

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3877297号  
(P3877297)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006.11.10)

(51) Int. Cl.	F I
<b>G03G 9/097 (2006.01)</b>	G03G 9/08 346
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 374
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 375
<b>G03G 15/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 331
	G03G 15/08 507L

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2002-75460 (P2002-75460)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成14年3月19日 (2002.3.19)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2003-270864 (P2003-270864A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成15年9月25日 (2003.9.25)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成16年10月5日 (2004.10.5)		弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100078994
			弁理士 小松 秀岳
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	伏見 寛之
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	内野倉 理
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式電子写真用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤及び添加剤を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂が1種類以上のポリエステル樹脂からなり、該ポリエステル樹脂がTHF不溶成分を含まず、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、重量平均分子量  $5 \times 10^2$  以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、重量平均分子量  $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$  の領域にメインのピークを有し、該帯電制御剤が樹脂帯電制御剤からなり、該樹脂帯電制御剤が単量体として少なくとも(A)スルホン酸塩基含有モノマー、(B)電子吸引基を有する芳香族モノマー、(C)アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマー、(D)芳香族ビニルモノマーのうち、(A)~(C)または(A)~(D)を構成単位とし、あらかじめ(A)スルホン酸塩基含有モノマーと(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーとを反応させた後に、他の構成単位と反応させることにより得られた樹脂帯電制御剤であって、該樹脂帯電制御剤の体積抵抗が  $9.5 \sim 11.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$  であり、該添加剤が1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化処理されたシリカと、1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$  の疎水化処理された酸化チタンとを含むことを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【請求項2】

上記(A)スルホン酸塩基含有モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して1~30重量%、上記(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電

制御剤重量に対して1～80重量%、上記(C)アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して10～80重量%、上記(D)芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して0～30重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】

前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度の $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が85～110であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】

前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度をT1、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度をT2としたとき、T1、T2が $0.9 < T1 / T2 < 1.4$ であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

10

【請求項5】

前記添加剤は、母体トナー100重量部に対し、前記疎水処理されたシリカを2.1重量部以上、前記疎水処理された酸化チタンを0.4～1.0重量部含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の乾式電子写真用トナーとキャリアとを用いた二成分現像剤。

20

【請求項7】

請求項5に記載の電子写真用トナー、または、請求項6に記載の二成分現像剤を充填した容器。

【請求項8】

請求項7に記載の容器を装填した画像形成装置。

【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、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための現像剤に使用される、トナー及び該トナーを使用する画像形成装置に関する。さらに詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター、普通紙ファックスなどに使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び画像形成装置に関する。さらに直接または間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター、フルカラー普通紙ファックスなどに使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び画像形成装置に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷などにおいて使用される現像剤は、その現像工程において例えば静電荷像が形成されている感光体などの像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙などの転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及びキャリアを必要としない一成分系現像剤(磁性トナーまたは非磁性トナー)が知られている。二成分現像方式はトナー粒子がキャリア表面に付着することにより現像剤が劣化し、また、トナーのみが消費されるため現像剤中のトナー濃度が低下するのでキャリアとの混合比を一定割合に保持しなければならず、そのため、現像装置が大型化するといった欠点がある。一方、一成分現像方式ではこのような欠点無く装置が小型化できるなどの利点を有しているため、現像方式の主流になりつつある。

40

【0003】

近年、オフィスにおけるOA化やカラー化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の

50

複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成したグラフやデジタルカメラで撮影された画像、スキャナーなどから読込まれたピクトリアルな原稿をプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料などとして多数枚複写する機会が増している。プリンター出力する画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像が多く、それにともない画像品質に求められる市場の要求が変化しつつあり、また高信頼性などの要求もさらに高まっている。

#### 【0004】

従来の一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いてマグネタイトなどの磁性体を含有する磁性トナーを保持し層厚規制部材により薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。これに対して非磁性一成分現像方式は、トナーが磁力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し静電的に保持させ、層厚規制部材により薄層化して現像するものである。こちらには有色の磁性体を含有しないためカラー化に対応できるという利点があり、さらに現像剤担持体にマグネットを用いないため、装置のさらなる軽量化及び低コスト化が可能となり、近年小型フルカラープリンターなどで実用化されている。

10

#### 【0005】

しかしながら、一成分現像方式では未だ改善すべき課題が多いのが現状である。二成分現像方式ではトナーの帯電、搬送手段としてキャリアを用い、トナーとキャリアは現像器内部において十分攪拌、混合された後現像剤担持体に搬送され現像されるため、比較的長時間の使用においても安定した帯電及び搬送を持続することが可能であり、また高速の現像装置にも対応しやすい。これに比べて、一成分現像方式ではキャリアのような安定した帯電または搬送手段がないため、長時間使用や高速化によって帯電不良、搬送不良が起こりやすい。即ち一成分現像方式は、現像剤担持体上へトナーを搬送した後層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材などの摩擦帯電部材との接触・摩擦帯電時間が非常に短いため、キャリアを用いた二成分現像方式より低帯電、逆帯電トナーが多くなりやすい。

20

#### 【0006】

特に、非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を現像する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものを用いる場合にも当てはまることであり、また特に一成分系現像剤を使用しそのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。このためトナーにはより迅速な帯電速度と適度な帯電量を維持することが要求される。

30

#### 【0007】

そこで、従来トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤を添加することが行われている。帯電制御剤はトナーの摩擦帯電量を制御しその摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、また正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。

40

#### 【0008】

しかし、これらの帯電制御剤の中には色を有するものがあり、カラートナーに使用できないものが多い。また、これらの帯電制御剤の中にはバインダー樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯

50

電のバラツキが生じやすく、現像スリーブの汚染や感光体フィルミングなどを起こしやすい欠点がある。そのため従来においては、初期のうちは良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやボソツキが生じてくるといった現象が生じている。特に、カラー複写に応用したトナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下してきて初期の複写画像の色調とは大きく異なった画像となり、長期間の使用に耐えられず、数千枚程度印刷ただけですべてプロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。そのため環境に対する負荷も大きくユーザーの手間もかかっていた。さらに、これらカートリッジの多くにはクロムなどの重金属が含まれるため、近年安全性の面から問題となりつつある。

**【 0 0 0 9 】**

そこで上記問題を改善するものとして、特開昭 6 3 - 8 8 5 6 4、6 3 - 1 8 4 7 6 2 号、特開平 3 - 5 6 9 7 4、6 - 2 3 0 6 0 9 号公報において、バインダー樹脂への相溶性、トナー定着像の透明性、安全性を改善した樹脂帯電制御剤が開示されている。これらの樹脂帯電制御剤はバインダー樹脂と相溶性がよいため、安定した帯電性、透明性に優れている。しかしこれらの樹脂帯電制御剤は、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を用いたトナーと比較すると、帯電量、帯電速度が劣るといった欠点がある。また、樹脂帯電制御剤の添加量を増やすことで帯電性は向上するが、トナー定着性（低温定着性、耐オフセット性）に悪影響を与える。さらにこれらの化合物は帯電量の環境安定性（耐湿度）が大きい。そのため地汚れ（かぶり）を生じやすいという問題もある。

**【 0 0 1 0 】**

そこで、特開平 8 - 3 0 0 1 7、9 - 1 7 1 2 7 1、9 - 2 1 1 8 9 6、1 1 - 2 1 8 9 6 5 号公報では、スルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーとの共重合体が提案されている。しかし、スルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる吸湿性や粘着性により十分な帯電量は確保されるが、バインダー樹脂への分散が十分でなく、長時間に亘りトナーの帯電のバラツキ抑制や、現像スリーブや感光体フィルミングなどを防止する効果は十分でない。

**【 0 0 1 1 】**

また、さらにバインダー樹脂であるスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂への相溶性を向上するため、それぞれスルホン酸塩基など有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーと、スチレン系モノマーやポリエステル系モノマーとの共重合体も提案されているが、長期間にわたる帯電量の維持、現像スリーブや感光体フィルミング防止効果は十分でない。特にフルカラー用バインダー樹脂としては、発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対しては不十分である。

**【 0 0 1 2 】**

近年プリンター需要が拡大し、装置の小型化、高速化や低コスト化が進み、装置にはより高い信頼性と長寿命化が要求され始めており、トナーにも諸特性を長期にわたり維持できることが求められているが、これらの樹脂帯電制御剤ではその帯電制御効果を維持できず、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）を汚染しトナーの帯電性能が低下したり、感光体フィルミングするという問題があった。

**【 0 0 1 3 】**

また小型化、高速化により少量の現像剤で短時間で現像を行うプロセスになり、より帯電立上り性のよい現像剤が求められている。現像に関しては、二成分現像剤、一成分現像剤共に様々な現像方式が提案されているが、小型化かつ軽量化できる点などに優れ、キャリアを用いなくて済む非磁性一成分現像がプリンター用途には好適である。この現像方式においては、現像ローラーへのトナーの補給性や現像ローラーのトナー保持性が悪い為、現像ローラーへトナーを強制的に擦りつけたり、ブレードにより現像ローラー上のトナー量を規制したりする。その結果、現像ローラーへトナーがフィルミングしやすくなり、現像ローラーの寿命が短くなったり、トナーの帯電量が不安定になるという問題が生じる。また、これにより良好な現像が行なわれなくなる。従って、非磁性一成分現像用のカラート

10

20

30

40

50

ナーにおいては、一般のカラートナーに必要とされる特性に加えて、トナーに用いられる結着樹脂の耐熱性が劣る場合が多く、現像ローラーへのトナーのフィルミングなどが発生しやすくなる。

【0014】

特開平5-53369号公報には、BET比表面積が $1 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ で炭素数5以上の飽和または不飽和の環状または非環状有機基を有するカップリング剤で処理された無機微粉体と、BET比表面積が $160 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ で疎水化度30以上の無機微粉末を有するトナーが開示されているが、現像ローラー上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像ローラーからこぼれたり、飛散したりする場合がある。

【0015】

また、特開平6-202374号公報には、平均粒径が30nm以上100nm未満の無機微粒子を付着させてなる非磁性一成分トナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0016】

また、特開平8-15890号公報には、平均粒径 $4 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナー粒子と小粒径(7~20nm)と大粒径(20~80nm)の外添加剤から成り、小粒径外添加剤を1~2重量%有する一成分現像剤が開示されているが、現像ローラー上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像ローラーからこぼれたり、飛散したりする場合がある。

【0017】

また、特開平9-288369号公報では、BET比表面積 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、PH6~8、疎水率85%以上のシリカ微粒子を含有するトナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0018】

また、特開2000-172003号公報では、平均粒子径が7~20nmのシリカ微粒子を0.3~1.2重量部、平均粒子径30~100nmの酸化チタンを0.8~1.6重量部含有するトナーが開示されているが、トナー流動性が十分ではなく一成分現像では現像スリーブ上に均一な薄層が形成できず、またトナー補給性も悪い。

【0019】

また、特開平9-297424号公報には、軟化点(Sp)が90~115、ガラス転移点(Tg)との関係が、 $Sp + 110 < Tg < Sp + 170$ のポリエステル樹脂を有するトナー表面にBET比表面積 $70 \text{ m}^2$ の微粒子を有する非磁性一成分トナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の実情に鑑み、バインダー樹脂への相溶性、トナー定着画像の透明性、安全性に優れるという樹脂帯電制御剤の利点を損なうことなく、その問題点を解決することを目的としてなされたものである。即ち、本発明の目的は、長期にわたり使用してもトナーの帯電量及び搬送量が安定し、高画像濃度で地汚れが少ない高画像品質が得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供することである。特に、キャリアとトナーからなる二成分現像剤を現像剤担持体(現像スリーブ)に現像剤層厚規制部材にて現像剤の薄層を形成させ現像を行う二成分現像方式、及び現像剤担持体(現像ローラー)に現像剤層厚規制部材にて現像剤の薄層を形成させ現像を行う一成分現像方式両方において、連続プリント後トナーの帯電性変化がなく、初期画像と同等の画像品質が数万枚以上得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供することを目的とするものである。

【0021】

また本発明の他の目的は、長期の使用において、現像剤担持体や現像剤層厚規制部材(ブレードやローラ)の汚染や感光体フィルミングを数万枚以上防止する電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供するものである。

【0022】

10

20

30

40

50

また本発明の他の目的は、長期の使用においても現像機内のトナー飛散の少ない電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供するものである。

【0023】

また本発明の別の目的は、現像ユニットや感光体ユニットが長期に亘り使用できることにより、環境に対する負荷を小さくし、ユーザーの交換の手間を少なくする電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供するものである。

【0024】

また本発明の他の目的は、無色または淡色の樹脂帯電制御剤を使用することによって色再現性の良好な電子写真用トナー現像剤及び画像形成装置を提供することにある。

【0025】

また本発明の別の目的は、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着がなく、過粉碎されず単位時間当たりの粉碎処理量の多いなど生産性の高い電子写真用トナー及び現像剤を提供することにある。

【0026】

また本発明の他の目的は、帯電立上り性に優れた電子写真用トナー、現像剤及び画像形成装置を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記した課題を解決すべく、樹脂帯電制御剤の構成成分と構成比に着目し鋭意検討した結果、フルカラー用トナー用バインダー樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂に対して特定の構成成分と構成比を有する樹脂帯電制御剤及び添加剤を用いた場合に、高い帯電量とシャープな帯電量分布が得られまた帯電立上りがよく地汚れなどに優れ、さらに数万枚以上長期にわたり現像担持体（現像ローラーまたはスリーブ）や現像層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングを防止でき、また粉碎性の良好で生産性の高い電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法が得られるという知見を得た。

【0028】

すなわち、本発明によれば、以下の(1)～(8)が提供される。

(1) 少なくともバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤及び添加剤を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂が1種類以上のポリエステル樹脂からなり、該ポリエステル樹脂がTHF不溶成分を含まず、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量分布において、重量平均分子量 $5 \times 10^2$ 以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ の領域にメインのピークを有し、該帯電制御剤が樹脂帯電制御剤からなり、該樹脂帯電制御剤が単量体として少なくとも(A)スルホン酸塩基含有モノマー、(B)電子吸引基を有する芳香族モノマー、(C)アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマー、(D)芳香族ビニルモノマーのうち、(A)～(C)または(A)～(D)を構成単位とし、あらかじめ(A)スルホン酸塩基含有モノマーと(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーとを反応させた後に、他の構成単位と反応させることにより得られた樹脂帯電制御剤であって、該樹脂帯電制御剤の体積抵抗が $9.5 \sim 11.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ であり、該添加剤が1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカと、1次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタンを含むことを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【0029】

(2) 上記(A)スルホン酸塩基含有モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して1～30重量%、上記(B)電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して1～80重量%、上記(C)アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して10～80重量%、上記(D)芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂帯電制御剤重量に対して0～30重量%の割合で含まれることを特徴とする(1)に記載の電子写真

10

20

30

40

50

用トナー。

【0030】

(3) 前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度の $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $85 \sim 110$ であることを特徴とする(1)または(2)に記載の電子写真用トナー。

【0031】

(4) 前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_1$ 、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を $T_2$ としたとき、 $T_1$ 、 $T_2$ が $0.9 < T_1 / T_2 < 1.4$ であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

10

【0032】

(5) 前記添加剤は、母体トナー100重量部に対し、前記疎水化処理されたシリカを2.1重量部以上、前記疎水化処理された酸化チタンを $0.4 \sim 1.0$ 重量部含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれか一項に記載の乾式電子写真用トナー。

【0033】

(6) (1)～(5)のいずれか一項に記載の乾式電子写真用トナーとキャリアとを用いた二成分現像剤。

【0034】

(7) (5)に記載の電子写真用トナー、または、請求項6に記載の二成分現像剤を充填した容器。

20

【0035】

(8) (7)に記載の容器を装填した画像形成装置。

【0036】

まず、本発明のトナーに使用するバインダー樹脂は、フルカラー用トナー用バインダー樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂が用いられる。カラー画像は数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまいトナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるためポリエステル樹脂を用いる。

【0037】

本発明のバインダー樹脂は特に、THF不溶分がなく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)における分子量分布において、重量平均分子量 $5 \times 10^2$ 以下の成分の含有割合が4重量%以下であり、重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ の領域にメインピークを有することを特徴とする。THF不溶分が入ると光沢性が下がるとともに透明性が落ち、OHPシートを使用したときに高品質な画像を得ることができない。本発明のトナーは、バインダー樹脂の分子量分布について重量平均分子量 $5 \times 10^2$ 以下の重量%を規定し、また重量平均分子量と数平均分子量の比を規定することでブレード、スリーブなどへのフィルミングが発生し難くなる。また、重量平均分子量 $5 \times 10^2$ 以下の成分が4重量%以上であると、長期間使用することによりブレードやスリーブを汚染し、フィルミングが発生しやすくなる。

30

【0038】

一般に、樹脂帯電制御剤を構成するモノマーとして、スルホン酸塩基含有モノマーを添加することにより樹脂帯電制御剤の負帯電付与効果が向上する。一方で、吸湿性のためトナーの環境安定性(温湿度安定性)が低下するので、電子吸引基を有する芳香族モノマーなどで共重合体として用いることが一般に知られている。しかし、数千枚程度の使用であればよいが、トナーを数万枚以上の長期間使用するには、現像スリーブや層厚規制部材(ブレードやローラ)の汚染や感光体フィルミングが発生し、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でなく、生産性も低下するという問題がある。

40

【0039】

かかる欠点を補うべく、本発明のトナーでは、フルカラー用トナー用バインダー樹脂として発色性や画像強度の点から好適なポリエステル樹脂に対して、(A)スルホン酸塩基含有

50

モノマーと ( B ) 電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びに、( C ) アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーの3種のモノマー、または、さらに ( D ) 芳香族ビニルモノマーを含む ( A ) ~ ( D ) の4種のモノマーを含有する共重合体を樹脂帯電制御剤として用いることにより、長期に亘り帯電安定性及び環境安定性に優れ、現像スリーブや層厚規制部材 ( ブレードやローラ ) の汚染がなく、薄層形成が良く、感光体フィルミングを防止し、高画像品質が維持され、生産性の高い電子写真用トナーが得られる。

#### 【 0 0 4 0 】

上記のような効果は以下に述べる理由からであるものと推定される。すなわち、スルホン酸塩基含有モノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーを併用することにより、負帯電付与効果が高められる。さらにアクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマー、加えて、芳香族ビニルモノマーを使用することにより、一層帯電の環境安定性を高めるとともに樹脂硬度が高くなり、粉碎性が良くなるとともに、現像スリーブや層厚規制部材 ( ブレードやローラ ) の汚染がなく、感光体フィルミングを防止する効果が向上する。加えて、これらのモノマーの組合せの樹脂帯電制御剤は、フルカラートナー用バインダー樹脂として発色性及び画像強度の点から好適なポリエステル樹脂と組み合わせることにより、適度な分散性が得られ、帯電量分布がシャープな電子写真用トナーが得られ、長期の帯電安定性及び高画像品質が得られる。

#### 【 0 0 4 1 】

本発明のトナーにおいては、樹脂帯電制御剤に用いる電子吸引基を有する芳香族モノマーとして、具体的に後述するように塩素原子やニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体またはフェニルイタコンイミド置換体モノマーを用いることができる。しかし、これらのモノマーを用いた合成時の触媒、重合禁止剤、溶媒などの残留物に起因すると思われる、樹脂帯電制御剤の体積抵抗のばらつきが生じ、所望のトナー帯電量に影響することがある。そのため、樹脂負帯電制御剤を含有するトナーの帯電立上がりや飽和帯電量のチャージアップなどの問題が発生する可能性がある。従って、本発明においては、体積抵抗が  $9.5 \sim 11.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$  の範囲にある樹脂帯電制御剤を用いる。樹脂帯電制御剤の体積抵抗が  $9.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$  未満であると、現像ローラー上のトナーは初期的に所望の帯電量が十分得られず、地汚れやトナー飛散が発生する。樹脂帯電制御剤の体積抵抗が  $11.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$  を超えると、現像ローラー上のトナーは初期的には所望の帯電量が得られるが経時でチャージアップし、一成分現像方式では現像ローラー上のトナー薄層が均一でなくなり、画像上に色スジ、ムラが発生する。また、二成分現像方式では画像濃度が低下し、地汚れやトナー飛散が発生する。樹脂帯電制御剤の体積抵抗は、さらには  $10.0 \sim 11.0 \text{ Log} \cdot \text{cm}$  が好ましい。

#### 【 0 0 4 2 】

本発明に用いられる添加剤としては、1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化处理されたシリカ及び1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水化处理された酸化チタン、が挙げられる。さらに特定の添加剤を前記樹脂帯電制御剤、バインダー樹脂と用いることで、帯電性の安定したトナーが得られる。すなわち、1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化处理されたシリカを母体トナー表面に付着させることによりトナーに必要な流動性と帯電性が付与され、現像ローラー上及び現像ローラーから感光体への現像性が良好となる。また、1次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水化处理された酸化チタンを母体トナーの表面に付着させることにより、トナーの帯電性の安定化、特に帯電立ち上がり性とチャージアップが防止される。

#### 【 0 0 4 3 】

##### 【 発明の実施の形態 】

以下本発明についてさらに具体的に詳述する。

本発明は、バインダー樹脂がポリエステルであり、荷電制御剤が単量体として少なくともスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びにアクリル酸エ

10

20

30

40

50



ステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマー、及び/または芳香族ビニルモノマーを構成単位し、特定の添加剤を含む電子写真用トナーである。

【0044】

まず、バインダー樹脂について説明する。バインダー樹脂であるポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえば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-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、などのビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、またはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラオール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールを挙げることができる。

10

【0045】

ポリエステル樹脂を構成するこれらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが好適に用いられる。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

20

【0046】

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリアルエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

30

40

【0047】

ここで述べたアルキルエステル、アルケニルエステルまたはアリアルエステルの具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)などが挙げられる。

【0048】

50

本発明トナーに用いるポリエステル樹脂を得るための製造方法は、特に限定されるものではなく、エステル化反応は公知の方法によって行うことができる。エステル交換反応も公知の方法によって行うことができ、この際公知のエステル交換触媒を使用することができる。例えば酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸カルシウム、酢酸スズ、酢酸鉛、チタンテトラブトキサイドなどが挙げられる。重縮合反応は公知の方法によって行うことができ、この際公知の重合触媒を使用できる。具体例としては、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。

#### 【0049】

本発明トナーに用いるバインダー樹脂の分子量分布は、GPCにより以下のように測定される。40のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6重量%に調製した母体トナーのTHF試料溶液を200 $\mu$ l注入して測定する。THF試料溶液は注入前に0.45 $\mu$ mの液クロ用フィルターで、THF不溶成分を除去する。トナーの試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

#### 【0050】

なお、バインダー樹脂のTHF不溶分有無は、分子量分布測定の際のTHF試料溶液調製時に判断される。すなわち、0.45 $\mu$ mのフィルターユニットをシリンジの先に取り付けて液をシリンジ内から押し出す際に、フィルター詰まりのがなければTHF不溶分はないと判断される。

#### 【0051】

また本発明に用いるバインダー樹脂は、DSC(示差走査熱量計)における吸熱ピークが60~70の範囲にあることが好ましい。60未満ではトナー保存性に問題を生じることがある。一方、70を超えると樹脂の硬度が増しトナー生産性の低下を生じる。DSCにおける吸熱ピークは、例えば理学電機社製のRigaku THERMOFLEX TG8110により、昇温速度10/minの条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを読みとる。

#### 【0052】

また、本発明に用いるバインダー樹脂は、その重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが2~10であることが好ましい。Mw/Mnが10を超えるとトナーとして定着させたときに光沢が得られず、光沢のある高品質な画像を得ることができない。またMw/Mnが2未満であると、トナー製造時の粉碎工程で生産性が低下し、長期間使用することによりブレードやスリーブを汚染し、フィルミングが発生しやすくなる。

#### 【0053】

また、本発明に用いるバインダー樹脂は、酸価が20KOHmg/g以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば樹脂の負帯電性も大きくなることが知られており、同時に帯電の環境安定性にも影響する。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり高温高湿下では帯電量が低くなり、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり高画像品質の維持が難しい。酸価が20KOHmg/gを超えると帯電量の上昇、環境変動の悪化などが発生する恐れがある。本発明に用いるポリエステル樹脂では酸価は20KOHmg/g以下が好ましく、さらには5KOHmg/g以下が好適である。

#### 【0054】

さらに、本発明に用いるバインダー樹脂は、フローテスターによる見掛け粘度が $10^3$ P

10

20

30

40

50

a・sとなる温度が95～120 であることが好ましい。95 未満では定着時のホットオフセットの余裕度がなくなり、一方120 を超えると十分な光沢が得られなくなる。見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる温度の測定は、フローテスターとして例えば島津製作所製CFT-500型を用い、荷重 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、オリフィス径 $1 \text{ mm}\times$ 長さ $1 \text{ m}$ 、昇温速度5 /分で粘度測定し、見掛け粘度が $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ になる温度を読み取るものである。

#### 【0055】

次に、帯電制御剤について説明する。本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤を構成する、スルホン酸塩基含有モノマーとしては、スルホン酸塩基含有モノマー及び脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーなどが挙げられる。脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、  
 ビニルスルホン酸、アリルビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩などが挙げられる。芳香族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、スルホフェニルアクリルアミド、スルホフェニルマレイミド、及びスルホフェニルイタコンイミドなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩などが挙げられる。重金属(ニッケル、銅、亜鉛、水銀、クロムなど)の塩は安全性の面から好ましくない。

#### 【0056】

樹脂帯電制御剤を構成する、電子吸引基を有する芳香族モノマーとしては、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、シアンスチレンなどのスチレン置換体、クロロフェニル(メタ)アクリレート、プロモフェニル(メタ)アクリレート、ニトロフェニル(メタ)アクリレート、クロロフェニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどのフェニル(メタ)アクリレート置換体、クロロフェニル(メタ)アクリルアミド、プロモフェニル(メタ)アクリルアミド、ニトロフェニル(メタ)アクリルアミドなどのフェニル(メタ)アクリルアミド置換体、クロロフェニルマレイミド、ジクロロフェニルマレイミド、ニトロフェニルマレイミド、ニトロクロロフェニルマレイミドなどのフェニルマレイミド置換体、クロロフェニルイタコンイミド、ジクロロフェニルイタコンイミド、ニトロフェニルイタコンイミド、ニトロクロロフェニルイタコンイミドなどのフェニルイタコンイミド置換体、クロロフェニルビニルエーテル、ニトロフェニルビニルエーテルなどのフェニルビニルエーテル置換体が挙げられる。特に、塩素原子またはニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体及びフェニルイタコンイミド置換体が帯電性や耐フィルミング性の面で好ましい。

#### 【0057】

さらに樹脂帯電制御剤を構成する、アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。樹脂帯電制御剤を構成する芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 -メチルスチレンなどが挙げられる。

#### 【0058】

本発明の樹脂帯電制御剤における各モノマーの構成比は、まず、スルホン酸塩基含有モノマーが樹脂帯電制御剤重量に対して1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。スルホン酸塩基含有モノマーが1重量%未満であると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく画像に影響を及ぼしやすい。また30重量%を超えると帯電の環境安定性が悪化し、高温高湿時帯電量が低くまた低温低湿時帯電量が高くなり、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でない。さらに現像スリーブや層厚規制部材(ブレードやローラ)の汚染や感光体フィルミングが発生しやすく、混練・粉碎工法でのトナー製造時の生産性も低下するという問題がある。

#### 【0059】

10

20

30

40

50

電子吸引基を有する芳香族モノマーは樹脂帯電制御剤重量に対して1～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。電子吸引基を有する芳香族モノマーが1重量%未満であると、帯電量が十分でなく地汚れやトナー飛散が発生しやすい。また80重量%を超えるとトナー中への分散が悪く、トナーの帯電量分布が広くなり地汚れやトナー飛散が発生しやすく、高画像品質の維持が十分でない。

【0060】

アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーは樹脂帯電制御剤重量に対して10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。アクリル酸エステルモノマー及び/またはメタアクリル酸エステルモノマーが10重量%未満であると十分な帯電の環境安定性が得られず、また混練・粉碎工法でのトナー製造時の分散性が十分でなく、現像スリーブや層厚規制部材(ブレードやローラ)の汚染や感光体フィルムリングを十分防止できない。80重量%を超えると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく画像に影響を及ぼしやすい。

10

【0061】

芳香族ビニルモノマーは樹脂帯電制御剤重量に対して0～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。芳香族ビニルモノマーが30重量%を超えると樹脂が硬くなり、トナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらにトナーの定着性、特にカラートナーの混色時の発色性が不良となる。

【0062】

本発明のトナーに含まれる帯電制御剤の体積抵抗の測定は、JIS規格K6911に準拠する。樹脂帯電制御剤をメッシュで整粒し23～50%RHで調湿する。このサンプルを自動加圧成形機にて、サンプル量3g、加圧500kg/cm<sup>2</sup>で成形し、厚さ約2mm、直径4cmの円板状試験片を作製する。厚みはノギスで正確に測定の上、誘電体損測定器(安藤電気製TR-10Cなど)にセットし周波数1kHzの交流電圧を印加し体積抵抗を測定する。

20

【0063】

本発明の樹脂帯電制御剤は、フローテスターによる見掛け粘度が10<sup>4</sup>Pa・sとなる温度が85～110℃であることが好ましい。85℃未満であるとトナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく貯蔵安定性も不良となり凝集固化しやすい。また混練、粉碎、分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく生産性を低下させる。また110℃を超えるとトナー中での分散性が低下し帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらにトナーの定着性、特にカラートナーの色重ね時の発色性が不良となる。見掛け粘度が10<sup>4</sup>Pa・sとなる温度の測定は、フローテスターとして例えば島津製作所製CFT-500型を用い、荷重10kg/cm<sup>2</sup>、オリフィス径1mm×長さ1mm、昇温速度5℃/分で粘度測定し、見掛け粘度が10<sup>4</sup>Pa・sになる温度を読み取るものである。

30

【0064】

また、本発明のトナーに用いる樹脂帯電制御剤の重量平均分子量は、5×10<sup>3</sup>～1×10<sup>5</sup>であることが好ましい。5×10<sup>3</sup>未満であるとトナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく生産性を低下させる。また1×10<sup>5</sup>を超えるとトナー中での分散性が低下し帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすく、トナーの定着性、発色性が不良となる。

40

【0065】

また、本発明の前記バインダー樹脂のフローテスターによる見掛け粘度が10<sup>3</sup>Pa・sとなる温度をT1、前記樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が10<sup>4</sup>Pa・sとなる温度をT2としたとき、T1及びT2が、0.9<T1/T2<1.4の関係を満たすことが好ましい。

【0066】

帯電制御剤のバインダー樹脂への分散はトナーの帯電性能を決める大きな因子となる。本

50

発明では特定のバインダー樹脂と特定の樹脂帯電制御剤との組合せにより帯電性が良好で帯電立上がり性にすぐれたトナーが得られる。しかしバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤との分散性（相溶性）が帯電性能に影響することは前述の通り明らかである。本発明者らはバインダー樹脂及び樹脂帯電制御剤の個々のフロースターによる見掛け粘度に着目すると共に、それらの分散度を研究し、最適範囲を得た。T1/T2比が0.9未満ではバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤の見掛け粘度が近接し、バインダー樹脂と樹脂帯電制御剤が相溶状態になり飽和帯電量の不足、帯電立上がり不良などを生じる。T1/T2比が1.4を超えるとバインダー樹脂と樹脂帯電制御剤の見掛け粘度が離れすぎ、樹脂帯電制御剤が分散不良となり、初期地汚れ、経時での帯電低下が発生する。特定の樹脂帯電制御剤について構成モノマーの規定、見掛け粘度の規定、分散されるバインダー樹脂との見掛け粘度比の規定により、良好な帯電性を示すと共にフィルミングも発生し難くなっている。

10

## 【0067】

本発明の樹脂帯電制御剤の添加量は、トナー粒子に対して0.1～20重量%が好ましく、望ましくは0.5～10重量%である。0.1重量%未満の場合は帯電の立上りや帯電量が十分でなく、地汚れ、チリなど画像に影響を及ぼしやすい。20重量%を超える場合は、分散が悪くなり帯電量分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。

## 【0068】

また、本発明のトナーに含有させる添加剤のうち1次粒子径0.01～0.03 $\mu\text{m}$ の疎水化处理されたシリカの添加量は、母体トナー100重量部に対し2.1重量部以上とすることが好ましい。母体トナーとは、添加剤以外の材料、少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含む製造途中の粒子を意味する。これにより、トナーの現像ローラー上での薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善され、さらに長期の現像ローラーの攪拌により攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生を防止する。これより少ない場合には、トナーの流動性が十分得られず現像ローラーに必要な量のトナーが供給されなかったり、必要なトナーの帯電量が得られない場合がある。またトナーの現像ローラー上での薄層が不均一となり、トナーの均一な現像及び画像が得られない場合や攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生する場合がある。

20

## 【0069】

本発明のトナーに用いる添加剤の他方、1次粒子径0.01～0.03 $\mu\text{m}$ で比表面積60～140 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化处理された酸化チタンの添加量は、母体トナー100重量部に対し0.4～1.0重量部が好ましい。0.4重量部より少ない場合にはトナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われない場合がある。また1.0重量部より多く添加した場合には、トナーの帯電性が低すぎてトナーが現像ローラーから飛散したり地肌汚れの原因となる場合がある。

30

## 【0070】

本発明のトナーに用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、プリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、カーミン6B、プリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマ

40

50

ネットボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニルバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

#### 【0071】

本発明のトナーでは樹脂帯電制御剤以外に公知の帯電制御剤を併用してもよい。例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩、フッ素変性4級アンモニウム塩、アルキルアミド、リンの単体または化合物、タングステンの単体または化合物、サリチル酸誘導体の金属塩化合物などである。

#### 【0072】

本発明のトナーを用いて製造される現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。ワックスは、その融点が40~120のものを用いることができ、特に50~110のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、DSCによって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

#### 【0073】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70~150のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120~150のポリオレフィンが好ましい。

#### 【0074】

本発明のトナーは、さらに感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤を含有してもよい。クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなど脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01~1μmのものが好ましい。

#### 【0075】

本発明のトナーはその他の添加物として例えばコロイド状シリカ、テフロン(登録商標)、フルオロポリマー、低分子量ポリオレフィン、金属酸化物(酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化アンチモンなど)、導電性付与剤(カーボンブラック、酸化スズなど)、磁性体、さらにそれら添加物を表面処理したものなどを含有してもよい。それら添加剤は1種または2種以上を合わせて用いてよく、含有量は一般にトナー100重量部に対し0.1~10重量部である。

10

20

30

40

50

## 【0076】

本発明のトナーは磁性材料を含有させて磁性トナーとしてもよい。磁性材料としては酸化鉄（マグネタイト、フェライト、ヘマタイトなど）、金属（鉄、コバルト、ニッケルなど）、前記金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、カドミウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの合金または混合物などがあげられる。これらの磁性体は体積平均粒径が0.1～2 μm程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としてはバインダー樹脂分100重量部に対し5～150部である。

## 【0077】

本発明のトナーはキャリアを用いた二成分現像剤として使用してもよい。ここで使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、マグネタイト、ガラスビーズなど従来のいかなる系でもよい。またこれらキャリアを樹脂被覆したのもでもよい。この場合使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコン樹脂など公知のものであるが、シリコンコートキャリアが現像剤の寿命の観点から優れている。また必要に応じて、導電粉などを被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛などが使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。二成分系現像剤のトナーとキャリアの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～20.0重量部である

10

20

## 【0078】

本発明のトナーの製造方法は従来公知のいずれの方法でもよく、少なくともバインダー樹脂、帯電制御剤及び着色剤のトナー成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また、機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

## 【0079】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは主原材料100に対し副製品を1～20重量部混合するのが好ましい。

30

## 【0080】

少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤のトナー成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

## 【0081】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所製KTK型二軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製二軸押出機、池貝鉄工所製PCM型二軸押出機、プス社製コニエーダなどが好適に用いられる。この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、バインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

40

## 【0082】

以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉

50

砕工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5～20 μmの母体トナーを製造する。

【0083】

本発明のトナーを製造するには、現像剤としての流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された母体トナーに先に挙げた疎水性シリカ微粉末などの無機微粒子を添加混合する。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるが、ジャケットなどを装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、回転速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えてもよいし、その逆でもよい。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

10

【0084】

本発明の画像形成装置のうち、一成分現像装置の一例を図1に示す。本装置は、現像剤担持体1、現像剤搬送部材2、現像剤層厚規制部材3、現像剤補給補助部材4を備えた装置で、現像剤担持体1に現像剤層厚規制部材3と現像剤搬送部材2とが当接している。現像剤搬送部材2は回転可動であり、かつ現像剤層厚規制部材3は回転可動または固定または間欠回転可動である。現像剤搬送部材2は現像剤層厚規制部材3の現像剤担持体回転方向の上流側に位置している。現像剤搬送部材2表面は該現像剤担持体1との当接部において順方向に移動し、かつ現像剤搬送部材2が160～280 mm/sで回転する。現像剤搬送部材2が160 mm/sより遅いと、十分にトナーが供給されずまた帯電量も充分得られない。また280 mm/sを超えるとトナー供給が過多になり、現像材担持体上のトナー層が均一にできなくなる。

20

【0085】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また以下の例において部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0086】

(ポリエステル樹脂の合成例)

合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、流下式コンデンサー、冷却管付き4つ口セパラブルフラスコに、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740g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン300g、テレフタル酸ジメチル466g、イソドデセニル無水コハク酸80g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル114gをエステル化触媒とともに加えた。窒素雰囲気下で前半210℃まで常圧昇温し、後半210℃で減圧下にて攪拌しつつ反応させた。これにより分子量 $5 \times 10^2$ 以下の含有量3.5%、分子量メインピーク $7.5 \times 10^3$ 、Tg62℃、Mw/Mn比5.1、酸価2.3 KOHmg/g、フローテスターによる見掛け粘度が $10^3$  Pa·sとなる温度112℃のポリエステル樹脂(以下ポリエステル樹脂A)を得た。得られた樹脂にTHF不溶分は含まれていなかった。

30

40

【0087】

合成例2

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71225g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン165g、テレフタル酸500g、イソドデセニル無水コハク酸130g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリイソプロピル170gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、分子量 $5 \times 10^2$ 以下の含有量3.0%、分子量メインピーク $8 \times 10^3$ 、Tg62℃、Mw/Mn比4.7、酸価0.5 KOHmg/g、フローテスターによる見掛け粘度が $10^3$  Pa·s

50



となる温度 116、のポリエステル樹脂（以下ポリエステル樹脂 B）を得た。得られた樹脂に THF 不溶分は含まれていなかった。

【0088】

合成例 3

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 650 g、ポリオキシエチレン（2, 2）- 2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン 650 g、イソフタル酸 515 g、イソオクテニルコハク酸 70 g、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸 80 g をエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例 1 と同様の装置、同様の処方にて反応させ、分子量  $5 \times 10^2$  以下の含有量 2.1%、分子量メインピーク  $8.2 \times 10^3$ 、Tg 61、Mw/Mn 比 4.6、酸価 10.0 KOH mg/g、フローテスターによる見掛け粘度が  $10^3$  Pa·s となる温度 117、のポリエステル樹脂（以下ポリエステル樹脂 C）を得た。得られた樹脂に THF 不溶分は含まれていなかった。

10

【0089】

合成例 4

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 714 g、ポリオキシエチレン（2, 2）- 2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン 663 g、イソフタル酸 648 g、イソオクテニルコハク酸 150 g、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸 120 g をエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例 1 と同様の装置、同様の処方にて反応させ、分子量  $5 \times 10^2$  以下の含有量 4.8%、分子量メインピーク  $9.5 \times 10^3$ 、Tg 67、Mw/Mn 比 8.5、酸価 23.2 KOH mg/g、フローテスターによる見掛け粘度が  $10^3$  Pa·s となる温度 126、のポリエステル樹脂（以下ポリエステル樹脂 D）を得た。得られた樹脂に THF 不溶分は含まれていなかった。

20

【0090】

（樹脂帯電制御剤の合成例）

合成例 1

3, 4 - ジクロロフェニルマレイミド 350 部及び 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 100 部をジメチルホルムアルデヒド（DMF）中沸点下、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n - ブチルを 500 部、スチレンを 50 部加え、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥により留去し、体積抵抗  $10.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量  $1 \times 10^4$ 、見掛け粘度が  $10^4$  Pa·s となる温度が 96 である樹脂帯電制御剤 1 を得た。

30

【0091】

合成例 2

m - ニトロフェニルマレイミド 600 部及びパーフルオロオクタンスルホン酸 100 部を DMF 中沸点下、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 2 - エチルヘキシルを 250 部、スチレンを 30 部加え、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥により留去し、体積抵抗  $9.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量  $5.5 \times 10^3$ 、見掛け粘度が  $10^4$  Pa·s となる温度が 85 である樹脂帯電制御剤 2 を得た。

40

【0092】

合成例 3

3, 4 - ジクロロフェニルマレイミド 500 部及び 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 150 部を DMF 中沸点下、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n - ブチルを 350 部、2 - メチルスチレンを 250 部を加え、ジ - t - ブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥により留去し、体積抵抗  $11.5 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量数平均分子量  $9.6 \times 10^4$ 、見掛け粘度が  $10^4$  Pa·s となる温度が 110 である樹脂帯電制御剤

50

3を得た。

【0093】

合成例4

3,4-ジクロロフェニルマレイミド400部及びパーフルオロオクタンスルホン酸200部をDMF中沸点下、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを300部加え、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により留去し、体積抵抗 $10.4 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量数平均分子量 $1.5 \times 10^4$ 、見掛け粘度 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が105である樹脂帯電制御剤4を得た。

【0094】

合成例5

3,4-ジクロロフェニルマレイミド400部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部をDMF中沸点下、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを500部、スチレンを100部加え溶解後、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により留去し、体積抵抗 $9.3 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $3 \times 10^4$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が101である樹脂帯電制御剤5を得た。

【0095】

合成例6

3,4-ジクロロフェニルマレイミド400部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸200部をDMF中沸点下、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを200部、スチレンを400部加え溶解後、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により留去し、体積抵抗 $11.6 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $11.6 \times 10^3$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が110である樹脂帯電制御剤6を得た。

【0096】

合成例7

3,4-ジクロロフェニルマレイミド450部及びパーフルオロオクタンスルホン酸150部をDMF中沸点下、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として3時間共重合した。次いでアクリル酸メチルを500部加え、ジ-t-ブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥により留去し、体積抵抗 $9.2 \text{ Log} \cdot \text{cm}$ 、重量平均分子量 $3 \times 10^3$ 、見掛け粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が80である樹脂帯電制御剤7を得た。

【0097】

(添加剤)

また、後述する実施例及び比較例において、添加剤としては以下の表1に示すシリカのうちのいずれか及び表2に示す酸化チタンのうちのいずれかを用いた。

【表1】

表1 1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ

NO.	処理剤	疎水化度	一次粒子径
I-1	ポリジメチルシロキサン	80	0.02
I-2	ヘキサメチルジシラザン	70	0.02
I-3	ジメチルジクロロシラン	70	0.02
I-4	ヘキサメチルジシラザン	50	0.02

【0098】

【表2】

10

20

30

40

表2 1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ で比表面積60~140 $\text{m}^2/\text{g}$ 

の疎水化処理された酸化チタン

NO.	処理剤	疎水化度 (%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
II-1	メチルトリメトキシシラン	70	100	0.02
II-2	イソブチルメトキシシラン	80	70	0.02
II-3	イソブチルメトキシシラン	50	120	0.02
II-4	イソブチルメトキシシラン	60	130	0.02

10

## 【0099】

## 実施例1

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂A 200重量部  
C.I.ピグメントイエロー180 100重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂A 200重量部  
C.I.ピグメントレッド146 100重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂A 200重量部  
C.I.ピグメントブルー15:3 100重量部

20

黒色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂A 200重量部  
カーボンブラック 100重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を100に加熱された2本ロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂A処理顔料を得た。

## 【0100】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

30

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂A 88重量部  
樹脂A処理黄色系着色剤 18重量部  
樹脂帯電制御剤1 3重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂A 90重量部  
樹脂A処理赤色系着色剤 15重量部  
樹脂帯電制御剤1 3重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂A 94重量部  
樹脂A処理青色系着色剤 9重量部  
樹脂帯電制御剤1 3重量部

40

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂A 86重量部  
樹脂A処理黒色系着色剤 18重量部  
樹脂A処理青色系着色剤 3重量部  
樹脂帯電制御剤1 3重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を110に加熱されたロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により

50

微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 A と樹脂帯電制御剤 1 の T<sub>1</sub> / T<sub>2</sub> 比は 1 . 1 6 であった。

【 0 1 0 1 】

得られた各色の母体トナー 1 0 0 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤である本発明の電子写真用トナーを得た。

I - 1 疎水性シリカ 2 . 4 重量部

II - 1 疎水性酸化チタン 0 . 8 重量部

【 0 1 0 2 】

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O C o l o r 4 1 0 0 N）にセットし画像を形成した。得られた画像は鮮明であり地汚れなど異常は見られなかった。現像ローラーを目視で観察したところローラー上の薄層は均一であった。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 3 6 μ C / g、マゼンタ現像剤は - 3 0 μ C / g、シアン現像剤は - 3 2 μ C / g、ブラック現像剤は - 3 0 μ C / g であった。3 0 9 0 % R H の高温高湿下でも、また 1 0 1 5 % R H の低温低湿下でも同様に作像し帯電量を測定したが、著しい変化は見られずいずれも良好な画像が形成された。また常温にて O H P シートにフルカラー画像を形成しオーバーヘッドプロジェクターで投影したところ鮮明なフルカラー画像が投影された。

【 0 1 0 3 】

また、常温にてフルカラー画像による 3 万枚までの耐久性試験を行なったところ、定着画像に著しい変化は見られず、3 万枚目の画像は地汚れもなく鮮明な画像であった。3 万枚目の画像を形成後、現像ローラーを目視で観察したところ、ローラー上の薄層に著しい変化は見られず、この時の現像剤の帯電量はイエロー現像剤 - 3 4 μ C / g、マゼンタ現像剤 - 2 8 μ C / g、シアン現像剤 - 3 0 μ C / g、ブラック現像剤 - 2 9 μ C / g と安定していた。3 万枚後の現像ローラー、ブレード、感光体を目視観察したがフィルミングはなかった。また各色トナー 1 0 g を 3 0 c c の耐熱ガラス容器に取りこれを 5 0 の恒温槽に 5 日間放置する保存試験を行ったところ、放置後トナーに凝集などは見られず良好な流動性が維持されていた。

【 0 1 0 4 】

実施例 2

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B 1 0 0 重量部

C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 1 0 0 重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B 1 0 0 重量部

C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 1 0 0 重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B 1 0 0 重量部

C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 1 0 0 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された 2 本ロールミルに投入し投入後 2 0 分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しポリエステル樹脂 B 処理顔料を得た。

【 0 1 0 5 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂 B 9 4 重量部

樹脂 B 処理黄色系着色剤 1 2 重量部

樹脂帯電制御剤 2 3 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 B 9 5 重量部

樹脂 B 処理赤色系着色剤	10 重量部	
樹脂帯電制御剤 2	4 重量部	
シアントナー処方：		
ポリエステル樹脂 B	96 重量部	
樹脂 B 処理青色系着色剤	8 重量部	
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部	
ブラックトナー処方：		
ポリエステル樹脂 B	99 重量部	
樹脂 B 処理青色系着色剤	2 重量部	
カーボンブラック	6 重量部	10
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部	

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 80 に加熱された二軸連続混練機に投入し溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し気流式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 B と樹脂帯電制御剤 2 の T1 / T2 比は 1 . 36 であった。

#### 【0106】

得られた各色の母体トナー 100 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤である本発明の電子写真用トナーとした。

I - 2 疎水性シリカ	2.3 重量部	20
II - 2 疎水性酸化チタン	0.5 重量部	

#### 【0107】

得られた現像剤を実施例 1 と同様に市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 IPSIO Color 4100N）にセットし、実施例 1 と同様に画像を形成した。得られた画像は地汚れなどなく鮮明であった。現像ローラーを目視で観察したところローラー上の薄層は均一であった。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 35  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、マゼンタ現像剤は - 30  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、シアン現像剤は - 31  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、ブラック現像剤は - 32  $\mu\text{C}/\text{g}$  であった。OHPシートによる投影画像も鮮やかであった。高温高湿、低温低湿下でも異常画像は見られず、3万枚の耐久性試験でも画像、帯電ともに著しい変化は見られなかった。3万枚後の現像ローラー、ブレード、感光体を目視観察したがフィルミングはなかった。現像ローラー上の薄層も均一であった。また各色トナー 50 の恒温槽に 5 時間放置する保存試験を行ったところ、放置後トナーに凝集などは見られず良好な流動性が維持されていた。

#### 【0108】

##### 実施例 3

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C	200 重量部	
C . I . ピグメントイエロー 180	100 重量部	

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C	200 重量部	40
C . I . ピグメントレッド 57 . 1	100 重量部	

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C	200 重量部	
C . I . ピグメントブルー 15 : 3	100 重量部	

黒色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C	200 重量部	
カーボンブラック	100 重量部	

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を 110 に加熱された 2 本ロールミルに投入し投入後 30 分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマ

ーミルで粗粉碎し樹脂 C 処理顔料を得た。

【 0 1 0 9 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂 C	8 8 重量部	
樹脂 C 処理黄色系着色剤	1 8 重量部	
樹脂帯電制御剤 3	2 重量部	

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 C	9 0 重量部	
樹脂 C 処理赤色系着色剤	1 5 重量部	10
樹脂帯電制御剤 3	3 重量部	

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂 C	9 4 重量部	
樹脂 C 処理青色系着色剤	9 重量部	
樹脂帯電制御剤 3	2 重量部	

ブラクトナー処方：

ポリエステル樹脂 C	8 6 重量部	
樹脂 C 処理黒色系着色剤	1 8 重量部	
樹脂 C 処理青色系着色剤	3 重量部	
樹脂帯電制御剤 3	2 重量部	20

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 8 0 に加熱された二軸連続混練機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し機械式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 C と樹脂帯電制御剤 3 の T 1 / T 2 比は 1 . 0 6 であった。

【 0 1 1 0 】

得られた各色の母体トナー 1 0 0 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合した。

I - 3 疎水性シリカ	2 . 1 重量部	
II - 3 疎水性酸化チタン	0 . 4 重量部	30

【 0 1 1 1 】

次いでこの各色トナー 7 重量部とシリコン樹脂コートマグネタイトキャリア 9 3 重量部を混合し各色二成分現像剤を作製した。得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は - 2 5  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 2 3  $\mu$  C / g、シアン現像剤は - 2 5  $\mu$  C / g、ブラック現像剤は - 2 3  $\mu$  C / g であった。

【 0 1 1 2 】

得られた現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O C o l o r 8 0 0 0 ）にセットし、実施例 1 と同様に画像を形成した。得られた画像は地汚れもなく鮮明であった。OHPシートによる投影画像も鮮やかであった。高温高湿、低温低湿での画像、帯電ともに著しい変化は見られなかった。3 万枚耐久試験でも異常画像は見られなかった。3 万枚後の感光体を目視観察したがフィルミングはなかった。また各色トナー 5 0 の恒温槽に 5 時間放置する保存試験を行ったところ、放置後トナーに凝集などは見られず良好な流動性が維持されていた。

【 0 1 1 3 】

実施例 4

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C	1 0 0 重量部	
C . I . ピグメントイエロー 1 8 0	1 0 0 重量部	

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C 100 重量部  
 C . I . ピグメントレッド 146 100 重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 C 100 重量部  
 C . I . ピグメントブルー 15 : 3 100 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された 2 本ロールミルに投入し投入後 20 分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂 C - 2 処理顔料を得た。

【 0 1 1 4 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

10

イエロートナー処方；

ポリエステル樹脂 C 91 重量部  
 樹脂 C - 2 処理黄色系着色剤 18 重量部  
 樹脂帯電制御剤 1 2 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 C 94 重量部  
 樹脂 C - 2 処理赤色系着色剤 12 重量部  
 樹脂帯電制御剤 1 3 重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂 C 96 重量部  
 樹脂 C - 2 処理青色系着色剤 8 重量部  
 樹脂帯電制御剤 1 3 重量部

20

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂 C 99 重量部  
 カーボンブラック 6 重量部  
 樹脂 C - 2 処理青系着色剤 2 重量部  
 樹脂帯電制御剤 1 3 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 80 に加熱された二軸連続混練機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し機械式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 C と樹脂帯電制御剤 1 の T 1 / T 2 比は 1 . 2 2 であった。

30

【 0 1 1 5 】

得られた各色の母体トナー 100 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤である本発明のトナーとした。

I - 4 疎水性シリカ 2 . 7 重量部

II - 4 疎水性酸化チタン 1 . 0 重量部

【 0 1 1 6 】

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー製 I P S i O C o l o r 4100N）にセットし、実施例 1 と同様に画像を形成した。得られた画像は地汚れなどなく鮮明であった。現像ローラー上を目視で観察したところローラー上の薄層は均一であった。また現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 37  $\mu$ C / g、マゼンタ現像剤は - 32  $\mu$ C / g、シアン現像剤は - 35  $\mu$ C / g、ブラック現像剤は - 33  $\mu$ C / g であった。OHPシートによる投影画像も鮮やかであった。高温高湿、低温低湿での画像、帯電ともに著しい変化は見られなかった。3 万枚耐久試験でも異常画像は見られなかった。3 万枚画像形成後の現像ローラー、感光体を目視観察したがフィルミングはなかった。また各色トナー 50 の恒温槽に 5 時間放置する保存試験を行ったところ、放置後トナーに凝集などは見られず良好な流動性が維持されていた。

40

【 0 1 1 7 】

50

## 実施例 5

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B	1 0 0 重量部
C . I . ピグメントイエロー 1 8 0	1 0 0 重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B	1 0 0 重量部
C . I . ピグメントレッド 1 2 2	1 0 0 重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B	1 0 0 重量部
C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	1 0 0 重量部

黒色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 B	1 0 0 重量部
カーボンブラック	1 0 0 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を 9 0 に加熱された 2 本ロールミルに投入し投入後 3 0 分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂 B - 2 処理顔料を得た。

## 【 0 1 1 8 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方；

ポリエステル樹脂 B	9 3 重量部
樹脂 B - 2 処理黄色系着色剤	1 4 重量部
樹脂帯電制御剤 3	4 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 B	9 4 重量部
樹脂 B - 2 処理赤色系着色剤	1 2 重量部
樹脂帯電制御剤 3	5 重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂 B	9 6 重量部
樹脂 B - 2 処理青色系着色剤	8 重量部
樹脂帯電制御剤 3	4 重量部

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂 B	9 1 重量部
樹脂 B - 2 処理黒色系着色剤	1 6 重量部
樹脂 B - 2 処理青色系着色剤	2 重量部
樹脂帯電制御剤 3	4 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 8 0 に加熱された二軸連続混練機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し機械式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 B と樹脂帯電制御剤 3 の T 1 / T 2 比は 1 . 0 5 であった。

## 【 0 1 1 9 】

得られた各色の母体トナー 1 0 0 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合した。

I - 1 疎水性シリカ	2 . 2 重量部
II - 1 疎水性酸化チタン	0 . 5 重量部

## 【 0 1 2 0 】

次いでこの各色のトナー 7 重量部とシリコン樹脂コートマグネタイトキャリア 9 3 重量部を混合し各色二成分現像剤を作製した。得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は - 3 1  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 2 7  $\mu$  C / g、シ

10

20

30

40

50



アン現像剤は - 30  $\mu\text{C}/\text{g}$ 、ブラック現像剤は - 29  $\mu\text{C}/\text{g}$ であった。得られた現像剤を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製 *Imagio Color 5105*）にセットし、実施例1と同様に画像を形成した。得られた画像は地汚れもなく鮮明であった。OHPシートによる投影画像も鮮やかであった。高温高湿、低温低湿での画像、帯電ともに著しい変化は見られなかった。3万枚耐久試験でも異常画像は見られなかった。3万枚後の感光体を目視観察したがフィルミングはなかった。また各色トナー50の恒温槽に5時間放置する保存試験を行ったところ、放置後トナーに凝集などは見られず良好な流動性が維持されていた。

#### 【0121】

##### 比較例1

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂D	200重量部
C.I.ピグメントイエロー180	100重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂D	200重量部
C.I.ピグメントレッド146	100重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂D	200重量部
C.I.ピグメントブルー15:3	100重量部

黒色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂D	200重量部
カーボンブラック	100重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を100に加熱された2本ロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂D処理顔料を得た。

#### 【0122】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂D	88重量部
樹脂D処理黄色系着色剤	18重量部
樹脂帯電制御剤4	3重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂D	90重量部
樹脂D処理赤色系着色剤	15重量部
樹脂帯電制御剤4	3重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂D	94重量部
樹脂D処理青色系着色剤	9重量部
樹脂帯電制御剤4	3重量部

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂D	86重量部
樹脂D処理黒色系着色剤	18重量部
樹脂D処理青色系着色剤	3重量部
樹脂帯電制御剤4	3重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を110に加熱されたロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なお、ポリエステル樹脂Dと樹脂帯電制御剤4のT1/T2比は1.20であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 3 】

得られた各色の母体トナー 1 0 0 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤を得た。

I - 1 疎水性シリカ 0 . 8 重量部  
II - 1 疎水性酸化チタン 0 . 3 重量部

## 【 0 1 2 4 】

得られた一成分現像剤を実施例 1 と同様に市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O C o l o r 4 1 0 0 N ）にセットし画像を形成した。得られた画像はチリが目立ち地汚れがみであった。またベタ画像に細かいスジが見られた。現像ローラー上を目視で観察したところローラー円周方向の細かいスジがあった。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 2 5  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 2 2  $\mu$  C / g、シアン現像剤は - 2 4  $\mu$  C / g、ブラック現像剤は - 2 1  $\mu$  C / g であった。3 0 9 0 % R H の高温高湿下では地汚れがさらにひどくなった。また O H P シートにフルカラー画像を形成しオーバーヘッドプロジェクターで投影したところ透過性の悪いフルカラー画像となった。

10

## 【 0 1 2 5 】

また、常温にてフルカラー画像による 3 万枚までの耐久性試験を行なったところ 1 万枚ほどで画像濃度が低く地汚れもひどくなってしまった。このとき、現像ローラー、ブレード、感光体を目視観察したところいずれもフィルミングが発生していた。現像ローラー上の帯電量を測定したところ、イエロー現像剤は - 1 2  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 1 0  $\mu$  C / g、シアン現像剤は - 1 3  $\mu$  C / g、ブラック現像剤は - 1 0  $\mu$  C / g と劣化していた。現像ローラー上を目視で観察したところローラー上にトナー薄層が形成されず、前面にスジが見られた。

20

## 【 0 1 2 6 】

比較例 2

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 D 1 0 0 重量部  
C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 1 0 0 重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 D 1 0 0 重量部  
C . I . ピグメントレッド 5 7 . 1 1 0 0 重量部

30

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 D 1 0 0 重量部  
C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 1 0 0 重量部

黒色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 D 1 0 0 重量部  
カーボンブラック 1 0 0 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された 2 本ロールミルに投入し投入後 2 0 分熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂 D - 2 処理顔料を得た。

40

## 【 0 1 2 7 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂 D 9 4 重量部  
樹脂 D - 2 処理黄色系着色剤 1 2 重量部  
樹脂帯電制御剤 7 3 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 D 9 5 重量部  
樹脂 D - 2 処理赤色系着色剤 1 0 重量部

50

樹脂帯電制御剤 7	3 重量部	
シアントナー処方：		
ポリエステル樹脂 D	9 7 重量部	
樹脂 D - 2 処理青色系着色剤	6 重量部	
樹脂帯電制御剤 7	3 重量部	
ブラックトナー処方：		
ポリエステル樹脂 D	9 3 重量部	
樹脂 D - 2 処理黒色系着色剤	1 2 重量部	
樹脂 D - 2 処理青色系着色剤	2 重量部	
樹脂帯電制御剤 7	3 重量部	10

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 1 1 0 に加熱されたロールミルに投入し投入後 3 0 分溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 D と樹脂帯電制御剤 7 の T 1 / T 2 比は 1 . 5 7 であった。

#### 【 0 1 2 8 】

得られた各色の母体トナー 1 0 0 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤とした。

I - 1 疎水性シリカ	2 . 1 重量部	
II - 1 疎水性酸化チタン	0 . 5 重量部	20

#### 【 0 1 2 9 】

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O C o l o r 4 1 0 0 N ）にセットし画像を形成した。しかし得られた画像はぼそつきのある画像であった。ベタ画像にはスジが目立った。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 2 0  $\mu$  C / g 、マゼンタ現像剤は - 1 5  $\mu$  C / g 、シアン現像剤は - 1 9  $\mu$  C / g 、ブラック現像剤は - 1 7  $\mu$  C / g であった。現像ローラー上を目視で観察したところローラー上はスジ上になっていた。3 0 9 0 % R H の高温高湿下ではさらに地汚れがひどくなった。

#### 【 0 1 3 0 】

また、常温にてフルカラー画像による 3 万枚までの耐久性試験を行なったが数千枚でぼそつきがひどくなり画像が形成されなくなった。帯電量を測定したところイエロー現像剤 - 9  $\mu$  C / g 、マゼンタ現像剤 - 6  $\mu$  C / g 、シアン現像剤 - 9  $\mu$  C / g 、ブラック現像剤 - 7  $\mu$  C / g と劣化していた。現像ローラーを観察したところ円周方向にスジが発生し、薄層が形成されていなかった。

#### 【 0 1 3 1 】

##### 比較例 3

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A	2 0 0 重量部	
C . I . ピグメントイエロー 1 8 0	1 0 0 重量部	40

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A	2 0 0 重量部	
C . I . ピグメントレッド 1 4 6	1 0 0 重量部	

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A	2 0 0 重量部	
C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	1 0 0 重量部	

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を 1 0 0 に加熱された 2 本ロールミルに投入し投入後 3 0 分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し樹脂 A - 2 処理顔料を得た。

#### 【 0 1 3 2 】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方：

ポリエステル樹脂 A	88 重量部
樹脂 A - 2 処理黄色系着色剤	18 重量部
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 A	90 重量部
樹脂 A - 2 処理赤色系着色剤	15 重量部
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂 A	96 重量部
樹脂 A - 2 処理青色系着色剤	8 重量部
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部

10

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂 A	98 重量部
樹脂 A - 2 処理青色系着色剤	3 重量部
カーボンブラック	6 重量部
樹脂帯電制御剤 2	3 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 80 に加熱された二軸連続混練機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し気流式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し、各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 A と樹脂帯電制御剤 2 の T 1 / T 2 比は 1 . 3 2 であった。

20

【 0 1 3 3 】

得られた各色の母体トナー 100 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤とした。

I - 1 疎水性シリカ 2 . 1 重量部

【 0 1 3 4 】

得られた一成分現像剤を実施例 1 と同様に市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O C o l o r 4 1 0 0 N ）にセットし画像を形成したところ鮮明な画像が得られた。OHPシートも鮮明であった。現像ローラー上を目視で観察したところ均一な薄層が形成されていた。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 3 8  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 3 2  $\mu$  C / g、シアン現像剤は - 3 4  $\mu$  C / g、ブラック現像剤は - 3 3  $\mu$  C / g であった。しかし 30 90 % R H の高温高湿下ではやや地汚れぎみになった。

30

【 0 1 3 5 】

常温にてフルカラー画像による 3 万枚までの耐久性試験を行なったところ、2 万枚ほどで画像濃度が高くなり地汚れがひどくなった。現像ローラーを目視観察したところトナー層が過剰になり、現像ローラーからトナーが噴出していた。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 4 5  $\mu$  C / g、マゼンタ現像剤は - 3 8  $\mu$  C / g、シアン現像剤は - 4 7  $\mu$  C / g、ブラック現像剤は - 3 9  $\mu$  C / g と上昇していた。

40

【 0 1 3 6 】

比較例 4

次の処方により着色剤の処理を行った。

黄色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A	100 重量部
C . I . ピグメントイエロー 180	100 重量部

赤色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A	100 重量部
------------	---------

50

C . I . ピグメントレッド 57 : 1 100 重量部

青色系着色剤処方：

ポリエステル樹脂 A 100 重量部

C . I . ピグメントブルー 15 : 3 100 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された2本ロールミルに投入し投入後20分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しポリエステル樹脂 A - 3 処理顔料を得た。

【0137】

次いで以下の処方により母体トナーを作製した。

イエロートナー処方；

ポリエステル樹脂 A 94 重量部

樹脂 A - 3 処理黄色系着色剤 12 重量部

樹脂帯電制御剤 5 3 重量部

マゼンタトナー処方：

ポリエステル樹脂 A 95 重量部

樹脂 A - 3 処理赤色系着色剤 10 重量部

樹脂帯電制御剤 5 4 重量部

シアントナー処方：

ポリエステル樹脂 A 96 重量部

樹脂 A - 3 処理青色系着色剤 8 重量部

樹脂帯電制御剤 5 3 重量部

ブラックトナー処方：

ポリエステル樹脂 A 99 重量部

樹脂 A - 3 処理青色系着色剤 2 重量部

カーボンブラック 6 重量部

樹脂帯電制御剤 5 3 重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を80℃に加熱された二軸連続混練機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し気流式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し各色の母体トナーを得た。なおポリエステル樹脂 A と樹脂帯電制御剤 5 の T1 / T2 比は 1 . 1 1 であった。

【0138】

得られた各色の母体トナー 100 重量部に対し次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し、一成分現像剤とした。

I - 1 疎水性シリカ 2 . 1 重量部

II - 1 疎水性酸化チタン 1 . 1 重量部

【0139】

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 I P S i O Color 4100N）にセットし画像を形成したところ、地汚れが目立つ画像となった。ベタ画像にはスジが若干見られた。現像ローラー上を目視で観察したところ薄層にむらがありスジが見られた。現像ローラー上の帯電量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は - 25  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、マゼンタ現像剤は - 23  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、シアン現像剤は - 24  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、ブラック現像剤は - 22  $\mu\text{C} / \text{g}$ であった。30 - 90% RH の高温高湿下ではさらに地汚れが悪化した。常温にてフルカラー画像による3万枚までの耐久性試験を行なったところ、1万枚目で地汚れがひどくなった。この時帯電量はイエロー現像剤 - 13  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、マゼンタ現像剤 - 10  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、シアン現像剤 - 15  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、ブラック現像剤 - 11  $\mu\text{C} / \text{g}$ と劣化していた。現像ローラーを目視で観察したところ、円周方向にスジが発生し薄層が形成されていなかった。

【0140】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明によれば、二成分及び一成分カラー現像方式のいずれの方式においても、長期の連続プリント後、感光体、現像剤層厚規制部材や現像スリーブへのフィルミングがなく、トナーの帯電及び搬送を安定化し、初期画像と同などの画像濃度、高品位な出力画像を維持できる電子写真用トナーが得られる。また、連続使用における帯電の低下が少ないため、画像濃度の変動、低現像性、地汚れ、現像器内のトナー飛散などの問題がなく、発色性、色再現性のよい画像が得られる。このように長期の耐久性があるため、現像ユニット、感光体ユニットなどの長寿命化が達成でき、使用後発生するリサイクル物、廃棄物が従来より少なく、ユーザーのそれらの作像ユニット交換の手間が少なくすることが可能になる。

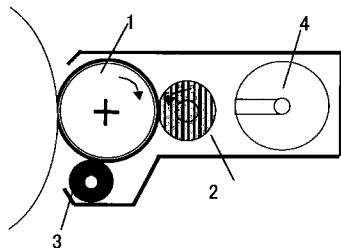
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成装置の一例を模式的に示した部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 現像剤担持体
- 2 現像剤搬送部材
- 3 現像剤層圧規制部材
- 4 現像剤補給補助部材

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 光輝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開平11-218965(JP,A)  
特開平09-171271(JP,A)  
特開2001-305851(JP,A)  
特開2002-082488(JP,A)  
特開2000-352838(JP,A)  
特開平8-30017(JP,A)  
特開2001-206923(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/097

G03G 9/08

G03G 9/087