

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/158802 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03G 9/097 (2006.01) G03G 9/113 (2006.01)  
G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059756
- (22) 国際出願日: 2016年3月25日(25.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-067190 2015年3月27日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹原 隆次(TAKEHARA Takatsugu); 〒9428611 新潟県上越市福田町1番地 三菱化学ハイテクニカ株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, DEVELOPER, AND IMAGE FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナー、現像剤、及び画像形成方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrostatic charge image developing toner, a two-component developer, and an image forming method with which a two-component trickle touchdown developing method may be used which, when used in an electrophotographic copier or electrostatic recording device, has superior image concentration stability and is not susceptible to occurrences of ghosting. The present invention provides an electrostatic charge image developing toner which is positively charged, said toner including a styrene acrylic resin as a binding resin, and including as charge control agents a positive charge control agent comprising nigrosine and a negative charge control agent. Of all the charge control agents, the content of the negative charge control agent is greater than or equal to the content of the positive charge control agent.

(57) 要約: 本発明は、電子写真方式による複写機や静電記録装置に用いられる画像濃度安定性に優れ、ゴーストの起きない二成分トリクルタッチダウン現像方式を採用できる、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、及び画像形成方法を提供することを課題とする。本発明は、結着樹脂としてスチレンアクリル樹脂を含有し、また、帯電制御剤として、ニグロシンを含む正帯電制御剤、及び負帯電制御剤を含有し、全帯電制御剤中の負帯電制御剤の含有率が正帯電制御剤の含有率以上であり、正帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供する。



WO 2016/158802 A1

## 明 細 書

### 発明の名称： 静電荷像現像用トナー、現像剤、及び画像形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、及びそれを用いた画像形成方法に関する。特に、磁性キャリアを用いて非磁性トナーを帯電させ、帯電したトナーのみを現像ロール上に保持し、トナーを付着させることにより静電潜像を現像する二成分トリクルタッチダウン現像方式に用いられる静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、及びそれらを用いた画像形成方法に関する。

### 背景技術

[0002] 電子写真法に用いられる乾式現像方式としては、一般に、鉄粉、フェライト粉末等のキャリアとトナーとを混合して用いる二成分現像方式と、キャリアを用いない一成分現像方式とがある。

[0003] このうち二成分現像方式では、まず、キャリア粒子とトナー粒子からなる、現像槽内に充填されている現像剤にトナーが供給される。そして供給されたトナーと現像剤が攪拌されることにより、供給されたトナーが電荷を帯び、適正な帯電を有し感光体上にトナー像が形成される。感光体上に形成されたトナー像は、紙に転写、定着され画像となる。

[0004] 二成分現像方式は、現像に必要なトナーの帯電をキャリア粒子によって付与される。部材との接触でトナーに帯電が付与される一成分現像方式と比較した場合、部材の耐久性の面でキャリア粒子が優っているため、一成分現像方式よりも、長期に渡って安定的にトナーに帯電付与することができ、画質も安定する。

[0005] しかしながら、二成分現像方式では、二成分現像剤を担持する二成分現像剤担持体と像担持体（感光体）が対向しているため、二成分現像剤中のキャリアが、像担持体に接触、付着することにより、像担持体表面を損傷し、像担持体寿命の短命化となる問題がある。

- [0006] この問題を克服する現像方法としては、タッチダウン現像方式が挙げられる。タッチダウン現像方式は、像担持体と磁気ローラ等の二成分現像剤担持体の間に現像ローラ等のトナー担持体が配置されており、二成分現像剤担持体上に担持されたキャリアにより帯電付与された二成分現像剤中のトナーは、トナー担持体に供給され、トナー担持体上にトナー薄層を形成する。
- [0007] この薄層中の電荷を帯びたトナーは、トナー担持体と像担持体上の空間を飛翔し、像担持体の静電潜像に現像（タッチダウン現像）し、トナー像として顕像化されるものである。
- [0008] 二成分現像方式と異なり、二成分現像剤担持体と像担持体の間にトナー担持体があることによって、二成分現像剤中のキャリアが像担持体の感光体に接触又は付着することによって生じる像担持体の損傷が発生しない。そのため、像担持体寿命の高寿命化に適していることが報告されている（特許文献1）。
- [0009] 一方、トリクル現像方式は、補給用トナーにキャリアを含有させることで、キャリアどうしの接触等によるストレスでのキャリア表面のコート剤剥離やキャリア表面にトナーが付着するスペント等で帯電付与力が低下したキャリアと、ストレスを受けていない新品のキャリアが二成分現像剤中で入れ替わりがなされる。
- [0010] このキャリアの入れ替わりによって、キャリアからトナーへの帯電付与が効率的かつ安定して行われ、均質な画像が長期に渡って得られることが報告されている（特許文献2）。
- [0011] また、近年では、このトリクル現像方式とタッチダウン現像方式とを組み合わせることにより、つまり、トリクル現像方式によるトナーへの安定した帯電付与を担保するメリットと、タッチダウン現像方式による像担持体（感光体）の損傷を軽減することにより高寿命化するメリットを組み合わせることにより、安定した高画質像が、長きに渡って得られることが報告されている（特許文献3）。
- [0012] また、複写機や複合機等には、高寿命が要求され、現像方式も二成分現像

方式から、更に高寿命化に適した前述のトリクル現像方式などが採用され、キャリアやトナーもこれらの現像方式に合わせた高寿命化の設計が求められている。例えば、キャリアでは芯材表面の被覆剤が剥がれにくく、トナー組成物や外添剤などに汚染されにくい組成のものや、キャリア粒子の形状等について開示されており、また、トナーでは結着樹脂の組成等について報告がされている（特許文献4乃至6参照）。

[0013] 特許文献2乃至4の報告の中で、キャリアについては、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有した被覆剤として芯材表面に含有しているキャリア粒子は、トナー組成物や外添剤など汚染されにくく、被覆剤がキャリア粒子表面から剥離しづらく、高寿命の点では適している。

[0014] 一方で、二成分現像剤用のトナーとして、帯電制御剤については極性の異なった帯電制御剤を含有するトナーを用いることが報告されている（特許文献7）

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：日本国特開2010-2891号公報  
特許文献2：日本国特開2007-199178号公報  
特許文献3：日本国特開2015-1605号公報  
特許文献4：日本国特開2004-177496号公報  
特許文献5：日本国特開2001-066826号公報  
特許文献6：日本国特開平02-217869号公報  
特許文献7：日本国特開平08-6296号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明者の検討によると、特許文献3に報告されているトリクル現像方式とタッチダウン現像方式との組合せである二成分トリクルタッチダウン現像方式において、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を被覆したキャリア粒子

は、負帯電側への帯電付与力が大きいと考えられた。

[0017] このため、本発明者は、二成分現像剤とする際に用いるトナーの結着樹脂は、負帯電性を有するポリエステル樹脂とした場合には、負帯電性トナーとして十分な画質を得るには適しているが、正帯電性トナーとしては帯電性が低すぎて十分な画質を得るには不適當であると考えた。

[0018] 一方、トナーの結着樹脂をスチレンアクリル樹脂とすると、正帯電性トナーとしては、どの正帯電制御剤を用いても、また、添加量を調整してもトナーの正帯電性が高すぎるために、トナーが静電気力によりキャリア表面に付着してしまう。

[0019] その結果、キャリア表面がトナーに覆われ、被覆剤とトナーが直接接触する機会が激減し、キャリアのトナーへの帯電付与力が損なわれてしまう。そのため、トナーが十分な帯電量を得られず低帯電となるため、紙面が汚れるなど十分な画質が得られないという問題があることが分かった。

[0020] また、特許文献7のように異なった極性の帯電制御剤を添加しても、組み合わせる帯電制御剤とキャリア粒子の被覆剤の選択をしなければ、高帯電のトナーとなる。または、帯電量分布が広がるため、ゴーストの画像不良が起き、二成分トリクルタッチダウン現像用トナーを採用した画像形成方法には、不適當であることが分かった。

[0021] 本発明はかかる事情に鑑みなされたものであり、画像濃度安定性に優れ、ゴーストの画像不良が起きない、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、及びそれらを用いた二成分トリクルタッチダウン現像方式の画像形成方法を提供することを課題としている。

### 課題を解決するための手段

[0022] 本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、結着樹脂として、スチレンアクリル樹脂を含有し、帯電制御剤として、ニグロシンを含む正帯電制御剤、及び負帯電制御剤を含有し、全帯電制御剤中の負帯電制御剤の含有率が正帯電制御剤の含有率以上とする静電荷像現像用トナーを用いることにより、二成分トリクルタッチダウン現像方式の画像形成方法におい

て、トナーの帯電量が適正となり、キャリア粒子表面へのトナー付着を抑制できることを見出した。

特に、上記トナーと、芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有するキャリアとを有する二成分現像剤を用いることにより、キャリア粒子の帯電付与力を損なうことなく、トナーに帯電を供給し、ゴーストの画像不良が起きず、画像濃度安定性に優れた画像形成方法が得られることを見出した。

[0023] 即ち、本発明は以下に存する。

(1) 結着樹脂及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、  
前記結着樹脂がスチレンアクリル樹脂であり、  
前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、  
前記正帯電制御剤がニグロシンを含むものであり、  
全帯電制御剤中の前記負帯電制御剤の含有率が前記正帯電制御剤の含有率以上であり、

正帯電性を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 前記(1)に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアとを有する二成分現像剤であって、前記キャリアが芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有することを特徴とする二成分現像剤。

(3) トナー及びキャリアを含有する現像剤を継続的に補給すると共に余剰分の現像剤を排出し、磁気ローラにより前記キャリアによる磁気ブラシを発生させ、前記磁気ブラシからトナーを現像ローラ表面に供給し、トナー薄層を形成させ、前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に付着させる画像形成方法であって、

前記キャリアは芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有し、前記トナーはスチレンアクリル樹脂からなる結着樹脂及び帯電制御剤を含有し並びに正帯電性を有し、前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、前記正帯電制御剤がニグロシンであることを特徴とする画像形成方法。

(4) 前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に飛翔させるものである前記(3)に記載の画像形成方法。

(5) 前記負帯電制御剤が帯電制御樹脂であることを特徴とする前記(3)又は(4)に記載の画像形成方法。

(6) 結着樹脂及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、  
前記結着樹脂がスチレンアクリル樹脂であり、  
前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、  
前記正帯電制御剤がニグロシンを含むものであり、  
フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有するキャリア粒子及び前記トナーをトナー濃度8%で混合した際のトナーの帯電量 $Q_a$ が $15 [\mu C/g]$ 以上、 $30 [\mu C/g]$ 以下である、  
ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

### 発明の効果

[0024] 本発明によれば、トナーの帯電量が適正であるため、キャリア粒子表面へのトナーの付着が抑制される。そのため、キャリア粒子の帯電付与力が損なわれることなく、トナーに帯電を供給することができる。その結果、ゴーストの画像不良が起きず、画像濃度安定性に優れた、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、及びそれらを用いた画像形成方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、本発明の画像形成方法が用いられる電子写真装置の現像部の一構成例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0026] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。以下、「静電荷像現像用トナー」を単に「トナー」と略記する場合がある。

[0027] 本発明のトナーは、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有した被覆剤を芯材表面に有するキャリア粒子（以下、単にキャリアともいう）とともに

組み合わせて二成分トリクルタッチダウン現像剤に用いられるトナーである。そして、本発明のトナーは、結着樹脂としてスチレンアクリル樹脂を含有し、また、帯電制御剤として、ニグロシンを含む正帯電制御剤、及び負帯電制御剤を含有し、全帯電制御剤中の負帯電制御剤の含有率が正帯電制御剤の含有率以上であり、正帯電性を有することを特徴とするものである。

[0028] <1. 静電荷像現像用トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー母粒子として結着樹脂、及び帯電制御剤を含有する。トナー母粒子は、その他着色剤及びワックスを含有することができる。

また、本発明のトナーは、上記トナー母粒子の表面上に固着又は添着させる外添剤を有することができる。

[0029] 上記トナー母粒子の製造方法は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定されないが、溶融混練粉砕法又は乳化重合法、懸濁重合法若しくは溶解懸濁法等の湿式重合法のいずれを用いてもよい。

[0030] 以下、本発明について溶融混練粉砕法を具体的に取り上げて説明するが、本発明は溶融混練粉砕法により製造されるトナーのみに制限されるものではない。

本発明において、溶融混練粉砕法とは、結着樹脂、帯電制御剤、着色剤及びワックス、必要に応じて、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで粉砕、分級しトナー母粒子を得る方法である。その後、トナー母粒子表面に外添剤を付着または固着させることによりトナーを得ることができる。

[0031] (1-1. 結着樹脂)

本発明のトナーは、結着樹脂として、スチレンアクリル樹脂を含有する。

スチレンアクリル樹脂としては、例えばスチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレ

ン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル共重合体及びスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

[0032] これらスチレンアクリル樹脂は必要に応じて架橋性モノマーを共重合することにより架橋樹脂として使用することができる。また、バインダー樹脂の製造方法としては、公知の方法が用いられる。たとえば、バルク重合・懸濁重合・溶液重合・乳化重合等が挙げられるが、重合方法の如何によらず使用可能である。

[0033] (1-2. 帯電制御剤)

本発明のトナーは、帯電制御剤として、正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有する。また、上記正帯電制御剤はニグロシンを含有する。

[0034] ニグロシンを含有する正帯電制御剤としては、ニグロシン系染料を用いることができる。ニグロシン系染料として具体的には、オリエント化学工業社製のニグロシン系染料 BONT RON N-04、BONT RON N-09、BONT RON N-71、BONT RON N-75等が挙げられる。なお、その他の正帯電制御剤としては、オリエント化学工業社製の BONT RON P-51などの第4級アンモニウム塩が挙げられるが、ニグロシンを含有せず、本発明に用いる正帯電制御剤には含まれない。

[0035] 負帯電制御剤としては、例えば、Cr, Co, Al, Fe等の金属含有アゾ染料、サリチル酸金属化合物、カーリックスアレン化合物、アルキルサリチル酸金属化合物などが挙げられる。

[0036] 負帯電制御剤の中でも、Cr, Co, Al, Fe等の金属含有アゾ染料で揮発性不純物を極力含まないものを使用することが好ましい。このような負帯電制御剤としては、具体的には、オリエント化学社製 BONT RON S-34、BONT RON E-81、保土ヶ谷化学工業社製 T77、日

本カーリット社製 LR-147、藤倉化成社製 FCA-2521NJなどがある。

[0037] ニグロシンを含有する正帯電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.7重量部以下であり、好ましくは0.3重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以下である。また、結着樹脂100重量部に対して、通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.03重量部以上である。

[0038] 負帯電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.5重量部以上であり、好ましくは1.0重量部以上であり、より好ましくは1.2重量部以上である。また、結着樹脂100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。

[0039] 本発明においては、正帯電制御剤又は負帯電制御剤のうち少なくとも一方が帯電制御樹脂であることが好ましく、少なくとも負帯電制御剤が負帯電制御樹脂であることがより好ましい。

[0040] 本発明の結着樹脂がスチレンアクリル樹脂であるトナーにおいては、当該結着樹脂との相溶性の良さによる帯電制御樹脂のトナー粒子内への分散性の観点から、スチレンアクリル共重合体のポリマー型の負帯電制御樹脂が特に好ましい。このような負帯電制御樹脂としては、例えば、藤倉化成社製 FCA-2521NJなどが挙げられる。

[0041] 本発明のトナーにおいて、正帯電制御剤と負帯電制御剤との含有比は、本発明に用いられるフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有した被覆剤を芯材表面に有するキャリア粒子と本発明に用いられるトナーとをトナー濃度8%で混合したときの、トナーの帯電量が、15 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以上、30 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以下となるようにして、調整することが好ましい。なお、全帯電制御剤中の負帯電制御剤の含有率（重量比）が正帯電制御剤の含有率（重量比）以上である。

[0042] 十分な画像濃度を得る観点から、好ましくは20 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以下である。一方、好ましくは16 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以上であり、十分な画像濃度を得る観

点から、より好ましくは18 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以上である。

[0043] また、本発明のトナーは、芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有するキャリア粒子を含有する二成分現像剤に用いられ、且つ結着樹脂及び帯電制御剤を含有する正帯電性のトナーである。帯電制御剤としては、正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、前記結着樹脂がスチレンアクリル樹脂である。

[0044] そして、本発明のトナーは、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有するキャリア粒子及び前記正帯電性のトナーをトナー濃度8%で混合した際のトナーの帯電量 $Q_a$ が、15 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以上、30 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ] 以下であることが好ましい。

[0045] また、芯材が酸化鉄であり且つ芯材表面に被膜剤を有しないキャリア粒子と前記トナーとトナー濃度8%で混合したときの帯電量を $Q_b$ としたとき、 $Q_a$ と $Q_b$ との比 $Q_a/Q_b$ が3以上50以下であることが好ましい。

[0046]  $Q_a$ と $Q_b$ の比( $Q_a/Q_b$ )は、前記フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有する被覆材を有するキャリア粒子の被覆材量を規定する指標であり、( $Q_a/Q_b$ )が3未満のときは、被覆材量が少ないか、あるいは、コート量が過多であることを示す。

[0047] 被覆剤量が過多の場合、トナーへの帯電付与力が大きくトナーの帯電量が高くなり、トナーはキャリア表面に静電気力で付着し、コートされたキャリア表面を覆ってしまうため、キャリアのトナーへの帯電付与力が著しく損なわれ、トナーの帯電量が不十分となるおそれがある。

[0048] 一方、( $Q_a/Q_b$ )が、50を超えると、キャリア表面にトナーが付着することはないが、画像濃度が不十分となるおそれがある。

[0049] したがって、 $Q_a$ と $Q_b$ の比( $Q_a/Q_b$ )は、3以上であり、好ましくは10以上であり、より好ましくは15以上であり、更に好ましくは18以上である。一方、 $Q_a$ と $Q_b$ の比( $Q_a/Q_b$ )は、50以下であり、好ましくは30以下であり、十分な画像濃度を得る観点から、より好ましくは20以下である。このときのトナーの帯電量は、ホソカワミクロン製E-S P

ART ANALYZER等の帯電量分布測定装置で測定された値である。

[0050] (1-3. 着色剤)

本発明のトナーに使用できる着色剤としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは複数を併用する形で用いることができる。

[0051] フルカラートナーの場合には、イエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましく用いられる。黒色顔料としてはカーボンブラック又は上記に示したイエロー顔料／マゼンタ顔料／シアン顔料を混合して黒色に調色されたものや磁性体が利用される。

[0052] このうち、黒色顔料としてカーボンブラックは、非常に微細な一次粒子の凝集体として存在し、顔料分散体として分散させたときに、再凝集による粒子の粗大化が発生しやすい。カーボンブラック粒子の再凝集の程度は、カーボンブラック中に含まれる不純物量（未分解有機物量の残留程度）の大小と相関が見られ、不純物が多いと分散後の再凝集による粗大化が激しい傾向を示した。

[0053] そして、不純物量の定量的な評価として、以下の方法で測定されるカーボンブラックのトルエン抽出物の紫外線吸光度が0.05以下であるのが好ましく、0.03以下であるのが一層好ましい。一般に、チャンネル法のカーボンブラックは不純物が多い傾向を示すので、本発明に用いられるカーボンブラックとしては、ファーネス法で製造されたものが好ましい。

[0054] (1-4. ワックス)

本発明のトナーに含有させることができるワックスとしては、公知のワックスを任意に使用することができるが、具体的には以下のものが挙げられる

。

[0055] 例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体（誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が挙げられる）、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコーンワックス等が挙げられる。これらワックスは単独で又は2種以上を併せて用いることが可能である。

[0056] 本発明のトナーがワックスを含有する場合の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、1重量部以上であり、好ましくは2重量部以上であり、より好ましくは4重量部以上である。

[0057] 一方、結着樹脂100重量部に対して、通常、15重量部以下であり、好ましくは12重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下である。トナー中のワックス含有量が少なすぎる場合は、耐オフセット性が不十分となる場合がある。また、トナー中のワックス含有量が多すぎる場合は、耐ブロッキング性が不十分であったり、ワックスがトナーから漏出することにより装置を汚染したりする場合がある。

[0058] (1-5. 外添剤)

本発明にのトナーにおいては、外添剤をトナー母粒子の表面に固着又は添着させることができる。外添剤としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。

[0059] 外添剤は、一種類以上の疎水性シリカ及び無機酸化物微粒子、有機微粒子などを有していてもよい。無機酸化物微粒子としては例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、マグネタイト、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、

チタン酸ストロンチウム等の無機粒子等が挙げられる。有機微粒子としては例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂等の微粒子等が挙げられる。

[0060] 本発明に用いられるトナーにおいて、外添剤の含有量は、特に限定はないが、トナー母粒子100重量部に対して、通常、0.1重量部以上であり、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは0.8重量部以上である。一方、トナー母粒子100重量部に対して、通常、6重量部以下であり、好ましくは5重量部以下であり、より好ましくは4重量部以下である。

外添剤の添加方法としては、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いる方法や、圧縮剪断応力を加えることの出来る装置による方法等が挙げられる。

[0061] 外添トナーは、トナー母粒子に全ての外添剤を同時添加して外添する一段外添法より作製できるが、外添剤毎に外添する分段外添法により作製してもよい。

外添における温度について、温度上昇を防止するために、容器に冷却装置を設置するか、分段外添することが好ましい。

[0062] <2. キャリア粒子>

本発明のトナーを二成分現像剤とする際に用いるキャリア粒子は、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有した被覆剤を芯材表面に有する。

[0063] (2-1. 芯材)

本発明において、キャリアの芯材としては、特に制限はなく、例えば鉄、ニッケル等の磁性金属、または、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物が挙げられる。

[0064] 芯材の粒径は、解像度及びキャリア飛散抑止の観点から15~80 $\mu$ mが好ましい。芯材にフェライトを用いる場合は、該フェライト粒子として、Li、Mg、Mn、Ni、Cu、Zn、Srから選ばれた1種以上の元素の酸化物とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを主成分とした粒子が好ましく、なかでも、Cu-Mn系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライトがより好ま

しい。

[0065] (2-2. 被覆剤)

キャリア粒子の被覆剤は、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有する。フッ素樹脂としては、含フッ素重合体であればよい。フッ素有機化合物としては、含フッ素カップリング剤、含フッ素アルコール、含フッ素界面活性剤、含フッ素カルボン酸等の含フッ素含有低分子有機物が挙げられる。これらの中でも含フッ素重合体が好ましい。

[0066] また、被覆剤にはこの他に、シリコン樹脂、例えば、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコン、アルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコン樹脂や、被覆剤の抵抗を調整するために、カーボンブラックなどの抵抗導電性粉も含有してもよい。

[0067] フッ素樹脂またはフッ素有機化合物にシリコン樹脂等を併用する場合の被覆剤の被覆合計量は、特に限定されないが、芯材100重量部に対して、通常0.1重量部以上であり、好ましくは0.3重量部以上であり、より好ましくは0.5重量部以上である。

[0068] 一方、フッ素樹脂またはフッ素有機化合物にシリコン樹脂等を併用する場合の被覆剤の被覆合計量は、芯材100重量部に対して、通常5重量部以下であり、被覆剤耐久性、帯電付与力の観点から、好ましくは3重量部以下であり、より好ましくは2重量部以下である。

[0069] フッ素樹脂またはフッ素有機化合物の被覆剤としての含有量は、特に限定されないが、被覆剤100重量部に対して、通常30重量部以上であり、帯電付与力の観点から、好ましくは40重量部以上であり、より好ましくは50重量部以上である。

[0070] 一方、被覆剤100重量部に対して、通常90重量部以下であり、被覆剤耐久性と帯電性とのバランスの観点から、好ましくは80重量部以下であり、より好ましくは70重量部以下である。

[0071] (2-3. キャリア粒子の粒度分布)

キャリア粒子の体積平均一次粒子径は、特に限定されないが、通常20 $\mu$

m以上であり、好ましくは30 $\mu$ m以上であり、より好ましくは40 $\mu$ m以上である。一方、キャリア粒子の体積平均一次粒子径は、通常100 $\mu$ m以下であり、好ましくは80 $\mu$ m以下である。

[0072] <3. 現像剤>

本発明のトナーは、上述したキャリア粒子とともに二成分現像剤として用いられる。

現像剤とした際の現像剤中におけるトナーの帯電量は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定されないが、好ましくは、20 $\mu$ C/g以上、60 $\mu$ C/g以下である。トナーの帯電量が前記下限を下回ると、カブリが悪化してトナー消費量が増加したり、現像剤からトナーが飛散する。また前記上限を超えると、文字細り、カスレ等が発生する。トナーの帯電量の測定方法は後述の実施例にて説明する。

[0073] 本発明のトナーをトナーカートリッジに充填される補給用現像剤として用いる場合は、現像剤を100重量部とすると、キャリア粒子は2重量部以上10重量部以下が好ましい。

[0074] 一方、現像ユニットに最初に充填されている現像剤として用いる場合は、現像剤を100重量部とすると、キャリア粒子は80重量部以上98重量部以下が好ましい。

[0075] <4. 画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、トナー及びキャリアを含有する現像剤を継続的に補給すると共に余剰分の現像剤を排出する、いわゆるトリクル現像方式を採用する。更に、本発明は、磁気ローラにより前記キャリアによる磁気ブラシを発生させ、前記磁気ブラシからトナーを現像ローラ表面に供給し、トナー薄層を形成させ、前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に付着させる、いわゆるタッチダウン現像方式（ハイブリッド現像方式）を採用する。

[0076] 前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に付着させる際は、前記現像ローラ表面のトナーを飛翔させることによって

、静電潜像担持体に付着させることが好ましい。

[0077] これらの現像方式を採用した画像形成方法を実施できる電子写真装置としては、例えば、日本国特開2015-1605号公報にて開示されている。具体的には、図1に示すように、現像部81は、現像ローラ811（トナー担持体）、磁気ローラ812（搬送ローラ）、攪拌部材813、814、現像剤規制部材815、及び現像容器816等を備える。

[0078] すなわち、現像部81は、二成分現像方式と一成分現像方式とを組み合わせた、いわゆるタッチダウン現像方式（ハイブリッド現像方式）により静電潜像担持体（感光体ドラム）にトナー像を形成するものである。また、現像部81には、現像剤を徐々に入れ替えるトリクル現像方式が採用される。

[0079] すなわち、現像剤補給口816aから現像剤を定期的に補給するとともに、余剰分の現像剤を現像剤排出口816bから排出するように、現像部81は構成される（トリクル機構）。トリクル機構としては、公知の循環オーバーフロー型や液面オーバーフロー型のものを適用できる。

[0080] これにより、劣化したキャリアが新しいキャリアに入れ替わるので、現像容器816内のトナーは常に均一に帯電される。したがって、プリント枚数や環境変化に左右されず安定した画質を実現することができる。

なお、本発明の画像形成法に用いられるトナーは、現像ユニットに最初に充填されている現像剤と補給用現像剤と同一であっても異なっても構わない。

[0081] <5. 帯電量の測定方法>

トナーの帯電量は、例えば次の方法により測定できる。まず、キャリアとトナーをトナー濃度8%で混合する。混合は、TAITEC社製レシプロシェーカーにて、速度500min<sup>-1</sup>で30分行う。そして、30分混合後のキャリアとトナーの混合物をホソカワミクロン製のE-SPART ANALYZERで帯電量を測定する。

[0082] トナーの帯電量 $q$ は、直流電極による電場内での粒子の移動を利用し、2本のレーザービームが交差する検知領域で移動する粒子により発生するビー

ト周波数を計測することにより、電場による粒子の移動速度を計測し、この速度と粒子径により求められる。

$$q = (3 \pi \eta d v) / (E C)$$

q : トナーの帯電量 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ]、 $\eta$  : 空気粘度 [ $\text{kg}/(\text{ms})$ ]

C : カニンガムの補正係数、E : 電場の電界強度 [ $\text{V}/\text{m}$ ]

d : 空気力学的粒径 [ $\mu\text{m}$ ]、v : 粒子の電極への移動速度 [ $\text{m}/\text{s}$ ]

## 実施例

### [0083] <トナー帯電量の測定方法>

トナーの帯電量は、ホソカワミクロン製のE-SPART ANALYZERにより測定した。

トナーの帯電量qは、直流電極による電場内での粒子の移動を利用し、2本のレーザービームが交差する検知領域で移動する粒子により発生するビート周波数を計測することにより、電場による粒子の移動速度を計測し、この速度と粒子径により求められる。

$$q = (3 \pi \eta d v) / (E C)$$

q : トナーの帯電量 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ]、 $\eta$  : 空気粘度 [ $\text{kg}/(\text{ms})$ ]

C : カニンガムの補正係数、E : 電場の電界強度 [ $\text{V}/\text{m}$ ]

d : 空気力学的粒径 [ $\mu\text{m}$ ]、v : 粒子の電極への移動速度 [ $\text{m}/\text{s}$ ]

### [0084] [実施例1]

スチレンアクリル樹脂 : CPR190 (日本カーバイト (株) 社製) 100重量部、正帯電制御剤A : BONTORON N-71 (オリエント化学工業社製) 0.1重量部、負帯電制御剤B : FCA-2521NJ (藤倉化成社 (株) 製) 1.2重量部、ワックス : ビスコール660P (三洋化成工業 (株) 社製) 2重量部、カーボンブラック : リーガル330R (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製) 6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径10 $\mu\text{m}$ のト

ナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と、疎水性シリカ：NA130K（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー1を得た。

[0085] このときのトナー1と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー1をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を、帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定した。その結果、トナーの帯電量 $Q_a$ は $20.3[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

同じように、芯材が鉄分で芯材表面に被覆剤を有しないキャリア粒子とトナー1をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定したところトナーの帯電量 $Q_b$ は $0.7[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

したがって、上記測定した $Q_a$ 及び $Q_b$ から、 $Q_a/Q_b$ は、29.0であることがわかった。

[0086] このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー1を、キャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストの発生はなく、黒ベタ部をマクベス濃度計で測定したところ、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.01であった。

## [0087] [実施例2]

スチレンアクリル樹脂：CPR190（日本カーバイト（株）社製）100重量部、正帯電制御剤A：BONTORON N-71（オリエント化学工業社製）0.3重量部、負帯電制御剤B：FCA-2521NJ（藤倉化成社（株）製）1.2重量部、ワックス：ビスコール660P（三洋化成工業（株）社製）2重量部、カーボンブラック：リーガル330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製）6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA130K（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー2を得た。

[0088] このときのトナー2と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー2をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を、帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定した。その結果、トナーの帯電量 $Q_a$ は $22.9[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

[0089] このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー2を、キャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴースト

の発生はなく、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.02であった。

[0090] [実施例3]

スチレンアクリル樹脂：CPR190（日本カーバイト（株）社製）100重量部、正帯電制御剤A：BONTORON N-71（オリエント化学工業社製）0.6重量部、負帯電制御剤B：FCA-2521NJ（藤倉化成社（株）製）0.6重量部、ワックス：ビスコール660P（三洋化成工業（株）社製）2重量部、カーボンブラック：リーガル330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製）6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径10 $\mu$ mのトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA130K（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー3を得た。

[0091] このときのトナー3と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー3をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度500min<sup>-1</sup>で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を、帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定した。その結果、トナーの帯電量 $Q_a$ は25.7 [ $\mu$ C/g]であった。

同じように、芯材が鉄分で芯材表面に被覆剤を有しないキャリア粒子とト

ナー3をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度500min<sup>-1</sup>で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定したところトナーの帯電量Q<sub>b</sub>は4.2[μC/g]であった。

したがって、上記測定したQ<sub>a</sub>及びQ<sub>b</sub>から、Q<sub>a</sub>/Q<sub>b</sub>は、6.1であることがわかった。また、このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー3をキャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストの発生はなく、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.02であった。

[0092] [比較例1]

スチレンアクリル樹脂：CPR190（日本カーバイト（株）社製）100重量部、正帯電制御剤A：BONTORON N-71（オリエント化学工業社製）0.6重量部、ワックス：ビスコール660P（三洋化成工業（株）社製）2重量部、カーボンブラック：リーガル330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製）6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径10μmのトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA130K（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー4を得た。

[0093] このときのトナー4と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシ

リコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー4をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定した。その結果、トナーの帯電量 $Q_a$ は $4.4[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

同じように、芯材が鉄分で芯材表面に被覆剤を有しないキャリア粒子とトナー4をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定したところトナーの帯電量 $Q_b$ は $7.3[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

したがって、上記測定した $Q_a$ 及び $Q_b$ から、 $Q_a/Q_b$ は、0.6であることがわかった。また、このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー4をキャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストは発生し、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.20であった。

[0094] [比較例2]

スチレンアクリル樹脂：CPR190（日本カーバイト（株）社製）100重量部、正帯電制御剤B：P-51（オリエント化学工業社製）0.1重量部、負帯電制御剤B：FCA-2521NJ（藤倉化成社（株）製）1.2重量部、ワックス：ビスコール660P（三洋化成工業（株）社製）2重量部、カーボンブラック：リーガル330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製）6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎

機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA13OK（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー5を得た。

[0095] このときのトナー5と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートし、その後熱処理を施して得られた。また、このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー5をキャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストは発生し、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.38であった。

[0096] [比較例3]

ポリエステル樹脂：M-302（三洋化成工業（株）社製）100重量部、正常電制御剤A：BONTORON N-71（オリエント化学工業社製）0.5重量部、ワックス：ビスコール660P（三洋化成工業（株）社製）2重量部、カーボンブラック：リーガル330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製）6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA13OK（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア

: E T 5 0 0 W (石原産業 (株) 社製) 1. 0 重量部を外添し、トナー6を得た。

[0097] このときのトナー6と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン(登録商標)S954-100(デュポン社製)を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410(東レダウコーニング社製)0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー6をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度500min<sup>-1</sup>で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPARTANALYZER(ホソカワミクロン社製)で測定した。その結果、トナーの帯電量Qaは8.3[μC/g]であった。

[0098] このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー6をキャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストは発生し、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.34であった。

[0099] [比較例4]

スチレンアクリル樹脂:CPR190(日本カーバイト(株)社製)100重量部、正帯電制御剤A:BONTORON N-71(オリエント化学工業社製)0.6重量部、負帯電制御剤B:FCA-2521NJ(藤倉化成社(株)製)0.3重量部、ワックス:ビスコール660P(三洋化成工業(株)社製)2重量部、カーボンブラック:リーガル330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)6重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。

冷却後、ハンマーミルにより粗粉碎し、次いで、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、粒径10μmのトナーを取得した。更に、スーパーミキサーにて、トナー100重量部に対し

疎水性シリカ：H13TD（ワッカーケミー社製）0.2重量部と疎水性シリカ：NA130K（日本アエロジル社製）1.5重量部、導電性チタニア：ET500W（石原産業（株）社製）1.0重量部を外添し、トナー7を得た。

[0100] このときのトナー7と組み合わせるキャリアは、フェライトを芯材とし、芯材100重量部としてテフロン（登録商標）S954-100（デュポン社製）を0.6重量部、メチルエチルケトンに分散させた被覆剤溶液及びシリコーン樹脂SR2410（東レダウコーニング社製）0.6重量部をトルエンに分散させた被覆剤溶液を、芯材にスプレーコートした。

その後熱処理を施した当該キャリア粒子とトナー7をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで、速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定したところトナーの帯電量 $Q_a$ は $12.0[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

同じように、芯材が鉄分で芯材表面に被覆剤を有しないキャリア粒子とトナー7をトナー濃度8%として添加し、TEITEC社製レシプロシェーカーで速度 $500\text{min}^{-1}$ で30分混合したときの当該キャリア粒子とトナーの混合物を帯電量分布装置E-SPART ANALYZER（ホソカワミクロン社製）で測定したところトナーの帯電量 $Q_b$ は $6.6[\mu\text{C}/\text{g}]$ であった。

したがって、上記測定した $Q_a$ 及び $Q_b$ から、 $Q_a/Q_b$ は、1.8であることがわかった。このようにして得られた当該キャリア粒子とトナー7をキャリア濃度3%として添加し、京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iにて、画像特性の耐久試験を行った。その結果、ゴーストの発生はなく、耐久開始直後と耐久終了後での画像濃度の変化は、0.02であった。

[0101] <評価>

以下の項目及び基準に基づいて、実施例及び比較例で得られたトナーの評

価を行った。結果を表1に示す。

[0102] 画像濃度・・・マクベス濃度計による黒ベタ部の測定値

◎：1.30以上

○：1.20以上1.30未満

△：1.00以上1.20未満

×：1.00未満

[0103] 画像濃度変化・・・耐刷評価での画像濃度最大値と最小値の差

◎：0.10未満

○：0.10以上0.15未満

△：0.15以上0.20未満

×：0.20以上

[0104] カブリ・・・ハンター色差計による印字前後の白地部の測定値差

◎：0.5未満

○：0.5以上、1.0未満

△：1.0以上、2.0未満

×：2.0以上

[0105] ゴースト（トナー付着量）・・・京セラドキュメントソリューションズ株式会社TASKalfa5500iで実写による評価

○：ゴーストの発生が見られる

×：ゴーストの発生が見られない

[0106]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
結着樹脂	スチレンアクリル		スチレンアクリル	スチレンアクリル	スチレンアクリル	スチレンアクリル	ポリエステル	スチレンアクリル
	フッ素		フッ素	フッ素	フッ素	フッ素	フッ素	フッ素
CCA (帯電 制御剤)	正帯電 制御剤	N71 (重量部) 0.1	0.3	0.6	0.6	0	0.5	0.6
	負帯電 制御剤	P51 (重量部) 0	0	0	0	0.1	0	0
		FCA2521NJ (重量部) 1.2	1.2	0.6	0	1.2	0	0.3
負帯電制御剤含有比率(質量比)		92%	80%	50%	0%	92%	0%	44%
Qa		20.3	23.9	25.7	4.4	-	8.3	12.0
Qb		0.7	-	4.2	7.3	-	-	6.6
Qa/Qb		29.0	-	6.1	0.6	-	-	1.8
画像濃度		◎	○	○	×	×	×	×
画像濃度変化		◎(0.01)	◎(0.02)	◎(0.02)	×(0.20)	×(0.38)	×(0.34)	◎(0.02)
カブリ		◎	○	○	×	×	×	×
ゴースト(トナー付着量)		○	○	○	×	×	×	×

[0107] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015年3月27日付で出願された日本特許

出願（特願 2015-067190）に基づいており、その全体が引用により援用される。

### 産業上の利用可能性

[0108] 本発明によれば、トナーの帯電量が適正であるため、キャリア粒子表面へのトナー付着が抑制される。そのため、キャリア粒子の帯電付与力が損なわれることなくトナーに帯電を供給することができる。その結果、ゴーストの画像不良が起きないので、画像濃度安定性に優れた画像形成を行うことができ、産業上有用である。

### 符号の説明

- [0109] 8 1 現像部  
8 1 1 現像ローラ（トナー担持体）  
8 1 2 磁気ローラ（搬送ローラ）  
8 2 トナー供給部  
8 3 トナー供給経路  
8 1 6 現像容器

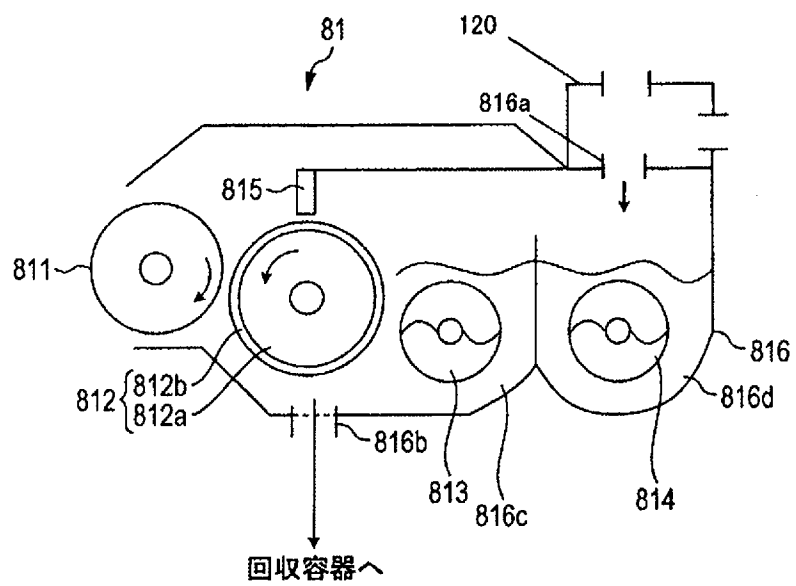
## 請求の範囲

- [請求項1] 結着樹脂及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、
- 、
- 前記結着樹脂がスチレンアクリル樹脂であり、
- 前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、
- 前記正帯電制御剤がニグロシンを含むものであり、
- 全帯電制御剤中の前記負帯電制御剤の含有率が前記正帯電制御剤の含有率以上であり、
- 正帯電性を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。
- [請求項2] 前記請求項1に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアとを有する二成分現像剤であって、前記キャリアが芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有することを特徴とする二成分現像剤。
- [請求項3] トナー及びキャリアを含有する現像剤を継続的に補給すると共に余剰分の現像剤を排出し、
- 磁気ローラにより前記キャリアによる磁気ブラシを発生させ、
- 前記磁気ブラシからトナーを現像ローラ表面に供給し、トナー薄層を形成させ、
- 前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に付着させる画像形成方法であって、
- 前記キャリアは芯材表面にフッ素樹脂またはフッ素有機化合物を含有し、
- 前記トナーはスチレンアクリル樹脂からなる結着樹脂及び帯電制御剤を含有し並びに正帯電性を有し、
- 前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、
- 前記正帯電制御剤がニグロシンであることを特徴とする画像形成方法。
- [請求項4] 前記現像ローラ表面のトナーを静電潜像に応じて選択的に静電潜像担持体に飛翔させるものである請求項3に記載の画像形成方法。

[請求項5] 前記負帯電制御剤が帯電制御樹脂であることを特徴とする請求項3又は4に記載の画像形成方法。

[請求項6] 結着樹脂及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、  
前記結着樹脂がスチレンアクリル樹脂であり、  
前記帯電制御剤は正帯電制御剤及び負帯電制御剤を含有し、  
前記正帯電制御剤がニグロシンを含むものであり、  
フッ素樹脂またはフッ素有機化合物を有するキャリア粒子及び前記トナーをトナー濃度8%で混合した際のトナーの帯電量 $Q_a$ が15 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ]以上、30 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ]以下である、  
ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/059756

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G03G9/097(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/113(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/097, G03G9/087, G03G9/113

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 6-161155 A (Sharp Corp.), 07 June 1994 (07.06.1994), paragraphs [0007] to [0016] (Family: none)	6 3-5 1-2
Y	JP 2012-63424 A (Kyocera Mita Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0061] to [0073], [0085], [0129], [0161] to [0169]; fig. 1 to 4 & US 2012/0064446 A1 fig. 1 to 4; paragraphs [0053] to [0065], [0078], [0122], [0154] to [0162]	3-5
A	JP 2004-4506 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 June 2016 (01.06.16)

Date of mailing of the international search report  
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/059756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-282211 A (Minolta Co., Ltd.), 15 October 1999 (15.10.1999), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 11-258848 A (Kao Corp.), 24 September 1999 (24.09.1999), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 6-161156 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 07 June 1994 (07.06.1994), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/113(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. G03G9/097, G03G9/087, G03G9/113

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 6-161155 A（シャープ株式会社）1994.06.07, [0007]-[0016]（ファミリーなし）	6 3-5 1-2
Y	JP 2012-63424 A（京セラミタ株式会社）2012.03.29, [0061]-[0073], [0085], [0129], [0161]-[0169], [図1]-[図4] & US 2012/0064446 A1 (FIG. 1-4, [0053]-[0065], [0078], [0122], [0154]-[0162])	3-5

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

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

国際調査を完了した日 01.06.2016	国際調査報告の発送日 14.06.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 高松 大 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-4506 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 01. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-282211 A (ミノルタ株式会社) 1999. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-258848 A (花王株式会社) 1999. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-161156 A (バンドー化学株式会社) 1994. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-6