

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-215136**(P2005-215136A)**(43) 公開日 **平成17年8月11日(2005.8.11)**(51) Int.Cl.⁷**G03G 9/113****G03G 9/08****G03G 9/107**

F I

G03G 9/10 352

G03G 9/08 365

G03G 9/10 351

G03G 9/10 311

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-19635 (P2004-19635)

(22) 出願日 平成16年1月28日 (2004.1.28)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 1 5 号

(74) 代理人 100074136

弁理士 竹内 守

(72) 発明者 高柳 成喜

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

Fターム(参考) 2H005 AA06 BA02 BA06 BA15 CA12

CA13 CA14 CB03 DA10 EA03

EA05 EA07 EA10 FA01 FB02

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア、及びそれを使用した電子写真用二成分現像剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、多量のワックスを含有した低温定着トナーを用いた場合であってもキャリア表面にスベント現象が生じないで、キャリアのコート樹脂皮膜の剥がれも生じず、多数枚の繰り返しの連続使用に対し画像特性が変化することがなく、十分な画像濃度が維持され、かつ地カブリの少ない画像を得ることができる電子写真用キャリア及びそれを使用した電子写真用二成分現像剤を提供することにある。

【解決手段】 本発明の電子写真用キャリアは、表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ の樹脂皮膜で偏平状コア粒子を被覆したことを特徴とする。

また、本発明の電子写真用二成分現像剤は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び融点 $60 \sim 105$ の低融点ワックスを含有する電子写真用トナーと、表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ の樹脂皮膜で偏平状コア粒子を被覆した電子写真用キャリアとを使用することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ の樹脂皮膜で偏平状コア粒子を被覆したことを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】

偏平状コア粒子が還元鉄粉であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】

偏平状コア粒子の重量平均粒子径が $30 \sim 120 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真用キャリア。

10

【請求項 4】

樹脂皮膜がシリコン樹脂でなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】

少なくとも結着樹脂、着色剤、及び融点 $60 \sim 105$ の低融点ワックスを含有する電子写真用トナーと、請求項 1 に記載の電子写真用キャリアとを使用することを特徴とする電子写真用二成分現像剤。

【請求項 6】

低融点ワックスがトナー粒子中にトナー粒子に対して $5 \sim 25$ 重量% 含有されることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真用二成分現像剤。

20

【請求項 7】

トナー粒子中に融点 $120 \sim 160$ の高融点ワックスを含有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電子写真用二成分現像剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真用キャリア、及びそれを使用した電子写真用二成分現像剤に関する。

40

【背景技術】

【0002】

電子写真用二成分現像剤では、トナーに適量の正または負の帯電性を付与するためにキャリアと称するものが使用され、従来からキャリアとして、鉄粉などの磁性体が用いられてきた。しかし、このようなキャリアはスเปント現象が発生するという問題を有していた。このスเปント現象とは、軟化したり、微粉化したトナーがキャリア表面の一部に付着するという現象であり、キャリアとトナーとの混合状態を均一にし、かつ摩擦帯電させるために行う攪拌などが原因で発生していた。また、微粉化したトナーの飛散による現像器周辺の汚れの問題も生じた。

50

このスペント現象が発生すると、キャリア表面の電気抵抗が部分的に増大して、バイアス電圧がかかりずらくなったりしてトナーを十分に摩擦帯電させることができず、その結果、画像濃度の低下や非画像部の地カブリが増大するなどの問題が発生していた。

【 0 0 0 3 】

上記問題を解決するために、コア粒子の表面を樹脂皮膜で被覆したキャリアが提案されてきた。コア粒子表面を樹脂皮膜で被覆すると、キャリアの表面が平滑になり、トナーがキャリアに付着し難くなるのでスペント現象も発生しにくくなる。したがって、現像剤の寿命を伸ばすことができる。さらに、コート用樹脂を選択することにより、キャリアの帯電特性、電気抵抗等を制御することが可能となる。

また、コア粒子を樹脂皮膜で被覆することにより、コア粒子は直接には環境の影響を受けることがなくなるので、耐環境性、例えば温度変化、湿度変化等に対してキャリアの物性が変化し難くなる。

このように、コア粒子の表面を樹脂皮膜で被覆すると、大きなメリットが得られる。コア粒子の表面を被覆するコート用樹脂としては、スチレン系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、及びビニル樹脂（特にアクリル樹脂）やこれらの混合物が用いられてきた。

【 0 0 0 4 】

一方、近年電子写真方式の複写機やプリンターにおいてはエネルギー消費量の少ないものが要求されてきた。そして、この要求に伴ないトナーには、低温で定着できることが要求され、その要求を満足するためにトナーに多量の低融点ワックスを使用することが提案された。

しかし、二成分現像剤ではトナーはキャリアと摩擦されるためワックスが分離しやすくキャリアに付着しやすいため、その配合量は一成分現像剤に比べて低いところに抑えざるを得なかった。特に、帯電量を早く立ち上がらせるために強い攪拌をされる場合や、長い時間連続で複写される場合のように苛酷の条件で使用される場合には、現実として5重量%程度の含有量が限界であった。

【 0 0 0 5 】

また、上記の苛酷な使用条件下では、樹脂皮膜の剥がれの問題も著しくなった。樹脂皮膜の強度並びに耐摩耗性が十分でないと機械的衝撃に弱いため、使用時間と共に各粒子間の衝突、現像部材との衝突により樹脂皮膜が摩耗、破損し、キャリア表面から剥離した樹脂粒子が現像剤中に混入、蓄積する。樹脂皮膜が剥がれるとキャリア表面の電気抵抗が部分的に変化して、十分にトナーを摩擦帯電させることができず、その結果、画像濃度の低下や非画像部の地カブリが発生するようになった。さらに、剥がれた樹脂粒子は極性が高いことが多くトナーや現像器に付着するという問題や、感光体表面に付着し（キャリア上がり、キャリア現像）画像上の地汚れや穂跡（刷毛筋）を発生させるという問題、現像剤の摩擦帯電特性等に変化をもたらし画像品質を低下させるという問題を引き起こした。

【 0 0 0 6 】

そこで、スペント現象が起きないように、また、樹脂皮膜の剥がれが発生しないように、接触時の衝撃力が小さくなるよう表面張力が小さいコート用樹脂を用いることも提案されたが、画像濃度が低下するという問題が生じた。この原因は、キャリアの表面張力が小さいと、キャリアへのトナーの付着力が弱くなるためと推測される。

また、キャリアの形状は一般的に不定形乃至は球形に近いものが使用されてきたが、このようなキャリアは比表面積が小さいため、画像濃度が出にくい傾向があり、特に樹脂皮膜の表面張力が小さい場合はこの傾向が強かった。

上記のように、低温定着が可能で、画像濃度が確保され、地カブリがないという現像剤としての必要な特性を確保した上で、スペントの発生、トナー飛散、コート樹脂皮膜の剥がれのない二成分現像剤が要望されていた。

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開平8 - 6309

【特許文献2】特開昭52 - 154640

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開平9 - 31958

【特許文献4】特開平8 - 334919

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記のように多量のワックスを含有したトナーを二成分現像剤に用いた場合は、キャリア表面にスペント現象が発生しやすく、十分な耐久性を得ることができなかった。

本発明の課題は、多量のワックスを含有した低温定着トナーを用いた場合であってもキャリア表面にスペント現象が生じないで、トナー飛散がなく、キャリアの樹脂皮膜の剥がれも生じず、多数枚の繰り返しの連続使用に対し画像特性が変化することがなく、十分な画像濃度が維持され、かつ地カブリの少ない画像を得ることができる電子写真用キャリア及びそれを使用した二成分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】

【0009】

本発明の電子写真用キャリアは、表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ の樹脂皮膜で扁平状コア粒子を被覆したことを特徴とする。

また、本発明の電子写真用二成分現像剤は、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び融点 $60 \sim 105$ の低融点ワックスを含有する電子写真用トナーと、表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ の樹脂皮膜で扁平状コア粒子を被覆した電子写真用キャリアとを使用することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電子写真用キャリアは、多量の低融点ワックスを含有したトナーと用いても、キャリア表面にスペント現象が生じないで、トナー飛散がなく、キャリアの樹脂皮膜の剥がれもなく、多数枚の繰り返しの連続使用においても、画像特性が変化しないで、十分な画像特性で且つ地カブリの少ない画像を安定して得ることができる。

また、本発明の電子写真用二成分現像剤は、トナーに多量の低融点ワックスを含有することができるので低温定着性も優れていて、且つ上記のようにスペント現象等も生じないという利点を合わせ持つものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のコート用樹脂には、キャリアコート用として一般的に使われているシリコン樹脂、シリコングラフト樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、ビニル系樹脂（塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等）、セルロース樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、ロジン系樹脂、フッ素化アクリル系樹脂及びフッ素系樹脂等が挙げられ、それらの樹脂の単独もしくは混合樹脂や、上記樹脂のモノマー成分の共重合体樹脂が使用可能である。

【0012】

本発明の樹脂皮膜は、その表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ であることが必要である。表面張力が 10 dyne/cm 未満では、トナーに対して適切な摩擦帯電量を与えることができず、画像濃度が出にくいという問題を生じる。また、コア粒子と樹脂皮膜との密着性が低下し樹脂皮膜の剥がれも起こりやすくなる。一方、表面張力が 30 dyne/cm を越えると、スペント現象が発生しやすくなり、剥がれも多くなり、多数枚の繰り返しの連続使用において画像特性が変化し、画像濃度の低下や地カブリの多い画像となる。

本発明においては、樹脂の被覆量は、コア粒子重量に対して $0.1 \sim 10$ 重量%が好ましく、 $0.2 \sim 4$ 重量%がより好ましい。 0.1 重量%未満では、コート用樹脂の効果が現われにくく、 10 重量%を越えると、キャリアの抵抗が変化したり、樹脂皮膜の剥がれが、増加する傾向となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

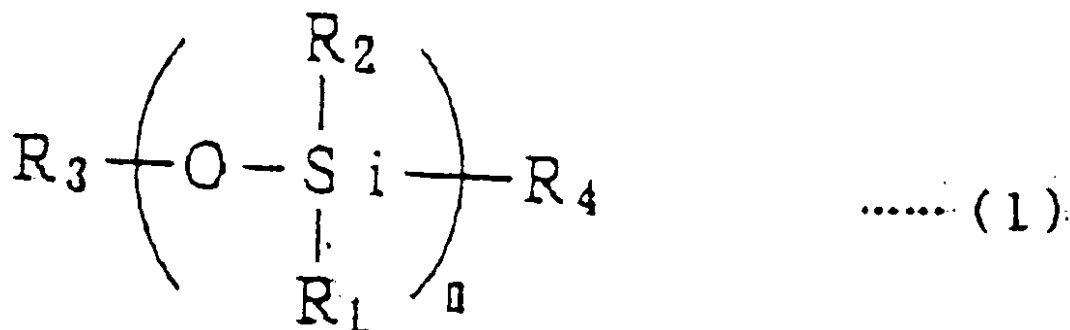
本発明のコート樹脂としては、シリコーン樹脂が表面張力の調整がしやすく、キャリア表面へのスペント現象が生じにくいので好ましい。シリコーン樹脂は、構成分子の主鎖がポリシロキサン構造であるシリコーン樹脂であって、このようなシリコーン樹脂の代表例としては、下記一般式(1)で示されるポリシロキサン構造のものが挙げられる。また、一般式(2)のようなSi-O-Si結合を主鎖とする3次元網状構造のオルガノポリシロキサンを含むものでもよい。その中でもジメチルポリシロキサン系シリコーン樹脂、及びメチルフェニルシロキサン系シリコーン樹脂が好ましい。さらにまた、摩擦帯電性の調整等のため、必要に応じて変性したシリコーン樹脂を用いてもよい。変性シリコーン樹脂としては、アルキド変性、ウレタン変性、エポキシ変性、アクリル変性、及びポリエステル変性等がある。シリコーン樹脂は分子量や電気抵抗等の諸特性を多様に調整することが可能であり、また多種多様なものも市販されている。本発明では、これらの市販品を適宜選択、併用し、さらに熱処理条件を選定することによっても目的とする表面張力や他の特性を有するものとしてすることができる。本発明に使用可能なシリコーン樹脂としては、例えば、信越化学社製の商品名：ストレートシリコーンレジンKR211、KR212、KR9218、KR251、KR255、K114A、シリコーンゴムKR114A等が挙げられる。

10

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】

20



30

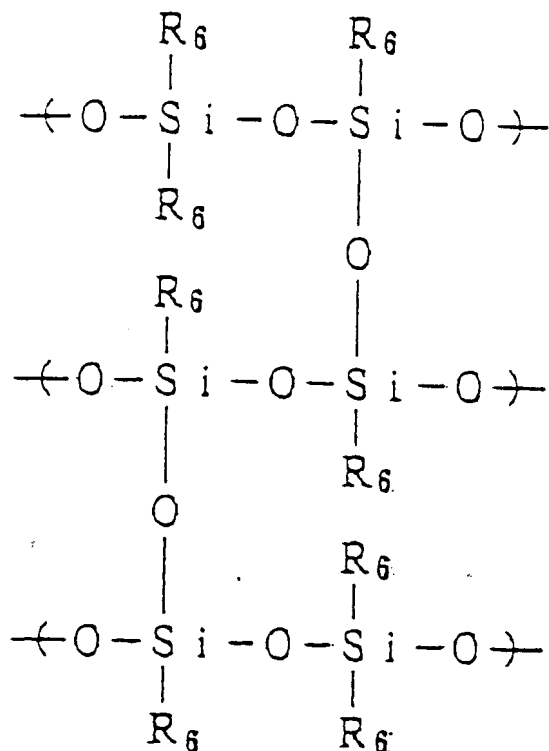
【 0 0 1 5 】

(但し、 R_1 および R_2 は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数2~4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エチレンオキシド基、グリシジル基もしくは $-O-Si-(R_5)_3$ 、 R_3 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基もしくはフェニル基、 R_4 および R_5 はヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数2~4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、並びに n は1以上の整数を表わす。)

40

【 0 0 1 6 】

【化 2】



..... (2)

10

20

【0017】

(但し、 R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基を表わす。)

【0018】

樹脂皮膜の表面張力を 10 ~ 30 dyne/cm とするための手段としては、1. コート用樹脂を選択してコート用樹脂塗料を作製する工程、2. 該コート用樹脂塗料をコア粒子の表面に付着させる工程、3. 加熱してコート用樹脂を硬化させ皮膜とする工程、4. さらに熱処理を施す工程とによって得られる。

30

【0019】

コート樹脂塗料は、例えばベンゼン、キシレン、トルエン、クロロホルム、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、メチルエチルケトン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、ジオキサン等の溶剤に溶かしたコート用樹脂に必要な応じてカーボンブラックや、磁性粉、帯電制御剤、架橋剤、架橋促進剤、硬化剤及びその他の添加物を必要な応じて添加してヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等の攪拌機で混合攪拌すれば得ることができる。また、コート用樹脂をエマルジョンとして使用することもできる。

【0020】

コア粒子にコート用樹脂塗料を被覆させる方法としては特に限定されないが、均一な樹脂皮膜を得ること必要であり、例えば流動床法を挙げることができる。流動床法は、流動層の下方から気流を吹き上げ、コア粒子群を浮遊懸濁状態に保ちつつ、ついで流動化したコア粒子群にコート用樹脂塗料を噴霧してコア粒子の表面にコート用樹脂塗料を付着させるとともに、タックフリーの状態になる温度、時間を選定して乾燥する。ついで、200

40

以下、好ましくは 50 ~ 150 で樹脂皮膜を硬化させ樹脂コートキャリアを得る。

【0021】

さらに、上記樹脂コートキャリアを、先の加熱温度よりも 20 ~ 50 高い温度で 30 分から 24 時間程度熱処理することによって表面張力を調整することができる。

そして、必要な応じてふるい分けすることにより所定の粒子径の樹脂コートキャリアを得ることができる。

このように、コート用樹脂の選択のみならず、樹脂皮膜を硬化させたキャリア粒子に対し

50

て、上記のような熱処理条件を選択して施すことによって樹脂皮膜の表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ になるように調整された電子写真用キャリアを得ることができる。

【0022】

樹脂皮膜の表面張力の測定方法は下記の通りである。

鉄板の表面上に、乾燥皮膜として約 30μ になるようにコート用樹脂塗料を塗工し、樹脂コートキャリアを得るのと同じ乾燥条件及び熱処理条件で処理する。

そして、この鉄板上に形成されたコート樹脂皮膜に対し、エルマ社製 G-1 型ゴニオメーター式接触角計を用いて次の測定条件及び方法により表面張力を測定する。

測定条件：

測定環境：温度 23 、湿度 $30\% \text{ RH}$

測定用液体：表面張力が異なる数種類の溶剤を上記測定環境下に 1 日以上保管したもの。

試料：樹脂皮膜を表面に形成された鉄板を、上記測定環境下に 2 日以上放置したもの。

測定方法：水平に設置した前記接触角計に、樹脂皮膜の表面が水平になるように鉄板を載置し、マイクロシリンジから約 $20 \mu\text{l}$ の上記溶剤の液滴を静かに樹脂皮膜の表面に接触させることにより移行させ、該液滴が移行してから 30 秒以内に該樹脂皮膜表面との接触角を測定する。

そして、この接触角を基にして Zisman プロット法によりコート用樹脂の表面張力を求める。

【0023】

本発明に用いられるコア粒子は偏平状であることが必要である。コア粒子が偏平状であれば、樹脂コートキャリアは当然偏平状となる。

本発明でいう偏平状とは次のように定義する。コア粒子を平面上に安定して静止させた時の粒子の平面図（図 1）について、輪郭に接する二つの平行線の最短距離を短径とし、それと直角方向の平行線の最大距離を長径とし、一方、図 1 に対応する側面図（図 2）のように水平面に平行で粒子表面に接する平行面との間隔を厚さ T とした場合に、下記式（1）に示す偏平率 X が $1/2$ 以下であり、好ましくは $1/7 \sim 1/2$ である。

$$X = T / [(\quad + \quad) / 2] \dots \dots \text{式 (1)}$$

【0024】

本発明者はキャリアが偏平状であると樹脂皮膜により表面張力を下げた場合でも画像濃度が確保されることを見出した。偏平状であるとキャリア粒子表面でのトナー粒子への摩擦帯電性が良好であり、トナー粒子の付着が強く密になり、画像濃度が確保され、偏平状でなく且つ球状に近づくほどトナー粒子の付着が弱く粗くなり、画像濃度が低下するものと推測される。また、偏平状であると刷毛筋が出ない、先端欠け・後端欠けが出ない（画像の先端と後端で濃度差がない）、ハーフトーンの再現性が良いなどの利点がある。また、扁平状であると、衝撃が和らげられ、スベントや剥がれが発生しにくい。さらに一般的にコートキャリアは細線再現性は良いものの、ソリッド再現性に劣るが、偏平であると、ソリッド再現性もよい。

【0025】

この機構について図 3～6 の偏平キャリアと球形キャリアとのモデル的比較に基づき説明する。

（接触現像の場合）

図 3 に示すように、キャリア形状が偏平の場合、キャリアの偏平部が鎖状に連結した磁気ブラシを形成していて、偏平キャリア 1a の主として偏平部に摩擦帯電によって帯電したトナーが付着している。先端側の磁気ブラシは、感光体ドラム周面をなぞるようにして摺擦するので画像濃度が出やすく、他の部分に一時的に付着したトナー粒子は磁気ブラシによって掃き取られて良好な現像が行われる。

一方、図 4 に示すように、キャリア形状が球形 1b の場合、磁気ブラシは隣接する磁気ブラシ同士が密着して均等で高密な現像剤層を形成し、感光体表面を摺擦する現像剤層に

10

20

30

40

50

よる摺擦力は偏平キャリアに比べて強く、球形キャリアでは表面積が小さく付着トナーが少なくもあるので、画像濃度が出にくい。

なお、図3～6において3は現像スリーブ、4は感光体を示す。

【0026】

(非接触現像の場合)

図5に示すように、キャリア形状が偏平の場合、キャリアの偏平部が鎖状に連結した磁気ブラシを形成していて、偏平キャリア1aの主として偏平部に摩擦帯電によって帯電したトナーが付着している。現像バイアスが印加されると最上層は勿論中間に位置した偏平キャリアからもトナー粒子が飛翔して、潜像部分に付着し、高濃度でムラのない良好な画像が得られる。

10

一方、図6に示すように、球形キャリア1bの場合は、磁気ブラシは隣接する磁気ブラシ同士が密着して均等で高密な現像剤層を形成し、主として最上層のキャリアに付着したトナー粒子のみが現像に寄与し、球形キャリアでは表面積が小さく付着トナーが少なくもあるので、画像濃度が出にくい。

【0027】

本発明の電子写真用キャリアに用いられるコア粒子としては、重量平均粒径が30～120μmであることが好ましく、40～110μmであることがさらに好ましい。重量平均粒径が30μm未満では、磁気ブラシの穂立ちが短くて画像濃度が出にくい。120μmを越えると穂立ちが長すぎて画像が粗くなる。なお、重量平均粒径は、電磁式篩振とう機(アルフレッド・フリッチュ社製 A-3)を用いてJIS Z8815-1994に

20

準じふるい分けし算出したD50値(重量累積50%値)である。

なお、樹脂皮膜で被覆後のキャリアの重量平均粒子径もコア粒子と同程度であることが好ましい。
コア粒子の材質としては、通常キャリアとして使用されているものであれば使用可能であり、ガラスビーズ、鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、バインダ型のもの(磁性粒子を分散した樹脂粒子)などが例示される。本発明においては、鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの中でも還元鉄粉(海綿鉄粉、スポンジパウダー)が好ましい。還元鉄粉は、海綿状であり粒子内部に多数の気孔をもつことが特長で、見掛け密度が小さくキャリア用として適しているし、また偏平状に加工しやすい。偏平粒子は通常、不定形乃至球状粒子を物理的につぶして得られる。海綿状の還元鉄粉をコア粒子としたキャリアの例を図8に、また、偏平状の還元鉄粉をコア粒子としたキャリアの例を図7に示した。

30

【0028】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び融点60～105の低融点ワックスを含有するものである。

結着樹脂としては、通常トナーに使用されているものであれば特に限定されず、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、水添ロジン、ポリオレフィン系樹脂、シクロオレフィン共重合体系樹脂、環化ゴム、ポリ乳酸樹脂、テルペンフェノール樹脂等が単独、または複数種類混合して使用できる。

40

【0029】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーの着色剤としては、通常トナーに使用されているものであれば特に限定されず、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、酸化鉄、フェライトなどがある。着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるのに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、トナー粒子に対して1～20重量%程度、好ましくは1～10重量%の割合で含有される。

【0030】

50

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、低温定着性と定着時の離型性向上のため、融点60～105の低融点ワックスを含有することが必要である。該低融点ワックスの融点は、好ましくは70～100、さらに好ましくは80～100である。低融点ワックスの融点が60未満では、トナー粒子のブロッキングが起りやすく保存安定性が悪化し、105を越えると低温定着性が不十分となり低温での定着強度が弱くなる。

該低融点ワックスは、トナー粒子に対して5～25重量%含有されていることが好ましく、5～20重量%含有することがより好ましく、7～15重量%含有されていることがさらに好ましい。低融点ワックスの含有量が5重量%未満では低温定着性が不十分で、且つ離型性への寄与も不十分である。25重量%を越えると、保存安定性に問題を生じるようになり、またトナー粒子から分離しやすくなりキャリアスペントを生じるようになる。

このようなワックスとしては、ポリエチレンワックス等のポリオレフィン系ワックス、フィッシュートロプシュワックス等の合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油、モンタンワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、脂肪酸アミド等が挙げられる。これらの内、カルナウバワックス、フィッシュートロプシュワックスが好ましい。

【0031】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、定着時の離型性、オフセット防止のために、融点120～160の高融点ワックスを含有することが好ましい。

融点が120未満では、オフセット防止や定着ローラーの汚染防止の効果が少なく、160を越えると、定着強度を弱める傾向となる。

高融点ワックスの含有量は、トナー粒子に対して1～10重量%であることが好ましい。1重量%未満では、高温オフセット防止や定着ローラーの汚染防止の効果が少なく、10重量%を越えると、定着強度を弱める傾向となる。

さらに、低融点ワックスと高融点ワックスの含有量の合計は、トナー粒子に対して25重量%以下が好ましく、20重量%以下であることがより好ましい。25重量%を越えると、トナーの保存安定性の低下や、ワックスによるキャリアスペントの発生の問題が生じる。

【0032】

ワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)での吸熱ピーク温度であり、測定方法はASTM:D3418-82に準じ下記の通りである。

試料を約5mg計量してアルミ製セルに入れて、示差走査熱量計(DSC)(セイコー電子工業社製、商品名:SSC-5200)に載置し、1分間に50mlのN₂ガスを吹き込む。そして、20～200の間を1分間あたり10の割合で昇温させ、200で10分間保持し、次に200から20に1分間あたり10の割合で降温させ、次に上記条件で2回目の昇温をしその時の吸熱ピーク温度を融点とする。

【0033】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有することが好ましい。帯電制御剤は、トナー粒子に極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とがあるが、これらを併用する場合もある。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン、トリフェニルメタン系化合物及びカチオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体、サリチル酸系金属錯体、ホウ素系錯体、及びアニオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が用いられる。

好ましい添加量は、トナー粒子に対して0.1～5重量部である。

【0034】

本発明の二成分現像剤に用いるトナーは、磁性粉をトナー粒子に対して40重量%以下の範囲で含有する場合もある。磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としてはMeO・Fe₂O₃の混合焼結体が本発明

10

20

30

40

50

に使用できる。この場合のMeOは、Mn、Zn、Ni、Ba、Co、Cu、Li、Mg、Cr、Ca、V等の酸化物を意味し、そのいずれかの1種または2種以上を用いることができる。また、マグネタイト粉としてはFeO-Fe₂O₃の混合焼結体が使用される。磁性粉は、粒径0.05~3μmのものが好ましい。

【0035】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、上記材料及び必要に応じて使用するその他の材料を所定の割合で配合して混合し、その混合物を、熔融混練、粉碎、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料を用いて、懸濁重合法など他の造粒法によりトナー粒子を作製してもよい。トナー粒子の体積平均粒子径（コールターマルチサイザーIIで測定した体積50%径）は、一般に5~15μmの範囲に設定される。5μm未満では、帯電不良、トナー飛散が起こりやすくなる。15μmを越えると画像の荒れが目立つようになり、画質が低下する。さらには、解像力が優れ、濃淡差も忠実に再現した鮮明な画像を得るには10μm以下が好ましい。

10

【0036】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーは、流動化剤としてトナー粒子に対してシリカ微粒子が0.2~2.0重量%付着していることが好ましい。シリカ微粒子の付着量が0.2重量%未満では、トナーの流動性が悪いためトナーの供給不良や保存性の悪化をもたらす。2.0重量%を越えるとシリカの脱離が発生しやすく、感光体のフィルミング、シリカによるキャリアスベント等の問題を引き起こすため好ましくない。シリカは疎水性シリカであることが好ましい。

20

【0037】

本発明の電子写真用二成分現像剤に用いるトナーには、シリカ微粒子の他に、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性、及び保存性等の制御のため、磁性粉、アルミナ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭化珪素、及びジルコニア等の無機微粒子、ステアリン酸マグネシウム、アテアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、各種の樹脂微粒子、またはシリコンオイル等の外添剤が付着されていてもよい。

トナー粒子にシリカ微粒子等の外添剤を付着させるためには、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機により混合して攪拌する等の方法が挙げられる。

30

【実施例】

【0038】

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。なお、実施例において「部」とは「重量部」を示すものとする。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

<樹脂コートキャリアの作製>

(キャリアAの作製)

信越化学社製のシリコン樹脂 商品名：KR211とKR251とを固形分重量比で50:50になるように混合した。

上記混合シリコン樹脂をトルエンで希釈し、コート用樹脂塗料を得た。次に流動床法に基づく装置、上記コート用樹脂塗料1重量部（シリコン樹脂相当量）と還元鉄粉を偏平状にした偏平鉄粉（重量平均粒径100μm、偏平率1/4.3）100部を準備した。

40

ついで、流動層に偏平鉄粉を浮遊状態に保ち、上記コート樹脂塗料を噴霧して偏平鉄粉の表面に付着させ、タックフリーの状態にした。ついで、60℃で24時間加熱して樹脂を硬化させた。

更に100℃で1時間熱処理を施し、最後にふるい分けをしてキャリアAを得た。キャリアAを図7に示した。

また、シリコン樹脂の表面張力を測定するため、前記コート用樹脂塗料で鉄板表面に約30μmの皮膜を形成した後、上記電子写真用キャリアAを得たときと同一の硬化条件及び熱処理条件で鉄板上のシリコン樹脂皮膜を処理した。そして、前記測定装置及び測

50

定条件によって表面張力を測定した。その結果、表面張力は 13 dyne/cm であった。

【0040】

(キャリアBの作製)

信越化学社製のシリコン樹脂 商品名：KR211とKR251とを固形分重量比で30：70になるように混合した。

上記混合シリコン樹脂をトルエンで希釈し、コート用樹脂塗料を得た。次に流動床法に基づく装置、上記コート用樹脂塗料1重量部(シリコン樹脂相当量)と、これに還元鉄粉を偏平状にした偏平鉄粉(重量平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 、偏平率 $1/4.3$) 100部を準備した。

10

ついで、流動層に偏平鉄粉を浮遊状態に保ち、上記コート用樹脂塗料を噴霧して前記偏平鉄粉の表面に付着させタックフリーの状態にした。ついで、60 で24時間加熱して樹脂を硬化させた。

更に100 で2時間熱処理を施し、最後にふるい分けをしてキャリアBを得た。

また、シリコン樹脂の表面張力を測定するため、前記コート用樹脂塗料で鉄板表面に約 $30 \mu\text{m}$ の皮膜を形成した後、上記電子写真用キャリアBを得たときと同一の硬化条件及び熱処理条件で鉄板上のシリコン樹脂皮膜を処理した。そして、前記測定装置及び測定条件によって表面張力を測定した。その結果、表面張力は 21 dyne/cm であった。

【0041】

20

(キャリアCの作製)

信越化学社製のシリコン樹脂 商品名：KR211とKR251とを固形分重量比で10：80になるように混合した。

上記混合シリコン樹脂をトルエンで希釈し、コート用樹脂塗料を得た。次に流動床法に基づく装置、上記コート用樹脂塗料1重量部(シリコン樹脂相当量)と、還元鉄粉を偏平状にした偏平鉄粉(重量平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 、偏平率 $1/4.3$) 100部を準備した。

ついで、流動層に偏平鉄粉を浮遊状態に保ち、上記コート用樹脂塗料を噴霧して前記偏平鉄粉の表面に付着させ、タックフリーの状態にした。ついで60 で24時間加熱して樹脂を硬化させた。

30

更に100 で4時間熱処理を施し、最後にふるい分けをしてキャリアCを得た。

また、シリコン樹脂の表面張力を測定するため、前記コート用樹脂塗料で鉄板表面に約 $30 \mu\text{m}$ の皮膜を形成した後、上記電子写真用キャリアCを得たときと同一の硬化条件及び熱処理条件で鉄板上のシリコン樹脂皮膜を処理した。そして、前記測定装置及び測定条件によって表面張力を測定した。その結果、表面張力は 29 dyne/cm であった。

【0042】

(キャリアDの作製)

100 、1時間の熱処理を施さなかったこと以外はキャリアAと同様にしてキャリアDを得た。キャリアDの樹脂皮膜の表面張力は 7 dyne/cm であった。

40

【0043】

(キャリアEの作製)

100 、4時間の熱処理に代えて100 、10時間の熱処理を施したこと以外はキャリアCと同様にしてキャリアEを得た。キャリアEの樹脂皮膜の表面張力は 36 dyne/cm であった。

【0044】

(キャリアFの作製)

コア粒子として、偏平状にしていない不定形(海綿状)還元鉄粉(重量平均粒子径 $65 \mu\text{m}$ 、偏平率 $1/1.1$)を使用した以外は、キャリアBと同様にしてキャリアFを作製した。キャリアFの樹脂皮膜の表面張力は 21 dyne/cm であった。キャリアFを図8

50

に示した。

【 0 0 4 5 】

< トナーの作製 >

(トナー A の作製)

スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂 7 5 . 5 重量 %

(三洋化成工業社製 商品名 : T B - 1 0 0 F)

カルナウバワックス 1 0 . 0 重量 %

(加藤洋行社製 商品名 : カルナウバ 1 級、融点 8 2)

ポリプロピレンワックス 3 . 0 重量 %

(三洋化成工業社製 商品名 : ビスコール 5 5 0 P、融点 1 5 2)

カーボンブラック 1 0 . 0 重量 %

(キャボット社製 商品名 : リーガル 3 3 0 R)

含金属染料 1 . 5 重量 %

(保土谷化学工業社製 商品名 : スピロンブラック T R H)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで 1 0 分間混合し、2 軸のエクストルーダーにて熱熔融混練した後、冷却し、ジェットミルにて粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して体積平均粒子径が 1 0 μ m の負極性の非磁性トナー粒子を得た。そして、該トナー粒子 1 0 0 重量部に対して疎水性シリカ (日本アエロジル社製、商品名 : R 9 7 2) の付着量 0 . 5 重量部になるように調整し、ヘンシェルミキサーにて混合してトナー A を得た。

【 0 0 4 6 】

(トナー B の作製)

スチレン-アクリル共重合体樹脂を 8 5 . 5 重量 %、カルナウバワックスを 0 重量 % としたこと以外は、トナー A と同様にしてトナー B を得た。

【 0 0 4 7 】

< 二成分現像剤の作製 >

キャリア A ~ F とトナー A ~ B とをキャリア 1 0 0 部に対してトナーを 4 部混合して二成分現像剤を作製した。

キャリアとトナー組み合わせは下記の通りである。

(二成分現像剤 A) キャリア A とトナー A . . . 実施例 1

(二成分現像剤 B) キャリア B とトナー A . . . 実施例 2

(二成分現像剤 C) キャリア C とトナー A . . . 実施例 3

(二成分現像剤 D) キャリア D とトナー A . . . 比較例 1

(二成分現像剤 E) キャリア E とトナー A . . . 比較例 2

(二成分現像剤 F) キャリア F とトナー A . . . 比較例 3

(二成分現像剤 G) キャリア A とトナー B . . . 比較例 4

【 0 0 4 8 】

次にこれらの現像剤を使用して、2 5 、5 0 % R H の環境下で、複写機 (東芝社製 商品名 : B D - 9 1 1 0 , 接触現像方式、A 4 コピー速度 1 0 枚 / 分) を使用して 1 2 0 0 0 0 枚連続コピーを実施し、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 9 】

なお、各特性の評価に使用した試験装置及び測定方法は次の通りである。

(1) 画像濃度 . . . マクベス反射濃度計 R D - 9 1 4 によりベタ画像部の反射濃度を測定した。

(2) 地カブリ . . . 白色計 M O D E L Z - 1 0 0 1 D P (日本電飾工業社製) を用い、複写後の転写紙の非画像部の白色度と、複写前の転写紙の白色度との差を地カブリとした。

(3) スペント . . . 1 2 0 0 0 0 枚連続コピー後の各現像剤から各キャリアを分離し、その重量を測定し A g とした。次に各キャリアを石鹼水で洗浄したのち、トルエンで洗浄し、洗浄後の重量を測定し B g とした。

10

20

30

40

50

そして、スペント（重量％）＝ $[(A - B) / A] \times 100$ として算出した。

（４） 樹脂皮膜の剥がれ・・・使用前のキャリアの炭素量と使用後の洗浄済キャリアの炭素量を炭素分析装置（H O R I B A社製 商品名：C A R B O N A N A L Y Z E R E M I A 1 1 0）で測定し、炭素含有量の差からコート樹脂の剥がれ（重量％）を算出し、次の基準で評価した。

： 1 0 重量％未満、 ： 1 0 ～ 3 0 重量％、 × ： 3 0 重量％を超える。

（５） 定着強度・・・2 5 m m × 2 5 m mのベタ画像部を5 0 0 g / c m²の荷重をかけた砂消しゴムで往復3回擦り、その前後の画像濃度を測定し次式により定着強度を求めた。

（擦った後の画像濃度 / 擦る前の画像濃度）× 1 0 0（％）

評価基準 ： 8 0 ％を超える、 ： 6 0 ～ 8 0 ％、 × ： 6 0 ％未満

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	現像剤	キャリア	トナー	コート樹脂の表面張力 (dyne/cm)	コア粒子の形状	画像特性				スペント (重%)	剥がれ	定着強度
						初期		120000枚後				
						初期		120000枚後				
						画像濃度	地カブリ	画像濃度	地カブリ			
実施例 1	A	A	A	13	偏平	1.39	0.51	1.40	0.59	0.63	○	○
実施例 2	B	B	A	21	偏平	1.42	0.50	1.40	0.63	0.68	○	○
実施例 3	C	C	A	29	偏平	1.40	0.54	1.42	0.51	0.61	○	○
比較例 1	D	D	A	7	偏平	1.22	0.56	1.23	0.60	0.48	△	○
比較例 2	E	E	A	36	偏平	1.29	0.63	1.21	1.00	1.12	△	○
比較例 3	F	F	A	21	非偏平	1.10	0.60	1.05	0.93	0.95	△	○
比較例 4	G	A	B	13	偏平	1.38	0.44	1.39	0.38	0.42	○	×

10

20

30

40

【0051】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 3 の本発明の電子写真用二成分現像剤による画像は、120000枚連続コピーした後も安定した画像特性を有していた。つまり、地カブリが少なく、画像濃度も 1.39 以上であり安定していた。また、120000枚連続コピー後のキャリアのスペントも少なく、剥がれ、定着強度も問題ないレベルであった。

一方、表面張力が本発明の特定する範囲に満たないキャリア D を使用した比較例 1 の二成分現像剤 D を使用した場合は、画像濃度が小さく剥がれが発生した。

表面張力が本発明の特定する範囲を越えるキャリア E を使用した比較例 2 の二成分現像剤 E を使用した場合は、画像濃度が小さく、且つ 120000枚連続コピー後の地カブリが多かった。また、スペントも多く、剥がれがやや多かった。

50

偏平でない不定形コア粒子を使用したキャリア F を使用した比較例 3 の二成分現像剤 F を使用した場合は、画像濃度が小さかった。また、地カブリ、スベント、剥がれも多目であった。

低融点ワックスを使用していないトナー B を使用した比較例 4 の二成分現像剤 G を使用した場合は、定着強度が弱かった。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図 1】コア粒子を平面上に安定して静止させた時の平面図

【図 2】コア粒子を平面上に安定して静止させた時の側面図

【図 3】接触現像におけるキャリアが偏平な場合の磁気ブラシとトナー粒子の状態を示す説明図 10

【図 4】接触現像におけるキャリアが球形の場合の磁気ブラシとトナー粒子の状態を示す説明図

【図 5】非接触現像におけるキャリアが偏平な場合の磁気ブラシとトナー粒子の状態を示す説明図

【図 6】非接触現像におけるキャリアが球形の場合の磁気ブラシとトナー粒子の状態を示す説明図

【図 7】本発明の偏平状のキャリア A の電子顕微鏡写真の模式図

【図 8】比較例の海綿状のキャリア F の電子顕微鏡写真の模式図

【符号の説明】 20

【0053】

1 コア粒子

1 a 偏平キャリア

1 b 球形キャリア

2 トナー

3 現像スリーブ

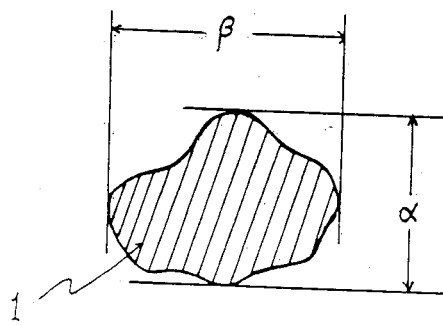
4 感光体

短径

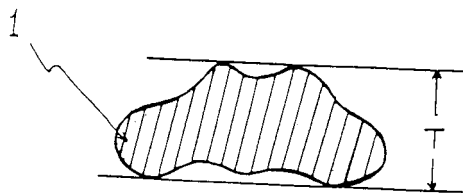
長径

T 厚さ 30

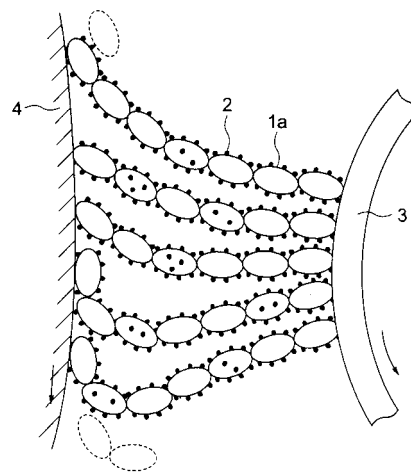
【図 1】



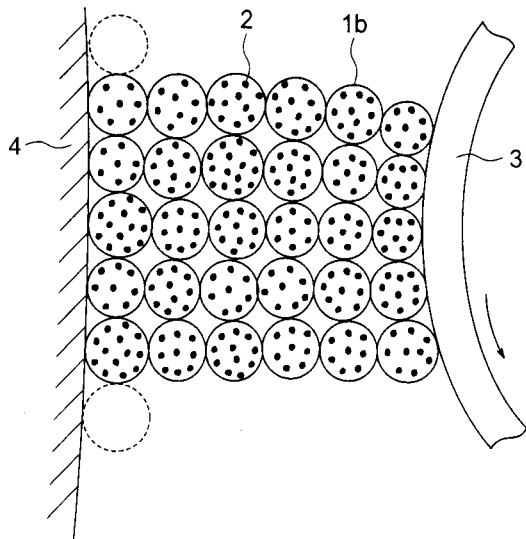
【図 2】



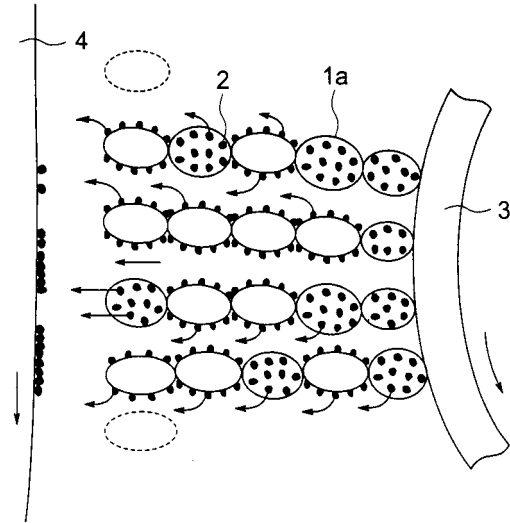
【図 3】



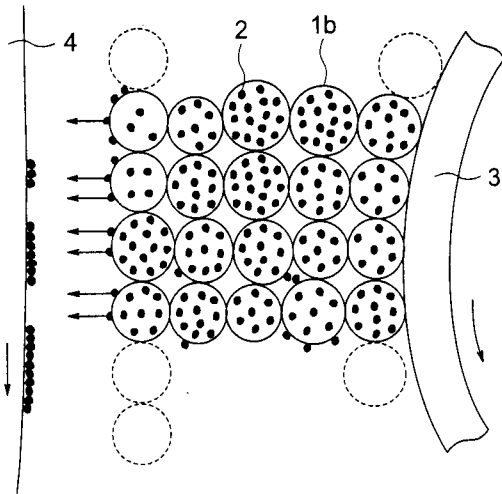
【 図 4 】



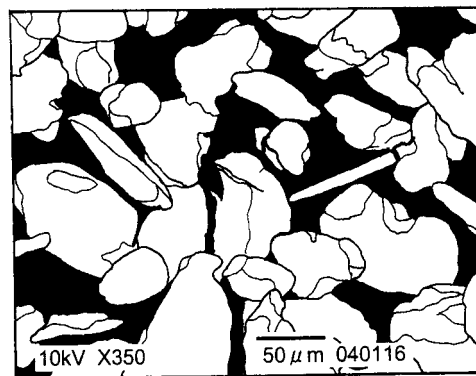
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【図 8】

