

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3881226号
(P3881226)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int. Cl. F I
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 8 1
G03G 9/08 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 7 1
 G O 3 G 9/08 3 7 4

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-375292 (P2001-375292)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成13年12月10日(2001.12.10)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-177570 (P2003-177570A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年6月27日(2003.6.27)	(74) 代理人	110000257
審査請求日	平成16年8月9日(2004.8.9)		特許業務法人志成特許事務所
		(74) 代理人	100103997
			弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	大和田 毅
			新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式 会社内
		(72) 発明者	柳堀 昭彦
			新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

すくなくともバインダー樹脂及び着色剤を含む母体微粒子に、複数種類の外添微粒子が添加されてなる静電荷像現像用トナーであって、該複数種類の外添微粒子が母体微粒子の表面に、母体微粒子の表面が瞬間的に加熱溶解された後に冷却固化される条件下に固着されたものであり、かつ該外添微粒子のうち少なくとも一種類の、ブローオフ測定装置(東芝ケミカル社製)で測定された帯電量の絶対値が300 μC/g以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

該外添微粒子のうち少なくとも一種類が、BET法による比表面積が120 m²/g以上である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項3】

下記式(1)で求められる、母体微粒子に対する全外添微粒子の被覆率が80%以上である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【数1】

$$\text{被覆率(\%)} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \sum_{n=1}^n \frac{D_t \times \rho_t \times W_n}{D_n \times \rho_n} \times 100 \quad \dots (1)$$

【表1】

式(1)中、

D_t : 母体微粒子の平均粒径 (μm)

t : 母体微粒子の真密度 (g/cm^3)

D_n : 外添微粒子の平均粒径 (μm)

n : 外添微粒子の真密度 (g/cm^3)

W_n : 外添微粒子 n の添加部数 (母体微粒子を 100 重量部としたときの重量部数)

a : 外添剤の種類の数

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷現像用トナーに関する。詳しくは本発明は、電子写真法、特に非磁性一成分現像方式によるプリンタなどに好適に使用しうる静電荷現像用トナーに関する。本発明のトナーは、現像性に必要な高い帯電能力をもち、カブリが少なく、耐久性が求められる現像方式に適用した場合にも、連続実写での画質変化が少なく、優れた定着性及び耐ブロッキング性を有する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法に用いられる乾式現像方式としては、一般に鉄粉、フェライト粉末等のキャリアとトナーとを混合して用いる二成分系現像方式とキャリアを用いない一成分現像方式とがある。しかしながら、前者にはトナーの消費に伴ってその必要量のみを補給する、いわゆるトナー濃度コントロール機構が必要となるため、装置の大型化及びコスト高の面で問題がある。

【0003】

一方、後者は磁性一成分方式及び非磁性一成分方式が主流であり、装置の小型化が可能のため、近年増加しているパーソナルプリンタ、フルカラープリンタを中心にこの方式を採用するものが増えてきている。

トナーに要求される性能は、画像を形成した場合に画像濃度が十分で画像欠陥がないこと、長期間安定的に使用できること、紙に十分に定着すること、トナー生産工程や貯蔵、輸送中にブロッキングを引き起こさないこと等、生産工程から形成画像、使用機器に対する問題等、極めて多岐に亘る。これらの要求の中には、例えば定着性と耐ブロッキング性とのように相反する傾向を示し、その両立が容易でないものもある。

【0004】

かかる要求に対応するために、溶融混練する材料の性状、配合処方、混練条件等に関し多くの提案がなされてきている。また、トナー表面に付着させる外添剤についても多くの提案がなされており、例えば、アミノ変成シリコンをコートしたシリカを用いる方法(特開昭59-187539号)、特定のシランカップリング剤で処理されたシリカを用いる方法(特開昭50-198470号)等が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来の方法は必ずしも、トナーに要求される性能を十分に満足させるものではない。また装置に採用される現像、転写、その他の方式によっては必ずしも十分に効果を奏することが出来ない。特に帯電性を確保するためにトナーに比較的大きな負荷のかかる一成分方式においては、連続実写を行うことによって、例えば上記外添シリカ等の脱離、トナー内部への埋まり込みが起こって、適正な現像に必要な帯電性を維持することが難しいことがある。

【0006】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、その課題はトナーに大きな負荷のかかる一成分方式等の現像方法での連続実写においても安定した画質が得られ、定着性及び耐ブロッキング性の両立にも優れたトナーを提供することにある。

【0007】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

本発明者等がかかる課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、高帯電の外添微粒子をトナー母体微粒子の表面に特定方法で固着させることによって、連続実写でのトナー物性の変化が少なくなり、定着性及び耐ブロッキング性の両立にも効果があることを見だし、かかる知見に基づいて本発明に到達した。

【0008】

即ち、本発明の要旨は、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含む母体微粒子に、複数種類の外添微粒子が添加されてなる静電荷像現像用トナーであって、該複数種類の外添微粒子が母体微粒子の表面に、母体微粒子の表面が瞬間的に加熱溶解された後に冷却固化される条件下に固着されたものであり、かつ該外添微粒子のうち少なくとも一種類の、ブローオフ測定装置（東芝ケミカル社製）で測定された帯電量の絶対値が300 μC/g以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、に存する。

10

【0009】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。

本発明で用いる母体微粒子は、バインダー樹脂、着色剤その他の添加剤から常法に従って製造される。

上記バインダー樹脂としては、トナーに適した公知の種々のものを使用できる。例えば、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等があるが、より好ましい樹脂としては、スチレン系樹脂、飽和若しくは不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は単独で用いても併用してもよい。また、これらの樹脂は定着方式に従い、非架橋樹脂としても架橋樹脂としても或いはその混合物としても用いられる。

20

【0010】

上記スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、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-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（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-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（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-メタクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。これらスチレン系樹脂は必要に応じて架橋性モノマーを共重合することにより架橋樹脂として使用することが出来る。また、バインダー樹脂の製造方法としてはバルク重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合等があるが、重合方法の如何によらず使用可能である。

30

40

【0011】

上記ポリエステル樹脂は、2価のアルコール単量体と2価のカルボン酸単量体と必要に応じて3価以上の多価アルコール単量体や多価カルボン酸単量体との重縮合によって得られる。2価のアルコール単量体としては、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-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の2価のアルコール単量体が挙げられる。2価のカルボン酸単量体としては、イソフタル酸、テレフタル酸、ア

50

ジピン酸、セバシン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステルを主成分とするものが挙げられる。3価以上の多価アルコール単量体としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。また3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリト酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、オクタンテトラカルボン酸、及びこれらの酸の無水物その他を挙げる事ができる。

【0012】

上記着色剤としては、公知の顔料、染料を用いることができる。例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、紺青、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、アントラキノン染料、モノアゾ及びジスアゾ系染顔料などの着色剤を単独または混合して相当するトナーの色として用いる。

10

【0013】

また本発明のトナーは、公知の磁性粒子を着色剤として用いる磁性トナーとすることもできる。該磁性粒子としては、複写機等の使用環境温度(0 ~ 60 付近)において、フェリ磁性あるいはフェロ磁性等を示す強磁性物質が使用される。使用される磁性粒子としては、例えばマグネタイト(Fe_3O_4)、マグヘマタイト($\gamma-Fe_2O_3$)、マグネタイトとマグヘマタイトの中間体、フェライト($M_xFe_{3-x}O_4$; 式中、MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、Cd等或いはその混晶系)等のスピネルフェライトやBaO・6Fe₂O₃、SrO・6Fe₂O₃等の6方晶フェライト、Y₃Fe₅O₁₂、Sm₃Fe₅O₁₂等のガーネット型酸化物、CrO₂等のルチル型酸化物、Fe、Mn、Ni、Co、Cr等の金属やその他の強磁性合金等のうち、0 ~ 60 付近でフェロ磁性、フェリ磁性を示すものが挙げられ、中でもマグネタイト、マグヘマタイト、マグネタイトとマグヘマタイトの中間体等の平均粒径3 μm以下、より好ましくは0.05 ~ 1 μm程度の微粒子が性能的にも價格的にも好ましい。磁性微粒子は単独で使用するに限らず、2種以上を併用することもできる。

20

【0014】

さらに所望によりその他の成分を含有させることができる。例えば、トナーに帯電性を賦与したい場合は、公知の正荷電性または負荷電性の帯電制御剤を単独または併用して使用してもよい。正荷電性帯電制御剤としては、例えばニグロシン系染料、第4アンモニウム塩、トリアミノトリフェニルメタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアミン樹脂などがある。また負荷電性帯電制御剤としては、Cr、Co、Al、Fe等の金属含有アゾ染料、サリチル酸金属化合物、カーリックスアレン化合物、アルキルサリチル酸金属化合物などがある。帯電制御剤の選択においても着色剤同様、揮発性不純物を極力含まないものを使用することが好ましい。

30

【0015】

帯電制御剤の使用量は所望する帯電量見合いで選定すればよい。帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂100重量部に対し通常、0.05 ~ 10重量部程度であり、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して1 ~ 5重量部である。帯電制御剤の含有率が少なすぎると帯電性の向上効果が期待できず、また過剰であるとトナーの品質が低下する。

40

【0016】

また、耐オフセット性改良等の目的でポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド、金属石鹸等をバインダー樹脂100重量部に対して0.1 ~ 30重量部程度添加してもよい。

上述した各成分からトナーの母体微粒子を製造するのは常法に従って行うことができる。通常は、先ずバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤、更に必要に応じて添加されるその他の添加剤を混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー、又は一軸若しくは二軸の押出機等で熔融混練し、冷却後、クラッシャー、ハンマーミル等で粗砕し、ジェ

50

ットミル、高速ローター回転式ミル等で細粉碎し、風力分級機（例えば、慣性分級方式のエルボジェット、遠心力分級方式のマイクロブックス、DSセパレーターなど）等で分級する方法が採用される。

【0017】

本発明においては、トナーに良好な帯電性をもたせるため、上述の母体微粒子の表面に帯電量の絶対値が300 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の外添微粒子を固着させる。

本発明における、母体微粒子表面への外添微粒子の固着は、母体微粒子の表面が瞬間的に加熱溶解された後に冷却固化される条件下に行う。即ち本発明においては、被処理粒子の表面を瞬間的に加熱溶解することの出来る装置（以下、粒子表面溶解処理装置という）を使用して、母体微粒子と外添微粒子との混合物を、母体微粒子の表面が瞬間的に加熱溶解された後に冷却固化される条件下におき、外添微粒子を母体微粒子の表面に固着させる。この固着処理により、外添微粒子は母体微粒子の表面に強固に固着され、連続実写時にも外添微粒子の脱離や埋まり込みが起こり難いので、帯電性や流動性の低下による画質悪化等の問題が起こりにくい。

10

【0018】

使用される粒子表面溶解処理装置は一般に、熱風気流等を利用し、母体微粒子と外添微粒子との混合物を、母体微粒子の溶解開始温度以上に加熱して母体微粒子の表面を瞬間的に溶解し、引き続き冷却して母体微粒子の表面を速やかに固化させて、外添微粒子を固着できるように構成されている。使用される粒子表面溶解処理装置としては、例えば日本ニューマチック工業社のサーフュージングシステム等が挙げられる。

20

【0019】

母体微粒子の表面に固着させる複数種類の外添微粒子は各種無機及び有機微粉末であり、例えば微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム等を用いることができるが、トナーに良好な帯電性を持たせるためには、外添微粒子の中に帯電量の絶対値が300 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の粒子が含まれていることが必要である。外添微粒子の帯電量の絶対値は好ましくは400 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上である。外添微粒子の帯電量の絶対値が300 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると、トナーに十分な帯電性を賦与することができず、ベタ追従性の悪化等の悪影響がでるため好ましくない。外添微粒子の帯電量は、以下の方法で測定することができる。

【0020】

[外添微粒子帯電量の測定方法]

- 1 ノンコートフェライトキャリア（パウダーテック社製F100）50gと外添微粒子0.1gとを秤量し、レシプロシェーカーで1分攪拌する（攪拌強度500rpm）。
- 2 ブローオフ測定装置（東芝ケミカル社製）で帯電量を測定する。

30

【0021】

また外添微粒子の中にBET法による比表面積が120 m^2/g 以上の粒子が含まれていることが好ましい。それによって、トナーに十分な流動性が賦与され、ベタソリッド部の追従性により影響が見られる。

さらに、上記外添微粒子の量は、下記式（1）で求められる、母体微粒子に対する全外添微粒子の被覆率が80%以上となる量であるのが好ましく、より好ましくは90%以上になる量である。上記被覆率が80%以上であると、トナーに十分な帯電性や流動性を与えることができ、画像濃度の低下や、白地かぶりの悪化、ベタソリッド部の追従性等に好影響を及ぼす。

40

【0022】

【数2】

$$\text{被覆率(\%)} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \sum_{n=1}^a \frac{D_t \times \rho_t \times W_n}{D_n \times \rho_n} \times 100 \quad \dots (1)$$

50

【0023】

【表2】

式(1)中、

D_t : 母体微粒子の平均粒径 (μm)

t : 母体微粒子の真密度 (g/cm^3)

D_n : 外添微粒子 n の平均粒径 (μm)

n : 外添微粒子 n の真密度 (g/cm^3)

W_n : 外添微粒子 n の添加部数

(母体微粒子を100重量部としたときの重量部数)

a : 外添剤の種類の数

10

【0024】

【実施例】

以下、本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、「部」は特記する以外は「重量部」を表す。

また、画像の評価は次のように行った。

(1) 画像濃度(表中、「ID」と表示)

ベタソリッド部のある画像パターンにて印字された黒ベタ部を日本平板機材製 X - l i t e 9 3 6 (光源 C 2、Aレスポンス)で測定した。評価基準は次の通りである。

【0025】

20

【表3】

: 1.3以上、

: 0.8 ~ 1.3、

x : 0.8以下。

(2) かぶり(表中、「BG」と表示)

上記(1)の印字画像のうちの白色部分を日本電色製白度計にて測定し、印字前の紙との差を調べた。評価基準は次の通りである。

【0026】

【表4】

: 1.0以下、

: 1.0 ~ 2.0、

x : 2.0以上。

(3) ベタ追従性(表中、「ベタ」と表示)

A4サイズのベタ画像を印刷し、目視にて評価した。評価基準は次の通りである。

【0027】

【表5】

: 良好、

: スリーブ2周目以降の画像濃度が低い、

x : スリーブ2周目以降がかすれる。

【0028】

40

【実施例1】

【表6】

ポリエステル樹脂 F C 1 1 9 8 (三菱レイヨン社製) 100部

着色剤 P i g m e n t R e d N o . 1 2 2 8部

帯電制御剤 L R 1 4 7 (日本カーリット社製) 1部

上記の材料を混合機で混合した後、二軸混練機(池貝鉄工製 P C M - 3 0)で混練し、ジェットミルで粉碎して平均粒径 $8.5 \mu\text{m}$ の母体微粒子を得た。

【0029】

この母体微粒子100部に帯電量 $-750 \mu\text{C}/\text{g}$ 、比表面積 $170 \text{m}^2/\text{g}$ のシリカ(日本アエロジル社製: R 9 7 4)を1.25部、帯電量 $-460 \mu\text{C}/\text{g}$ 、比表面積 30

50

m^2/g のシリカ（日本アエロジル社製：NY50）を1部添加し混合機で混合した。得られた混合物に、粒子表面溶融処理装置（日本ニューマチック社製：NPKサーフュージングシステム）で熱風温度360 の処理を施し、母体微粒子上にシリカを固着させたトナーを得た。

【0030】

[実施例3] 実施例1における着色剤を、Pigment Blue No. 15:3を7部とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0031】

[比較例1]

実施例1における処理を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山製）での処理とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

[比較例2]

実施例1における外添微粒子を、帯電量 $-250\mu C/g$ 、比表面積 $30m^2/g$ のシリカ（日本アエロジル製：RY50）3.0部とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0032】

上記各トナーを、OPC感光体を有するフルカラープリンタに装着して実写を行い、前記の方法に従って画像評価を行った。各例の製造条件等を表-1に、評価結果を表-2に示す。

【0033】

【表7】

表-1

	色	外添微粒子	比表面積	帯電量	添加部数	被覆率	外処添理
			(m^2/g)	($\mu C/g$)		(%)	
実施例1	マゼンタ	R974	170	-750	1.25	102.5	サーフュージョン
		NY50	30	-460	1.0		
3	シアン	R974	170	-750	1.25	102.5	サーフュージョン
		NY50	30	-460	1.0		
比較例1	マゼンタ	R974	170	-750	1.25	102.5	ヘンシェルミキサー
		NY50	30	-460	1.0		
2	マゼンタ	NY50	30	-250	3.0	87.9	サーフュージョン

【0034】

【表8】

表-2

	初期			4k p 実写後		
	I D	B G	ベタ	I D	B G	ベタ
実施例1	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	×	×	○
2	○	○	×	○	○	×

【0035】

初期画像評価及び連続実写の結果、実施例 1 ~ 3 のトナーはいずれも良好な画像濃度、かぶり及びベタ追従性を示したが、比較例のトナーは初期画質に問題があるか、あるいは連続実写における画質の悪化が見られた。

【 0 0 3 6 】

【 発明の効果 】

本発明によって、現像性に必要な高い帯電能力をもち、カブリが少なく、耐久性が求められる現像方式に適用しても連続実写での画質変化が少ないトナーを得ることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 石山 慎吾
新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社内
(72)発明者 杉原 正和
新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平05 - 224460 (JP, A)
特開平07 - 175256 (JP, A)
特開平11 - 295929 (JP, A)
特開平10 - 171152 (JP, A)
特開平11 - 072944 (JP, A)
特開平11 - 084738 (JP, A)
特開平09 - 127719 (JP, A)
特開平07 - 043946 (JP, A)
特開2000 - 003069 (JP, A)
特開2001 - 066821 (JP, A)
特開2001 - 281914 (JP, A)
特開2000 - 267337 (JP, A)
特開2000 - 338711 (JP, A)
特開2000 - 338712 (JP, A)
特開2000 - 347443 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08