

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4549275号  
(P4549275)

(45) 発行日 平成22年9月22日 (2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日 (2010.7.16)

|              |              |                  |      |      |     |
|--------------|--------------|------------------|------|------|-----|
| (51) Int.Cl. |              | F I              |      |      |     |
| <b>GO3G</b>  | <b>9/113</b> | <b>(2006.01)</b> | GO3G | 9/10 | 361 |
| <b>GO3G</b>  | <b>9/09</b>  | <b>(2006.01)</b> | GO3G | 9/10 | 351 |
| <b>GO3G</b>  | <b>9/10</b>  | <b>(2006.01)</b> | GO3G | 9/10 | 352 |
|              |              |                  | GO3G | 9/08 | 361 |
|              |              |                  | GO3G | 9/10 |     |

請求項の数 17 (全 24 頁)

|              |                               |           |                     |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2005-308239 (P2005-308239)  | (73) 特許権者 | 000006747           |
| (22) 出願日     | 平成17年10月24日 (2005.10.24)      |           | 株式会社リコー             |
| (65) 公開番号    | 特開2006-163368 (P2006-163368A) |           | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号    |
| (43) 公開日     | 平成18年6月22日 (2006.6.22)        | (74) 代理人  | 100116713           |
| 審査請求日        | 平成20年3月25日 (2008.3.25)        |           | 弁理士 酒井 正己           |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2004-328639 (P2004-328639)  | (74) 代理人  | 100078994           |
| (32) 優先日     | 平成16年11月12日 (2004.11.12)      |           | 弁理士 小松 秀岳           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                      | (74) 代理人  | 100094709           |
|              |                               |           | 弁理士 加々美 紀雄          |
|              |                               | (72) 発明者  | 鈴木 浩介               |
|              |                               |           | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 |
|              |                               |           | 会社リコー内              |
|              |                               | (72) 発明者  | 近藤 富美雄              |
|              |                               |           | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 |
|              |                               |           | 会社リコー内              |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア及び現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芯材表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該樹脂被覆層中に導電性粒子を含有し、該導電性粒子が基体粒子表面に、二酸化スズ層と該二酸化スズ層上に設けた二酸化スズを含む酸化インジウム層とからなる導電性被覆層を設けてなり、かつ、酸化インジウムとして含有するインジウム(In)原子を0.0001(mass%)以上0.5(mass%)以下含有することを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項2】

導電性粒子の基体粒子として、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、硫酸バリウム、酸化ジルコニウムの各粒子から選ばれる一種又は二種以上を用い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】

導電性粒子の粉体比抵抗が、200(Ω・cm)以下であることを特徴とする請求項1~2のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項4】

前記樹脂被覆層中に非導電性粒子を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項5】

キャリアの体積固有抵抗が、10[Log(Ω・cm)]以上16[Log(Ω・cm)]以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア

ア。

【請求項 6】

キャリアの体積平均粒径が  $20 (\mu\text{m})$  以上  $65 (\mu\text{m})$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 7】

樹脂被覆層の結着樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 8】

樹脂被覆層の結着樹脂がアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

10

【請求項 9】

樹脂被覆層の結着樹脂がアクリル樹脂及びシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 10】

樹脂被覆層に含まれる粒子の粒子径 ( $D$ ) と、該被覆層膜厚 ( $h$ ) が、 $1 < [D/h] < 10$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 11】

樹脂被覆層に含まれる粒子の含有率が、 $10$  (重量%) 以上  $70$  (重量%) 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

20

【請求項 12】

キャリアの  $1000 (10^3 / 4 \cdot A/m)$  における磁気モーメントが、 $40 (A\text{m}^2 / \text{kg})$  以上  $90 (A\text{m}^2 / \text{kg})$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 13】

少なくとも、結着樹脂と着色剤を含有するトナーと、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のキャリアとからなる静電潜像現像用現像剤。

【請求項 14】

トナーがカラートナーであることを特徴とする請求項 13 に記載の静電潜像現像用現像剤。

30

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴とする容器。

【請求項 16】

像担持体上に静電潜像を形成する工程、前記静電潜像を、少なくともキャリアとトナーからなる現像剤で現像し可視像を形成する工程、得られた可視像を記録部材に転写し、定着する工程を有する画像形成方法であって、前記現像剤が請求項 13 又は 14 に記載の静電潜像現像用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 17】

感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は請求項 13 又は 14 に記載の静電潜像現像用現像剤であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像現像に用いるキャリア及び現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を

50

形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナー粒子を付着させて可視像を形成した後、該トナー像を紙等の記録媒体に転写し、定着され、出力画像となる。近年、電子写真方式を用いた複写機やプリンターの技術は、モノクロからフルカラーへの展開が急速になりつつあり、フルカラーの市場は拡大する傾向にある。

【0003】

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色のカラートナーを積層させて全ての色の再現を行なうものである。従って、色再現性に優れ、鮮明なフルカラー画像を得るためには、定着されたトナー画像表面をある程度平滑にして光散乱を減少させる必要がある。このような理由から従来のフルカラー複写機等の画像光沢は10～50%の中～高光沢のものが多かった。

10

【0004】

一般に、乾式のトナー像を記録媒体に定着する方法としては、平滑な表面を持ったローラーやベルトを加熱し、トナーと圧着する接触加熱定着方法が多用されている。この方法は熱効率が高く高速定着が可能であり、カラートナーに光沢や透明性を与えることが可能であるという利点がある反面、加熱定着部材表面と熔融状態のトナーとを加圧下で接触させた後剥離するために、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着して別の画像上に転移する、いわゆるオフセット現象が生じる。

【0005】

このオフセット現象を防止することを目的として、離型性に優れたシリコンゴムやフッ素樹脂で定着ローラー表面を形成し、さらにその定着ローラー表面にシリコンオイル等の離型オイルを塗布する方法が一般に採用されていた。しかしこの方法は、トナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、離型オイルを供給するための装置が必要であり、定着装置が大型化しマシンの小型化に不向きである。このためモノクロトナーでは、熔融したトナーが内部破断しないように結着樹脂の分子量分布の調整等でトナーの熔融時の粘弾性を高め、さらにトナー中にワックス等の離型剤を含有させることにより、定着ローラーに離型オイルを塗布しない(オイルレス化)、或いはオイル塗布量をごく微量とする方法が採用される傾向にある。

20

【0006】

一方、カラートナーにおいてもモノクロ同様マシンの小型化、構成の簡素化の目的でオイルレス化の傾向が見られている。しかし、前述したようにカラートナーでは色再現性を向上させるために定着画像の表面を平滑にする必要があるため熔融時の粘弾性を低下させねばならず、光沢のないモノクロトナーよりオフセットし易く、定着装置のオイルレス化や微量塗布化がより困難となる。また、トナー中に離型剤を含有させると、トナーの付着性が高まり転写紙への転写性が低下し、さらにトナー中の離型剤がキャリア等の摩擦帯電部材を汚染し帯電性を低下させることにより耐久性が低下するという問題を生じる。

30

【0007】

一方、キャリアに関しては、キャリア表面へのトナー成分のフィルミング防止、キャリア均一表面の形成、表面酸化防止、感湿性低下の防止、現像剤の寿命の延長、感光体表面へのキャリア付着防止、感光体のキャリアによるキズあるいは摩耗からの保護、帯電極性の制御または帯電量の調節等の目的で、通常適当な樹脂材料で被覆等を施すことにより固く高強度の被覆層を設けることが行なわれており、例えば特定の樹脂材料で被覆されたもの(特許文献1参照)、更にその被覆層に種々の添加剤を添加するもの(特許文献2～8参照)、更にキャリア表面に添加剤を付着させたものを用いるもの(特許文献9)、更にコート膜厚よりも大きい導電性粒子をコート膜に含有させたものを用いるもの(特許文献10参照)などが開示されている。また特許文献11には、ベンゾグアナミン-n-ブチルアルコール-ホルムアルデヒド共重合体を主成分としてキャリア被覆材に用いることが記載され、特許文献12には、メラミン樹脂とアクリル樹脂の架橋物をキャリア被覆材として用いることが記載されている。

40

【0008】

50

しかし、依然として耐久性、キャリア付着抑制が不十分である。耐久性に関しては、トナーのキャリア表面へのスペント、それに伴う帯電量の不安定化、ならびに被覆樹脂の膜削れによる被覆層の減少及びそれに伴う抵抗低下等が問題であり、初期は良好な画像を得ることができるが、コピー枚数が増加するに連れ複写画像の画質が低下し問題であるため、改良をする必要がある。

【 0 0 0 9 】

更に、より速く、より美しくという要望は高まる一方で、近年のマシンの高速化は著しい。これに伴い、現像剤が受けるストレスも飛躍的に増大しており、従来高寿命とされたキャリアにおいても十分な寿命が得られなくなっている。また、従来よりキャリアの抵抗調整剤としてカーボンブラックを多く用いてきているが、膜削れ或はノ及びカーボンブラックの脱離に起因するカーボンブラックのカラー画像中への移行による色汚れが懸念され、その対策としてこれまで様々な方法が提案されその効果を発揮してきた。

10

【 0 0 1 0 】

例えば、導電性材料(カーボンブラック)を芯材表面に存在させ、樹脂被覆層中には導電性材料を存在させないキャリアが特許文献13により提案されている。また、被覆樹脂層がその厚み方向にカーボンブラックの濃度勾配を持ち、該被覆樹脂層は表面に向かう程カーボンブラック濃度が低くなり、しかも該被覆層の表面にはカーボンブラックが存在しないキャリアが特許文献14により提案されている。また、芯材粒子表面に導電性カーボンを含む内部被覆樹脂層を設け、更にその上に白色系導電性材料を含む表面被覆樹脂層を設けてなる二層コート型キャリアが、特許文献15により提案されている。しかし、近年の高ストレス化には対応できず、色汚れが問題となっており改善の必要がある。

20

【 0 0 1 1 】

そして、色汚れの抜本的な対策としては、色汚れの原因となっているカーボンブラックを排除することが何より一番効果があることは明白である。しかし、単にカーボンブラックを抜いた場合、先にも記したとおりカーボンブラックがその電気抵抗が低いという性質を持つことから、キャリアの抵抗が上がってしまうことになる。一般的に抵抗が高いキャリアを現像剤として用いた場合、コピー画像の面積の画像面では、中央部の画像濃度が非常に薄く、端部のみが濃く表現される、いわゆるエッジ効果の鋭く利いた画像となる。

また、画像が文字や細線の場合は、このエッジ効果のため鮮明な画像となるが、画像が中間調の場合には、非常に再現性の悪い画像となる欠点を有する。

30

【 0 0 1 2 】

一般的に、カーボンブラック以外の抵抗調整剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛などが知られているが、抵抗を下げるという効果としてはカーボンブラックに代わるに十分な効果は得られず、問題の解決に至っておらず、改善の必要がある。

【特許文献1】特開昭58-108548号公報

【特許文献2】特開昭54-155048号公報

【特許文献3】特開昭57-40267号公報

【特許文献4】特開昭58-108549号公報

【特許文献5】特開昭59-166968号公報

40

【特許文献6】特公平1-19584号公報

【特許文献7】特公平3-628号公報

【特許文献8】特開平6-202381号公報

【特許文献9】特開平5-273789号公報

【特許文献10】特開平9-160304号公報

【特許文献11】特開平8-6307号公報

【特許文献12】特許第2683624号公報

【特許文献13】特開平7-140723号公報

【特許文献14】特開平8-179570号公報

【特許文献15】特開平8-286429号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、耐久性に優れ、エッジ効果の生じないキメの細かい画像を長期にわたり形成することができ、色汚れの生じない良好な電子写真用キャリア及び現像剤を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明によれば、下記の電子写真用キャリア、現像剤、画像形成方法、及びプロセスカートリッジが提供される。

(1) 芯材表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該樹脂被覆層中に導電性粒子を含有し、該導電性粒子が基体粒子表面に、二酸化スズ層と該二酸化スズ層上に設けた二酸化スズを含む酸化インジウム層とからなる導電性被覆層を設けてなり、かつ、酸化インジウムとして含有するインジウム(In)原子を0.0001(mass%)以上0.5(mass%)以下含有することを特徴とする電子写真用キャリア。

(2) 導電性粒子の基体粒子として、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、硫酸バリウム、酸化ジルコニウムの各粒子から選ばれる一種又は二種以上を用いることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真用キャリア。

(3) 導電性粒子の粉体比抵抗が、200( $\cdot$ cm)以下であることを特徴とする上記(1)~(2)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(4) 前記樹脂被覆層中に非導電性粒子を含有することを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

## 【0015】

(5) キャリアの体積固有抵抗が、10[Log( $\cdot$ cm)]以上16[Log( $\cdot$ cm)]以下であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(6) キャリアの体積平均粒径が20( $\mu$ m)以上65( $\mu$ m)以下であることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(7) 樹脂被覆層の結着樹脂がシリコーン樹脂であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(8) 樹脂被覆層の結着樹脂がアクリル樹脂であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(9) 樹脂被覆層の結着樹脂がアクリル樹脂及びシリコーン樹脂であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(10) 樹脂被覆層に含まれる粒子の粒子径(D)と、該被覆層膜厚(h)が、 $1 < [D/h] < 10$ であることを特徴とする上記(1)~(9)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(11) 樹脂被覆層に含まれる粒子の含有率が、10(重量%)以上70(重量%)以下であることを特徴とする上記(1)~(10)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

(12) キャリアの1000( $10^3/4 \cdot A/m$ )における磁気モーメントが、40( $A \cdot m^2/kg$ )以上90( $A \cdot m^2/kg$ )以下であることを特徴とする上記(1)~(11)のいずれかに記載の電子写真用キャリア。

## 【0016】

(13) 少なくとも、結着樹脂と着色剤を含有するトナーと上記(1)~(12)のいずれか1項に記載のキャリアとからなる静電潜像現像用現像剤。

(14) トナーがカラートナーであることを特徴とする上記(13)に記載の静電潜像現像用現像剤。

(15) 上記(13)又は(14)に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴

10

20

30

40

50

とする容器。

(16) 像担持体上に静電潜像を形成する工程、前記静電潜像を、少なくともキャリアとトナーからなる現像剤で現像し可視像を形成する工程、得られた可視像を記録部材に転写し、定着する工程を有する画像形成方法あって、前記現像剤が上記(13)又は(14)に記載の静電潜像現像用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

(17) 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は上記(13)又は(14)に記載の静電潜像現像用現像剤であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

10

【0017】

本発明のキャリアは、キャリア付着の発生が無く、エッジ効果を抑えた、文字部などの細線の再現性が良い高精細な画像が得られる。更に、帯電量及び抵抗の変化が少ないので、コピー枚数が増加するにつれ発生する複写画像の画質劣化が大幅に改善され、長期にわたり良好な画像を維持することができるという優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、芯材表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該キャリアがインジウム(In)を0.0001(mass%)以上0.5(mass%)以下含有することで、改善効果が顕著であることが判った。これは、Inは酸化物やそれ以外の化合物などとしてキャリア中に存在することで、抵抗調整効果を発揮する為で、実質的にキャリア中にこの範囲の量で含有することで効果が良好となる。In含有量が0.0001(mass%)未満の場合には、抵抗調整機能を発揮する導電路の形成が少なく、抵抗調整効果が充分得られないので好ましくない。一方、0.5(mass%)を超える場合には、導電路の形成が過多となり抵抗が低くなり過ぎるため、キャリア付着などが生じ実質的に使用できないレベルまで品質が低下するので好ましくない。

20

【0019】

更に、芯材表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該樹脂被覆層中に導電性粒子を含有し、該導電性粒子が酸化インジウムを含有する、更には該導電性粒子が基体粒子表面に、二酸化スズ層と該二酸化スズ層上に設けた二酸化スズを含む酸化インジウム層とからなる導電性被覆層を設けてなる導電性粒子であり、該キャリアがInを0.0001(mass%)以上0.5(mass%)以下含有することで、改善効果が顕著であることが判った。これは、該導電性粒子が、適宜の方法によって基体粒子の表面の下層に二酸化スズ層を設け、その上に導電層である二酸化スズを含む酸化インジウムの層を設けた構成となっているので、上層の導電層を粒子表面に均一かつ強固に固定化することができるので、抵抗調整効果を充分発揮することが可能となるためと考えられる。

30

【0020】

更に、In含有量が上記の範囲であることが重要である。先にも記したとおり、In含有量が0.0001(mass%)未満の場合には、抵抗調整機能を発揮する導電路の形成が少なく、抵抗調整効果が充分得られないので好ましくない。一方、0.5(mass%)を超える場合には、導電路の形成が過多となり抵抗が低くなり過ぎるため、キャリア付着などが生じ実質的に使用できないレベルまで品質が低下するので好ましくない。

40

【0021】

ここで、上記導電性被覆層を形成する方法としては、例えば基体粒子表面へ二酸化スズの水和物を被覆させ、その後二酸化スズの水和物を含む酸化インジウム水和物を被覆させ、これを不活性ガス雰囲気中で350~750 加熱処理する方法が好ましいが、必ずしもこれに限定するものではない。

【0022】

50

本発明でいうキャリア中のIn含有率とは、ZSX100e型(リガク社製)蛍光X線の、含有元素スキャン機能であるEZスキャンを用いて測定することができる。更に具体的に説明すると、まず測定サンプルの処理は、ポリエステルフィルム上に粘着剤を塗布したシールにキャリアを均一に付着させる。これを、測定サンプル台にセットし、次の条件を選択[測定範囲：B-U, 測定径：30mm, 試料形態：金属, 測定時間：長い, 雰囲気：真空]し、測定することで得ることができる。

#### 【0023】

更に、導電性粒子の基体が、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、硫酸バリウム、酸化ジルコニウムのいずれかを、単独或いは複数を併用して用いることで、改善効果が顕著である。これは、粒子表面の導電処理との相性が良く、導電処理効果が良好に発揮されるためであると考えられる。また、本発明では上記粒子に限定するものではなく、これら以外にも、良好に効果を発揮するものについては用いることができる。

10

#### 【0024】

更に、導電性粒子の粉体比抵抗が、200( $\cdot\text{cm}$ )以下であることで、改善効果が顕著である。これは、この導電性粒子を含有させている目的が抵抗調整であるので、効率的に抵抗を下げる効果を得る必要があるためである。導電性粒子の粉体比抵抗は0.1( $\cdot\text{cm}$ )以上が好ましく、より好ましくは0.1( $\cdot\text{cm}$ )以上100( $\cdot\text{cm}$ )以下、更に好ましくは0.1( $\cdot\text{cm}$ )以上15( $\cdot\text{cm}$ )以下、特に好ましくは0.1( $\cdot\text{cm}$ )以上5.0( $\cdot\text{cm}$ )以下である。

20

#### 【0025】

本発明における導電性粒子の粉体比抵抗は、次のようにして測定することができる。例えば図2に示すように、内径1インチの円筒状の塩化ビニル管の中に、試料を5g入れ、その上下を電極で挟む。これら電極をプレス機により、10kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加える。続いて、この加圧した状態で、LCRメータ(横河-HEWLETT-PACKARD 4216A)による測定を行い、抵抗( $r$ )を得る。得られた抵抗値を、下記数式1により計算して、粉体比抵抗を求めることができる。

<数式1>

$$\text{粉体比抵抗}(\cdot\text{cm}) = (2.54/2)^2 \times (\quad / H \times r)$$

ただし、前記数式1中、Hは試料の厚みを表す。rは抵抗値を表す。

30

#### 【0026】

本発明に適した導電性粒子のより詳細な製造方法として、以下のような態様が挙げられる。

下層の二酸化スズの水和物の被膜を形成させる方法としては、種々の方法がある。例えば、基体の白色無機顔料の水懸濁液に、スズ塩またはスズ酸塩の溶液を添加した後、アルカリまたは酸を添加する方法、スズ塩またはスズ酸塩とアルカリまたは酸とを別々に並行して添加し被覆処理する方法等がある。白色無機顔料粒子表面に酸化スズの含水物を均一に被覆処理するには、後者の並行添加の方法がより適しており、この時、水懸濁液を50~100に加熱保持することがより好ましい。又、スズ塩またはスズ酸塩とアルカリまたは酸とを並行添加する際のpHを2~9とする。二酸化スズ水和物の等電点はpH5.5であるので、好ましくはpH2~5あるいはpH6~9を維持することが重要で、これによりスズの加水反応生成物を白色無機顔料粒子表面に均一に沈着させることができる。

40

#### 【0027】

スズ塩としては、例えば、塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズ等を使用することができる。また、スズ酸塩としては、例えば、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム等を使用することができる。

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水、アンモニアガス等、酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等を使用することができる。

#### 【0028】

50

二酸化スズの水和物の被覆量は基体の白色無機顔料に対して、 $\text{SnO}_2$ として0.5～50重量%であり、好ましくは1.5～40重量%である。少な過ぎると、上に被覆する酸化スズを含む酸化インジウムの水和物の被覆状態が不均一となり、しかも、基体の無機顔料の影響を受け、粉体の体積固有抵抗が高くなる。多過ぎると、基体の無機顔料粒子表面に密着していない酸化スズの水和物の量が多くなり、被覆が不均一になり易い。

#### 【0029】

次に上層の二酸化スズを含む酸化インジウムの水和物の被覆を形成させる方法も種々の方法があるが、先に被覆した二酸化スズの水和物の被膜を溶解させないため、スズ塩及びインジウム塩の混合溶液とアルカリとを別々に並行して添加し被膜を形成させる方法がより好ましい。この時、水懸濁液を50～100に加温することがより好ましい。また、混合溶液とアルカリとを並行添加する際のpHは2～9とし、好ましくはpH2～5あるいは、pH6～9で維持することが重要で、これによりスズ及びインジウムの加水反応生成物を均一に沈着させることができる。

スズの原料としては、例えば、塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズ等を使用することができる。インジウムの原料としては、例えば、塩化インジウム、硫酸インジウム等を使用することができる。

#### 【0030】

二酸化スズ添加量は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対して $\text{SnO}_2$ として0.1～20重量%、好ましくは、2.5～15重量%であり、少な過ぎても、多過ぎても所望の導電性が得られない。

酸化インジウムの処理量は基体の無機顔料に対して、 $\text{In}_2\text{O}_3$ として5～200重量%、好ましくは8～150重量%であり、少な過ぎると所望の導電性が得られず、多過ぎても導電性はほとんど向上せず、また、高価になりコスト面からも好ましくない。

#### 【0031】

なお、本明細書において、「導電性」粉末（粒子）とは、粉体の比抵抗値として1～500・cmの値を有するものを意味する。後述する実施例においても示されるように、本発明により、アンチモン含有品と同程度の100・cm以下、場合により10・cm以下という非常に導電性に優れた白色導電性粉末（導電性粒子）を得ることができる。

#### 【0032】

加熱処理を行う際には、350～750で非酸化性雰囲気にて行うことが好ましく、空気中で加熱処理したものと比べると粉体の非抵抗を2～3桁低くすることができる。

非酸化性雰囲気とするためには、不活性ガスが使用できる。不活性ガスとしては例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス等を使用することができる。工業的には、窒素ガスを吹き込みながら加熱処理を行うことがコスト的に有利であり、特性の安定したものが得られる。

加熱する際の温度は350～750、好ましくは400～700であり、この範囲より低い場合にも、高い場合にも、所望の導電性が得がたい。また、加熱時間は、短かすぎる場合には加熱効果がなく、長すぎてもそれ以上の効果が望めないことから、15分～4時間程度が適当であり、好ましくは、1～2時間程度である。

#### 【0033】

更に、非導電性粒子を含有することで、改善効果が顕著である。これにより、被覆層構成の自由度を確保することができ、キャリアの表面形状、被覆膜の物性を任意にコントロールしやすくなる。すなわち、導電性粒子と非導電性粒子をバランス良く併用することにより、被覆層の膜強度やキャリアの表面形状などを維持しつつ抵抗調整することが可能となる。ここでいう非導電性粒子とは、例えば無機酸化粒子、樹脂微粒子等が挙げられ、導電性粒子の基体に用いているものも含まれるが、これに限定されるものではない。更に、被覆樹脂の構成をより均一化するという視点からすると、導電性粒子の基体に用いている粒子と同一粒子を用いることが好ましい。

本発明における非導電性粒子とは、先に記した導電性粒子の抵抗値の範囲を超えるものを指す。即ち、500・cmを超えるものであり、一般的な非導電性粒子の定義とは異なる。

10

20

30

40

50



## 【0034】

更に、キャリアの体積固有抵抗が、 $10 [\text{Log}(\cdot \text{cm})]$ 以上 $16 [\text{Log}(\cdot \text{cm})]$ 以下であることで、改善効果が顕著である。これは、体積固有抵抗が $10 [\text{Log}(\cdot \text{cm})]$ 未満の場合、非画像部でのキャリア付着が生じ好ましくない。一方、体積固有抵抗が $16 [\text{Log}(\cdot \text{cm})]$ を超える場合、エッジ効果が許容できないレベルに悪化して好ましくない。なお、ハイレジスト計の測定可能下限を下回った場合には、実質的には体積固有抵抗値は得られず、ブレークダウンしたものとして扱うことにする。

## 【0035】

本発明でいうキャリアの体積固有抵抗とは、図3に示すように、電極間距離 $0.2 \text{ cm}$ 、表面積 $2.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の電極32a、電極32bを収容したフッ素樹脂製容器からなるセル31に、キャリア33を充填し、落下高さ： $1 \text{ cm}$ 、タッピングスピード： $30 \text{ 回/min}$ 、タッピング回数： $10 \text{ 回}$ のタッピングを行う。次に、両電極間に $1000 \text{ V}$ の直流電圧を印加し、 $30 \text{ 秒}$ 後の抵抗値を、ハイレジスタンスメーター4329A（横川ヒューレットパカード株式会社製：High Resistance Meter）により測定し、得られた抵抗値 $r$ を、下式のとおり計算して体積固有抵抗 $R$ とする。

$$R = \text{Log} [ r \times ( 2.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} ) \div 0.2 \text{ cm} ] \quad [ \text{Log}(\cdot \text{cm}) ]$$

## 【0036】

更に、キャリアの体積平均粒径が $20 (\mu\text{m})$ 以上 $65 (\mu\text{m})$ 以下であることで、改善効果が顕著である。これは、体積平均粒径が $20 (\mu\text{m})$ 未満の場合は、粒子の均一性が低下することと、マシン側で充分使いこなす技術が確立できていないことにより、キャリア付着などの問題が生じ好ましくない。一方、 $65 (\mu\text{m})$ を超える場合には、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。

## 【0037】

更に、樹脂被覆層に含有される結着樹脂がシリコーン樹脂であることで、改善効果が顕著である。これは、シリコーン樹脂は表面エネルギーが低いためトナー成分のスペントがし難く、膜削れが生じるためのスペント成分の蓄積が進み難い効果が得られるためである。

本発明でいうシリコーン樹脂とは、一般的に知られているシリコーン樹脂全てを指し、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や、アルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂などが挙げられるが、これに限るものではない。例えば、市販品としてストレートシリコーン樹脂としては、信越化学製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410等が挙げられる。この場合、シリコーン樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。更に、変性シリコーン樹脂としては、信越化学製のKR206（アルキド変性）、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・シリコン社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキド変性）などが挙げられる。

## 【0038】

更に、樹脂被覆層に含有される結着樹脂がアクリル樹脂であることで、改善効果が顕著である。これは、アクリル樹脂は接着性が強く脆性が低いので、耐磨耗性に非常に優れた性質を持ち、被覆膜削れや膜剥がれといった劣化が発生しづらいので、被覆層を安定的に維持することが可能であるとともに、強い接着性により導電性粒子など被覆層中に含有する粒子を強固に保持することができる。特に、被覆層膜厚よりも大きな粒径を有する粒子の保持には強力な効果を発揮することができる。

## 【0039】

本発明でいうアクリル樹脂とは、アクリル成分を有する樹脂全てを指し、特に限定するものではない。また、アクリル樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分を少なくとも1つ以上同時に用いることも可能である。ここで言う架橋反応する他成分

10

20

30

40

50

とは、例えばアミノ樹脂、酸性触媒などが挙げられるが、これに限るものではない。ここで言うアミノ樹脂とはグアナミン、メラミン樹脂等を指すが、これらに限るものではない。また、ここで言う酸性触媒とは、触媒作用を持つもの全てを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール/イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限るものではない。

#### 【0040】

更に、樹脂被覆層に含有される結着樹脂がアクリル樹脂及びシリコン樹脂であることで、改善効果が顕著である。これは、先にも記載したが、アクリル樹脂は接着性が強く脆性が低いので耐摩耗性に非常に優れた性質を持つが、その反面、表面エネルギーが高いため、スペントし易いトナーとの組み合わせでは、トナー成分スペントが蓄積することによる帯電量低下など不具合が生じる場合がある。その場合、表面エネルギーが低いトナー成分のスペントがし難く、膜削れが生じるためのスペント成分の蓄積が進み難い効果が得られるシリコン樹脂を併用することで、この問題を解消することができる。しかし、シリコン樹脂は接着性が弱く脆性が高いので、耐摩耗性が悪いという弱点も有するため、この2種の樹脂の性質をバランス良く得ることが重要であり、これによりスペントがし難く耐摩耗性も有する被覆膜を得ることが可能となる。

#### 【0041】

本発明における樹脂被覆層に含有される結着樹脂量については、含有率が0.1重量%以上1.5重量%以下の範囲が好ましい。含有率が0.1重量%未満の場合、被覆膜が殆ど無い状態となるため、被覆膜の効果が十分に発揮できず好ましくない。一方、1.5重量%を超える場合、膜厚の増加とともに膜の削れ量が増加傾向にあるため好ましくないが、これに限るものではない。ここで言う結着樹脂の含有率とは、以下の式で示すものである。

結着樹脂の含有率(重量%)

$$= [\text{被覆樹脂固形分総量} \div (\text{被覆樹脂固形分総量} + \text{芯材量})] \times 100$$

ここで、被覆樹脂固形分総量とは、樹脂被覆層中の樹脂(結着樹脂)のみの総量をいう。

#### 【0042】

更に、被覆層に含まれる粒子の粒子径(平均一次粒子径)(D)と、該被覆層膜厚(h)が、 $1 < [D/h] < 10$ であることで、改善効果が顕著である。これは、該粒子径(D)と該被覆樹脂膜厚(h)が $1 < [D/h] < 10$ であることで、被覆膜に比べ粒子の方が凸となるので、現像剤を摩擦帯電させるための攪拌により、トナーとの摩擦あるいはキャリア同士の摩擦で、結着樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和することができる。これにより、帯電発生箇所である結着樹脂の膜削れも抑制することが可能となる。

更に、キャリア表面に被覆膜に比べ凸となる粒子が多数存在するため、キャリア同士の摩擦接触によりキャリア表面に付着したトナーのスペント成分を効率良く掻き落とすクリーニング効果も発揮し、トナースペントを防止することができる。[D/h]が1以下の場合、粒子は結着樹脂中に埋もれてしまうため、効果が著しく低下し好ましくない。[D/h]が10以上の場合、粒子と結着樹脂との接触面積が少ないため十分な拘束力が得られず、該粒子が容易に脱離してしまうため好ましくない。

#### 【0043】

本発明において、樹脂被覆層の膜厚(h)、及び被覆層に含まれる粒子の粒子径(平均一次粒子径)(D)は、以下のように測定される値である。

[被覆層膜厚h]

被覆層膜厚hの測定方法は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてキャリア断面を観察し、下記の定義に基づき算出する。(図4を参照)

(1) 芯材表面と粒子との間に存在する樹脂部の厚み: ha

(haは、キャリア断面をキャリア表面に沿って、粒子1つあたり一点を、計50点測定し、得られた測定値を平均した値とする。このとき、各粒子における計測ポイントは、粒子を芯材表面の最短距離とする。)

10

20

30

40

50

(2) 粒子間に存在する樹脂部の厚み：h b

(h bは、キャリア断面をキャリア表面に沿って、粒子と粒子の間隙1つあたり一点を、計50点測定し、得られた測定値を平均した値とする。計測ポイントは、粒子間の隙間の最短部分とする)

(3) 芯材や粒子上の樹脂部の厚み：h c

(h cは、キャリア断面をキャリア表面に沿って0.2 μm間隔で50点測定し、得られた測定値を平均した値とする。)

$$h = (h a + h b + h c) / 3$$

【0044】

[平均一次粒子径D]

平均一次粒子径Dの測定方法は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてキャリア断面を観察し、下記の定義に基づき算出する(図4を参照)。即ち、コート層中の断面に観察される粒子(導電性粒子、非導電性粒子のどちらか一方に限定されず、両方を含む)50粒の平均粒径をもって、平均一次粒子径とする。

【0045】

更に、樹脂被覆層に含まれる粒子の含有率が、10(重量%)以上70(重量%)以下であることで、改善効果が顕著である。これは、10重量%よりも少ない場合には、キャリア粒子表面での結着樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が少ないため、結着樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和する効果が小さいので、十分な耐久性が得られず好ましくない。一方、70重量%よりも多い場合には、キャリア表面での結着樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が過多となるため、帯電発生箇所である結着樹脂の占める割合が不十分となり、十分な帯電能力を発揮できない。それに加え、結着樹脂量に比べ粒子量が多過ぎるので、結着樹脂による粒子の保持能力が不十分となり、粒子が脱離し易くなるので、帯電量や抵抗等の変動量が増え十分な耐久性が得られず好ましくない。ここで言う粒子の含有率とは、導電性粒子と非導電性粒子とを合算したものの含有率であり、以下の式で示すものである。

$$\text{粒子の含有率(重量\%)} = [\text{粒子} \div (\text{粒子} + \text{被覆樹脂固形分総量})] \times 100$$

【0046】

更に、キャリアの1000(10<sup>3</sup>/4 · A/m)(1Koe)における磁気モーメントが、40(Am<sup>2</sup>/kg)以上90(Am<sup>2</sup>/kg)以下であることで、改善効果が顕著である。これは、この範囲とすることで、キャリア粒子間の保持力が適正に保たれるので、キャリアまたは現像剤へのトナーの分散(混ざり)が素早く良好となるが、1Koeにおける磁気モーメントが40Am<sup>2</sup>/kg未満の場合は、磁気モーメント不足によりキャリア付着が生じ好ましくない。一方、1Koeにおける磁気モーメントが90Am<sup>2</sup>/kgを超える場合には、現像時に形成する現像剤の穂が硬くなり過ぎるため、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので好ましくない。

【0047】

本発明でいうキャリアの芯材としては、電子写真用二成分キャリアとして公知のもの、例えば、フェライト、Cu-Znフェライト、Mnフェライト、Mn-Mgフェライト、Mn-Mg-Srフェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル等キャリアの用途、使用目的に合わせ適宜選択して用いればよく、例に限るものではない。

【0048】

更に、少なくとも、結着樹脂と着色剤を含有するトナーと、本発明のキャリアとを組み合わせた静電潜像現像用現像剤とすることで、改善効果が顕著である。これは、本発明のキャリアは高精細な画像が得られ、更に高寿命であるため、本発明のキャリアを用いた現像剤は優れた品質を得ることができる。特に離型剤を含有するトナーと組み合わせるときに、本発明のキャリアは高寿命であるため好ましい。

【0049】

更に、トナーがカラートナーであることで、改善効果が顕著である。これは、本発明のキャリアは、被覆層にカーボンブラックを含有していないので、膜削れ等に伴うカーボン

10

20

30

40

50

ブラックによる画像の色汚れを生じない。従って、色再現性が重要視されたカラー現像剤に非常に向いている。ここで言うカラートナーとは、一般的にカラー単色で用いられるカラートナーだけではなく、フルカラー用として用いられるイエロー、マゼンダ、シアン、レッド、グリーン、ブルーなどが挙げられる。

#### 【0050】

ここで、本発明におけるトナーについて詳しく説明する。本発明でいうトナーとは、モノクロトナー、カラートナー、フルカラートナーを問わず、一般的にいうトナー全てを含む。例えば、従来より用いられている混練粉碎型のトナーや、近年用いられるようになってきた多種の重合トナーなどが挙げられる。更に、離型剤を有するいわゆるオイルレストナーも用いることができる。一般的に、オイルレストナーは離型剤を含有するため、この離型剤がキャリア表面に移行するいわゆるスペントが生じやすいが、本発明のキャリアは耐スペント性が優れているため、長期にわたり良好な品質を維持できる。特にオイルレスフルカラートナーにおいては、結着樹脂が軟らかいため一般的にスペントし易いと言われるが、本発明のキャリアは非常に向いていると言える。

10

#### 【0051】

本発明におけるトナーに用いる結着樹脂としては、公知のものが使用できる。例えばポリスチレン、ポリ-p-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロルメタア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-ビニルメチルエーテル共重合体、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-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリチメルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独あるいは混合して使用できる。

20

#### 【0052】

そして、圧力定着用結着樹脂としては、公知のものを混合して使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂等のオレフィン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などが単独あるいは混合して使用でき、これらに限られるものではない。

30

#### 【0053】

本発明のカラートナー等のトナーに用いられる着色剤としては、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な公知の顔料や染料全てが使用でき、ここで挙げるものに限らない。例えば、黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマメントイエローNCG、タートラジンレーキが挙げられる。

40

#### 【0054】

橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、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、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGKが挙げられる。

#### 【0055】

50

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、プリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、プリリアントカーミン3Bが挙げられる。

【0056】

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。

【0057】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、等がある。

黒色顔料としては、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物が挙げられる。

また、これら着色剤は1種または2種以上を使用することができる。

【0058】

更に、本発明で用いるトナーには上記結着樹脂、着色剤の他に、定着助剤を含有することもできる。これにより、定着ロールにトナー固着防止用オイルを塗布しない定着システム、いわゆるオイルレスシステムにおいても使用できる。定着助剤としては、公知のものが使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコーンワニス、カルナウバワックス、エステルワックス等が使用でき、これに限られるものではない。

【0059】

本発明のカラートナー等のトナーには必要に応じ帯電制御剤をトナー中に含有させることができる。例えば、ニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例えばC.I. Basic Yellow 2 (C.I. 41000)、C.I. Basic Yellow 3、C.I. Basic Red 1 (C.I. 45160)、C.I. Basic Red 9 (C.I. 42500)、C.I. Basic Violet 1 (C.I. 42535)、C.I. Basic Violet 3 (C.I. 42555)、C.I. Basic Violet 10 (C.I. 45170)、C.I. Basic Violet 14 (C.I. 42510)、C.I. Basic Blue 1 (C.I. 42025)、C.I. Basic Blue 3 (C.I. 51005)、C.I. Basic Blue 5 (C.I. 42140)、C.I. Basic Blue 7 (C.I. 42595)、C.I. Basic Blue 9 (C.I. 52015)、C.I. Basic Blue 24 (C.I. 52030)、C.I. Basic Blue 25 (C.I. 52025)、C.I. Basic Blue 26 (C.I. 44045)、C.I. Basic Green 1 (C.I. 42040)、C.I. Basic Green 4 (C.I. 42000)など、これらの塩基性染料のレーキ顔料、C.I. Solvent Black 8 (C.I. 26150)、ベンゾイルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルクロライド、等の四級アンモニウム塩、或いはジブチル又はジオクチルなどのジアルキルスズ化合物、ジアルキルスズボレート化合物、グアニジン誘導体、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂、特公昭41-20153号公報、特公昭43-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報に記載されているモノアゾ染料の金属錯塩、特公昭55-42752号公報、特公昭59-7385号公報に記載されているサルチル酸、ジアルキルサルチル酸、ナフト工酸、ジカルボン酸のZn、Al、Co、

10

20

30

40

50

Cr、Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、有機ホウ素塩類、含フッ素四級アンモニウム塩、カリックスアレン系化合物等が挙げられる。ブラック以外のカラートナーは、当然目的の色を損なう荷電制御剤の使用は避けるべきであり、白色のサリチル酸誘導体の金属塩等が好適に使用される。

#### 【0060】

外添剤については、シリカや酸化チタン、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素等の無機微粒子や樹脂微粒子を母体トナー粒子に外添することにより転写性、耐久性をさらに向上させている。転写性や耐久性を低下させるワックスをこれらの外添剤で覆い隠すこととトナー表面が微粒子で覆われることによる接触面積が低下することによりこの効果が得られる。これらの無機微粒子はその表面が疎水化処理されていることが好ましく、疎水化処理されたシリカや酸化チタン、といった金属酸化物微粒子が好適に用いられる。

10

#### 【0061】

樹脂微粒子としては、ソープフリー乳化重合法により得られた平均粒径0.05~1μm程度のポリメチルメタクリレートやポリスチレン微粒子が好適に用いられる。

さらに、疎水化処理されたシリカ及び疎水化処理された酸化チタンを併用し、疎水化処理されたシリカの外添量より疎水化処理された酸化チタンの外添量を多くすることにより湿度に対する帯電の安定性にも優れたトナーとすることができる。

#### 【0062】

上記の無機微粒子と併用して、比表面積20~50m<sup>2</sup>/gのシリカや平均粒径がトナーの平均粒径の1/100~1/8である樹脂微粒子のように従来用いられていた外添剤より大きな粒径の外添剤をトナーに外添することにより耐久性を向上させることができる。これはトナーが現像装置内でキャリアと混合・攪拌され帯電し現像に供される過程でトナーに外添された金属酸化物微粒子等の外添剤は母体トナー粒子に埋め込まれていく傾向にあるが、これらの金属酸化物微粒子より大きな粒径の外添剤をトナーに外添することにより金属酸化物微粒子が埋め込まれることを抑制することができるためである。上記した無機微粒子や樹脂微粒子はトナー中に含有(内添)させることにより外添した場合より効果は減少するが転写性や耐久性を向上させる効果が得られるとともにトナーの粉碎性を向上させることができる。また、外添と内添を併用することにより外添した微粒子が埋め込まれることを抑制することができるため優れた転写性が安定して得られるとともに耐久性も向上する。

20

30

#### 【0063】

なお、ここで用いる疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。ジメチルジクロルシラン、トリメチルククロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルジクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、*m*-クロルエチルトリクロルシラン、*p*-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、*p*-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニル-トリス(*n*-メトキシエトキシ)シラン、*n*-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルククロルシラン、オクチル-トリクロルシラン、デシル-トリクロルシラン、ノニル-トリクロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル)-トリクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル)-トリクロルシラン、ジベンチル-ジクロルシラン、ジヘキシル-ジクロルシラン、ジオクチル-ジクロルシラン、ジノニル-ジクロルシラン、ジデシル-ジクロルシラン、ジドデシル-ジクロルシラン、ジヘキサデシル-ジクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル)-オクチル-ジクロルシラン、ジオクチル-ジクロルシラン、ジデセニル-ジクロルシラン、ジノネニル-ジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシル-ジクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルベンチル-ジクロルシラン、トリヘキシル-クロルシラン、トリオクチル-クロルシラン、トリデシル-クロルシラン、ジオクチル-メチル-クロルシラン、オクチル-ジメチル-クロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル)-ジエチル-クロ

40

50

ルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等。この他チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤も使用可能である。この他、クリーニング性の向上等を目的とした外添剤として、脂肪酸金属塩やポリフッ化ビニリデンの微粒子等の滑剤等も併用可能である。

#### 【0064】

本発明のトナー製造法は粉砕法、重合法など従来公知の方法全てが適用できる。例えば粉砕法の場合、トナーを混練する装置としては、バッチ式の2本ロール、バンバリーミキサーや連続式の2軸押し機、例えば神戸製鋼所製KTK型2軸押し機、東芝機械社製TEM型2軸押し機、KCK社製2軸押し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押し機、栗本鉄工所製KEX型2軸押し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コニーダ等が好適に用いられる。以上により得られた溶融混練物は冷却した後粉砕されるが、粉砕は、例えば、ハンマーミルやロートプレックス等を用いて粗粉砕し、更にジェット気流を用いた微粉砕機や機械式の微粉砕機などを使用することができる。

10

#### 【0065】

粉砕は、平均粒径が3～15 $\mu\text{m}$ になるように行うのが望ましい。さらに、粉砕物は風力式分級機等により、5～20 $\mu\text{m}$ に粒度調整されることが好ましい。次いで、外添剤の母体トナーへ外添が行われるが、母体トナーと外添剤をミキサー類を用い混合・攪拌することにより外添剤が解砕されながらトナー表面に被覆される。この時、無機微粒子や樹脂微粒子等の外添剤が均一にかつ強固に母体トナーに付着させることが耐久性の点で重要である。以上はあくまでも例でありこれに限るものではない。

20

#### 【0066】

本発明の現像剤は、例えば図1に示すようなプロセスカートリッジを備えた画像形成装置に於いて使用することができる。

本発明においては、感光体、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

#### 【0067】

図1に示したプロセスカートリッジは、感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段を備えている。動作を説明すると、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

30

#### 【実施例】

40

#### 【0068】

次に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお部は重量基準である。

#### 【0069】

(導電性粒子1の製造)

酸化アルミニウム(平均一次粒径0.35 $\mu\text{m}$ )200gを水2.5リットルに分散させて水懸濁液とした。この懸濁液を80に加温保持した。別途用意した塩化第二スズ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )25gを2N塩酸200ミリリットルに溶かした溶液と12重量%アンモニア水とを、懸濁液のpHを7～8に保持するように添加した。引き続き別途用意した塩化インジウム( $\text{InCl}_3$ )75gおよび塩化第二スズ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )1

50

0 g を 2 N 塩酸 8 0 0 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように滴下した。滴下終了後、処理懸濁液を濾過、洗浄し、得られた処理顔料のケーキを 1 2 0 で乾燥した。

次いで得られた乾燥粉末を窒素ガス気流中 ( 1 リットル / 分 ) で 5 0 0 にて 1 . 5 時間熱処理して、目的とする白色導電性粉末 ( 導電性粒子 1 ) を得た。

【 0 0 7 0 】

( 導電性粒子 2 の製造 )

酸化アルミニウム ( 平均一次粒径 0 . 1 2 μ m ) 2 0 0 g を水 7 . 3 リットルに分散させて水懸濁液とした。この懸濁液を 8 0 に加温保持した。別途用意した塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 7 3 g を 2 N 塩酸 5 8 7 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを、懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように添加した。引き続き別途用意した塩化インジウム (  $I n C l _ 3$  ) 2 2 0 g および塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 2 9 g を 2 N 塩酸 2 3 4 7 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように滴下した。滴下終了後、処理懸濁液を濾過、洗浄し、得られた処理顔料のケーキを 1 2 0 で乾燥した。

10

次いで得られた乾燥粉末を窒素ガス気流中 ( 1 リットル / 分 ) で 5 0 0 にて 1 . 5 時間熱処理して、目的とする白色導電性粉末 ( 導電性粒子 2 ) を得た。

【 0 0 7 1 】

( 導電性粒子 3 の製造 )

酸化アルミニウム ( 平均一次粒径 0 . 3 5 μ m ) 2 0 0 g を水 0 . 1 8 リットルに分散させて水懸濁液とした。この懸濁液を 8 0 に加温保持した。別途用意した塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 1 . 8 g を 2 N 塩酸 1 5 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを、懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように添加した。引き続き別途用意した塩化インジウム (  $I n C l _ 3$  ) 5 . 5 g および塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 0 . 7 3 g を 2 N 塩酸 5 9 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように滴下した。滴下終了後、処理懸濁液を濾過、洗浄し、得られた処理顔料のケーキを 1 2 0 で乾燥した。

20

次いで得られた乾燥粉末を窒素ガス気流中 ( 1 リットル / 分 ) で 5 0 0 にて 1 . 5 時間熱処理して、目的とする白色導電性粉末 ( 導電性粒子 3 ) を得た。

【 0 0 7 2 】

( 導電性粒子 4 の製造 )

酸化アルミニウム ( 平均一次粒径 0 . 3 5 μ m ) 2 0 0 g を水 1 4 リットルに分散させて水懸濁液とした。この懸濁液を 8 0 に加温保持した。別途用意した塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 1 4 0 g を 2 N 塩酸 1 1 2 0 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを、懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように添加した。引き続き別途用意した塩化インジウム (  $I n C l _ 3$  ) 4 2 0 g および塩化第二スズ (  $S n C l _ 4 \cdot 5 H _ 2 O$  ) 5 6 g を 2 N 塩酸 4 4 8 0 ミリリットルに溶かした溶液と 1 2 重量%アンモニア水とを懸濁液の pH を 7 ~ 8 に保持するように滴下した。滴下終了後、処理懸濁液を濾過、洗浄し、得られた処理顔料のケーキを 1 2 0 で乾燥した。

30

次いで得られた乾燥粉末を窒素ガス気流中 ( 1 リットル / 分 ) で 5 0 0 にて 1 . 5 時間熱処理して、目的とする白色導電性粉末 ( 導電性粒子 4 ) を得た。

40

【 0 0 7 3 】

[ 実施例 1 ]

( キャリアの製造 )

- ・シリコーン樹脂溶液 1 3 2 . 2 部  
[ 固形分 2 3 重量% ( S R 2 4 1 0 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]
- ・アミノシラン 0 . 6 6 部  
[ 固形分 1 0 0 重量% ( S H 6 0 2 0 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 ) ]
- ・導電性粒子 1 3 1 部  
[ 基体 : アルミナ、表面処理 ; 下層 = 二酸化スズ / 上層 = 二酸化スズを含む

50



酸化インジウム、粒径：0.35 μm，粒子粉体比抵抗：3.5 · cm]

・トルエン 300部

をホモキサナーで10分間分散し、シリコーン樹脂被覆膜形成溶液を得た。芯材として体積平均粒径；35 μm焼成フェライト粉を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚0.15 μmになるように、スピラコーター（岡田精工社製）によりコーター内温度40で塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて300で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 μmの篩を用いて解砕し、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：12.8 Log ( · cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In含有率：0.0073 (mass%)、体積平均粒径35.3 μmの[キャリア1]を得た。

10

【0074】

芯材及びキャリアの体積平均粒径測定については、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）のSRAタイプを使用し、0.7 [μm]以上、125 [μm]以下のレンジ設定で行ったものを用いた。

結着樹脂膜厚測定は、透過型電子顕微鏡にてキャリア断面を観察し、上記の定義に基づき算出した。

磁化（磁気モーメント）測定は、東英工業（株）製VSM-P7-15を用い、下記の方法により測定したものである。

試料約0.15 gを秤量し、内径2.4 mm、高さ8.5 mmのセルに試料を充填し、1000エルステット（Oe）の磁場下で測定した。

20

【0075】

（トナーの製造）

- ・結着樹脂：ポリエステル樹脂 100部
  - 数平均分子量(Mn)；3800
  - 重量均分子量(Mw)；20000
  - ガラス転移点(Tg)；60
  - 軟化点；122
- ・着色剤：アゾ系イエロー顔料 5部
  - C.I.P.Y.180
- ・帯電制御剤：サリチル酸亜鉛 2部
- ・離型剤：カルナウバワックス 3部
  - 融点；82

30

をヘンシェルミキサナーにより混合し、2本ロールで120で40分熔融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎後、エアージェット粉碎機で微粉碎し、得られた微粉末を分級して重量平均粒径5 μmのトナー母体粒子を作った。さらに、このトナー母体100部に対し、表面を疎水化処理したシリカ：1部、表面を疎水化処理した酸化チタン：1部を添加し、ヘンシェルミキサナーで混合することでイエロートナーである[トナー1]を得た。

こうして得た[トナー1]7部と[キャリア1]93部を混合攪拌し、トナー濃度7重量%の現像剤を得、色汚れ、キャリア付着、エッジ効果、画像の精細性、耐久性（帯電低下量、抵抗変化量）を評価した。結果を表1に示す。

40

【0076】

以下に実施例における評価の方法及び条件を示す。

キャリア付着

市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIO CX8200）改造機に現像剤をセットし、地肌ポテンシャルを150Vに固定し、無画像チャートで現像した感光体表面に付着しているキャリア個数をルーペ観察により5視野カウントし、その平均の100cm<sup>2</sup>当たりのキャリア付着個数をもってキャリア付着量とした。

評価は、：20個以下、：21個以上60個以下、：61個以上80個以下、×：81個以上とし、  
、  
を合格とし×を不合格とした。

【0077】

50

エッジ効果

市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIO CX8200）改造機に現像剤をセットし、大面積の画像を有するテストパターンを出力する。こうして得た画像パターン中央部の画像濃度の薄さ具合と、端部の濃さ具合の差を次のようにランクわけした。

差がないものを、若干差があるものを、差はあるが許容できるものを、許容できないレベルまで差が生じているものをxとし、  
、  
、  
を合格としxを不合格とした。

【0078】

画像の精細性

画像の精細性については、文字画像部の再現性によって評価した。評価方法は、市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIO CX 8200）改造機に現像剤をセットし、画像面積5%の文字チャート（1文字の大きさ；2mm×2mm程度）を出力し、その文字再現性を画像により評価し、次のようにランク分けした。

：非常に良好、  
：良好、  
：許容、x：実用上使用できないレベル

、  
、  
を合格としxを不合格とした。

【0079】

耐久性

市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIO CX 8200）改造機に現像剤をセットし、単色による100,000枚のランニング評価を行った。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量、抵抗低下量をもって判断した。

【0080】

ここでいう帯電量低下量とは、初期のキャリア93重量%に対しトナー7重量%の割合で混合し摩擦帯電させたサンプルを、一般的なブローオフ法〔東芝ケミカル（株）製：TB-200〕にて測定した帯電量（Q1）から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した帯電量（Q2）を差し引いた量のことを言い、目標値は10.0（ $\mu\text{c/g}$ ）以内である。また、帯電量の低下の原因はキャリア表面へのトナースペントであるため、このトナースペントを減らすことで、帯電量低下を抑えることができる。

【0081】

ここでいう抵抗変化量とは、初期のキャリアを抵抗計測平行電極：ギャップ2mmの電極間に投入し、DC1000Vを印加し30sec後の抵抗値をハイレジスト計で計測した値を体積抵抗率に変換した値（R1）から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記抵抗測定方法と同様の方法で測定した値（R2）を差し引いた量のことを言い、目標値は絶対値で3.0〔 $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 〕以内である。また、抵抗変化の原因は、キャリアの結着樹脂膜の削れ、トナー成分のスペント、キャリア被覆膜中の大粒子脱離などであるため、これらを減らすことで、抵抗変化量を抑えることができる。

【0082】

[実施例2]

- ・アクリル樹脂溶液（固形分50重量%） 91.3部
- ・グアナミン溶液（固形分70重量%） 28.3部
- ・酸性触媒（固形分40重量%） 0.52部
- ・導電性粒子1 65.7部
- ・トルエン 800部

をホモキサーで10分間分散し、アクリル樹脂被覆膜形成溶液を得た。芯材として体積平均粒径；35 $\mu\text{m}$ 焼成フェライト粉を用い、上記被覆膜形成溶液を芯材表面に膜厚0.15 $\mu\text{m}$ になるように、スピラコーター（岡田精工社製）によりコーター内温度40で塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて150で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 $\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：12.6 $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、磁化：68 $\text{Am}^2/$

10

20

30

40

50

kg、In含有率：0.0070 (mass%)、体積平均粒径35.5 μmの[キャリア2]を得た。こうして得た[キャリア2]と[トナー1]を、実施例1と同様の方法により現像剤化し評価を行った。結果を表1に示す。

【0083】

[実施例3]

被覆層処方を以下に記す、アクリル樹脂系とシリコン樹脂系の混合系に変更した以外は実施例2と同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：12.7 Log (・cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In含有率：0.0071 (mass%)、体積平均粒径35.1 μmの[キャリア3]を得た。

|  |        |    |
|--|--------|----|
| ・アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)                               | 39.7部  | 10 |
| ・グアミン溶液 (固形分70重量%)                                 | 12.4部  |    |
| ・酸性触媒 (固形分40重量%)                                   | 0.22部  |    |
| ・シリコン樹脂溶液<br>[固形分20重量% (SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)] | 185.8部 |    |
| ・アミノシラン<br>[固形分100重量% (SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]  | 0.42部  |    |
| ・導電性粒子1  | 66.2部  |    |
| ・トルエン  | 800部   |    |

こうして得た[キャリア3]と[トナー1]を、実施例1と同様の方法により現像剤化し評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0084】

[実施例4]

実施例3において、導電性粒子の基体を酸化チタンに変更したこと以外は実施例3と同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：11.4 Log (・cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In含有率：0.0071 (mass%)、体積平均粒径35.2 μmの[キャリア4]を得た。

導電性粒子物性 [実施例1の基体を平均一次粒子径0.34 μmの酸化チタンに変更した。粒子粉体比抵抗：2.2 ・cm]

こうして得た[キャリア4]と[トナー1]を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0085】

[実施例5]

実施例3において、導電性粒子の基体を酸化亜鉛に変更したこと以外は実施例3と同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.1、体積固有抵抗：11.8 Log (・cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In含有率：0.0069 (mass%)、体積平均粒径35.6 μmの[キャリア5]を得た。

導電性粒子物性 [実施例1の基体を平均一次粒子径0.32 μmの酸化亜鉛に変更、粒子粉体比抵抗：2.3 ・cm]

こうして得た[キャリア5]と[トナー1]を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0086】

[実施例6]

実施例3において、導電性粒子の基体を二酸化ケイ素に変更したこと以外は実施例3と同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.1、体積固有抵抗：12.6 Log (・cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In含有率：0.0072 (mass%)、体積平均粒径35.8 μmの[キャリア6]を得た。

導電性粒子物性 [実施例1の基体を平均一次粒子径0.32 μmの二酸化ケイ素に変更、粒子粉体比抵抗：4.1 ・cm]

こうして得た[キャリア6]と[トナー1]を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

50

## 【 0 0 8 7 】

## [ 実施例 7 ]

実施例 3 において、導電性粒子の基体を硫酸バリウムに変更したこと以外は実施例 3 と同様に、粒子含有率：50 重量%、 $D/h$ ：2.1、体積固有抵抗：12.5 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0070 (mass%)、体積平均粒径 35.2  $\mu$ m の [ キャリア 7 ] を得た。

導電性粒子物性 [ 実施例 1 の基体を平均一次粒子径 0.31  $\mu$ m の硫酸バリウムに変更、粒子粉体比抵抗：3.6  $\cdot$  cm ]

こうして得た [ キャリア 7 ] と [ トナー 1 ] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 8 8 】

## [ 実施例 8 ]

実施例 3 において、導電性粒子の基体を酸化ジルコニウムに変更したこと以外は実施例 3 と同様に、粒子含有率：50 重量%、 $D/h$ ：2.4、体積固有抵抗：12.3 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0072 (mass%)、体積平均粒径 35.1  $\mu$ m の [ キャリア 8 ] を得た。

導電性粒子物性 [ 実施例 1 の基体を平均一次粒子径 0.36  $\mu$ m の酸化ジルコニウムに変更、粒子粉体比抵抗：3.2  $\cdot$  cm ]

こうして得た [ キャリア 8 ] と [ トナー 1 ] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 8 9 】

## [ 実施例 9 ]

実施例 1 において、導電性粒子 1 の含有率が 65 重量% になったこと以外は同様に、 $D/h$ ：2.3、体積固有抵抗：9.8 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0092 (mass%)、体積平均粒径 35.5  $\mu$ m の [ キャリア 9 ] を得た。

こうして得た [ キャリア 9 ] と [ トナー 1 ] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 0 】

## [ 実施例 10 ]

実施例 3 において、芯材の体積平均粒径が 17  $\mu$ m に変更になった以外は同様に、体積平均粒径：17.4  $\mu$ m、粒子含有率：50 重量%、 $D/h$ ：2.3、体積固有抵抗：12.9 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：66 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0073 (mass%) の [ キャリア 10 ] を得た。

こうして得た [ キャリア 10 ] と [ トナー 1 ] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 9 1 】

## [ 実施例 11 ]

実施例 3 において、芯材の体積平均粒径が 70  $\mu$ m に変更になった以外は同様に、体積平均粒径：70.2  $\mu$ m、粒子含有率：50 重量%、 $D/h$ ：2.3、体積固有抵抗：11.9 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：69 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0065 (mass%) の [ キャリア 11 ] を得た。

こうして得た [ キャリア 11 ] と [ トナー 1 ] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 0 9 2 】

## [ 実施例 12 ]

実施例 3 において、導電性粒子を基体の酸化アルミニウム粒径を 0.12  $\mu$ m に変更した導電性粒子 2 に変更したこと以外は同様に、粒子含有率：50 重量%、 $D/h$ ：0.8、体積固有抵抗：9.1 Log (  $\cdot$  cm)、磁化：68 Am<sup>2</sup>/kg、In 含有率：0.0215 (mass%)、体積平均粒径 35.2  $\mu$ m の [ キャリア 12 ] を得た。

50

導電性粒子の物性は以下のとおりである。

[基体：アルミナ、表面処理；下層 = 二酸化スズ / 上層 = 二酸化スズを含む酸化インジウム、粒径：0.12  $\mu\text{m}$ 、粉体比抵抗：1.9  $\cdot\text{cm}$ ]

こうして得た [キャリア12] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0093】

[実施例13]

実施例3において、粒子含有率を5重量%に変更した以外は同様にして、D/h：2.3、体積固有抵抗：15.4  $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、磁化：68  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、In含有率：0.0007 (mass%)、体積平均粒径35.6  $\mu\text{m}$ の [キャリア13] を得た。

10

こうして得た [キャリア13] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0094】

[実施例14]

実施例3において、粒子含有率を75重量%に変更した以外は同様にして、D/h：2.3、体積固有抵抗：10.5  $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、磁化：68  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、In含有率：0.0113 (mass%)、体積平均粒径35.3  $\mu\text{m}$ の [キャリア14] を得た。

こうして得た [キャリア14] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0095】

[実施例15]

実施例3において、磁化の低い35  $\mu\text{m}$ 焼成フェライトを用い、磁化が35  $\text{Am}^2/\text{kg}$ に変更になった以外は同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：14.2  $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、In含有率：0.0070 (mass%)、体積平均粒径35.7  $\mu\text{m}$ の [キャリア15] を得た。

こうして得た [キャリア15] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0096】

[実施例16]

実施例3において、磁化の高い35  $\mu\text{m}$ 焼成フェライトを用い、磁化が93  $\text{Am}^2/\text{kg}$ に変更になった以外は同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：11.2  $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、In含有率：0.0071 (mass%)、体積平均粒径35.1  $\mu\text{m}$ の [キャリア16] を得た。

30

こうして得た [キャリア16] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0097】

[実施例17]

実施例3において、導電性粒子と非導電性粒子を以下のとおり用いたこと以外は同様にして、粒子含有率：50重量%、D/h：2.3、体積固有抵抗：13.5  $\text{Log}(\cdot\text{cm})$ 、In含有率：0.0072 (mass%)、体積平均粒径35.6  $\mu\text{m}$ の [キャリア17] を得た。

40

・導電性粒子1 33.1部

・非導電性粒子 33.1部

[基体：アルミナ、表面処理：無、粒径：0.34  $\mu\text{m}$ 、  
粉体比抵抗：10<sup>14</sup>  $\cdot\text{cm}$ ]

こうして得た [キャリア17] と [トナー1] を、実施例1と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0098】

[比較例1]

50

実施例 1 において、導電性粒子が導電性粒子 3 に、粒子含有率が 5 重量%に変更になったこと以外は同様にして、 $D/h: 2.3$ 、体積固有抵抗： $16.3 \text{ Log}(\cdot \text{cm})$ 、磁化： $68 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $I_n$ 含有率： $0.00005 (\text{mass}\%)$ 、体積平均粒径  $35.6 \mu\text{m}$  の [キャリア 18] を得た。

こうして得た [キャリア 18] と [トナー 1] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0099】

[比較例 2]

実施例 1 において、導電性粒子が導電性粒子 4 に、粒子含有率が 84 重量%に変更になったこと以外は同様にして、 $D/h: 0.8$ 、体積固有抵抗：測定可能範囲下限以下、磁化： $68 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $I_n$ 含有率： $0.6 (\text{mass}\%)$ 、体積平均粒径  $35.3 \mu\text{m}$  の [キャリア 19] を得た。

こうして得た [キャリア 19] と [トナー 1] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0100】

[比較例 3]

実施例 4 において、導電性粒子が表面処理の無い二酸化チタンに変更となったこと以外は同様にして、粒子含有率：50 重量%、 $D/h: 2.1$ 、体積固有抵抗： $16.2 \text{ Log}(\cdot \text{cm})$ 、磁化： $68 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $I_n$ 含有率： $0 (\text{mass}\%)$ 、体積平均粒径  $35.2 \mu\text{m}$  の [キャリア 20] を得た。二酸化チタンの物性は以下のとおりである。

[基体：二酸化チタン、表面処理；無、粒径： $0.31 \mu\text{m}$ 、粉体比抵抗： $2.1 \cdot \text{cm}$ ]

こうして得た [キャリア 20] と [トナー 1] を、実施例 1 と同様の方法により現像剤化し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0101】

【表 1】

|        | エッジ効果 | キャリア付着 | 精細性画像 | 耐久性                          |   |
|--------|-------|--------|-------|------------------------------|---|
|        |       |        |       | 帯電低下量<br>( $\mu\text{c/g}$ ) | 抵抗低下量<br>[ $\text{Log}(\Omega \cdot \text{cm})$ ] |
| 実施例 1  | ◎     | ◎      | ◎     | 5.6                          | 2.8   |
| 実施例 2  | ◎     | ◎      | ◎     | 1.6                          | 0.7   |
| 実施例 3  | ◎     | ◎      | ◎     | 1.2                          | 0.5   |
| 実施例 4  | ◎     | ○      | ◎     | 3.1                          | 0.6   |
| 実施例 5  | ◎     | ○      | ◎     | 3.4                          | 0.5   |
| 実施例 6  | ◎     | ◎      | ◎     | 2.9                          | 0.7   |
| 実施例 7  | ◎     | ◎      | ◎     | 3.2                          | 1.0   |
| 実施例 8  | ◎     | ◎      | ◎     | 3.3                          | 0.7   |
| 実施例 9  | ◎     | △      | ○     | 3.5                          | 0.5   |
| 実施例 10 | ◎     | ◎      | ◎     | 6.0                          | 1.4   |
| 実施例 11 | ◎     | ○      | △     | 2.6                          | 1.3   |
| 実施例 12 | ◎     | △      | ○     | 3.9                          | 0.4   |
| 実施例 13 | △     | ◎      | ◎     | 9.5                          | 2.7   |
| 実施例 14 | ◎     | ○      | ○     | 3.2                          | 1.7   |
| 実施例 15 | △     | ◎      | ◎     | 3.9                          | 1.6   |
| 実施例 16 | ◎     | ○      | △     | 5.4                          | 2.1   |
| 実施例 17 | ○     | ◎      | ◎     | 1.5                          | 0.9   |
| 比較例 1  | ×     | ◎      | ◎     | 12.1                         | 4.5   |
| 比較例 2  | ◎     | ×      | ×     | 8.2                          | —   |
| 比較例 3  | ×     | ◎      | ◎     | 11.4                         | 3.3   |

【0102】

表 1 より、本発明の範囲内である実施例 1 ~ 17 については、エッジ効果、キャリア付着、精細性画像、帯電低下量、抵抗低下量の全ての評価項目において目標値の範囲内と良好な結果が得られた。

一方、In 含有量が 0.00005 (mass%) の比較例 1 では、キャリア付着・精細性画像については、目標の範囲内と良好な結果を得たものの、抵抗調整効果が十分に得られず、エッジ効果が目標値を外れ、耐久性についても、帯電の低下、抵抗の低下が著しく目標値を外れ、実用上使用できない結果となった。

更に、In 含有量が 0.6 (mass%) の比較例 2 では、エッジ効果は目標の範囲内と良好な結果を得たものの、抵抗が低くなり過ぎて、キャリア付着が目標値を外れ、耐久性についても、帯電の低下が著しく目標値を外れ、実用上使用できない結果となった。

10

更に、導電性粒子が表面処理のない二酸化チタンを用いた比較例 3 では、キャリア付着・精細性画像については、目標の範囲内と良好な結果を得たものの、抵抗調整効果が十分に得られず、エッジ効果が目標値を外れ、耐久性についても、帯電の低下、抵抗の低下が著しく目標値を外れ、実用上使用できない結果となった。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の電子写真用キャリアを用いた現像剤は、耐久性に優れ、エッジ効果の生じないキメの細かい画像を長期にわたり形成することができるので、電子写真方式を用いたコピー機やプリンター用の現像剤として利用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0104】

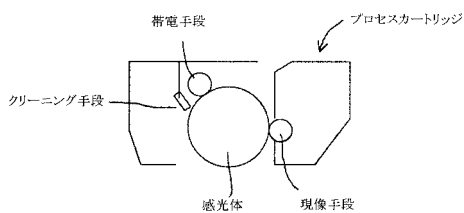
【図 1】本発明のプロセカ - トリッジの構成を示す概略図である。

【図 2】導電性粒子の粉体比抵抗の測定に用いる装置の構成を示す概略図である。

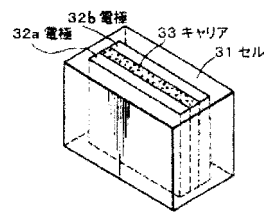
【図 3】キャリアの体積固体抵抗の測定に用いる装置の構成を示す概略図である。

【図 4】樹脂被覆層の膜厚の測定を説明するための概略図である。

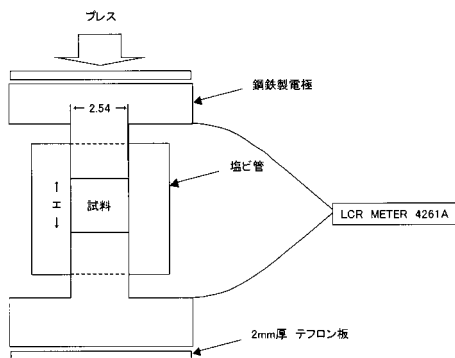
【図 1】



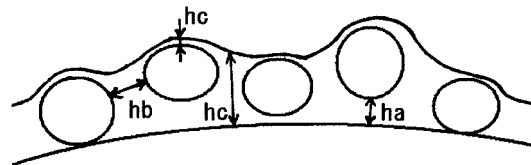
【図 3】



【図 2】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 八木 慎一郎  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 岩附 仁  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 川口 真隆

- (56)参考文献 特開2003-280284(JP,A)  
特開2004-271586(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| G03G | 9/113 |
| G03G | 9/09  |
| G03G | 9/10  |