

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-40211

(P2008-40211A)

(43) 公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| G03G 9/09 (2006.01) | G03G 9/08 361 | 2H005 |
| G03G 9/107 (2006.01) | G03G 9/10 331 | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-215414 (P2006-215414) | (71) 出願人 | 303000372 |
| (22) 出願日 | 平成18年8月8日 (2006.8.8) | | コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 |
| | | (74) 代理人 | 100078754 弁理士 大井 正彦 |
| | | (72) 発明者 | 山崎 弘 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 大村 健 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 2H005 AA21 BA03 BA15 EA05 EA07 |

(54) 【発明の名称】 フルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間にわたって広い色再現範囲が達成されたフルカラー画像が形成できるフルカラー画像形成方法の提供。

【解決手段】 少なくとも、イエロー（以下「Y」と記す）着色剤によるYトナー、マゼンタ（以下「M」と記す。）着色剤によるMトナー、シアン（以下「C」と記す）着色剤によるCトナー、黒色着色剤による黒色トナー、並びに、特定含有量のY着色剤による淡色Yトナー、特定含有量のM着色剤による淡色Mトナー、特定含有量のC着色剤による淡色Cトナーのそれぞれにキャリアが混合されたY現像剤、M現像剤、C現像剤、黒色現像剤、淡色Y現像剤、淡色M現像剤、淡色C現像剤のそれぞれにより形成されたカラー画像を重ね合わせる方法において、前記キャリアが、特定の形状の、結着樹脂に磁性体微粉末が分散されてなるものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、

イエロー着色剤によるイエロートナーおよびキャリアからなるイエロー現像剤、前記イエロートナーにおけるイエロー着色剤の含有量の5～50質量%のイエロー着色剤による淡色イエロートナーおよびキャリアからなる淡色イエロー現像剤、

マゼンタ着色剤によるマゼンタトナーおよびキャリアからなるマゼンタ現像剤、前記マゼンタトナーにおけるマゼンタ着色剤の含有量の5～50質量%のマゼンタ着色剤による淡色マゼンタトナーおよびキャリアからなる淡色マゼンタ現像剤、

シアン着色剤によるシアントナーおよびキャリアからなるシアン現像剤、前記シアントナーにおけるシアン着色剤の含有量の5～50質量%のシアン着色剤による淡色シアントナーおよびキャリアからなる淡色シアン現像剤、

黒色着色剤による黒色トナーおよびキャリアからなる黒色現像剤のそれぞれにより像担持体上に形成されたカラー画像を重ね合わせることにより、フルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法において、

前記キャリアが、形状係数 $SF - 1$ が $1.0 \sim 1.2$ 、形状係数 $SF - 2$ が $1.1 \sim 2.5$ 、体積基準のメジアン径が $10 \sim 100 \mu m$ である、結着樹脂に磁性体微粉末が分散されてなるものであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項 2】

前記黒色トナーにおける黒色着色剤の含有量の5～50質量%の黒色着色剤による薄墨トナーおよびキャリアからなる薄墨現像剤により像担持体上に形成されたカラー画像を重ね合わせることにより、フルカラー画像を形成することを特徴とする請求項1に記載のフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、7色以上の二成分現像剤を用いた電子写真方式によるフルカラー画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式の画像形成装置について、例えば銀塩写真のような高い諧調性、広い色再現範囲が達成された写真画質のフルカラー画像を形成することが求められている。

【0003】

そして、このよう写真画質のフルカラー画像の形成に、従来からフルカラー画像形成に用いられるイエロー、マゼンタ、シアン、黒色の4種類の濃色トナーに加え、これらの濃色トナーと濃度レベルが互いに異なる淡色トナーを組み合わせた多色のトナーを用いてフルカラー画像形成を行うことによって、広い色再現範囲の達成を図ることが提案されている(例えば、特許文献1参照。)

淡色トナーを濃色トナーに組み合わせることで、ドットで形成される画像に面積諧調性を付与することができ、その結果、色域が拡大される。

【0004】

しかしながら、多色のトナーを用いたとしても、各色トナー間の現像性について高い均一性が達成されていないと色域が変動してしまい、結局、目的とする高品質のフルカラー画像を形成することができない。

【0005】

【特許文献1】特開2004-70208号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、長期間に

10

20

30

40

50

わたって広い色再現範囲が達成されたフルカラー画像を形成することのできるフルカラー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】

【0007】

本発明のフルカラー画像形成方法は、少なくとも、

イエロー着色剤によるイエロートナーおよびキャリアからなるイエロー現像剤、前記イエロートナーにおけるイエロー着色剤の含有量の5～50質量%のイエロー着色剤による淡色イエロートナーおよびキャリアからなる淡色イエロー現像剤、

マゼンタ着色剤によるマゼンタトナーおよびキャリアからなるマゼンタ現像剤、前記マゼンタトナーにおけるマゼンタ着色剤の含有量の5～50質量%のマゼンタ着色剤による淡色マゼンタトナーおよびキャリアからなる淡色マゼンタ現像剤、

シアン着色剤によるシアントナーおよびキャリアからなるシアン現像剤、前記シアントナーにおけるシアン着色剤の含有量の5～50質量%のシアン着色剤による淡色シアントナーおよびキャリアからなる淡色シアン現像剤、

黒色着色剤による黒色トナーおよびキャリアからなる黒色現像剤のそれぞれにより像担持体上に形成されたカラー画像を重ね合わせることにより、フルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法において、

前記キャリアが、形状係数SF-1が1.0～1.2、形状係数SF-2が1.1～2.5、体積基準のメジアン径が10～100 μ mである、結着樹脂に磁性体微粉末が分散されてなるものであることを特徴とする。

【0008】

本発明のフルカラー画像形成方法においては、前記黒色トナーにおける黒色着色剤の含有量の5～50質量%の黒色着色剤による薄墨トナーおよびキャリアからなる薄墨現像剤により像担持体上に形成されたカラー画像を重ね合わせることにより、フルカラー画像を形成する構成であってもよい。

【発明の効果】

【0009】

本発明のフルカラー画像形成方法によれば、用いられる各色の二成分現像剤を構成するキャリアが、特定の形状を有する樹脂分散型のキャリア（以下、「特定の樹脂分散型キャリア」ともいう。）よりなり、この特定の樹脂分散型キャリアが高い耐久性を有し、高い均一性でトナーを帯電させることができるので、各色トナーによるカラー画像が安定して高い均一性で現像され、その結果、長期間にわたって安定して広い色再現範囲が達成された高品質のフルカラー画像を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明のフルカラー画像形成方法について詳細に説明する。

【0011】

本発明のフルカラー画像形成方法は、それぞれ特定の含有量の着色剤を有する濃色トナーおよび淡色トナーよりなる7色以上のトナーのそれぞれに、結着樹脂に磁性体微粉末が分散されてなる、特定の形状を有する樹脂分散型のキャリアが混合されてなる7色以上の二成分現像剤を用いて行われるものである。

【0012】

〔トナー〕

各色トナーは、各々、着色剤の含有量が特定量のものであって、結着樹脂を含有したものとすることができる。

各色トナーは、例えば、一般的なカラー画像形成に用いられるイエロー着色剤によるイエロートナー（濃色イエロートナー）、マゼンタ着色剤によるマゼンタトナー（濃色マゼンタトナー）、シアン着色剤によるシアントナー（濃色シアントナー）、および黒色着色剤による黒色トナーの4色の濃色トナーと、これらと濃度レベルの異なる、イエロー着色剤による淡色イエロートナー、マゼンタ着色剤による淡色マゼンタトナー、およびシアン

10

20

30

40

50

着色剤による淡色シアントナーの3色の淡色トナーとの7色とすることができ、さらにこれらに加えて黒色着色剤による薄墨トナー（淡色トナー）を用いて8色とすることもできる。

そして、淡色トナーは、対応する濃色トナーの着色剤の含有量の5～50質量%、好ましくは5～30質量%の着色剤を含有するものとされている。

淡色トナーの着色剤の含有量が対応する濃色トナーの着色剤の含有量の5質量%未満である場合は、発色性が得られず、淡色トナーとしての機能を発揮することができない。

【0013】

黒色トナー、濃色イエロートナー、濃色マゼンタトナー、および濃色シアントナーを構成する各々の着色剤の添加量は、トナー全体に対して1～30質量%、好ましくは2～20質量%の範囲とされる。

10

【0014】

各色トナーにおける濃色トナーおよび淡色トナーは、互いに色相角が同一であることが好ましい。

【0015】

〔着色剤〕

各色トナーを構成する着色剤としては、公知の無機または有機着色剤を使用することができる。以下に、具体的な着色剤を示す。

【0016】

黒色トナーおよび薄墨トナーを構成する黒色着色剤としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどのカーボンブラックや、マグネタイト、フェライトなどの磁性粉、さらに後述のイエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を黒色に調色したものなどが挙げられる。

20

磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物が挙げられ、これらのうち四三酸化鉄、 α -酸化鉄などの酸化鉄を主成分とする金属酸化物を用いることが好ましく、トナーの帯電性を制御することができる点から、さらに珪素やアルミニウムなどの金属元素が含有されたものを用いてもよい。これら磁性体は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2～30 m^2/g 、より好ましくは3～28 m^2/g であり、さらにモース硬度が5～7であることが好ましい。

30

これらの黒色着色剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0017】

濃色イエロートナーおよび淡色イエロートナーを構成するイエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物アゾ金属錯体、メチン化合物、アシルアミド化合物などが挙げられ、具体的には、C.I.ピグメントイエロー12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 168, 174, 176, 180, 181, 191などが好適に挙げられる。

これらのイエロー着色剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0018】

濃色マゼンタトナーおよび淡色マゼンタトナーを構成するマゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などが挙げられ、具体的には、C.I.ピグメントレッド2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254などが好適に挙げられる。

これらのマゼンタ着色剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

50

【0019】

濃色シアントナーおよび淡色シアントナーを構成するシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などが挙げられ、具体的には、C・I・ピグメントブルー1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66などが好適に挙げられる。

これらのシアン着色剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0020】

各色の着色剤としては、表面改質されたものを使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤などを好ましく用いることができる。

10

【0021】

各色トナーにおける濃色トナーおよび淡色トナーに含有される着色剤の種類は、当該濃色トナーおよび淡色トナーの色相について色相角が同一になるのであれば、同じであっても異なってもよい。

【0022】

〔トナーの製造方法〕

このようなトナーを製造する方法としては、特に限定されるものではなく、特公昭56-13945号公報などに開示されているディスクまたは多流体ノズルを用いて溶融混合物を空气中に霧化して球状トナーを得る方法、粉碎法、単量体が可溶であって得られる重合体が不溶である水系媒体を用いてトナー粒子を重合生成させる分散重合法、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報などに開示されている懸濁重合法、水溶性極性重合開始剤の存在下において重合してトナー粒子を生成させるソープフリー重合法などの乳化重合法、ミニエマルジョン重合凝集法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法、ポリエステル分子伸長法その他の公知の方法などを挙げる

20

【0023】

〔粉碎法〕

粉碎法は、以下のように行われる。すなわち、結着樹脂および着色剤を、必要に応じて離型剤や荷電制御剤などのトナー構成成分と共にヘンシェルミキサー、ボールミルなどの混合機により十分混合し、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーなどの熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後、粉碎および分級することにより、トナー粒子を得ることができる。

30

【0024】

〔懸濁重合法〕

懸濁重合法は、以下のように行われる。すなわち、ラジカル重合性単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分、およびラジカル重合開始剤を添加し、次いでサンドグラインダーなどによってラジカル重合性単量体中にこれらを溶解あるいは分散させ、均一な単量体分散液を調製し、次いで、あらかじめ分散安定剤が添加された水系媒体中に前記単量体分散液を添加し、ホモミキサーや超音波分散などによって単量体分散液を水系媒体中に分散させ、油滴を形成させる。この油滴の粒径は最終的にトナーの粒径となるため、所望の粒径になるように制御して分散させる。分散される油滴の大きさとしては、体積基準のメジアン径にて3~10 μ mとすることが好ましい。その後、加熱して重合処理し、重合反応終了後、分散安定剤を除去し、洗浄、乾燥することにより着色粒子を得、必要に応じて外添剤を添加、混合してトナー粒子を得ることができる。

40

【0025】

〔結着樹脂〕

トナーを構成するトナー粒子が粉碎法、溶解懸濁法などによって製造される場合には、トナーを構成する結着樹脂としては、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などのスチレン置換体の重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体，

50

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 - ビニルメチルエーテル共重合体，スチレン - ビニルエ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 - インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル，フェノール樹脂，天然変性フェノール樹脂，天然樹脂変性マレイン酸樹脂，アクリル樹脂，メタクリル樹脂，ポリ酢酸ビニル，シリコーン樹脂，ポリエステル樹脂，ポリウレタン樹脂，ポリアミド樹脂，フラン樹脂，エポキシ樹脂，キシレン樹脂，ポリビニルブチラール樹脂，テルペン樹脂，クマロンインデン樹脂，石油系樹脂などを挙げる
 ことできる。また、好ましい結着樹脂としては、1部または全部が架橋されたスチレン系樹脂を挙げる
 ことできる。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いること
 ができる。

10

【0026】

一方、トナーを構成するトナー粒子が懸濁重合法、ミニエマルジョン重合凝集法、乳化重合凝集法などによって製造される場合には、トナーを構成する各樹脂を得るための重合性単量体として、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、
 - メチルスチレン、p - クロロスチレン、3, 4 - ジクロロスチレン、p - フェニルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - tert -
 ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p - n - ノニ
 ルスチレン、p - n - デシルスチレン、p - n - ドデシルスチレンなどのスチレンあるい
 はスチレン誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、
 メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタ
 クリル酸 n - オクチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メ
 タクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタ
 クリル酸ジメチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル誘導体；アクリル酸メチル、
 アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブ
 チル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル
 、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エ
 ステル誘導体；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；塩化ビニル、
 塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル
 類；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニ
 ルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど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、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類；N - ビニルカルバ
 ザール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンなどのN - ビニル化合物類；ビニ
 ルナフタレン、ビニルピリジンなどのビニル化合物類；アクリロニトリル、メタクリロニ
 トリル、アクリルアミドなどのアクリル酸またはメタクリル酸誘導体などのビニル系単量
 体を挙げる
 ことできる。これらのビニル系単量体は、1種または2種以上を組み合わせ
 て使用
 すること
 ができる。

20

30

【0027】

また、重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせる用いること
 が好
 ましい。イオン性解離基を有する重合性単量体は、例えばカルボキシル基、スルホン酸
 基、リン酸基などの置換基を構成基として有するものであって、具体的には、アクリル酸
 、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアル
 キルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルホ
 コハク酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオ
 キシエチルメタクリレート、3 - クロロ - 2 - アシッドホスホオキシプロピルメタクリレ
 ートなどが挙げられる。

40

さらに、架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ジビニル
 化合物；エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジ

50

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどの多官能性ビニル類を重合性単量体として用いて架橋構造の結着樹脂を得ることもできる。これらの架橋剤は、1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0028】

本発明のフルカラー画像形成方法に使用される二成分現像剤のトナーに含有される結着樹脂としては、定着性、保存性の観点から、ガラス転移点温度 (T_g) が $50 \sim 75$ 、特に $52 \sim 70$ のものが好ましい。また、結着樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定されたスチレン換算分子量による分子量分布において、 $600 \sim 50,000$ の範囲にピークまたはショルダーを有し、特に、低分子量成分のピークまたはショルダーが $3,000 \sim 15,000$ の範囲にあることが好ましく、さらに、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が $2 \sim 100$ であるものが好ましい。

10

【0029】

ここで、樹脂成分のガラス転移点 (T_g) とは、DSCにて測定された値をいい、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。具体的には、示差走査熱量計を用い、 100 まで昇温しその温度にて3分間放置した後に降下温度 $10 / \text{min}$ で室温まで冷却する。次いで、このサンプルを昇温速度 $10 / \text{min}$ で測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点をガラス転移点として示す。ここに、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7などを使用することができる。

20

【0030】

また、GPCによる結着樹脂の分子量の測定方法は次のとおりである。すなわち、測定試料 $0.5 \sim 5 \text{ mg}$ 、例えば 1 mg に対してテトラヒドロフラン (THF) を 1 cc 加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行って十分に溶解させ、次いで、ポアサイズ $0.45 \sim 0.50 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで処理した後に、GPCカラムに注入する。GPCの測定は、温度 40 にカラムを安定化させ、THFを毎分 1 cc の流速で流し、 1 mg/cc の濃度の試料を約 $100 \mu\text{l}$ 注入して、行う。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せ、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。検出器としては、屈折率検出器 (IR検出器) またはUV検出器を用いることができる。試料の分子量は、試料の有する分子量分布に基づき、単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

30

【0031】

〔界面活性剤〕

トナーを構成するトナー粒子を懸濁重合法、ミニエマルション重合凝集法または乳化重合凝集法によって製造する場合に、結着樹脂を得るために使用する界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、スルホン酸塩 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム)、硫酸エステル塩 (ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど)、脂肪酸塩 (オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど) などのイオン性界面活性剤を好適なものとして例示することができる。また、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと

40

50

高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドとのエステル、ソルビタンエステルなどのノニオン性界面活性剤も使用することができる。これらの界面活性剤はトナーを乳化重合法によって得る場合に乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0032】

〔分散安定剤〕

トナーを構成するトナー粒子を懸濁重合法によって製造する場合には、容易に除去できる無機化合物よりなる分散安定剤を使用することもできる。分散安定剤としては、例えばリン酸三カルシウム、水酸化マグネシウム、親水性コロイダルシリカなどを挙げることができる。特にリン酸三カルシウムが好ましい。この分散安定剤は、塩酸などの酸によって容易に分解されるので、トナー粒子の表面から簡単に除去することができる。

10

【0033】

〔重合開始剤〕

トナーを構成するトナー粒子を懸濁重合法、ミニエマルジョン重合凝集法または乳化重合凝集法によって製造する場合に、結着樹脂はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。

懸濁重合法を用いる場合においては油溶性ラジカル重合開始剤を用いることができ、油溶性重合開始剤としては、2, 2 - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1 - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2 - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2 - ビス - (4, 4 - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、トリス - (t - ブチルペルオキシ) トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることができる。

20

【0034】

〔連鎖移動剤〕

トナーを構成するトナー粒子を懸濁重合法、ミニエマルジョン重合凝集法または乳化重合凝集法によって製造する場合に、結着樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。

30

連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばn - オクチルメルカプタン、n - デシルメルカプタン、tert - ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン、n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および - メチルスチレンダイマーなどが使用される。

【0035】

〔荷電制御剤〕

トナーを構成するトナー粒子中には、必要に応じて荷電制御剤が含有されていてもよい。荷電制御剤としては、公知の種々の化合物を用いることができる。

40

【0036】

〔離型剤〕

また、トナーを構成するトナー粒子中には、必要に応じて離型剤が含有されていてもよい。離型剤としては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、ポリオレフィンワックス、カルナバワックスおよびこれらの誘導体を挙げることができる。この誘導体としては、酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物などが挙げられる。また、長鎖アルコール、長鎖脂肪酸、酸アミド、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムなども使用できる場合がある。

50

【0037】

〔トナー粒子の粒径〕

トナー粒子の粒径は、体積基準のメジアン径3～10 μm のものが好ましい。この粒径は、懸濁重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、油滴の分散径を調節することなどによって制御することができる。

体積基準のメジアン径が3～10 μm であることにより、細線の再現性や、写真画像の高画質化が達成できると共に、トナーの消費量を大粒径トナーを用いた場合に比して削減することができる。

トナー粒子の体積基準のメジアン径は、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、50 μm のアーチャーで、2.0～40 μm の範囲における粒径分布を用いて測定することができる。

10

【0038】

〔外添剤〕

このようなトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナなどの無機酸化物粒子を使用することが好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤などによって疎水化処理されていることが好ましい。また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形のものを使用することができる。この有機微粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などの重合体を使用することができる。

20

【0039】

これらの外添剤の添加割合は、トナーにおいて0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%となる割合である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0040】

〔キャリア〕

本発明のフルカラー画像形成方法に使用される二成分現像剤を構成するキャリアは、形状係数SF-1が1.0～1.2、形状係数SF-2が1.1～2.5、体積基準のメジアン径が10～100 μm である特定形状を有する、結着樹脂に磁性体微粉末が分散されてなる特定の樹脂分散型キャリアである。

30

【0041】

〔磁性体微粉末〕

特定の樹脂分散型キャリアを構成する磁性体微粉末としては、例えば鉄、式a)： $\text{M} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ で示されるフェライト、式b)： MFe_2O_4 で示されるマグネタイトなどの金属または金属酸化物、これらの金属または金属酸化物とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来から公知の磁性材料からなる微粉末を用いることができる。ただし、式a)、b)において、Mは、例えばMn、Fe、Ni、Co、Cu、Mg、Zn、Cd、Liなど2価あるいは1価の金属であり、これらは単独でまたは複数種類を組み合わせる用いることができる。

40

磁性体微粉末の具体例としては、例えばマグネタイト、酸化鉄、Mn-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Ca-Mg系フェライト、Li系フェライト、Cu-Zn系フェライトなどを例示できる。

特定の樹脂分散型キャリアにおける磁性体微粉末の含有量は、40～99質量%、好ましくは50～70質量%であることが好ましい。

【0042】

これらの磁性体微粉末は数平均一次粒子径が0.1～0.5 μm であるものであることが好ましい。この数平均一次粒子径は、10,000倍に拡大した電子顕微鏡写真を使用し、磁性体微粉末100個のフェレ方向径を測定し、その算術平均値をいう。

50

【0043】

また、上記の磁性体微粉末と共に、磁気特性の調整などを目的としてMg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pbなどの非磁性金属を単独であるいは複数を用いた非磁性金属酸化物粉末を用いることができる。非磁性金属酸化物の具体例としては、例えばAl₂O₃、SiO₂、CaO、TiO₂、V₂O₅、CrO₂、MnO₂、Fe₂O₃、CoO、NiO、CuO、ZnO、SrO、Y₂O₃、ZrO₂系などを挙げる事ができる。

これら非磁性金属酸化物粉末は数平均一次粒子径が0.1～1.0μmであるものであることが好ましい。

特定の樹脂分散型キャリアにおける非磁性金属酸化物粉末の含有量は、10～60質量%、好ましくは20～40質量%であることが好ましい。

10

【0044】

磁性体微粉末は、親油性および疎水性を向上させる観点から、その表面を各種のカップリング剤や高級脂肪酸類などの親油化処理剤で親油化処理して用いてもよい。

親油化処理剤の添加量としては、磁性体微粉末100質量部当たり0.1～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2～6質量部である。

【0045】

〔結着樹脂〕

特定の樹脂分散型キャリアを構成する結着樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、具体的には、例えばスチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などの種々のものを挙げる事ができ、特に、フェノールホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

20

結着樹脂としては、当該結着樹脂中に分散される磁性体微粉末を強固に結着させることができるために、一部または全部が3次的に架橋された状態の熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。このような架橋性の結着樹脂を用いることにより、キャリア自体の硬度を高くすることができ、高い耐久性を有するものとする事ができ、多数回の画像形成を行った場合にも磁性体微粉末の脱離の発生が十分に抑制される。

【0046】

〔キャリアの製造方法〕

このような特定の樹脂分散型キャリアは、例えば、いわゆる重合法によって製造することができる。

特定の樹脂分散型キャリアが重合法によって製造されたものとする事により、真球に近い形状が得られてキャリア汚染が抑制されると共に表面の均一性が得られて高い帯電付与性が得られる。また、製造時に容易に形状制御をすることができる。

30

【0047】

特定の樹脂分散型キャリアを構成する結着樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂である場合は、例えば、原料モノマーであるフェノール類およびアルデヒド類、並びに磁性体微粉末を、コロイド状のリン酸三カルシウム、水酸化マグネシウム、親水性シリカなどの分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して溶解または分散させ、塩基性触媒の存在下において重合処理（付加縮合反応）を行うことにより、得ることができる。

40

【0048】

同様にして、原料モノマーとしてメラミンおよびアルデヒド類を用いることによりメラミン樹脂を得ることができ、また、原料モノマーとしてビスフェノール類およびエピクロロヒドリンを用いると共に塩基性触媒を添加しないことにより、エポキシ樹脂を得ることができ、原料モノマーとして尿素およびアルデヒド類を用いると共に塩基性触媒を添加しないことにより尿素樹脂を得ることができる。

【0049】

〔塩基性触媒〕

結着樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂またはメラミン樹脂である場合に用いる塩

50

基性触媒としては、例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミンおよびジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミンなどのアルキルアミン類が挙げられる。これら塩基性触媒は、例えばフェノール類 1 モルに対して 0.02 ~ 0.3 モル添加されることが好ましい。

【0050】

結着樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂である場合に用いるフェノール類としては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノール A などのアルキルフェノール類、およびベンゼン核またはアルキル基の一部または全部が塩素原子または臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類などのフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられるが、高い粒子形状性が得られることから特にフェノールが好ましい。

10

【0051】

結着樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂である場合に用いるアルデヒド類としては、ホルマリンまたはパラホルムアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒドおよびフルフラールなどが挙げられるが、ホルムアルデヒドが好ましい。

【0052】

また、特定の樹脂分散型キャリアは、いわゆる懸濁重合法によっても製造することができる。すなわち、ラジカル重合性モノマー中に磁性体微粉末を分散させ、次いで、ラジカル重合開始剤を添加してキャリア重合用組成物を調製し、その後、このキャリア重合用組成物を、コロイド状のリン酸三カルシウム、水酸化マグネシウム、親水性シリカなどの分散安定剤を含有し、好ましくは少量のアニオン性界面活性剤が添加された水系媒体中に油滴として分散させてラジカル重合処理を行うことによって、得ることができる。分散の際の油滴の粒径は、体積基準のメジアン径で 10 ~ 100 μm 、好ましくは 15 ~ 80 μm とされる。この分散の際の油滴の粒径は、得られる特定の樹脂分散型キャリアの粒径となる。

20

【0053】

〔ラジカル重合性モノマー〕

懸濁重合法によって特定の樹脂分散型キャリアを得るためのラジカル重合性モノマーとしては、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、*i*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンなどのスチレンあるいはスチレン誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル誘導体；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど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、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類；*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの *N*-ビニル化合物類；ビニルナフタレン、ビニルピリジンなどのビニル化合物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸またはメタクリル酸誘導体などのビニル系モノマーを挙げることができる。これらのビニル系モノマーは、1 種または 2 種以上を組み合わせ使用

30

40

50

用することができる。

【0054】

〔ラジカル重合開始剤〕

懸濁重合法によって特定の樹脂分散型キャリアを得るためのラジカル重合開始剤としては、2, 2 - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1 - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2 - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*t* - ブチルヒドロペルオキシド、ジ - *t* - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2 - ビス - (4, 4 - *t* - ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス - (*t* - ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などの油性重合開始剤を挙げることができる。

10

【0055】

〔連鎖移動剤〕

また、キャリア重合用組成物中は、得られる特定の樹脂分散型キャリアを構成する結着樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤が添加されたものであってもよい。

連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えば *n* - オクチルメルカプタン、*n* - デシルメルカプタン、*tert* - ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン、*n* - オクチル - 3 - メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および - メチルスチレンダイマーなどが使用される。

20

【0056】

本発明において、特定の樹脂分散型キャリアは、最適な帯電性および帯電量、並びに高い耐久性を得る観点から、キャリア粒子の表面を、トナーの帯電量に合わせて適宜に選択したコート樹脂などでコーティングしたものとすることもできる。

キャリア粒子をコート樹脂によりコーティングする場合は、コア粒子となるキャリア粒子に対して、コート樹脂が好ましくは0.1 ~ 10質量%、さらに好ましくは0.3 ~ 5質量%の範囲となるようにコーティングされたものとすることが好ましい。

30

また、コート樹脂によるコーティングは、得られるキャリアの形状係数 $SF - 1$ 、 $SF - 2$ が、前述の数値になるよう、コート量やコートの状態を調節する必要がある。

【0057】

〔コート樹脂〕

コート樹脂としては、熱可塑性または熱硬化性の絶縁性樹脂を好適に使用することができる。具体的には、例えば、熱可塑性の絶縁性樹脂としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン - アクリル酸共重合体などのアクリル樹脂、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、塩化ビニル、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、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、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、ポリアリレートなどの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などを挙げることができる。

40

また、熱硬化性の絶縁性樹脂としては、具体的には、例えば、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、具体的には、無水マレイン酸 - テレフタル酸 - 多価アルコールの重縮合によって得られる不飽和ポリ

50

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、グリブタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、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、ポリウレタン樹脂などを挙げることができる。

これらのコート樹脂は、単独でも2種以上を組み合わせ使用することもでき、また、熱可塑性の絶縁性樹脂に硬化剤などを混合して硬化させてコート樹脂としてもよい。

【0058】

これらのコート樹脂を特定の樹脂分散型キャリア粒子をコア粒子としてコーティングする方法としては、コート樹脂を有機溶剤に溶解もしくは分散させてコート溶液を調製し、これをキャリア粒子に塗布する方法や、単に粉体状にしたコート樹脂とキャリア粒子とを混合させて付着させる方法などが挙げられる。

10

【0059】

本発明において、形状係数 $S F - 1$ とは、キャリア粒子の球形度を示す指数であり、真球の場合に $S F - 1 = 1$ となる。また、形状係数 $S F - 2$ とは、キャリア粒子の表面の微細な凹凸の程度を示す指数であり、凹凸のない平滑面である場合に $S F - 2 = 1$ となる。

【0060】

〔キャリアの形状係数〕

キャリア粒子の形状係数 $S F - 1$, $S F - 2$ は、日立製作所(株)製のフィールドエミッション走査電子顕微鏡「S - 4500」により、キャリア粒子の拡大写真をランダムに100個撮影し、これをニコレ社製の画像処理解析装置「L u z e x 3」を用いて解析し、さらに下記の式($S F - 1$) , 式($S F - 2$) によって導出される形状係数の平均値を求めることにより、測定することができる。

20

【0061】

式($S F - 1$) : $S F - 1 = \{ (M X L N G) ^ 2 / (A R E A) \} \times (\quad / 4)$

式($S F - 2$) : $S F - 2 = \{ (P E R I) ^ 2 / (A R E A) \} \times (1 / 4)$

ただし、上記式($S F - 1$) , 式($S F - 2$) において、 $M X L N G$ はキャリア粒子の最大径、 $A R E A$ はキャリア粒子の投影面積、 $P E R I$ はキャリア粒子の周囲長を、それぞれ表す。

ここに、最大径とは、キャリア粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となるキャリア粒子の幅をいう。また、投影面積とは、キャリア粒子の平面上への投影像の面積をいう。

30

【0062】

〔キャリアの粒径〕

また、本発明に係る二成分現像剤を構成する特定の樹脂分散型キャリアは、その体積基準のメジアン径が10 ~ 100 μm であり、好ましくは15 ~ 80 μm である。特定の樹脂分散型キャリアの体積基準のメジアン径は、代表的には湿式分散機を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置「ヘロス(H E L O S)」(シンパティック(S Y M P A T E C)社製)により測定することができる。

【0063】

特定の樹脂分散型キャリアの体積基準のメジアン径が10 μm 未満である場合は、キャリア粒子の分布において微粒子の存在率が高くなり、それらのキャリア粒子はキャリア1粒子当たりの磁化の強さが小さくなるため、キャリア粒子が感光体に現像されやすくなる。また、特定の樹脂分散型キャリアの体積基準のメジアン径が100 μm を超えると、キャリア粒子の比表面積が小さくなり、トナー保持力が弱くなるため、トナー飛散が発生する。また、ベタ部分の多いフルカラー画像では、特にベタ部の再現が悪く好ましくない。

40

【0064】

また、特定の樹脂分散型キャリアは、その磁化の強さが1キロエルステッドの磁場中において20 ~ 300 $e m u / c m ^ 3$ の範囲であることが好ましい。

【0065】

本発明に係る二成分現像剤におけるトナーおよびキャリアの混合比率は、二成分現像剤

50

におけるトナー濃度が3～20質量%、好ましくは4～15質量%であることが好ましい。

【0066】

〔フルカラー画像形成方法〕

本発明のフルカラー画像形成方法が適用されるフルカラー画像形成装置は、例えば、1つの像担持体と、この像担持体の周囲に配置された各色の二成分現像剤が充填された7種類以上の現像器とを有し、各色に応じたカラー画像を像担持体上に形成し、逐次中間転写体などにカラー画像を転写して重ね合わせ、一括して画像形成支持体上に転写して定着させ、フルカラー画像を形成するサイクル方式のものとするができる。

【0067】

また例えば、各色に係るカラー現像器および像担持体を有する画像形成ユニットを、それぞれ色別に搭載し、像担持体ごとにカラー画像が形成され、順次中間転写体上に転写されて重ね合わせ、一括して画像形成支持体上に転写して定着させ、フルカラー画像を形成するドラムタンデム方式のものとしてもよい。

【0068】

本発明のフルカラー画像形成方法における現像方式としては、接触方式および非接触方式のいずれをも採用することができる。

また、用いられる二成分現像剤がストレスを受けにくいものであるために、感光体に残留したトナーをクリーニング装置によって回収し現像器に戻して再使用する、いわゆるトナーリサイクル方式を好適に採用することができる。

また、定着方式としては、特に限定されない。

【0069】

〔画像形成支持体〕

以上の画像形成方法において画像が形成される画像形成支持体としては、具体的には、薄紙から厚紙までの普通紙、上質紙、アート紙あるいはコート紙などの塗工された印刷用紙、市販されている和紙やはがき用紙、OHP用のプラスチックフィルム、布などの各種を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

以上のフルカラー画像形成方法によれば、用いられる各色の二成分現像剤を構成するキャリアが、特定のものよりなり、この特定の樹脂分散型キャリアが高い耐久性を有し、高い均一性でトナーを帯電させることができるので、各色トナーによるカラー画像が安定して高い均一性で現像され、その結果、長期間にわたって安定して広い色再現範囲が達成された高品質のフルカラー画像を形成することができる。

【実施例】

【0071】

以下に、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0072】

<キャリアの製造例1>

数平均一次粒子径0.24 μ mのマグネタイト粉($FeO \cdot Fe_2O_3$)と、個数平均粒子径0.60 μ mの Fe_2O_3 粉に対し、各々5.5質量%のシランカップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシシラン)を加え、攪拌容器内にて100において、高速で混合攪拌し、各々の金属酸化物微粉末の親油化処理を行い、親油化マグネタイト粉Aおよび親油化 Fe_2O_3 粉Aを調製した。

次いで、上記の親油化マグネタイト粉A60質量部、親油化 Fe_2O_3 粉A40質量部、フェノール10質量部、ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40質量%、メタノール10質量%、水50質量%)6質量部よりなる組成物(1)を、フラスコ中の28質量% NH_4OH 水溶液を含有する水系媒体に添加し、混合攪拌しながら40分間で85まで昇温し、この温度を維持しながら3時間熱硬化反応させ、続いて、30まで冷却し、さらに水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾し、その後、5mm

10

20

30

40

50

Hg以下の減圧下において60で乾燥することにより、キャリア粒子〔a〕を得た。

このキャリア粒子〔a〕をコア粒子として、トルエンを溶媒として10質量%のシリコン樹脂材料を含有するコート溶液を調製し、このコート溶液に剪断応力を連続して加えながら溶媒を揮発させて、コート樹脂量が1.0質量%となるよう、コア粒子表面に被覆し、次いで、200において1時間キュアし、解砕した後、200メッシュの篩で分級して、表面にシリコン樹脂がコーティングされた特定の樹脂分散型キャリア〔A〕を得た。

【0073】

この特定の樹脂分散型キャリア〔A〕は、体積基準のメジアン径で34 μm であり、形状係数SF-1は1.04、形状係数SF-2は1.51であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さは129 emu/cm^3 であった。

10

ここに、体積基準のメジアン径は、湿式分散機を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定したものであり、形状係数SF-1、SF-2は、日立製作所(株)製のフィールドエミッション走査電子顕微鏡「S-4500」により、キャリア粒子の拡大写真をランダムに100個撮影し、これをニコレ社製の画像処理解析装置「Luzex3」を用いて解析し、さらに上記の式(SF-1)、式(SF-2)によって導出される形状係数の平均値を求めることにより測定したものである。また、磁化の強さは、振動磁場型磁気特性自動記録装置「BHV-30」(理研電子(株)製)を用いて測定したものである。

20

【0074】

<キャリアの製造例2>

組成物(1)の代わりに上記の親油化マグネタイト粉A100質量部、フェノール10質量部、ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40質量%、メタノール10質量%、水50質量%)6質量部よりなる組成物(2)を使用したことの他はキャリアの製造例1と同様にしてキャリア粒子〔b〕を得、このキャリア粒子〔b〕をコア粒子として、コート樹脂量が1.5質量%となるようにしたことの他はキャリアの製造例1と同様にして特定の樹脂分散型キャリア〔B〕を得た。この特定の樹脂分散型キャリア〔B〕の体積基準のメジアン径は39 μm であり、形状係数SF-1は1.10、形状係数SF-2は1.15であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さは218 emu/cm^3 であった。

30

【0075】

<キャリアの製造例3>

親油化したマグネタイト粉として、数平均一次粒子径0.25 μm のマグネタイト粉($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)に対し、4.5質量%のシランカップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシシラン)を加え、攪拌容器内にて100において、高速で混合攪拌し、金属酸化物微粒子の親油化処理を行うことにより得られる親油化マグネタイト粉Bを用いたことの他はキャリアの製造例2と同様にして、キャリア粒子〔c〕を得、このキャリア粒子〔c〕をコア粒子として、キャリアの製造例1と同様にして特定の樹脂分散型キャリア〔C〕を得た。この特定の樹脂分散型キャリア〔C〕の体積基準のメジアン径は41 μm であり、形状係数SF-1は1.04、形状係数SF-2は1.95であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さは220 emu/cm^3 であった。

40

【0076】

<キャリアの製造例4>

親油化マグネタイト粉A60質量部、および親油化酸化鉄粉A40質量部を、スチレン8質量部、2-エチルヘキシルアクリレート2質量部およびジビニルベンゼン1質量部よりなるラジカル重合性単量体組成物中に分散させ、その後、ラジカル重合開始剤(ラウロイルパーオキサイド)0.3質量部を添加してキャリア形成用溶液を形成させた。

一方、高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)とパッフル板を備えた2L用の4つ口フラスコ中にイオン交換水600質量部と0.1モル/Lの Na_3PO_4 水溶液

50

500質量部を投入し、65 に加温し、回転数を14000rpmに調整した状態で、1.0モル/LのCaCl₂水溶液70質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を調製した。次いで、キャリア形成用溶液を添加し、高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）にて14000rpmの攪拌によって水系媒体中に油滴を形成させた。その後、攪拌器をプロペラ攪拌羽根に換え、75 に昇温した状態で8時間重合反応を行い、冷却し、塩酸を加えて分散安定剤を除去し、濾過、水洗、乾燥することにより、特定の樹脂分散型キャリア〔d〕を得た。

この特定の樹脂分散型キャリア〔d〕をコア粒子として、キャリアの製造例1と同様にして特定の樹脂分散型キャリア〔D〕を得た。この特定の樹脂分散型キャリア〔D〕の体積基準のメジアン径は44μmであり、形状係数SF-1は1.05、形状係数SF-2は1.31であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さは129emu/cm³であった。

【0077】

<比較用キャリアの製造例1>

焼結法で調製された形状係数SF-1が1.3、形状係数SF-2が2.52のLiフエライト粒子の表面にシリコン樹脂をコートした比較用のキャリア〔E〕を得た。このキャリアの体積基準のメジアン径は45μmであった。

【0078】

<比較用キャリアの製造例2>

ポリエステル樹脂（軟化点=150）100質量部に数平均一次粒子径が0.24μmのマグネタイト粉900質量部を添加し、二軸押し出し機にて熔融混練し、次いで機械式粉砕機にて粉砕し、体積基準のメジアン径が38μmである粉砕物を得た。これを瞬間的熱処理装置にて180 の熱を5秒間加えて球形化処理を行い、次いでキャリアの製造例1と同様に表面にシリコン樹脂をコートすることにより、比較用キャリア〔F〕を得た。この比較用キャリア〔F〕の体積基準のメジアン径は39μm、形状係数SF-1は1.02、形状係数SF-2は1.04であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さは218emu/cm³であった。

【0079】

<トナーの製造例Bk1>

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）とパッフル板を備えた2L用の4つ口フラスコ中に、イオン交換水600質量部および0.1モル/LのNa₃PO₄水溶液500質量部を投入し、65 に加温し、回転数を12000rpmに調整した状態で、1.0モル/LのCaCl₂水溶液70質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を調製した。

一方、スチレン78質量部、2-エチルヘキシルアクリレート22質量部、カーボンブラック7質量部、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル10質量部を混合させ、これをアトライター（三井金属社製）を用いて3時間分散処理した後、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）8質量部を添加することにより、トナー形成用重合性単量体組成物を調製した。

このトナー形成用重合性単量体組成物を、上記の水系媒体中に添加し、内温65 のN₂雰囲気下において、高速攪拌器の回転数を12000rpmに維持しながら15分間攪拌してトナー粒子を造粒し、その後、攪拌器をプロペラ攪拌羽根に換え、攪拌羽根の回転数とパッフル板の角度により、粒子形状を制御しながら同温度で10時間保持して重合処理を完了させ、その後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を添加して分散安定剤を除去し、さらに水洗浄を数回繰り返した後、乾燥させ、トナー粒子（Bk1）を得た。

このトナー粒子（Bk1）は、体積基準のメジアン径が6.5μm、ピーク分子量が14000、分子量分布（Mw/Mn）が8、軟化点温度が125 のものであった。

ここに、体積基準のメジアン径はコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、50μmのアーチャーで、2.0~40μmの範囲における粒径分布を用いて測定したものであり、ピーク分子量および分子量分布（Mw/Mn）はゲルパーミエーションク

10

20

30

40

50

ロマトグラフィー（GPC）によって測定したものであり、また、軟化点温度は、高化式フローテスターによって測定したものである。

【0080】

このトナー粒子（Bk1）100質量部と、シリコンオイルで処理したシリカ微粒子（BET比表面積： $140\text{ m}^2/\text{g}$ ）1.5質量部とをヘンシェルミキサーで乾式混合することにより、黒色のトナーBk1を得た。

なお、このトナー粒子（Bk1）について、シリカ微粒子の添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

【0081】

<トナーの製造例Y1～C1>

着色剤としてカーボンブラックの代わりにそれぞれC.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントレッド122、およびC.I.ピグメントブルー15：3を用いたこと以外はトナーの製造例Bk1と同様にしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンに係るトナーY1，M1，トナーC1を得た。

【0082】

<トナーの製造例LY1～LC1>

着色剤の添加量を1.5質量部に変更したこと以外はトナーの製造例Y1～C1と同様にして、淡色イエロー、淡色マゼンタ、淡色シアンに係るトナーLY1，LM1，LC1を得た。

【0083】

<二成分現像剤の製造例Bk1～LC6>

トナーBk1～LC1、並びにキャリアA～Dおよび比較用のキャリアE，Fを用い、表1に示す組み合わせにおいて、トナー濃度が6%となるよう混合することにより、二成分現像剤Bk1～LC4および比較用の二成分現像剤Bk5～LC6を調製した。

【0084】

10

20

【表 1】

| 現像剤 No. | キャリア No. | トナー No. |
|---------|----------|---------|
| Bk1 | A | Bk1 |
| Y1 | A | Y1 |
| M1 | A | M1 |
| C1 | A | C1 |
| LY1 | A | LY1 |
| LM1 | A | LM1 |
| LC1 | A | LC1 |
| Bk2 | B | Bk1 |
| Y2 | B | Y1 |
| M2 | B | M1 |
| C2 | B | C1 |
| LY2 | B | LY1 |
| LM2 | B | LM1 |
| LC2 | B | LC1 |
| Bk3 | C | Bk1 |
| Y3 | C | Y1 |
| M3 | C | M1 |
| C3 | C | C1 |
| LY3 | C | LY1 |
| LM3 | C | LM1 |
| LC3 | C | LC1 |
| Bk4 | D | Bk1 |
| Y4 | D | Y1 |
| M4 | D | M1 |
| C4 | D | C1 |
| LY4 | D | LY1 |
| LM4 | D | LM1 |
| LC4 | D | LC1 |

本発明用

| 現像剤 No. | キャリア No. | トナー No. |
|---------|----------|---------|
| Bk5 | E | Bk1 |
| Y5 | E | Y1 |
| M5 | E | M1 |
| C5 | E | C1 |
| LY5 | E | LY1 |
| LM5 | E | LM1 |
| LC5 | E | LC1 |
| Bk6 | F | Bk1 |
| Y6 | F | Y1 |
| M6 | F | M1 |
| C6 | F | C1 |
| LY6 | F | LY1 |
| LM6 | F | LM1 |
| LC6 | F | LC1 |

比較用

10

20

30

【0085】

< 実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2 >

以上のようにして得られた二成分現像剤 Bk1 ~ LC4 および比較用の二成分現像剤 Bk5 ~ LC6 を表 2 に示される組み合わせにおいて使用し、デジタル複写機「bizhub PRO C350」（コニカミノルタ社製）を改造し、7色の現像器および感光体なる画像形成ユニットをタンデム方式に配置してなる画像形成装置を用いて、高温高湿環境下（温度 32℃、湿度 85% RH）において画素率が各色 5% であるフルカラー画像を、1枚間欠モードにて 5万枚形成させる実写テストを行い、初期（1枚目）および 5万枚目について、色差計「CM-2002」（ミノルタ社製）を用いてそれぞれの画像の $L^*a^*b^*$ 色空間図から色再現範囲の面積を測定し、初期（1枚目）の色再現範囲面積を 100 としたときの 5万枚目の色再現範囲面積を算出した。結果を表 2 に示す。

40

【0086】

【表 2】

| | 二成分現像剤の組み合わせ | 色再現範囲 (%) |
|-------|--------------------------|--------------|
| 実施例 1 | Bk1/Y1/M1/C1/LY1/LM1/LC1 | 98 |
| 実施例 2 | Bk2/Y2/M2/C2/LY2/LM2/LC2 | 98 |
| 実施例 3 | Bk3/Y3/M3/C3/LY3/LM3/LC3 | 98 |
| 実施例 4 | Bk4/Y4/M4/C4/LY4/LM4/LC4 | 98 |
| 比較例 1 | Bk5/Y5/M5/C5/LY5/LM5/LC5 | 82 |
| 比較例 2 | Bk6/Y6/M6/C6/LY6/LM6/LC6 | 80 |

10

【0087】

表 2 の結果から明らかなように、本発明のフルカラー画像形成方法に係る実施例 1 ~ 4 においては、5 万枚の画像形成を経ても形成される画像について広い色再現範囲が達成されていることが確認された。