

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4610759号
(P4610759)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl. F1
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/08 374

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-53682 (P2001-53682)	(73) 特許権者	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋一丁目7番1号
(22) 出願日	平成13年2月28日(2001.2.28)	(74) 代理人	100074136 弁理士 竹内 守
(65) 公開番号	特開2002-258519 (P2002-258519A)	(72) 発明者	中村 公彦 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成成品事業部内
(43) 公開日	平成14年9月11日(2002.9.11)	審査官	福田 由紀
審査請求日	平成19年5月10日(2007.5.10)	(56) 参考文献	特開平10-048872 (JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	G03G 9/08

(54) 【発明の名称】 電子写真用乾式トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂と、着色剤とを含有するトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーに於いて、前記トナー粒子の表面に酸化チタンとアルミナとの複合酸化物($TiO_2 - Al_2O_3$)を付着してなり、前記複合酸化物が酸化チタンとアルミナを構成成分とする気相法により製造される焼結物であって、酸化チタンとアルミナとが結合したセラミックであることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項2】

トナー粒子100重量部に対して、酸化チタンとアルミナとの複合酸化物($TiO_2 - Al_2O_3$)が0.05~5重量部付着されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真用乾式トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真複写機及びプリンター等に用いられる電子写真用乾式トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーが用いられる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別され、前者を使用した現像方法として

は、一成分現像方式が、又、後者を使用したものとして二成分現像方式が実用化されている。いずれの場合も、複写するに際しては、感光体に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上のトナーを紙等の被転写材に転写するものである。

【 0 0 0 3 】

このような乾式現像方式では、転写残りのトナーが感光体表面に残るために、帯電工程前にクリーニングブレードやファーブラシでクリーニングが行われる。ところが、最近の高画質化の志向に相まって、トナーの粒径が小粒径化の傾向があり、そのためにトナーの流動性が低下し、結果として感光体の表面にトナーが固着するフィルミングを生ずる問題点を有するものであった。

このような従来の問題点を解決するために、トナー粒子の表面に酸化チタン、アルミナ等の無機微粉末やポリフッ化ビニリデン等の各種の樹脂粒子を研磨剤として付着させることが提案されていた。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、従来提案されている添加剤（研磨材）に於いては、酸化チタン、アルミナ、チタニア等の無機微粉末の場合には、流動性を向上することができるが、硬度が高いために、感光体表面にへこみや傷を付け易く、傷ついた部分でトナーの固着を生じ易いという問題がある。

【 0 0 0 5 】

又、これらの研磨材は、フィルミングの発生そのものを根本的に防止するものではなく、感光体表面に発生したフィルミングを強制的に研磨するため、比較的脆い表面を有する有機感光体（OPC）ではフィルミング層のみでなく、感光層まで損傷するという重大な問題を有するものであった。その結果、感光体本来の機能が損なわれ、損傷に起因する縦筋等の欠陥を生じるものであった。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、多数枚の反復コピーした場合も感光体表面へトナーのフィルミングに起因する画像濃度の低下、カブリ、機内飛散が少なく、感光体削れも小さいトナーを提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、かかる問題を鋭意検討した結果、低温定着特性が良好で、フィルミングの発生そのものを防止できる電子写真用トナーを提供するもので、その概要は、以下に記載のとおりである。

(1) 少なくとも結着樹脂と、着色剤とを含有するトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーに於いて、前記トナー粒子の表面に酸化チタンとアルミナとの複合酸化物 ($TiO_2 - Al_2O_3$) を付着してなり、前記複合酸化物が酸化チタンとアルミナを構成成分とする気相法により製造される焼結物であって、酸化チタンとアルミナとが結合したセラミックであることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

(2) トナー粒子 100 重量部に対して、酸化チタンとアルミナとの複合酸化物 ($TiO_2 - Al_2O_3$) が 0.05 ~ 5 重量部付着されていることを特徴とする前記 (1) 記載の電子写真用乾式トナー。

【 0 0 0 8 】

以下本発明を詳細に説明する。先ず本発明を構成するトナー粒子は、結着樹脂と着色剤を主成分としている。該樹脂としては、従来公知の種々のものが使用できる。例えば、ポリスチレン、ポリ-P-クロロスチレン、ポリ- -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロロメタク

10

20

30

40

50

リル酸メチル共重合体、スチレン - アクリルニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン - ビニルエチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - アクリルニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が単独或いは混合して用いられる。

10

【0009】

着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンプール、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、ローダミン系染料又は顔料、アントラキノン系染料、モノアゾ及びジスアゾ系染料、キナクリドンマゼンタ顔料等が挙げられる。

【0010】

着色剤がカーボンブラックの場合は、一次粒子径が25～70nm、特に30～55nmであり、比表面積が110m²/g以下であるものが好ましい。このようなカーボンブラックを使用すると、溶融・混練による解砕性及び他の材料との分散性が良好である。

20

着色剤の含有量は現像により可視像を形成することができるようなトナーを着色するに十分な量であればよく、例えば結着樹脂100重量部に対して2～20重量部が好ましい。2重量部未満では、着色効果が不十分であり、20重量部より多いと着色目的より多すぎて、トナーの性能を低下させる。

【0011】

本発明で用いられる酸化チタンとアルミナとの複合酸化物(TiO₂-Al₂O₃)は、酸化チタンとアルミナとを構成成分とする気相法により製造される焼結物で、全体的には両者が強く結合した均一構造のセラミックである。具体的には表1に示す昭和電工社製の商品名で上市されている、F-2A50、F-4A02、F-4A05及びF-6A05が本発明で使用できる。

30

本発明に於いて、トナー粒子の表面に当該複合酸化物を付着させるとは、トナー粒子と当該複合酸化物を混合し攪拌機にて攪拌して、該粒子の表面に当該複合酸化物をまぶした状態で付着してもよいし、又、両者の混合物を粒子表面改質機に投入し、該粒子の表面に当該複合酸化物の微粒子の一部を埋没させた状態でもよい。

【0012】

【表1】

銘柄	F-2A50	F-4A02	F-4A05	F-6A05
Al ₂ O ₃ (%)	55	2	5	5
ルチル化率 (%)	99	35	59	31
BET 表面積(m ² /g)	27	45	46	99
Cl (%)	0.2	0.3	0.3	0.4
Si (%)	0.02	0.01	0.01	0.01
Fe (ppm)	50>	50>	50>	50>
強熱減量* (%)	0.8	1.0	0.9	-
色	白色	白色	白色	白色

*は (900 °C, 1hr)

【0013】

上記の酸化チタンとアルミナとの複合酸化物は、トナー粒子100重量部に対して0.05～5重量部附着させることが好ましい。該複合体がトナー粒子100重量部に対して0.05重量部未満では、フィルミングの除去に不十分であり、5重量部を超えて多いと複写機内にトナー飛散を生ずるおそれがある。

【0014】

本発明の電子写真用乾式トナーは他の添加剤、例えば荷電制御剤、離型剤等を含含有していてもよい。荷電制御剤としては、例えば含金アゾ系染料、サリチル酸金属錯体、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系制御剤、オイルブラック等の油性染料、ナフテン酸、サリチル酸、オクチル酸、及びそれらのマンガン、コバルト、鉄、亜鉛、アルミニウム、鉛等の金属塩、アルキルサリチル酸金属キレート等が挙げられる。

【0015】

本発明の電子写真用乾式トナーに於いて、他の添加材として離型剤(滑材)を用いる場合、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド等が挙げられる。その添加量は結着樹脂100重量部に対して0.1重量部が好ましい。荷電制御剤、離型剤等をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する内添の方法とトナー粒子の表面に附着する方法があるが、内添する場合が一般的である。そのほか、感光体を保護し、現像特性の劣化を防止して高品質の画像を得るため、高級脂肪酸、その金属塩等を適宜添加してもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、下記の例中の「部」は「重量部」を意味する。先ず以下にトナー粒子の配合例を示し、ついでこのトナー粒子に本発明で用いる酸化チタンとアルミナとの複合酸化物(TiO₂-Al₂O₃)と、疎水性シリカとを附着してトナーとした実施例のトナーと、疎水性シリカに、アルミナと酸化チタンを適宜選択して附着した比較例のトナーとを挙げてある。そして、これらの性能を比較試験した結果を表2及び表3に示し

である。

【0017】

<トナー粒子の作製>

トナー粒子A

スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂

(三井化学社製 商品名: CPR-120)

100部

カーボンブラック(キャボット社製 商品名: REGAL330R)

6部

クロム含金染料(オリエント化学工業社製 商品名: S-34)

1部

10

20

30

40

50

ポリエチレンワックス(クラリアント社製 商品名:PE-130) 3部
 上記材料をスーパーミキサーで混合後、エクストルーダーで熔融混合押し出し、冷却固化後、ジェットミル、風力分級機にて粉碎分級し平均粒子径が $1.1\mu\text{m}$ の母体トナー粒子を作製した。

【0018】

トナー粒子B

ポリエステル樹脂(三菱レーヨン社製 商品名:FC-644) 100部

カーボンブラック(キャボット社製 商品名:REGAL330R) 6部

クロム含金染料(オリエント化学工業社製 商品名:S-34) 1部

ポリプロピレンワックス(三洋化成社製 商品名:ハイマー-660P) 3部

上記材料をスーパーミキサーで混合後、エクストルーダーで熔融混合押し出し、冷却固化後、ジェットミル、風力分級機にて粉碎分級し平均粒子径が $1.1\mu\text{m}$ のトナー粒子を作製した。

【0019】

実施例1

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、酸化チタンとアルミナの複合酸化物($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (昭和電工社製 商品名:F-2A50) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0020】

実施例2

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、酸化チタンとアルミナの複合酸化物($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (昭和電工社製 商品名:F-2A50) 2.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0021】

実施例3

トナー粒子B 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、酸化チタンとアルミナの複合酸化物($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (昭和電工社製 商品名:F-2A50) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0022】

実施例4

トナー粒子B 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、酸化チタンとアルミナの複合酸化物($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (昭和電工社製 商品名:F-2A50) 2.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0023】

比較例1

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、アルミナ(Al_2O_3) (日本アエロジル社製 商品名:アルミナC) 0.5部と、酸化チタン(TiO_2) (日本アエロジル社製 商品名:T-805) 0.5部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0024】

比較例2

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名:R-972) 0.5部と、アルミナ(Al_2O_3) (日本アエロジル社製 商品名:アルミナC) 1.0部と、酸化チタン(TiO_2) (日本アエロジル社製 商品名:T-805) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に

10

20

30

40

50

付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 2 5 】

比較例 3

トナー粒子 B 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、アルミナ（ Al_2O_3 ）（日本アエロジル社製 商品名：アルミナ C）0 . 5 部と、酸化チタン（ TiO_2 ）（日本アエロジル社製 商品名：T - 8 0 5）0 . 5 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 2 6 】

比較例 4

トナー粒子 B 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、アルミナ（ Al_2O_3 ）（日本アエロジル社製 商品名：アルミナ C）1 . 0 部と、酸化チタン（ TiO_2 ）（日本アエロジル社製 商品名：T - 8 0 5）1 . 0 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 2 7 】

比較例 5

トナー粒子 A 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、アルミナ（ Al_2O_3 ）（日本アエロジル社製 商品名：アルミナ C）0 . 5 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 2 8 】

比較例 6

トナー粒子 B 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、アルミナ（ Al_2O_3 ）（日本アエロジル社製 商品名：アルミナ C）0 . 5 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 2 9 】

比較例 7

トナー粒子 A 1 0 0 重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、酸化チタン（日本アエロジル社製 商品名：T - 8 0 5）0 . 5 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 3 0 】

比較例 8

トナー粒子 B 1 0 0 部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R - 9 7 2）0 . 5 部と、酸化チタン（ TiO_2 ）（日本アエロジル社製 商品名：T - 8 0 5）0 . 5 部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【 0 0 3 1 】

< 評価試験 1 : 二成分現像方式の場合 >

上記実施例 1 , 2 及び比較例 1 , 2 , 5 , 7 で得られたトナー 5 部と平均粒子径 $90 \mu m$ のフェライトキャリア 9 5 部を混合して現像剤を製作し、市販の二成分現像方式を使用した複写機（コピースピード：横型 A 4 用紙を 6 0 枚 / 分）にて連続して 5 0 , 0 0 0 枚のコピーを行い、その連続コピーの前後での画像特性を調べた。その結果は表 2 に示すとおりである。

なお、感光体フィルミングは視覚判定により発生しなかったものを、発生したものを x とした。又画像濃度は、マクベス反射濃度計により、カブリはハンター白色度により評価した。更に又、感光体削れはマイクロメータ（実用上の支障のない範囲： $15 \mu m$ 以下）で測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

【表 2】

		感光体フイルミネーティング	画像濃度	カブリ	感光体削れ (μm)
実施例 1	初期	—	1.43	0.3	—
	5 0000枚後	○	1.41	0.4	7
実施例 2	初期	—	1.45	0.6	—
	5 0000枚後	○	1.43	0.6	10
比較例 1	初期	—	1.41	0.6	—
	5 0000枚後	○	1.29	0.8	25
比較例 2	初期	—	1.41	0.9	—
	5 0000枚後	○	1.20	1.4	46
比較例 5	初期	—	1.25	0.7	—
	5 0000枚後	○	1.18	0.9	23
比較例 7	初期	—	1.42	0.5	—
	5 0000枚後	×	1.30	0.9	5

10

20

【 0 0 3 3 】

これによれば、実施例 1 及び 2 では 5 0 , 0 0 0 枚のコピーの前後では大きな差は認められず、良好であった。一方比較例 1 では初期は良であったが、5 0 , 0 0 0 枚のコピーの後では画像濃度が許容限度以下まで低下した。又、比較例 2 では、画像濃度は 5 0 , 0 0 0 枚のコピーの後でも許容レベルとなったが、カブリが許容外まで悪化した。又、比較例 5 では初期より画像濃度が低く許容外で推移した。又、比較例 1 , 2 , 5 では大幅な感光体削れが見られた。比較例 7 では 5 0 , 0 0 0 枚後には感光体フィルミネーティングが発生し、画像濃度の低下が見られた。

【 0 0 3 4 】

< 評価試験 2 : 非磁性一成分現像方式の場合 >

実施例 3 , 4 及び比較例 3 , 4 , 6 , 8 の各々のトナーにて、市販の非磁性一成分現像方式を使用したレーザープリンター (N E C 社製 商品名 : マルチライタ 2 0 0 0 X E) にて連続して 5 , 0 0 0 枚のプリントを行い、その前後での画像特性を調べた。その結果は表 3 に示すとおりである。

なお、この場合に於いても感光体フィルミネーティングは視覚判定により、画像濃度は、マクベス反射濃度計により、カブリはハンター白色度により、プリント上の縦すじは視覚判定により、感光体削れはマイクロメータ (実用上の支障のない範囲 : 1 5 μm 以下) で測定した。なお、フィルミネーティングは発生なしを ○ 、発生を × とし、プリント上の縦すじは発生なしを ○ 、発生を × とした。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

30

40

		感光体 フィルム フィ	画像濃度	カブリ	プリント 上の縦すじ	感光体削れ (μm)
実施例3	初期	—	1.45	0.4	—	—
	5 000 枚後	○	1.45	0.6	○	2
実施例4	初期	—	1.47	0.5	—	—
	5 000 枚後	○	1.46	0.7	○	4
比較例3	初期	—	1.42	0.7	—	—
	5 000 枚後	○	1.29	1.0	×	15
比較例4	初期	—	1.44	1.1	—	—
	5 000 枚後	○	1.37	1.6	×	28
比較例6	初期	—	1.27	0.5	—	—
	5 000 枚後	○	1.20	0.9	×	17
比較例8	初期	—	1.41	0.6	—	—
	5 000 枚後	×	1.25	1.1	○	2

10

【0036】

実施例3及び4は5,000枚のプリントの前後で大きな差が見られず良好であった。一方、比較例3では初期は良好であったが、5,000枚のプリント後では画像濃度が許容限度以下まで低下し、感光体削れの進行に伴いプリント上に縦すじが見られた。又、比較例4では比較例3で見られた問題点が更に顕著に観察された。又、比較例6では初期より画像濃度が低く許容外で推移した。又、比較例3,4,6では大幅な感光体削れが見られた。更に比較例8では5,000枚のプリント後にはフィルミングが発生し、画像濃度の低下も見られた。

20

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、5,000枚、50,000枚という多数枚コピーでも、感光体表面へのフィルミングを生ずることがなく画像濃度が殆ど変わらず、カブリも少なく、トナーの機内飛散及び感光体削れを生じることがなく、プリント上に縦すじが発生しないトナーを比較的安価に提供することができる。

30