

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4389621号  
(P4389621)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int.Cl.		F 1			
<b>G03G</b>	<b>9/113</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/10	361
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/10	362
			G03G	9/08	

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-85981 (P2004-85981)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成16年3月24日 (2004.3.24)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2005-274808 (P2005-274808A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成17年10月6日 (2005.10.6)	(74) 代理人	100101719
審査請求日	平成19年2月21日 (2007.2.21)		弁理士 野口 恭弘
		(72) 発明者	田口 哲也
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	福田 裕之
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	高木 正博
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電写真用現像剤及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーとキャリアを含有する現像剤において、  
 キャリアは磁性芯材と導電粉を含有する樹脂のコート層を有し、  
 該コート層中には該樹脂とは非相溶な帯電制御剤が存在し、  
 該帯電制御剤は4級アンモニウム塩化合物であり、  
 該帯電制御剤の一部はコート層内部に存在し、他の一部はコート層表面に露出しており

、  
 該コート層表面上に露出した帯電制御剤のドメインの数平均分散径  $D_a$  は次の関係を満たす

樹脂コートキャリアを用いることを特徴とする静電写真用現像剤。

$$D_t^2 / D_c^2 \times 400 < D_a < D_t^2 / D_c^2 \times 30000$$

$D_a$  (nm) : 帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径

$D_t$  (μm) : トナーの体積平均粒子径

$D_c$  (μm) : キャリアの体積平均粒子径

【請求項2】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、  
 トナーを含む静電写真用現像剤により静電潜像担持体上の前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、  
 前記トナー画像を転写する工程と、

前記トナー画像を定着する工程とを有する画像形成方法であって、  
前記静電写真用現像剤として請求項 1 記載の静電写真用現像剤を用いる  
画像形成方法。

【請求項 3】

樹脂コートキャリアのコート層樹脂溶液及び帯電制御剤である 4 級アンモニウム塩化合物の混合物にメディアを加えて攪拌することにより該帯電制御剤の分散径を制御する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の静電写真用現像剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法または静電記録法により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電写真用現像剤と静電写真画像形成方法に関する。より詳しくはトナーとキャリアとからなる現像剤を用いて、画像記録媒体に画像を出力するプリンター、複写機、ファックスなどに用いられる静電写真用現像剤と静電写真画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、電子写真法、すなわち、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する方法において、現像剤担持体上にトナーを薄層担持させ潜像担持体と対向させてトナーを現像するいわゆる一成分現像方法と、磁石を内包した現像剤担持体上にトナーと磁性キャリアからなる現像剤を担持させ磁気ブラシを形成し、潜像担持体と対向させてトナーを現像する二成分現像方法が主流である。

【0003】

一成分現像方法は二成分現像方法に比べて装置の小型化/軽量化が容易であるという利点を有しているが、その反面現像剤担持体上のトナー搬送量を安定に保つことが困難であったり、トナーの帯電量調整が二成分現像剤と比較して困難であるという問題を有している。そのため、高品質な画像を形成したり、高速で画像を形成したりする場合には不向きである。二成分現像剤では現像剤の搬送に磁力を利用することができるため搬送量は安定し、さらにトナーとキャリアを攪拌することによってトナーを摩擦帯電せしめるので、キャリアの特性、攪拌条件、現像剤中のトナー濃度を選定することによって、トナーの摩擦帯電量を相当程度制御でき、その結果、環境や経時での帯電量の変動を緩和しやすく画像品質の信頼性が高く優れている。そのため、複写機/プリンター/FAXなどのフルカラー機、高速機、高画質機は二成分現像剤を用いることが主流になっている。

【0004】

二成分現像剤の中にはトナー量とキャリア量の比率でいわゆる 1.5 成分現像方法と呼ばれる画像形成方法も有るが、トナーとキャリアで構成される現像剤という点で二成分現像剤に近い特徴を有する。

【0005】

これらトナーとキャリアから構成される現像剤におけるトナーの帯電機構は、トナーがキャリアと摩擦帯電するという機構が支配的である。現像剤担持体、あるいは現像剤搬送量規制部材とトナーの摩擦帯電も発生しうるが、現像剤担持体とキャリアの総表面積の違い、トナーとの接触時間の違いより、キャリアがトナーの帯電に与える影響が大きいことは明白である。従ってこれらトナーとキャリアからなる現像剤においては、トナーの帯電特性の制御にはキャリアの設計が重要であると言える。

【0006】

帯電設計は帯電量の制御、帯電分布の制御、使用環境による帯電量変動の制御、長期間使用したときの帯電量変動の制御など、多くの要素を有している。

キャリアの帯電設計には従来より様々な手法が提案されている。ガラスビーズやスチールショットなどの材料そのものの帯電特性を利用する方法、あるいはキャリア芯材にシランカップリング処理などの表面処理を行うなどの手法は古くから一般的に用いられている

10

20

30

40

50

。しかしながら、こうして得られたキャリアは、キャリアの帯電特性や電気抵抗特性が材質で決定してしまうため調整しにくいということや、トナー成分がキャリア表面に移行してキャリア表面を汚染し、キャリアとして所望の帯電特性や電気抵抗特性とはずれが生じやすいなどの問題がある。さらに、これらのキャリアは使用環境の影響が大きいという問題がある。

#### 【0007】

そのため、現在はキャリア芯材に樹脂をコートして得られる樹脂コートキャリアが多く用いられている。樹脂コートキャリアはコート膜の材質やコート膜の構造、磁性芯材へのコート状態を制御することにより、キャリア芯材の特性とは独立してキャリアとしての帯電特性を制御し易いという特性を有している。さらに、コートキャリアはコート膜の材質や構造、コート状態を制御することで、トナー成分がキャリア表面に移行してキャリア特性が低下するという現象を抑制することもできる。しかしながら、樹脂コートキャリアでは非画像部中のべた画像後端が薄くなったり、ハイライト画像とべた画像が混在している場合はべた画像先端とハイライト画像後端部がぬけるなどの画質欠陥が発生しやすく、特にコート量が高いときは画質欠陥が顕著になると言う問題（以後この画質欠陥を「べた画像端部抜け」という場合がある。）を有している。フルカラー画像において画像端部抜けは、色のずれとして認識されるため、白黒画像以上に改善要求が大きくなる。

#### 【0008】

樹脂コートキャリア用の帯電特性制御としては特開昭61-120164では「第4級アンモニウム化合物を少なくとも表面に有する」という提案がされている。具体的には第4級アンモニウム化合物をキャリア表面に付着させたり、樹脂溶液中に第4級アンモニウム化合物を混合してキャリアに処理したりしている。この手法では現像剤の帯電量の制御に有る一定の効果は見られるが、帯電量の精密な制御には不向きであった。さらに、長時間使用した場合、現像剤の帯電量の低下と帯電分布の悪化があり、長期間高品質の画像を出力することは困難であった。

#### 【0009】

さらに、特開平1-29859や特開平1-29858などで提案されているように、樹脂コートキャリア表面に帯電制御剤を機械的に付着させることによって帯電を制御する、という手法も提案されている。これらの手法によって得られたキャリアも初期の帯電特性には一定の効果は有するものの、帯電特性の維持性という観点では不十分であった。さらに、近年高画質の要求が高く、静電潜像を忠実に現像して細線再現性を高めるため、トナーの小径化が進んでいる。帯電制御剤を付加した樹脂コートキャリアに小径トナーを用いると現像装置からのトナーの吹き出しやばた落ちによる機内汚れ、出力画質汚れが多くなり、高品質の画像を安定して得ることは困難であった。

#### 【0010】

その他には、特開平1-29864などで、帯電制御剤を含有するポリマー粒子をキャリア芯材に固着させるという手法も提案されている。しかしながら、ポリマー粒子中内部に帯電制御剤が含有されている場合は帯電制御剤の機能が発現しにくいという問題がある。

#### 【0011】

また、特開昭63-301965などで提案されているように、磁性粉末と帯電制御剤と結着樹脂を溶融混合した後に粉碎分級してキャリアを磁性体分散型キャリアを作成するという手法も提案されている。しかしながら、これら磁性体分散型のキャリアは、キャリアの磁気特性と電気抵抗特性の独立制御が困難であり、高磁力/高飽和磁化のキャリアを得ようとするとき電気抵抗が低くなりすぎると言う問題を有する。さらに、高画質化にはキャリアの小粒径化が効果が高いことが知られているが、この手法を用いて作成した小径キャリアは現像工程時に潜像担持体に移行しやすく、いわゆる白抜けなどの画質欠陥を生じ易いという問題を有する。

また、キャリア芯材の表面にキャリア芯材よりも低い抵抗を有する樹脂コート層を有する電子写真現像用キャリアも提案されている（特許文献1参照）。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

【特許文献1】特開平11-84741号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、静電写真画像形成方法を応用した画像形成装置・機器に関して、長期間にわたり高品質で安定した画像を得るための静電写真用現像剤および静電写真画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 4 】

これらの課題を解決するために本発明は、以下の手段を提供する。

トナーとキャリアを含有する現像剤において、キャリアは磁性芯材と導電粉を含有する樹脂のコート層を有し、該コート層中には該樹脂とは非相溶な帯電制御剤が存在し、該帯電制御剤の一部はコート層表面に露出しており、該コート層表面上に露出した帯電制御剤のドメインの数平均分散径  $D_a$  は次の関係を満たす樹脂コートキャリアを用いることを特徴とする静電写真用現像剤およびこの現像剤を用いた画像形成方法。

$$D_t^2 / D_c^2 \times 400 < D_a < D_t^2 / D_c^2 \times 30000$$

$D_a$  (nm) : 帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径

$D_t$  (μm) : トナーの体積平均粒子径

$D_c$  (μm) : キャリアの体積平均粒子径

【発明の効果】

## 【 0 0 1 5 】

本発明の上記構成を用いれば、長期間使用しても帯電制御剤の脱離が最小限に抑制でき、かつ、トナーの摩擦帯電に必要な帯電制御剤の露出を確保できる。さらに、小径トナーを使用するときにおいても、トナーのキャリアとの摩擦帯電確率と帯電制御剤の露出ドメイン径が最適になるため、帯電量の最適化だけでなく、帯電分布の安定化を長期間にわたって実現することができ、高品位な画像を長期間安定して得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 6 】

以下に、本発明について詳細に説明する。

従来から提案されている帯電制御剤を用いた樹脂コートキャリアを用いたときの問題の原因究明を本発明者らが行った結果、

- (1) 帯電量の制御効果が小さいのは帯電制御剤の露出ドメインの径が小さいため、
- (2) 経時による帯電特性の変化はキャリアから帯電制御剤がトナーに移行、もしくはキャリア表面の帯電制御剤露出量が大きく変動したため、
- (3) 小径トナーを用いたときの帯電分布の悪化は帯電特性が場所によって異なるキャリア表面構造をしているため、
- (4) べた画像端部抜けが発生するのはキャリアの電気抵抗が上がったため、という結論を得た。

## 【 0 0 1 7 】

すなわち、帯電制御剤の効果が小さく帯電量の制御効果が少ないのは、コート膜上に露出している帯電制御剤の面積が小さいと、トナーと帯電制御剤の接触機会が少なく、帯電制御剤の機能が十分に発揮されていないことが原因である。

## 【 0 0 1 8 】

長期間使用したときに帯電量の低下や帯電分布の悪化が発生するのは、現像装置内での攪拌や現像剤担持体上での搬送ストレスによって樹脂コート表面から帯電制御剤が徐々に脱離し、脱離した帯電制御剤はトナー粒子表面に移行して、そのトナー粒子の帯電特性を他のトナー粒子の帯電特性と変化させるためである。その結果、同一の現像剤中に帯電特性の異なるトナーが同時に存在することになり、現像剤の帯電分布が広がる。帯電分布の悪化は新しいトナーが補給されるたびに顕著になる。さらに、キャリアの樹脂コート表面

10

20

30

40

50

からの帯電制御剤の脱離が進行すると、キャリアの帯電付与能力が低下し、現像剤の帯電量が低下していく。これらの影響で、現像装置からのトナー吹き出しやトナーのポタ落ちが発生し、機内汚れや出力画像の乱れの原因となる。

【0019】

また、小径トナーを用いたときの帯電分布の悪化は、トナーとキャリア表面の接触確率で説明できる。トナーのキャリアに対する摩擦接触機会はトナーの表面積とキャリアの表面積の関係によって決定する。トナーとキャリアの接触確率が小さく、かつ、樹脂コート膜表面に露出する帯電制御剤のドメイン径が大きい場合は、帯電制御剤が露出している部位に摩擦接触して帯電したトナーと、コート樹脂に摩擦接触して帯電したトナーでは帯電量が大きく異なり帯電分布が広がる。

10

【0020】

また、べた画像端部抜け/ハーフトーン端部抜けの原因は現像ニップを通過した磁気ブラシが、すでに現像した現像像中のトナーを逆現像し、現像像が乱れることが原因であると推定される。現像ニップ部では潜像に応じてトナーが磁気ブラシから現像され、現像像を形成する。このとき磁気ブラシ内部でキャリア表面からトナーが引き剥がされるという現象が発生する。トナーとキャリアは静電的に付着しているため、トナーが引き剥がされたキャリアには、トナー帯電と逆極性の電荷が残留する。キャリアの電気抵抗が適正であるときは、キャリアに残留した逆極性の電荷は磁気ブラシを伝わって現像剤担持体ヘリークするため、この逆極性の電荷はキャリアに蓄積することはない。しかしながら、キャリアの電気抵抗が高すぎるときはトナーが現像した結果キャリアに残留した逆極性の電荷が磁気ブラシへを伝わって現像剤担持体ヘリークすることが十分に行われず、キャリアに蓄積されていく。ある程度以上キャリアに逆極性の電荷が蓄積されると、このキャリアを含む磁気ブラシがすでに現像した潜像担持体上の現像像近傍を通過するとき、キャリアに蓄積された逆極性の電荷が現像像中のトナーを引き寄せ、現像像の乱れ、すなわち画像端部抜けが発生する。

20

【0021】

これらの問題を解決するために本発明者らが検討した結果、表面に露出する帯電制御剤のドメイン径とトナーの粒子径とキャリアの粒子径の関係が重要であることが判明した。

そのため、トナー粒径とキャリア粒径と樹脂コート層表面に露出する帯電制御剤のドメイン径の関係を鋭意検討した結果、上記の関係を満たす場合にいかなる粒径のトナーを用いた現像剤においても最適な帯電分布を安定して維持できることを見いだした。

30

【0022】

< 静電写真用現像剤 >

本発明の静電写真用現像剤は、トナーとキャリアを含有する現像剤において、キャリアは磁性芯材と導電粉を含有する樹脂のコート層を有し、該コート層中には該樹脂とは非相溶な帯電制御剤が存在し、該帯電制御剤の一部はコート層表面に露出しており、該コート層表面上に露出した帯電制御剤のドメイン径の数平均粒子径  $D_a$  は次の関係を満たす樹脂コートキャリアを用いることを特徴とする静電写真用現像剤である。

$$D_t^2 / D_c^2 \times 400 \leq D_a \leq D_t^2 / D_c^2 \times 30000$$

$D_a$  (nm) : 帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径

$D_t$  (μm) : トナーの体積平均粒子径

$D_c$  (μm) : キャリアの体積平均粒子径

40

【0023】

(キャリア)

本発明の現像剤に使用するキャリアは、導電粉を含有する樹脂コート層を有する。樹脂コート層中には樹脂とは非相溶な帯電制御剤が存在しており、帯電制御剤の一部はコート層表面に露出している。

帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径 ( $D_a$ 、以下、「表面ドメイン径」ともいう。) は(式1)の関係を満たすが、(式2)の関係を満たすことがより好ましい。

50

$$(式1) \quad D t^2 / D c^2 \times 400 \quad D a \quad D t^2 / D c^2 \times 30000$$

$$(式2) \quad D t^2 / D c^2 \times 600 \quad D a \quad D t^2 / D c^2 \times 10000$$

式中、 $D a$  (nm) は帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径を表し、 $D t$  ( $\mu m$ ) はトナーの体積平均粒子径を表し、 $D c$  ( $\mu m$ ) はキャリアの体積平均粒子径を表す。

#### 【0024】

帯電制御剤のコート層表面ドメインの数平均分散径は、いかなる方法を用いることができるが、例えば原料として用いる帯電制御剤の粒径をあらかじめ所定の粒径に粉碎や分散してから用いる方法、コート膜に用いる樹脂と帯電制御剤の混合時に高剪断をかけて溶融混練することにより帯電制御剤の分散径を制御する方法、コート膜に用いる樹脂と帯電制御剤の両方に溶解性を有する溶媒を用いてそれらを混合し一旦均一な溶液を作成した後に溶媒を除去することによって帯電制御剤を樹脂中に再析出させ析出径を制御する方法、界面活性剤などの分散助剤を添加することによりコート膜に用いる樹脂中の帯電制御剤の分散径を制御する方法、コート膜に用いる樹脂と帯電制御剤とキャリア芯材の混合物を高剪断をかけて混合することにより帯電制御剤の分散径を制御する方法、コート膜に用いる樹脂と帯電制御剤を混合するときにスチールショットやジルコニウムビーズなどのメディアを加えて攪拌し帯電制御剤の分散径を制御した後にメディアを除去して混合物を取り出す方法などによって制御することができる。

10

#### 【0025】

本発明において、帯電制御剤の表面ドメイン径 ( $D a$  (nm)) の測定は帯電制御剤の種類によって、次の2種類を使い分けて行った。

20

(1) 重金属を含む帯電制御剤を用いた場合は、キャリアを電子顕微鏡 S 4 1 0 0 に取り付け付けたエネルギー分散型 X 線分析装置 E M A X model 6 9 2 3 H (H O R I B A 社製) を用いて加速電圧 2 0 k V でマッピングし、画像上にマッピングされた箇所を 100 箇所程度大きさを測定し、ドメイン径の数平均径を計算して表面ドメイン径を測定した。

(2) 帯電制御剤を溶解する溶剤であって、コート樹脂は不溶な溶剤が存在する場合は、キャリアをこの溶剤に一昼夜以上浸漬攪拌したものを、溶剤除去、乾燥後電子顕微鏡 S 4 1 0 0 (日立製作所社製) で観察撮影し、画像上で観察された帯電制御剤が溶出して抜けた跡を 100 箇所程度大きさを測定し、帯電制御剤が溶出して抜けた穴の数平均径を計算して表面ドメイン径を測定した。

30

#### 【0026】

本発明において、トナーの体積平均粒子径 ( $D t$  ( $\mu m$ )) とはトナーを分散安定剤水溶液に分散しコールター・マルチサイザ I I (株式会社日科機製) で測定した値をいう。測定は次のように行った。

前処理：分散助剤を少量含むイオン交換水に 10cc にトナーを適量投入し、超音波分散を行ってトナーを水中に分散し、測定サンプルとした。

測定：100  $\mu m$  のアパチャーをコールター・マルチサイザ I I にセットし、電解液 (アイソトン I I : ベックマン・コールター株式会社製) に測定サンプルを滴下して 50000 個のトナーを測定し、体積平均径を計算してトナーの堆積平均粒子径とした。

本発明において、キャリアの体積平均粒子径 ( $D c$  ( $\mu m$ )) はキャリアを電子顕微鏡 S 4 1 0 0 (日立製作所社製) で観察撮影後、画像で確認できるキャリアの大きさを直接 1 0 0 個程度測定し、体積平均径を計算してキャリアの体積平均粒子径とした。

40

#### 【0027】

樹脂コート層に導電粉を加えることによって、コート剤種、コート量とは独立に電気抵抗を制御することができる。その結果、材料選択性やキャリア構造の自由度が広がり、特に導電粉を用いることでコート量を高くしても電気抵抗が自由に制御できるため、帯電特性の維持性改善にさらに効果がある。

#### 【0028】

本発明で用いられる導電粉には公知の金属微粒子、酸化金属微粒子、カーボンブラック、カーボン繊維、金属化合物微粒子など、任意に選択することができる。このうち、特に

50

カーボンブラックが好ましい。好ましい添加量はキャリア芯材を100重量部としたときに、0.05~20重量部である。この範囲で有れば電気抵抗の制御とキャリアコート膜の強度が両立でき好ましい。より好ましい範囲としては0.1~5重量部である。

また、さらにフッ素樹脂微粒子、シリコン樹脂微粒子、ナイロン樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、尿素樹脂微粒子など、公知の樹脂微粒子を添加してもかまわない。

#### 【0029】

樹脂コート層中には、樹脂とは非相溶な帯電制御剤が存在する。

本発明に使用される帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、ベンゾイミダゾール系化合物、四級アンモニウム塩化合物、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、トリフェニルメタン系化合物、サリチル酸金属塩錯体、アゾ系クロム錯体、銅フタロシアニンなど、公知のいかなるものでもかまわない。特に好ましくは四級アンモニウム塩化合物、アルコキシ化アミン、アルキルアミドが挙げられる。これらの帯電制御剤は分散状態の制御がし易く、また、コート樹脂界面との密着性が良いため、キャリアコート膜からの帯電制御剤の脱離が抑制できる。

#### 【0030】

本発明に使用される帯電制御剤の添加量としてはキャリア芯材を100重量部としたとき、好ましくは0.001~5重量部である。過剰であるとキャリアコート膜の強度が低下し、使用時のストレスにより変質しやすいキャリアになる。少なすぎると帯電制御剤の機能が十分に発揮できない。より好ましくは0.01~0.5重量部である。

#### 【0031】

本発明のコート樹脂としては、トナー構成物質によるキャリアの樹脂コート層表面の汚染やトナー自体の付着を抑制し、機械的強度に優れ、摩耗や破損に強い樹脂が良い。具体的にはポリオレフィン系樹脂、ポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレンアクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるシリコン樹脂およびその変性体、フッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル酸などが挙げられる。特に好適なものとしては、ポリスチレン樹脂、アクリル酸樹脂、スチレンアクリル共重合体が挙げられる。これらの樹脂を用いるとコート膜強度が高く、かつ、帯電制御剤の分散状態の制御が容易である。

#### 【0032】

コート量としては好ましくはキャリア芯材に対して0.5%~5%の範囲が、より好ましくは1.5%~3.5%が挙げられる。上記範囲であると、キャリア芯材の被覆が適度となり、コートキャリアとしての特性が発揮される。また、キャリア製造時に製造設備への付着やキャリア同士が合一した凝集体の発生が抑えられ、製造性が良好となる。さらに、キャリアの粉体としての流動性が適度となるためトナーとの混ざりが良好となり、トナーの濃度が均一な現像剤を安定して得ることができる。

#### 【0033】

本発明のキャリア芯材は、鉄粉、マグネタイト、フェライトなど公知の磁性粒子が使用できるが、特に好ましいものとしてフェライトコアが挙げられる。特に最適なキャリア芯材としてはフェライトコアはLi、Mg、Ca、Mn、Ni、Cu、Zn、Srから選ばれた一種以上元素を含む酸化物とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを主成分として造粒、焼結して形成された粒子が挙げられる。このフェライトコアはコート樹脂との密着性に優れ、また、コアの表面形状の制御も容易なため、帯電制御剤の分散径の精密な制御に好適である。

#### 【0034】

また、本発明に使用するキャリアは、さらに公知の微粒子、例えばアクリル樹脂微粒子、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、ナイロン樹脂微粒子などの樹脂微粒子、シリカ微粒子チタニア微粒子、アルミナ微粒子などの酸化金属微粒子などを任意に添加することができる。これら微粒子を添加することで帯電制御剤の分散構造を改善することができる

10

20

30

40

50

## 【0035】

キャリアの体積平均粒子径 ( $D_c$ ) は  $20 \sim 90 \mu\text{m}$  であることが好ましい。キャリアの体積平均粒子径の測定方法は上記のとおりである。

## 【0036】

本発明のキャリアに使用される製造装置は公知のいかなる形式のものでもかまわない。例として流動床、スプレードライ、高速回転ミキサ、プラネタリコーティング装置、ニーダーコーティング装置などが挙げられるが、特に好ましい製造装置としてはニーダーコーティング装置が挙げられる。

## 【0037】

(トナー)

本発明に使用されるトナーは、結着樹脂と、カーボンブラック等の着色剤の他に、ワックスなどの離型剤、内部添加剤として粘弾性を調整する無機粉や樹脂粉を一つ以上含んで構成してもよい。また、トナーの粉碎性や熱保存性を満足するために石油系樹脂を含んでもよい。石油系樹脂とは石油類のスチームクラッキングによりエチレン、プロピレンなどを製造するエチレンプラントから副生する分解油留分に含まれるジオレフィンおよびモノレフィンを原料として合成されたものである。

## 【0038】

本実施形態に用いるトナーの製造方法は、公知のいかなる方法でも良く、例えば混練粉碎法、懸濁重合法、乳化重合凝集法、液中乾燥法、分散重合法などの公知の製造法が挙げられるが、これに限定されるものではない。樹脂を乳化重合その他の方法樹脂分散液を作製し、顔料、離型剤等の分散液とともにヘテロ凝集させ、その後融合・合一する乳化重合凝集法が特に好ましい。乳化重合凝集法は、粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液、及び着色剤等を分散した着色剤分散液等を混合し、樹脂粒子、着色剤をトナー粒径に凝集させる工程(以下、「凝集工程」と称することがある)、樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱し凝集体を融合しトナー粒子を形成する工程(以下、「融合工程」と称することがある)を含む。

## 【0039】

上記凝集工程においては、互いに混合された樹脂粒子分散液、着色剤分散液、及び必要に応じて離型剤分散液中の各粒子が凝集して凝集粒子を形成する。該凝集粒子はヘテロ凝集等により形成され、該凝集粒子の安定化、粒度/粒度分布制御を目的として、前記凝集粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤や、金属塩等の一価以上の電荷を有する化合物が添加されてもよい。

## 【0040】

前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂粒子が、その結着樹脂の  $T_g$  の  $1.6$  倍以上の温度条件で溶融し、凝集粒子は不定形から徐々に球形へと変化してゆく。このとき凝集粒子の形状は不定形であるが、合一により球形に近くなってゆく。所望の形状係数  $SF1$  になった段階でトナーの加熱を中止し、冷却することによってトナー粒子を形成する。

## 【0041】

また、前記凝集工程と融合工程との間に、凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させた微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程(付着工程)を設けることもできる。

## 【0042】

付着工程では、凝集工程で調製された凝集粒子分散液中に、微粒子分散液を添加混合して、凝集粒子に微粒子を付着させて付着粒子を形成するが、添加される微粒子は、凝集粒子に凝集粒子から見て新たに追加される粒子に該当するので、本明細書では「追加微粒子」と記載する場合がある。追加微粒子としては、樹脂微粒子の他に離型剤微粒子、着色剤微粒子等を単独もしくは複数組み合わせたものであってもよい。微粒子分散液を追加混合する方法としては、特に制限はなく、例えば徐々に連続的に行ってもよいし、複数回に分

10

20

30

40

50

割して段階的に行ってもよい。このようにして、微粒子（追加微粒子）を添加混合することにより、微小な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布をシャープにすることができ、高画質化に寄与する。

【0043】

また、付着工程を設けることにより、擬似的なシェル構造を形成することができ、着色剤や離型剤などの内添物のトナー表面露出を低減でき、結果として帯電性やキャリアの寿命を向上させることができることや、融合工程における融合時において、粒度分布を維持し、その変動を抑制することができると共に、融合時の安定性を高めるための界面活性剤や塩基または酸等の安定剤の添加を不要にしたり、それらの添加量を最少限度に抑制することができ、コストの削減や品質の改善可能となる点で有利である。特に、本発明において、離型剤を使用するため、付着工程により樹脂微粒子を主体とした追加微粒子を添加することが好ましい。さらに、この方法を用いれば、融合工程において、温度、攪拌数、pHなどの調整により、トナー形状制御を容易に行うことができる。

10

【0044】

また、本実施形態に用いられる静電潜像現像用トナーの製法として、懸濁重合法も好ましく用いることができる。前記懸濁重合法は、着色剤粒子、離型剤粒子等を、重合性単量体とともに、必要に応じて分散安定剤等が添加された水系媒体中へ懸濁させ、所望の粒度、粒度分布に分散させた後、加熱等の手段により重合性単量体を重合し、その後重合物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナー粒子を形成する方法である。

20

【0045】

結着樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂などを挙げることができ、具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂；及びこれら非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

30

【0046】

これら樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合等により樹脂分散液を容易に調製できる点で有利である。前記ビニル性重合性単量体の具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体または共重合体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体または共重合体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体または共重合体；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン類の単独重合体または共重合体；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体；などが挙げられる。

40

50

## 【 0 0 4 7 】

本実施形態における前記結着樹脂には、必要に応じて架橋剤を添加することもできる。このような架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族の多ビニル化合物類；フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、ホモフタル酸ジビニル、トリメシン酸ジビニル/トリビニル、ナフタレンジカルボン酸ジビニル、ピフェニルカルボン酸ジビニル等の芳香族多価カルボン酸の多ビニルエステル類；ピリジンジカルボン酸ジビニル等の含窒素芳香族化合物のジビニルエステル類；ピロムチン酸ビニル、フランカルボン酸ビニル、ピロール - 2 - カルボン酸ビニル、チオフェンカルボン酸ビニル等の不飽和複素環化合物カルボン酸のビニルエステル類；ブタンジオールメタクリレート、ヘキサンジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類；コハク酸ジビニル、フマル酸ジビニル、マレイン酸ビニル/ジビニル、ジグリコール酸ジビニル、イタコン酸ビニル/ジビニル、アセトンジカルボン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、3, 3' - チオジプロピオン酸ジビニル、trans - アコニット酸ジビニル/トリビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、スベリン酸ジビニル、アゼライン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、ブラシル酸ジビニル等の多価カルボン酸の多ビニルエステル類；

10

20

## 【 0 0 4 8 】

本発明において、これらの架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。また、上記架橋剤のうち、本発明における架橋剤としては、合一状態で結着樹脂を必要以上に高粘度にしないために、冷却時における離型剤のトナー表面への析出を抑制できるブタンジオールメタクリレート、ヘキサンジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類などを用いることが好ましい。

30

## 【 0 0 4 9 】

本発明におけるトナーに用いる樹脂は、重合性単量体のラジカル重合により製造することができる。ここで用いるラジカル重合開始剤としては、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert - ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1 - フェニル - 2 - メチルプロピル - 1 - ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸tert - ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert - ブチル、過酢酸tert - ブチル、過安息香酸tert - ブチル、過フェニル酢酸tert - ブチル、過メトキシ酢酸tert - ブチル、過N - (3 - トルイル)カルバミン酸tert - ブチル等の過酸化物類；2, 2' - アゾビスプロパン、2, 2' - ジクロロ - 2, 2' - アゾビスプロパン、1, 1' - アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)硝酸塩、2, 2' - アゾビスイソブタン、2, 2' - アゾビスイソブチルアミド、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2, 2' - ジクロロ - 2, 2' - アゾビスブタン、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1' - アゾビス(1 - メチルブチロニトリル - 3 - スルホン酸ナトリウム)、

40

50

2 - (4 - メチルフェニルアゾ) - 2 - メチルマロノジニトリル、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸、3, 5 - ジヒドロキシメチルフェニルアゾ - 2 - メチルマロノジニトリル、2 - (4 - ブロモフェニルアゾ) - 2 - アリルマロノジニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルバレロニトリル、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸ジメチル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1, 1' - アゾビスシクロヘキサンニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - プロピルブチロニトリル、1, 1' - アゾビス - 1 - クロロフェニルエタン、1, 1' - アゾビス - 1 - シクロヘキサンカルボニトリル、1, 1' - アゾビス - 1 - シクロヘプタンニトリル、1, 1' - アゾビス - 1 - フェニルエタン、1, 1' - アゾビスクメン、4 - ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4 - ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1, 1' - アゾビス - 1, 2 - ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノール A - 4, 4' - アゾビス - 4 - シアノペンタノエート)、ポリ(テトラエチレングリコール - 2, 2' - アゾビスイソブチレート)等のアゾ化合物類；1, 4 - ビス(ペンタエチレン) - 2 - テトラゼン、1, 4 - ジメトキシカルボニル - 1, 4 - ジフェニル - 2 - テトラゼン等が挙げられる。

#### 【0050】

本実施形態におけるトナーに用いる樹脂の分子量調整は、連鎖移動剤を用いて行なうこともできる。該連鎖移動剤としては、特に制限はなく、具体的には炭素原子と硫黄原子との共有結合を持つものが好ましく、より具体的には、n - プロピルメルカプタン、n - ブチルメルカプタン、n - アミルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - ヘプチルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - ノニルメルカプタン、n - デシルメルカプタン等の n - アルキルメルカプタン類；イソプロピルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、s - ブチルメルカプタン、tert - ブチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、tert - ヘキサデシルメルカプタン、tert - ラウリルメルカプタン、tert - ノニルメルカプタン、tert - オクチルメルカプタン、tert - テトラデシルメルカプタン等の分鎖型アルキルメルカプタン類；アリルメルカプタン、3 - フェニルプロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン、メルカプトトリフェニルメタン等の含芳香環系のメルカプタン類；などを挙げることができる。

#### 【0051】

本実施形態におけるトナーにおいて、離型剤を分散させるための界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤を使用できるが、一般的にはアニオン系界面活性剤が、分散力が強く、樹脂粒子、着色剤の分散に優れているため、好ましい。非イオン系界面活性剤は、前記アニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

#### 【0052】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム；ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類；スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

#### 【0053】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミ

10

20

30

40

50

ン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼントリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0054】

非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

【0055】

界面活性剤の各分散液中における含有量としては、本発明を阻害しない程度であれば良く、一般的には少量であり、具体的には0.01～10質量%程度の範囲であり、より好ましくは0.05～5質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1～2質量%程度の範囲である。含有量が0.01質量%未満であると、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の各分散液が不安定になり、そのため凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる等の問題があり、また、10質量%を越えると、粒子の粒度分布が広がったり、また、粒子径の制御が困難になる等の理由から好ましくない。一般的には粒子径の大きい懸濁重合トナー分散物は、界面活性剤の使用量は少量でも安定である。

【0056】

また、前記懸濁重合法に用いる前記分散安定剤としては、難水溶性で親水性の無機微粉末を用いることができる。使用できる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸3カルシウム（ヒドロキシアパタイト）、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が挙げられる。これらの中でも炭酸カルシウム、リン酸3カルシウム等は微粒子の粒度形成の容易さと、除去の容易さの点で好ましい。

【0057】

また、常温固体の水性ポリマー等も用いることができる。具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム等が使用できる。

【0058】

本発明におけるトナーに用いられる着色剤としては、例えばカーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマメントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマメントレッド、プリリアントカーミン3B、プリリアントカーミン6B、

10

20

30

40

50

デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、などの種々の顔料：アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを挙げることができる。これらの着色剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0059】

上記離型剤は具体例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を示すシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の加熱により軟化点を示す脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の加熱により軟化点を示す植物系ワックス；ミツロウ等の加熱により軟化点を示す動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の加熱により軟化点を示す鉱物・石油ワックス；ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等の高級アルコールとのエステルワックス類で加熱により軟化点を示すもの；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラベヘネート等の高級脂肪酸と単価又は多価低級アルコールとのエステルワックス類で加熱により軟化点を示すもの；ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類で加熱により軟化点を示すもの；ソルビタンモノステアレート等の加熱により軟化点を示すソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コレステリルステアレート等の加熱により軟化点を示すコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などを挙げることができる。

【0060】

本実施形態では、以上の樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液などに加えて、必要に応じて、内添剤、帯電制御剤、無機微粒子、有機微粒子、潤滑剤、研磨剤などの微粒子を添加することが可能である。添加方法は、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液中に前記微粒子を分散させてもよいし、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液などを混合してなる混合液中に、微粒子を分散させてなる分散液を添加して混合してもよい。

【0061】

内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属、合金、又はこれら金属を含有する化合物などの磁性体などを挙げることができる。

【0062】

無機微粒子としては、例えばシリカ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等、通常のトナー表面の外添剤を使用することができる。

【0063】

また、前記有機微粒子としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等、通常のトナーの表面の外添剤を使用することができる。なお、これらの無機微粒子や有機微粒子は流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

【0064】

前記潤滑剤としては、例えばエチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩等を挙げ

10

20

30

40

50

ることができる。

【0065】

また、前記研磨剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどを挙げることができる。

【0066】

これらの内添剤、帯電制御剤、無機微粒子、有機微粒子、滑剤、研磨剤などの微粒子の体積平均粒径は、1 μm以下が好ましく、0.01～1 μmの範囲がより好ましい。体積平均粒径が1 μmを超えると、最終的に得られる静電荷現像用トナーの粒度分布が広くなったり、遊離粒子が発生しやすくなり、トナーの性能や信頼性の低下を招きやすい。本実施形態では、体積平均粒径を前記の範囲に調製することにより、トナー粒子間の組成の偏在を抑制することができ、トナー性能や信頼性のバラツキを低く抑えることができるという利点がある。なお、前記体積平均粒径は例えばレーザー回折式粒度分布測定機や、遠心式粒度分布測定機等を用いて測定することが可能である。

10

【0067】

また、これらの微粒子は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば適宜添加することができるが、一般のごく少量であり、具体的には0.01～5質量%の範囲が好ましく、0.01～3質量%の範囲がより好ましい。

【0068】

以上のような材料を用いて、凝集工程では、少なくとも樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液を含み、必要に応じてその他の成分を添加混合して調整された分散液を、攪拌しながら室温から樹脂のガラス転移温度プラス5程度の温度範囲で加熱することにより樹脂微粒子及び着色剤などを凝集させて凝集粒子を形成する。

20

【0069】

前記凝集工程においては、互いに混合された前記樹脂微粒子分散液、前記着色剤粒子分散液、必要に応じて前記離型剤粒子分散液中の樹脂粒子が凝集して凝集粒子を形成する。該凝集粒子はヘテロ凝集等により形成され、凝集粒子の安定化、粒度/粒度分布制御を目的として、凝集粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤や、金属塩等の一価以上の電荷を有する化合物を添加することにより形成される。

【0070】

前記凝集工程においては、pH変化により凝集粒子を発生させ、粒子の粒径を調整することができる。同時に粒子の凝集を安定に、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得る方法として、凝集剤を添加してもよい。

30

【0071】

上記凝集剤としては、一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、その具体例としては、イオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類；塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類；塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩；酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩；ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩；アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられる。

40

【0072】

より好ましくは塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩；酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸等の無機、有機の金属塩であり、さらに好ましくは硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の多価の無機金属塩が凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去等の点で好適に用いることができる。

【0073】

50

これらの凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、いずれも少量であって、樹脂微粒子に対して、一価の場合は3質量%以下程度、二価の場合は1質量%以下程度、三価の場合は0.5質量%以下程度である。凝集剤の量は少ない方が好ましいため、価数の多い化合物が好ましい。

#### 【0074】

本実施形態においては、トナー粒子の表面に、流動性向上剤として種々の樹脂粉や無機化合物を外添剤として添加してもよい。樹脂粉としてPMMA、ナイロン、メラミン、ベンゾグアナミン、フッ素系樹脂等の球状粒子を用いることができる。種々の公知の無機化合物としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}(\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等を例示することができ、好ましくは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またこれらの1種あるいは2種以上併用しても構わない。また、粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、外添剤の添加量は、トナー粒子に対して、 $0.1 \sim 20$ 質量%の範囲で用いることができる。

10

#### 【0075】

上記トナーは、目的に応じて成分組成を選択することができる。単独で用いて1成分用現像剤として使用してもよいし、キャリアと組み合わせて2成分現像剤として用いてもよいが、本実施形態においては、高プロセススピード対応を目的とするため、高速適性に優れた2成分現像剤として用いるのが好ましい。

20

#### 【0076】

トナーの体積平均粒子径( $D_t$ )は $3 \sim 12\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。トナーの体積平均粒子径の測定方法は上記のとおりである。

#### 【0077】

##### <画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、トナーを含む静電写真用現像剤により潜電荷像担持体上の前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写する工程と、前記トナー画像を定着する工程とを有し、現像剤として上記の静電写真用現像剤を用いる画像形成方法である。

#### 【0078】

各工程はそれ自体一般的な工程であり、例えば特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

30

#### 【0079】

静電潜像の形成は、静電潜像担体上に静電潜像を形成するものであり、トナー画像の形成は、現像剤担体上の現像剤で静電潜像を現像してトナー画像を形成するものである。転写は、トナー画像を被転写体上に転写するものである。被転写体としては、転写紙やカラー画像作成に使用される中間体ドラムや中間転写ベルトが例示できる。定着は、転写紙等に転写されたトナー画像を、定着部材からの加熱で転写紙等の定着基材上に定着するものである。

40

#### 【0080】

定着は、用紙等の定着基材を2つの定着部材の間を通過させる間に定着基材上のトナー画像を加熱溶融して定着する。この定着部材ロール又はベルトの形態をなし、少なくとも一方に加熱装置を装着している。定着部材はロールやベルトをそのまま用いるか、その表面に樹脂を被覆して用いる。

#### 【0081】

定着ロールは、シリコンゴム、バイトンゴムなどをロール芯材表面に被覆して作られる。

定着ベルトは、ポリアミド、ポリイミド、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等を単独か又は2種以上を混合して用いる。また、ロールとベルトの被覆

50

樹脂は、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸  $n$ -プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸  $n$ -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等の  $\alpha$ -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、弗化ビニリデン、弗化エチレン等の含フッ素化合物の単独重合体及び/又はそれらの共重合体、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素の単独重合体及び/又はそれらの共重合体を用いることができる。

10

## 【0082】

トナーを定着させる定着基材は紙、樹脂フィルム等が用いられる。そして、定着用紙としては、紙表面の一部又は全部に樹脂をコートしたコート紙を用いることができる。また、定着用樹脂フィルムも表面に他の種類の樹脂で一部又は全部をコートした樹脂コートフィルムを使用することもできる。また、紙、樹脂フィルムの摩擦及び/又は摩擦に起因する静電気等によって生じる定着基材の重送を防止し、かつ、定着時に定着基材と定着画像との界面に離型剤が溶出して定着画像の密着性が悪化することを防止する目的で、樹脂微粒子や無機微粒子を添加することもできる。

20

## 【0083】

紙や樹脂フィルムの被覆樹脂の具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸  $n$ -プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸  $n$ -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等の  $\alpha$ -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

30

40

## 【0084】

また、無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等、通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒子が使用できる。樹脂微粒子としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒子が使用できる。なお、これらの無機微粒子や有機微粒子は、流動性助剤、クリーニング助剤等としても使用できる。

## 【実施例】

50

## 【 0 0 8 5 】

次に本発明の実施例を用いて説明する。実施例中の部とはすべて重量部を示す。なお、本実施例は本発明の一形態を示すのみであり、本発明は本実施例のみに限定されるものではない。

## 【 0 0 8 6 】

本発明における測定は次のようにして行った。

トナーの体積平均粒子径はトナーを分散安定剤水溶液に分散しコールター・マルチサイザII（ベックマンコールター社製）で測定した。

キャリアの体積平均粒子径はキャリアを電子顕微鏡S4100（日立製作所社製）で観察撮影後、キャリア100個の径を測定して求めた。

帯電制御剤の表面露出ドメイン径は帯電制御剤の種類によって、次の2種類を使い分けて行った。

（1）重金属を含む帯電制御剤を用いた場合は、キャリアを電子顕微鏡S4100に取り付けたエネルギー分散型X線分析装置EMAX model 6923H（HORIBA社製）を用いて加速電圧20kVでマッピングし、ドメイン径を測定した。

（2）帯電制御剤を溶解する溶剤であって、コート樹脂は不溶な溶剤が存在する場合は、キャリアをこの溶剤に一昼夜以上浸漬攪拌したものを、溶剤除去、乾燥後電子顕微鏡S4100（日立製作所社製）で観察撮影し、帯電制御剤が溶出して抜けた穴の大きさを観察した。

## 【 0 0 8 7 】

<キャリア1の作成>

スチレン-アクリル樹脂（スチレン：メチルメタクリレート＝50：50、Mw3万）4重量部をトルエン40重量部に投入し、樹脂ラッカーを作成した。この樹脂ラッカーにカーボンブラック0.5重量部、4級アンモニウム塩帯電制御剤（オリエント社製P51）0.4重量部を投入し、この混合液をサンドミルを用いて30分間微分散し、分散液を作成した。この分散液22.5重量部を、粒径70μmのフェライト粒子100重量部と混合した。さらにこの混合物を真空脱気型ニーダーに入れ、80度に加熱しながら30分間攪拌し、さらに減圧しながら攪拌して溶剤を除去した。溶剤除去後、105μmのメッシュで篩分を行い凝集物を除去してキャリア1を得た。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、117nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、72.3μmであった。

## 【 0 0 8 8 】

<キャリア2の作成>

キャリア1の作製で使用した帯電制御剤P51の使用量を0.1重量部に、フェライト粒子と混合する分散液の量を22.3重量部に変更した以外は、キャリア1と同様の方法でキャリア2を得た。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、16.2nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、71.9μmであった。

## 【 0 0 8 9 】

<キャリア3の作成>

帯電制御剤P51 0.1重量部をメタノール5重量部に溶解後し、帯電制御剤溶液を作成した。キャリア1と同様にして作成した樹脂ラッカー44重量部にカーボンブラック0.5重量部、先に準備した帯電制御剤溶液5.2重量部を添加し、この混合液をサンドミルを用いて30分間微分散し、分散液を作成した。この分散液24.8重量部を、粒径70μmのフェライトコア100重量部と混合した。さらにこの混合物を真空脱気型ニーダーに入れ、80度に加熱しながら30分間攪拌し、さらに減圧しながら攪拌して溶剤を除去した。溶剤除去後、105μmのメッシュで篩分を行い凝集物を除去してキャリア3を得た。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、3.3 nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、72.2 μmであった。

【0090】

<キャリア4の作成>

キャリア1と同様にして樹脂ラッカーを作成した。この樹脂ラッカーにカーボンブラック0.5重量部、4級アンモニウム塩帯電制御剤P51 0.4重量部を投入し、混合液を作成した。この混合液を22.5重量部を、粒径70 μmのフェライト粒子100重量部と混合した。さらにこの混合物を真空脱気型ニーダーに入れ、80度に加熱しながら減圧攪拌して溶剤を除去した。溶剤除去後、105 μmのメッシュで篩分を行い凝集物を除去してキャリア4を得た。

10

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、526 nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、72.5 μmであった。

【0091】

<キャリア5の作成>

キャリア1と同様にして樹脂ラッカーを作成した。この樹脂ラッカーにカーボンブラック0.5重量部、4級アンモニウム塩帯電制御剤P51 0.4重量部を投入し、混合液を作成した。この混合液を22.5重量部を、粒径70 μmのフェライト粒子100重量部と混合した。この混合物をドラフト内に接地した金属缶に入れ、攪拌混合しながら乾燥した。

20

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、753 nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、73.8 μmであった。

【0092】

<キャリア6の作成>

35 μmのフェライト粒子を用いた以外は、キャリア2と同様の方法でキャリア6を作成した。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、15.1 nmであった。

30

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、37.5 μmであった。

【0093】

<キャリア7の作成>

35 μmのフェライト粒子を用いた以外、キャリア4と同様の方法でキャリア7を作成した。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、493 nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、37.8 μmであった。

【0094】

<キャリア8の作成>

帯電制御剤を用いないこと以外はキャリア1と同様にしてキャリア8を作成した。

このキャリアの体積平均粒子径は71.9 μmであった。

40

【0095】

<キャリア9の作成>

カーボンブラックを用いないこと以外はキャリア1と同様にしてキャリア9を作成した。

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、123 nmであった。

このキャリアの体積平均粒子径を測定したところ、73.8 μmであった。

【0096】

50

## &lt; キャリア 10 の作成 &gt;

スチレン - アクリル樹脂 (St : MMA = 50 : 50 Mw 3万) を 400 重量部、帯電制御剤 P - 51 を 40 重量部をバンバリミキサを用いて 100 に加熱し蒸留水 10 重量部を加えながら 10 分間混練し、コート用樹脂を作成した。このコート用樹脂を 4.4 重量部をトルエン 40 重量部に投入し、樹脂ラッカーを作成した。この樹脂ラッカーにカーボンブラック 0.5 重量部を投入した後にサンドミルにて 30 分間微分散し、分散液を作成した。この分散液 22.5 重量部を、粒径 70 μm のフェライト粒子 100 重量部と混合した。さらにこの混合物を真空脱気型ニーダーに入れ、80 に加熱しながら 30 分間攪拌し、さらに減圧しながら攪拌して溶剤を除去した。溶剤除去後、105 μm のメッシュで篩分を行い凝集物を除去してキャリア 10 を得た。

10

このキャリアの帯電制御剤のコート層表面ドメイン径を測定したところ、56 nm であった。

## 【 0097 】

## &lt; トナー 1 の作成 &gt;

線状ポリエステル 93 部

(テレフタル酸、ビスフェノール A、グリセリンから得られた線状ポリエステル :

Mn = 3500、Mw = 12000)

マゼンダ顔料 (C.I.ピグメント・レッド 57) 3 部

パラフィンワックス 4 部

上記材料を予備混合した後、エクストリューダで混練し、得られたスラブを圧延、冷却、破碎後、ジェットミルで粉碎した。さらに、風力式分級機で分級した粗粉と微粉を除去し、平均粒子径 8.0 μm の分級品を得た。

20

この分級品に HMDS (ヘキサメチルジシラザン) で表面処理を行った数平均粒子径 30 nm のルチル型チタニア 0.5 部とシリコンオイルで表面処理を行った体積平均粒径 45 nm のシリカ粒子を 1.5 部を添加して、ヘンシェルミキサにて攪拌混合後、トナー 1 を得た。

このトナーの体積平均粒子径を測定したところ、10.2 μm であった。

## 【 0098 】

## &lt; トナー 2 の作成 &gt;

スチレン 380 部、n - ブチルアクリレート 25 部、アクリル酸 5 部、ドデカンチオール 25 部を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製) 8 部及びアニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC : 第一工業製薬 (株) 製) 9 部をイオン交換水 550 部に溶解したフラスコ中で乳化重合させ、30 分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 5 部を溶解したイオン交換水 50 部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 75 になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、体積平均粒径 = 129 nm、Tg = 60、重量平均分子量 Mw = 11000 が分散された樹脂微粒子分散液が得られた。

30

## 【 0099 】

マゼンダ顔料 (C.I.ピグメント・レッド 57) 60 部、ノニオン性界面活性剤 (ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製) 5 部、イオン交換水 240 部を混合して、溶解、ホモジナイザー (ウルトララックス T50 : IKA 社製) を用いて 30 分間攪拌し、その後、アルティマイザーにて分散処理して平均粒子径が 230 nm である着色剤粒子が分散された着色剤分散剤を調整した。

40

## 【 0100 】

パラフィンワックス (HNPO190 : 日本精蠟 (株) 製、融点 85) 100 部、カチオン性界面活性剤 (サニゾール B50 : 花王 (株) 製) 5 部、イオン交換水 240 部、以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー (ウルトララックス T50 : IKA 社製) を用いて 30 分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径が 523 nm である離型剤粒子が分散された離型剤分散液を調整し

50

た。

【 0 1 0 1 】

樹脂微粒子分散液（複合微粒子調整の時に作成したもの）	2 4 0 部
着色剤分散液	2 5 部
離型剤分散液	4 5 部
ポリ水酸化アルミニウム（浅田化学社製、P a h o 2 S）	0 . 8 部
イオン交換水	8 0 0 部

以上の成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックス T 5 0 : I K A 社製）を用いて混合し、分散した。微粒子の凝集のため、加熱用オイルバス中でフラスコ内を撈拌しながら 4 2 まで加熱し 3 0 分保持した後、更に加熱用オイルバスの温度を上げて 5 8 で 6 0 分間保持した。このスラリー中の粒子の大きさを測定したところ、重量平均粒子径 D 5 0 は 5 . 5  $\mu\text{m}$  となった。その後、凝集体粒子の形状を制御するために、この凝集体粒子を含むスラリーに、1 N 水酸化ナトリウムを追加して、系の pH を 7 . 2 に調整した後ステンレス製フラスコを密閉し、磁気シールを用いて撈拌を継続しながら 8 3 まで加熱し、4 時間保持した。冷却後、このトナー母粒子を濾別し、イオン交換水で 4 回洗浄した後、凍結乾燥してトナー母粒子を得た。

10

【 0 1 0 2 】

このトナー母粒子 1 0 0 重量部に H M D S で表面処理を行った数平均粒子径 3 0 n m のルチル型チタニア 0 . 5 部とシリコンオイルで表面処理を行った体積平均粒径 4 5 n m のシリカ粒子を 1 . 5 部を添加して、ヘンシェルミキサにて撈拌混合後、トナー 2 を得た。トナー 2 の体積平均粒子径は 5 . 5  $\mu\text{m}$  であった。

20

【 0 1 0 3 】

これらのキャリア、トナーを用いて現像剤とトナーカートリッジを準備し、実験用に改造した複写機（A c o l o r 6 3 5 : 富士ゼロックス社製）を用いて画像を出力し画質評価を行った。さらに 1 0 , 0 0 0 枚出力後の画質評価も行った。

テスト結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

	キャリア種	帯電制御剤の 表面ドメイン径 (nm)	キャリア粒径D <sub>c</sub> (μm)	トナー種	トナー粒径 Dt (μm)	Dt <sup>2</sup> /Dc <sup>2</sup> × 400	Dt <sup>2</sup> /Dc <sup>2</sup> × 30000	100枚目の画質 (初期画質)	10000枚後の 画質
実施例1	4	526	72.5	1	10.2	7.9	594	○	○
実施例2	1	117	72.3	1	10.2	8.0	597	◎	◎
実施例3	2	16.2	71.9	1	10.2	8.1	604	◎	◎
実施例4	1	117	72.3	2	5.5	2.3	174	◎	○
実施例5	2	16.2	71.9	2	5.5	2.3	176	◎	◎
実施例6	3	3.3	72.2	2	5.5	2.3	174	○	○
実施例7	7	493	37.8	1	10.2	29.1	2184	◎	◎
実施例8	7	493	37.8	2	5.5	8.5	635	◎	○
実施例9	6	15.1	37.5	2	5.5	8.6	645	◎	◎
実施例10	10	56	72.1	1	10.2	8.0	600	◎	◎
比較例1	5	753	73.8	1	10.2	7.6	573	×	× ×
比較例2	3	3.3	72.2	1	10.2	8.0	599	× ×	× ×
比較例3	4	526	72.5	2	5.5	2.3	173	×	× ×
比較例4	6	15.1	37.5	1	10.2	29.6	2220	× ×	× ×
比較例5	8	—	71.9	1	10.2	8.1	604	× ×	× ×
比較例6	9	123	73.8	1	10.2	7.6	573	×	×

## 凡例の説明

◎:画質が非常に優れている

○:実用上問題ないレベルの画質

×:出力画質は低品質

××:出力画質が低品質で、複写機内部にトナー汚染が発生

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 10 において、出力画像は、潜像再現性、ソリッド画像内の均質性が良く、さらに、地カブリ、トナーのボタ落ちや画像後端部抜けなどが無く、高品質の画像を安定して得ることができた。

また、実施例 2、3、5、7、9、10 は特に画質が高品質で優れており、初期から 10000 枚出力後においてもハイライト部の濃度ムラが無く、複写機内部のトナー汚れが非常に少なく、安定して長期間使用できることが確認できた。

【0106】

比較例 1、3 は初期画質から地カブリが見られ、10,000 枚後には地カブリはさらに顕著になり、トナーぼた落ちも発生し、出力画質としては低品位なものしか得られなかった。10,000 枚後にはトナー舞い、トナーぼた落ちによる複写機内の汚染も発生していた。

10

【0107】

比較例 2、4、5 は初期画質からソリッド画像内の均質性が低く、ハーフトーンのムラや地カブリも顕著であった。さらに、トナー舞いによる複写機内部のトナー汚染も発生していた。10,000 枚後にはさらに画質劣化が進行し、潜像の再現性も低く飛び散りも顕著で、トナーぼた落ちによる画像汚染が顕著であった。複写機内部の汚染も進行し、潜像書き込み光学部までトナー汚染が達し、潜像の書き込み不良も見られた。

比較例 6 においては、出力画像は潜像再現性、ソリッド画像内の均質性が良く、さらに、地カブリ、トナーのボタ落ち、複写機内部の汚れなどは発生しなかったが、初期より画像後端部抜けが顕著で、画質としては劣るものであった。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉野 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 阿久津 弘

(56)参考文献 特開平08-248689(JP,A)  
特開平10-186731(JP,A)  
特開平01-029859(JP,A)  
特開平07-301958(JP,A)  
特開平01-029864(JP,A)  
特開平02-187771(JP,A)  
特開平02-007072(JP,A)  
特開平05-034992(JP,A)  
特開平05-088415(JP,A)  
特開平05-107819(JP,A)  
特開昭63-235960(JP,A)  
特開2001-142251(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/10