

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4332463号
(P4332463)

(45) 発行日 平成21年9月16日 (2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日 (2009.6.26)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/107 (2006.01)

G O 3 G 9/10 3 3 1

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 7 4

G O 3 G 9/113 (2006.01)

G O 3 G 9/10 3 5 4

G O 3 G 9/10 3 6 1

請求項の数 1 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2004-125421 (P2004-125421)
(22) 出願日 平成16年4月21日 (2004.4.21)
(65) 公開番号 特開2004-361929 (P2004-361929A)
(43) 公開日 平成16年12月24日 (2004.12.24)
審査請求日 平成19年4月20日 (2007.4.20)
(31) 優先権主張番号 特願2003-135274 (P2003-135274)
(32) 優先日 平成15年5月14日 (2003.5.14)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100090538
弁理士 西山 恵三
(74) 代理人 100096965
弁理士 内尾 裕一
(72) 発明者 馬場 善信
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 藤田 亮一
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】 二成分系現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

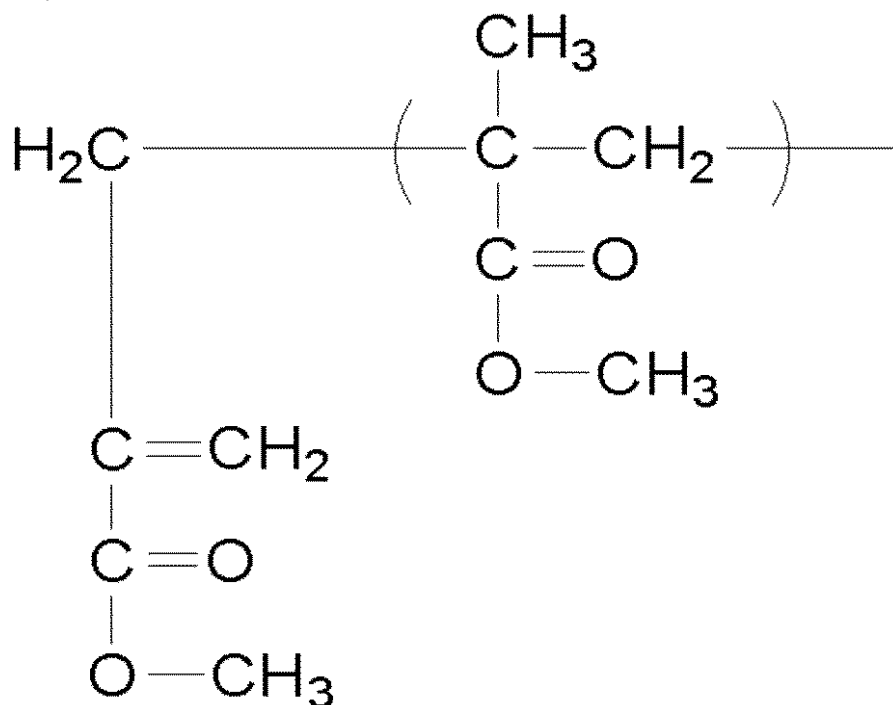
トナー及び磁性キャリアを含有する二成分系現像剤において、

該二成分系現像剤のトナー濃度が8質量%の時の安息角が30乃至41°であり、

該トナーは、結着樹脂、離型剤、着色剤を含有するトナー粒子と外添剤としてシリカ粒子と酸化チタン粒子とを有してなり、該トナーの凝集度が20乃至90であり、該磁性キャリアは、少なくとも磁性体、バインダー樹脂を含有する磁性体分散樹脂コアの表面をコート材によりコートしてなり、

該コート材は、下記式

【化 1】



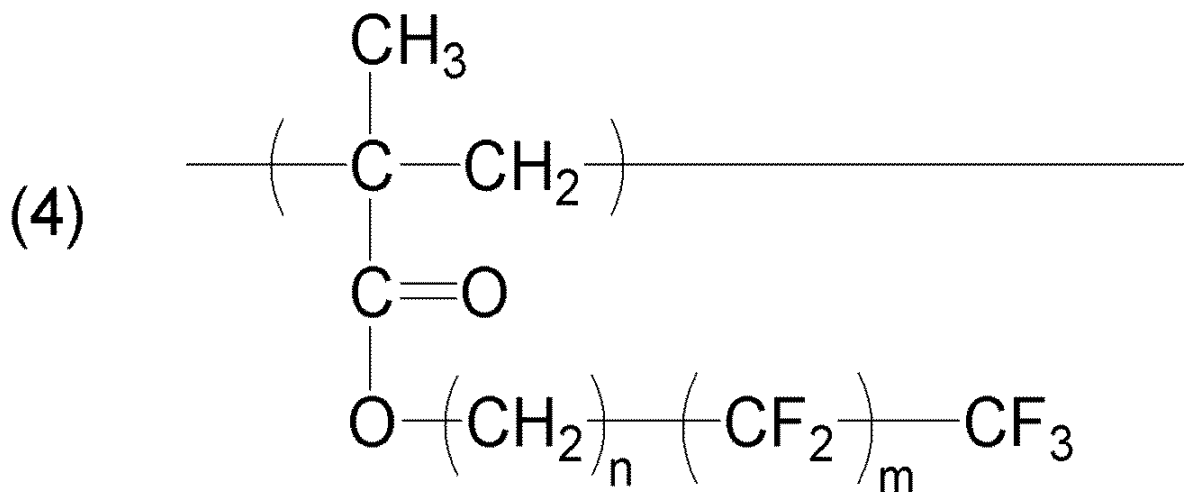
10

20

で示される 重量平均分子量 5,000 乃至 9,000 のメチルメタクリレートマクロマーと、

下記式 (4) で示されるユニットを形成するためのパーフルオロアルキルユニットを有するメタクリル酸エステルと、

【化 2】



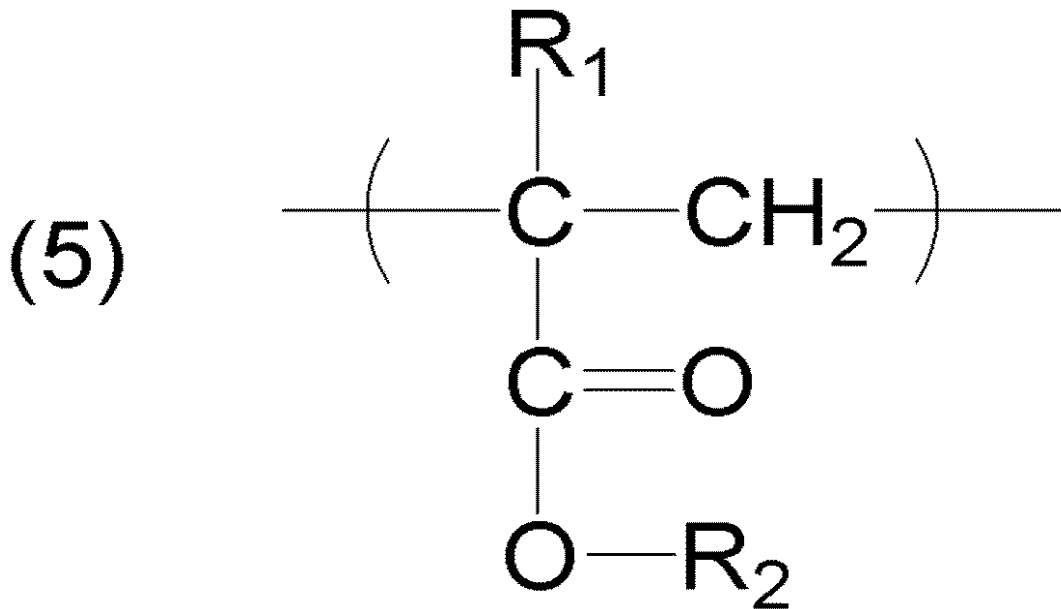
30

40

〔式中、m 及び n はそれぞれ独立して 1 乃至 10 のいずれかの整数を示す。〕

下記式 (5) で示されるメタクリル酸エステルユニット又はアクリル酸エステルユニットを形成するためのメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステル

【化 3】



10

〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は水素原子又は炭素数 1 乃至 20 のいずれかのアルキル基を示す。〕

20

とをグラフト共重合したフッ素系樹脂であり、

該コート材は、少なくとも該フッ素系樹脂 100 質量部に対して微粒子を 1 乃至 40 質量部及び導電性粒子を 1 乃至 15 質量部含有し、

該コート材量は、磁性体分散樹脂コア 100 質量部に対し 0.3 乃至 4.0 質量部であり、

該磁性キャリアの接触角が 95 乃至 125 ° であることを特徴とする二成分系現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法に用いられる磁性キャリア及び二成分系現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プリンターや複写機の如き電子写真法を用いた画像形成装置において、画質、耐久性及び高速対応性の観点からトナー及び磁性キャリアを含有する二成分系現像剤が好適に用いられている。このような二成分系現像剤を現像する方法としては、十分な画像濃度を確保し、かつ、細線再現性を高めるために、感光体に現像剤の磁気ブラシを接触させ、感光体の周速に対して現像スリーブの周速を速くし、交番電界と直流電界を重畳して現像する方法が用いられる。

40

【0003】

このような接触二成分現像方法に用いられる磁性キャリアとしては、フェライト、マグネタイトの如きコア粒子の表面に絶縁性樹脂をコートしたものをを用いている。これは磁性キャリアに、印加電界に対してある程度以上の耐圧性を持たせるためである。しかし、絶縁性樹脂をコートされた磁性キャリアは絶縁化されるため、現像時に現像電極として働かなくなり、ハーフトーンとベタ黒との間にエッジ効果が出る、いわゆる白抜けの如き画像欠陥を生じる場合がある。

【0004】

この画像欠陥を改善、及びさらに長期にわたりトナーへの帯電を安定化させるために、コート樹脂中に導電粉を含有する樹脂微粒子を分散させる提案がなされている（例えば、

50

特許文献 1 参照)。さらに、コート材が臨界面張力 35 dyne/cm 以下の樹脂に樹脂微粒子及び導電材料を分散させたものを用いる提案がなされている(例えば、特許文献 2 参照)。

【0005】

しかし、これらの磁性キャリアは画像欠陥を抑制し、さらに磁性キャリアの表面への汚染(スペント)を防止できるが、コア粒子にフェライト粒子を用いているために、接触二成分現像においては現像剤磁気ブラシのはき目ムラが生じやすく、また、低消費量の印字を続けた際のトナーへのストレスによりトナーを劣化させ、磁性キャリアからトナー離れを悪くするという問題を生じる場合がある。

【0006】

そこで、磁気力を下げ、高抵抗化した磁性体分散型キャリアを用いる提案がなされている(例えば、特許文献 3 参照)。さらに、磁性体分散型キャリアの表面にアミノシランカップリング剤及びフルオロアルキルユニット、メチレンユニットの如きユニットを有する樹脂でコートすることで、トナースペントを防止する提案がなされている(例えば、特許文献 4 参照)。

【0007】

これらの手法は、キャリアの比抵抗は高く、比較的低磁気力のキャリアを現像スリーブと感光体をカウンター回転させることにより白抜けなどの画像欠陥を防止し、高画像濃度でドット再現性に優れ、さらにキャリア汚染を良化するものである。しかしながら、さらなる高速化によるプロセススピードが高くなった際に、現像領域での現像剤磁気ブラシの感光体に対する摺擦力が強くなり、現像剤を劣化させる場合がある。また、現像スリーブと感光体をカウンター回転させて現像する方式は、現像スリーブと感光体を順方向回転させて現像する方式に比べ、特に高速になった場合に磁気ブラシの摺擦によるはき目ムラ(以下、スキヤベンジングと称する)が生じやすくなる場合がある。また、現像スリーブと感光体との距離、交番電界強度、現像スリーブ上での現像剤の担持量などの変化により現像量(画像濃度)や電位の階調に対する現像量の変化(ガンマカーブ)が変化を受けやすい。

【特許文献 1】特開平 10 - 307429 号公報 第 2 - 4 頁

【特許文献 2】特登録 3173374 号公報 第 2 - 6 頁、表 1

【特許文献 3】特開平 9 - 281807 号公報 第 2 - 8 頁

【特許文献 4】特開 2000 - 39740 号公報 第 9 - 15 頁 図 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した二成分系現像剤を提供するものである。

【0009】

すなわち、本発明の目的は、現像スリーブと感光体を順方向回転させて現像する方式においても白抜けなどの画像欠陥がなく、高画像濃度で、ドット再現性に優れる磁性キャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【0010】

本発明のさらなる目的は、低消費量印字においても、長期にわたり安定した画像濃度画像を出力できる磁性キャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

また、本発明の目的は、トナー及び磁性キャリアを含有する二成分系現像剤において、該二成分系現像剤のトナー濃度が 8 質量%の時の安息角が 30 乃至 41° であり、

該トナーは、結着樹脂、離型剤、着色剤を含有するトナー粒子と外添剤としてシリカ粒子と酸化チタン粒子とを有してなり、該トナーの凝集度が 20 乃至 90 であり、該磁性キャリアは、少なくとも磁性体、バインダー樹脂を含有する磁性体分散樹脂コアの表面をコート材によりコートしてなり、

10

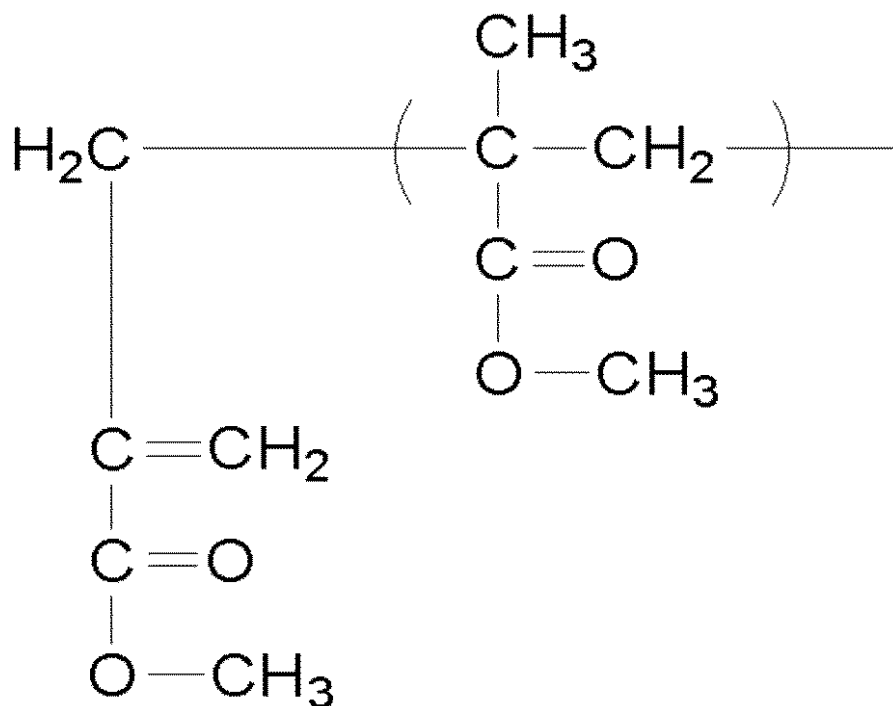
20

30

40

50

該コート材は、下記式
【化 4】



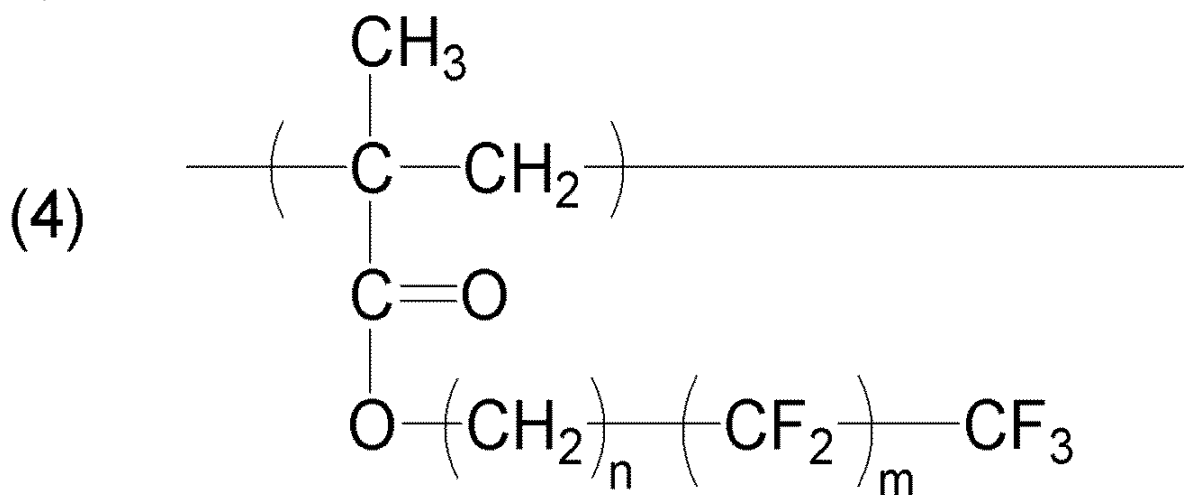
10

20

で示される 重量平均分子量 5,000 乃至 9,000 のメチルメタクリレートマクロマーと、

下記式 (4) で示されるユニットを形成するためのパーフルオロアルキルユニットを有するメタクリル酸エステルと、

【化 5】



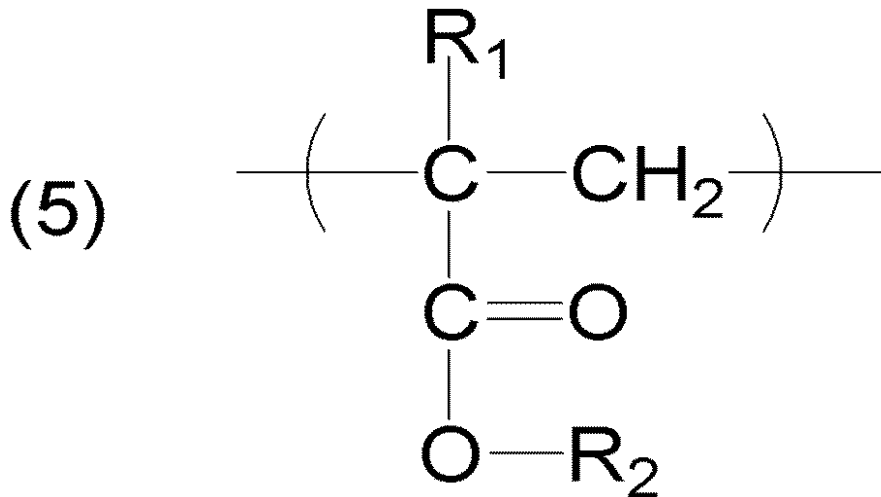
30

40

〔式中、m 及び n はそれぞれ独立して 1 乃至 10 のいずれかの整数を示す。〕

下記式 (5) で示されるメタクリル酸エステルユニット又はアクリル酸エステルユニットを形成するためのメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステル

【化 6】



10

〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は水素原子又は炭素数 1 乃至 20 のいずれかのアルキル基を示す。〕

とをグラフト共重合したフッ素系樹脂であり、

該コート材は、少なくとも該フッ素系樹脂 100 質量部に対して微粒子を 1 乃至 40 質量部及び導電性粒子を 1 乃至 15 質量部含有し、

20

該コート材量は、磁性体分散樹脂コア 100 質量部に対し 0.3 乃至 4.0 質量部であり、

該磁性キャリアの接触角が 95 乃至 125 ° であることを特徴とする二成分系現像剤を提供することにある。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、現像スリーブと感光体を順方向回転させて現像する方式においても白抜けなどの画像欠陥がなく、高画像濃度で、ドット再現性に優れる磁性キャリア及び二成分系現像剤を提供できる。

【0014】

30

また、本発明の磁性キャリア及び二成分系現像剤は、低消費量印字においても、長期にわたり安定した画像濃度画像を出力できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明者らは、磁性体分散型樹脂コアの表面を、トナーとの離型性の高いフッ素系樹脂とそのフッ素系樹脂中にある程度以上の粒径を有する微粒子を分散させたコート材によりコートすることで、磁性キャリアの表面の凹凸並びに離型性をコントロールした。これにより、現像時にトナー離れを改善し、現像スリーブと感光体が順方向回転させて現像する方式において、磁性キャリアが高抵抗であっても、白抜けなどの画像欠陥を改善できる。

【0016】

40

次に、白抜けについて図 2 を用いて説明する。図 2 には、実際の白抜けを生じている画像の拡大図 (2-1) と、そのときの画像を形成するトナー層の断面の模式図 (2-2)、理想状態 (白抜けがない状態) の模式図 (2-3) を示している。(2-1) は、現像スリーブと感光体が現像領域において順方向回転させて現像する方式で、トナーを現像する方向が左からハーフトーン部、ベタ部、ハーフトーン部の順に現像して得た画像である。左側のハーフトーン部とベタ黒部との間に白くなっている部分を本発明における「白抜け」と呼ぶ。その画像の状態を横から見た断面を模式的に示したのが (2-2) である。図中 21 は、転写材であり、22 は、トナー層の断面である。図 2 中 A が白抜け部分であり、ハーフトーン部とベタ部との境界領域でトナー層が無くなっている。また、ベタ部と次に現像が行われるハーフトーン部との境界にはトナー層が高くなるいわゆる「掃き寄せ

50

」(図2中のB)現象が現れる。「白抜け」及び「掃き寄せ」は、同様のメカニズムで起こるので、ここでは白抜けに関して詳述する。

【0017】

白抜けの如きの画像欠陥は、現像極における現像スリーブから感光体への電気力線の回り込みにより生じる。磁性キャリアの抵抗がある程度低い場合には、磁性キャリアが電極の役目を果たし、感光体極近傍に見かけ上電極が存在する状態になり、電気力線の回り込みを抑制するためにエッジ効果が現れにくい。しかし、磁性キャリアが高抵抗である場合には、感光体と現像スリーブ間(数百 μm)に電界がかかるために電気力線は最近接部を中心に膨らむ形となる。従って、現像ニップ部(現像剤が感光体と接触している部分)後端においてトナーが現像により磁性キャリアから飛翔した後に磁性キャリアの表面のカウンターチャージが残留し、磁性キャリアが高抵抗の場合には、そのカウンターチャージにより現像したトナーが引き戻されることによって白抜けが発生していると考えられる。よって、白抜けには、磁性キャリアの抵抗を低くすることが、キャリアが電極として働くために電気力線の回り込みを極力抑え、現像後の磁性キャリアの表面の残留電荷をリークさせる働きをすることにより良化することが考えられる。しかし、逆に感光体を摺擦することにより潜像を乱してしまい、ハーフトーン部ががさついてしまう場合がある。また、高抵抗の磁性キャリアを用いても現像スリーブと感光体がカウンター方向で現像を行う場合には、現像後の磁性キャリアは、瞬時に現像領域から離れることでトナーの引き戻しが発生しないことも判明した。ただし、感光体に対して周速差が大きくなりすぎるために磁気ブラシによるスキヤベンジング(はきめムラ)を生じてしまう場合がある。

【0018】

さらに、白抜けには、トナーが潜像電位に対し十分量現像することが効果的であることがわかった。これは、ハーフトーン並びにベタ画像部の電位差をなくすことで電気力線の回り込みがなくなるためであると考えられる。磁性体分散樹脂コアを有する磁性キャリアを用いた場合、順方向での現像においては、潜像電位を十分に満たす現像性が重要である。そのために磁性キャリアには特に離型性の高いフッ素系樹脂を用い、さらにその表面に凹凸をつけることで、トナーと磁性キャリアの分離を十分に行うことで、白抜けが大幅に改善でき、感光体の潜像を乱すことなく、スキヤベンジングを抑え、高画質な画像が得られる。

【0019】

本発明の磁性キャリアは、磁性キャリアの個数基準での粒度分布において10乃至80 μm の平均粒径を有することが好ましい。平均粒径が10 μm 未満の磁性キャリアは、キャリア付着しやすい。また、80 μm を超えるものは、トナーに対して比表面積が小さくなることで良好な帯電付与ができなくなる場合がある。特に高画質化及びキャリア付着を防止する為には、15乃至60 μm であることがより好ましく、さらに好ましくは20乃至45 μm である。

【0020】

本発明の磁性キャリアは、 $1000 \times (10^3 / 4\pi) \cdot A / m$ (1000エルステッド)の磁界下で測定した磁化の強さ(σ 1000)が15乃至65 Am^2 / kg (emu/g)であることが好ましく、より好ましくは20乃至50 Am^2 / kg である。磁化の強さ(σ 1000)が65 Am^2 / kg を超える場合には、現像剤磁気ブラシ中でのトナーへのストレスが増大し、トナーが劣化し、またキャリアへのスペントも起こりやすくなる場合がある。また、磁化の強さ(σ 1000)が15 Am^2 / kg 未満の場合、スリーブへの磁氣的拘束力がなくなり、磁性キャリア付着し、感光体表面に付着して画像に欠陥を生ずる場合がある。

【0021】

本発明の磁性キャリアは、真比重が2.5乃至4.0 g / cm^3 であることが好ましく、より好ましくは、3.0乃至3.8 g / cm^3 である。真比重がこの範囲にあると、磁性樹脂キャリアとトナーとの攪拌混合においてトナーへの負荷が少なく、磁性キャリアへのトナースペントが抑制され、また感光体への磁性キャリアの付着が抑制されるので好ま

しい。

【 0 0 2 2 】

本発明の磁性キャリアは、比抵抗が 1×10^{10} 乃至 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合、白抜けは良化するが、微小ドットの潜像を乱してしまい、ハーフトーン再現性に劣るようになる。また、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合、磁性キャリアの表面のトナー離れを極力よくしても順方向の現像方式においては、エッジ効果などの画像欠陥を生じる場合がある。

【 0 0 2 3 】

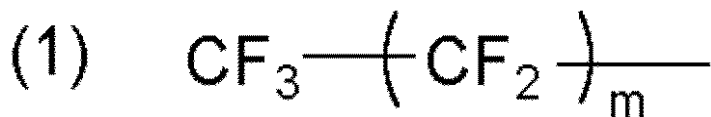
本発明の磁性キャリアは、磁性キャリアの接触角が 95 乃至 125° であり、好ましくは 105 乃至 125° である。磁性キャリアの接触角が 95° 未満であると、表面の凹凸だけでのトナー剤離れを十分に行うことができなくなり、白抜けが生じてしまう場合がある。 125° を超えると、白抜けは良化し、現像性も高くなる反面、現像スリーブを高速で回した場合にトナー飛散が起こり、機内を汚染してしまう場合がある。

【 0 0 2 4 】

本発明の磁性キャリアに用いるコート材を形成するフッ素系樹脂としては、具体的には、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフルオロクロロエチレンの如きパーフルオロポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとトリフルオロクロロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニルとフッ化ビニリデンとの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体等が挙げられるが、特に本発明に好ましく用いられるコート材を形成するフッ素系樹脂としては、

【 0 0 2 5 】

【 化 1 】



【 0 0 2 6 】

〔 式中、 m は 1 乃至 10 のいずれかの整数を示す。 〕

で示されるパーフルオロアルキルユニットを有するメタクリル酸エステルユニットまたはアクリル酸エステルユニットで構成される重合体又は共重合体である。

【 0 0 2 7 】

上述した樹脂は、単独でも使用できるが、夫々を混合して使用してもよい。また、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。

【 0 0 2 8 】

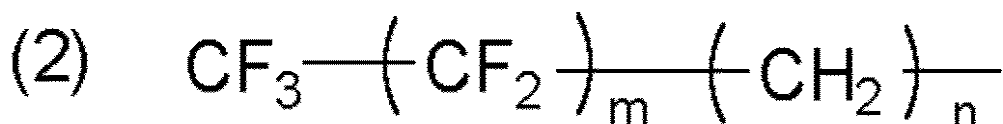
本発明では、 m が 0 の場合には、コートキャリアとして磁性キャリアの接触角を 95 乃至 125° を満足することが難しく、 10 を超える場合には、樹脂が溶媒から析出しやすく、コートをする場合に良好なコート膜が得にくくなる。 m が 5 乃至 9 であることが、良好なトナー離型性とコート製膜性を兼ね備えるためにより好ましい。

【 0 0 2 9 】

さらに好ましくは、下記式 (2) を有する樹脂を用いることで、コアとの密着性に優れる。

【 0 0 3 0 】

【 化 2 】



【 0 0 3 1 】

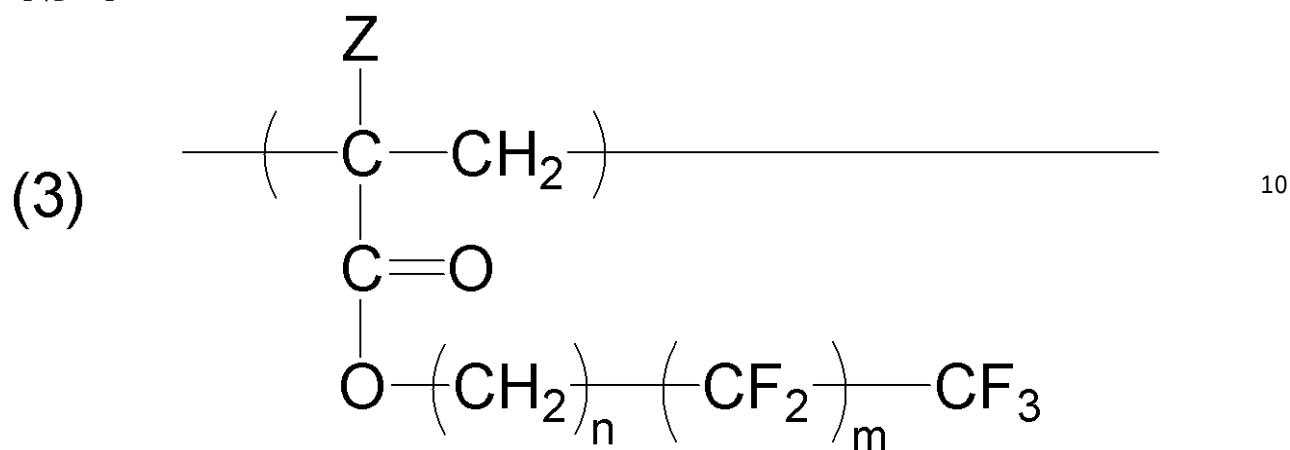
〔式中、 m 及び n はそれぞれ独立して1乃至10のいずれかの整数を示す。〕

【0032】

さらに、下記式(3)で示されるユニットを有する樹脂が好ましい。

【0033】

【化3】



【0034】

〔式中、 m 及び n はそれぞれ独立して1乃至10のいずれかの整数を示し、 Z は水素原子、または、置換または無置換のアルキル基を示す。〕

20

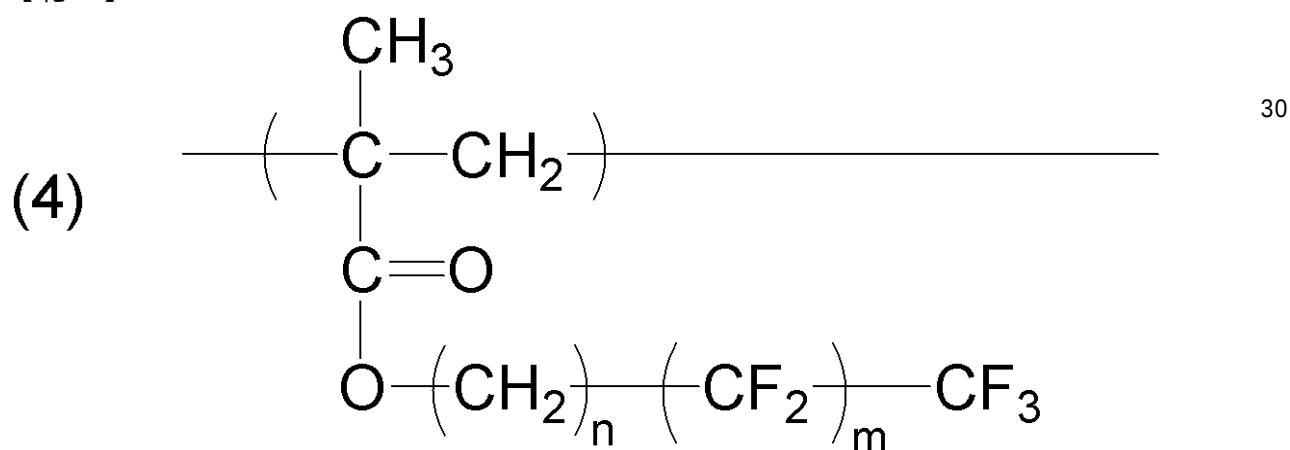
上記式(3)中での Z は、メチル基であることが好ましい。

【0035】

さらに、下記式(4)で示されるユニットと下記式(5)で示されるメタクリル酸エステルユニットまたはアクリル酸エステルユニットを有する樹脂が、磁性キャリアからのトナー離れに好ましい。

【0036】

【化4】



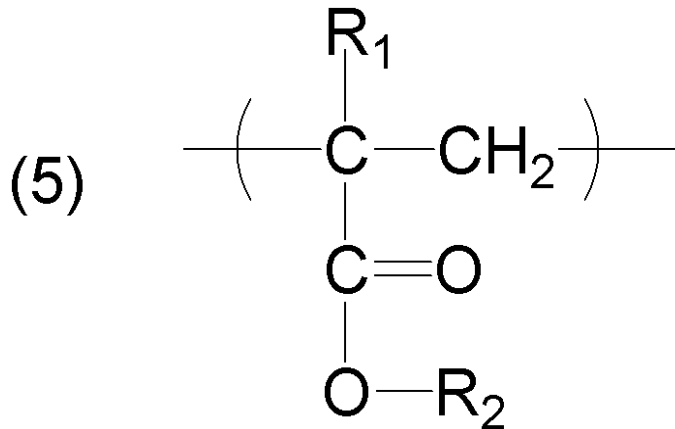
【0037】

〔式中、 m 及び n は上記式(3)と同義である。〕

40

【0038】

【化 5】



10

【 0 0 3 9 】

〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は水素原子又は炭素数 1 乃至 20 のいずれかのアルキル基を示す。〕

【 0 0 4 0 】

さらに上記式 (4) 及び (5) の共重合体ユニットと分子量 2000 乃至 20,000 程度のメチルメタクリレートの如きマクロモノマーとをグラフト共重合した樹脂が長期間使用してもトナー離れの特性が維持でき特に好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

キャリアコート材を形成するフッ素系樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合には、この熱可塑性樹脂は、テトラヒドロフラン (THF) の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) において、重量平均分子量が 20,000 乃至 300,000 であることが、コート層の強度及びコート層と磁性コア粒子との密着性、及び磁性コア粒子への該熱可塑性樹脂の付着性を高める点で好ましい。

【 0 0 4 2 】

該コート材を形成するフッ素系樹脂は、THF 可溶成分の GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 2,000 乃至 100,000 の領域にメインピークを有することが好ましく、さらに、分子量 2,000 乃至 100,000 の領域にサブピーク又はショルダーを有することが好ましい。最も好ましくは、該コート材を形成するフッ素系樹脂は、THF 可溶成分の GPC クロマトグラムにおいて、分子量 20,000 乃至 100,000 の領域にメインピークを有し、分子量 2,000 乃至 19,000 の領域にサブピーク又はショルダーを有するのが良い。上記分子量分布を満足していることにより、小粒径のトナーにおいても多数枚の現像が可能な現像耐久性、トナーへの帯電安定性、外添剤のキャリア粒子の表面への付着防止性がさらに向上する。

30

【 0 0 4 3 】

また、該コート材を形成するフッ素系樹脂がグラフト重合体の場合には、グラフト重合体の幹の重量平均分子量が 15,000 乃至 200,000 であり、枝の重量平均分子量が 3,000 乃至 10,000 であることが好ましい。該重量平均分子量は、グラフト重合体の幹の部分の重合条件や、グラフト重合体の枝の部分の重合条件によって調整することが可能である。

40

【 0 0 4 4 】

さらに、該コート材には、フッ素系樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 40 質量部の割合で微粒子を含有することがキャリア表面の凹凸をコントロールし、トナー離れを良好にするために必要である。微粒子としては、有機、無機いずれも微粒子を用いることができるが、キャリアにコートを施す際に粒子の形状を保つことが必要であり、好ましくは、架橋樹脂粒子あるいは、無機の微粒子を好ましく用いることができる。具体的には、架橋ポリメチルメタクリレート樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、及びアルミナ等から単独あるい

50

は混合して用いることができる。特に、シリカ、酸化チタン、及びアルミナ等から単独あるいは混合して用いることがトナーとの離型性を良好にするために好ましい。さらにトナーとの離型性及びトナー帯電性を長期にわたり良好にするためコート層の耐久性を得るために以下のゾルゲル法により得られるシリカが特に好ましい。

【0045】

該微粒子は、微粒子の個数基準での粒度分布において80乃至600nmの最大ピーク値を有することが好ましく、より好ましくは100乃至500nmである。このような最大ピーク値を有する微粒子を用いることで、コート量にも依存するが磁性キャリアの表面の凹凸を形成し、トナー離れを良好にすることができる。微粒子の中でもシリカをゾルゲル法により製造したものが、粒度分布が非常にシャープであり、均一な凹凸を形成することができ、よりトナー離れ及び長期間における表面離型性を得る上で好ましい。ゾルゲル法は一般に用いられる合成プロセスでよく、原料であるアルコキシドに水、アルコールを加えて「ゾル」という液体に粒子が分散した状態にすることで均一な粒子径のものが得られる。このゾルを加水分解して透明な「ゲル」になったものを、乾燥、加熱処理してアルコールや水分を取り除くことにより得ることができる。

10

【0046】

また、本発明の磁性キャリアには、フッ素系樹脂100質量部に対し、該微粒子を1乃至40質量部用いることが好ましく、より好ましくはフッ素系樹脂100質量部に対し、該微粒子を1乃至40質量部に加え、導電性粒子を1乃至15質量部を含有させて用いることが、磁性キャリアの比抵抗を下げすぎず、かつ磁性キャリアの表面の残留電荷除去のために好ましい。

20

【0047】

導電性粒子としては、比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下のものが好ましく、さらには、比抵抗が $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下のものがより好ましい。導電性粒子は、カーボンブラック、マグネタイト、グラファイト、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、及び酸化錫から選ばれる少なくとも一種以上の粒子を含有する粒子が好ましい。特に導電性を有する粒子としては、カーボンブラックが、粒径が小さくキャリアの表面の微粒子による凹凸を阻害することなく好ましく用いることができる。導電性粒子は、個数基準での粒度分布において、最大ピーク値が10nm乃至60nmであることが好ましく、より好ましくは15乃至50nmである。導電性粒子の最大ピーク値が10nm乃至60nmであると、キャリアの表面の残留電荷を良好に除去し、かつキャリアからの脱離を良好に防止するために好ましい。

30

【0048】

コート層を形成する樹脂のコート材量は、磁性体分散樹脂コア100質量部に対し、0.3乃至4.0質量部であることが、微粒子による表面凹凸の効果を得るために必要である。0.3質量部より少ないと微粒子を保持できず、微粒子の脱落が起こる等の問題を生じる場合がある。4.0質量部を超えるとコート時に均一なコートができなくなり、チャージアップや、コア表面が露出し、その部分でのトナースペントを生じる場合がある。良好なトナー離れを得るため、0.5乃至3.5質量部であることが好ましい。

【0049】

本発明の磁性キャリアに用いる磁性体分散型樹脂コアは、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、マグネタイト、フェライトの如き磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散型樹脂コア、いわゆる樹脂コアを使用できる。

40

【0050】

該バインダー樹脂としては、ポリマー鎖中にメチレンユニットを有するビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂及びポリエーテル樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、混合して使用しても良い。

50

【 0 0 5 1 】

該ビニル樹脂を形成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレン、p - メトキシスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン及び不飽和モノオレフィン；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ジオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル；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シル、メタクリル酸フェニルの如き α - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；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、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 - n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、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；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如きN - ビニル化合物；ビニルナフタリン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクロレイン等が挙げられる。これらの中から一種又は二種以上使用して重合させたものが、該ビニル樹脂として用いられる。

【 0 0 5 2 】

磁性体分散型樹脂コア粒子を製造する方法としては、バインダー樹脂のモノマーと磁性体を混合し、該モノマーを重合して磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。このとき、重合に用いられるモノマーとしては、前述したビニル系モノマーの他に、エポキシ樹脂を形成するためのビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂を形成するためのフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂を形成するための尿素とアルデヒド類、メラミンとアルデヒド類が用いられる。硬化系フェノール樹脂を用いた磁性体分散型コア粒子の製造方法としては、水性媒体に磁性体を入れ、この水性媒体中でフェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で重合して磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。

【 0 0 5 3 】

磁性体分散樹脂コア粒子を製造する他の方法としては、ビニル系又は非ビニル系の熱可塑性樹脂、磁性体、その他の添加剤を混合機により十分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き混練機を用いて溶融・混練して、これを冷却後、粉碎・分級を行って磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。この際、得られた磁性体分散型コア粒子を熱あるいは機械的に球形化して該樹脂キャリア用の磁性体分散型コア粒子として用いることが好ましい。バインダー樹脂としては、前述したなかでも、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂の如き熱硬化性樹脂が、耐久性、耐衝撃性、耐熱性に優れる点で好ましい。バインダー樹脂は、本発明の特性をより好適に発現せしめるためには、フェノール樹脂がより好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明のキャリアは、磁性体を含有して用いる。該樹脂キャリアに用いる磁性体の量としては、該磁性キャリアに対して70乃至95質量%（より好ましくは、80乃至92質量%）含有することが磁性キャリアの真比重を小さくし、機械的強度を十分に確保する上で好ましい。さらに、磁性キャリアの磁気特性を変えるために、磁性体分散型コア粒子中

には磁性体に加えて非磁性無機化合物を配合することが好ましい。本発明において、磁性体の個数基準での粒度分布における平均粒径は、20乃至2000nmであることが好ましい。

【0055】

また、非磁性無機化合物は、磁性体よりも比抵抗値が大きく、非磁性無機化合物の個数基準での粒度分布における平均粒径は、磁性体の個数基準での粒度分布における平均粒径よりも大きい方が、磁性キャリアの比抵抗値を高める上で好ましい。本発明において、非磁性無機化合物の個数基準での粒度分布における平均粒径は、50乃至5000nmであることが好ましい。

【0056】

10

磁性体及び非磁性無機化合物の総量に対して、磁性体は50乃至100質量%含まれていることが、樹脂キャリアの磁化の強さを調整してキャリア付着を防止し、さらに、樹脂キャリアの比抵抗値を調整する上で好ましい。

【0057】

本発明に用いられる磁性キャリアは、磁性体がマグネタイト微粒子であるか、又は、鉄元素及びマグネシウム元素を少なくとも含む磁性フェライト微粒子であることが好ましく、また、非磁性無機化合物がヘマタイト(α -Fe₂O₃)の微粒子であることが、キャリアの磁気特性、真比重を調整する上で、より好ましい。

【0058】

フェノール樹脂を生成するためのフェノール類としては、フェノール自体の他、m-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールAの如きアルキルフェノール類及びベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子や臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類の如きフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。中でもフェノール(ヒドロキシベンゼン)が、より好ましい。

20

【0059】

アルデヒド類としては、ホルマリン又はパラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等が挙げられる。中でもホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0060】

アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1乃至4が好ましく、特に好ましくは1.2乃至3である。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1より小さいと、粒子が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行し難いために、生成する粒子の強度が弱くなる傾向がある。一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が4よりも大きいと、反応後に水系媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

30

【0061】

フェノール類とアルデヒド類とを縮重合させる際に使用する塩基性触媒としては、通常のレゾール型樹脂の製造に使用されているものが挙げられる。このような塩基性触媒としては、例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミンの如きアルキルアミンが挙げられる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は、0.02乃至0.3が好ましい。

40

【0062】

本発明に用いられるトナーの重量平均粒径は、3.0乃至10.0 μ mである。該トナーの重量平均粒径は、4.0 μ m乃至7.0 μ mであることが、ドットの再現性、転写効率を十分に満足する上で好ましい。トナーの重量平均粒径が3.0 μ mより小さいと、トナーの比表面積が大きくなることから、帯電量をコントロールすることが難しくなり、現像性を低下させ、白抜けも悪化する場合がある。トナーの重量平均粒径が10.0 μ mを超えると、ドットの再現性に劣り、高画質化に問題がある。トナーの重量平均粒径は、製造時におけるトナー粒子の分級や、分級品の混合等によって調整することが可能である。

【0063】

50

本発明の磁性キャリアとトナーは、比表面積が合う形で混合して用いることができる。トナー濃度としては、二成分系現像剤に対し、4質量%乃至12質量%程度で用いることが、帯電量付与、カブリ、画像濃度、白抜け防止など考慮して好ましく用いられる。トナー及び磁性キャリアを混合した二成分系現像剤のトナー濃度が8質量%の時の安息角が30乃至41°であることが、白抜けを良好しつつ、トナー飛散を抑制し、かつ転写性の両立を良好にする為に必要である。現像剤の安息角は、磁性キャリアの表面性、トナーの形状、トナー外添剤の種類、外添剤量、外添剤粒径などを変えることにより適宜使用できる。

【0064】

本発明に用いられるトナーの平均円形度は、0.925以上0.980以下であることが、転写性と現像性を両立させる上でより好ましく、より好ましくは0.925以上0.950以下である。トナーの平均円形度が0.925より低い場合には、転写効率が悪くなることがある。トナーの平均円形度が0.980を超えると、転写効率は、かなりよくなる反面、耐久が進むとトナーが徐々に劣化し、転写性も劣るようになるとクリーニング不良を起こしやすくなることがある。トナーの平均円形度は、トナー粒子の製造方法や、トナー粒子に機械的な力や熱をかけることによる公知の球形化処理方法によって調整することが可能である。

【0065】

本発明のトナーは、45体積%のメタノール水溶液に該トナーを分散した分散液に対する600nmの波長の光の透過率が30乃至80%であることが好ましい。さらに、透過率は、40乃至65%であることが、耐久においても磁性キャリアからのトナー離れを良好にし、白抜けを防止する上で好ましい。

【0066】

結着樹脂と離型剤の濡れ性が異なるため、トナーを水-メタノール溶液に分散させた場合には、トナー粒子の表面近傍における離型剤の存在状態の違いによって、トナーが分散する水-メタノール溶液の濃度が異なるようになる。本発明においては、この性質を利用し、透過率を測定することによりトナー粒子の表面近傍の離型剤の存在状態の指標とした。また、本発明では、メタノールが45体積%付近のメタノール水溶液を用いたときに、結着樹脂と離型剤の濡れ性の違いに対する感度が良好であることから、メタノール45体積%水溶液(メタノール45体積%+水55体積%)を用いることとする。

【0067】

トナーのメタノール45体積%水溶液における透過率は、トナーの粒径を小さくすると、トナーの表面積が大きくなることで、大きな値となる場合がある。特に、重量平均粒径7.0μm以下のように小粒径のトナーにおいては、離型剤の分散状態、分散粒径によりトナーの表面の性状が影響を受けやすくなり、ちょっとした分散不良においても、透過率は大幅に変化する。透過率は、トナー粒子の表面近傍に離型剤が多く存在する場合や、離型剤の分散状態が悪く大きな離型剤の固まりがトナー粒子の表面に頭出しする場合に大きくなる。これは、前述した場合では水-メタノール溶液に対するトナーの濡れ性が悪くなり、トナーが分散しにくくなるためと考えられる。

【0068】

透過率が30%未満であると、離型剤のトナー粒子の表面近傍での存在量が少なく、耐久後における現像性は良好であり、白抜けも非常に良好になるものの、低温定着性及びグロスが低下することがある。透過率が80%を越えると、低温定着性は良好になるが、トナーから離型剤が遊離し、現像スリーブや磁性キャリアの表面に移行して汚染し、耐久に伴い現像性が低下し、白抜けも悪化することがある。

【0069】

透過率は、トナー粒子の製造時における粉碎や形状調整の温度や時間、使用する離型剤の種類や離型剤の分散剤の種類の諸条件を制御することによりトナー表面における離型剤の存在状態をコントロールすることによって調整することが可能である。透過率は、分光光度計を用いて測定することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明のトナー粒子には、流動性、転写性、特にトナー離れを良化して白抜けを向上させる目的で、微粒子を外添して用いる。トナー粒子表面に外添される外添剤としては、そのうちの一つが無機微粒子であることが好ましい。また、無機微粒子としては、少なくとも、酸化チタン、酸化アルミナ、シリカのうちのいずれか一種を有することが好ましい。該無機微粒子は、該無機微粒子の個数基準での粒度分布において、80 nm乃至200 nmに最大ピーク値を有することが、キャリアとのトナー離れを良化するためのスペーサー粒子として機能させる上で好ましい。また、該外添剤には、外添剤の個数基準での粒度分布において50 nm以下に最大ピーク値を有する微粒子を併用して用いることが、トナーの流動性を向上させる上で好ましい。その指標として、本発明においてはトナーの凝集度が20乃至90であることが現像剤化したときのトナー離れ、転写性を両立するために好ましく、30乃至70であることがより好ましい。20未満であると、トナー飛散や転写時に飛び散るなどの弊害を引き起こしやすくなる。90を超える場合には、トナーと磁性キャリアの混合がしづらくなり、帯電不良によるカブリ等の問題を引き起こしやすくなる。

10

【 0 0 7 1 】

また、二成分系現像剤のトナー濃度が8質量%の時の安息角が30乃至41°となることが、長時間使用後でもトナー離れを良好にし、白抜けなど画像欠陥のない画像を得る上で好ましい。30乃至38°であることがより好ましい。30°未満であると、トナー飛散を引き起こすなどの弊害を生じる場合がある。41°を超えると、磁性キャリアからのトナー離れが悪くなり白抜けを生じる他、現像器中で現像剤がブリッジングし現像極への現像剤が搬送されなくなる弊害を生じる場合がある。

20

【 0 0 7 2 】

本発明に用いるトナーにおいては、結着樹脂、着色剤、及び離型剤を有するトナー粒子及び外添剤を有するオイルレス定着に用いられるトナーが好ましく、結着樹脂がポリエステルユニットを含むこと、離型剤は、炭化水素系ワックスであり、該トナーの示差熱分析測定における吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に一個又は二個以上の吸熱ピークを有し、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークの温度が65乃至110であるトナーが、トナーの凝集度を適度に上げて転写性を向上させ、かつ白抜けなど画像欠陥を良好にできることから好ましく用いることができる。

【 0 0 7 3 】

本発明において、「ポリエステルユニット」とは、ポリエステルに由来する部分を示し、ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーとしては、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、又は二以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸エステル等のカルボン酸成分とが原料モノマーとして使用できる。

30

【 0 0 7 4 】

二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAの如き化合物が挙げられる。

40

【 0 0 7 5 】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペン

50

タエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンの如き化合物が挙げられる。

【0076】

該カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6乃至12のアルキル基で置換された琥珀酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

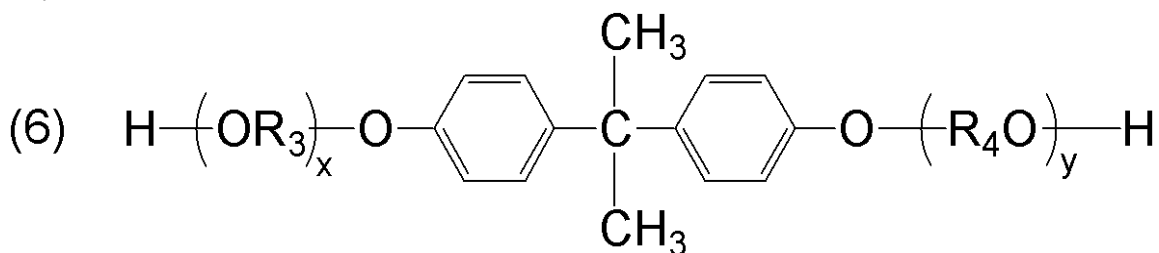
10

【0077】

該ポリエステル樹脂は、特に下記式(6)で代表されるビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0078】

【化6】



20

【0079】

〔式中、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立してエチレン基及びプロピレン基から選ばれる一種以上であり、 x 及び y はそれぞれ独立して1以上の整数であり、かつ $x + y$ は2乃至10である。〕

30

【0080】

また、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、及びこれらの酸無水物やエステル化合物が挙げられる。三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で0.1乃至1.9mol%が好ましい。

【0081】

また、本発明においては、(a)ポリエステル樹脂、(b)ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、(c)ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、(d)ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、及び(e)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、(f)ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物のいずれかから選択される樹脂を用いることが好ましい。

40

【0082】

本発明に用いられる離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エ

50

ステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。さらにベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等が挙げられる。特に好ましく用いられるワックスとしては、分子鎖が短く、かつ立体障害が少なくモビリティに優れたパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスである。

【0083】

本発明に用いられるトナーは、示差熱分析（DSC）測定における吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に一個又は二個以上の吸熱ピークを有し、最大吸熱ピークの温度 T_{sc} が、65 T_{sc} 110であることが好ましく、70 T_{sc} 90

10

であることがより好ましい。該最大吸熱ピークの温度が65未満であると、離型剤のトナー表面へのしみ出しが起こりトナー凝集度が上がり、白抜けを生じやすくなる場合があり、110を超えると定着性に劣ることがある。なお、該最大吸熱ピークとは、結着樹脂のガラス転移温度に由来する吸熱ピーク以上の領域における該吸熱ピーク中のベースラインからの最大となる吸熱ピークを言う。該最大吸熱ピークの温度は、使用する離型剤の種類によって調整することが可能である。

【0084】

本発明に用いられる離型剤は、結着樹脂100質量部に対する含有量が1乃至10質量部であることが好ましく、2乃至8質量部であることがより好ましい。該含有量が1質量部より少ないと、オイルレス定着時にうまく離型性を発揮できなかつたり、低温定着性を満足できなかつたりすることがある。10質量部を超えると、トナーの表面に離型剤がしみ出しやすくなり、白抜けが悪化する場合がある。

20

【0085】

本発明のトナーには、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。このような荷電制御剤としては、有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体の如き金属錯体が挙げられる。その他には、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類の如きのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体も挙げられる。また、荷電制御剤としては、ビスフェノール類、カリックスアレーン等のフェノール誘導体等も用いられる。本発明では、芳香族カルボン酸の金属化合物を用いることが、帯電の立ち上がりを良好にする上で好ましい。

30

【0086】

本発明においては、荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対する含有量が0.1乃至10質量部であることが好ましく、0.2乃至5質量部であることがより好ましい。0.1質量部より少ないと高温高湿から低温低湿までの環境でのトナーの帯電量の変化が大きくなる場合がある。10質量部より多いとトナーの低温定着性に劣る場合がある。

【0087】

本発明に用いられる着色剤としては、公知の顔料及び染料を単独で、又は併せて用いることができる。染料としては、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6の如き染料が挙げられる。

40

【0088】

顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コ

50

バルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGの如き顔料が挙げられる。

【0089】

また、フルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35の如き顔料が挙げられる。

10

【0090】

係る顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパースバイオレット1の如き油溶染料；C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料が挙げられる。

20

【0091】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2、3、15、15：1、15：2、15：3、16、17；C.I.アシッドブルー6；C.I.アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0092】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、93、97、155、180、C.I.バットイエロー1、3、20の如き顔料が挙げられる。

30

【0093】

黒色の顔料として、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックの如きカーボンブラックが用いられ、また、マグネタイト、フェライトの如き磁性粉も用いられる。

【0094】

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して1乃至15質量部であることが好ましく、3乃至12質量部であることがより好ましく、4乃至10質量部であることがさらに好ましい。着色剤の含有量が15質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表されるような中間色の再現性も低下し易くなり、さらにはトナーの帯電性の安定性が低下し、また低温定着性も得られにくくなる。着色剤の含有量が1質量部より少ない場合には、着色力が低くなり、濃度を出すためにトナーを多く使用しなければならなくなり、ドット再現性を損ないやすく、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

40

【0095】

本発明に関する物性の好適な測定法について以下に説明する。

【0096】

<トナー粒子又はトナーの粒度分布の測定>

測定装置としては、コールターカウンターTA-II或いはコールターマルチサイザー

50

II（コールター社製）を用いる。電解液は、約1% NaCl水溶液を用いる。電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて調製された電解液や、例えば、ISOTON（登録商標）- II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

【0097】

測定方法としては、該電解水溶液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩酸）を、0.1～5mlを加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で約1～3分間分散処理し、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、該測定装置により、試料の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、試料の体積分布と個数分布とを算出する。得られた試料の体積分布及び個数分布から、試料の重量平均粒径を求める。チャンネルとしては、2.00～2.52μm；2.52～3.17μm；3.17～4.00μm；4.00～5.04μm；5.04～6.35μm；6.35～8.00μm；8.00～10.08μm；10.08～12.70μm；12.70～16.00μm；16.00～20.20μm；20.20～25.40μm；25.40～32.00μm；32～40.30μmの13チャンネルを用いる。

10

【0098】

<トナー平均円形度の測定>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」（シスメックス社製）を用いて測定を行い、下記式を用いて算出する。

【0099】

20

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0100】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。測定は、512×512の画像処理像度（0.3μm×0.3μmの画素）で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

30

【0101】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0102】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点iでの円形度（中心値）を c_i 、測定粒子数をmとすると、次式から算出される。

40

【0103】

【数2】

$$\text{平均円形度} C = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c_i}) / \sum_{i=1}^m (f_{c_i})$$

【0104】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度0.4～1.0を0.01ごとに等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を

50

用いて平均円形度の算出を行う。

【0105】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10 mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02 g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26～27℃になるよう装置の設置環境を23±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

10

【0106】

トナー粒子の円形度測定には、該フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2μm未満のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0107】

さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度を向上(256×256から512×512に変更)によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA2100の方が有用である。

20

【0108】

<メタノール45体積%水溶液における透過率>

(i)トナー分散液の調製

メタノール：水の体積混合比が45：55の水溶液を作製する。この水溶液10mlを30mlのサンプルビン(日電理硝子：SV-30)に入れ、トナー20mgを液面上に浸し、ビンのフタをする。その後、ヤヨイ式振とう器(モデル：YS-LD)により150往復/分で5秒間振とうさせる。この時、振とうする角度は、振とう器の真上(垂直)を0度とすると、前方に15度、後方に20度、振とうする支柱が動くようにする。そして、前方と後方に一度ずつ振とうされ、真上に戻った時に1往復とカウントする。

30

【0109】

サンプルビンは支柱の先に取り付けた固定用ホルダー(サンプルビンの蓋が支柱中心の延長上に固定されたもの)に固定する。サンプルビンを取り出した後、30秒間静置後の分散液を測定用分散液とする。

【0110】

(ii)透過率(%)測定

(i)で得た分散液を1cm角の石英セルに入れ、分光光度計MPS2000(島津製作所社製)を用いて、セルを装置に入れた10分後の分散液の波長600nmにおける光の透過率(%)を求める。透過率(%)は下記式によって求められる。

40

$$\text{透過率}(\%) = I / I_0 \times 100$$

(式中、 I_0 は入射光束を示し、 I は透過光束を示す)。

【0111】

<トナー粒子の凝集度の測定>

トナー粒子の凝集度の測定は、パウダテスタP-100(ホソカワミクロン社製)を使用し、振動台の上に、上から目開き143μm、76μm、36μmの順でふるいをセットする。振動振り巾を0.5mm、振動時間を15秒とし、トナー5gを静かにのせて振動させる。振動停止後、それぞれのふるいに残った質量を測定する。

50

$(\text{上段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 (\text{g}) \times 100 \dots a$
 $(\text{中段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 (\text{g}) \times 100 \times 0.6 \dots b$
 $(\text{下段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 (\text{g}) \times 100 \times 0.2 \dots c$
 $a + b + c = \text{凝集度} (\%)$ として算出する。

【0112】

< トナーの摩擦帯電量の測定 >

本発明のトナーの摩擦帯電量は、以下に示す方法によって求めることができる。まずトナーと磁性キャリアとをトナー質量が5質量%となるように混合して現像剤を調製し、ターブラーミキサで120秒間混合する。この現像剤を、底部に635メッシュ(目開き20 μm)の導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の現像剤の質量差と、容器に接続されたコンデンサーに蓄積された電位とを測定する。この際、2分間吸引し、吸引圧を250mmH₂Oとする。該質量差、蓄電された電位、及びコンデンサーの容量から、トナーの摩擦帯電量を、下記式を用いて算出する。

$$Q (\text{mC} / \text{kg}) = (C \times V) / (W1 - W2)$$

(式中、W1は吸引前の現像剤の質量(g)であり、W2は吸引後の現像剤の質量(g)であり、Cはコンデンサーの容量(μF)であり、Vはコンデンサーに蓄積された電位(V)を表す)。

【0113】

< GPCによる分子量の測定(トナーの結着樹脂、磁性キャリアのコート層を形成する樹脂) >

ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0114】

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05乃至0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200 μl 注入して測定する。検出器には屈折率(RI)検出器を用いる。カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、Waters社製の $\mu\text{-styragel}$ 500、103、104、105の組み合わせや、昭和電工社製のshodex KA-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせが好ましい。

【0115】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.製あるいは、東洋ソーダ工業社製の、分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが好ましい。

【0116】

なお、コート層を形成する樹脂は、キャリア粒子をメチルエチルケトンに濃度10質量%となるように入れ、超音波分散機「Tetora 150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行い、目開き0.2 μm のメンブランフィルタで濾過した濾液を乾燥させたものを用いる。

【0117】

< 離型剤及びトナーの最大吸熱ピークの測定 >

離型剤及びトナーの最大吸熱ピークは、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC 2920(TAインスツルメンツジャパン社製)を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定することができる。

温度曲線：昇温I (30 ~ 200、昇温速度10 /min)

降温Ⅰ (200 ~ 300、降温速度10 /min)

昇温ⅠⅠ (300 ~ 2000、昇温速度10 /min)

【0118】

測定方法としては、5 ~ 20 mg、好ましくは10 mgの測定試料を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10 /minで常温常湿下で測定を行う。トナーの最大吸熱ピークは、昇温ⅠⅠの過程で、樹脂のガラス転移温度(T_g)の吸熱ピーク以上の領域のベースラインからの高さが一番高いものを、若しくは樹脂のT_gの吸熱ピークが別の吸熱ピークと重なり判別し難い場合、その重なるピークの極大ピークから高さが一番高いものを本発明のトナーの最大吸熱ピークとする。

10

【0119】

<磁性キャリアの粒径の測定>

磁性キャリア粒子の粒径については、走査電子顕微鏡(2,000倍)により、粒径1 μm以上の磁性キャリア粒子をランダムに300個以上抽出し、デジタイザにより、個数平均の水平方向フェレ径をもって、磁性キャリアの個数基準での粒度分布における平均粒径とする。

【0120】

<磁性キャリア中の磁性体及び非磁性無機化合物の粒径の測定>

磁性体及び非磁性無機化合物の粒径は、磁性キャリアをミクロトームにより切断した断面を走査電子顕微鏡(50,000倍)により、粒径が5 nm以上の粒子をランダムに300個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、300個以上の粒子の粒径分布(カラム幅を5 - 15, 15 - 25, 25 - 35, 35 - 45, 45 - 55, 55 - 65, 65 - 75, 75 - 85, 85 - 95、・・・のように10 nm毎に区切ったカラムのヒストグラムから)のピークになるカラムの中心値の粒径をもって、個数分布での粒度分布における最大ピーク値を算出する。

20

【0121】

<磁性キャリアに含有する微粒子の粒径の測定>

微粒子の粒径は、磁性キャリアからコート材をトルエンなどコート材が可溶性溶媒に溶かしだした成分を走査電子顕微鏡(50,000倍)により、粒径が5 nm以上の粒子をランダムに500個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、500個以上の粒子の粒径分布(カラム幅を5 - 15, 15 - 25, 25 - 35, 35 - 45, 45 - 55, 55 - 65, 65 - 75, 75 - 85, 85 - 95、・・・のように10 nm毎に区切ったカラムのヒストグラムから)のカラムの中心値のピークになる粒径をもって、個数分布での粒度分布における最大ピーク値を算出する。

30

【0122】

<トナーの無機微粒子の粒径の測定>

トナーの表面の無機微粒子(外添剤)の粒径については、走査電子顕微鏡(50,000倍)により、粒径5 nm以上の粒子をランダムに500個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、500個以上の粒子の粒径分布(カラム幅を5 - 15, 15 - 25, 25 - 35, 35 - 45, 45 - 55, 55 - 65, 65 - 75, 75 - 85, 85 - 95、・・・のように10 nm毎に区切ったカラムのヒストグラムから)のカラムの中心値のピークになる粒径をもって、無機微粒子の個数分布での粒度分布における最大ピーク値を算出する。

40

【0123】

<磁性キャリアの磁化の強さの測定>

磁性キャリアの磁化の強さは、磁性キャリアの磁気特性と磁性キャリアの真比重とから求められる。磁気キャリアの磁気特性は、理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-30を用いて測定することができる。測定方法としては、円筒状のプラスチック容器に十分に密になるように磁性キャリアを充填し、一方で79.6 kA/m(1キロエルステッド)の外部磁場を作り、この状態で該容器に充填した磁性キャリアの磁化

50

モーメントを測定する。さらに、該容器に充填した磁性キャリアの実際の質量を測定して、磁性キャリアの磁化の強さ ($A m^2 / k g$) を求める。

【0124】

< 磁性キャリアの真比重の測定 >

磁性キャリア粒子の真比重は、乾式自動密度計オートピクノメータにより求めることができる。

【0125】

< 磁性キャリア、非磁性無機化合物、磁性体及び導電性微粒子の比抵抗の測定 >

磁性キャリア、非磁性無機化合物、磁性体及び導電性微粒子の比抵抗値は、図1に示した測定装置を用いて行なう。セルEに、キャリア粒子を充填し、該充填キャリア粒子に接するよう下部電極11及び上部電極12を配し、これらの電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって比抵抗を求める方法を用いる。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリア粒子と電極との接触面積 $S = \text{約 } 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚み $d = \text{約 } 0.5 \text{ mm}$ 、上部電極12の荷重 180 g とする。図1中、13は絶縁物、14は電流計、15は電圧計、16は定電圧装置、17は磁性キャリア、18はガイドリングを示す。

【0126】

< 磁性キャリアの接触角の測定 >

磁性キャリアの接触角の測定方法は、三協パイオテク社製 W T M Y - 232 A 型ウェットテストを用い、水に対する接触角を測定する。

【0127】

磁性キャリア 13.2 g を測定セルに静かに投入し、三協パイオテク社製：タッピングマシン P T M - 1 型を用いて、タッピングスピード 30 回 / min にて1分間タッピング操作を行う。これを測定装置内にセットし測定を行う。

【0128】

まず空気透過法により粉体層の比表面積を求め、次に定流量法により圧力変曲点を求める。この両者より磁性キャリアの接触角を算出する。

【0129】

< 現像剤のトナー濃度が8質量%の時の安息角の測定 >

現像剤の作製は、 50 ml のポリ瓶にトナー濃度が8質量%になるようにトナー 4 g 、磁性キャリア 46 g を入れ、その後、ヤヨイ式振とう器 (モデル: Y S - L D) により 150 往復 / 分 で 120 秒間 振とうさせる。この時、振とうする角度は、振とう器の真上 (垂直) を 0 度 とすると、前方に 15 度 、後方に 20 度 、振とうする支柱が動くようにする。そして、前方と後方に一度ずつ振とうされ、真上に戻った時に1往復とカウントする。

【0130】

現像剤の安息角の測定は、パウダテスタ P - 100 (ホソカワミクロン社製) を使用し、現像剤 500 g を目開き $502 \mu\text{m}$ のメッシュを通して直径 8 cm の円形テーブルの上に現像剤を堆積させる。このとき、テーブルの端部から現像剤があふれる程度に堆積させる。このときのテーブル上に堆積した現像剤の稜線と円形テーブル面との間に形成された角度をレーザー光で測定したものを本発明における現像剤の安息角とする。

【実施例】

【0131】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0132】

(キャリアコアAの製造例)

個数基準での粒度分布における平均粒径 250 nm のマグネタイト微粒子と、個数基準での粒度分布における平均粒径 600 nm のヘマタイト微粒子に対して、夫々 $4.0 \text{ 質量}\%$ 、 $2.0 \text{ 質量}\%$ のシラン系カップリング剤 (3 - (2 - アミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン) を加え、容器内で 100 以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒

10

20

30

40

50

子を親油化処理した。

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 37 質量%水溶液） 6 質量部
- ・上記処理したマグネタイト微粒子 59 質量部
- ・上記処理したヘマタイト微粒子 25 質量部

上記材料と、28 質量%アンモニア水 5 質量部、水 10 質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85℃ まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて硬化させた。その後、30℃ まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60℃ の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の個数基準での粒度分布における平均粒径 33 μm の球状の磁性体分散樹脂コア（キャリアコア A）を得た。

10

【0133】

（キャリアコア B の製造例）

個数基準での粒度分布における平均粒径 300 nm のマグネタイト微粒子と、個数基準での粒度分布における平均粒径 300 nm のヘマタイト微粒子に対して、夫々 3.0 質量%のシラン系カップリング剤（3-（2-アミノエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン）を加え、容器内で 100℃ 以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を処理した。

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 37 質量%水溶液） 6 質量部
- ・上記処理したマグネタイト微粒子 76 質量部
- ・上記処理したヘマタイト微粒子 8 質量部

20

上記材料と、28 質量%アンモニア水 5 質量部、水 10 質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85℃ まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて硬化させた。その後、30℃ まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60℃ の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の個数基準での粒度分布における平均粒径 32 μm の球状の磁性体分散樹脂コア（キャリアコア B）を得た。

【0134】

（キャリアコア C の製造例）

個数基準での粒度分布における平均粒径 0.25 μm のマグネタイト微粒子に対して、2.0 質量%のチタン系カップリング剤イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネートを加え、容器内で 100℃ 以上で高速混合攪拌し、微粒子を処理した。

30

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 37 質量%水溶液） 6 質量部
- ・上記処理したマグネタイト微粒子 84 質量部

上記材料と、28 質量%アンモニア水 6 質量部、水 10 質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85℃ まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて硬化させた。その後、30℃ まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60℃ の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の個数基準での粒度分布における平均粒径 35 μm の球状の磁性体分散樹脂コア（キャリアコア C）を得た。

40

【0135】

（キャリアコア D の製造例）

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 52$ モル%、 $\text{CuO} = 16$ モル%、 $\text{MgO} = 32$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて 10 時間混合を行った。これを 900℃ で 2 時間仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを 1150℃ で 10 時間焼結し、粉碎し更に分級して個数基準での粒度分布における平均粒径 34 μm の球状の磁性キャリアコア（キャリアコア D）を得た。

【0136】

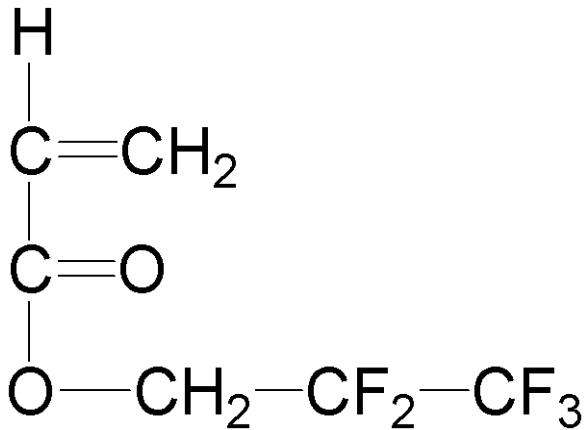
（被覆樹脂の製造例 1）

50

下記式

【 0 1 3 7 】

【 化 7 】



10

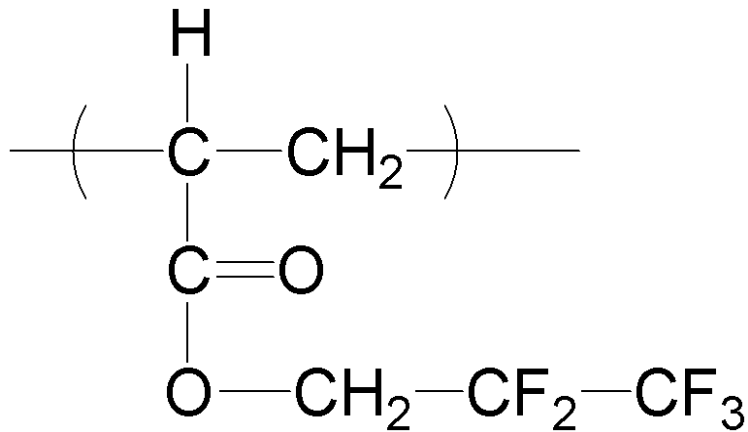
【 0 1 3 8 】

で示される構造を有するモノマー 100 質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した 4 ツロフラスコに添加し、更にトルエン 100 質量部、メチルエチルケトン 100 質量部、アゾビスイソバレロニトリル 2.0 質量部を加え、窒素気流下 70 で 10 時間保ち、下記式

20

【 0 1 3 9 】

【 化 8 】



30

【 0 1 4 0 】

で示されるユニットを有する重合体 (E) 溶液 (固形分 33 質量%) を得た。重合体 (E) のゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) による重量平均分子量は、40,000 であった。

【 0 1 4 1 】

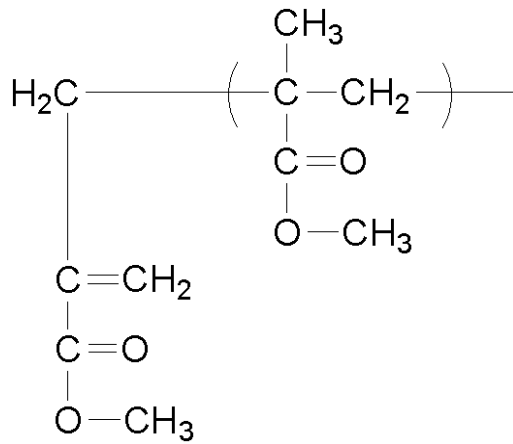
(被覆樹脂の製造例 2)

40

下記式

【 0 1 4 2 】

【化 9】



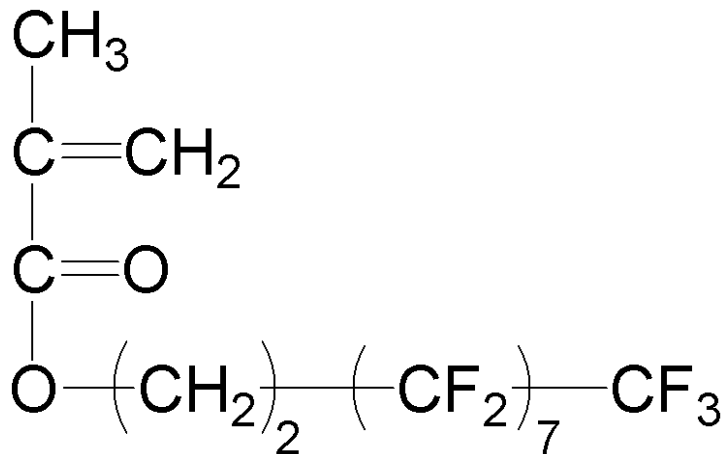
10

【 0 1 4 3 】

で示される一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量 5,000 のメチルメタクリレートマクロマー 2 質量部、下記式

【 0 1 4 4 】

【化 10】



20

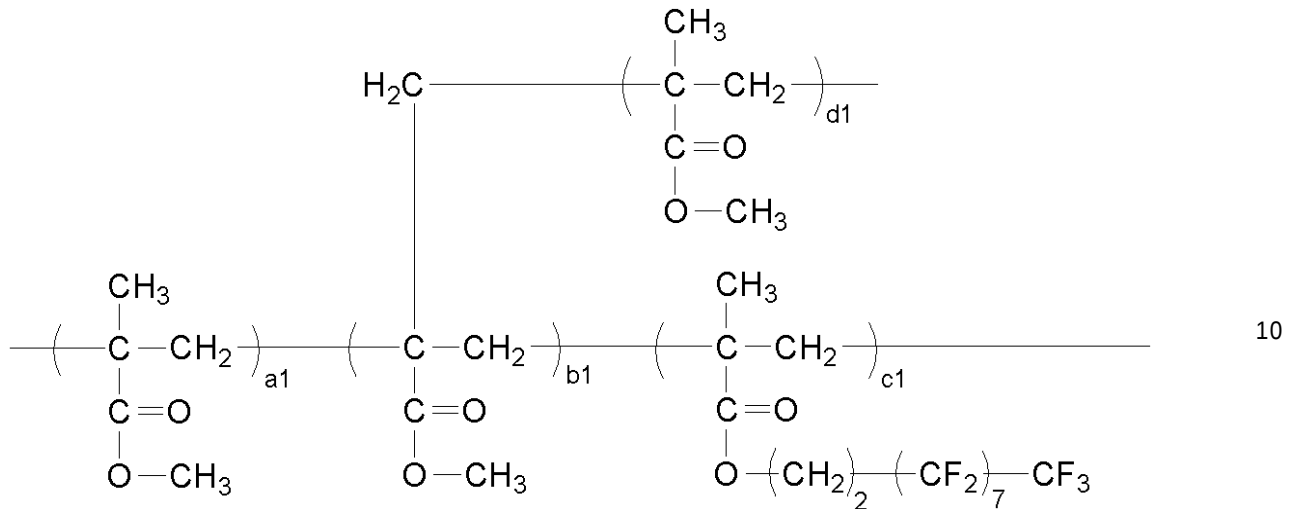
30

【 0 1 4 5 】

で示される構造を有するモノマー 55 質量部、メチルメタクリレート 43 質量部を、還流冷却器，温度計，窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した 4 ツ口フラスコに添加し、更にトルエン 90 質量部、メチルエチルケトン 110 質量部、アゾビスイソバレロニトリル 2.0 質量部を加え、窒素気流下 70℃ で 10 時間保ち、下記式

【 0 1 4 6 】

【化 1 1】



【0 1 4 7】

〔式中、a 1、b 1、c 1 及び d 1 はそれぞれ独立して 1 以上の整数を示す。〕

で示されるユニットを有するグラフト共重合体 (F) 溶液 (固形分 33 質量%) を得た。
 グラフト共重合体 (F) のゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) による重量平均分子量は、35,000 であった。

20

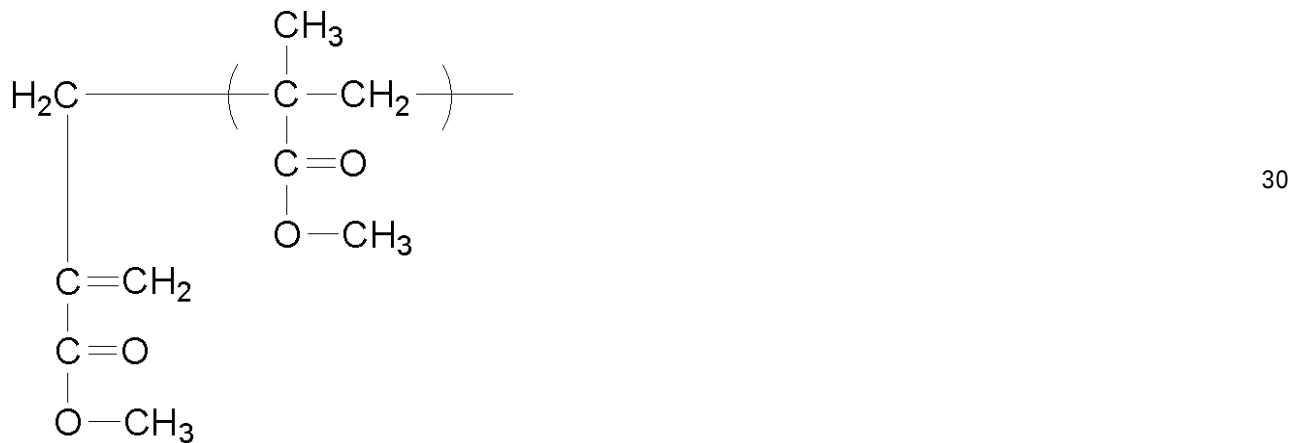
【0 1 4 8】

(被覆樹脂の製造例 3)

下記式

【0 1 4 9】

【化 1 2】



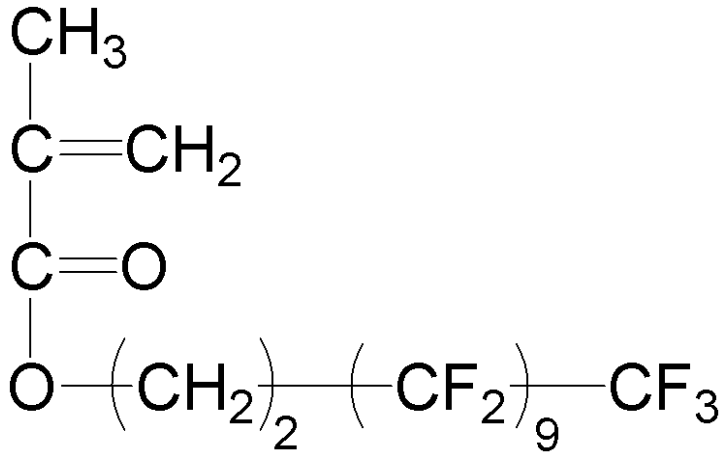
【0 1 5 0】

で示される一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量 9,000 のメチルメタクリレートマクロマー 5 質量部、下記式

40

【0 1 5 1】

【化 1 3】



10

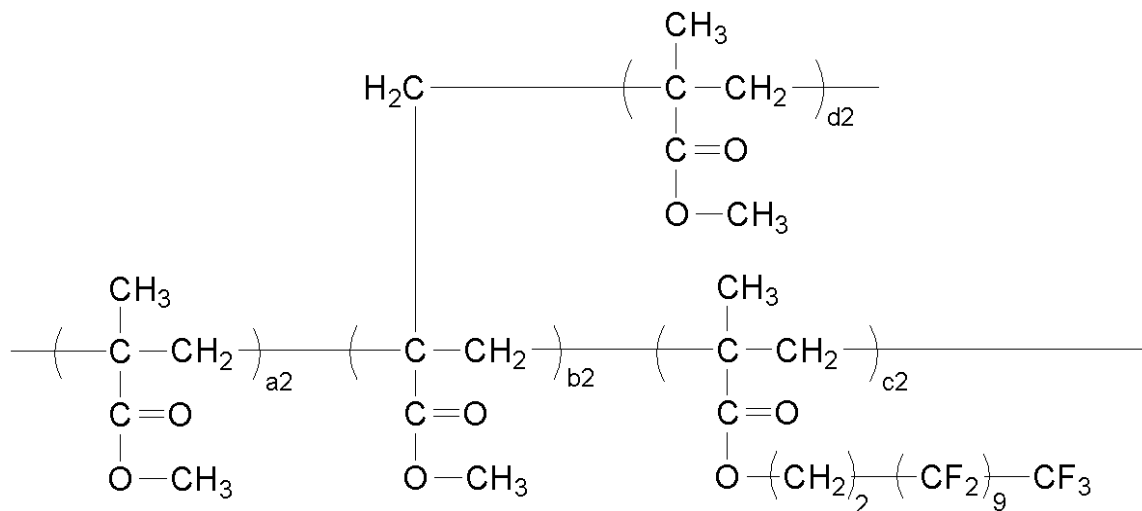
【0 1 5 2】

で示される構造を有するモノマー 50 質量部、メチルメタクリレート 45 質量部を、還流冷却器，温度計，窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した 4 ツ口フラスコに添加し、更にトルエン 90 質量部、メチルエチルケトン 110 質量部、アゾビスイソバレロニトリル 0.7 質量部を加え、窒素気流下 70℃ で 10 時間保ち、下記式

【0 1 5 3】

【化 1 4】

20



30

【0 1 5 4】

〔式中、a 2、b 2、c 2 及び d 2 はそれぞれ独立して 1 以上の整数を示す。〕

で示されるユニットを有するグラフト共重合体 (G) 溶液 (固形分 33 質量%) を得た。グラフト共重合体 (G) のゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) による重量平均分子量は、150,000 であった。

【0 1 5 5】

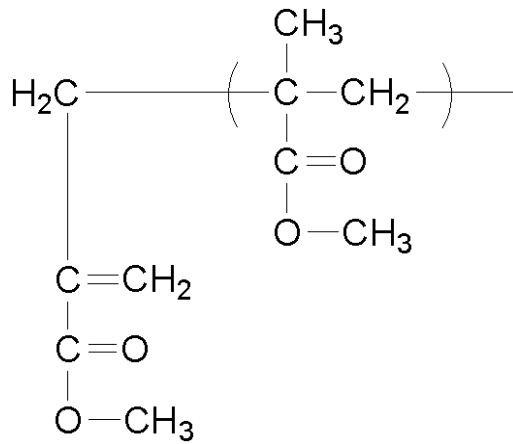
(被覆樹脂の製造例 4)

下記式

【0 1 5 6】

40

【化 1 5】



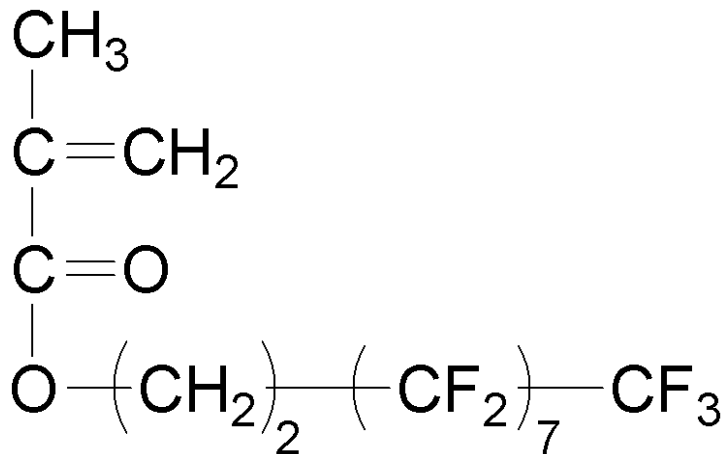
10

【0 1 5 7】

で示される一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量 5,000 のメチルメタクリレートマクロマー 2 質量部、下記式

【0 1 5 8】

【化 1 6】



20

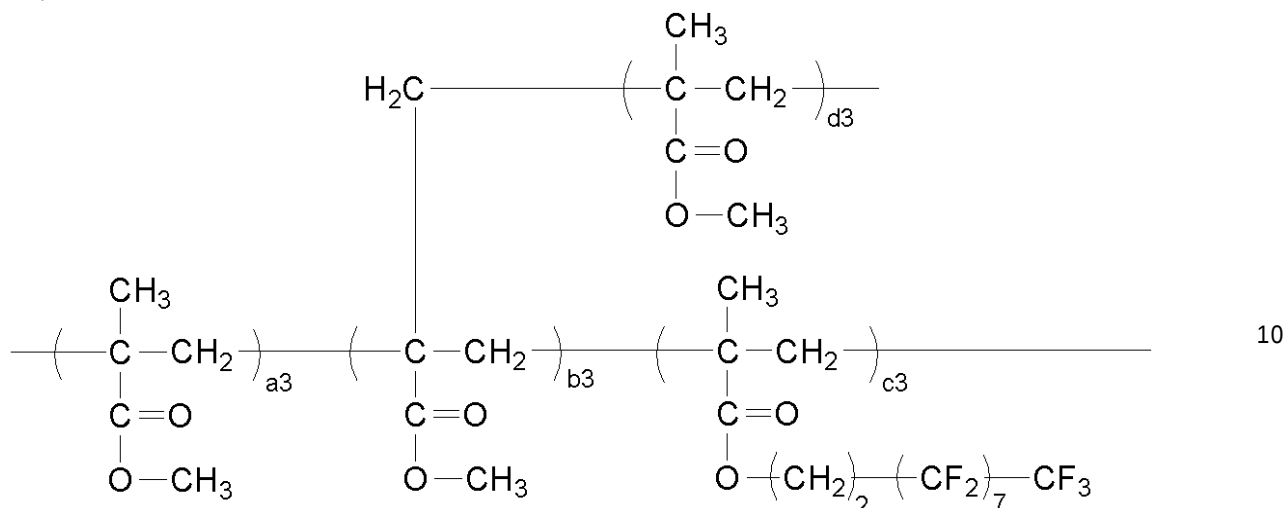
30

【0 1 5 9】

で示される構造を有するモノマー 20 質量部、メチルメタクリレート 78 質量部を、還流冷却器，温度計，窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した 4 ツ口フラスコに添加し、更にトルエン 90 質量部、メチルエチルケトン 110 質量部、アゾビスイソバレロニトリル 2.0 質量部を加え、窒素気流下 70℃ で 10 時間保ち、下記式

【0 1 6 0】

【化 17】



【0161】

〔式中、 a_3 、 b_3 、 c_3 及び d_3 はそれぞれ独立して1以上の整数を示す。〕

で示されるユニットを有するグラフト共重合体(H)溶液(固形分33質量%)を得た。グラフト共重合体(H)のゲルパーミエーションクロマトグラム(GPC)による重量平均分子量は、39,000であった。

【0162】

(トナーの製造例1)

スチレン2.0mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.14mol、 α -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ポートに入れる。また、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン7.0mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.0mol、テレフタル酸3.2mol、無水トリメリット酸1.8mol、フマル酸4.9mol及び酸化ジブチル錫0.2gをガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れる。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、該四つ口フラスコをマントルヒーター内に置いた。次に該四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ポートよりビニル系重合体ユニットの単量体、架橋剤及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで200℃に昇温を行い、4時間反応し、重量平均分子量80000、数平均分子量3200の樹脂Xを得た。

- ・上記樹脂X 100質量部
- ・フィッシュアイトプッシュワックス(最大吸熱ピーク温度80℃) 5質量部
- ・3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5質量部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 5質量部

上記の処方の材料をヘンシェルミキサ(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で混合した後、温度130℃に設定した二軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工(株)製)にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて粉碎した。さらにコアンダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、シアン粒子を得た。さらにハイブリダイザー(奈良機械製作所社製)により、表面改質を行い、重量平均粒径6.5 μm 、個数基準での粒度分布における平均粒径5.3 μm 、平均円形度0.935のシアン粒子を得た。

【0163】

得られたシアン粒子100質量部に、個数基準での粒度分布において130nmに最大ピーク値を有するシリカ粒子を1.5質量部、個数基準での粒度分布において40nmに最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を0.7質量部添加し、ヘンシェルミキサ(FM-

75型、三井三池化工機（株）製）で混合して、トナー1を得た。トナーの凝集度を測定した結果、43であった。また、トナー1のメタノール45体積%水溶液における透過率（%）は、44%であった。

【0164】

（トナーの製造例2）

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン3.6mol、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1.6mol、テレフタル酸1.7mol、無水トリメリット酸1.2mol、フマル酸2.4mol及び酸化ジブチル錫0.12gをガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れ、この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、該四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、215℃で5時間反応させ、重量平均分子量30000，数平均分子量3800の樹脂Yを得た。

- ・上記樹脂Y 100質量部
- ・3，5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5質量部
- ・C.I.ピグメントブルー15：3 5質量部

上記の処方の材料をトナー製造例1と同様にして、シアン粒子を得た。さらにハイブリダイザー（奈良機械製作所社製）により、表面改質を行い、重量平均粒径6.6μm、個数基準での粒度分布における平均粒径5.2μm、平均円形度0.931のシアン粒子を得た。

【0165】

得られたシアン粒子100質量部に、個数基準での粒度分布において90nmに最大ピーク値を有するシリカ粒子を1.5質量部、個数基準での粒度分布において50nmに最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を0.8質量部添加し、ヘンシェルミキサ（FM-75型、三井三池化工機（株）製）で混合して、トナー2を得た。トナーの凝集度を測定した結果、31であった。また、トナー2のメタノール45体積%水溶液における透過率（%）は、64%であった。

【0166】

（トナーの製造例3）

- ・スチレン 85質量部
- ・*n*-ブチルアクリレート 15質量部
- ・アクリル酸 3質量部
- ・ドデカンチオール 6質量部
- ・四臭化炭素 1質量部

上記の処方の材料を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）1.5質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）2.5質量部をイオン交換水140質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム1質量部を溶解したイオン交換水10質量部を投入し、窒素置換を行った後、該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。個数基準での粒度分布における平均粒径が0.15μmの樹脂粒子分散液1を調製した。

【0167】

また、

- ・スチレン 75質量部
- ・*n*-ブチルアクリレート 25質量部
- ・アクリル酸 2質量部

上記の処方の材料を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）1.5質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）3質量部をイオン交換水150質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム0.8質

量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、該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、個数基準での粒度分布における平均粒径が $0.11\ \mu\text{m}$ の樹脂粒子分散液 2 を調製した。

【0168】

さらに、

- ・パラフィンワックス（融点 95 ） 50 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 5 質量部
（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）
- ・イオン交換水 200 質量部

10

上記の処方材料を 97 に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、個数基準での粒度分布における平均粒径が $0.4\ \mu\text{m}$ である離型剤を分散させてなる離型剤粒子分散液を調製した。

【0169】

さらに、

- ・C.I.ピグメントブルー 15：3 12 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 2 質量部
（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）
- ・イオン交換水 78 質量部

20

上記の処方材料を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。

【0170】

さらに、

- ・上記樹脂粒子分散液 1 150 質量部
- ・上記樹脂粒子分散液 2 210 質量部
- ・上記着色剤分散液 40 質量部
- ・上記離型剤分散液 70 質量部

以上を、攪拌装置、冷却管、温度計を装着した 1 リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液を 1 N - 水酸化カリウムを用いて $\text{pH} = 5.2$ に調整した。

【0171】

30

この混合液に凝集剤として、10%塩化ナトリウム水溶液 150 質量部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 70 まで加熱した。この温度の時、樹脂粒子分散液 2 を 3 質量部加えた。60 で 1 時間保持した後、ここにアニオン製界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）3 質量部を追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 90 まで加熱し、3 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、重量平均粒径 $6.0\ \mu\text{m}$ 、個数基準での粒度分布における平均粒径 $5.1\ \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.970 のシアン粒子を得た。

【0172】

得られたシアン粒子 100 質量部に、個数基準での粒度分布において $130\ \text{nm}$ に最大ピーク値を有するシリカ粒子を 1.8 質量部、個数基準での粒度分布において $50\ \text{nm}$ に最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を 0.8 質量部添加し、ヘンシェルミキサ（FM-75 型、三井三池化工機（株）製）で混合して、トナー 3 を得た。トナーの凝集度を測定した結果、64 であった。また、トナー 3 のメタノール 45 体積%水溶液における透過率（%）は、55% であった。

40

【0173】

< 参考例 1 >

グラフト共重合体（E）溶液 30 質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において $140\ \text{nm}$ に最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を 0.5 質量部、トルエン 100 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A 2

50

000質量部を剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を70で揮発させて、キャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を100で2時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き76 μ mの篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径33 μ m、真比重3.59g/cm³、磁化の強さ39Am²/kg、比抵抗 $8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、接触角101°の磁性キャリアを得た。また、磁性キャリア10g(精秤)をポリカップ中のメチルエチルケトン30gに入れ、超音波分散機「Tetora150型」(日科機バイオス社製)を用い、5分間分散処理を行い、ポリカップ底の裏面に磁石を着け、キャリアをトラップし、上積み液を他のポリカップに移し、残ったキャリアコアを真空乾燥機で乾燥して、仕込んだキャリアと乾燥させたコアとの差分でコート量(全量)を算出する。上澄み液を目開き0.20 μ mのメンブランフィルタで濾過し、濾液を乾燥させ、樹脂分量を算出する。メンブランフィルタ上の粒子を用いて粒径の計測を行った。その結果を表1にまとめる。以下実施例も同様にする。

10

【0174】

このキャリア90質量部に対し、トナー1を10質量部加え、ターブラーミキサーにより混合し、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、-29.4mC/kgであり、トナー濃度が8質量%の時の安息角は38°であった。

【0175】

この現像剤を用い、キヤノン製フルカラー複写機CLC5000改造機(レーザースポット径を絞り、600dpiで出力でき、定着ユニットの定着ローラの表層をPFAチューブに変え、オイル塗布機構を取り外した改造をCLC5000に施した機器)を用いて常温常湿(23、60%RH)下で画出し評価を行った。現像条件は、現像スリーブと感光体を現像領域において順方向で回転させ、感光体に対して現像スリーブを1.85倍とし、Vd-600V、Vl-110V、Vdc-450Vとし、Vpp2kV、周波数1.8kHzとした。画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

20

(1) ドット再現性

該トナー及び該改造機を用いて30H画像を形成し、この画像を目視にて観察し、該画像のドットの再現性について以下の基準に基づき評価した。なお、30H画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hをベタ白とし、FFHをベタ黒とするときのハーフトーン画像である。

30

A: 全くガサツキを感じなく、なめらかである。

B: ガサツキを余り感じない。

C: ややガサツキ感はあるが、実用上問題ないレベルである。

D: ガサツキ感があり、問題である。

E: 非常にガサツキ感がある。

(2) 画像濃度

該ベタ画像を180で定着させたときの定着画像の画像濃度を測定した。

(3) 画像欠陥評価

転写紙の搬送方向に対して、ハーフトーン横帯(30H 幅10mm)とベタ黒横帯(FFH 幅10mm)を交互に並べたチャートを出力する。その画像をスキャナで読みとり、二値化処理を行う。二値化画像の搬送方向におけるあるラインの輝度分布(256階調)をとり、そのときのハーフトーンの輝度に接線を引き、ベタ部輝度と交わるまでのハーフトーン部後端の接線からずれた輝度の領域(面積: 輝度数の和)をもって、白抜け度とする。

40

A: 50以下 殆ど目立たず、非常に良好である。

B: 51乃至150 良好である。

C: 151乃至300 白抜けはあるが、実用上問題ないレベルである。

D: 301乃至600 白抜けが目立ち、問題である。

E: 601以上 非常に目立つ。

【0176】

50

本実施例では、30H画像におけるドット再現性は、非常に良好であった。また画像濃度も高く、白抜けは見られたが、実用上問題ないレベルであった。

【0177】

また、3%チャートによる10,000枚耐久試験を行い、この耐久試験の初期と耐久後に、該トナーの摩擦帯電量、ドット再現性、画像濃度、白抜けを前述した方法と同様の方法により評価した。その結果、キャリアスペント等による帯電量の変化は見られず、白抜けも変化がなく、実用上問題はなかった。また、カブリのない高画質の画像が得られた。キャリア粒子の物性を表1に、現像剤の試験結果を表2に記載する。

【0178】

<参考例2>

グラフト共重合体(E)溶液60質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において320nmに最大ピーク値を有するシリカ粒子を1質量部、個数基準での粒度分布において35nmに最大ピーク値を有するカーボンブラックを1質量部、トルエン200質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコアA2000質量部を剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を70で揮発させて、キャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を100で2時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き76μmの篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径33μm、真比重3.57g/cm³、磁化の強さ39Am²/kg、比抵抗7×10¹²Ω・cm、接触角102°の磁性キャリアを得た。

【0179】

このキャリア90質量部に対し、トナー1を10質量部加え、参考例1と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、-32.1mC/kgであり、トナー濃度が8質量%の時の安息角は37°であった。

【0180】

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、白抜けが参考例1に対して良好化した。キャリア粒子の物性を表1に、現像剤の試験結果を表2に記載する。

【0181】

<実施例1>

グラフト共重合体(F)溶液60質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において290nmに最大ピーク値を有するシリカ粒子を3質量部、個数基準での粒度分布において35nmに最大ピーク値を有するカーボンブラックを2質量部、トルエン200質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコアA2000質量部を剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を70で揮発させて、キャリアの表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を100で2時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き76μmの篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径33μm、真比重3.55g/cm³、磁化の強さ38Am²/kg、比抵抗4×10¹²Ω・cm、接触角120°の磁性キャリアを得た。

【0182】

このキャリア90質量部に対し、トナー1を10質量部加え、参考例1と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、-31.5mC/kgであり、トナー濃度が8質量%の時の安息角は32°であった。

【0183】

この現像剤を用いて、参考例1と同様に試験を行った。その結果、白抜けがなく、画像濃度も高く良好な現像性が得られた。また、耐久におけるトナー及びキャリアの劣化など殆ど見られず、良好な結果が得られた。キャリア粒子の物性を表1に、現像剤の試験結果を表2に記載する。

【0184】

<実施例2>

グラフト共重合体 (F) 溶液 2 1 0 質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において 1 4 0 n m に最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を 7 質量部、個数基準での粒度分布において 1 4 n m に最大ピーク値を有するカーボンブラックを 7 質量部、トルエン 5 0 0 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A 2 0 0 0 質量部を流動層コーティング装置に入れ、上記コート液を噴霧し、7 0 でキャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 1 0 0 で 2 時間流動層を形成しながら、熱処理を行い、流動層を保ったまま、冷却後取り出した。解砕した後、目開き 7 6 μ m の篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径 3 5 μ m、真比重 3 . 5 4 g / c m ³、磁化の強さ 3 8 A m ² / k g、比抵抗 5 × 1 0 ^{1 4} $\Omega \cdot$ c m、接触角 1 1 0 ° の磁性キャリアを得た。

10

【 0 1 8 5 】

このキャリア 9 0 質量部に対し、トナー 1 を 1 0 質量部加え、参考例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、- 4 3 . 0 m C / k g であり、トナー濃度が 8 質量 % の時の安息角は 3 5 ° であった。

【 0 1 8 6 】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、白抜け、特にガサツキが良好であった。また、耐久後の特性も良好であった。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【 0 1 8 7 】

< 実施例 3 >

20

グラフト共重合体 (G) 溶液 6 0 質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において 1 4 0 n m に最大ピーク値を有する酸化チタン粒子を 2 質量部、個数基準での粒度分布において 1 0 3 n m に最大ピーク値を有する酸化スズ (パストラン 4 3 1 0 三井金属社製) を 6 質量部、トルエン 2 0 0 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A 2 0 0 0 質量部を剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、参考例 1 と同様にして、コーティングを行い、個数基準での粒度分布における平均粒径 3 3 μ m、真比重 3 . 5 9 g / c m ³、磁化の強さ 3 8 A m ² / k g、比抵抗 9 × 1 0 ^{1 2} $\Omega \cdot$ c m、接触角 1 0 5 ° の磁性キャリアを得た。

【 0 1 8 8 】

このキャリア 9 0 質量部に対し、トナー 1 を 1 0 質量部加え、参考例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、- 3 0 . 3 m C / k g であり、トナー濃度が 8 質量 % の時の安息角は 3 7 ° であった。

30

【 0 1 8 9 】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、ガサツキ、白抜けなど良好であった。耐久試験の結果、白抜けが若干悪くなったが実用上は問題なかった。キャリアを観察した結果、一部コート材が均一にコートされていない箇所が見られた。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【 0 1 9 0 】

< 実施例 4 >

40

グラフト共重合体 (F) 溶液 9 0 質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において 2 9 0 n m に最大ピーク値を有するシリカ粒子を 4 . 5 質量部、個数基準での粒度分布において 2 9 n m に最大ピーク値を有するカーボンブラックを 3 質量部、トルエン 2 0 0 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A をキャリアコア B 2 0 0 0 質量部に変え、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を 7 0 で揮発させて、キャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 1 0 0 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き 7 6 μ m の篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径 3 2 μ m、真比重 3 . 6 0 g / c m ³、磁化の強さ 4 9 A m ² / k g、比抵抗 4 × 1 0 ^{1 1} $\Omega \cdot$ c m、接触角 1 1 5 ° の磁性キャリアを得た。

【 0 1 9 1 】

50

このキャリア 90 質量部に対し、トナー 1 を 10 質量部加え、参考例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -34.4 mC/kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 34° であった。

【0192】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、白抜けがなく、画像濃度も高く良好な現像性が得られた。耐久後画質に若干変化が見られたが、白抜け、ガサツキなど実用上問題ないレベルであった。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0193】

< 実施例 5 >

グラフト共重合体 (F) 溶液 90 質量部に対し、ソープフリー乳化重合により得られた個数基準での粒度分布において 220 nm に最大ピーク値を有する架橋ポリメチルメタクリレート粒子を 3 質量部、個数基準での粒度分布において 29 nm に最大ピーク値を有するカーボンブラックを 3 質量部、トルエン 200 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A をキャリアコア C 2000 質量部に変え、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、参考例 1 と同様にして、キャリア表面への樹脂コートを行った。個数基準での粒度分布における平均粒径 $35 \mu\text{m}$ 、真比重 3.62 g/cm^3 、磁化の強さ $61 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、比抵抗 $7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、接触角 107° の磁性キャリアを得た。

【0194】

このキャリア 90 質量部に対し、トナー 1 を 10 質量部加え、参考例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -36.0 mC/kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 36° であった。

【0195】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、白抜けは良好であり、耐久後ガサツキ、白抜けに若干変化が見られたが、実用上問題ないレベルであった。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0196】

< 参考例 3 >

参考例 2 で用いたキャリア 90 質量部に対し、トナー 1 においてシリカ粒子を入れず、酸化チタン粒子を 1.0 質量部に変えて、ヘンシェルミキサで混合して用いる以外トナー 1 と同様にして作製したトナー (凝集度 35、メタノール 45 体積%水溶液における透過率 (%) は、53%) を 10 質量部加え、参考例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -28.8 mC/kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 38° であった。

【0197】

この現像剤を用い、参考例 1 と同様に試験を行った。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0198】

< 参考例 4 >

参考例 2 で用いたキャリア 90 質量部に対し、トナー 2 を 10 質量部加え、実施例 1 と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -27.0 mC/kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 35° であった。

【0199】

この現像剤を用い、キヤノン製フルカラー複写機 C LC 5000 を用いて常温常湿 ($23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{ RH}$) 下で画出し評価を行った。現像条件は、コントラスト電位を 340 V 、カブリ取り電位を 150 V とした。参考例 1 と同様な試験を行った。その結果、良好な画像が得られた。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する

【0200】

< 参考例 5 >

参考例 2 で用いたキャリア 9 1 質量部に対し、トナー 3 を 9 質量部加え、参考例 1 と同様に、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -31.3 mC / kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 36° であった。

【0201】

この現像剤を用い、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、転写性に優れた良好な画像が得られた。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0205】

キャリア粒子の物性を表 1 に記載する。

【0206】

< 比較例 1 >

グラフト共重合体 (E) 溶液 30 質量部に対し、ゾルゲル法により得られた個数基準での粒度分布において 320 nm に最大ピーク値を有するシリカ粒子を 0.5 質量部、トルエン 100 質量部をホモジナイザーによりよく混合する。ついで、キャリアコア A をキャリアコア D 2000 質量部に変え、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を 70 で揮発させて、キャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き $76 \mu\text{m}$ の篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径 $35 \mu\text{m}$ 、真比重 5.04 g / cm^3 、磁化の強さ $60 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、比抵抗 $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、接触角 103° の磁性キャリアを得た。

【0207】

このキャリア 9 3 質量部に対し、トナー 1 を 7 質量部加え、参考例 1 と同様に、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -28.4 mC / kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 37° であった。

【0208】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、白抜けは良好であったが、ガサツキが悪く、また耐久後は、キャリアにスペントが見られ、白抜けが若干悪化し、ガサツキも悪化した。キャリア粒子の物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0209】

< 比較例 2 >

シリコーン樹脂 (SR2411 東レダウシリコーン社製 固形分 10 質量%) 100 質量部、 γ アミノプロピルトリメトキシシラン 3 質量部、トルエン 200 質量部を混合し、キャリアコア A 1000 質量部を、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加え、溶媒を 70 で揮発させて、キャリア表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 200 で 1 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、目開き $76 \mu\text{m}$ の篩で分級して個数基準での粒度分布における平均粒径 $34 \mu\text{m}$ 、真比重 3.55 g / cm^3 、磁化の強さ $38 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、比抵抗 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、接触角 100° の磁性キャリアを得た。

【0210】

この磁性キャリア 90 質量部に対し、トナー 1 を 10 質量部加え、参考例 1 と同様に、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -30.2 mC / kg であり、トナー濃度が 8 質量%の時の安息角は 38° であった。

【0211】

この現像剤を用いて、参考例 1 と同様に試験を行った。その結果、ガサツキは良好であったが、白抜けが悪かった。磁性キャリアの物性を表 1 に、現像剤の試験結果を表 2 に記載する。

【0212】

< 比較例 3 >

実施例 1 のグラフト共重合体 (F) をグラフト共重合体 (H) に変える以外は実施例 1 と同様に樹脂コートを行った。個数基準での粒度分布における平均粒径 $33 \mu\text{m}$ 、真

10

20

30

40

50

比重 3.54 g/cm^3 、磁化の強さ $38 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、比抵抗 $6 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、接触角 94° の磁性キャリアを得た。

【0213】

このキャリア90質量部に対し、トナー1を10質量部加え、参考例1と同様にして、現像剤とした。摩擦帯電量を測定した結果、 -34.4 mC/kg であり、トナー濃度が8質量%の時の安息角は 42° であった。

【0214】

この現像剤を用いて、参考例1と同様に試験を行った。その結果、ドット再現性は優れていたが、白抜けが悪く、画像濃度低く現像性に劣っていた。また、耐久におけるキャリアの劣化が見られ、白抜けはさらに悪くなった。キャリア粒子の物性を表1に、現像剤の試験結果を表2に記載する。

【0215】

	キャリア コア	被覆 樹脂	コート量 (質量%)	微粒子	最大ピーク 値(nm)	添加量 (質量%)	導電性 粒子	最大ピーク 値(nm)	添加量 (質量%)	平均粒径 (μm)	真比重 (g/cm^3)	磁化の 強さ	比抵抗 (Ωcm)	接触角 ($^\circ$)
参考例1	A	E	0.51	酸化チタン	140	4.9	—	—	—	33	3.59	39	8×10^{12}	101
参考例2	A	E	1.02	シリカ	320	5.0	カーボン	40	4.9	33	3.57	39	7×10^{12}	102
実施例1	A	F	0.99	シリカ	290	14.8	カーボン	40	9.8	33	3.55	38	4×10^{12}	120
実施例2	A	F	3.51	酸化チタン	140	10.1	カーボン	20	10.3	35	3.54	38	5×10^{14}	110
実施例3	A	G	0.98	酸化チタン	140	9.6	SnO_2	100	19.9	33	3.59	38	9×10^{12}	105
実施例4	B	F	1.48	シリカ	290	14.5	カーボン	30	9.9	32	3.60	49	4×10^{11}	115
実施例5	C	F	1.50	PMMA	220	9.7	カーボン	30	9.8	35	3.62	61	7×10^{10}	107
参考例3	参考例2と同じ													
参考例4	参考例2と同じ													
参考例5	参考例2と同じ													
比較例1	D	E	0.49	シリカ	320	4.8	—	—	—	35	5.04	60	5×10^8	103
比較例2	A	シリコーン	1.00	—	—	—	—	—	—	34	3.55	38	5×10^{13}	100
比較例3	A	H	0.99	シリカ	290	14.8	カーボン	40	9.7	33	3.54	38	6×10^{12}	92
実施例6	実施例1と同じ													

注) 微粒子・導電性粒子の添加量は、被覆樹脂固形分100質量部あたりの量。
比較例2の被覆樹脂コート量は、仕込量。

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

表2

	トナ	トナ平均 円形度	トナ濃度 (質量%)	初期				耐久後					
				トリホ	安息角 (°)	画像 濃度	トナ 再現	白抜け	トリホ	安息角 (°)	画像 濃度	トナ 再現	白抜け
参考例 1	1	0.935	10	-29.4	38	1.55	B	C	-32.1	40	1.49	C	C
参考例 2	1	0.935	10	-32.1	37	1.51	B	B	-33.6	39	1.47	B	C
実施例 1	1	0.935	10	-31.5	32	1.60	A	A	-32.2	33	1.60	A	A
実施例 2	1	0.935	10	-43.0	35	1.50	A	B	-45.4	37	1.45	A	C
実施例 3	1	0.935	10	-30.3	37	1.52	B	B	-33.3	39	1.46	B	C
実施例 4	1	0.935	10	-34.4	34	1.55	B	A	-35.9	37	1.52	B	B
実施例 5	1	0.935	10	-36.0	36	1.54	B	A	-39.7	39	1.48	C	B
参考例 3	1 の外添 違い	0.935	10	-28.8	38	1.50	B	B	-33.2	41	1.43	C	C
参考例 4	2	0.931	10	-27.0	35	1.59	B	B	-30.6	39	1.52	C	C
参考例 5	3	0.970	9	-31.3	36	1.57	B	B	-33.4	37	1.55	B	B
比較例 1	1	0.935	7	-28.4	37	1.58	D	A	-35.9	43	1.43	E	B
比較例 2	1	0.935	10	-30.2	38	1.53	A	D	-34.7	42	1.47	B	E
比較例 3	1	0.935	10	-34.4	42	1.32	B	E	-38.8	46	1.20	C	E

【図面の簡単な説明】

【0217】

【図1】本発明の磁性キャリア、磁性体、非磁性無機化合物の比抵抗を測定する装置の概略的断面図である。

【図2】本発明における白抜けの状態を示す概略図である。

【符号の説明】

【0218】

- 1 1 下部電極
- 1 2 上部電極
- 1 3 絶縁物
- 1 4 電流計
- 1 5 電圧計
- 1 6 定電圧装置

10

20

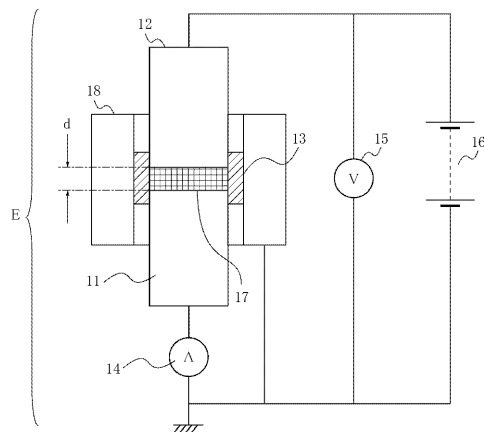
30

40

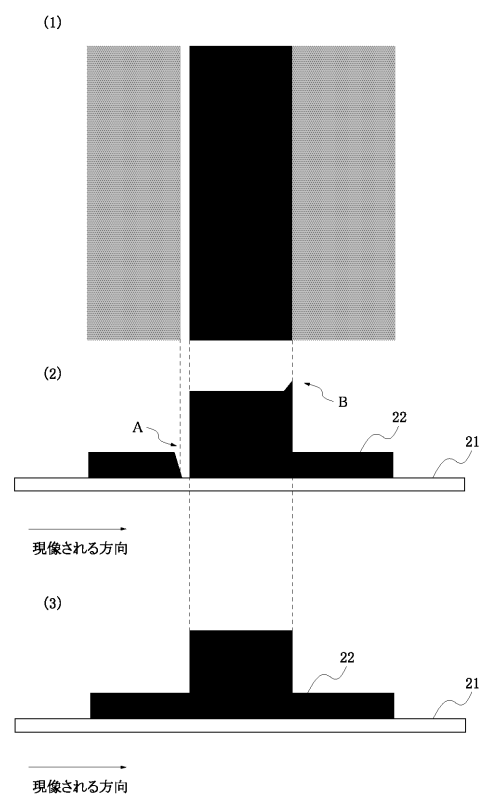
50

- 17 キャリア
- 18 ガイドリング
- d 試料厚み
- E 抵抗測定セル
- 21 転写材
- 22 トナー層の断面
- A 白抜け部分
- B 掃き寄せ部分

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 栢 孝明
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 寺内 和男
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

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開2002-049183(JP,A)
特開2001-013720(JP,A)
特開2000-039741(JP,A)
特開2001-147591(JP,A)
特開平8-185003(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| G 0 3 G | 9 / 1 0 7 |
| G 0 3 G | 9 / 0 8 |
| G 0 3 G | 9 / 1 1 3 |