

(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2008-90055  
(P2008-90055A)

(43) 公開日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 374	2H005
<b>G03G 15/08 (2006.01)</b>	G03G 15/08 507L	2H077
<b>G03G 9/10 (2006.01)</b>	G03G 15/08 507D	
	G03G 9/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2006-271776 (P2006-271776)  
(22) 出願日 平成18年10月3日 (2006.10.3)

(71) 出願人 000005496  
富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂九丁目7番3号  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳  
(74) 代理人 100084995  
弁理士 加藤 和詳  
(74) 代理人 100085279  
弁理士 西元 勝一  
(74) 代理人 100099025  
弁理士 福田 浩志  
(72) 発明者 松本 晃  
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】 画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】トナーリクレーム方式の場合でもリサイクルトナーの帯電性を向上させ、高画質な画像形成を維持することができる画像形成装置を提供することである。

【解決手段】潜像保持体と、形成された潜像を含む現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、形成されたトナー像を被記録体に転写する転写手段と、転写後の潜像保持体上の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段と、前記残留トナーを現像手段に戻してリサイクルするリサイクル手段と、を有し、前記現像剤が、外添剤付着強度指標SAが50～95%の範囲であるトナーと、磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が10ml/min、回転翼の先端スピードが100mm/s、回転翼の進入角度が-10°の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が1420～2920mJの範囲であるキャリアと、を含む画像形成装置である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

潜像保持体と、該潜像保持体上に形成された潜像を含む現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、潜像保持体上に形成されたトナー像を被記録体に転写する転写手段と、転写後の潜像保持体上の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段と、クリーニングされた前記残留トナーを現像手段に戻して再利用する再利用手段と、を有し、

前記現像剤が、外添剤付着強度指標 S A が 50 ~ 95 % の範囲であるトナーと、下記 ( A )、( B ) いずれかの条件を満たすキャリアとを含むことを特徴とする画像形成装置。  
( A ) 磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 1420 ~ 2920 m J の範囲。

( B ) 磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 890 ~ 1390 m J の範囲。

## 【請求項 2】

前記キャリアが下記 ( C )、( D ) いずれかの条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成装置。

( C ) 磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 1500 ~ 2700 m J の範囲。

( D ) 磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 1000 ~ 1300 m J の範囲。

## 【請求項 3】

前記現像剤が下記 ( E )、( F ) いずれかの条件を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の画像形成装置。

( E ) 外添剤付着強度指標 S A が 50 ~ 95 % の範囲であるトナーと、磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有するキャリアとを含有する前記現像剤の、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 480 ~ 1000 m J の範囲。

( F ) 外添剤付着強度指標 S A が 50 ~ 95 % の範囲であるトナーと、磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有するキャリアとを含有する前記現像剤の、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 300 ~ 500 m J の範囲。

## 【請求項 4】

前記トナーの形状係数 S F 1 が 100 ~ 125 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成装置。

## 【請求項 5】

前記現像手段が前記像保持体に対向して回転する現像剤保持体を有し、該現像剤保持体の周速が 200 ~ 800 mm / sec の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明は画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々の分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に形成される静電潜像がトナーを含む現像剤により現像されて、転写、定着工程を経て可視化される。現像に用いられる現像剤には、トナー及びキャリアとから構成される二成分現像剤と、磁性トナーなどのようにトナー単独で用いられる一成分現像剤とがあるが、二成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌・搬送・帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離されているため、制御性がよいなどの特徴があり、現在広く用いられている。特に、樹脂被覆を施したキャリアを用いる現像剤は、帯電制御性が優れ、環境依存性、経時安定性の改善が比較的容易である。また、現像方法としては、古くはカスケード法などが用いられていたが、現在は現像剤の搬送単体として磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が主流となってきている。

10

【0003】

一方、近年では経済性、省資源、環境安全の観点からクリーニング工程で回収されたトナーを再利用トナー（以下、「リサイクルトナー」という場合がある）として現像器内にもどし、再度現像用トナーとして再利用する、いわゆるトナーリクレーム方式が注目されてきており、外部添加剤の粒径と個数比を規定することでトナーリクレーム方式における画質向上を達成した例が知られている。

【0004】

20

また、上記トナーリクレーム方式でトナー形状/帯電性を制御した方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この方法であれば、キャリアの流動性を向上させることで、リサイクルトナーとキャリアとの混合性が良化し、より長期使用が可能であるとともに、静電力によりトナーとキャリアとの密着性が増すため、機内汚れを防止することができる。

【特許文献1】特開2005-266564号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、トナーリクレーム方式の場合でもリサイクルトナーの帯電性を向上させ、高画質な画像形成を維持することができる画像形成装置を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、以下の本発明により達成される。

すなわち請求項1に係る発明は、潜像保持体と、該潜像保持体上に形成された潜像を含む現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、潜像保持体上に形成されたトナー像を被記録体に転写する転写手段と、転写後の潜像保持体上の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段と、クリーニングされた前記残留トナーを現像手段に戻して再利用する再利用手段と、を有し、

前記現像剤が、外添剤付着強度指標SAが50～95%の範囲であるトナーと、下記(A)、(B)いずれかの条件を満たすキャリアとを含む画像形成装置である。

40

(A) 磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が10ml/min、回転翼の先端スピードが100mm/s、回転翼の進入角度が-10°の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が1420～2920mJの範囲である。

(B) 磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が10ml/min、回転翼の先端スピードが100mm/s、回転翼の進入角度が-10°の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が890～1390mJの範囲である。

【0007】

50

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に記載のキャリアが下記 (C)、(D) いずれかの条件を満たす画像形成装置である。

(C) 磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が  $10 \text{ ml/min}$ 、回転翼の先端スピードが  $100 \text{ mm/s}$ 、回転翼の進入角度が  $-10^\circ$  の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が  $1500 \sim 2700 \text{ mJ}$  の範囲である。

(D) 磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が  $10 \text{ ml/min}$ 、回転翼の先端スピードが  $100 \text{ mm/s}$ 、回転翼の進入角度が  $-10^\circ$  の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が  $1000 \sim 1300 \text{ mJ}$  の範囲である。

【0008】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 または 2 に記載の現像剤が下記 (E)、(F) いずれかの条件を満たす画像形成装置である。

(E) 外添剤付着強度指標 SA が  $50 \sim 95\%$  の範囲であるトナーと、磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有するキャリアとを含有する前記現像剤の、通気量が  $10 \text{ ml/min}$ 、回転翼の先端スピードが  $100 \text{ mm/s}$ 、回転翼の進入角度が  $-10^\circ$  の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が  $480 \sim 1000 \text{ mJ}$  の範囲である。

(F) 外添剤付着強度指標 SA が  $50 \sim 95\%$  の範囲であるトナーと、磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有するキャリアとを含有する前記現像剤の、通気量が  $10 \text{ ml/min}$ 、回転翼の先端スピードが  $100 \text{ mm/s}$ 、回転翼の進入角度が  $-10^\circ$  の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が  $300 \sim 500 \text{ mJ}$  の範囲である。

【0009】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトナーの形状係数 SF1 が  $100 \sim 125$  の範囲である画像形成装置である。

【0010】

請求項 5 に係る発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の現像手段が前記像保持体に対向して回転する現像剤保持体を有し、該現像剤保持体の周速が  $200 \sim 800 \text{ mm/sec}$  の範囲である画像形成装置である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の請求項 1 に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、トナーリクレーム方式の場合でもリサイクルトナーの帯電性を向上させ、高画質な画像形成を維持することができる。

請求項 2 に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、トナーリクレーム方式の場合でもリサイクルトナーの帯電性を向上させ、高画質な画像形成をさらに維持することができる。

請求項 3 に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、リサイクルトナーの混入の有無を問わず現像剤中のトナーの帯電性を高く維持することができる。

請求項 4 に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、トナーの形状が球状となり転写効率が良好な厳しいリサイクル条件でも、高画質な画像形成を維持することができる。

請求項 5 に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比較して、高速条件でもトナーリクレーム方式での現像剤劣化を防止し、高画質な画像形成を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 の画像形成装置 (以下、「第 1 の本発明」という場合がある) は、潜像保

10

20

30

40

50

持体と、該潜像保持体上に形成された潜像を含む現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、潜像保持体上に形成されたトナー像を被記録体に転写する転写手段と、転写後の潜像保持体上の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段と、クリーニングされた前記残留トナーを現像手段に戻すリサイクル手段と、を有し、前記現像剤が、外添剤付着強度指標 SA が 50 ~ 95 % の範囲であるトナーと、磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 1420 ~ 2920 mJ の範囲であるキャリアと、を含むことを特徴とする。

【0013】

また、本発明の第2の画像形成装置（以下、「第2の本発明」という場合がある）は、潜像保持体と、該潜像保持体上に形成された潜像を現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、潜像保持体上に形成されたトナー像を被記録体に転写する転写手段と、転写後の潜像保持体上の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段と、クリーニングされた前記残留トナーを現像手段に戻すリサイクル手段と、を有し、前記現像剤が、外添剤付着強度指標 SA が 50 ~ 95 % の範囲であるトナーと、磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、かつ、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / s、回転翼の進入角度が - 10 ° の条件でパウダーレオメーターにより測定した総エネルギー量が 890 ~ 1390 mJ の範囲であるキャリアと、を含むことを特徴とする。

第1の本発明と第2の本発明は、キャリア及びその現像剤の部分を除いて共通するため、下記においてはこれら共通する部分については単に「本発明」として併せて説明する。

【0014】

後述するトナーリクレーム方式等のリサイクルトナーを利用する画像形成システムでは、クリーニング工程で等に押圧されたリサイクルトナーにおいてトナーの変形や外添剤の埋め込み・脱離の影響でトナーの流動性が低下し、さらには帯電性の低下も起こっているため、リサイクルトナーを再度現像剤に混入して現像剤中のトナーに変動を与えることなく良好な画像形成を継続することは困難である。そしてこのシステムにおいては、基本的にリサイクルトナーが混入しても現像剤そのものの流動性が大きく変化しないことが要求される。

そして、上記要求を満たすためには、まずキャリアそのものの流動性を向上させること、さらには、クリーニング、リサイクル工程でのトナーにおける外添剤の脱離を低減することが必要とされる。

【0015】

本発明者等が鋭意検討した結果、まず、現像剤中のキャリアについては、パウダーレオメーターにおいて、通気量が 10 ml / min、回転翼の先端スピードが 100 mm / sec で、回転翼の進入角度が - 10 ° における総エネルギー量が、現像器内にリサイクルトナーが追加される状態での、キャリアの流動性と強い相関があることをわかった。

一方、トナーについては、後述する外添剤付着強度指標 SA がリサイクルの際のトナーの流動性の変動と強い相関があることが判明した。

【0016】

そして、キャリアについては前記パウダーレオメーターで測定される総エネルギー量の値を前記規定の範囲内とし、トナーについても外添剤付着強度 SA を前記規定の範囲内とすることにより、トナーリクレーム方式で使用された際の現像剤中でのトナー帯電量を低減させることができ、高画質な画像形成を維持することができることが見出された。

すなわち、リサイクルトナーが混入した現像器内でのキャリア及びトナーの状態から、トナーリクレーム方式においても現像剤の帯電量の低下及び外添剤のトナーからの脱離が抑えられ、低帯電による転写効率の低下が発生しない。また、帯電量にばらつきが少ないことからプリントサンプル汚れや機内汚れを抑制することができる。さらに、現像剤の流動性が良好なことから、リサイクルトナーが良好に帯電し、特に高温高湿下で画像を連続

10

20

30

40

50

で出力した場合であっても、濃度再現性の良い画像を得ることができることがわかった。

【0017】

以下、本発明における現像剤を構成するキャリア及びトナーについて各々説明する。

(キャリア)

まず、本発明においてキャリアを選択する上での指標となる、パウダーレオメーターによる流動性測定について説明する。

粒子の流動性を測定する場合、液体や固体、或いは気体の流動性を測定する場合よりも、多くの要因から影響を受けるため、粒径や表面粗さ等の従来用いられているパラメータでは、正確な粒子の流動性を特定することが困難である。また、流動性を特定するための測定すべき因子(例えば、粒径等)を決定しても、実際にはその因子は流動性に与える影響が少ない場合や、他の因子との組み合わせによってその因子を測定する意義が発生する場合もあり、測定因子を決定することでさえ困難である。

10

【0018】

さらに、粉体の流動性は、外的環境要因によっても著しく異なる。例えば、湿度や流動させる気体の状態等の外的環境要因によって大きく変動する。この外的環境要因がいずれの測定因子に影響を与えるかは明確にはされていないため、厳密な測定条件下で測定しても、得られる測定値の再現性に乏しいのが実際である。

また、例えばトナー粒子を現像タンクに充填したときの流動性については、安息角や嵩密度などを指標としてきたが、これらの物性値は流動性に対して間接的なものであり、流動性を定量化して管理することが困難であった。

20

【0019】

しかしながら、パウダーレオメーターでは、キャリアから測定機の回転翼にかかる総エネルギー量を測定できるため、流動性に起因する各要因を合算した値で得ることができる。それゆえ、パウダーレオメーターでは、従来のように、表面の物性値や粒度分布を調整して得られたキャリアについて、測定すべき項目を決定し、各項目について最適物性値を見出して測定することなく、流動性を直接的に測定することができる。その結果、パウダーレオメーターで規定の数値範囲に該当するかの確認を行うだけで、静電荷現像剤用に用いるキャリアとして好適であるかの判断が可能となる。このキャリアの製造管理は、キャリアの流動性を保つことに関して、従来の間接的な値で管理する方法に比べ、極めて実用に適した方法である。また、測定条件を一定とすることも容易であり、測定値の再現性も高い。

30

つまり、パウダーレオメーターによって得られる値で流動性を特定する方法は、従来の方法に比べて、簡便かつ正確で、信頼性も高い。

【0020】

次に、パウダーレオメーターの測定方法について説明する。

パウダーレオメーターは、充填した粒子中を回転翼が螺旋状に回転することによって得られる回転トルクと荷重とを同時に測定して、流動性を直接的に求める流動性測定装置である。回転トルクと荷重との両方を測定することで、粉体自身の特性や外部環境の影響を含めた流動性について、高感度に検出することができる。また、粒子の充填の状態を一定とした上で測定を行うため、再現性の良好なデータを得ることができる。

40

【0021】

本発明では、パウダーレオメーターとしてfreeman technology社製のFT4を用いて測定する。なお、測定前にキャリアは、測定時の外的環境要因によって誤差が生じないように、温度22℃、湿度50%RHの状態で、8時間放置される。

【0022】

まず、キャリアを内径50mm、高さ88mmの160ml容器に、キャリア高さ88mmまで充填する。充填後、充填条件の変動による測定値のばらつきをなくすため、流動性測定前に充填キャリアのコンディショニング(均質化)を行う。コンディショニングでは、充填した状態でキャリアにストレスを与えないようキャリアからの抵抗を受けない回転方向(測定時の回転方向とは逆の方向)で回転翼を軽く攪拌して、過剰の空気や部分的

50

ストレスのほとんどを除去し、サンプルを均質な状態にする。具体的なコンディショニングの条件は、 $-5.0^\circ$ の進入角で、回転翼の先端スピードを $60\text{ mm/sec}$ として、4回コンディショニングを行った。

#### 【0023】

コンディショニングを終えた後、キャリアを $160\text{ ml}$ 容器の上端で擦り切り、内径 $50\text{ mm}$ 、高さ $140\text{ mm}$ の $200\text{ ml}$ 容器に移す。その後、通気量 $10\text{ ml/min}$ で空気を流入させながら充填キャリア中に回転翼を進入させながら、容器内を底面からの高さ $110\text{ mm}$ から $10\text{ mm}$ まで、進入角度 $-10^\circ$ で移動しながら回転翼の先端スピード $100\text{ mm/sec}$ で回転するときの、回転トルクと荷重とを測定する。このときのプロペラの回転方向は、コンディショニングと逆方向（上から見て右回り）である。なお、進入角度とは、測定容器の軸と、回転翼の回転軸とのなす角度をいう。進入角度を $-10^\circ$ とするのは現像器内の現像剤の流動性と強い相関を持つという理由からである。

10

#### 【0024】

ここで、 $10\text{ ml/min}$ で空気を流入しながら測定するのは、現像装置内でのキャリアの流動状態に、より近似させるためである。 $10\text{ ml/min}$ での通気量は、トナーが現像器に追加される状況での現像剤の流動状態を再現しているものとする。なお、freeman technology社製のFT4では、通気量の流入状態は制御されている。

#### 【0025】

底面からの高さHに対する回転トルクまたは荷重の関係を図1(A)、図1(B)に示す。回転トルクと荷重とから、高さHに対してのエネルギー勾配( $\text{mJ/mm}$ )を求めたものが、図2である。図2のエネルギー勾配を積分して得られた面積(図2の斜線部分)が、総エネルギー量( $\text{mJ}$ )となる。本発明では、底面からの高さ $10\text{ mm}$ から $110\text{ mm}$ の区間を積分して総エネルギー量を求める。

20

また、本発明では、誤差による影響を少なくするため、このコンディショニングとエネルギー測定操作のサイクルを5回行って得られた平均値を、本発明で定義する総エネルギー量( $\text{mJ}$ )とした。

#### 【0026】

回転翼は、freeman technology社製の図3に示す2枚翼プロペラ型の直径 $48\text{ mm}$ 、幅 $10\text{ mm}$ のブレードを用いた。

30

#### 【0027】

以下では、第1、第2の本発明に用いるキャリアの構成について、各々説明を行う。具体的には、第1の本発明に用いられるキャリアは、核体が磁性体粒子のキャリアであり、第2の本発明に用いられるキャリアは、核体が磁性粉分散粒子のキャリアである。

なお、キャリアは、下記パウダーレオメーターによる総エネルギー量の数値範囲を実現するに該当するものであれば、特に限定されない。またキャリアとしては、キャリア粒子の粒径分布が充分小さいもの、或いは、キャリア核体表面の被覆層が低摩擦化可能な素材で形成されているもの、キャリアの形状がより真球状のもの等を挙げることができ、これらを単独で、或いは組み合わせて適用することができる。

#### 【0028】

40

- 第1の本発明に用いられるキャリア -

第1の本発明に用いられるキャリアは、磁性体粒子及び該磁性体粒子の表面を被覆する被覆層を有し、パウダーレオメーターにより前記特性の条件下で測定した総エネルギー量が $1420 \sim 2920\text{ mJ}$ の範囲である。パウダーレオメーターの上記測定値が $1420\text{ mJ}$ より低い場合は、摩擦効果が低く、トナーを十分に帯電させることができない。一方、 $2920\text{ mJ}$ を超える値となる場合は、現像剤としての流動性が悪くなり、結果としてリサイクルトナーの流動性も悪化し、リサイクルトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない。

総エネルギー量は $1500 \sim 2700\text{ mJ}$ の範囲であることが望ましく、 $1600 \sim 2500\text{ mJ}$ の範囲であることがより望ましい。

50

## 【0029】

第1の本発明に用いられるキャリアにおいて、磁性体粒子の材質としては、例えば、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属；これらとマンガン、クロム、希土類元素等との合金（例えば、ニッケル-鉄合金、コバルト-鉄合金、アルミニウム-鉄合金等）；フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物；等を挙げることができるが、現像方式として磁気ブラシ法を用いる観点からは磁性酸化物であることが望ましい。

## 【0030】

磁性体粒子の体積平均粒径は、10～500 $\mu\text{m}$ の範囲が望ましく、より望ましくは30 $\mu\text{m}$ ～150 $\mu\text{m}$ の範囲であり、更に望ましくは30 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ の範囲である。磁性体粒子の体積平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 未満であると、静電荷像現像剤に用いた場合にトナー・キャリア間の付着力が高くなり、トナーの現像量が減少する場合がある。一方、500 $\mu\text{m}$ を超えると、磁気ブラシが荒くなり、きめ細かい画像が形成され難くなる場合がある。

10

## 【0031】

なお、上記磁性体粒子の体積平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置（LS Particle Size Analyzer：LS13320、BECKMAN COULTER社製）を用いて測定された値をいう。測定法としては、分散剤として界面活性剤、望ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液2ml中に測定試料を10～200mg加えた。これを純水100～150ml中に添加した。試料を懸濁した液は超音波分散器で1分間分散処理を行い、前記測定装置によりポンプスピード80%として粒度分布を測定した。

20

得られた粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、小粒径側から体積累積分布を引いて、累積50%となる粒径を体積平均粒径 $D_{50v}$ とする。以下においてもこれに準ずる。

## 【0032】

また、前記磁性体粒子の粒径分布としては、体積平均粒径 $D_{84v}$ /体積平均粒径 $D_{50v}$ が1.20以下、個数平均粒径 $D_{50p}$ /個数平均粒径 $D_{16p}$ が1.25以下であることが望ましく、より望ましくは、体積平均粒径 $D_{84v}$ /体積平均粒径 $D_{50v}$ が1.15以下、個数平均粒径 $D_{50p}$ /個数平均粒径 $D_{16p}$ が1.20以下である。

30

## 【0033】

磁性体粒子の粒径分布が、上記範囲よりも広いと、既述のパウダーレオメーターによる総エネルギー量が規定の範囲から外れてしまう場合がある。一方、粒径分布が上記範囲よりも狭くなると、分級等の作業が過剰なものとなり作業効率が極めて悪くなる場合がある。

## 【0034】

なお、磁性体粒子の粒径分布は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置（LS Particle Size Analyzer：LS13320、BECKMAN COULTER社製）を用いて、得られた粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、小粒径側から体積累積分布を引いて、累積84%となる粒径を $D_{84v}$ 、小粒径側から個数累積分布を引いて、累積50%となる粒径を $D_{50p}$ 、累積16%となる粒径を $D_{16p}$ としたとき、粗粉側粒度分布指標を体積平均粒径 $D_{84v}$ /体積平均粒径 $D_{50v}$ とし、微粉側粒度分布指標を個数平均粒径 $D_{50p}$ /個数平均粒径 $D_{16p}$ として求めた値をいう。

40

## 【0035】

上記粒径分布を有する磁性体粒子を得るには、重力式の分級機、遠心分離式の分級機、慣性方式の分級機、あるいは、篩による選別により、所望の粒度分布に合わせることができる。

特に、上記粒径分布を有する磁性体粒子とするには、風力分級機の方法を用いることが望ましく、この方法において微粉/粗粉を1回の分級で取り除くことが特に望ましい。

## 【0036】

50



また、磁性体粒子の真比重は、3.0～8.0の範囲であることが望ましく、3.5～7.0の範囲であることがより望ましく、4.0～6.0の範囲であることが更に望ましい。真比重が3.0よりも軽いと、トナーの流動性の状態に近づくため、帯電付与能力が減少する場合があります、真比重が8.0よりも重いと、キャリアの流動性の低下が発生し、前記総エネルギー量が上限値を超えて大きくなる傾向となる場合がある。

#### 【0037】

第1の本発明に用いられるキャリアは、磁性体粒子と、その表面に被覆層を有する。被覆層は、マトリックス樹脂によって構成される被覆樹脂層であることが好ましい。

前記マトリックス樹脂としては、一般的なマトリックス樹脂を使用することができる。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系樹脂；ポリスチレン、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、ポリビニルケトン等のポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合を含んで構成されるストレートシリコーン樹脂またはその変性品；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂等のアミノ樹脂；シリコーン樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらは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。

#### 【0038】

特に、トナー成分の汚染に対しては、フッ素樹脂やシリコーン樹脂などの低表面エネルギー樹脂を被覆樹脂として用いることが望ましく、フッ素樹脂で被覆することがより望ましい。

フッ素樹脂としては、フッ化ポリオレフィン、フルオロアルキル(メタ)アクリレート重合体及び/または共重合体、フッ化ビニリデン重合体及び/または共重合体、並びにこれらの混合物等を挙げることができ、フッ素樹脂を形成するためのフッ素を含有する単量体としては、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ペンタフルオロメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレートなど、フッ素を含有するフルオロアルキルメタクリレート系単量体が好適である。但し、これらに限定されるものではない。

#### 【0039】

フッ素を含有する単量体の配合量としては、被覆樹脂を構成する全単量体に対して、0.1～50.0質量%の範囲で配合するのが望ましく、より望ましくは0.5～40.0質量%の範囲であり、さらに望ましくは1.0～30.0質量%の範囲である。0.1質量%を下回ると耐汚染性を確保することが困難となる場合があり、50.0質量%を超えると核体への被覆樹脂の密着性が低下し、且つ帯電性が低下する場合がある。

#### 【0040】

被覆層に含有されるマトリックス樹脂は、キャリア全質量に対して0.5～10質量%の範囲であることが望ましく、より望ましくは1.0～5.0質量%の範囲であり、更に望ましくは1.0～4.0質量%の範囲である。0.5質量%未満ではキャリア表面に磁性体芯粒子が露出しやすくなり、キャリアの電気抵抗が低下しやすくなる場合がある。一方、10質量%を超えるとキャリアの流動性の低下が顕著になり、トナーがばらつきなく帯電し難くなる場合がある。

#### 【0041】

被覆層には、樹脂粒子を分散させて含有させることができる。

前記樹脂粒子としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子等が挙げられる。その中でも、硬度を上げることが比較的容易な熱硬化性樹脂が好適であり、また、トナーに負帯電性を付与するためには、窒素原子を含有する樹脂粒子を用いることが望ましい。なお、これらの樹脂粒子は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。

## 【 0 0 4 2 】

樹脂粒子は、前記マトリックス樹脂中に、被覆層の厚み方向、およびキャリア表面への接線方向に、ばらつきなく分散しているのが好ましい。樹脂粒子の樹脂と、前記マトリックス樹脂とが高い相溶性を有していると、樹脂粒子の被覆樹脂層における分散性が向上するので望ましい。

## 【 0 0 4 3 】

熱可塑性樹脂粒子に用いられる熱可塑性樹脂としては、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系樹脂；ポリスチレン、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、ポリビニルケトン等のポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体；スチレン - アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合を含んで構成されるストレートシリコーン樹脂またはその変性品；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート等が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 4 】

熱硬化性樹脂粒子に用いられる熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂；尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂等のアミノ樹脂；シリコーン樹脂；エポキシ樹脂；等が挙げられる。

なお、樹脂粒子の樹脂とマトリックス樹脂とは、同種の材料であっても、異種の材料であってもよい。特に望ましくは、樹脂粒子の樹脂とマトリックス樹脂とが異種の材料から構成される場合である。

20

## 【 0 0 4 5 】

上記樹脂粒子の樹脂として、熱硬化性樹脂粒子を用いると、キャリアの機械的な強度を向上できるので好ましい。特に架橋構造を有する樹脂が好ましい。また、樹脂粒子の帯電サイトとしての機能をより良好にするには、トナーの帯電が生じやすい樹脂を用いるのが望ましく、用いる樹脂粒子としては、ナイロン樹脂、アミノ樹脂、およびメラミン樹脂などの窒素含有の樹脂の粒子が望ましい。

樹脂粒子は、乳化重合、懸濁重合等の重合を利用して粒状化された樹脂粒子を製造する方法や、モノマーもしくは、オリゴマーを溶媒中に分散して架橋反応を進行させながら粒状化して、樹脂粒子を製造する方法、低分子成分と、架橋剤とを熔融混練等により混合反応させた後、風力、機械力等により、所定の粒度に粉碎して、樹脂粒子を製造する方法等によって製造することができる。

30

## 【 0 0 4 6 】

樹脂粒子の体積平均粒径は  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の範囲であるのが望ましく、より望ましくは  $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲である。 $0.1 \mu\text{m}$  より小さいと被覆層中での分散が低下する場合があります、一方、 $2 \mu\text{m}$  より大きいと被覆層からの脱落が生じ易く、帯電性が変動しやすくなる場合がある。樹脂粒子の体積平均粒径の測定方法は、前記磁性体粒子の体積平均粒径の場合に準じて行われる。

## 【 0 0 4 7 】

樹脂粒子は、被覆層中に、 $1 \sim 50$  容量% の範囲で含有されることが望ましく、より望ましくは  $1 \sim 30$  容量% の範囲、更に望ましくは  $1 \sim 20$  容量% の範囲で含有される。被覆層中の樹脂粒子の含有率が  $1$  容量% よりも少ないと、樹脂粒子の効果が発現しない場合があり、 $50$  容量% を超えると、被覆樹脂層からの脱落が生じ易く、帯電性が変動しやすくなる場合があるため望ましくない。

40

## 【 0 0 4 8 】

被覆層には、さらに導電性（体積抵抗率が  $10^{11} \text{ cm}$  以下）の微粉末を分散させて含有させることができる。

前記導電性の微粉末としては、例えば、金、銀、銅などの金属；カーボンブラック；更に酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ホウ

50

酸アルミニウム、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム粉末等の金属酸化物；酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム粉末等の表面を、酸化錫、カーボンブラック、または金属で覆った微粉末；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0049】

さらに、前記材料から構成される導電性の微粉末を、カップリング剤で処理してもよい。カップリング剤で処理された導電性の微粉末は、トルエン等の溶剤に未処理の導電性の微粉末を分散させ、次いで、カップリング剤を混合し、処理した後、減圧乾燥することにより得ることができる。

さらに、得られたカップリング剤で処理された導電性の微粉末から、凝集体を除去するために、必要に応じて、解砕機で解砕してもよい。解砕機としては、ピンミル、ディスクミル、ハンマーミル、遠心分級型ミル、ローラミル、ジェットミル等の公知の解砕機を使用でき、特に、ジェットミルが好ましい。用いられるカップリング剤としてはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤など公知のものを使用することができる。

【0050】

導電性の微粉末の体積平均粒径は0.5 μm以下であることが望ましく、より望ましくは、0.05 μm以上0.45 μm以下であり、更に望ましくは、0.05 μm以上0.35 μm以下である。導電性の微粉末の体積平均粒径の測定方法は、前記磁性体粒子の体積平均粒径の測定方法に準ずる。

導電性の微粉末の体積平均粒径が0.5 μmを超えると、被覆層からの脱落が生じ易く、帯電性が変動しやすくなる場合がある。

【0051】

導電性の微粉末は、被覆層中に、通常1～80容量%含有され、望ましくは2～20容量%、さらに望ましくは3～10容量%含有される。

【0052】

磁性体粒子の表面に前記被覆層を形成する方法としては、前記樹脂、導電材料および溶剤を含む被覆層形成用溶液を調製し、磁性体粒子をこの中に浸漬する浸漬法や、被覆層形成用溶液を磁性体粒子の表面に噴霧するスプレー法、磁性体粒子を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、或いはニードコーター中で磁性体粒子と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードコーター法等が挙げられる。

【0053】

前記被覆層形成用溶液の調製に使用する溶剤は、前記樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を使用することができる。

【0054】

前記被覆層の平均膜厚は、0.1～10 μmの範囲であることが望ましく、より望ましくは0.1～3.0 μmの範囲であり、更に望ましくは0.1～1.0 μmの範囲である。被覆層の平均膜厚が0.1 μmよりも小さいと、長時間使用において被覆層剥れによる抵抗低下が発生する場合があり、10 μmを超えると飽和帯電量に達するまでの時間がかかる場合があるため望ましくない。

【0055】

磁性体粒子の表面を樹脂等で被覆した第1の本発明に用いられるキャリアの真比重は、3.0～8.0の範囲であることが望ましく、3.5～7.0の範囲であることがより望ましく、4.0～6.0の範囲であることが更に望ましい。真比重が3.0よりも軽いと、トナーの流動性の状態に近づくため、帯電付与能力が減少する場合があり、真比重が8.0よりも重いと、キャリアの流動性の低下が発生し、トータルエネルギー量が上限値を超えて大きくなる傾向となる場合があるため望ましくない。

【0056】

10

20

30

40

50

また、第1の本発明に用いられるキャリアの下記式(1)で表される形状係数SF1は、130以下であることが望ましく、より望ましくは、120以下である。形状係数SF1は100に近づくほど真球となる。キャリアの形状係数SF1が大きくなるほど、形状の歪によってキャリア同士の衝突によって流動性が低くなる。そのため、形状係数SF1が130を超えると、前記総エネルギー量が上限値を超えて大きくなる傾向にある。

$$\text{式(1)}: \quad SF1 = (ML^2 / A) \times (\quad / 4) \times 100$$

式(1)中、MLはキャリア粒子の絶対最大長を表し、Aはキャリア粒子の投影面積を表す。

【0057】

形状係数SF1の平均値は、250倍に拡大した50個以上のキャリア粒子を光学顕微鏡から画像解析装置(LUZEX I I I、ニレコ社製)に取り込み、その最大長及び投影面積から、個々の粒子について前記SF1の値を求め平均したものである。

10

【0058】

第1の本発明に用いられるキャリアの飽和磁化は、40emu/g以上であることが望ましく、50emu/g以上であることがより望ましい。

磁気特性の測定には、振動試料型磁気測定装置VSMPI0-15(東英工業社製)を用いる。測定試料は内径7mm、高さ5mmのセルに詰めて前記装置にセットする。測定は印加磁場を加え、最大1000エルステッドまで掃引する。次いで、印加磁場を減少させ、記録紙上にヒステリシスカーブを作成し、カーブのデータより、飽和磁化、残留磁化、保持力を求める。本発明においては、飽和磁化は1000エルステッドの磁場において測定された磁化を示す。

20

【0059】

キャリア抵抗(体積抵抗率)は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{14}$  cmの範囲に制御されることが望ましく、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13}$  cmの範囲であることがより望ましく、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{12}$  cmの範囲であることがさらに望ましい。

キャリア抵抗が $1 \times 10^{14}$  cmを超えると、現像の際に現像電極として働きにくくなるため、特にベタ画像部でエッジ効果が出るなど、ソリッド再現性が低下する場合がある。一方、 $1 \times 10^8$  cm未満であると、現像剤中のトナー濃度が低下したときに現像ロールからキャリアへ電荷が注入し、キャリア自体が現像されてしまう不具合が発生する場合がある。

30

【0060】

上記キャリア抵抗( $\cdot$  cm)は以下のように測定した。なお、測定環境は、温度20、湿度50%RHとした。

まず面積 $20 \text{ cm}^2$ の電極板を配した円形の治具の表面に、測定対象となるキャリアを1~3mm程度の厚さになるように平坦に載せ、キャリア層を形成した。この上に、前記と同形状の面積 $20 \text{ cm}^2$ の電極板を載せキャリア層を挟み込んだ。次いで、キャリア間の空隙をなくすため、キャリア層上に載せた電極板の上に4kgの荷重をかけてからキャリア層の厚み(cm)を測定した。具体的には、キャリア層の上下の両電極をエレクトロメーターおよび高圧電源発生装置に接続し、両電極に電界が $10^{3.8} \text{ V/cm}$ となるように高電圧を印加し、このとき流れた電流値(A)を読み取ることにより、キャリア抵抗( $\cdot$  cm)を計算した。キャリア抵抗の( $\cdot$  cm)の計算式は、下式(2)に示すとおりである。

40

$$\text{式(2)}: \quad R = E \times 20 / (I - I_0) / L$$

上記式中、Rはキャリア抵抗( $\cdot$  cm)、Eは印加電圧(V)、Iは電流値(A)、 $I_0$ は印加電圧0Vにおける電流値(A)、Lはキャリア層の厚み(cm)をそれぞれ表す。また、20の係数は、電極板の面積( $\text{cm}^2$ )を表す。

【0061】

- 第2の本発明に用いられるキャリア -

第2の本発明に用いられるキャリアは、磁性粉分散粒子及び該磁性粉分散粒子の表面を被覆する被覆層を有し、パウダーレオメーターにより前記特性の条件下で測定した総エネ

50

ルギー量が 890 ~ 1390 mJ の範囲である。パウダーレオメーターの測定値が 890 ~ 1390 mJ の範囲内にあるキャリアでは、静電荷像現像に用いたときに流動性が確保され、リサイクルトナーとキャリアとの混合性を良好化させることができる。その結果、リサイクルトナーの帯電性が低下しないため、トナーが現像器から吹き出し用紙上へと付着するといった画像欠陥を防ぐことができる。

【0062】

パウダーレオメーターの上記測定値が 890 mJ より低い場合、摩擦効果が低く、トナーを十分に帯電させることができない。一方、1390 mJ を超える値となる場合は、キャリアの流動性が悪く、その結果、リクレームトナーの流動性が悪化し、リサイクルトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない。

10

総エネルギー量は、1000 ~ 1300 mJ の範囲であることが望ましく、1100 ~ 1200 mJ の範囲であることがより望ましい。

【0063】

第2の本発明に用いられるキャリアにおいて、核体は、磁性粉が樹脂中に分散されてなる磁性粉分散粒子で構成される。

前記磁性粉としては、前記磁性体粒子に関して説明した磁性体を適用することができ、これらの中でも、酸化鉄が好ましい。磁性粉が酸化鉄粒子であると、好ましい特性を得ることができる。

これら磁性粉は、単種で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

【0064】

20

磁性粉の粒径は、0.01 ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲であることが望ましく、より望ましくは 0.03  $\mu\text{m}$  ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の範囲であり、更に望ましくは 0.05  $\mu\text{m}$  ~ 0.35  $\mu\text{m}$  の範囲である。磁性粉の粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  未満であると、飽和磁化の低下を招いたり、あるいは組成物（モノマー混合物）の粘度が増大し、粒径ばらつきのないキャリアが得られない場合がある。一方、磁性粉の粒径が 1  $\mu\text{m}$  を超えると、均質な磁性粒子を得ることができない場合がある。

【0065】

前記磁性粉の磁性粉分散粒子中における含有量としては、30 ~ 95 質量% の範囲であることが望ましく、45 ~ 90 質量% の範囲であることがより望ましく、60 ~ 90 質量% の範囲であることが更に好ましい。前記含有量が 30 質量% 未満であると、磁性体分散型キャリアの飛散等を招くことがあり、95 質量% を越えると、磁性体分散キャリアの穂が固くなり、割れ易くなる場合がある。

30

【0066】

また、磁性粉分散粒子中の樹脂成分（マトリックス）は、架橋されたスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、フェノール系樹脂等を挙げることができる。

【0067】

前記磁性粉分散粒子は、上記マトリックス及び前記磁性粉のほか、目的に応じてさらにその他の成分を含有していてもよい。該その他の成分としては、例えば、帯電制御剤、フッ素含有粒子などが挙げられる。

40

【0068】

磁性粉分散粒子の望ましい粒径分布としては、体積平均粒径  $D_{84v}$  / 体積平均粒径  $D_{50v}$  が 1.20 以下、個数平均粒径  $D_{50p}$  / 個数平均粒径  $D_{16p}$  が 1.25 以下であり、より望ましくは、体積平均粒径  $D_{84v}$  / 体積平均粒径  $D_{50v}$  が 1.15 以下、個数平均粒径  $D_{50p}$  / 個数平均粒径  $D_{16p}$  が 1.20 以下である。

【0069】

磁性粉分散粒子の製造方法は、例えば、磁性粉とスチレン-アクリル樹脂等の絶縁性樹脂とを、パンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて溶融混練し、冷却した後に粉碎し、分級する溶融混練法（特公昭 59-24416 号公報、特公平 8-3679 号公報等）や、結着樹脂のモノマー単位と磁性粉とを溶媒中に分散して懸濁液を調製し、この懸濁液を

50

重合させる懸濁重合法（特開平5-100493号公報等）や、樹脂溶液中に磁性粉を混合分散した後、噴霧乾燥するスプレードライ法などが知られている。

【0070】

前記溶融混練法、懸濁重合法及びスプレードライ法は、いずれも磁性粉をあらかじめ何らかの手段により調製しておき、この磁性粉と樹脂溶液とを混合して樹脂溶液中に磁性粉を分散させる工程を含む。

【0071】

溶融混練法によって磁性粉分散粒子を製造する場合、前記粒径分布とするためには、遠心分離式の分級機、慣性方式の分級機、あるいは、篩による選別により、所望の粒度分布に合わせることができる。

懸濁重合法によって磁性粉分散粒子を製造する場合、前記粒径分布とするためには、分散粒子径を整えることが極めて重要であり、分散時の温度、界面活性剤の量・種類、攪拌速度・時間、等を調整することが肝要である。

【0072】

第2の本発明に用いるキャリアにおける磁性粉分散粒子の体積平均粒径としては、10～500 $\mu\text{m}$ の範囲が望ましく、より望ましくは30～150 $\mu\text{m}$ の範囲のものであり、更に望ましくは30～100 $\mu\text{m}$ の範囲のものである。体積平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 未満ではキャリアが感光体に移行しやすく、かつ製造性が低下する場合があります、500 $\mu\text{m}$ を越えるとブラシマークと呼ばれるキャリアのすじが画像上に生じ、ざらざらした感じの画像となる場合がある点で望ましくない。

【0073】

かかる磁性粉分散粒子の体積平均粒径の測定方法は、前記核体が磁性体粒子の場合に準ずる。

また、磁性粉分散粒子の真比重は、2.0～5.0の範囲であることが望ましく、2.5～4.5の範囲であることがより望ましく、3.0～4.0の範囲であることが更に望ましい。真比重が2.0よりも軽いと、トナーの流動性の状態に近づくため、帯電付与能力が減少する場合があります、真比重が5.0よりも重いと、キャリアの流動性の低下が発生し、総エネルギー量が上限値を超えて大きくなる傾向となる場合があるため望ましくない。

【0074】

磁性粉分散粒子の表面に形成される被覆層は、前記第1の本発明における磁性体粒子の表面に形成される被覆層で適用した材料を適用することができ、望ましい材料もこれに準ずる。また、被覆層に含有できる物質や、被覆層の形成方法についても、前記磁性体粒子の被覆層の場合に準ずる。

【0075】

磁性粉分散粒子の表面に被覆層を設けた第2の本発明に用いるキャリアの真比重は、2.0～5.0の範囲であることが望ましく、2.5～4.5の範囲であることがより望ましく、3.0～4.0の範囲であることが更に好ましい。真比重が2.0より小さいと、トナーの流動性の状態に近づくため、帯電付与能力が減少する場合があります、真比重が5.0よりも大きいと、キャリアの流動性の低下が発生し、総エネルギー量が前記上限値を超えて大きくなる傾向となるため場合がある。

【0076】

第2の本発明に用いられるキャリアについて、前記式(1)で表される形状係数SF1は、150以下であることが望ましく、より望ましくは130以下である。形状係数SF1の求め方は、前記第1の本発明に用いられるキャリアの場合に準ずる。

また、第2の本発明の用いるキャリアの飽和磁化は、40 $\text{emu/g}$ 以上であることが望ましく、50 $\text{emu/g}$ 以上であることがより望ましい。磁気特性の測定方法も、前記第1の本発明に用いられるキャリアの場合に準ずる。

【0077】

キャリア抵抗（体積抵抗率）は、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}$ の範囲に制御される

10

20

30

40

50

ことが望ましく、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13}$  cmの範囲であることがより望ましく、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{12}$  cmであることがさらに好ましい。キャリア抵抗が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$  cmを超えると、現像の際に現像電極として働きにくくなるため、特にベタ画像部でエッジ効果が出るなど、ソリッド再現性が低下する場合がある。一方、 $1 \times 10^7$  cm未満であると、現像剤中のトナー濃度が低下したときに現像ロールからキャリアへ電荷が注入し、キャリア自体が現像されてしまう不具合が発生する場合がある。

上記キャリア抵抗 (cm) の測定方法も、前記第1の本発明に用いるキャリアの場合に準ずる。

【0078】

(トナー)

次に、本発明に用いるトナーについて説明する。

トナーは、結着樹脂及び着色剤を主成分として含有するトナー粒子と、その表面に処理される外添剤と、を有する。

【0079】

結着樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル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、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの中でも特に代表的な結着樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン - アクリル酸アルキル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン等が挙げられる。

【0080】

着色剤については特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48：1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57：1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・ブルー15：1、ピグメント・ブルー15：3等が使用できる。

【0081】

トナー粒子には必要に応じて帯電制御剤を添加することができる。カラートナーに帯電制御剤を添加する場合には、色調に影響を与えることのない無色又は淡色の帯電制御剤が好ましい。その帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯体、サルチル酸若しくはアルキルサルチル酸の金属錯体若しくは金属塩を用いることが好ましい。

【0082】

また、トナー粒子は離型剤として、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、ワックス等のオフセット防止剤など公知のその他の成分を含むことができる。上記のワックスとしては、パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロボッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体等を使用できる。誘導体としては酸化物、ビニルモノマーとの重合体、グラフト変性物などを含む。この他に、アルコール、脂肪酸、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、エステルワックス、酸アミド等も使用できる。

【0083】

更にトナー粒子には、オイルレス定着を容易にするため等の目的により無機粒子を内添

10

20

30

40

50

させることができる。OHPの透過性を得るためには、屈折率がトナー結着樹脂よりも小さい無機粒子が望ましい。屈折率が大きすぎると、通常の画像においても色が濁ることがある。無機粒子の具体例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等を挙げることができる。

これらのうち、特にシリカ粒子、チタニア粒子が望ましい。シリカ粒子としては、無水シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等を含むものであってもよいが、屈折率が1.5以下となるように組成を調整することが望ましい。

#### 【0084】

これらの無機粒子は、表面を予め疎水化処理してもよい。疎水化処理を施すとトナー粒子中での無機粒子の分散性が向上するとともにトナー内部の無機粒子がトナー粒子表面に露出するときにも、帯電の環境依存性、耐キャリア汚染性に対してより効果的である。この疎水化処理は、疎水化処理剤に無機粒子を浸漬する等して行うことができる。疎水化処理剤に特に制限はないが、例えば、シラン系カップリング剤、シリコンオイル、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等を使用できる。これらは、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。これらの中でもシラン系カップリング剤が好適である。

疎水化処理剤の使用量は、無機粒子の種類等により異なり一概に規定することはできないが、通常無機粒子100質量部に対して、5～50質量部の範囲が適当である。

#### 【0085】

トナーの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等を混練、粉碎、分級する混練粉碎法；混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法；結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法；結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等により得られるものが使用できる。

#### 【0086】

トナーの体積平均粒径は2～12 $\mu\text{m}$ の範囲が望ましく、より望ましくは3～9 $\mu\text{m}$ の範囲である。

また、トナーの形状係数SF1は、100～125の範囲とすることが望ましく、より望ましくは100～120の範囲である。形状係数SF1を100～125の範囲内とすることにより、良好な転写効率が得られリサイクルトナー量が全体的に減ることとなり、結果としてトナーに対するリサイクル条件としては厳しくなるが、その状態においてもトナーの低帯電化を発生させることがなく高画質な画像形成を維持することができる。

#### 【0087】

ここで、トナーの形状係数SF1とは下式(3)で示される値を意味する。

$$SF1 = (ML^2 / 4A) \times (\quad / 4) \times 100 \quad \dots \text{式(3)}$$

但し、式(3)中、MLは前記トナーの絶対最大長、Aは前記トナーの投影面積を表す。

#### 【0088】

なお、式(3)に示されるトナーの絶対最大長、トナーの投影面積は光学顕微鏡(ニコン製、Microphoto-FXA)を用いて倍率500倍に拡大したトナー像を撮影し、得られた画像情報をインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置(LuzexIII)に導入して画像解析を行うことにより求めることができる。また、形状係数SF1の値は、無作為にサンプリングした1000個のトナーを測定して得られたデータを元に、平均値として求めることができる。

10

20

30

40

50



## 【0089】

トナー粒子表面に付着させる外添剤としては、特に制限されないが、無機粒子が望ましい。

無機粒子としては $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等を使用することができる。これらのうち、特にシリカ粒子、チタニア粒子の場合には、流動性が良好となるため好ましい。

これらの中では、リサイクルトナーにおいて高流動性を維持する観点から、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を用いることが望ましい。

10

## 【0090】

本発明に用いられるトナーにおいては、外添剤付着強度指標SAを50～95%の範囲とする必要がある。外添剤付着強度指標SAは、外的な刺激に対してトナー表面の外添剤がどの程度残留するかを示すものであり、数値が高いほど外添剤が強固にトナー表面に付着していることを示す。外添剤付着強度指標SAは望ましくは60～90%の範囲、さらに望ましくは70～90%の範囲である。外添剤付着強度指標SAが50%未満の場合には、トナーから外添剤が脱離しやすくなり、リサイクルトナーの外添量低下による低帯電化が発生する。また、95%を超える場合には生産上困難となる。

## 【0091】

上記外添剤付着強度指標SAの測定は、まず成型したトナーに蛍光X線を照射し全外添剤量を定量し、次に、トナーをトリトン溶液（ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル（和光純薬工業株式会社製）0.2質量%水溶液）に分散させた分散液に、超音波振動（出力20W、周波数20kHz）を1分間作用させ、その後、トナーをろ過により収集して、さらに成型し、再び蛍光X線を照射しトナーに残存する外添剤量を定量して、前記全外添剤量に対する比として算出することにより求めることができる。

20

## 【0092】

上記外添剤付着強度指標SAを規定の範囲とするための達成手段としては、トナー粒子と外添剤とを機械的に混合し付着させる方法、熱処理により付着させる方法などがあるが、機械的に混合し付着させる方法が短時間での処理が可能であるため望ましい。また、その際せん断力の付与が可能である装置を用いることが望ましく、例えば、粉体処理装置ノビルタ（ホソカワミクロン製）を用いた場合には、クリアランス1mm～5mm、回転速度1000～5000rpmの条件で処理を行うことにより、前記規定の付着強度を得ることができる。

30

なお、トナー粒子に対する外添剤の処理量（添加量）は、トナー粒子100質量部に対し0.1～5.0質量部の範囲とすることが好ましい。

## 【0093】

次に、本発明の画像形成装置の構成について説明する。

図4は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図4の画像形成装置20は、電子写真感光体（潜像保持体）1と、電子写真感光体1を帯電させる接触型帯電装置2と、接触型帯電装置2に電圧を印加するための電源9と、帯電された電子写真感光体1を露光して潜像を形成する露光装置6と、形成された潜像をトナーを含む現像剤によりトナー像を形成する現像装置（現像手段）3と、現像装置3により形成されたトナー像を被記録体Aに転写する転写装置（転写手段）4と、転写後の電子写真感光体1表面の残留トナーを除去するクリーニング装置（クリーニング手段）5と、電子写真感光体1表面の残存電位を除去する除電装置7と、被記録体Aに転写されたトナー像を熱及び/または圧力等により定着する定着装置8と、クリーニング装置5により除去された残留トナーをリサイクルトナーとして現像装置3に戻すトナー戻り管（リサイクル手段）10とを備える。

40

そして、前記現像剤としては、上述した第1及び第2の本発明における現像剤が各々用いられる。

50

## 【0094】

まず、この画像形成装置における画像形成の各工程を簡単に説明する。

帯電工程では、帯電手段として接触型帯電装置2を用いることにより電子写真感光体1が帯電されるが、帯電手段としてはコロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、電子写真感光体の表面に接触させた導電性部材（体積抵抗率： $10^{11}$  cm以下、以下の部材も同様）に電圧を印加することにより、電子写真感光体を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電装置が好ましい。

前記接触帯電方式の帯電装置においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよく制限を受けるものではない。

10

## 【0095】

潜像形成工程では、帯電した電子写真感光体1の表面に露光装置6を用いて潜像が形成される。露光装置6としては、例えば、レーザー光学系やLEDアレイ等が用いられる。

## 【0096】

現像工程では、電子写真感光体1の表面に形成された潜像を、トナーを含有する現像剤により現像してトナー像を形成する。例えば、現像剤層を表面に形成させた現像剤保持体を電子写真感光体1に接触若しくは近接させて、電子写真感光体1に対向して回転させることにより電子写真感光体1の表面の潜像にトナーを付着させてトナー像が形成される。

現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、二成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがあるが、特に制限を受けるものではない。

20

## 【0097】

また、前記現像手段は、現像剤を表面に保持する現像剤保持体（所謂マグロール）を有しており、これが電子写真感光体（潜像保持体）1に対向して回転し、前記現像剤を電子写真感光体1に搬送させる態様であることが好ましい。

特に、現像剤保持体の周速が $200 \sim 800$  mm/secの範囲で回転させることが好適であり、 $300 \sim 700$  mm/secの範囲の場合がより好適である。マグロールの周速が $200$  mm/sec未満であると、近年における高速化の対応に適さず、あまり望ましくなく、また、高濃度再現性の点で劣る場合がある。一方、 $800$  mm/secを超えると、特に小型現像機に適用した場合には、現像剤の機械的強度不足からトリマー（層形成部材）の歪みが発生し、現像剤保持体上の現像剤のむらにより濃度再現性が劣ることがある。

30

## 【0098】

転写工程では、電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像を、被記録体に転写して転写画像が形成される。図1における転写工程では、紙等の被転写体にトナー像が直接転写されるが、ドラム状、ベルト状の中間転写体にトナー像を転写後、紙等の被記録体に転写するようにしてもよい。

## 【0099】

電子写真感光体1からのトナー像を紙等に転写する転写装置としては、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙をばらつきなく帯電する手段としては有効であるが、被記録体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や電子写真感光体の劣化を引き起こすことがあるので、弾性材料から構成される導電性の転写ロールを電子写真感光体1に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式が好ましいが、本発明の画像形成装置においては、転写装置に関し特に制限を受けるものではない。

40

## 【0100】

クリーニング工程では、クリーニング手段であるクリーニングブレードを電子写真感光体1の表面に直接接触させて表面に付着しているトナー、紙粉、ゴミなどを除去する。ク

50

リーニング手段としては、クリーニングブレード以外にクリーニングブラシ、クリーニングロール等を用いることもできる。

【0101】

クリーニング工程において一般的に採用されている方式として、ポリウレタン等のゴム製のブレードを電子写真感光体に圧接させるブレードクリーニング方式が挙げられる。これに対し、内部に磁石を固定配置し、その外周に回転可能な円筒状の非磁性体のスリーブを設け、そのスリーブ表面に磁性キャリアを保持させてトナーを回収する磁気ブラシ方式や、導電性の樹脂繊維や動物の毛をロール状に回転可能にし、トナーと反対極性のバイアスをそのロールに印加してトナーを除去する方式でもよい。前者の磁気ブラシ方式では、クリーニングの前処理用コロトロンを設置してもよい。なお、本発明においてはクリーニング方式については特に制限を受けるものではない。

10

【0102】

リサイクル工程では、クリーニング工程で電子写真感光体1の表面から除去された残留トナーがリサイクルトナーとしてリサイクル手段であるトナー戻り管10を介して現像装置3に戻される。トナー戻り管10の内部には不図示の搬送スクリュウが設けられ、搬送スクリュウの回転によりトナー戻り管10のクリーニング装置5側の残留トナーが現像装置3側に搬送される。

リサイクル手段のその他の例としては、クリーニング装置により除去された残留トナーを搬送コンベアによって補給用トナー供給口又は現像器に供給する方法や、中間室において補給用トナーとリサイクルトナーとを混合して現像器へ供給する方法等を挙げることができる。望ましくは現像器へ直接戻す方式あるいは中間室にて補給用トナーとリサイクルトナーとを混合して供給する方法を挙げることができる。

20

【0103】

第1の本発明においては、上記トナーリクレーム方式を採用した画像形成の現像器における現像剤の、パウダーレオメーターにより前述の条件で測定される総エネルギー量が480～1000mJの範囲であることが望ましく、500～920mJの範囲であることがより望ましい。

総エネルギー量が480mJに満たないと、摩擦効果が低くトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない場合がある。1000mJを超えると、現像剤全体の流動性が悪くなり、リサイクルトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない場合がある。

30

【0104】

また、第2の本発明においては、上記トナーリクレーム方式を採用した画像形成の現像器における現像剤の、パウダーレオメーターにより前述の条件で測定される総エネルギー量が300～500mJの範囲であることが望ましく、340～440mJの範囲であることがより望ましい。

総エネルギー量が300mJに満たないと、摩擦効果が低くトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない場合がある。500mJを超えると、現像剤全体の流動性が悪くなり、リサイクルトナーを良好な画像形成に必要な帯電量まで帯電させることができない場合がある。

40

【0105】

なお、前記現像剤は画像形成が可能な状態に現像器内に装填してあるものであり、初期のリサイクルトナーを含んでいないものであっても、使用中のリサイクルトナーを含んでいるものであってもよく、トナー濃度が3.0～15.0質量%程度の現像剤である。

【0106】

被記録体Aに転写されたトナー像は、定着装置8により定着される。定着装置8としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が望ましく用いられる。加熱定着装置は、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂の被膜層あるいは耐熱性ゴムの被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材の表面に耐熱性の弾性体

50

層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着のトナー像の定着プロセスは、定着ローラ及び加圧ローラ間あるいは定着ローラ及び加圧ベルト間に未定着のトナー像が形成された被記録体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。本発明においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

【0107】

なお、本発明においてフルカラー画像を形成する場合には、各色の現像装置を有する複数の電子写真感光体を用い、潜像形成工程、現像工程、転写工程及びクリーニング工程を含む一連の工程を経ることにより被記録体表面に各色ごとのトナー像を順次積層形成し（タンデム方式）、積層されたフルカラーのトナー像を定着工程で熱定着する方法が望ましく用いられる。

10

【0108】

また、本発明の画像形成装置としては、電子写真感光体と、帯電手段、潜像形成手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段及びリサイクル手段から選択される少なくとも一つと、が一体となってプロセスカートリッジを構成し、画像形成装置に着脱自在の単一ユニットとして、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。

【0109】

トナー像を転写する被記録体としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙、OHPシート等が挙げられる。また、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等を好適に使用することができる。

20

【実施例】

【0110】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記において特に記載がない限り、「部」「%」は「質量部」「質量%」を各々表す。

【0111】

<各種特性の測定方法>

まず、実施例、比較例で用いたトナー等の物性測定方法（既述の方法は除く）について説明する。

（樹脂の分子量、分子量分布測定方法）

30

重合した樹脂の分子量、分子量分布は以下の条件で行った。GPCは「HLC-8120 GPC、SC-8020（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSK gel、SuperHM-H（東ソー（株）社製6.0mm ID×15cm）」を2本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。

【0112】

40

（樹脂粒子、着色剤粒子等の体積平均粒径）

樹脂粒子、着色剤粒子等の体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で測定した。

【0113】

（樹脂のガラス転移温度の測定方法）

樹脂のガラス転移点（Tg）は、ASTMD3418-8に準拠して、示差走査熱量計（マックサイエンス社製：DSC3110、熱分析システム001）を用い、25から150まで昇温速度10/分の条件下で測定し、ガラス転移点は階段状の吸熱量変化における中間点の温度として求めた。

【0114】

50

(トナー粒度分布の測定方法)

トナー粒度分布の測定は、測定装置としてはマルチサイザーII型(ベックマン・コールター社製)を用い、アパーチャー径として100 $\mu$ mアパーチャーを用いて行った。なお、電解液はISOTON-II(ベックマン・コールター社製)を使用した。

【0115】

<トナーの作製>

(各分散液の調製)

-樹脂粒子分散液-

スチレン370部、n-ブチルアクリレート30部、アクリル酸8部、ドデカンチオール24部及び四臭化炭素4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)6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)10部をイオン交換水550部に溶解したフラスコ中に投入し、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4部を溶解したイオン交換水50部をさらに投入した。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70になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、粒子径が150nmであり、Tgが58、重量平均分子量Mwが11500の樹脂粒子が分散された樹脂粒子分散液が得られた。この分散液の固形分濃度は40%であった。

10

【0116】

-着色剤分散液-

- ・カーボンブラック(R330、キャボット社製):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

20

以上の各成分を混合して、溶解、ホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)を用いて10分間攪拌し、その後、アルティマイザーにて10分間分散処理して体積平均粒径が250nmである着色剤(カーボンブラック)粒子が分散された着色剤分散液を調製した。

【0117】

-離型剤分散液-

- ・パラフィンワックス(HNP0190、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

30

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(ウルトラタラックスT50、IKA社製)を用いて10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350nmである離型剤粒子が分散された離型剤分散液を調製した。

【0118】

(黒トナー(1)の作製)

- ・樹脂粒子分散液:234部
- ・着色剤分散液:30部
- ・離型剤分散液:40部
- ・ポリ塩化アルミニウム(浅田化学社製、PAC100W):1.8部
- ・イオン交換水:600部

40

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(ウルトラタラックスT50、IKA社製)を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら52まで加熱した。52で120分保持した後、体積平均粒径D50が4.8 $\mu$ mの凝集粒子が生成していることを確認した。

【0119】

その後、この凝集粒子を含む分散液に32部の樹脂粒子分散液を追加した後、加熱用オイルバスの温度を53まで上げて30分間保持した。この凝集粒子を含む分散液に、1N水酸化ナトリウムを追加して系のpHを5.0に調整した後、ステンレス製フラスコを

50

密閉し、磁気シールを用いて攪拌を継続しながら95℃まで加熱し、6時間保持した。冷却後、このトナー粒子を濾別し、イオン交換水で4回洗浄した後、凍結乾燥して黒トナー粒子を得た。このトナー粒子の体積平均粒径D50は5.5μm、形状係数SF1は120であった。

【0120】

トナー粒子100部に酸化チタン（平均一次粒径12nm、n-デシルトリメトキシシラン処理）1.0部、単分散球状シリカ（平均一次粒径40nm、シリコンオイル処理）1.5部を加え、粉体処理装置（ノビルタNOB130、ホソカワミクロン製）でクリアランス3mm、周速1500rpmで5分間ブレンドを行った後、45μmの目開きの篩を用いて粗大粒子を除去し、黒トナー（1）を得た。このトナーの外添剤付着強度指数SAは80%であった。

10

【0121】

（黒トナー（2）の作製）

黒トナー（1）の作製において、外添剤処理をノビルタNOB130（ホソカワミクロン製）の代わりに、ヘンシェルミルにより2500rpmで10分間ブレンドに変更した以外は、黒トナー（1）の作製に準じて黒トナー（2）を得た。このトナーの体積平均粒径D50は5.5μmであり、外添剤付着強度指数SAは40%であった。

【0122】

（黒トナー（3）の作製）

黒トナー（1）の作製において、95℃での保持時間を3時間とした以外は、黒トナー（1）の作製に準じて黒トナー（3）を得た。このトナーの体積平均粒径D50は5.5μm、形状係数SF1は125であり、外添剤付着強度指数SAは85%であった。

20

【0123】

（黒トナー（4）の作製）

黒トナー（1）の作製において、95℃での保持時間を1時間とした以外は、黒トナー（1）の作製に準じて黒トナー（4）を得た。このトナーの体積平均粒径D50は5.5μm、形状係数SF1は130であり、外添剤付着強度指数SAは90%であった。

【0124】

<実施例1>

（現像剤の調製）

フェライト粒子（真比重：4.5、体積平均粒径：35μm、形状係数SF1：125）をエルボジェット（日鉄鉱業社製、品番EJ-LABO）にて微粉や粗粉を除き、被覆用の磁性体粒子を形成した。得られた磁性体粒子の粒径分布は、粗粉側粒度分布指標が1.18、微粉側粒度分布指標が1.20であり、体積平均粒径が37μm、形状係数SF1が124であった。

30

【0125】

上記磁性体粒子100部に対し、スチレン-メタクリレート共重合体のトルエン溶液（固形分：15%）を20部加え、ジャケットを備えた容量50Lの回分式ニーダー内で10分間混合し、攪拌しながら混合物の温度を上昇させた。次いで、120℃以上の温度で20分間攪拌した後、混合物の温度が60℃になるまで冷却攪拌を行い、被覆キャリアを取り出した。その後、エルボジェット（日鉄鉱業社製、EJ-LABO）による微粉/粗粉除去を3回繰り返し、キャリア（1）を得た。

40

【0126】

得られたキャリア（1）の粒径分布は、粗粉側粒度分布指標が1.15、微粉側粒度分布指標が1.16であり、体積平均粒径は37μm、形状係数SF1は123であった。また、得られたキャリア（1）の総エネルギー量を、既述の方法によってパウダーレオメーターFT4（freeman technology社製）を使用して測定したところ、2200mJであった。

キャリア（1）100部と、トナー（1）8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

50

## 【 0 1 2 7 】

( 評価 )

得られた現像剤を用いて、図 4 に示すようなリサイクル機構を備えた Docu Centre f 235 G (富士ゼロックス(株)製)の改造機により、マグロールのスリーブ周速を 450 mm / sec とし、下記プリントテストを行った。

かかるプリントテストは、高温高湿 (28℃、85%RH) 下、エリアカバレッジ (画像 1 枚当たりの画像存在率) 50.0% で、100000 枚をプリントすることにより行い、10 枚プリント後 (初期) および 100000 枚プリント後に、下記評価方法により、転写性、濃度むら、トナー汚れの項目について評価を行った。また、100000 枚プリント後に現像器より現像剤をサンプリングし、パウダーレオメーターにより前述の方法で測定した総エネルギー量を測定した。

10

## 【 0 1 2 8 】

- 転写性評価 -

5 cm × 2 cm のソリッドパッチを現像させ、感光体表面の現像トナー像を、テープ表面の粘着性を利用して転写し、その質量 (W1) を測定した。次に、再度現像を行い現像トナー像を、紙 (J 紙: 富士ゼロックスオフィスサプライ社製) 表面に転写させ、その転写画像の質量 (W2) を測定した。これらより、以下の式 (4) により転写効率を求め、転写性を評価した。

$$\text{転写効率 (\%)} = (W2 / W1) \times 100 \quad \dots \quad \text{式 (4)}$$

## 【 0 1 2 9 】

20

転写性の評価基準は以下の通りであり、○、△ を実用可能なレベルとした。

- : 転写効率が 95% 以上である。
- △ : 転写効率が 90% 以上 95% 未満である。
- : 転写効率が 85% 以上 90% 未満である。

× : 転写効率が 85% 未満である。

## 【 0 1 3 0 】

- 濃度むら評価 -

10 cm × 5 cm のハーフトーン画像を出力し、X-rite 404 により画像濃度を測定した。画像濃度はランダムに 10 点測定し、最大値と最小値の差を求めた。濃度むらの評価基準は以下の通りであり、○、△ を実用可能なレベルとした。

30

- : 最大値と最小値との差が 0.03 以下である。
- △ : 最大値と最小値との差が 0.03 を超え 0.05 以下である。
- : 最大値と最小値との差が 0.05 を超え 0.10 以下である。

× : 最大値と最小値との差が 0.10 を超える。

## 【 0 1 3 1 】

- トナー汚れ評価 -

帯電器、機内及びプリントサンプルの汚れを目視で観察した。トナー汚れ評価の評価基準は以下の通りであり、○、△ を実用可能なレベルとした。

- : プリントサンプル、帯電器、機内に汚れなし。
- △ : 帯電器、機内に汚れあり。

40

× : プリントサンプル、帯電器、機内に汚れあり。

## 【 0 1 3 2 】

- 総合評価 -

上記各評価について、以下の評価基準により判断した。

- : すべての評価が △ 以上で、○ が 3 つ以上である。
- △ : すべての初期評価が △ 以上で、10 万枚後評価において ○ が 1 つ以上である。
- : ○ が 2 つ以上である。

× : × が 1 つ以上である。

以上の評価結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 1 3 3 】

50

## &lt; 実施例 2 ~ 4 &gt;

実施例 1 のキャリアの作製において、樹脂被覆後のエルボジェットでの微粉 / 粗粉除去の操作を 3 回繰り返したところを、それぞれ 2 回、4 回、5 回と変更した以外は実施例 1 に準じて、キャリア ( 2 )、同 ( 3 )、同 ( 4 ) を作製した。キャリア ( 2 ) ~ ( 4 ) を用いて、実施例 1 に準じて現像剤を作製し、各々の評価を行った。

結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 1 3 4 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

フェライト粒子 ( 真比重 : 4 . 5、体積平均粒径 : 3 5  $\mu\text{m}$ 、形状係数 S F 1 : 1 2 0 ) をエルボジェットにて微粉や粗粉を除き、樹脂被覆用の磁性体粒子を形成した。得られた磁性体粒子の粒度分布は、粗粉側粒度分布指標が 1 . 1 8、微粉側粒度分布指標が 1 . 2 0 であり、体積平均粒径は 3 7  $\mu\text{m}$ 、形状係数 S F 1 が 1 1 8 であった。

10

## 【 0 1 3 5 】

上記磁性体粒子 1 0 0 部に対し、パーフルオロアクリレート共重合体のトルエン溶液 ( 固形分 : 5 % ) を 6 0 部、及びスチレンメタクリレート共重合体のトルエン溶液 ( 固形分 : 1 5 % ) を 1 0 部加え、ジャケットを備えた容量 5 0 L の回分式ニーダー内で 1 0 分間混合し、攪拌しながら混合物の温度を上昇させた。次いで、1 2 0 以上の温度で 2 0 分間攪拌した後、混合物の温度が 6 0 になるまで冷却攪拌を行い、7 5  $\mu\text{m}$  篩で粗粉を取り除き、キャリア ( 5 ) を得た。

キャリア ( 5 ) を用いて、実施例 1 に準じて現像剤を作製し、各々の評価を行った。結果をまとめて表 1 に示す。

20

## 【 0 1 3 6 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

- ・スチレン - アクリル酸ブチル共重合体 ( 組成比 : 8 0 / 2 0、Mw : 1 . 9  $\times 1 0^5$  ) : 3 0 部
- ・マグネタイト ( E P T - 1 0 0 0、戸田工業社製 ) : 1 0 0 部

上記成分を加圧ニーダーで溶融混合し、さらにターボミル、熱処理装置を用いて粉碎、球形化を行い、エルボジェット ( 日鉄鉱業社製、品番 E J - L A B O ) にて微粉、粗粉を除き磁性粉分散粒子を形成した。

## 【 0 1 3 7 】

上記磁性粉分散粒子 1 0 0 部を、ジャケットを備えた容量 5 0 L の回分式ニーダー内に投入し、攪拌しながら 1 2 0 とした後、スチレン - メタクリレートのトルエン溶液 ( 固形分 1 5 % ) を 2 0 部スプレーし、引き続き 2 0 分間攪拌して被覆層を形成し、さらにエルボジェットによる分級を 4 回を行い、キャリア ( 6 ) を得た。

30

## 【 0 1 3 8 】

得られたキャリア ( 6 ) の粒度分布は、粗粉側粒度分布指標が 1 . 1 7、微粉側粒度分布指標が 1 . 1 9 であり、体積平均粒径が 3 3  $\mu\text{m}$ 、形状係数 S F 1 が 1 1 0、真比重は 3 . 5 であった。

キャリア ( 6 ) を用いて、実施例 1 に準じて現像剤を作製し、各々の評価を行った。結果をまとめて表 1 に示す。

40

## 【 0 1 3 9 】

## &lt; 実施例 7 &gt;

実施例 6 において、エルボジェットによる分級処理を 3 回に変更した以外は、実施例 6 に準じてキャリア ( 7 ) を作製した。

キャリア ( 7 ) を用いて、実施例 1 に準じて現像剤を作製し、各々の評価を行った。結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 1 4 0 】

## &lt; 実施例 8 &gt;

実施例 6 の磁性粉分散粒子の形成において、分級処理を 5 回に変更した以外は、実施例 6 に準じてキャリア ( 8 ) を作製した。

50



キャリア(8)を用いて、実施例1に準じて現像剤を作製し、各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0141】

<実施例9>

実施例1の現像剤の調製において、黒トナー(1)の代わりに黒トナー(3)を用いた以外は、実施例1に準じて現像剤の調製を行い、各々の評価を行った。

結果をまとめて表1に示す。

【0142】

<実施例10>

実施例1の現像剤の調製において、黒トナー(1)の代わりに黒トナー(4)を用いた以外は、実施例1に準じて現像剤の調製を行い、各々の評価を行った。

結果をまとめて表1に示す。

【0143】

<実施例11>

実施例1の評価において、Docu Centre f235G(富士ゼロックス(株)製)の改造機におけるマグロールのスリーブ周速を900mm/secとした以外は、実施例1に準じて評価を行った。

結果を表1にまとめて示す。

【0144】

<比較例1>

フェライト粒子(真比重:4.5、体積平均粒径:35 $\mu$ m、形状係数SF1:125)を分級せずそのまま使用した。前記フェライト粒子100部に対し、スチレン-メタクリレート共重合体のトルエン溶液(固形分:15%)を20部加え、ジャケットを備えた容量50Lの回分式ニーダー内で10分間混合し、攪拌しながら混合物の温度を上昇させ、120以上の温度で20分間攪拌した後、混合物の温度が60になるまで冷却攪拌を行い、樹脂被覆キャリアを取り出した。その後、75 $\mu$ m篩で粗粉を取り除き、キャリア(9)を得た。得られたキャリア(9)の総エネルギー量は3690mJであった。

【0145】

キャリア(9)100部と黒トナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0146】

<比較例2~3>

比較例1において、75 $\mu$ m篩での粗粉除去の代わりに、エルボジェットでの微粉/粗粉除去の操作をそれぞれ1回、2回に変更した以外は、比較例1に準じてキャリア(10)、同(11)を作製した。

キャリア(10)、同(11)各々100部とトナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して各現像剤を調製した。この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0147】

<比較例4>

フェライト粒子(真比重:4.5、体積平均粒径:35 $\mu$ m、形状係数SF1:110)をエルボジェットにて微粉や粗粉を除き、樹脂被覆用の磁性体粒子を形成した。得られた磁性体粒子の粒径分布は、粗粉側粒度分布指標が1.18、微粉側粒度分布指標が1.20であり、体積平均粒径が37 $\mu$ m、形状係数SF1が109であった。

【0148】

上記磁性体粒子100部に対し、パーフルオロアクリレート共重合体のトルエン溶液(固形分:5%)を60部、及びスチレン-メタクリレート共重合体のトルエン溶液(固形分:15%)を10部加え、ジャケットを備えた容量50Lの回分式ニーダー内で10分

10

20

30

40

50

間混合し、攪拌しながら混合物の温度を上昇させた。次いで、120 以上の温度で20分間攪拌した後、混合物の温度が60 になるまで冷却攪拌を行い、キャリア(12)を得た。

【0149】

キャリア(12)100部と黒トナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0150】

<比較例5>

実施例6のキャリアの作製において、エルボジェットによる分級処理を2回に変更した以外は、実施例6に準じてキャリア(13)を作製した。

キャリア(13)100部と黒トナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0151】

<比較例6>

実施例6の磁性粉分散粒子の形成において、スチレン-メタクリレート共重合体をパーフルオロアクリレート共重合体に変更した以外は、実施例6に準じてキャリア(14)を作製した。

キャリア(14)100部とトナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して各現像剤を調製した。この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0152】

<比較例7>

比較例3で作製したキャリア(11)100部とトナー(1)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0153】

<比較例8>

比較例4で作製したキャリア(12)100部とトナー(1)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0154】

<比較例9>

実施例1で作製したキャリア(1)100部とトナー(2)8部とをVブレンダーにて40rpmで20min混合して現像剤を調製した。

この現像剤を用いて、実施例1に準じて各々の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0155】

10

20

30

40

【表 1】

	トナー		キャリア		現像剤 総工耗量 (mJ)	周速 (mm/sec)	初期			10万枚後			総合評価	
	No.	外添剤付着 強度指標SA (%)	SF1	No.			総工耗量 (mJ)	転写性	濃度 むら	トナ 汚れ	転写性	濃度 むら		トナ 汚れ
実施例 1	(1)	80	120	(1)	2200	750	450	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例 2	(1)	80	120	(2)	2910	990	450	○	○	○	○	○	○	
実施例 3	(1)	80	120	(3)	1800	620	450	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例 4	(1)	80	120	(4)	1420	490	450	○	○	○	○	○	○	
実施例 5	(1)	80	120	(5)	2190	750	450	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例 6	(1)	80	120	(6)	1100	375	450	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例 7	(1)	80	120	(7)	1390	480	450	○	○	○	○	○	○	
実施例 8	(1)	80	120	(8)	890	300	450	○	○	○	○	○	○	
実施例 9	(3)	85	125	(1)	2200	750	450	○	○	○	○	○	○	
実施例 10	(4)	90	130	(1)	2200	745	450	○	○	△	○	○	○	
実施例 11	(1)	80	120	(1)	2200	755	900	○	○	○	△	○	○	
比較例 1	(2)	40	120	(9)	3690	1260	450	○	○	×	×	×	×	
比較例 2	(2)	40	120	(10)	3400	1160	450	○	○	×	△	×	×	
比較例 3	(2)	40	120	(11)	2950	1010	450	○	○	△	△	△	△	
比較例 4	(2)	40	120	(12)	1330	450	450	○	○	△	△	△	△	
比較例 5	(2)	40	120	(13)	1420	510	450	○	○	△	△	△	×	
比較例 6	(2)	40	120	(14)	840	280	450	○	○	△	△	○	△	
比較例 7	(1)	80	120	(11)	2950	1010	450	○	○	○	△	△	△	
比較例 8	(1)	80	120	(12)	1330	460	450	○	○	○	△	△	△	
比較例 9	(2)	40	120	(1)	2200	800	450	○	○	○	△	△	△	

【 0 1 5 6 】

表 1 に示すように、前記条件下でのパウダーレオメーターでの測定において、総エネルギー

10

20

30

40

50

ギー量が前記規定範囲となるキャリアを用いた実施例の場合には、リサイクルトナーと補給トナーとが良好に帯電し、ばらつきのない画像濃度が得られるとともに、かぶりやトナー飛散のない鮮明な画像となることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】パウダーレオメーターでの総エネルギー量の測定方法を説明するための図である。

【図2】パウダーレオメーターで得られた垂直荷重とエネルギー勾配との関係を示す図である。

【図3】パウダーレオメーターで用いる回転翼の形状を説明するための図である。

10

【図4】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

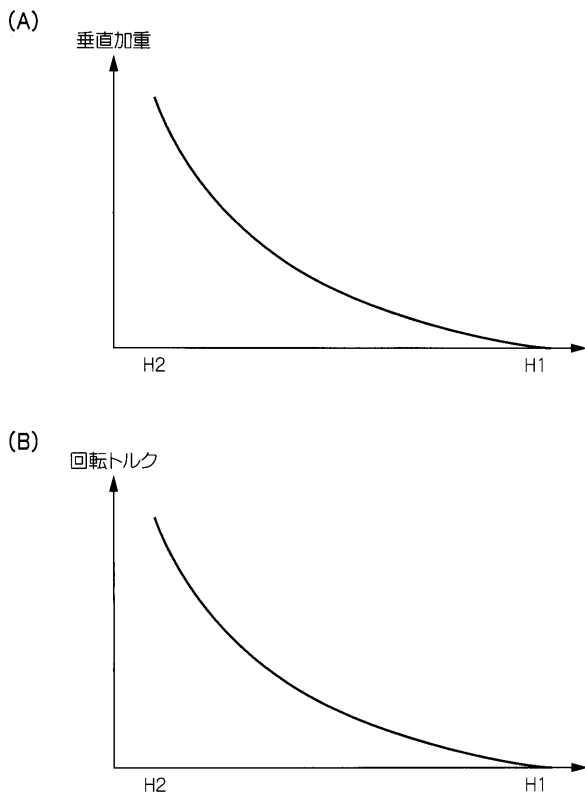
【符号の説明】

【0158】

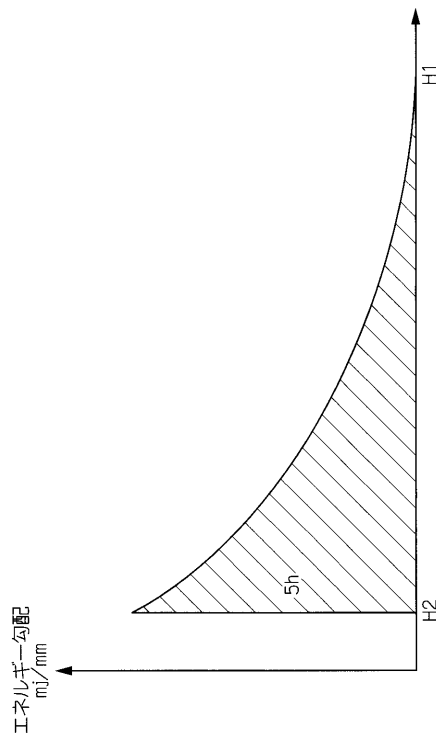
- 1 電子写真感光体（潜像保持体）
- 2 接触型帯電装置
- 3 現像装置（現像手段）
- 4 転写装置（転写手段）
- 5 クリーニング装置（クリーニング手段）
- 6 露光装置
- 7 除電装置
- 8 定着装置
- 9 電源
- 10 トナー戻り管（リサイクル手段）
- 20 画像形成装置

20

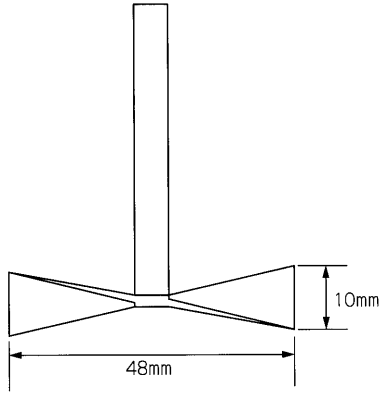
【図1】



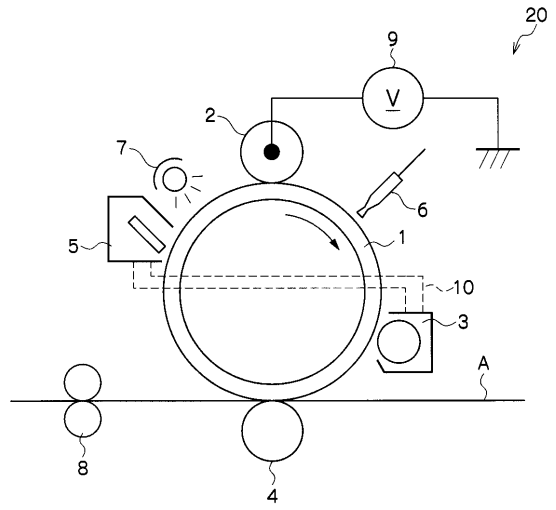
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 飯塚 章洋

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 清野 英子

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AA15 BA02 BA03 BA06 EA10

2H077 AA14 AA31 AA37 AB02 AD06 BA03 EA02 EA03 GA04