

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5020712号
(P5020712)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日 (2012.6.22)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 G 9/107 (2006.01)	G O 3 G 9/10 3 2 1
G O 3 G 9/113 (2006.01)	G O 3 G 9/10 3 3 1
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/10 3 5 2
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/10 3 6 2
G O 3 G 5/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 4 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-157184 (P2007-157184)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成19年6月14日 (2007.6.14)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2008-309984 (P2008-309984A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成20年12月25日 (2008.12.25)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成22年6月9日 (2010.6.9)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性基体と、該導電性基体上に少なくとも光導電層とを備える感光体と、磁性キャリアとトナーとを含有する二成分系現像剤を担持する現像剤担持体とを対向させて配設し、現像する画像形成方法であって、

前記磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであり、

前記感光体は、前記光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層を備え、

前記多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 (g/cm^3)$ 、真密度を $2 (g/cm^3)$ とした場合に、 1 が $0.80 g/cm^3$ 以上、 $2.40 g/cm^3$ 以下であり、 $1/2$ が 0.20 以上、 0.42 以下であり、

前記多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^{-3} \cdot cm$ 以上、 $5.0 \times 10^{-7} \cdot cm$ 以下であり、

前記磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot cm$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot cm$ 以下であり、

前記トナーが、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を含有し、示差走査熱量計 (DSC) によって測定される吸熱曲線において、温度 30 以上、 200 以下の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピー

ク温度が、55 以上、140 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】

前記トナーは、個数平均粒径が60nm以上、300nm以下の微粒子を含有し、前記微粒子の含有量が、前記トナー粒子100質量部に対して0.5質量部以上、4.0質量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】

前記樹脂成分は、シリコン樹脂及びカップリング剤を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成方法。

【請求項4】

前記トナーは、アクリル酸系モノマー又はメタクリル酸系モノマーとスチレン系モノマーとを用いて重合された共重合体と、ポリオレフィンとを少なくとも含有する離型剤分散剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式に用いられる二成分系現像剤および補給用現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真等の現像方式には、トナーのみを使用する一成分現像方式と、キャリアとトナーとを混合して使用する二成分現像方式がある。

20

二成分現像方式はキャリアを使用することから、トナーに対するキャリアの摩擦帯電面積が広いため、一成分現像方式に比較して、帯電特性が安定しており、長期にわたって高画質を維持するのに有利である。また、現像領域へのキャリアのトナー供給量能力が高いことから、特に高速機に使用されることが多い。

近年、電子写真システムも、単なる文書の印刷だけでなく、写真のような高画質を求められる印刷やPODのような高速・高耐久性が求められる印刷に用いられるようになってきた。

【0003】

30

キャリアとしては、例えば、多孔質磁性キャリアコアにポリマーを含有させた磁性キャリア（特許文献1参照）や多孔質磁性キャリアコアに含有される第一の被覆層と第一の被覆層をさらに被覆する第二の被覆層を設けた磁性キャリア（特許文献2参照）が提案されている。

上記磁性キャリアは、摩擦帯電性および帯電安定性を達成しているが、長期間使用した場合に、静電潜像のドットの再現性が低下したり、感光ドラム表層にキズを生じ、画質が低下するという問題があった。

また、磁性キャリア芯材として多孔質磁性体を用い多孔質磁性体中に樹脂を含有させ、500ボルト印加時の抵抗 $\log R$ が10.0 cm以上である樹脂被覆磁性キャリア（特許文献3参照）が提案されている。

40

上記樹脂被膜磁性キャリアを用いることによって、画像へのキャリア付着や磁性キャリアのブレイクダウンによる感光ドラム上の白ポチを防止することができるが、ベタ画像部の後端に濃度低下が発生するという問題があった。

【0004】

一方、昨今のOA市場においては、情報の多様化・高度化から、オフィスで出力される画像のカラー化が進み、さらにはシステムの高速化・安定化が求められている。したがって、安定性・耐摩耗性等に極めて優れ、超高速のヘビーデューティーマシン用として最も適したアモルファスシリコン感光体の、フルカラー電子写真装置への搭載開発が進められる現状にある。カラー用現像剤の開発状況から勘案するに、アモルファスシリコン感光体と非磁性トナーによる現像との組み合わせが必要になると考えられる。

50

上記特許文献3の樹脂被膜磁性キャリアを、アモルファスシリコン感光体を搭載した画像形成装置で使用した場合に、感光体へのフィルミングが発生し易くなった。

また、体積固有抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ の酸化チタンを外添し、電界強度が $6 \times 10^4 \text{ V/m}$ であるときに電気抵抗が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11}$ の磁性粉体を使用した2成分系現像剤(特許文献4参照)の例が記載されているが、感光体のクリーニングが不十分であった。

以上のように、さまざまな提案がなされてきたが、アモルファスシリコン感光体を搭載した画像形成装置に最適な現像剤が待望されている。

【特許文献1】特開平11-295933号

【特許文献2】特開2003-131436号

【特許文献3】特開2004-077568号

【特許文献4】特開2004-325681号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、静電潜像のドット再現性の向上、ベタ画像部後端の画像濃度低下の防止、感光ドラムへのキャリア付着の防止、高温高湿下で放置時の画像濃度低下の防止を達成できる二成分系現像剤及び補給用現像剤の提供である。

さらには、本発明の目的は、特にアモルファスシリコン感光体を搭載した画像形成装置においてクリーニング性の向上や感光体へのフィルミング防止を達成できる二成分系現像剤及び補給用現像剤の提供である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の通りである。

(1) 導電性基体と、該導電性基体上に少なくとも光導電層とを備える感光体と、磁性キャリアとトナーとを含有する二成分系現像剤を担持する現像剤担持体とを対向させて配設し、現像する画像形成方法であって、前記磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであり、前記感光体は、前記光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層を備え、前記多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 (\text{g/cm}^3)$ 、真密度を $2 (\text{g/cm}^3)$ とした場合に、 1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下であり、 $1/2$ が 0.20 以上、 0.42 以下であり、前記多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であり、前記磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ 以下であり、前記トナーが、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を含有し、示差走査熱量計(DSC)によって測定される吸熱曲線において、温度 30 以上、 200 以下の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、 55 以上、 140 以下であることを特徴とする画像形成方法。

(2) 前記トナーは、個数平均粒径が 60 nm 以上、 300 nm 以下の微粒子を含有し、前記微粒子の含有量が、前記トナー粒子 100 質量部に対して 0.5 質量部以上、 4.0 質量部以下であることを特徴とする(1)に記載の画像形成方法。

(3) 前記樹脂成分は、シリコーン樹脂及びカップリング剤を少なくとも含有していることを特徴とする(1)または(2)に記載の画像形成方法。

(4) 前記トナーは、アクリル酸系モノマー又はメタクリル酸系モノマーとスチレン系モノマーとを用いて重合された共重合体と、ポリオレフィンとを少なくとも含有する離型剤分散剤を含有していることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の二成分系現像剤及び補給用現像剤は、静電潜像のドット再現性の向上、ベタ画像部後端の画像濃度低下の防止、感光ドラムへのキャリア付着の防止、高温高湿下で放置時の画像濃度低下の防止の達成が可能である。

さらには、本発明の二成分系現像剤及び補給用現像剤は、特にアモルファスシリコン感光体を搭載した画像形成装置においてクリーニング性の向上や感光体へのフィルミング防止の達成が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の二成分系現像剤は、磁性キャリアとトナーとを含有する二成分系現像剤であって、磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであり、二成分系現像剤は、導電性基体と、該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層と、該光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層とを備える感光体を使用した画像形成装置に用いられ、多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、真密度を $2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とした場合に、 1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下であり、 $1/2$ が 0.20 以上、 0.42 以下であり、多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であり、磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ 以下であり、トナーが、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を含有し、示差走査熱量計 (DSC) によって測定される吸熱曲線において、温度 30 以上、 200 以下の範囲に 1 個又は複数の吸熱ピークを有し、吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、 55 以上、 140 以下であることを特徴とする。

一方、本発明の補給用現像剤は、少なくともトナー及び磁性キャリアを含有する補給用現像剤を現像器に補給し、且つ少なくとも現像器内部で過剰になった磁性キャリアを現像器から排出する二成分現像方法に使用する補給用現像剤であって、補給用現像剤は、磁性キャリア 1 質量部に対してトナーを 2 質量部以上、 50 質量部以下の配合割合で含有しており、磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであり、二成分系現像剤は、導電性基体と、該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層と、該光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層とを備える感光体を使用した画像形成装置に用いられ、多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、真密度を $2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とした場合に、 1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下であり、 $1/2$ が 0.20 以上、 0.42 以下であり、多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であり、磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ 以下であり、トナーが、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を含有し、示差走査熱量計 (DSC) によって測定される吸熱曲線において、温度 30 以上、 200 以下の範囲に 1 個又は複数の吸熱ピークを有し、吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、 55 以上、 140 以下であることを特徴とする。

【0009】

本発明の二成分系現像剤及び補給用現像剤 (以下、本発明の現像剤等ともいう) で用いられる磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアである。上記樹脂含有磁性粒子とは、そのまま磁性キャリアとして用いることもできる。また、上記樹脂含有磁性粒子は、耐汚染性や帯電量の調整等の目的でキャリアコアの表面にコート層を設けて磁性キャリアとする場合には、キャリアコアとなる粒子である。

【0010】

上記多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、真密度を $2 \text{ (g$

10

20

30

40

50

$/\text{cm}^3$)とした場合に、 ρ_1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下であり(好ましくは 0.90 g/cm^3 以上、 2.30 g/cm^3 以下)、 ρ_1/ρ_2 が 0.20 以上 0.42 以下である(好ましくは ρ_1/ρ_2 が 0.21 以上 0.40 以下)。また、多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下である。

上記磁性キャリアの多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度を $\rho_1(\text{g/cm}^3)$ とした場合に、 ρ_1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下とすることで静電潜像のドット再現性の向上を達成することができる。

ドット再現性を向上するためには、内部に空孔が存在する多孔質磁性コア粒子を用い、多孔質磁性コア粒子に対する空孔比率を調節し、 ρ_1 を 2.40 g/cm^3 以下にすることが必要である。その結果、磁性キャリアの磁化量が低くなり、現像スリーブ上の磁気ブラシの穂立ちを密にし、ドット再現性を向上させることができる。しかし、 ρ_1 を 0.80 g/cm^3 より小さくしてしまうと磁性キャリアの磁化量が低くなりすぎ、上記磁性キャリアが現像時に現像スリーブ上に保持されず感光ドラム上に現像され、感光ドラムに磁性キャリアが付着する。その結果、画像上に磁性キャリアの黒い点が生じてしまう。

このため、上記多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度を $\rho_1(\text{g/cm}^3)$ とした場合に、 ρ_1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下とすることが必要である。

また、同時に上記多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度を $\rho_1(\text{g/cm}^3)$ 、真密度を $\rho_2(\text{g/cm}^3)$ とした場合に、 ρ_1/ρ_2 が 0.20 以上、 0.42 以下とすることで、画像面積が広い画像(例えば、画像面積 50%)を、常温低湿(例えば、 $23/5\text{ RH}\%$)環境下で 10 万枚印刷した場合でも画像濃度の低下を防止することができる。

画像面積が広い画像を常温低湿下で長期使用時の画像濃度の低下を防止するためには、内部に空孔が存在する多孔質磁性コア粒子を用い、かつ、多孔質磁性コア粒子内部の空孔に樹脂成分を含有させ、 ρ_1/ρ_2 を 0.42 以下とすることが必要である。しかし、 ρ_1/ρ_2 を 0.20 より小さくすると磁性キャリア中に存在する磁性成分量が少なくなりすぎ、上記磁性キャリアが現像時に現像スリーブ上に保持されず感光ドラム上に現像され、感光ドラムに磁性キャリアが付着してしまう。その結果、画像上にキャリアの黒い点が生じてしまう。

このため、上記多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度を $\rho_1(\text{g/cm}^3)$ 、真密度を $\rho_2(\text{g/cm}^3)$ とした場合に、 ρ_1/ρ_2 が 0.20 以上、 0.42 以下とすることが必要である。

【0011】

さらに、上記多孔質磁性コア粒子の比抵抗を $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下(好ましくは、 $1.0 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下)とすることでベタ画像部後端の画像濃度低下を防止することができる。

この理由を発明者らは以下のように推察している。

トナーが現像された時に磁性キャリアには、トナーと逆極性のカウンター電荷が残る。この電荷は感光ドラム上に現像されたトナーを引き戻すためにその部分の濃度が低下してしまう。しかし、多孔質磁性コア粒子の比抵抗を $5.0 \times 10^7(\cdot \text{cm})$ 以下とすることで、磁性キャリアに残ったトナーと逆極性の電荷を、多孔質磁性コア粒子を介して現像スリーブへ逃がすことができる。このため、トナーを引き戻す力がなくなり、ベタ画像部の後端でも画像濃度の低下が抑制される。

しかし、多孔質磁性コア粒子の比抵抗を $1.0 \times 10^3(\cdot \text{cm})$ より小さくすると、現像時、現像スリーブと感光ドラム間に電界をかけた時に、現像スリーブ上にできた磁性キャリアの穂立ちを伝わり電荷が感光ドラムに流れ込み、感光ドラム上の静電潜像を消去してしまうことがある。このため、上記多孔質磁性コア粒子の比抵抗を $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下とすることが必要である。

【0012】

次に、上記多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度、真密度及び比抵抗を上記範囲に調整

10

20

30

40

50

する具体的手法について述べる。これらの物性を調整するための手法としては、多孔質磁性コア粒子に用いる適当な元素の種類を選択したり、多孔質磁性コア粒子の結晶径、空孔径、空孔径分布、空孔比率等をコントロールする手法が挙げられ、具体的には以下の手法が例示される。

i) 多孔質磁性コア粒子の焼成時の温度や時間を調整することにより結晶の成長度合いや成長速度をコントロールし、空孔の大きさや分布状態等を調整する。

ii) 多孔質磁性コア粒子を形成する際、発泡剤や有機微粒子等の空孔形成剤を添加し、コア粒子内部に空孔を発生させる。その際、上記空孔形成剤の種類(組成、径、径分布など)、量、及び焼成時間をコントロールすることにより、空孔径・空孔径分布・空孔比率を調整する。

上述した発泡剤としては、60～180℃で気化又は分解し、その際に気体を発生する物質であれば特に限定はされない。例えば、以下のものが挙げられる。アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルの如き発泡性のアゾ系重合開始剤；ナトリウム、カリウム、カルシウムの如き金属の炭酸水素塩；炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸カルシウム、硝酸アンモニウム塩、アジド化合物、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)、ジアミノベンゼン。

上記有機微粒子としては、ワックスとして用いられる樹脂；ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂の如き熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂の如き熱硬化性樹脂が挙げられる。これらを、微粒子化して使用する。

微粒子化する方法としては、公知の方法が使用できるが、例えば、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎する。粉碎工程では、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎し、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター、ターボ工業製のターボ・ミル(RSSローター/SSNBライナー)、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

また、粉碎後に分級し、微粒子の粒度分布を調整しても良い。分級装置としては、慣性分級方式のエルボージェット(日鉄鉱業社製)、遠心力分級方式のターボプレックス(ホソカワミクロン社製)の如き分級機や篩分機がある。使用する微粒子の径、径分布及び量により多孔質磁性コア粒子の空孔の径、径分布及び空孔率を調整できる。

【0013】

また、上記多孔質磁性コア粒子の材質としては、以下のものが挙げられる。1) 表面が酸化された鉄粉、2) 未酸化の鉄粉、3) 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、クロム及び希土類元素の如き金属粒子、4) 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、クロム及び希土類元素の如き金属の合金粒子、又はこれらの元素を含む酸化物粒子、5) マグネタイト粒子又はフェライト粒子。

【0014】

上記フェライト粒子とは次式で表される焼結体である。



(式中、M1は1価の金属原子であり、M2は2価の金属原子であり、M3は3価の金属であり、 $w + x + y + z = 1.0$ であり、 w, x 及び y は、それぞれ0～1.0であり、 z は、 $0.2 < z < 1.0$ である。)

また、上記式中において、M1～M3としては、Ni、Cu、Zn、Li、Mg、Mn、Sr、Ca、Baからなる群から選ばれる金属原子を用いることができる。

例えば、磁性のLi系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Mn-Mg-Sr系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Ba系フェライト、Mn系フェライトがある。

結晶の成長速度のコントロールの容易性から、Mn元素を含有する、Mn系フェライトまたはMn-Mg系フェライトが好ましい。

上記多孔質磁性コア粒子の比抵抗の調整は、磁性材料の種類を選択以外に、多孔質磁性コア粒子を不活性ガス中で熱処理し、多孔質磁性コア粒子表面を還元することによって行うことができる。例えば、不活性ガス（例えば窒素）雰囲気下で600以上、1000以下で熱処理を行うものである。

【0015】

次に磁性キャリアについて説明する。

高画質、高耐久性を両立させるため、静電潜像担持体としてアモルファスシリコンを含む感光体のような比較的抵抗の低い感光体を用いる場合には、現像剤として高抵抗であることが必要であることは知られている。本発明に用いられる磁性キャリアの比抵抗は、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ 以下であり、好ましくは $1.0 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ 以下である。磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 未満であれば、アモルファスシリコンを含む感光体を使用する場合、キャリア付着の発生や、磁性キャリアの磁気ブラシによる電荷注入で静電潜像を乱してしまうことがある。一方、磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ を超えると、残留電荷の発生によりかえってキャリア付着を生じる場合がある。また、画像濃度の低下を生じる場合もある。

また、アモルファスシリコンを含む感光体のような高硬度の感光体を使用する場合、感光体のクリーニング性能を満足させることはこれまで非常に困難であった。しかしながら、本発明のように磁性キャリアが高抵抗であり、上記多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度 $1 (\text{g} / \text{cm}^3)$ と真密度 $2 (\text{g} / \text{cm}^3)$ との比 $1 / 2$ が0.20以上、0.42以下を満たす場合は、感光体のクリーニング性能が顕著に向上することが判明した。

この理由を発明者らは以下のように推察している。

本発明に用いられる磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであって、磁性キャリア中の上記樹脂成分の占める割合が従来のフェライトキャリアに比べて高くなっている。さらに、磁性キャリアを高抵抗にするためにコート樹脂を厚塗りにしている。そのために磁性キャリアの弾性が高くなり、現像スリーブ上にできた磁性キャリアの穂立ちと感光体が現像時に接触する負荷を軽減できる。これは感光体への静電気力以外の付着力を軽減し、トナーがクリーニングされ易くなっているものと推察する。

【0016】

上記多孔質磁性コア粒子内部に含有させる樹脂成分としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のどちらを用いてもかまわないが、多孔質磁性コア粒子の磁性成分に対する濡れ性が高いものであることが好ましい。濡れ性が高い樹脂成分を用いた場合には、多孔質磁性コア粒子の空孔への樹脂成分の含有時に、同時に多孔質磁性コア粒子表面も樹脂で覆うことが容易になる。

【0017】

上記熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリスチレン；ポリメチルメタクリレートやスチレン-アクリル酸共重合体の如きアクリル樹脂；スチレン-ブタジエン共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体；ポリ塩化ビニル；ポリ酢酸ビニル；ポリフッ化ビニリデン樹脂；フルオロカーボン樹脂；パーフルオロカーボン樹脂；溶剤可溶性パーフルオロカーボン樹脂；ポリビニルピロリドン；石油樹脂；ノボラック樹脂；飽和アルキルポリエステル樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリーレートといった芳香族ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエーテルスルホン樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリエーテルケトン樹脂。

上記熱硬化性樹脂としては以下のものが挙げられる。フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレイン酸とテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、

メラミン・グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂。

また、これらの樹脂を変性した樹脂でも良い。中でもポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂又は溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂等の含フッ素系樹脂、アクリル変性シリコーン樹脂あるいはシリコーン樹脂は、多孔質磁性コア粒子の磁性成分に対する濡れ性が高く好ましい。

上記した樹脂の中でもシリコーン樹脂が特に好ましい。シリコーン樹脂としては、従来から知られているシリコーン樹脂が使用可能である。具体的には、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコーン樹脂、及び、該ストレートシリコーン樹脂をアルキッド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。また、市販品のシリコーン樹脂として以下のものが挙げられる。ストレートシリコーン樹脂としては、信越化学社製のKR271、KR255、KR152、東レダウコーニング社製のSR2400、SR2405等が挙げられる。変性シリコーン樹脂としては、信越化学社製のKR206（アルキッド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、東レダウコーニング社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）等が挙げられる。

【0018】

更に、上記樹脂成分は、シリコーン樹脂及びカップリング剤を少なくとも含有していることが特に好ましい。

例えば、シランカップリング剤として、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン及びビニルトリス（ -メトキシ）シランからなるグループから選択される化合物が挙げられる。

また、疎水性基を有するシランカップリング剤として、ビニルトリクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 -クロルエチルトリクロルシラン、 -クロルエチルトリクロルシラン及びクロルメチルジメチルクロルシランからなるグループから選択される化合物を使用しても良い。アミノ基をもつシランカップリング剤としては、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（アミノエチル）- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基をもつシランカップリング剤としては、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 -（3，4-エポキシクロヘキシル）トリメトキシシランが挙げられる。

添加量は、多孔質磁性コア粒子100重量部に対して、0.1～10重量部（より好ましくは、0.2～6重量部）のカップリング剤で処理されているのが好ましい。

【0019】

上記多孔質磁性コア粒子の内部に樹脂成分を含有させる方法としては、樹脂成分を溶剤に希釈し、上記多孔質磁性コア粒子に添加するのが一般的である。ここで用いられる溶剤は、各樹脂成分を溶解できるものであればよい。有機溶剤に可溶な樹脂である場合は、有機溶剤として、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノールが挙げられる。水溶性の樹脂成分またはエマルジョンタイプの樹脂成分である場合には、溶剤として水を用いればよい。上記多孔質磁性コア粒子の内部に、溶剤で希釈された樹脂成分を添加する方法としては、浸漬法、スプレー法

10

20

30

40

50

、ハケ塗り法、及び流動床の如き塗布方法により樹脂成分を含浸させ、その後、溶剤を揮発させる方法が挙げられる。

【0020】

上記多孔質磁性コア粒子の内部への樹脂成分の含有を均一に行うためには、含有させる樹脂成分溶液の粘度(25)を0.6~100(Pa・s)とすることがより好ましい。100(Pa・s)より高い粘度の樹脂成分溶液を用いると粘度が高いために多孔質磁性コア粒子の内部(空孔)に樹脂成分溶液が均一に浸透しにくい。0.6(Pa・s)より小さいと樹脂成分の量が少なく、溶剤揮発時に、多孔質磁性コア粒子への樹脂成分の付着力が低下する場合がある。

また、上記磁性キャリアは、上記多孔質磁性コア粒子の内部に含有させる樹脂成分とは別に、さらに多孔質磁性コア粒子表面を被覆する樹脂成分を有しても良い。その場合、多孔質磁性コア粒子内部に含有させる樹脂成分と、多孔質磁性コア粒子表面を被覆する樹脂成分は同じであっても、異なっても良い。

【0021】

次に、磁性キャリアを高抵抗に調整する具体的手法について述べる。

磁性キャリアの抵抗は、コート(被覆)する樹脂の量を多くし、多孔質磁性コア粒子を表面に露出させないようにすることで高くすることが出来るが、コート樹脂の厚さを均一にするために、2層あるいはそれ以上重ねて樹脂成分をコートしていくことが好ましい。

また、本発明のように、内部に空孔を有する多孔質磁性コア粒子では、空孔内にも充分に樹脂を含有させることがより好ましい。このような場合、例えば、第1層のコートで使用する樹脂成分溶液の粘度はやや低くし、空孔内に樹脂成分溶液を充分に浸透させるようにする。そして第2層以降は第1層で使用した樹脂成分溶液よりも若干粘度を高くしてコートすることにより、コート厚が均一で高抵抗の磁性キャリアを調整することができる。

【0022】

上記磁性キャリアの体積分布基準の50%粒子径(D50)は20μm以上、70μm以下であることが(より好ましくは25μm以上、60μm以下)、トナーへの摩擦帯電性の低下防止、画像領域へのキャリア付着防止及びカブリ防止の観点から好ましい。

【0023】

本発明に用いられるトナーは、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を含有し、示差走査熱量計(DSC)によって測定される吸熱曲線において、温度30以上、200以下の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、上記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、55以上、140以下であり、より好ましくは60以上、110以下である。上記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度は、本発明中に含有する離型剤単体をDSCで測定した時、最大吸熱ピークのピーク温度が、55以上、140以下のものを選択することにより上記範囲に調整することが可能である。

上記トナーと上記磁性キャリアを用いた現像剤は、初期と長期耐久時の画像濃度低下を効果的に防止することが可能である。

また、トナー中に離型剤を含有しているために定着機にオイルを塗布せずとも定着させることができ、定着画像のグロスをコントロールすることができる。

上記トナーの最大吸熱ピークのピーク温度が55未満の場合、現像剤を長期使用した場合、トナー中の離型剤が磁性キャリアに付着し、磁性キャリアの帯電性能が低下する傾向にある。その結果、上記磁性キャリアを用いた場合においても、長期使用時に画像濃度の低下が発生しやすい。

また、上記トナーの最大吸熱ピークのピーク温度が140より高い場合、トナーの結着樹脂と離型剤の混合性が悪いために、トナー中の離型剤の分散性が悪く、トナーの帯電性が低下する傾向にあり、カブリが発生しやすくなる。

このことから、示差走査熱量計(DSC)によって測定される吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、上記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、55以上、140以下であり、より好ましくは60以上、110以下であるトナーと、上記磁性キャリアを用いた現像剤で、初期と長期耐久時

10

20

30

40

50

の画像濃度低下を効果的に防止することができる。

【 0 0 2 4 】

さらに本発明のようにアモルファスシリコンを含有する感光体を使用する場合、離型剤を添加することでトナーの抵抗を上げることが出来るため、潜像の乱れも発生しにくくなる。

上記離型剤は、結着樹脂 1 0 0 質量部あたり 0 . 5 質量部以上、1 0 質量部以下使用することが好ましく、2 質量部以上、8 質量部以下使用することがより好ましい。

上記離型剤としては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き炭化水素系ワックスの酸化物またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニルエステルワックス、モンタン酸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類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの。

さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如きアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N , N ' ジオレイルアジピン酸アミド、N , N ' ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N , N ' ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；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；植物性油脂の水素添加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。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いられるトナーは、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーから選ばれる 1 種又は 2 種以上の（メタ）アクリル酸系モノマーを用いて重合された共重合体と、ポリオレフィンとを少なくとも含有する離型剤分散剤をさらに含有していることが好ましい。上記離型剤分散剤は、結着樹脂 1 0 0 質量部あたり 0 . 5 質量部以上、1 0 質量部以下使用することが好ましく、2 質量部以上、8 質量部以下使用することがより好ましい。

本発明では、離型剤分散剤の添加は、トナーの抵抗を均一にし、潜像の乱れを発生しにくくさせる効果がある。さらにクリーニング性を向上させることが出来る。

【 0 0 2 6 】

上記共重合体を得るために用いられるスチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

例えば、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレン、p - クロルスチレン、3 , 4 - ジクロルスチレン、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 - t e r t - 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 - ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；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aryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸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aryl、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類；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。

10

また、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和二塩基酸の-halfエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き - 不飽和酸無水物、該 - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマー。

20

さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレン等ヒドロキシル基を有するモノマー。

その中でも特に、スチレン - アクリロニトリル - ブチルアクリレートの三元共重合体が好ましい。

30

一方、ポリオレフィン、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンの如き - オレフィンの単独重合体、2 種以上の - オレフィンの共重合体またはポリオレフィンの酸化物が挙げられ、更にこれらのポリオレフィンは、ビニル系グラフト変性ポリオレフィンであっても良い。

物性は、例えばGPC測定において重量平均分子量(Mw)が好ましくは2000 ~ 30000の低分子量のものが良い。

【0027】

上記離型剤及び離型剤分散剤の添加方法としては、トナー製造時に結着樹脂その他の材料と共に同時添加するのではなく、予め離型剤及び離型剤分散剤を結着樹脂に分散させた状態で添加するのが好ましい。

40

【0028】

上記トナーは、個数平均粒径が60nm以上、300nm以下の微粒子を含有し、該微粒子の添加量はトナー粒子100質量部に対して0.5質量部以上、4.0質量部以下であることが好ましい。上記微粒子を外添により添加することは、トナーの転写性を向上させるために好ましい。さらに、本発明では感光体のクリーニング性を向上させるために特に好ましい。

本発明で用いられる微粒子は個数平均粒径60nm以上、300nm以下が好ましく、80nm以上、200nm以下がより好ましい。中でも特に好ましいのは100nm以上、150nm以下の球状シリカ粒子である。上記個数平均粒径が60nmよりも小さいと転写性向上への寄与が小さくなるだけでなく、感光体のクリーニング性への効果が低くな

50

る。また、上記個数平均粒径が300nmを超えると微粒子のトナー粒子への付着性が悪くなり、帯電不良や現像装置周りの汚染を引き起こし易くなる可能性がある。また感光体を傷つける可能性があり、その結果クリーニング性を悪化させる要因にもなる。

個数平均粒径が60nm以上、300nm以下の微粒子の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.5～4.0質量部が好ましく、0.7～2.5質量部がより好ましい。0.5質量部よりも少ないと転写性、クリーニング性向上の効果があまり得られない。また、4.0質量部を超えるとシリカ粒子がトナーに付着しきれなくなり、帯電不良や現像装置周りの汚染を引き起こし易くなる可能性がある。上記個数平均粒径は、走査型電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製S-4700)により10万倍に拡大したトナー粒子表面の写真を撮影し、その拡大写真を用いて、視野中300個のシリカ粒子の粒径を測定して平均粒径を求めた。

10

【0029】

本発明に用いられるトナーは、上記個数平均粒径が60nm以上、300nm以下の微粒子とは別に、流動性向上剤が外添されていることが、画質向上の観点から好ましい。流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン微粉体、酸化アルミニウム微粉体等の無機微粉体が好ましい。更には、シランカップリング剤、シリコンオイル又はそれらの混合物である疎水化剤で疎水化されていることがより好ましい。

流動性向上剤は、通常、トナー粒子100質量部に対して0.5質量部以上、5質量部以下の割合で使用される。

フルカラー画像形成において用いられる黒トナーである場合は、流動性向上剤として、酸化チタン微粉体を使用することが好ましい。トナー粒子と流動性向上剤との混合は、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いるのが良い。

20

【0030】

次に上記トナーに用いられる結着樹脂について説明する。

本発明で用いられるトナーの結着樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリエステル；ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体の重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；変性フェノール樹脂；マレイン樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコン樹脂；脂肪族多価アルコール、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール類及びジフェノール類から選択される単量体を構造単位として有するポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油樹脂。

30

【0031】

上記トナーに用いられる着色剤としては以下のものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを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。

40

【0032】

黒色着色剤としては、カーボンブラック；磁性体；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を用いて黒色に調色したものが挙げられる。

【0033】

マゼンタトナー用着色剤：

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。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、

50

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。

また、マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。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。

10

【0034】

シアントナー用着色剤：

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15；3、15；4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

【0035】

イエロートナー用着色剤：

イエロー用顔料としては、以下のものが挙げられる。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、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。

20

また、イエロー用染料としては、C.I.ソルベントイエロー162がある。

【0036】

上記着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して好ましくは0.1質量部以上、30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上、20質量部以下であり、最も好ましくは3質量部以上、15質量部以下である。

【0037】

上記トナーには、その帯電性を安定化させるために公知の荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、荷電制御剤の種類や他のトナー構成材料の物性等によっても異なるが、トナー中の結着樹脂100質量部当たり0.2質量部以上、10質量部以下含まれることが好ましい。このような荷電制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

30

上記負帯電性（ネガ系）荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。

上記正帯電性（ポジ系）荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらのうち、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が、特に好ましい。また、荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。

40

【0038】

上記トナーは、懸濁重合法、乳化凝集法、会合重合法又は混練粉碎法等により得ることができ、その製造方法は特に限定されるものではない。

以下、上記トナーの製造方法の一例を説明する。原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、結着樹脂及び離型剤、場合によってはその他の材料を所定量秤量して配合、混合しトナー粒子組成物を得る。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー

50

、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサーがある。

上記トナー粒子の組成物を形成するために溶融混練して、樹脂を溶融し、その中に離型剤等を分散させる。上記溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンパリミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。連続生産できる優位性から、1軸または2軸押出機が主流となっており、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、池貝鉄工製PCM混練機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、プス社製コ・ニーダーが使用可能である。

更に、上記溶融混練によって得られた組成物は、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター、ターボ工業製のターボ・ミル(RSSローター/SSNBライナー)やエアージェット方式による微粉碎機で粉碎される。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット(日鉄鉱業社製)、遠心力分級方式のターボプレックス(ホソカワミクロン社製)の如き分級機や篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径(D₄)が3μm以上、11μm以下のトナー粒子を得る。

必要に応じて、トナー粒子は、奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム又はホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムを用いて、球形化処理の如き表面改質を行うこともできる。

【0039】

本発明に用いられるトナーは、画像処理像度512×512画素(1画素あたり0.37μm×0.37μm)のフロー式粒子像測定装置によって計測されるトナーの平均円形度が0.930以上、0.970未満であることが好ましい。尚、上記平均円形度は、1視野が512画素×512画素であり、1画素あたり0.37μm×0.37μmの解像度であるフロー式粒子像測定装置によって計測された粒子の円形度を、円形度範囲0.2~1.0を800分割したチャンネルに振り分けて解析した円形度分布に基づくものである。

上記トナーの平均円形度が0.930より小さいと、トナー同士、またトナーと磁性キャリアの接触面積が大きくなり、磁性キャリアからのトナー離れを阻害し、画像濃度が低下する場合がある。逆に、平均円形度が0.970以上の場合、形状が球形すぎるため、高速機において転写残トナーがクリーニングブレードをすり抜け、クリーニング不良が起こる場合がある。

【0040】

本発明において、トナーの平均円形度を上記範囲に調整するには、以下の方法が好ましく例示できる。すなわち、トナー粒子製造の際に発生する微粉を系外に排出しながら機械的衝撃力を与える手法である。

トナーの平均円形度を上記範囲に調整するには、トナー粒子の粉碎工程及び/又は球形化処理の表面改質工程において発生する微粉を系外に排出しながら処理(機械的衝撃力を与えること)を行うことが好ましい。図1は、微粉を系外に排出しながら上記処理が可能な表面改質装置の一例を示す模式的断面図である。図1の表面改質装置は、以下の部材で構成されている。本体ケーシング30、冷却水或いは不凍液を通水できる冷却ジャケット31、ケーシング30内において中心回転軸に取り付けられた、上面に角型のディスク33を複数個有し、高速で回転する円盤状の回転体である表面改質手段としての分散ローター32、分散ローター32の外周に一定間隔を保持して配置された、表面に多数の溝が設けられているライナー34(尚、ライナー表面上の溝はなくても構わない)、表面改質された原料を所定粒径に分級するための手段である分級ローター35、冷風を導入するための冷風導入口46、被処理原料を導入するための原料供給口39、表面改質時間を自在に調整可能となるように、開閉可能なように設置された製品排出弁41、処理後の粉体を排出するための製品排出口40、分級ローター35と分散ローター32・ライナー34との

間の空間を、分級ローター 35 へ導入される前の第一の空間 47 と、分級手段により微粉を分級除去された粒子を表面処理手段へ導入するための第二の空間 48 に仕切る案内手段である円筒形のガイドリング 36。分散ローター 32 とライナー 34 との間隙部分が表面改質ゾーンであり、分級ローター 35 及びその周辺部分が分級ゾーンである。

【0041】

上記表面改質装置では、製品排出弁 41 を閉じた状態で原料供給口 39 から微粉碎品を投入すると、投入された微粉碎品は、まずブロー（図示しない）により吸引され、分級ローター 35 で分級される。その際、分級された所定粒径以下の微粉は装置外へ連続的に排出除去され、所定粒径以上の粗粉は遠心力によりガイドリング 36 の内周（第二の空間 48）に沿いながら分散ローター 32 により発生する循環流にのり表面改質ゾーンへ導かれる。

10

表面改質ゾーンに導かれた原料は分散ローター 32 とライナー 34 間で機械式衝撃力を受け、表面改質処理される。表面改質された表面改質粒子は、機内を通過する冷風によって、ガイドリング 36 の外周（第一の空間 47）に沿いながら分級ゾーンに導かれる。この時発生した微粉は、分級ローター 35 により再度機外へ排出され、粗粉は循環流によって再度表面改質ゾーンに戻され、繰り返し表面改質作用を受ける。一定時間経過後、製品排出弁 41 を開き、製品排出口 40 より表面改質粒子を回収する。

【0042】

本発明者らが検討した結果、上記表面改質装置を用いた表面改質工程において、原料供給口 39 からの微粉碎品の投入から製品排出弁開放までの時間（サイクルタイム）と分散ローターの回転数が、トナーの球形度とトナー粒子表面の離型剤量（すなわち、トナーの透過率）をコントロールする上で重要なことが分かった。

20

上記球形度を上げるには、サイクルタイムを長くするか、分散ローターの周速を上げるのが効果的である。またトナー粒子表面の離型剤量を低く抑えようとするなら、逆にサイクルタイムを短くするか、周速を下げるのが有効である。その中でも特に分散ローターの周速がある一定以上にならないとトナーを効率的に球形化できないため、サイクルタイムを長くして球形化しなければならず、必要以上に表面離型剤量を多くしてしまうことがある。トナー粒子表面の離型剤量を所定以下に抑えつつトナーの円形度を向上させて、トナーの平均円形度を上記範囲とするためには、分散ローターの周速を $1.2 \times 10^5 \text{ mm/s}$ とし、サイクルタイムを 15 ～ 60 秒とすることが有効である。

30

【0043】

本発明の二成分系現像剤においては、上記トナーと上記磁性キャリアの混合比率は磁性キャリア 1 質量部に対して、トナーは、0.02 質量部以上、0.35 質量部以下の範囲で使うことが好ましく、0.04 質量部以上、0.25 質量部以下がより好ましく、0.05 質量部以上、0.20 質量部以下が特に好ましい。0.02 質量部未満では画像濃度が低下しやすく、0.35 質量部を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【0044】

本発明の補給用現像剤は、少なくとも上記トナー及び上記磁性キャリアを含有することを特徴とする。上記補給用現像剤は、該補給用現像剤を現像器に補給しながら現像し、且つ少なくとも現像器内部で過剰になった磁性キャリアを現像器から排出する二成分現像剤方法に使用することを特徴とする。

40

上記補給用現像剤は、現像剤の耐久性を高めるという観点から、上記磁性キャリア 1 質量部に対して上記トナーを 2 質量部以上、50 質量部以下の配合割合で含有させることを特徴とする。

上記補給用現像剤において、磁性キャリア 1 質量部に対しトナーの含有量が 2 質量部未満であると、特に印刷濃度の高い画像を高速で印刷した場合に補給用現像剤を多量に補給することが必要になる。その結果、補給用現像剤と現像器中の現像剤が十分に混合しないうちに現像に使用され、トナーの帯電が不均一になりやすく、その結果、画質が低下することがある。また、排出される現像剤量が多くなってしまふ。

また、磁性キャリア 1 質量部に対しトナーが 50 質量部より多く含有されると、劣化し

50

た磁性キャリアが排出されずに長期間使用され、磁性キャリアの劣化が進行し画像が低下することがある。

また、上記現像器に最初に充填される二成分現像剤（以下、スタート用現像剤ともいう）及び上記補給用現像剤に用いる、上記トナー及び上記磁性キャリアは、それぞれ同一であっても異なっていてかまわない。

【0045】

上記二成分系現像剤は、導電性基体と、該導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含む光導電層と、該光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層とを備える感光体を使用した画像形成装置に用いられることを特徴とする。

また、本発明の画像形成方法は、導電性基体と、該導電性基体上に少なくとも光導電層とを備える感光体と、磁性キャリアとトナーを含有する二成分系現像剤を担持する現像剤担持体とを対向させて配設し、現像する画像形成方法において、感光体は、前記光導電層上にアモルファスシリコン、アモルファスカーボン、及びアモルファスシリコンナイトライドからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む表面保護層を更に備え、磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子の空孔に樹脂成分を含有する樹脂含有磁性粒子を含有するキャリアであり、多孔質磁性コア粒子は、固め見掛け密度を $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、真密度を $2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とした場合に、 1 が 0.80 g/cm^3 以上、 2.40 g/cm^3 以下であり、 $1/2$ が 0.20 以上、 0.42 以下であり、多孔質磁性コア粒子の比抵抗が、 $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であり、磁性キャリアの比抵抗が、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{17} \cdot \text{cm}$ 以下であり、トナーが、結着樹脂及び離型剤を少なくとも含有し、示差走査熱量計（DSC）によって測定される吸熱曲線において、温度 30 以上、 200 以下の範囲に1個又は複数の吸熱ピークを有し、吸熱ピーク中の最大吸熱ピークのピーク温度が、 55 以上、 140 以下であることを特徴とする。

上記感光体は、導電性基体と、導電性基体上に少なくともアモルファスシリコンを含み形成される光導電層とを有する、いわゆるアモルファスシリコン系感光体（以下「a-Si感光体」ともいう）であり、従来知られている種々のa-Si感光体を用いることができる。

本発明では、導電性基体には通常用いられるアルミニウム製の円筒体を用いることができるが、特にこの形態に限定されない。また本発明では、光導電層は単層であっても良いし複数層の積層によって形成されていても良い。また光導電層には、酸素、炭素、窒素、水素、ハロゲン、第13族元素、第15族元素等、シリコン以外の原子を適量含有させることができる。

また本発明では、光導電層以外の層を必要に応じて形成しても良い。このような層としては、例えば導電性基体と光導電層との間に形成される電荷注入阻止層等が挙げられる。

上記感光体は従来知られている種々の方法で製造することができ、このような製造方法としては、例えば導電性基体を収容、支持する減圧可能な反応容器内に、所望の原子を含む原料ガス（例えばSiH₄等）を導入し、グロー放電によって原料ガスを反応容器内で分解し、反応容器内に支持された導電性基体表面に膜を形成するプラズマCVD法が好ましくは挙げられる。

本発明では上記感光体を帯電手段によって帯電させ、帯電した感光体に静電潜像を潜像形成手段によって形成し、形成した静電潜像を現像剤によって現像し、形成されたトナー像を転写材に転写手段によって転写する。前記帯電手段には従来知られている種々の帯電手段を用いることができ、このような帯電手段としては、例えば導電性及び弾性を有する帯電ローラ等の接触帯電部材を有する接触帯電手段が好ましく挙げられる。

【0046】

上記磁性キャリア及びトナーの各種物性の測定法について以下に説明する。

【0047】

<多孔質磁性コア粒子の取り出し方法>

上記多孔質磁性コア粒子は、必要に応じて、磁性キャリアから下記方法で取り出すことができる。

磁性キャリアを10.0g準備し、るつぼ中に入れる。N₂ガス導入口、排気装置ユニットを装着したマッフル炉(FP-310、ヤマト科学製)を用い、N₂ガスを導入しながら、900℃で16時間加熱した。加熱後、磁性キャリアの温度が50℃以下になるまで放置した。その後、50ccのポリ瓶中に加熱後の磁性キャリアを入れ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.2g及び水を20g加え、磁性キャリアに付着しているスス等を洗浄した。この時、磁性キャリアが流れないようにすすぐ時は磁石で固定して行った。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが磁性キャリアに残らないように水で5回以上洗浄した。その後、60℃で24時間乾燥させた。

10

以上のようにして、磁性キャリアから多孔質磁性コア粒子を取り出した。なお、上記の操作を複数回行い、多孔質磁性コア粒子の必要量を確保した。

【0048】

<多孔質磁性コア粒子の固め見掛け密度>

上記の如くして取り出した多孔質磁性コア粒子を用い、パウダーテスタPT-R(ホソカワミクロン社製)を用い、固め見掛け密度を測定した。

目開き500μmの篩を用いて、振幅を1mmで振動させながら、ちょうど10mlとなるまで多孔質磁性コア粒子を補給しつつ、金属性カップを振幅18mmにて上下往復180回タッピングさせ、タッピング後の多孔質磁性コア粒子量から、固め見掛け密度(g/cm³)を計算した。

20

【0049】

<多孔質磁性コア粒子の真密度>

多孔質磁性コア粒子の真密度は、乾式自動密度計オートピクノメーター(ユアサイオニクス社製)により測定した。測定条件は以下の通りである。

(測定条件)

セル SMセル(10ml)

サンプル量 2.0g

この測定方法は、気相置換法に基づいて、固体・液体の真密度を測定するものである。液相置換法と同様、アルキメデスの原理に基づいているが、置換媒体としてガス(アルゴンガス)を用いるため、微細孔への精度が高い。

30

【0050】

<多孔質磁性コア粒子及び磁性キャリアの比抵抗>

多孔質磁性コア粒子及び磁性キャリアの比抵抗は、図2に概略される測定装置を用いて測定した。抵抗測定セルEに多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリア(17)を充填し、充填された多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリアに接するように下部電極(11)および上部電極(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多孔質磁性コア粒子又はキャリアの比抵抗を求めた。

多孔質磁性コア粒子の比抵抗の測定条件は、多孔質磁性コア粒子と電極との接触面積S=2.4cm²、上部電極の荷重240gとした。サンプル量を10.0g測りとり、サンプルを抵抗測定セルに充填し、サンプルの厚みdを正確に測定した。電圧の印加条件は、印加条件I、II、IIIの順に印加し、印加条件IIIでの印加電圧での電流を測定した。その後、それぞれの電界強度(V/cm)における比抵抗(Ω・cm)を下記計算式により求めた。印加条件IIIの時の電界強度100V/cm(即ち、印加電圧/d=100(V/cm)になる時)における比抵抗を、多孔質磁性コア粒子の比抵抗とした。

40

印加条件I : (0Vから500Vに変更:30秒おき100Vずつステップ状に増大)

II : (500Vで30秒ホールド)

III : (500Vから0Vに変更:30秒おき100Vずつステップ状に減少)

50

磁性キャリアの比抵抗の測定条件は、磁性キャリアと電極との接触面積 $S = 2.4 \text{ cm}^2$ 、上部電極の荷重 240 g とした。サンプル量を 1.0 g 測りとり、サンプルを抵抗測定セルに充填し、サンプルの厚み d を正確に測定した。電圧の印加条件は、印加条件 I、II、III の順に印加し、印加条件 III での印加電圧での電流を測定した。その後、それぞれの電界強度 (V/cm) における比抵抗 ($\cdot \text{cm}$) を下記計算式により求めた。印加条件 III の時の電界強度 3000 V/cm (即ち、印加電圧 / $d = 3000 (\text{V/cm})$ になる時) における比抵抗を、磁性キャリアの比抵抗とした。

印加条件 I : (0 V から 1000 V に変更 : 30 秒 おき 200 V ずつステップ状に増大) 10

II : (1000 V で 30 秒 ホールド)

III : (1000 V から 0 V に変更 : 30 秒 おき 200 V ずつステップ状に減少) 10

式) : 比抵抗 ($\cdot \text{cm}$) = (印加電圧 (V) / 測定電流 (A)) $\times S (\text{cm}^2) / d (\text{cm})$

上記式中、“印加電圧 (V) / $d (\text{cm})$ ” の値は、多孔質磁性コア粒子の測定においては $100 (\text{V/cm})$ であり、キャリアの測定においては $3000 (\text{V/cm})$ である。 20

【0051】

< トナーの吸熱ピーク数及び最大吸熱ピークのピーク温度 >

トナーの最大吸熱ピーク数及び最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量計 (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、ASTM D3418 - 82 に準じ、下記の条件で測定した。

温度曲線 : 昇温 I ($30 \sim 200$ 、昇温速度 $10 / \text{min}$)

降温 I ($200 \sim 30$ 、降温速度 $10 / \text{min}$)

昇温 II ($30 \sim 200$ 、昇温速度 $10 / \text{min}$) 30

測定試料は $3 \sim 7 \text{ mg}$ 、好ましくは $4 \sim 5 \text{ mg}$ を精密に秤量する。それをアルミパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲 $30 \sim 200$ の間で、昇温速度 $10 / \text{min}$ で、常温常湿下 ($23 / 50 \% \text{ RH}$) で測定を行った。

吸熱ピーク数は、昇温 II の過程のピークトップ数とする。最大吸熱ピークのピーク温度は、昇温 II の過程でのピークの中で、吸熱が最も大きいピークのトップを示す温度とした。

【0052】

< 多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリアの体積分布基準の 50% 粒径 (D_{50}) >

多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリアの体積分布基準の 50% 粒径 (D_{50}) は、マルチメーシアナライザー (ベックマン・コールター社製) を用いて、以下のようして測定した。 40

$1 \% \text{ NaCl}$ 水溶液とグリセリンとを、 50 体積% : 50 体積% で混合した溶液を電解液として用いた。ここで NaCl 水溶液は、一級塩化ナトリウムを用いて調製されればよく、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) であってもよい。グリセリンは、特級あるいは一級の試薬であればよい。

電解液 (約 30 ml) 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、 0.5 ml 加え、さらに測定試料を 10 mg 加えた。試料が懸濁された電解液を、超音波分散器で約 1 分間分散処理して、分散液を得た。

アパーチャーとして $200 \mu\text{m}$ アパーチャー、 20 倍のレンズを用いて、以下の測定条 50

件で円相当径を算出した。

測定フレーム内平均輝度 : 220 ~ 230
 測定フレーム設定 : 300
 SH (スレッシュホールド) : 50
 2 値化レベル : 180

ガラス測定容器に電解液、および上記分散液を入れて、測定容器中の多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリア粒子の濃度を10体積%とした。ガラス測定容器内容物を最大撹拌スピードで撹拌した。サンプルの吸引圧を10kPaにした。多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリア粒子の比重が大きく沈降しやすい場合は、測定時間を20分とした。また、5分ごとに測定を中断して、サンプル液の補充および電解溶液 - グリセリン混合溶液の補充を行った。

測定個数は2000個とした。測定終了後、本体ソフトにより、粒子画像画面でピンぼけ画像、凝集粒子(複数同時測定)などの除去を行った。

多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリアの円相当径は、下記式で算出した。

$$\text{円相当径} = (4 \cdot \text{Area} / \pi)^{1/2}$$

ここで、「Area」とは二値化された粒子像の投影面積である。円相当径は、「Area」を真円の面積としたときの真円の直径で表される。得られた個々の円相当径は、4 ~ 100 μmを256分割され、体積基準で対数表示したグラフに表し、これにより、体積分布基準の50%粒径(D50)を求めた。

【0053】

<トナー等の平均円形度>

トナー等の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000型」(シスメックス社製)によって、校正作業時の測定・解析条件で測定した。

フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000型」(シスメックス社製)の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、1/60秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はCCDカメラで撮像され、撮像された画像は512×512の画像処理像度(一画素あたり0.37×0.37 μm)で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積や周囲長等が計測される。

次に、各粒子像の投影面積Sと周囲長Lを求める。上記面積Sと周囲長Lを用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

$$\text{円形度} C = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

粒子像が真円形の時に円形度は1.000になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなるほど円形度は小さい値になる。

各粒子の円形度を算出後、円形度0.2 ~ 1.0の範囲を800分割し、測定粒子数を用いて平均円形度の算出を行う。

具体的な測定方法としては、イオン交換水20ml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0.02g加えた後、測定試料0.02gを加え

10

20

30

40

50

、発振周波数 50 kHz、電気的出力 150 W の卓上型の超音波洗浄器分散機（例えば「VS-150」（ヴェルヴォークリーア社製など）を用いて 2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とした。その際、分散液の温度が 10 以上 40 以下となる様に適宜冷却した。

測定には、標準対物レンズ（10 倍）を搭載した上記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。上記手順に従い調製した分散液を上記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF 測定モードで、トータルカウントモードにて 3000 個のトナー粒子を計測して、粒子解析時の 2 値化閾値を 85 % とし、解析粒子径を円相当径 2.00 μm 以上、200.00 μm 以下に限定し、トナーの平均円形度を求めた。

10

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば Duke Scientific 社製 5200A をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行った。その後、測定開始から 2 時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

なお、本願実施例では、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用し、解析粒子径を円相当径 2.00 μm 以上、200.00 μm 以下に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

【0054】

<トナー等の重量平均粒子径（D4）の測定>

トナー等の重量平均粒子径（D4）はコールターカウンター TA-II 型（コールター社製）を用いて行うが、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。具体的測定方法を以下に記載する。

20

電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % NaCl 水溶液を調製した。例えば、ISON R-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。上記電解水溶液 100 ml 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 0.1 g 加え、更に測定試料を 5 mg 加えた。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で 2 分間分散処理を行い、上記測定装置によりアパーチャーとして 100 μm アパーチャーを用いて、2.00 μm 以上のトナーの体積及び個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。該算出結果を用い重量平均粒子径（D4）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

チャンネルとしては、2.00 ~ 2.52 μm ; 2.52 ~ 3.17 μm ; 3.17 ~ 4.00 μm ; 4.00 ~ 5.04 μm ; 5.04 ~ 6.35 μm ; 6.35 ~ 8.00 μm ; 8.00 ~ 10.08 μm ; 10.08 ~ 12.70 μm ; 12.70 ~ 16.00 μm ; 16.00 ~ 20.20 μm ; 20.20 ~ 25.40 μm ; 25.40 ~ 32.00 μm ; 32.00 ~ 40.30 μm の 13 チャンネルを用いた。

30

【0055】

<ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）による分子量分布の測定>

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分布は次の条件で測定した。

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 1 ml の流速で流し、試料濃度として 0.5 質量 % に調整した樹脂成分等の THF 試料溶液を 100 μm 注入して測定した。検出器には RI（屈折率）検出器を用いた。カラムとしては、 1×10^3 以上、 2×10^6 以下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、例えば、Waters 社製の μ -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。

40

試料の分子量分布測定にあたっては、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した。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

50

、 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 のものをいい、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適当である。

【実施例】

【0056】

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

【0057】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例1〕

< 1. 秤量・混合工程 >

Fe ₂ O ₃	66.5 質量%
MnCO ₃	28.1 質量%
Mg(OH) ₂	4.8 質量%
SrCO ₃	0.6 質量%

となるように秤量し、上記フェライト原材料に水を加え、ボールミルで湿式混合した。

< 2. 仮焼成工程 >

乾燥・粉碎した後、900 で2時間焼成し、フェライトを作製した。

< 3. 粉碎工程 >

クラッシャーで0.1～1.0mm程度に粉碎した後に、水を加え湿式ボールミルで0.1～0.5μmに微粉碎し、フェライトスラリーを得た。

< 4. 造粒工程 >

フェライトスラリーに、空孔形成剤としてポリエステル微粒子（重量平均粒径D₄が2μm）を5質量%、バインダーとしてポリビニルアルコール2質量%を添加し、スプレードライヤー（製造元：大川原化工機）で球状粒子に造粒した。

< 5. 焼成工程 >

電気炉にて、酸素濃度1.0%の窒素雰囲気下、1200 で4時間焼成し、更に酸素を含まない窒素雰囲気下で30分間750 で焼成した。

< 6. 選別工程1 >

目開き250μmの篩で篩分して粗大粒子を除去した。

< 7. 選別工程2 >

風力分級機（エルボジェットラボEJ-L3、日鉄鉱業社製）で分級し、多孔質磁性コア粒子1を得た。

【0058】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例2〕

多孔質磁性コア粒子の製造例1のうち、焼成の工程において 電気炉にて、酸素ガス濃度1.5%の窒素ガス雰囲気下、1150 で4時間焼成した以外は、同様にして多孔質磁性コア粒子2を得た。

【0059】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例3〕

多孔質磁性コア粒子の製造例1のうち、焼成工程と選別工程1の間に、下記<焼成工程2>を実施した以外は同様にして多孔質磁性コア粒子3を得た。

< 焼成工程2 >：窒素雰囲気下、800度で1時間焼成させた。

【0060】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例4、5、及び6〕

多孔質磁性コア粒子の製造例 1 のうち、造粒工程において、ポリエステル微粒子の添加量を 5 質量 % から 3 質量 % に変更した以外は同様にして多孔質磁性コア粒子 4 を得た。

多孔質磁性コア粒子の製造例 1 のうち、造粒工程において、ポリエステル微粒子の添加量を 5 質量 % から 10 質量 % に、ポリビニルアルコールの添加量を 2 質量 % から 4 質量 % に変更した以外は同様にして多孔質磁性コア粒子 5 を得た。

多孔質磁性コア粒子の製造例 1 のうち、造粒工程において、ポリエステル微粒子の添加量を 5 質量 % から 20 質量 % に、ポリビニルアルコールの添加量を 2 質量 % から 7 質量 % に変更した以外は同様にして多孔質磁性コア粒子 6 を得た。

【0061】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例 7〕

多孔質磁性コア粒子の製造例 1 のうち、造粒工程において、ポリエステル微粒子の添加量を 5 質量 % から 1 質量 % に変更し、焼成工程において、電気炉にて、酸素ガス濃度 0.5 % の窒素ガス雰囲気下、1100 で 4 時間焼成した以外は、同様にして多孔質磁性コア粒子 7 を得た。

【0062】

〔多孔質磁性コア粒子の製造例 8〕

多孔質磁性コア粒子の製造例 1 のうち、秤量・混合工程において、

Fe_2O_3 69.0 質量 %

ZnO 16.0 質量 %

CuO 15.0 質量 %

となるように秤量し、該フェライト原材料を使用した以外は同様にして多孔質磁性コア粒子 8 を得た。多孔質磁性コア粒子の物性を表 1 に示す。

【0063】

〔磁性コア粒子の製造例 1〕

磁性コア粒子として、表 1 に示すような物性を有する球型鉄粉を用いた。上記を磁性コア粒子 1 とした。

【0064】

【表 1】

コア	体積分布基準の 50%粒径 (D50) [μm]	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	固め見掛け 密度 ρ_1 [g/cm^3]	真密度 ρ_2 [g/cm^3]	ρ_1 / ρ_2
多孔質磁性コア粒子 1	36	6.7×10^6	1.7	4.9	0.35
多孔質磁性コア粒子 2	65	4.8×10^7	1.6	4.8	0.33
多孔質磁性コア粒子 3	42	2.1×10^3	1.7	4.7	0.36
多孔質磁性コア粒子 4	50	5.2×10^5	2.0	4.9	0.41
多孔質磁性コア粒子 5	40	4.2×10^7	1.0	4.8	0.21
多孔質磁性コア粒子 6	42	7.3×10^7	0.7	4.7	0.15
多孔質磁性コア粒子 7	52	4.2×10^4	2.5	4.9	0.51
多孔質磁性コア粒子 8	75	8.2×10^8	1.8	5.0	0.36
磁性コア粒子 1	43	2.7×10^2	4.3	7.9	0.54

【0065】

〔磁性キャリアの製造例 1〕

< 1. 樹脂液の調製工程 >

ジメチルジエトキシシラン / メチルトリエトキシシラン / テトラエトキシシラン =
7 モル / 2 モル / 1 モルの共縮重合物 10.5 質量 %

アミノプロピルトリエトキシシラン 0.5 質量 %

キシレン 89.0 質量 %
 以上を混合し、樹脂液 1 を得た。
 また、同様に
 ジメチルジエトキシシラン / メチルトリエトキシシラン / テトラエトキシシラン =
 7 モル / 2 モル / 1 モルの共縮重合物 21.0 質量 %
 アミノプロピルトリエトキシシラン 1.0 質量 %
 キシレン 78.0 質量 %
 以上を混合し、樹脂液 2 を得た。

< 2 . 樹脂含有工程 1 >

10

多孔質磁性コア粒子 1 を万能攪拌機 (5 X D M L : (株) ダルトン製) に入れて温度を 60 に設定し、多孔質磁性コア粒子 1 が 60 になるまで攪拌した。その後多孔質磁性コア粒子に対してシリコーン樹脂が 8 質量 % となるように樹脂液 1 を、8 m l / m i n の速度で滴下し、多孔質磁性コア粒子 1 に樹脂を含有させた。

< 3 . 乾燥工程 1 >

60 で 5 時間加熱してキシレンを除去した。

< 4 . 硬化工程 1 >

180 で 3 時間加熱し、樹脂を硬化させた。

20

< 5 . 樹脂含有工程 2 >

万能攪拌機を用いて槽内温度を 70 に設定後、多孔質磁性コア粒子に対してシリコーン樹脂が 11 質量 % となる量の樹脂液 2 を、20 m l / m i n の速度で滴下し、樹脂を含有させた。

< 6 . 乾燥工程 2 >

80 で 5 時間加熱してキシレンを除去した。

< 7 . 硬化工程 2 >

220 で 3 時間加熱し、樹脂を硬化させた。

30

< 8 . > < 5 >、< 6 >、及び< 7 >の工程をもう 1 度繰り返し、多孔質磁性コア粒子 1 に樹脂をコートした。

< 9 . 篩工程 >

篩振とう機 (300 M M - 2 型、筒井理化学機) を 75 μ m 開口で篩い、磁性キャリア 1 を得た。磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【 0066 】

〔磁性キャリアの製造例 2、3、4、5、8、9、10、11〕

40

磁性キャリアの製造例 1 の< 2 . 樹脂含有工程 1 >において、多孔質磁性コア粒子 1 の代わりに下記の多孔質磁性コア粒子を用いた以外は磁性キャリアの製造例 1 と同様にして磁性キャリア 2 ~ 5、及び 8 ~ 11 を得た。

磁性キャリア 2 : 多孔質磁性コア粒子 2
 磁性キャリア 3 : 多孔質磁性コア粒子 3
 磁性キャリア 4 : 多孔質磁性コア粒子 4
 磁性キャリア 5 : 多孔質磁性コア粒子 5
 磁性キャリア 8 : 多孔質磁性コア粒子 6
 磁性キャリア 9 : 多孔質磁性コア粒子 7
 磁性キャリア 10 : 多孔質磁性コア粒子 8

50

磁性キャリア 11：磁性コア粒子 1

【0067】

〔磁性キャリアの製造例 6〕

磁性キャリアの製造例 2 の＜2．樹脂含有工程 1＞において多孔質磁性コア粒子に対してシリコン樹脂が 11 質量％となるように多孔質磁性コア粒子に樹脂液 1 を含有させた。

また、磁性キャリアの製造例 2 の＜5．樹脂含有工程 2＞において多孔質磁性コア粒子に対してシリコン樹脂が 12 質量％となるように多孔質磁性コア粒子に樹脂液 2 を含有させた。それら以外は、磁性キャリアの製造例 2 と同様にして、磁性キャリア 6 を得た。

【0068】

〔磁性キャリアの製造例 7〕

磁性キャリアの製造例 3 の＜2．樹脂含有工程 1＞において多孔質磁性コア粒子に対してシリコン樹脂が 7 質量％となるように多孔質磁性コア粒子に樹脂液 1 を含有させた。

また、磁性キャリアの製造例 3 の＜5．樹脂含有工程 2＞において多孔質磁性コア粒子に対してシリコン樹脂が 9 質量％となるように多孔質磁性コア粒子に樹脂液 2 を含有させた。それら以外は、磁性キャリアの製造例 3 と同様にして、磁性キャリア 7 を得た。

【0069】

〔磁性キャリアの製造例 12〕

磁性キャリアの製造例 1 において、多孔質磁性コア粒子を 8 に変更し、＜5．樹脂含有工程 2＞、＜6．乾燥工程 2＞、及び＜7．硬化工程 2＞を、さらにもう 1 度繰り返した

【0070】

ここで磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【表 2】

		体積分布基準の 50%粒径 (D50) [μm]	比抵抗 [Ω・cm]
磁性キャリア 1	多孔質磁性コア粒子 1	39	7.2×10^{14}
磁性キャリア 2	多孔質磁性コア粒子 2	67	9.8×10^{15}
磁性キャリア 3	多孔質磁性コア粒子 3	45	6.3×10^{11}
磁性キャリア 4	多孔質磁性コア粒子 4	54	5.5×10^{14}
磁性キャリア 5	多孔質磁性コア粒子 5	42	1.3×10^{16}
磁性キャリア 6	多孔質磁性コア粒子 2	69	7.3×10^{16}
磁性キャリア 7	多孔質磁性コア粒子 3	44	2.6×10^{10}
磁性キャリア 8	多孔質磁性コア粒子 6	43	2.4×10^{16}
磁性キャリア 9	多孔質磁性コア粒子 7	56	1.2×10^{12}
磁性キャリア 10	多孔質磁性コア粒子 8	78	9.5×10^{16}
磁性キャリア 11	磁性コア粒子 1	46	3.1×10^{10}
磁性キャリア 12	多孔質磁性コア粒子 8	79	6.6×10^{19}

【0071】

〔結着樹脂の製造例〕

ビニル系重合体ユニットの材料として、スチレン 2.0 mol、2-エチルヘキシルアクリレート 0.21 mol、フマル酸 0.14 mol、 α -メチルスチレンの 2 量体 0.03 mol 及びジクミルパーオキサイド 0.05 mol を滴下ポートに入れた。ポリエス

テルユニットの材料として、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3.0mol、無水トリメリット酸1.9mol、フマル酸5.0mol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た。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、上記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に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上記ビニル系重合体ユニットの単量体及び重合開始剤を6時間かけて滴下した。次いで得られた生成物を200に昇温し、6時間反応せしめてハイブリッド樹脂1を得た。このハイブリッド樹脂1のGPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)が145000、数平均分子量(Mn)が4500であり、ピーク分子量が15500であった。

10

【0072】

<結着樹脂への離型剤分散剤及び離型剤の分散>

共重合樹脂(I)	90質量部
ポリエチレン(Mw:10000、Mn:2000)	10質量部

上記共重合樹脂(I)とは、スチレン(83.0mol%)アクリロニトリル(7.0mol%)マレイン酸モノブチル(10.0mol%)の三元共重合体である。ポリエチレンに該共重合樹脂(I)を上記配合比にてグラフトさせて離型剤分散剤を得た。

20

離型剤分散剤	25質量部
精製ノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピーク70)	50質量部
ハイブリッド樹脂1	25質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を100で10分間加熱溶融混練させ、冷却、簡便に粉碎して混練物1を得た。

【0073】

〔トナー製造例1〕

30

・ハイブリッド樹脂1	90質量部
・混練物1	10質量部
・C.I.ピグメントブルー15:3	7質量部

上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)でよく混合した後、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。得られた粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて微粉碎した。得られた微粉碎物は、重量平均粒子径(D₄)が4.9μmであり、平均円形度は0.915であった。

次に、得られた微粉碎物を図1に示した表面改質装置を用い、この表面改質装置に一回当たり1.3kgずつ投入し、分級ローター35の回転数を7300rpmとして微粒子を除去しながら、分散ローター32の回転数を5800rpmとして(回転周速を130m/sec)で70秒間表面処理を行った(原料供給口39より微粉碎物を投入終了後、70秒間処理後、製品排出弁41を開けて処理品として取り出した)。

40

その際、本実施例においては、分散ローター32上部に角型ディスク33を10個設置し、ガイドリング36と分散ローター32上の角型ディスク33の間隔を30mmとし、分散ローター32とライナー34との間隔を5mmとした。またブロー風量を14m³/min、ジャケットに通す冷媒の温度及び冷風温度T1を-20とした。

この状態で繰り返し20分間運転した結果、分級ローター35の後方の温度T2は27で安定した。

50

さらに、網面固定式風力篩ハイボルトー（NR - 300型、新東京機械（株）製：金網の裏にエアブラシを装着）を用い、これに直径が30cm、目開きが29 μ m、ワイヤーの平均径が30 μ mの金網を設置し、トナー粒子を風量が5Nm³/minの気流に乗せて上記金網に供給し、粗粒が分離されたトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100質量部に、無機微粒子として、個数平均粒径が40nmであり疎水化処理した1.0質量部の酸化チタン微粉体及び個数平均粒径が110nmであり疎水化処理した1.5質量部の球状アモルファスシリカ微粉体を外添混合し、トナー1を得た。

【0074】

〔トナー製造例2〕

10

トナー製造例1において、結着樹脂として、ハイブリッド樹脂1の90質量部を、スチレン77.0質量%、アクリル酸-n-ブチル20.4質量%、メタクリル酸1.8質量%、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.8質量%を用いて製造したスチレン-アクリル樹脂1を90質量部に変更した以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー2を得た。

尚、上記スチレン-アクリル樹脂1の分子量は、重量平均分子量(Mw)が85000、数平均分子量(Mn)が8000であり、ピーク分子量が12000であった。

【0075】

〔トナー製造例3〕

トナー製造例1の外添混合において、無機微粒子の球状アモルファスシリカ微粉体を添加しなかった以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー3を得た。

20

【0076】

〔トナー製造例4〕

トナー製造例1において、混練物1に用いられた精製ノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピーク70)をノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピーク46)に変更した以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー4を得た。

【0077】

〔トナー製造例5〕

トナー製造例1において、混練物1に用いられた精製ノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピーク70)をポリエチレン(DSC最大吸熱ピーク158)に変更した以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー5を得た。

30

【0078】

〔トナー製造例6〕

トナー製造例1において、混練物1の精製ノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピーク70)を用いない以外は、トナー製造例1と同様にし、トナー6を得た。

【0079】

上記トナー1～6の物性を表3に示す。

【表 3】

種類	粒径 (D4)	30～200℃の範囲の 吸熱ピーク数 [個]	最大吸熱ピーク のピーク温度 [℃]	平均円形度
トナー 1	5.9	1	70	0.943
トナー 2	6.0	1	70	0.941
トナー 3	5.9	1	70	0.943
トナー 4	6.2	1	46	0.953
トナー 5	6.1	1	158	0.932
トナー 6	6.0	0	—	0.934

10

【0080】

〔実施例 1～9、及び比較例 1～9〕

表 4 の記載に従い、上記磁性キャリア及び上記トナー組み合わせて、二成分系現像剤及び補給用現像剤を作製した。該二成分系現像剤及び補給用現像剤と下記装置を用い、下記評価を実施した（実施例 1～9 及び比較例 1～9）。結果を表 5 及び表 6 に示す。

上記二成分系現像剤は、磁性キャリア（90 質量％）及びトナー（10 質量％）を混合し、作製した。また、実施例 9、比較例 9 で用いた補給用現像剤は、磁性キャリア（5 質量％）及びトナー（95 質量％）（すなわち、磁性キャリア 1 質量部に対し、トナー 19 質量部）を混合し、作製した。他の補給用現像剤は、トナーを 100 質量％とした。

20

【0081】

【表 4】

	二成分系現像剤		補給用現像剤	
	磁性キャリア	トナー	磁性キャリア	トナー
実施例 1	磁性キャリア 1	トナー 1	—	トナー 1
実施例 2	磁性キャリア 2	トナー 1	—	トナー 1
実施例 3	磁性キャリア 3	トナー 1	—	トナー 1
実施例 4	磁性キャリア 4	トナー 1	—	トナー 1
実施例 5	磁性キャリア 5	トナー 1	—	トナー 1
実施例 6	磁性キャリア 6	トナー 2	—	トナー 2
実施例 7	磁性キャリア 7	トナー 1	—	トナー 1
実施例 8	磁性キャリア 1	トナー 3	—	トナー 3
実施例 9	磁性キャリア 1	トナー 1	磁性キャリア 1	トナー 1
比較例 1	磁性キャリア 1	トナー 4	—	トナー 4
比較例 2	磁性キャリア 1	トナー 5	—	トナー 5
比較例 3	磁性キャリア 1	トナー 6	—	トナー 6
比較例 4	磁性キャリア 8	トナー 1	—	トナー 1
比較例 5	磁性キャリア 9	トナー 1	—	トナー 1
比較例 6	磁性キャリア 10	トナー 2	—	トナー 2
比較例 7	磁性キャリア 11	トナー 1	—	トナー 1
比較例 8	磁性キャリア 12	トナー 2	—	トナー 2
比較例 9	磁性キャリア 8	トナー 1	磁性キャリア 8	トナー 1

【 0 0 8 2 】

次に市販のカラーレーザー複写機 I R C - 6 8 0 0 (キヤノン株式会社)を下記条件で出力できるように改造した。また、耐久試験は下記条件で実施し、耐久試験の前後で各種評価を行った。

条件：

印刷環境 温度 2 3 / 湿度 6 0 R H % (以下「N / N」)
 温度 2 3 / 湿度 5 R H % (以下「N / L」)
 紙 カラーレーザーコピー用紙 (8 1 . 4 g / m ²)
 (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)
 画像形成速度 6 5 枚 (A 4) / 分 (シアン単色で出力できるように改造した)
 画像 画像面積 5 0 % のベタ画像
 印刷枚数 1 0 万枚

実施例 9、比較例 9 以外では、図 3 の現像室に設置してある排出口 1 0 6 を塞ぎ、現像剤が排出されないように改造した。

また、比較例 3 では、I R C - 6 8 0 0 の定着装置にオイル塗付機構を装着し、画像を出力した。

【 0 0 8 3 】

(ドット再現性)

「N / N」、「N / L」各環境で 1 0 万枚の耐久試験終了後、1 画素を 1 ドットで形成

するドット画像を作成した。

紙上の1ドットあたりの面積が、 $20000\mu\text{m}^2$ 以上、 $25000\mu\text{m}^2$ 以下となるように、IRC-6800のレーザービームのスポット径を調整し、画像を出力した。

出力した画像はデジタルマイクロスコープVHX-500(レンズワイドレンジズームレンズVH-Z100・キーエンス社製)を用い、ドット1000個の面積を測定した。ドット面積の個数平均(S)とドット面積の標準偏差()を算出し、ドット再現性指数を下記式により算出し、ドット再現性の指標とした。

(式): ドット再現性指数(I) = $\frac{\text{標準偏差}}{S} \times 100$

[評価基準]

- A: Iが4.0未満
- B: Iが4.0以上6.0未満
- C: Iが6.0以上8.0未満(実用上問題なし)
- D: Iが8.0以上(実用上問題あり)

【0084】

(キャリア付着)

「N/N」、「N/L」各環境で10万枚の耐久試験終了後、トナーの紙上への載量を $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように現像電圧を調整し、ベタ画像($1\text{cm} \times 1\text{cm}$)を400線で印刷した。感光ドラムヘトナーが現像された時に本体電源を切り、感光ドラム上に付着している磁性キャリアの個数を光学顕微鏡で数えた。

[評価基準]

- A: 3個以下
- B: 4個以上10個以下
- C: 11個以上20個以下(実使用上問題なし)
- D: 21個以上(実使用上問題あり)

【0085】

(画像先端と後端の濃度差)

「N/N」、「N/L」各環境で10万枚の耐久試験終了後、現像電圧を調整し、トナーの紙上への載量を $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにして、画像面積100%のベタ画像($3\text{cm} \times 5\text{cm}$)を400線で印刷を行った。SPIフィルターを装着したマクベス社製マクベスデンスitometa RD918タイプ(Macbeth Densitometer RD918 manufactured by Macbeth Co.)を使用し、画像濃度を測定した。

画像の先端の濃度は、画像の先端(先に印刷された方)から0.5cm位置の3点の濃度を測定し、その平均値を先端画像濃度とした。一方、画像の後端の濃度は、画像の後端(後に印刷された方)から0.5cm位置の3点の濃度を測定し、その平均値を画像の後端の濃度とした。「画像の先端の濃度」と「画像の後端の濃度」の差を求めた。

[評価基準]

- A: 0.00以上0.05未満
- B: 0.05以上0.10未満
- C: 0.10以上0.20未満(実使用上問題なし)
- D: 0.20以上(実使用上問題あり)

【0086】

(放置前後の濃度差)

「N/N」、「N/L」各環境で10万枚の耐久試験終了後、環境を「H/H」($30/80\text{RH}\%$)とした。トナーの紙上への載量を $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように現像電圧を調整した。その条件で、画像面積100%のベタ画像($3\text{cm} \times 3\text{cm}$)を400線で印刷を行った。次に、「H/H」($30/80\text{RH}\%$)で装置を24時間放置し、24時間後に同じ画像を印刷し、24時間放置前後の画像濃度差を求めた。尚、画像濃度は上記「画像先端と後端の濃度差」で用いた測定機と同じものを用いた。

[評価基準]

- A : 0 . 0 0 以上 0 . 0 5 未満
 B : 0 . 0 5 以上 0 . 1 0 未満
 C : 0 . 1 0 以上 0 . 2 0 未満 (実使用上問題なし)
 D : 0 . 2 0 以上 (実使用上問題あり)

【 0 0 8 7 】

(クリーニング性評価)

クリーニング性の評価は、「N / N」、「N / L」各環境で10万枚の耐久試験前後で画像濃度が0.6 mg / cm²のベタ画像を出力し、トナー転写直後の感光体上 (A) と、トナー転写後にクリーニングを行った後の感光体上 (B) をそれぞれ透明なテープ (リンテック (株) 社製 スーパーステック) を感光上に貼って転写残トナーを採取する。(A)、(B) それぞれの転写残トナーを採取した透明テープを上記普通紙に貼り付け、X - R i t e カラー反射濃度計 (C o l o r r e f l e c t i o n d e n s i t o m e t e r X - R i t e 4 0 4 A) によって測定し、次式によりクリーニング性の評価を行った。

(式) : クリーニング効率 = [1 - (クリーニング後の感光体 (B) のカラー反射濃度計による画像濃度 / 転写直後の中間転写体上 (A) のカラー反射濃度計による画像濃度)] × 1 0 0 (%)

[評価基準]

- A : 非常に良好 (9 8 % 以上)
 B : 良好 (9 5 % ~ 9 8 % 未満)
 C : 使用上問題ない (9 2 % ~ 9 5 % 未満)
 D : 画像上に汚れとして目に付く (8 9 % ~ 9 2 % 未満)
 E : 汚れがかなり目立つ (8 9 % 未満)

【 0 0 8 8 】

【表 5】

	耐久試験後 (環境 N / N)				クリーニング性 (環境 N / N)			
	ドット再現性	キャリア付着	ベタ画像後端の濃度差	放置前後の濃度差	初期クリーニング効率 (%)	評価	耐久後クリーニング効率 (%)	評価
実施例 1	A	A	A	A	99	A	99	A
実施例 2	A	A	B	A	99	A	98	A
実施例 3	A	A	A	B	99	A	98	A
実施例 4	B	A	B	A	98	A	96	B
実施例 5	A	B	B	A	98	A	98	A
実施例 6	B	A	A	A	99	A	98	A
実施例 7	A	A	A	B	96	B	94	C
実施例 8	A	A	A	B	94	C	93	C
実施例 9	A	A	A	A	99	A	99	A
比較例 1	C	C	B	D	93	C	85	E
比較例 2	C	C	D	C	93	C	92	C
比較例 3	D	C	C	C	94	C	94	C
比較例 4	C	D	C	C	92	C	91	D
比較例 5	D	C	D	D	91	D	90	D
比較例 6	C	C	C	C	90	D	88	E
比較例 7	D	C	C	D	88	E	85	E
比較例 8	D	D	C	D	86	E	83	E
比較例 9	C	D	C	C	94	C	91	D

【 0 0 8 9 】

【表 6】

	耐久試験後 (環境 N/L)				クリーニング性 (環境 N/L)			
	ドット再現性	キャリア 付着	ベタ画像後端 の濃度差	放置前後 の濃度差	初期クリーニング 効率(%)	評価	耐久後クリー ニング効率(%)	評価
実施例 1	A	A	A	A	99	A	98	A
実施例 2	A	A	B	A	98	A	97	B
実施例 3	A	A	A	B	98	A	97	B
実施例 4	B	A	B	A	97	B	96	B
実施例 5	A	B	B	A	98	A	98	A
実施例 6	C	B	A	B	98	A	96	B
実施例 7	A	A	B	B	97	B	95	B
実施例 8	A	A	B	B	93	C	92	C
実施例 9	A	A	A	A	99	A	99	A
比較例 1	C	C	C	D	91	D	86	E
比較例 2	C	C	C	C	92	C	91	D
比較例 3	D	C	C	C	92	C	90	D
比較例 4	C	D	C	C	92	C	89	D
比較例 5	D	C	D	D	90	D	87	E
比較例 6	D	D	C	D	88	E	85	E
比較例 7	D	C	D	D	87	E	83	E
比較例 8	D	D	D	D	85	E	82	E
比較例 9	C	C	C	C	94	C	91	D

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 0 】

【図 1】表面改質装置の模式図である。

【図 2】比抵抗値を測定する装置の概略構成図である。

【図 3】実施例で用いた現像器の概略図である。

【符号の説明】

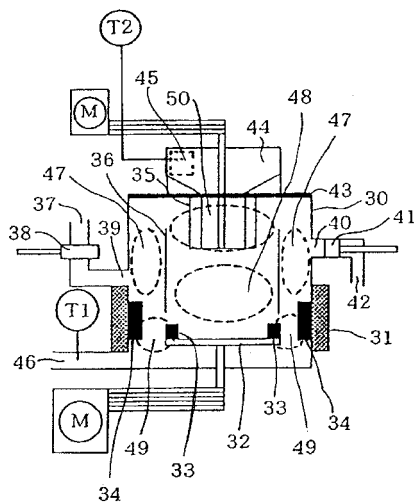
【 0 0 9 1 】

- 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
- 1 7 多孔質磁性コア粒子又は磁性キャリア
- 1 8 ガイドリング
- 3 0 本体ケーシング
- 3 1 冷却ジャケット
- 3 2 分散ローター
- 3 3 角型ディスク
- 3 4 ライナー
- 3 5 分級ローター
- 3 6 ガイドリング
- 3 7 原料投入口
- 3 8 原料供給弁
- 3 9 原料供給口
- 4 0 製品排出口
- 4 1 製品排出弁
- 4 2 製品抜取口
- 4 3 天板
- 4 4 微粉排出部

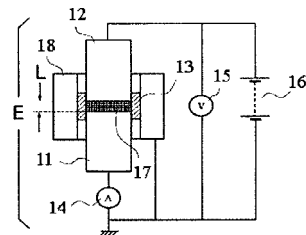
- 4 5 微粉排出口
- 4 6 冷風導入口
- 4 7 第一の空間
- 4 8 第二の空間
- 4 9 表面改質ゾーン
- 5 0 分級ゾーン 1 0 1 補給用現像剤容器
- 1 0 2 現像器
- 1 0 3 クリーニングユニット
- 1 0 4 廃現像剤容器
- 1 0 5 補給用現像剤導入口
- 1 0 6 排出口
- E 抵抗測定セル
- L 試料厚み

10

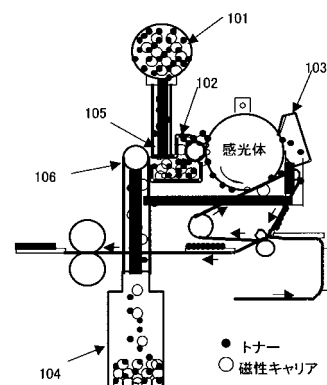
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	G 0 3 G	9/08	3 7 4
	G 0 3 G	9/08	3 2 5
	G 0 3 G	5/08	3 0 1
	G 0 3 G	5/08	3 0 8
	G 0 3 G	5/08	3 0 5

(72)発明者 菅原 庸好
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 飯田 育
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 中村 邦彦
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 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 田谷 真明
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2002-229271(JP,A)
特開2005-091458(JP,A)
特開2006-337579(JP,A)
特開平06-118741(JP,A)
特開2001-249485(JP,A)
特開2001-305780(JP,A)
特開2007-133100(JP,A)
特開2007-114578(JP,A)
特開2005-352473(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	9 / 0 8
G 0 3 G	9 / 1 0
G 0 3 G	5 / 0 8