の粒度分布は、レーザー回析式の乾式法による粒径測定装置：レーザー回析式粒径分布測定装置ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ（日本レーザー社製）を使用し、レンジ１：０．１～３５μｍでエアー圧６．５ｂａｒで測定した値である。

【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、静電記録および静電印刷等に使用される一成分現像方法および該方法と適したトナーに関する。

【０００２】

【従来の技術】

静電荷像を現像するための方法としては、磁性体キャリアと非磁性トナーの混合物を用いる二成分現像方式とキャリアを用いない一成分現像方式がある。従来、二成分現像方式が主流でより広く用いられてきたが、最近では一成分現像方式はキャリアを使用しないためキャリアの交換も不要で、小型で簡単な現像装置で安定した画像が得られるという特徴があるため広く用いられるようになってきた。

【０００３】

一成分現像は、現像スリーブとトナー規制ブレードとの圧接間隙を通過しスリーブ上に形成された荷電トナーの薄層が感光体上に形成された静電荷像を現像する方式である。トナーの荷電はトナー規制ブレードの圧接部においてなされる。

【０００４】

しかしながら、トナーがトナー規制ブレードと接触できる時間は非常に短く、その短時間の間にトナーは一定の帯電量まで摩擦帯電される必要があり、従ってトナーには所定の帯電量まで素早い立ち上がりが要求される。

【０００５】

トナー帯電量が不足したり、トナーが過剰に荷電されたりして帯電量にばらつきが生じると現像スリーブから感光体、あるいは感光体から紙等の記録部材への転写がスムーズにし

かも均一に行われないため、形成画像にかぶりが生じたりする。
【０００６】
また、感光体上の静電潜像現像後に現像スムーズ上に残ったトナーは再び規制ブレードと現像スリーブ間の帯電領域に戻り、規制ブレードに接触して荷電されるが、このようなトナー粒子は２度摩擦帯電されることになるため、必要以上に帯電量が大きくなる。このようなトナーが存在することになると、トナー帯電量にバラツキが生じ、上記したようなカブリの発生は避けられないことになる。従って、トナーには一旦所定のレベルに荷電されると、その所定値での安定性が要求されることになる。
【０００７】
またトナーの置かれる環境によってもトナー帯電量にばらつきが生じるので、トナー帯電量の環境安定性も要求される。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、本発明は、現像スリーブと規制ブレードとの圧接間隙を通過してスリーブ上に荷電トナーの薄層を形成する現像方法に適しているトナーであって、トナー帯電立ち上がりに優れ、帯電量の一定性および環境安定性にも優れた負荷電性トナーを提供することを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
上記目的は、疎水化剤、およびカチオン性基を有するシランカプリング剤および／またはカチオン性基を有するシリコーンオイルで処理されており酸化鉄粉との接触ブローオフ帯電量（Ｑ）が－８００＜Ｑ＜０μＣ／ｇである無機微粒子をトナーに外添処理することによって達成される。
【００１０】
本発明において使用できる無機微粒子としては、シリカ、二酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられ、平均１次粒径０．０１～５μｍ、好ましくは０．０１～１μｍのものが使用される。
【００１１】
より具体的には、シリカとしてはＡＥＲＯＳＩＬ（アエロジル）５０、ＡＥＲＯＳＩＬ９０Ｇ、ＡＥＲＯＳＩＬ１３０、ＡＥＲＯＳＩＬ２００、ＡＥＲＯＳＩＬ３００、ＡＥＲＯＳＩＬ３８０、ＡＥＲＯＳＩＬ ＴＴ６００、ＡＥＲＯＳＩＬ ＭＯＸ１７０、ＡＥＲＯＳＩＬ ＭＯＸ８０およびＡＥＲＯＳＩＬ ＣＯＫ８４（以上、日本アエロジル社製）、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ Ｌ－９０、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ ＬＭ－１３０、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ ＬＭ－１５０、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ Ｍ－５、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ ＰＴＧ、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ ＭＳ－５５、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ Ｈ－５、Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ ＨＳ－５およびＣａ－Ｏ－ＳｉＬ ＥＨ－５（以上、ＣＡＢＯＴ（キャボット社製）、Ｗａｃｋｅｒ（ワッカー）ＨＤＫ、ＷＡＣＫＥＲ Ｎ２０、ＷＡＣＫＥＲ Ｕ１５、ＷＡＣＫＥＲ Ｎ２０Ｅ、ＷＡＣＫＥＲ Ｔ３０、ＷＡＣＫＥＲ Ｔ４０（以上、ＷＡＣＫＥＲ－ＣＨＥＭＩＥ ＧＭＢＨ（ワッカーーケミー ジーエムビーエッチ）社製）、Ｄ－Ｃ Ｆｉｎｅ Ｓｉｌｉｃａ（ディシー ファイン シリカ）（ダウコーニング社製）、およびＦｒａｎｓｏｌ（フランゾル）（Ｆｒａｎｓｉｌ（フランジル）社製）、アドマファインＳＯ－Ｅ２、アドマファインＳＯ－Ｅ３、アドマファインＳＯ－Ｃ２、アドマファインＳＯ－Ｃ３、アドマファインＳＯ－Ｃ５(以上アドマテックス社製)等の乾式製法シリカ、カープレックス＃６７、カープレックス＃８０、カープレックス＃１００、カープレックス＃１１２０、ＦＰＳ－１、ＦＰＳ－３、ＦＰＳ－４(以上シオノギ製薬社製)、シーホスター(日本触媒社製)等の湿式製法シリカ等が市場で入手可能である。
【００１２】
二酸化チタンとしては、ＫＡ－１０、ＫＡ－１５、ＫＡ－２０、ＫＡ－３０、ＫＡ－３５、ＫＡ－８０、ＫＡ－９０およびＳＴＴ－３０（以上、チタン工業社製）として入手可能なアナターゼ型二酸化チタン、ＫＲ－３１０、ＫＲ－３８０、ＫＲ－４６０、ＫＲ－４８

０、ＫＲ－２７０およびＫＶ－３００（以上、チタン工業社製）として市場入手可能なルチル型二酸化チタン、ＭＴ－１５０Ａ、ＭＴ－６００Ｂ、ＭＴ－１００Ｓ、ＭＴ－５００Ｂ、ＪＲ－６０２ＳおよびＪＲ－６００Ａとして入手可能なテイカ社製の二酸化チタン、およびＰ２５として市場入手可能な日本アエロジル社製の二酸化チタン等が使用できる。

【００１３】

アルミナとしてはＡｌｕｍｉｎｉｕｍ Ｏｘｉｄｅ（アルミニウム オキサイド）Ｃ（日本アエロジル社製）アドマファインＡＯ－５００、アドマファインＡＯ－５０２、アドマファインＡＯ－５０９、アドマファインＡＯ－８００、アドマファインＡＯ－８０２、アドマファインＡＯ－８０９(以上アドマテックス社製)として市場入手可能である。

【００１４】

酸化亜鉛としてはＺＩＮＣＯＸ　ＳＵＰＥＲ、ＺＩＮＣＯＸ　ＳＵＰＥＲ－１０、ＺＩＮＣＯＸ　ＳＵＰＥＲ－２０Ｒ、ＺＩＮＣＯＸ　ＳＵＰＥＲ－３０、２３－Ｋ、２３－Ｋ(Ａ)、２３－Ｋ(Ｃ)(以上白水化学工業社製)等が市場入手可能なものとして使用できる。

【００１５】

チタン酸ストロンチウムとしてはＳＴ(富士チタン工業社製)等が市場入手可能なものとして使用できる。

【００１６】

チタン酸カルシウムとしてはＣＴ(富士チタン工業社製)等が市場入手可能なものとして使用できる。

【００１７】

本発明においては上記のような無機微粒子を疎水化剤、およびカチオン性基を有するシランカプリング剤および／またはカチオン性基を有するシリコーンオイルで処理して用いる。

【００１８】

その際に用いられる疎水化剤としてはクロルシラン、アルキルシラン、アルコキシシラン、シラザン等のシランカップリング剤、およびシリコーンオイルを挙げることができる。

【００１９】

具体的には、シランカップリング剤としては；

【化１】

$CH_3SiC\ell_3$
$(CH_3)_2SiC\ell_2$
$(CH_3)_3SiC\ell$
$CH_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$
$(CH_3)_3Si(OCH_3)$
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$
$(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2$
$Si(OCH_2CH_3)_4$
$Si(OCH_3)_4$
$CH_3(H)Si(OCH_3)_2$
$CH_3(H)Si(OCH_2CH_3)_2$
$(CH_3)_2(H)Si(OCH_2CH_3)$
$(\bigcirc)_2Si(OCH_3)_2$
$\bigcirc Si(OCH_2CH_3)_3$
$(\bigcirc)_2Si(OCH_2CH_3)_2$
$\bigcirc Si(OCH_3)_3$
$(\bigcirc)_2SiC\ell_2$
$(\bigcirc)_2CH_3SiC\ell$
$\bigcirc SiC\ell_3$
$(\bigcirc)(CH_3)SiC\ell_2$
$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$
$CH_3(CH_2)_{17}Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CH_2)_{17}Si(OC_2H_5)_3$
$CH_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2C\ell$
$CH_3(CH_2)_{17}Si(CH_3)_2C\ell$
$CH_3(CH_2)_{17}Si(CH_3)C\ell_2$
$CH_3(CH_2)_{17}SiC\ell_3$

を例示できる。

【００２０】

またシリコーンオイルとしてはシリコーンオイルとしては、２５℃における粘度が０．５～１００００センチストークス、好ましくは１～１０００センチストークスの物が用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、α－メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【００２１】

疎水化剤の使用量は無機微粒子１００重量部に対して１～５０重量部、好ましくは５～３０重量部である。

【００２２】

カチオン性基を有する処理剤としては、アミノシラン、アンモニウム塩基含有シラン、アミノ変性シリコーンオイルを使用することができる。

【００２３】

アミノシランは、いわゆるアミノファンクショナルシランであり、下記一般式で表されるものを使用可能である；

X_mSiY_n

（式中、Ｘはアルコキシ基または塩素原子、ｍは１～３の整数、Ｙは１～３級アミノ基を有する炭化水素基、ｎは１～３の整数を表す）。

【００２４】

具体的には

【化２】

1) $H_2N-CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-Si(CH_3)-(OCH_3)_2$

2) $H_2N-CONH-CH_2CH_2CH_2-Si-(OC_2H_5)_3$

3) $H_2N-CH_2CH_2CH_2-Si-(OC_2H_5)_3$

4) $H_2N-CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

5) $H_2N-CH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

6) $H_2N-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

7) $H_5C_2OCOCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

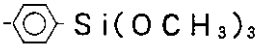
8) $H_5C_2OCOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

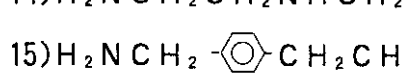
9) $H_5C_2OCOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2-$
$NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

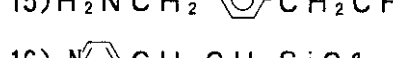
10) $NH_2C_6H_4-Si-(OCH_3)_3$

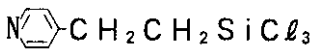
11) $C_6H_5NHCH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$

12)ポリアミノアルキルトリアルコキシシラン

13) 

14) 

15) 

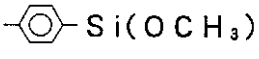
16) 

17) $H_2NCH_2Si(OCH_3)_3$

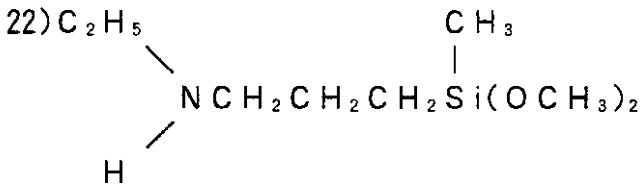
18) $H_2NCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

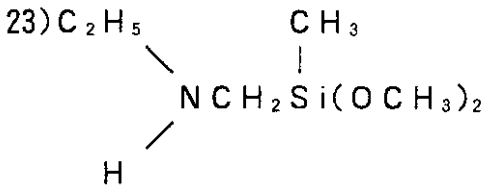
19) $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

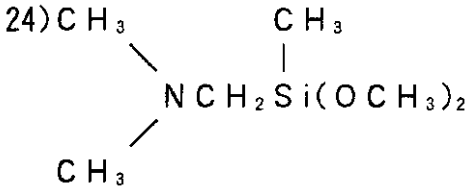
20) 

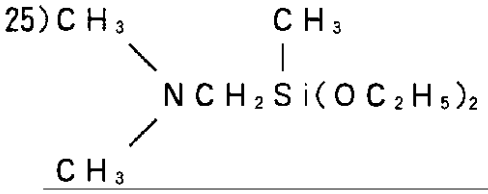
21) 

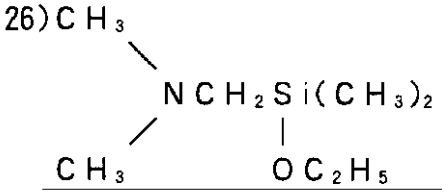
【００２５】
【化３】

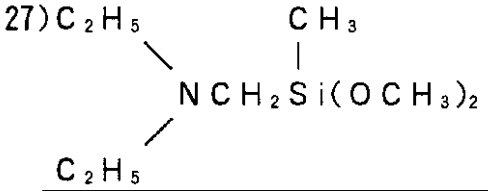
22) 

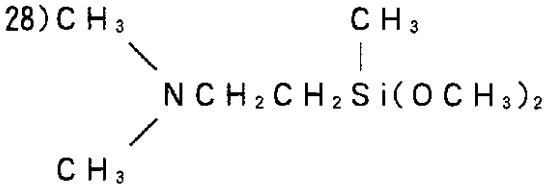
23) 

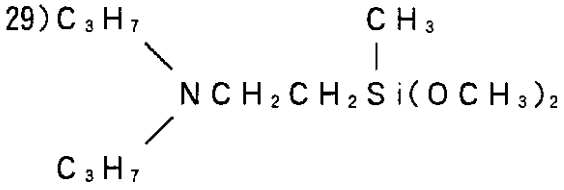
24) 

25) 

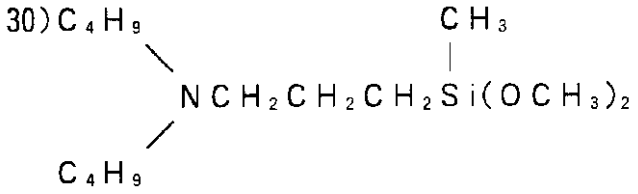
26) 

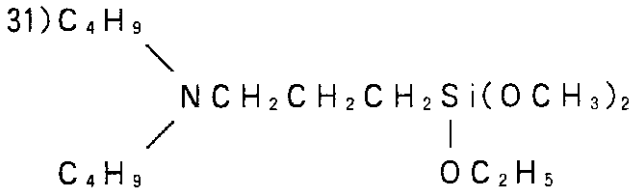
27) 

28) 

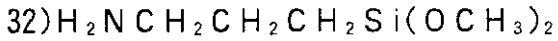
29) 

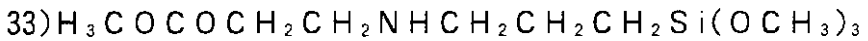
【００２６】
【化４】

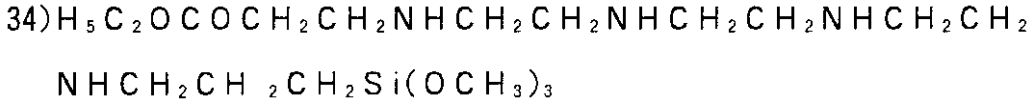
30) 

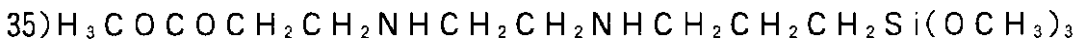
31) 

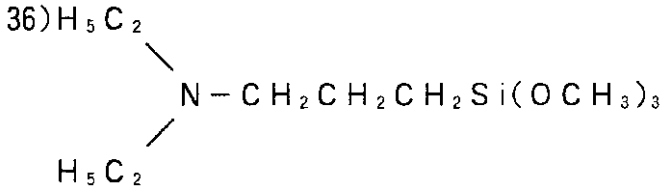


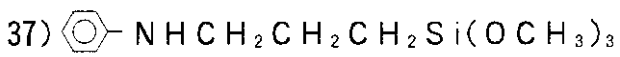
32) 

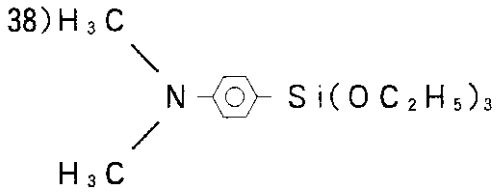
33) 

34) 

35) 

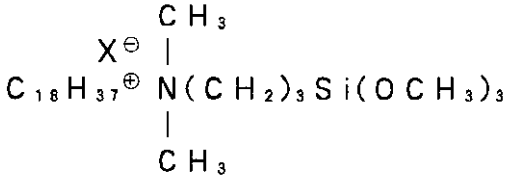
36) 

37) 

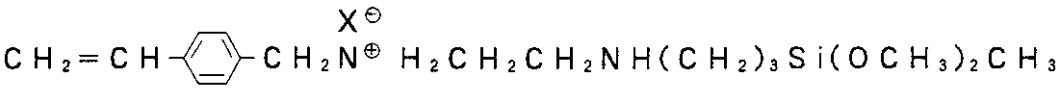
38) 

【００２７】
アンモニウム塩基含有シランとしては、具体的には；
【化５】

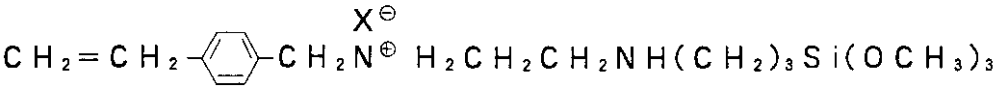
(1)



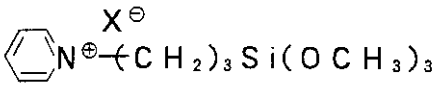
(2)



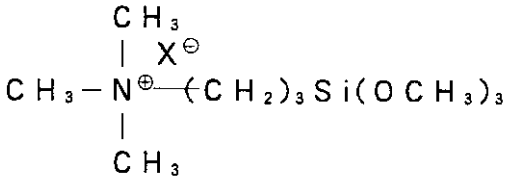
(3)



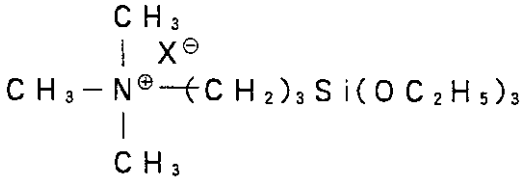
(4)



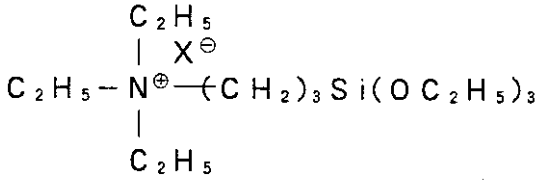
(5)



(6)



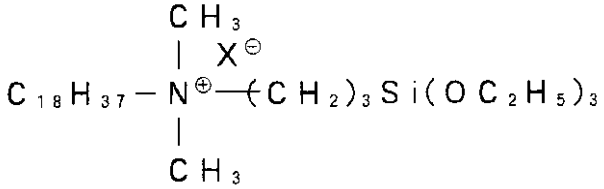
(7)



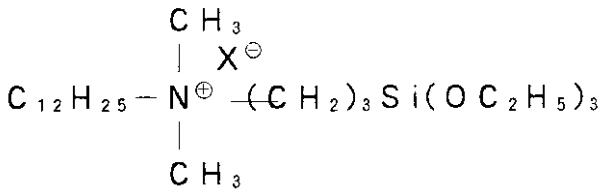
【００２８】

【化６】

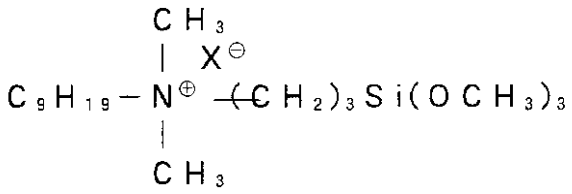
(8)



(9)



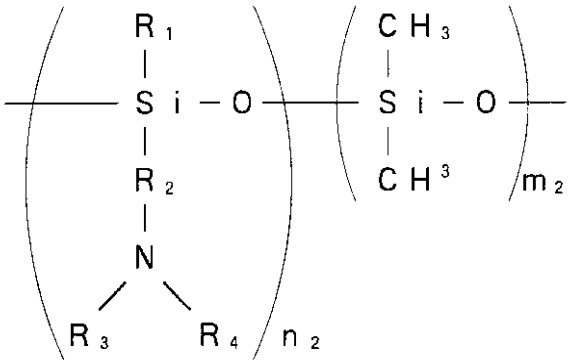
(10)



$X^{\ominus}$ ：塩残基（$C\ell^{\ominus}$、$Br^{\ominus}$、$I^{\ominus}$、$CH_3COO^{\ominus}$）

【００２９】
また上記オルガノシランのアルコキシ基を他の加水分解性の基や水酸基に置換したものが挙げられ、これらは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３０】
アミノ変性シリコーンオイルとしては下記一般式で表されるものを使用可能である；
【化７】



（ここでR_1は水素、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表わし、R_2はアルキレン基、フェニレン基を表わし、R_3、R_4は水素、アルキル基或いはアリール基を表わす。但し、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の置換基を有していても良い。m及びｎは正の整数を示す。）

【００３１】
具体的には、下記のものが市場から入手可能である。

商品名	２５℃における粘度（ｃＰｓ）	アミン当量
ＳＦ８４１７（トーレ・シリコーン社製）	１２００	３５００
ＫＦ３９３（信越化学社製）	６０	３６０
ＫＦ８５７（信越化学社製）	７０	８３０
ＫＦ８６０（信越化学社製）	２５０	７６００
ＫＦ８６１（信越化学社製）	３５００	２０００
ＫＦ８６２（信越化学社製）	７５０	１９００
ＫＦ８６４（信越化学社製）	１７００	３８００
ＫＦ８６５（信越化学社製）	９０	４４００
ＫＦ３６９（信越化学社製）	２０	３２０
ＫＦ３８３（信越化学社製）	２０	３２０
Ｘ－２２－３６８０（信越化学社製）	９０	８８００
Ｘ－２２－３８０Ｄ（信越化学社製）	２３００	３８００
Ｘ－２２－３８０１Ｃ（信越化学社製）	３５００	３８００
Ｘ－２２－３８１０Ｂ（信越化学社製）	１３００	１７００

なお、アミン当量とは、アミン１個あたりの当量(ｇ／ｅｑｉｖ)で、分子量を１分子あたりのアミン数で割った値である。

【００３２】
カチオン性基を有する処理剤の使用量は無機微粒子１００重量部に対して０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部使用する。

【００３３】
上記のような疎水化剤およびカチオン性基を有する表面処理剤で無機微粒子を処理するには、そのような表面処理剤をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ)、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンあるいはアセトンエタノール、塩化水素飽和エタノール等の溶剤を用いて混合希釈し、無機微粉末をブレンダー等で強制的に撹拌しつつ表面処理剤の希釈液を滴下したりスプレーしたりして加え充分混合する。その際、ニーダーコーター、スプレードライヤー、カーマルプロセッサー、流動床等の装置が使用できる。

【００３４】
次に得られた混合物をバット等に移してオーブンに入れ加熱し乾燥させる。その後再びミキサー・ジェットミル等にて充分に解砕する。また、必要に応じて分級する事が望ましい。このような方法において各々の表面処理剤は同時に用いて処理しても別々に処理してもよい。

【００３５】
このような乾式法の他に無機微粉末をカップリング剤の有機溶剤溶液に浸漬し、乾燥させたり、または無機微粉末を水中に分散してスラリー状にしたうえで表面処理剤の水溶液を滴下し、その後無機微粉末を沈降させて加熱乾燥して解砕する、というような湿式による処理法もある。加熱時の温度は１００℃以上が好ましい。１００℃未満であると無機微粉末と表面処理剤との縮合反応が完結しにくくなる。

【００３６】

本発明においては、最終的に得られる無機微粒子が、疎水化度として３０％以上、好ましくは５０％以上を有し、酸化鉄粉との接触ブローオフ帯電量（Ｑ）として－８００＜Ｑ＜０μＣ／ｇ、好ましくは－７００～－２００μＣ／ｇを有することが必要である。

【００３７】

なお、本発明において疎水化度は２００ｍｌのビーカーに純水５０ｍｌを入れ、０．２ｇのシリカ等を添加する。ビーカーを撹拌しながら、ビュレットから無水硫酸ナトリウムで脱水したメタノールを加え、液面上にシリカがほぼ認められなくなった点を終点として要したメタノール量から下記式により疎水化度を算出する。

【００３８】

【数１】

$$\text{疎水化度}(\%)=\frac{C}{50+C}\times 100$$

(式中Ｃはメタノール使用量(ｍｌ)を表す)

【００３９】

また無機微粒子のブローオフ帯電量の測定は、ブローオフ粉体帯電量測定装置(東芝ケミカル社製)を用い、鉄粉キャリア(Ｚ－１５０／２５０)(パウダーテック社製)に対してサンプル濃度０．２ｗｔ、混合はターブラーミキサーで１分間混合した際の値で示してある。装置条件はＳＵＳ４００mesh、ブロー圧力１kgf／cm^2、６０秒値である。

【００４０】

上記で得られた無機微粒子が添加されるトナーは少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、その他所望の添加剤、例えば、オフセット防止剤、荷電制御剤、各種樹脂微粒子等を含有してもよい非磁性負荷電性トナーであり、体積平均粒径２～１０μｍ、好ましくは５～９μｍに調整することが好ましい。また、本発明で好適に使用されるトナーは、体積平均粒径(Ｄ)の２倍(２Ｄ)以上の重量％が２％以下であり、かつ体積平均粒径の１／３(Ｄ／３)以下の個数％が、５％以下の物を使用することが好ましい。

【００４１】

トナー製造方法については、公知のいかなる方法で調整されたトナー、例えば粉砕法、懸濁重合／懸濁造粒法等の湿式法、マイクロカプセル法、スプレードライ法、メカノケミカル法等で調整されたトナーが、使用可能である。なお、トナーの粒径は、コールターマルチサイザー(コールターカウンタ社製)を用い、アパチャー径５０μｍで測定した値を示してある。

【００４２】

このようなトナーに本発明の無機微粒子を、トナー１００重量部に対して、０．０１～１０重量部、好ましくは０．１～５重量部添加する。

【００４３】

このようにして得られた本発明のトナーは、例えば図１に示される概略構成を有する非磁性一成分現像装置(トナー担持体がマグネットロール等の磁石部材を備えていない現像装置)に適用される。この装置はトナー担持体（現像スリーブ）の表面に規制ブレードを圧接させて、トナー担持体表面におけるトナー量を規制すると共にトナー担持体表面に供給されたトナーを摩擦帯電させ、この摩擦帯電されたトナーをトナー担持体から感光体に供給するように構成されている。

【００４４】

図１において、感光体ドラム１は導電性基体上に感光層が形成されており、図中矢印方向に回転される。帯電部材である帯電ブラシ２は、感光体ドラム１の表面に接触して設けられている。そして、電源３により帯電ブラシ２に所定の帯電電圧を印加することにより、感光体ドラム１表面は所定の極性および表面電位に帯電される。所定の電位に帯電された感光体ドラム１表面に、画像露光４により静電潜像を形成し、この静電潜像を非磁性一成

分現像装置５により現像し、トナー像を形成する。なお、一成分現像装置５の詳細については後述する。

【００４５】

転写部材である転写ローラ６は、芯金の外周に導電性弾性層が形成されており、感光体ドラム１に所定の圧力で圧接されて、図中矢印方向に回転する。また、転写ローラ６にはトナーの荷電極性とは逆極性のバイアスが電源７により印加されている。転写材８は感光体ドラム１と転写ローラ６との間に搬送され、上述したバイアスの印加の下に感光体ドラム１のトナー像が転写材８上に転写される。

【００４６】

トナー像が表面に転写された転写材８は、内部にヒーターを内蔵した加熱ローラ（直径２０ｍｍ）および加熱ローラに圧接された加圧ローラ（直径２０ｍｍ）からなる定着ローラ対１１（バネ圧４.５ｋｇ）を備えた定着装置まで搬送され、定着ローラ対１１の間を通過することにより表面に担持したトナー像が定着される。

【００４７】

トナー像が転写材８に転写された後の感光体ドラム１表面は、クリーニングブレードを備えたクリーニング装置９により残留トナーや紙粉等の異物が除去され、その後除電装置１０の光照射により除電されて次の作像プロセスに供される。

【００４８】

上述した本発明のトナーを適用する一成分現像装置５は、図示しない駆動手段により図中矢印方向に回転駆動される駆動ローラ２１を備えており、この駆動ローラには該ローラの外径より若干大きい内径の可撓性の現像スリーブ２２が外嵌されている。現像スリーブ２２はその両端部が背後から押圧ガイド２３により駆動ローラ２１に圧接される一方、該圧接により反対側にできたたるみ部分３０が感光体ドラム１に柔軟に接触している。また、現像スリーブ２２には押圧ガイド２３と同じ側からトナー規制ブレード２４が当接している。

【００４９】

現像スリーブ２２の背後にはバッファ室２５が、さらにその背後にトナー供給室２６があり、バッファ室２５にはトナー供給回転部材２７が、トナー供給室２６にはトナー撹拌・供給回転部材２８がそれぞれ配置されている。さらに、現像スリーブ２２の下面には、バッファ室２５から外部へトナーが漏れることを防止するための下シール部材２９が当接している。この現像装置によると、回転部材２８の回転によりトナー供給室２６からバッファ室２５へ送り込まれた非磁性一成分トナーはトナー供給回転部材２７の回転によって順次現像スリーブ２２表面に供給される。

【００５０】

一方、現像スリーブ２２は駆動ローラ２１の駆動回転に摩擦力により従動回転しており、これに供給されたトナーはトナー規制ブレード２４と該スリーブ２２との間を通過することでブレード２４の圧力下に摩擦帯電し、且つ、所定厚さの薄層とされる。このトナー薄層は現像スリーブ２２表面に保持され、感光体ドラム１に臨む現像領域に搬送され、適切な現像バイアス印加の下で静電潜像の現像に供される。

【００５１】

以上、本発明のトナーを使用する非磁性一成分現像装置の一例を記載したが、これに限定されるものではない。例えば、図１の現像装置においては現像スリーブ２２として、駆動ローラ２１の外径よりその内径が大きく、弛み部分３０が形成されるものを使用しているが、このような弛み部分が形成されない構成、すなわち駆動ローラ２１の外径と同等の内径を有する現像スリーブも使用可能である。

【００５２】

また、本発明のトナーを適用する画像形成装置としては、図１に記載された装置に限定されるものではなく、例えば、図２に概略構成が記載された画像形成装置も適用可能である。

【００５３】

図２の画像形成装置は、図１の画像形成装置が備えているクリーニング装置９および除電装置１０を備えておらず、コストダウンが図られている。本発明のトナーはこのようなクリーニング装置を備えていない現像装置にも好適に用いられる。これは本発明のトナーが優れた転写性をを有するため感光体上に残留するトナー量が低減されているためである。そして、現像装置５が残留トナーの回収および静電潜像の現像を行っており、帯電ブラシ２が感光体ドラム１の帯電および除電を行っている。また、転写装置として、トナーの荷電極性とは逆極性のバイアスが電源７により印加された針電極６'を備えている。定着装置の定着ローラ対１１'（バネ圧６．２ｋｇ）は、内部に図示しないヒーターを備えた加熱ローラおよび加熱ローラに圧接された加圧ローラを備えており、加熱ローラの直径（１６ｍｍ）は加圧ローラの直径（２０ｍｍ）より小さくなっている。この構成により定着ニップ幅が広くなっており、厚紙に対する定着性能が向上されている。

以下、本発明を実施例を用いてさらに説明する。

【００５４】

無機微粒子の表面処理例１

前記例示化合物ヘキサメチルジシラザン２０重量部ならびにオクタデシルジメチル[３－(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド２重量部をエタノール５００重量部に溶解し、親水性シリカ＃３８０(キャボット社製ＥＨ－５：比表面積３８０m^2／ｇ)を１００重量部混合撹拌した後、エバポレーターを用いて溶剤のエタノールを除き乾燥した。次にこのシリカ微粒子をヘンシェルミキサーを用いて解砕処理した後、得られたシリカ微粒子を１２０℃のオーブン中で３時間加熱乾燥した。ここで得られた疎水性シリカをジェットミルにより微粉砕(解砕)一粗粉分級して疎水性シリカ微粒子(Ａ)を得た。

【００５５】

無機微粒子の表面処理例２～７

処理例１においてヘキサメチルジシラザン(ａ)とオクタデシルジメチル[３－(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド(ｂ)との処理量を以下の通
りとする以外は同様の方法により疎水性シリカ微粒子(Ｂ)～(Ｇ)を得た。

(ａ)／(ｂ)＝０／２　　シリカ微粒子(Ｂ)
(ａ)／(ｂ)＝１０／２　　シリカ微粒子(Ｃ)
(ａ)／(ｂ)＝３０／２　　シリカ微粒子(Ｄ)
(ａ)／(ｂ)＝２０／０.５　シリカ微粒子(Ｅ)
(ａ)／(ｂ)＝２０／１０　シリカ微粒子(Ｆ)
(ａ)／(ｂ)＝２０／０　　シリカ微粒子(Ｇ)

【００５６】

無機微粒子の表面処理例８

処理例１において無機微粒子を親水性シリカ＃２００(キャボット社製Ｍ－５：比表面積２００m^2／ｇ)に、また、表面処理剤をオクチルシラン２０重量部、アミノ変性シリコーンオイル(信越化学社製；ＫＦ－８５７)３重量部とする以外は処理例１と同様の方法で疎水性シリカ微粒子(Ｈ)を得た。

【００５７】

無機微粒子の表面処理例９

処理例８において表面処理剤をγ－(２－アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン１０重量部とする以外は処理例８と同様の方法で疎水性シリカ微粒子(Ｉ)を得た。

【００５８】

得られたシリカ微粒子（Ａ）～（Ｉ）の疎水化度、ブローオフ帯電量、逆チャージ成分の有無、粒度分布を表１にまとめた。

【表１】

シリカ微粒子	疎水化度	ブローオフ帯電量	逆チャージ成分の有無	粒度分布測定	
				平均粒径(μm)	＞３０μm(体積％)
（Ａ）	６２	－４３０	無	３．５３	０
（Ｂ）	３２	－３１０	有	３．５１	０
（Ｃ）	６０	－３４０	無	３．５７	０
（Ｄ）	６５	－５５８	無	３．３７	０
（Ｅ）	６１	－６８４	無	３．４１	０
（Ｆ）	６４	－２８６	無	３．６７	０
（Ｇ）	５８	－１１１２	無	３．７８	０
（Ｈ）	５８	－５１３	無	４．１８	０
（Ｉ）	３６	＋２１２	無	４．２８	０．４

【００５９】
なお、表１中、「逆チャージ成分の有無」は無機微粒子のブローオフ帯電量を測定する際に得られる帯電量曲線において、逆帯電成分の存在が認められる場合(帯電量曲線の一部が逆帯電性になっている場合)を「有」、逆帯電成分の存在が認められない場合を「無」として評価した。
【００６０】
また、無機微粒子の粒度分布は、レーザー回析式の乾式法による粒径測定装置：レーザー回析式粒径分布測定装置ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ（日本レーザー社製）を使用し、レンジ１：０．１～３５μｍでエアー圧６．５ｂａｒで測定した値を示してある。
【００６１】
トナー粒子製造例１
・ポリエステル樹脂Ａ１(軟化点１０５．１℃)　　６５重量部
・ポリエステル樹脂Ｂ１(軟化点１５０．１℃)　　３５重量部
・酸化型ポリプロピレン　　３重量部
(ビスコール１００ＴＳ：三洋化成工業社製)
・負荷電制御剤　　２重量部
(ボントロンＥ－８４：オリエント化学工業社製)
・カーボンブラック　　８重量部
(モーガルＬ：キャボット社製)
【００６２】
上記材料を、ヘンシェルミキサーで十分混合した後、２軸押し出し混練機(ＰＣＭ－３０：池貝鉄工社製)を使用して、溶融混練した後冷却した。得られた混練物を冷却プレスローラーで２ｍｍ厚に圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉砕した。その後、機械式粉砕機(ＫＴＭ：川崎重工業社製)で平均粒径１０～１２μｍまで粉砕し、さらに、ジェット粉砕機(ＩＤＳ：日本ニューマチック工業社製)で平均粒径８μｍまで粉砕粗粉分級した後、微粉分級をロータ型分級機(ティープレックス型分級機タイプ：１００ＡＴＰ：ホソカワミクロン社製)を使用して体積平均粒径８．２μｍトナー粒子(Ａ)を得た。
【００６３】

なお、ポリエステル樹脂Ａ１は以下の方法で調製した。２リットルの４つ口フラスコ還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、撹拌装置を取り付け、マントルヒーター中に設置し、アルコール成分として、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７３５ｇとポリオキシエチレン(２,０)－２，２－ビス(４－ヒドロキシフェニル)プロパン２９２.５ｇ、２価カルボン酸としてテレフタル酸４４８.２ｇ、３価カルボン酸としてトリメリット酸２２ｇを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら２２０℃で撹拌しながら反応させ、酸価を測定しながら反応の進行を追跡し、所定の酸価に達した時点で反応を終了し、軟化点１０５．１℃のポリエステル樹脂Ａ１を得た。なお、軟化点は高化式フローテスター(ＣＦＴ－５００：島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔の径１mm、加圧２０ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度６℃／ｍｉｎの条件下で１ｃｍ^{2}の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの１／２に相当する温度を軟化点とした。

【００６４】

また、ポリエステル樹脂Ｂ１は以下の方法で調製した。２リットルの４つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、撹拌装置を取り付け、マトルヒーター中に設置し、アルコール成分として、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７３５ｇとポリオキシエチレン(２,０)－２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル)プロパン２９２.５ｇ２価カルボン酸としてテレフタル酸２４９ｇとコハク酸１７７ｇ、３価カルボン酸としてトリメリット酸２２ｇを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら２２０℃で撹拌しながら反応させ、酸価を測定しながら反応の進行を追跡し、所定の酸価に達した時点で終了し、軟化点１５０．１℃のポリエステル樹脂Ｂ１を得た。

【００６５】

トナー粒子製造例２

アルコール成分としてビスフェノールＡプロピレンオキサイド(ＰＯ)およびビスフェノールＡエチレンオキサイド(ＥＯ)を、酸成分としてフマール酸(ＦＡ)およびテレフタル酸(ＴＰＡ)から得られたテトラヒドロフラン不溶解成分を持たない線状ポリエステル樹脂(Ｍｎ：４５００、Ｍｗ／Ｍｎ：２.３、ガラス転移点：６０.２℃、軟化点：１００.３℃)１００部に対して、フタロシアニン顔料(Ｃ.Ｉ.Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５－３)３部(「部」は「重量部」を表わす、以下同じ)と、荷電制御剤としてサリチル酸誘導体の亜鉛錯体(ボントロンＥ－８４：オリエント化学工業社製)２.０部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール１００ＴＳ：三洋化成工業社製)２部とする以外は同様の方法でシアン色トナー粒子(Ｂ)を得た。

【００６６】

トナー粒子製造例３～５

トナー粒子の製造例２において着色剤をそれぞれ、製造例３においてはＣ.Ｉ.Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ　１８４を３重量部、製造例４においてはＣ.Ｉ.Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ　１６２を３重量部、製造例５においてはカーボンブラックモーガルＬ(キャボット社製)を５重量部とする以外は製造例２と同様の方法でマゼンタ、イエロー、ブラックの各着色トナー粒子(Ｃ)、(Ｄ)および(Ｅ)を得た。

【００６７】

得られたトナー粒子（Ａ）～（Ｅ）の粒径分布を下記表２に示す。

【００６８】

【表２】

トナー粒子	体積平均粒径	体積平均粒径(Ｄ)＞２Ｄ(％)＊１	体積平均粒径(Ｄ)＜1/3Ｄ(％)＊２
Ａ	８．２	０．１	４．８
Ｂ	７．１	０．１	３．０
Ｃ	７．０	０．１	３．２
Ｄ	６．９	０．１	３．２
Ｅ	７．２	０．１	３．３

（＊１：体積％　　＊２：個数％）

【００６９】
実施例１～６および比較例１～３
上記トナー粒子（Ａ）と下記表３に示した表面処理済シリカ微粒子を表３中に示した量で混合しトナーを調製した。混合はヘンシェルミキサーを用い、周速４０ｍ／ｓｅｃで９０秒処理した後、振とう篩機により目開き９０μｍのメッシュを通過させた。

【００７０】
【表３】

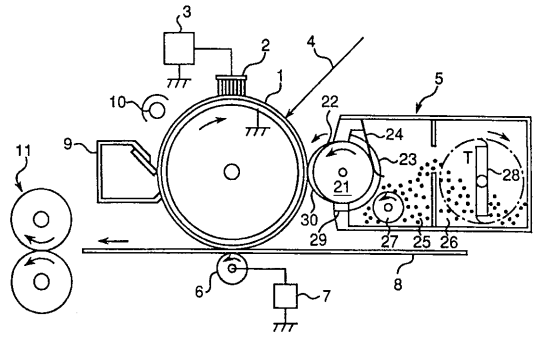
実施例／比較例	トナー	シリカ微粒子		かぶり	転写性
		種類	添加量		
実施例１	Ａ	Ａ	０．８	○	○
実施例２	Ａ	Ｃ	０．８	○	○
実施例３	Ａ	Ｄ	０．８	○	○
実施例４	Ａ	Ｅ	０．８	○	○
実施例５	Ａ	Ｆ	１．０	○	○
実施例６	Ａ	Ｈ	１．０	○	○
比較例１	Ａ	Ｂ	０．８	×	×
比較例２	Ａ	Ｇ	０．８	△	×
比較例３	Ａ	Ｉ	１．０	×	×

【００７１】
得られたトナーを非磁性一成分現像装置を装填したプリンター（ＳＰ１０１）（ミノルタ社製）に装填し、かぶり、転写性について以下のように評価した。結果は上記表３に示してある。

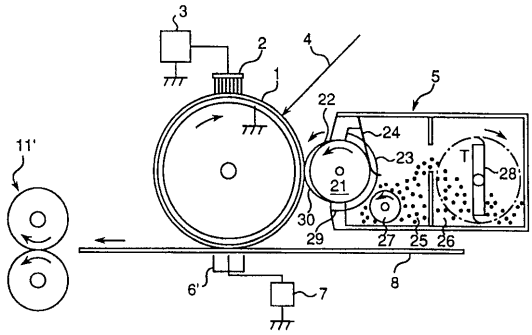
【００７２】
(1)かぶり評価

Ｌ／Ｌ環境(１０℃、１５％ＲＨ)とＨ／Ｈ環境(３０℃、８５％ＲＨ)において、単色でＢ／Ｗ３０％の文字パターンを連続１０枚画出しした際のかぶりのレベルで３段階評価を行った。
○：目視評価で殆どかぶりが認められない
△：若干のかぶりが認められるが実用上問題なし
×：かぶりが全面に渡って存在し、実用上問題がある
【００７３】
(2)転写性
感光ドラム上の付着量に対しての紙上の付着量より転写性に対して３段階評価を行った。
○：９０％以上
△：８０％以上
×：８０％以上
【００７４】
実施例１のトナーに対しては、クリーナープロセスでＢ／Ｗ比５％チャートを用いて３０００枚の耐久試験を行ったところ、かぶり等画像上の問題がなかった。
【００７５】
トナーＢ～Ｅの４色フルカラートナーに対しシリカ微粒子Ａを１重量％処理してなるトナーを用いて初期評価を行ったところ中抜け、飛び散り、かぶりに対して全く問題なく、また、転写性についても、評価レベル「○」であった。
【００７６】
【発明の効果】
現像スリーブと規制ブレードとの圧接間隙を通過してスリーブ上に荷電トナーの薄層を形成する一成分現像方法に適しており、転写性に優れ、かぶり、中抜け等のない優れた画像形成のできるトナーを提供した。
【図面の簡単な説明】
【図１】　一成分現像装置を備えた画像形成装置の概略構成図を示す図である。
【図２】　一成分現像装置を備えているが、クリーニング装置および除電装置を装備しない画像形成装置の概略構成図を示す図である。
【符号の説明】
１：感光体ドラム、２：帯電ブラシ、３：電源、４：露光、５：一成分現像装置、６：転写ローラ、６'：針電極、７：電源、８：転写材、９：クリーニング装置、１０：除電装置、１１、１１'：定着ローラ対、２１：駆動ローラ、２２：現像スリーブ、２３：押圧ガイド、２４：トナー規制ブレード、２５：バッファ室、２６：トナー供給室、２７：トナー供給回転部材、２８：トナー撹拌・供給回転部材、２９：下シール部材、３０：弛み部分

【図１】


3
2
4
1
5
10
22
24
11
9
23
T
28
21
30
29
27
25
26
6
7
8

【図２】


3
2
4
1
5
22
24
11'
23
T
28
21
30
29
27
25
26
6'
7
8

フロントページの続き

審査官　淺野　美奈

(56)参考文献　特開平０３－２１６６６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１９４３３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９１６６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２２２６０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０６８８２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G 9/08 - 9/097