

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3600219号  
(P3600219)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

GO3G	9/08	GO3G	9/08	365
GO3G	9/087	GO3G	9/08	321
GO3G	9/09	GO3G	9/08	331
GO3G	9/113	GO3G	9/10	351

GO3G 9/10 361

請求項の数 10 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-81601 (P2002-81601)  
 (22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)  
 (65) 公開番号 特開2003-280245 (P2003-280245A)  
 (43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)  
 審査請求日 平成15年10月30日 (2003.10.30)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (72) 発明者 鈴木 浩介  
 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 望月 賢  
 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 近藤 富美雄  
 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】静電荷像現像用現像剤及び画像形成装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

結着剤として少なくともアクリル樹脂を含む被覆層を芯材表面に有するキャリアと、少なくとも着色剤、2種類以上の樹脂及びワックスを含有するトナーからなり、前記2種類以上の樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有し、該相分離構造は連続相の海状の樹脂Aに島状の他の樹脂Bが分散し、該島状樹脂Bの中に実質的にワックスが内包されており、樹脂AがTHF不溶解成分を含有せず、GPCによる重量平均分布量が3000~90000であり、かつトナーが少なくとも無機微粒子及び/又は樹脂微粒子を外添したトナーであり。

キャリア被覆層に粒子を含有し、該粒子の粒子径(D)と該被覆樹脂膜厚(h)が $1 < [D/h] < 10$ であり、該粒子総含有量が被覆膜組成成分の40~95wt%であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

## 【請求項2】

キャリア被覆層の結着樹脂が少なくともアクリル樹脂及びシリコン樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用現像剤。

## 【請求項3】

キャリアのアクリル樹脂とシリコン樹脂とからなる被覆層において、2種類の樹脂が層構造をなしていることを特徴とする請求項2に記載の静電荷像現像用現像剤。

## 【請求項4】

キャリア被覆層に含有する粒子が、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、又はそれらに表面

処理を施したものとのいずれかの、単独或いは複数であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

**【請求項 5】**

樹脂 A がポリエステル樹脂及び / 又はポリオール樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

**【請求項 6】**

樹脂 B がワックス成分をビニル系樹脂によりグラフト化した相溶化剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

**【請求項 7】**

トナー中のワックスの最大分散粒径が長軸径で 0 . 5  $\mu\text{m}$  以上で、かつトナーの最大粒径の 1 / 3 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

10

**【請求項 8】**

トナー中のワックスの融点が 70 ~ 125 度、針入度が 5 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

**【請求項 9】**

トナーがフルカラートナーであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラー現像剤。

**【請求項 10】**

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

20

**【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現像に用いる現像剤及びカラー現像剤、並びに該現像剤を装填した画像形成装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナー粒子を付着させて可視像を形成した後、該トナー像を紙等の記録媒体に転写し、定着され、出力画像となる。近年、電子写真方式を用いたコピアやプリンターの技術は、モノクロからフルカラーへの展開が急速になりつつあり、フルカラーの市場は拡大する傾向にある。

30

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に 3 原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの 3 色のカラートナー又はそれに黒色を加えた 4 色のカラートナーを積層させて全ての色の再現を行なうものである。従って、色再現性に優れ、鮮明なフルカラー画像を得るために、定着されたトナー画像表面をある程度平滑にして光散乱を減少させる必要がある。このような理由から従来のフルカラー複写機等の画像光沢は 10 ~ 50 % の中 ~ 高光沢のものが多かった。

**【0003】**

40

一般に、乾式のトナー像を記録媒体に定着する方法としては、平滑な表面を持ったローラーやベルトを加熱しトナーと圧着する接触加熱定着方法が多用されている。この方法は熱効率が高く高速定着が可能であり、カラートナーに光沢や透明性を与えることが可能であるという利点がある反面、加熱定着部材表面と溶融状態のトナーとを加圧下で接触させた後剥離するために、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着して別の画像上に転移する、いわゆるオフセット現象が生じる。

このオフセット現象を防止することを目的として、離型性に優れたシリコーンゴムやフッ素樹脂で定着ローラー表面を形成し、さらにその定着ローラー表面にシリコーンオイル等の離型オイルを塗布する方法が一般に採用されていた。この方法は、トナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、離型オイルを供給するための装置が必要であり、

50

定着装置が大型化しコスト高になってしまふ。このためモノクロトナーでは、溶融したトナーが内部破断しないように結着樹脂の分子量分布の調整等でトナーの溶融時の粘弾性を高め、さらにトナー中にワックス等の離型剤を含有させることにより、定着ローラーに離型オイルを塗布しない、或いはオイル塗布量をごく微量とする方法が採用される傾向にある。

#### 【0004】

しかし、前述したようにカラートナーでは色再現性を向上させるために定着画像の表面を平滑にする必要があるため溶融時の粘弾性を低下させねばならず、光沢のないモノクロトナーよりオフセットし易く、定着装置のオイルレス化や微量塗布化がより困難となる。また、トナー中に離型剤を含有させると、トナーの付着性が高まり転写紙への転写性が低下し、さらにトナー中の離型剤がキャリア等の摩擦帯電部材を汚染し帯電性を低下させることにより耐久性が低下するという問題を生じる。10

また、従来、カラートナーにはポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等の低分子量で光沢が得られ易い結着樹脂が用いられてきたが、これらの樹脂は親水性基を含有するため湿度による帯電量の変化が大きいという欠点を有していた。さらに、最近は高画質を得るためにトナーを小粒径化する傾向にあるが、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂は従来からモノクロトナー用結着樹脂として用いられてきたスチレン系樹脂に比べ粉碎性が劣るという欠点を有している。

#### 【0005】

このような状況において従来提案されている事柄は、例えば特開平8-220808号公報では軟化点90~120の線型ポリエステル樹脂とカルナバワックスを用いたトナーが、特開平9-106105号公報では互いに相溶する軟化点の異なる樹脂とワックスからなるトナーが、特開平9-304964号公報ではポリエステル樹脂とワックスの溶融粘度を規定したトナーが、特開平10-293425号公報では軟化点90~120のポリエステル樹脂とライスワックス、カルナバワックス及びシリコーンオイルを含有したトナーが、特開平5-61242号公報ではワックス内包型の重合法トナーが提案されているが、適度な光沢を持たせながら、定着ローラーに離型オイルを塗布しない、或いはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性、粉碎性に優れたトナーとはなっていない。20

#### 【0006】

一方キャリアに関しては、キャリア表面へのトナー成分のフィルミング防止、キャリア均一表面の形成、表面酸化防止、感湿性低下の防止、現像剤の寿命の延長、感光体表面へのキャリア付着防止、感光体のキャリアによるキズあるいは摩耗からの保護、帯電極性の制御または帯電量の調節等の目的で、通常適当な樹脂材料で被覆等を施すことにより強く高強度の被覆層を設けることが行なわれており、例えば特定の樹脂材料で被覆されたもの（特開昭58-108548号公報）、更にその被覆層に種々の添加剤を添加するもの（特開昭54-155048号公報、特開昭57-40267号公報、特開昭58-108549号公報、特開昭59-166968号公報、特公平1-19584号公報、特公平3-628号公報、特開平6-202381号公報）、更にキャリア表面に添加剤を付着させたものを用いるもの（特開平5-273789号公報）、更にコート膜厚よりも大きい導電性粒子をコート膜に含有させたものを用いるもの（特開平9-160304号公報）などが開示されている。また特開平8-6307号公報には、ベンゾグアナミン-n-ブチルアルコール-ホルムアルデヒド共重合体を主成分としてキャリア被覆材に用いることが記載され、特許第2683624号公報には、メラミン樹脂とアクリル樹脂の架橋物をキャリア被覆材として用いることが記載されている。40

#### 【0007】

しかし、依然として耐久性、キャリア付着抑制が不十分である。耐久性に関しては、トナーのキャリア表面へのスペント、それに伴う帯電量の不安定化、ならびに被覆樹脂の膜削れによる被覆層の減少及びそれに伴う抵抗低下等が問題であり、初期は良好な画像を得ることができるが、コピー枚数が増加するに連れ複写画像の画質が低下し問題であるため、50

改良をする必要がある。

**【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、定着ローラーに離型オイルを塗布しない、或いはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に、転写性、耐久性、湿度に対する帶電の安定性、粉碎性に優れ、キメの細かい画像を長期にわたり形成することができ、また適度な画像光沢があり色再現性に優れたカラー画像を形成することができる静電荷像現像用現像剤を提供することを目的とする。

また、該静電荷像現像用現像剤を装填した画像形成装置を提供することを目的とする。

**【0009】**

10

**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、下記の静電荷像現像用現像剤および該現像剤を装填した画像形成装置が提供される。

(1) 結着剤として少なくともアクリル樹脂を含む被覆層を芯材表面に有するキャリアと、少なくとも着色剤、2種類以上の樹脂及びワックスを含有するトナーからなり、前記2種類以上の樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有し、該相分離構造は連続相の海状の樹脂Aに島状の他の樹脂Bが分散し、該島状樹脂Bの中に実質的にワックスが内包されており、樹脂AがTHF不溶解成分を含有せず、GPCによる重量平均分布量が3000~90000であり、かつトナーが少なくとも無機微粒子及び/又は樹脂微粒子を外添したトナーであり、キャリア被覆層に粒子を含有し、該粒子の粒子径(D)と該被覆樹脂膜厚(h)が $1 < [D/h] < 10$ であり、該粒子総含有量が被覆膜組成成分の40~95wt%であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。  
20

(2) キャリア被覆層の結着樹脂が少なくともアクリル樹脂及びシリコン樹脂を含むことを特徴とする上記(1)に記載の静電荷像現像用現像剤。

(3) キャリアのアクリル樹脂とシリコン樹脂とからなる被覆層において、2種類の樹脂が層構造をなしていることを特徴とする上記(2)に記載の静電荷像現像用現像剤。

(4) キャリア被覆層に含有する粒子が、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、又はそれらに表面処理を施したもののが、単独或いは複数であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

(5) 樹脂Aがポリエステル樹脂及び/又はポリオール樹脂であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。  
30

(6) 樹脂Bがワックス成分をビニル系樹脂によりグラフト化した相溶化剤であることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

(7) トナー中のワックスの最大分散粒径が長軸径で $0.5 \mu m$ 以上で、かつトナーの最大粒径の1/3以下であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

(8) トナー中のワックスの融点が70~125で、針入度が5以下であることを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

(9) トナーがフルカラートナーであることを特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用カラー現像剤。  
40

(10) 上記(1)~(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

**【0010】**

**【発明の実施の形態】**

以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、結着樹脂として少なくともアクリル樹脂を含む被覆層を芯材表面に有するキャリアと、少なくとも着色剤、2種類以上の樹脂及びワックスを含有するトナーにおいて、前記2種類以上の樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有し、該相分離構造は連続相の海状の樹脂Aに島状の他の樹脂Bが分散し、該島状樹脂Bの中に実質的にワックスが内包され  
50

ており、樹脂AがT H F不溶解成分を含有せず、G P Cによる重量平均分子量が3 0 0 0 ~ 9 0 0 0であり、またトナーが少なくとも無機微粒子及び/又は樹脂微粒子を外添したトナーとからなる静電荷像現像用現像剤とすることで、改善効果が顕著であることが判かった。

#### 【0011】

まずキャリアについて説明すると、アクリル樹脂は、接着性が強く脆性が低いので耐磨耗性に非常に優れた性質を持ち、被覆膜削れや膜剥がれといった劣化が発生しづらく、安定した帯電量を維持することができる。

一方、トナーについては、上記のごとく本発明のトナーの最大の特徴は、少なくとも2種類以上の樹脂及びワックスを含有し、それらが互いに非相溶で海島状の相分離構造をとり、連続相である海状の樹脂Aに島状に他の樹脂Bが分散し、島状樹脂Bの中にワックスが内包されていることである。この構造を確実に形成し、さらに本発明の課題を達成するためには、樹脂A、樹脂B及びワックスのS P値が、樹脂AのS P値 > 樹脂BのS P値 > ワックスのS P値であり、樹脂Aと樹脂BのS P値差が0.6以上であり、トナー中の樹脂及びワックスの合計量に対して樹脂Aが55~96wt%、樹脂Bが2~44wt%、ワックスが2~15wt%であることが好ましい。

#### 【0012】

従来の樹脂にワックスが島状に分散した海島構造のトナーでは、粉碎時に樹脂とワックスの界面に粉碎応力が集中し易いため、樹脂とワックスの界面で粉碎され易く、粉碎されたトナーの表面には添加したワックスの割合以上にワックスが露出しており、このことが転写性や耐久性を低下させる原因となっていた。

本発明のトナーでは、海状の樹脂Aに島状に他の樹脂Bが分散し、島状樹脂Bの中にワックスが内包されている構造とすることにより、粉碎応力が樹脂Aと樹脂Bとの界面にも集中させることができ、粉碎されたトナー表面へのワックスの露出量を減少させ、転写性、耐久性に優れたトナーとすることができます、しかもワックスはトナー表面近傍に存在するため耐オフセット性の低下もほとんどない。また、応力の集中する非相溶面の増加により粉碎性が向上し、小粒径のトナーが生産効率よく製造することができる。色再現性の面からは画像の光沢は5%以上、より好ましくは10%以上あることが好ましく、樹脂AはT H F不溶分を含有せず重量平均分子量が3 0 0 0 以上、9 0 0 0 0 以下、より好ましくは5 0 0 0 0 以下、樹脂BはT H F不溶分を含有せず重量平均分子量が3 0 0 0 以上、6 0 0 0 0 以下とすることが好ましい。また、樹脂A、樹脂Bともに重量平均分子量が3 0 0 0 未満では十分なオフセット防止効果が得られない。外添剤については、無機微粒子や樹脂微粒子を母体トナー粒子に外添することにより転写性、耐久性をさらに向上させる。転写性や耐久性を低下させるワックスをこれらの外添剤で覆い隠すこととトナー表面が微粒子で覆われることによる接触面積が低下することによりこの効果が得られる。

#### 【0013】

ここで、各被覆樹脂について詳しく説明する。

まず、アクリル樹脂について、ここで言うアクリル樹脂とはアクリル成分を有する樹脂全てを指し、特に限定するものではない。また、アクリル樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分を少なくとも1つ以上同時に用いることも可能である。ここで言う架橋反応する他成分とは、例えばアミノ樹脂、酸性触媒などが挙げられるが、これに限るものではない。ここで言うアミノ樹脂とはグアナミン、メラミン樹脂等を指すが、これらに限るものではない。また、ここで言う酸性触媒とは、触媒作用を持つもの全てを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール/イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限るものではない。

#### 【0014】

次に、シリコン樹脂について、ここで言うシリコン樹脂とは、一般的に知られているシリコン樹脂全てを指し、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコンや、アルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコン樹脂などが挙げられるが、これに限るものではない。例えば、市販品としてストレートシリコン樹脂と

10

20

30

40

50

しては、信越化学製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410等が挙げられる。この場合、シリコン樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。更に、変性シリコン樹脂としては、信越化学製のKR206(アルキド変性)、KR5208(アクリル変性)、ES1001N(エポキシ変性)、KR305(ウレタン変性)、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2115(エポキシ変性)、SR2110(アルキド変性)などが挙げられる。

#### 【0015】

一方、カラートナー等のトナーに使用されるバインダー樹脂としては従来公知のものを広く使用することができる。例えば、スチレン、パラクロルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(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)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリアミド、(メタ)アクリル酸、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル。ビニルメチルケトン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、ブタジエン等の单量体の重量体、又は、これらの单量体の2種類以上からなる共重合体、或いはそれらの混合物が挙げられる。その他、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、水添石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

#### 【0016】

以上の中でも樹脂Aとしては従来からカラートナーに用いられているポリエステル樹脂やポリオール樹脂が適している。なお、ポリオール樹脂としては、エポキシ骨格を有するポリエーテルポリオール樹脂をいい、1 エポキシ樹脂、2 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテル、3 エポキシ基と反応する活性水素を有する化合物を反応させ得られるポリオール樹脂が好適に用いられる。

#### 【0017】

樹脂Bとしては湿度に対する帯電の安定性、粉碎性に優れたスチレン系樹脂、特にスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体が好適に用いられる。さらに、樹脂Bとしてワックス成分をビニル系樹脂によりグラフト化した相溶化剤を用いることによりワックスが微分散され、トナー表面に露出するワックス量がさらに減少し、転写性、耐久性が向上する。

なお、樹脂Aと樹脂BのSP値差を求めるとき、樹脂Aが2種類の場合の樹脂Aと樹脂BのSP値差は、樹脂A1と樹脂A2の配合比率を考慮したSP値の平均値と樹脂BのSP値との差となる。

#### 【0018】

本発明のカラートナー等のトナーに用いられる離型剤としてのワックス類は、従来公知のものが使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィンワックスやフィッシャー・トロプシュワックス等の合成炭化水素系ワックスや密ロウ、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、モンタンワックス等の天然ワックス類、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ワックス類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸及び高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸アミド、合成エステルワックス等及びこれらの各種変性ワックスが挙げられる。これらのワックスの内、カルナウバワックス及びその変性ワックスや合成エステルワックスが好適に用いられる。その理由はポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対してカルナウバワックス及びその変性ワックスや合成エステルワックスは適度に微分散するため後述するようにオフセット防止性と転写性・耐久性ともに優れたトナーとすることが容易なためである。

10

20

20

30

40

50

## 【0019】

これらは1種又は2種以上を併用して用いることができるが、融点が70～125の範囲のものを使用するのが好ましい。融点を70以上とすることにより転写性、耐久性が優れたトナーとすることができる、融点を125以下とすることにより定着時に速やかに溶融し、確実な離型効果を発揮できる。またワックスの針入度は5以下のものが好ましく、該針入度が5以下の場合、ワックスが適度な硬度を有するので、添加剤の埋め込みが生じにくいという効果がある。

これらの離型剤の使用量は、トナーに対して2～15wt%が好適である。2wt%未満ではオフセット防止効果が不十分であり、15wt%を超えると転写性、耐久性が低下する。

10

## 【0020】

さらにワックスの選択において重要な点は樹脂Bに対して非相溶であることである。ただし、転写性や耐久性からトナー中のワックスの最大分散粒径が長軸径でトナーの最大粒径の1/2以下であることが好ましく、より好ましくはワックスの最大分散粒径が長軸径で0.5μm以上、かつトナーの最大粒径の1/3以下である。ただし、ワックスの最大分散粒径が長軸径で0.5μm未満となると定着時にワックスがしみ出し難くなりオフセット防止効果が不十分となる。なお、ワックスの最大分散粒径は、樹脂は溶解するが、ワックスは溶解しない溶剤にトナーを入れ樹脂を溶解させた後、光学顕微鏡で1000倍で観察し最大分散粒径を求めた。トナーの最大粒径はコールターカウンターにて最大粒子の存在するチャンネルの平均値とした。なお、ワックスのSP値は、SP値既知の溶剤に対する溶解性から求めた。

20

## 【0021】

更に、キャリア被覆層はその結着樹脂が少なくともアクリル樹脂及びシリコン樹脂を含む被覆層であることで、その効果は顕著である。これは、先にも記しが、アクリル樹脂は接着性が強く脆性が低いので耐磨耗性に非常に優れた性質を持つが、その反面、表面エネルギーが高いため、スペントし易いトナーとの組み合わせでは、トナー成分スペントが蓄積することによる帶電量低下など不具合が生じる場合がある。その場合、表面エネルギーが低いためトナー成分のスペントがし難く、膜削れが生じるためのスペント成分の蓄積が進み難い効果が得られるシリコン樹脂を併用することで、この問題を解消することができる。しかし、シリコン樹脂は接着性が弱く脆性が高いので、耐磨耗性が悪いという弱点も有するため、この2種の樹脂の性質をバランス良く得ることが重要であり、これによりスペントがし難く耐磨耗性も有する被覆膜を得ることが可能となる。具体的には、アクリル樹脂とシリコン樹脂からなる被覆膜において、アクリル樹脂の比率が10～90wt%であることで、その効果は顕著に得られる。これは、アクリル樹脂の比率が10wt%未満の場合、被覆層の殆どがシリコン樹脂成分で占める為、シリコン樹脂の欠点である脆性の高さが原因による耐磨耗の悪化が生じ、好ましくない。一方、アクリル樹脂の比率が90wt%を超える場合、被覆層の殆どがアクリル樹脂成分で占める為、アクリル樹脂の欠点である表面エネルギーの高さ、膜削れのし難さが原因による、トナー成分スペントの蓄積が生じ、好ましくない。

30

## 【0022】

更に、アクリル樹脂とシリコン樹脂からなる被覆膜が、層構造であることで改善効果が顕著であることが判かった。これは、耐スペント性機能、耐摩耗性機能、接着性機能等キャリアの被覆膜に求められる機能が幾つかあるが、これら機能を一つの材料で満足できる材料が存在せず、材料によりそれぞれ得意機能を持つものが存在している。従って、優れた機能を持つ数種の材料を組み合わせることで、優れた機能を持つ被覆膜を形成することができる。具体的には、芯材との接着層にアクリル樹脂を用いることで、芯材と被覆膜との接着性を強固なものとし、その上にシリコン樹脂層を設けることで、トナー成分の耐スペント性を発揮し良好であるが、これに限るものではない。

40

## 【0023】

更に、粒子径(D)と該被覆樹脂膜厚(h)が $1 < [D/h] < 10$ 、となるような粒子

50

をキャリア被覆膜に含有することで、その効果は顕著である。これは、 $1 < [D/h] < 10$  であることで、被覆膜に比べ粒子の方が凸となるので、現像剤を摩擦帯電させるための攪拌により、トナーとの摩擦あるいはキャリア同士の摩擦で、結着樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和することができる。これにより、キャリアへのトナーのスベントを防止することが可能となるとともに、帯電発生箇所である結着樹脂の膜削れも抑制することが可能となる。 $[D/h]$  が 1 以下の場合、粒子は結着樹脂中に埋もれてしまうため、効果が著しく低下し好ましくない。 $[D/h]$  が 10 以上の場合、粒子と結着樹脂との接触面積が少ないため充分な拘束力が得られず、該粒子が容易に脱離してしまうため好ましくない。

#### 【0024】

更に、前記キャリア被覆膜中粒子の総含有量が、コート膜組成成分の 40 ~ 95 wt % の範囲であることで、その効果は顕著である。この総含有率が 40 wt % よりも少ないと場合には、キャリア粒子表面での結着樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が少ないため、結着樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和する効果が小さいので、十分な耐久性が得られず好ましくない。一方、95 wt % よりも多い場合には、キャリア表面での結着樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が過多となるため、帯電発生箇所である結着樹脂の占める割合が不十分となり、十分な帯電能力を発揮できない。それに加え、結着樹脂量に比べ粒子量が多過ぎるので、結着樹脂による粒子の保持能力が不十分となり、粒子が脱離し易くなるので、十分な耐久性が得られず好ましくない。また、先に挙げた本発明に類似する特開平 9 - 160304 号公報であるが、粒子の含有率範囲について本発明と異なっており、「コート樹脂の 0.01 ~ 50 wt %」、即ち、本発明の含有量計算方法に換算すると、「コート膜組成成分の 0.01 ~ 33.33 wt %」であり、この場合、従来に比べ耐久性は向上するが、先にも述べたとおり、キャリア粒子表面での結着樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が少ないので、結着樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和する効果が小さく、十分な耐久性が得られず好ましくない。

#### 【0025】

更に、前記キャリア用の粒子として、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、又はそれらに表面処理を施したもののはずれかを、単独或いは複数で用いることで、その効果は顕著である。これは、粒子を含有させる理由の一つとして、キャリア表面へ加わる外力から被覆層を守る効果が挙げられる。そして、この外力により粒子が容易に碎けたり摩耗したりすると、被覆層の保護効果は初期的には得られるが、長期にわたり維持することができず、安定した品質を得ることができず好ましくない。ここで挙げた粒子は、強靭な性質を有しているためこの外力に対し強く、割れ摩耗が生じず、長期にわたり被覆層保護効果を維持することができる。また、粒径は 5 μm 以下が好ましく、被覆膜中における粒子の存在場所はアクリル樹脂に存在させることが好ましい。理由は、アクリル樹脂の強い接着性により、粒子を長期にわたり保持することができるためであるが、必ずしもアクリル樹脂中に存在させる必要はない。

#### 【0026】

また、必要に応じて被覆樹脂中にカーボンブラックを含有させることも有効である。その効果は顕著で、被覆樹脂のみ、或いは被覆樹脂と粒子で構成するコート膜の場合で、抵抗が高い場合に抵抗を下げる調節剤として用いることができる。一般的に抵抗が高いキャリアを現像剤として用いた場合、コピー画像の大面積の画像面では、中央部の画像濃度が非常に薄く、端部のみが濃く表現される、いわゆるエッジ効果の鋭く利いた画像となる。また、画像が文字や細線の場合は、このエッジ効果のため鮮明な画像となるが、画像が中間調の場合には、非常に再現性の悪い画像となる欠点を有する。従って、カーボンブラックを適度に用いることで、優れた画像を得ることが可能となる。更に、カラー用キャリアに用いることも可能である。

#### 【0027】

カラー現像剤用キャリアの場合、削れた膜が画像中に混入し、その削れた膜がカーボンブラックを含むなどの理由により濃い色を有すると、画像中ではっきりと目立つので欠陥画

像となるが、本発明では被覆樹脂にアクリル樹脂を有しており、このアクリル樹脂は前記のとおり、接着性が強く削れ難い性質を有している為、被覆樹脂中でカーボンブラックを強固に保持できると共に、樹脂自体が削れないので、キャリアからのカーボンブラックの脱離が極めて少ない為である。特に、カーボンブラックをアクリル樹脂中に分散させることでその効果は大きい。そして、前記の層構造被覆膜においては、下層にカーボンブラックを分散したアクリル樹脂膜、上層にカーボンブラックを含有しないシリコン樹脂層を形成させることで、その効果は大きい。ここで言うカーボンブラックとは、キャリアあるいはトナー用として一般的に使われているもの全てを用いることができる。一方、シリコン樹脂のような脆性の高い削れ易い樹脂の場合、被覆樹脂中にカーボンブラックを含有すると、削れた黒色の膜が画像中に出ることとなり、欠陥画像となるので用いることができない。

10

#### 【0028】

本発明のカラートナー等のトナーに用いられる着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な公知の顔料や染料全てが使用でき、ここで挙げるものに限らない。

例えば、黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキが挙げられる。また、橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGKが挙げられる。

20

#### 【0029】

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネットレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bが挙げられる。

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。

30

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、等がある。

黒色顔料としては、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物が挙げられる。

これらは、1種または2種以上を使用することができる。

#### 【0030】

本発明のカラートナー等のトナーには必要に応じ帯電制御剤をトナー中に含有させることができる。例えば、ニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料（特公昭42-1627号公報）、塩基性染料（例えばC.I.Basic Yellow 2(C.I.41000)、C.I.Basic Yellow 3、C.I.Basic Red 1(C.I.45160)、C.I.Basic Red 9(C.I.42500)、C.I.Basic Violet 1(C.I.42535)、C.I.Basic Violet 3(C.I.42555)、C.I.Basic Violet 10(C.I.45170)、C.I.Basic Violet 14(C.I.42510)、C.I.Basic Blue 1(C.I.42025)、C.I.Basic Blue 3(C.I.51005)、C.I.Basic Blue 5(C.I.42140)、C.I.Basic Blue 7(C.I.42595)、C.I.Basic Blue 9(C.I.52015)、C.I.Basic Blue 250

40

50

4 (C.I.52030)、C.I.Basic Blue 25 (C.I.52025)、C.I.Basic Blue 26 (C.I.44045)、C.I.Basic Green 1 (C.I.42040)、C.I.Basic Green 4 (C.I.42000)など、これらの塩基性染料のレーキ顔料、C.I.Solvent Black 8 (C.I.26150)、ベンゾイルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルクロライド、等の4級アンモニウム塩、或いはジブチル又はジオクチルなどのジアルキルスズ化合物、ジアルキルスズボレート化合物、グアニジン誘導体、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂、特公昭41-20153号公報、特公昭43-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報に記載されているモノアゾ染料の金属錯塩、特公昭55-42752号公報、特公昭59-7385号公報に記載されているサルチル酸、ジアルキルサルチル酸、ナフト工酸、ジカルボン酸のZn、Al、Co、Cr、Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、有機ホウ素塩類、含フッ素四級アンモニウム塩、カリックスアレン系化合物等が挙げられる。ブラック以外のカラートナーは、当然目的の色を損なう帯電制御剤の使用は避けるべきであり、白色のサリチル酸誘導体の金属塩等が好適に使用される。  
10

### 【0031】

外添剤については先にも触れたが、ここでさらに詳しく説明する。

シリカや酸化チタン、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素等の無機微粒子や樹脂微粒子を母体トナー粒子に外添することにより転写性、耐久性をさらに向上させている。  
20 転写性や耐久性を低下させるワックスをこれらの外添剤で覆い隠すこととトナー表面が微粒子で覆われることによる接触面積が低下することによりこの効果が得られる。これらの無機微粒子はその表面が疎水化処理されていることが好ましく、疎水化処理されたシリカや酸化チタン、といった金属酸化物微粒子が好適に用いられる。

樹脂微粒子としては、ソープフリー乳化重合法により得られた平均粒径0.05~1μm程度のポリメチルメタクリレートやポリスチレン微粒子が好適に用いられる。さらに、疎水化処理されたシリカ及び疎水化処理された酸化チタンを併用し、疎水化処理されたシリカの外添量より疎水化処理された酸化チタンの外添量を多くすることにより湿度に対する帯電の安定性にも優れたトナーとすることができます。  
30

### 【0032】

上記の無機微粒子と併用して、比表面積20~50m<sup>2</sup>/gのシリカや平均粒径がトナーの平均粒径の1/100~1/8である樹脂微粒子のように従来用いられていた外添剤より大きな粒径の外添剤をトナーに外添することにより耐久性を向上させることができる。これはトナーが現像装置内でキャリアと混合・攪拌され帯電し現像に供される過程でトナーに外添された金属酸化物微粒子は母体トナー粒子に埋め込まれていく傾向にあるが、これらの金属酸化物微粒子より大きな粒径の外添剤をトナーに外添することにより金属酸化物微粒子が埋め込まれることを抑制することができるためである。上記した無機微粒子や樹脂微粒子はトナー中に含有(内添)されることにより外添した場合より効果は減少するが転写性や耐久性を向上させる効果が得られるとともにトナーの粉碎性を向上させることができる。また、外添と内添を併用することにより外添した微粒子が埋め込まれることを抑制することができるため優れた転写性が安定して得られるとともに耐久性も向上する。  
40

### 【0033】

なお、ここで用いる疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルジクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、p-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、p-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニル-トリス(-メトキシエトキシ)シラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキ  
50

シシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン、オクチル-トリクロルシラン、デシル-トリクロルシラン、ノニル-トリクロルシラン、(4-t-プロピルフェニル)-トリクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-トリクロルシラン、ジベンチル-ジクロルシラン、ジヘキシル-ジクロルシラン、ジオクチル-ジクロルシラン、ジノニル-ジクロルシラン、ジデシル-ジクロルシラン、ジドデシル-ジクロルシラン、ジヘキサデシル-ジクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-オクチル-ジクロルシラン、ジオクチル-ジクロルシラン、ジデセニル-ジクロルシラン、ジノネニル-ジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシル-ジクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルベンチル-ジクロルシラン、トリヘキシル-クロルシラン、トリオクチル-クロルシラン、トリデシル-クロルシラン、ジオクチル-メチル-クロルシラン、オクチル-ジメチル-クロルシラン、(4-t-プロピルフェニル)-ジエチル-クロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等。この他チタネット系カップリング剤、アルミニューム系カップリング剤も使用可能である。

## 【0034】

この他クリーニング性の向上等を目的とした外添剤として、脂肪酸金属塩やポリフッ化ビニリデンの微粒子等の滑剤等も併用可能である。

## 【0035】

また、キャリアの芯材としては、静電潜像担持体へのキャリア付着(飛散)防止の点から小さくとも平均粒子径が20μm(平均粒径)の大きさのものを使用し、キャリアスジ等の発生防止等画質低下防止の点から大きくとも平均粒子径が100μmのものを使用することが好ましい。具体的な材料としては、電子写真用二成分キャリアとして公知のもの、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル等キャリアの用途、使用目的に合わせ適宜選択して用いればよく、例に限るものではない。

## 【0036】

本発明のトナー製造法は従来公知の方法が適用できるが、トナーを混練する装置としては、バッチ式の2本ロール、バンパリーミキサーや連続式の2軸押出し機、例えば神戸製鋼所社製KTK型2軸押出し機、東芝機械社製TEM型2軸押出し機、KCK社製2軸押出し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押出し機、栗本鉄工所社製KEX型2軸押出し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コ・ニーダ等が好適に用いられる。以上により得られた溶融混練物は冷却した後粉碎されるが、粉碎は、例えば、ハンマーミルやロートプレッカス等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式の微粉碎機などを用いることができる。粉碎は、平均粒径が3~15μmになるように行うのが望ましい。さらに、粉碎物は風力式分級機等により、5~20μmに粒度調整されることが好ましい。次いで、外添剤の母体トナーへ外添が行われるが、母体トナーと外添剤をミキサー類を用い混合・攪拌することにより外添剤が解碎されながらトナー表面に被覆される。この時、無機微粒子や樹脂微粒子等の外添剤が均一にかつ強固に母体トナーに付着させることが耐久性の点で重要である。

## 【0037】

## 《樹脂特性値の測定方法》

## (S P 値)

本発明のカラートナー等のトナーに用いられる樹脂のS P 値(溶解性パラメーター：)はHildebrand-Satchardの溶液理論において次式で定義される。

$$= (E_v / V)^{1/2}$$

ここで E<sub>v</sub> は蒸発エネルギー、V は分子容、E<sub>v</sub> / V は凝集エネルギー密度を示す。S P 値(溶解性パラメーター)の求め方は各種あるが、本発明では主にモノマー組成から Fedorらの方法を用いて計算により求めた値を用いた。

$$S P \text{ 値} = (e_i / v_i)^{1/2}$$

ここで e<sub>i</sub> は原子または原子団の蒸発エネルギー、v<sub>i</sub> は原子または原子団のモル体

10

20

30

40

50

積。

### 【0038】

(粉碎性)

粉碎性は一定の条件としたエアー式粉碎機で粉碎し、粉碎された粒子径を測定し、粒径が小さいものほど粉碎性が良いとした。

### 【0039】

(THF不溶解分)

THF不溶解分の測定は、トナー1.0gを秤量し、これにTHF50gを加えて20で24時間静置する。これをJIS規格(P3801)5種Cの定量ろ紙を用いて常温でろ過する。乾燥後ろ紙残渣を秤量し、着色剤、荷電制御剤等のトナー中に含有するTHFに不溶な固形分量(計算値)を差し引き樹脂成分中のTHF不溶分を求めトナー中の樹脂重量に対する百分率(wt%)で表わす。着色剤、荷電制御剤等の固形物の含有量が未知の場合は熱分析等により別途求める。

### 【0040】

(GPCによる分子量)

GPCによる分子量の測定は、40のヒートチャンバー中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0.05~0.6wt%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。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单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する。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.或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。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

### 【0041】

【実施例】

次に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお部は重量基準である。

### 【0042】

(実施例1)

・アクリル樹脂溶液(固形分50wt%)	42.0部
・グアナミン溶液(固形分70wt%)	13.0部
・トルエン	60部
・ブチルセロソルブ	60部

をホモミキサーで10分間分散し、アクリル樹脂被覆膜形成溶液を得た。芯材として焼成フェライト粉[F-300:平均粒径;50μm(パウダーテック社製)]を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚0.15μmになるようにスピラコーチャー(岡田精工社製)により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて150で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106μmの篩を用いて解碎し、キャリアとした。結着樹脂膜厚測定は、透過型電子顕微鏡にてキャリア断面を観察することにより、キャリア表面を覆う被覆膜を観察することができるため、その膜厚の平均値をもって膜厚とした。

### 【0043】

一方、トナーは、

・ポリエステル樹脂(A1)	50部
・ポリエステル樹脂(B1)	50部
・カルナウバワックス	
(融点82、針入度1.2、SP値8)	5部
・帶電制御剤(サリチル酸誘導体の金属塩)	2部

10

20

30

40

50

・着色剤（カーボンブラック）

8部

ただし、

A1：THF不溶分0、重量平均分子量7000、Tg68、SP値11.3

B1：THF不溶分30、重量平均分子量10000、Tg61、SP値10.7

上記材料をブレンダーで充分混合したのち2軸押出機にて混練し、冷却後粉碎、分級し体積平均粒径約7.5μmの黒色の母体トナーを得た。

#### 【0044】

母体トナー100部に対して、外添剤として、疎水性シリカ（ヘキサメチルジシラザンでの表面処理品、1次粒子の平均粒径が0.02μm）0.4部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、黒色のトナーを得た。

このトナー中樹脂のTHF不溶分は0%であり、トナーの最大粒径は18μm、トナー中のワックスの最大長軸径は5μmであった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂A1に樹脂B1が島状に分散し、さらに樹脂B1の中にワックスが内包されていることが確認された。

こうして得たトナー5部とキャリア95部を混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、光沢度、オフセット性、転写性、粉碎性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0045】

以下に実施例における評価の方法及び条件を示す。

##### 光沢度

定着ローラーをPFAチューブ被覆ローラーに交換し、シリコーンオイル塗布装置を除去したリコー製カラー複写機プリテール650改造機を用いて、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ローラー表面温度が160 の時のベタ画像サンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスマーテーを用いて、入射角度60°の条件で計測した。なお、転写紙はリコーカラーPPC用紙タイプ6000<70Wを用いた。

この光沢度については、値の高い程光沢があり、モノクロとカラーとで評価基準が異なる。まず、モノクロについては、一般にモノクロは文字等画像面積の小さいコピー或いはプリントに用いられることが多く、光沢が低いものが好まれる傾向があり、反対に光沢の高いものは文字等が読みづらいといった理由から好まれない傾向がある。従って、モノクロの場合には、光沢度は10%以下が好ましい。一方、カラーについては、写真のような高画像面積のもののコピー或いはプリントに用いられることが多く、光沢が高いものが好まれる傾向があり、反対に光沢の低いものは鮮明さに欠け好まれない傾向がある。従って、鮮明で色再現性に優れた画像を得る必要があり、約10%以上の光沢度が必要である。

なお、定着ローラーは、厚さ2mmのシリコンゴムに25μmのPFAチューブを被覆しており、定着圧力は80Kgであり、ニップ幅は8mm、ニップの形状は定着ローラー側に凹んでいる。定着ローラーのヒーター出力は650W、加圧ローラーのヒーター出力は400Wを用いた。

#### 【0046】

##### オフセット性

光沢度の評価に用いたリコー製カラー複写機プリテール650改造機を用い、定着ローラーの温度を5づつ変化させ、オフセットの発生し始める温度を測定した。なお、定着ローラーには、オイルを塗布しない条件で評価を行ない、転写紙はリコーカラーPPC用紙タイプ6000<70Wを用いた。評価結果は以下のように表した。

：非常に高温(240)までオフセットが発生せず非常に耐オフセット性に優れる

：高温(210)までオフセットが発生せずに耐オフセット性に優れる：耐オフセット性が不十分だが、微量のシリコンオイル(0.5~1mg/A4サイズ)を塗布すれば耐オフセット性は満足する。

×：低温(150)からオフセットが発生し、微量のシリコンオイルを塗布しても耐オフセット性に劣る

10

20

30

40

50

## 【0047】

## 転写性

光沢度の評価と同様の複写機を用い、転写紙に転写中に複写機を停止させ、中間転写ベルト上に残存しているトナー量を目視で確認し以下のランク付けを行った。

- ：転写残トナーが非常に少なく転写性に優れる
- ：転写残トナーが少なく転写性に優れる
- ：従来のワックス含有カラートナーと同等の転写性
- ×：転写残トナーが非常に多く転写性に劣る

## 【0048】

## 耐久性

市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製 *imageColor 2800*）にセッ 10  
トし、ブラック単色による 300,000 枚のランニング評価を行った。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量、抵抗低下量を求めた結果を表 1 に示す。

## 【0049】

ここでいう帯電量低下量とは、初期のキャリア 95 wt % に対しトナー 5 wt % の割合で混合し摩擦帶電させたサンプルを、一般的なブローオフ法 [ 東芝ケミカル（株）製 : TB - 200 ] にて測定した帯電量 (Q1) から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した帯電量 (Q2) を差し引いた量のことを言い、目標値は 5.0 (μc/g) 以内である。また、帯電量の低下の原因はキャリア表面へのトナースペントであるため、このトナースペントを減ら 20  
すことで、帯電量低下を抑えることができる。

## 【0050】

ここでいう抵抗変化量とは、初期のキャリアを抵抗計測平行電極 : ギャップ 2 mm の電極間に投入し、DC 250 V を印加し 30 sec 後の抵抗値をハイレジスト計で計測した値を体積抵抗率に変換した値 (R1) から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記抵抗測定方法と同様の方法で測定した値 (R2) を差し引いた量のことを言い、目標値は絶対値で 2.0 [ Log ( · cm ) ] 以内である。また、抵抗変化の原因は、キャリアの結着樹脂膜の削れ、トナー成分のスペント、キャリア被覆膜中の大粒子脱離などであるため、これらを減らすことで、抵抗変化量を抑 30  
えることができる。

## 【0051】

## 湿度に対する帯電の安定性

10 / 15 % RH 及び 30 / 90 % RH の条件で二成分現像剤を作製し、ブローオフ法で測定した帯電量の絶対値をそれぞれ L、H (μc/g) とすると、環境変動率は次式で表される。環境変動率は少なくとも 40 % 程度以下が望まれ、より好ましくは 20 % 以下である。

$$\text{環境変動率} = 2(L - H) / (L + H) \times 100 (\%)$$

表 1 における評価基準を以下に示す。

- ：環境変動率が 20 % 未満
- ：環境変動率が 20 % 以上、40 % 未満
- ：環境変動率が 40 % 以上、70 % 未満
- ×：環境変動率が 70 % 以上

## 【0052】

## トナー構造の確認

トナーをエポキシ樹脂に包埋し、超薄切片を作成し、RuO<sub>4</sub> 等により染色した後、透過型電子顕微鏡にて観察する。

## 【0053】

## (実施例 2)

- |                          |      |    |
|--------------------------|------|----|
| ・ポリエステル樹脂 (A2)           | 80 部 | 50 |
| ・スチレン - メチルアクリレート樹脂 (B2) | 15 部 |    |

・ポリエチレンワックス (融点 99 、針入度 1.5 、 SP 値 8.1 )	5 部
・帶電制御剤 ( サリチル酸誘導体の金属塩 )	2 部
・着色剤 ( 銅フタロシアニンブルー顔料 )	2.5 部

ただし、

A 2 : THF 不溶分 0 、重量平均分子量 17000 、 Tg 59 、 SP 値 10.8

B 2 : THF 不溶分 0 、重量平均分子量 15000 、 Tg 62 、 SP 値 9.3

樹脂 B 2 の粉碎性は樹脂 A 2 及びポリエチレンワックスより高かった。

上記材料を実施例 1 と同様の方法でトナー化し、体積平均粒径約 7.5 μm のシアン色トナーを得た。 10

このトナー中樹脂の THF 不溶分は 0 % であり、トナーの最大粒径は 18 μm 、トナー中のワックスの最大長軸径は 7 μm であった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂 A 2 に樹脂 B 2 が島状に分散し、さらに樹脂 B 2 の中にワックスが内包されていることが確認された。

こうして得たトナー 5 部と実施例 1 で用いたキャリア 95 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【 0054 】

##### ( 実施例 3 )

・アクリル樹脂溶液 ( 固形分 50 wt % )	21.0 部
・グアナミン溶液 ( 固形分 70 wt % )	6.4 部
・シリコン樹脂溶液 [ 固形分 23 wt % ( SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]	65.0 部
・アミノシラン [ 固形分 100 wt % ( SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]	0.3 部
・トルエン	60 部
・ブチルセロソルブ	60 部

20

30

をホモミキサーで 10 分間分散し、アクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得、実施例 1 と同様の方法でキャリア化した。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【 0055 】

##### ( 実施例 4 )

・アクリル樹脂溶液 ( 固形分 50 wt % )	21.0 部
・グアナミン溶液 ( 固形分 70 wt % )	6.4 部
・トルエン	60 部
・ブチルセロソルブ	60 部

40

をホモミキサーで 10 分間分散し、アクリル樹脂被覆膜形成溶液を得た。芯材として焼成フェライト粉 [ F - 300 : 平均粒径 ; 50 μm ( パウダーテック社製 ) ] を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚 0.08 μm になるようにスピラコーラー ( 岡田精工社製 ) により塗布し乾燥した後、

・シリコン樹脂溶液 [固形分 23 wt % (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	65.0部
・アミノシラン [固形分 100 wt % (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	0.3部
・トルエン	60部
・ブチルセロソルブ	60部

を容器内でアジテーターにより 5 分間分散し、シリコン樹脂被覆膜形成溶液を得、この溶液を上記アクリル樹脂被覆層が形成されているキャリア表面へ、アクリル樹脂層とシリコン樹脂層の総膜厚が 0.15 μm となるように塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 150° で 1 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 106 μm の篩を用いて解碎し、キャリアとした。これにより、被覆膜は下層がアクリル樹脂、上層がシリコン樹脂と二層構造を形成する。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【0056】

##### (実施例 5)

・アクリル樹脂溶液 (固形分 50 wt %)	21.0部
・グアナミン溶液 (固形分 70 wt %)	6.4部
・アルミナ粒子 [0.3 μm、固有抵抗 10 <sup>14</sup> (Ω · cm)]	7.6部
・シリコン樹脂溶液 [固形分 23 wt % (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	65.0部
・アミノシラン [固形分 100 wt % (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	0.3部
・トルエン	60部
・ブチルセロソルブ	60部

をホモミキサーで 10 分間分散し、アルミナ粒子を含むアクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得、実施例 1 と同様の方法でキャリア化した。これにより、アルミナが被覆膜組成成分の 20 wt % で、D/h が 2.0 のキャリアを得た。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【0057】

## (実施例6)

・アクリル樹脂溶液 (固形分 50 wt %)	21.0部	
・グアナミン溶液 (固形分 70 wt %)	6.4部	
・アルミナ粒子 [0.3 μm、固有抵抗 $10^{14}$ (Ω · cm)]		121.0部
・シリコン樹脂溶液 [固形分 23 wt % (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	65.0部	10
・アミノシラン [固形分 100 wt % (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]	0.3部	
・トルエン	300部	
・ブチルセロソルブ	300部	

をホモミキサーで 10 分間分散し、アルミナ粒子を含むアクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得、実施例 1 と同様の方法でキャリア化した。これにより、アルミナが被覆膜組成成分の 80 wt % で、D / h が 2.0 のキャリアを得た。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。 20

## 【0058】

## (実施例 7)

実施例 6 において、アルミナの代わりに、

酸化チタン粒子 [0.3 μm、固有抵抗  $10^7$  (Ω · cm)] 121.0 部

を用いた以外は同様であるキャリアを製造した。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。 30

## 【0059】

## (実施例 8)

実施例 6 において、アルミナの代わりに、

酸化亜鉛粒子 [0.3 μm、固有抵抗  $10^7$  (Ω · cm)] 121.0 部

を用いた以外は同様であるキャリアを製造した。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。 40

## 【0060】

## (実施例 9)

実施例 6 において、アルミナの粒径が 0.12 μm のものを用いたことにより D / h が 0.8 となり、それ以外は同様であるキャリアを製造した。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。 40

## 【0061】

## (実施例 10)

実施例 2 のトナーと同一処方であるが、混練条件によりトナーに強い剪断をかけ、トナー中の分散したワックスの最大長軸径が 5 μm へと小径化していること以外は、実施例 2 と同様であるトナーを製造した。

こうして得たトナー 5 部と、実施例 6 で用いたキャリア 95 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。 50

## 【0062】

## (実施例 11)

実施例 2 において、トナーの樹脂 A が、

・ポリオール樹脂( A 3 ) 80 部

ただし、

A 3 : THF 不溶分 0 、重量平均分子量 18000 、 Tg 60 、 SP 値 11.1  
であること以外は、同様であるトナーを製造した。

樹脂 B 2 の粉碎性は樹脂 A 3 及びポリエチレンワックスより高かった。

このトナー中樹脂の THF 不溶分は 0 % であり、トナーの最大粒径は 18 μm 、トナー中のワックスの最大長軸径は 5 μm であった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂 A 3 に樹脂 B 2 が島状に分散し、さらに樹脂 B 2 の中にワックスが内包されていることが確認された。 10

こうして得たトナー 5 部と、実施例 6 で用いたキャリア 95 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【 0063 】

( 実施例 12 )

実施例 2 において、トナーの樹脂 B が、ポリエチレンワックスにスチレンとブチルアクリレート及び、アクロニトリル共重合樹脂をグラフト化したもの用いること以外は、同様であるトナーを製造した。

ただし、

合成エステルワックス：融点 84 、針入度 1 、 SP 値 8.8

B 3 : THF 不溶分 0 、重量平均分子量 15000 、 Tg 63 、 SP 値 10.2

樹脂 B 3 の粉碎性は樹脂 A 3 及びポリエチレンワックスより高かった。 20

このトナー中樹脂の THF 不溶分は 0 % であり、トナーの最大粒径は 18 μm 、トナー中のワックスの最大長軸径は 0.7 μm であった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂 A 3 に樹脂 B 3 が島状に分散し、さらに樹脂 B 3 の中にワックスが内包されていることが確認された。

こうして得たトナー 5 部と、実施例 6 で用いたキャリア 95 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【 0064 】

( 実施例 13 )

・アクリル樹脂溶液 [ 固形分 50 wt % ]	2.2 部
・グアナミン溶液 [ 固形分 70 wt % ]	0.7 部
・シリコン樹脂溶液 [ 固形分 23 wt % ( SR 2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]	126.0 部
・アミノシラン [ 固形分 100 wt % ( SH 6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]	0.63 部
・トルエン	60 部
・ブチルセロソルブ	60 部

30

40

をホモミキサーで 10 分間分散し、アクリル樹脂及びシリコン樹脂のブレンド被覆膜形成溶液を得、実施例 1 と同様の方法でキャリア化し、アクリル樹脂比率が 5 wt % であるキャリアを製造した。

こうして得たキャリア 95 部と、実施例 2 で用いたトナー 5 部とを混合攪拌し、トナー濃度 5 wt % の現像剤を得、実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 【 0065 】

( 実施例 14 )

実施例 6 において、アルミナの粒径が 2.3 μm のものを用いたことにより D/h が 1.5 50

となり、それ以外は同様であるキャリアを製造した。

こうして得たキャリア95部と、実施例2で用いたトナー5部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0066】

(比較例1)

- シリコン樹脂溶液 [固形分23wt% (SR2410) :

東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) ] 132.2部

- アミノシラン [固形分100wt% (SH6020) :

東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) ] 0.66部

- アルミナ粒子 [0.3μm、固有抵抗 $10^{14}$  (Ω・cm) ]

121.0部

- トルエン 300部

- ブチルセロソルブ 300部

をホモミキサーで10分間分散し、アルミナ粒子を含有するシリコン樹脂被覆膜形成溶液を得、実施例1と同様の方法でキャリアを製造した。

こうして得たキャリア95部と、実施例2で用いたトナー5部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0067】

(比較例2)

実施例2において、トナーの樹脂Bを除いた下記材料により、実施例2と同様にトナーを製造した。

- ポリエステル樹脂 (A2) 95部

- ポリエチレンワックス

(融点99℃、針入度1.5、SP値8.1) 5部

- 帶電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2部

- 着色剤 (銅フタロシアニンブルー顔料) 2.5部

こうして得たトナー5部と、実施例6で用いたキャリア95部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0068】

(比較例3)

実施例2において、トナーの樹脂Aが、

- ポリエステル樹脂 (A4) 80部

ただし、

A4 : THF不溶分0、重量平均分子量2500、Tg60、SP値10.8

であること以外は、同様であるトナーを製造した。

このトナー中樹脂のTHF不溶分は0%であり、トナーの最大粒径は18μm、トナー中のワックスの最大長軸径は8μmであった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂A4に樹脂B2が島状に分散し、さらに樹脂B2の中にワックスが内包されていることが確認された。

こうして得たトナー5部と、実施例6で用いたキャリア95部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0069】

10

20

30

40

50

## (比較例4)

実施例2において、トナーの樹脂Aが、

・ポリエステル樹脂(A5)

80部

ただし、

A5: THF不溶分2wt%、重量平均分子量1000000、Tg61、SP値10.8

であること以外は、同様であるトナーを製造した。

このトナー中樹脂のTHF不溶分は1wt%であり、トナーの最大粒径は18μm、トナー中のワックスの最大長軸径は5μmであった。また、透過型電子顕微鏡でトナーの構造を観察した結果、樹脂A5に樹脂B2が島状に分散し、さらに樹脂B2の中にワックスが内包されていることが確認された。  
10

こうして得たトナー5部と、実施例6で用いたキャリア95部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

## 【0070】

## (比較例5)

実施例2で得られた母体トナー(外添材無添加)を5部と、実施例6で用いたキャリア95部とを混合攪拌し、トナー濃度5wt%の現像剤を得、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

## 【0071】

## 【表1】

	光沢度 (%)	オフセット性	転写性	粉碎性	帯電環境 変動率 (%)	耐久性	
						帯電低下量 (μc/g)	抵抗変化量 Log(Ω·cm)
実施例1	4	○	○	○	○	3.7	1.7
実施例2	25	○	○	○	○	4.7	1.9
実施例3	25	○	○	○	○	3.1	1.5
実施例4	25	○	○	○	○	3.4	1.0
実施例5	25	○	○	○	○	2.3	1.4
実施例6	25	○	○	○	○	1.2	0.8
実施例7	25	○	○	○	○	1.4	0.7
実施例8	25	○	○	○	○	1.3	0.7
実施例9	25	○	○	○	○	3.2	1.4
実施例10	25	○	○	○	○	1.0	0.7
実施例11	25	○	○	○	○	1.3	1.0
実施例12	28	○	◎	○	○	0.9	0.5
実施例13	25	○	○	○	○	4.9	1.9
実施例14	25	○	○	○	○	3.8	1.9
比較例1	25	○	○	○	○	11.3	-2.8
比較例2	39	○	×	×	×	20K枚時:転写不良によりランニング続行不可能→中止	
比較例3	51	×	○	○	○	ホットオフセット不良によりランニング不可能→中止	
比較例4	1.3	◎	○	○	○	光沢度:低によりランニング中止	
比較例5	26	○	×	○	○	5K枚時:転写不良によりランニング続行不可能→中止	

尚、耐久性において、「K」とはランニング枚数を示し、K = 1000枚である。

## 【0072】

前記表1より、キャリアの被覆樹脂がアクリル樹脂で、トナーが2種類以上の樹脂及びワックスを含有し、前記2種類以上の樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有し、該相分離構造は連続相の海状の樹脂Aに島状の他の樹脂Bが分散し、該島状樹脂Bの中に実質的にワックスが内包されており、樹脂AがTHF不溶解成分を含有せず、GPCによる重量平均分子量が3000~90000であり、無機微粒子を外添した黒色ト

20

30

40

50

ナーの実施例 1 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、キャリアは実施例 1 と同様で、トナーは樹脂 B がスチレン - メチルアクリレートで、シアン色である実施例 2 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、トナーは実施例 2 と同様で、キャリアの被覆樹脂がアクリル樹脂に加えシリコン樹脂を有する実施例 3 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、トナーは実施例 2 と同様で、キャリアの被覆樹脂が下層にアクリル樹脂、上層にシリコン樹脂という二層構造である実施例 4 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、トナーは実施例 2 と同様で、キャリアは実施例 3 の被覆樹脂にアルミナを 20 wt % 含有した実施例 5 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、実施例 5 において、アルミナ量が 80 wt % である実施例 6 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、実施例 6 において、アルミナの代わりに酸化チタンを用いた実施例 7 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、実施例 6 において、アルミナの粒径を 0.12 μm に変更し D / h が 0.8 である実施例 9 は、帯電低下量、抵抗変化量の面でアルミナの効果が得られてはいないものの目標値の範囲内であり、その他の光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性においても目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、キャリアは実施例 6 と同様で、トナーが実施例 2 のワックス分散径が小粒径化した実施例 10 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、キャリアは実施例 6 と同様で、トナーの樹脂 A がポリオール樹脂を用いた実施例 11 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、キャリアは実施例 6 と同様で、トナーの樹脂 B がポリエチレンワックスにスチレンとブチルアクリレート及びアクリル樹脂をグラフト化した実施例 12 は、光沢度、オフセット性、転写性、湿度に対する帯電の安定性、帯電低下量、抵抗変化量の全てにおいて目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、トナーは実施例 2 と同様であるが、キャリア被覆樹脂のアクリル樹脂含有量が 5 wt % である実施例 13 では、被覆樹脂の大半をシリコン樹脂が占めているため、帯電量維持の点で若干劣っていた。更に、実施例 6 との違いがアルミナ粒径で、D / h が 1.5 である実施例 14 は、被覆樹脂に比べ粒子径が大きく、粒子の脱離があり、帯電量、抵抗の変動が若干生じた。

【0073】  
一方、キャリアの被覆樹脂が全てシリコン樹脂であること以外は実施例 6 と同様の比較例 1 は、シリコン樹脂によるアルミナの保持力の低さにより、アルミナの脱離が激しく、帯電量、抵抗の変動が著しく目標値を外れ実用上使用できない結果となつた。更に、トナーの樹脂 B を抜いたこと以外は実施例 6 と同様の比較例 2 は、トナーの転写不良が著しく 20 K 枚時点で実用上使用できないレベルまで画像が悪化したため、ランニングを中止した。更に、トナーの樹脂 A の分子量が 2500 であること以外は、実施例 6 と同様の比較例 3 は、ホットオフセットが悪く、実用上使用できないレベルであるため、ランニングを中止した。更に、トナーの樹脂 A の THF 不溶解成分が 2 wt % であること以外は実施例 6 と同様の比較例 4 は、光沢が非常に低く、カラートナーとして実用上使用できないレベルであるため、ランニングを中止した。更に、トナーの外添材を含有しないこと以外は実施

例 6 と同様の比較例 5 は、トナーの転写不良が著しく 5 K 枚時点で実用上使用できないレベルまで画像が悪化したため、ランニングを中止した。

#### 【 0 0 7 4 】

#### 【 発明の効果 】

本発明の現像剤は、キャリア表面へのトナースペントの蓄積が少なく、安定した帶電量を得られるとともに、結着樹脂の大幅な膜削れが発生しないため、安定した電気抵抗が得られ、画像悪化が発生しない。更に、トナーは 2 種類以上の樹脂及びワックスを含有し、この 2 種類以上の樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有し、該相分離構造は連続相の海状の樹脂 A に島状の他の樹脂 B が分散し、該島状樹脂 B の中にワックスが内包されているため、トナー表面へのワックス露出量が減少し、従来よりワックス量を多く含有させることができるのでオフセット性が改善され、しかもワックスを含有するトナー特有の転写性や耐久性の低下を抑制することができるとともに、トナーの粉碎性が向上するため小粒径のトナーの生産性を高くすることができる。また、カラートナーを用いた現像剤においては、適度な画像光沢があり色再現性に優れた画像が得られ、無機微粒子を外添しているため転写性や耐久性が優れたものとなる。10

従って、コピー枚数が増加するにつれ発生する複写画像の画質劣化が大幅に改善され、長期にわたり良好な画像を維持することができるという優れた効果を奏するものである。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

G 0 3 G 9/08 3 6 1

(72) 発明者 山下 昌秀

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 田村 智美

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 小池 孝幸

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 中澤 俊彦

(56) 参考文献 特開2001-134011(JP, A)

特開平09-138525(JP, A)

特開平05-158277(JP, A)

特開平11-190913(JP, A)

特開平07-064340(JP, A)

特開平05-158286(JP, A)

特開2001-188388(JP, A)

特開平11-038677(JP, A)

特開2001-125305(JP, A)

特開平09-160304(JP, A)

特開平05-181322(JP, A)

特開平03-111859(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G03G 9/08~9/113