

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4596452号
(P4596452)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年10月1日 (2010. 10. 1)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/10 (2006. 01)

G 0 3 G 9/10

G 0 3 G 9/107 (2006. 01)

G 0 3 G 9/10 3 2 1

G 0 3 G 9/113 (2006. 01)

G 0 3 G 9/10 3 5 1

G 0 3 G 9/10 3 5 2

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-123732 (P2004-123732)
 (22) 出願日 平成16年4月20日 (2004. 4. 20)
 (65) 公開番号 特開2005-308923 (P2005-308923A)
 (43) 公開日 平成17年11月4日 (2005. 11. 4)
 審査請求日 平成18年7月21日 (2006. 7. 21)
 審判番号 不服2009-6808 (P2009-6808/J1)
 審判請求日 平成21年4月1日 (2009. 4. 1)

(73) 特許権者 000153591
 株式会社巴川製紙所
 東京都中央区京橋一丁目7番1号
 (72) 発明者 藤原 晃
 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
 巴川製紙所 画像材料事業部内
 (72) 発明者 原田 義昭
 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
 巴川製紙所 画像材料事業部内

合議体

審判長 柏崎 康司

審判官 伊藤 裕美

審判官 伏見 隆夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用樹脂コートキャリア、及びそれを使用した電子写真用二成分現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

印加電圧 1 0 0 V での電気抵抗が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ ・ c m かつ破壊電圧が 1 2 0 ~ 2 8 0 V である樹脂コートキャリアであって、コア材が C u、C o、Z n、M n、C r、P b を含まずかつマグネシウムフェライトであって、該コア材表面を、ストレートシリコン樹脂とアクリル樹脂との重量比率が 6 0 : 4 0 ~ 8 0 : 2 0 からなる樹脂成分及び該樹脂成分に対して 1 0 ~ 2 5 重量%のカーボンブラックからなる導電剤を含有するコート剤で被覆し、該コート剤の被覆量が樹脂コートキャリア全体に対して 0 . 4 ~ 1 . 2 重量%であることを特徴とする電子写真用樹脂コートキャリア。

【請求項 2】

上記マグネシウムフェライト中のマグネシウム元素の含有量が 0 . 5 ~ 1 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用樹脂コートキャリア。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の電子写真用樹脂コートキャリアと、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子表面に磁性粉を付着させた電子写真用トナーとからなることを特徴とする電子写真用二成分現像剤。

【請求項 4】

磁性粉の付着量がトナー粒子に対して 0 . 3 ~ 2 . 0 重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真用二成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真用樹脂コートキャリア、及びそれを使用した電子写真用二成分現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式に使用される二成分現像剤は、トナーとキャリアで構成されており、キャリアは現像槽内でトナーと混合攪拌され摩擦帯電し、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる機能を有する。そしてキャリアはマグネットロール上から再び現像槽内に戻り、新たに補給されるトナーと再び混合攪拌され繰り返し使用される。

10

従って、キャリアとしては、使用期間中、トナーに対しあらゆる環境下で絶えずキャリアとして所望される特性を発揮し、特に安定した帯電特性を与えることが要求される。

【0003】

しかし、従来の二成分現像剤は、攪拌によるキャリア同士の衝突や現像剤槽とキャリア間の摩擦等のストレスによりキャリア表面にトナーが融着するスเปント現象が起きる。このようなキャリアのスเปント現象による劣化を防止するために、従来からコア粒子表面に種々の樹脂を被覆することが行われてきた。コア粒子表面を樹脂で被覆すると、キャリアの表面が平滑になり、トナーがキャリアに付着し難くなるのでスเปント現象も発生しにくくなる。したがって、現像剤の寿命を伸ばすことができる。さらに、樹脂を選択することにより、キャリアの帯電特性、電気抵抗等を制御することが可能となる。

20

また、コア粒子を樹脂で被覆することにより、コア粒子は直接には環境の影響を受けることがなくなるので、耐環境性、例えば温度変化、湿度変化等に対してキャリアの物性が変化し難くなる。

このように、キャリアのコア粒子の表面を樹脂で被覆すると、実用特性が大幅に改善される。

【0004】

コア粒子の表面を被覆する樹脂としては、シリコン系樹脂、シリコングラフト樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、ビニル系樹脂（塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等）、セルロース樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、ロジン系樹脂、フッ素化アクリル系樹脂及びフッ素系樹脂等が挙げられ、それらの樹脂の単独もしくは混合樹脂や、上記樹脂のモノマー成分の共重合体樹脂が使用されてきた。

30

【0005】

しかし、上記従来技術による樹脂コートキャリアは、前記で述べたストレスによりキャリア表面のコート樹脂皮膜の剥離、脱落等が起こり、これらの現象により帯電量やキャリア抵抗等のキャリア特性が変動し、画像の劣化（画像濃度変動、画像上カブリ不良等）やトナー飛散が発生するという問題を有するものであった。特に、帯電量を早く立ち上げさせるために強い攪拌をされる場合や、長い寿命を要求される場合のように苛酷の条件で使用される場合には、コート樹脂皮膜の剥がれの問題が顕著となる。コート樹脂の皮膜強度並びに耐摩耗性が十分でないと機械的衝撃に弱いため、使用時間と共に各粒子間の衝突、現像部材との衝突により皮膜が摩耗、破損し、キャリア表面から剥離、摩耗したコート樹脂が現像剤中に混入、蓄積する。コート樹脂皮膜が剥がれるとキャリア表面の電気抵抗が部分的に変化して、十分にトナーを摩擦帯電させることができず、その結果、画像濃度の低下や画像背景部のカブリが発生するようになる。さらに、剥がれたコート樹脂は極性が高いことが多くトナーや現像器に付着するという問題や、感光体表面に付着し画像上の地汚れ（カブリ）や穂跡を発生させるという問題、現像剤の摩擦帯電特性等に変化をもたらす画像品質を低下させるという問題を引き起こした。要するに従来技術による樹脂コートキャリアはストレスに由来する樹脂皮膜の剥離の影響を電子写真特性に受けやすいという問

40

50

題を有するものであった。

また、現像剤は帯電した後、放置され再び使用されるので、放置後の帯電保持力も重要である。帯電保持力がないと、放置している間に帯電量が減少してしまい、プリントを再開した時カブリが発生する。

【 0 0 0 6 】

コート用樹脂として使用されてきた代表的なものとしてアクリル系樹脂とシリコン系樹脂があげられる。

アクリル系樹脂は、キャリアコア材との密着性が高く剥がれが発生しにくく、また、アクリル系樹脂コートキャリアは、トナーに対する帯電付与能力、特に負荷電性トナーに対する帯電付与能力に優れており、従来から汎用されているが、耐スベント性と帯電保持力

10

に劣る欠点がある。一方、シリコン系樹脂コートキャリアは、表面エネルギーが低く、摩擦係数も低く、耐スベント性に優れているものの帯電付与能力に劣る欠点がある。すなわち、シリコン樹脂コートキャリアは帯電立ち上がり性が劣り、トナーを補給した時、カブリが発生し易い。しかし、放置後の帯電保持力が優れているため放置後のカブリは発生しにくい。

【 0 0 0 7 】

これらアクリル系樹脂及びシリコン系樹脂コートキャリアの良好な特性を併せ持つものにアクリル変性シリコン系樹脂コートキャリアや、シリコン変性アクリル樹脂コートキャリアが提案されている（特許文献 1、特許文献 2）。

しかし、上記問題点をコート用樹脂の選択のみでバランスよく解決することは、樹脂皮

20

膜剥がれの問題を含めると容易ではなかった。

【 0 0 0 8 】

また、樹脂コートキャリアのコア材としてはフェライトやマグネタイトが多く使用されている。

マグネタイトは一般的に飽和磁化が高く、感光体へのキャリア付着に対しては有利であるが、現像時の負荷が大きく現像剤の劣化が早く、現像剤の耐久性に問題がある。また、一般的に飽和磁化が高いため高精細な画像を得ることが困難である。

【 0 0 0 9 】

また、キャリアはトナーと組み合わせて二成分現像剤として使用される。そのため、二成分現像剤として優れた特性を発揮するためにはトナーの特性も重要であり、キャリアの特性に適合したトナーとの適正な組み合わせで現像剤として優れた摩擦帯電性等を有することが望まれている。

30

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開平 3 - 3 1 8 6 0 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 2 3 4 5 0 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 5 4 4 1 6 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 9 2 1 9 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

40

本発明の目的は、トナーに対する帯電付与能力が高く、耐スベント性に優れ、かつ多数枚連続プリントにおいても帯電性が安定しており、初期の帯電立ち上がり性、放置後の帯電保持力にも優れ、補給時カブリ、放置後カブリを発生させない優れた電子写真用樹脂コートキャリア及び該キャリアを用いた電子写真用二成分現像剤を提供することにある。また、樹脂皮膜の脱離の影響を少なくし、上記特性がより優れた電子写真用キャリア及び電子写真用二成分現像剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、下記の技術的構成により、前記課題を解決できたものである。

(1) 印加電圧 1 0 0 V での電気抵抗が $1 . 0 \times 1 0 ^ { 3 } \sim 1 . 0 \times 1 0 ^ { 6 } \cdot \text{cm}$ か

50

つ破壊電圧が120～280Vである樹脂コートキャリアであって、コア材がCu、Co、Zn、Mn、Cr、Pbを含まずかつマグネシウムフェライトであって、該コア材表面を、ストレートシリコン樹脂とアクリル樹脂との重量比率が60：40～80：20からなる樹脂成分及び該樹脂成分に対して10～25重量%のカーボンブラックからなる導電剤を含有するコート剤で被覆し、該コート剤の被覆量が樹脂コートキャリア全体に対して0.4～1.2重量%であることを特徴とする電子写真用樹脂コートキャリア。

(2) 上記マグネシウムフェライト中のマグネシウム元素の含有量が0.5～10重量%であることを特徴とする前記(1)に記載の電子写真用樹脂コートキャリア。

(3) 前記(1)に記載の電子写真用樹脂コートキャリアと、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子表面に磁性粉を付着させた電子写真用トナーとからなることを特徴とする電子写真用二成分現像剤。

(4) 磁性粉の付着量がトナー粒子に対して0.3～2.0重量%であることを特徴とする前記(3)に記載の電子写真用二成分現像剤。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、トナーに対する帯電付与能力が高く、耐スメント性に優れ、かつ多数枚連続プリントにおいても帯電性が安定しており、初期の帯電立ち上がり性、放置後の帯電保持力にも優れ、補給時カブリ、放置後カブリを発生させず、若干のコート皮膜の剥がれが発生しても帯電特性の変化を低減することができ、Cu、Co、Zn、Mn、Cr、Pbなどの重金属を含まないので環境保全面でも好ましいという優れた電子写真剤用樹脂コートキャリアを提供することができる。また、本発明は、トナー粒子表面に磁性粉を付着させた電子写真用トナーと上記電子写真用樹脂コートキャリアとを用いることにより初期の帯電立ち上がり性がより優れた電子写真用二成分現像剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の樹脂コートキャリアのコア材はフェライトであり、マグネタイトに比べ飽和磁化が小さく、樹脂コートキャリアとした場合、スメント現象が少なく、現像時の負荷はマグネタイトに比べ小さく、耐久性に優れたキャリアを提供することができる。

本発明に使用するフェライトは、電気抵抗が低いマグネシウムフェライトが好ましい。Cu、Zn、Mn等の重金属を含むフェライトは、一般に電気抵抗が $3.5 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^9$ ・cm程度と高いのに対して、マグネシウムフェライトの電気抵抗は $6.5 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ ・cm程度と低く、本発明のような低抵抗の樹脂コートキャリアのコア材として使用した場合、コート皮膜の有無による電気抵抗の差を極めて少なくすることができる。そのため、若干のコート皮膜の剥がれが発生しても、帯電特性の変化を低減することができるので特に好適である。

また、マグネシウムフェライトは、Cu、Co、Zn、Mn、Cr、Pbなどの重金属を含まないので環境保全面でも好ましい。

【0015】

上記マグネシウムフェライトは、鉄、マグネシウムを主たる金属元素成分としていることに特徴がありその他の金属元素成分を基本的には含まないことであり、その他の金属元素の含有量は合計で2.0重量%以下が好ましく、1.5重量%以下がより好ましく、1.0重量%以下がさらに好ましい。

上記マグネシウムフェライト中のマグネシウム元素の含有量は0.5～10.0重量%であることが好ましく、1.0～6重量%であることがより好ましく、1.5～4.0重量%であることがさらに好ましい。マグネシウム元素の含有量が0.5重量%未満では飽和磁化が高くなり、現像時の負荷が大きくなるので好ましくなく、10重量%を越えると、飽和磁化が低くなり、感光体へのキャリア付着が発生し易くなるので好ましくない。

マグネシウムフェライトを構成する元素の含有量は公知の方法で測定できるが、本発明

においてはEDX（エネルギー分散型X線分析装置、HORIBA社製、商品名：EMAX-7000）で測定した。

【0016】

本発明は、コア材を被覆する樹脂としては、シリコン系成分とアクリル系成分とを含有するもことを特徴とする。すなわち、シリコン樹脂、アクリル樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、及びアクリル変性シリコン樹脂等を適宜混合して用いることができるが、それに限られない。

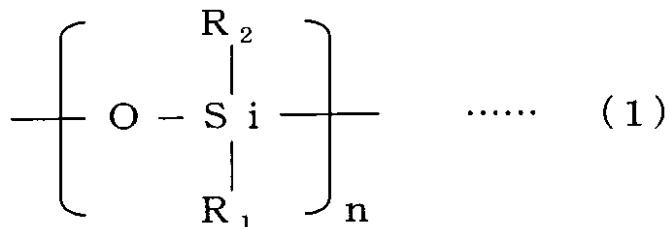
シリコン系成分とアクリル系成分の重量比率は50：50～90：10であることが好ましく、55：45～85：15であることがより好ましい。シリコン系成分が50重量部未満であると帯電保持力が不足し放置後のカブリが発生しやすくなるため好ましくない。一方、シリコン系成分が90重量部を越えると帯電の立ち上がり性が悪くなりトナー補給時にカブリが発生しやすくなり、また、導電剤を樹脂成分に対して10～25重量%添加した際にコート皮膜の強度が低下するため好ましくない。

【0017】

シリコン系成分は、帯電保持性が優れる他にもコート膜の表面張力や摩擦係数を小さくするので、キャリア表面へのトナーのスเปント現象を生じにくくするので好ましい。シリコン系成分とは、シロキサン構造を構成単位とし、代表例としては、下記一般式（1）で示されるシロキサン構造のものが挙げられ、このシロキサン構造をベースに直鎖状のみならず、3次元網状構造のオルガノポリシロキサンを含むものでもよい。その中でもジメチルシロキサン、及びメチルフェニルシロキサンが好ましい。また、必要に応じてアルキド、ウレタン、エポキシ、ポリエステル、アクリル構造を含む変性物であってもよい。

【0018】

【化1】



（但し、 R_1 および R_2 は水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、エチレンオキシド基、グリシジル基もしくは $-\text{O}-\text{Si}-(\text{R}_3)_3$ 、 R_3 はヒドロキシル基、カルボキシ基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、並びに n は1以上の整数を表わす。）

【0019】

アクリル系成分とは、アクリル系モノマーを主たる構成成分とする樹脂成分であり、アクリル系モノマーとしては従来公知のものを適用でき、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー、アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル又はシクロヘキシルエステル等のアルキル基の炭素数1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマー、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）

）アクリレート等のアルコキシ基含有モノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有モノマー、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の１分子中にラジカル重合性不飽和基を２個以上含有するモノマー、エチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート等の（ポリ）オキシエチレン鎖含有モノマー、等を具体例として例示することができる。これらの中で、ヒドロキシ基含有モノマー、炭素数１～１８のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分することが好ましい。

【００２０】

本発明の樹脂コートキャリアは、印加電圧１００Ｖで測定した電気抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $2.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ であることがより好ましく、 $8.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ であることがさらに好ましい。電気抵抗が $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 未満であると抵抗が低すぎるため、帯電保持力が低下するので放置後カブリが発生し易くなるため好ましくない。一方、 $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ を越えるとトナーの帯電立ち上がり性が悪くなり、トナー補給時カブリが発生し易くなるので好ましくない。

【００２１】

本発明における電気抵抗の測定方法は下記のとおりである。

測定装置の概略を図１に示す。

〔電気抵抗測定方法〕

- １．ベースＥの上に円筒Ｂ（ポリテトラフルオロエチレン製、内径２．３５ｃｍ）を載置し、円筒Ｂ内にキャリアを５ｇ入れ平らにならす。
- ２．主電極Ｃを円筒Ｂに挿入し、キャリア層Ｆを形成させる。
- ３．上部電極Ａと主電極Ｃの間に１００Ｖの直流電圧を印加した際の電流値を読み取り、キャリア層Ｆの厚さを実測し、次式により電気抵抗を求める。

電気抵抗＝（印加電圧／電流値）×（主電極の断面積／キャリア層の厚さ）

印加電圧：１００Ｖ、主電極の断面積： 1.0 cm^2

キャリア層の厚さ：（実測値）ｃｍ

【００２２】

本発明の樹脂コートキャリアの破壊電圧は、従来の樹脂コートキャリアが一般的に３００Ｖを越えるのに比べて、１２０～２８０Ｖと極めて低いという特徴も有する。破壊電圧が１２０Ｖ未満では、印加電圧１００Ｖでの電気抵抗が $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 未満となり易く、帯電保持力が低下するので放置後カブリが発生し易くなる。一方、２８０Ｖを越えると印加電圧１００Ｖでの電気抵抗が $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ を越える傾向となり、トナーとの帯電立ち上がり性が悪くなり、トナー補給時カブリが発生し易くなる。

【００２３】

破壊電圧の測定方法は下記の通りである。

〔破壊電圧測定方法〕

電気抵抗測定後に印加電圧を１０Ｖずつ上昇させ、上部電極Ａと主電極Ｃとの間のキャリア層に１１ｍＡ以上導通した際の電圧を破壊電圧とする。

【００２４】

本発明の樹脂コートキャリアは、電気抵抗、帯電性等を調製するためにコート剤中に樹脂成分に対して導電剤を１０～２５重量％含有することが好ましく、１２～２０重量％含有することがより好ましい。導電剤の含有量が１０重量％未満では電気抵抗が $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ を越え易くなり、トナーとの帯電立ち上がり性が悪くなり、トナー補給時カブリが発生し易くなるので好ましくない。一方、２５重量％を越えると電気抵抗が $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 未満となり易く、帯電保持力が低下するので放置後カブリが発生し易くなるため好ましくない。

導電剤としては、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラックや、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 等の白色系導電剤

10

20

30

40

50

が用いられる。特に好ましくはカーボンブラックが用いられ、白色系導電剤としてはTiO₂が好ましい。

【0025】

コート用樹脂をコア粒子に被覆するための手段としては、1．コート用樹脂を選択して塗料を作製する工程、2．該塗料をコア粒子の表面に付着させる工程、3．加熱してコート用樹脂を硬化させ皮膜とする工程、4．さらに熱処理を施す工程とによって得られる。

上記塗料は、例えばベンゼン、キシレン、トルエン、クロロホルム、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、メチルエチルケトン、ヘキサン、テトラヒドロフラン等の溶剤に溶かしたコート用樹脂に、必要に応じてカーボンブラックや、磁性粉、帯電制御剤、架橋剤、架橋促進剤、硬化剤及びその他の添加物を必要に応じて添加してミキサー等の攪拌機で混合攪拌すれば得ることができる。また、コート用樹脂をエマルジョンとして使用することもできる。

コア粒子に塗料を被覆させる方法としては特に限定されないが、均一なコート樹脂皮膜を得ること必要であり、例えば流動床法を挙げることができる。流動床法は、流動層の下方から気流を吹き上げ、コア粒子群を浮遊懸濁状態に保ちつつ、ついで流動化したコア粒子群に塗料を噴霧してコア粒子の表面に塗料を付着させるとともに、タックフリーの状態になる温度、時間を選定して乾燥する。通常、樹脂溶液の噴霧は約200以下、好ましくは約50～150の雰囲気で行い、溶剤を迅速に除去する。そして、ふるい分けすることにより所定の粒子径の樹脂コートキャリアを得ることができる。

さらに、上記樹脂コートキャリアを、必要に応じて先の加熱温度よりも20～50高い温度で30分から24時間程度熱処理してもよい。

【0026】

本発明においては、コート剤の被覆量が樹脂コートキャリア全体に対して0.3～2.0重量%であることが好ましく、0.5～1.0重量%であることがより好ましい。0.3重量%未満ではコート剤でコア材表面を均一に覆うことが困難であり、2.0重量%を越えるとトナーとの帯電立ち上がり性が悪化するため、補給時カブリが発生し易くなる。

【0027】

本発明の樹脂コートキャリアは、体積平均粒子径が50～90μmであることが好ましく、60～80μmであることがより好ましく、65～75μmであることがさらに好ましい。体積平均粒子径が50μm未満ではキャリア上がりが発生し易くなるので好ましくなく、90μmを越えると磁気ブラシの感光体への当たりが強くなり、画質が低下する。

体積平均粒子径は、レーザー回折式の粒度分布測定機（日機装社製粒度分析計、商品名：マイクロトラックHRA9320-X100）を用いて測定した値である。

【0028】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーについて説明する。

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナー粒子表面に、磁性粉を付着させたトナーである。

結着樹脂としては、通常トナーに使用されているものであれば特に限定されず、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、水添ロジン、ポリオレフィン系樹脂、シクロオレフィン共重合体樹脂、環化ゴム、ポリ乳酸樹脂、テルペンフェノール樹脂、熱可塑性エラストマー等が単独、または複数種混合して使用できる。

【0029】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーの着色剤としては、通常トナーに使用されているものであれば特に限定されず、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランブブラック、ローズベンガルなどがある。着色剤は、十分な濃度の可視像

が形成されるのに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、結着樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部程度、好ましくは 1 ~ 10 重量部の割合で含有される。

【0030】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、低温定着性と定着時の離型性向上のため、融点が 60 ~ 160 のワックスを含有することが好ましい。

融点が 60 未満では保存安定性が劣り、160 を越えると低温定着性が劣るようになる。

該ワックスは、トナー粒子に対して 0.5 ~ 15 重量%含有されていることが好ましく、1 ~ 10 重量%がより好ましく、1 ~ 7 重量%がさらに好ましい。ワックスの含有量が 0.5 重量%未満では低温定着性が不十分で、且つ離型性への寄与も不十分である。15 重量%を越えると、保存安定性に問題を生じるようになり、またトナー粒子から分離しやすくなりキャリアスペントを生じるようになる。

10

【0031】

このようなワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等の合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油、モンタンワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0032】

ワックスの融点は、示差走査熱量計 (DSC) での吸熱ピーク温度であり、測定方法は ASTM: D3418 - 82 に準じ下記の通りである。

20

試料を約 5 mg 計量してアルミ製セルに入れて、示差走査熱量計 (DSC) (セイコー電子工業社製、商品名: SSC - 5200) に載置し、1 分間に 50 ml の N₂ ガスを吹き込む。そして、20 ~ 200 の間を 1 分間あたり 10 の割合で昇温させ、200 で 10 分間保持し、次に 200 から 20 に 1 分間あたり 10 の割合で降温させ、次に上記条件で 2 回目の昇温をし、その時の吸熱ピーク温度を融点とする。

【0033】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有することが好ましい。帯電制御剤は、トナー粒子に極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とがあるが、これらを併用する場合もある。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第 4 級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン、トリフェニルメタン系化合物及びカチオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体、サリチル酸系金属錯体、ホウ素系錯体、及びアニオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が用いられる。

30

好ましい添加量は、トナー粒子に対して 0.1 ~ 5 重量部である。

【0034】

本発明の二成分現像剤構成する電子写真用トナーは、磁性粉をトナー粒子に対して 40 重量%以下の範囲でトナー粒子内に含有する場合もある。磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては MeO・Fe₂O₃ の混合焼結体が発明に使用できる。この場合の MeO は、Mn、Zn、Ni、Ba、Co、Cu、Li、Mg、Cr、Ca、V 等の酸化物を意味し、そのいずれかの 1 種または 2 種以上を用いることができる。また、マグネタイト粉としては FeO・Fe₂O₃ の混合焼結体を使用される。磁性粉は、粒径 0.05 ~ 3 μm のものが好ましい。

40

【0035】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いる電子写真用トナーは、上記材料及び必要に応じて使用するその他の材料を所定の割合で配合して混合し、その混合物を、熔融混練、粉碎、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料を用いて、懸濁重合など他の造粒法によりトナー粒子を作製してもよい。トナー粒子の体積平均粒子径 [(コールターマルチサイザー II (Coulter Electronics 社製) で測定した体積 50 % 径)] は、7.0 ~ 11 μm が好ましく、7.5 ~ 9.5 μm がより好ましい。

50

7.0 μm 未満では、帯電不良、トナー飛散が起こりやすくなる。11 μm 以上では画像の荒れが目立つようになり、画質が低下する。解像力が優れ、濃淡差も忠実に再現した鮮明な画像を得るには7.5～9.5 μm が好ましい。

【0036】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いる電子写真用トナーは、トナー粒子表面に磁性粉を付着していることが必要である。

磁性粉はトナーの帯電立ち上がり性を向上させる作用があり、補給時カブリを低減することができる。

磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体が発明に使用できる。この場合のMeOは、Mn、Zn、Ni、Ba、Co、Cu、Li、Mg、Cr、Ca、V、Pb等の酸化物を意味し、そのいずれかの1種または2種以上を用いることができる。また、マグネタイト粉としては $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体が発明に使用される。磁性粉は、粒径0.05～3 μm のものが好ましい。また、形状は球状、六面体、八面体、多面体などの粒状であることが好ましい。

磁性粉の付着量はトナー粒子に対して、0.3～2.0重量%であることが好ましく、0.5～1.5重量%であることがより好ましく、0.6～1.0重量%であることがさらに好ましい。磁性粉の付着量が0.3重量%未満では帯電の立ち上がりへの効果が不十分であり、2.0重量%を越えると磁性粉がトナー粒子から脱離して感光体の表面に付着してBS(ブラックスポット、黒点)を引起す。

【0037】

本発明において現像剤の流動性が劣る場合には、それを補うため、トナー粒子表面にシリカ微粒子を付着していることが好ましい。

シリカ微粒子はトナー粒子に対して0.2～2.0重量%付着していることが好ましく、0.4～1.5重量%がより好ましく、0.6～1.0重量%がさらに好ましい。シリカ微粒子の付着量が0.2重量%未満では、現像剤の流動性改善への効果が乏しいためトナーの供給不良や保存性の悪化をもたらす。2.0重量%を越えるとシリカの脱離が発生しやすく、感光体のフィルミングやBS、シリカによるキャリアスเปント等の問題を引き起こすため好ましくない。シリカの体積平均粒子径は10～40 nmであることが好ましい。また、シリカは疎水性シリカであることが好ましい。

【0038】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーには、磁性粉、シリカ微粒子の他に、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性、及び保存性等の制御のため、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭化珪素、及びジルコニア等の無機微粒子、ステアリン酸マグネシウム、アテアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、各種の樹脂微粒子等の外添剤が付着されていてもよい。

トナー粒子に磁性粉及びシリカ微粒子等の外添剤を付着させるためには、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機により混合して攪拌する等の方法が挙げられる。

【実施例】

【0039】

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。なお、実施例において「部」とは「重量部」を示すものとする。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

<樹脂コートキャリアの作製>

(キャリアAの作製)

ストレートシリコーン樹脂(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名:SR2410)と、アクリル樹脂(大日本インキ化学工業社製、商品名:アクリディック)とを重量比で60:40になるように混合した。上記混合樹脂をトルエンで希釈し樹脂溶液を作製した。次にカーボンブラック(キャボット社製 商品名:BLACK PEARLS

10

20

30

40

50

2000)を、コート剤の樹脂成分に対して18重量%となるように樹脂溶液に添加して、ミキサーで攪拌してコート剤塗料を得た。このコート剤塗料0.8部(コート剤固形分)とマグネシウムフェライト[(Mg:2.0重量%、Fe:60.2重量%、Al:0.1重量%、Si:0.5重量%、Ca:0.1重量%、O:37.1重量%)、体積平均粒子径:70 μ m、電気抵抗:3.4 $\times 10^4$ ・cm、破壊電圧:150V]91.2部を準備した。次に流動床法に基づく装置を用いて、気流中でマグネシウムフェライトを浮遊状態に保ち、上記コート剤塗料を噴霧してマグネシウムフェライトの表面に付着させ、タックフリーの状態にした。ついで、150で1時間加熱して樹脂を硬化させた。

最後にふるい分けをして本発明のキャリアAを得た。キャリアAの電気抵抗は3.0 $\times 10^4$ ・cm、破壊電圧は150V、体積平均粒子径は70.1 μ mであった。

【0041】

(キャリアB～Iの作製)

コート樹脂の配合、導電剤含有量、コート剤の比率を表1に記載のようにしたこと以外はキャリアAと同様にして本発明のキャリアB～E、及び比較用のキャリアF～Iを得た。各キャリアの電気抵抗と破壊電圧を表1に記載した。

【0042】

【表1】

キャリア	Mg含有量 (重量%)	シリコン成分 ：アクリル成分	導電剤量 (重量%)	コート剤被覆量 (重量%)	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	破壊電圧 (V)
A(本発明)	2.0	60:40	18	0.8	3.0×10^4	150
B(本発明)	2.0	60:40	24	0.8	4.6×10^3	130
C(本発明)	2.0	60:40	12	0.8	8.5×10^5	250
D(本発明)	2.0	80:20	12	0.4	1.2×10^5	180
E(本発明)	2.0	60:40	24	1.2	4.1×10^4	130
F(比較例)	2.0	60:40	5	0.8	1.3×10^7	370
G(比較例)	2.0	60:40	28	0.8	0.4×10^3	110
H(比較例)	2.0	100:0	18	0.8	2.8×10^4	140
I(比較例)	2.0	0:100	18	0.8	3.6×10^4	160

【0043】

<トナーの作製>

(トナーaの作製)

スチレンアクリル樹脂

100部

(三洋化成工業社製 商品名:ST-305)

ポリプロピレンワックス

2部

(三洋化成工業社製 商品名:ビスコール550P、融点152)

カーボンブラック

6部

(キャボット社製 商品名:REGAL 330R)

帯電制御剤

1部

(保土谷化学工業社製 商品名:S-44)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで10分間混合し、2軸のエクストルuderにて熱溶融混練した後、冷却し、ジェットミルにて粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して体積平均粒子径が8.5 μ mの負極性の非磁性トナー粒子を得た。そして、該トナー粒子に対して磁性粉(戸田工業社製マグネタイト、商品名:EPT-1000、八面体、粒径0.30 μ m)の付着量が0.8重量%、疎水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名:R-972)の付着量が0.6重量%になるように添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して本発明のトナーaを得た。

【0044】

10

20

30

40

50

(トナー b の作製)

磁性粉の添加量を 1 . 2 重量 % に変更したこと以外はトナー a と同様にして本発明のトナー b を得た。トナー b の体積平均粒子径は 8 . 5 μ m であった。

(トナー c の作製)

磁性粉の添加量を 0 . 4 重量 % に変更したこと以外はトナー a と同様にして本発明のトナー c を得た。トナー c の体積平均粒子径は 8 . 5 μ m であった。

(トナー d の作製)

磁性粉を添加しなかったこと以外はトナー a と同様にして比較用のトナー d を得た。トナー d の体積平均粒子径は 8 . 5 μ m であった。

【 0 0 4 5 】

10

< 二成分現像剤の作製 >

キャリア A ~ I とトナー a ~ d とを表 2 に記載の組み合わせで、キャリア 9 5 部に対してトナーを 5 部混合して実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 5 の二成分現像剤を作製した。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	キャリア	トナー	補給時 カブリ	放置後 カブリ
実施例 1	A	a	0.81	0.67
実施例 2	B	a	0.63	1.09
実施例 3	C	a	1.05	0.56
実施例 4	D	a	0.97	0.72
実施例 5	E	a	0.80	0.89
実施例 6	A	b	0.59	0.95
実施例 7	A	c	0.91	0.62
比較例 1	F	a	1.76	0.62
比較例 2	G	a	0.51	1.88
比較例 3	H	a	1.52	0.66
比較例 4	I	a	0.70	1.56
比較例 5	A	d	1.28	0.88

20

30

【 0 0 4 7 】

< 現像剤の評価 >

2 5 、 5 0 % R H の環境下で下記の評価を実施した。

1 . 補給時カブリ

上記実施例、比較例の現像剤を、2 成分負極性現像剤を用いるプリンター (プリント速度 : 1 8 枚 / 分) にて印刷を行ない、補給時カブリを測定した。

補給時カブリの測定方法は、A 4 サイズの黒ベタを 1 0 枚連続印刷し強制的にトナーを補給させた後に、1 1 枚目に白ベタ画像を印刷しカブリを測定した。なお、カブリの測定は白色度計 (日本電色工業社製、商品名 : M O D E L Z - 1 0 0 1 D P) を用い、プリント後の転写紙の非画像部の白色度と、複写前の転写紙の白色度との差をカブリの値とした。結果を表 2 に示した。

40

2 . 放置後カブリ

作製後 1 ヶ月間放置した現像剤を、2 成分負極性現像剤を用いるプリンター (プリント速度 : 1 8 枚 / 分) にて印刷を行ない、1 枚目の放置後カブリを測定した。なお、現像剤の入れ替えの際に、現像剤に振動等の外力を与えない様に注意し、また、評価機の初期設定も行わず、現像器内での攪拌を可能な限り少なくした状態で印刷を行ない、放置後カブリの測定を行った。カブリの測定方法は、前記補給時カブリと同様である。結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 8 】

< 評価結果 >

50

実用上問題ないカブリのレベルは、1.5以下であり、表2から明らかなように、実施例1～7の本発明の電子写真用二成分現像剤は補給時カブリ、放置後カブリともに良好であった。

比較例1では、キャリアの電気抵抗が高くトナーの帯電立ち上がり性が劣る為、補給時カブリが発生した。

比較例2では、キャリアの電気抵抗が低く帯電保持力が劣る為、放置後カブリが発生した。

比較例3では、キャリアコート剤にアクリル系成分を含有していないため、補給時カブリが発生した。

比較例4では、キャリアコート剤にシリコン系成分を含有していないため、放置後カブリが発生した。

比較例5では、トナーに磁性粉が付着していないため、補給時カブリがやや多かった。

【図面の簡単な説明】

【0049】

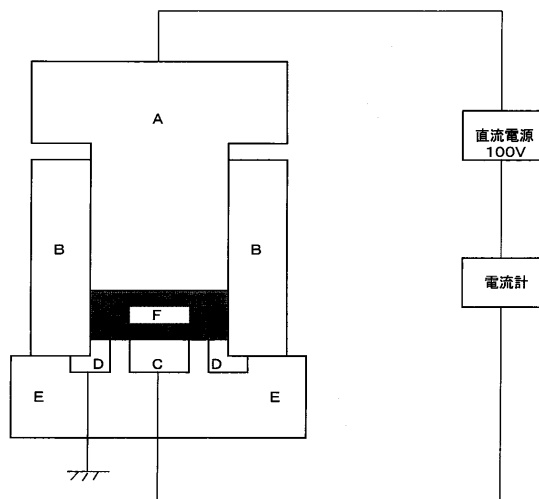
【図1】電気抵抗測定装置の概略図

【符号の説明】

【0050】

- A 上部電極（Cu-Zn合金製、重量700g）
- B 円筒（ポリテトラフルオロエチレン製、内径2.35cm）
- C 主電極（Cu-Zn合金製、面積1.0cm²）
- D ガード電極（Cu-Zn合金製）
- E ベース（ポリテトラフルオロエチレン製）
- F キャリア層（5g）

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/10 3 6 1

(56)参考文献 特開平 7 - 1 4 0 7 2 6 (J P , A)
特開平 8 - 1 2 9 2 7 2 (J P , A)
特開平 8 - 1 9 4 3 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 8 0 2 4 5 (J P , A)
特開平 4 - 3 2 9 5 5 3 (J P , A)
特開平 2 - 9 9 9 7 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 8 2 4 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 1 1 6 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03G9/113