

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6362425号
(P6362425)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/107	(2006.01)	G03G	9/107	331
G03G	9/113	(2006.01)	G03G	9/113	351
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/097	365
G03G	15/08	(2006.01)	G03G	15/08	

請求項の数 9 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2014-111905 (P2014-111905)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成26年5月30日(2014.5.30)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(65) 公開番号	特開2015-7771 (P2015-7771A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成27年1月15日(2015.1.15)	(72) 発明者	飯田 育 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成29年5月19日(2017.5.19)	(72) 発明者	皆川 浩範 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-113777 (P2013-113777)		
(32) 優先日	平成25年5月30日(2013.5.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性キャリア、二成分系現像剤、補給用現像剤、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質磁性粒子と、前記多孔質磁性粒子の空孔に充填された樹脂とを有する樹脂充填型磁性コア粒子、及び

前記樹脂充填型磁性コア粒子の表面に存在する樹脂被覆層、

を有する磁性キャリアであって、

i) 多孔質磁性粒子の表面粗さRaが0.180µm以上0.250µm以下であり、

ii) 多孔質磁性粒子は、細孔径分布に関し、細孔径0.1µm以上3.0µm以下の範囲における微分細孔容積が最大となるピーク細孔径が、0.40µm以上1.00µm以下であり、

iii) 多孔質磁性粒子100質量部に対して、充填樹脂量が3.0質量部以上5.5質量部以下であり、

iv) 多孔質磁性粒子100質量部に対して、被覆樹脂量が1.0質量部以上3.0質量部以下であり、

v) 磁性キャリアの表面粗さRaが0.160µm以上0.220µm以下であることを特徴とする磁性キャリア。

【請求項2】

前記多孔質磁性粒子の細孔容積は20mm³/g以上100mm³/g以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁性キャリア。

【請求項3】

前記磁性キャリアは、アクリル系樹脂を被覆した磁性キャリアであって、アクリル系樹脂が、分子構造中に環式炭化水素基を有するアクリル系モノマーと他のアクリル系モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の磁性キャリア。

【請求項 4】

前記多孔質磁性粒子に充填される樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

【請求項 5】

前記磁性キャリアは、電界強度 2000 V/cm における比抵抗が $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

10

【請求項 6】

結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーと、磁性キャリアとを含有する二成分系現像剤であって、

前記磁性キャリアが、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項 7】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有する画像形成方法であって、

20

前記二成分系現像剤として、請求項 6 に記載の二成分系現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有し、

現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低下に応じて補給用現像剤が現像器に補給され、且つ現像器内部で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される二成分系現像方法に使用するための補給用現像剤であって、

30

前記補給用現像剤は、補給用磁性キャリアと結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーとを含有し、前記補給用磁性キャリア 1 質量部に対するトナー量が 2 質量部以上 5 0 質量部以下であり、

前記補給用磁性キャリアは、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする補給用現像剤。

【請求項 9】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有し、

40

現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低下に応じて、補給用現像剤が現像器に補給され、現像器内で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される画像形成方法であり、

前記補給用現像剤が、補給用磁性キャリアと結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーとを含有し、前記補給用磁性キャリア 1 質量部に対するトナー量が 2 質量部以上 5 0 質量部以下であり、

前記補給用磁性キャリアが、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、電子写真法を用いて静電荷像を顕像化するために使用される磁性キャリア、二成分系現像剤、補給用現像剤、及びそれを用いた画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来、電子写真方式の画像形成方法は、静電潜像担持体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。この現像に際しては、磁性キャリアと呼ばれる担体粒子をトナーと混合し、摩擦帯電させて、トナーに適量の正または負の電荷を付与し、その電荷をドライビングフォースとして現像させる二成分現像方式が広く採用されている。

10

【 0 0 0 3 】

二成分現像方式は、磁性キャリアに対して現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を付与できるため、トナーとの機能分担が明確であり、このため現像剤性能の制御性が良いなどの利点がある。

【 0 0 0 4 】

一方、近年、電子写真分野の技術進化により、装置の高速化、高寿命化はもとより高精細化、画像品位の安定化を有することがますます厳しく要求されてきている。このような要求に応えるため、磁性キャリアの高性能化、低比重化が求められている。

【 0 0 0 5 】

その中の1つに、長期使用においても濃度変動や、フルカラーの場合は色味変動を低減する提案がなされている（特許文献1）。このキャリアは、磁性コア材に凹凸をつけ、樹脂を被覆しても凹凸を露出させることが特徴である。これにより、上記課題は改善の方向に向かうが、近年のように高速複写が求められる中では、磁性キャリア粒子の比重が重く、トナーに負荷がかかるため、現像剤の寿命が短くなり、高画質化、環境変化に対する追従性にはさらなる改善が求められた。

20

【 0 0 0 6 】

このような中で、磁性コア内部に空孔を有し、比重を小さくした、多孔質磁性コアを用いた提案がなされている（特許文献2、3）。これらの磁性キャリアにより、現像剤の寿命は幾分改善された。

【 0 0 0 7 】

しかし、近年、オフィスのネットワーク化が進むとともに、e-メンテナンスを始めとする複写機のサービス体制が充実し、メンテナンスフリーへシフトしている。そこで、メンテナンスフリー化に向け、磁性キャリアの更なる長寿命化が課題であり、この課題を満足する磁性キャリア、二成分系現像剤、及びそれを用いた画像形成方法の開発が急務となった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開平4-93954号公報

【特許文献2】特開2009-175666号公報

【特許文献3】特開2012-63571号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、上記のごとき問題点を解決した磁性キャリアを提供するものであり、高精細な画像を安定して形成できる。具体的には、キャリア粒子の破壊によるキャリア付着や電子写真装置への損傷を防ぎ、かつ長期使用においても帯電付与能が安定し、現像性が低下しない磁性キャリアを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

50

本発明者らは、多孔質磁性粒子を使用し、下記に示すような粒子表面の粗さを有する磁性キャリアを使用することで、キャリア粒子の破壊によるキャリア付着や電子写真装置への損傷を防ぎ、かつ長期使用においても帯電付与能が安定し、現像性が低下しない磁性キャリアが得られることを見出した。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、多孔質磁性粒子と、前記多孔質磁性粒子の空孔に充填された樹脂を有する樹脂充填型磁性コア粒子、及び前記樹脂充填型磁性コア粒子の表面に存在する樹脂被覆層、を有する磁性キャリアであって、

i) 多孔質磁性粒子の表面粗さ R_a が、 $0.180 \mu\text{m}$ 以上 $0.250 \mu\text{m}$ 以下であり、

ii) 多孔質磁性粒子は、細孔径分布に関し、細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲における微分細孔容積が最大となるピーク細孔径が、 $0.40 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であり、

iii) 多孔質磁性粒子 100 質量部に対して、充填樹脂量が 3.0 質量部以上 5.5 質量部以下であり、

iv) 多孔質磁性粒子 100 質量部に対して、被覆樹脂量が 1.0 質量部以上 3.0 質量部以下であり、

v) 磁性キャリアの表面粗さ R_a が $0.160 \mu\text{m}$ 以上 $0.220 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする磁性キャリアに関する。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーと、磁性キャリアとを含有する二成分系現像剤であって、

前記磁性キャリアが、上記構成の磁性キャリアであることを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有し、

現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低下に応じて補給用現像剤が現像器に補給され、且つ現像器内部で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される二成分現像方法に使用するための補給用現像剤であって、

前記補給用現像剤は、補給用磁性キャリアと結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーとを含有し、前記補給用磁性キャリア 1 質量部に対するトナー量が 2 質量部以上 50 質量部以下であり、

前記補給用磁性キャリアは、上記構成の磁性キャリアであることを特徴とする補給用現像剤に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有する画像形成方法であって、

前記二成分系現像剤として、上記構成の二成分系現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を有し、

現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低下に応じて、補給用現像剤が現像器に補給され、現像器内で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される画像形成方法であり、

前記補給用現像剤が、補給用磁性キャリアと結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーとを含有し、前記補給用磁性キャリア1質量部に対するトナー量が2質量部以上50質量部以下であり、

前記補給用磁性キャリアが、上記構成の磁性キャリアであることを特徴とする画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の磁性キャリアを用いることにより、電子写真装置部材への傷を抑制し、トナー粒子や外添剤によるキャリア汚染を防ぐことで現像剤の長寿命化を図ることが可能となり、長期に亘り高画質画像を維持することができる。特にキャリア付着、カブリ、ハーフトーン現像性、トナー飛散に優れた画像品質を安定して得ることができる。

【0017】

また、本発明の磁性キャリアを用いることで、長期使用により被覆樹脂層が損傷しても、コア露出による抵抗変化を防ぎ、ハーフトーン画像とベタ画像の境界におけるエッジ部の現像阻害（以下、白抜け）、リーク（白ポチ）、を満足する画像を出力することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明で用いた画像形成装置の概略図である。

【図2】本発明で用いた画像形成装置の概略図である。

【図3】本発明で用いた多孔質磁性粒子、及び磁性キャリアの比抵抗の測定装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

本発明の磁性キャリアは、多孔質磁性粒子と、前記多孔質磁性粒子の空孔に充填された樹脂を有する樹脂充填型磁性コア、及び前記樹脂充填型磁性コア粒子の表面に存在する樹脂被覆層、を有する磁性キャリアであって、

前記磁性キャリアは、

i) 多孔質磁性粒子の表面粗さ R_a が、 $0.180 \mu\text{m}$ 以上 $0.250 \mu\text{m}$ 以下であり、
ii) 多孔質磁性粒子は、細孔径分布に関し、細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲における微分細孔容積が最大となるピーク細孔径が、 $0.40 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であり、

iii) 多孔質磁性粒子100質量部に対して、充填樹脂量が3.0質量部以上5.5質量部以下であり、

iv) 多孔質磁性粒子100質量部に対して、被覆樹脂量が1.0質量部以上3.0質量部以下であり、

v) 磁性キャリアの表面粗さ R_a が $0.160 \mu\text{m}$ 以上 $0.220 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0021】

本発明において表面粗さは、極端に大きい凹凸が少数存在しても測定値に及ぼす影響が少なく、磁性キャリアまたは多孔質磁性粒子の、より平均的な表面粗さが得られる為、算術平均粗さ R_a （以下、表面粗さ R_a ）を指標とした。

【0022】

前記多孔質磁性粒子の表面粗さ R_a が、 $0.180 \mu\text{m}$ 以上 $0.250 \mu\text{m}$ 以下にある

10

20

30

40

50

ことで、樹脂を充填及び被覆しても凹凸を露出させることができる。前記範囲内にあることで、磁性キャリアの表面粗さが長期に亘り保たれ、トナー粒子や外添剤によるキャリア汚染を防ぎ、長期に亘り安定した帯電付与能を維持し、良質な画像を出力することができる。

【0023】

多孔質磁性粒子の表面粗さRaが0.180μm未満では現像剤中の磁性キャリア間にあるトナーの負荷が大きくなり、磁性キャリア表面にトナー構成成分が付着し易くなる。その結果、磁性キャリアとトナーの帯電極性が近づきキャリア付着が発生する。

【0024】

多孔質磁性粒子の表面粗さRaが0.250μmを超える場合、粒子強度が低くなり、
10 静電潜像担持体に付着した磁性キャリアは、中間転写体の転写圧、又はクリーニングブレードのブレード圧により破壊される。その結果、破壊された磁性キャリアの破片により、中間転写体、又は静電潜像担持体に傷を生じさせ、白ポチとなって画像に現れる懸念がある。また、破片の飛び散りによるキャリア付着が発生する場合がある。

【0025】

本発明において使用される多孔質磁性粒子は、細孔径分布に関し、0.1μm以上3.0μm以下の範囲における微分細孔容積が最大となるピーク細孔径が、0.40μm以上1.00μm以下である。ピーク細孔径が0.40μm未満の場合は、粒子強度が高くなり過ぎ、局所的に中間転写圧を高め、中間転写体を傷つける可能性があり、耐久後に画像不良が発生する場合がある。ピーク細孔径が1.00μmを超える場合、粒子強度が低く
20 になり、破壊された磁性キャリアの破片により中間転写体、又は静電潜像担持体に傷を生じさせ、白ポチとなって画像に現れる懸念がある。また、破片の飛び散りによるキャリア付着が発生する場合がある。

【0026】

本発明における磁性キャリアは、多孔質磁性粒子の空孔に樹脂を充填した樹脂充填型磁性コア粒子を有する。充填する樹脂量は多孔質磁性粒子100質量部に対して、樹脂量が3.0質量部以上5.5質量部以下である。充填樹脂量が3.0質量部未満の場合、多孔質磁性粒子の内部に樹脂が含浸し、被覆樹脂の被覆性が低下する。その結果、帯電付与能にバラつきが生じ、ハーフトーン現像性や濃度安定性が低下し、カブリやトナー飛散が悪化する傾向にある。5.5質量部を超える場合、樹脂充填型磁性コア粒子の表面近傍の細
30 孔による凹凸が小さくなり、被覆樹脂を被覆した際に更に凹凸が小さくなる。その結果、トナー粒子や外添剤によるキャリア汚染を招き、帯電付与能が低下する。また、樹脂層が厚くなり、白抜けの悪化も懸念される。

【0027】

前記磁性キャリアは、樹脂充填型磁性コア粒子の表面に存在する樹脂被覆層を有する。被覆する樹脂量は、多孔質磁性粒子100質量部に対して、樹脂量が1.0質量部以上3.0質量部以下である。被覆樹脂量が1.0質量部未満の場合、被覆性が低下する為、帯電付与能にバラつきが生じ、ハーフトーン現像性や濃度安定性が低下し、カブリやトナー飛散が悪化する傾向にある。被覆樹脂量が3.0質量部を超える場合、被覆樹脂層が厚く
40 なり、白抜けの悪化が懸念される。

【0028】

前記磁性キャリアは、表面粗さRaが0.160μm以上0.220μm以下である。表面粗さRaが、この範囲にあることで、トナー粒子や外添剤によるキャリア汚染を防ぎ、長期に亘り安定した帯電付与能を維持し、良質な画像を出力することができる。表面粗さRaが0.160μm未満の場合、トナー粒子や外添剤によるキャリア汚染を招き、帯電付与能が低下する。その結果、ハーフトーン現像性や濃度安定性が低下し、カブリやトナー飛散が悪化する傾向にある。表面粗さRaが0.220μmを超える場合、粒子強度が低くなり、破壊された磁性キャリアの破片により中間転写体、又は静電潜像担持体に傷を生じさせ、白ポチとなって画像に現れる懸念がある。また、破片の飛び散りによるキャリア付着が発生する場合がある。
50

【0029】

本発明の多孔質磁性粒子は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における微分細孔容積の積分値である細孔容積は、 $20\ \text{mm}^3/\text{g}$ 以上 $100\ \text{mm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。細孔容積が上記の範囲内であれば、キャリアとしての壊れにくさと、電子写真装置の部材に対する傷つけにくさとのバランスが特に好適となる。

【0030】

本発明は、多孔質磁性粒子の空孔に樹脂を充填した樹脂充填型磁性コア粒子の表面に更に樹脂で被覆した磁性キャリアである。これにより磁性キャリアの帯電緩和性を制御でき、現像剤の長寿命化だけでなく、長期使用により被覆樹脂層が損傷しても、コア露出による抵抗変化を防ぎ画像不良を抑制する。

10

【0031】

本発明において樹脂充填型磁性コア粒子を被覆する被覆樹脂はアクリル樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂が、分子構造中に環式炭化水素基を有するアクリル系モノマーと他のアクリル系モノマーとの共重合体であることが更に好ましい。前記樹脂を被覆することで、高温高湿環境下における帯電付与能の低下を抑制することができる。

【0032】

本発明において多孔質磁性粒子の空孔に充填する樹脂は、熱可塑性樹脂でも、熱硬化性樹脂のいずれでもよい。但し、磁性キャリアを製造するための被覆工程を考慮すると、被覆時に溶媒を使用しても溶けださない熱硬化性樹脂が好ましく、さらに充填のし易さからシリコン樹脂が好ましい。

20

【0033】

本発明の磁性キャリアの比抵抗は、電界強度 $2000\ \text{V}/\text{cm}$ における比抵抗値が $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下であると良好な現像性が得られるようになる為、好ましい。

【0034】

次に、本発明の磁性キャリアの製造方法について説明する。

【0035】

(多孔質磁性粒子の製造方法)

多孔質磁性粒子は、以下のような工程で製造することができる。

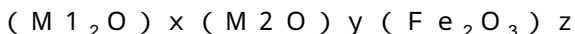
【0036】

多孔質磁性粒子の材質としては、マグネタイト又はフェライトが好ましい。さらに、多孔質磁性粒子の材質は、フェライトであることが多孔質磁性粒子の多孔質の構造を制御したり、抵抗を調整できるため、より好ましい。

30

【0037】

フェライトは次の一般式で表される焼結体である。



(式中、M1は1価、M2は2価の金属であり、 $x + y + z = 1.0$ とした時、x及びyは、それぞれ0 (x、y) 0.8であり、zは、 $0.2 < z < 1.0$ である。)

【0038】

式中において、M1及びM2としては、Li、Fe、Mn、Mg、Sr、Cu、Zn、Caからなる群から選ばれる1種類以上の金属原子を用いることが好ましい。

40

【0039】

磁性キャリアでは、磁化量を適度に維持し、細孔径を所望の範囲にするためや多孔質磁性粒子表面の凹凸状態を好適にすることが求められる。また、フェライト化反応の速度を容易にコントロールでき、多孔質磁性粒子の比抵抗と磁気力を好適にコントロールすることも求められる。以上の観点から、Mn元素を含有する、Mn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Mn-Mg-Sr系フェライト、Li-Mn系フェライトがより好ましい。

【0040】

以下に、多孔質磁性粒子としてフェライトを用いる場合の製造工程を詳細に説明する。

50

【 0 0 4 1 】

・工程 1 (秤量・混合工程) :

フェライトの原料を、秤量し、混合する。フェライト原料としては、例えば以下のものが挙げられる。Li、Fe、Mn、Mg、Sr、Cu、Zn、Caの金属粒子、酸化物、水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩。配合する原料種として、水酸化物や炭酸塩を用いた方が、酸化物を用いた場合に比べて細孔容積は大きくなりやすい。混合する装置としては、例えば以下のものが挙げられる。ボールミル、遊星ミル、ジオットミル、振動ミル。特にボールミルが混合性の観点から好ましい。具体的には、ボールミル中に、秤量したフェライト原料、ボールを入れ、0.1時間以上20.0時間以下、粉碎・混合する。

【 0 0 4 2 】

・工程 2 (仮焼成工程) :

粉碎・混合したフェライト原料を、加圧成型機等を用いてペレット化した後、仮焼成を行う。仮焼成工程が、本発明の磁性キャリアを得るために重要であるため、特定の条件で行うことが大切である。例えば、焼成温度1000以上1100以下の範囲で、3時間以上5.0時間以下仮焼成し、原料をフェライトにする。この際、フェライト化反応が十分に進行するように、仕込み量は適宜調整する。また、雰囲気調整、特に窒素雰囲気下など酸素濃度を下げることで、フェライト化反応がより進行しやすい環境にすることが好ましい。焼成には、例えば以下の炉が用いられる。バーナー式焼成炉、ロータリー式焼成炉、電気炉などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

・工程 3 (粉碎工程) :

工程 2 で作製した仮焼フェライトを粉碎機で粉碎する。粉碎機としては、所望の粒径が得られれば特に限定されない。例えば以下のものが挙げられる。クラッシャーやハンマーミル、ボールミル、ビーズミル、遊星ミル、ジオットミル。しかし、本件の仮焼成物は、従来の仮焼成物に対して、一部フェライト化反応を進行させた仮焼成物であるため、硬度が高くなっている。そのため、所望の粒径を得るためには、粉碎強度を強める必要がある。粉碎強度を強め、仮焼フェライトの微粉碎品の粒径、及び粒径分布を制御することが、フェライト粒子のグレイン径の小径化、及び均一化を制御するために重要である。

【 0 0 4 4 】

また、微粉碎品の粒径、及び粒径分布を制御することは、多孔質磁性粒子の細孔径、磁性キャリアの表面の凹凸度合いと相関がある。

【 0 0 4 5 】

仮焼フェライトの微粉碎品の粒径分布を制御するためには、例えば、ボールミルやビーズミルでは用いるボールやビーズの素材、運転時間を制御することが好ましい。具体的には、仮焼フェライトの粒径を小さくするためには、比重の重いボールを用いたり、粉碎時間を長くすればよい。ボールやビーズの素材としては、所望の粒径・分布が得られれば、特に限定されない。例えば、以下のものがあげられる。ソーダガラス(比重 2.5 g/cm^3)、ソーダレスガラス(比重 2.6 g/cm^3)、高比重ガラス(比重 2.7 g/cm^3)等のガラスや、石英(比重 2.2 g/cm^3)、チタニア(比重 3.9 g/cm^3)、窒化ケイ素(比重 3.2 g/cm^3)、アルミナ(比重 3.6 g/cm^3)、ジルコニア(比重 6.0 g/cm^3)、スチール(比重 7.9 g/cm^3)、ステンレス(比重 8.0 g/cm^3)。中でも、アルミナ、ジルコニア、ステンレスは、耐磨耗性に優れているために好ましい。ボールやビーズの粒径は、所望の粒径・分布が得られれば、特に限定されない。例えば、ボールとしては、直径4mm以上60mm以下のものが好適に用いられる。また、ビーズとしては直径0.03mm以上5mm以下のものが好適に用いられる。また、ボールミルやビーズミルは、乾式より湿式の方が、粉碎品がミルの中で舞い上がることがなく粉碎効率が高い。このため、乾式より湿式の方がより好ましい。

【 0 0 4 6 】

・工程 4 (造粒工程) :

仮焼フェライトの微粉碎品に対し、分散剤、水、バインダーと、必要に応じて、孔調整

10

20

30

40

50

剤を加えてもよい。孔調整剤としては、発泡剤や樹脂微粒子が挙げられる。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが用いられる。工程3において、湿式で粉碎した場合は、フェライトスラリー中に含まれている水も考慮し、バインダーと必要に応じて孔調整剤を加えることが好ましい。

【0047】

得られたフェライトスラリーを、噴霧乾燥機を用い、温度100以上200以下の加温雰囲気下で、乾燥・造粒する。噴霧乾燥機としては、所望の粒径が得られれば特に限定されない。例えば、スプレードライヤーが使用できる。

【0048】

次に、造粒品を、600以上800以下の温度で分散剤やバインダーを燃焼除去する。

【0049】

・工程5（本焼成工程）：

その後、酸素濃度の制御できる電気炉で、酸素濃度を制御した雰囲気下で、温度1000以上1300以下で1時間以上24時間以下焼成する。温度を制御することで、細孔容積を制御することができ、例えば、温度を高くすることで、細孔容積は小さくなる。なお、多孔質磁性粒子の細孔容積が、 $20.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $100.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0050】

仮焼成工程において、フェライト化反応を十分進行させているものの、念のため、フェライト化反応が進行する温度領域である700乃至1100の範囲を通過する昇温及び降温の時間は短くし、フェライト化反応が進行しないように制御する。一方、トップ温度の保持時間は、3時間以上5時間以下にするのが好ましい。その際、ロータリー式電気炉やバッチ式電気炉または連続式電気炉等を使用し、焼成時の雰囲気も、窒素等の不活性ガスや水素や一酸化炭素等の還元性ガスを打ち込んで、酸素濃度の制御を行っても良い。また、ロータリー式電気炉の場合、雰囲気や焼成温度を変更して、多数回焼成を行っても良い。

【0051】

・工程6（選別工程）：

焼成した粒子を解砕した後に、必要に応じて、磁力選鉱により低磁力品を分別する。風力分級や篩で篩分して粗大粒子や微粒子を除去してもよい。

【0052】

・表面処理工程：

必要に応じて、表面を低温加熱することで酸化被膜処理を施し、抵抗調整を行うことができる。酸化被膜処理は、一般的なロータリー式電気炉、バッチ式電気炉等を用い、例えば300以上700以下で熱処理を行うことができる。

【0053】

上記のようにして得られた多孔質磁性粒子の体積分布基準50%粒径(D50)は、最終的な磁性キャリアの粒径を $30.0 \mu\text{m}$ 以上 $80.0 \mu\text{m}$ 以下にするため、 $28.0 \mu\text{m}$ 以上 $78.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、トナーへの摩擦帯電付与性を良好にし、ハーフトーン部の画質を満足し、カブリの抑制とキャリア付着の防止ができる。

【0054】

多孔質磁性粒子は、後述する比抵抗測定法において、電界強度 300 V/cm における比抵抗が、 $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であることが、現像性を高くできることから好ましい。

【0055】

（樹脂充填型磁性コア粒子の製造方法）

多孔質磁性粒子の空孔に充填樹脂組成物を充填させる方法としては、充填樹脂を溶剤に希釈し、これを多孔質磁性粒子の空孔に添加し、溶剤を除去する方法が採用できる。こ

10

20

30

40

50

で用いられる溶剤は、充填樹脂を溶解できるものであればよい。有機溶剤として、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノールが挙げられる。多孔質磁性粒子の空孔に、樹脂を充填する方法としては、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、及び流動床の如き塗布方法により多孔質磁性を樹脂溶液に含浸させ、その後、溶剤を揮発させる方法が挙げられる。

【0056】

浸漬法としては、減圧状態で充填樹脂と溶剤を混合した充填樹脂組成物溶液を多孔質磁性粒子の孔へ充填させ、脱気や加温により溶剤を除去する方法が好ましい。

【0057】

また、本発明では脱気的时间で、溶剤除去スピードを制御することで、多孔質磁性粒子の孔への充填樹脂組成物の含浸性をコントロールすることが好ましい。充填された樹脂は、毛細管現象により空孔内部に含浸するため、時間が長い程、多孔質磁性粒子内部に樹脂が含浸される。

【0058】

充填樹脂組成物を充填させた後、必要に応じて各種の方式によって加熱し、充填した充填樹脂組成物を多孔質磁性粒子に密着させる。加熱方式としては、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれでもよく、例えば固定式又は流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼付けでも良い。

【0059】

充填樹脂組成物溶液における樹脂固形分量は、6質量%以上50質量%以下であることが、充填樹脂組成物溶液の粘度のハンドリングが良いため、細孔までの充填性や、溶媒の除去時間の観点から好ましい。

【0060】

多孔質磁性粒子の空孔に充填する充填樹脂組成物中の充填樹脂としては特に限定されないが、含浸性の高い樹脂が好ましい。含浸性の高い樹脂を用いた場合には、多孔質磁性粒子内部の細孔から充填されることで、樹脂充填型磁性コア粒子表面近傍の細孔が残り、樹脂充填型磁性コア粒子表面は細孔による凹凸のある形状を有するため、上述した通り被覆樹脂組成物の表面張力の観点から好ましい。

【0061】

充填樹脂組成物中の充填樹脂としては、熱可塑性樹脂でも、熱硬化性樹脂のいずれでもよいが、磁性キャリアを被覆する上では、被覆時に溶媒を使用しても溶けださない熱硬化性樹脂が好ましく、さらに充填のしやすさからシリコン樹脂が好ましい。例えば、市販品として、以下のものが挙げられる。ストレートシリコン樹脂では、信越化学社製のKR-271、KR-251、KR-255、東レ・ダウコーニング社製のSR2400、SR2405、SR2410、SR2411。変性シリコン樹脂では、信越化学社製のKR206（アルキッド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）。

【0062】

また、充填樹脂組成物が、シランカップリング剤を含有していることが好ましい。充填樹脂に対して、シランカップリング剤は相溶性が良好であり、多孔質磁性粒子と充填樹脂との濡れ性及び密着性がより高まる。そのため、充填樹脂が、多孔質磁性粒子内部の細孔から充填される。その結果、樹脂充填型磁性コア粒子表面は細孔による凹凸のある形状を有するため、上述した通り被覆樹脂組成物の表面張力の観点から好ましい。

【0063】

用いられるシランカップリング剤としては特に限定されないが、官能基が存在することで、被覆樹脂組成物との親和性も良好になることから、アミノシランカップリング剤が好ましい。

【0064】

なお、アミノシランカップリング剤が、多孔質磁性粒子と充填樹脂との濡れ性及び密着性をより高め、被覆樹脂組成物との親和性を良好にする原因は、以下のように考える。ア

10

20

30

40

50

ミノシランカップリング剤は、無機物と反応する部分と、有機物と反応する部分を有しており、一般的に、アルコキシ基が無機物と、アミノ基を有する官能基が有機物と反応すると考えられている。よって、アミノシランカップリング剤のアルコキシ基が、多孔質磁性粒子の部分と反応することで、濡れ性及び密着性を高め、アミノ基を有する官能基は、充填樹脂側に配向することで、被覆樹脂組成物との親和性も高めると考える。

【0065】

添加するシランカップリング剤の量は、充填樹脂量100質量部に対して、1.0乃至20.0質量部であることが好ましい。より好ましくは、5.0乃至10.0質量部であることが、多孔質磁性粒子と充填樹脂との濡れ性及び密着性の向上の観点から好ましい。

【0066】

(磁性キャリアの製造方法)

樹脂充填型磁性コア粒子の表面を被覆樹脂組成物で被覆する方法としては、特に限定されないが、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、乾式法、及び流動床の如き塗布方法により処理する方法が挙げられる。中でも、多孔質磁性粒子表面の特徴である凹凸を生かすためには、被覆層の薄い部分と厚い部分の割合を制御することができる浸漬法が、現像性を向上させる観点からより好ましい。なお、現像性が向上する理由は、以下のように考える。多孔質磁性粒子の凹凸形状により、被覆樹脂組成物層に薄膜部分と厚膜部分を両方兼ね備えさせることができるため、局所的に存在する薄膜部分が、電荷緩和効果として働くからである。

【0067】

被覆する被覆樹脂組成物溶液の調整としては、充填工程と同様の方法が用いられる。被覆工程時の造粒を抑制する方法は、被覆樹脂組成物溶液中の樹脂濃度の調整、被覆する装置内の温度、溶剤を除去する際の温度や減圧度、樹脂被覆工程の回数などが挙げられる。

【0068】

被覆層に用いられる被覆樹脂組成物の樹脂としては特に限定されないが、分子構造中に環式炭化水素基を有するアクリル系モノマーと他のアクリル系モノマーとの共重合体であるアクリル系樹脂が好ましい。該アクリル系樹脂を被覆することで、高温高湿環境下における、帯電量の低下を抑制することができる。

【0069】

なお、該アクリル系樹脂を被覆することで、高温高湿環境下における、帯電量の低下を抑制する原因は、以下のように考える。該アクリル系樹脂を樹脂充填型磁性コア粒子の表面に被覆する場合、該アクリル系樹脂を有機溶剤中に溶解させたものと、樹脂充填型磁性コア粒子とを混合及び脱溶媒するような被覆工程を経る。当該工程において、環式炭化水素基が被覆樹脂層の表面に配向しながら溶媒が除去されていき、完成した磁性キャリアの表面には、高疎水性の環式炭化水素基が配向された状態で被覆樹脂層が形成されるからである。

【0070】

環式炭化水素基の具体例としては、炭素数3以上10以下の環式炭化水素基が挙げられ、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、イソボニル基、ノルボニル基、ポロニル基等である。なかでも、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基が好ましく、構造上安定であることにより樹脂充填型磁性コア粒子との密着性が高いという観点からシクロヘキシル基が特に好ましい。

【0071】

また、ガラス転移温度(T_g)を調整するために、さらにその他のモノマーをアクリル系樹脂の構成成分として含有させてもよい。

【0072】

アクリル系樹脂の構成成分として用いられるその他のモノマーとしては、公知のモノマーが用いられるが、例えば次のようなものが挙げられる。スチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、メタクリル酸メ

10

20

30

40

50

チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルケトンなどが挙げられる。

【0073】

さらに、被覆層に用いられるアクリル系樹脂が、グラフト重合体であることが、多孔質磁性粒子との濡れ性がさらに良化し、均一な被覆層が形成されるため好ましい。

【0074】

グラフト重合体を得るには、幹鎖を形成後グラフト重合する方法や、モノマーとしてマクロモノマーを用いて共重合する方法があるが、マクロモノマーを共重合して用いる方法が、枝鎖の分子量を容易にコントロールできるために好ましい。

【0075】

用いられるマクロモノマーとしては特に限定されないが、多孔質磁性粒子との濡れ性がさらに良化することから、メチルメタクリレートマクロモノマーが好ましい。

【0076】

上記マクロモノマーを重合する際に使用する量は、アクリル系樹脂の幹鎖の共重合体100質量部に対して、10乃至50質量部が好ましく、20乃至40質量部がより好ましい。

【0077】

また、被覆樹脂組成物に、導電性を有する粒子や荷電制御性を有する粒子や材料を含有させて用いてもよい。導電性を有する粒子としては、カーボンブラック、マグネタイト、グラファイト、酸化亜鉛、酸化錫が挙げられる。その中でも、カーボンブラックのフィラー効果を好適に作用させることで、被覆樹脂組成物の表面張力を好適に作用させることができ、被覆樹脂組成物の被覆性を向上させる観点から好ましい。

【0078】

なお、カーボンブラックのフィラー効果を好適に作用させることで、被覆樹脂組成物の被覆性を向上させることのできる理由は、カーボンブラックの一次粒子径と凝集性に由来する。すなわち、カーボンブラックは、小さい一次粒子径が小さいため、大きい比表面積を示す。一方、カーボンブラックは、凝集性が高いため、凝集粒子として、大きい粒子として存在する。この一次粒子径と凝集性により、粒子径と比表面積の関係を大きく逸脱する粒子となりうる。すなわち、被覆樹脂組成物の表面張力が作用する粒径であり、かつ比表面積の大きさから接触点が大きいため、被覆樹脂組成物の表面張力が作用しやすいためである。

【0079】

導電性を有する粒子の添加量としては、被覆樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが磁性キャリアの抵抗を調整するためには好ましい。荷電制御性を有する粒子としては、有機金属錯体の粒子、有機金属塩の粒子、キレート化合物の粒子、モノアゾ金属錯体の粒子、アセチルアセトン金属錯体の粒子、ヒドロキシカルボン酸金属錯体の粒子、ポリカルボン酸金属錯体の粒子、ポリオール金属錯体の粒子、ポリメチルメタクリレート樹脂の粒子、ポリスチレン樹脂の粒子、メラミン樹脂の粒子、フェノール樹脂の粒子、ナイロン樹脂の粒子、シリカの粒子、酸化チタンの粒子、アルミナの粒子など挙げられる。荷電制御性を有する粒子の添加量としては、被覆樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上50.0質量部以下であることが摩擦帯電量を調整するためには好ましい。

【0080】

本発明の磁性キャリアは、後述する比抵抗測定法において、電界強度2000V/cmにおける比抵抗が、 $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下であることが、白抜けやハーフトーン現像性の両立の観点から好ましい。

【0081】

本発明の磁性キャリアは、真密度が 3.0 g/cm^3 以上 4.5 g/cm^3 以下であることが好ましい。この範囲の真密度を有する磁性キャリアを含む二成分系現像剤は、トナーへかかる負荷が少なく、磁性キャリアへのトナー構成成分の付着が抑制される。また、低

10

20

30

40

50

電界強度における良好な現像性とキャリア付着の防止を両立させるためにも、磁性キャリアの真密度が、この範囲が好ましい。

【0082】

本発明の磁性キャリアは、見掛け密度が 1.7 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下であることが好ましい。この範囲の見掛け密度を有する磁性キャリアを含む二成分系現像剤は、トナーへかかる負荷が少なく、磁性キャリアへのトナー構成成分の付着が抑制される。また、低電界強度における良好な現像性とキャリア付着の防止を両立させるためにも、磁性キャリアの見掛け密度が、この範囲が好ましい。

【0083】

次に、本発明においてその目的を達成するに好ましいトナーの構成を以下に詳述する。

10

【0084】

本発明に用いられる結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でもビニル系樹脂とポリエステル系樹脂が帯電性や定着性でより好ましい。特にポリエステル系樹脂を用いた場合には効果は大きい。

【0085】

本発明において、ビニル系モノマーの単重合体または共重合体、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、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等を、必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

【0086】

2種以上の樹脂を混合して、結着樹脂として用いる場合、より好ましい形態としては分子量の異なるものを適当な割合で混合するのが好ましい。

20

【0087】

結着樹脂のガラス転移温度は好ましくは 45 乃至 80 、より好ましくは 55 乃至 70 であり、数平均分子量(Mn)は $2,500$ 乃至 $50,000$ 、重量平均分子量(Mw)は $10,000$ 乃至 $1,000,000$ であることが好ましい。

【0088】

結着樹脂としては以下に示すポリエステル樹脂も好ましい。

【0089】

ポリエステル樹脂は、全成分中 45 乃至 $55 \text{ mol} \%$ がアルコール成分であり、 55 乃至 $45 \text{ mol} \%$ が酸成分である。

30

【0090】

ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは 90 mg KOH/g 以下、より好ましくは 50 mg KOH/g 以下であり、OH価は好ましくは 50 mg KOH/g 以下、より好ましくは 30 mg KOH/g 以下であることが良い。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帯電特性において環境依存性が大きくなる為である。

【0091】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は好ましくは 50 乃至 75 、より好ましくは 55 乃至 65 である。数平均分子量(Mn)は好ましくは $1,500$ 乃至 $50,000$ 、より好ましくは $2,000$ 乃至 $20,000$ である。重量平均分子量(Mw)は好ましくは $6,000$ 乃至 $100,000$ 、より好ましくは $10,000$ 乃至 $90,000$ である。

40

【0092】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0093】

具体的には、磁性材料としては、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミ

50

ウム ($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム ($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅 ($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛 ($PbFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄ニッケル ($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジウム ($NdFe_2O_3$)、酸化鉄バリウム ($BaFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄マグネシウム ($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン ($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン ($LaFeO_3$)、鉄粉 (Fe)、コバルト粉 (Co)、ニッケル粉 (Ni) 等が挙げられる。

【0094】

磁性材料を用いる場合、結着樹脂100質量部に対して、20乃至150質量部用いることが好ましく、より好ましくは50乃至130質量部、更に好ましくは60乃至120質量部である。

【0095】

本発明で使用される非磁性の着色剤としては、以下のものが挙げられる。

【0096】

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

【0097】

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。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、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、269；C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.パットレッド1、2、10、13、15、23、29、35が挙げられる。

【0098】

着色剤には、顔料単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点から好ましい。

【0099】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28如き塩基性染料。

【0100】

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、2、3、7、15：2、15：3、15：4、16、17、60、62、66；C.I.パットブルー6、C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチルを1乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料。

【0101】

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。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、アゾ金属化合物、メチン化合物、アリルアミド化合物。具体的には、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、1

10

20

30

40

50

55、168、174、180、181、185、191；C.I.バットイエロー1、3、20が挙げられる。また、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6、C.I.ソルベントイエロー162などの染料も使用することができる。

【0102】

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

【0103】

また、上記トナーにおいて、結着樹脂に予め、着色剤を混合し、マスターバッチ化させたものを用いることが好ましい。そして、この着色剤マスターバッチとその他の原材料（結着樹脂及びワックス等）を熔融混練させることにより、トナー中に着色剤を良好に分散させることができる。

10

【0104】

本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当たり0.5乃至10質量部使用するのが好ましい。

【0105】

荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0106】

トナーを負荷電性に制御する負荷電性制御剤として、例えば有機金属錯体又はキレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、その無水物、又はそのエステル類、又は、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

20

【0107】

トナーを正荷電性に制御する正荷電性制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのキレート顔料として、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）、高級脂肪酸の金属塩として、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシドやジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレートが挙げられる。

30

【0108】

本発明において、必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー粒子中に含有させてもかまわない。離型剤としては次のものが挙げられる。

【0109】

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスが好ましく使用できる。また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。

40

【0110】

離型剤の量は、結着樹脂100質量部あたり0.1乃至20質量部、好ましくは0.5乃至10質量部が好ましい。

【0111】

50

また、該離型剤の示差走査型熱量計(DSC)で測定される昇温時の最大吸熱ピーク温度で規定される融点は、65乃至130であることが好ましい。より好ましくは80乃至125であることがよい。離型剤の融点が上記温度範囲にある場合には、低温定着特性を維持しつつ、感光体へのトナー付着の発生を良好に抑制できるため好ましい。

【0112】

本発明のトナーには、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得る微粉体を流動性向上剤として用いてもかまわない。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ等をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルにより表面処理を施し、疎水化

10

【0113】

本発明における無機微粒子は、トナー100質量部に対して、0.1乃至10質量部、好ましくは0.2乃至8質量部用いるのが良い。

【0114】

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。

【0115】

また、現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低下に応じて現像器に補給するための補給用現像剤では、補給用磁性キャリア1質量部に対しトナー量は2質量部以上50質量部以下である。

20

【0116】

次に本発明の磁性キャリア、二成分系現像剤及び補給用現像剤を用いる現像装置を備えた画像形成装置について例を挙げて説明するが、本発明の画像形成方法に使用される画像形成装置はこれに限るものではない。

【0117】

<画像形成方法>

図1において、静電潜像担持体1は図中矢印方向に回転する。静電潜像担持体1は帯電手段である帯電器2により帯電され、帯電した静電潜像担持体1表面には、静電潜像形成手段である露光器3により露光させ、静電潜像を形成する。現像器4は、二成分系現像剤を収容する現像容器5を有し、現像剤担持体6は回転可能な状態で配置され、且つ、現像剤担持体6内部に磁界発生手段をしてマグネット7を内包している。マグネット7の少なくとも一つは静電潜像担持体1に対して対向の位置になるように設置されている。二成分系現像剤は、マグネット7の磁界により現像剤担持体6上に保持され、規制部材8により、二成分系現像剤量が規制され、静電潜像担持体1と対向する現像部に搬送される。現像部においては、マグネット7の発生する磁界により磁気ブラシを形成する。その後、直流電界に交番電界を重畳してなる現像バイアスを印加することにより静電潜像はトナー像として可視像化される。静電潜像担持体1上に形成されたトナー像は、転写帯電器11によ

30

40

【0118】

図2は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図の一例を示

50

す。

【0119】

図中のK、Y、C、Mなどの画像形成ユニットの並びや回転方向を示す矢印は何らこれに限定されるものではない。ちなみにKはブラック、Yはイエロー、Cはシアン、Mはマゼンタを意味している。図2において、静電潜像担持体1K、1Y、1C、1Mは図中矢印方向に回転する。各静電潜像担持体は帯電手段である帯電器2K、2Y、2C、2Mにより帯電され、帯電した各静電潜像担持体表面には、静電潜像形成手段である露光器3K、3Y、3C、3Mにより露光し、静電潜像を形成する。その後、現像手段である現像器4K、4Y、4C、4Mに具備される現像剤担持体6K、6Y、6C、6M上に担持された二成分系現像剤により静電潜像はトナー像として可視像化される。さらに転写手段である中間転写帯電器10K、10Y、10C、10Mにより中間転写体9に転写される。さらに転写手段である転写帯電器11により、記録媒体12に転写され、記録媒体12は、定着手段である定着器13により加熱圧力定着され、画像として出力される。そして、中間転写体9のクリーニング部材である中間転写体クリーナー14は、転写残トナーなどを回収する。本発明の現像方法としては、具体的には、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像領域に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが感光体に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)6と感光ドラムとの距離(S-D間距離)は、100 μ m以上1000 μ m以下であることが、キャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。

10

【0120】

交番電界のピーク間の電圧(Vpp)は300V以上3000V以下、好ましくは500V以上1800V以下である。また周波数は500Hz以上10000Hz以下、好ましくは1000以上7000Hz以下であり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、交番電界を形成するための交流バイアスの波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形が挙げられる。トナー像の形成速度の変化に対応するためには、非連続の交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧(断続的な交番重畳電圧)を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。

20

【0121】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(Vback)を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにも依るが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。コントラスト電位としては、十分な画像濃度が出るように100V以上400V以下が好ましく用いられる。

30

【0122】

また、周波数が上記の範囲内であれば、プロセススピードにも関係するが、静電潜像担感光体の構成としては、通常、画像形成装置に用いられる感光体と同じで良い。例えば、アルミニウム、SUS等の導電性基体の上に、順に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、必要に応じて電荷注入層を設ける構成の感光体が挙げられる。

【0123】

導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層は、通常、感光体に用いられるもので良い。感光体の最表面層として、例えば電荷注入層あるいは保護層を用いてもよい。

40

【0124】

<磁性キャリア、多孔質磁性粒子の比抵抗測定>

磁性キャリア及び多孔質磁性粒子の比抵抗は、図3に概略される測定装置を用いて測定する。なお、磁性キャリアは電界強度2000(V/cm)、多孔質磁性粒子は電界強度300(V/cm)における比抵抗を測定する。

【0125】

抵抗測定セルAは、断面積2.4cm²の穴の開いた円筒状容器(PTFE樹脂製)17、下部電極(ステンレス製)18、支持台座(PTFE樹脂製)19、上部電極(ステンレス製)20から構成される。支持台座19上に円筒状容器17と下部電極18を載せ

50

、試料（磁性キャリア又は多孔質磁性粒子）21を厚さ約1mmになるように充填し、充填された試料21に上部電極20を載せ、試料の厚みを測定する。図3（a）に示す如く、試料のないときの間隙をd1とし、図3（b）に示す如く、厚さ約1mmになるように試料を充填したときの間隙d2とすると、試料の厚みdは下記式で算出される。

$$d = d_2 - d_1 \text{ (mm)}$$

【0126】

この時、試料の厚みdが0.95mm以上1.04mm以下となるように試料の質量を適宜変える。

【0127】

電極間に直流電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって試料の比抵抗を求めることができる。測定には、エレクトロメーター22（ケスレー6517A ケスレー社製）及び制御用に処理コンピュータ23を用いる。

【0128】

制御用の処理コンピュータにナショナルインスツルメンツ社製の制御系と制御ソフトウェア（LabVIEW ナショナルインスツルメンツ社製）を用いた。

【0129】

測定条件として、試料と電極との接触面積 $S = 2.4 \text{ cm}^2$ 、試料の厚み0.95mm以上1.04mm以下になるように実測した値dを入力する。また、上部電極の荷重270g、最大印加電圧1000Vとする。

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

$$\text{電界強度 (V/cm)} = \text{印加電圧 (V)} / d \text{ (cm)}$$

【0130】

磁性キャリア及び多孔質磁性粒子の前記電界強度における比抵抗は、グラフ上の前記電界強度における比抵抗をグラフから読み取る。

【0131】

<磁性キャリア、多孔質磁性粒子の体積基準の50%粒径(D50)の測定方法>

粒度分布測定は、レーザー回折・散乱方式の粒度分布測定装置「マイクロトラックMT3300EX」（日機装社製）にて測定を行った。

【0132】

磁性キャリア、多孔質磁性粒子の体積基準の50%粒径(D50)の測定には、乾式測定用の試料供給機「ワンショットドライ型サンプルコンディショナーTurbotrac」（日機装社製）を装着して行った。Turbotracの供給条件として、真空源として集塵機を用い、風量約33L/sec、圧力約17kPaとした。制御は、ソフトウェア上で自動的に行う。粒径は体積基準の粒度分布における50%粒径(D50)を求める。制御及び解析は付属ソフト（バージョン10.3.3-202D）を用いて行う。測定条件は下記の通りである。

Set Zero時間 : 10秒

測定時間 : 10秒

測定回数 : 1回

粒子屈折率 : 1.81%

粒子形状 : 非球形

測定上限 : 1408 μm

測定下限 : 0.243 μm

測定環境 : 23、50%RH

【0133】

<多孔質磁性粒子の細孔径及び細孔容積の測定>

多孔質磁性粒子の細孔径分布は、水銀圧入法により測定される。

【0134】

測定原理は、以下の通りである。

【0135】

10

20

30

40

50

本測定では、水銀に加える圧力を変化させ、その際の細孔中に浸入した水銀の量を測定する。細孔内に水銀が浸入し得る条件は、圧力 P 、細孔直径 D 、水銀の接触角と表面張力をそれぞれととすると、ちからの釣り合いから、 $P D = - 4 \gamma \cos \theta$ で表せる。接触角と表面張力を定数とすれば、圧力 P とそのとき水銀が浸入し得る細孔直径 D は反比例することになる。このため、圧力 P とそのときに浸入液量 V を、圧力を変えて測定し得られる、 $P - V$ 曲線の横軸 P を、そのままこの式から細孔直径に置き換え、細孔分布を求めている。

【0136】

測定装置としては、ユアサイオニクス社製、全自動多機能水銀ポロシメータ Pore Master シリーズ・Pore Master - GT シリーズや、島津製作所社製、自動ポロシメータオートポア IV 9500 シリーズ等を用いて測定することができる。

10

【0137】

具体的には、株式会社 島津製作所社のオートポア IV 9520 を用いて、下記条件・手順にて測定を行った。

測定条件

測定環境 20

測定セル 試料体積 5 cm^3 、圧入体積 1.1 cm^3 、用途 粉体用測定範囲
 $2.0 \text{ psia} (13.8 \text{ kPa})$ 以上、 $59989.6 \text{ psia} (413.7 \text{ kPa})$ 以下

測定ステップ 80 ステップ

20

(細孔径を対数で取った時に、等間隔になるようにステップを刻む) 圧入パラメータ 排

気圧力 $50 \mu\text{mHg}$

排気時間 5.0 min

水銀注入圧力 $2.0 \text{ psia} (13.8 \text{ kPa})$

平衡時間 5 secs

高圧パラメータ 平衡時間 5 secs

水銀パラメータ 前進接触角 130.0 degrees

後退接触角 130.0 degrees

表面張力 $485.0 \text{ mN/m} (485.0 \text{ dynes/cm})$

水銀密度 13.5335 g/mL

30

【0138】

測定手順

(1) 多孔質磁性コア粒子を、約 1.0 g 秤量し試料セルに入れる。

秤量値を入力する。

(2) 低圧部で、 $2.0 \text{ psia} (13.8 \text{ kPa})$ 以上、 $45.8 \text{ psia} (315.6 \text{ kPa})$ 以下の範囲を測定。

(3) 高圧部で、 $45.9 \text{ psia} (316.3 \text{ kPa})$ 以上、 $59989.6 \text{ psia} (413.6 \text{ kPa})$ 以下の範囲を測定。

(4) 水銀注入圧力及び水銀注入量から、細孔径分布を算出する。

(2)、(3)、(4) は、装置付属のソフトウェアにて、自動で行った。

40

【0139】

上記の様にして計測した細孔径分布から、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲における微分細孔容積が最大となる細孔径を読み取り、それを本発明におけるピーク細孔径とした。

【0140】

また、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲における微分細孔容積を積分した細孔容積を、付属のソフトウェアを用いて算出した。

【0141】

< 磁性キャリア、多孔質磁性粒子の表面粗さ R_a の測定 >

本発明においては、非接触 3次元表面測定機 (マイクロマップ 123 (株) 菱化システ

50

ム社)を用いて測定した。この測定機は、高精度レーザー顕微鏡であり、観察している面内の表面粗さを3次元化することができる。以下に、測定方法の具体例を示す。

【0142】

上記マイクロマップの光学顕微鏡部に20倍の二光束干渉対物レンズを装着した。レンズ下に磁性キャリア又は多孔質磁性粒子を配置し、表面形状画像をWaveモードでCCDカメラを用いて干渉像を垂直走査させて磁性キャリア又は多孔質磁性粒子表面の3次元画像を得た。得られた画像を、上記測定機に付随している解析ソフト(SX-Viewer(株)菱化システム社)を用いて、切断線における断面の表面粗さRaを測定した。表面粗さRaは、評価長さにおいて平均線から断面曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均することで求める。本発明では、磁性キャリア又は多孔質磁性粒子表面の凹凸に対し、より曲率の影響を排除する為、測定条件は、切断長さを24 μ m、評価長さを8 μ m、カットオフ値を8 μ mとし、3次元画像上の磁性キャリア又は多孔質磁性粒子の中心と切断線の中点を合わせ、表面粗さRaを算出した。なお、本発明における表面粗さRaは、50個の磁性キャリア又は多孔質磁性粒子について測定し、その平均値として得られた値である。

10

【0143】

<磁性キャリアの見かけ密度の測定方法>

JIS-Z2504(金属粉の見かけ密度試験方法)に準じ、金属粉に代えて磁性キャリアを用いることにより、磁性キャリアの見かけ密度を求める。

【0144】

<磁性キャリアの真密度の測定方法>

磁性キャリアの真密度は、乾式自動密度計アキュピック1330(島津製作所社製)を用い測定する。まず、23、50%RHの環境に24時間放置したサンプル試料を5g精秤し、測定用セル(10cm³)に入れ、本体試料室に挿入する。測定は、試料サンプル質量を本体に入力し測定をスタートさせることにより自動測定できる。

20

【0145】

自動測定の測定条件は、20.000psig(2.392 \times 10²kPa)で調整されたヘリウムガスを用いる。試料室内に10回パージした後、試料室内の圧力変化が0.005(psig/min)(3.447 \times 10⁻²kPa/min)になる状態を平衡状態とし、平衡状態になるまで繰り返しヘリウムガスをパージする。平衡状態の時の本体試料室の圧力を測定する。その平衡状態に達した時の圧力変化により試料サンプル体積が算出できる(ボイルの法則)。

30

【0146】

試料サンプル体積が算出できることにより、以下の式で試料サンプルの真密度が計算できる。

試料サンプルの真密度(g/cm³) =

$$\text{試料サンプル質量 (g)} / \text{試料サンプル体積 (cm}^3\text{)}$$

【0147】

<重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、100 μ mのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いた。実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

40

【0148】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

50

【0149】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

【0150】

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0151】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

【0152】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250 mL丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 mLを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100 mL平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mLを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 mL加える。

(3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れる。この水槽中に前記コンタミノンNを約2 mL添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10 mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10 以上40 以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値(算術平均)画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0153】

< 微粉量の算出方法 >

トナー中の個数基準の微粉量(個数%)は、以下のようにして算出する。

【0154】

例えば、トナー中の4.0 μm以下の粒子の個数%は、前記のMultisizer 3の測定を行った後、(1)専用ソフトでグラフ/個数%に設定して測定結果のチャートを個数%表示とする。(2)書式/粒径/粒径統計画面における粒径設定部分の「<」にチェック、その下の粒径入力部に「4」を入力する。そして、(3)分析/個数統計値(算術平均)画面を表示したときの「< 4 μm」表示部の数値が、トナー中の4.0 μm以

10

20

30

40

50

下の粒子の個数%である。

【0155】

<粗粉量の算出方法>

トナー中の体積基準の粗粉量(体積%)は、以下のようにして算出する。

【0156】

例えば、トナー中の10.0 μm以上の粒子の体積%は、前記のMultisizer 3の測定を行った後、(1)専用ソフトでグラフ/体積%に設定して測定結果のチャートを体積%表示とする。(2)書式/粒径/粒径統計画面における粒径設定部分の「>」にチェック、その下の粒径入力部に「10」を入力する。そして、(3)分析/体積統計値(算術平均)画面を表示したときの「> 10 μm」表示部の数値が、トナー中の10.0 μm以上の粒子の体積%である。

10

【実施例】

【0157】

以下、実施例を参照して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0158】

<多孔質磁性粒子1の製造例>

工程1(秤量・混合工程)

Fe ₂ O ₃	68.3質量%	
MnCO ₃	28.5質量%	20
Mg(OH) ₂	2.0質量%	
SrCO ₃	1.2質量%	

上記フェライト原材料を秤量し、フェライト原料80質量部に水20質量部を加え、その後、直径()10mmのジルコニアを用いてボールミルで3時間湿式混合しスラリーを調製した。スラリーの固形分濃度は、80質量%とした。

【0159】

工程2(仮焼成工程)

混合したスラリーをスプレードライヤー(大川原化工機社製)により乾燥した後、バッチ式電気炉で、窒素雰囲気下(酸素濃度1.0体積%)、温度1050 で3.0時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。

30

【0160】

工程3(粉碎工程)

仮焼フェライトをクラッシャーで0.5mm程度に粉碎した後に、水を加え、スラリーを調製した。スラリーの固形分濃度を70質量%とした。1/8インチのステンレスビーズを用いた湿式ボールミルで3時間粉碎し、スラリーを得た。さらにこのスラリーを直径1mmのジルコニアを用いた湿式ビーズミルで4時間粉碎し、体積基準の50%粒子径(D50)が1.3 μm仮焼フェライトスラリーを得た。

【0161】

工程4(造粒工程)

上記仮焼フェライトスラリーに、100質量部に対し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.0質量部、バインダーとしてポリビニルアルコール1.5質量部の割合で添加した後、スプレードライヤー(大川原化工機社製)で球状粒子に造粒、乾燥した。得られた造粒物に対して、粒度調整を行った後、ロータリー式電気炉を用いて700 で2時間加熱し、分散剤やバインダー等の有機物を除去した。

40

【0162】

工程5(焼成工程)

窒素雰囲気下(酸素濃度1.0体積%)で、室温から焼成温度(1100)になるまでの時間を2時間とし、温度1100 で4時間保持し、焼成した。その後、8時間をかけて温度60 まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度40 以下で取り出した。

【0163】

50

工程6（選別工程）

凝集した粒子を解砕した後に、目開き150 μm の篩で篩分して粗大粒子を除去、風力分級を行い微粉を除去し、さらに磁力選鉱により低磁力分を除去して多孔質磁性粒子1を得た。得られた多孔質磁性粒子1は、多孔質で孔を有していた。得られた多孔質磁性粒子1の各工程の製造条件を表1、各物性値を表2に示す。

【0164】

<多孔質磁性粒子2、3、5乃至8、10、12乃至18製造例>

多孔質磁性粒子1の製造例のうち、各工程の製造条件を表1に示すように変更する以外、同様にして多孔質磁性粒子2、3、5乃至8、10、12乃至18を作製した。得られた多孔質磁性粒子2、3、5乃至8、10、12乃至18の各工程の製造条件を表1、各物性値を表2に示す。

【0165】

【表1】

多孔質 磁性粒子 No.	工程2 仮焼成工程		工程3 粉碎工程			工程4 造粒工程	工程5 焼成工程					工程6 選別工程
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	湿式 ボールミル 粉碎時間 (h)	湿式 ビーズミル 粉碎時間 (h)	D50 (μm)	有機物 除去温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼成 装置 [電気炉]	酸素 濃度 (体積%)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	昇温 時間 (h)	保持 時間 (h)	篩開口 (μm)
1	1050	3.0	3.0	4.0	1.3	700	トネル式	1.0	1100	2.0	4.0	150
2	1000	3.0	3.0	2.0	2.0	700	トネル式	0.8	1100	2.7	4.0	150
3	1050	3.0	3.0	5.0	1.3	700	トネル式	1.4	1100	2.0	4.0	150
5	1050	2.0	3.0	3.0	1.5	700	トネル式	1.4	1100	2.3	3.9	150
6	1050	3.0	3.0	2.0	2.0	700	トネル式	0.8	1080	2.7	4.5	250
7	1050	2.0	2.0	3.0	1.2	700	トネル式	1.1	1050	2.4	3.8	150
8	1000	3.0	4.0	5.0	1.5	700	トネル式	0.8	1080	2.6	4.6	150
10	1050	3.0	4.0	4.0	1.2	700	トネル式	0.5	1080	2.2	4.7	150
12	1000	3.0	4.0	2.0	2.1	700	トネル式	0.8	1080	2.5	4.8	150
13	1000	2.0	2.0	5.0	1.3	650	トネル式	1.2	1050	1.5	4.0	150
14	1050	2.0	2.0	3.0	1.2	700	トネル式	0.9	1050	1.0	2.0	150
15	1050	2.0	2.0	2.0	2.3	650	トネル式	1.1	1100	2.7	3.3	150
16	1000	2.0	2.0	2.0	2.5	650	トネル式	0.9	1020	2.7	3.3	150
17	950	2.0	2.0	3.0	1.4	650	トネル式	1.0	900	1.3	3.3	150
18	950	2.0	4.0	5.0	1.5	700	トネル式	1.0	900	1.2	4.9	150

【0166】

10

20

30

【表 2】

多孔質 磁性粒子 No.	D50 (μm)	表面粗さ Ra (μm)	300V/cmにおける 比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	水銀圧入法	
				平均細孔径 (μm)	細孔容積 (mm^3/g)
1	37.7	0.215	2.0×10^8	0.61	65
2	40.1	0.210	1.7×10^7	0.83	100
3	34.2	0.204	3.3×10^9	0.71	20
5	35.4	0.198	5.9×10^9	0.51	19
6	60.5	0.249	3.6×10^7	0.94	81
7	36.7	0.182	6.8×10^8	0.49	45
8	46.0	0.231	2.3×10^7	1.00	86
10	40.2	0.223	5.3×10^6	0.55	78
12	50.2	0.238	4.1×10^7	1.10	88
13	33.8	0.191	9.6×10^8	0.34	29
14	38.2	0.175	6.0×10^7	0.63	54
15	42.9	0.252	8.6×10^8	0.99	99
16	53.2	0.296	8.8×10^7	1.40	74
17	41.1	0.197	4.4×10^8	0.58	45
18	40.7	0.193	2.8×10^8	0.44	62

10

20

【0167】

<磁性キャリア1乃至5、7乃至10、12、14乃至22の製造例>

工程1(充填工程)

多孔質磁性粒子1、100質量部を混合攪拌機(ダルトン社製の万能攪拌機NDMV型)の攪拌容器内に入れ、60℃に温度を保ち、2.3kPaまで減圧しながら窒素を導入し、表3に示す樹脂溶液1を多孔質磁性粒子1に滴下した。滴下量は多孔質磁性粒子100質量部に対し、樹脂成分の固形分として5.0質量部となるように調整した。

【0168】

滴下終了後2時間そのまま攪拌を続けた後、70℃まで温度を上げ、減圧下で溶剤を除去して、多孔質磁性粒子1の粒子内に樹脂溶液1から得られる樹脂組成物を充填した。

30

【0169】

その後室温まで冷却し、樹脂が充填、硬化されたフェライト粒子を取り出し、磁力選鉱機を用いて、非磁性物を取り除いた。さらに、振動篩にて粗大粒子を取り除き樹脂が充填された樹脂充填型磁性コア粒子を得た。

【0170】

工程2(樹脂被覆工程)

引き続き、減圧下(1.5kPa)、温度60℃で維持されている遊星運動型混合機(ホソカワミクロン社製のナウタミキサVN型)に、表3に示す樹脂溶液2を、多孔質磁性粒子100質量部に対して、樹脂成分の固形分として2.0質量部になるように投入した。投入の仕方として、1/3の量の樹脂溶液を投入し、20分間溶媒除去及び塗布操作を行った。次いで、さらに1/3の量の樹脂溶液を投入し、20分間溶媒除去及び塗布操作を行い、さらに1/3の量の樹脂溶液を投入し、20分間溶媒除去及び塗布操作を行った。

40

【0171】

その後被覆樹脂組成物で被覆された磁性キャリアを回転可能な混合容器内にスパイラル羽根を有する混合機(杉山重工業社製のドラムミキサーUD-A T型)に移す。混合容器を1分間に10回転させて攪拌しながら、窒素雰囲気下に温度120℃で2時間熱処理した。得られた磁性粒子を、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口150 μm の篩を通した後、風力分級器で分級した。体積分布基準の50%粒径(D50)39.5 μm の磁性

50

キャリア 1 を得た。

【 0 1 7 2 】

得られた磁性キャリア 1 の各工程の製造条件を表 4、5、各物性値を表 6 に示す。

【 0 1 7 3 】

更に、表 4 及び 5 に示す製造条件とした磁性キャリア 2 乃至 5、7 乃至 10、12、14 乃至 22 を作製し、これらの各物性値を表 6 に示した。なお、磁性キャリア 22 に関しては被覆工程を下記の要領とした。

【 0 1 7 4 】

・磁性キャリア 22 の乾式被覆工程

攪拌機として、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）に、多孔質磁性コア 18 を 100 質量部と、溶媒を除去し、樹脂固形分のみを取り出し、さらに重量平均粒子径で 50 μm に粉砕された樹脂溶液 2 の樹脂固形分を 5.0 質量部投入した。予備混合工程として、攪拌部材の最外端周速が 1 m / s e c で 2 分間攪拌混合し、その後 10 m / s e c に調整しながら、15 分間被覆処理し、磁性粒子を得た。得られた磁性粒子を、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 150 μm の篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の 50 % 粒径（D50）43.0 μm の磁性キャリア 22 を得た。得られた磁性キャリア 22 の各工程の製造条件を表 4、5、各物性値を表 6 に示す。

【 0 1 7 5 】

【表 3】

樹脂溶液 No.	樹脂成分		溶媒成分		添加材	
	種類	含有割合 (質量%)	種類	含有割合 (質量%)	種類	含有割合 (質量%)
溶液1	SR2410 (固形分濃度20%) 東レがコーニング社製	50.0	トルエン	49.5	γ -アミノプロピル トリエタシラン	0.5
溶液2	シクロヘキシルメタクリレート/ Mw5000のメチルメタクリレート マクロモナー/ メチルメタクリレートの共重合体 (固形分濃度40%)	50.0	トルエン	46.0	メタリン/ ホルタルヒト 縮合物 (エボスタ-S6、 日本触媒社製)	3.0
					カーボンブラック (#25、三菱化学社製)	1.0

【 0 1 7 6 】

【表 4】

キリッ No.	多孔質 磁性粒子 No.	充填工程						
		樹脂 溶液	多孔質磁性粒子 100質量部 に対する固形分量 (質量部)	滴下後 攪拌時間 (h)	攪拌機 設定温度 (℃)	攪拌 時間 (h)	保持 温度 (℃)	保持 時間 (h)
1	1	1	5.0	2.0	220	1.0	200	1.0
2	2	1	4.5	2.0	220	1.0	200	1.0
3	3	1	5.0	2.0	220	1.0	200	1.0
4	1	2	4.5	2.0	120	1.0	120	1.0
5	1	1	3.5	1.5	220	1.0	200	1.0
7	5	1	5.0	1.0	220	1.0	100	1.0
8	6	1	3.5	1.5	220	1.0	200	1.0
9	7	1	4.0	2.0	220	1.0	200	1.0
10	8	1	5.0	2.0	220	1.0	200	1.0
12	10	1	3.0	2.0	220	1.0	200	1.0
14	12	1	4.5	2.0	220	1.0	200	1.0
15	13	1	4.0	2.0	220	1.0	200	1.0
16	1	1	2.9	1.5	220	1.0	200	1.0
17	1	1	5.6	2.2	220	1.0	200	1.0
18	14	1	3.2	1.5	220	1.0	200	1.0
19	15	1	5.3	2.2	220	1.0	200	1.0
20	16	1	7.0	3.0	220	1.0	200	1.0
21	17	1	6.0	2.5	220	1.0	200	1.0
22	18	1	0.0	-	220	-	-	-

10

20

【 0 1 7 7 】

【表 5】

キリヤ No.	多孔質 磁性粒子 No.	被覆工程					篩開口 (μm)
		樹脂 溶液	多孔質磁性粒子 100質量部 に対する固形分量 (質量部)	被覆 方法	被覆装置 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理 時間 (h)	
1	1	2	2.0	湿式	120	2.0	150
2	2	2	2.0	湿式	120	2.0	150
3	3	2	2.5	湿式	120	2.0	150
4	1	2	2.5	湿式	120	2.0	150
5	1	1	2.5	湿式	120	2.0	150
7	5	2	2.0	湿式	120	2.0	150
8	6	2	2.5	湿式	120	2.0	250
9	7	2	1.5	湿式	120	2.0	150
10	8	2	2.0	湿式	120	2.0	150
12	10	2	1.0	湿式	120	2.0	150
14	12	2	2.0	湿式	120	2.0	250
15	13	2	2.0	湿式	120	2.0	150
16	1	2	0.9	湿式	120	2.0	250
17	1	2	3.1	湿式	120	2.0	150
18	14	2	1.2	湿式	120	2.0	250
19	15	2	2.9	湿式	120	2.0	150
20	16	2	2.0	湿式	120	2.0	150
21	17	2	0.0	—	—	—	—
22	18	2	5.0	乾式	—	—	—

10

20

【 0 1 7 8 】

【表 6】

磁性 キャリア No.	多孔質 磁性粒子 No.	D50 (μm)	表面粗さ Ra (μm)	300V/cmにおける 比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	真密度 (g/cm^3)	真密度 (g/cm^3)
1	1	39.5	0.190	2.5×10^8	3.95	1.88
2	2	41.2	0.199	3.3×10^7	3.88	1.92
3	3	35.0	0.180	8.0×10^9	4.17	1.85
4	1	39.5	0.188	4.8×10^8	4.00	1.95
5	1	39.4	0.199	4.5×10^8	4.10	1.90
7	5	36.6	0.174	8.6×10^9	4.21	1.93
8	6	61.9	0.210	4.6×10^7	4.34	2.00
9	7	38.5	0.162	9.5×10^8	4.11	1.86
10	8	47.0	0.218	5.7×10^7	4.06	1.94
12	10	41.6	0.219	7.5×10^6	3.95	1.84
14	12	51.6	0.214	9.7×10^7	4.16	1.97
15	13	35.3	0.164	2.8×10^9	4.18	2.25
16	1	38.5	0.207	2.3×10^8	3.99	1.90
17	1	39.8	0.171	3.7×10^9	3.89	1.85
18	14	40.0	0.166	8.6×10^7	4.04	1.93
19	15	44.1	0.216	4.5×10^9	3.96	1.97
20	16	54.9	0.224	1.3×10^8	3.83	1.65
21	17	42.7	0.150	6.0×10^8	3.90	1.79
22	18	43.0	0.147	5.3×10^{10}	3.79	1.80

10

20

【0179】

〔トナー1の製造例〕

・結着樹脂（ポリエステル樹脂；Tg 58、酸価 15 mg KOH / g、水酸基価 15 mg KOH / g、ピーク分子量 5800、数平均分子量 3500、重量平均分子量 9500）

・C.I.ピグメントブルー15：3
 ・1,4-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物
 ・ノルマルパラフィンワックス（融点：78）

上記の処方材料を、ヘンシェルミキサー（FM-75J型、三井鉱山（株）製）でよく混合した後、温度 130 に設定した2軸混練機（PCM-30型、池貝鉄鋼（株）製）にて 10 kg / h の Feed 量で混練（吐出時の混練物温度は約 150 ）した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機（T-250：ターボ工業（株）製）にて 15 kg / hr の Feed 量で微粉碎した。そして、重量平均粒径が 5.5 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子を 55.6 個数% 含有し、且つ粒径 10.0 μm 以上の粒子を 0.8 体積% 含有する粒子を得た。

30

40

【0180】

得られた粒子を回転式分級機（TTSP100、ホソカワミクロン（株）製）にて、微粉及び粗粉をカットする分級を行った。重量平均粒径が 6.4 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子の存在率が 25.8 個数%、且つ粒径 10.0 μm 以上の粒子を 2.5 体積% 含有するシアントナー粒子1を得た。

【0181】

さらに、下記材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス社製）に投入し、回転羽根の周速を 35.0 (m / sec) とし、混合時間 3 分で混合することにより、シアントナー粒子1の表面に、シリカと酸化チタンを付着させシアントナー1を得た。

・シアントナー粒子1

50

・シリカ 3.5 質量部
(ゾルゲル法で作製したシリカ微粒子にヘキサメチルジシラザン処理 1.5 質量%で表面処理した後、分級によって所望の粒度分布に調整したもの。)

・酸化チタン 0.5 質量部
(アナターゼ形の結晶性を有するメタチタン酸をオクチルシラン化合物で表面処理したもの。)

【0182】

得られたトナーは、重量平均粒径が 6.4 μm、4.0 μm 以下の粒子の存在率が 25.8 個数%、10.0 μm 以上の粒子の存在率が 2.5 体積%であった。

【0183】

<実施例 1>

9.1 質量部の磁性キャリア 1 に対し、トナー 1 を 9 質量部加え、振とう機 (YS-8D 型: (株)ヤヨイ製) にて振とうし、二成分系現像剤を調製した。振とう機の振幅条件は 200 rpm、2 分間とした。

【0184】

一方、磁性キャリア 1 を 10 質量部に対し、トナー 1 を 90 質量部加え、常温常湿 23 / 50% RH の環境において、V 型混合機により 5 分間混合し、補給用現像剤を得た。

【0185】

この二成分系現像剤および補給用現像剤を用いて以下の評価を行った。

【0186】

画像形成装置として、キヤノン製カラー複写機 imageRUNNER ADVANCE C9075 PRO 改造機を用いた。

【0187】

現像器に二成分系現像剤を入れ、補給用現像剤を入れた補給用現像剤容器をセットし、画像を形成し、耐久試験前後での各種評価を行った。

【0188】

耐久試験として、温度 23 / 湿度 5 RH% (以下「N/L」) の印刷環境の下で、現像器を 10 時間、空回転させた。また、温度 30 / 湿度 80 RH% (以下「H/H」) の印刷環境の下では、画像比率 40% の FFH 出力のチャートを用いて 10 万枚を出力した。FFH とは、256 階調を 16 進数で表示した値であり、00h が 256 階調の 1 階調目 (白地部) であり、FFH が 256 階調の 256 階調目 (ベタ部) である。

【0189】

耐久画像出力枚数は、10 万枚とした。

条件:

紙 レーザービームプリンター用紙 CS-814 (81.4 g/m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

画像形成速度 A4 サイズで 80 枚/min で出力できるように改造した。

現像条件 現像コントラストを任意値で調整可能にし、本体による自動補正が作動しないように改造した。

出力 単色で画像が出力できるように改造した。

現像器空回転 本体の現像器のスリーブ周速を自由に変更し、空回転できるように改造した。

【0190】

各評価項目を以下に示す。

【0191】

(1) リーク (白ポチ)

N/L 環境下 (23、5% RH) で初期画像評価を行った。その後、現像器を 10 時間空回転させた後、リークを評価した。A4 普通紙上に全面ベタ (FFH) 画像を 5 枚連続して出力し、画像に直径 1 mm 以上の白く抜けている点の個数をカウントして、5 枚中のその合計個数を算出し、以下の基準により評価した。

- A : 0 個
 B : 1 個以上 2 個以下
 C : 3 個以上 4 個以下
 D : 5 個以上
 【 0 1 9 2 】

(2) 白抜け

N L 環境下 (2 3 、 5 % R H) で初期画像評価を行った。その後、現像器を 1 0 時間空回転させた後、転写紙の搬送方向に対して、ハーフトーン横帯 (3 0 H 幅 1 0 m m) とベタ黒横帯 (F F H 幅 1 0 m m) を交互に並べたチャートを出力する。その画像をスキヤナで読みとり、二値化処理を行う。二値化画像の搬送方向におけるあるラインの輝度分布 (2 5 6 階調) をとった。ベタ黒部からハーフトーン部への変化域において、ハーフトーン部の本来の輝度と実際に測定された輝度との差の合計を算出し、その合計値を持って、白抜け度とした。尚、ハーフトーン部の本来の輝度とは、ハーフトーン部の後端部における輝度である。以下の基準に基づき評価した。

10

- A : 2 0 未満
 B : 2 0 以上 3 0 未満
 C : 3 0 以上 5 0 未満
 D : 5 0 以上
 【 0 1 9 3 】

(3) 複写機部材傷の評価

20

H / H 環境下 (3 0 、 8 0 % R H) 、耐久画像出力において、1 0 0 0 枚毎に A 4 フルサイズの F F H 画像を出力し、白すじや斑点等、キャリア飛散によって発生する、複写機部材への傷の発生状況を評価した。

【 0 1 9 4 】

評価基準は、1 0 0 0 枚毎の A 4 フルサイズの F F H 画像上に、白すじや斑点等の画像不良が、2 個以上発生した時の耐久枚数によって判断した。評価はシアン単色で行った。

- A : 1 0 0 0 0 枚耐久後も、画像不良は発生しない
 B : 8 0 0 0 0 枚以上で、画像不良が発生する
 C : 5 0 0 0 0 枚以上で、画像不良が発生する
 D : 5 0 0 0 0 枚未満で、画像不良が発生する

30

【 0 1 9 5 】

(4) キャリア付着

H / H 環境下 (3 0 、 8 0 % R H) で耐久画像出力評価を行った後、キャリア付着を評価した。0 0 H 画像、及び F F H 画像を出力し、画像出力途中で電源を切り、クリーニングされる前の静電潜像担持体上を透明な粘着テープを密着させてサンプリングした。そして、3 c m × 3 c m 中の静電荷潜像担持体上に付着していた磁性キャリア粒子の個数をカウントし、1 c m² 当りの付着キャリア粒子の個数を算出し、以下の基準により評価した。評価はシアン単色で行った。

- A : 2 個以下
 B : 3 個以上 5 個以下
 C : 6 個以上 9 個以下
 D : 1 0 個以上

40

【 0 1 9 6 】

(5) 画像濃度

H / H 環境下 (3 0 、 8 0 % R H) で耐久初期及び耐久画像出力評価を行った後、ベタ画像 (F F H) をした。濃度計 X - R i t e 4 0 4 A (X - R i t e 社製) により濃度測定を行い、6 点の平均値をとって画像濃度とした。耐久初期と耐久画像出力後の画像濃度の差分を以下の基準で判断した。

- A : 濃度の差分が 0 . 1 0 未満
 B : 濃度の差分が 0 . 1 0 以上 0 . 1 5 未満

50

C：濃度の差分が0.15以上0.20未満

D：濃度の差分が0.20以上

【0197】

(6)カブリ

H/H環境下(30、80%RH)で耐久初期及び耐久画像出力評価を行った後、A4全面ベタ白画像を出力した。カブリは白地部分の白色度をリフレクトメーター(東京電色社製)により測定し、転写前後の白色度の差からカブリ濃度(%)を算出し、以下の基準により評価した。

A：1.0%未満

B：1.0%以上1.5%未満

C：1.5%以上2.0%未満

D：2.0%以上

【0198】

(7)ハーフトーン画像の耐ガサツキ性

H/H環境下(30、80%RH)で初期、及び耐久画像出力評価(10万枚)を行った後、ハーフトーン画像(30H)をA4で1枚印刷した。画像はデジタルマイクロスコープVHX-500(レンズワイドレンジズームレンズVH-Z100 キーエンス社製)を用い、ドット1000個の面積を測定した。ドット面積の個数平均(S)とドット面積の標準偏差()を算出し、ドット再現性指数を下記式により算出した。そして、ハーフトーン画像のガサツキをドット再現性指数(I)で評価した。

ドット再現性指数(I) = (/ S) × 100

【0199】

ガサツキの評価基準としては、シアン単色で、以下の基準により評価した。

A：Iが3.0未満

B：Iが3.0以上5.0未満

C：Iが5.0以上8.0未満

D：Iが8.0以上

【0200】

(8)トナー飛散

H/H環境下(30、80%RH)で耐久初期及び耐久画像出力評価(A4横、40%印字)を行った後、本体内から現像器を取り出し、現像器及び本体内外のトナー飛散状況を目視し、以下の基準により評価した。

A：トナー飛散未発生

B：極軽微なトナー飛散有り

C：トナー飛散が若干見られる

D：トナー飛散が顕著

【0201】

(9)総合判定

上記評価項目(1)乃至(8)における評価ランクを数値化し(A=5、B=3、C=2、D=0)、合計値を以下の基準により判定を行った。

A：36以上

B：26以上35以下

C：16以上25以下

D：15以下

【0202】

実施例1では、いずれの評価においても、非常に良好な結果であった。評価結果を表7、8に示す。

【0203】

<実施例2~5、7~10、12、比較例1~9>

実施例1と同様に、磁性キャリア2~22を使用する以外は実施例1と同様にして、二

10

20

30

40

50

成分系現像剤及び補給用現像剤を調製した。得られた現像剤を用いる以外は実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表7、8に示す。

【0204】

【表7】

	磁性 キャリア No.	多孔質 磁性粒子	N/L環境評価 初期→空回転10h後				H/D環境評価 初期→耐久画像出力後			
			リーク [白抜き]		白抜け		複写機部材傷の 評価 (画像不良発生までの枚数)		キャリア 付着	
			個数	ランク	評価結果	ランク		ランク	個数	ランク
実施例1	1	1	0	A	5→17	A	—	A	1	A
実施例2	2	2	1	B	5→18	A	—	A	2	A
実施例3	3	3	0	A	6→24	B	—	A	1	A
実施例4	4	1	0	A	6→19	A	—	A	2	A
実施例5	5	1	1	B	6→19	A	—	A	3	B
実施例7	7	5	0	A	8→26	A	89000	B	5	B
実施例8	8	6	2	B	8→23	B	64000	C	7	C
実施例9	9	7	0	A	8→24	B	82000	B	4	B
実施例10	10	8	2	B	8→19	A	52000	C	6	C
実施例12	12	10	3	C	9→28	B	59000	C	9	C
比較例1	14	12	3	C	10→32	C	39000	D	11	D
比較例2	15	13	0	A	20→34	C	45000	D	7	C
比較例3	16	1	6	D	12→27	B	—	A	6	C
比較例4	17	1	0	A	26→54	D	82000	B	10	D
比較例5	18	14	3	C	17→34	C	48000	D	5	B
比較例6	19	15	1	B	24→40	C	18000	D	11	D
比較例7	20	16	3	C	14→29	B	10000	D	12	D
比較例8	21	17	5	D	17→44	C	—	A	7	C
比較例9	22	18	3	C	38→60	D	—	A	15	D

【0205】

10

20

30

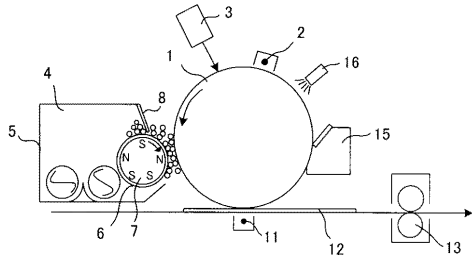
【表 8】

	磁性 キャリア No.	多孔質 磁性粒子	H/E環境評価 初期→耐久画像出力後							総合評価	
			画像濃度		初り評価 (かぶり濃度)		ハフトン 再現性		ト 飛散性	判定 指数	ランク
				ランク		ランク		ランク			
実施例1	1	1	1.52→1.56	A	0.3→0.5	A	1.5→2.5	A	A	40	A
実施例2	2	2	1.50→1.55	A	0.4→0.6	A	1.4→2.8	A	A	38	A
実施例3	3	3	1.57→1.66	A	0.6→0.9	A	1.7→3.0	B	A	36	A
実施例4	4	1	1.52→1.59	A	0.5→1.1	B	1.5→2.9	A	B	36	A
実施例5	5	1	1.62→1.73	B	0.5→1.4	B	2.1→4.0	B	B	28	B
実施例7	7	5	1.56→1.66	B	0.5→1.2	B	3.5→5.0	C	B	27	B
実施例8	8	6	1.60→1.67	A	1.0→1.4	B	2.0→4.6	B	A	26	B
実施例9	9	7	1.54→1.68	B	0.4→1.0	B	2.2→3.7	B	B	25	B
実施例10	10	8	1.60→1.70	B	0.6→1.4	B	2.4→5.5	C	B	24	C
実施例12	12	10	1.51→1.66	C	0.8→1.4	B	2.8→5.5	C	C	21	C
比較例1	14	12	1.54→1.77	D	0.6→1.9	C	3.6→7.1	C	C	13	D
比較例2	15	13	1.52→1.75	D	0.5→1.6	C	1.4→8.1	D	D	11	D
比較例3	16	1	1.49→1.69	D	0.7→2.9	D	3.6→8.8	D	D	10	D
比較例4	17	1	1.60→1.81	D	0.6→2.6	D	3.5→9.3	D	D	8	D
比較例5	18	14	1.54→1.75	D	0.8→2.3	D	3.7→8.4	D	D	7	D
比較例6	19	15	1.54→1.69	C	1.1→2.8	D	3.5→8.0	D	D	7	D
比較例7	20	16	1.60→1.77	C	0.5→2.8	D	1.6→3.7	B	D	10	D
比較例8	21	17	1.66→1.88	D	0.6→2.7	D	3.4→8.8	D	D	9	D
比較例9	22	18	1.60→1.80	D	0.6→3.0	D	1.9→9.9	D	D	7	D

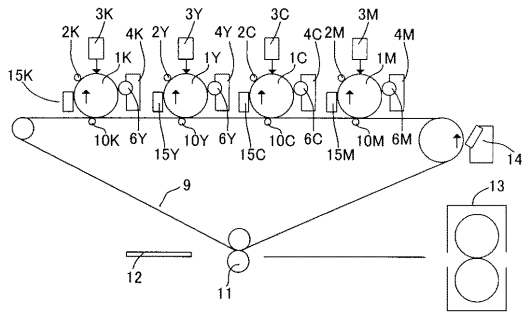
10

20

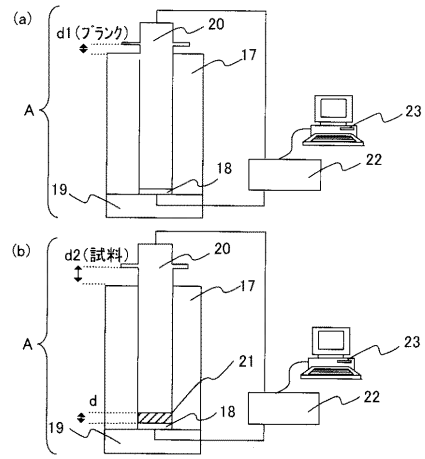
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 菅原 庸好
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小野 崎 裕斗
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 吉福 稔
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2009-205149(JP,A)
特開2013-033243(JP,A)
特開2012-133347(JP,A)
特開2011-158830(JP,A)
特開2007-286092(JP,A)
特開2011-164225(JP,A)
特開2012-215624(JP,A)
特開2012-058344(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16