

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4113297号  
(P4113297)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/113 (2006.01)

G O 3 G 9/10 3 5 1

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-52284	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成11年3月1日(1999.3.1)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開平11-295933		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成11年10月29日(1999.10.29)		アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン
審査請求日	平成18年2月22日(2006.2.22)		フォード、ロング・リッジ・ロード 80
(31) 優先権主張番号	09/037, 555	(74) 代理人	100075258
(32) 優先日	平成10年3月9日(1998.3.9)		弁理士 吉田 研二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096976
			弁理士 石田 純
		(72) 発明者	ハディ ケイ マハバディ
			カナダ オンタリオ州 エトビコーク レ
			イクショア ブルバード ウエスト 22
			67
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 キャリヤの現場調製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャリヤの現場調製法であって、  
キャリヤコアと、モノマーと開始剤と架橋剤とを含む混合物とを混合し、  
加熱によりモノマーを重合し、キャリヤ細孔中及びキャリヤ表面上でポリマー及び架橋  
ポリマーを生成させ、  
細孔の内部及びキャリヤ表面上にポリマー及び架橋ポリマーを保持しているキャリヤコ  
アと、水とを混合し、  
加熱により、重合及び架橋を完了させ、キャリヤ細孔中にポリマー及び架橋ポリマーが  
充填され、キャリヤ表面上にポリマー及び架橋ポリマーが被覆されたキャリヤを得て、  
得られたポリマー及び架橋ポリマーにより細孔が充填され表面が被覆されたキャリヤか  
ら水を除去し、  
乾燥させることを特徴とするキャリヤの現場調製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般に、現像剤組成物に関するものであり、更に詳しく述べるならば、本発明  
は特定のキャリヤを含む現像剤組成物に関するものである。本発明の実施の形態において  
、キャリヤ粒子は現場調製法によって調製することができ、このキャリヤは、金属コア又  
は金属酸化物コア、望ましくは多孔性金属コア又は多孔性金属酸化物コアとポリマーとを

含むものである。ポリマーは、細孔の一部、例えば細孔の約 70 ~ 約 90 %、又は細孔の全て、つまり細孔のほぼ 100 % に含まれ、このとき各々の細孔は、例えば約 50 ~ 約 100 %、望ましくは約 90 ~ 約 100 % がポリマーで充填されている。また、本発明はそのようなコアの調製法も含むものである。本発明のキャリアは、樹脂、着色料及び必要に応じてトナー添加剤を含むトナーと混合して現像剤とし、静電複写、特に電子写真画像形成装置及びデジタル装置における、画像の現像に用いることができる。

#### 【0002】

現場調製とは、例えば、キャリア細孔の内部及びキャリアコア粒子の表面で同時にモノマーの重合が行われることであり、多孔性とは、例えば泡様構造又は多数の細孔を持つことである。

#### 【0003】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の参考形態は、次に述べるような多くの長所を持つトナー及び現像剤組成物を提供するものであり、キャリアはポリマー又はポリマー混合物のコーティングを持つものである。例えば、ほぼ一定の伝導パラメータを持つキャリア粒子を調製するための重合法；キャリア細孔中及び表面上でポリマーを架橋し、キャリアの機械的性質を向上させる；得られたキャリアは、ポリマーを被覆した固体状コアより例えば約 50 ~ 約 500 % 軽く、衝撃が少ない；摩擦帯電値を調整するため、様々なモノマー又はコモノマーを使用できる；また、粉体塗布法のための粒径の小さなポリマー物質を必要としない又は必要性が少ない。

#### 【0004】

更に本発明は、キャリア粒子を調製するための現場重合法を提供し、またほぼ一定の伝導パラメータを持ち、かつ広い範囲の予め定めた摩擦帯電値である、合成キャリアを提供するものである。

#### 【0005】

更にまた本発明の参考形態は、摩擦電気系列表においてあまり接近していない、つまり摩擦電気系列表上での位置が異なるモノマーの混合物より生成した、コーティングを含むキャリア粒子を提供するものである。

#### 【0006】

また本発明の参考形態は、金属又は金属酸化物コアを含む絶縁性のキャリア粒子を提供するものであり、このとき、キャリアは多孔性で、その細孔のほぼ全てに後に重合して架橋ポリマーなどのポリマーとなるモノマーが添加され、またキャリアはその上にポリマー混合物から生成される連続的なコーティングを保持しており、そのコーティングはキャリアコアを完全に覆う層となっている。

#### 【0007】

更に本発明は、金属又は金属酸化物コアを含む伝導性のキャリア粒子を提供するものであり、このとき、キャリアは多孔性、例えば約 50 % の多孔度で、細孔のほぼ全てに、後に重合して架橋ポリマーなどのポリマーとなるモノマーが添加され、またキャリアはその上にポリマー混合物から生成されるコーティングを部分的に保持しているものである。

#### 【0008】

本発明の参考形態は、以下に関するものである。コア細孔の一部にポリマーを含み、また表面にコーティングを持つコアを含むキャリア；多孔性コアを含むキャリアであって、コア細孔の一部に、ポリマー又はポリマー混合物 (1) が含まれ、キャリア上にポリマー又は必要に応じてポリマー混合物 (2) がコーティングされているもの；前記キャリア細孔のほぼ全てに前記ポリマー (1) が含まれ、前記ポリマー (1) 及び (2) の少なくとも一方に、更に伝導性成分が含まれるキャリア；前記コアの粒径が約 30 ~ 約 100  $\mu\text{m}$  であるキャリア；前記ポリマー (1) が架橋ポリマーであり、前記ポリマー (2) が架橋ポリマーであるキャリア；BET面積で示される多孔性が、約 500 ~ 約 5,000  $\text{cm}^2/\text{g}$  であるキャリア；BET面積で示される多孔性が、約 1,000 ~ 約 3,000  $\text{cm}^2/\text{g}$  であるキャリア；前記コアが、鉄、鋼又はフェライトであるキャリア；前記ポリ

10

20

30

40

50

マー(1)及び前記ポリマー(2)が、ビニルポリマー又は縮合ポリマーであるキャリア  
 ;ポリマー(1)が、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、  
 ポリメタクリル酸トリフルオロエチル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、フッ化ビニリデ  
 ン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポ  
 リ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、又はそれらの混合物であり、また前記ポリマー(2)  
 が、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸  
 トリフルオロエチル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオ  
 ロエチレン共重合体、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポ  
 リ酢酸ビニル、又はそれらの混合物であるキャリア;前記ポリマー(1)が、ポリメタク  
 リル酸メチル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸トリフルオロエチル、又はそれらの混  
 合物であり、また前記ポリマー(2)が、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリメ  
 タクリル酸トリフルオロエチル、又はそれらの混合物であるキャリア;前記ポリマー(1)  
 )及び前記ポリマー(2)が、ポリメタクリル酸メチルとポリメタクリル酸トリフルオロ  
 エチルとの混合物を含むものであるキャリア;前記伝導性成分が、伝導性カーボンブラッ  
 ク、金属酸化物、金属、又はそれらの混合物の添加物であるキャリア;前記伝導性成分が  
 、カーボンブラックであるキャリア;前記ポリマー(1)及び前記ポリマー(2)の総含  
 有率が、前記キャリアの約0.5~約10重量%であるキャリア;前記ポリマー(1)及  
 び前記ポリマー(2)の総含有率が、前記キャリアの約1~約5重量%であるキャリア;  
 前記伝導性成分の含有率が、前記ポリマー(1)又は前記ポリマー(2)の約10~約7  
 0重量%であるキャリア;前記伝導性成分の含有率が、前記ポリマー(1)又は前記ポリ  
 マー(2)の約20~約50重量%であるキャリア;摩擦帯電値が約-80~約80マイ  
 クロクーロン/gであるキャリア(以下、マイクロクーロンを「 $\mu\text{C}$ 」と略す);伝導率  
 が約 $10^{-17}$ ~約 $10^{-4}$ モ- (m h o) / cmであるキャリア;摩擦帯電値が約-60~  
 約60  $\mu\text{C}$  / gであり、伝導率が約 $10^{-15}$ ~約 $10^{-6}$ モ- / cmであるキャリア;本発  
 明は、キャリアコアと、モノマーと開始剤と架橋剤とを含む混合物とを混合し、加熱によ  
りモノマーを重合し、キャリア細孔中及びキャリア表面上でポリマー及び架橋ポリマーを  
生成させ、細孔内部及びキャリア表面上にポリマー及び架橋ポリマーを保持しているキャ  
リアコアと、水とを混合し、加熱により、重合及び架橋を完了させ、キャリア細孔中にポ  
リマー及び架橋ポリマーが充填され、キャリア表面上にポリマー及び架橋ポリマーが被覆  
されたキャリアを得て、得られたポリマー及び架橋ポリマーにより細孔が充填され表面が  
被覆されたキャリアから水を除去し、乾燥させる、キャリアの現場調製法;モノマー混合  
 物が更に伝導性添加物を含む方法;余剰のモノマーをろ過により除く方法;ろ過による混  
 合物からの水の除去;また、オープンでの乾燥;混合物を約50~約95、又は約60  
 ~約85に加熱する方法;混合物を約30分~約5時間、又は約30分~約3時間加熱  
 する方法;モノマーが、スチレン、-メチルスチレン、p-クロロスチレン、モノカル  
ボン酸及びその誘導体、二重結合を持つジカルボン酸及びその誘導体、ビニルケトン類、  
ビニルナフタレン、不飽和モノオレフィン類、ハロゲン化ビニリデン類、N-ビニル化合  
物、フッ素化ビニル化合物、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれ、前記モノ  
マーの含有率が必要に応じて、前記キャリアコアの約0.5~約10重量%、又は約1~  
約5重量%である方法;モノマーが、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル  
 、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-  
 オクチル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、-クロロアクリル酸メ  
チル、メタクリル酸、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びアクリルアミド、マ  
レイン酸、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ  
化ビニル、酢酸ビニル及び安息香酸ビニル、塩化ビニリデン、ペンタフルオロスチレン、  
アシルペンタフルオロベンゼン、N-ビニルピロール、及びメタクリル酸トリフルオロエ  
チル、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれ、前記モノマーの含有率が、前記  
キャリアコアの約0.5~約10重量%、又は約1~約5重量%である方法;モノマーが  
 、メタクリル酸メチル、スチレン、メタクリル酸トリフルオロエチル、又はそれらの混合

10

20

30

40

50

物であり、前記モノマーの含有率が、前記キャリアコアの約 0.5 ~ 約 10 重量%、又は約 1 ~ 約 5 重量%である方法；伝導性添加物が、伝導性カーボンブラック、金属酸化物、金属、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれ、前記伝導性添加物の含有率が、前記モノマー混合物の約 10 ~ 約 70 重量%、又は約 20 ~ 約 50 重量%である方法；伝導性添加物が、伝導性カーボンブラックである方法；開始剤が、アゾ化合物、過酸化物及びそれらの混合物から成るグループより選ばれ、前記開始剤の含有率が、前記モノマー混合物の約 0.1 ~ 約 20 重量%、又は約 0.5 ~ 約 10 重量%である方法；開始剤が、2, 2'-アゾジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル、2-メチルブチロニトリル、過酸化ベンゾイル類、ラウリルペルオキシド、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサニル、4, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ペンタン酸n-ブチル、ジクミルペルオキシド、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれる方法；架橋剤が、二つ以上の重合可能な二重結合を持つ化合物から成るグループより選ばれ、前記架橋剤の含有率が前記モノマー混合物の約 0.1 ~ 約 5 重量%、又は約 0.5 ~ 約 3 重量%である方法；架橋剤が、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレン=ジアクリラート(エチレングリコール=ジアクリラート)、エチレン=ジメタクリラート(エチレングリコール=ジメタクリラート)、ジビニルエーテル、亜硫酸ジビニル、ジビニルスルホン、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれる方法；連鎖移動剤が、メルカプタン類及びハロゲン化炭化水素から成るグループより選ばれ、連鎖移動剤の含有率が、前記モノマー混合物の約 0.01 ~ 約 1 重量%、又は約 0.05 ~ 約 0.5 重量%である方法；連鎖移動剤が、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、及びそれらの混合物から成るグループより選ばれる方法；本発明の参考形態は、キャリアとトナーとを含む現像剤；前記キャリア細孔の全てにポリマー(1)が充填されているキャリア；前記細孔のほぼ全てにポリマー(1)が含まれているキャリア；前記コア細孔の全てにポリマー(1)が含まれているキャリア；キャリアとトナーとを含む現像剤；前記のポリマー(1)を含む細孔の数が、約 70 ~ 約 100 %であるキャリア；各キャリア細孔に、ポリマーが約 50 ~ 約 100 %含まれているキャリア。本発明の参考形態は、前記ポリマー(1)及びポリマー(2)の少なくとも一方に、更に伝導性成分が含まれているキャリア；前記のポリマーを含む細孔の数が、前記細孔のほぼ全てであるキャリア；前記ポリマー(2)が、オルガノシロキサン又はオルガノシランであるキャリア。本発明の参考形態のキャリアにおいて、その細孔の一部、例えば細孔の約 70 ~ 約 100 %、望ましくは約 80 ~ 約 100 %に、ポリマーを含有させることができる。各キャリア細孔には、用いられたポリマーを 100 %まで含有させることができる。つまり、各々の細孔は 100 %完全に充填され、又は部分的に、例えば約 50 ~ 約 99 %、望ましくは約 75 ~ 約 95 %を用いられたポリマーで充填することができる。

#### 【0009】

本発明の参考形態のキャリアはその性状において、適当な既知のコアと、コアの細孔中及びその表面上に保持されたポリマーとを含むものである。このとき、各ポリマーは望ましくは同一で、また細孔中のポリマー(1)とコーティングのポリマー(2)の総含有率は、キャリアの約 0.5 ~ 約 10 重量%、望ましくは約 1 ~ 約 5 重量%である。更に詳しく述べるならば、細孔中のポリマー(1)の量は、全ポリマーの約 40 ~ 約 95 重量%、望ましくは約 60 ~ 約 90 重量%であり、ポリマー(2)の量は全ポリマーの約 5 ~ 約 60 重量%、望ましくは約 10 ~ 約 40 重量%の範囲である。

#### 【0010】

本発明の方法を用いて絶縁性キャリア粒子が得られ、その方法は不均一系重合である。このとき、金属コア又は金属酸化物コアなどの適当なコアを、開始剤を含むモノマー、必要に応じて連鎖移動剤、必要に応じて架橋剤、及び電荷増強剤などの必要に応じたその他の添加剤と混合する。このコアは、例えば、クリプトンガスをを用いた BET 単一点法による測定で、約 500 ~ 約 5,000 cm<sup>2</sup>/g、望ましくは約 1,000 ~ 約 3,000 cm<sup>2</sup>/g の BET 面積という高い多孔度であり、マルバーン(Malvern) レーザ回折計での

10

20

30

40

50

測定による体積平均粒径は、例えば約30～約100 $\mu\text{m}$ 、望ましくは約30～約50 $\mu\text{m}$ である。また、この組成物によってコア細孔は満たされ、またほぼ全てのコア表面は被覆される。加熱などによりモノマーを重合させて、キャリア細孔中及びキャリア表面上でポリマー又は架橋ポリマーとし、次に乾燥する。

#### 【0011】

また本発明の参考形態は、不均一系重合法により調製される伝導性キャリア粒子に関するものである。このとき、多孔性金属コア又は金属酸化物コアなどの適当なコアを、開始剤を含むモノマー、必要に応じて連鎖移動剤、必要に応じて架橋剤、また電荷増強剤などの必要に応じたその他の添加剤と混合する。このコアは、マルバーンレーザ回折計での測定による体積平均粒径が、約30～約100 $\mu\text{m}$ 、望ましくは約30～約50 $\mu\text{m}$ である。また、この組成物によってコア細孔は満たされ、コア表面は部分的に、例えば全表面積の約30～約90%が被覆される。次に、加熱などによりモノマーを重合させて、キャリア細孔中及びキャリア表面上でポリマー又は架橋ポリマーとし、乾燥する。また、伝導性キャリア粒子は、不均一系重合法により調製される。このとき、多孔性金属コア又は金属酸化物コアを、開始剤を含むモノマー、伝導性カーボンブラックなどの伝導性添加物、必要に応じて連鎖移動剤、必要に応じて架橋剤、また既知の電荷増強剤などのその他の必要に応じた添加剤と混合する。このコアは、マルバーンレーザ回折計での測定による体積平均粒径が、約30～約100 $\mu\text{m}$ 、望ましくは約30～約50 $\mu\text{m}$ である。また、この組成物によってコア細孔は満たされ、ほぼ全てのコア表面は被覆される。加熱などによりモノマーを重合させて、キャリア細孔中及びキャリア表面上でポリマー又は架橋ポリマーとし、乾燥する。また、キャリア粒子は、例えば第1モノマー成分と第2モノマー成分との重合により得られたポリマー混合物を含むコーティングで充填され、その上を被覆された金属又は金属酸化物コアを含むものであり、このとき、第1モノマー成分と第2モノマー成分は摩擦電気系列表での位置が接近していない。次に、前述のキャリア粒子を、樹脂粒子と顔料粒子とを含むトナー組成物と混合して、現像剤組成物とすることができる。

#### 【0012】

更に、ポリマー又は共重合体コーティングの調製に用いられるモノマー混合物に関して言えば、ポリマーは、その摩擦電気系列表における位置によって選ばれる。このため、例えば、第1ポリマーとして摩擦帯電値が第2ポリマーよりかなり低いものを選ぶ場合もある。例えば、ポリフッ化ビニリデンをコーティングした鋼製キャリアコアの摩擦帯電値は、約-75 $\mu\text{C/g}$ である。しかし同じキャリアは、ポリメタクリル酸メチルのコーティングを用いた場合を除いて、約40 $\mu\text{C/g}$ の摩擦帯電値である。更に詳しく述べるならば、第1及び第2ポリマーの摩擦電気系列表における位置が近接していないということは、電気的仕事関数値が異なっているからであり、このためポリマーの電気的仕事関数値は同じではない。更に、第1及び第2ポリマーは異なった成分を含むものである。また、実施の形態において、第1及び第2ポリマー間の電気的仕事関数の違いは、例えば少なくとも0.2電子ボルト、望ましくは約2電子ボルトである。更に、電気摩擦系列表はポリマーの既知の電気的仕事関数列に対応することが知られている。これについては、“Electric al Properties of Polymers ” D . A . シーノア、17章、Polymer Science 、A . D . ジェンキンス編集、North Holland Publishing ( 1972 ) を参照のこと。また、その内容は全て本願に引用して援用する。

#### 【0013】

キャリアコーティング混合物中の各ポリマーの含有率は、用いられる特定の成分、コーティング重量及び所望の特性に従って変えることができる。一般に、被覆されるポリマー混合物は、第1ポリマーを約10～約90重量%、第2ポリマーを約90～約10重量%含むものである。望ましくは、第1ポリマーを約40～60重量%、第2ポリマーを約60～40重量%としたポリマー混合物を用いる。本発明の実施の形態において、高い摩擦帯電値、つまり-50 $\mu\text{C/g}$ を越える値としたいときには、フッ化ビニリデンのような第1ポリマーを約90重量%、メタクリル酸メチルのような第2ポリマーを10重量%としたキャリアコーティングを用いる。これに対し、摩擦帯電値を低く、約-20 $\mu\text{C/g}$ 以

下としたいならば、第1ポリマーを約10重量%、第2ポリマーを90重量%とする。

【0014】

また、本発明によれば、例えば、キャリアビーズを入れ、磁石で保持した0.1インチのギャップに10ボルトの電圧をかけた場合、伝導率が約 $10^{-17}$ ～約 $10^{-4}$ モー/cm、望ましくは約 $10^{-15}$ ～約 $10^{-6}$ モー/cmと比較的一定であるキャリア粒子が得られる。このとき、キャリア粒子の摩擦帯電値は、ファラデーケージによる測定で、約-80～約80 $\mu$ C/g、望ましくは約-60～約60 $\mu$ C/gであり、これらのパラメータは用いられたコーティング、及び先に述べられたように、用いた各ポリマーの比率によって決まる。

【0015】

【発明の実施の形態】

既知の多孔性コアなどの、様々な適当な多孔性固体状コアキャリア物質を用いることができる。コアの重要な特性は、多孔性で、トナー粒子に陽電荷又は陰電荷を帯電させ、電子写真画像形成装置内の現像剤貯蔵部中において所望の流動性をもつことである。キャリアコアの注目に値すべき性質は、例えば磁気ブラシ現像法において磁気ブラシの形で用いるのに適した柔磁性と、所望のエージング特性である。柔磁性であるということは、現像剤が外部磁界にさらされたときにのみ誘導磁界を発生し、この磁界は外部磁界が除かれるとすぐに消失するものであることを意味している。使用し得る多孔性キャリアコアの例としては、鉄、鉄合金、鋼、フェライト類、マグネタイト類、ニッケル、及びそれらの混合物などが挙げられる。鉄合金には、鉄-ケイ素、鉄-アルミニウム-ケイ素、鉄-ニッケル、鉄-コバルト、及びそれらの混合物が含まれる。フェライトには、主な金属成分として鉄を含有し、また必要に応じてマグネシウム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、銅、及びそれらの混合物などの第2金属成分を含有する、磁性酸化物の一種が含まれる。望ましい多孔性キャリアコアは、鉄、ニッケル、亜鉛、銅、マンガン、及びそれらの混合物を含むフェライト類、及びスポンジ鉄であり、その体積平均粒径は、マルバーンレーザ回折計による測定で、約30～約100 $\mu$ m、望ましくは約30～約50 $\mu$ mであり、BET面積で示される多孔度は、クリプトンガスを用いたBET単一点法による測定で、例えば約500～約5,000 $\text{cm}^2/\text{g}$ 、望ましくは約1,000～約3,000 $\text{cm}^2/\text{g}$ である。モノマー類又はコモノマー類は、例えばキャリアコアの約0.5～約10重量%、望ましくは約1～約5重量%含まれ、キャリア細孔中及び表面上で重合させることのできるものである。モノマー類及びコモノマー類の例には、スチレン、p-クロロスチレン、ビニルナフタレン等のビニルモノマー類；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド及びメタクリル酸トリフルオロエチルなどの、モノカルボン酸及びその誘導体；マレイン酸、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチルなどの、二重結合を持つジカルボン酸及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレンなどの不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル及び酪酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル及びビニルエチルエーテルを含むビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン及びメチルイソプロピルケトンを含むビニルケトン類；塩化ビニリデン及び塩化フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；N-ビニルインドール及びN-ビニルピロリデンなどのN-ビニル化合物；ペンタフルオロスチレン、アリルペンタフルオロベンゼン等のフッ素化モノマー類、その他の適当な既知のモノマー類、及びそれらの混合物などが含まれる。

【0016】

重合反応の結果、約50～約100%、望ましくは約75～約80%が架橋したポリマーとしては、ポリアミド、エポキシ樹脂、シリコンポリマー、ポリウレタン、ジオレフィ

10

20

30

40

50

ン、ビニル樹脂、アクリル酸スチレン、メタクリル酸スチレン、スチレンブタジエン、ポリエステル、それらの共重合体及び混合物などが挙げられる。ポリマー又は共重合体混合物の特定の例は、ポリフッ化ビニリデンとポリエチレン；ポリメタクリル酸メチルとエチレン - 酢酸ビニル共重合体；フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体とポリエチレン；ポリメタクリル酸メチルとエチレン - 酢酸ビニル共重合体；及び、ポリメタクリル酸メチルとポリフッ化ビニリデンである。その他適当なポリマー及びポリマー混合物としては、例えば、ポリスチレンとポリテトラフルオロエチレン；ポリエチレンとポリテトラフルオロエチレン；ポリエチレンとポリ塩化ビニル；ポリ酢酸ビニルとポリテトラフルオロエチレン；ポリ酢酸ビニルとポリ塩化ビニル；ポリ酢酸ビニルとポリスチレン；及び、ポリ酢酸ビニルとポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

10

**【 0 0 1 7 】**

ポリスチレン、ポリメタクリル酸トリフルオロエチル、ポリメタクリル酸メチル、及び先に述べたモノマー類より生成されるポリマーなどのポリマーが、キャリア細孔中及びキャリア表面上に形成される。実施の形態においては、キャリア細孔及びキャリア表面には、架橋ポリマーが望ましい。

**【 0 0 1 8 】**

重合開始剤の量は、例えば、モノマーの約 0 . 1 ~ 約 2 0 重量%、望ましくは約 0 . 5 ~ 約 1 0 重量%であり、開始剤の例としては、2 , 2 ' - アゾジメチルバレロニトリル、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル、2 - メチルブチロニトリル等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル、ラウリルペルオキシド、1 , 1 - ビス ( t e r t - ブチルペルオキシ ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、4 , 4 - ビス ( t e r t - ブチルペルオキシ ) ペンタン酸 n - ブチル、ジクミルペルオキシド等の有機過酸化化合物などの既知の開始剤及びそれらの混合物が挙げられる。

20

**【 0 0 1 9 】**

本発明の方法において用いられる架橋剤は既知のもので、二つ以上の重合可能な二重結合を持つ化合物を用いることができる。このような化合物の例としては、ジビニルベンゼン及び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 = ジアクリラート、エチレン = ジメタクリラート等の、二つの二重結合を持つカルボン酸エステル類；ジビニルエーテル、亜硫酸ジビニル、ジビニルスルホン等のジビニル化合物などが挙げられるが、ジビニルベンゼンが望ましい。架橋剤の添加量は、モノマー又はコモノマー混合物の約 0 . 1 ~ 約 5 重量%、望ましくは約 0 . 5 ~ 約 3 重量%である。

30

**【 0 0 2 0 】**

伝導性添加物、又はポリマーキャリアコーティング中に存在する伝導性成分の添加量は、例えば、モノマー又はコモノマー混合物の約 1 0 ~ 約 7 0 重量%、望ましくは約 2 0 ~ 約 5 0 重量%であり、伝導性添加物の例としては、シェブロンケミカル (Chevron Chemical) より入手できるアセチレン ブラック、A K 2 0 より入手できる、ブルカン ブラック (VULCAN BLACK) (商品名)、ブラック パール (BLACK PEARL) L (商品名)、ケイトジェン ブラック (KEYTJEN BLACK) E C 6 0 0 J D (商品名)、コロンビアン ケミカルズ (Columbian Chemicals) より入手できる、コンダクテクス (CONDUCTEX) S C ウルトラ (商品名) などの伝導性カーボンブラック、酸化鉄、T i O<sub>2</sub>、S n O<sub>2</sub> などの金属酸化物、及び鉄粉末などの金属粉末が挙げられる。これらの添加物は、重合過程の間にポリマーコーティングに混合することが望ましい。伝導性添加物又は成分の主な目的は、キャリアの伝導性を増大させることである。

40

**【 0 0 2 1 】**

連鎖移動剤は、主に鎖の成長を阻害してポリマーの分子量を制御するものであり、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン等のメルカプタン類、又は四塩化炭素又は四臭化炭素等のハロゲン化炭素など既知の試薬を用いる。連鎖移動剤の添加量は、望ましくはモノマー又はコモノマー混合物の約 0 . 0 1 ~ 約 1 重量%、更に望ましくは約 0 . 0 5 ~ 約 0 . 5 重量%である。

**【 0 0 2 2 】**

50

細孔中及び表面上に形成された、ポリマーの直鎖部分の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) による測定で、例えば約  $10^3 \sim 10^6$  であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、約  $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^6$  である。

#### 【0023】

絶縁性キャリア粒子の調製法は、例えば次のような過程を含むものである。多孔性コアと、望ましくは1種類～約5種類のモノマー又はモノマー混合物と、開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤と、必要に応じて架橋剤とを混合する。このとき、モノマー又はモノマー混合物の添加量は、キャリアコアの約0.5～約10重量%、望ましくは約1～約5重量%であり、開始剤の添加量は、モノマー混合物の約0.1～約20重量%、望ましくは約0.5～約10重量%であり、連鎖移動剤の添加量は、モノマー混合物の約0.01～約1重量%、望ましくは約0.05～約0.5重量%であり、架橋剤の添加量は、モノマー混合物の約0.1～約5重量%、望ましくは約0.5～約3重量%である。以上の物質を反応容器に入れて例えば約5分～約1時間攪拌し、混合物をキャリア細孔中に拡散させる。例えば約30分～約5時間、例えば約50～約95℃、望ましくは約60～約85℃に加熱して、モノマーの約5～約20%を転化し、重合してポリマーとする。この結果、ポリマーは、ほぼ全て又は一部のキャリア細孔を満たし、キャリア表面のほぼ全てを被覆しているが、キャリア粒子相互は実質的に癒着していない。余剰のモノマーを、ろ過などによりキャリア表面から除く。細孔の内部及びキャリア表面にポリマー及びモノマー混合物を含むキャリアコアを、水に混合する。二次加熱により重合及び望ましくは架橋を完了する。このとき、温度範囲は、例えば約50～約95℃、望ましくは約60～約85℃であり、混合時間は、例えば約1～約5時間であり、攪拌速度は、混合の段階とほぼ同じである。混合物から傾しゃなどにより水を除く。次に乾燥して、例えば、細孔中及び表面上に架橋ポリマーを保持した絶縁性キャリアを得る。

#### 【0024】

伝導性キャリア粒子の調製法は、例えば次のような過程を含むものである。望ましくは伝導性多孔性コアであるコアと、モノマー又はモノマー混合物と、開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤と、必要に応じて架橋剤とを混合する。このとき、モノマー又はモノマー混合物の添加量は、キャリアコアの約0.5～約10重量%、望ましくは約1～約5重量%であり、これは表面のほぼ全てをコーティングするために必要なモノマー混合物の量の約30～約95%である。開始剤の添加量は、モノマー混合物の約0.1～約20重量%、望ましくは約0.5～約10重量%である。連鎖移動剤の添加量は、モノマー混合物の約0.01～約1重量%、望ましくは約0.05～約0.5重量%である。架橋剤の添加量は、モノマー混合物の約0.1～約5重量%、望ましくは約0.5～約3重量%である。以上の物質を反応容器に入れ、例えば約5分～約1時間攪拌し、前述の混合物をキャリア細孔中に拡散させる。例えば約30分～約5時間、例えば約50～約95℃、望ましくは約60～約85℃に加熱して、モノマーの約5～約20%を転化し、ポリマーとする。この結果、ポリマーは、キャリア細孔のほぼ全て又は一部を満たし、キャリア表面を部分的に被覆しているが、キャリア粒子相互は癒着していない。余剰のモノマーを、ろ過などによりキャリア表面より除く。細孔の内部及びキャリア表面にポリマー及びモノマー混合物を含んでいるキャリアコアを、水に混合する。例えば約50～約95℃、望ましくは約60～約85℃に加熱し、例えば約1～約5時間、混合の段階とほぼ同じ攪拌速度で混合して重合及び望ましくは架橋を完了させる。混合物から、傾しゃなどにより水を除く。次に乾燥し、細孔中及び表面上に架橋ポリマーを保持した伝導性キャリアを得る。

#### 【0025】

伝導性キャリア粒子の調製法は、また次のような過程を含むことができる。コアと、モノマー又はモノマー混合物と、伝導性カーボンブラックなどの伝導性添加物と、開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤と、必要に応じて架橋剤とを混合する。このとき、モノマー又はモノマー混合物の添加量は、キャリアコアの約0.5～約10重量%、望ましくは約1～約5重量%であり、伝導性添加物の量は、モノマー又はモノマー混合物の約10～約70重量%、望ましくは約20～約50重量%であり、開始剤の添加量は、モノマー又はモノ



マー混合物の約 0.1 ~ 約 20 重量%、望ましくは約 0.5 ~ 約 10 重量%であり、連鎖移動剤の添加量は、モノマー又はモノマー混合物の約 0.01 ~ 約 1 重量%、望ましくは約 0.05 ~ 約 0.5 重量%であり、架橋剤の添加量は、モノマー又はモノマー混合物の約 0.1 ~ 約 5 重量%、望ましくは約 0.5 ~ 約 3 重量%である。以上の物質を反応容器に入れ、例えば約 5 分 ~ 約 1 時間攪拌し、前述の混合物をキャリアの細孔中に拡散させる。例えば約 30 分 ~ 約 5 時間、例えば約 50 ~ 約 95、望ましくは約 60 ~ 約 85 に加熱して、モノマーの約 5 ~ 約 20 %を転化し、ポリマーとする。その結果、ポリマーは、キャリア細孔のほぼ全てを満たし又はキャリア細孔に含まれ、キャリア表面のほぼ全てを被覆しているが、キャリア粒子相互は癒着していない。余剰のモノマーを、ろ過などによりキャリア表面より除く。細孔の内部及びキャリア表面にポリマー及びモノマー混合物を含むキャリアコアを、水に混合する。例えば約 50 ~ 約 95、望ましくは約 60 ~ 約 85 に加熱し、例えば約 1 ~ 約 5 時間、混合の段階とほぼ同じ攪拌速度で混合して重合及び架橋を完了させる。混合物から、傾しゃなどにより水を除く。次に乾燥して、細孔中及び表面上に架橋ポリマーを保持した伝導性キャリアを得る。

#### 【0026】

本発明の重合法により、摩擦帯電値の範囲が広く、所望の伝導率であり、また粒径の小さな、例えば、マルバーンレーザ回折計での測定による体積平均粒径が約 30 ~ 約 100  $\mu\text{m}$ 、望ましくは約 30 ~ 約 50  $\mu\text{m}$  である、キャリアを合成することができる。更に、本発明の重合法により樹脂を被覆したキャリア粒子は、ポリマー又はポリマー類などのコーティング物質の大部分、つまり 90 %以上がキャリア表面に融解しているため、キャリア物質にトナーが入り込む場所が少ない。また、本発明の調製法により、所望の摩擦帯電特性と伝導率がそれぞれ独立したキャリアを得ることができる。つまり、例えば、米国特許第 4,233,387 号の調製法においては、キャリア粒子上のコーティング重量の増加により摩擦帯電値も増加すると考えられたが、本来、摩擦帯電パラメータはキャリアコーティング重量に依存しない。すなわち、本発明のキャリア組成物及び調製法を用いて、様々な異なった摩擦帯電特性及び / 又は伝導率の組み合わせである現像剤を調製することができる。

#### 【0027】

本願の発明により、例えば次のような特性を持つキャリアを調製することができる。磁気ブラシ伝導セルによる測定で、伝導率が約  $10^{-17}$  ~ 約  $10^{-4}$  モー /  $\text{cm}$ 、望ましくは約  $10^{-15}$  ~ 約  $10^{-6}$  モー /  $\text{cm}$  ; 既知のファラデーケージ法による測定で、キャリア粒子の摩擦帯電値が、約 80 ~ 約 - 80  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、望ましくは約 60 ~ 約 - 60  $\mu\text{C} / \text{g}$  である。本発明の現像剤は、例えばキャリア粒子上のコーティングの重量を一定にし、ポリマーコーティングの比率を変えることにより、伝導率を一定にしたまま摩擦帯電特性を変えることができる。同様に、コーティングのポリマーの比率を一定に保ったままキャリア粒子のコーティング重量を変えることにより、摩擦帯電値が一定で伝導率が変化した現像剤組成物を調製することができる。

#### 【0028】

トナーはキャリアと混合して現像剤とすることができる。望ましいトナー樹脂としては、米国特許第 3,590,000 号に述べられている、ジカルボン酸とジフェノールなどのジオールとのエステル化物、米国特許第 5,227,460 号に述べられているような、反応性押し出し成形ポリエステルなどを用いることができる。望ましいトナー樹脂には、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体 ; スチレン - ブタジエン共重合体 ; ビスフェノール A とプロピレンオキシドとの反応より得られたポリエステル樹脂 ; テレフタル酸ジメチル、1,3 - ブタンジオール、1,2 - プロパンジオール及びペンタエリトリールの反応より得られた分枝ポリエステル樹脂などが含まれる。先に挙げた特許を一部を含む、幾つかの米国特許において、その他のトナー樹脂も言及されている。

#### 【0029】

通常、約 1 ~ 約 5 重量部のトナーと、約 10 ~ 約 300 重量部のキャリア粒子とを混合する。

## 【0030】

顔料又は染料などの周知の適当な着色料を、トナー粒子の着色料として用いることができる。これらは、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプブラック、酸化鉄、マグネタイト、及びそれらの混合物などである。着色料は、望ましくはカーボンブラックであり、トナー組成物が濃く着色するまで十分な量を添加する。このように、着色料粒子の添加量は、トナー組成物の総重量を基に、約3～約20重量%、望ましくは約3～約12重量%であるが、それ以下、又はそれ以上の着色料粒子を添加することもできる。着色料は、顔料、染料、それらの混合物、顔料混合物、染料混合物、等である。

## 【0031】

マグネタイトは酸化鉄の混合物であり( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )、マピコブラック(Mapico Black)などの商品名で入手できるものである。マグネタイトを含む着色料粒子を用いる場合、トナー組成物における含有率は、約10～約70重量%、望ましくは約20～約50重量%である。

## 【0032】

樹脂粒子は十分かつ効果的な量含まれる。顔料、又はカーボンブラックなどの着色料を10重量%用いる場合、樹脂は約90重量%とする。通常、トナー組成物は、トナー樹脂粒子を約85～約97重量%、カーボンブラックなどの着色料粒子を約3～約15重量%含有している。

## 【0033】

現像剤組成物は、トナー熱可塑性樹脂粒子、キャリア粒子、及び着色料として、マゼンタ、シアン及び/又はイエローの粒子、同様にそれらの混合物を含むことができる。更に詳しく述べるならば、マゼンタの例としては、1,9-ジメチル置換キナクリドン及びカラーインデックスにC.I. 60720、C.I. ディスパーズ レッド(Dispersed Red) 15と記載されている、アントラキノン染料、カラーインデックスにC.I. 26050、C.I. ソルベント レッド(Solvent Red) 19と記載されている、ジアゾ染料等が挙げられる。シアンの例は、銅=テトラ-4(オクタデシルスルホンアミド)フタロシアニン、カラーインデックスにC.I. 74160、C.I. ピグメント ブルー(Pigment Blue)と記載されている、X-銅フタロシアニン顔料、及びカラーインデックスにC.I. 69810、スペシャル ブルー(Special Blue) X-2137と記載されている、アントラトレン ブルー(Anthrathrene Blue) 等である。イエローの例としては、ジアリール化イエロー 3,3-ジクロロベンジジン アセトアセトアニリド類、カラーインデックスにC.I. 12700、C.I. ソルベント エロー(Solvent Yellow) 16と記載されている、モノアゾ顔料、カラーインデックスにホロン イエロー(Foron Yellow) SE/GLN、C.I. ディスパーズエロー(Dispersed Yellow) 33と記載されているニトロフェニルアミンスルホンアミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド、パーマネント イエロー(Permanent Yellow) FGL、等である。トナー組成物中における着色料の含有量は通常、トナー樹脂粒子の重量を基に、約1～約15重量%である。

## 【0034】

更に、ここに述べた現像剤組成物の陽電荷特性を高めるため、必要に応じて、米国特許第4,298,672号に述べられている、アルキルピリジニウムハロゲン化物；米国特許第4,338,390号に述べられている、有機硫酸エステル又はスルホン酸エステル化合物；ジステアリルジメチルアンモニウム硫酸塩；金属錯体 E-88(商品名)、ナフタレンスルホン酸4級アンモニウム化合物；などの既知の電荷増強剤、及びその他の同様な物質を添加することができる。これらの添加剤のトナーへの添加量は、通常約0.1～約20重量%、望ましくは約1～約7重量%である。

## 【0035】

本発明のトナー組成物は、いくつかの既知の方法で調製することができる。本発明では、トナー樹脂粒子と顔料粒子又は着色料を溶融混合し、次に機械的に磨砕する。その他、エ

10

20

30

40

50

マルション凝集体スプレードライ、溶融分散、分散重合及び懸濁重合などの方法がある。分散重合法では、樹脂粒子と着色料粒子の溶媒分散液を、管理された条件下でスプレードライし、所望の生成物を得る。

#### 【0036】

画像形成部材の例としては、セレン、セレン合金、及び、ハロゲンなどの添加剤又はドーパント(dopants)を含むセレン又はセレン合金が挙げられる。更に、用いられる有機光受容体の例としては、その内容をすべて本件に引用して援用する、米国特許第4,265,990号、米国特許第4,585,884号、米国特許第4,584,253号及び米国特許第4,563,406号に述べられている、輸送層と光発生層とを含む積層感光デバイス、及びその他の同様な積層感光デバイスなどが挙げられる。光発生層の例としては、三方晶系セレン、金属フタロシアニン類、金属を含まないフタロシアニン類、及びバナジルフタロシアニン類が挙げられる。電荷輸送分子としては、米国特許第4,265,990号に開示されている、アリールジアミン類を用いることができる。また、光発生顔料としては、スクアレン化合物、チアピリジニウム物質、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等を用いることができる。これらの積層部材は、通常陰電荷に帯電するため、陽電荷を帯びたトナーを引きつける。本発明で使用する他の感光剤(感光デバイス)としては、ポリビニルカルバゾール 4-ジメチルアミノベンジリデン、ベンゾイルヒドラジン; 2-ベンジリデンアミノカルバゾール、4-ジメチルアミノベンジリデン、(2-ニトロベンジリデン)-p-ブromoアニリン; 2,4-ジフェニルキナゾリン; 1,2,4-トリアジン; 1,5-ジフェニル-3-メチルピラゾリン、2-(4'-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール; 3-アミノカルバゾール、ポリビニルカルバゾール-トリニトロフルオレノン電荷移動錯体; 及びそれらの混合物などが挙げられる。更に本発明の現像剤組成物は特に、移動輸送法及び移動荷電法を用いる、また下向きに湾曲した可撓性積層画像形成部材を用いる、静電複写画像形成法及び装置に有用である。下向きに湾曲した可撓性積層画像形成部材については、米国特許第4,394,429号及び米国特許第4,368,970号を参照のこと。またその内容はすべて本件に引用して援用する。この現像剤組成物を用いて得られた画像は、十分な強度と、優れたハーフトーン及び所望の線解像度を持ち、バックグラウンドの汚れが殆ど見られず良好であった。

#### 【0037】

##### 【実施例】

##### 実施例1

98gのメタクリル酸メチルと、2gのジビニルベンゼン架橋剤と、2gの2,2'-アゾジメチルバレロニトリルと、1gの過酸化ベンゾイルとから成る混合物、103gと、パウダーテック社(Powdertech Corp.)より入手の、平均粒径が約32 $\mu$ m、BET表面積が約1,600cm<sup>2</sup>/gである、多孔性CuZnフェライト粉末30gとを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を500mlのガラス製反応器に計り取り、約300rpmの速度で約60分間攪拌した。次にこの反応器を約55 $^{\circ}$ の水浴に浸し、約60分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300rpmで攪拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸メチルを一部重合して(転化率 約5~約40%)ポリメタクリル酸メチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸メチルを一部重合し(転化率約5~約40%)、ポリメタクリル酸メチルで表面を全て被覆した。次に反応混合物を#3ワットマン(Whatman)フィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に150gの水の入った500mlのガラス製反応器に入れ、約300rpmで攪拌した。反応器を約55 $^{\circ}$ の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約95 $^{\circ}$ とした。この温度で約60分間混合物を攪拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約80 $^{\circ}$ のオープン中で約18時間乾燥させた。得られた生成物は、ほぼ全ての細孔の約95~99%がほぼ充填され、各細孔の約90~100%が架橋ポリメタクリル酸メチルで満たされ、表面が架橋ポリメタクリル酸メチルポリマーで被覆されている、CuZnフェライトのキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを

約 5 . 1 重量 %、上記の多孔性 Cu Zn フェライトコア物質を約 9 4 . 9 重量 % 含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子を分析したところ、架橋ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。

#### 【 0 0 3 8 】

次に、上記で調製したキャリア 2 4 g と、トナー 1 g と混合して、現像剤混合物を調製した。トナーは、約 3 0 % のゲルを含む部分的に架橋したプロポキシ化ビスフェノール A フマル酸ポリエステルを押し出し成型したものを 8 9 重量 % と、リーガル (REGAL) 3 3 0 (商品名) カーボンブラックを 5 重量 % と、日本のサンヨー ケミカルズより入手できる、低分子量の 6 6 0 P ワックスを 6 重量 % と、表面添加剤として、デグサ ケミカルズ (Degussa Chemicals) より入手できる、T S 5 3 0 エアロシル (AEROSIL) (商品名) フュームドシリカを 1 % と、から成るものである。部分的に架橋したプロポキシ化ビスフェノール A フマル酸ポリエステルについては、米国特許第 5 , 2 2 7 , 4 6 0 号に開示されており、その内容は全て本願に引用して援用する。

#### 【 0 0 3 9 】

トナーを約 3 ~ 1 0 重量 %、キャリアを約 9 0 ~ 9 7 重量 % 含む現像剤を調製し、キャリアの摩擦帯電値を測定したところ、約  $32 \mu\text{C} / \text{g}$  であった。更に、長さ 0 . 1 インチのキャリア粒子の磁気ブラシを形成し、ブラシに 1 0 ボルトの電位差をかけてキャリアの伝導率を測定したところ、約  $1 \times 10^{-15}$  モー / cm であった。ゆえに、キャリア粒子は絶縁性であると言える。

#### 【 0 0 4 0 】

全ての実施例において、摩擦帯電値及び伝導率は、前述の方法により測定を行った。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 実施例 2

9 8 g のスチレンと、2 g のジビニルベンゼン架橋剤と、2 g の 2 , 2 ' - アゾジメチルバレロニトリルと、1 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、1 0 3 g と、パウダーテック社より入手の、平均粒径が約  $32 \mu\text{m}$ 、B E T 表面積が約  $1,600 \text{ cm}^2 / \text{g}$  である、多孔性 Cu Zn フェライト粉末 3 0 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 5 0 0 m l のガラス製反応器に計り取り、約 3 0 0 r p m の速度で約 6 0 分間攪拌した。次にこの反応器を約 5 5 ° の水浴に浸し、約 6 0 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、3 0 0 r p m で攪拌し、キャリア細孔中のスチレンを一部重合して (転化率 約 5 ~ 約 4 0 %) ポリスチレンとし、また同時にキャリア表面上でもスチレンを一部重合し、ポリスチレンで表面を全て被覆した。次に反応混合物を # 3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 1 5 0 g の水の入った 5 0 0 m l のガラス製反応器に入れ、約 3 0 0 r p m で攪拌した。反応器を約 5 5 ° の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 9 5 ° とした。この温度で約 6 0 分間混合物を攪拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 8 0 ° のオーブン中で約 1 8 時間乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 9 5 ~ 9 9 % がほぼ充填され、各細孔の約 9 0 ~ 1 0 0 % が架橋ポリスチレンで満たされ、表面が架橋ポリスチレンで被覆されている、Cu Zn フェライトのキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分架橋したポリマーを約 5 . 0 重量 %、上記の多孔性 Cu Zn フェライトコア物質を約 9 5 . 0 重量 % 含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子を分析したところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約  $5 \mu\text{C} / \text{g}$  であり、伝導率は、約  $3 \times 10^{-15}$  モー / cm であった。ゆえに、キャリア粒子は絶縁性であるといえる。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 実施例 3

9 8 g のメタクリル酸トリフルオロエチルと、2 g のジビニルベンゼン架橋剤と、2 g の

2, 2'-アゾジメチルバレロニトリルと、1 gの過酸化ベンゾイルとから成る混合物、103 gと、パウダーテック社より入手の、平均粒径が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、BET表面積が約 $1,600\text{ cm}^2/\text{g}$ である、多孔性CuZnフェライト粉末30 gとを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を500 mlのガラス製反応器に計り取り、約300 rpmの速度で約60分間攪拌した。次にこの反応器を約55℃の水浴に浸し、約60分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpmで攪拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸トリフルオロエチルを一部重合して(転化率 約5~約40%)ポリメタクリル酸トリフルオロエチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸トリフルオロエチルを一部重合し、メタクリル酸トリフルオロエチルポリマーで表面を全て被覆した。次に反応混合物を#3ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に150 gの水の入った500 mlのガラス製反応器に入れ、約300 rpmで攪拌した。反応器を約55℃の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約95℃とした。この温度で約60分間混合物を攪拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約80℃のオーブン中で約18時間乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約95~99%がほぼ充填され、各細孔の約90~100%が架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで満たされ、キャリアコアが架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで被覆されている、CuZnフェライトのキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約4.8重量%、上記の多孔性CuZnフェライトコア物質を約95.2重量%含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約 $-29\text{ }\mu\text{C/g}$ であり、伝導率は、約 $2\times 10^{-15}\text{ モー/cm}$ であった。ゆえに、キャリア粒子は絶縁性であるといえる。

#### 【0043】

##### 実施例4

83.3 gのメタクリル酸メチルと、1.7 gのジビニルベンゼン架橋剤と、1.7 gの2, 2'-アゾジメチルバレロニトリルと、0.85 gの過酸化ベンゾイルとから成る混合物、87.55 gと、ヘガニース社(Hoeganaes Corp.)より入手の、平均粒径が約 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、BET表面積が約 $1,400\text{ cm}^2/\text{g}$ である、多孔性スポンジ鉄粉末30 gとを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を500 mlのガラス製反応器に計り取り、約300 rpmの速度で約60分間攪拌した。次にこの反応器を約55℃の水浴に浸し、約60分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpmで攪拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸メチルを一部重合して(転化率 約5~約40%)ポリメタクリル酸メチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸メチルを一部重合し、ポリメタクリル酸メチルで表面を部分的に被覆した。次に反応混合物を#3ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に150 gの水の入った500 mlのガラス製反応器に入れ、約300 rpmで攪拌した。反応器を約55℃の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約95℃とした。この温度で約60分間混合物を攪拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約80℃のオーブン中で約18時間乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約95~99%がほぼ充填され、各細孔の約90~100%が架橋ポリメタクリル酸メチルで満たされ、表面が架橋ポリメタクリル酸メチルで被覆されている、スポンジ鉄のキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約4.3重量%、上記の多孔性スポンジ鉄コア物質を約95.7重量%含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子表面の約52%を被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約 $48\text{ }\mu\text{C/g}$ であり、伝導率は、約 $2\times 10^{-8}\text{ モー/cm}$ であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

## 【 0 0 4 4 】

## 実施例 5

83.3 g のスチレンと、1.7 g のジビニルベンゼン架橋剤と、1.7 g の 2,2'-アゾジメチルバレロニトリルと、0.85 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、87.55 g と、ヘガニース社より入手の、平均粒径が約 35  $\mu\text{m}$ 、BET 表面積が約 1,400  $\text{cm}^2/\text{g}$  である、多孔性スポンジ鉄粉末 30 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 500 ml のガラス製反応器に計り取り、約 300 rpm の速度で約 60 分間撹拌した。次にこの反応器を約 55 の水浴に浸し、約 60 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpm で撹拌し、キャリア細孔中のスチレンを一部重合して（転化率 約 5 ~ 約 40 %）ポリスチレンとし、また同時にキャリア表面上でもスチレンを一部重合し、ポリスチレンで表面を部分的に被覆した。次に反応混合物を #3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 150 g の水の入った 500 ml のガラス製反応器に入れ、約 300 rpm で撹拌した。反応器を約 55 の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 95 とした。この温度で約 60 分間混合物を撹拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 80 のオープン中で約 18 時間乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 95 ~ 99 % がほぼ充填され、各細孔の約 90 ~ 100 % が架橋ポリスチレンで満たされ、表面が架橋ポリスチレンで被覆されている、スポンジ鉄のキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分架橋したポリマーを約 4.4 重量%、上記の多孔性スポンジ鉄コア物質を約 95.6 重量%含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子表面の約 47 % を被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約 15  $\mu\text{C}/\text{g}$  であり、伝導率は、約  $3 \times 10^{-8}$  モー / cm であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 6

83.3 g のメタクリル酸トリフルオロエチルと、1.7 g のジビニルベンゼン架橋剤と、1.7 g の 2,2'-アゾジメチルバレロニトリルと、0.85 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、87.55 g と、ヘガニース社より入手の、平均粒径が約 35  $\mu\text{m}$ 、BET 表面積が約 1,400  $\text{cm}^2/\text{g}$  である、多孔性スポンジ鉄粉末 30 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 500 ml のガラス製反応器に計り取り、約 300 rpm の速度で約 60 分間撹拌した。次にこの反応器を約 55 の水浴に浸し、約 60 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpm で撹拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸トリフルオロエチルを一部重合して（転化率 約 5 ~ 約 40 %）ポリメタクリル酸トリフルオロエチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸エステルモノマーを一部重合し、ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで表面を部分的に被覆した。次に反応混合物を #3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 150 g の水の入った 500 ml のガラス製反応器に入れ、約 300 rpm で撹拌した。反応器を約 55 の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 95 とした。この温度で約 60 分間混合物を撹拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 80 のオープン中で約 18 時間乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 95 ~ 100 % がほぼ充填され、各細孔の約 90 ~ 100 % が架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで満たされ、表面が架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで被覆されている、スポンジ鉄のキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約 4.2 重量%、上記の多孔性スポンジ鉄コア物質を約 95.8 重量%含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡でキャリア粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子表面の約 53 % を被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約 -10  $\mu\text{C}/\text{g}$  であ

り、伝導率は、約  $4 \times 10^{-8}$  モー / c m であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

#### 【 0 0 4 6 】

##### 実施例 7

98 g のメタクリル酸メチルと、20 g のコンダクテクス SC ウルトラ（商品名）伝導性カーボンブラックと、2 g のジビニルベンゼン架橋剤と、2 g の 2 , 2 ' - アゾジメチルバレロニトリルと、1 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、123 g と、パウダーテック社より入手の、平均粒径が約  $32 \mu\text{m}$ 、BET 表面積が約  $1,600 \text{ cm}^2/\text{g}$  である、多孔性 Cu Zn フェライト粉末 30 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 500 ml のガラス製反応器に計り取り、約 300 rpm の速度で約 60 分間撹拌した。次にこの反応器を約 55 の水浴に浸し、約 60 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpm で撹拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸メチルを一部重合して（転化率 約 5 ~ 約 40 %）ポリメタクリル酸メチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸エステルモノマーを一部重合し、ポリメタクリル酸メチルで表面を全て被覆した。次に反応混合物を # 3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 150 g の水の入った 500 ml のガラス製反応器に入れ、約 300 rpm で撹拌した。反応器を約 55 の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 95 とした。この温度で約 60 分間混合物を撹拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 80 のオープン中で乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 95 ~ 99 % がほぼ充填され、各細孔の約 90 ~ 100 % が架橋ポリメタクリル酸メチルとその中に分散したカーボンブラックとで満たされ、表面が架橋ポリメタクリル酸メチルとその中に分散したカーボンブラックとで被覆されている、Cu Zn フェライトのキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約 5 . 0 重量 %、細孔中及び表面上のカーボンブラックを約 1 . 0 重量 %、上記の多孔性 Cu Zn フェライトコア物質を約 94 . 0 重量 % 含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡で粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約  $21 \mu\text{C}/\text{g}$  であり、伝導率は、約  $4 \times 10^{-7}$  モー / c m であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

#### 【 0 0 4 7 】

##### 実施例 8

98 g のスチレンと、20 g のコンダクテクス SC ウルトラ（商品名）伝導性カーボンブラックと、2 g のジビニルベンゼン架橋剤と、2 g の 2 , 2 ' - アゾジメチルバレロニトリルと、1 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、123 g と、パウダーテック社より入手の、平均粒径が約  $32 \mu\text{m}$ 、BET 表面積が約  $1,600 \text{ cm}^2/\text{g}$  である、多孔性 Cu Zn フェライト粉末 30 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 500 ml のガラス製反応器に計り取り、約 300 rpm の速度で約 60 分間撹拌した。次にこの反応器を約 55 の水浴に浸し、約 60 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、300 rpm で撹拌し、キャリア細孔中のスチレンを一部重合して（転化率 約 5 ~ 約 40 %）ポリスチレンとし、また同時にキャリア表面上でもスチレンを一部重合し、ポリスチレンで表面を全て被覆した。次に反応混合物を # 3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 150 g の水の入った 500 ml のガラス製反応器に入れ、約 300 rpm で撹拌した。反応器を約 55 の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 95 とした。この温度で約 60 分間混合物を撹拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 80 のオープン中で乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 95 ~ 99 % がほぼ充填され、各細孔の約 90 ~ 100 % が架橋ポリスチレンとその中に分散したカーボンブラックとで満たされ、表面が架橋ポリスチレンとその中に分散したカーボンブラックとで被覆されている、Cu Zn フェライトのキャリアコアを含むものである

。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約 5 . 1 重量 %、細孔中及び表面上のカーボンブラックを約 1 . 0 重量 %、上記の硬質多孔性 Cu Zn フェライトコア物質を約 9 3 . 9 重量 % 含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡で粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約  $2 \mu\text{C} / \text{g}$  であり、伝導率は、約  $2 \times 10^{-7}$  モー / cm であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

#### 【 0 0 4 8 】

##### 実施例 9

9 8 g のメタクリル酸トリフルオロエチルと、2 0 g のコンダクテクス SC ウルトラ (商品名) 伝導性カーボンブラックと、2 g のジビニルベンゼン架橋剤と、2 g の 2 , 2 ' - アゾジメチルバレロニトリルと、1 g の過酸化ベンゾイルとから成る混合物、1 2 3 g と、パウダーテック社より入手の、平均粒径が約  $3.2 \mu\text{m}$ 、BET 表面積が約  $1,600 \text{ cm}^2 / \text{g}$  である、多孔性 Cu Zn フェライト粉末 3 0 g とを混合して、キャリア粒子を調製した。これらの成分を 5 0 0 m l のガラス製反応器に計り取り、約 3 0 0 r p m の速度で約 6 0 分間撹拌した。次にこの反応器を約 5 5 °C の水浴に浸し、約 6 0 分間バルク重合を行った。この間、ほぼ同じ速度、3 0 0 r p m で撹拌し、キャリア細孔中のメタクリル酸トリフルオロエチルを一部重合して (転化率 約 5 ~ 約 4 0 %) ポリメタクリル酸トリフルオロエチルとし、また同時にキャリア表面上でもメタクリル酸エステルモノマーを一部重合し、ポリメタクリル酸トリフルオロエチルで表面を全て被覆した。次に反応混合物を # 3 ワットマンフィルタでろ過し、キャリア表面から余分のモノマーを除いた。ろ過した物質を、次に 1 5 0 g の水の入った 5 0 0 m l のガラス製反応器に入れ、約 3 0 0 r p m で撹拌した。反応器を約 5 5 °C の水浴に浸し、水浴の温度を徐々に上げて約 9 5 °C とした。この温度で約 6 0 分間混合物を撹拌し、重合及び架橋反応を完了させた。この後、混合物から水を傾しゃし、混合物を一夜、約 8 0 °C のオーブン中で乾燥させた。得られた生成物は、全ての細孔の約 9 6 ~ 1 0 0 % がほぼ充填され、各細孔の約 9 0 ~ 9 9 % が架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルとその中に分散したカーボンブラックとで満たされ、表面が架橋ポリメタクリル酸トリフルオロエチルとその中に分散したカーボンブラックとで被覆されている、Cu Zn フェライトのキャリアコアを含むものである。熱重量分析での測定によれば、生成物は、細孔中及び表面上で十分に架橋したポリマーを約 5 . 0 重量 %、細孔中及び表面上のカーボンブラックを約 1 . 0 重量 %、上記の多孔性 Cu Zn フェライトコア物質を約 9 4 . 0 重量 % 含むものである。後方散乱電子画像を用いた走査型電子顕微鏡で粒子の分析を行ったところ、ポリマーが細孔を満たし、キャリア粒子の表面を完全に被覆していることの実質的な証拠が示された。キャリアの摩擦帯電値は、約  $-1.1 \mu\text{C} / \text{g}$  であり、伝導率は、約  $5 \times 10^{-7}$  モー / cm であった。ゆえに、キャリア粒子は伝導性であるといえる。

#### 【 0 0 4 9 】

以上の全ての実施例において、摩擦帯電値及びその他の値は、例えば実施例 1 に示したように、現像剤に調製した後に測定したものである。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 エンノ イー アーグア  
カナダ オンタリオ州 トロント グレングローブ アベニュー ウェスト 52
- (72)発明者 トーマス イー エンライト  
カナダ オンタリオ州 ブラッドフォード センター ストリート 61 アpartment #4
- (72)発明者 ジョン エイ クリーチュラ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 オンタリオ レイク ロード 426
- (72)発明者 マリー エル オット  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 フェアポート パトナム サークル 12
- (72)発明者 ケイ デリク ヘンダーソン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター エス グッドマン ストリート 34 アpartment 501
- (72)発明者 ボール ジェイ ガーオイル  
カナダ オンタリオ州 オークビル サール コート 2074

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開平08-160673(JP, A)  
特開平03-208060(JP, A)  
特開昭64-088557(JP, A)  
特開平02-187770(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/113