

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4738151号  
(P4738151)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

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

請求項の数 1 (全 14 頁)

|  |  |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願2005-348001 (P2005-348001)<br/>                 (22) 出願日 平成17年12月1日(2005.12.1)<br/>                 (65) 公開番号 特開2006-163395 (P2006-163395A)<br/>                 (43) 公開日 平成18年6月22日(2006.6.22)<br/>                 審査請求日 平成20年11月25日(2008.11.25)<br/>                 (31) 優先権主張番号 11/003, 256<br/>                 (32) 優先日 平成16年12月3日(2004.12.3)<br/>                 (33) 優先権主張国 米国 (US)</p> | <p>(73) 特許権者 596170170<br/>                 ゼロックス コーポレイション<br/>                 XEROX CORPORATION<br/>                 アメリカ合衆国、コネチカット州 068<br/>                 56、ノーウォーク、ピーオーボックス<br/>                 4505、グローバー・アヴェニュー 4<br/>                 5<br/>                 (74) 代理人 100075258<br/>                 弁理士 吉田 研二<br/>                 (74) 代理人 100096976<br/>                 弁理士 石田 純<br/>                 (72) 発明者 マリア エヌ ヴィー マクドーガル<br/>                 カナダ オンタリオ オークビル ヘイハ<br/>                 ースト クレセント 3449</p> |
|--|--|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダー、着色剤、および  $10E-11 \sim 10E-15 S/cm$  の第1の導電率を有する第1の二酸化チタンと  $10E-8 \sim 10E-9 S/cm$  の第2の導電率を有する第2の二酸化チタンとシリカとを含む帯電制御表面添加剤混合物を含むことを特徴とするトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面外添剤を含むトナー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

トナーの性質は、例えば、トナー組成物等の材料および機能性トナーを組成するのに使用される表面添加剤材料の量の選択によって得ることができる。トナーの帯電特性は、また、現像剤組成物において使用されるキャリア、特にキャリアコーティングに依存する。トナーは、一般的に、少なくともバインダー樹脂、着色剤および1種または複数の表面外添剤を含む。表面外添剤は、一般に、少量で添加される。表面外添剤の例としては、シリカ、二酸化チタン、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

【0003】

白黒およびカラー印刷物では、小粒径トナーが、印刷物の画像品質を改善することが知られている。小さなトナー粒子の物性、特に、小粒子固有の大きな表面積による、高い凝集性、低い流動性、高い電荷と質量の比 ( $Q/m$ ) および低い電荷と直径の比 ( $Q/d$ ) 等の問題は一般的なものである。小粒子により達成される高い  $Q/m$  は、現像性を制限し、一方、小粒子により達成される低い  $Q/d$  は、印刷物上に望ましくないバックグラウンドを増加させるという問題がある。これらの問題点は、表面添加剤の使用によって対処されている。

【0004】

例えば、粒径の小さい疎水性  $SiO_2$  粒子は、トナーの凝集性を減少し流動性を改善するのに使用することができる。また、粒径の小さい添加剤は帯電制御剤としても働き、現像剤の  $Q/m$  を増加させることができる。約 - 30 マイクロクーロン/グラム ( $\mu C/g$ ) ~ 約 - 45  $\mu C/g$  の範囲内の摩擦帯電特性を有するトナーは、外添剤として小さな粒径のシリカ粒子、例えば、20 ナノメートル (nm) 未満の平均粒径を有するシリカ粒子、例えば、Degussa Corp. から入手できる R812 (約 7 nm)、R805 (約 12 nm) および/または R972 (約 16 nm) として知られている材料を使用することで得られる。しかし、トナー被覆率の低い領域における現像性は、時間の経過と共に低下する。これは、粒径の小さい添加剤が、時間の経過と共にトナー表面に詰め込まれる結果であると考えられている。

10

【0005】

小粒径トナーに関わる問題は、粒径の大きい添加剤、すなわち、40 ナノメートル以上の粒径を有する添加剤、例えば、Nippon Aerosil Co., LTD. から入手できる RX50 シリカ、RX515H シリカおよび RY50 シリカ、および/または Tayca Corp. から入手できる SMT-5103 チタニア等を使用することによって対処されている (例えば特許文献1参照)。

20

【0006】

【特許文献1】米国特許第 6,521,297 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、現像性に関する一部の問題は対処されるが、この場合、トナーは、一部の現像剤系に求められる適当な摩擦帯電 (「トリボ」) を示さない。さらに、これらの大きな粒径の粒子を含むトナーでは、現像剤のトリボ ( $Q/m$ ) を、 $Q/d$  値を損なうことなく、また、電荷の通過 (charge through) を示す、すなわち、装置において現に使用されているトナーの負の度合いが小さくなり、あるいはさらに悪いことには、正にさえなることなく減少させることは極めて困難であり、添加される新しいトナーは、負に帯電する度合いが大きい可能性がある。最も困難な仕事は、帯電分布 ( $Q/d$ ) を減少させることなしに現像剤のトリボを減少させることである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、バインダー、着色剤、および第1の導電率を有する第1の二酸化チタンと第2の導電率を有する第2の二酸化チタンとの混合物を含み、第2の導電率が第1の導電率と異なる帯電制御表面添加剤混合物を含むトナー組成物であって、第1の二酸化チタンと第2の二酸化チタンの混合物が、選ばれた摩擦帯電特性をトナー組成物に付与するのに十分な割合で選択されるトナー組成物を対象とする。一実施形態においては、第1の二酸化チタンは絶縁性二酸化チタンであり、第2の二酸化チタンは中導電性二酸化チタンである。第1の二酸化チタンおよび第2の二酸化チタンはそれぞれ、別々の組成を有することができる。他の実施形態においては、表面活性剤混合物は、少なくとも1種のシリカ添加剤、例えば、二酸化ケイ素等をさらに含む。さらに他の実施形態においては、表面添加剤混合物を含むトナー組成物は、得られるトナーが中導電性であるように選択される。

40

【0009】

50

本発明はさらに、トナーおよびキャリアを含む現像剤であって、現像剤のトナーが、バインダー、着色剤および第1の導電率を有する第1の二酸化チタンと第2の導電率を有する第2の二酸化チタンとを含み、第2の導電率が第1の導電率と異なる帯電制御表面添加剤混合物を含むトナー粒子を含み、第1の二酸化チタンと第2の二酸化チタンの混合物が、所望の摩擦帯電特性を組成物にもたらすのに十分な割合で選択される現像剤を対象とする。現像剤の帯電制御表面添加剤混合物は、少なくとも1種のシリカ添加剤をさらに含むことができる。

【0010】

本発明はさらに、バインダーおよび着色剤からなるトナー粒子を形成する工程と、第1の導電率を有する第1の二酸化チタンと第2の導電率を有する第2の二酸化チタンの混合物を含み、第2の導電率が第1の導電率と異なる帯電制御表面添加剤混合物を導入する工程とを含むトナーの製造方法であって、第1の二酸化チタンと第2の二酸化チタンの混合物が、所望の摩擦帯電特性をトナーに付与するのに十分な割合で選択される方法を対象とする。

10

【0011】

本発明は、さらに、トナーのキャリアに対する選択された濃度においてキャリアがトナーに与える帯電効果を測定する工程と、第1の導電率を有する第1の二酸化チタンと第1の導電率とは異なる第2の導電率を有する第2の二酸化チタンとの混合物を含む帯電制御表面添加剤混合物を調製する工程であって、第1の二酸化チタンと第2の二酸化チタンの比を、測定された帯電効果に基づいて選択する工程と、表面添加剤混合物をトナー上に導入する工程と、トナーとキャリアを混合する工程とを含む現像剤の製造方法を対象とする。

20

【0012】

帯電制御表面添加剤混合物は、改善された帯電特性、特に、低減されたRH帯電感度の利点を与える。本発明は、2種類の二酸化チタンの選択的混合物の表面添加剤混合物における使用による安定な現像剤において、摩擦帯電の減少および $Q/d$ 比の調節を提供する。本発明は、トナーの曇りおよび高速印刷中の印刷物におけるごみを防止する。現像剤のRH感度は極めて低く、印刷中でも安定であり、トナー流動性は並外れて良好で、トナー表面上の表面添加剤の表面被覆は、粘結抵抗を与えることによってトナーブロッキングを減少させる。

30

【0013】

第1および第2の二酸化チタン、例えば、絶縁性および中導電性二酸化チタンの選択された混合物を含む帯電制御表面添加剤混合物は、帯電分布を狭めることによって、 $Q/d$ を減少させることなしに、現像剤の摩擦帯電 $Q/m$ 比の減少を提供するという利点がある。このように、混合物において第1および第2の二酸化チタンの割合を調節することで、本発明は、現像性( $Q/m$ )を改善すると同時に、デジタルプリンタの画像形成および印刷中のバックグラウンド欠陥(低 $Q/d$ による)を防止する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の実施形態においては、絶縁性二酸化チタン、例えば、疎水性SMT-5103 (Tayca Corp. から入手できる)等を含む第1の二酸化チタンは、トナー添加剤混合物において、相対湿度(RH)等の環境条件における変化に関わるトナー感度を減少させるために使用される。しかし、この添加剤の増加量がトナーのバルク導電率に与える影響は小さい。本発明に基づいて、第2の中導電性二酸化チタン、例えば、STT-100H (IK Inabata America Corp., New York)は、少量の添加量でトナーのバルク導電率により大きな効果を有することが本発明者によって見出された。例えば、1重量%の量の中導電性二酸化チタンは、変動するRH条件に暴露した時に摩擦帯電を変化させない安定なトナーを与える。さらに、選択された量比で、第1の導電率を有する第1の二酸化チタンおよび第1の導電率とは異なる第2の導電率を有する第2の二酸化チタンを組み合わせることによって、帯電分布( $Q/d$ )のごくわずか

40

50

な減少でトリボ ( $Q/m$ ) を増加または減少できることが分かった。両方の帯電パラメータを調節することを含む本発明のこの観点は、高い  $Q/m$  が、トナーの現像および感光体の清掃を制限し、一方、低い  $Q/d$  が、望ましくないバックグラウンド (汚れた画像) の発生を増加させる点で極めて重要である。

**【0015】**

本発明は、一般的に、トナーに適用可能であり、任意のトナー、例えば、電子写真用途に関わる分野において知られている、樹脂/バインダー、着色剤 (顔料、染料等)、ゲル、ワックス等で作られた「従来」のトナーを含むことが可能である。例えば、本発明のトナーは、樹脂粒子、例えば、スチレンポリマー、ポリエステルおよび類似の熱可塑性樹脂、着色剤、ワックス、特に低分子量ワックス並びに帯電増強添加剤または帯電添加剤の混合物を、トナー押出機、例えば、ZSK40およびZSK53 (Werner Pfleiderer から入手できる) において熔融混合などの混合を行い、加熱し、形成されたトナー組成物を押出機から除去することで調製することができる。冷却後、トナーは、約25ミクロン未満、または約4~約12ミクロンの体積平均粒径 (粒径は、コールターカウンターによって測定される) のトナー粒子とするために、例えば、Sturtevant 超微粉碎機を使用して粉碎に掛けられる。次いで、トナー組成物は、約5ミクロン未満のトナー粒子の集合である微粉を除去する目的で、例えば、Donaldson Model B 分級機を利用して分級することができる。その後、表面添加剤混合物およびその他の添加剤が、得られたトナーとそれらとのブレンドによって添加される。

10

**【0016】**

適当なトナーバインダーの例としては、トナー樹脂、特にポリエステル、熱可塑性樹脂、ポリオレフィン、PSB-2700 (Hercules-Sanyo Inc. から入手できる) 等のスチレンアクリレート、スチレンメタクリレート、スチレンブタジエン、架橋スチレンポリマー、エポキシ、ポリウレタン、ホモポリマーまたは2種以上のビニルモノマーのコポリマーを含むビニル樹脂並びにジカルボン酸およびジフェノールを含むジオールのポリマーエステル化生成物が挙げられる。ビニルモノマーとしては、スチレン、*p*-クロロスチレン、不飽和モノ-オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等；飽和モノ-オレフィン、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびビニルブチレート等；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレートを含むモノカルボン酸のエステルのようなビニルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；それらの混合物等、スチレンブタジエンが挙げられる。さらに、ポリマー、コポリマーおよび前述のスチレンポリマーのホモポリマーを含む架橋樹脂が選択されてもよい。

20

30

**【0017】**

1つのトナー樹脂としては、ジカルボン酸およびジフェノールを含むジオールのエステル化生成物が選択される。その他の特定のトナー樹脂としては、スチレン/メタクリレートコポリマーおよびスチレン/ブタジエンコポリマー；プリオライト (Pliolite)、懸濁重合スチレン/ブタジエン、ビスフェノールAとプロピレンオキシドとの反応と、それに続く、得られた生成物とフマル酸との反応から得られるポリエステル樹脂；およびジメチルテレフタレート、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオールおよびペンタエリスリトールの反応から得られる分岐ポリエステル樹脂、反応性押出樹脂、特に架橋された反応性押出ポリエステル、スチレンアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。

40

**【0018】**

樹脂は、十分でかつ有効な量、例えば、組成物の全重量に対して、約50重量%~約98重量%、または約75重量%~約95重量%の量で存在する。

**【0019】**

一実施形態においては、本発明のトナーは、乳化凝集トナーである。すなわち、少なく

50

ともポリマーバインダーと着色剤とを含むトナーのトナー粒子は、知られている乳化凝集方法によって得られる。トナー粒子は、乳化凝集形成方法の結果として凝集しかつ合体したトナー粒子として特徴付けられてもよい。

【0020】

2種類の主な乳化凝集トナーを、本明細書において使用することができる。第1のタイプは、アクリレートをベースとした、例えば、スチレンアクリレートのトナー粒子を形成する方法であって、界面活性剤がラテックスエマルジョンを形成するのに使用される方法により調製される乳化凝集トナーである。第2のタイプは、ポリエステル、例えば、ナトリウムスルホン化ポリエステルを形成する方法であって、界面活性剤なしの方法により調製される乳化凝集トナーである。

10

【0021】

要するに、乳化凝集方法は、一般的に、エマルジョン重合を使用して、樹脂を、水中において、場合により、必要に応じて溶剤と一緒に加熱するか、または水中においてラテックスを作ることによって、粒子が、例えば、約5～約500nmの小さい粒径を有する、樹脂粒子のエマルジョンラテックスの形成を含む。着色剤分散体、例えば、水中に分散された顔料の分散体であって、場合により追加の樹脂も伴う分散体は、別々に形成される。着色剤分散体は、エマルジョンラテックス混合物に添加され、次いで、凝集剤または錯化剤が、凝集トナー粒子を形成するために添加される。凝集トナー粒子は、合体ができるように加熱され、それによって合体し、凝集したトナー粒子が得られる。

【0022】

乳化凝集方法は、機械的粉碎を必要とすることなく、所望の小さな平均粒径を有することができかつ、大き過ぎるあるいは小さ過ぎる粒子を除去するための費用の掛かる篩分操作を必要とすることなく、優れた粒度分布を有する凝集トナー粒子を実現させる。凝集トナー粒子を含む本発明のこれらの実施形態は、コールターカウンターで測定して、約1～約15ミクロン、約1～約10ミクロン、または約3～約9ミクロンの体積平均粒径および、例えば、約1.05～約1.25、約1.05～約1.20の狭い幾何学的粒度分布(GSD)を有することができる。乳化凝集トナーの樹脂としては、乳化凝集方法において使用しやすい任意の樹脂を無制限に選択してもよい。選択された樹脂の凝集における使用のための適当な凝集剤または錯化剤は、任意に選択してもよい。

20

【0023】

着色剤は、例えば、染料、顔料、それらの混合物、顔料混合物、染料混合物等、特に、例えば、顔料と顔料との混合物であってもよい。着色剤は、例えば、ブラック(例えば、カーボンブラック)、シアン、イエロー、マゼンタ、ブルー、またはそれらの混合物の色を有することができる。着色剤は、約50～約150nmの範囲の平均着色剤径を有することができる。

30

【0024】

染料または顔料等の様々の知られている着色剤は、トナーにおいて有効な量、例えば、トナー組成物の重量に基づいて、約1～約25重量%、またはトナー組成物の重量に基づいて、約1～約15重量%の量で存在する。

【0025】

使用することのできる着色剤としては、マグネタイトおよび表面処理マグネタイトが挙げられる。使用することのできる適当なブラック顔料は、例えば、リーガル(REGAL)330(登録商標)等のカーボンブラックである。着色顔料としては、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはそれらの混合物の顔料を選択することができる。

40

【0026】

樹脂および着色剤に加えて、ポリエチレン、ポリプロピレン等の、例えば、約1,000～約20,000の分子量 $M_w$ (重量平均分子量)を持つワックスおよび、融合ロール剥離剤としてトナー組成物中またはトナー組成物上に含むことのできるパラフィンワックス等のワックスを含めて、様々な有効量における添加剤をトナー組成物において含むこと

50

ができる。特定の例としては、アライド化学社 (Allied Chemical) およびペトロライト社 (Petrolite Corp.) から市販されているポリプロピレンおよびポリエチレン、イーストマン化学社 (Eastman Chemical Products, Inc.) から市販されている EPOLENE N-15、サンヨーカセイ社 (Sanyo Kasei K.K.) の VISCOL 550-P (低重量平均分子量のポリプロピレン) 等が挙げられる。ワックスは、トナー組成物において様々な量で存在することができる。しかし、一般的には、これらのワックスは、トナー組成物において、約 1 重量% ~ 約 15 重量%、または約 2 重量% ~ 約 10 重量% の量で存在する。トナーは、また、ペトロライト社のユニリス (UNILINS) 等のポリマーアルコールを含むこともできる。

10

## 【0027】

一実施形態においては、本発明のトナーは、ポリマーバインダー、着色剤並びに、絶縁性二酸化チタン等の、第 1 の導電率を有する第 1 の二酸化チタンおよび中導電性二酸化チタン等の、第 1 の導電率とは異なる第 2 の導電率を有する第 2 の二酸化チタンの混合物を含む帯電制御表面添加剤混合物であって、第 1 の二酸化チタンと第 2 の二酸化チタンとの混合物が、組成物に所望の摩擦帯電特性を与えるのに十分な割合で選択される帯電制御表面添加剤混合物を含む。実施形態においては、第 1 の二酸化チタンおよび第 2 の二酸化チタンのそれぞれは、異なる水準の導電率と異なる組成を有する。他の実施形態においては、トナー表面添加剤混合物は、さらに、少なくとも 1 種のシリカ添加剤を含む。

20

## 【0028】

さらに他の実施形態においては、トナーおよび/またはトナー表面添加剤混合物は、さらに、導電率助剤、例えば、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸の金属塩を含む。そのような導電率助剤は、例えば、トナーの約 0.10 重量% ~ 約 1.00 重量% の量で存在することができる。

## 【0029】

現像剤の組成上、装置に新たに添加されるトナーは、現像剤において現に使用されているトナーと同じ水準にまで素早く帯電することが望ましい。これがもしそうでない場合は、2つの異なる状態が発生する可能性がある。新たに添加されたトナーが、現像剤において既に存在しているトナーの水準にまで素早く帯電することに失敗すると、「緩慢な混合」(slow admix) として知られる状態が発生する。分布は、当然に、2つの異なる帯電水準が現像剤系において併存することを意味する二峰性になる。極端な場合、正味の帯電を有しないまたは誤った符号の帯電を有する、新たに添加されたトナーは、感光体上への現像のために利用できる可能性がある。逆に、新たに添加されたトナーが、現像剤において既に存在するトナーの帯電よりも高い水準にまで帯電すると、「電荷の通過 (charge through)」として知られる現象が発生する。また、二峰性分布により特徴付けられるこの場合における低帯電または誤った符号の極性トナーは、現に使用されているトナー(または、新たなトナーの添加前に現像剤中に存在するトナー)である。緩慢な混合および電荷の通過に対する失敗形態は、最も顕著なバックグラウンドおよび機械の補助システムの汚れ、ワイヤー履歴、相互作用並びに貧弱なテキストおよび画像品質である。

30

40

## 【0030】

シリカおよびステアリン酸亜鉛を含む少なくとも第 1 の導電率を有する第 1 の二酸化チタンおよび第 1 の導電率と異なる第 2 の導電率を有する第 2 の二酸化チタンの混合物を含む表面添加剤混合物の適切な選択によって、現像剤の Q/m 比を同時に減少させながら現像剤の Q/d の維持が達成されることが本発明者によって見出された。本発明によるトナー組成物は、バインダー樹脂に加えて、例えば、染料、顔料、有機微粉末、帯電制御剤、疎水性シリカ、導電性二酸化チタン等を含む成分を含むことができる。疎水性シリカおよび導電性二酸化チタンは、それぞれに、トナー組成物の流動性を改善しかつトナー帯電の均一性を改善する効果を有する。

## 【0031】

50

本発明において使用に適する疎水性シリカは、例えば、シラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン（HMDS）、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラジン、アミノシランおよびアミンからなる群から選ばれる材料を使用する表面処理に掛けられたシリカであるがこれらに限定されない。疎水性シリカは、任意の有効量において存在することができる。疎水性シリカは、トナー粒子の重量に基づいて、約1重量%～約6重量%、または約2重量%～約4重量%の量において選択することができる。

#### 【0032】

中導電性二酸化チタン成分に関しては、二酸化チタンは、シラン等での表面処理を受けることができる。適当な表面処理の例としては、シラン、デシルシラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラジン、アミノシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、シリコーンオイルまたはそれらの組合せが挙げられるがこれらに限定されない。例えば、一実施形態においては、中導電性二酸化チタン成分は、約16%～約33%のi-ブチルトリメトキシシラン（i-BTMS）で表面処理される。

10

#### 【0033】

中導電性二酸化チタンとは、二酸化チタン粒子が、約 $10E-6$ （ $E$  = 指数で、 $10E-6$ は、 $1 \times 10^{-6}$ に等しい）～約 $10E-12 S/cm$ の範囲、約 $10E-7$ ～約 $10E-10 S/cm$ の範囲、または約 $10E-8$ ～約 $10E-9 S/cm$ の範囲における平均バルク導電率を有することを意味する。実施形態においては、中導電性二酸化チタンは、チタン工業株式会社（IK Inabata America Corp., New York）製のSTT-100H、STT-100HFS20、STTA11-FS10、STT-A11およびSTT-30Aからなる群から選ばれる中導電性二酸化チタン等で、1センチメートル当り $10E-7$ ～ $10E-10$ シーメンス（ $S/cm$ ）の導電率範囲を有する。その他の中導電性二酸化チタンとしては、チタン工業株式会社（IK Inabata America Corp., New York）から市販されている、EC-100、EC-210、EC-300が挙げられるがこれらに限定されない。

20

#### 【0034】

第2の二酸化チタンは、少なくとも約 $10nm$ ～約 $100nm$ の平均一次粒径を有する中導電性二酸化チタン帯電添加剤であり得る（「平均一次粒径」という用語は、本明細書においては、2つ以上の一次粒子が凝集する時に発生し、2つ以上の凝集体が凝集する時に発生することのできる粒子凝集体を形成することのできる粒子凝集体とは区別されるべきものであり、個々の一次二酸化チタン粒子を対象にして使用される。一次粒径は、例えば、走査型電子顕微鏡によって区別することができる）。

30

#### 【0035】

現像剤は、1g当り約 $-60$ ～約 $-10$ マイクロクーロン（ $\mu C/g$ ）、または約 $-30$ ～約 $-20 \mu C/g$ 、または約 $-25$ ～約 $-15 \mu C/g$ のトナー電荷の質量に対する比を有することができる。

#### 【0036】

第1の二酸化チタンは、少なくとも約 $10nm$ ～約 $100nm$ の平均一次粒径を有する絶縁性二酸化チタンである。絶縁性二酸化チタンとは、二酸化チタン粒子が、約 $10E-15 S/cm$ 以下、約 $10E-14 S/cm$ 以下、または約 $10E-11 S/cm$ 以下の平均バルク導電率を有することを意味する。「平均バルク導電率」とは、金属酸化物粒子のペレット（1mm厚）を2つの電極間に置いた時に測定される、ペレットを通過するための帯電能力を意味する。第1の二酸化チタンは、約 $10E-11 S/cm$ ～約 $10E-15 S/cm$ の平均バルク導電率を有する絶縁性二酸化チタンである。

40

#### 【0037】

表面添加剤混合物は、2種類の二酸化チタン、すなわち1つは絶縁性で、今1つは中導電性の二酸化チタン、例えば、SMT-5103およびSTT-100Hの混合物を含む。SMT-5103、すなわち、デシルシランで処理された約 $25$ ～約 $55nm$ の粒径を有するチタニアであって、 $10^{-13} S/cm$ の絶縁性を有するチタニアは、Tayca

50

Corp. から入手することができる。STT-100H、すなわち、約20～約60 nmの粒径を有し、 $10^{-8}$  S/cmの中導電性チタニアは、例えば、STT-100HF20、STT100H、STTA11-FS10、STTA11、STT30Aと一緒に、チタン工業株式会社 (IK Inabata America Corp., New York) から入手することができる。

#### 【0038】

僅かに増加するトナーの導電率は、非常に狭い幅の鋭いピークを生成するトナーの帯電分布を狭くすることが分かった。さらに、トナーの導電率における小さな増加は、印刷中は常に必要な新しいトナーの混合時間を著しく改善する。表面添加剤混合物の添加で、トナーは、約 $10E-12$  S/cm～約 $10E-16$  S/cm、約 $10E-10$  S/cm～約 $10E-14$  S/cm、または約 $10E-8$  S/cm～約 $10E-10$  S/cmの導電率を占める。

10

#### 【0039】

添加剤パッケージにおける少なくとも1種の絶縁性二酸化チタン対少なくとも1種の中導電性二酸化チタンの混合物の割合は、特定の画像形成用途にとって適当な割合を構成するために選択される。例えば、少なくとも1種の絶縁性二酸化チタンおよび少なくとも1種の中導電性二酸化チタンは、表面添加剤パッケージにおいて、少なくとも1種の絶縁性二酸化チタンおよび少なくとも1種の中導電性二酸化チタンの全重量に対して、約15：85～約25：75、約50：50～約85：15の比でまたは約75：25の比で存在してもよい。さらに、例えば、表面添加剤混合物は、トナー組成物の重量で、約8%～約3%、または約6%～約4%の少なくとも1種の絶縁性二酸化チタンおよび、トナー組成物の重量で、約1%～約4.5%、または約0.5%～約2.5%の少なくとも1種の中導電性二酸化チタンを含んでもよい。

20

#### 【0040】

本発明の重要な態様においては、第1の二酸化チタン対第2の二酸化チタンの混合物の割合は、所定のキャリアコーティングとの関係で選択または「調製」される。すなわち、絶縁性添加剤対中導電性添加剤の最適比範囲は、特定のキャリアコーティングに対して選択される。一般的に、より「正の」キャリア、すなわち、大きな負の帯電をトナーに与えるコーティングを有するキャリアに対しては、より中導電性二酸化チタンが添加剤混合物において存在するべきである。従って、現像剤のトナーにとって最適な帯電制御添加剤混合物を形成する方法においては、現像剤のキャリアが、トナー対キャリアの選択された濃度においてトナーに与える帯電効果、例えば、帯電レベルおよび混合時間が決定され、次いで、第1の導電率を有する第1の二酸化チタンおよび第1の導電率と異なる第2の導電率を有する第2の二酸化チタンの混合物からなる表面添加剤混合物が調製され、第1の二酸化チタン対第2の二酸化チタンの比が、決定された帯電効果に基づいて選択（誘導）される。

30

#### 【0041】

本発明のトナーは、ポリマーバインダーおよび着色剤を含み、本明細書において記載されるような表面添加剤パッケージを有するトナーまたは乳化凝集トナーである。本発明は、鮮明な画像を達成するための狭い $Q/d$ と一緒に、現像を可能とするために低い $Q/m$ を維持することの必要性が存在する多数の現像剤製品に適用可能である。本発明は、通常のトナーであってこれらに限定されないトナーを一般的に含むトナーに対する用途であるが、例えば、5.7ミクロンの乳化凝集トナー等の乳化凝集トナーにとって特に適している。

40

#### 【0042】

本発明により与えられる利点としては、(1)  $Q/d$ 帯電分布の減少なしに現像性を改善するための $Q/m$ の減少であり、これにより、良好なバックグラウンドの維持を可能にする、(2) トナー帯電分布幅の減少、(3) トナーのRH感度の改善および(4) 高速度印刷におけるプリント品質を維持するためのトナー混合の改善が挙げられるがこれらに限定されない。

50

## 【0043】

トナーは、まず始めにそれらの粒子を、例えば、乳化凝集によって形成し、次いで、表面添加剤混合物および任意のその他の添加剤を、凝集した粒子に、例えば、それらの添加剤と得られた粒子とをブレンドすることによって導入することによって作られる。トナー組成物の重量に基づく、添加剤混合物の全体のコーティング重量は、例えば、約1重量%～約10重量%、または約5重量%～約8重量%である。

## 【0044】

現像剤組成物は、本発明のトナーを、被覆されたキャリア、例えば、鉄、フェライト等を含み、知られているキャリア粒子と、例えば、トナー濃度約2重量%～約8重量%等の量において混合することによって調製される。単独のコーティングポリマーまたはポリマーの混合物を選択することができる。さらに、ポリマーコーティングは、その中に導電性成分、例えば、カーボンブラック等を、例えば、約10重量%～約70重量%、または約20重量%～約50重量%の量で含んでもよい。コーティングの具体例は、フルオロカーボンポリマー、アクリレートポリマー、メタクリレートポリマー、シリコンポリマー、ポリウレタン等である。現像剤におけるトナーの濃度は、約10%～約3%である。

## 【0045】

本発明の利点は、絶縁性二酸化チタン(SMT-5103)だけの対照と、絶縁性二酸化チタン(SMT-5103)と中導電性二酸化チタン(STT-100H)との異なる割合の混合物とを比較することによって証明された。現像剤の安定性は、2種類の形態のTiO<sub>2</sub>を混合することによっては解決されないことが分かった。

## 【0046】

以下の実施例において使用されたキャリアは、Hoeganaesから入手した、約65ミクロンの直径で、ポリメチルメタクリレート1重量%およびそれらの上に分散されたカーボンブラックコーティングを有する不規則な鉄製コアを含んでいた。

## 【0047】

それぞれの実施例に対するトナーは、スチレン/n-ブチルアクリレート/-カルボキシエチルアクリレート(CEA)バインダー樹脂50gを含む乳化凝集トナー(実施例では「EAトナー」と称する)を、それぞれの実施例に対して決められた重量%のSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>およびステアリン酸亜鉛のそれぞれと、小さな実験室ブレンダーを使用して、13500RPMの速度で30秒間ブレンドすることによって調製した。

## 【0048】

(比較例1)

50gのEAトナー並びに、Cabot Corp.のCab-O-Sil divisionから入手できる、デシルトリメトキシシランの表面処理を伴う疎水性SiO<sub>2</sub> 2.3重量%、Tayca Corp.の、デシルシランで処理された約25～約55nmの粒径を有する、10<sup>-13</sup>S/cmの絶縁性のSMT-5103二酸化チタン3.4重量%、ステアリン酸亜鉛0.25重量%、および信越化学のX-24巨大ゾルゲルシリカ1.2重量%を含む表面添加剤パッケージを有する10%カーボンブラック顔料(割合:100%SMT-5103)。

## 【0049】

(実施例2)

EAトナー50g並びに、Cabot Corp.のCab-O-Sil divisionから入手できる、デシルトリメトキシシランの表面処理を伴う疎水性SiO<sub>2</sub> 2.3重量%、SMT-5103:STT-100H(STT-100Hは、チタン工業株式会社(IK Inabata America Corp., New York)から入手できる、約30nm～約100nmの粒径を有し、10<sup>-8</sup>S/cmの中導電性チタニアである)の75:25混合物3.4重量%、ステアリン酸亜鉛0.25重量%、およびX-24 1.2重量%を含む表面添加剤パッケージを有する10%カーボンブラック顔料。

## 【0050】

10

20

30

40

50

## (実施例3)

E Aトナー50g並びに、Cabot Corp.のCab-O-Sil divisionから入手できる、デシルトリメトキシシランの表面処理を伴う疎水性 $\text{SiO}_2$  2.3重量%、SMT-5103:STT-100Hの50:50混合物3.4重量%、ステアリン酸亜鉛0.25重量%、およびX-24 1.2重量%を含む表面添加剤パッケージを有する10%カーボンブラック顔料。

## 【0051】

## (実施例4)

E Aトナー50g並びに、Cabot Corp.のCab-O-Sil divisionから入手できる、デシルトリメトキシシランの表面処理を伴う疎水性 $\text{SiO}_2$  2.3重量%、SMT-5103:STT-100Hの25:75混合物3.4重量%、ステアリン酸亜鉛0.25重量%、およびX-24 1.2重量%を含む表面添加剤パッケージを有する10%カーボンブラック顔料。

## 【0052】

比較例1および実施例2~4の現像剤は、トナー濃度4%の現像剤100gを調製するために、キャリア96gとトナー4gとを混合することによって調製した。現像剤は、Aゾーン(85%RHおよび28 )およびCゾーン(15%RHおよび10 )において一晩中状態調節した。12時間の状態調節後、現像剤は、30分間、ペイント振とうした。

## 【0053】

現像剤サンプル0.5gを、ファラデー箱を使用して全噴出によるマイクロクーロン/gにおける $Q/m$ 比を測定するためにおよびゼロックス帯電分光器を使用してフェムトクーロン/ミクロンにおける $Q/d$ を測定するために使用した。

## 【0054】

比較例1および実施例2~4に対する摩擦帯電評価結果を表1に示す。AおよびCゾーンにおいては、中導電性二酸化チタン(STT-100H)は、 $Q/m$ 、 $Q/d$ および帯電分布の幅について強力な効果を有する。実施例3および4は、中導電性 $\text{TiO}_2$ の量の上昇が、如何にして現像剤の性能に弊害をもたらし、そして増加した帯電減少をもたらすかを例示するものである。

## 【0055】

10

20

30

【表 1】

|  | Q/m<br>Cゾーン | Q/m<br>Aゾーン | C/A比 | Q/d<br>Cゾーン | Q/d<br>Aゾーン |
|--|-------------|-------------|------|-------------|-------------|
| 比較例1<br>SMT5103<br>3.4g(100%)                          | -21.5       | -13         | 1.7  | -0.37       | -0.18       |
| 実施例2<br>SMT5103<br>2.55g(75%)<br>STT100H<br>0.85g(25%) | -16.7       | -12.8       | 1.3  | -0.35       | -0.17       |
| 実施例3<br>SMT5103<br>1.4g(50%)<br>STT100H<br>1.4g(50%)   | -13.8       | -13.8       | 1    | -0.26       | -0.09       |
| 実施例4<br>SMT5103<br>0.85g(25%)<br>STT100H<br>2.55g(75%) | -12.4       | -10         | 1.2  | -0.22       | -0.09       |

10

20

## 【0056】

絶縁性二酸化チタンの中導電性二酸化チタンに対する比が75：25、すなわち、SMT-5103（絶縁性： $= 10^{-13} \text{ S/cm}$ ）75%とSTT-100H（中導電性、 $= 10^{-8} \text{ S/cm}$ ）25%からなる実施例2のトナーは、Cゾーンにおいては調節され減少された帯電、Aゾーンにおいては変化のない帯電、そしてトナーのRH感度においては25%の減少を伴う現像剤を与える優れた帯電結果を達成した。

30

## 【0057】

（比較例5および6）

E Aトナー50gおよびカーボンブラック顔料10%を含む2種類のトナーブレンドを、小さな実験室ブレンダーを使用して、13500RPMの速度で30秒間、1重量%と4.5重量%のSMT-5103をそれぞれにブレンドすることによって調製した。ポリメチルメタクリレート1%で被覆された65ミクロンキャリアおよびカーボンブラック顔料を含む現像剤を、トナー濃度4%で調製し、低RHおよび低温ゾーン（すなわち、Cゾーン、10%RH/15）並びに高RH-高温ゾーン（すなわち、Aゾーン、85%RH/28）室において、少なくとも12時間、かつ18時間以下の時間で状態調節した。状態調節後、現像剤は、ペイントシェーカー（Red Devil Model 5400x2、664サイクル/分）を使用して帯電した。トナーのトリボを、バルベッタ箱（Barbetta box）としても知られている全噴出装置を使用して測定した。トナーのRH感度は、Q/mCゾーンをQ/mAゾーンで割った比として計算した。結果を表2に示す。

40

## 【0058】

【表 2】

|                          | 凝集%  | Q/m<br>Aゾーン | Q/m<br>Aゾーン | RH感度 | トナーバルク<br>導電率(S/cm) |
|--------------------------|------|-------------|-------------|------|---------------------|
| トナーブレンド5<br>SMT5103 1%   | 100  | -7.4        | -28.8       | 3.9  | 1.8E-13             |
| トナーブレンド6<br>SMT5103 4.5% | 38.7 | -15.7       | -15.8       | 1.0  | 5.4E-12             |

10

## 【0059】

トナーのトリボ、流動および導電率についてのSTT-100Hの効果为例示するために、トナーブレンド7 (STT-100H 1%) およびトナーブレンド8 (STT-100H 4.5%) を含む比較例7および8を調製した。比較例5および6において記載されたものと同じ方法が、トナーブレンド7および8を調製するために使用された。表1を参照すると、SMT-5103だけを使用した場合(比較例1)、1のRH感度は、非常に高い凝集%を残しながら、高充填のTiO<sub>2</sub>においてしか達成できない。これは、トナーコストの増加および印刷中の現像剤の貧弱な性能により望ましくない。表3を参照すると、1のRH感度は、1%のSTT-100Hで達成され、トナーの凝集%は、同じ充

20

## 【0060】

【表 3】

|                          | 凝集% | Q/m<br>Aゾーン | Q/m<br>Aゾーン | RH感度 | トナーバルク<br>導電率<br>(S/cm) |
|--------------------------|-----|-------------|-------------|------|-------------------------|
| トナーブレンド7<br>STT-100H 1%  | 2.5 | -30.0       | -30.5       | 1.0  | 1.3E-11                 |
| トナーブレンド8<br>STT100H 4.5% | 2.2 | -10.2       | -13.0       | 0.8  | 4.8E-10                 |

30

## 【0061】

(実施例9、10、11および12)

疎水性SiO<sub>2</sub> (約30nm粒径、デシルトリメトキシシランで被覆) 2.3%、絶縁性SMT-5103および中導電性の30nmのSTT-100Hの混合物を含むTiO<sub>2</sub> 3.4%並びに0.25%のステアリン酸亜鉛の混合物を含む現像剤組成物を調製し、上で詳細に述べた方法で試験した。結果を以下の表4に示す。なお表4において、混合物1は、絶縁性TiO<sub>2</sub>を75%と中導電性TiO<sub>2</sub>を25%とを含み、混合物2は、絶縁性TiO<sub>2</sub>を50%と中導電性TiO<sub>2</sub>を50%とを含み、混合物3は、絶縁性TiO<sub>2</sub>を25%と中導電性TiO<sub>2</sub>を75%と含む。

40

## 【0062】

【表 4】

| 実施例  | Q/m<br>$\mu\text{C/g}$<br>Cゾーン | Q/m<br>$\mu\text{C/g}$<br>Aゾーン | RH感度 | 凝集% | Q/d fC/ $\mu$<br>Cゾーン | Q/dfC/ $\mu$<br>Aゾーン |
|--|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------------|----------------------|
| 実施例9<br>疎水性SiO <sub>2</sub> 2.3%<br>絶縁性TiO <sub>2</sub> 3.4%<br>ZnSt 0.25%             | -21.5                          | -13                            | 1.7  | 20  | -0.37                 | -0.18                |
| 実施例10<br>疎水性SiO <sub>2</sub> 2.3%<br>2種類のTiO <sub>2</sub> の<br>混合物1 3.4%<br>ZnSt 0.25% | -16.7                          | -12.8                          | 1.3  | 12  | -0.35                 | -0.17                |
| 実施例11<br>疎水性SiO <sub>2</sub> 2.3%<br>2種類のTiO <sub>2</sub> の<br>混合物2 3.4%<br>ZnSt 0.25% | -13.8                          | -13.8                          | 1.0  | 6   | -0.26                 | -0.09                |
| 実施例12<br>疎水性SiO <sub>2</sub> 2.3%<br>2種類のTiO <sub>2</sub> の<br>混合物3 3.4%<br>ZnSt 0.25% | -12.4                          | -10                            | 1.2  | 5   | -0.22                 | -0.09                |

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード ピー エヌ ベレジン  
カナダ オンタリオ ミシサガ チェリントン クレセント 3515

審査官 阿久津 弘

(56)参考文献 特開平10 - 115947 (JP, A)  
特開平06 - 011901 (JP, A)  
特開平10 - 026841 (JP, A)  
特開2004 - 341537 (JP, A)  
特開2003 - 248338 (JP, A)  
特開2001 - 318488 (JP, A)  
特開2002 - 196526 (JP, A)  
特開2001 - 194823 (JP, A)  
特開2003 - 322999 (JP, A)  
特開平02 - 101474 (JP, A)  
特開平10 - 104869 (JP, A)  
特開平06 - 019188 (JP, A)  
特開平04 - 153660 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/08