(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4269940号
(P4269940)

(45)発行日　平成21年5月27日(2009.5.27)　(24)登録日　平成21年3月6日(2009.3.6)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 9/113	(2006.01)	G03G	9/10	362
G03G 15/08	(2006.01)	G03G	15/08	507X
G03G 9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
		G03G	15/08	507C
		G03G	9/10	361

請求項の数 5　(全 36 頁)

(21)出願番号　特願2004-589(P2004-589)
(22)出願日　平成16年1月5日(2004.1.5)
(65)公開番号　特開2005-195755(P2005-195755A)
(43)公開日　平成17年7月21日(2005.7.21)
審査請求日　平成18年12月19日(2006.12.19)

(73)特許権者　000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂九丁目７番３号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　福田　裕之
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】画像形成方法、該方法に用いる補給用現像剤、並びに現像剤補給用カートリッジ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

潜像担持体と、該潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記潜像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、トナーおよびキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記潜像を現像し、前記潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を被転写体に転写する転写手段と、を含む現像ユニットを複数備える画像形成装置により画像形成を行う画像形成方法であって、

前記画像形成装置における少なくとも1の現像ユニットの現像器が、その内部に前記トナーとキャリアとを含有する補給用現像剤を適宜補給するとともに、前記現像剤を内部から回収する機構を有し、前記補給用現像剤におけるキャリアの含有量がトナー100質量部に対して、15～40質量部の範囲であり、

前記現像器に予め収容される現像剤と前記補給用現像剤とのいずれに含有されるキャリアにおいても、導電材料と帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物とを含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体が芯材に被覆されてなり、かつ、前記四級アンモニウム塩化合物のキャリアにおける含有量がキャリア芯材100質量部に対して、0.001～5質量部であり、前記現像器に予め収容される現像剤と前記補給用現像剤とのいずれにおいてもトナーと共に混合される全キャリアの体積固有抵抗値が、10^{6}～10^{14}Ω・cmであり、前記トナーの体積平均粒径が、3～10μmであり、かつ、式（1）で表されるトナー形状係数SF1が、110～140の範囲であることを特徴とする画像形成方法。

$SF1=(R^2\times\pi)/(A\times4)\times100$ …式（1）

（上記式中、Rはトナーの最大長を表し、Aはトナーの投影面積を表す。）

【請求項２】

前記現像剤回収機構を有する現像ユニットにおいて、前記転写手段によりトナー画像が転写された後の潜像担持体表面のクリーニング手段を、さらに含むことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項３】

請求項1～2のいずれかに記載の画像形成方法に用いられる、前記トナーとキャリアとを含有することを特徴とする補給用現像剤。

【請求項４】

前記キャリアの全部あるいは一部が、前記現像剤回収機構により回収された過剰の現像剤を前記画像形成装置から取り出して選別されたキャリアであることを特徴とする請求項３に記載の補給用現像剤。

【請求項５】

画像形成装置の現像器に補給用現像剤を補給するためのカートリッジであって、請求項３または４に記載の補給用現像剤を収容することを特徴とする現像剤補給用カートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子写真法、静電記録法等の方式により、静電潜像を現像して画像を形成する画像形成方法、該方法に用いる補給用現像剤および、並びに現像剤補給用カートリッジに関する。

【背景技術】

【０００２】

電子写真法は、潜像担持体（感光体）表面に形成された静電潜像を、着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー画像を紙等の被転写体に転写し、これを熱ロール等で定着することにより画像が得られるものである。他方、トナー画像転写後の潜像担持体表面は、再び静電潜像を形成するため一般にクリーニングされる。

このような電子写真法等に使用される乾式現像剤は、結着樹脂に着色剤等を配合したトナーを単独で用いる一成分現像剤と、該トナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別される。一成分現像剤では磁性粉を用い、磁気力により現像剤担持体で搬送し現像する磁性一成分現像剤と、磁性粉を用いずに帯電付与により現像剤担持体で搬送し現像する非磁性一成分現像剤とに分類することができる。

【０００３】

1980年代の後半から、電子写真の市場は、デジタル化をキーワードとして小型化、高機能化の要求が強くなり、特にフルカラー画質に関しては高級印刷、銀塩写真に近い高画質品位が望まれている。高画質を達成する手段としてデジタル化処理が不可欠であり、このような画質に関するデジタル化の効能として、複雑な画像処理が高速で行えることが挙げられている。これにより、文字と写真画像を分離して制御することが可能となり、両品質の再現性がアナログ技術に比べ大きく改善されている。特に写真画像に関しては、階調補正と色補正とが可能になった点が大きく、階調特性、精細度、鮮鋭度、色再現、粒状性の点でアナログ方式に比べ有利である。

画像出力としては光学系で作成された潜像を忠実に作像する必要があり、トナーとしては益々小粒径化が進み、忠実再現を狙った活動が加速されている。しかし、単にトナーを小粒径化するだけでは、安定的に高画質な画像を得ることは困難であり、現像、転写、定着特性における基礎特性の改善が更に重要となっている。

カラー画像を得る場合には、一般に、3色あるいは4色のカラートナーを重ね合わせて画像を形成している。それゆえに、これら何れかの色のトナーが、現像、転写、定着の観点で初期と異なる特性、あるいは他色と異なる性能を示すと、色再現の低下、粒状性悪化、

色むら等の画質劣化を引き起こすこととなる。安定した高品質の画像を初期同様に、経時においても維持するためには、各色トナーの特性を如何に安定制御するかが重要である。

【０００４】

近年では、カラー画像を得る場合の高速化（単に「カラー高速化」と称する場合がある。）の観点から、現像剤担持体を含む現像器と、潜像担持体等とからなる現像ユニットを複数用いたいわゆるタンデム現像システムが採用されており、省スペース化の要求より装置の小型化を図る観点から、各潜像担持体は小径化が図られている。また、タンデム現像システムに関連する特許出願も多数なされている（例えば、特許文献１、２参照）。

かかるタンデム現像システムを採用することにより、ロータリー現像システムに比べカラー高速化が容易となるものの、黒等の単色画像を得ようとする時にも、他の色の現像剤担持体も潜像担持体と接触し、同時にプロセス方向に回転を強いられることが一般的である。このような場合、現像剤が受けるストレスは大きく、現像剤の帯電性能低下を誘発し、現像性能低下、転写性能低下を引き起こし易く、最終的には画像品質低下に繋がるものである。また、タンデム現像システムでは、潜像担持体周辺のスペース、あるいは、装置の大きさの制限上、1個当たりの現像器の大きさは制限され、スペース上各現像器内に充分な現像剤量を確保できない。したがって、装置構造的にも現像剤が受けるストレスは大きくなりがちである。そのため、現像剤劣化に伴い、現像剤交換が行われることになるが、これは著しいサービスコスト増大に繋がるものである。

【０００５】

現像剤劣化を抑制する手段として、物性の異なるキャリアを含有した補給用現像剤を数種類用いる技術が開示されている（例えば、特許文献３参照）。これは、キャリアの物性を変えることにより、トナー流動性、トナー色間特性等が影響を受けるため、制御システムが複雑になり、装置の大型化、あるいは高価格化に繋がるものである。また、スタート現像剤に用いたキャリアの帯電量よりも高い帯電量を有するキャリアを含有した補給用現像剤を補給する技術が開示されている（例えば、特許文献４参照）。これら技術は、現像剤寿命を延命させる点では非常に有効であるものの、画質安定性を考慮した場合、現像剤物性が環境および経時で変化しないことが重要であるが、制御することは困難である。

【０００６】

キャリアは、一般に表面に被覆層を有する被覆キャリアと、表面に被覆層を有しない非被覆キャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、被覆キャリアの方が優れていることから、種々のタイプの被覆キャリアが開発され、かつ実用化されている。被覆キャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適当な帯電性（電荷量や電荷分布）を付与すること、その適切な帯電性を長期にわたって維持すること、現像剤として攪拌性および搬送性が良いこと、この為には、キャリアの耐衝撃性、耐摩耗性、耐汚染性、そして湿度や温度等の環境変化に対しても、トナーの帯電性を変化させないことが重要であり、種々の被覆キャリアが提案されている。キャリアの帯電および抵抗設計には従来より様々な手法が提案されている。ガラスビーズやスチールショットなどの材料そのものの帯電特性を利用する方法、あるいはキャリア芯材にシランカップリング処理などの表面処理を行うなどの手法は古くから一般的に用いられている。しかしながら、こうして得られたキャリアは、キャリアの帯電性や抵抗特性は材料種で決定してしまうため調整しにくく、トナー成分がキャリア表面に移行してキャリア表面を汚染し、キャリアとして所望の帯電性や抵抗特性の変化が生じやすいなどの問題がある。さらに、これらのキャリアは使用環境の影響が大きいという問題がある。そのため、現在はキャリア芯材に樹脂を被覆して得られる樹脂被覆キャリアが多く用いられている。樹脂被覆キャリアは被覆膜の材質や被覆膜の構造、芯材への被覆状態を制御することにより、キャリア芯材の特性とは独立して帯電性および抵抗特性を制御し易いという特性を有している。樹脂被覆キャリア用の帯電特性制御としては「第4級アンモニウム化合物を少なくとも表面に有する」という提案がされている（例えば、特許文献５参照）。具体的には第4級アンモニウム化合物をキャリア表面に付着させたり、樹脂溶液中に第4級アンモニウム化合物を混合してキャリアに処理している。この手法では現像剤の帯電性の制御に有る一定の効果は見られるが、長期間使

用した場合、現像剤の帯電性低下と帯電分布悪化があり、長期間高品質の画像を出力することは困難であった。さらに、樹脂被覆キャリア表面に帯電制御剤を機械的に付着させることによって帯電性を制御する、という手法も提案されている（例えば、特許文献６、７参照）。これらの手法によって得られたキャリアも初期の帯電性には一定の効果を有するものの、帯電性の維持という観点では不十分であった。さらに、近年高画質の要求が高く、静電潜像を忠実に現像して細線再現性を高めるため、トナーの小径化が進んでいる。帯電制御剤を付加した樹脂被覆キャリアに小径トナーを用いると現像装置からのトナーの吹き出しやぼた落ちによる機内汚れ、出力画質汚れが多くなり、高品質の画像を安定して得ることは困難であった。その他には、帯電制御剤を含有するポリマー粒子をキャリア芯材に固着させるという手法も提案されている（例えば、特許文献８参照）。しかしながら、ポリマー粒子中内部に帯電制御剤が含有されている場合は帯電制御剤の機能が発現しにくいという問題がある。また、磁性粉末と帯電制御剤と結着樹脂を溶融混合した後に粉砕分級して磁性体分散型キャリアを作成するという手法も提案されている（例えば、特許文献９参照）。しかしながら、これら磁性体分散型のキャリアは、キャリアの磁気特性と抵抗特性の独立制御が困難であり、高磁力/高飽和磁化のキャリアを得ようとすると抵抗特性が低くなりすぎるという問題を有する。さらに、高画質化にはキャリアの小粒径化が高効果率であることが知られているが、この手法を用いて作成した小径キャリアは現像工程時に潜像担持体に移行しやすく、いわゆる白抜けなどの画質欠陥を発生し易いという問題を有する。また、これらの手法は帯電性制御に主眼を置いているため、キャリアをして抵抗特性を長期間にわたり維持することができず、高画質を維持することが困難であった。

【０００７】

一方、トナーにおいても、形状や粒径のばらつきからトナーの現像性にばらつきが生じ、現像性の良好なトナーから選択的に消費され、現像性の低いトナーが現像器内に残留し、現像剤全体としての現像性の低下を来す選択現像の問題がある。選択現像により現像剤劣化が進むと現像剤交換の必要性が生じ、著しいサービスコスト増大に繋がる。特にタンデム現像システムでは、スペース上各現像器内に充分な現像剤量を確保できないことから、トナーの現像性のばらつきによる現像剤劣化も進行しやすく、トナーの面からも現像剤の維持性の向上が望まれていた。

また、トナーは現像器内で攪拌され、トナー表面の微細構造変化が容易に起こり、転写性を大きく変えることが報告されている（例えば、特許文献１０参照）。トナー表面の微細構造変化により、トナーの現像性のばらつきも大きくなりやすく、上記選択現像を助長する結果となり、現像剤維持性の低下の問題は一層顕著となる。

【０００８】

その他に光学系で作成された静電潜像を忠実に作像する必要があり、益々小粒径化が進み、忠実再現を狙った活動が加速されている。しかし、単にトナーの小粒径化だけでは、安定的に高画質を得ることは困難であり、現像、転写、定着、及びクリーニングにおける基礎特性の改善がさらに重要となっている。特に転写工程においては、高画質化のために、現像されたトナー画像を忠実に転写する必要があるが、トナーを小径化することにより、転写性能が低下してしまう。そのため、小径トナーを使いこなすための様々な技術が報告されている。例えば、トナーを球形に近づけることで転写性能を向上させることが報告されている（例えば、特許文献１１参照）。この場合、確かにトナーを球形化することで転写効率は向上するが、一方で、帯電性の立ち上がりは速く、良好であるが、帯電性が徐々に上昇してしまう、いわゆるチャージアップ現象が生じやすく、現像性低下をもたらし、画質劣化が生じ易い。

【０００９】

そこで、これまでの課題を改善し、長期にわたり高画質を維持する目的で、キャリアコート剤にカルボキシル基およびフッ素を含有するアクリル酸エステルの共重合体を用い、キャリアコート層中に導電材料を含有し、球形トナーを用い、トリクル現像方式の採用を提案している（例えば、特許文献１２参照）。しかし、本提案でのキャリアでは細線再現性が若干悪化し、プリント枚数の増加に伴い細線再現性が一定レベルになる傾向があり、

許容できるレベルではあるが、若干の画質劣化が生じる。これは、コート層中導電材料の分散状態に偏在があり、キャリアコート層の剥れによるキャリア抵抗の変化に原因があると考えられる。

【特許文献１】特開平6－35287号公報
【特許文献２】特開平6－100195号公報
【特許文献３】特開平8－234550号公報
【特許文献４】特開平11－202630号公報
【特許文献５】特開昭61－120164号公報
【特許文献６】特開昭64－29859号公報
【特許文献７】特開昭64－29858号公報
【特許文献８】特開昭64－29864号公報
【特許文献９】特開昭63－301965号公報
【特許文献１０】特開平10－312089号公報
【特許文献１１】特開昭62－184469号公報
【特許文献１２】特開2003－140402号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】

したがって、本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、小型化、高速カラー化に対応するタンデム型の画像形成装置を用いつつ、現像剤寿命を格段に延ばし、メンテナンスフリーをも実現し得る画像形成方法、該方法に用いる補給用現像剤、並びに現像剤補給用カートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】
【００１１】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、タンデム型の画像形成装置において、現像器の内部に、トナーおよびキャリアからなる補給用現像剤を適宜補給するとともに、前記現像剤を内部から回収する機構を有する、いわゆるトリクル現像システムを採用し、かつ、前記補給用現像剤として、特定のキャリアあるいはトナーを用いることが有効であることを見出し、本発明に想到するに至った。

【００１２】

潜像担持体と、該潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記潜像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、トナーおよびキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記潜像を現像し、前記潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を被転写体に転写する転写手段と、を含む現像ユニットを複数備える画像形成装置により画像形成を行う画像形成方法であって、

前記画像形成装置における少なくとも1の現像ユニットの現像器が、その内部に前記トナーとキャリアとを含有する補給用現像剤を適宜補給するとともに、前記現像剤を内部から回収する機構を有し、前記補給用現像剤におけるキャリアの含有量がトナー100質量部に対して、15～40質量部の範囲であり、

前記現像器に予め収容される現像剤と前記補給用現像剤とのいずれに含有されるキャリアにおいても、導電材料と帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物とを含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体が芯材に被覆されてなり、かつ、前記四級アンモニウム塩化合物のキャリアにおける含有量がキャリア芯材100質量部に対して、0.001～5質量部であり、前記現像器に予め収容される現像剤と前記補給用現像剤とのいずれにおいてもトナーと共に混合される全キャリアの体積固有抵抗値が、10^{6}～10^{14}Ω・cmであり、前記トナーの体積平均粒径が、3～10μmであり、かつ、式（1）で表されるトナー形状係数SF1が、110～140の範囲であることを特徴とする画像形成方法。

$$SF1 = (R^2 \times \pi) / (A \times 4) \times 100 \quad \cdots \text{式（1）}$$

（上記式中、Rはトナーの最大長を表し、Aはトナーの投影面積を表す。）

【００１３】

これら本発明の画像形成方法においては、前記現像剤回収機構を有する現像ユニットにおいて、前記転写手段によりトナー画像が転写された後の潜像担持体表面のクリーニング手段を、さらに含むことが好ましい。

【００１４】

以上のように、本発明は、複数の潜像担持体および現像剤担持体を有し、高い信頼性が求められるタンデム型の画像形成装置において、長期に渡り帯電劣化、抵抗変化等の物性変化の少ない現像システム、および現像剤を用いることにより、画質安定性に優れた画像の提供を可能とした。

【００１５】

高画質化を高い次元で達するには、トリクル現像システムを採用し、本発明では、球形に近いトナーとキャリアの被覆層に導電材料および帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物を含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体を用いる。

【００１６】

本発明によれば、被覆層に導電材料および帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物を含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体を用いたキャリアは高湿度下における帯電性に優れ、且つ低湿度下における帯電上昇を抑え、帯電環境安定に優れ、現像剤の流動性、搬送性が変化することなく、現像維持性に優れた静電潜像現像用キャリアおよび現像システムの提供が可能となる。また、導電性材料および帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物をスチレン－メタクリル酸メチル共重合体被覆層中に配することでキャリア－キャリア間ストレス、キャリア－トナー間ストレスを受けても長期にわたり抵抗変化および帯電変化がなく、高画質の画像形成が可能となる。

【００１７】

トナーは球形化度の高い（球形に近い）トナーを用いているため、流動性、帯電性、および転写性が向上する。特に、トナーの形状が球形に近く全体として均一であるため、トナーの現像性のばらつきが抑制され、選択現像による不具合が軽減され、現像剤の維持性が向上する。また、トナーの形状が球形に近いため、各種ストレスによってもトナー表面の微細構造変化が起こり難く、選択現像を助長することもない。

【００１８】

また、本発明の画像形成方法は、所定の条件により自動で、あるいは、手動で、プロセススピードの切り替えが可能である画像形成装置に好適に適用することができる。さらに、前記現像剤回収機構を有する現像ユニットにおいて、前記帯電手段が、ロール帯電方式の帯電器であることが好ましい。

【００１９】

一方、本発明の補給用現像剤は、上記本発明の画像形成方法に用いられることを特徴とするものであり、上記本発明の画像形成方法において前記現像剤回収機構により回収された過剰の現像剤を前記画像形成装置から取り出してキャリアを選別し、これをキャリアの全部としてあるいは一部としてトナーに混入することにより製造されることが好ましい。即ち、キャリアの全部あるいは一部が、前記現像剤回収機構により回収された過剰の現像剤を前記画像形成装置から取り出して選別されたキャリアであることが好ましい。

【００２０】

そして、本発明の現像剤補給用カートリッジは、画像形成装置の現像器に補給用現像剤を補給するためのカートリッジであって、前記本発明の補給用現像剤を収容することを特徴とする。

【発明の効果】

【００２１】

以上説明したように、本発明によれば、小型化、高速カラー化に対応するタンデム型の画像形成装置を用いつつ、現像剤寿命を格段に延ばし、メンテナンスフリーをも実現し得る画像形成方法、該方法に用いる補給用現像剤、並びに現像剤補給用カートリッジを提供

することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において用いられる現像剤には、現像器に予め収容されている現像剤（以下、「スタート現像剤」と称する場合がある。）と補給用現像剤とがあるが、両者は、その配合割合が異なるのみで基本的に同様の構成である。

【００２３】

本発明では、用いるキャリア（前記スタート現像剤と前記補給用現像剤とのいずれに含有されるキャリアにおいても）が、導電材料および帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物とを含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体が芯材に被覆されてなり、かつ、前記四級アンモニウム塩化合物はキャリアにおける含有量がキャリア芯材100質量部に対して、0.001～5質量部であることを特徴とする。

かかる構成のキャリアとすることにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、帯電付与能力および体積固有抵抗を大きく変化させることなく、長期にわたり高画質の発現を可能とすることができる。

【００２４】

樹脂被覆層に使用される被覆樹脂・マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、スチレン－アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。但し、本発明における樹脂被覆層には、前述の通り、少なくともスチレン－メタクリル酸メチル共重合体が用いられる。また、その他、特に好ましくは、ポリスチレン樹脂、アクリル酸樹脂、スチレンアクリル共重合体が挙げられる。これらの樹脂を用いると被覆膜強度が高く、かつ、導電材料および帯電制御剤の分散ができる。

【００２５】

帯電制御剤は例えば、ニグロシン染料、ベンゾイミダゾール系化合物、四級アンモニウム塩化合物、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、トリフェニルメタン系化合物、サリチル酸金属塩錯体、アゾ系クロム錯体、銅フタロシアニンなど、公知のいかなるものでもかまわない。但し、本発明における帯電制御剤としては、前述の通り、少なくとも、四級アンモニウム塩化合物が用いられる。また、その他、特に好ましくはアルコキシ化アミン、アルキルアミドが挙げられる。これらの帯電制御剤は分散状態の制御がし易く、また、被覆樹脂界面との密着性が良いため、キャリア被覆膜からの帯電制御剤の脱離が抑制できる。また、帯電制御剤が導電材料の分散助剤として働き、コート層中導電材料の分散状態が均一化され、若干のコート層剥れでもキャリア抵抗変化を抑制できる。その理由としては、後述する導電材料は表面が容易に酸化されたり、また水分の影響を受ける為、親水性が高く、粒子表面の水等により凝集しやすい構造になっている。これを被覆樹脂中に分散する場合、樹脂の極性は一般に低いため前述の凝集はそのまま残り、その為に被覆樹脂内部に偏在が生じやすい。これに対し前述の帯電制御剤は被覆樹脂界面との密着性が良く、また極性もある程度高いことから、該導電材料との密着性も向上するため、分散性を向上させることができるものと推定される。

【００２６】

本発明に使用される帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物の添加量としてはキャリア芯材を100質量部としたとき、0.001～5質量部である。より好ましくは0.01～0.5質量部である。過剰であるとキャリア被覆膜の強度が低下し、使用時のストレスにより変質しやすいキャリアになる。少なすぎると帯電制御剤の機能が十分に発揮できないだけでな

く、導電材料の分散性を向上できない。

【００２７】

導電材料としては、例えば、金、銀、銅といった金属や、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、なかでもカーボンブラックが、樹脂中への均一分散、抵抗制御の点では好適である。但し、これらに限定されるものではない。前記導電材料の含有量は、キャリア体積固有抵抗を所望の特性にするため樹脂100質量部に対し、1～50質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましい。

【００２８】

芯材としては、磁性粉を単独で芯材に用いるもの、あるいは磁性粉を微粒子化し、樹脂中に分散させたものが挙げられる。当該磁性粉の材料としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物等が挙げられる。

【００２９】

磁性粉を微粒子化し、樹脂中に分散する方法としては、樹脂と磁性粉とを混練し粉砕する方法、樹脂と磁性粉とを溶融しスプレードライする方法、重合製法を用い溶液中で磁性粉含有樹脂を重合させる方法等が挙げられる。前記キャリアは、微粒子の磁性粉をキャリア全重量に対して80質量部以上含有することが、キャリア飛散を生じにくくする点で好ましい。

前記芯材の体積平均粒子径は、一般的には10～500μmであり、好ましくは25～80μmである。

【００３０】

芯材の表面に前記樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を、前記樹脂、導電材料および溶剤を含む被覆層形成用溶液を調製し、この中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法等が挙げられる。

【００３１】

前記被覆層形成用溶液の調製に使用する溶剤は、前記樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を使用することができる。

【００３２】

前記樹脂被覆層の平均膜厚は、通常0.1～10μmであるが、本発明においては、経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため、0.5～3μmであることが好ましい。

【００３３】

本発明に用いられるキャリア（前記スタート現像剤と前記補給用現像剤とのいずれに含有されるキャリアにおいても）の体積固有抵抗値は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する1000V時において、10^{6}～10^{14}Ω・cmであることを要し、10^{8}～10^{13}Ω・cmであることがより好ましい。キャリアの体積固有抵抗値が10^{6}Ω・cm未満であると、細線の再現性が悪く、また感光体（潜像担持体）へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすくなる。一方、キャリアの体積固有抵抗が10^{14}Ω・cmより大きいと、黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。

【００３４】

本発明で用いるトナーの体積平均粒径が、3～10μmであり、かつ、式（1）で表されるトナー形状係数ＳＦ1が、110～140であることを特徴とする。

$$SF1 = (R^2 \times \pi) / (A \times 4) \times 100 \quad \cdots \text{式（1）}$$

（上記式中、Rはトナーの最大長を表し、Aはトナーの投影面積を表す。）

なお、本発明で規定される「トナー」とは、外添剤が添加される場合であっても当該外添剤を除くトナーの母粒子を指し、一般に「トナー粒子」あるいは「着色粒子」とも称さ

れるものである。以下の説明においては、外添剤が添加されたトナー組成物との相違を明確にすべく、これを「トナー粒子」と称する場合がある。

【００３５】

本発明において、トナー粒子の体積平均粒径は、3～10μmの範囲内である。トナー粒子の体積平均粒径を当該範囲とすることで、高精細な画像を得ることができるとともに、粉体流動性、帯電安定性、転写性等にも優れたものとなる。トナー粒子の体積平均粒径としては、特に高画質の観点では、3～6μmの範囲内とすることが好ましい。

【００３６】

本発明において、式（1）で表されるトナー形状係数ＳＦ1が110～140であることが必須となる。トナー形状係数SF1を上記範囲内とすることで、高い現像性、転写性および高画質の画像を得ることができる。また、形状が球形に近く全体として均一であるため、トナーの帯電性のばらつきが抑制され、選択現像による不具合が軽減され、現像剤の維持性が向上する。また、トナーの形状が球形に近いため、各種ストレスによってもトナー表面の微細構造変化が起こり難く、選択現像を助長することもない。

【００３７】

なお、本発明において、トナー形状係数ＳＦ1は、測定対象となるトナー粒子をサンプリングし、光学顕微鏡で撮影したトナー粒子の投影像を画像解析装置により解析して求めることができ、トナー粒子1000個の値を平均して得られた値をトナー形状係数ＳＦ1とした。なお、真球の場合、トナー形状係数ＳＦ1は100となり、大きな値になればなるほど真球から隔たった不定形状となる。

【００３８】

本発明において、トナー（トナー粒子）の製造方法は特に限定されないが、良好な既述の球形化度ＳＦのトナー粒子を得るために、湿式製法で作製されることが望ましい。湿式製法としては、結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法；結着樹脂、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法；等が挙げられる。また、上記方法で得られたトナー粒子をコアにして、更に凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。また、一般の粉砕分級法により得られたトナー粒子に対し、加熱溶融させて再度固化する球形化処理を施すことで、トナー形状係数SF1を所定の範囲内のものに揃えてもよい。

【００３９】

本発明で用いられるトナー（トナー粒子）は、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有し、必要に応じて離型剤およびその他の成分を含有する。また、本発明で用いられるトナーには、上記構成からなるいわゆるトナー粒子の他、種々の目的で外添剤が添加されていることが望ましい。

【００４０】

結着樹脂としては、例えば、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα－メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；等の単独重合体および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン－アクリル酸アルキル共重合体、スチレン－メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。更に、ポリエステ

ル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等が挙げられる。

【００４１】

着色剤としては、例えば、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.Ｉ.ピグメント・レッド48：1、C.Ｉ.ピグメント・レッド122、C.Ｉ.ピグメント・レッド57：1、C.Ｉ.ピグメント・イエロー97、C.Ｉ.ピグメント・イエロー17、C.Ｉ.ピグメント・ブルー15：1、C.Ｉ.ピグメント・ブルー15：3等を代表的なものとして例示することができる。

【００４２】

前記着色剤の添加量は、顔料、染料を用いる場合、前記結着樹脂100質量部に対して、3～20質量部が好ましく、4～10質量部がより好ましい。該添加量が3質量部より少ないと、トナーの着色力が不十分となる場合があり、定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲でできるだけ多い方が好ましい。着色剤の含有量を多くすると、同じ濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、高画質化、オフセットの防止の点で有利である。

前記着色剤として、マグネタイトやフェライトを用いる場合、その添加量は、前記結着樹脂100質量部に対して3～60質量部、好ましくは10～30質量部である。

【００４３】

離型剤としては、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシャートロプシュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

前記離型剤の添加量は、前記結着樹脂100質量部に対して、1～15質量部が好ましく、3～10質量部がより好ましい。該添加量が1質量部より少ないと、効果が発揮されないことがあり、一方、該添加量が15質量部より多いと、極端に流動性が悪化すると共に帯電分布が非常に広くなることがある。

その他の成分として、トナーには、必要に応じて帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、アンモニウム塩、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を好ましく用いることができる。特に、湿式製法でトナーを製造する場合には、イオン強度の制御と廃水汚染の低減の点で、水に溶解しにくい素材を使用するのが好ましい。本発明において、トナーは、磁性材料を内包する磁性トナー、および、磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

【００４４】

外添剤としては、特に制限はなく、従来から外添剤として用いられている各種外添剤を問題なく用いることができる。例えば、帯電性、導電性、粉体流動性、潤滑性等を改善する目的で、金属、金属酸化物、金属塩、セラミックス、樹脂、カーボンブラック等の微粒子を、外添してもよい。

【００４５】

ところで、現像・転写は、現像剤の均一な搬送性、転写時の電流等にも影響されるが、基本的にはトナー粒子を担持する担体（キャリアまたは潜像担持体）の束縛力からトナー粒子を引き離し、対象体（潜像担持体または被転写体）に付着させる工程であるので、「静電引力」と「トナー粒子とキャリア（帯電付与部材）あるいはトナー粒子と潜像担持体の付着力」とのバランスに左右される。このバランスの制御は非常に困難であるが、この工程は、直接画質に影響する上、効率を向上させると、信頼性の向上およびクリーニングレス等による省力化等が見込まれるので、上記工程においては、より高い現像・転写性が要求される。

【００４６】

かかる現像・転写は、「静電引力」＞「付着力」の際に起こる。従って、現像・転写の

効率を向上させるには、静電引力を上げる（現像・転写力を強める）か、または付着力を下げる方向に制御すればよいが、現像・転写力を強める場合、例えば、転写電場を高くすれば逆極性トナーが発生する等、2次障害を起こしやすい。従って、付着力を下げる方が有効である。

【００４７】

付着力としては、ファンデルワールス力（Van der Waals力：非静電的付着力）およびトナー粒子の持つ電荷による鏡像力が挙げられる。両者の間には1オーダー近いレベル差があり、ほとんどファンデルワールス力で議論されるものと解釈できる。球状粒子間のファンデルワールス力Ｆは、下記の式（2）で表される。

$$F = H \cdot r_1 \cdot r_2 / 6(r_1 + r_2) \cdot A^2 \quad \cdots (2)$$

（Ｈ：定数、r_1，r_2：接触する2つの粒子の半径、Ａ：粒子間距離）

付着力の低減のため、トナー粒子に比べｒが非常に小さい微粉末をトナー粒子および潜像担持体表面または帯電付与部材表面の間に介在させることにより、各々に距離Aを持たせ、更に接触面積（接触点数）を減少させる手法が有効であり、その効果を安定に持続するには、単分散球形シリカを用いることにより達成することができる。

【００４８】

また、球形に近い形状のトナーを用いた場合、一般に、潜像担持体のクリーニングは困難である。通常、クリーニングブレードのブレード圧を最適化することで所定のクリーニング性を確保しているが、これと共に、トナーの外添剤として、真比重が1.3～1.9であり、体積平均粒径が80～300nmである単分散球形シリカを用いることが有効である。これは、かかる単分散球形シリカを用いることにより、トナーと潜像担持体との付着力を低減し、クリーニングブレードと潜像担持体との当接部近傍でのトナーの転がりによるブレード通過（クリーニング不良）を抑制することができるためである。

【００４９】

一方で、帯電ロールで潜像担持体上に形成された放電生成物により、クリーニングブレードと潜像担持体との摩擦係数が上がり、そのプロセススピード変化に伴いクリーニングブレードに歪みを生じさせ、鳴き、クリーニング不良等を引き起こす場合がある。放電生成物は、電流値および放電回数に比例するため、プロセススピードを切り替えることが可能な装置において、例えば高速モードから通常モードや低速モードへの切換えが行われた場合、クリーニングブレードと潜像担持体との当接部分に溜まった状態でプロセススピードが遅くなるので、クリーニングブレードの歪み、鳴き、クリーニング不良等の不具合が顕著となる。

【００５０】

かかる不具合の防止には、トナーに、外添剤として研磨剤を併用することが有効である。研磨剤を添加することにより、放電生成物を研磨しリフレッシュすることができる。

したがって、本発明においては、トナーの外添剤として、単分散球形シリカ、および/または、研磨剤を組み合わせて用いることが望ましい。外添剤としては、勿論これらのみに限定されるものではなく、本発明においては、その他の外添剤を含んでもよい。

【００５１】

（Ａ）単分散球形シリカ

本発明に使用することが特に好ましい単分散球形シリカは、真比重が1.3～1.9であり、体積平均粒径が80～300nmであることを特徴とするものである。

真比重を1.9以下に制御することにより、トナー粒子からの剥がれを抑制することができる。また、真比重を1.3以上に制御することにより、凝集分散を抑制することができる。好ましくは、本発明における単分散球形シリカの真比重は、1.4～1.8である。前記単分散球形シリカは、単分散かつ球形であるため、トナー粒子表面に均一に分散し、安定したスペーサー効果を得ることができる。

【００５２】

一方、前記単分散球形シリカの体積平均粒径が80nm未満であると、非静電的付着力低減に対して有効に働かなくなり易い。特に、現像器内のストレスにより、トナー粒子に埋没

しやすくなり、現像、転写向上効果が著しく低減しやすい。一方、300nmを超えると、トナー粒子から離脱しやすくなり、非静電的付着力低減に対して有効に働かないと同時に、接触部材に移行しやすくなり、帯電阻害、画質欠陥等の二次障害を引き起こしやすくなる。好ましくは、本発明における単分散球形シリカの体積平均粒径は、100～200nmである。

【００５３】

なお、本発明における単分散の定義としては、凝集体を含め、平均粒径に対する標準偏差で議論することができ、標準偏差として体積平均粒径D50×0.22以下であることが好ましい。本発明における球形の定義としては、下式（3）で表されるWadellの球形化度で議論することができ、球形化度が0.6以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。

$$球形化度＝S_1/S_2 \quad \cdots (3)$$

（上記式中、S_1は実際の粒子と同一体積の球の表面積を表し、S_2は実際の粒子そのものの表面積を表す。）

また、材料としてシリカが好ましい理由としては、屈折率が1.5前後であり、粒径を大きくしても光散乱による透明度の低下、特にＯＨＰ上への画像採取時のＰＥ値（Projection Efficiency）等に影響を及ぼさないことが挙げられる。

【００５４】

一般的なフュームドシリカは、真比重2.2であり、粒径的にも最大50nmが製造上から限界である。また、凝集体として粒径を上げることはできるが、均一分散、安定したスペーサー効果が得られにくい。一方、外添剤として用いられる他の代表的な無機微粒子としては、酸化チタン（真比重4.2、屈折率2.6）、アルミナ（真比重4.0、屈折率1.8）、酸化亜鉛（真比重5.6、屈折率2.0）が挙げられるが、いずれも真比重が高く、スペーサー効果を有効に発現する粒径80nmより大きくすると、トナー粒子からの剥がれが起こりやすくなり、剥がれた粒子が帯電付与部材、あるいは潜像担持体等へ移行しやすくなり、帯電低下あるいは画質欠陥を引き起こしてしまう場合がある。また、その屈折率も高いため、これらの大粒径無機物を用いることはカラー画像形成には適していない。

【００５５】

単分散球形シリカは、湿式法であるゾルゲル法により得ることができる。湿式法、かつ焼成することなしに作製するため、蒸気相酸化法に比べ、真比重を低く制御することができる。また、疎水化処理工程での疎水化処理剤種、あるいは処理量を制御することにより、更に真比重の値を調整することが可能である。粒径は、ゾルゲル法の加水分解、縮重合工程のアルコキシシラン、アンモニア、アルコール、水の重量比、反応温度、攪拌速度、供給速度により自由に制御することができる。単分散球形シリカに望まれる、単分散性や球形形状も、本手法にて作製することにより十分に達成することができる。

【００５６】

ゾルゲル法による単分散球形シリカの製造方法は、具体的には、例えば以下の方法を例示することができる。

テトラメトキシシランあるいはテトラエトキシシランを水、アルコールの存在下、アンモニア水を触媒として温度をかけながら滴下、攪拌を行う。次に、反応により得られたシリカゾル懸濁液の遠心分離を行い、湿潤シリカゲルとアルコールとアンモニア水とに分離する。湿潤シリカゲルに溶剤を加え再度シリカゾルの状態にし、疎水化処理剤を加え、シリカ表面の疎水化を行う。次に、この疎水化処理シリカゾルから溶媒を除去、乾燥、シーブすることにより、目的の単分散球形シリカを得ることができる。また、このようにして得られたシリカに対して、再度処理を行っても構わない。

本発明において、単分散球形シリカの製造方法は、上記製造方法に限定されるものではない。

【００５７】

上記シラン化合物は、水溶性のものを使用することができる。

このようなシラン化合物としては、化学構造式R_ASiX_{4-A}（式中、Aは0～3の整数であり、Rは、水素原子、アルキル基およびアルケニル基等の有機基を表し、Ｘは、塩素原子、

メトキシ基およびエトキシ基等の加水分解性基を表す。）で表される化合物を使用することができ、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。

【００５８】

上記シラン化合物としては、具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、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、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ，Ｏ－（ビストリメチルシリル）アセトアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）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－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシランを代表的なものとして例示することができる。

【００５９】

前記疎水化処理剤は、特に好ましくは、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、メ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、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【００６０】

前記単分散球形シリカの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.5～5質量部が好ましく、1～3質量部がより好ましい。該添加量が0.5質量部より少ないと、非静電的付着力の低減効果が小さく、現像、転写向上効果が十分得られなくなることがあり、一方、該添加量が5質量部より多いと、トナー粒子表面を1層被覆し得る量を超え、被覆が過剰な状態となり、シリカが接触部材に移行し、二次障害を引き起こし易くなる。

【００６１】

（b）研磨剤

本発明に使用することが好ましい研磨剤としては、一般的に酸化セリウム、炭化珪素、チタン酸ストロンチウム、アルミナ、チタニア、複合材料等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも酸化セリウムがもっとも好ましい。

前記研磨剤の平均粒径としては、0.1～2μmの範囲が好ましい。また、前記研磨剤のトナー粒子への添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.3～2質量部が好ましく、0.5～1.5質量部がより好ましい。該添加量が0.3質量部より少ないと、研磨効果が十分に得られない場合があり、2質量部より多いと、研磨剤がトナーのソフトブロッキングを促進させ、現像時のクラウド誘発、転写抜け等の問題を引き起こす場合がある。

【００６２】

（ｃ）その他の外添剤

本発明においては、トナーの流動性および帯電性を制御するために、トナー粒子表面を充分に被覆することが望まれるが、大粒径である前記単分散球形シリカだけでは充分な被覆を得ることができないことがあるため、小粒径の無機化合物を併用することが好ましい。小粒径の無機化合物としては、体積平均粒径80nm以下の無機化合物が好ましく、50nm以下の無機化合物がより好ましい。

小粒径の無機化合物としては、公知のものを用いることができ、例えば、シリカ、アルミナ、チタン化合物（酸化チタン、メタチタン酸等）、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等が挙げられる。また、目的に応じてこれら無機微粒子の表面には公知の表面処理を施してもよい。

【００６３】

特に、その中でも15～50nmのチタン化合物は透明性に影響を与えず、良好な帯電性、環

境安定性、流動性、耐ケーキング性、安定した負帯電性、安定した画質維持性に優れた現像剤を提供することができる。

【００６４】

さらに、体積平均粒径が20～50nmであるシリカを併用することにより、トナーを均一に被うことが可能となり、トナーのブロッキング性抑制および初期的な転写性向上が可能となる。

【００６５】

本発明において、前記外添剤は、トナー粒子に添加され混合されるが、混合は、例えば、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【００６６】

また、この際、必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。該添加剤としては、他の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等が挙げられる。

【００６７】

15～50nmのチタン化合物および20～50nmのシリカの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、それぞれ0.3～3質量部が好ましく、0.5～2.5質量部がより好ましい。該添加量が0.3質量部より少ないと、トナーの流動性が十分に得られない場合があり、また熱保管によるブロッキング抑制が不十分となりやすい。一方、該添加量が3質量部より多いと、過剰被覆状態となり、過剰無機酸化物が接触部材に移行し、二次障害を引き起こす場合がある。

【００６８】

本発明において、前記外添剤のトナー粒子表面への付着状態は、単に機械的な付着であってもよいし、表面にゆるく固着されていてもよい。また、トナー粒子の全表面を被覆していても、一部を被覆していてもよい。

また、外添混合後に篩分プロセスを通しても一向に構わない。

【００６９】

次に、前記トナー粒子に、外添剤を添加する方法について説明する。

必要に応じて、前記単分散球形シリカと小粒径の無機化合物、研磨剤とを、同時にトナー粒子に添加混合する方法と、段階を経て混合する方法を取り上げることができる。

添加方法を種々検討したところ、トナー粒子と、真比重1.3～1.9、体積平均粒径80～300nmの単分散球形シリカとを先ず混合し、それより弱いシェアで該単分散球形シリカより小粒径な無機化合物、研磨剤を添加混合することにより、これらを外添することによる効果を、高く得ることができた。

本発明において、前記単分散球形シリカは、トナー粒子に添加され、混合されるが、混合は、例えば、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【００７０】

（現像剤の調製）

本発明に用いられる現像剤は、スタート現像剤および補給用現像剤ともに、上記のキャリアおよびトナーを適当な配合割合で混合することにより調製される。

スタート現像剤におけるキャリアの含有量（（キャリア）/（キャリア＋トナー）×100）としては、85～99質量部の範囲が好ましく、より好ましくは87～98質量部の範囲、さらに好ましくは89～97質量部の範囲である。

【００７１】

一方、補給用現像剤におけるキャリアの含有量としては、トナー100質量部に対して、15～40質量部の範囲であることが必須であり、6～30質量部の範囲が好ましい。キャリアの含有量が15質量部より少ないと、帯電劣化抑制、抵抗変化防止、ひいては画質変化抑制に充分な効果を発現することができない。また、現像器内で過剰になる現像剤は、現像器内部から回収されるが、補給用現像剤におけるキャリアの含有量が40質量部より多いと、こ

の回収量が多く、回収後の現像剤を収容しておくための容器の容量を大きくする必要が生じてしまい、スペース制約が求められる装置の小型化には適さない。

【００７２】

＜画像形成装置＞

本発明の画像形成方法においては、画像形成を行う画像形成装置として、潜像担持体と、該潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記潜像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、トナーおよびキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記潜像を現像し、前記潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を被転写体に転写する転写手段と、を含む現像ユニットを複数備えるもの、すなわちタンデム型の画像形成装置が用いられる。

【００７３】

特に、本発明の画像形成方法において、フルカラー画像を作成する場合には、用紙汎用性、高画質の観点から、各色のカラートナー画像を、被転写体としての中間転写ベルトまたは中間転写ドラム表面に一旦転写して積層させた後、該積層されたカラートナー画像を一度に紙等の記録媒体表面に転写することが好ましい。勿論、被転写体を紙等の記録媒体とし、直接、各色のカラートナー画像を積層する構成としてもよい。

【００７４】

本発明においては、前記画像形成装置における少なくとも1の現像ユニットの現像器が、その内部に、前記トナーおよびキャリアからなる補給用現像剤を適宜補給するとともに、過剰となった前記現像剤を内部から回収する現像剤回収機構を有する、すなわちトリクル現像システムを採用している。トリクル現像システムを採用する現像ユニットは、少なくとも1つあれば、当該ユニットにおいて本発明の効果が得られ、現像剤のメンテナンスを省力化、さらにはメンテナンスフリーが実現できるが、勿論、より多くの現像ユニットについて、トリクル現像システムを採用することが望ましく、全ての現像ユニットについて採用することが最も望ましい。

【００７５】

トリクル現像システムにおけるキャリア（補給用現像剤）補給は、通常トナー中に混入させるため、トナー消費に伴い一定量のキャリアが補給されることとなる。さらに、その一般的な制御方法としては、現像器内のトナー濃度センサーによりトナー濃度が一定範囲になるように逐次トナーが補給制御されるものが挙げられる。また、補給により過剰となった現像器内の現像剤は、通常オーバーフローにより回収され、回収容器に収容される。

【００７６】

本発明において用いられる画像形成装置は、複数の現像ユニットを有するタンデム方式であって、少なくとも1の現像ユニットの現像器がトリクル現像システムを採用しているものであれば、各構成要素に制限はない。以下に、本発明において用いられる画像形成装置について、その一例を挙げて説明する。

【００７７】

図1は、本発明において用いられる画像形成装置の一例を示す概略断面図である。この画像形成装置においては、図1に示すように、それぞれイエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの各色の画像を形成する4つの現像ユニット40Y，40M，40C，40Kが、所定の間隔をおいて並列的に（タンデム状に）配置されている。ここで、各現像ユニット40Y，40M，40C，40Kは、収容されている現像剤中のトナーの色を除き基本的に同様に構成されているので、以下、イエローの現像ユニット40Yを代表させて説明する。

【００７８】

イエローの現像ユニット40Yは、像担持体としての感光体ドラム（潜像担持体）1Yを備えており、この感光体ドラム1Yは、当該図1が描かれた紙面に垂直な方向に軸線を有し、図示の矢印A方向に沿って図示しない駆動手段によって所定のプロセススピードで回転駆動されるようになっている。感光体ドラム1Yとしては、例えば、赤外領域に感度を持つ有機感光体が用いられる。

【００７９】

なお、所定の条件により自動で、あるいは、手動で、プロセススピードの切り替えが可能であってもよい。本発明の画像形成方法は、このようにプロセススピードの切り替えが途中で行われるような装置であっても、高画質な画像形成と現像剤の維持性とを実現し得るものである。ここで、「所定の条件により自動」としては、例えば、写真画像等高精細な画像部分を含む画像情報が入力された場合に、高画質な画像を得るため、自動で通常モードから低速モードに切換える場合が挙げられる。

【００８０】

図1における感光体ドラム1Yの上部には、ロール帯電方式の帯電器（帯電手段）20Yが設けられており、帯電器20Yには、不図示の電源により所定の電圧が印加され、感光体ドラム1Yの表面が所定の電位に帯電される（帯電器20M，20C，20Kおよび感光体ドラム1M，1C，1Kにおいても同様。）。

【００８１】

感光体ドラム1Yの周囲には、帯電器20Yよりも当該感光体ドラム1Yの回転方向下流側に、当該感光体ドラム1Yの表面に画像露光を施して静電潜像を形成する潜像形成手段3Yが配置されている。なお、ここでは潜像形成手段3Yとして、スペースの関係上、小型化が可能なLEDアレイを用いているが、これに限定されるものではなく、他のレーザービーム等による潜像形成手段を用いても勿論問題無い。

【００８２】

また、感光体ドラム1Yの周囲には、潜像形成手段3Yよりも当該感光体ドラム1Yの回転方向下流側に、イエロー色の現像器4Yが配置されており、感光体ドラム1Y表面に形成された静電潜像を、イエロー色のトナーによって顕像化され、感光体ドラム1Y表面にトナー画像を形成する構成になっている。

【００８３】

図1における感光体ドラム1Yの下方には、感光体ドラム1Y表面に形成されたトナー画像を一次転写する中間転写ベルト15が、4つの感光体ドラム1Y，1M，1C，1Kの下方に渡るように配置されており、この中間転写ベルト15は、一次転写ロール5Yによって感光体ドラム1Yの表面に押し付けられている。また、中間転写ベルト15は、駆動ロール11、支持ロール12およびバックアップロール13の3つのロールからなる駆動手段によって張架され、感光体ドラム1Yのプロセススピードと等しい移動速度で、矢印B方向に周動されるようになっている。そして、中間転写ベルト15表面には、上記のようにして一次転写されたイエローのトナー画像の他、マゼンタ、シアンおよびブラックの各色のトナー画像が順次一次転写され、積層される。

【００８４】

また、感光体ドラム1Yの周囲には、一次転写ロール5Yよりも感光体ドラム1Yの回転方向（矢印A方向）下流側に、感光体ドラム1Yの表面に残留したトナーやリトランスファーしたトナーを清掃するためのクリーニングブレードからなるクリーニング手段6Yが配置されており、クリーニング手段6Yにおけるクリーニングブレードは、感光体ドラム1Yの表面にカウンター方向に当接するように取り付けられている。

【００８５】

中間転写ベルト15を張架するバックアップロール13には、中間転写ベルト15を介して二次転写ロール14が圧接されており、中間転写ベルト15表面に一次転写され積層されたトナー画像を、バックアップロール13と二次転写ロール14とのニップ部に、図示しない用紙カセットから給紙される被転写体16表面に、静電的に転写するように構成されている。

【００８６】

さらに、中間転写ベルト15の外周には、駆動ロール11の表面に略対応した位置に、中間転写ベルト用の清掃部材17が当該中間転写ベルト15の表面に接触するように配置されている。

【００８７】

また、図1における中間転写ベルト15の駆動ロール11の下方には、被転写体16上に多重転写されたトナー画像を、熱及び圧力によって被転写体16表面に転写して、永久像とする

ための定着器18が配置されている。

【００８８】

次に、上記のように構成されたイエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの各色の画像を形成する各現像ユニット40Y，40M，40C，40Kの動作について説明する。各現像ユニット40Y，40M，40C，40Kの動作は、それぞれ同様であるため、ここでは、イエローの現像ユニット40Yの動作を、その代表として説明する。

【００８９】

イエローの現像ユニット40Yにおいて、感光体ドラム1Yは、矢印A方向に所定のプロセススピードで回転しており、感光体ドラム1Yの表面は、不図示の電源によって帯電器20Yに所定の電圧を印加することにより、帯電器20Yと感光体ドラム1Yとの間の微小間隙に生じる放電、又は電荷の注入によって、所定の電位にマイナス帯電される。その後、感光体ドラム1Yの表面には、潜像形成手段3Yによって画像露光が施され、画像情報に応じた静電潜像が形成される。続いて、感光体ドラム1Yの表面に形成された静電潜像は、現像器4Yによりマイナス帯電されたトナーが反転現像され、感光体ドラム1Y表面に可視像化され、トナー画像が形成される。その後、感光体ドラム1Y表面のトナー画像は、一次転写ロール5Yにより中間転写ベルト15表面に一次転写される。一次転写後、感光体ドラム1Yは、その表面に残留したトナー等がクリーニング手段6Yのクリーニングブレードにより掻き取られ、清掃され、次の画像形成工程に備える。

【００９０】

以上の動作が各現像ユニット40Y，40M，40C，40Kで行われ、各感光体ドラム1Y，1M，1C，1K表面に可視像化されたトナー画像が、次々と中間転写ベルト15表面に多重転写されていく。フルカラーモード時は、イエロー、マゼンタ、シアンそしてブラックの順に各色のトナー画像が多重転写されるが、単色、二色、三色モード時のときも同様の順番で、必要な色のトナー画像のみが単独または多重転写されることになる。その後、中間転写ベルト15表面に単独または多重転写されたトナー画像は、二次転写ロール14により、図示しない用紙カセットから搬送されてきた被転写体16表面に二次転写され、続いて、定着器18において加熱・加圧されることにより定着される。二次転写後に中間転写ベルト15表面に残留したトナーは、中間転写ベルト15用のクリーニングブレードである清掃部材17により清掃される。

【００９１】

以上のように、本発明においては、現像ユニット40Y，40M，40Cおよび40Kのうち、少なくともいずれか1の現像ユニットの現像器（4Y，4M，4Cおよび4Kの少なくともいずれか1つ）が、トリクル現像システムを採用しており、かつ、かかる現像器に、既述の本発明の現像剤が収容されている。

【００９２】

以上のようなタンデム方式の画像形成装置では、ロータリー現像システムに比べカラー高速化が容易となるが、例えば、現像ユニット40Kのみを用いて黒色画像を得ようとする場合にも、他の色の現像ユニット40Y，40M，40Cも一緒に稼動してしまい、現像器4Y，4M，4Cに内蔵される現像剤担持体が、感光体ドラム1Y，1M，1Cと連動して回転するため、現像器4Y，4M，4C内部に収容された現像剤が受けるストレスは、極めて大きいものとなる。また、感光体ドラム1Y，1M，1C，1K周辺のスペース、あるいは、装置の大きさの制限上、1個当たりの現像器4Y，4M，4C，4Kの大きさは制限され、スペース上各現像器内に充分な現像剤量を確保できないため、装置構造的にも現像剤が受けるストレスは大きくなりがちである。

【００９３】

しかし、本発明の画像形成方法においては、現像器4Y，4M，4C，4Kの少なくともいずれか1つに、トリクル現像システムを採用し、しかも維持性の高い補給用現像剤を補給することで、現像剤寿命を格段に延ばし、メンテナンスフリーをも実現し得るものとなっている。

【００９４】

本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置において、各構成部材は、本発明に規定するものの他、特に制限はない。例えば、潜像担持体、中間転写ベルト（あるいは中間転写ドラム）、帯電器等の各構成要素は、公知の如何なるものをも採用することができる。

【００９５】

ただし、前記帯電手段としては、オゾン発生の低減による環境保全性等を高い次元で実現できる点で、ロール帯電方式の帯電器であることが好ましい。

【００９６】

また、クリーニング手段6Yとしては、ブレードクリーニング方式のものが、性能安定性に優れることから、一般に好ましく使用されており、上記例においても採用している。球形に近いトナーのクリーニングを可能とするためにはブレードの物理特性制御および接触条件を最適化することが望まれるが、それとともに前記本発明に規定する現像剤、特に既述の単分散球形シリカ、研磨剤とを組み合わせた外添剤を添加したトナーを含む現像剤を用いることにより、潜像担持体表面の残留トナーを安定的にクリーニングすることが可能となり、潜像担持体の耐摩耗性による寿命を大きく延ばすことができる。また、潜像担持体の回転方向におけるクリーニング手段の上流・下流のどちらかに、静電ブラシを配してもよい。

【００９７】

前記静電ブラシとしては、カーボンブラック、金属酸化物等の導電フィラーを含有させた樹脂からなる繊維状の物質、あるいは、前記導電性フィラーを表面に被覆した繊維状の物質を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【００９８】

以上、本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置の一例の図面を用いて、本発明の画像形成方法について説明したが、本発明は、本発明の構成を具備する限り、他の任意的要素については、公知の知見により如何なる変更・修正をも為し得るものであり、制限されるものではない。

【００９９】

本発明の補給用現像剤は、以上説明した本発明の画像形成方法に用いられることを特徴とするものである。本発明の補給用現像剤には、キャリアが、導電材料および帯電制御剤としての四級アンモニウム塩化合物を含有したスチレン－メタクリル酸メチル共重合体が芯材に被覆されてなり、かつ、前記四級アンモニウム塩化合物はキャリアにおける含有量がキャリア芯材100質量部に対して、0.001～5質量部である。

【０１００】

トナーの体積平均粒径が、3～10μmであり、かつ、式（1）で表されるトナー形状係数SF1が、110～140である。

$$SF1 = (R^2 \times \pi) / (A \times 4) \times 100 \quad \cdots \text{式（1）}$$

（上記式中、Rはトナーの最大長を表し、Aはトナーの投影面積を表す。）

本発明の補給用現像剤の詳細や、その他好ましい態様等は、前述した通りである。

【０１０１】

本発明の補給用現像剤は、既述の通り、所定のトナーおよびキャリアを混合することにより製造される。このとき、本発明の画像形成方法において前記現像剤回収機構により回収された過剰の現像剤を前記画像形成装置から取り出してキャリアを選別し、これをキャリアの全部としてあるいは一部としてトナーに混入することにより製造しても構わない。

【０１０２】

本発明の画像形成方法においては、トリクル現像システムを採用しているため、補給用現像剤の補給とともに現像剤が現像器の内部から回収されるが、かかる回収された現像剤を前記画像形成装置から取り出してキャリアを選別し、これをさらに補給用現像剤の原料の少なくとも一部として用いれば、省資源化にも貢献し得るものとなる点で好ましい。

【０１０３】

このとき、前記選別されたキャリアの体積固有抵抗値が、10^6～10^{14}Ω・cmの範囲内であれば、製造する補給用現像剤のキャリアにおける全てを当該再生キャリアでまかなうこ

とも可能であるが、当該範囲を外れる場合には、例えば新品のキャリアと混合することで体積固有抵抗値を調整し、上記範囲内に収めるようにすることが好ましい。キャリアの体積固有抵抗値を上記範囲内におさめることで、トナーに対する良好な現像性が確保され、全体として新品同様の特性を有するものとなる。トナーに混入される全キャリアの体積固有抵抗値としては、10^{8}～10^{13}Ω・cmの範囲内とすることがより好ましい。

【０１０４】

トリクル現像方式の画像形成装置においては、補給用現像剤を収容した現像剤補給用カートリッジを装着し、該補給用現像剤を連続的ないし断続的に画像形成装置の現像器内に補給することが行われる。かかる現像剤補給用カートリッジに収容する補給用現像剤として、前記本発明の補給用現像剤を収容することが好ましい。

【実施例】

【０１０５】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の説明において、「部」は総て「質量部」を意味する。

【０１０６】

［各測定方法］

以下の実施例および比較例において、トナー、キャリアおよび現像剤における各測定は、以下の方法で行った。

＜真比重の測定＞

ルシャテリエ比重瓶を用い、JIS K－0061の5－2－1に準拠して真比重を測定した。操作は次の通りに行った。

（1）ルシャテリエ比重瓶に約250mlのエチルアルコールを入れ、メニスカスが目盛りの位置にくるように調整する。

（2）比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0±0.2℃になったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る（精度0.025mlとする）。

（3）試料を約100g量り取り、その重量を精秤し、これをW（g）とする。

（4）量り取った試料を比重瓶に入れ、液中の泡を除く。

（5）比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0±0.2℃になったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る（精度0.025mlとする）。

（6）次式により真比重を算出する。

$$D=W/(L_2-L_1)$$

$$S=D/0.9982$$

式中、Dは試料の密度（20℃）（g/cm^3）、Sは試料の真比重（20℃）、Wは試料の重量（g）、L_1は試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み（20℃）（ml）、L_2は試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み（20℃）（ml）、0.9982は20℃における水の密度（g/cm^3）である。

【０１０７】

＜外添剤の一次粒子径およびその標準偏差測定＞

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（HORIBA　LA－910）を用いて測定した。

【０１０８】

＜外添剤の球形化度＞

外添剤の球形化度Ψは、下式（3）で表されるWadellの球形化度を採用した。

$$\text{球形化度}\ \Psi=S_1/S_2 \quad \cdots (3)$$

（上記式中、S_1は実際の粒子と同一体積の球の表面積を表し、S_2は実際の粒子そのものの表面積を表す。）

このとき、S_1は、平均粒径から計算により求めた。また、S_2は、島津粉体比表面積測定装置SS－100型を用い、BET比表面積により代用させた。

【０１０９】

＜トナー粒子のトナー形状係数SF1＞

トナー粒子のトナー形状係数SF1は、既述の通りであるが、具体的な手法としては、ト

ナー粒子の拡大画像を光学顕微鏡から画像解析装置（LUZEX　III、（株）ニレコ製）に取り込み、これを画像解析することにより求めた。

【０１１０】

＜キャリアの形状係数＞

キャリアの形状係数は、上記トナー粒子のトナー形状係数ＳＦ1と同様にして求めた。

【０１１１】

＜飽和磁化の測定＞

振動試料型磁力計BHV－525（理研電子（株）製）を用い、VSM用常温サンプルケース粉末用（Ｈ－2902－151）に一定量サンプルを採り、精秤した後に、398kA/m（5kOe）の磁場中で測定を行った。

【０１１２】

＜体積固有抵抗値の測定＞

体積固有抵抗値の測定は、図2に示す装置を用いて行った。図2に示されるように、測定試料53を下部電極54と上部電極52とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで測定試料53の厚みＨを測定し、測定試料53の体積固有抵抗値を高電圧抵抗計55で計測した。

具体的には、外添剤としての酸化チタンを測定試料53とする場合には、成形機にて500kg/cm^{2}の圧力を加えて100mmφ、厚さ約2mmの測定ディスクを作製し、次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、セル内の上部電極52と下部電極54と（両電極とも100mmφ）の間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みＨを測定した。その後、高電圧抵抗計55により、電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗値を求めた。

一方、キャリアを測定試料53とする場合には、100mmφの下部電極54に充填し、同径の上部電極52をセットし、その上から3.43kgの荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みＨを測定した。次に、高電圧抵抗計55により、電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗値を求めた。

【０１１３】

［外添剤］

以下の実施例および比較例では、トナーの外添剤として、下記（A）～（D）のいずれかの外添剤を使用した。

（A）単分散球形シリカA

ゾルゲル法で得られたシリカゾルに、ヘキサメチルジシラザンによる疎水化処理（以下、単に「HMDS処理」という。）を行い、乾燥し、粉砕することで、真比重1.50、球形化度Ψ＝0.85、体積平均粒径D50＝140nm（標準偏差＝29nm）の球形単分散シリカAを得た。

（B）ヒュームドシリカB

市販のヒュームドシリカRY50（日本アエロジル製）、真比重2.2、球形化度Ψ＝0.58、体積平均粒径D50＝40nm（標準偏差＝20nm）を用意し、これをヒュームドシリカBとした。

（C）酸化チタン

市販のルチルタイプ酸化チタンMT－3103（テイカ（株）社製）、真比重4.2、短径15nm、長径35nmを用意し、これを酸化チタンとした。

（D）酸化セリウム

市販の酸化セリウムＥ10（三井金属（株）製））［体積平均粒径0.7μm］をそのまま用いた。

【０１１４】

［トナー粒子の作製］

（トナー粒子A（ブラック）の作製）

・スチレン－n－ブチルアクリレート共重合体（Ｔg＝58℃、Mn＝4000、Mw＝24000）　・・・・・100部

・カーボンブラック（モーガルL：キャボット製）　・・・・・3部

上記成分の混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分散して、体積平均粒径D50＝5.0μm、トナー形状係数ＳＦ1＝142.3のトナー粒子A（ブラック）を作製した。

【０１１５】
（トナー粒子B（ブラック）の作製）
－樹脂分散液（1）の調製－
・スチレン　・・・・・370部
・n－ブチルアクリレート　・・・・・30部
・アクリル酸　・・・・・8部
・ドデカンチオール　・・・・・24部
・四臭化炭素　・・・・・4部
上記成分を混合して溶解し、これを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6部およびアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）10部をイオン交換水550部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4部をイオン交換水50部に溶解したものを投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら、内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒子径が155nmであり、Ｔｇ＝59℃、重量平均分子量Mw＝12000の樹脂粒子が分散した樹脂分散液（1）が得られた。
【０１１６】
－樹脂分散液（2）の調製－
・スチレン　・・・・・280部
・n－ブチルアクリレート　・・・・・120部
・アクリル酸　・・・・・8部
上記成分を混合して溶解し、これを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6部およびアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）12部をイオン交換水550部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3部をイオン交換水50部に溶解したものを投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら、内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒子径が105nmであり、Ｔｇ＝53℃、重量平均分子量Mw＝550000の樹脂粒子が分散した樹脂分散液（2）が得られた。
【０１１７】
－着色剤分散液（1）の調製－
・カーボンブラック（モーガルL：キャボット製）　・・・・・50部
・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）　・・・・・5部
・イオン交換水　・・・・・200部
上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（カーボンブラック）粒子が分散した着色剤分散液（1）を調製した。
【０１１８】
－離型剤分散液－
・パラフィンワックス（ＨＮＰ0190：日本精蝋（株）製、融点85℃）・・・・・50部
・カチオン性界面活性剤（サニゾールB50：花王（株）製）　・・・・・5部
・イオン交換水　・・・・・200部
上記成分を混合し、95℃に加熱して、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ50：IKA社製）を用いて10分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒子径が550nmである離型剤粒子が分散した離型剤分散液を調製した。
【０１１９】
－トナー粒子B（ブラック）の作製－
・樹脂分散液（1）　・・・・・120部
・樹脂分散液（2）　・・・・・80部

・着色剤分散液（1）　・・・・・200部
・離型剤分散液　・・・・・40部
・カチオン性界面活性剤（サニゾールB50：花王（株）製）　・・・・・1.5部
上記成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中で、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら50℃まで加熱した。45℃で20分間保持した後、光学顕微鏡で確認したところ、体積平均粒径が約4.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。更に上記混合液に、樹脂分散液（1）を緩やかに60部追加した。そして、加熱用オイルバスの温度を50℃まで上げて30分間保持した。光学顕微鏡にて観察したところ、体積平均粒径が約4.8μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。
上記混合液にアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）3部を追加した後、前記ステンレス鋼鉄フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌しながら105℃まで加熱し、4時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で充分に洗浄し、乾燥させることにより、トナー粒子B（ブラック）を作製した。得られたトナー粒子B（ブラック）は、トナー形状係数SF1＝118.5、体積平均粒径D50＝5.2μmであった。

【０１２０】
（トナー粒子B（シアン）の作製）
（トナー粒子B（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、下記着色剤分散液（2）を用いたことを除き、（トナー粒子B（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝119、体積平均粒径D50＝5.4μmのトナー粒子B（シアン）を作製した。

【０１２１】
－着色剤分散液（2）の調製－
・シアン顔料B15：3　・・・・・70部
・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）　・・・・・5部
・イオン交換水　・・・・・200部
上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（シアン顔料）粒子が分散した着色剤分散液（2）を調製した。

【０１２２】
（トナー粒子B（マゼンタ）の作製）
（トナー粒子B（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、下記着色剤分散液（3）を用いたことを除き、（トナー粒子B（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝120.5、体積平均粒径D50＝5.5μmのトナー粒子B（マゼンタ）を作製した。

【０１２３】
－着色剤分散液（3）の調製－
・マゼンタ顔料R122　・・・・・70部
・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）　・・・・・5部
・イオン交換水　・・・・・200部
上記成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（マゼンタ顔料）粒子が分散した着色剤分散液（3）を調製した。

【０１２４】
（トナー粒子B（イエロー）の作製）
（トナー粒子B（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、下記着色剤分散液（4）を用いたことを除き、（トナー粒子B（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝120、体積平均粒径D50＝5.3μmのトナー粒子B（イエロー）を作製した。

【０１２５】
－着色剤分散液（4）の調製－
・イエロー顔料Y180　・・・・・100部
・ノニオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）　・・・・・5部
・イオン交換水　・・・・・200部
上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（イエロー顔料）粒子が分散した着色剤分散液（4）を調製した。
【０１２６】
（トナー粒子C（ブラック）の作製）
・樹脂分散液（1）　・・・・・120部
・樹脂分散液（2）　・・・・・80部
・着色剤分散液（1）　・・・・・200部
・離型分散液　・・・・・40部
・カチオン性界面活性剤（サニゾールB50：花王（株）製）　・・・・・1.5部
上記成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中で、ホモジナイザー（ウルトラタラックスＴ50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌するとともに、pHを調整しながら50℃まで加熱した。
40℃で20分間保持した後、光学顕微鏡で確認したところ、体積平均粒径が約5.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。更に上記混合液に、樹脂分散液（1）を緩やかに60部追加した。そして、加熱用オイルバスの温度を45℃まで上げて20分間保持した。光学顕微鏡にて観察したところ、体積平均粒径が約5.6μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。
上記混合液にアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）3部を追加した後、前記ステンレス鋼鉄フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌しながら88℃まで加熱し、4時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で充分に洗浄し、乾燥させることにより、トナー粒子C（ブラック）を作製した。得られたトナー粒子C（ブラック）は、トナー形状係数ＳＦ1＝139.0、体積平均粒径D50＝5.6μmであった。
【０１２７】
（トナー粒子C（シアン）の作製）
（トナー粒子C（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、前記着色剤分散液（2）を用いたことを除き、（トナー粒子C（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝137.5、体積平均粒径D50＝5.7μmのトナー粒子C（シアン）を作製した。
【０１２８】
（トナー粒子C（マゼンタ）の作製）
（トナー粒子C（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、前記着色剤分散液（3）を用いたことを除き、（トナー粒子C（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝138.9、体積平均粒径D50＝5.5μmのトナー粒子C（マゼンタ）を作製した。
【０１２９】
（トナー粒子C（イエロー）の作製）
（トナー粒子C（ブラック）の作製）において、着色剤分散液（1）の代わりに、前記着色剤分散液（4）を用いたことを除き、（トナー粒子C（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝135.0、体積平均粒径D50＝5.7μmのトナー粒子B（イエロー）を作製した。
【０１３０】
（トナー粒子D（ブラック）の作製）
トナー粒子B（ブラック）について、70℃雰囲気下にて熱風処理を1時間行い、更に球形

の形状に近づけて、これをトナー粒子D（ブラック）とした。トナー粒子D（ブラック）は、トナー形状係数SF1＝112.0、体積平均粒径D50＝5.6μmであった。

【０１３１】

（トナー粒子E（ブラック）の作製）

トナー粒子B（ブラック）について、70℃雰囲気下にて熱風処理を2時間行い、更に球形の形状に近づけて、これをトナー粒子E（ブラック）とした。トナー粒子E（ブラック）は、トナー形状係数SF1＝108.5、体積平均粒径D50＝5.6μmであった。

【０１３２】

（トナー粒子F（ブラック）の作製）

（トナー粒子B（ブラック）の作製）において、トナー粒子作製時の加熱用オイルバスの温度を30℃にしたことを除き、（トナー粒子B（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝131.8、体積平均粒径D50＝3.2μmのトナー粒子F（ブラック）を作製した。

【０１３３】

（トナー粒子G（ブラック）の作製）

（トナー粒子A（ブラック）の作製）において、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分級して、体積平均粒径D50＝9.5μm、トナー形状係数SF1＝142.3を得て、更に70℃雰囲気下にて熱風処理を1時間行い、球形の形状に近づけて、これをトナー粒子G（ブラック）とした。トナー粒子G（ブラック）は、トナー形状係数SF1＝133.8、体積平均粒径D50＝9.5μmであった。

【０１３４】

（トナー粒子H（ブラック）の作製）

（トナー粒子B（ブラック）の作製）について、トナー粒子作製時の加熱用オイルバスの温度を28℃にしたことを除き、（トナー粒子B（ブラック）の作製）と同様にして、トナー形状係数SF1＝133.8、体積平均粒径D50＝2.8μmのトナー粒子H（ブラック）を作製した。

【０１３５】

（トナー粒子I（ブラック）の作製）

（トナー粒子A（ブラック）の作製）において、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分級して、体積平均粒径D50＝11.0μm、トナー形状係数SF1＝142.3を得て、更に70℃雰囲気下にて熱風処理を1時間行い、球形の形状に近づけて、これをトナー粒子I（ブラック）とした。トナー粒子I（ブラック）は、トナー形状係数SF1＝133.8、体積平均粒径D50＝11.0μmであった。

【０１３６】

［キャリアの作製］

（キャリアAの作製）

・フェライト粒子（平均粒径：40μm）　・・・・・100部
・トルエン　・・・・・14部
・スチレン－メタクリル酸メチル共重合体　・・・・・2部
・カーボンブラック（R330：キャボット社製）　・・・・・0.2部
・四級アンモニウム塩帯電制御剤（ボロトロンP51：オリエント社製）・・・・0.05部

まず、上記成分のうちフェライト粒子を除く全成分をスターラーで10分間撹拌し、分散した被覆層形成用溶液を調製した。次に、この被覆層形成用溶液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、60℃で30分撹拌した後、更に加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリアAを作製した。得られたキャリアAは、形状係数＝118、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{11}Ω・cmであった。

【０１３７】

（キャリアBの作製）

（キャリアAの作製）において、四級アンモニウム塩帯電制御剤（ボロトロンP51：オリ

エント社製）0.001部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝119、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{11}Ω・cmのキャリアBを作製した。

【０１３８】

（キャリアCの作製）

（キャリアAの作製）において、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体4部、四級アンモニウム塩帯電制御剤（ボロトロンP51：オリエント社製）5部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝115、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{14}Ω・cmのキャリアCを作製した。

【０１３９】

（キャリアDの作製）

（キャリアAの作製）において、四級アンモニウム塩帯電制御剤（ボロトロンP51：オリエント社製）0.0008部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝119、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{11}Ω・cmのキャリアDを作製した。

【０１４０】

（キャリアEの作製）

（キャリアAの作製）において、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体7部、四級アンモニウム塩帯電制御剤（ボロトロンP51：オリエント社製）7部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝118、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{16}Ω・cmのキャリアEを作製した。

【０１４１】

（キャリアFの作製）

（キャリアAの作製）において、カーボンブラック（R330：キャボット社製）0.3部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝117、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{6}Ω・cmのキャリアFを作製した。

【０１４２】

（キャリアGの作製）

（キャリアAの作製）において、カーボンブラック（R330：キャボット社製）0.35部にしたことを除き、（キャリアAの作製）と同様として、形状係数＝118、真比重＝4.5、飽和磁化＝63emu/g、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10^{5}Ω・cmのキャリアGを作製した。

【０１４３】

［実施例1］

上記トナー粒子B（ブラック）、トナー粒子B（シアン）、トナー粒子B（マゼンタ）、およびトナー粒子B（イエロー）のそれぞれ100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、4色のトナーを得た。得られた各トナーをそれぞれホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、4色の現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記各トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、4色のスタート現像剤を得た。

【０１４４】

［実施例2］

上記トナー粒子C（ブラック）、トナー粒子C（シアン）、トナー粒子C（マゼンタ）、およびトナー粒子C（イエロー）のそれぞれ100部に、外添剤として、上記単分散球形シリ

カAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、4色のトナーを得た。得られた各トナーをそれぞれホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア15部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、4色の現像剤補給用カートリッジを得た（補給用トナー中のキャリアの含有量は、約13.0%）。

一方、上記各トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、4色のスタート現像剤を得た。

【０１４５】

［実施例3］

上記トナー粒子B（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアBを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアB100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１４６】

［実施例4］

実施例3において得られたブラックのトナーに対し、キャリアBに代えてキャリアCを用いた以外は実施例3と同様にして、ブラックのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１４７】

［実施例5］

実施例3において得られたブラックのトナーに対し、キャリアBに代えてキャリアFを用いた以外は実施例3と同様にして、ブラックのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１４８】

［実施例6］

上記トナー粒子D（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１４９】

［実施例7］

上記トナー粒子F（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア2

0部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５０】

［実施例8］

上記トナー粒子G（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５１】

［参考例1］

上記トナー粒子B（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア5部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラック現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約4.76%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５２】

［実施例9］

参考例1において、トナー100部に対し、キャリア40部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラック現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約28.57%）以外は、参考例1と同様にして現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１５３】

［参考例2］

参考例1の現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を用い、感光体クリーニング装置を脱却した評価機を用いて評価を行った。

【０１５４】

［比較例1］

上記トナー粒子A（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤

を得た。

【０１５５】

［比較例2］

上記トナー粒子E（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５６】

［比較例3］

上記トナー粒子H（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５７】

［比較例4］

上記トナー粒子I（ブラック）100部に、外添剤として、上記単分散球形シリカAを2部、酸化チタンを1部、ヒュームドシリカBを0.8部、酸化セリウムを0.5部混合し、ヘンシェルミキサーにより周速32m/sで15分間ブレンドした後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、ブラックのトナーを得た。得られたトナーをホッパーに一次保管し、ホッパーからカートリッジにオーガーを通じて充填を行った後に、トナー100部に対し、キャリア20部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラックの現像剤補給用カートリッジを得た（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約16.7%）。

一方、上記トナー8部と上記キャリアA100部とをそれぞれ、V－ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより、黒色のスタート現像剤を得た。

【０１５８】

［比較例5］

実施例3において得られたブラックのトナーに対し、キャリアBに代えてキャリアDを用いた以外は実施例3と同様にして、ブラックのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１５９】

［比較例6］

実施例3において得られたブラックのトナーに対し、キャリアBに代えてキャリアEを用いた以外は実施例3と同様にして、ブラックのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１６０】

［比較例7］

実施例3において得られたブラックのトナーに対し、キャリアBに代えてキャリアGを用

いた以外は実施例3と同様にして、ブラックのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１６１】

［比較例8］

参考例1においてキャリアを充填しない、ブラック現像剤補給用カートリッジを用いた以外は、参考例1と同様にして現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

【０１６２】

［比較例9］

参考例1において、トナー100部に対し、キャリア50部の割合でキャリアAを充填し、包装を行って、ブラック現像剤補給用カートリッジ（補給用現像剤中のキャリアの含有量は、約33.33%）用いようとしたが、規定のトナー質量400gに対して、カートリッジ容量の制限からキャリア200gを充填することはできなかった。

【０１６３】

［評価試験］

実施例1～9、参考例1～2および比較例1～9で得られた現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を用いて、タンデム式でトリクル現像システムおよび感光体クリーニング装置を採用した富士ゼロックス社製C2220の改造機（スタート現像剤および現像剤補給用カートリッジを試験ごとに交換することが可能で、プロセススピードを外部から調節でき、強制停止も可能で、その際、潜像担持体や中間転写体表面から後述の如くトナーをサンプリングできるように改造したもの）により現像性および転写性の評価を行った。

【０１６４】

＜現像性の評価＞

（ベタ現像量）

a）初期

スタート現像剤を所定の温度湿度下（29℃90%RH下、および、10℃20%RH下）で一晩放置し、2cm×5cmのベタパッチを2箇所有する画像をコピーし、用紙への転写前に装置を強制停止させて、現像量（用紙への転写前のトナーの量）を測定した。具体的には、精秤したテープを2つ用意し、感光体（潜像担持体）表面の2箇所の現像部分をそれぞれ前記テープに粘着性を利用し転写して、トナー採取後のテープを再度精秤し、トナー採取前のテープ重量をそれぞれ差し引いた後に平均化することにより現像量を求め、これを初期の現像性の評価とした。好ましい値は、4.0～5.0g/m^2である。

【０１６５】

b）10万枚後

スタート現像剤を用いて、所定の温度湿度下（29℃90%RH下、および、10℃20%RH下）で10万枚（A4タテ）コピーを採取した。更に、温度湿度条件を変えずに一晩放置した後、2cm×5cmのベタパッチを2箇所有する画像をコピーし、装置を停止させて現像量を測定した。具体的には、精秤したテープを2つ用意し、感光体表面の2箇所の現像部分をそれぞれテープに粘着性を利用し転写して、トナー採取後のテープ重量を再度精秤し、トナー採取前のテープ重量をそれぞれ差し引いた後に平均化することにより現像量を求め、これを10万枚後の現像性の評価とした。

【０１６６】

（かぶり）

上記（ベタ現像量）における、初期および10万枚後の感光体表面からのテープによるトナー採取時に、前記ベタパッチからおよそ10㎜離れた箇所の背景部について、＜現像性の評価＞の場合と同様にテープに転写し、該テープにおける1cm^2当たりのトナー個数を数え、100個未満を○、100個から200個までを△、それより多い場合を×として評価した。

【０１６７】

＜初期および10万枚後の帯電量の測定＞

上記＜現像性の評価＞における、初期および10万枚後において、現像器中のマグスリーブ（現像剤担持体）表面の現像剤を採取し、25℃55%RHの条件下、東芝社製TB200により帯

電量を測定した。

【０１６８】

＜初期および10万枚後の転写性の評価＞

上記＜現像性の評価＞における、初期および10万枚後において、2cm×5cmのベタパッチを2箇所有する画像をコピーし、転写工程終了後であって定着工程よりも前に装置を強制停止させて、転写効率を測定した。具体的には、精秤したテープを4つ用意し、中間転写体表面の前記2箇所のベタパッチが形成された部分のトナーをそれぞれ前記テープに粘着性を利用し転写し、トナー採取後のテープを再度精秤し、トナー採取前のテープ重量をそれぞれ差し引いた後に平均化することにより転写トナー量aを求め、残りのテープを用いて、同様に感光体表面における前記2箇所のパッチが形成された部分に残ったトナー量bを求め、次式（4）により転写効率η（%）を求めた。

転写効率η（%）＝a×100/（a＋b）

好ましい転写効率η（%）の値はη≧95%であり、これを○とし、85%≦η＜95%を△、80%≦η＜85%を▲、η＜80%を×として評価した。

【０１６９】

＜クリーニング性の評価：ストレステスト＞

（全面ベタ評価）

上記＜現像性の評価＞における、初期および10万枚後にて、未現像状態かつプロセススピード104mm/sで、潜像担持体を帯電させながら100回転させた。その後、プロセススピード104mm/sで潜像担持体表面に全面ベタ画像を形成し、未転写の状態で装置内のクリーニング装置で潜像担持体表面をクリーニングした。これを数回繰り返し、どこまでクリーニング可能かを評価し、これを全面ベタにおけるクリーニング性の評価とした。評価指標は以下の通りである。G1～G3であれば、実用上は問題ない。

G1：3回以上連続して全面問題なくクリーニング可能。

G2：1回は全面問題なくクリーニング可能。

G3：1回目から全面クリーニングはできず、数本筋状のプアクリーニングが発生する。

G4：1回目から全面クリーニングはできず、帯状のプアクリーニングが発生する。

（細線再現性評価）

感光体上に線幅50μmになるように細線の画像を形成し、それを転写材に転写および定着した。転写材上細線をＶＨ－６２００マイクロハイスコープ（キーエンス社製）を用いて倍率１７５倍で観察した。具体的な評価基準は以下の通りである。なお、Ｇ１およびＧ２を許容範囲とした。

G1：細線がトナーによって均一に埋まり、エッジ部での乱れも無い。

G2：細線がトナーによって均一に埋まっているが、エッジ部で僅かなぎざつきが見られる。

G3：細線がトナーによって均一に埋まっているが、エッジ部でのぎざつきが目立つ。

G4：細線がトナーによって均一に埋まっておらず、エッジ部でのぎざつきが目立つ。

G5：細線がトナーによって均一に埋まっておらず、エッジ部でのぎざつきが非常に目立つ。

【０１７０】

［実施例10］

実施例2におけるスタート現像剤および現像剤補給用カートリッジを用いて、上記評価試験で10万枚プリントした後に、トリクル現像システム（現像剤回収機構）により回収された過剰の4色全ての現像剤を、20μm網目を装備したターボシフターを用い、トナーとキャリアとを分離した。分離されたキャリアの体積固有抵抗値は10^{15}Ω・cmであった。得られたキャリア100部に、新品の前記キャリアA50部を加え、新たなキャリアIとした。該キャリアIの体積固有抵抗値は10^{13}Ω・cmであった。

実施例2において得られたシアンのトナーに対し、キャリアAに代えてキャリアIを用いた以外は実施例2と同様にして、シアンのみの現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を得た。

得られた現像剤補給用カートリッジおよびスタート現像剤を用いて、他の実施例および比較例と同様に、各種評価試験を行った。

以上の実施例、参考例および比較例により得られた評価結果を、下記表1～表4にまとめて示す。なお、表1および表2は初期の結果を、表3および表4は10万枚後の結果を、それぞれ示すものである。

【０１７１】

【表１】

		現像性								帯電量(μC/g)	
		ベタ現像量 (g/m²)				カブリ(Grade)					
		29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		29℃ 90%RH	10℃ 20%RH
実施例1	ブラック	4.5	○	4.5	○	52	○	30	○	32	38
	シアン	4.8	○	4.8	○	62	○	35	○	29	30
	マゼンタ	4.3	○	4.2	○	42	○	15	○	36	42
	イエロー	4.6	○	4.5	○	52	○	35	○	31	34
実施例2	ブラック	4.5	○	4.5	○	50	○	20	○	30	36
	シアン	4.8	○	4.7	○	60	○	30	○	28	33
	マゼンタ	4.2	○	4.1	○	40	○	10	○	35	40
	イエロー	4.7	○	4.6	○	50	○	30	○	30	35
実施例3	ブラック	4.7	○	4.2	○	89	○	20	○	38	46
実施例4	ブラック	4.2	○	4.0	○	88	○	45	○	33	38
実施例5	ブラック	4.8	○	4.4	○	75	○	56	○	38	40
実施例6	ブラック	4.5	○	4.5	○	52	○	35	○	36	42
実施例7	ブラック	4.7	○	4.1	○	36	○	18	○	46	50
実施例8	ブラック	4.3	○	4.3	○	65	○	55	○	34	40
参考例1	ブラック	4.5	○	4.4	○	50	○	36	○	32	38
実施例9	ブラック	4.4	○	4.4	○	48	○	33	○	32	37
参考例2	ブラック	4.5	○	4.5	○	50	○	35	○	33	38
実施例10	シアン	4.8	○	4.3	○	55	○	45	○	30	35
比較例1	ブラック	4.3	○	4.1	○	77	○	56	○	36	40
比較例2	ブラック	4.2	○	4.1	○	40	○	10	○	35	40
比較例3	ブラック	4.7	○	3.5	×	12	○	9	○	46	55
比較例4	ブラック	4.8	○	4.8	○	155	△	120	△	26	34
比較例5	ブラック	4.8	○	3.6	×	165	△	20	○	24	56
比較例6	ブラック	4.4	○	4.3	○	189	△	135	△	24	30
比較例7	ブラック	4.8	○	4.6	○	77	○	56	○	37	40
比較例8	ブラック	4.8	○	4.5	○	83	○	57	○	39	44
比較例9	ブラック	*1									

*1:現像剤補給用カートリッジに所定量のキャリアを補給することができず、評価を実施することができなかった。

【０１７２】

【表２】

		転写性（転写効率η%） 29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		クリーニング性ストレステスト（全面ベタ）	細線再現性テスト	備考
実施例1	ブラック	97	○	97	○	G1	G1	
	シアン	96	○	97	○	G1	G1	
	マゼンタ	95	○	95	○	G1	G1	
	イエロー	98	○	98	○	G1	G1	
実施例2	ブラック	98	○	98	○	G1	G1	
	シアン	97	○	96	○	G1	G1	
	マゼンタ	96	○	95	○	G1	G1	
	イエロー	99	○	99	○	G1	G1	
実施例3	ブラック	95	○	90	△	G1	G1	
実施例4	ブラック	97	○	98	○	G1	G1	
実施例5	ブラック	94	△	91	△	G1	G1	
実施例6	ブラック	95	○	95	○	G2	G1	
実施例7	ブラック	92	△	90	△	G1	G1	
実施例8	ブラック	92	△	92	△	G1	G1	
参考例1	ブラック	98	○	99	○	G1	G1	
実施例9	ブラック	96	○	98	○	G1	G1	
参考例2	ブラック	97	○	97	○	-	G1	
実施例10	シアン	97	○	98	○	G1	G1	
比較例1	ブラック	90.8	△	91.2	△	G1	G1	
比較例2	ブラック	96.3	○	95.5	○	G4	G1	
比較例3	ブラック	87	△	75	×	G1	G1	
比較例4	ブラック	92	△	91	△	G1	G1	
比較例5	ブラック	88	△	73	×	G1	G1	
比較例6	ブラック	92	△	92	△	G1	G1	*2
比較例7	ブラック	95	○	93	△	G1	G1	*3
比較例8	ブラック	97	○	94	△	G1	G1	
比較例9	ブラック	*1						

*1：表1に記載の通り
*2：文字周り抜け発生（許容できず）
*3：ハーフトーン白抜け発生（許容できず）

【０１７３】

【表３】

		現像性								帯電量(μC/g)	
		ベタ現像量(g/m²)				カブリ(Grade)					
		29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		29℃ 90%RH	10℃ 20%RH
実施例1	ブラック	4.6	○	4.6	○	55	○	35	○	33	37
	シアン	4.7	○	4.9	○	65	○	40	○	31	30
	マゼンタ	4.3	○	4.4	○	45	○	25	○	35	41
	イエロー	4.5	○	4.6	○	53	○	35	○	31	35
実施例2	ブラック	4.5	○	4.5	○	52	○	25	○	31	36
	シアン	4.7	○	4.7	○	63	○	32	○	30	35
	マゼンタ	4.2	○	4.2	○	45	○	15	○	36	42
	イエロー	4.8	○	4.6	○	55	○	35	○	32	37
実施例3	ブラック	4.7	○	4.4	○	88	○	30	○	35	44
実施例4	ブラック	4.4	○	4.5	○	88	○	56	○	35	38
実施例5	ブラック	4.9	○	4.4	○	70	○	53	○	34	36
実施例6	ブラック	4.3	○	4.4	○	45	○	25	○	36	41
実施例7	ブラック	4.5	○	4.3	○	40	○	16	○	44	48
実施例8	ブラック	4.3	○	4.3	○	77	○	58	○	33	39
参考例1	ブラック	4.6	○	4.3	○	85	○	55	○	30	34
実施例9	ブラック	4.5	○	4.5	○	50	○	36	○	34	37
参考例2	ブラック	4.6	○	4.5	○	164	△	128	△	34	38
実施例10	シアン	4.9	○	4.5	○	75	○	65	○	28	30
比較例1	ブラック	4.2	○	4.0	○	130	△	105	△	28	35
比較例2	ブラック	4.2	○	4.2	○	45	○	15	○	32	37
比較例3	ブラック	4.7	○	3.7	×	15	○	11	○	44	50
比較例4	ブラック	4.6	○	4.3	○	204	×	149	△	16	29
比較例5	ブラック	4.8	○	3.5	×	233	×	5	○	16	56
比較例6	ブラック	4.5	○	4.3	○	264	×	160	△	17	26
比較例7	ブラック	4.6	○	4.5	○	80	○	56	○	33	38
比較例8	ブラック	5.3	×	4.9	○	237	×	180	△	15	28
比較例9	ブラック	*1									

【０１７４】

【表４】

		転写性（転写効率η%） 29℃ 90%RH		10℃ 20%RH		クリーニング性ストレステスト（全面ベタ）	細線再現性テスト	備考
実施例1	ブラック	97	○	97	○	G2	G1	
	シアン	96	○	96	○	G2	G1	
	マゼンタ	95	○	95	○	G2	G1	
	イエロー	96	○	96	○	G2	G1	
実施例2	ブラック	96	○	95	○	G2	G1	
	シアン	96	○	95	○	G2	G1	
	マゼンタ	97	○	95	○	G2	G1	
	イエロー	99	○	99	○	G2	G1	
実施例3	ブラック	96	○	92	△	G1	G1	
実施例4	ブラック	95	○	97	○	G1	G1	
実施例5	ブラック	95	○	96	○	G1	G1	
実施例6	ブラック	95	○	95	○	G3	G1	
実施例7	ブラック	93	△	91	△	G1	G1	
実施例8	ブラック	92	△	90	△	G1	G1	
参考例1	ブラック	95	○	94	△	G1	G1	
実施例9	ブラック	94	△	96	○	G1	G1	
参考例2	ブラック	97	○	97	○	-	G1	
実施例10	シアン	96	○	97	○	G1	G1	
比較例1	ブラック	85	△	86	△	G1	G1	*4
比較例2	ブラック	97	○	95	○	G4	G1	
比較例3	ブラック	82	▲	75	×	G1	G1	
比較例4	ブラック	93	△	91	△	G1	G1	
比較例5	ブラック	95	○	79	×	G1	G2	*5
比較例6	ブラック	94	△	92	△	G1	G1	*2
比較例7	ブラック	95	○	96	○	G1	G1	*3
比較例8	ブラック	87	△	89	△	G2	G4	
比較例9	ブラック	*1						

*1～3：表1および2の下欄に記載の通り
*4：粒状性悪化（許容レベルでない）
*5：約500枚目から細線再現性G2となっていた。

【図面の簡単な説明】

【０１７５】

【図１】本発明において用いられる画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

【図２】キャリアの体積固有抵抗値を測定する方法を説明するための概略説明図である。

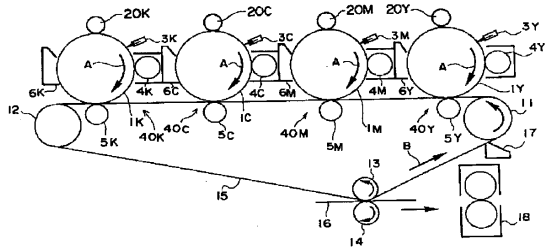
【符号の説明】

【０１７６】

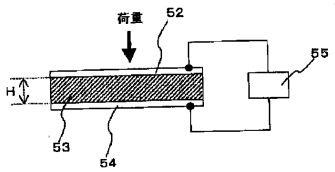
1Y、1M、1C、1K　感光体ドラム（潜像担持体）
3Y、3M、3C、3K　潜像形成手段
4Y、4M、4C、4K　現像器
5Y、5M、5C、5K　一次転写ロール
6Y、6M、6C、6K　クリーニング手段
11　駆動ロール
12　支持ロール
13　バックアップロール
14　二次転写ロール
15　中間転写ベルト
16　被転写体
17　清掃部材

18　定着器
20Y，20M，20C，20K 帯電器（帯電手段）
40Y，40M，40C，40K 現像ユニット
52　上部電極
53　測定試料
54　下部電極
55　高電圧抵抗計

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　千秋
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　高木　正博
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　井上　敏司
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　高橋　左近
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　田口　哲也
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　清野　英子
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内
(72)発明者　吉野　進
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内

審査官　川村　大輔

(56)参考文献　特開平１１－０８４７４１（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１４０４０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１３４４６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１７１２８７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２２３９６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１６０６７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１３１９８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１６７３９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｇ　　９／１１３
Ｇ０３Ｇ　　９／０８
Ｇ０３Ｇ　１５／０８