

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3943977号
(P3943977)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/107 (2006.01)

G03G 9/10 331

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08

G03G 9/10 (2006.01)

G03G 9/08 311

G03G 9/113 (2006.01)

G03G 9/08 365

G03G 9/08 374

請求項の数 25 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-98939 (P2002-98939)
 (22) 出願日 平成14年4月1日(2002.4.1)
 (65) 公開番号 特開2003-295523 (P2003-295523A)
 (43) 公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)
 審査請求日 平成17年3月22日(2005.3.22)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (72) 発明者 吉▲崎▼ 和己
 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
 (72) 発明者 岡戸 謙次
 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
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性体分散型樹脂キャリア及び二成分現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有する磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、
 $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、 1000 V/cm の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、 3000 V/cm の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに $1.0 \leq \log(R1000)/\log(R3000) \leq 1.3$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグループから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理剤の処理量は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の処理量よりも多いことを特徴とする磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項2】

バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有する磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、
 $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、 1000

10

20

V/cm の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R1000$ とし、 $3000V/cm$ の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R3000$ としたときに $1.0 \log(R1000) / \log(R3000) \geq 1.3$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグループから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理剤の官能基数は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基数よりも大きいことを特徴とする磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項3】

バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有する磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が $80 \sim 99$ 質量%であり、
 $1000/4 \leq kA/m$ における磁化の強さが $45 \sim 75 A m^2 / kg$ であり、 $1000V/cm$ の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R1000$ とし、 $3000V/cm$ の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R3000$ としたときに $1.0 \log(R1000) / \log(R3000) \geq 1.3$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグループから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理剤の官能基の極性は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基の極性よりも高いことを特徴とする磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項4】

$1000/4 \leq kA/m$ における磁化の強さが $50 \sim 75 A m^2 / kg$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項5】

体積平均粒径が $25 \sim 60 \mu m$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項6】

体積平均粒径が $30 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項7】

前記バインダー樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項8】

前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子は、前記第一の金属化合物粒子よりも高抵抗であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項9】

前記第二の金属化合物粒子は、キャリア粒子内部より、キャリア粒子表面により多く存在していることを特徴とする請求項8に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項10】

表面処理樹脂及びカップリング剤の少なくともいずれかにより表面が処理されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項11】

前記表面処理樹脂がシリコン樹脂及びフッ素樹脂の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項10に記載の磁性体分散型樹脂キャリア。

【請求項12】

10

20

30

40

50

磁性体分散型樹脂キャリアとトナーとを有する二成分現像剤において、
 前記磁性体分散型樹脂キャリアは、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され
 少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有し、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、
 $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、 1000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、 3000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに $1.0 \log(R1000)$
 $1.3 \log(R3000)$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグルー
 プから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示
 す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理
 剤の処理量は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の処理量よりも多く、
 前記トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ で
 あることを特徴とする二成分現像剤。

10

【請求項13】

磁性体分散型樹脂キャリアとトナーとを有する二成分現像剤において、
 前記磁性体分散型樹脂キャリアは、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され
 少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有し、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、
 $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、 1000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、 3000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに $1.0 \log(R1000)$
 $1.3 \log(R3000)$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグルー
 プから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示
 す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理
 剤の官能基数は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基数よりも大
 きく、
 前記トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ で
 あることを特徴とする二成分現像剤。

20

30

【請求項14】

磁性体分散型樹脂キャリアとトナーとを有する二成分現像剤において、
 前記磁性体分散型樹脂キャリアは、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され
 少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有し、
 キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、
 $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、 1000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、 3000 V/cm
 の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに $1.0 \log(R1000)$
 $1.3 \log(R3000)$ の関係を満たし、
 前記金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグルー
 プから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されており、
 前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示
 す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理
 剤の官能基の極性は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基の極性
 よりも高く、
 前記トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ で
 あることを特徴とする二成分現像剤。

40

【請求項15】

50

前記磁性体分散型樹脂キャリアの $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $50 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることを特徴とする請求項 12 乃至 14 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 16】

前記磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径が $25 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 12 乃至 15 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 17】

前記磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 12 乃至 16 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 18】

前記バインダー樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 12 乃至 17 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 19】

前記金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、前記第二の金属化合物粒子は、前記第一の金属化合物粒子よりも高抵抗であることを特徴とする請求項 12 乃至 18 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 20】

前記第二の金属化合物粒子は、キャリア粒子内部より、キャリア粒子表面により多く存在していることを特徴とする請求項 19 に記載の二成分現像剤。

【請求項 21】

前記磁性体分散型樹脂キャリアは、表面処理樹脂及びカップリング剤の少なくともいずれかにより表面が処理されていることを特徴とする請求項 12 乃至 20 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 22】

前記表面処理樹脂がシリコン樹脂及びフッ素樹脂の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 21 に記載の二成分現像剤。

【請求項 23】

前記トナーは、下記式で求められる形状係数が $100 \sim 120$ の範囲内であることを特徴とする請求項 12 乃至 22 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【数 1】

$$\text{形状係数}(\text{SF}-1) = \{(\text{MXLNG})^2 / \text{AREA}\} \times (\pi/4) \times 100$$

(式中、MXLNG はトナーの最大径を示し、AREA はトナーの投影面積を示す。)

【請求項 24】

前記トナーは、コア部とこれを被覆するシェル部とからなるコア/シェル構造を有しており、前記コア部にはワックスが含まれることを特徴とする請求項 12 乃至 23 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項 25】

前記トナーは、シリカ微粒子及び酸化チタン微粒子から少なくとも選択される微粒子を外添剤として有することを特徴とする請求項 12 乃至 24 のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法の如き画像形成方法における静電荷潜像を現像するための、現像剤を構成する磁性キャリア粒子及び二成分現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法とは、原稿に応じた光像を光導電層に照射することにより静電荷像を形成し、

10

20

30

40

50

次いで該静電荷像上にトナーを付着させて該静電荷像を現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し、複写物又はプリントを得る方法である。

【0003】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、小文字、写真あるいはカラー原稿等更なる高精細画像を出力する手段が要望されている。ヘビーユーザーは、多数枚の複写又はプリントによっても画質低下のない高耐久性を要求し、スモールオフィスや家庭では、高画質な画像を得ると共に省スペース、省エネルギーの観点から装置の小型化、廃トナーの再利用又は廃トナーレス（クリーナーレス）、定着温度の低温化が要望されており、これらの目的を達成するため各々の観点から電子写真法について種々の検討が行われている。

10

【0004】

電子写真法において静電荷像を現像する工程は、静電荷像の静電相互作用を利用して、帯電させたトナー粒子を静電荷像上に付着させ、トナー画像を形成するものである。トナーを用いて静電荷像を現像するための現像剤のうち、磁性体を樹脂中に分散してなる磁性トナー等の一成分系現像剤と、非磁性トナーと磁性キャリア粒子とを混合した二成分系現像剤があり、特に高画質を要求されるフルカラー複写機又はフルカラープリンタの如きフルカラー画像形成装置には後者が好適に用いられている。

【0005】

二成分系現像剤に使用される磁性キャリア粒子としては、鉄粉キャリア、フェライトキャリア、磁性体分散型キャリアが知られている。鉄粉キャリアにおいては、キャリア比抵抗が低いために静電荷像の電荷がキャリア粒子を通してリークされてしまい、静電荷像を乱すことから画像欠陥を生じる場合がある。比較的比抵抗の高いフェライトキャリアを用いた場合でも、特に交番電界を印加する現像方法においては、キャリア粒子を介しての静電荷像の電荷リークを防止することができない場合もある。これらは大きな飽和磁化を有しているために磁気ブラシが剛直になり、トナー画像に磁気ブラシのはきめを生じる場合もある。

20

【0006】

このような問題を解決するために、磁性体微粒子をバインダー樹脂中に分散させた磁性体分散型樹脂キャリアの提案がなされている。磁性体分散型樹脂キャリアは、フェライトキャリアに比べ比較的高比抵抗で、かつ飽和磁化も小さく、真比重も小さいためにキャリア粒子による磁気ブラシが剛直とはならず、はきめのない良好なトナー画像を形成し得る。

30

【0007】

さらに、従来の二成分系現像剤においては、粒子間の衝突及び粒子と現像器との衝突の如き機械的衝突、又はこれらによる発熱によって、トナー粒子の一部がキャリア粒子の表面に物理的に付着して膜を形成する、所謂「スベント化」が生じることがある。このような事態となると、キャリア粒子表面上にトナーの成分による膜が徐々に蓄積され、キャリア粒子とトナー粒子との間の摩擦帯電がトナー同士の摩擦帯電に置換されてしまい、現像剤全体の摩擦帯電特性が劣化し、ひいてはコピー画像の地肌部にトナーが多数付着する、所謂「地汚れ」の現象が生じ、コピー品質が低下することとなる。さらに、キャリア粒子表面に対するトナー成分膜の形成が顕著になると、現像剤全体を交換しなければならなくなり、コスト増につながるという問題点を有している。

40

【0008】

これに対して、上述した磁性体分散型樹脂キャリアは、飽和磁化が小さく、かつ真比重が小さいため、このようなスベント化に対して有利であり、さらに、真比重が小さいことは、現像器を軽くできるという利点も有している。

【0009】

さらに、磁性体分散型樹脂キャリアは、粒子に形状的な歪みが少なく、粒子強度が高い球形形状にすることが比較的容易であるため、流動性に優れており、さらに、粒子サイズを広範囲に制御することができることから、高速複写機や高速レーザービームプリンター

50

に適用することが期待されている。

【0010】

しかしながら、磁性体分散型樹脂キャリアは、高速複写機や高速レーザービームプリンターのような高速化に対応しようとした場合、磁気力が低い故に感光体へのキャリア付着を起こしてしまい、画質を乱してしまうことがあった。

【0011】

また、磁性体分散型樹脂キャリアにおいては、汎用性、コストの観点から、磁性体としてマグネタイトが使用される場合が多いが、磁気力を高くするためにマグネタイト含有量を高くしようとする、抵抗の低いマグネタイトがキャリア粒子表面に存在しやすくなってしまうために、良好な画質を得るために必要な抵抗値を得ることができないことがあった。

10

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来使用されてきたキャリア粒子は、依然として改善すべき問題を残しており、さらなる改良が望まれている。特に、抵抗、磁気力、比重のバランスがとれたキャリア粒子を得ることが望まれており、さらには、

- (1) 耐久性
- (2) 環境特性
- (3) 外添剤付着を含む耐スベント性
- (4) トナーへの帯電付与性
- (5) 現像性
- (6) 感光体上へのキャリア付着
- (7) 現像剤劣化防止

20

を改良したキャリア粒子が待望されている。

【0013】

本発明は前述した問題点を解決しようとするものであり、本発明の目的は、少なくとも、スベント化の発生及び感光体へのキャリア付着を抑制し、流動性に優れ、電荷のリークを防止でき、かつ掃き目ムラのない良好な画像を形成することが可能な磁性キャリア粒子及び二成分現像剤を提供することにある。

【0014】

30

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明の構成により達成することができる。

本発明は、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有する磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、1000/4 kA/mにおける磁化の強さが45～75 A m²/kgであり、1000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、3000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに1.0 log(R1000)/log(R3000) 1.3の関係を満たすことを特徴とする磁性体分散型樹脂キャリアに関する。

【0015】

40

また本発明は、磁性体分散型樹脂キャリアとトナーとを有する二成分現像剤において、磁性体分散型樹脂キャリアは、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有し、キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、1000/4 kA/mにおける磁化の強さが45～75 A m²/kgであり、1000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、3000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに1.0 log(R1000)/log(R3000) 1.3の関係を満たし、トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、重量平均粒径が3～10 μmであることを特徴とする二成分現像剤に関する。

【0016】

50

【発明の実施の形態】

本発明者らが鋭意検討した結果、二成分現像剤を用いる画像形成において、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有し、キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80～99質量%であり、 $1000/4$ kA/mにおける磁化の強さが $45 \sim 75 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ であり、 $1000 \text{ V} / \text{cm}$ の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、 $3000 \text{ V} / \text{cm}$ の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに $1.0 \log(R1000) / \log(R3000) \geq 1.3$ の関係を満たすことを特徴とする磁性体分散型樹脂キャリアを使用することによって、良好な画質を長期にわたって得られるということを見出した。以下に、その詳細を説明する。

10

【0017】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子とを含有する。この金属化合物粒子のキャリア粒子中における含有量は80～99質量%である。

【0018】

磁性体分散型樹脂キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80質量%未満であると、適度な比重が得られないため、トナーとの混合性が悪化し、均一な帯電を得ることが難しくなる。さらに、キャリア粒子の磁気特性とも関係するが、感光体へのキャリア付着が生じやすくなる。また、99質量%を越えるとキャリア粒子の強度が低下して、耐久によるキャリア粒子の割れなどの問題を生じやすくなる。

20

【0019】

金属化合物粒子の含有率は、初期のキャリア粒子の重量(W1)とpHが1以下の強酸で24時間以上処理した後に残った残渣の重量(W2)とを測定し、以下の式により求められる。

【数2】

$$(W1 - W2) / W1 \times 100$$

【0020】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、 $1000/4$ kA/mにおける磁化の強さ(1000)が $45 \sim 70 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ である。

【0021】

$1000/4$ (kA/m)における磁化の強さが、 $45 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以下であると、特に高速複写機や高速レーザープリンターにおいて、感光体へのキャリア付着が生じやすくなる。さらに、現像剤担持体上へのトナー搬送性が低下しやすくなる。また、 $75 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以上であると、キャリア粒径にも関係するが、現像極での現像剤担持体上に形成される磁気ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうため、コピー画像上に掃き目ムラが生じやすく、特に多数枚の複写又はプリントによる現像剤の耐久劣化が生じやすい。また、現像器内において、現像剤担持体上からキャリア粒子が剥ぎ取られにくくなり、選択的にキャリア粒子の劣化を起こしてしまうことがある。 $1000/4$ (kA/m)における磁化の強さ1000は、 $50 \sim 75 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ であることがより好ましい。

30

40

【0022】

磁性体分散型樹脂キャリアの磁気特性は、例えば理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BH V-35を用いて測定することができる。この装置を用いる場合の測定条件としては、 $1000/4$ (kA/m)の外部磁場を作り、一方で、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアを円筒状のプラスチック容器に、キャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に収容し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ($\text{A m}^2 / \text{kg}$)を求める。

【0023】

さらに磁性体分散型樹脂キャリアの磁気特性としては、残留磁化(r)は $0.1 \sim 20 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ であることが好ましい。rが $0.1 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ より小さいと、流動性が良

50

すぎてトナーとキャリア粒子とが密に詰まりやすくなり、現像剤の劣化、補給不良などを起こしやすくなる。逆に $20 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ より大きい場合には、キャリア粒子のチェーン化などによりキャリア粒子にトナーがうまく混合せず、帯電不良につながり、かぶりやトナー飛散などを起こしてしまうことがある。

【0024】

上記磁化の強さや残留磁化は、使用する金属化合物粒子の種類や配合量、後述するような第一及び第二の金属化合物粒子の併用等によって調整することが可能である。

【0025】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、 1000 V/cm の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R1000$ とし、 3000 V/cm の電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗を $R3000$ としたときに $1.0 < \log(R1000) / \log(R3000) < 1.3$ の関係を満たす。

10

【0026】

上記 $\log(R1000) / \log(R3000)$ が 1.0 未満のものは、現実的にはありえない。また、 1.3 を超える場合、感光体へのキャリア付着を生じ易く、感光体に傷を生じさせたり、直接紙上に転写されたりして画像欠陥を起こしやすくなる。さらに現像バイアスがキャリア粒子を介してリークし、感光体上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。

【0027】

$1.0 < \log(R1000) / \log(R3000) < 1.3$ を満たすキャリア粒子を得る方法としては、「(1)金属化合物粒子の比表面積を小さくすることで、電荷の導通経路を少なくすると共に、親油化処理などの表面処理によって金属化合物粒子の抵抗値を上げる」方法や、「(2)金属化合物粒子として、金属化合物粒子に比べて少なくとも抵抗が高い金属酸化物粒子を併用すると共に、キャリア粒子表面の金属酸化物粒子の存在率を高くする」方法等が挙げられる。

20

【0028】

また、上記(2)を達成するためには、物理的手段として、「a)磁性金属化合物粒子の粒径 r_a と金属酸化物粒子の粒径 r_b の粒径差をつける」方法が挙げられ、磁性体分散型樹脂キャリアを得るために好ましく用いられる重合法において、特に有効な化学的手段としては、「b)磁性金属化合物粒子よりも金属酸化物粒子の親油化処理量を多くする」方法、「c)磁性金属化合物粒子よりも金属酸化物粒子の親油化処理剤の方に官能基数が多い処理剤を用いて処理する」方法、及び「d)磁性金属化合物粒子よりも金属酸化物粒子の親油化処理剤の方に極性の高い官能基を存在させる」方法が挙げられる。

30

【0029】

ここで、親油化処理とは、金属化合物粒子とバインダー樹脂との適度な混合性を保つために、金属化合物粒子表面を、例えばエポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグループから選ばれた一種以上の官能基を有する処理剤等にて処理する手段である。

【0030】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアの比抵抗 $R1000$ は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。磁性体分散型樹脂キャリアの比抵抗が 1×10^8 未満であると、感光体へのキャリア付着をおこしたり、感光体上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。磁性体分散型樹脂キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア粒子表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたキャリア粒子とトナーとの帯電が不均一になることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、現像器内壁等の物質との摺擦などによって帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電氣的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。同様の観点から、キャリア粒子の比抵抗 $R3000$ は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい

40

50

。

【0031】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアの比抵抗は、例えば真空理工（株）社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定することができる。この測定器を用いる場合は、23、60%条件下に24h以上放置したキャリア粒子を直径20mm（ 0.283cm^2 ）の測定セル中に入れ、 120g/cm^2 の荷重がかかる荷重電極で挟み、厚みを1mmとし、100Vから500Vまで電圧を印加し、100Vごとに測定するとよい。R1000、R3000は、その時の抵抗カーブから求められる。

【0032】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、体積平均粒径が $25\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお本発明においてキャリア粒子の体積平均粒径は、体積分布を分布基準とする粒度分布におけるメジアン値であり、例えばこの粒度分布における累積分布値が50%となる値や、粒径の測定範囲を適当に分割したときの、累積分布値50%を含む区分の算術平均値である。キャリア粒子の体積平均粒径が $25\mu\text{m}$ 以下であると、キャリア粒子の粒度分布のうち、微粒子側の粒子による非画像部へのキャリア付着を良好に防止できない場合がある。また、特に本発明のような高い磁気力を達成しようとした場合、十分な抵抗が得難くなる。キャリア粒子の体積平均粒径が $60\mu\text{m}$ より大きいと、磁気ブラシの緻密さが損なわれやすくなり、画像のムラを生じてしまう場合がある。

【0033】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアの粒度分布として、メッシュ法による $20\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子の含有率が0.01～10質量%であり、 $74\mu\text{m}$ 以上の含有率が0.1～20質量%であることが望ましい。 $20\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子の含有率が0.01質量%以下であった場合、現像剤が密に詰まりやすくなり、剤劣化を起こしやすくなる。 $20\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子の含有率が10質量%以上であった場合、キャリア粒子微粉によるキャリア付着を生じる傾向がある。 $74\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子の含有率が0.1質量%以下であった場合に関しても、高密度による剤劣化を引き起こしやすく、20質量%以上であった場合には、トナーに適当な帯電量を与えるために必要な表面積が十分に得られなくなってしまうことがある。

【0034】

さらに、メッシュ法による $20\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子の $1000/4$ における磁気特性1000は $30 \sim 80\text{Am}^2/\text{kg}$ であることがキャリア付着の観点から好ましい。

【0035】

なお、磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径及び粒度分布は、キャリア粒子の製造条件や、篩いや種々の分級装置によるキャリア粒子の分級、及び分級品の混合等によって調整することが可能である。

【0036】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布計（堀場製作所株式会社製）により測定することができる。

【0037】

また、メッシュ法による $20\mu\text{m}$ 以下の微粉量及び $74\mu\text{m}$ 以上の粗粉量の測定は、各自開きのメッシュを用意し、例えば電磁式実験用ふるい振とう機（フリッチェ・ジャパンナリセット3型）を用いて測定することができる。この振とう機を用いる場合の測定方法としては、 $\text{Timer} = 5\text{min}$ 、 Amplitude 強度 = 2とし、試料は 200g を用いる。

【0038】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアの見かけ密度は1.5～3.0が好ましく、真比重は2.5～4.5が好ましい。見かけ密度が1.5未満、真比重が2.5未満であると、キャリア粒子の磁気特性とも関係するが、キャリア付着が生じやすくなる。また、トナーとの混合性が悪化し、均一な帯電を得ることが難しくなる。見かけ密度が3.0、真

10

20

30

40

50

比重が4.5を超えると現像剤中のシェアが大きくなり、トナーによるスペント、あるいはキャリア粒子におけるコート樹脂剥がれを生じやすくなる。

【0039】

キャリア粒子の真比重は、例えば乾式自動密度計アキュピック1330（島津製作所（株）社製）によって測定することができる。また、キャリア粒子の見かけ密度は、JIS Z 2504に準じて測定することができる。

【0040】

本発明に用いる磁性体分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂が好ましく、さらには一部又は全部が三次元的に架橋されている樹脂、例えばフェノール樹脂を含有する熱硬化性樹脂であることが好ましい。この樹脂を用いることにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、磁性体分散型樹脂キャリアの強度をアップさせることができ、多数枚の複写においても金属化合物粒子の脱離が起こりにくい。

10

【0041】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、帯電付与性向上、耐スペント性向上の観点から、シリコーン樹脂の如きコート樹脂をコートして用いられることが好ましいが、バインダー樹脂として熱硬化性樹脂を用いることで、密着性、均一性に優れ、より良好なコートを形成することができる。

【0042】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアを得る方法としては、特に限定を受けるものではないが、本発明においては、バインダー樹脂となるモノマーと上記金属化合物粒子と溶媒とが均一に分散又は溶解されているような溶液中で、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリア粒子中に分散する金属化合物粒子に親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉のない磁性体分散型樹脂キャリアを得る方法、が好適に用いられる。

20

【0043】

また、高画質化を達成するために重量平均粒径が3～10μmのように小粒径トナーを用いた場合、キャリア粒径もトナーに応じて小粒径化することが好ましく、上述した製造方法であれば、キャリア粒径が小粒径化しても平均粒径に関係なく微粉の少ないキャリア粒子を製造できる。

【0044】

30

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性のモノマー重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、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；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-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-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸差フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、-クロルエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルエーテル、p-クロルフェニルエーテル、p-ブロムフェニルエーテル、p-ニトロフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

40

【0045】

50

これらのモノマーは単独又は混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

【0046】

前述したように、磁性体分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂は三次元的に架橋されることが好ましく、本発明では、このような架橋を形成する架橋剤を用いることが好ましい。架橋剤としては、重合性の二重結合を一分子当たり二個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。

【0047】

架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；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、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、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタ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、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンが挙げられる。

【0048】

これらの架橋剤は、二種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合物にあらかじめ混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。

【0049】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアに用いられる、その他のバインダー樹脂のモノマーとしては、エポキシ樹脂を出発原料であるビスフェノール類とエピクロロヒドリン；フェノール樹脂の出発原料であるフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の出発原料である尿素とアルデヒド類、メラミン樹脂の出発原料であるメラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【0050】

もっとも好ましいバインダー樹脂はフェノール樹脂である。その出発原料としては、フェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシル、p-tert-ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

【0051】

これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミンの如きアミン類を挙げることができる。

【0052】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアに用いる金属化合物粒子としては、例えば磁性を示す $MO \cdot Fe_2O_3$ 又は MFe_2O_4 の式で表されるマグネタイト又はフェライトが挙げられる。式中、Mは3価、2価あるいは1価の金属イオンを示す。

【0053】

Mとしては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb、Li等が挙げられる。

【0054】

上記金属化合物粒子には、Mが単独の化合物、あるいは複数種のMを含む化合物を用いることができる。このような金属化合物粒子としては、例えばマグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Feフェライト、Mn-Mg

10

20

30

40

50

- F e系フェライト、C a - M n - F e系フェライト、C a - M g - F e系フェライト、L i - F e系フェライト、C u - Z n - F e系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

【0055】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアでは、金属化合物粒子として、前述したマグネタイトやフェライト等、強磁性の金属化合物粒子（以下、強磁性の金属化合物粒子のことを「第一の金属化合物粒子」ともいう）と、第一の金属化合物粒子に比べて弱い磁性を示す金属酸化物粒子等の金属化合物粒子（以下、相対的に弱い磁性を示す金属化合物粒子のことを「第二の金属化合物粒子」ともいう）とを含むことが好ましい。第二の金属化合物粒子の磁性については、上記第一の金属化合物粒子よりも弱ければよく、非磁性を含むものである。このような第二の金属化合物粒子としては、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO 、 MnO_2 、 $-Fe_2O_3$ 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 等が挙げられる。

10

【0056】

前記第二の金属化合物粒子は、前述したように、キャリア粒子内部より、キャリア粒子表面により多く存在していることが、 $1.0 \leq \log(R1000)/\log(R3000) \leq 1.3$ の関係を満たす上で好ましい。キャリア粒子表面における第二の金属化合物粒子の存在量は、前述したように、第一の金属化合物粒子との粒径のバランスや、後に詳述するが表面処理剤の使い分け等によって調整することができる。

【0057】

20

また、このように、少なくとも二種の金属化合物粒子を混合して用いる場合には、比重や形状が類似している金属化合物粒子を用いることが、バインダー樹脂との密着性及びキャリア粒子の強度を高めるためにより好ましい。このような組み合わせとしては、例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトと $-Fe_2O_3$ 、マグネタイトと SiO_2 、マグネタイトと Al_2O_3 、マグネタイトと TiO_2 の組み合わせが好ましく用いることができる。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが、特に好ましく用いることができる。

【0058】

上記のような金属化合物粒子を使用する場合、第一の金属化合物粒子の個数平均粒径は、キャリア粒子の粒径によっても変わるが、 $0.02 \sim 2 \mu m$ のものが好ましい。二種以上の金属化合物粒子を用いる場合、第一の金属化合物粒子の個数平均粒径は $0.02 \sim 2 \mu m$ のものが好ましく、第二の金属化合物粒子の個数平均粒径は $0.05 \sim 5 \mu m$ のものが好ましい。

30

【0059】

この場合、第一の金属化合物粒子の個数平均粒径（平均粒径 r_a ）と第二の金属化合物粒子の個数平均粒径（平均粒径 r_b ）の粒径比 r_b/r_a は 1.0 を超え 5.0 以下であることが好ましく、より好ましくは 1.2 以上 4.5 以下が良い。 1.0 倍以下であると、比抵抗が低い第一の金属化合物粒子が表面に出やすくなり、キャリア粒子の比抵抗を上げにくく、キャリア付着を防止する効果が得られにくくなる。また、 5 倍を超えると、キャリア粒子の強度が低下しやすく、キャリア粒子の破壊を引き起こしやすくなる。

40

【0060】

上記金属化合物の個数平均粒径は、例えば日立製作所（株）製の透過型電子顕微鏡 H - 8000 により測定することができる。この顕微鏡を用いる場合には、上記顕微鏡により $5000 \sim 20000$ 倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに粒径 $0.01 \mu m$ 以上の粒子を 300 個以上抽出し、例えばニコレ社（株）製の画像処理解析装置 L u z e x 3 により水平方向フェレ径をもって金属化合物粒子の粒径として測定し、平均化処理して個数平均粒径を算出するとよい。

【0061】

バインダー樹脂に分散される金属化合物粒子の比抵抗は、金属化合物粒子全体では $1 \times 10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ 以上の範囲であることが好ましく、特に二種以上の金属化合物粒子を混合し

50

て用いる場合には、第一の金属化合物粒子の比抵抗は $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上の範囲が好ましく、第二の金属化合物粒子は第一の金属化合物粒子よりも高い比抵抗を有するものを用いることが好ましい。好ましくは、本発明に用いる第二の金属化合物粒子の比抵抗は $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上のものが良い。

【0062】

金属化合物全体又は第一の金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 未満であると、含有量を減量しても所望の高比抵抗が得られにくく、電荷注入を招き、画質を落としたり、キャリア付着を招きやすい。また、二種以上の金属化合物粒子を使用する場合には、第二の金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 未満であると、磁性体分散型樹脂キャリアの比抵抗が低くなり、本発明の効果が得られにくくなることから好ましくない。金属化合物粒子の比抵抗は、第一の金属化合物粒子の種類、第二の金属化合物粒子の種類、後述する親油化処理における処理剤の種類や処理条件等によって調整することが可能である。また、金属化合物粒子の比抵抗測定方法は、キャリア粒子の比抵抗測定方法に準じる。

10

【0063】

二種以上の金属化合物粒子を分散した磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、含有する金属化合物粒子全体に占める、第一の金属化合物粒子の含有量は、70質量%を超え95質量%であることが好ましい。70質量%以下であると、磁性体分散型樹脂キャリアの高抵抗化は良好になる反面、キャリア粒子としての磁気力が小さくなり、キャリア付着を招く場合がある。また、95質量%を越えると、第一の金属化合物粒子の比抵抗にもよるが、より好ましい磁性体分散型樹脂キャリアの高抵抗化が図れない場合がある。

20

【0064】

本発明の磁性体分散型樹脂キャリアに含有される金属化合物粒子は、親油化処理されていることが、磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること、及び金属化合物粒子のキャリア粒子からの脱離を防止する上で好ましい。特に、好ましく用いられる重合法においてキャリア粒子を製造した場合、モノマーと溶媒が均一になっている液中から重合反応が進むと同時に溶液に不溶化した粒子が生成する。そのときに、上記親油化処理には、金属化合物粒子が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。

【0065】

さらに、親油化処理を施した金属化合物粒子を用いた場合、フッ化カルシウムの如き懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア粒子表面に残存することによる帯電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。

30

【0066】

親油化処理は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基から選ばれた一種又は二種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。特に、好ましく用いられる重合法によりキャリア粒子を製造した場合、親油性及び疎水性と親水性のバランスが取れた上記のような基を持った処理剤を用いて処理することで、帯電付与性能が安定し、粒子強度の高い高耐久性のキャリア粒子を得ることができる。なかでも、とりわけエポキシ基が好ましく用いられる。

40

【0067】

金属化合物粒子は、100重量部当たり0.1~10重量部（より好ましくは、0.2~6重量部）の親油化処理剤で処理されていることが金属化合物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

【0068】

特に二種以上の金属化合物粒子を混合して用いる場合には、第二の金属化合物粒子は、第一の金属化合物粒子よりも処理量を多くすることが好ましい。そうすることで、特に、重合法により製造された場合、抵抗のより高い第二の金属化合物粒子がキャリア粒子表面に多く存在でき、キャリア粒子の抵抗を適度に維持することができる。

【0069】

50

さらに、第二の金属化合物粒子は、第一の金属化合物粒子より官能基数が多い処理剤で処理されることが、抵抗維持の観点で好ましい。この場合、官能基は、親油性や疎水性において同程度のものであること、具体的には同じ種類の官能基であることが好ましく、特に、第二の金属化合物粒子が、アミノ基を二個持った処理剤で処理され、第一の金属化合物粒子はアミノ基を一個持った処理剤で処理されることが好ましい。

【0070】

さらには、第二の金属化合物粒子は、第一の金属化合物粒子よりも、親油化処理後に、第一の金属化合物粒子表面に比べて高い極性の官能基を有する親油化処理剤によって処理されていることが好ましい。特に、第二の金属化合物粒子は、エポキシ基を持った処理剤で処理され、第一の金属化合物粒子はアミノ基を持った処理剤で処理されることが好ましい

10

【0071】

アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば - アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、エチレンジアミン、エチレントリアミン、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、イソプロピルトリ(N - アミノエチル)チタネート等が挙げられる。

【0072】

20

メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0073】

エポキシ基をもつ親油化処理剤としては、例えば - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、エピクロルヒドリン、グリシドール、スチレン - (メタ) アクリル酸グリシジル共重合体、等が挙げられる。

【0074】

また、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアは、上述したように、キャリア粒子表面は、帯電付与性向上、耐スメント性向上の観点から、好ましく、シリコーン樹脂の如きコート樹脂(表面処理樹脂)をコートして用いられるが、被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。

30

【0075】

このような表面処理樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン - アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレインとテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素 - メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン - グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリブタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。

40

【0076】

中でもシリコーン樹脂、フッ素樹脂は、コアとの密着性、スメント防止等の観点から、好ましく用いられ、単独で用いることもできるが、被膜強度を高め、好ましい帯電に制御す

50

るために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。

【0077】

さらに、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、コア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、カップリング剤をプライマー剤として使用することにより、その後の樹脂層の形成において、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

【0078】

上記カップリング剤としては、本発明では前述したように種々のシラン化合物を用いることができるが、アミノ基を有するシラン化合物であるアミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、好ましい帯電量をトナーに付与できる。さらに、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている、親油化処理剤と、シリコーン樹脂との両者を活性化させることができ、このため、シリコーン樹脂とキャリア粒子との密着性をさらに高め、同時に樹脂の硬化を促進することで、より強固な被膜を形成することができる。

10

【0079】

本発明に用いられるトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷現像用トナーであり、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。本発明では、重量平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のトナーを用いることが特に有効であり好ましい。

【0080】

トナーの重量平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満の場合、特に、低湿環境下においてチャージアップの如き問題が起こりやすくなる。また、トナー自身も粉体としてのハンドリング性が低い。トナーの重量平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を越えると、特に高温高湿下において、飛び散り及びかぶりの如き問題が起こりやすくなる。また、トナー粒子一個が大きくなるために、解像度の高いより緻密な画像を得にくく、さらに、静電的な転写を行うとトナーの飛び散りが生じやすくなる。

20

【0081】

トナーの結着樹脂としては、少なくともポリエステル樹脂を含むことが特に有効である。ポリエステル樹脂は、定着性に優れ、トナーの結着樹脂に好ましく用いられている。一方でポリエステル樹脂は、負帯電能が強く、特に低湿環境において帯電が過大になりやすいという問題を持っていた。しかし、結着樹脂としてポリエステル樹脂を含むトナーと、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアとを併用すると、上記のような弊害がなく、優れた現像剤を得ることができる。

30

【0082】

その他の結着樹脂としては、例えばポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体から得られる高分子化合物；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-アクリル酸エステル重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-p-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-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-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂；脂肪族多価アルコール、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール類及びジフェノール類から選択される単量体を構造単位として有するポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂が挙げられる。

40

【0083】

さらに本発明に用いられるトナーは、下記式で求められる形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 120$ であることがより好ましい。形状係数 $SF-1$ が 120 を超えるトナーにおいては、現像剤の流動性が大きくなりやすく、長期の耐久試験において帯電量の変化を起こしやす

50

い。SF-1が100～120の範囲内であるトナーは、紙上への転写効率が高く、感光体に乗せるトナー量が少なくても、これまでのトナーと同等の濃度が出せるため、コスト面においても有利である。また、パッキング密度が高くなりやすいため、キャリア粒子との接触機会は多く、常に安定した帯電を保持しやすい。

【0084】

【数3】

形状係数(SF-1) = $\{(MXLNG)^2 / AREA\} \times (\quad / 4) \times 100$

(式中、MXLNGはトナーの最大径を示し、AREAはトナーの投影面積を示す。)

【0085】

トナーの形状係数は、トナーの製造方法に応じてトナーの粒子形状を制御することにより調整することができ、例えば重合法では、重合性単量体の分散条件、使用する材料の種類や、使用する材料の表面疎水化処理等によって調整することができ、例えば粉砕法では、機械的や熱的な球形化処理によって調整することができる。

10

【0086】

本発明に用いられるトナーは、コア部とこれを被覆するシェル部とからなるコア/シェル構造を有しており、コア部が低軟化点物質で形成されていることが好ましい。上記トナーは、低軟化点物質を用い、低温定着、オイルレス定着に有利となっているが、機械的シェアによる発熱に不利な方向にあり、現像器内での攪拌等により、トナースペントを起こすことがある。しかし、本発明の磁性体分散型樹脂キャリアと組み合わせて用いることで、その懸念は解消される。

20

【0087】

低軟化点物質としては、例えばガラス転移点温度(Tg)に基づき選択される結着樹脂や、ワックス等が挙げられるが、ワックスであると、加熱によるコア部の軟化特性を容易に制御することができ好ましい。本発明に用いられるトナーには、固体ワックスが1～40質量%、好ましくは2～30質量%含有されることが好適である。ワックスが1質量%未満であるとオフセット抑制効果が小さく、40質量%を超えるとトナー表面にも偏在するようになり、トナーによるキャリア粒子汚染等が生じやすくなることで、画像濃度変化が大きくなりやすい。

【0088】

好ましいワックスとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布において、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.45以下であり、かつ溶解度パラメーターが8.4～10.5のワックスである。このようなワックスによれば、流動性に優れるトナーが得られ、光沢ムラのない均一な定着画像が得られ、さらに定着装置の加熱部材に対する汚染や保存性の低下が生じ難く、かつ定着性及び定着画像の光透過性に優れ、トナーを溶融させて透明性に優れたフルカラーOHPを作成する際に、ワックスの一部又は全部が適度に加熱部材を被覆し、トナーがオフセットすることなくフルカラーOHPが作成でき、かつ良好な低温定着性が発現できることに加えて、例えば加熱加圧ローラ式定着装置における加圧ローラ等の圧接部材の長寿命化を達成する上でより一層効果的である。

30

【0089】

本発明で用いられるトナーに含有されるワックスは、ダブルカラムを用いたGPCによる分子量分布において、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.45以下、好ましくは1.30以下であることが、定着画像の均一性の点、及び、トナーの良好な転写性及び感光体に接触して帯電するための接触帯電手段の汚染を防止する上でより好ましい。ワックスのMw/Mnの値が1.45を超える場合には、トナーの流動性が低下することにより、定着画像の光沢ムラ、トナーの転写性の低下が生じ易く、さらにトナーによるキャリア粒子の汚染が生じ易くなる。

40

【0090】

本発明においてワックスの分子量分布は、ダブルカラムを用いたGPCにより次の条件で測定される。

50

【0091】

(GPC測定条件)

装置 : GPC - 150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH - HT 30 cm² 連 (東ソー社製)

温度 : 135

溶媒 : o - ジクロロベンゼン (0.1% アイオノール添加)

流速 : 1.0 ml/min

試料 : 濃度 0.15% の試料を 0.4 ml 注入

【0092】

以上の条件で測定し、試料の分子量算出に当たっては単分散ポリウレタン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって、重量平均分子量及び数平均分子量を算出する。

10

【0093】

また、本発明で用いられるトナーに含有されるワックスは、溶解度パラメーター (SP 値) が 8.4 ~ 10.5 であることが好ましい。溶解度パラメーターが上記範囲よりも小さいと、用いるバインダー樹脂との相溶性が乏しく、結果的にバインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、定着領域が狭くなるだけでなく、フルカラートランスペアレンシーの十分な透過性が得られなくなることがある。上記範囲よりも大きいと、トナーを長期間保存した際、トナー同士のブロッキングが発生しやすいことに加えて、バインダー樹脂と低軟化点物質の相溶性が良くなりすぎ、定着時において定着部材と結着樹脂との間に十分な離形性を発現しにくく、オフセット現象を起こしやすくなることがある。ワックスの溶解度パラメーター値は、例えば原子団の加成性を利用した Fedors の方法 (Polym. Eng. Sci., 14(2)147(1974)) を用いて算出することができる。

20

【0094】

本発明に用いられるワックスの融点は、40 ~ 150 であることが好ましく、50 ~ 120 が特に好ましい。ワックスの融点が 40 より低い場合はトナーの耐ブロッキング性を弱め、多数枚の複写時でのスリーブを汚染しやすくなり、画像形成スピードを変えた際に現像剤のコートが不均一となり画像濃度ムラが生じやすい。ワックスの融点が 150 を超える場合は、粉砕法によるトナーの製法において結着樹脂との均一混合に過大のエネルギーが必要になり、重合法によるトナーの製法においても、単量体系の粘度が高まり、これを均一化するために、装置の大型化あるいは相溶する量に限界があるため、適量のワックスを含有させることが困難になる場合があるなど好ましくない。

30

【0095】

ワックスの融点は、ASTM D3418 - 8 に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク (main peak) 値の温度とする。ASTM D3418 - 8 に準ずる測定には、例えばパーキンエルマー社製 DSC - 7 を用いる。この装置を用いる測定では、例えば装置検出部の温度補正はインジウム垂鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 10 /min で温度 20 ~ 200 の範囲で測定を行うことができる。

40

【0096】

本発明に用いられるワックスの 100 における溶融粘度は、1 ~ 50 mPa · s であることが好ましく、さらに 3 ~ 30 mPa · s であることがより好ましい。ワックスの溶融粘度が 1 mPa · s より低い場合には、磁性キャリア粒子を用いトナーを現像する際に、トナーと磁性キャリア粒子との間のズリ力によりダメージを生じやすく、外添剤の埋没やトナー破碎が生じやすく、種々の画像形成スピードに対して、常に安定量の現像剤をコートするのが難しくなる傾向がある。ワックスの溶融粘度が 50 mPa · s を超える場合には、重合方法を用いてトナーを製造する際、分散質の粘度が高すぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナーを得ることが容易でなく、粒度分布の広いトナーとなりやすい。

50

【0097】

ワックスの溶融粘度の測定は、例えばH A A K E社製V T - 5 0 0にてコーンプレート型ローター（P K - 1）を用い測定する方法が挙げられる。

【0098】

さらに、本発明に用いられるワックスは、G P Cにより測定される分子量分布が、2つ以上のピーク又は1つ以上のピークと1つ以上のショルダーとを有し、かつ分子量分布において、重量平均分子量（M w）が200～2000、数平均分子量（M n）が150～2000であることが好ましい。上述の分子量分布は、単一のワックス又は複数のワックスのいずれで達成しても良く、結果として結晶性が障害でき、透明性がより一層向上する。

【0099】

二種以上のワックスをブレンドする方法としては特に制約を受けるものではないが、例えばブレンドするワックスの融点以上においてメディア式分散機（ボールミル、サンドミル、アトライター、アベックスミル、コボールミル、ハンディミル）を用いて溶融ブレンドすることや、ブレンドするワックスを重合性単量体中へ溶解させ、メディア式分散機にてブレンドすることも可能である。このとき添加物として、顔料、荷電制御剤、重合開始剤を使用してもかまわない。

【0100】

ワックスの重量平均分子量（M w）は200～2000、数平均分子量（M n）は150～200であることが好ましい。より好ましくはM wが200～1500、さらに好ましくは300～1000、M nは200～1500、さらに好ましくは250～1000であることが良い。ワックスのM wが200未満又はM nが150未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下することがある。ワックスのM wが2000超又はM nが2000超の場合には、ワックス自体の結晶性が発現し、透明性が低下することがある。

【0101】

本発明に用いることが可能なワックスとしては、例えばパラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられる。その中でも、より高品位なフルカラーO H P画像が得られる点でエステルワックスが特に好ましい。

【0102】

本発明に用いられるトナーは、シリカ微粒子及び酸化チタン微粒子から少なくとも選択される微粒子を外添剤として有することが、現像剤に流動性を持たせると共に環境特性を向上させる上でより好ましい。

【0103】

その他の外添剤としては、金属酸化物粉体（酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛、など）、窒化物粉体（窒化ケイ素など）、炭化物粉体（炭化ケイ素など）、金属塩粉体（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）、脂肪酸金属塩粉体（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）、カーボンブラック、シリカ粉体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、シリコーンの如き材料の微粉末が好ましい。

【0104】

外添剤として上述した微粉末の個数平均粒径は0.2 μ m以下であることが好ましい。個数平均粒径が0.2 μ mを越えるとトナーの流動性が低下し、現像及び転写時に画質が低下することがある。上記平均粒径は、磁性体分散型樹脂キャリアにおける金属化合物粒子の体積平均粒径と同様に測定することができる。

【0105】

外添剤の使用量は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.05～5重量部が用いられる。外添剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。外添剤は、疎水化処理を行ったものがより好ましい。また、外添剤は、

10

20

30

40

50

BET法による窒素吸着によった比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好である。また、トナー粒子と外添剤との混合処理は、ヘンシェルミキサーの如き混合機を使用して行うことができる。

【0106】

トナーを製造する方法としては、特に限定されず、結着樹脂及び着色剤、その他の内添物を溶融混練し、混練物を冷却後粉碎分級する方法、懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法、又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法を用いトナーを製造する方法等、種々の方法が挙げられる。

10

【0107】

本発明においては、比較的容易に粒度分布がシャープで、粒径が $3 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子トナーを得る上で、常圧下での、又は加圧下での懸濁重合方法によるトナーの製法が好ましい。

【0108】

低軟化点物質をトナー粒子中に内包化せしめる方法としては、例えば重合法において、主要単量体の極性よりも低軟化点物質の極性の方を小さく設定する方法が挙げられ、さらに少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることにより、低軟化点物質を極性樹脂（外殻樹脂）で被覆した、いわゆるコア/シェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

20

【0109】

トナーの粒度分布制御や粒径は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用とする分散剤の種類や添加量を変える方法や、例えばトナー粒子製造時における製造装置や分級装置のローラの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状等の機械的装置条件、又は水系媒体中での固形分濃度等を制御することにより調整することができる。

【0110】

トナーの外殻樹脂としては、コア部を形成する樹脂やワックス等に対して高い極性の樹脂が用いられ、例えばスチレン-（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。重合法による直接トナーを得る方法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。

30

【0111】

上記樹脂や結着樹脂等、本発明に用いられる樹脂を形成するための重合性単量体としては、具体的には、スチレン；o-（m-，p-）メチルスチレン、m-（p-）エチルスチレンの如きスチレン単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン単量体が好ましく用いられる。樹脂の極性は、樹脂や単量体の種類を適宜選択することで調整してもよいし、アミノ基やスルホン基、水酸基等の親水基を樹脂に導入することで調整してもよい。

40

【0112】

本発明に用いられる着色剤としては下記のもものが挙げられる。

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、等が挙げられる。

【0113】

50

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0114】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

10

【0115】

これらの着色剤は、単独又は混合して用いることができ、さらには固溶体の状態で用いることができる。

【0116】

ブラック着色剤としては、カーボンブラック、及び上記に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色したもの等が挙げられる。

【0117】

着色剤は、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂や外殻樹脂等を含む樹脂100重量部に対し1～20重量部添加して用いられる。

20

【0118】

本発明に用いられるトナーには、荷電制御剤等、結着樹脂や着色剤の他にも種々の材料を添加することができる。トナーに用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。カラートナーの場合は、特に、無色又は淡色でトナーの帯電スピードが速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。さらに本発明において直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性がなく水系媒体への可溶化物のない荷電制御剤が特に好ましい。

【0119】

例えば、ネガ系荷電制御剤として、サリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸又はそれらの誘導体の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物；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。また、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高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。

30

【0120】

該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部が好ましく、ジアルキルサリチル酸金属化合物が特に好ましく用いられる。

【0121】

直接重合方法によりトナー粒子を生成する場合には、重合開始剤として、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'-アゾビス-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の如きアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

40

【0122】

該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5～20重量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。重合度を制御するための

50

公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等をさらに添加し用いることも可能である。

【0123】

トナーの製造方法として懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤として無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としてはポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。これらは水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~10.0重量部を使用することが好ましい。

10

【0124】

これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0125】

また、これら分散剤の微細化のための0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン型、アニオン型又はカチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

20

【0126】

トナーの製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中に低軟化物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、前述した分散剤(分散安定剤)を含有する水相中に、通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザー等により分散させる。好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。

30

【0127】

その後は分散安定剤の作用により粒子状態が維持され、かつ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、さらに、耐久特性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0128】

トナーは、前述したように、重合法において重合性単量体を水系媒体中に分散する条件によって粒度分布を調整することができるが、得られたトナー粒子を分級して粒度分布を制御しても良く、その方法として好ましくは、慣性力を利用した多分割分級装置を用いることが好ましい。この装置を用いることにより、本発明で好ましい粒度分布を有するトナーを効率的に製造できる。

40

【0129】

本発明に用いられるトナーの平均粒径及び粒度分布は、例えばレーザースキャン粒度分布アナライザーCIS-100(GALLAI社製)を用いて測定することができる。このアナライザーを用いる場合の具体的な測定方法としては、例えば純水100~150mlに界面活性剤(例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml添加し、これに測

50

定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電界液を超音波分散器で1～3分間分散処理し、0.5μm～60μmの粒子を測定して、この条件で測定した個数平均粒径、重量平均粒径をコンピュータ処理により求める。

【0130】

トナーの形状係数SF-1は、トナーの投影像から求めることができ、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い、トナー像(倍率300倍)を300個以上無作為にサンプリングし、その画像情報は、例えばインターフェースを介してFE-SEM(S-800)に接続されるニレコ社製画像解析装置(Luze x3)に導入し解析を行い、下式より算出される。

【数4】

$$SF-1 = \{ (MXLNG)^2 / AREA \} \times (/ 4) \times 100$$

(式中MX LNGは、トナーの最大径を示し、AREAは、トナーの投影面積を示す。)

【0131】

【実施例】

以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0132】

＜キャリア製造例1＞

(i)フェノール

7.5重量部

(ii)ホルマリン溶液

11.25重量部

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

(iii)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量%で親油化処理したマグネタイト微粒子

70重量部

(平均粒径0.35μm、比抵抗 $5.3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)

(iv)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量%で親油化処理したα-Fe₂O₃微粒子

18重量部

(平均粒径0.60μm、比抵抗 $2.1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$)

上記材料及び水11重量部を40に保ちながら1時間混合した。ここで、上記マグネタイト及びα-Fe₂O₃の親油化処理は、マグネタイト99.0重量部及びα-Fe₂O₃99.0重量部のそれぞれに対して1.0重量部のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加え、ヘンシェルミキサー内で100で30分間、予備混合撹拌することによって行った。

【0133】

このスラリーに、塩基性触媒として28重量%アンモニア水2.0重量部、及び水11重量部を加え、撹拌、混合しながら40分間で85まで昇温・保持し、3時間反応させ、フェノール樹脂を生成し硬化させた。その後、30まで冷却し、100重量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg($6.7 \times 10^2 \text{Pa}$))以下に160で乾燥して、フェノール樹脂をバインダー樹脂としたマグネタイト微粒子含有球状の磁性キャリアコア粒子を得た。

【0134】

この粒子を60メッシュ及び100メッシュの篩にかけて粗大粒子の除去を行い、次いでコアンダ効果を利用した多分割風力分級機(エッボジェットラボEJ-L-3、日鉄鉱業社製)を使用して微粉除去及び粗粉除去を行い、体積平均粒径37μmのキャリアコア粒子を得た。

10

20

30

40

50

【0135】

得られたキャリアコア粒子をコーター内に投入し、剪断応力を連続して印加しながら、トルエン溶媒を用いて希釈した - アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3 wt % を投入し、キャリアコア粒子表面を処理した。キャリアコア粒子表面の処理は、40、500 torr (6.7×10^4 Pa)、乾燥室素気流下で溶媒を揮発させながら行った。引き続き、上記表面処理を行ったコア粒子に、置換基がすべてメチル基であるストレートシリコーン樹脂 0.5 wt % 及び - アミノプロピルトリメトキシシラン 0.015 wt % の混合物を、トルエンを溶媒としてコートし、140 で焼き付けた。

【0136】

次いで、上記コートを行った粒子を、100メッシュの篩にかけて凝集による粗大粒子をカットし、次いで上記多分割風力分級機で微粉及び粗粉を除去して粒度分布を調整し、磁性コートキャリア No. 1 を得た。

10

【0137】

得られた磁性コートキャリア No. 1 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。

また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

【0138】

<キャリア製造例 2>

キャリア製造例 1 において、ヘマタイトの親油化処理量を 1.4 重量部に変更することを出いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 2 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 2 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

20

【0139】

<キャリア製造例 3>

キャリア製造例 1 において、マグネタイトの親油化処理剤を - アミノプロピルトリメトキシシランに変更することを出いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 3 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 3 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

30

【0140】

<キャリア製造例 4>

キャリア製造例 1 において、マグネタイトの親油化処理剤を、-メルカプトプロピルトリメトキシシランに変更することを出いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 4 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 4 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

40

【0141】

<キャリア製造例 5>

キャリア製造例 1 において、マグネタイトの親油化処理剤を - アミノプロピルトリメトキシシランにし、ヘマタイトの親油化処理量を 1.4 重量部に変更することを出いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 5 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 5 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

【0142】

<キャリア製造例 6>

50

キャリア製造例 1 において、フェノール樹脂硬化時の攪拌速度を 1.5 倍に変更すること
を除いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 6 を得た。得られ
た磁性コートキャリア No. 6 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコ
ートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒
径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察され
た。

【0143】

<キャリア製造例 7>

キャリア製造例 1 において、フェノール樹脂硬化時の攪拌速度を 2/3 倍に変更すること
を除いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 7 を得た。得られ
た磁性コートキャリア No. 7 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得られたコ
ートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったところ、粒
径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察され
た。

10

【0144】

<キャリア製造例 8>

キャリア製造例 1 において、フェノール樹脂硬化時の攪拌速度を 2/3 倍にし、反応温度
を 80℃ に変更することを除いては、キャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア
No. 8 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 8 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に
示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面
観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在し
ていることが観察された。

20

【0145】

<キャリア製造例 9>

キャリア製造例 1 において、ヘマタイトの粒径を $0.3 \mu\text{m}$ (比抵抗 $1.5 \times 10^9 \text{ cm}$) に変更すること
を除いてはキャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 9 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 9 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。
また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を
行ったところ、マグネタイト粒子とヘマタイト粒子が、均一に分散されている様子が観察
された。

30

【0146】

<キャリア製造例 10>

キャリア製造例 1 において、マグネタイトの粒径を $0.11 \mu\text{m}$ (比抵抗 $2.2 \times 10^5 \text{ cm}$) に変更すること
を除いてはキャリア製造例 10 と同様にして磁性コートキャリア No. 10 を得た。得られた磁性コートキャリア No. 10 の製法及び物性を表 1 及び表
2 に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて
断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存
在していることが観察された。

【0147】

<キャリア製造例 11>

キャリア製造例 1 において、コート処理をポリエステル樹脂 0.5 質量部のみに変更する
ことを除いてはキャリア製造例 11 と同様にして磁性コートキャリア No. 11 を得た。
得られた磁性コートキャリア No. 11 の製法及び物性を表 1 及び表 2 に示す。また、得
られたコートキャリア粒子を、FB2000C (日立製作所製) にて断面観察を行ったと
ころ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観
察された。

40

【0148】

<キャリア製造例 12>

キャリア製造例 1 において、コート樹脂をフッ素アクリル樹脂 0.5 質量部に変更するこ
とを除いてはキャリア製造例 1 と同様にして磁性コートキャリア No. 12 を得た。得ら

50

れた磁性コートキャリアNo. 12の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C（日立製作所製）にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

【0149】

<キャリア製造例13>

・テレフタル酸無水トリメリット酸／プロピレンオキサイド付加ビスフェノール

Aの誘導体からなるポリエステル樹脂

19質量部

・Cu-Znフェライト

80質量部

・4級アンモニウム塩化合物

1質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合し、二軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級した後、0.02μmのスチレン/メチルメタクリレート共重合樹脂粒子0.5質量%をハイブリタイザー（奈良機械社製）で乾式コートし、磁性コートキャリアNo. 13を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 13の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C（日立製作所製）にて断面観察を行ったところ、Cu-Zn

【0150】

<キャリア製造例14>

キャリア製造例1において、マグネタイトとヘマタイトの比率を60/40に変更することを除いてはキャリア製造例1と同様にして磁性コートキャリアNo. 14を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 14の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C（日立製作所製）にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

【0151】

<キャリア製造例15>

キャリア製造例13において、Cu-ZnフェライトをMn-フェライトに変更し、結着樹脂と磁性体の混合比を15/85に変更することを除いてはキャリア製造例13と同様にして磁性コートキャリアNo. 15を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 15の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C（日立製作所製）にて断面観察を行ったところ、Mn-フェライト粒子は、キャリア粒子中に均一に分散されている様子が観察された。

【0152】

<キャリア製造例16>

キャリア製造例1において、マグネタイトの粒径を0.23μm（比抵抗 3.4×10^5 cm）、親油化処理量を0.7重量部に、ヘマタイトの粒径を0.5μm（比抵抗 2.0×10^9 cm）、親油化処理量を0.7重量部に、さらにマグネタイトとヘマタイトの比率を90/10に変更することを除いてはキャリア製造例1と同様にして磁性コートキャリアNo. 16を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 16の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C（日立製作所製）にて断面観察を行ったところ、マグネタイト粒子とヘマタイト粒子がほぼ均一に分散されていた。

【0153】

<キャリア製造例17>

キャリア製造例1において、マグネタイトの親油化処理剤を - アミノプロピルトリメト

10

20

30

40

50

キシシランに、ヘマタイトの親油化処理剤をN - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシランに変更することを除いてはキャリア製造例1と同様にして磁性コートキャリアNo. 17を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 17の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C(日立製作所製)にて断面観察を行ったところ、粒径の大きなヘマタイト粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

【0154】

<キャリア製造例18>

キャリア製造例1において、ヘマタイトを非磁性 SnO_2 (粒径 $0.45\mu\text{m}$ 、比抵抗 $8.0 \times 10^4\text{ cm}$)に変更することを除いてはキャリア製造例1と同様にして磁性コートキャリアNo. 18を得た。得られた磁性コートキャリアNo. 18の製法及び物性を表1及び表2に示す。また、得られたコートキャリア粒子を、FB2000C(日立製作所製)にて断面観察を行ったところ、粒径の大きな SnO_2 粒子がキャリア粒子表面にリッチに存在していることが観察された。

10

【0155】

<キャリア製造例19>

キャリア製造例1において、フェノール-ホルマリンの結着樹脂成分とマグネタイト、ヘマタイトの金属酸化物粒子成分の比率を4:96に変更することを除いては、製造例1と同様にして磁性コートキャリアを得ようとしたが、粒子を生成することができなかった。

【0156】

20

【表1】

表1 キャリア製造例
金属化合物粒子

金属化合物粒子											
第一の金属化合物粒子				第二の金属化合物粒子				第一の金属化合物粒子／第二の金属化合物粒子			
No.	ハインター樹脂	種類	粒径 ra(μm)	親油化処理		種類	粒径 rb(μm)	種類	親油化処理		粒子／第二の金属化合物粒子
				種類	処理量(重量部)				種類	処理量(重量部)	
1	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
2	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1.4	80/20	
3	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	アミノ基含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
4	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	アミノ基含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
5	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	アミノ基含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1.4	90/10	
6	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
7	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
8	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
9	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.3	疎水性含有	1	80/20	
10	フェノール樹脂	ウレタン	0.11	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
11	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
12	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	
13	ポリイソシアネート樹脂	Cu-Znアクリル	0.4	—	—	—	—	—	—	100/0	
14	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	60/40	
15	ポリイソシアネート樹脂	Mnアクリル	0.4	—	—	—	—	—	—	100/0	
16	フェノール樹脂	ウレタン	0.23	疎水性含有	0.7	アクリル	0.5	疎水性含有	0.7	90/10	
17	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	アミノ基含有	1	アクリル	0.6	アミノ基×2含有	1	80/20	
18	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	酸化スズ	0.45	疎水性含有	1	80/20	
19	フェノール樹脂	ウレタン	0.35	疎水性含有	1	アクリル	0.6	疎水性含有	1	80/20	

【 0 1 5 7 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表2 キャリア製造例

No.	コート			金属化合物			R 1000	R 3000	$\frac{\log(R 1000)}{\log(R 3000)}$	備考
	添加量 (wt%)	コート材	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)	粒径 (μm)	含有量 (wt%)				
1	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	38	87	7×10^{13}	2×10^{12}	1.13	
2	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	36	86	1×10^{14}	5×10^{12}	1.1	
3	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	36	87	9×10^{13}	6×10^{12}	1.09	
4	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	37	87	1×10^{14}	8×10^{12}	1.09	
5	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	37	86	6×10^{13}	7×10^{11}	1.16	
6	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	29	87	3×10^{13}	9×10^{10}	1.23	
7	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	51	87	6×10^{13}	2×10^{12}	1.12	
8	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	63	83	5×10^{13}	2×10^{12}	1.11	
9	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	30	87	9×10^{10}	7 \times 10 ¹⁰ ナノ	—	
10	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	24	87	2×10^{13}	5×10^{10}	1.24	
11	—	ホリエステル樹脂	0.5	—	38	87	9×10^{13}	2×10^{12}	1.13	
12	アミナック 0.3	フッ素アクリル樹脂	0.5	アミナック 0.015	29	87	4×10^{13}	8×10^{11}	1.14	
13	—	St-MMA樹脂	0.5	—	38	75	3×10^{14}	5×10^{12}	1.11	
14	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	31	87	8×10^{13}	3×10^{12}	1.13	
15	—	St-MMA樹脂	0.5	—	34	82	3×10^{14}	6×10^{12}	1.13	
16	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	32	86	7×10^{13}	4×10^{10}	1.31	
17	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	38	87	8×10^{13}	5×10^{12}	1.09	
18	アミナック 0.3	メチルメタクリレート	0.5	アミナック 0.015	37	87	7×10^{10}	7 \times 10 ¹⁰ ナノ	—	
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	造粒できず

【0158】

<トナーの製造例1 (粉碎トナー1)>

- ・ポリエステル樹脂 (プロポキシ化ビスフェノールAとフマル酸との縮合ポリマー、酸化10. 8mg KOH/g) 100質量部
- ・C. I. ピグメントブルー15:3 5質量部
- ・ジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物 5質量部
- ・低分子量ポリプロピレン 5質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより混合し、ペントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕して、1mmのメッシュパスの粗砕物を得た。さらにジェットミルにて微粉碎を行った後、多分割分級機 (エルボウジェット) により分級を行い、シアントナー粒子を得た。

【0159】

このシアントナー粒子100質量部に対して、疎水化処理酸化チタン微粉体（一次粒子の個数平均粒径：0.02 μm）1.2質量部をヘンシェルミキサーにより混合し、重量平均粒径7.5 μmのシアントナーNo. 1を得た。得られたトナーNo. 1の物性を表3に示す。

【0160】

<トナーの製造例2（粉碎トナー2）>

トナーの製造例1において、熔融混練物の粉碎及び分級条件を変更することを除いては、トナーの製造例1と同様にして重量平均粒径2.8 μmのシアントナーNo. 2を得た。得られたトナーNo. 2の組成及び物性を表3に示す。

10

【0161】

<トナーの製造例3（粉碎トナー3）>

トナーの製造例1において、熔融混練物の粉碎及び分級条件を変更することを除いては、トナーの製造例1と同様にして重量平均粒径10.5 μmのシアントナーNo. 3を得た。得られたトナーNo. 3の組成及び物性を表3に示す。

【0162】

<トナーの製造例4（重合トナー1）>

イオン交換水710質量部に、0.1 M - Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し、60に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて12000 rpmにて攪拌した。これに1.0 M - CaCl_2 水溶液68質量部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

20

【0163】

- | | |
|-------------------------|--------|
| ・スチレン | 165質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 35質量部 |
| ・C.I.ピグメントブルー15：3（着色剤） | 15質量部 |
| ・ジアルキルサリチル酸金属化合物（荷電制御剤） | 5質量部 |
| ・飽和ポリエステル（極性樹脂） | 10質量部 |
| ・エステルワックス（融点70） | 50質量部 |

一方、上記材料を60に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、11000 rpmにて均一に溶解、分散した。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）10質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

30

【0164】

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式ホモミキサーにて11000 rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ80に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解した後、ろ過、水洗、乾燥をして、シアントナー粒子を得た。

【0165】

得られたシアントナー粒子100質量部に対して、疎水化処理シリカ微粉体（一次粒子の個数平均粒径：0.03 μm）を1.6質量部外添し、重量平均粒径7.8 μmのシアントナーNo. 4を得た。得られたトナーNo. 4の組成及び物性を表3に示す。

40

【0166】

<トナーの製造例5（重合トナー2）>

トナーの製造例4において、疎水化処理アルミナ微粉体（一次粒子の個数平均粒径：0.04 μm）1.2質量部をヘンシェルミキサーにより混合することを除いてはトナーの製造例4と同様にして重量平均粒径7.8 μmのシアントナーNo. 5を得た。得られたトナーNo. 5の組成及び物性を表3に示す。

【0167】

【表3】

表3 トナー物性

No.	製造方法	コア/シェル構造	粒径(μm)	SF-1	外添剤
1	粉碎法	なし	7.5	145	疎水性酸化チタン微粉体
2	粉碎法	なし	2.8	145	疎水性酸化チタン微粉体
3	粉碎法	なし	10.5	145	疎水性酸化チタン微粉体
4	重合法	コア/シェル構造	7.8	115	疎水性シリカ微粉体
5	重合法	コア/シェル構造	7.8	115	疎水性アルミナ微粉体

【0168】

〔参考例1〕

キャリアNo. 1 (92質量部)とトナーNo. 4 (8質量部)をV型混合機で混合し、
シアン現像剤Aとした。

10

【0169】

一方で、得られた二成分系現像剤Aを適用できるように、市販の複写機GP55 (キヤノン製)を改造した。

【0170】

感光体にはOPC感光ドラムを用いた。現像スリーブとしては、直径16mmのSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面処理し、表面粗さRzが10.8μmに調整したものを用いた。さらに、この現像スリーブを感光体の当接部に対して逆方向に150%で回転させた。さらに、帯電部材としては、磁性粒子を介して感光体と接触する、図1に示す磁気ブラシ帯電器を用いた。この帯電部材を感光体に対して逆方向に100%で回転させ、直流/交流電界 (-700V、1.5kHz/1.2kVpp)を重畳印加し、感光体を帯電させる。

20

【0171】

なお、磁性粒子には、MgOを5質量部、MnOを8質量部、SrOを4質量部、そしてFe₂O₃を83質量部、これらをそれぞれ微粒化し、これに水を添加混合し、造粒し、1300℃にて焼成し、粒度を調整して得られた、平均粒径28μmのフェライト磁性粒子 (1000が60Am²/kg、保磁力が4.38×10⁻¹kA/m [=55エルステッド])を用いた。

【0172】

また、クリーニングユニットを取り外し、また、定着装置を、加熱ローラ及び加圧ローラとともに、PFA (4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)による1.2μmの表層で被覆したローラにそれぞれ変更し、図1に示すように、感光ドラム101と、内部にマグネットローラ121を有し表面に導電性の磁性粒子123を担持する搬送スリーブ122によって形成される磁気ブラシ帯電器と、帯電した感光ドラム101に照射されるレーザー光124によって形成される静電潜像を現像する現像装置104と、トナー像を担持する感光ドラム101の表面に転写材125を当接させた状態でバイアス印加手段126からの電圧を印加して転写材125にトナー像を転写させる転写ブレード127と、を有する画像形成装置を構成した。

30

【0173】

現像装置104は、二成分現像剤を用いる接触現像方式の現像装置であり、トナー119a及びキャリア119bを収容する現像容器と、内部にマグネットローラ112を有し現像容器の開口部に回転自在に設けられる現像スリーブ111と、現像容器内に設けられ現像スリーブ111に向けて現像剤119を搬送する現像剤搬送スクリュウ113及び114と、現像容器の開口部に設けられ現像スリーブ111上の現像剤119の層厚を規制する規制ブレード115と、現像剤搬送スクリュウ113及び114の間を隔てる隔壁117と、現像容器中に開口する補給口120を有し補給用トナー118を収容する補給容器と、現像容器中の現像剤119のトナー濃度を検知するトナー濃度検知センサ128と、を有する。

40

【0174】

上記の装置において、現像コントラストを250V、カブリとの反転コントラストを-1

50

50Vに設定し、不図示の現像バイアス印加手段から、図2に示す非連続の交流電圧を有する現像バイアスを印加し、上記二成分系現像剤Aを用いて画出しを行った。画出しでは、画像面積10%のオリジナル原稿を使用し、180mm/secの画像形成速度で通紙試験を行い、常温低湿下(23 / 5%RH)にて転写効率、帯電安定性、キャリア付着、画像濃度に関して評価し、高温高湿下(32.5 / 80%RH)にて帯電安定性、キャリア付着、トナー飛散、かぶり、画像濃度に関して、以下の評価方法に基づいて評価した。

【0175】

転写効率の評価は、まず感光体ドラム上にベタ黒画像を形成し、そのベタ黒画像を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度(D1)をカラー反射濃度計(color reflection densitometer X-RITE 404A manufactured by X-Rite Co.)で測定した。次に、ベタ黒画像を感光体ドラム上に再度形成し、ベタ黒画像を記録材へ転写し、記録材上に転写されたベタ黒画像を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度(D2)を測定した。転写効率は、得られた画像濃度(D1)及び(D2)から下式に基づいて算出した。

【数5】

転写効率(%) = (D2 / D1) × 100

【0176】

帯電安定性は、常温低湿下、及び高温高湿下で3万枚の複写テストを行い、現像剤の帯電量変化から帯電安定性を評価した。評価は、1000枚複写時の帯電量と終了時の帯電量の変化幅を%で表し、以下の基準で行った。

- A：帯電量の変化幅が、0～10%
- B：帯電量の変化幅が、11～20%
- C：帯電量の変化幅が、21～30%
- D：帯電量の変化幅が、31～40%
- E：帯電量の変化幅が、41～50%
- F：帯電量の変化幅が、51%以上

【0177】

キャリア付着は、感光体ドラム上にベタ白画像を形成し、現像部を転写部との間における感光ドラム上の部分を透明な粘着テープで採取し、5cm×5cm中の感光ドラム上に付着していた磁性キャリアの個数をカウントし、1cm²当たりの付着キャリア粒子の個数を算出した。

- A：3個未満
- B：3個～5個
- C：6個～10個
- D：11個～15個
- E：16個～20個
- F：21個以上

【0178】

トナー飛散は、高温高湿下において3万枚画出しの後、現像器を取り出し、空回転機にセットする。現像器のスリーブ真下を中心にA4の紙を置き、10分間の空回転を行い、紙上に落ちたトナーの重量を測定し、以下の基準により評価した。

- A：3mg以下
- B：4～6mg
- C：7～9mg
- D：10～12mg
- E：13～15mg
- F：16mg以上

【0179】

かぶりに関しては、高温高湿下で反射濃度計(densitometer TC6MC：

10

20

30

40

50

(有)東京電色技術センター)を用いて、白紙の反射濃度、及び3万枚目の画像における非画像部の反射濃度を測定し、両者の反射濃度の差を白紙の反射濃度に対する割合として求め、以下の基準にしたがって評価した。

A : 0 . 5 % 以下

B : 0 . 6 ~ 1 . 0 %

C : 1 . 1 ~ 1 . 5 %

D : 1 . 6 ~ 2 . 0 %

E : 2 . 1 ~ 4 . 0 %

F : 4 . 1 % 以上

【0180】

画像濃度は、常温低湿下、及び高温高湿下において、初期及び3万枚の複写終了後にベタ黒画像を複写し、その濃度をカラー反射濃度計 (Color reflection densitometer X-RITE 404A manufactured by X-Rite Co.) で測定した。

【0181】

評価結果を表4に示す。なお、上記評価結果A~Fにおいて、A~Cまでを実用レベルとした。

【0182】

〔参考例1~9、実施例1~5、及び比較例1~8〕

表4に示すような、キャリア及びトナーの組み合わせに代え、現像剤B~Vを得る以外は参考例1と同様にして画出しを行い評価した。評価結果を表4に示す。

【0183】

【表4】

表4 評価結果																
	現像剤	キャリア	トナー	常温低湿下						高温高湿下						備考
				転写効率 (%)	帯電安定性	キャリア付着	画像濃度		帯電安定性	キャリア付着	トナー飛散	画像濃度				
							初期	3万枚後				初期	3万枚後			
参考例1	A	No.1	No.4	97	A	B	1.5	1.48	A	B	A	B	1.5	1.48		
実施例1	B	No.2	No.4	98	A	B	1.5	1.48	A	A	A	A	1.5	1.48		
実施例2	C	No.3	No.4	98	A	B	1.5	1.48	A	A	A	A	1.5	1.48		
実施例3	D	No.4	No.4	98	A	B	1.5	1.48	A	A	A	A	1.5	1.48		
実施例4	E	No.5	No.4	98	A	A	1.5	1.49	A	A	A	A	1.5	1.49		
参考例2	F	No.6	No.4	96	B	C	1.5	1.46	B	C	A	B	1.5	1.47		
参考例3	G	No.7	No.4	97	B	B	1.5	1.47	B	B	B	C	1.51	1.46		
参考例4	H	No.8	No.4	97	B	B	1.5	1.46	C	B	C	C	1.52	1.46		
参考例5	I	No.10	No.4	95	C	C	1.49	1.43	B	C	B	B	1.5	1.45		
参考例6	J	No.11	No.4	96	C	B	1.5	1.45	C	B	B	C	1.5	1.45		
参考例7	K	No.12	No.4	97	A	B	1.5	1.48	A	B	A	B	1.5	1.48		
参考例8	L	No.2	No.1	94	B	B	1.5	1.47	B	B	B	B	1.5	1.47		
参考例9	M	No.2	No.5	96	B	B	1.5	1.47	B	B	B	C	1.5	1.46		
実施例5	U	No.17	No.4	98	A	B	1.5	1.48	A	A	A	A	1.5	1.48		
比較例1	N	No.9	No.4	—	—	F	—	—	—	F	—	—	—	キャリア付着悪く実験中止		
比較例2	O	No.13	No.4	92	F	E	1.5	1.38	F	D	D	E	1.5	1.39		
比較例3	P	No.14	No.4	96	D	E	1.5	1.43	D	D	D	D	1.5	1.43		
比較例4	Q	No.15	No.4	89	F	D	1.5	1.38	F	D	E	E	1.5	1.38		
比較例5	R	No.16	No.4	94	F	E	1.5	1.39	F	E	E	F	1.5	1.39		
比較例6	S	No.2	No.2	85	F	E	1.5	1.39	E	D	E	F	1.5	1.4		
比較例7	T	No.2	No.3	89	E	D	1.5	1.41	D	D	E	E	1.5	1.42		
比較例8	V	No.18	No.4	—	—	F	—	—	—	F	—	—	—	キャリア付着悪く実験中止		

【0184】

【発明の効果】

本発明によれば、バインダー樹脂と、このバインダー樹脂中に分散され少なくとも磁性体を含む金属化合物粒子と、を含有する磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、キャリア粒子中における金属化合物粒子の含有率が80~99質量%であり、1000/4 kA/mにおける磁化の強さが45~75 A m²/kgであり、1000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR1000とし、3000 V/cmの電界強度となる電圧を印加したときの比抵抗をR3000としたときに1.0 log(R1000)/log(R3000) 1.3の関係を満たすことから、スペント化の発生及び感光体へのキャリア付着を抑制し、流動性に優れ、電荷のリークを防止でき、かつ掃き目ムラのない良好な画像を形成することが可能な磁性キャリア粒子及び二成分現像剤を提供することができる。

【0185】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアの $1000/4 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $50 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であると、感光体へのキャリア付着や掃き目ムラの発生を防止し、現像剤の劣化を抑制する上でより一層効果的である。

【0186】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径が $25 \sim 60 \mu\text{m}$ であると、磁気力及び比抵抗が共に十分な磁性体分散型樹脂キャリアとし、緻密な画像を形成する上でより効果的であり、磁性体分散型樹脂キャリアの体積平均粒径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であるとしてより一層効果的である。

【0187】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂が熱硬化性樹脂であると、キャリア粒子の強度を向上させ、キャリア粒子からの金属化合物粒子の脱離を防止する上でより一層効果的である。

10

【0188】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、金属化合物粒子は、強磁性を示す第一の金属化合物粒子と、これよりも弱い磁性を示す第二の金属化合物粒子とを含み、第二の金属化合物粒子は、第一の金属化合物粒子よりも高抵抗であると、感光体へのキャリア付着や現像バイアスのリーク、感光体の損傷、及び転写材へのキャリア粒子の転写等による画像欠陥を防止する上でより効果的であり、磁性体分散型樹脂キャリアにおける第二の金属化合物粒子がキャリア粒子内部よりキャリア粒子表面により多く存在していると、より一層効果的である。

20

【0189】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアにおける金属化合物粒子の表面は、エポキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなるグループから選ばれた一種以上の官能基を有する親油化処理剤で処理されていると、金属化合物粒子とバインダー樹脂との適度な混合性を保つ上でより一層効果的である。

【0190】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、第二の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の処理量は、第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の処理量よりも多いと、感光体へのキャリア付着や現像バイアスのリーク、感光体の損傷、及び転写材へのキャリア粒子の転写等による画像欠陥を防止するキャリア粒子を重合法にて得る上でより効果的であり、第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理剤の官能基数は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基数よりも大きいと、より一層効果的であり、第二の金属化合物粒子を処理する前記親油化処理剤の官能基の極性は、前記第一の金属化合物粒子を処理する親油化処理剤の官能基の極性よりも高いと、さらに一層効果的である。

30

【0191】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアにおいて、表面処理樹脂及びカップリング剤の少なくともいずれかにより表面が処理されていると、帯電付与性の向上や耐スペント性の向上の観点からより効果的であり、表面処理樹脂がシリコン樹脂及びフッ素樹脂の少なくともいずれかであるとより一層効果的である。

40

【0192】

また本発明では、磁性体分散型樹脂キャリアとトナーとを有する二成分現像剤において、トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であるが、このトナーは、前記式で求められる形状係数が $100 \sim 120$ の範囲内であると、トナーの転写効率を高め、常に安定した帯電を維持する上でより一層効果的である。

【0193】

また本発明では、トナーは、コア部とこれを被覆するシェル部とからなるコア/シェル構造を有しており、コア部にはワックスが含まれると、低温定着やオイルレス定着を実現し、かつ機械的シエアに伴う発熱による弊害を抑制する上でより一層効果的である。

【0194】

50

また本発明では、トナーは、シリカ微粒子及び酸化チタン微粒子から少なくとも選択される微粒子を外添剤として有すると、現像剤の流動性を向上させ、現像剤の環境特性を向上させる上でより一層効果的である。

【図面の簡単な説明】

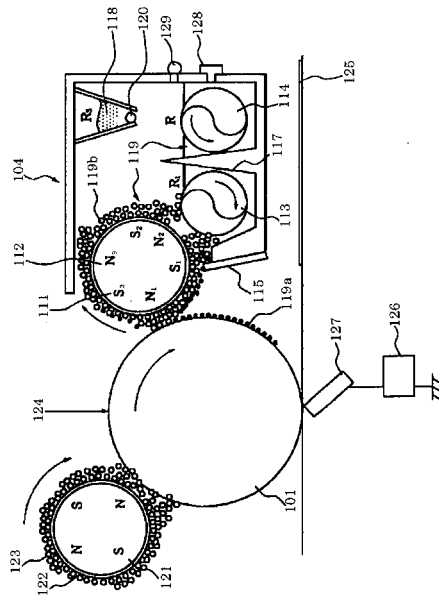
【図 1】本発明の二成分現像剤が適用される画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 2】図 1 に示す画像形成装置において現像スリーブに印加される現像バイアスの非連続の交流電界を示す図である。

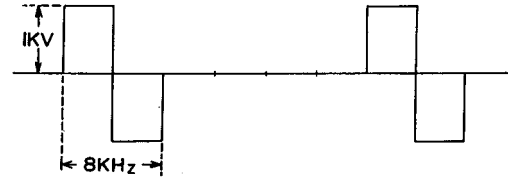
【符号の説明】

1 0 1	感光ドラム	
1 0 4	現像装置	10
1 1 1	現像スリーブ	
1 1 2	マグネットローラ	
1 1 3、1 1 4	現像剤搬送スクリュー	
1 1 5	規制ブレード	
1 1 7	隔壁	
1 1 8	補給用トナー	
1 1 9	現像剤	
1 1 9 a	トナー	
1 1 9 b	キャリア	
1 2 0	補給口	20
1 2 1	マグネットローラ	
1 2 2	搬送スリーブ	
1 2 3	磁性粒子	
1 2 4	レーザー光	
1 2 5	転写材	
1 2 6	バイアス印加手段	
1 2 7	転写ブレード	
1 2 8	トナー濃度検知センサ	

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 7 5
G 0 3 G 9/10
G 0 3 G 9/10 3 5 2
G 0 3 G 9/10 3 5 4

(72)発明者 池田 直隆
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開2000-039740(JP,A)
特開平08-006304(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G9/00-9/113