

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/116537 A1

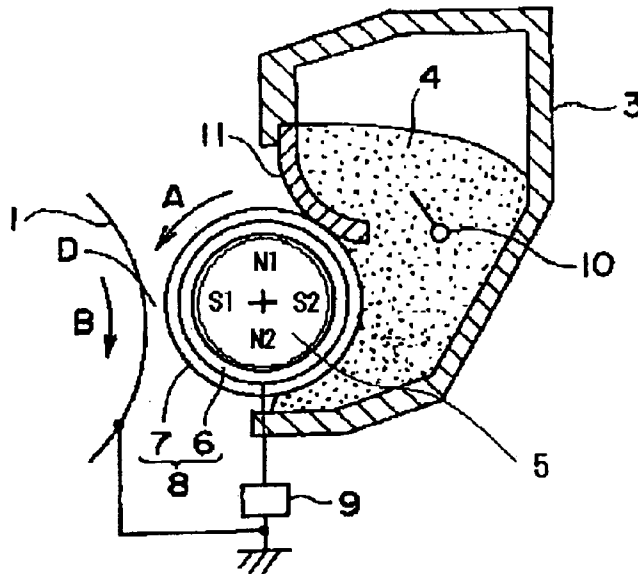
- (51) 国際特許分類:
G03G 15/08 (2006.01) G03G 9/083 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313358
- (22) 国際出願日: 2006年6月28日 (28.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-108856 2006年4月11日 (11.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大竹 智 (OTAKE,

Satoshi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 嶋村 正良 (SHIMAMURA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 明石 恭尚 (AKASHI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 齊木 一紀 (SAIKI, Kazunori) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 道上 寧子 (DOJO, Nene) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 稔 (ITO, Minoru) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 馬籠 道久 (MAGOME, Michihisa) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 柳瀬 恵理子 (YANASE, Eriko) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 中村 達哉 (NAKAMURA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1468501 東京都

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DEVELOPMENT AND DEVELOPMENT APPARATUS

(54) 発明の名称: 現像方法及び現像装置



(57) Abstract: A method of development comprising causing a developer carrier to carry a developer thereon, forming a thin layer of the developer and developing any latent image on a latent image carrier with the use of the developer. The developer consists of magnetic toner particles containing a binder resin and magnetic powder. The magnetic powder exhibits a residual magnetization of $4.5 \text{ Am}^2/\text{kg}(\text{emu/g})$ or below and a saturation magnetization of 67.0 to $75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}(\text{emu/g})$ or below at a magnetic field of $79.6 \text{ kA/m}(1000 \text{ Oe})$. With respect to the surface configuration of conductive coating layer of the developer carrier, providing that S refers to the surface area of region partitioned by the area (A) of minute rugged region excluding portion exceeding $0.5 \times r$ (r: weight average particle diameter (μm) of employed toner) from reference level of the coating layer, there is satisfied the relationship $1.00 \leq S/A \leq 1.65$.

[続葉有]



WO 2007/116537 A1



大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫, 外(OKABE, Masao et al.); 〒
1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士
ビル602号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 現像剤を現像剤担持体上に担持し、現像剤の薄層を形成し、潜像担持体上の潜像を現像剤により現像する現像方法を提供する。該現像剤は、結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子からなる。該磁性粉体は、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) において、飽和磁化が $67.0 \sim 75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g) 以下で、残留磁化が $4.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g) 以下である。該現像剤担持体の導電性被服層の表面形状において、該被服層の基準面から $0.5 \times r$ (r : 使用するトナーの重量平均粒径 (μm)) を超える部分を除いた微小凹凸領域の面積 A で区画される領域の表面積を S とした場合、 $1.00 \leq S/A \leq 1.65$ の関係を満足する。

明 細 書

現像方法及び現像装置

5 技術分野

本発明は、現像方法及び現像装置に関するものである。

背景技術

10 電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により潜像担持体上に静電潜像を形成し、次いで該静電潜像をトナーにより現像して可視像とし、必要に応じて紙などの記録媒体にトナー像を転写した後、熱あるいは圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

15 上述の電子写真法を用いた画像形成装置は、複写機及びプリンター等がある。これらプリンターや複写機は、近年アナログからデジタルへの移行が進み、現像方式もより高精細なものが要求され、潜像の再現性に優れ、トナーの飛び散り等が無い高画質が求められている。そのため、トナーの小粒径化等による対応が行われている。

20 粒径の小さいトナーは、単位質量当りの表面積が大きくなるため、現像工程時にトナー表面電荷が高くなりやすい傾向がある。トナーの表面電荷が高くなりやすいと、現像剤担持体が繰り返し回転を行う際、現像剤担持体上にコーティングされたトナーの帯電量が、現像剤担持体との接触により高くなりすぎる場合がある。このように、トナーの帯電量が過剰になる現象をチャージアップ現象という。

25 このチャージアップ現象が生じると、トナーが現像剤担持体表面との鏡映力により強く引き合うため、トナーが現像剤担持体表面上で不動状態となり、現

像剤担持体から感光ドラム上の潜像に移動しにくくなる。特に、この現象は低湿環境下で起こりやすい。

5 このように不動状態となっているトナーが現像剤担持体表面にあることで、他のトナーが現像剤担持体に接し難くなるため、結果としてトナーは帯電しにくくなってしまう。そのため、トナーの現像量が低下するため、ライン画像の細りやベタ画像の画像濃度薄、スリーブゴーストや濃度ムラ等の問題点を生じる。また、チャージアップにより適正に帯電されないトナーが規制不良となって現像剤担持体上に流出し、画像上で斑点状または波状のムラとなる、いわゆるブロッチ現象も発生する。

10 家庭、オフィスでの個人使用、もしくはSOHO向けのプリンターでは、印字率が低く、一度のプリント枚数も1～数枚であることが多い。一度のプリント枚数が少ない場合（以後、間欠モードとも呼ぶ）は多数枚連続プリント時に比べて、現像剤担持体が繰り返し回転を行う回数も多く、上述したチャージアップ現象が起こりやすくなる。

15 チャージアップ現象に対する現像剤担持体側からの対応として、特開平8-240981号公報のように、樹脂中にカーボンブラックやグラファイトのような導電性物質や固体潤滑剤及び導電性球状炭素粒子を分散させた樹脂被覆層を金属基体上に設けた現像剤担持体を用いる方法が開示されている。しかしながら、現像剤担持体表面に形成された樹脂被覆層表面の凹凸形状が十分均一でないために、トナーへの迅速且つ均一な帯電付与性及びトナーへの適度な帯電付与能力の点では十分ではないことがある。

25 一方、プリンターや複写機本体のコンパクト化も進んでいる。パーソナルプリンターは特にコンパクト化の要望が強く、本体だけでなく現像装置自身のコンパクト化も強く要求されている。それに伴い、現像剤担持体をはじめとする各パーツも小型化も進んでいる。しかし、磁性トナーを用いる場合に用いられる現像剤担持体について着目すると、現像剤担持体を小さくすることは

現像剤担持体の直径を小さくすることであり、現像剤担持体内部に有するマグネットローラーも小さくなることを意味する。この場合、マグネットローラーの径が小さくなることにより必然的に磁束密度は下がり、低温低湿環境下でのカブリの増大が生じやすくなる。

5 これに対して、特開2001-235898号公報においては、リン元素を含有する磁性粉体を用いた球形トナーが開示されている。このトナーは解像度に優れ、高温高湿環境下での耐久性に優れている。しかし、高温高湿環境下、及び、低温低湿環境下での低印字率での間欠モードでの使用においては、まだまだ改良の余地があった。

10 さらに、コンパクト化という観点から見ると、本体や現像装置部品をコンパクトにする方法の他に、少量のトナーで多数枚のプリントアウトが可能な低消費量のトナーが求められている。このような低消費量のトナーとしては、トナーを球形化することによって転写効率を向上させることで達成することが提案されている。しかしながら、球形化されたトナーでは、従来の粉碎トナーに
15 比べ表面が平滑化されており、また磁性体が内包化されやすいために、トナーの帯電が不安定化しやすい。これに伴い、スリーブゴースト、ブロッチ現象、濃度ムラの如き画像不良が起りやすい傾向にある。

 これに対して、特開2003-57951号公報及び特開2002-311636号公報においては、現像剤担持体の樹脂被覆層中に鉄粉に対して正帯電性である第四級アンモニウム塩化合物を添加することで、球形化处理されたト
20 ナーや重合法によって製造されたネガトナーに対して過剰な帯電を防ぐ方法が開示されている。このような方法を用いた場合、長期間使用におけるチャージアップ現象の防止と帯電付与均一性の向上に効果は認められるものの、第四級アンモニウム塩化合物を多量に添加した場合、樹脂被覆層の強度が損なわれ
25 て表面粗さが変動しやすくなる。

 また、一般に、モノクロプリンターや複写機は文字出力をする事が多く、い

わゆるラインの載り量（ライン画像を形成するトナーの現像量）を抑える事によりトナー消費量を削減することが出来る。しかし、例えば200 μ m幅のライン潜像を形成し、トナーの消費量を抑えようとする、実際に得られるライン幅は200 μ mよりもかなり細くなり、潜像の再現性が低下してしまうという課題があった。

また、特開平1-112253号公報では、特定の微粉量、真密度及び残留磁化を有するトナーを用いる事によりトナー消費量を削減可能であるとする提案もある。しかしながら、このようなトナーではベタ濃度が薄くなりやすく、濃度を上げようすると消費量が増加すると共に、ラインが太くなってしまふ。即ち、トナーの消費量を低減しつつ、画像濃度を高く維持し、潜像に対し忠実にラインを再現するということが求められている。

発明の開示

本発明は上記問題を解決することを目的とする。即ち、長期間にわたる連続複写においても、画像濃度低下や濃度ムラ、スリーブゴースト及びカブリのない、高品位の画像を得られる現像方法及び現像装置を提供することを課題とする。

また、長期間使用中においても、常時現像剤担持体表面のトナーを均一且つ迅速に摩擦帯電させ、低トナー消費量を維持できる現像方法及び現像装置を提供することを課題とする。

本発明は、現像容器内に収容された現像剤を現像剤担持体上に担持し、現像剤層厚規制部材により現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成しながら、潜像担持体と対向する現像領域へと搬送し、該潜像担持体上の潜像を現像剤により現像し可視像化する現像方法であって、現像剤が、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子であり、磁性粉体が、磁場79.6 kA/m (1000エルステッド)における飽和磁化が67.0 Am²/kg以上75.0

Am²/kg以下で、残留磁化が4.5 Am²/kg以下であり、現像剤担持体が、少なくとも基体及び基体表面に導電性樹脂被覆層を有し、導電性樹脂被覆層の焦点光学系レーザーを用いて測定した表面形状において、基準面から0.5×r（r：使用するトナーの重量平均粒径（μm））を超える部分を除いた
5 微小凹凸領域の面積A（m²）に対し、前記微小凹凸領域の表面積をS（m²）とした場合、1.00≤S/A≤1.65を満足することを特徴とする現像方法である。

更に、現像剤を収容する現像容器と、現像剤を現像剤層厚規制部材により現像剤担持体上に薄膜層を形成する手段と、現像剤の薄膜を潜像担持体と対向する
10 現像領域へ搬送する手段と、潜像担持体上の潜像を現像剤により現像し可視像化する手段とを有する現像装置であって、現像剤が、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子であり、磁性粉体が、磁場79.6 kA/m（1000エルステッド）における飽和磁化が67.0 Am²/kg以上75.0 Am²/kg以下で、残留磁化が4.5 Am²/kg以下であり、現像
15 剤担持体が、少なくとも基体及び基体表面に導電性樹脂被覆層を有し、導電性樹脂被覆層の焦点光学系レーザーを用いて測定した表面形状において、基準面から0.5×r（r：使用するトナーの重量平均粒径（μm））を超える部分を除いた微小凹凸領域の面積A（m²）に対し、前記微小凹凸領域の表面積をS（m²）とした場合、1.00≤S/A≤1.65を満足することを特徴とする現像装置である。
20

本発明の現像方法及び現像装置によれば、長期間にわたる連続的な使用においても、画像濃度低下や濃度ムラ、スリーブゴースト、カブリ等のない、高品位の画像を得ることができる。また、長期間使用中においても、常時現像剤担持体表面のトナーを均一且つ迅速に摩擦帯電させ、低トナー消費量を維持することが可能である。
25

図面の簡単な説明

第1図は本発明の画像形成方法に使用される現像装置の一例を示す模式図である。

5 第2図は本発明の画像形成方法に使用される現像装置の一例を示す模式図である。

第3図は本発明の画像形成方法の一例を示す模式図である。

第4図は本発明の被覆層表面のS/A測定を行う際の基準面を示す図である。

10 第5図は本発明の被覆層表面のS/A測定例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らが検討した結果、トナー消費量と高温高湿環境下での耐久性、そして、低温低湿環境下でのカブリには、トナーに用いる磁性粉体の磁気特性が非常に大きく影響を及ぼしていることを見出した。すなわち、この磁気特性を
15 特定の値に調整する事で、トナーの消費量を低減することができ、且つ高温高湿環境下での耐久性、低温低湿環境下でのカブリを改善することができるということを見出したのである。加えて、現像剤担持体表面に導電性樹脂被覆層を有し、その表面の微小な凹凸形状を平滑かつ均一に制御することで、トナーに
20 トナーの穂が均一に形成されやすくなる。特に、本発明で規定したトナー、すなわち、飽和磁化が高く残留磁化が低い磁性粉体を用いたトナーと、上記の現像剤担持体とを組み合わせる場合においては、消費量の低減や飛び散り、及び、カブリ抑制の効果がより発揮できることを見出した。

まず、本発明の現像方法及び現像装置を説明するために、本発明の現像装置
25 を有する画像形成装置の一例の現像装置付近の構造を図1に示す。静電潜像を担持するための静電潜像担持体（以下、感光ドラムとも称する）1は矢印B方

向に回転されている。感光ドラム1に対向した現像剤担持体の如き現像スリーブ8は、金属製円筒管（以下、基体とも称する）6とその表面に形成される樹脂被覆層7から構成されている。現像剤容器3中には、現像剤の如き磁性一成分トナー4を攪拌する攪拌翼10が設けられている。現像剤容器3から現像ス

5 リーブ8に供給された磁性一成分トナー4は、現像スリーブ8上に担持されており、現像スリーブ8が矢印A方向に回転することによって、現像スリーブ8と感光ドラム1とが対向した現像領域Dへと搬送される。現像スリーブ8内には、磁性一成分トナー4を現像スリーブ8上に磁氣的に吸引、保持するための磁石5が配置されている。磁性一成分トナー4は、現像スリーブ8及び/又は

10 現像剤層厚規制部材の如き弾性ブレード11との摩擦によって、感光ドラム1上の静電潜像を現像可能とする摩擦帯電する。

現像スリーブ8上に、弾性ブレード11によって形成される磁性一成分トナー4の薄層は、現像領域Dにおける現像スリーブ8と感光ドラム1との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。すなわち、このようなトナー薄層により静電潜像を現像する方式の現像装置、いわゆる、非接触型現像装置に特に有効である。上記現像スリーブ8には、これに担持された磁性一成分トナー4を飛翔させるために、電源9により現像バイアス電圧が印加されている。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電潜像の画像部（トナーが付着して可視化される領域）の電位と、背景部の電位との間の値

15 の電圧を現像スリーブ8に印加することが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め、或いは階調性を向上させるために、現像スリーブ8に交番バイアス電圧を印加して、現像部に向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合には、上記した画像部の電位と背景部の電位との間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を、現像スリーブ8に印加する。

20

25 また、高電位部と低電位部とを有する静電潜像担持体の高電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる、正規現像においては、静電潜像の極性と逆

極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電潜像の低電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる、反転現像においては、静電潜像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。なお、高電位、低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、磁性一成分トナー4は、現像スリーブ8との摩擦によって静電潜像を現像するための極性に帯電される。

現像スリーブ8上への磁性一成分トナー4の層厚をコントロールするのは、弾性ブレード11である必要はなく、図2に示すように、磁石5と対向させた現像剤層厚規制部材の如き磁性ブレード2を用いても良い。なお、この際には、現像スリーブ8として、樹脂層の上に担持粒子を予め担持させたものを使用する。また、磁気ブレード2と現像スリーブ8との間隙としては、通常50～500 μm とする。図2においては、磁石5のN1極からの磁力線が磁性ブレード2に集中することにより磁性一成分トナー4の薄層が現像スリーブ8上に形成される。

図1において、現像スリーブ8内には磁石5が現像スリーブ8と同心的に固定、配設されているが、磁石5には図示の如く複数の磁極が具備されており、S1は現像、N1はトナーコート量の規制、S2はトナーの取り込み/搬送、N2はトナーの吐き出しに影響している。

ここで磁性粉体の残留磁化について考えると、残留磁化が大きい場合、N2極で吐き出されたトナーは磁気凝集により流動性は劣るものとなる。一方、図1から明らかなように、N2極～S2極にかけてはカートリッジのトナー送り部材の如き攪拌翼10からトナーが送られるためにトナーは物理的にもパッキングされやすい状態である。磁気凝集に加えパッキングの圧力が加わる事によりトナー劣化が生じやすくなる。特に、高温高湿環境下の低印字率での間欠モードではトナーが消費されない上にパッキング圧力はかかり続ける事となり、外添剤の埋め込み等のトナー劣化が生じてやすくなる。このため、磁気凝集を起こし難くさせるという観点から磁性粉体の残留磁化は低いほど好まし

い。本発明では磁性粉体の残留磁化は $4.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下である必要があり、好ましくは $4.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下である。

一方、磁性粉体の残留磁化を下げると飽和磁化も下がってしまうため、単に残留磁化を下げるだけではカブリが悪化してしまう。特に小径の現像剤担持体
5 を用いた場合はその傾向は強くなり、低温低湿環境下でのカブリは悪化しやすい。

このため、トナーの飽和磁化を上げて磁気拘束力によりカブリを抑制する必要がある。具体的に本発明では、外部磁場 79.6 kA/m における磁性粉体の飽和磁化が $67.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上であることが重要である。一方、磁性
10 粉体の残留磁化を下げつつ飽和磁化を $75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ よりも大きくする事は非常に困難である。また、磁性粉体が鉄元素以外の遷移金属を含有していないという観点からも磁性粉体の飽和磁化は $67.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下である事が必須であり、好ましくは $68.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下である。

15 なお、本発明において磁性粉体は鉄元素以外の遷移金属を実質的に含有していない事が好ましい。上記の「実質的に」とは、磁性粉体製造時に意図的に鉄元素以外の遷移金属を添加しない事を指し、不純物としての鉄以外の遷移金属の総量が鉄元素に対して 1.0% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5% 以下の事である。

20 このような磁気特性を有する磁性粉体を得るために種々の検討を行ったところ、一つの方法としては、磁性粉体にリン元素を鉄元素に対して $0.05\sim 0.25$ 質量%、ケイ素元素を鉄元素に対して $0.30\sim 0.80$ 質量%含有させることが好ましいことがわかった。また、リン元素とケイ素元素の割合(P/Si)を $0.15\sim 0.50$ にすることがさらに好ましいことがわかった。

25 理由については定かではないが、特定量のリン元素とケイ素元素を特定の割合で用いる事により、磁性粉体の結晶格子中(Fe_2O_3)にリン元素とケイ素

元素が特殊な状態で存在するようになり、このような磁気特性を有するようになると考えている。

なお、リン元素が0.05質量%未満では残留磁化を下げる事が難しく、0.25質量%よりも多い場合は磁性粉体の粒度分布が広くなると共に粒径のコントロールが難しくなることがある。また、ケイ素元素についても同様であり、0.3質量%未満では残留磁化を下げる事が難しく、0.8質量%よりも多い場合は磁性粉体の粒度分布が広がってしまい、トナー中での磁性粉体の分散性が低下してしまうことがある。このため、カブリの増大を招きやすい。

さらに、リン元素とケイ素元素の比(P/Si)が0.15未満では、残留磁化を下げることはできるものの飽和磁化も並行して下がってしまうことがある。また、リン元素とケイ素元素の比(P/Si)が0.50よりも大きいと磁性粉体の粒度分布が広くなり、磁性粉体のトナー中での分散性が悪化することがある。

なお、本発明において磁性粉体の粒度分布については体積平均変動係数にて表した。本発明において、該磁性粉体の体積平均変動係数が30以下である事が好ましい。体積平均変動係数は値が小さいほど粒度分布がシャープであることを意味し、体積平均変動係数は次式により求めるものと定義する。

$$\text{体積平均変動係数} = \frac{\text{〔磁性粉体の粒度分布の標準偏差〕}}{\text{〔磁性粉体の体積平均粒径 (Dv)〕}} \times 100$$

次に磁性粉体の体積平均粒径(Dv)は0.15 μm 以上0.35 μm 以下であることが好ましい。一般に磁性粉体の体積平均粒径(Dv)は小さい方が着色力は上がるものの、磁性粉体が凝集しやすくなりトナー粒子中での磁性粉体の均一分散性が劣るものとなり好ましくない。さらに、体積平均粒径(Dv)が小さい磁性粉体は残留磁化が大きくなる傾向にあるので、0.15 μm 以上である事が好ましい。

一方、体積平均粒径(Dv)が0.35 μm を越える磁性粉体では、残留磁

化を低くすることができるものの飽和磁化も同時に低下しやすくなってしま
う。さらに、本発明の好適なトナーの製造方法である懸濁重合法（後述）にお
いては均一分散が難しい。このために磁性粉体の体積平均粒径（ D_v ）は0.
15 μm 以上0.35 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは0.1
5 μm 以上0.30 μm 以下である。

なお、磁性粉体の体積平均粒径（ D_v ）は、透過型電子顕微鏡（TEM）を
用いて測定できる。その際、磁性粉体を透過型電子顕微鏡にて観察して体積平
均粒径を求めてもよいし、トナーの断面写真から磁性粉体の体積平均粒径を求
めてもよい。具体的な磁性粉体の体積平均粒径（ D_v ）の求め方は、1万倍な
10 いしは4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性粉体の投影面積に
等しい円の相当径をもとめ、それをもとに体積平均粒径の算出を行う。

トナーの断面写真から磁性粉体の体積平均粒径を求める場合は、常温硬化性
のエポキシ樹脂中へ観察すべきトナー粒子を十分に分散させた後、温度40℃
の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物をマイクロトームにより薄片状の
15 サンプルとして、透過型電子顕微鏡（TEM）にて写真撮影を行い、上記の方
法にて体積平均粒径を求める。

このような磁性粉体を用いたトナーは、トナーの消費量を低減することがで
きる。トナーの消費量について種々検討したところ、トナーの消費量は画像の
ライン部のトナーののり量と相関があり、ライン部のトナーののり量を低くす
20 ることにより、消費量を低減できるということが分かった。

ここで磁性一成分現像について考えると、従来、ライン幅を一定に保ちつつ
トナーののり量を抑制することはかなり困難であった。これは現像領域におい
てトナーは、粒子ではなく、複数の粒子によって形成された“穂”として挙動
するからためである。つまり、トナーの消費量を低減させると、ライン幅を一
25 定に保ちにくくなるため、潜像を埋めるのに必要以上のトナーを用いて現像し
ていたからである。また、この傾向は所謂エッジ効果（ラインのエッジ部に電

荷が集中し、エッジ部のトナー現像量が増加する現象)が生じるジャンピング
現像において顕著であり、ライン幅を一定に保ちつつトナーののり量を抑制す
ることは非常に困難であった。

しかし、本発明で用いられる磁性トナー、すなわち、飽和磁化が高く残留磁
5 化が低い磁性粉体を有する磁性トナーの場合、現像剤担持体上で均一な穂を形
成することが出来る。これらの均一な穂は現像領域において現像バイアスを受
けることにより現像剤担持体上から潜像担持体上に飛翔するが、本発明のトナ
ーは前述のように残留磁化が低いために、トナーは現像領域において“穂”が
崩れて一粒一粒の粒子に近い状態で挙動することができる。そのため、必要以
10 上にトナーが現像に供されることが無いのでトナーののり量は減少する。また、
トナーののり量が少なく、残留磁化も低いために飛び散りも良化する。

以上のように、磁性粉体の体積平均粒径、磁気特性、含有する元素の量及び
比率のバランスを取る事により、高温高湿環境下での耐久性と、低温低湿環境
下でのカブリの防止の両立も可能となった。さらに、同一ライン幅であっても
15 トナーののり量を抑制することが可能であり、これに伴いトナー消費量も削減
する事が可能となった。

なお、本発明において磁性トナーの磁化の強さは、振動型磁力計VSM P
-1-1.0 (東英工業社製)を用いて、25℃の室温にて外部磁場79.6 k
A/mで測定する。

20 また、本発明に用いる磁性粉体はスチレン-nブチルアクリレート中での磁
性粉体の50%体積径が0.5~1.5 μm、より好ましくは0.5~1.1
μmであり、式2で示されるSD値が0.4 μm以下である事が好ましい。

$$SD = (d_{8.4\%} - d_{16\%}) / 2 \quad \dots (2)$$

(式中、d16%は、体積基準の粒子径分布において累計値が16体積%
25 となる粒子径を表し、d84%は、累計値が84体積%となる粒子径を表す。)

本発明の好適な製造方法である懸濁重合法(後述)において、磁性粉体はス

チレンをはじめとする重合性単量体に分散させる必要がある。このため、重合性単量体への分散時の磁性粉体の粒度を細かくし、そして粒度分布をシャープにすることが、トナー粒子中における磁性粉体の均一分散性を高めるには重要である。この観点に立ち検討したところ、スチレン-nブチルアクリレート中
5 での磁性粉体の50%体積径が1.5 μm 以下（より好ましくは1.1 μm 以下）であれば、トナー粒子中で磁性粉体はほぼ均一分散し、トナー粒子間での磁性粉体の分布も均一に近くなることが分かった。さらに、式（1）で示されるSD値が0.4 μm 以下である、すなわちスチレン-nブチルアクリレート
10 中での粒度分布がシャープである場合には、トナー粒子中での磁性粉体の分散性の改善効果は非常に大きなものとなり、より好ましい。

一方、50%体積径を0.5 μm よりも小さくするためには磁性粉体の分散時間を非常に長くすると共に強いシェアをかけなければならず、生産性が非常に劣るために好ましくない。

なお、磁性粉体のスチレン-nブチルアクリレート中での50%体積径、及び、SD値の測定は以下のように行う。
15

スチレン29.6g、n-ブチルアクリレート10.4gを150mlのガラス瓶に入れ、これをディスパーマツト装置（VMA-GETZMANN社製）に取り付けた。次いで、ディスパーマツト装置に直径30mmのディスクを取り付け、600rpmで攪拌した状態で磁性粉体3.6gを1分間かけて投入し、
20 その後4000rpmまで回転数を上げて30分間保持した。このようにして得られた分散スラリーを攪拌終了後直ちにマイクロトラック（日機装社製）を用い測定し、50%体積径（ μm ）及びSD値（ μm ）を求めた。

本発明の磁性トナーに用いられる磁性粉体は、例えば下記の方法で製造することが出来る。

25 第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、鉄元素に対して0.05~0.25質量%のリン元素と

なるよう磷酸ソーダ等のリン酸化合物、鉄元素に対して0.30~0.80質量%のケイ素元素となるようケイ酸ソーダ等のケイ素化合物を加え水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化

5 反応をおこない、磁性酸化鉄粉体の芯となる種晶をまず生成する。

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを5~10に維持しながら空気を吹き込んで水酸化第一鉄の反応をすすめ、種晶を芯にして磁性酸化鉄粉体を成長させる。この時、任意のpH及び反応温度、攪拌条件を選択

10 することにより、磁性粉体の形状及び磁気特性をコントロールすることが可能である。酸化反応終了後、磁性粉体表面を疎水化処理するが、乾式にて表面処理をする場合、洗浄、ろ過及び乾燥した磁性粉体にカップリング剤処理を行う。湿式にて表面処理を行う場合、酸化反応終了後、乾燥させたものを再分散させる、あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄体を乾燥せず

15 に別の水系媒体中に再分散させ、再分散液のpHを酸性領域にし、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、加水分解後温度を上げる、あるいは、pHをアルカリ域にすることでカップリング処理を行うこともできる。ただし、本発明の好適要件であるスチレン-nブチルアクリレート中での50%体積径が1.5μm以下であり、SD値が0.4μm以下である磁性粉体を得るため

20 には酸化反応終了後、ろ過、洗浄後に乾燥させずそのままスラリーとし、表面処理を行うことが好ましい。

磁性粉体の表面処理として湿式、すなわち水系媒体中でカップリング剤で処理するには、まず水系媒体中で磁性粉体を一次粒径となるよう十分に分散させ、沈降または凝集しないように攪拌羽根等で攪拌する。次いで任意量のカップリ

25 ング剤を投入しカップリング剤を加水分解しながら表面処理するが、この時も攪拌を行いつつピンミル、ラインミルの如き装置を使いながら凝集しないよう

に十分に分散させつつ表面処理をすることがより好ましい。

ここで、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如き非イオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1～5.0質量%添加するのが良い。pH調整剤としては、塩酸等無機酸が挙げられる。有機溶剤としてはアルコール類等が挙げられる。

さらに、このように処理した磁性体を洗浄、ろ過及び乾燥するが、磁性粉体のスチレン-nブチルアクリレート中での50%体積径、及び、SD値が上記の値となるように乾燥条件及び解砕条件を決める必要がある。また、磁性粉体の表面処理にシラン化合物を用いる以外にチタン化合物も用いることができる。

乾燥工程において、乾燥温度が低いと表面処理したカップリング剤と磁性粉体表面との結合強度が弱くなってしまいうためにカップリング剤が溶出してしまい、磁性粉体表面が露出してしまふ。このためにスチレン-nブチルアクリレート中での50%体積径が大きくなると共にSD値も大きな値となってしまう。

一方、乾燥温度が高い場合、乾燥中に磁性粉体の凝集が生じてしまい、スチレン-nブチルアクリレート中での50%体積径が大きくなってしまい好ましくない。

本発明の磁性トナーに用いられる磁性粉体は、主成分としての四三酸化鉄及び γ -酸化鉄の如き酸化鉄に加えて、リン、ケイ素の他にコバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン及びアルミニウムの如き元素を1種又は2種以上併用して含んでもよい。

磁性粉体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状及び鱗片状などがあるが、その中でも球形であることが好ましい。

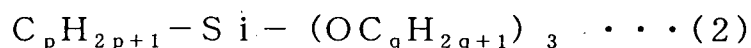
本発明において用いられるシラン化合物としては下記式（１）で示されるものが好ましい。



（式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは
5 1～3の整数を示す。ただし、 $m+n=4$ である。）

化学式（１）で示されるシランカップリング剤としては、以下のものを挙げることができる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ
ニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3，4エポキシシクロヘ
10 キシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシ
シラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロ
ピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシ
ラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキ
シシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニル
15 トリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシ
ラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジ
エトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシ
ラン、トリメチルメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オ
クタルトリメトキシシラン、n-オクタルトリエトキシシラン、n-デシルト
20 リメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシ
ルトリメトキシシラン及びn-オクタデシルトリメトキシシラン。

この中でも、高い疎水性を得るという点で下記式（２）で示されるアルキル
トリアルコキシシラン化合物を用いることが好ましい。



（式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す。）
25

上記式におけるpが2より小さいと、疎水性を十分に付与することが困難で

あり、また、pが20より大きいと疎水性は十分になるが、磁性粉体同士の合一が多くなり好ましくない。

さらに、qが3より大きいとシラン化合物の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなるため、式中のpが2～20の整数（より好ましくは、3～15の整数）を示し、qが1～3の整数（より好ましくは、1又は2の整数）を示すアルキルトリアルコキシシラン化合物を使用するのが良い。

上記シラン化合物を用いる場合、単独で処理する、あるいは複数の種類を併用して処理することが可能であり、併用する場合、それぞれのシラン化合物を個別に処理する、あるいは同時に処理することが出来る。用いるシラン化合物の総処理量は磁性粉体100質量部に対して0.9～3.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.9～2.5質量部である。さらに、磁性粉体の表面積、シラン化合物の反応性等に応じて処理剤の量を調整することが重要である。

本発明においては下記式（3）から求められるシラン化合物の脱離率が3～30%であることが好ましく、より好ましくは3～30%である。

$$\text{脱離率} = \left\{ 1 - \frac{(\text{トルエン中にて60分間分散させた後の磁性粉体が含有するシラン化合物量})}{(\text{磁性粉体が含有するシラン化合物の被覆量})} \right\} \times 100 \quad \dots (3)$$

なお、本発明において脱離率とは磁性粉体から溶出するシラン化合物の割合を示しており、この値が少ないもの程必要最低限のシラン化合物で処理されていることを意味する。本発明者らが検討したところ、トルエン中にて分散させた後の磁性粉体が有するシラン化合物の量は、磁性粉体の種類及び比表面積によりほぼ決まっており、この量よりも少ない量のシラン化合物で処理した場合は磁性粉体の疎水化度が低下し、分散性も悪化する。

しかしながら、必要最低限のシラン化合物で処理した場合でも疎水化度の若干の低下は避けられない。そのため、必要最低限のシラン化合物量よりも若干多い量で処理することが必要であり、脱離率が3%以上であれば疎水化度の低

下や分散不良を起こすことがないことが判明した。

一方、脱離率が30%よりも多い場合、磁性粉体が凝集気味になりやすく好ましくない。さらに、トナーの帯電量低下を生じやすくなるので好ましくない。

なお、脱離率の具体的な測定方法は以下の通りである。

- 5 500℃で焼成した磁性粉体1gを10mlの濃塩酸中で加熱溶解した後、
純水を加えて全量を100mlとした（以下、この溶液を母液と称する）。母
液から20mlを分取し、純水を加えて全量を100mlとした溶液（測定用）
を調製した。さらに母液から20mlを分取し、原子吸光分析用のシリカ標準
液を所定量添加した後、純水を加えて全量を100mlとした溶液（標準化用）
10 を調製した。

次にICP発光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製 V i s t a - P
R O（商品名））を用いて標準添加法にて測定溶液中のSi量（mg）を求め、
磁性粉体のSi量（質量%）を算出した。

- ここで、シラン化合物により疎水化処理した磁性粉体が有するSi量をSi
15 i-1、シラン化合物により疎水化処理していない磁性粉体が有するSi量をSi
i-2とする。

- 一方、50mlのスクリュ管瓶にシラン化合物により疎水化処理した磁性
粉体20.0g、トルエン13.0gを入れ、振とうした後超音波分散器に
て60分間超音波を照射した。その後、遠心分離器を用いて2000rpmで
20 15分間遠心分離を行った後、上澄み液を取り除き沈殿物を得た。得られた沈
殿物を90℃にて1時間乾燥させた後、上記の方法により磁性粉体が有するSi
i量（Si-3）を測定した。

- ここで、Si-1からSi-2を引いた値が、磁性粉体が含有するシラン化
合物の被覆量であり、Si-3からSi-2を引いた値がトルエン中にて60
25 分間分散させた後の磁性粉体が含有するシラン化合物量となる。これらを用い、
前述の式（3）を用いて脱離率を求める。

本発明に用いられる磁性トナーは、磁性粉体以外に他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色剤としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる：コバルト、
5 ニッケルなどの強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金、ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック及びフタロシアニン。これらもまた、表面を処理して用いることが好ましい。

本発明の磁性トナーに用いる磁性粉体は、結着樹脂100質量部に対して、
20～150質量部を用いることが好ましく、より好ましくは30～140
10 質量部を用いることである。20質量部未満では定着性は良好になるもののトナーの着色力が乏しく、カプリの抑制も困難である。一方、150質量部を超えると、定着性の悪化と共にトナー担持体の磁力による保持力が強まり、現像性が低下してしまい好ましくない。

なお、トナー中の磁性粉体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析
15 装置TGA7を用いて測定することができる。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度25℃/分で常温から900℃まで、トナーを加熱し、100℃から750℃まで間の減量質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性粉体量とする。

また、本発明に用いることのできる磁性トナーは、透過型電子顕微鏡（TE
20 M）を用いてトナー粒子の断面を観察した際に、個々のトナー粒子に含有される酸化鉄のうちの70個数%以上が観察しているトナー粒子の表面から投影面積相当径Cの0.2倍の深さまでに存在するトナー粒子を40個数%以上95個数%以下含有していることが望ましい。

すなわち、上記条件は、トナー粒子の極めて表面近傍に酸化鉄の如き磁性体
25 が集中して存在する構造を有するトナー粒子が一定量存在することが好ましいことを意味する。このようにトナー粒子が実質的に磁性体で覆われているよ

うな磁性体のカプセル構造（以下、これを「磁性体中間層」と表記することがある）を有した構成にすることによって、トナー粒子の剛性が飛躍的に向上するため、トナー粒子の内部に従来よりも多量にワックスや低い分子量及び／又は低いガラス転移温度（ T_g ）を有する樹脂を内包させることが可能になり、
5 定着性の向上が図れるばかりでなく、長期間使用における外添剤のトナー粒子内部への埋め込みも少なくなるため、耐久性の向上を図ることができる。

上記の磁性体中間層を有するトナー粒子において、トナー粒子の表面から投影面積相当径 C の 0.2 倍の深さまでに 70 個数%以上の酸化鉄が存在するトナー粒子が 40 個数%未満であると、磁性体のカプセル構造が十分でないため
10 磁性体の存在状態のバラツキが発生し易くなり、トナー粒子表面の外添剤劣化が促進されたりすることで、長期間使用において現像性の低下をもたらしやすい。

また、上記の磁性体中間層を有するトナー粒子において、トナー粒子の表面から投影面積相当径 C の 0.2 倍の深さまでに 70 個数%以上の酸化鉄が存在
15 するトナー粒子が 95 個数%を超えると、トナー粒子表面近傍に摩擦帯電電荷のリークサイトが多数存在することになり、その結果トナー粒子表面から電荷が逃げ易くなってしまい、トナーへ十分な帯電付与ができなくなってしまうことがある。

本発明において、TEMによる具体的なトナー粒子中の磁性酸化鉄微粒子分布を測定する際の観察方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後、温度 40°C の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、或いは凍結してダイヤモンド刃を備えたマイクロトームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

トナー粒子中の磁性酸化鉄微粒子の分布については以下のとおりに測定する。まず、該当トナー粒子中の磁性酸化鉄微粒子数と、トナー粒子の表面から
25 円相当径の 0.2 倍の深さより外側にある磁性酸化鉄微粒子数をカウントする

ことによって得る。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万～2万倍の倍率が好適である。本発明では、透過型電子顕微鏡（日立製H-600型）を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察、測定する。

- 5 顕微鏡写真より得られるトナー粒子の断面積から円相当径を求め、これを「投影面積相当径C」とし、そのうち、下記のコールターカウンターを用いる方法によって求めた重量平均粒径の±10%の幅に含まれるものを評価粒子として、100個を選択し、その各粒子の断面中に存在する酸化鉄粒子の分布を観察し、そのうちの各粒子の円相当径の表面より0.2倍の深さまでにある
- 10 酸化鉄粒子が70%以上であるトナー粒子についての個数を計測する（酸化鉄分布）。

- 本発明のトナーを水系媒体中での直接重合法によって製造する場合には、上記疎水性磁性酸化鉄微粒子を用いることに加え、極性化合物を重合性単量体組成物中に添加して用いることが好ましい。特に本発明では、極性化合物を微量用いることで、トナー粒子中の磁性酸化鉄微粒子の存在状態をコントロール
- 15 できることに加え、重合中の液滴の安定性をも向上させることができ、粒度分布がシャープとなるため収率の面から更に好ましい。

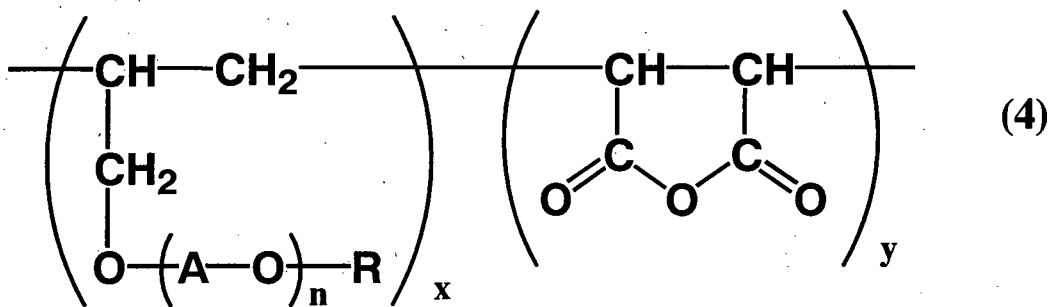
- 具体的には、ケン化価20～200の極性化合物を用いることが好ましい。水系媒体中直接重合の系において上記極性化合物を添加することにより、水系媒体中にて造粒した単量体組成物の液滴内部に均一に分散している磁性体を、
- 20 表面付近に偏析させることが容易になる。

- 本発明におけるトナーに用いることができるケン化価20～200の極性化合物としては、以下のものが挙げられる：アクリル酸、メタクリル酸、アピエチン酸等のカルボン酸誘導体基や、スルホン酸等の硫黄系酸基を有する樹脂
- 25 又はその変性物であれば全て使用可能であり、このような樹脂を構成する具体的なモノマー成分としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸

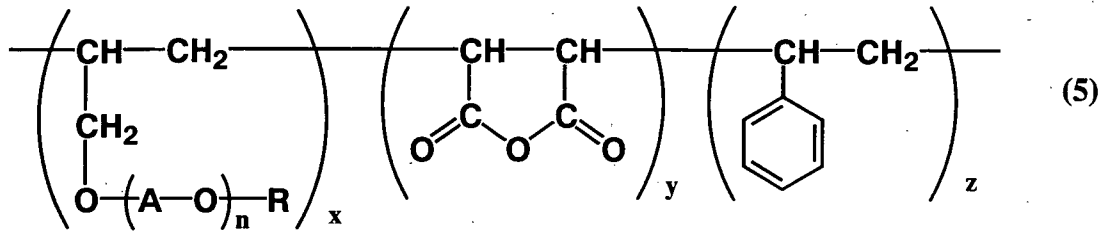
n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；無水マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル等のマレイン酸類；スルホン酸等の硫黄系酸基を有する化合物；アビエチン酸。

なお、これらの極性化合物の中ではマレイン酸成分を有する樹脂が特に微量で効果を発揮でき、且つ、トナーの帯電性を低下させず、結着樹脂との相溶性にも優れるため好ましい。特には、下記式(4)及び/又は(5)に示される繰り返し単位を有する無水マレイン酸共重合体又はその開環化合物が特に好ましく、本発明の効果が一層発揮される。

【化1】



20 【化2】



各式 (4) 及び (5) 中、Aはアルキレン基を表し、Rは水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表し、nは1~20の整数を表し、x、y及びzはそれぞれ各成分の共重合比を表す。

5 上記式 (4) において、x : yはモル%で10 : 90~90 : 10が好ましく、より好ましくは20 : 80~80 : 20である。

また、上記式 (5) において、x : yはモル%で10 : 90~90 : 10が好ましく、より好ましくは20 : 80~80 : 20であり、(x + y) : zはモル%で50 : 50~99.9 : 0.1が好ましく、より好ましくは80 : 20
10 ~99.5 : 0.5である。

なお、上記式 (4) 及び (5) においては、上述したように、x、y及びzは各構成単位の共重合比を表すために用いているものであって、上記式 (4) 及び (5) は、第1ユニットがx個重合したホモポリマーに、第2ユニットがy個重合したホモポリマーが結合した共重合体のみを表しているものではなく、第1ユニット~第3ユニットがそれぞれランダムに共重合した共重合体も含むものである。
15

トナー中の極性化合物の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して極性化合物が0.001~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.001~1質量部、更に好ましくは0.005~0.5質量部である。極性化合物の含有量が0.001質量部未満であると極性化合物の添加効果が発揮されず、10質量部を超えると電荷のリークに起因して帯電量の絶対値の低下が生じ易くなり、カブリや長期間使用における画像濃度の低下が生じやすい。
20

また、極性化合物のケン化価は以下のように求められる。基本操作は、J I

S-K0070に準ずる。

(i) 試薬

(a) 溶剤：エチルエーテル-エチルアルコール混液（1+1又は2+1）
又はベンゼン-エチルアルコール混液（1+1又は2+1）で、これらの溶液
5 は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として0.1mol/l水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン1gをエチルアルコール（95体積%）100mlに溶かす。

(c) 0.1mol/l水酸化カリウム-エチルアルコール溶液：水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール（95体積%）
10 を加えて1リットルとし、2～3日放置後ろ過する。標定はJIS K 8006（試薬の含量試験中和滴定に関する基本事項）に準じて行う。

(i i) 操作 試料である極性化合物1～20gを正しくはかりとり、これに溶剤100ml及び指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、
15 試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これに過剰量の0.1mol/l水酸化カリウム-エチルアルコール溶液100～200mlを添加し、1時間加熱還流してケン価させその後冷却する。得られた溶液を0.1mol/l塩酸水溶液で逆滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いて消失したときを中和の終点とする。なお、本試験と並行
20 して空試験を行う。

(i i i) 計算式 次の式によってケン化価を算出する。

$$A = (B - C) \times 5.611 \times f / S$$

式中、A：ケン化価（mg KOH/g）

B：空試験の0.1mol/l塩酸水溶液の添加量（ml）

25 C：本試験の0.1mol/l塩酸水溶液の添加量（ml）

f：0.1mol/l塩酸水溶液のファクター

S : 試料の質量 (g)

本発明のトナーは高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するため、トナーの重量平均粒径は3~10 μm であることが好ましく、より好ましくは4~9 μm である。重量平均粒径が3 μm 未満の場合、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となる。また、小粒径になればなるほどトナーはチャージアップしやすくなり現像性が低下する。さらに、低温低湿環境下でカブリが発生し易くなるので好ましくない。

一方、重量平均粒径が10 μm よりも大きいとカブリは抑制される反面、上述の如き高画質化が困難となると共に、ライン部でのトナーのり量が増加し、トナー消費量が増大するので好ましくない。

トナーの重量平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布及び体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びパーソナルコンピューターを接続し、電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

測定法としては、電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩の0.1~5mlを加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナー粒子の個数を測定して個数分布を算出する。それから、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径、即ち数平均粒径及び、重量平均粒径を求める。後述の実施例においても同様に測定した。

本発明に用いられるトナーの平均円形度は0.960以上1.000以下である事が好ましい。平均円形度が0.960以上1.000以下であるとトナーは球形に近い形状を有しており、良好な流動性を有する事から均一に摩擦帯電されやすく、帯電量分布が均一になる。このため、カブリの更なる低減が可能となる。また、平均円形度が高いトナーはトナー担持体上では細く均一な穂を形成するため、残留磁化が低い事との相乗効果でトナー消費量はさらに低減するので好ましい。また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.99以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、上記作用がより一層顕著になり、より好ましい。

なお、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、3 μ m以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度(C_i)を下記式(6)によりそれぞれ求め、さらに下記式(7)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数(m)で除した値を平均円形度(C)と定義する。

【数1】

$$\text{円形度}(C_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \dots (6)$$

【数2】

$$\text{平均円形度} = \sum_{i=1}^m C_i / m \dots (7)$$

また、モード円形度は、円形度0.40から1.00までを0.01毎に61分割し、測定した粒子の円形度をそれぞれの円形度に応じて各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及びモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40~1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及びモード円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及びモード円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及びモード円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。測定手順としては、以下の通りである。

アルキルベンゼンスルホン酸塩の如き界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlに、磁性トナー約5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20KHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000~2万個/ μ lとして、前記装置により測定を行い、3 μ m以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

本発明における平均円形度とは、磁性トナーの凹凸の度合いの指標であり、磁性トナーが完全な球形の場合1.000を示し、磁性トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

なお、本測定において3 μ m以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、3 μ m未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

本発明に用いられる磁性トナーには帯電特性向上のために荷電制御剤を配合することが好ましい。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電立ち上がり早く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制

御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ重合体、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する重合体、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。

この中でも、均一な帯電性を行うと言う観点からスルホン酸基を有する重合体を用いることがより好ましい。

さらに、トナーのX線光電子分光分析により測定されるトナー粒子の表面に存在する炭素元素の存在量(A)に対する硫黄元素の存在量(E)の比(E/A)が $3 \times 10^{-4} \leq E/A \leq 50 \times 10^{-4}$ であると、より好ましい。

本発明のトナーを好適に製造できる懸濁重合法において、スルホン酸基を有する重合体を用いると、その親水性、極性からスルホン酸基を有する重合体はトナー表面に局在化するようになる。このため、 E/A を上記の様に制御することにより、トナーは帯電の立ち上がりが早く、且つ、十分な帯電量を有することが可能となる。また、磁性粉体の磁気特性、均一分散との相乗効果で均一な帯電性が得られやすくなり、飛び散りが大幅に良化すると共に、長期使用においてもカブリが生じ難い。

一方、 E/A の値が 3×10^{-4} よりも低いものは帯電量が不足しがちになるので好ましくない。また、 E/A が 50×10^{-4} より大きいものは帯電の立ち上がりは十分に早いもののトナーの帯電量が高すぎてしまい、所謂チャージアップ傾向となり、帯電量分布がブロードになるので好ましくない。

なお、本発明におけるトナー表面に存在する炭素元素の含有量 (A) に対する鉄元素の含有量 (B) の比 (B/A) 及び、トナー表面に存在する炭素元素の含有量 (A) に対する硫黄元素の含有量 (E) の比 (E/A) は、ESCA (X線光電子分光分析) により表面組成分析を行い算出した。

5 本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：PHI社 (Physical Electronics Industries, Inc.) 製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件：X線源 MgK α (400W)

分光領域 800 $\mu\text{m}\phi$

10 本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度 (原子%) を算出した。

測定試料としては、トナーを用いるが、トナーに外添剤が添加されている場合には、イソプロパノールの如きトナーを溶解しない溶媒を用いて、トナーを洗浄し、外添剤を取り除いた後に測定を行う。

15 スルホン酸基を有する重合体に用いられる単量体は、以下のものが挙げられる：スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸。本発明のスルホン酸基を有する重合体は、上記単量体の単重合体であってもよく、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。

20 しかし、その中でもスルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミド系単量体とスチレン及び/又はスチレン- (メタ) アクリル酸共重合体であると、トナーの帯電性が非常に良好なものとなり好ましい。また、この場合、共重合体
25 100質量部中のスルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミド系単量体の質量は1.0~10.0質量部であることがこのましく、E/Aの値が 3×10^{-4} から 50×10^{-4} となるように添加量を調整すればよい。

スルホン酸基を有する単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

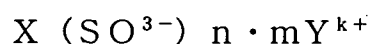
単官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる：スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $t e r t$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 $i s o$ -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 $i s o$ -ブチルアクリレート、 $t e r t$ -ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 $i s o$ -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 $i s o$ -ブチルメタクリレート、 $t e r t$ -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエス

テル；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の如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトン。

多官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる：ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル。

スルホン酸基を有する重合体の製造方法には、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合及びイオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

スルホン酸基を有する重合体は、



(Xは前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、Y⁺はカウンターイオンを表し、kはカウンターイオンの価数であり、m及びnは整数であり、n = k × mである) の如き構造を有する。

5 カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン及びアンモニウムイオンが好ましく、より好ましくは水素イオンである。

10 スルホン酸基を有する重合体の重量平均分子量 (M_w) は、2000乃至100000であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) が2000未満の場合には、トナーの流動性が悪くなり、転写性が悪化することがある。10000を超える場合には、単量体への溶解に時間がかかることに加え、トナー表面に均一に硫黄元素が存在することが難しくなる。

15 また、スルホン酸基を有する重合体のガラス転移温度 (T_g) は50℃乃至100℃が好ましい。ガラス転移温度が50℃未満の場合には、トナーの流動性、保存性に劣り、長期使用においてトナー劣化が生じてしまう。一方、ガラス転移温度が100℃を超える場合には定着性に劣るものとなり好ましくない。

20 上記の如き荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と、懸濁重合を行う場合には、造粒前に重合性単量体組成物荷電制御剤を添加する方法が一般的である。水中で油液滴を形成し重合を行っている最中、または、重合後に荷電制御剤を溶解、懸濁させた重合性単量体を加えることによりシード重合を行い、トナー表面を均一に覆うことも可能である。また、荷電制御剤として有機金属化合物を用いる場合は、トナー粒子にこれら化合物を添加し、シエアをかけ混合・攪拌することにより導入することも可能である。

25 これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので一義的に限定さ

れるものではないが、内部添加する場合は好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1~10質量部であり、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合、トナー100質量部に対し好ましくは0.005~1.0質量部であり、より好ましくは0.01~0.3質量部である。

5 本発明に用いられる磁性トナーは定着性向上のために、離型剤を有することが好ましい。その際、離型剤は結着樹脂に対し1~30質量%を含有することが好ましく、より好ましくは、3~25質量%である。離型剤の含有量が1質量%未満では離型剤の添加効果が十分ではなく、さらに、オフセット抑制効果も不十分となることがある。一方、30質量%を超えてしまうと長期間の保存性が低下すると共に、離型剤、磁性粉体等のトナー材料の分散性が低下することがあり、磁性トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる場合がある。また、離型剤成分のしみ出しも起るようになり、高温高湿下での耐久性が低下することがある。さらに、多量のワックスを内包するために、トナー形状がいびつになりやすくなる。

10 一般に、記録媒体上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着が一般によく用いられる。先述したように、重量平均粒径が10 μ m以下のトナーを用いれば非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙の如き記録媒体を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。しかしながら、本発明に係わるトナーにおいて、適正量の離型剤を含有せしめることにより、高画質と定着性を両立させることが可能となる。

25 本発明に係わる磁性トナーに使用可能な離型剤としては、以下のものが挙げられる：パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フ

イッシュャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物が含まれる；

5 さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス。

このような離型剤の吸熱ピークのピークトップ温度の測定は、「ASTM D 3417-99」に準じて行う。

10 本発明に用いられる磁性トナーは、以下の方法によって製造することが可能である。まず、粉碎法により製造する場合は、例えば、結着樹脂、磁性粉体、離型剤、荷電制御剤、場合によって着色剤等の磁性トナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダの如き熱混練機を用いて

15 熔融混練して樹脂類をお互いに相溶させた中に磁性粉体等の他の磁性トナー材料を分散又は溶解させ、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得ることが出来る。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

20 粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。また、本発明の好ましい平均円形度（0.960以上）を有するトナーを得るためには、さらに熱をかけて粉碎したり、あるいは補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

25

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシ

ステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

機械的衝撃法を用いる場合においては、処理温度としてトナーのガラス転移温度 (T_g) 付近の温度 ($T_g \pm 1.0^\circ\text{C}$) を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移温度 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、転写効率を向上させるのに特に有効である。

本発明に関わるトナーを粉碎法により製造する場合の結着樹脂としては、以下のものが挙げられる：ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂。これらの結着樹脂は単独或いは複数種併用することが出来る。この中でも特にスチレン系共重合体及

びポリエステル樹脂が現像特性、定着性等の点で好ましい。

トナーのガラス転移温度 (T_g) は、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $35 \sim 70^\circ\text{C}$ である。 T_g が 30°C よりも低いとトナーの保存性が低下し、 80°C よりも高いと定着性に劣る。トナーのガラス転移温度の測定には、例えば、示差走査熱量計を使用し、測定方法はASTM D 3418-99に準じて行う。なお、測定に際しては試料を1回昇温させ履歴をとった後、急冷し、再度昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

本発明の磁性トナーは、上述のように粉砕法によって製造することも可能であるが、この粉砕法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に好適に用いられる平均円形度が 0.960 以上という物性を得る為には、機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行う事が必要となり、生産性が劣るものとなる。そこで、本発明のトナーは分散重合法、会合凝集法、懸濁重合法等、湿式媒体中でトナーを製造することが好ましく、特に懸濁重合法は本発明の好適な物性を満たしやすく非常に好ましい。

懸濁重合法とは、重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散させて重合性単量体組成物とした後、この重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以降、単に「重合トナー」とも称す）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が 0.960 以上という本発明に好適な物性要件を満たし、さらに帯電量の分布も比較的均一となるために画質の向上が期待できる。

次に懸濁重合法による製造方法を説明する。懸濁重合トナーは、一般にトナー組成物、すなわち結着樹脂となる重合性単量体中に、磁性粉体、離型剤、可

塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、分散機等に依って均一に溶解または分散させた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁して製造できる。

- 5 本発明に関わる重合トナーの製造において、重合性単量体組成物を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる：スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、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*n*-プロピル、ア
- 10 クリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘ
- 15 キシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体。これらの重合性単量体は単独、または2種以上を混合して使用しても
- 20 良い。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいは他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

- 本発明に係わる重合トナーの製造においては、重合性単量体組成物に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、
- 25 スルホン酸基、グリシジル基及びニトリル基の如き親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレ

ンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等との重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等との重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に添加することにより、トナー表面にこれら高分子重合体が偏在するようになり耐ブロッキング性、現像性の良好なトナーを得ることができる。

これらの樹脂の中でも特にポリエステル樹脂を含有することにより、その効果は大きなものとなる。これは次に述べる理由からと考えている。ポリエステル樹脂は比較的極性の高い官能基であるエステル結合を数多く含む為、樹脂自身の極性が高くなる。その極性の為、水系分散媒中では液滴表面にポリエステルが偏在する傾向が強くなり、その状態を保ちながら重合が進行し、トナーとなる。この為、トナー表面にポリエステル樹脂が偏在することで表面状態や、表面組成が均一な物となり、その結果帯電性が均一になると共に、離型剤の内包性が良好な事との相乗効果により非常に良好な現像性を得る事が出来る。

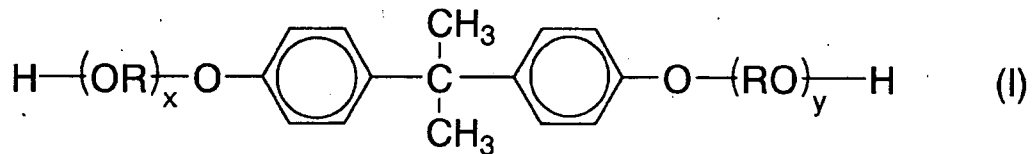
本発明に使用されるポリエステル樹脂としては、例えばトナーの帯電性、耐久性および定着性などの物性をコントロールする上で、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、あるいはその両者を適宜選択して使用することが可能である。

本発明において、アルコール成分と酸成分から構成される通常のポリエステル樹脂を使用することができ、両成分については以下に例示する。

アルコール成分としては、以下のものが挙げられる：エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ブテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキセンジメタノール、水素化ビ

スフェノールA、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル、下記式 (I) で表されるビスフェノール誘導体；

【化3】



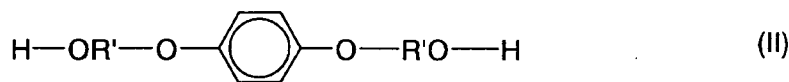
5

(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)、あるいは上記式 (I) の化合物の水添物、

下記式 (II) で示されるジオール；

10

【化4】



[式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ または $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$]

あるいは上記式 (II) の化合物の水添物のジオール。

酸成分としては、以下のものが挙げられる：フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸またはその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキルまたはアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはその無水物、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物。

20

上記ポリエステル樹脂の中では、帯電特性及び環境安定性が優れており、そ

の他の電子写真特性においてもバランスのとれた前記のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が好ましく使用される。この化合物の場合には、定着性やトナーの耐久性の点においてアルキレンオキサイドの平均付加モル数は2～10が好ましい。

- 5 本発明におけるポリエステル樹脂は全成分中45～55モル%がアルコール成分であり、55～45モル%が酸成分であることが好ましい。

本発明の磁性トナーにおいてトナー粒子表面に存在し、得られるトナー粒子が安定した帯電性を発現するために、ポリエステル樹脂は0.1～50mg KOH/樹脂1gの酸価を有していることが好ましい。0.1mg KOH/樹脂
10 1g未満だとトナー表面への存在量が絶対的に不足し、50mg KOH/樹脂1gを超えるとトナーの帯電性に悪影響を及ぼす。さらに本発明では、5～35mg KOH/樹脂1gの酸価の範囲がより好ましい。

本発明においては、得られるトナー粒子の物性に悪影響を及ぼさない限り2種以上のポリエステル樹脂を併用したり、例えば、シリコーンやフルオロアルキル基含有化合物により変性したりして物性を調整することも好適に行われ
15 る。

また、このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その数平均分子量は3000以上が好ましい。3000未満では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性、耐久性が悪化する傾向にあるので好ましくない。また、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は定着性と耐ブロッキング性の観点から1.2～10.0であることが好
20 ましい。なお、数平均分子量、及び重量平均分子量はGPCにより測定できる。

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体組成物中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例
25 えば、以下のものが挙げられる：ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン

ービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。これらの樹脂は、単独で使用しても、混合して使用しても良い。これら樹脂の添加量としては、重合性単量体100質量部に対し1~20質量部であることが好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えて添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

本発明の磁性トナーの製造において使用される重合開始剤として、重合反応時に半減期0.5~30時間であるものを、重合性単量体100質量部に対し0.5~20質量部を添加して重合反応を行うと、分子量1万~10万の間に分子量分布の極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。

重合開始剤としては、以下のものが挙げられる：2, 2'-アゾビス-(2, 4-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、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビ

5 スー4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニ
トリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メ
チルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、
クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、
15 ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、
t-ブチルパーオキシピバレート等の過酸化物系重合開始剤。

本発明の磁性トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良い。この架橋剤
の好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.001~
15質量部である。

10 架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が
用いられ、例えば、以下のものが挙げられる：ジビニルベンゼン、ジビニルナ
フタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアク
リレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジ
メタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニ
15 ルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等の
ジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物。これらの架橋剤は
単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。

本発明の磁性トナーを重合法で製造する場合には、一般に上述のトナー組成
物等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散
20 機等の分散機に依って均一に溶解または分散させた重合性単量体組成物を、分
散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音
波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズと
するほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の
時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良い
25 し、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応
を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えるこ

ル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等。

本発明ではトナー表面にマグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素を5～1000ppm存在させることが好ましく、より好ましくは10～500ppm存在させることである。
5
これにより帯電の均一性がより向上し、カブリの低減や飛び散りの改善に効果がある。この理由は明らかではないが、本発明者らは上記のマグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム等の2価或いは3価の元素と特定の元素を有する磁性体の中で電荷の受け渡しがあり、帯電助剤としての効果があるため
10
であると考えている。

しかし、これら元素が5ppm未満であると上述の効果が発揮されにくく、1000ppmより多く存在すると、特に高温高湿環境下でのトナーの帯電量が低くなってしまい、カブリの増大を招き好ましくない。

トナー表面に存在するマグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムのうち複数の元素が存在する場合、それらの総量が5～1000ppmであることが好ましい。
15

また、このような元素のうち、マグネシウムとカルシウムが特にチャージアップの抑制に効果があり好ましい。

なお、このような元素はトナー表面に存在することが好ましく、その量は該元素を含有する化合物を外部添加する方法、もしくは、上述の如き分散剤の洗浄方法、条件により任意に調整することが可能である。
20

本発明において、トナー表面に存在するマグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムとは、イソプロパノールの如きトナーを溶かさなない溶媒中にトナーを入れ、超音波洗浄機にて10分振動を与え、外添剤を除いた状態で存在する元素のことを意味する。
25

また、それら元素の存在量は、外添剤を取り除いた後、トナー粒子に対して

蛍光X線分析やプラズマ発光分析（ICP）などの公知の分析方法を用いて定量することが出来る。

後述の実施例において、各元素の測定は、蛍光X線分析を用いて行い、その詳細はJIS-K0119に準ずる。

5 (1) 使用装置について

蛍光X線分析装置3080（理学電気（株）

試料プレス成型機MAEKAWA Testing Machine (MFG Co., LTD製)

(2) 検量線の作成について

10 定量目的の複合化合物を、コーヒーミルを用いて5水準外添することによりサンプルを作成する。上記サンプルを試料プレス成型機を用いてプレス成形する。2θテーブルより複合化合物中〔M〕Kαピーク角度（a）を決定する。蛍光X線分析装置中へ検量線サンプルを入れ、資料室を排気し真空にする。以下の条件にて各々のサンプルのX線強度を求め検量線（重量比：ppm表示）
15 を作成する。

(3) 測定条件について

測定電位、電圧 50 kV、50～70 mA

2θ 角度 a

結晶板 LiF

20 測定時間 60 秒

(4) トナー粒子中の上記元素の定量について

上記検量線の作成と同様の方法でサンプルを成形した後、同じ測定条件にてX線強度をもとめ、検量線より含有量を算出する。

25 なお、トナー表面以外にマグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムの各元素を有する化合物が存在しない場合は上記方法にて各元素の存在量を求めるが、トナー表面以外にこれら元素のいずれかが存在する場合は、

次の様にしてトナー表面の存在量を求める。

まず、上記方法にて各元素の存在量を求める：これを存在量Aとする。

次に、外添剤を除いたトナー粒子を濃硝酸中にて1時間攪拌し、純水にて十分に洗浄した後、乾燥し、上記方法にて各元素の存在量を求める：これを存在量Bとする。

トナー表面の各元素の存在量はAとBの差、即ち $(A - B)$ にて求めることが出来る。

なお、マグネタイト等に上記元素が含まれる場合でも、マグネタイトは濃硝酸と不動体を形成し、溶出することはないので、トナー粒子表面のみの存在量の測定が可能となる。

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。

本発明の磁性トナーにおいては、重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、必要により無機微粉体を混合し表面に付着させることが好ましい。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも可能である。

さらに、本発明においてトナーは、流動化剤として個数平均1次粒径4～80nm、より好ましくは6～40nmの無機微粉体が添加されることも好ましい形態である。無機微粉体は、主にトナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。

無機微粉体の個数平均1次粒径が80nm以下の無機微粉体が添加され

ていない場合には良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、消費量の増大等の問題を避けられない。一方、無機微粉体の個数平均1次粒径が4 nmよりも小さい場合には、無機微粉体の凝集性が強まり、1次粒子ではなく解砕処理

5 によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体が現像に関与したり、像担持体或いは磁性トナー担持体等を傷つけたりすることによって画像欠陥を生じ易くなり好ましくない。

本発明において、無機微粉体の個数平均1次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真において、走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在

10 している無機微粉体の1次粒子を100個以上測定し、個数平均1次粒径を求めることによって行うことができる。

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ

15 などが使用できる。

シリカとしては、例えば、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3

20 $^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。

個数平均1次粒径が4～80 nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子に

25 対して0.1～3.0質量%であることが好ましく、添加量が0.1質量%未満ではその効果が十分ではなく、3.0質量%以上では定着性が悪くなる。

また、無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

本発明において無機微粉体は、疎水化処理されたていることが環境安定性が向上し好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、帯電量が不均一になり易く、トナー飛散が起
5 子り易くなる。

疎水化処理に用いる処理剤としては、以下のものが挙げられる：シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機硅素化合物、
10 有機チタン化合物等の処理剤。これら処理剤は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

その中でも、シリコーンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体をシラン化合物で疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコーンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の
15 帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上でよい。

そのような無機微粉体の処理方法としては、例えば第一段反応として、シラン化合物でシリル化反応を行ってシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応として、シリコーンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。

上記シリコーンオイルは、25℃における粘度が10～200,000 mm²/sのものが、さらには3,000～80,000 mm²/sのものが好ましい。10 mm²/s未満では、無機微粉体に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000 mm²/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

25 使用されるシリコーンオイルとしては、例えば以下のものが挙げられる：ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチル

スチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル。

無機微粉体をシリコンオイルで処理する方法としては、例えば、シラン化合物で処理された無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサ
5 一等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散させた後、無機微粉体を加えて混合し、溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

10 シリコンオイルの処理量は、無機微粉体100質量部に対し1~40質量部、好ましくは3~35質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる傾向がある。

本発明で用いられる無機微粉体は、トナーに良好な流動性を付与する為に、
15 窒素吸着によるBET法で測定した比表面積が20~350m²/g範囲内のものが好ましく、より好ましくは25~300m²/gのものである。

比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

20 本発明の磁性トナーは、クリーニング性向上等の目的で、さらに一次粒径30nmを超える（好ましくは比表面積が50m²/g未満）、より好ましくは一次粒径50nm以上（好ましくは比表面積が30m²/g未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、
25 球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

本発明に用いられる磁性トナーには、更に他の添加剤を使用しても良い。

添加剤としては、次のものが挙げられる：ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、ケーキング防止剤、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子の如き現像性向上剤。

5 これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

次に、本発明に用いられる現像剤担持体について説明する。

本発明の現像剤担持体は、少なくとも基体及び基体表面に導電性樹脂被覆層を有しており、導電性樹脂被覆層の焦点光学系レーザーを用いて測定した表面形状において、基準面から $0.5 \times r$ (r ：使用するトナーの重量平均

10 粒径 (μm)) を超える部分を除いた微小凹凸領域の面積 A (m^2) に対し、前記微小凹凸領域の表面積を S (m^2) とした場合、 $1.00 \leq S/A \leq 1.65$ 、好ましくは $1.08 \leq S/A \leq 1.60$ を満足することを特徴とする。

本発明の現像剤担持体において、主に搬送性に寄与する部分である、現像剤担持体表面の大きな凹凸形状、すなわち、基準面から $0.5 \times r$ (r ：使用するトナーの重量平均粒径 (μm)) を超える部分が存在する領域をを除いた領域の表面形状について考える。該微小凹凸領域を $1.00 \leq S/A \leq 1.65$ の範囲内で制御するということは、導電性樹脂被覆層表面の微小な凹凸形状が平滑かつ均一であることを意味している。例えば、微小な凹凸度合いの大きな形状を形成すると、それに従い凹凸の不均一さも増し、局所的なトナーの帯電のムラが発生し易く、トナーの帯電分布も不均一になりやすい。結果的に、トナーの帯電分布が広がる方向となり、トリボ（摩擦帯電）

15 過剰なトナーやトリボ不足のトナーが相対的に増大し、ゴーストやカブリの悪化につながりやすい。本発明の如く、現像剤担持体表面が平滑で均一である場合は、微視的に見て各々のトナーが均一に電荷を持ちやすくなり、すな

20 わち、トナーへ迅速且つ均一に適度な帯電量を付与することが可能となる。

25 加えて、現像剤担持体表面が均一な形状を持つことから、現像剤担持体上で

局所的なトナーコート量の不均一化が抑えられ、トナーの穂が均一に形成されやすくなるため、ゴーストやカブリの悪化等の画像欠陥を抑制することが可能となる。特に、本発明において使用されるトナー、すなわち、飽和磁化が高く残留磁化が低い磁性粉体を用いたトナーと組み合わせて用いた場合
5 においては、消費量の低減や飛び散り・カブリ抑制等の効果がより顕著に発揮される。

また、本発明のような円形度の高いトナーを用いた場合には、トナーが大きな摩擦帯電量を持ちやすくなってスリーブ上のトナーコート量が高くなりすぎる場合があり、それに伴いスリーブゴーストやブロッチといった現象
10 が起こり易くなる。例えば、層厚規制部材としてウレタンゴム等の弾性部材を用いた、所謂、弾性ブレードを使用した現像方式の場合は、その対策としてブレード圧の設定を上げる等その規制力を高めることが効果的であるが、その場合、トナーや現像剤担持体にかかるストレスも増大する。本発明者らは、現像剤担持体の構成を上記のようにすることで、ブレード圧の設定を上げ
15 した場合にも、長期間の使用に渡り、現像剤担持体の表面被覆層の粗さ、表面形状の均一性及び表面の材料組成の変化を抑制でき、特に上記の如きトナーを用いた場合、低消費量であり、飛び散り、カブリ等の無い高品位な画像が継続して提供できることを見出した。

導電性樹脂被覆層表面の凹凸形状の測定は超深度形状測定顕微鏡VK-
20 8500（KEYENCE社製）を用いて行った。本装置は、光源から出たレーザーを対象物にあて、対象物から反射したレーザーを共焦点位置にある受光素子での反射受光量が最大となる対物レンズ位置情報により対象物の形状を測定するものである。

測定条件としては以下のように設定した。

25 対物レンズ倍率：100倍

光学ズーム倍率：1倍

デジタルズーム倍率：1倍

RUN MODE：カラー超深度

高さ方向のレンズ移動ピッチ：0.1 μm

レーザーゲイン：716

5 レーザーオフセット：-335

シャッタ（カメラ設定）：215

その測定結果を、画像解析ソフトVK-H1W (Version 1.07 ;
KEYENCE社製) によって解析した。まず、測定結果の全体的な傾きを
補正するために傾き補正処理を施した。処理は高さデータのみについて行い、
10 補正方法は面補正の自動モードで行った。

次に、測定によるノイズ成分を除去する為にフィルタ処理による平滑化を
行った。処理条件を以下に示す。

処理対象：高さデータ

処理サイズ：3×3の領域で平滑化処理

15 実行回数：1回

ファイルタイプ：単純平均

次に、測定で得られた高さデータをCSVテキストデータに変換した後、
図4に示すように、測定部全領域（横方向300 μm ×縦方向220 μm ）
での被覆層表面の最底部cを基準とした時の高さの平均値を算出した。本発
20 明において、測定領域における被覆層表面の最底部cからの高さの平均値の
位置を基準面dとした。なお、図4において、aは基体、bは導電性樹脂被
覆層を示す。

さらに、画像解析ソフトVK-H1W内の表面積測定モードより、基準面
dから0.5×r（r：使用するトナーの重量平均粒径（ μm ））の高さを
25 上限として、その上限高さを超える部分を除去する（図5に示すように、斜
線部分が除去された部分を意味する）。残った部分について、横方向20 μ

m×縦方向20 μmの面積A ($4.0 \times 10^{-10} \text{m}^2$)の領域を、除去した(斜線の)部分にかからないように適宜に選択し(例えば、図5中の線で囲われた領域1, 2...8)、微小凹凸領域の面積A (m^2)で観察される前記微小凹凸領域の表面積S (m^2)を算出した。なお、本発明の実施例では、現像剤担持体の5箇所の測定領域において、それぞれ4箇所の微小凹凸領域のS/Aを求め、この全20箇所のS/Aの平均値を算出して本発明のS/Aの値とした。

S/Aが1.65を超えるような凹凸表面を形成すると、導電性被覆層表面の微小な凹凸の度合いが大きくなり、更にその凹凸形状も不均一性を増すため、トナーの局所的な帯電ムラが起りやすくなる。結果的に、トナーの帯電分布が広がる方向となり、トリボ過多なトナーやトリボ不足のトナーが相対的に増大し、ゴーストやカブリが発生し易くなる。特に、弾性ブレードと球形化度の高いトナーを用いた場合に起りやすく、また、不均一な凹凸を起点としてトナー汚染が発生しやすくなり、画像のムラや画像濃度低下が発生する場合がある。

S/Aを1.00~1.65の間に制御するには、導電性樹脂被覆層中に存在する粒子の分散状態や塗工方法などを調整することが好ましい。

粒子の分散状態によってS/Aを制御するためには、導電性樹脂被覆層中に分散された全粒子の体積平均粒径を3.0 μm以下にすることが望ましい。体積平均粒径が3.0 μmを超えると、粒子が導電性樹脂被覆層表面に付与する凹凸が大きくなりすぎて、S/Aが1.65を越えやすくなってしまふ。

上記の粒子の導電性樹脂被覆層中での体積平均粒径の制御方法としては、使用する粒子の粒度分布を粉碎や分級によって調整する手段が挙げられる。また、導電性樹脂被覆層を形成するための塗料の調製を行う際に、結着樹脂中に上記粒子を分散させる工程で分散強度を調整することで、該粒子の粒度分布を制御可能である。

また、本発明の導電性樹脂被覆層中で分散されている粒子は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の体積累積分布 (%) が3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましい。 $10\ \mu\text{m}$ 以上の体積累積分布 (%) が3%を超えると、導電性樹脂被覆層表面に粒子による不均一な凹凸が発生しやすくなり、 S/A が1.65を超えやすくなってしまふ。

一方、塗工方法により S/A を制御する場合には、使用する導電性樹脂被覆層の処方や特性によっても異なるが、一般的にエアースプレー塗工を用いると S/A を大きめに調整しやすく、ディップ塗工を用いると S/A を小さめに制御しやすい。

次に、本発明の現像剤担持体における導電性樹脂被覆層に添加する粒子について説明する。

本発明において、導電性樹脂被膜層の抵抗値を調整するためには、下記に挙げる導電性粒子を被覆層中に含有させることが好ましい。この際に使用される導電性粒子としては、例えば、以下のものが挙げられる：アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉体、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ等の金属酸化物、カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイト等の炭素物。本発明においては、これらのうち、カーボンブラック、とりわけ導電性のアモルファスカーボンは、特に電気伝導性に優れ、高分子材料に添加して導電性を付与したり、その添加量をコントロールするだけで、ある程度任意の導電度を得ることができるため好適に用いられる。また、微細粒径である為、高い導電性を付与する目的で多量に添加した際でも平滑な現像剤担持体表面を形成することが可能となる。

本発明に使用するカーボンブラックは、平均一次粒子径が $10\ \text{nm}\sim 100\ \text{nm}$ であることが好ましく、更には $12\ \text{nm}\sim 80\ \text{nm}$ であることがより好ましい。カーボンブラックの平均一次粒子径を $10\ \text{nm}$ 以上とすると、樹脂被覆層を形成するための結着樹脂とカーボンブラックを含有する塗料を

調製する際に、カーボンブラック粒子同士の凝集性が低いため、得られる塗料の粘度が高くなり過ぎるのを抑制することができる。これにより、塗料中のカーボンブラックの分散を均一にすることができる。また、カーボンブラックの平均一次粒子径を100 nm以下とした場合も、調製される塗料におけるカーボンブラックの分散が均一になるため、カーボンブラックが均一に分散した樹脂被覆層を容易に形成することができる。このように、現像剤担持体の樹脂被覆層中に潤滑性に優れたカーボンブラックを均一に分散させると、樹脂被覆層表面の潤滑性、導電性、表面形状が均一化され、トナーのチャージアップの抑制効果と、現像剤担持体表面や現像剤層厚規制部材表面へのトナーの融着を防止する効果が一層向上し、さらに、カーボンブラックの大きな粒子を核として樹脂被覆層の摩耗・欠落や現像バイアスのリークの発生を防止することが可能となる。また、本発明において好適なこれらの導電性物質の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1~100質量部の範囲とすることが好ましい。

カーボンブラック等の1 μm未満の微粒子については電子顕微鏡を用いて粒径を測定した。撮影倍率は6万倍にしたが、難しい場合は低倍率で撮影した後6万倍となるように写真を拡大プリントした。写真上で1次粒子の粒径を測る。この際、長軸と短軸を測り、平均した値を粒径とする。これを、100サンプルについて測定し、その中位径をもって平均粒径とした。

本発明においては、導電性樹脂被覆層に添加する導電性粒子として黒鉛化度 $p(002)$ が0.20~0.95である黒鉛化粒子も好適に用いられる。ここで、黒鉛化度 $p(002)$ とは、Franklinの p 値といわれるもので、黒鉛のX線回折図から得られる格子間隔 $d(002)$ を測定することにより、下記式(6)を用いて求められる値である。

$$d(002) = 3.440 - 0.086 \times (1 - p(002))^2 \quad \cdot \cdot (6)$$

この $p(002)$ 値は、炭素の六方網目平面積み重なりのうち、無秩序な

部分の割合を示すものであり、 $p(002)$ 値が小さいほど黒鉛化の結晶性は高い。

上記黒鉛化粒子は、コークスなどの骨剤をタールピッチ等により固めて成形後 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 程度で焼成してから $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ 程度で黒鉛化して得た人造黒鉛、あるいは天然黒鉛からなる従来の結晶性グラファイトとは、原材料及び製造工程が異なる。本発明に用いられる黒鉛化粒子は結晶性グラファイトより黒鉛化の程度は若干低いものの、結晶性グラファイトと同様に高い導電性や潤滑性を有している。更に、本発明で用いられる黒鉛化粒子は、結晶性グラファイトの形状が鱗片状または針状であるのとは異なる形状であり、粒子自身の硬度が比較的高いことが特徴である。

また、本発明に使用する黒鉛化粒子は、樹脂被覆層表面に均一で微小な凹凸を付与することで、均一な潤滑性、導電性、帯電付与性、耐摩耗性などの特性を樹脂被覆層に付与するために添加している。

即ち、上記のような特性を有する黒鉛化粒子を樹脂被覆層に用いると、被覆層中で均一且つ微細に分散されやすく、黒鉛化粒子が樹脂被覆層表面に形成する微小凹凸形状を適度な大きさに制御しやすくなる。そして、この微小凹凸を樹脂被覆層表面に形成させることで、トナー粒子表面との接触面積を制御してトナーの離型性を向上すると共にトナー粒子表面との接触面積を増やしてトナーを均一に帯電しやすくし、更に黒鉛化粒子の優れた帯電特性や潤滑性の効果がより発揮され、樹脂被覆層表面上でのトナーのチャージアップやトナー汚染、トナー融着を発生させることなく、トナーへ迅速且つ均一な帯電を安定に付与することが可能となる。

また、本発明に用いられる黒鉛化粒子自体が優れた潤滑性を有していることと、適度な硬さを有するために被覆樹脂との硬さの差が小さいことにより、樹脂被覆層表面が長期間使用しても削れにくくなっている。このため、微小な凹凸部分の樹脂被覆層表面が削れたとしても均一に削れ易いために、微小

な凹凸形状は維持されて樹脂被覆層表面の組成や特性は長期間使用しても変化しにくくなっている。

本発明で用いられる黒鉛化粒子の黒鉛化度 $p(002)$ は、0.20~0.95であることが好ましく、より好ましくは0.25~0.75、さらに好ましくは0.25~0.70である。

$p(002)$ が0.95を超える場合は、樹脂被覆層の耐摩耗性には優れるが、導電性や潤滑性が低下してトナーのチャージアップ及びトナー融着を発生する場合があります、スリーブゴースト、カブリ、画像濃度等の画質が悪化しやすくなる。特に、現像工程において弾性ブレードと球形化度の高いトナーを使用した場合にトナー融着が原因で画像にスジ・濃度ムラ等が発生しやすくなる。一方、 $p(002)$ が0.20未満の場合は、黒鉛化粒子の硬度の低下により被覆層表面の耐摩耗性が低下して被覆層表面の黒鉛化粒子によって付与されている微小な凹凸形状が維持できず、更に被覆層表面の組成も変化してしまい、トナーのチャージアップやトナー融着を発生する場合があります。

黒鉛化度 $p(002)$ の測定は、マックサイエンス社製の強力型全自動X線回折装置“MXP18”システムにより、黒鉛のX線回折スペクトルから得られる格子間隔 $d(002)$ を測定し、 $d(002) = 3.440 - 0.086 \times (1 - p(002))^2$ により求めた。

尚、格子間隔 $d(002)$ においては、CuK α をX線源とし、CuK β 線はニッケルフィルターにより除去している。標準物質に高純度シリコンを使用し、C(002)及びSi(111)回折パターンのピーク位置から算出する。主な測定条件は以下のとおりである。

X線発生装置：18kw

ゴニオメータ：横型ゴニオメータ

モノクロメータ：使用

管電圧：30.0 kV

管電流：10.0 mA

測定法：連続法

スキャン軸： $2\theta/\theta$

5 サンプリング間隔：0.020 deg

スキャン速度：6.000 deg/min

発散スリット：0.50 deg

散乱スリット：0.50 deg

受光スリット：0.30 mm

10 上記黒鉛化度 p (002) を有する黒鉛化粒子を得る方法としては、以下に示すような方法が好ましいが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

本発明に使用される特に好ましい黒鉛化粒子を得る方法としては、原材料としてメソカーボンマイクロビーズやバルクメソフェーズピッチなどの光学的に異方性を有し、しかも単一の相からなる粒子を用いて黒鉛化することが、前記黒鉛化粒子の黒鉛化度を高め且つ潤滑性を維持しながら適度な硬度と分散性を保持させるために好ましい。

上記の原材料の光学的異方性は、芳香族分子の積層から生じるものであり、その秩序性が黒鉛化処理でさらに発達し、高度の黒鉛化度を有する黒鉛化粒子が得られる。

本発明に用いられる黒鉛化粒子を得る原材料として、前記のバルクメソフェーズピッチを用いる場合は、加熱下で軟化溶解するものを用いることが、粒子状で分散性が高く、黒鉛化度の高い黒鉛化粒子を得るために好ましい。

上記バルクメソフェーズピッチを得る方法として代表的なものは、例えば、
25 コールタールピッチ等から溶剤分別により β -レジンを抽出し、これを水素添加、重質化処理を行うことによってバルクメソフェーズピッチを得る方法

である。また上記方法において重質化処理後、微粉碎し、次いでベンゼンまたはトルエン等により溶剤可溶分を除去してバルクメソフェーズピッチを得てもよい。

このバルクメソフェーズピッチはキノリン可溶分が95質量%以上であることが好ましい。95質量%未満のものを用いると、粒子内部が液相炭化しにくく、固相炭化するため粒子が破碎状のままとなり、粒子の形状が不均一になり分散不良を発生しやすい。上記のようにして得られたバルクメソフェーズピッチを黒鉛化する方法を以下に示す。まず、上記バルクメソフェーズピッチを2~25 μm に微粉碎して、これを空气中で約200~350 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより軽度に酸化処理する。この酸化処理によって、バルクメソフェーズピッチは表面のみ不融化され、次工程の黒鉛化焼成時の溶融、融着が防止される。この酸化処理されたバルクメソフェーズピッチは酸素含有量が5~15質量%であることが好ましい。酸素含有量が5質量%未満であると熱処理時の粒子同士の融着が激しいので好ましくなく、15質量%を超えると粒子内部まで酸化されてしまい、形状が破碎状のまま黒鉛化して分散性が低下するため好ましくない。

次に、上記酸化処理されたバルクメソフェーズピッチを窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下にて、約800~1200 $^{\circ}\text{C}$ で一次焼成することにより炭化し、続いて約2000~3500 $^{\circ}\text{C}$ で二次焼成することにより所望の黒鉛化粒子が得られる。

また、本発明に用いられる黒鉛化粒子を得るためのもう一つの好ましい原材料であるメソカーボンマイクロビーズを得る方法として代表的なものを以下に例示する。まず、石炭系重質油または石油系重質油を300~500 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理し、重縮合させて粗メソカーボンマイクロビーズを生成する。得られた反応生成物を濾過、静置沈降、遠心分離などによって処理してメソカーボンマイクロビーズを分離した後、ベンゼン、トルエン、キシレ

ン等の溶剤で洗浄し、更に乾燥することによって得られる。

得られたメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化するに際し、まず乾燥を終えたメソカーボンマイクロビーズを破壊させない程度の穏やかな力で機械的に一次分散させておくことが黒鉛化後の粒子の合一防止や均一な粒度を得るために好ましい。

一次分散を終えたメソカーボンマイクロビーズは、不活性雰囲気下において2000～1500℃の温度で一次焼成され、炭化される。一次焼成を終えた炭化物を、やはり破壊させない程度の穏やかな力で機械的に分散させることが黒鉛化後の粒子の合一防止や均一な粒度を得るために好ましい。

一次焼成を終えた炭化物は、不活性雰囲気下において約2000～3500℃で二次焼成することにより所望の黒鉛化粒子が得られる。

なお、前記いずれの原材料から得られた黒鉛化粒子も、いずれの製法を用いた場合にも、分級により粒度分布をある程度均一にしておくことが、樹脂被覆層の表面形状を均一にするために好ましい。

また、いずれの原材料を用いた黒鉛化粒子の生成方法においても、黒鉛化の焼成温度は2000～3500℃であることが好ましく、2300～3200℃であることがより好ましい。

黒鉛化の焼成温度が2000℃未満の場合は、黒鉛化粒子の黒鉛化度が不十分であり、導電性や潤滑性が低下してトナーのチャージアップやトナー融着が発生する場合があります。特に、現像工程において弾性ブレードと球形化度の高いトナーを使用した場合にトナー融着が原因で画像にスジ・濃度ムラ等が発生しやすくなる。また、焼成温度が3500℃を超える場合は黒鉛化粒子の黒鉛化度が高すぎてしまうことがあり、そのため黒鉛化粒子の硬度が下がり、黒鉛化粒子の硬度の低下により被覆層表面の耐摩耗性が低下して被覆層表面の黒鉛化粒子によって付与されている微小な凹凸形状が維持できず、更に

被覆層表面の組成も変化してしまい、トナーのチャージアップやトナー融着を発生する場合がある。

本発明において、現像剤担持体の被覆層に分散される黒鉛化粒子の体積平均粒径は $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。体積平均粒径が $3.0\ \mu\text{m}$ を
5 越える場合には、細かい凹凸付与効果が薄れ表面の粗さが不均一となりやすく、トナーに対する均一な帯電付与が得られない場合がある。また、長期間の使用において、被覆層の磨耗にばらつきが生じやすく、削れ部分に起因する画像濃度ムラやトナー汚染・融着等が発生しやすくなる。また、体積平均粒径が $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であっても $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が多く存在すると、前
10 記のような現象に加え弾性ブレードを用いた場合などは、長期間の使用においてブレード傷が発生する場合があり、画像にスジ・濃度ムラ等が発生しやすくなるため、粗い粒子は粒子の体積分布において 3.0% 以下に、より好ましくは 1.0% 以下に抑えることが好ましい。

本発明の現像剤担持体は樹脂被覆層中に、更に潤滑性粒子を分散させて用
15 いることができる。この潤滑性粒子としては、例えば、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、雲母、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等が挙げられる。これらの潤滑性粒子の被覆樹脂層中での体積平均粒径は前記導電性粒子と同様な理由で $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明においては、導電性樹脂被覆層中に表面粗さを均一にし、且つ適切な表面粗さを維持するために、凹凸形成のための固体粒子を添加することも好ましい。さらに、本発明に使用される固体粒子としては、球状のものが好ましい。球状粒子であることにより、不定形粒子に比べ、より少ない添加量で所望の表面粗さが得られるとともに、表面形状の均一な凹凸面が得られる。

25 本発明に使用される球状粒子としては、体積平均粒径が $0.3\sim 15\ \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。この様な球状粒子を添加することによって、本

発明の現像剤担持体における導電性樹脂被覆層表面に均一な表面粗さを保持させると共に、導電性樹脂被覆層表面が摩耗した場合でも、導電性樹脂被覆層の表面粗さの変化が少なく、現像剤担持体上のトナーの層厚の変化が起
こりにくいことからトナーの帯電を均一化し、スリーブゴーストやスジ・ム
5 ラが発生しにくく、また現像剤担持体上でトナーによるスリーブ汚染及び融着を発生しにくくするという効果を、長期に渡り発揮させることができる。

本発明で使用される球状粒子の体積平均粒径は $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。球状粒子の体積平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、導電性樹脂被覆層表面に均一な表面粗さを
10 付与する効果が少なく、導電性樹脂被覆層の摩耗によるトナーのチャージアップ、トナーによるスリーブ汚染及び融着が発生しやすく、それにより、スリーブゴーストによる画像の悪化や画像濃度低下が生じやすくなるため、好ましくない。体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ を超える場合には、導電性樹脂被覆層の表面の粗さが大きくなり過ぎ、トナーの搬送量が多くなることで、現像ス
15 リーブ表面のトナーコートが不均一となり、トナーの帯電が均一に行われにくくなってしまふ。また粗い粒子が突出することにより画像スジやバイアスリークによる白ポチ、黒ポチの原因ともなる。更に、導電性被樹脂被覆層の機械的強度が低下してしまふため、好ましくない。

本発明で使用される球状粒子における球状とは、粒子の長径／短径の比が
20 $1.0 \sim 1.5$ 程度のものを意味しており、本発明において好ましくは、長径／短径の比が $1.0 \sim 1.2$ の粒子を、特に好ましくは真球状の粒子を使用することがよい。球状粒子の長径／短径の比が 1.5 を超える場合には、導電性樹脂被覆層中への球状粒子の分散性が低下したり、所望の表面粗さを
25 得るために多目の粒子添加を必要とするので、導電性樹脂被覆層表面形状が不均一となり、トナーの均一な帯電及び導電性樹脂被覆層の強度の面で好ましくない。

本発明において使用される球状粒子としては、その体積平均粒径が0.3
～15 μm であれば従来公知の球状粒子をいずれも使用することができる。
例えば、球状の樹脂粒子、球状の金属酸化物粒子、球状の炭素化物粒子等が
挙げられる。これらの中でも、球状の樹脂粒子は、導電性樹脂被覆層中に添
5 加した場合に、より少ない添加量で好適な表面粗さが得られ、且つ均一な表
面形状が得られやすいので好ましい。本発明で使用される球状の樹脂粒子
は、例えば、懸濁重合、分散重合法等によって容易に得られる。勿論、粉碎
法により得られた樹脂粒子を、熱的な或いは物理的な球形化処理を行って球
状化した粒子を用いてもよい。

10 本発明において好適な球状樹脂粒子としては、具体的には、例えば、ポリ
アクリレート、ポリメタクリレート等のアクリル系樹脂粒子、ナイロン等の
ポリアミド系樹脂粒子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン
系樹脂粒子、シリコーン系樹脂粒子、フェノール系樹脂粒子、ポリウレタン
系樹脂粒子、スチレン系樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の、一般に
15 公知の樹脂によって作製した球状粒子が挙げられる。

又、本発明で使用する球状粒子は、その表面に、無機微粉体を付着させたり、
あるいは固着させてもよい。例えば、球状の樹脂粒子表面を、下記に挙
げるような無機微粉体で処理することにより、導電性樹脂被覆層中への球状
粒子の分散性の向上、形成される被覆層の表面の均一性、被覆層の耐汚染性、
20 トナーへの帯電付与性、被覆層の耐摩耗性等を向上させることができる。

この際に使用する無機微粉体としては、以下のものが挙げられる： SiO_2 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 CrO 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO の如き酸化物、 Si_3N_4 の如き窒化物、 SiC の如き炭化物、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 の如き硫酸塩や炭酸塩。これらの無機微粉体は、カップリング剤
25 によって処理してもよい。即ち、特に、結着樹脂との密着性を向上させる目的で、あるいは粒子に疎水性を与える目的で、カップリング剤により処理さ

れた無機微粉体を好ましく用いることができる。

この際に使用されるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤としては、以下のものが挙げられる：ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、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、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -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、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し、且つ末端に位置する単位に夫々1個当たりの珪素原子に結合した水酸基が含有されたジメチルポリシロキサン。

更に、本発明において、球状粒子として真密度 3 g/cm^3 以下の粒子を用いることが好ましく、また、本発明においては、球状粒子として導電性のものを用いることが好ましい。即ち、好ましくは、真密度が 3 g/cm^3 以下である導電性球状粒子を用いる。このように、球状粒子に導電性を持たせることによって、絶縁性粒子に比べ、その導電性ゆえに粒子表面にチャージが蓄積しにくくできる。従って、導電性樹脂被覆層に、このような導電性球状粒子を含有させることによって、長期間の使用を通じて表面粗さを均一化する効果を有し、トナーの粒子への付着が軽減されることで、トナーのスリーブ汚染及び融着の発生源がさらに抑制され、それによって、トナーへの帯

電付与性をより向上させ、前記第4級アンモニウム塩化合物の効果とともに、より一層現像性を向上させる。

本発明で使用される球状粒子の真密度は、 3.0 g/cm^3 以下、好ましくは 2.7 g/cm^3 以下、より好ましくは $0.9 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ である。

5 即ち、球状粒子の真密度が 3.0 g/cm^3 を超える場合には、適切な表面粗さを付与するために多量の粒子添加が必要になり、また、結着樹脂との密度差が大きすぎるため、導電性樹脂被覆層中で球状粒子の分散性が不十分となって、被覆層表面に均一な粗さを付与しにくくなり、トナーに均一な帯電を与えにくくなる。

10 本発明において使用される導電性球状粒子の導電性とは、体積抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものをいい、好ましくは、体積抵抗値が $10^{-6} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の粒子を使用する。導電性球状粒子の体積抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、粒子を導電性とする効果、即ち摩耗によって導電性被覆層表面に露出した球状粒子を核として、トナーによるスリーブ汚染及び融着
15 を抑制するという効果が損なわれる。

なお、上記粒子の体積抵抗値は、粒状試料を $40 \text{ mm}\phi$ のアルミリングに入れ、 2500 N で加圧成型し、抵抗率計ローレスターAPまたはハイレスタIP（商品名、共に、三菱油化（株）製）にて4端子プローブを用いて測定した。なお、測定環境は、 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 、 $50\% \text{ RH} \sim 60\% \text{ RH}$ とした。
20 た。

本発明で使用される導電性球状粒子を得る方法としては、以下に述べる様な方法が好ましいが必ずしもこれらに限定されるものではない。本発明に使用される特に好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、例えば、樹脂系球状粒子やメソカーボンマイクロビーズを焼成することにより炭素化及び
25 /又は黒鉛化して、低濃度且つ良導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。そして、樹脂系球状粒子に用いられる樹脂としては、例えば、以下の

ものが挙げられる：フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリル。メソカーボンマイクロビーズは、通常、中ピッチを加熱焼成していく過程で生成する球状結晶を多量のタール、中油、キノリンの如き溶剤で洗浄することによって製造することができる。

より好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリルの如き樹脂の球状粒子表面に、メカノケミカル法によってバルクメソフェーズピッチを被覆し、被覆された粒子を酸化性雰囲気下で熱処理した後に焼成して炭素化及び／又は黒鉛化し、導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。

上記した方法で得られる導電性の球状炭素粒子は、いずれの方法でも、焼成条件を変化させることによって得られる球状炭素粒子の導電性をある程度は制御することが可能であり、本発明において好ましく使用される。上記の方法で得られる球状炭素粒子は、場合によっては、更に導電性を高める為に導電性球状粒子の真密度が 3.0 g/cm^3 を超えない程度の範囲で、導電性の金属及び／又は金属酸化物のめっきを施していてもよい。

本発明で使用される導電性球状粒子を得る他の方法としては、球状樹脂粒子からなる芯粒子に対して、芯粒子の粒径よりも小さい導電性微粒子を適当な配合比で機械的に混合することによって、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により芯粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着させた後、例えば、機械的衝撃力を付与することによって生ずる局部的温度上昇により芯粒子表面を軟化させ、芯粒子表面に導電性微粒子を成膜して導電化処理した球状樹脂粒子を得る方法が挙げられる。

上記の芯粒子には、有機化合物からなる真密度の小さい球形の樹脂粒子を使用することが好ましく、樹脂としては、例えば、以下のものが挙げられる：

PMMA、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、又はこれらの共重合体、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂。芯粒子（母粒子）の表面に成膜する際に使用される導電性微粒子（小粒子）としては、導電性微粒子被膜を均一に設けるために、小粒子の粒径が母粒子の粒径の1/8以下のものを使用するのが好ましい。

本発明に使用される導電性球状粒子を得る更に他の方法としては、球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させることにより、導電性微粒子が分散された導電性球状粒子を得る方法が挙げられる。球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させる方法としては、例えば、結着樹脂と導電性微粒子とを混練して導電性微粒子を分散させた後、冷却固化し、所定の粒径に粉碎し、機械的処理及び熱的処理により球形化して導電性球状粒子を得る方法；又は、重合性単量体中に重合開始剤、導電性微粒子及びその他の添加剤を加え、分散機によって均一に分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に攪拌機によって所定の粒子径になる様に懸濁させて重合を行い、導電性微粒子が分散された球状粒子を得る方法が挙げられる。

これらの方法で得られた導電性微粒子が分散された導電性球状粒子においても、前記した芯粒子よりも小さい粒径の導電性微粒子と適当な配合比で機械的に混合して、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により導電性球状粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着させた後、例えば、機械的衝撃力を付与することにより生ずる局部的温度上昇により導電性球状粒子の表面を軟化させ、該表面に導電性微粒子を成膜して、更に導電性を高めて使用してもよい。

以上のように、本発明の現像剤担持体を構成する導電性樹脂被覆層中に分散された球状粒子は、現像スリーブ表面の表面粗さを最適化し、更に表面形

5 状を均一化させることで、スリーブ上のトナー層の搬送力を均一にするとともに、摩耗が生じた際の表面粗さ変化を抑制することで、長期間の使用における搬送力の変化を抑制する。更に、該球状粒子は、本発明のような飽和磁化が高く残留磁化が低い磁性粉体を用いたトナーに対して、迅速且つ均一な帯電付与性と荷電制御性を向上させ、したがって、チャージアップを防止し、スリーブゴーストを防止する効果、およびトナーによるスリーブ汚染及び融着を防止する効果を長期に渡って発揮させることができる。中でも球状炭素粒子は、導電性樹脂被覆層の導電性を損なわず、粒子を核としたトナー付着／融着を防止するので、特に好ましく用いられる。

10 上記黒鉛化粒子の凹凸形成のために使用される固体粒子等の粒子の粒径は、レーザー回折型粒度分布計のコールターLS-230型粒度分布計（コールター社製）を用いて測定する。測定方法としては、少量モジュールを用い、測定溶媒としてはイソプロピルアルコール（IPA）を使用する。IPAにて粒度分布計の測定系内を約5分間洗浄し、洗浄後バックグラウンドファンクションを実行する。次にIPA 50ml中に、測定試料を1～25mg加える。試料を懸濁した溶液は超音波分散機で約1～3分間分散処理して試料液を得る。前記測定装置の測定系内に試料液を徐々に加えて、装置の画面上のPIDSが45～55%になるように測定系内の試料濃度を調整して測定を行い、体積分布から算術した体積平均粒径を求める。

20 本発明において、現像剤担持体上に形成される導電性樹脂被覆層の体積抵抗値は、チャージアップによる現像剤の現像剤担持体上への固着や、現像剤のチャージアップに伴って生じる現像剤担持体の表面から現像剤への帯電付与不良を防ぐためには、好ましくは $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。即ち、被覆層の体積抵抗値が、 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると現像剤への帯電付与不良が発生し易く、その結果、ブロッチが発生し易い。

25

前記導電性樹脂被覆層の体積抵抗の測定は、100 μm の厚さのPETシート上に、7～20 μm の樹脂被覆層を形成し、抵抗率計ローレスターAP（三菱化学製）にて4端子プローブを用いて体積抵抗値を測定した。なお、測定環境は、20～25℃、50～60%RHとした。

5 本発明の現像剤担持体は、導電性樹脂被覆層表面の算術平均粗さRa（以下、「Ra」とも称す。）が0.2～1.2 μm であることが好ましく、0.3～1.0 μm であることがより好ましい。導電性樹脂被覆層表面のRaを0.2 μm 以上とすると、導電性樹脂被覆層表面に現像剤（トナー）の搬送を十分に行うための凹凸が形成し易くなり、現像剤担持体上の現像剤量（トナー量）が安定すると共に導電性樹脂被覆層の耐摩耗性及び耐トナー汚染性も向上する。

10 また、導電性樹脂被覆層表面のRaを1.2 μm 以下とすると、現像剤担持体上の現像剤（トナー）の搬送量が適量となり現像剤（トナー）に均一に帯電付与し易くなると共に、導電性樹脂被覆層の機械的強度の低下を防ぐことができる。

15 現像剤担持体表面の算術平均粗さ（Ra）の測定は、JIS B0601の表面粗さに基づき、小坂研究所製サーフコーダーSE-3500を用いて行う。測定条件としてはカットオフ0.8mm、評価長さ4mm、送り速度0.5mm/sにて、9点（軸方向に等間隔に取った3点の各点について周方向に3点）について測定し、その平均値をとった。

20 以上のように現像剤担持体のRaを0.2～1.2 μm に制御するには、導電性樹脂被覆層に用いる凹凸形成のための固体粒子に関して、前述したような体積平均粒径を選択する手段が好ましい。

25 次に本発明に用いられる現像剤担持体の構成についてより詳しく説明する。

本発明の現像剤担持体は、基体および樹脂被覆層よりなる。

現像剤担持体の基体としては、円筒状部材、円柱状部材、ベルト状部材等があるが、本発明においては金属のような剛体の円筒管もしくは中実棒が好ましく用いられる。特にアルミニウム、ステンレス鋼、真鍮等の非磁性の金属または合金を円筒状あるいは円柱状に成型し、研磨、研削等を施したものが好適に用いられる。本発明のような現像剤担持体表面の樹脂被覆層が柔軟性を有する場合は、現像剤層厚規制部材や現像剤供給部材等の押し付け力によって現像剤担持体に撓みが生じ、適切な現像が行なわれなくなることがある。現像領域において現像剤担持体が静電潜像担持体と非接触である所謂ジャンピング現像方式の場合には、現像剤担持体と静電潜像担持体間の間隔（以下、S-Dギャップとも称する）が上述の撓みによって変動してしまい、現像剤が静電潜像担持体に適切に供給されなくなる。特に、撓みの大きくなる現像剤担持体の中央部分はS-Dギャップが狭くなり電荷のリークが起こる場合がある。上述したような剛体の基体を用いることにより、画像濃度低下や濃度ムラが発生する事無く安定した現像を行うことが可能となる。

これらの基体は画像の均一性を良くするために、高精度に成型あるいは加工されて用いられる。例えば長手方向の真直度は $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。スリーブと感光ドラムとの間隙の振れ、例えば、垂直面に対し均一なスペーサーを介して突き当て、スリーブを回転させた場合の垂直面との間隙の振れも $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。材料コストや加工のしやすさから基体としては、アルミニウムが好ましく用いられる。

現像剤担持体基体の表面に対しては、現像剤の搬送性を高める為にブラスト処理を行っても良い。具体的には、球形ガラスビーズ等のブラスト材（これに限定されるものではない）を用い、ブラストノズルから該ガラスビーズを基体表面に所定の圧力で所定時間吹き付けて現像剤担持体表面に多数の

窪みを形成させる。

本発明の現像剤担持体を構成する導電性樹脂被覆層の結着樹脂としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、以下のものが挙げられる：フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂等の熱あるいは光硬化性樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサ이드樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂等の熱可塑性樹脂。中でもフェノール樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂のような機械的性質に優れたもの、あるいはシリコーン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるものが好ましく用いられる。更にフェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などは、現像剤に摩擦帯電を付与するという観点からも好ましい。

次に、本発明に用いることの出来る画像形成装置の一例を図3に沿って具体的に説明する。

図3において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラ117、現像器140、転写帯電ローラ114、クリーナ116、レジスタローラ124等が設けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラ117によって-600Vに帯電され（印加電圧は交流電圧2.0kVpp、直流電圧-620Vdc）、そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラ114により転写

材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光ドラム上に残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。

[実施例]

5 以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

<磁性粉体1の製造>

10 硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.0～1.1当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で0.15質量%となる量の P_2O_5 、鉄元素に対してケイ素元素換算で0.55質量%となる量の SiO_2 を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

15 次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し0.9～1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH7.6に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。濾過、洗浄した後、この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、攪拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて十分に再分散させ、再分散液のpHを約4.8に調整し、十分攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄100質量部に対し1.5質量部
20 （磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、加水分解を行った。その後、攪拌を十分行うと共にスラリーを循環させながらピンミルにて分散を行い、分散液のpHを8.9にしてカップリング処理を行った。生成した疎水性磁性粉体をドラムフィルターにてろ過し、十分に洗浄した後に100℃で15分、90℃で30分乾燥し、得られた粒
25

子を解砕処理して体積平均粒径 (D_v) が $0.24 \mu\text{m}$ の磁性粉体 1 を得た。
得られた磁性粉体 1 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 2 の製造>

磁性粉体 1 の製造において、添加する P_2O_5 及び SiO_2 をリン元素換算
5 で 0.08 質量% となる量の P_2O_5 、ケイ素元素換算で 0.5 質量% となる
量の SiO_2 に変えたこと以外は磁性粉体 1 の製造と同様にして磁性粉体 2
を得た。得られた磁性粉体 2 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 3 の製造>

磁性粉体 1 の製造において、2 回目の酸化反応にて吹き込む空気の量を 2
10 0% 減らしたこと以外は磁性粉体 1 の製造と同様にして磁性粉体 3 を得た。
得られた磁性粉体 3 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 4 の製造>

磁性粉体 1 の製造において、2 回目の酸化反応にて吹き込む空気の量を 3
15 5% 減らしたこと以外は磁性粉体 1 の製造と同様にして磁性粉体 4 を得た。
得られた磁性粉体 4 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 5 の製造>

磁性粉体 1 の製造において、2 回目の酸化反応にて吹き込む空気の量を 3
20 0% 増やしたこと以外は磁性粉体 1 の製造と同様にして磁性粉体 5 を得た。
得られた磁性粉体 5 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 6 の製造>

磁性粉体 1 の製造において、添加する P_2O_5 及び SiO_2 をリン元素換算
25 で 0.03 質量% となる量の P_2O_5 、ケイ素元素換算で 0.2 質量% となる
量の SiO_2 に変え、2 回目の酸化反応にて吹き込む空気の量を 35% 減ら
したこと以外は磁性粉体 1 の製造と同様にして磁性粉体 6 を得た。得られた
磁性粉体 6 の物性を表 1 に示す。

<磁性粉体 7 の製造>

磁性粉体1の製造において、添加するP₂O₅及びSiO₂をリン元素換算で0.20質量%となる量のP₂O₅、ケイ素元素換算で0.9質量%となる量のSiO₂に変えたこと以外は磁性粉体1の製造と同様にして磁性粉体8を得た。得られた磁性粉体8の物性を表1に示す。

5 【表1】

表1

	残留磁化 (Am ² /kg)	飽和磁化 (Am ² /kg)	体積平均粒径 (μm)	P量	Si量	P/Si
磁性粉体1	3.3	70.1	0.24	0.15	0.55	0.27
磁性粉体2	4.1	71.2	0.25	0.08	0.50	0.16
磁性粉体3	2.6	68.1	0.31	0.15	0.55	0.27
磁性粉体4	2.3	65.8	0.37	0.15	0.55	0.27
磁性粉体5	5.4	71.3	0.13	0.15	0.55	0.27
磁性粉体6	4.3	67.8	0.38	0.03	0.20	0.15
磁性粉体7	2.9	69.5	0.25	0.20	0.90	0.22

<スルホン酸基を有する重合体の製造>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250質量部、2-ブタノン
 10 150質量部及び2-プロパノール100質量部、モノマーとしてスチレン
 83質量部、アクリル酸ブチル12質量部、2-アクリルアミド-2-メチ
 ルプロパンスルホン酸（以下、「AMPS」と称す）4質量部を添加して攪
 拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペ
 15 ルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.45質量部を2-ブタノン20質量部で希
 釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペ
 ルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.28質量部を2-ブタノン20質
 量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合した。

その後反応液をメタール中に投入し、重合体を析出させた。得られた重合
 体のガラス転移温度（T_g）は70.4℃であり、重量平均分子量は230
 20 00であった。

<磁性トナーT1の製造>

イオン交換水720質量部に0.1M- Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し60℃に加温した後、1.0M- CaCl_2 水溶液67.7質量部を添加して分散安定剤を含む水系媒体を得た。

- 5
- ・スチレン 74質量部
 - ・n-ブチルアクリレート 26質量部
 - ・ジビニルベンゼン 0.50質量部
 - ・飽和ポリエステル樹脂 10質量部

(テレフタル酸とビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物との反応物、 $M_n=4000$ 、 $M_w/M_n=2.8$ 、酸価=11mg/KOH)

- 10
- ・スルホン酸基を有する重合体 1.5質量部
 - ・極性化合物(1) 0.1質量部

上記式(2)において $n=9$ 、 $A=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $R=\text{メチル基}$ 、 $x:y:z=50:40:10$ の化合物、ケン化価=150、ピーク分子量(M_p)=3,000)

- 15
- ・磁性粉体1 90質量部

上記処方を実ライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。この単量体組成物を60℃に加温し、そこにパラフィンワックス(DSCにおける最大吸熱ピーク78℃)10質量部を添加して混合溶解し、これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5質量部を溶解した。

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて12000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で8時間反応させた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{pH}=0.8$ にして2時間攪拌した後、濾過した。さらに2000質量部以上のイオン交換水で

3回洗浄し、十分通気した後、乾燥してトナー粒子1を得た。

このトナー粒子1の100質量部に、個数平均1次粒径12nmのシリカをヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理して得られたBET値が $120\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1.0質量部を加えてヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合し、重量平均粒径が $6.5\ \mu\text{m}$ の磁性トナーT1を得た。磁性トナーT1の物性を表2に示す。

<磁性トナーT2の製造>

磁性トナーT1の製造において、磁性粉体1の代わりに磁性粉体2を用いたこと以外は磁性トナーT1の製造と同様にし、磁性トナーT2を得た。磁性トナーT2の物性を表2に示す。

<磁性トナーT3の製造>

磁性トナーT1の製造において、磁性粉体1の代わりに磁性粉体3を用いたこと以外は磁性トナーT1の製造と同様にし、磁性トナーT3を得た。磁性トナーT3の物性を表3に示す。

<磁性トナーT4の製造>

磁性粉体1を添加しない以外は磁性トナーT1の製造と同様にし、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対して磁性粉体1の45部を外添し、衝撃式表面処理装置（処理温度 55°C 、回転式処理ブレード周速 90 m/sec ）にて酸化鉄粒子をトナー粒子表面に固着させて酸化鉄固着トナー粒子を得た。

この酸化鉄固着トナー粒子100部に対してスチレン-メタクリル酸共重合体からなる乳化粒子（粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ ）20部および磁性粉体1の45部を外添した後、衝撃式表面処理装置（処理温度 55°C 、回転式処理ブレード周速 90 m/sec ）にて該乳化粒子および酸化鉄粒子の固着・被膜形成を行ない、被膜トナー粒子を得た。

得られた被膜トナー粒子100部に対して、個数平均1次粒径12nmのシ

リカをヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコンオイルで処理して得られたBET値が $120\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体 1.0 質量部を加えて磁性トナーT1と同様にして混合し、重量平均粒径が $7.2\ \mu\text{m}$ の磁性トナーT4を得た。磁性トナーT4の物性を表2に示す。

5 <磁性トナーT5の製造>

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体(モノマー比:78/22、 $M_n=25000$ 、 $M_w/M_n=2.5$)100部、飽和ポリエステル樹脂2部、上記で作成したスルホン酸基を有する重合体5部、磁性粉体1を90部、極性化合物(1)0.07部およびエステルワックス(DSCにおける吸熱ピークの極大値温度 72°C)5部をヘンシェルミキサーで前混合した後、 130°C に加熱された2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎してトナー粗粉碎物を得た。この粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径 $6.6\ \mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。このトナー粒子100部に対して磁性トナーT1で使用したと同じシリカ1.0部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、磁性現像剤T5を調製した。この磁性トナーT5の物性を表2に示す。

<磁性トナーT6~T9の製造>

磁性トナーT1の製造において、磁性粉体1の代わりに磁性粉体4~7を用いたこと以外は磁性トナーT1の製造と同様にし、磁性トナーT6~T9を得た。磁性トナーT6~T9の物性を表2に示す。

<磁性トナーT10の製造>

磁性トナーT1の製造にて得られたトナー粒子 1.100 部に対して乳化粒子(スチレン-メタクリル酸、粒径 $0.05\ \mu\text{m}$)25部を外添した後、衝撃式表面処理装置(処理温度 50°C 、回転式処理ブレード周速 90 m/sec)を用いて繰り返し乳化粒子の固着・被膜形成を行い、被膜トナー粒子を得た。得られた被膜トナー粒子 100 部に対して、磁性トナーT1で使用したと同じ

シリカ 1.0部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、磁性現像剤 T 5 を調製した。この磁性トナー T 1 0 の物性を表 2 に示す。

【表 2】

表 2

	全磁性酸化鉄粒子に対して該磁性酸化鉄粒子の 70 個数%以上がトナー粒子の表面から投影面積相当径 C の 0.2 倍の深さまでに存在する構造を満足しているトナー粒子の全トナー粒子に対する割合	平均円形度	重量平均粒径 (μm)	使用した磁性粉体
	個数%			
T-1	82	0.985	6.9	1
T-2	77	0.981	7.1	2
T-3	75	0.979	6.5	3
T-4	98	0.978	7.2	1
T-5	5	0.957	6.6	1
T-6	78	0.981	6.7	4
T-7	80	0.981	6.8	5
T-8	76	0.984	7.1	6
T-9	83	0.988	6.9	7
T-1.0	51	0.971	7.3	1

5

<現像剤担持体 S 1 の製造>

まず、現像スリーブ表面に設ける樹脂被覆層の塗工液を調製した。

- アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂 (50%メタノール溶液) 400質量部
- 10. カーボンブラック 100質量部
- イソプロピルアルコール 500質量部

上記材料を、直径 1mm のガラスビーズをメディア粒子として用いたサンドミルにて分散して塗料中間体 M 1 を得た。この塗料中間体 M 1 の体積平均粒径は 0.32 μm であった。次に、100質量部の塗料中間体 M 1 に対し、アン

15 モニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂 (50%メタノール

溶液) を 10 質量部、粗し粒子 B 1 の 6 質量部、イソプロピルアルコールの 20.6 質量部を加え、直径 2 mm のガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液 P 1 を得た。

粗し粒子 B 1 としては、体積平均粒径 5.5 μm の球状フェノール樹脂粒子 100 部に、ライカイ機 (自動乳鉢、石川工場製) を用いて体積平均粒径 2 μm 以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末 14 部を均一に被覆し、空気中下 280 $^{\circ}\text{C}$ で熱安定化処理した後に窒素雰囲気下 2000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成し、更に分級して得られた体積平均径 6.3 μm の球状導電性炭素粒子 R 1 を使用した。

上記塗工液 P 1 を用いてスプレー法により外径 16 mm ϕ のアルミニウム製円筒管上に導電性被覆層を形成し、続いて熱風乾燥炉により 150 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分間加熱して導電性被覆層を硬化させて現像剤担持体 S 1 を作製した。表 3 に現像剤担持体 S 1 の物性を示す。

<現像剤担持体 S 2 の製造>

アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂 (50%メタノール溶液)	350 質量部
カーボンブラック	70 質量部
黒鉛化粒子 A 1	70 質量部
イソプロピルアルコール	510 質量部

上記材料を、直径 1 mm のガラスビーズをメディア粒子として用いたサンドミルにて分散して塗料中間体 M 2 を得た。この塗料中間体 M 2 の体積平均粒径は 0.92 μm であった。

黒鉛化粒子として、コールタールピッチから溶剤分別により β -レジンを抽出し、これを水素添加、重質化処理を行った後、次いでトルエンにより溶剤可溶分を除去することでメソフェーズピッチを得た。そのバルクメソフェーズピッチ粉末を微粉碎し、空気中において約 300 $^{\circ}\text{C}$ で酸化処理した後、窒素雰囲気下にて 3000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理し、さらに分級して得られた体積平均粒径 3.1

μm の黒鉛化粒子A-1を使用した。

次に、100質量部の塗料中間体M2に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂(50%メタノール溶液)の19.6質量部、粗し粒子B1の7質量部、イソプロピルアルコールの21.4質量部を加え、
5 直径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P2を得た。

上記塗工液P2を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体S2を作製した。表3に現像剤担持体S2の物性を示す。

<現像剤担持体S3の製造>

10 アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂(50%メタノール溶液) 480質量部
カーボンブラック 32質量部
黒鉛化粒子A1 128質量部
イソプロピルアルコール 360質量部

15 上記材料を、直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として用いたサンドミルにて分散して塗料中間体M3を得た。この塗料中間体M3の体積平均粒径は2.08 μm であった。

次に、100質量部の塗料中間体M3に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂(50%メタノール溶液)の16質量部、粗し粒子B1の6.4質量部、イソプロピルアルコールの33質量部を加え、
20 直径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P3を得た。

上記塗工液P3を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体S3を作製した。表3に現像剤担持体S3の物性を示す。

25 <現像剤担持体S4の製造>

アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂(50%メタ

ノール溶液)	400質量部
黒鉛化粒子A1	200質量部
イソプロピルアルコール	400質量部

上記材料を、直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として用いたサ
 5 ドミルにて分散して塗料中間体M4を得た。この塗料中間体M4の体積平均粒
 径は2.81 μ mであった。

次に、100質量部の塗料中間体M4に対し、アンモニアを触媒として製造
 されたレゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の40量部、粗し
 粒子B1の8質量部、イソプロピルアルコールの52質量部を加え、直径2m
 10 mのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P4
 を得た。上記塗工液P4を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担
 持体S4を作製した。表3に現像剤担持体S4の物性を示す。

<現像剤担持体S5の製造>

粗し粒子B1の添加量を2質量部に変えること以外は塗工液P1の製造と
 15 同様の方法にて塗工液P5を作製した。次に、塗工液P5を用いて現像剤担持
 体S1と同様の方法にて現像剤担持体S5を作製した。表3に現像剤担持体S
 5の物性を示す。

<現像剤担持体S6の製造>

現像剤担持体S4の作製において、イソプロピルアルコールで希釈すること
 20 により塗工液の固形分濃度を25%にし、ディッピング塗工方法を用いて塗工
 したことを除いては、現像剤担持体S4と同様にして現像剤担持体S6を作製
 した。表3に現像剤担持体S6の物性を示す。

<現像剤担持体S7の製造>

現像剤担持体S5の作製において、イソプロピルアルコールで希釈すること
 25 により塗工液の固形分濃度を20%にし、ディッピング塗工方法を用いて塗工
 したことを除いては、現像剤担持体S5と同様にして現像剤担持体S7を作製

した。表3に現像剤担持体S7の物性を示す。

<現像剤担持体S8の製造>

100質量部の塗料中間体M1に対し、アンモニアを触媒として製造された
レゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の20質量部、粗し粒子
5 B3の4質量部、イソプロピルアルコールを20.6質量部加え、直径2mm
のガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P8を
得た。

粗し粒子B3としては、体積平均粒径12.5 μ mの球状フェノール樹脂粒
子100部に、ライカイ機（自動乳鉢、石川工場製）を用いて体積平均粒径2
10 μ m以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末14部を均一に被覆し、空気
中下280 $^{\circ}$ Cで熱安定化処理した後に窒素雰囲気下2000 $^{\circ}$ Cで焼成し、更に
分級して得られた体積平均径13.4 μ mの球状導電性炭素粒子R2を使用し
た。

次に、塗工液P8を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体
15 S8を作製した。表3に現像剤担持体S8の物性を示す。

<現像剤担持体S9の製造>

100質量部の塗料中間体M3に対し、アンモニアを触媒として製造された
レゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の80質量部、粗し粒子
B1の10.4質量部、イソプロピルアルコールの35.6質量部を加え、直
20 径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工
液P9を得た。次に、塗工液P9を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて
現像剤担持体S9を作製した。表3に現像剤担持体S9の物性を示す。

<現像剤担持体S10の製造>

アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（50%メタ
25 ノール溶液） 480質量部
カーボンブラック 32質量部

結晶性グラファイト（体積平均粒径4.6 μm ）	128質量部
イソプロピルアルコール	360質量部

上記材料を、直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として用いたサンドミルにて分散して塗料中間体M5を得た。この塗料中間体M5の体積平均粒径は3.76 μm であった。

次に、100質量部の塗料中間体M5に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の16質量部、粗し粒子B1の6.4質量部、イソプロピルアルコールの33質量部を加え、直径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P10を得た。

上記塗工液P10を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体S10を作製した。表3に現像剤担持体S10の物性を示す。

<現像剤担持体S11の製造>

体積平均粒径4.6 μm の結晶性グラファイトの代わりに、体積平均粒径6.5 μm の結晶性グラファイトを使用した以外は、塗料中間体M5と同様に分散を行い塗料中間体M6を得た。この塗料中間体M6の体積平均粒径は5.20 μm であった。

次に、100質量部の塗料中間体M6に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の16質量部、粗し粒子B1の6.4質量部、イソプロピルアルコールの33質量部を加え、直径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P11を得た。

上記塗工液P11を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体S11を作製した。表3に現像剤担持体S11の物性を示す。

<現像剤担持体S12の製造>

体積平均粒径6.5 μm の結晶性グラファイトの代わりに、体積平均粒径8.

4 μm の結晶性グラファイトを使用した以外は、塗料中間体M 5と同様に分散を行い塗料中間体M 7を得た。この塗料中間体M 7の体積平均粒径は6. 9 0 μm であった。

次に、1 0 0質量部の塗料中間体M 7に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（5 0 %メタノール溶液）の1 6量部、イソプロピルアルコールの2 0質量部を加え、直径2 mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P 1 2を得た。

上記塗工液P 1 2を用いて現像剤担持体S 1と同様の方法にて現像剤担持体S 1 2を作製した。表3に現像剤担持体S 1 2の物性を示す。

10 <現像剤担持体S 1 3の製造>

体積平均粒径4. 6 μm の結晶性グラファイトの代わりに、体積平均粒径5. 5 μm の結晶性グラファイトとすること以外は、塗料中間体M 5と同様に分散を行い塗料中間体M 8を得た。この塗料中間体M 8の体積平均粒径は4. 5 1 μm であった。

15 次に、1 0 0質量部の塗料中間体M 8に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（5 0 %メタノール溶液）の1 6質量部、粗し粒子B 1の6. 4質量部、イソプロピルアルコールの3 3質量部を加え、直径2 mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P 1 3を得た。

20 上記塗工液P 1 3を用いて現像剤担持体S 1と同様の方法にて現像剤担持体S 1 3を作製した。表3に現像剤担持体S 1 3の物性を示す。

<現像剤担持体S 1 4の製造>

25 体積平均粒径4. 6 μm の結晶性グラファイトの代わりに、体積平均粒径4. 8 μm の結晶性グラファイトを使用した以外は、塗料中間体M 5と同様に分散を行い塗料中間体M 9を得た。この塗料中間体M 9の体積平均粒径は3. 1 3 μm であった。

次に、100質量部の塗料中間体M9に対し、アンモニアを触媒として製造されたレゾール型フェノール樹脂（50%メタノール溶液）の16質量部、粗し粒子B1の6.4質量部、イソプロピルアルコールの33質量部を加え、直径2mmのガラスビーズをメディア粒子としたサンドミルにて分散して塗工液P14を得た。

上記塗工液P14を用いて現像剤担持体S1と同様の方法にて現像剤担持体S14を作製した。表3に現像剤担持体S14の物性を示す。

<現像剤担持体S15の製造>

外径φ16mmのアルミ円筒基体表面にサンドブラストで処理を行い、S/A=1.90、Ra=0.81μmの現像剤担持体S13とした。表3に現像剤担持体S13の物性を示す。

<現像剤担持体S16の製造>

外径φ16mmのアルミ円筒基体表面にサンドブラストで処理を行い、S/A=2.92、Ra=1.09μmの現像剤担持体S14とした。表3に現像剤担持体S14の物性を示す。

【表3】

表3

	導電粒子1	部数	導電粒子2	部数	凹凸付与 粒子	部数	樹脂	部数	樹脂	部数	S/A	体積平均粒 径(μm)	10.0μm 以上%	表面粗さ Ra(μm)
S-1	カーボン ブラック	100	-	-	R1	60	フェノール 樹脂	250	フェノール 樹脂	1.24	0.32	0.50	0.77	
S-2	カーボン ブラック	50	黒鉛化粒子	50	R1	50	フェノール 樹脂	220	フェノール 樹脂	1.35	0.92	0.90	0.84	
S-3	カーボン ブラック	20	黒鉛化粒子	80	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.41	2.08	1.60	0.86	
S-4	-	-	黒鉛化粒子	100	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.54	2.93	2.40	0.94	
S-5	カーボン ブラック	100	-	-	R1	20	フェノール 樹脂	250	フェノール 樹脂	1.17	0.31	0.20	0.55	
S-6	-	-	黒鉛化粒子	100	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.34	2.93	2.40	0.87	
S-7	カーボン ブラック	100	-	-	R1	20	フェノール 樹脂	250	フェノール 樹脂	1.08	0.31	0.20	0.47	
S-8	カーボン ブラック	100	-	-	R2	40	フェノール 樹脂	250	フェノール 樹脂	1.23	0.43	4.80	1.32	
S-9	カーボン ブラック	20	黒鉛化粒子	80	R1	65	フェノール 樹脂	400	フェノール 樹脂	1.36	1.84	0.56	0.78	
S-10	カーボン ブラック	20	グラファイト	80	R1	30	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.60	3.76	3.35	0.95	
S-11	カーボン ブラック	20	グラファイト	80	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.91	5.20	7.80	1.12	
S-12	カーボン ブラック	20	グラファイト	80	-	-	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	2.64	6.90	8.20	0.78	
S-13	カーボン ブラック	20	グラファイト	80	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.71	4.51	5.69	1.05	
S-14	カーボン ブラック	20	グラファイト	80	R1	40	フェノール 樹脂	200	フェノール 樹脂	1.57	3.13	2.69	0.97	
S-15	アルミ素管にサンドプラスチック													
S-16	アルミ素管にサンドプラスチック													

<実施例1>

上記で作製した現像剤担持体を用いて、以下に示すような方法によって評価を行った。

現像剤担持体を、図1の現像装置を有するHewlett-Packard
5 社製レーザービームプリンターLaser Jet 2300に装着して、トナーとしては前記磁性トナー1を使用し、また、現像装置に用いた規制部材としてはLaser Jet 2300に用いられているウレタンブレードの当接条件を変更し、現像剤担持体長手方向についての1cmあたりの線圧(g/cm)を40g/cm(39.2N/m)とした。

10 現像バイアスとして、交番電界は1.6kVpp、周波数2400Hzに設定し、直流電圧(Vdc)は潜像を忠実に現像できるように(200μmの4dotライン潜像が200μmに現像されるように)設定した(実施例1において、具体的には-420Vとした)。

15 15℃/10%RHの低温/低湿環境(L/L)、及び30℃/85%RHの高温/高湿環境(H/H)の耐久試験環境において、8ポイントのA文字を用い印字率を2%とした画像について間欠モードで12000枚の画出し試験を行った。その結果、全環境にて画像濃度が1.4以上であり、耐久試験前後でのカブリや飛び散りも無く高精細な画像を得ることが出来た。

20 また、常温常湿環境下(23℃、60%RH)にて8ポイントのA文字を用い印字率を4%とした画像にて連続モードで4000枚の画出しを行い、耐久試験前後の現像器の重量変化からトナー消費量(mg/page)を求めた。その結果、トナー消費量は33.2mg/pageであり、従来の50~55mg/pageよりも大幅にトナー消費量は減っていた。高温高湿環境下での評価結果を表3に、低温低湿環境下での評価結果、及び、常温常湿環境下での
25 トナー消費量を表4に示す。なお、いずれの評価においても記録媒体としてはA4の75g/m²の紙を使用した。これらの評価結果を表4に示す。

<実施例 2～11>

現像剤担持体としてS 2～S 10及びS 14を用い、トナーとしてT 1を用いて実施例 1と同様の評価を行った。その結果、いずれも耐久試験前後で実用上問題ないレベルの画像が得られた。これらの評価結果を表 4に示す。

5 <実施例 12～18>

現像剤担持体としてS 1を用い、トナーとしてT 2～T 5及びT 8～T 10を用いて実施例 1と同様の評価を行った。その結果、いずれも耐久試験前後で実用上問題ないレベルの画像が得られた。これらの評価結果を表 4に示す。

<比較例 1～2>

10 現像剤担持体としてS 1を用い、トナーとしてT 6～T 7を用いて実施例 1と同様の評価を行った。比較例 1においては、高温高湿環境下では大きな問題は生じなかったものの、低温低湿環境下ではカブリが発生した。比較例 2においては、磁気凝集によりトナー劣化が生じ高温高湿環境下で濃度低下、飛び散りが発生した。また、トナー消費量も多かった。これらの評価結果を表 4に示す。

15 <比較例 3～5>

現像剤担持体としてS 11、S 13、S 15を用い、トナーとしてT 6を用いて実施例 1と同様の評価を行った。全体的に、低温低湿環境下ではカブリが発生した。比較例 3、4では高温高湿環境下での飛び散り及びゴーストが生じた。比較例 5では画出しを進めるにつれてチャージアップによる濃度低下が顕著に発生した。これらの評価結果を表 4に示す。

20 <比較例 6～7>

現像剤担持体としてS 12、S 16を用い、トナーとしてT 7を用いて実施例 1と同様の評価を行った。全体的に、低温低湿環境下ではカブリが発生した。比較例 6では、低温低湿環境下ではカブリが発生し、また、トナー消費量も多かった。比較例 7では、画出しを進めるにつれてチャージアップ現象による濃

度低下が顕著に発生した。これらの評価結果を表4に示す。

<評価項目>

(1) 画像濃度

5 画出し試験において初期と耐久試験終了時にベタ画像を出力し、所定の場所
10ヶ所の画像濃度を測定し、その平均値を画像濃度とした。測定は、反射濃
度計RD918（マクベス社製）を使用して行った。

(2) カブリ

REFLECTMETER MODEL TC-6DS（東京電色社製）に
より測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差
10 から、カブリ濃度（%）を算出し、初期と耐久試験終了時の画像カブリを評価
した。フィルタは、シアントナーの場合にはアンバーライトフィルタを使用
した。

A：1.5%未満

B：1.5%以上、2.5%未満

15 C：2.5%以上、4.0%未満

D：4.0%以上

(3) ゴースト

プリンターの出力画像（複写機の場合には画像チャート）において、画像
先端のスリーブ1周分に相当する領域に白地にベタ黒の象形画像（■や●な
20 ど）を等間隔で配置し、それ以外の部分をハーフトーンとしたパターンを用い、
ハーフトーン上に象形画像のゴーストがどのように出現するかによりランク
付けを行った。（ポジゴーストとは、ハーフトーンより画像濃度が高いゴース
トを示し、ネガゴーストはハーフトーンよりも画像濃度の低いゴーストを示
す。）

25 A：濃淡差が全く見られない。

B：見る角度によってわずかな濃淡差が確認できる程度。

C : ゴーストが目視で明確に確認される。

D : ゴーストがはっきり濃淡として現れる。反射濃度計で濃度差が測定可能。

(4) 飛び散り

飛び散りは耐久試験用の画像の8ポイントのA文字を顕微鏡で観察し、以下の判断基準で評価した。

A : 飛び散りはほとんど生じておらず、非常に良好な画像

B : 飛び散りはやや発生しているものの良好な画像

C : 実用上問題ないレベルの画像

D : 飛び散りが発生

10 【表4】

表4

	剂担持体	トナー	環境	画像濃度		カブリ		ゴースト		飛び散り		N/N消費量
				初期	12000枚	初期	12000枚	初期	12000枚	初期	12000枚	
実施例1	S-1	T-1	H/H	1.51	1.5	A	A	A	A	A	A	33.2
			L/L	1.48	1.45	A	A	A	A	A	A	
実施例2	S-2	T-1	H/H	1.5	1.48	A	A	A	A	A	A	33.6
			L/L	1.48	1.45	A	A	A	A	A	A	
実施例3	S-3	T-1	H/H	1.52	1.49	A	B	A	A	A	B	34.8
			L/L	1.49	1.47	A	A	A	B	A	A	
実施例4	S-4	T-1	H/H	1.52	1.49	A	A	A	A	A	B	35.3
			L/L	1.48	1.46	A	A	A	A	A	A	
実施例5	S-5	T-1	H/H	1.47	1.44	A	A	A	B	A	A	33.6
			L/L	1.46	1.42	A	A	A	A	A	A	
実施例6	S-6	T-1	H/H	1.51	1.49	A	A	A	A	A	A	34.6
			L/L	1.47	1.46	A	A	A	A	A	A	
実施例7	S-7	T-1	H/H	1.46	1.43	A	A	A	B	A	A	33.0
			L/L	1.45	1.41	A	A	A	B	A	A	
実施例8	S-8	T-1	H/H	1.54	1.5	A	A	A	A	A	B	36.1
			L/L	1.49	1.45	A	A	A	A	A	A	
実施例9	S-9	T-1	H/H	1.5	1.46	A	A	A	A	A	A	34.1
			L/L	1.45	1.42	A	A	B	B	A	A	
実施例10	S-10	T-1	H/H	1.5	1.43	A	B	A	B	A	C	35.8
			L/L	1.45	1.42	A	B	B	C	A	B	
実施例11	S-14	T-1	H/H	1.47	1.42	A	B	A	C	B	C	35.9
			L/L	1.46	1.42	A	C	B	C	A	C	
実施例12	S-1	T-2	H/H	1.5	1.43	A	B	A	B	A	B	37.7
			L/L	1.46	1.45	A	B	A	B	A	A	
実施例13	S-1	T-3	H/H	1.51	1.48	A	A	A	A	A	A	33.7
			L/L	1.47	1.39	B	C	A	B	B	B	
実施例14	S-1	T-4	H/H	1.4	1.35	B	B	B	C	B	B	35.5
			L/L	1.42	1.37	B	C	B	B	B	B	
実施例15	S-1	T-5	H/H	1.44	1.38	B	B	B	C	B	C	43.2
			L/L	1.41	1.34	B	C	C	B	B	C	
実施例16	S-1	T-8	H/H	1.51	1.39	A	B	A	B	B	C	35.2
			L/L	1.47	1.42	B	C	A	B	B	C	
実施例17	S-1	T-9	H/H	1.5	1.47	B	B	A	B	A	B	36.7
			L/L	1.47	1.35	B	C	B	B	B	C	
実施例18	S-1	T-10	H/H	1.46	1.38	B	C	B	C	B	C	40.9
			L/L	1.43	1.36	B	B	C	B	B	C	
比較例1	S-1	T-6	H/H	1.44	1.36	A	B	A	C	B	C	34.6
			L/L	1.41	1.34	C	D	B	B	B	C	
比較例2	S-1	T-7	H/H	1.52	1.19	A	B	A	C	A	D	48.6
			L/L	1.49	1.34	A	C	B	B	A	C	
比較例3	S-11	T-6	H/H	1.45	1.35	B	C	B	D	B	D	36.1
			L/L	1.43	1.33	C	D	B	C	C	C	
比較例4	S-13	T-6	H/H	1.48	1.42	A	C	A	C	B	D	36.4
			L/L	1.47	1.41	C	D	C	D	A	C	
比較例5	S-15	T-6	H/H	1.39	0.75	B	D	C	D	A	D	33.2
			L/L	1.37	0.71	C	D	C	D	B	C	
比較例6	S-12	T-7	H/H	1.51	1.05	A	B	A	C	B	D	50.9
			L/L	1.48	1.3	B	D	C	C	A	C	
比較例7	S-16	T-7	H/H	1.45	0.92	B	D	C	D	A	D	32.6
			L/L	1.4	0.77	C	D	C	D	B	D	

この出願は2006年は4月11日に出願された日本国特許出願第200

6-108856からの優先権を主張するのもであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

1. 現像容器内に收容された現像剤を現像剤担持体上に担持し、現像剤層厚規制部材により前記現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成しながら、潜像担持体と対向する現像領域へと搬送し、該潜像担持体上の潜像を現像剤により現像する現像方法であって、
- 5 前記現像剤が、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子であり、
- 前記磁性粉体が、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) における飽和磁化が $67.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $75.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下で、残留磁化が
- 10 $4.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であり、
- 前記現像剤担持体が、少なくとも基体及び基体表面に導電性樹脂被覆層を有し、
- 前記導電性樹脂被覆層の焦点光学系レーザーを用いて測定した表面形状において、基準面から $0.5 \times r$ (r : 使用するトナーの重量平均粒径 (μm))
- 15 を超える部分を除いた微小凹凸領域の面積 A (m^2) に対し、前記微小凹凸領域の表面積を S (m^2) とした場合、 $1.00 \leq S/A \leq 1.65$ を満足する、ことを特徴とする現像方法。
2. 前記現像剤担持体の前記導電性樹脂被覆層は、結着樹脂、結着樹脂中に分散された粒子を少なくとも含有しており、該粒子の体積平均粒径が 3.0
- 20 μm 以下である請求項 1 に記載の現像方法。
3. 前記磁性トナーは、透過型電子顕微鏡を用いたトナー粒子の断面を観察した際に、トナー粒子に含有される酸化鉄の内の 70 個数%以上が観察しているトナー粒子の表面から投影面積相当径 C の 0.2 倍の深さまでに存在するトナー粒子を 40 個数%以上 95 個数%以下含有している請求項 1 または 2
- 25 に記載の現像方法。
4. 前記磁性粉体の体積平均粒径 (D_v) が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $0.35 \mu\text{m}$

m以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の現像方法。

5. 前記磁性トナーの平均円形度が0.960以上1.000以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の現像方法。

6. 現像剤を収容する現像容器と、前記現像剤を現像剤層厚規制部材により現像剤担持体上に薄膜層を形成する手段と、前記現像剤の薄膜を潜像担持体と対向する現像領域へ搬送する手段と、前記潜像担持体上の潜像を前記現像剤により現像する手段とを有する現像装置であって、

前記現像剤が、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子であり、

10 前記磁性粉体が、磁場79.6 kA/m (1000エルステッド)における飽和磁化が67.0 Am²/kg以上75.0 Am²/kg以下で、残留磁化が4.5 Am²/kg以下であり、

前記現像剤担持体が、少なくとも基体及び基体表面に導電性樹脂被覆層を有し、

15 前記導電性樹脂被覆層の焦点光学系レーザーを用いて測定した表面形状において、基準面から $0.5 \times r$ (r:使用するトナーの重量平均粒径 (μm))を超える部分を除いた微小凹凸領域の面積A (m²)に対し、前記微小凹凸領域の表面積をS (m²)とした場合、 $1.00 \leq S/A \leq 1.65$ を満足する、ことを特徴とする現像装置。

20 7. 前記現像剤担持体の前記導電性樹脂被覆層は、結着樹脂、結着樹脂中に分散された粒子を少なくとも含有しており、該粒子の体積平均粒径が3.0 μm 以下である請求項6に記載の現像装置。

25 8. 前記磁性トナー粒子は、透過型電子顕微鏡を用いたトナー粒子の断面を観察した際に、トナー粒子に含有される酸化鉄の内の70個数%以上が観察しているトナー粒子の表面から投影面積相当径Cの0.2倍の深さまでに存在するトナー粒子を40個数%以上95個数%以下含有している請求項6また

は7に記載の現像装置。

9. 前記磁性粉体の体積平均粒径 (D_v) が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $0.35 \mu\text{m}$ 以下である請求項6乃至8のいずれか1項に記載の現像装置。

5 10. 前記磁性トナーの平均円形度が 0.960 以上 1.000 以下である請求項6乃至9のいずれか1項に記載の現像装置。

FIG. 1

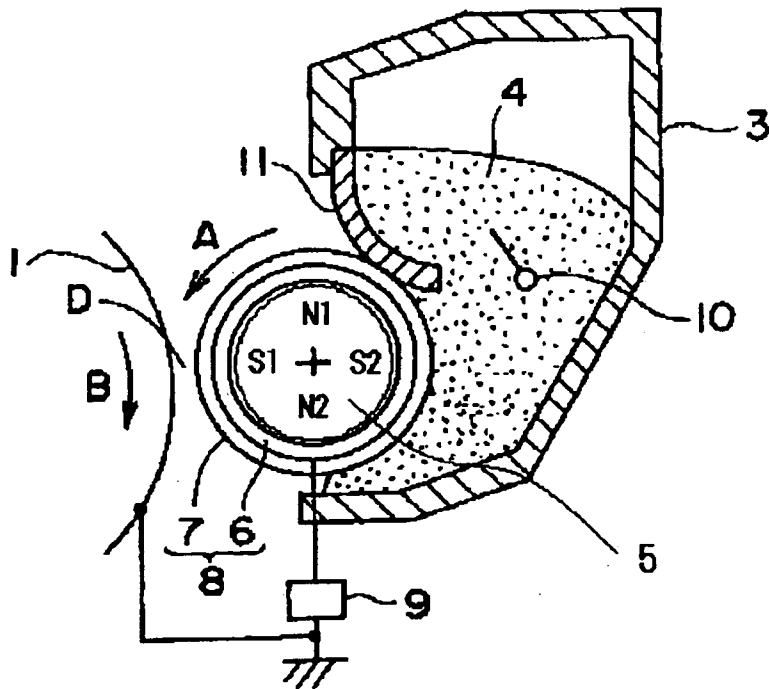


FIG. 2

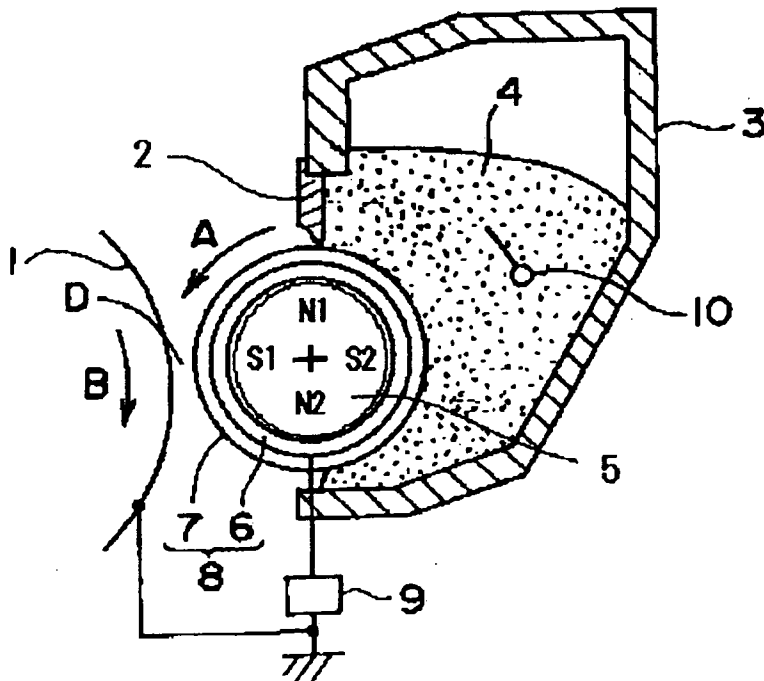


FIG. 3

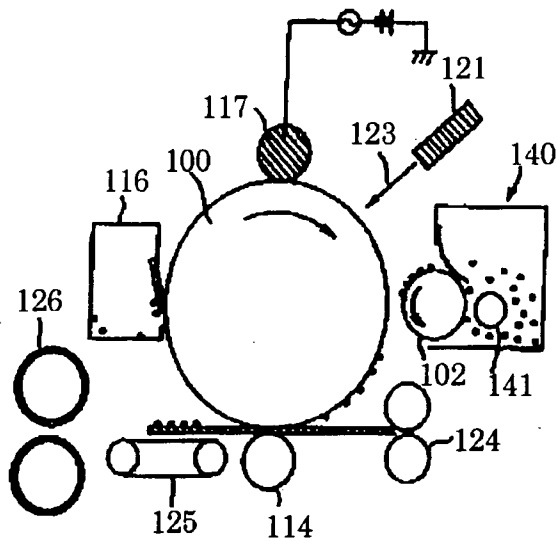


FIG. 4

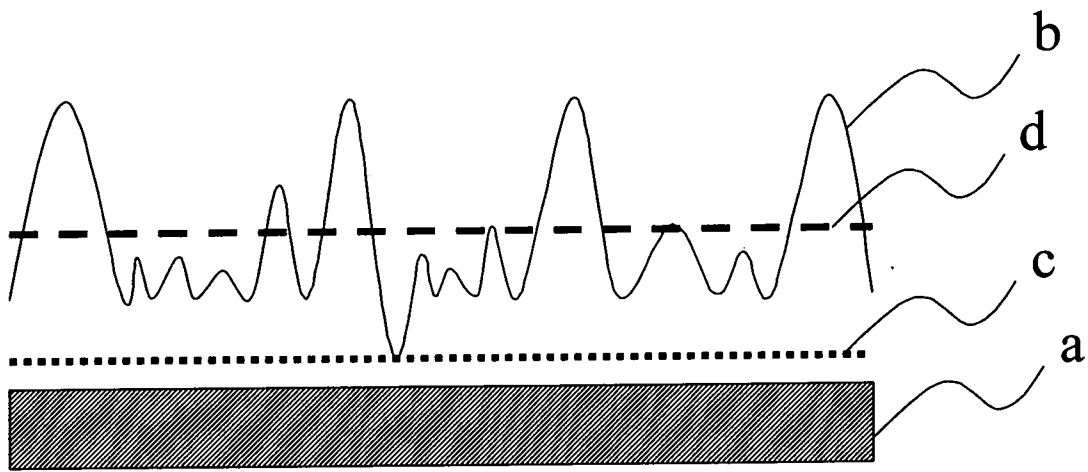
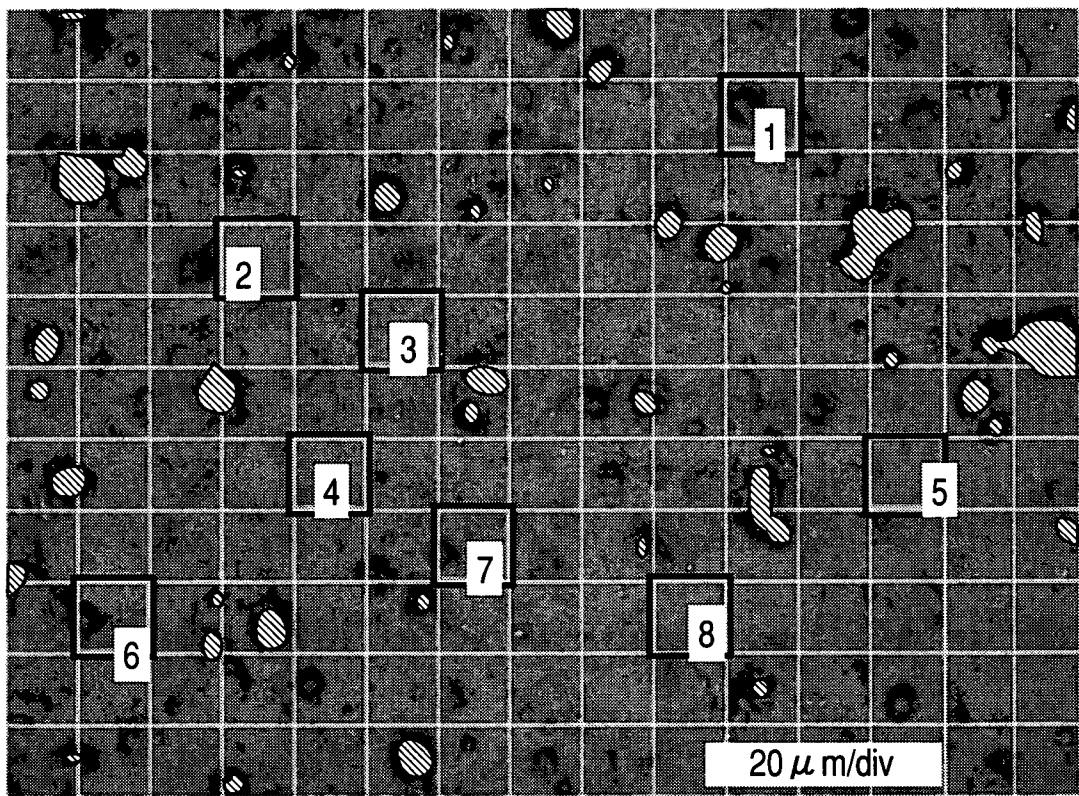


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G15/08(2006.01) i, G03G9/08(2006.01) i, G03G9/083(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G15/08, G03G9/08, G03G9/083

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-84923 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 March, 2006 (30.03.06), Par. No. [0226] (Family: none)	1-10
Y	JP 2005-99703 A (Canon Inc.), 14 April, 2005 (14.04.05), Full text; Figs. 1 to 6 & US 2005/0048269 A & EP 1513026 A2	1-10
Y	JP 2000-19814 A (Canon Inc.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2006 (02.10.06)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2006 (10.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-77869 A (Canon Inc.), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	2-5, 7-10
Y	JP 2005-91437 A (Canon Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Par. Nos. [0017] to [0021], [0075] to [0077]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	3-5, 8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G15/08(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/083(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G15/08, G03G9/08, G03G9/083

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 6 - 8 4 9 2 3 A (松下電器産業株式会社) 2 0 0 6 . 0 3 . 3 0 , 段落【0226】(ファミリーなし)	1-10
Y	J P 2 0 0 5 - 9 9 7 0 3 A (キヤノン株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 1 4 , 全文, 図1-6 & U S 2 0 0 5 / 0 0 4 8 2 6 9 A & E P 1 5 1 3 0 2 6 A 2	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.10.2006	国際調査報告の発送日 10.10.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 祐介 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	2C	9128
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-19814 A (キヤノン株式会社) 2000.01.21, 全文, 図1-10 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2005-77869 A (キヤノン株式会社) 2005.03.24, 全文, 図1-7 (ファミリーなし)	2-5, 7-10
Y	JP 2005-91437 A (キヤノン株式会社) 2005.04.07, 段落【0017】-【0021】, 【0075】-【0077】, 図1-2 (ファミリーなし)	3-5, 8-10