

(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2007-171709**

**(P2007-171709A)**

(43) 公開日 **平成19年7月5日(2007.7.5)**

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>G03G 9/097 (2006.01)</b>		G03G 9/08	351	2H005
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>		G03G 9/08	371	
<b>G03G 9/09 (2006.01)</b>		G03G 9/08	374	
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>		G03G 9/08	365	
		G03G 9/08	361	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2005-371251 (P2005-371251)  
 (22) 出願日 平成17年12月26日 (2005.12.26)

(71) 出願人 000222118  
 東洋インキ製造株式会社  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号  
 (72) 発明者 山崎 智己  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内  
 Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA21 CA04 CA12  
 CA13 CA14 CB07 CB13 EA03  
 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 正帯電性トナー

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、複写機、プリンタ等で繰り返して用いた場合の白地部分の地汚れ(カブリ)の増加や、画像濃度低下、また高温環境下での放置によるストレスを受けても、画像のカブリが増大せず、転写率の低下が起こらず、更に機内飛散の起こらない耐久性、安定性に優れた正帯電性トナーを提供することである。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御樹脂、離型剤を含むトナー母粒子とシリコンオイルで表面を処理してなる無機酸化物とからなる正帯電性トナーであって、トナーのBET比表面積(A)と、該トナーを50℃、144時間加熱放置した後に冷却して得られた加熱トナーのBET比表面積(B)との関係が下記の条件式(イ)を満足することを特徴とする正帯電性トナー。

$$[(A) - (B)] / (A) \geq 0.15 \dots \dots (イ)$$

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御樹脂、離型剤を含むトナー母粒子とシリコーンオイルで表面を処理してなる無機酸化物とからなる正帯電性トナーであって、トナーの B E T 比表面積 ( A ) と、該トナーを 5 0 , 1 4 4 時間加熱放置した後に冷却して得られた加熱トナーの B E T 比表面積 ( B ) との関係が下記の条件式 ( イ ) を満足することを特徴とする正帯電性トナー。

$$[ ( A ) - ( B ) ] / ( A ) \geq 0 . 1 5 \cdots \cdots ( \text{イ} )$$

## 【請求項 2】

着色剤の B E T 比表面積が  $30 \sim 95 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の正帯電性トナー。 10

## 【請求項 3】

結着樹脂のガラス転移温度 ( T g ) が  $60 \sim 68$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 4】

離型剤が低分子量ポリプロピレン及び低分子量ポリエチレンの 2 種類を含み、該低分子量ポリエチレンの含有量が低分子量ポリプロピレンの含有量の 10 % 以上 60 % 以下であり、かつ離型剤全体の含有量が結着樹脂 100 重量部に対して、 $0.5 \sim 6$  重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 5】

荷電制御樹脂がスチレン - アミン系共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の正帯電性トナー。 20

## 【請求項 6】

スチレン - アミン系共重合体のアミン価が  $160 \sim 200$  であることを特徴とする請求項 5 に記載の正帯電性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法における静電潜像の現像のために使用される正帯電性トナーに関する。詳しくは、コピー品質に優れ、且つ耐熱性、保存安定性のある正帯電性トナーに関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、複写機やプリンタ等において、電子写真感光体や静電記録体などの静電荷像担持体上に形成された静電潜像を現像する方法としては、大別して、微細トナーが電気絶縁性液体に分散された液体现像剤を用いる方法 ( 湿式現像法 ) および結着樹脂中に着色剤あるいは磁性粉体等が分散されたトナーを用いる方法 ( 乾式現像法 ) の二つの方法が知られている。乾式現像法では、キャリア粒子とトナーとからなる二成分系現像剤を用いる方法およびトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる方法が知られている。

## 【0003】

これら乾式現像法に用いられる静電荷像現像用トナーは、通常、スチレン系樹脂あるいはポリエステル系樹脂などを結着樹脂として用い、これに染料、顔料などの着色剤を混練し、冷却した後、粉碎、分級工程を経て製造される。静電荷像現像用トナーの粒径は、通常  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  程度の平均粒径を有する。磁性トナーの場合には更にマグネタイト等の磁性粉体が用いられる。また、二成分系現像剤で用いられるキャリア粒子としては、必要により疎水性樹脂で被覆された、鉄粉、フェライト、マグネタイトなどが用いられる。 40

## 【0004】

これらの静電荷像現像用トナーを長時間高温の状態では放置しておくことによりトナーの表面状態が経時変化を引き起こし複写画像の品質の悪化、トナーの転写紙へ転写される量の割合を示す数値である転写率の低下及び複写機やプリンタの機内のトナーの飛散を引き 50

起こしてしまう問題がある。(以下この現象を加熱経時変化と称する。)

これらの問題を解決するべく、荷電制御剤の粒径を $10\ \mu\text{m}$ 以下にすること、着色剤のBET比表面積の値を $20\sim 100\ \text{m}^2/\text{g}$ に規定すること、トナー母粒子と外添剤とを混合する条件を規定することにより、50～72時間の加熱ストレスに耐えうることが可能になり一定の効果を見出すことができたものの、依然としてこの加熱経時変化の問題の抜本的な解決にはなっていないものである。(例えば特許文献1、2、3等参照)

【特許文献1】特開2002-116753号公報

【特許文献2】特開2002-116581号公報

【特許文献3】特開2002-229261号公報 複写機、プリンタ等と共にトナーは現在世界中でグローバルに用いられ、かつ国際的に流通し、移動するものである。この輸送時の移動においては、赤道付近、熱帯地方を海路にて数日間かけて輸送されることもあり、また灼熱の砂漠地帯を陸路で輸送されることもあり、時には輸送時のトナーは50近い温度の状態で何日もさらされることもある。また貯蔵場所での放置においても同様に高温にさらされ、放置されたり、加熱経時変化を起こしてしまうリスクは多くの場所において潜んでいるものである。このような輸送状態を考慮すると、前記先行技術において成し遂げられた品位よりも更に優れた耐熱性を有するトナーが求められている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は複写機やプリンタなどで繰り返し連続複写して用いた場合のかぶりの増加や、画像濃度低下が起こらず、更には高温環境下での放置による経時変化を受けてもカブリが増大せず、転写率の低下が起こらず、また機内飛散の起こらない、耐久性、安定性のある優れた正帯電性トナーを提供することである。

20

【0006】

特に弊社において、以前検討を行った特許文献1、2、3を更に改善し、品質を向上させた正帯電性トナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、複写機、プリンタ等で繰り返し、連続複写して用いた場合のカブリの増加や、画像濃度低下が起こらず、更には高温環境下での放置による加熱経時変化を受けてもカブリが増大せず、(転写率の低下が起こらず)、また機内飛散の起こらない、耐久性、安定性のある優れた正帯電性トナーを提供するべく鋭意検討を行った結果、加熱前後のトナーのBET比表面積の変化率を特定の範囲内でコントロールし、さらには特定の性質を満足する材料を用いることで前記問題点が解決されることを見出して本発明を成したものである。

30

【0008】

すなわち本発明とは、以下の(1)～(5)の発明に関するものである。

(1)少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御樹脂、離型剤を含むトナー母粒子とシリコンオイルで表面を処理してなる無機酸化物とからなる正帯電性トナーであって、トナーのBET比表面積(A)と、該トナーを50～144時間加熱放置した後に冷却して得られた加熱トナーのBET比表面積(B)との関係が下記の条件式(イ)を満足することを特徴とする正帯電性トナーである。

40

$$[(A) - (B)] / (A) \geq 0.15 \dots\dots (イ)$$

(2)着色剤のBET比表面積が $30\sim 95\ \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする(1)記載の正帯電性トナーである。

(3)結着樹脂のガラス転移温度(Tg)が $60\sim 68$ であることを特徴とする(1)または(2)に記載の正帯電性トナーである。

(4)離型剤が低分子量ポリプロピレン及び低分子量ポリエチレンの2種類を含み、該低分子量ポリエチレンの含有量が低分子量ポリプロピレンの含有量の10%以上60%以下

50

であり、かつ離型剤全体の含有量が結着樹脂100重量部に対して、0.5～6重量部であることを特徴とする(1)～(3)いずれかに記載の正帯電性トナーである。

(5)荷電制御樹脂がスチレン-アミン系共重合体であることを特徴とする(1)～(4)いずれかに記載の正帯電性トナーである。

(6)スチレン-アミン系共重合体のアミン価が160～200であることを特徴とする(5)に記載の正帯電性トナーである。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

特定の材料を用いながらトナーの比表面積の数値を規定することにより、複写機やプリンタで繰り返し、連続複写して用いた場合のかぶりの増加や画像濃度の低下、また感光体表面にトナー成分の付着を起こさず、さらに高温下での放置にさらされても経時変化することなく、カブリが増加せず、トナーの転写率低下が起こらず、また機内飛散の起こらない耐久性、安定性に優れた正帯電性トナーを得ることができた。またシリコンオイルで表面を処理した無機酸化物を外添剤として用いることにより、外添剤の感光体への付着を抑制することができた。

10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明の正帯電性トナーにおいては、耐熱性、加熱経時に対する安定性を評価、見極める上で、トナーのBET比表面積の数値を管理することが非常に有効な手段となり、製造された当初のトナーのBET比表面積(A)と、該トナーを熱風乾燥機にて50、144時間の条件で加熱放置した後、室温(23)まで冷却した後で得られた加熱トナーのBET比表面積(B)との関係が、下記の条件式(イ)を満足することにより、耐熱性、経時安定性に優れたトナーを提供できるものである。この条件式は換言すれば、50、144時間放置の加熱による比表面積の減少率を表す数値と言えるものであり、この減少率が0.15よりも小さいことが加熱経時変化に優れたトナーである。

20

$$[(A) - (B)] / (A) \leq 0.15 \cdots \cdots (イ)$$

ここで条件式(イ)において数値が0.15よりも大きくなることは、加熱放置によるBET比表面積の減少が顕著な場合であり、トナー表面に付着している外添剤がトナー母粒子中に埋め込まれてしまっていることを表している。すなわちこの数値は小さければ小さいほど好ましい数値である。

30

##### 【0011】

本来トナーにおいては、トナー母粒子表面に外添剤が付着していて、現像される際にトナー母粒子自体は紙等の転写媒体に転写され画像化されるものの、外添剤の部分はトナー母粒子に付着しているものよりも、転写されず静電荷像担持体(感光体)上に残存し回収されてしまう割合が多くなる。トナーによる現像においては、ここでトナー母粒子と外添剤とが静電的に分級されるものであり、ここで外添剤がトナーの現像を効果的に成すまでのキャリア効果を有しているものである。

##### 【0012】

一方、外添剤、本発明においてはシリコンオイルで表面を処理してなる無機酸化物(以下シリコンオイル処理無機酸化物とする)がトナー母粒子中に埋め込まれてしまうと、即ち条件式(イ)において数値が0.15よりも大きくなってしまうと、トナー母粒子とシリコンオイル処理無機酸化物とが分離しなくなってしまい、キャリア効果がはたらかなくなってしまうこととなり、結果としてトナー飛散、画像上のカブリ等トナーとして致命的な問題が生じてしまう。

40

##### 【0013】

このように上記条件式を0.15以下、好ましくは0.11以下となるようにシリコンオイル処理無機酸化物の付着、混合状態をコントロールすることは経時変化を抑える上でとても重要なことである。(ここでトナー母粒子とはトナーに外添剤を添加する前の状態を言う。)

ここで外添剤の主成分としてシリコンオイル処理無機酸化物を用いることは、上記現

50

像時におけるキャリア効果を供するに優れたものであり、トナー母粒子表面に埋め込まれにくくなる効果を有すること、及びその成分が感光体ドラムにも付着しにくいためドラムフィルミング等の画像欠陥の対策を施すことができるものである。

【0014】

本発明のシリコンオイル処理無機酸化物の基材としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、非晶質珪素-アルミニウム共酸化物、非晶質珪素-チタニウム共酸化物などの微粉末を用いることができる。また外添剤としての流動化剤はトナー粒子に流動性を付与する目的のみならず、トナー粒子の帯電性付与及び制御の役割をも担っている。つまり外添剤はトナー粒子の最表面に付着することによって、トナー粒子の帯電性に大きな影響を及ぼす。

10

【0015】

表面処理に好ましく用いることのできるシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルなどのストレートシリコンオイル、更には変性シリコンオイルが使用できる。変性シリコンオイルに用いられる変性基としては、メチルスチレン基、長鎖アルキル基、ポリエーテル基、カルピノール基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、高級脂肪酸基、メルカプト基、メタクリル基等があげられる。

【0016】

シリコンオイルは優れた離型性、滑り性を持っていることが感光体ドラム表面への付着、フィルミングを防ぐ効果、トナー中に無機酸化物(外添剤)の埋め込まれを防止する効果を果たしているのである。これより吸湿性による環境安定性の低下、及び感光体ドラムへのトナー粒子成分の付着、フィルミングの両方の問題を解決する手段として無機酸化物の表面処理剤としてシリコンオイルを用いることが好ましい。

20

【0017】

トナーのBET比表面積の測定、トナーのBET比表面積(A)と加熱トナーのBET比表面積(B)の測定については以下の手順で算出した。

【0018】

BET比表面積の測定としては、マイクロメトリクス社製のフローゾーブII 2300型を用いた。(混合ガス:窒素、ヘリウムが3:7で混合を使用)また測定において吸着値、脱着値の2種類の比表面積測定値が得られるが、再現性、測定ピークがシャープに得られる点から脱着値を採用し、BET比表面積を求めた。ここで比表面積の数値は単位重量あたりの比表面積( $m^2/g$ )に換算する。

30

【0019】

ガラス製のサンプルセル(当該装置純正品)に未加熱のトナーを8部目(約8割の入れ目)程度秤量し、デシケータ中に24時間放置した後、測定を行い未加熱トナーのBET比表面積(A)(脱着値)を得る。測定後の試料入りのサンプルセルを50に設定した熱風乾燥機に入れ144時間(6日間)加熱放置する。取り出した後、室温(23)まで冷却し、加熱トナーのBET比表面積(B)(脱着値)を得る。さらに加熱により減少した比表面積の数値[(A)と(B)との差]の(A)に対する割合を求める。これは加熱による比表面積の減少率とされる数値である。(条件式イ)この数値が0.15以下であれば、加熱放置によるトナーの表面状態の変化は微量であり、品質が損なわれることはない。一方0.15を超える数値であると、作像した場合に顕著なカブリ、機内飛散による汚染を引き起こしてしまうものである。

40

【0020】

即ち、条件式の数値が0.15以下であれば、トナー表面の変化はほとんど起こらず、一方その数値の変化が0.15を超えると、外添剤がトナー母粒子表面に埋め込まれ、強く付着していることを表している。

【0021】

ここでトナーの表面状態、比表面積の変化を制御する上で重要な要因としては、トナーに用いる材料、及びトナー製造工程の条件(後処理条件)がある。以下本発明の正帯電性

50

トナーに用いることのできる材料、製造の条件等について詳述する。

【0022】

本発明の正帯電性トナーに用いられる結着樹脂としては、示差熱走査熱量計(DSC)により測定されるガラス転移温度T<sub>g</sub>の値が、60~68の範囲であることが好ましい。より好ましくは62~66の範囲である。60よりも小さくなると、結着樹脂が柔らかくなり、トナー表面に外添剤が容易に埋め込まれやすくなってしまい、比表面積の減少率、式(イ)の数値が0.15以上になってしまい、加熱後のトナーの品質が悪化してしまう。また68を超えてしまうと、外添剤の埋め込まれは見られないものの樹脂が硬くなってしまい定着性に支障を来たしてしまう。また本発明においては島津製作所製DSC-60を用いて測定を行った。ここでガラス転移温度は、DSC曲線がベースラインから外れ始める点、及びピーク立ち上がり後、傾きが一定に落ち着いた点をそれぞれ接点とする接線を引き、得られる両者の交点の温度とした。

10

【0023】

本発明の正帯電性トナーに用いられる結着樹脂としては、具体的にはスチレン系重合体、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-アクリル系共重合体、スチレン-クロルメタアクリル酸メチル共重合体、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-ビニルメ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-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、スチレンジエチルアミノエチルアクリレート共重合体、スチレン-ブチルアクリレート-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体等のスチレン系共重合体、架橋されたスチレン系共重合体など；ポリエステル樹脂、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール、ジフェノール類から選択される単量体を構造単位として有するポリエステル樹脂、架橋したポリエステル樹脂など；その他ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、ロジン変性マレイン樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、キシレン樹脂、脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂、石油樹脂などを挙げる事ができる。中でもスチレン系重合体、スチレン系共重合体を用いることが好ましい。

20

30

【0024】

上記スチレンアクリル系共重合体に使用されるアクリル系単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられ、更にはこれと共に用いることができる単量体として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、マレイン酸、マレイン酸ブチルなどのマレイン酸ハーフエステル、あるいはジエステル類、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類を挙げる事ができる。

40

【0025】

また、上記の架橋したスチレン系重合体を製造するために用いる架橋剤としては、主として不飽和結合を2個以上有する化合物を挙げる事ができ、具体的には、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの不飽和結合を2個以上有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および不飽和結合を3個以上有する化合物を、単独であるいは混合して使用することができる。上記架橋剤は、結着樹脂100重量部に対して

50

、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%で用いられる。

【0026】

これらの樹脂は、単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。これら樹脂のうち、スチレン系重合体、ポリエステル樹脂は、特に優れた帯電特性を示すため好ましいものである。また、GPC（ゲルパーミエーション・クロマトグラフ）（ポリスチレン換算）により測定される分子量分布で $3 \times 10^3$  から $5 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つのピークを有し、かつ $10^5$ 以上の領域に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有するスチレン系共重合体、更には2種以上の樹脂、例えば前記スチレン樹脂とスチレン-アクリル系共重合体との併用あるいは2種以上のスチレン-アクリル系共重合体の併用などによりこのような分子量分布を有するようにされた樹脂組成物が、トナーの粉碎性、

10

【0027】

本発明の正帯電性トナーにおいて用いられる着色剤としては、従来トナーに使用される、以下に示すイエロー、マゼンタ、シアンの各有機顔料、カーボンブラックが好適に用いられる。

【0028】

イエローの有機顔料としては、ベンズイミダゾロン化合物、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯化合物、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。中でもベンズイミダゾロン化合物を用いることが好ましい。

20

【0029】

マゼンタの有機顔料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254等が好適に用いられる。中でもキナクリドン化合物を用いることが好ましい。

30

【0030】

シアンの有機顔料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が好適に用いられる。中でも銅フタロシアニン化合物を用いることが好ましい。

【0031】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどの各種いずれも使用できるが、ファーネスブラックカーボンの方が、画像特性においてカブリ（白地部の地汚れ）が低減される効果があり好ましいものである。これら着色剤は、通常結着樹脂の100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは0.3～20重量部の添加量がよい。なお磁性トナーにおいて磁性粉が着色剤として機能する場合には、着色剤は必要であれば用いれば良い。

40

【0032】

更に好ましくはBET法による比表面積が $30 \sim 95 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲において優れた効果を得ることができる。この範囲を満足することにより、着色剤をトナー中に均一な分散を施すことができ、画像上のカブリを減らすことができる。着色剤の比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さくなってしまうと、トナーの着色能力が低下してしまい画像濃度が低下してしまう。またこれを補うために着色剤を多量に添加することとなりトナーの定着性能が低下してしまうこととなる。また着色剤の比表面積が $95 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きくなってし

50

まうと、トナー中への着色剤の分散が困難になってしまい、カブリの増加、機内飛散の発生、転写率の低下に繋がってしまい好ましくない。

【 0 0 3 3 】

本発明の正帯電性トナーにおいては荷電制御樹脂を用いることが、結着樹脂中に好ましく相溶し、良好な分散状態を得、結果として好ましい帯電特性を有するトナーを得ることができる点において好ましい。中でもスチレン-アミン系共重合体の荷電制御樹脂を用いることが特に好ましい。以下にスチレン-アミン系共重合体の一般式を示す。

【 0 0 3 4 】

スチレン-アミン系共重合体としては、スチレン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン/ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体が挙げられる。またこれらのスチレン-アミン系共重合体のアミン価は160~200であることが良好な帯電性を得る上で好ましい。アミン価が160よりも小さいと、トナーとして良好な電荷を付与させることが困難になってしまう。また200よりも大きくなると、結着樹脂への相溶性が悪くなってしまい、帯電量分布が偏在し画像としてカブリが増えたり、機内飛散が生じることがある。

10

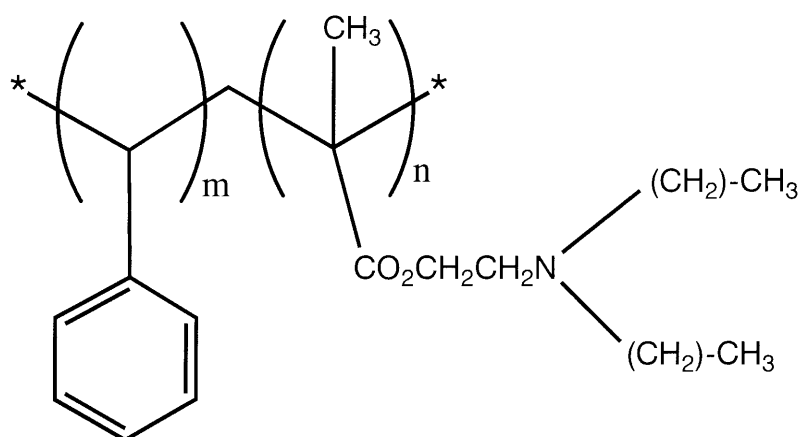
【 0 0 3 5 】

また結着樹脂と良好な相溶性を得るためには、スチレン-アミン系共重合体の数平均分子量が4000~15000の範囲であることが好ましい。これは結着樹脂の低分子成分と好ましく相溶するために重要である。

【 0 0 3 6 】

20

【 化 1 】



30

アミン価の測定は、荷電制御樹脂1gを秤量し、トルエン20mlに溶解後、イソプロピルアルコール(IPA)20ml及びブロムフェノールブルー溶液を数滴加えて1/10N塩酸IPA溶液で滴定し、終点はブルーから黄緑色になる点とした。

40

【 0 0 3 7 】

また荷電制御樹脂の添加量は、通常、結着樹脂100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは0.5~20重量部である。また結着樹脂との良好な分散性、相溶性を考慮するとガラス転移温度は40~70、軟化温度(Ts)は100~140であることが好ましいものである。

【 0 0 3 8 】

本発明の正帯電性トナーに用いる離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン類、フィッシュアトロプッシュワックス等の炭化水素系ワックス類、合成エステルワックス類、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エス

50



テル系ワックス類の群の中から選ばれた離型剤が用いられる。中でも低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレンの2種類を併用して用いることが好ましい。これら2種類を併用することにより、定着性（定着強度、擦り強度）を改善し、かつ耐熱性、経時安定性をも改善することが可能となる。離型剤は粉碎式トナーに用いられる場合は、粉碎点となり、トナー表面に選択的に存在するものであり、これら2つの離型剤を併用することにより、結着樹脂の性能とも、共にはたらき、トナーの耐熱性を改善することができるものである。低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレンの重量平均分子量（Mw）は1000～10000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量（Mw）が1000よりも小さいと、トナーの強度が弱くなり、外添剤が埋め込まれやすくなってしまふ。また重量平均分子量（Mw）が10000よりも大きくなると、離型剤としての性能が低下してしまいトナー定着性が悪くなってしまふ。

10

#### 【0039】

この2種類の離型剤併用の効果は、低分子量ポリプロピレンは、オフセット防止に大きく寄与し、低分子量ポリエチレンは、擦り強度に寄与するとともに、正帯電性を有し、トナー自体に安定した正帯電性を付与することにより、加熱ストレスを受けても、トナー表面において安定した正帯電を保持することが可能となるものである。しかしながらトナー表面上の低分子量ポリエチレン量が過剰になってしまふと、画像ムラが発生しやすくなったり、2次転写が発生し、画像抜けが生じたりと好ましくない現象もある。

#### 【0040】

好ましい離型剤の使用形態としては、低分子量ポリエチレンの含有量が、低分子量ポリプロピレンの含有量の10%以上60%以下であり、かつ2種類の合計の含有量（離型剤の含有量）が結着樹脂100重量部に対して0.5～6重量部であることが好ましい。低分子量ポリエチレンの低分子量ポリプロピレンに対する含有量が60%を超えてしまふと画像ムラが発生しやすくなり、2次転写が発生し、画像抜けが生じてしまふ。またその含有量が10%よりも少なくなると擦り強度が弱くなってしまふ。

20

#### 【0041】

また離型剤は樹脂中に均一に好ましく分散、分配配合することが困難であることが多いため、離型剤を10 $\mu$ m以下に粉碎した上でトナーを製造することが好ましいものである。

#### 【0042】

前記述べたように、離型剤の含有量は結着樹脂100重量部に対して0.5～6重量部であることが好ましい。また離型剤の含有量が6重量部よりも多くなると、離型剤が過剰になり、キャリアへのスペント、現像スリーブへのフィルミング等を引き起こしてしまひ、トナーの機内飛散、かぶりの増加、感光体への離型剤成分の付着が生じ、品質が悪化してしまふ。また0.5重量部よりも少なくなると、離型剤を添加する効果が見られず、すなわち、低分子量ポリプロピレンの耐熱性、低分子量ポリエチレンの擦り強度改善の機能を得ることができなくなる。

30

#### 【0043】

本発明の正帯電性トナーに用いられる外添剤としては、前記述べたシリコンオイル処理無機酸化物以外にも、その他の流動化剤、研磨剤、導電性付与剤、滑剤などのものを、使用することができる。本発明において使用される流動化剤の基材としては、前記シリコンオイル処理無機酸化物に追加して、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、非晶質珪素-アルミニウム共酸化物、非晶質珪素-チタニウム共酸化物などの無機酸化物を用いてもよい。また外添剤としての流動化剤はトナーに流動性を付与する目的のみならず、トナーの帯電性付与及び制御の役割をも担っている。つまり外添剤はトナーの最表部に付着することによって、トナーの帯電性に大きな影響を及ぼす。

40

#### 【0044】

流動化剤は、表面処理を行わずそのまま用いてしまふと、吸湿性により環境安定性が損なわれてしまふことと、流動化剤が感光体ドラム表面に付着して、フィルミングを起こしてしまひ画像欠陥を引き起こしてしまふ問題がある。吸湿性による環境安定性が損なわれ

50

る問題については、高湿環境下では流動化剤が水分の影響を受けてしまい、トナーの帯電減衰を引き起こし、画像上のカブリの発生、トナーの機内飛散の原因となってしまう。そこで流動化剤に用いる粒子の表面処理を行い、疎水性を持たせることが好ましい。またこの表面処理に用いる処理剤の選択により、正極性及び負極性の所望の極性を持たせトナーの帯電性を制御し安定させることができる。使用する表面処理剤の選択を行う必要がある。本発明において用いられる流動化剤の表面処理剤としては、前記述べたシリコンオイル以外にも、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン類、ジメチルジクロロシラン、トリメチルククロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、*t*-ブチルジメチルククロロシラン等のオルガノクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン等のオルガノアミノシラン類の化合物を使用することができる。本発明においてはこれらの中でもアミノシラン類の化合物を用いることが特に好ましい。アミノシラン類の化合物を用いることによりトナーとして良好な安定した正帯電性を得ることができる。

10

**【0045】**

本発明の正帯電性トナーに使用される流動化剤以外の外添剤は滑剤、研磨剤、導電性付与剤等について以下の公知のものを使用することができる。滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ステアリン酸亜鉛などが、研磨剤としては例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、炭化ケイ素、炭化タングステンなどの微粉体が挙げられる。これらの研磨剤は感光体ドラム表面へのトナー成分の付着物、フィルミング物を研磨し削ることにより、除去する効果がある。導電性付与剤としては酸化スズの如き金属酸化物等を加えることもできる。しかし、これらの例は単なる例示に過ぎないものであり、本発明のトナーに添加混合されるものが上記具体的に例示されたものに限定されるものではない。

20

**【0046】**

本発明の正帯電性トナーは、前記の材料を、乾式ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等により予備混合し、しかる後この混合物を熱ロール、ニーダー、一軸または二軸のエクストルーダー等の熱混練機によって溶融混練し、得られた混練物を冷却後粉碎し、必要に応じ所望の粒径に分級する方法により製造するのが好ましい。そして分級され得られたトナー母粒子は最終的に後処理工程において、外添剤を添加し最終的にトナーとされる。しかし、本発明の正帯電性トナーの製造方法は、この混練・粉碎法に限られるものではなく、例えば結着樹脂溶液中にトナー構成材料を分散した後、噴霧乾燥する方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させてトナーを得る方法等の従来公知の方法のいずれの方法によってもよいことは勿論である。

30

**【0047】**

本発明の正帯電性トナーは、体積平均粒径が3～35 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～25 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。小粒径トナーの場合には、4～13 $\mu\text{m}$ 程度の粒径で用いられる。

**【0048】**

トナー母粒子にシリコンオイル処理無機酸化物等の外添剤を加える後処理工程は通常ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどが用いられる。後処理工程はトナーの表面状態を制御する上で重要な工程である。後処理工程条件の違いによりトナー表面の状態は大きく変わり、経時安定性、耐熱性に優れる特性を得るためには、通常ミキサーの周速で10～30m/sec.の低速条件で混合することが好ましい。ここで外添剤の付着状態は物理的な付着と静電的な付着の2種類の状態となっている。

40

**【0049】**

トナー母粒子に外添剤を添加し混合する混合工程においても、この付着は混合速度であるミキサーの回転数と概ねの相関関係が見出される。ミキサーの回転数を大きくすることにより流動化剤はトナー母粒子中に強く固着し、更には内部に埋め込まれていく傾向がある。また静電的にもトナー母粒子と流動化剤の分極が大きくなり強く付着して行く。流

50

動化剤がトナー母粒子上に強く付着してしまうと、トナー母粒子上に流動化剤が同化してしまう。これによりトナーの表面は流動化剤で覆われてしまい、また現像においても静電的にトナー母粒子と流動化剤が分離されにくくなりトナー母粒子の特性を反映させることが困難になってしまう。一般的に正帯電性トナーの場合は流動化剤に正帯電性シリカを用いてもトナー母粒子の正帯電性と比べるとトナーの帯電は低くなってしまいトナーの機内飛散、画像のカブリが生じる原因となってしまう。そこで現像時においてトナー母粒子に対して流動化剤がキャリアとして働き、トナー母粒子から分離されるようにトナーを設計することが好ましい。また極端に弱い混合しか施さないとトナー母粒子と流動化剤を十分に混合を施すことができず、トナーに流動性を付与することができなくなってしまうのである。すなわち回転数を30 m / s e c . を超える周速で混合してしまうと加熱経時安定性が悪くなり、加熱放置によりカブリ、機内飛散が増える傾向があり、転写率も低下してしまう。また10 m / s e c . 以下の周速では十分にトナー母粒子と外添剤を混合することが困難である。

#### 【0050】

外添剤を添加、混合した後の最終工程として、トナー中の異物除去の目的で篩い工程を経てトナーは製造される。篩の種類としては振動篩い機、超音波振動篩い機、ジャイロシフター等を用いることができる。その際に篩いに使用するメッシュの目開きがトナーの品質に影響を与える。本発明においては篩いのメッシュの目開きが120 ~ 300  $\mu$ mの用いることが好ましい。更には150 ~ 210  $\mu$ mが好ましい。300  $\mu$ mよりも目開きの大きなメッシュを使用してトナーの製造を行うと、トナー母粒子に含まれる粗粒子がトナー中に混入したり、また外添剤の凝集体がトナー中に含まれてしまい、画像特性に弊害を来たしてしまう。すなわち現像剤中にトナーの粗粒子や外添剤の凝集体の存在によりベタ画像での白抜けが発生したり、白地部の斑点の発生等の問題が起きてしまう。一方、120  $\mu$ mよりも目開きの小さなメッシュを使用してトナーの製造を行うと、トナーのメッシュ通過時に物理的ストレスを受けてしまいトナー表面が傷められてしまう。混合工程で所望の条件でトナー母粒子に付着させた外添剤がこの物理的ストレスのより更に混合された状態となり、トナーの表面状態が変化してしまう。この作用は混合工程で周速を大きくすることと同様の弊害を招きトナーの画像特性にも悪影響を与えてしまうことになる。またメッシュの種類としては平織り構造が好ましく、綾織り構造のものも使用することは可能であるが、一般的に粗粒子が発生しやすい性質がある。これはメッシュの構造上綾織り構造の方が平織り構造と比べて、通過時に摩擦、接触によるストレスを受けやすいためである。

#### 【0051】

本発明の正帯電性トナーが二成分系乾式現像剤として用いられる場合には、キャリアが含まれる。本発明の正帯電性トナーとともに用いられるキャリアは、従来二成分系乾式現像剤において用いられるキャリアのいずれであってもよく、例えば、鉄粉等の強磁性金属あるいは強磁性金属の合金粉、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、バリウム等の元素から構成されるフェライト粉、マグネタイト粉等が好ましいものとして挙げられる。これらキャリアは、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン重合体、シリコーン樹脂等の樹脂で被覆されたものでよい。キャリアを樹脂により被覆する方法としては、被覆用樹脂を溶剤に溶解し、これを浸漬法、スプレー法、流動床法等によりコア粒子上に塗布し、乾燥させた後必要に応じ加熱して塗膜を硬化する方法等公知の任意の方法によることができる。またキャリアの平均粒径は、通常15 ~ 200  $\mu$ m、好ましくは20 ~ 100  $\mu$ mのものを用いることができる。

#### 【0052】

以下実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の態様がこれらの例に限定されるものではない。なお以下については、部数は全て重量部を表す。

#### 【実施例1】

#### 【0053】

結着樹脂      スチレン - アクリル酸ブチル共重合体樹脂 ( T g = 63 )      84 . 5部      50

着色剤           カーボンブラック（比表面積  $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ ） 8部  
 荷電制御樹脂   （スチレン-アミン系共重合体：アミン価180） 5部  
 ワックス       低分子量ポリプロピレンワックス（ $M_w = 4000$ ） 2部  
                   低分子量ポリエチレンワックス（ $M_w = 3500$ ） 0.5部

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ジメチルシリコンオイルとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.25部、タングステンカーバイト0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $25 \text{ m} / \text{sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$ （平織り）のものを用いた。

10

## 【0054】

またここで得られたトナーのBET比表面積（A）の値は  $1.85 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積（B）の値は  $1.71 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[（A）-（B）]/（A）の値は0.076であった。

## 【0055】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機（ヤマト科学株式会社DN-62型）中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤を用いたところ12万枚実写後でも、カブリは0.7と少なく、画像濃度も1.37と安定しており、12万枚後のトナーの転写率も85%であった。また機内のトナー飛散も見られず、感光体上の付着物も見られなかった。ここで転写率は消費したトナー量（Ta）から回収容器中のトナー量（Tw）の差を求め、転写されたトナーの重量を求め、消費したトナー量との割合を求めた値であり以下の式として表される。

20

転写率（%）=（Ta - Tw）/ Ta × 100

## 【実施例2】

結着樹脂       スチレン-アクリル酸ブチル共重合体樹脂（Tg = 63） 84部  
 着色剤           カーボンブラック（比表面積  $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ ） 8部  
 荷電制御樹脂   （スチレン-アミン系共重合体：アミン価180） 5部  
 ワックス       低分子量ポリプロピレンワックス（ $M_w = 4000$ ） 2.5部  
                   低分子量ポリエチレンワックス（ $M_w = 3500$ ） 0.5部

30

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ジメチルシリコンオイルとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.25部、タングステンカーバイト0.3部、導電性酸化錫微粉末0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $25 \text{ m} / \text{sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$ （平織り）のものを用いた。

## 【0056】

40

またここで得られたトナーのBET比表面積（A）の値は  $2.18 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積（B）の値は  $1.95 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[（A）-（B）]/（A）の値は0.105であった。

## 【0057】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機（ヤマト科学株式会社DN-62型）中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤を用いたところ12万枚実写後でも、カブリは0.8と少なく、画像濃度も1.36と安

50

定しており、12万枚後のトナーの転写率も86%であった。また機内のトナー飛散も見られず、感光体上の付着物も見られなかった。

[実施例3]

結着樹脂 スチレン-アクリル酸ブチル共重合体樹脂 ( $T_g = 65$ ) 8.2部  
 着色剤 カーボンブラック (比表面積  $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 7.5部  
 荷電制御樹脂 (スチレン-アミン系共重合体:アミン価180) 8部  
 ワックス 低分子量ポリプロピレンワックス ( $M_w = 4000$ ) 2.0部  
 低分子量ポリエチレンワックス ( $M_w = 3500$ ) 0.5部

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ジメチルシリコンオイルとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.25部、タングステンカーバイト0.3部、導電性酸化錫微粉末0.2部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $25 \text{ m/sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$  (平織り) のものを用いた。

10

【0058】

またここで得られたトナーのBET比表面積(A)の値は  $2.15 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積(B)の値は  $2.03 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[(A) - (B)] / (A)の値は0.056であった。

【0059】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機(ヤマト科学株式会社DN-62型)中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤を用いたところ12万枚実写後でも、カブリは0.4と少なく、画像濃度も1.36と安定しており、12万枚後のトナーの転写率も88%であった。また機内のトナー飛散も見られず、感光体上の付着物も見られなかった。

20

[比較例1]

結着樹脂 スチレン-アクリル酸ブチル共重合体樹脂 ( $T_g = 59$ ) 84.5部  
 着色剤 カーボンブラック (比表面積  $110 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 8部  
 荷電制御樹脂 (スチレン-アミン系共重合体:アミン価180) 5部  
 ワックス 低分子量ポリプロピレンワックス ( $M_w = 4000$ ) 2.5部

30

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ヘキサメチルジシラザンとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.3部、タングステンカーバイト0.3部、導電性酸化錫微粉末0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $20 \text{ m/sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$  (平織り) のものを用いた。

40

【0060】

またここで得られたトナーのBET比表面積(A)の値は  $2.25 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積(B)の値は  $1.89 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[(A) - (B)] / (A)の値は0.160であった。

【0061】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機(ヤマト科学株式会社DN-62型)中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤

50

を用いたところ3万枚実写後で、カブリは1.8と多くなり、また感光体上にシリカ成分に由来するフィミングが発生してしまったため画像試験を中止した。

〔比較例2〕

結着樹脂 スチレン-アクリル酸ブチル共重合体樹脂 ( $T_g = 59$ ) 84部

着色剤 カーボンブラック (比表面積  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 8部

荷電制御樹脂 (スチレン-アミン系共重合体:アミン価180) 5部

ワックス 低分子量ポリプロピレンワックス ( $M_w = 4000$ ) 3部

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ジメチルシリコンオイルとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.3部、タングステンカーバイト0.3部、導電性酸化錫微粉末0.25部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $30 \text{ m/sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$  (平織り) のものを用いた。

10

【0062】

またここで得られたトナーのBET比表面積(A)の値は  $2.13 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積(B)の値は  $1.63 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[(A) - (B)] / (A)の値は0.235であった。

【0063】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機(ヤマト科学株式会社DN-62型)中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤を用いたところ10000枚実写後で、カブリは3.3と多くなり、機内飛散により画像汚れが発生してしまったため画像試験を中止した。

20

〔比較例3〕

結着樹脂 スチレン-アクリル酸ブチル共重合体樹脂 ( $T_g = 59$ ) 88部

着色剤 カーボンブラック (比表面積  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 4部

荷電制御樹脂 (スチレン-アミン系共重合体:アミン価140) 5部

ワックス 低分子量ポリプロピレンワックス ( $M_w = 4000$ ) 3部

を配合、混練、粉碎、分級して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のトナー母粒子を得た。このトナー母粒子と、このトナー母粒子100部に対して、ジメチルシリコンオイルとアミノシランを用いて表面処理された正帯電性疎水性シリカ0.25部、タングステンカーバイト0.3部、導電性酸化錫微粉末0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、振動篩いを用いて篩い、異物を除去した後トナーを得た。このときヘンシェルミキサーの混合条件は周速  $30 \text{ m/sec}$  で混合し、また振動篩いに用いたメッシュの径の目開きは  $180 \mu\text{m}$  (平織り) のものを用いた。

30

【0064】

またここで得られたトナーのBET比表面積(A)の値は  $2.07 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、さらに50 144時間加熱放置した後に得られた加熱トナーのBET比表面積(B)の値は  $1.50 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。[(A) - (B)] / (A)の値は0.275であった。

40

【0065】

得られたこのトナー4部と平均粒径  $80 \mu\text{m}$  のシリコン樹脂コートキャリア100部とをボールミルを用いて混合し現像剤を作成した。次にこの現像剤及びトナーを用いて、市販されているシャープ社製複写機SF-2040を用いて実写テストを行った。この際補給用のトナーは経時変化の確認を促進して見極めるべく乾燥機(ヤマト科学株式会社DN-62型)中に50、144時間の条件にて加熱した。得られたトナー及び現像剤を用いたところ初期から、カブリは3.1と多くなり、機内飛散により画像汚れが発生してしまったため画像試験を中止した。

50

**【産業上の利用可能性】****【0066】**

本発明の正帯電性トナーは電子写真方式の乾式現像剤、トナーを用いる複写機、プリンタ等において好ましく利用でき、また耐熱性、経時安定性に優れており、輸送時、保存時の加熱ストレスを受けても品質の低下が起こらない品質の優れたトナーを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 2 1

G 0 3 G 9/08