

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年2月11日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/016603 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/113 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064091
- (22) 国際出願日: 2009年8月4日(04.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-201072 2008年8月4日(04.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上知香(INOUE, Chika) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 藤川博之(FUJIKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 石上恒(ISHIGAMI, Koh) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 中村邦彦(NAKAMURA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP).

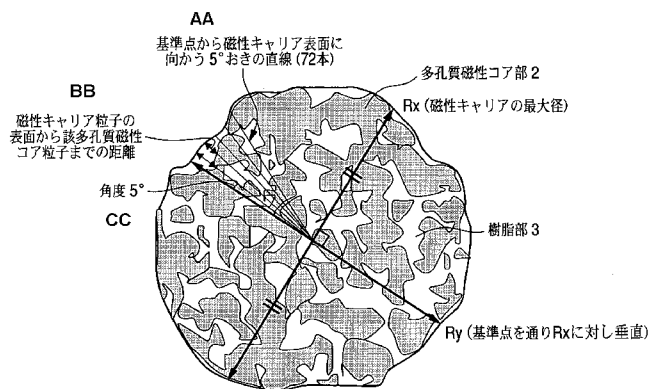
- 0番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 小松望(KOMATSU, Nozomu) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤知子(ENDO, Tomoko) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 馬場善信(BABA, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 板倉隆行(ITAKURA, Takayuki) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部正夫, 外(OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号富士ビル602号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC CARRIER AND TWO-COMPONENT DEVELOPER

(54) 発明の名称: 磁性キャリア及び二成分系現像剤

FIG. 4



- AA Lines spaced 5° from a reference point toward the magnetic carrier surface (72 lines)
- BB Distance from the surface of the magnetic carrier particles to the porous magnetic core particles
- CC 5° angle
- Rx (Maximum diameter of magnetic carrier)
- Ry (Perpendicular to Rx through the reference point)
- 2 Porous magnetic core part
- 3 Resin part

(57) Abstract: A magnetic carrier and a two-component developer to improve voids, fogging when left undisturbed, carrier adhesion when used for a long time, and image density fluctuation before and after extended use. Disclosed is a magnetic carrier that has magnetic carrier particles containing at least porous magnetic core particles and a resin. The magnetic carrier is characterized in that in a reflection electron image of a cross section of a magnetic carrier particle photographed with a scanning electron microscope, when lines that divide the image into 72 equal parts are drawn every 5° from a reference point on the cross section of the magnetic carrier particle toward the surface of the magnetic carrier particle, the number of lines (A), in which the thickness of the resin measured on the line from the surface of the magnetic carrier particle to the surface of a porous magnetic core particle is from 0.0 μm to 0.3 μm, is from 7 to 36 lines of all the 72 lines, and the number of lines (B), in which the thickness of the resin measured on the line from the surface of the magnetic carrier particle to the surface of a porous magnetic core particle is from 1.5 μm to 5.0 μm, is from 7 to 36 lines of all the 72 lines.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/016603 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

白抜け、放置後のカブリ、耐久時のキャリア付着、耐久前後における画像濃度変動を改善した磁性キャリア及び二成分系現像剤を提供する。多孔質磁性コア粒子と樹脂とを少なくとも含有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、走査型電子顕微鏡により撮影された該磁性キャリア粒子の断面の反射電子像において、該磁性キャリア粒子の断面の基準点から該磁性キャリア粒子の表面に向かって 5° おきに72等分割する直線を引いたとき、該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Aが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であり、該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Bが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であることを特徴とする。

明 細 書

磁性キャリア及び二成分系現像剤

5 技術分野

本発明は、電子写真方式、静電記録方式又は静電印刷方式に用いられる磁性キャリアおよび二成分系現像剤に関する。

背景技術

10 近年、電子写真等に求められている高画質、高耐久を達成するために、孔があるフェライト芯材に樹脂を充填した樹脂充填キャリアが提案されている（特開2007-57943号公報、特開2006-337579号公報参照）。これらの提案によれば、該キャリアの低比重化により画像の劣化をある程度抑制することが可能である。

15 しかし、高耐久を達成するためにa-Siドラムを用いたシステムにおいては、OPCドラムに比べて、a-Siドラムの静電容量が大きいために、トナーを従来以上に摩擦帯電させることが必要である。しかし、該キャリアでは摩擦帯電付与能が不十分であるために、高温高湿（温度30℃/湿度80%RH）環境で1週間放置後に印刷した場合、非画像部にトナーが付着し画像が劣化する現象（カブリ）が発生することがあった。そのため、a-Siドラムを用いたシステムに適用させることが困難な場合があった。更に、画像面積1%の低濃度で50000枚印刷した場合、壊れたキャリアが感光ドラムの画像上に付着する（キャリア付着）ことがあった。

20

また、高画質化を達成するために、記録紙上にリング状又はスポット状の模様が生じる現象（リングマーク）を抑制することが必要である。リングマークは、抵抗が低い異物が現像剤担持体上に存在することによって、現像剤担持体

25

から感光ドラムへの電荷のリークが起こるために発生する現象である。そのためには、交流バイアスのピーク間電圧 (V_{pp}) を下げる必要がある。しかし、特開2007-57943号公報、特開2006-337579号公報で開示されているキャリアを用いて V_{pp} を下げた場合、現像性が低下し、画像濃度の低下が生じてしまうことが判明した。さらに、ハーフトーン部とベタ部の境界でハーフトーン部後端のトナーが掻き取られ白いスジとなり、ベタ部のエッジが強調される画像欠陥（白抜け）が発生することがあった。

一方、超臨界の流体中で、樹脂を溶解分散させてフェライト芯材に被覆層を形成し、その樹脂の厚さの標準偏差を小さくしたキャリアが提案されている（特開2007-72444号公報参照）。このキャリアを用いれば、プロセススピードが 200 mm/sec 程度の画像形成装置では、高い濃度の画像を得ることができる。しかし、例えばPODに対応できるようなプロセススピード 300 mm/sec 以上の高速機においては、現像効率が十分でないため、白抜けが発生するという問題があった。また、プロセススピード 300 mm/sec 以上の高速機において、画像面積1%で50,000枚印刷した場合、該磁性キャリア粒子表面の樹脂部が劣化することにより、耐久前後における濃度変動が生じる場合があった。

また、フェライト芯材に微細結晶粒子に基づく凹凸を持つように樹脂コートしたキャリアや、フェライト芯材の凹部のみに樹脂を含有させたキャリアが提案されている（特開平4-93954号公報、特開昭58-216260号公報参照）。これらの特開平4-93954号公報、特開昭58-216260号公報に従えば、環境依存性やトナースペント性がある程度改善されたキャリアが得られる。しかし、樹脂の厚みが制御されていないため、常温低湿環境下（温度 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 湿度 $5\% \text{ RH}$ ）において、 V_{pp} を下げた場合では、現像効率が低下するために白抜けが発生するという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、上述の如き課題を解決した磁性キャリア及び二成分系現像剤を提供するものである。具体的には、本発明の目的は、白抜け、放置後のカブリ、耐久時のキャリア付着、耐久前後における画像濃度変動を改善した磁性

5 キャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

本発明は、多孔質磁性コア粒子と樹脂とを少なくとも含有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、走査型電子顕微鏡により撮影された該磁性キャリア粒子の断面の反射電子像において、該磁性キャリア粒子の断面の基準点から該磁性キャリア粒子の表面に向かって 5° おきに72分割する直線を

10 引いたとき、下記(a)、(b)、及び(c)を満たす磁性キャリア粒子を60個数%以上含有することを特徴とする磁性キャリアに関する。

(a) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Aが、全直線数72本に対して7本以上36本以下である。

15 (b) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Bが、全直線数72本に対して7本以上36本以下である。

(c) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下

20 である直線の数Cが、全直線数72本に対して70本以上である。

本発明の磁性キャリア及び二成分系現像剤を用いることにより、白抜け、放置後のカブリ、耐久時のキャリア付着を十分に改良し、かつ耐久前後の画像濃度変動を軽減することが可能である。

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明に適用できるトナーの表面改質装置の模式図である。

図2は、本発明の磁性キャリア粒子断面のSEM反射電子画像の一例である。

図3は、本発明の磁性キャリア粒子断面のSEM反射電子画像を分割した一例である。

図4は、本発明の磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離を測定した該樹脂の厚さの測定例を模式的に示した図である。

図5は、本発明における、実施例1の磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離を測定した該樹脂の厚さのグラフである。

図6は、本発明の磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離を測定するための直線を引いた例を模式的に示した図である。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明の磁性キャリアは、多孔質磁性コア粒子と樹脂とを少なくとも含有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアである。

本発明の磁性キャリアは、後述の図4にも示されるように、走査型電子顕微鏡により撮影された磁性キャリア粒子の断面の反射電子像において、磁性キャリア粒子の断面の基準点から磁性キャリア粒子の表面に向かって 5° おきに72分割する直線を引いたとき、直線上における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $0.0\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下である直線の数Aが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であることが重要である。また、直線上における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $1.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である直線の数Bが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であることが重要である。

直線の数Aと、直線の数Bを、全直線数に対して前記範囲にコントロールすることで、白抜け、高温高湿（ $30^\circ\text{C}/80\%RH$ ）環境で1週間放置後に印刷した場合のカブリ、耐久時のキャリア付着を抑制し、かつ耐久前後における

25

画像濃度変動を軽減することができる。

本発明の磁性キャリアがこのような優れた効果を発現する理由は明確ではないが、本発明者らは以下のように推察している。

直線上における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが0.0 μm 以上0.3 μm 以下である部分を有することは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離が近く、キャリア粒子表面の樹脂の厚さが薄い部分を有すること示している。磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さが0.3 μm 以下である部分を有する場合、多孔質磁性コア粒子の抵抗値は低いため、現像時に磁性キャリアが有することになるトナーと逆極性の摩擦電荷（カウンター電荷）が現像剤担持体に放出されやすくなる。そのため、磁性キャリアとトナーの静電引力が弱まり、トナーの電界に対する応答性が向上し、トナーの現像性が向上する。

しかし、磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子までの距離が0.0 μm 以上0.3 μm 以下である部分を磁性キャリア粒子表面に有するだけでは、現像性は向上するものの、白抜けやカブリを改善するには至らない場合がある。

白抜けやカブリを改善するためには、樹脂の厚さが薄い部分を有することに加え、更に磁性キャリア粒子表面における、樹脂厚さの薄い部分の全体に対する比率をコントロールすることが重要である。具体的には、磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子までの距離が0.0 μm 以上0.3 μm 以下である直線の数Aが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であることが重要である。更に、直線の数Aが、11本以上32本以下であることが好ましい。

直線の数Aを7本以上36本以下にコントロールすることにより、常温低湿環境下（温度23℃／湿度5%RH）において、現像時に磁性キャリアが有するトナーと逆極性の摩擦電荷（カウンター電荷）が現像剤担持体に放出され易

く、現像性に優れるために、白抜けが軽減できる。

更に、磁性キャリア粒子表面において、トナーと接し、トナーに摩擦電荷を付与する樹脂部が適度に存在するため、トナーが適度に摩擦帯電されるため、高温高湿環境下（温度30℃/湿度80%RH）で1週間放置後にプリントアウトした場合であってもカブリの発生を抑制できる。

直線の数Aが7本より少ないことは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが薄い部分が少ないことを示している。この場合、現像時に磁性キャリアが有するトナーと逆極性の摩擦電荷（カウンター電荷）が現像剤担持体に放出されにくく、常温低湿環境下（温度23℃/湿度5%RH）において、300mm/sec以上の高速機でVppを低くしてプリントアウトする場合などにおいて、現像性が低下するために白抜けが発生しやすくなる。

また、直線の数Aが36本より多いことは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが薄い部分が多いことを示している。磁性キャリア粒子表面における厚みのある樹脂部は、トナーと接することによってトナーに摩擦電荷を付与する。よって、磁性キャリア粒子表面における厚みのある樹脂部が少なく、トナーが十分に摩擦帯電されないため、トナーの摩擦帯電量が不足し、高温高湿環境下（温度30℃/湿度80%RH）で1週間放置後にプリントアウトした場合などにおいてカブリが発生しやすくなる。

一方、直線上における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが1.5μm以上5.0μm以下の部分を有することは、磁性キャリア粒子表面の樹脂の厚さが厚い部分を有することを示している。磁性キャリア粒子表面の樹脂の厚さが1.5μm以上5.0μm以下の部分を有する場合、磁性キャリアの強度が上がり、低画像濃度の画像のプリントアウト時における耐久性を高めることができる。

しかし、磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である部分を磁性キャリア粒子表面に有するだけでは、多数枚の印字を行った場合、破壊された磁性キャリアに由来する磁性キャリアのトナー画像上への付着（キャリア付着）が発生したり、耐久前後において画像濃度変動を抑制するには十分でない場合がある。

そのため、該磁性キャリア粒子表面における、樹脂の厚さが厚い部分の、全体に対する比率をコントロールすることが重要である。具体的には、該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した該樹脂の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Bが、全直線数72本に対して7本以上36本以下であることが重要である。更に、直線の数Bが11本以上32本以下であることが好ましい。

直線の数Bを7本以上36本以下にコントロールすることにより、磁性キャリア粒子樹脂によって十分被覆されているため、磁性キャリア粒子の強度が十分になり、容易には破壊されにくくなる。そのため、低画像濃度の画像で5000枚のプリントを行った場合でも、破壊された磁性キャリアに由来する磁性キャリアのトナー画像上への付着（キャリア付着）が生じにくい。

更に、画像面積1%の画像を5000枚プリントした場合でも、樹脂の劣化が少なく、トナーの摩擦帯電量の変化を少なくできるため、耐久前後での画像濃度変動を軽減できる。

直線の数Bが7本より少ないことは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが厚い部分が少ないことを示している。したがって、多孔質磁性コア粒子の強度が低く、破壊され易くなるので、多数枚のプリントを行った場合に、破壊された磁性キャリアに由来する磁性キャリアのトナー画像上への付着（キャリア付着）が生じる場合がある。

また、直線の数Bが36本より多いことは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが厚い部分が多いことを示している。そのため画像面積1%の画像を50000枚プリントアウトした場合、樹脂部が劣化し、トナーの摩擦帯電量の変化が大きくなるため、

5 耐久前後での画像濃度変動が大きくなる場合がある。

直線の数Aが全直線数に対して7本以上36本以下であり、直線の数Bが全直線数72本に対して7本以上36本以下であるということは、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが薄い部分（直線の数A）と厚い部分（直線の数B）を両方含有していること

10 を示している。0.0 μ m以上0.3 μ m以下である直線の数Aと、1.5 μ m以上5.0 μ m以下である直線の数Bを前記範囲内で同時に有することにより、白抜け、放置後のカブリ、耐久時のキャリア付着を良好に改良し、かつ耐久前後の画像濃度変動を良好に軽減することができる。

また、本発明の磁性キャリアは、磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子までの距離が0.0 μ m以上0.3 μ m以下である直線の数Aと磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが1.5 μ m以上5.0 μ m以下である直線の数Bが前記範囲内で同時に有することにより、高い現像効率を発現することができるため、Vppが小さい時でも上記課題を克服することができる。そのため、リングマークや白抜けの如き画像弊害も発生しにくくなる。なお、前記A及びBを本発明の規定する範囲にコントロールするには、磁性キャリアを作製するときの充填方法、コート方法、及び樹脂量を変えることで達成できる。

15

20

キャリア粒子表面の樹脂の厚さが5.0 μ mを超える部分を多く有する場合、磁性キャリアの製造時において、樹脂部が厚過ぎるために、磁性キャリア同士

25 の合一が発生する場合がある。そこで、本発明の磁性キャリア粒子は、直線上における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離か

ら測定した樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Cが、全直線数72本に対して70本以上である。

更に、本発明において、前記直線の数A、B、及びCが本発明で規定する範囲を満たす磁性キャリア粒子が、磁性キャリア全体の60個数%以上存在する。

- 5 また、好ましくは全体の80個数%以上、より好ましくは、96個数%以上である。これによって、樹脂の厚さがコントロールされた磁性キャリア粒子の割合が多くなるため、放置後のカブリをより改良することができる。

- 更に、本発明の磁性キャリアは、前記直線のうち1本目から18本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(1)、前記直線のうち19本
10 目から36本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(2)、前記直線のうち37本目から54本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(3)、前記直線のうち55本目から72本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(4)とし、該平均値(1)乃至(4)における最大値と最小値との差が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。図5は、
15 後述の実施例1の磁性キャリアについて当該データをグラフにして具体的に示したものである。

- 平均値(1)乃至(4)における4つの値のうちの最大値と最小値との差が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であると、多孔質磁性コア粒子の表面から磁性キャリア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが、薄い部分と厚い部分が偏在してい
20 ないことを示している。そのため、磁性キャリア粒子の表面のどの部分においても、トナーの摩擦帯電のムラが少ないため、放置後のカブリの発生をより抑制することができる。

- 更に、本発明の磁性キャリアは、磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さの標準偏差が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上
25 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。これによって、樹脂の薄い部分と厚い部分の両方が存在するため、放置後のカブリの発生がより起こりにくく、

耐久時のキャリア付着をより軽減することができる。

次に、多孔質磁性コアについて説明する。本発明において、「多孔質磁性コア」とは、多数の多孔質磁性コア粒子の集合体を意味している。多孔質磁性コア粒子は、磁性コア粒子の表面から内部に続く孔を有することが重要である。

- 5 孔に樹脂を充填することで、磁性キャリアの強度を高めると共に高い現像性を得ることができる。

多孔質磁性コア粒子の材質としては、マグネタイトやフェライト等が挙げられるが、フェライトであることが好ましい。フェライトとは次式で表される焼結体である。 $(M1_2O)_x (M2O)_y (Fe_2O_3)_z$ (式中、M1は1価、M2は
10 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 $0 \leq (x, y) \leq 0.8$ であり、 z は、 $0.2 < z < 1.0$ である。)

該式中において、M1及びM2としては、Li、Fe、Mn、Mg、Sr、Cu、Zn、Ni、Co、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。

- 15 磁性のLi系フェライト (例えば、 $(Li_2O)_a (Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.4$, $0.6 \leq b < 1.0$, $a + b = 1$)、 $(Li_2O)_a (SrO)_b (Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.4$, $0.0 < b < 0.2$, $0.4 \leq c < 1.0$, $a + b + c = 1$)) ; Mn系フェライト (例えば、 $(MnO)_a (Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.5 \leq b < 1.0$, $a + b = 1$)) ; Mn-Mg系フェ
20 イト (例えば、 $(MnO)_a (MgO)_b (Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.0 < b < 0.5$, $0.5 \leq c < 1.0$, $a + b + c = 1$)) ; Mn-Mg-Sr系フェ
r系フェライト (例えば、 $(MnO)_a (MgO)_b (SrO)_c (Fe_2O_3)_d$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.0 < b < 0.5$, $0.0 < c < 0.5$, $0.5 \leq d < 1.0$, $a + b + c + d = 1$)) ; Cu-Zn系フェ
25 $(CuO)_a (ZnO)_b (Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.0 < b < 0.5$, $0.5 \leq c < 1.0$, $a + b + c = 1$))。上記フェライトは微量の他の金属を含有してい

てもよい。

多孔質構造やコア粒子表面の凹凸状態を好適にするために、フェライト結晶の成長の速度を容易にコントロールでき、多孔質磁性コアの比抵抗を好適にコントロールできる観点から、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系フェライトがより好ましい。

以下に、多孔質磁性コア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。

工程1（秤量・混合工程）

混合装置内に、秤量したフェライト原料を入れ、0.1時間以上20.0時間以下、粉碎、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、Zn、Ni、Mn、Mg、Co、Cu、Ba、Sr、Y、Ca、Si、V、Bi、In、Ta、Zr、B、Mo、Na、Sn、Ti、Cr、Al、希土類金属の金属粒子、金属元素の酸化物、金属元素の水酸化物、金属元素のシュウ酸塩、金属元素の炭酸塩。混合装置としては、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。

工程2（仮焼成工程）

混合したフェライト原料を、大気中で焼成温度700℃以上1000℃以下の範囲で、0.5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。焼成には、例えば以下の炉が用いられる。バーナー式焼却炉、ロータリー式焼却炉、電気炉。

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。ボールミルやビーズミルは、比重が重く、粉碎時間を短くすることができる

点から好ましい。また、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。

工程 4 (造粒工程)

仮焼フェライトの粉碎品に対し、水、バインダーと、必要に応じて、孔調整剤を加える。孔調整剤としては、発泡剤や樹脂微粒子が挙げられる。発泡剤として、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム。樹脂微粒子として、例えば、ポリエステル、ポリスチレン、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂；脂肪族多価アルコール、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール類及びジフェノール類から選択されるモノマーを構造単位として有するポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂の微粒子。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。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、所望の多孔質

磁性コア粒子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。

工程 5 (本焼成工程)

- 次に、造粒品を温度 800℃以上 1200℃以下で 1 時間以上 24 時間以下
5 焼成する。焼成温度を上げ、焼成時間を長くすることで、多孔質磁性コア粒子の焼成が進み、その結果、孔径は小さくなり、かつ、孔の数も減る。このようにして、多孔質磁性コア粒子の孔の大きさと数をコントロールすることができる。

工程 6 (選別工程)

- 10 以上の様に焼成した粒子を解砕した後に、必要に応じて、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。多孔質磁性コア粒子の体積基準 50% 粒径 (D50) は、18.0 μm 以上 68.0 μm 以下であることが、画像へのキャリア付着とガサツキの抑制の観点から好ましい。

- 多孔質磁性コア粒子は、内部の孔の大きさと数によっては物理的強度が低く
15 なることがあり、磁性キャリア粒子としての物理的強度を高めるためにも、多孔質磁性コア粒子の孔の少なくとも一部に樹脂を含有させることが好ましい。

- 多孔質磁性コア粒子に樹脂を含有させる方法は、多孔質磁性コア粒子の奥の孔まで樹脂を充填する方法と、多孔質磁性コア粒子の表面の孔のみに樹脂を充填する方法の 2 つがある。具体的な充填方法は、特に限定されないが、樹脂と
20 溶剤を混合した樹脂溶液を多孔質磁性コア粒子の孔へ充填させ、溶剤を除去する方法が好ましい。有機溶剤に可溶な樹脂である場合は、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。また、水溶性の樹脂またはエマルジョンタイプの樹脂である場合には、溶剤として水を用いればよい。

- 25 樹脂溶液における樹脂の量は、溶剤に対して 6 質量%以上 25 質量%以下であることが好ましい。25 質量%より樹脂量の多い樹脂溶液を用いると粘度が

高いため多孔質磁性コア粒子の孔に樹脂溶液を均一に充填しにくい。また、6
質量%未満であると樹脂量が少なく、多孔質磁性コア粒子への樹脂の付着力が
低く、不均一な充填になる場合がある。

多孔質磁性コア粒子の孔に充填する樹脂としては特に限定されず、熱可塑性
5 樹脂、熱硬化性樹脂のどちらを用いてもかまわないが、多孔質磁性コア粒子に
対する親和性が高いものであることが好ましい。親和性が高い樹脂を用いた場
合には、多孔質磁性コア粒子の細孔への樹脂の充填時に、同時に多孔質磁性コ
ア粒子表面も樹脂で覆うことが容易になる。

充填させる樹脂として、熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられる。

10 ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-アクリル樹脂；スチレ
ン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、
ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフ
ルオロカーボン樹脂、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、ノボラック樹脂、飽
和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテ
15 レフタレート、ポリアリレート、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリ
カーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェ
ニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂。

また、熱硬化性樹脂としては、以下のものが挙げられる。フェノール樹脂、
変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、無水マレ
20 イン酸とテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポ
リエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、
トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミ
ン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド、ポリ
アミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂。

25 また、これらの樹脂を変性した樹脂を用いても良い。中でもポリフッ化ビニ
リデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂又は溶剤可溶性

パーフロロカーボン樹脂等の含フッ素系樹脂、変性シリコーン樹脂あるいはシリコーン樹脂は、多孔質磁性コア粒子に対する親和性が高いため好ましい。

樹脂の中で、熱硬化性樹脂が、磁性キャリアの強度を高めることができるため好ましい。中でもシリコーン樹脂が、磁性キャリア粒子とトナーの付着力を
5 低減でき、現像性が向上するため好ましい。

例えば、市販品として、以下のものが挙げられる。シリコーン樹脂では、信越化学社製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング社製のSR2400、SR2405、SR2410、SR2411。変性シリコーン樹脂では、信越化学社製のKR206（アルキッド変性）、KR5208（ア
10 クリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、東レ・ダウコーニング社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）。

磁性キャリア粒子表面の樹脂の厚さを調整するには、充填する樹脂溶液中の樹脂濃度の調整、充填する際の充填する装置内の温度、溶剤を除去する際の温
15 度、樹脂充填工程の回数などが挙げられる。充填する樹脂を希釈し、濃度の低い溶液で充填することにより磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さを薄くすることができ、濃度の高い溶液を用いて充填することにより、磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さを厚くすることができる。濃度の異なる溶液を適宜選択して、複数回に分けて充填することにより、好適な表面の樹脂厚さを有する磁性キャリア
20 を得ることが可能となる。

また、充填する樹脂溶液の温度を低くし、昇温させながら溶媒をゆっくり攪拌しながら蒸発させることで、磁性キャリア粒子表面に樹脂を薄く充填させることができる。一方、充填する樹脂溶液の温度を高くし、攪拌しながら蒸発させることで、磁性キャリア粒子表面に樹脂の薄い部分を適度に残しながら、樹脂を厚く充填させることができる。充填する工程において、異なる温度の充填
25 工程を行うことにより、好適な表面の樹脂厚さを有する磁性キャリアを得るこ

とが可能となる。

上記の様に、樹脂充填工程を多段階において繰り返すことで、磁性キャリア粒子表面の樹脂が薄い部分と、厚い部分をコントロールすることができる。このとき、濃度の同じ樹脂溶液を用いてもよく、異なる樹脂溶液を用いてもよい。

- 5 本発明の磁性キャリアは、磁性キャリア粒子の表面が樹脂で被覆されていてもよい。磁性キャリア樹脂の表面を被覆するための方法としては、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被覆する方法が挙げられる。中でも、磁性キャリア粒子の表面における多孔質磁性コア粒子を適度に表面に露出させることができる浸漬法がより
- 10 好ましい。

- 被覆する樹脂の量としては、磁性キャリア粒子100質量部に対し、0.1質量部以上5.0質量部以下であることが、磁性キャリア粒子の表面における多孔質磁性コア部を表面に適度に露出させることができ、好ましい。被覆する樹脂は、単独でも使用できるが、種々、混合して使用してもよい。被覆する樹
- 15 脂は、充填に使用する樹脂と同じであっても、異なっても良く、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよい。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。特により離型性の高い樹脂を用いることが好ましい。熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂としては、前述したものが挙げられる。また、これらの樹脂を変性した樹脂を用いても良い。

- 20 上述した樹脂のなかでもシリコーン樹脂が特に好ましい。シリコーン樹脂としては、従来から知られているシリコーン樹脂を使用することができる。

- 例えば、市販品として、以下のものが挙げられる。シリコーン樹脂では、信越化学社製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング社製のSR2400、SR2405、SR2410、SR2411。変性シリコーン樹脂では、信越化学社製のKR206（アルキッド変性）、KR5208（ア
- 25 クリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、

東レ・ダウコーニング社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）。

- 上述した樹脂は、単独でも使用できるが、夫々を混合して使用してもよい。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。特に、
- 5 より離型性の高い樹脂を用いることが好適である。

- さらに、被覆樹脂には、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混合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。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
- 10 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
- 15 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。荷電制御性を有する材料の添加量としては、被覆樹脂100質
- 20 量部に対し、2.0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。

磁性キャリア粒子表面の樹脂の厚さを調整する方法としては、被覆する樹脂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。

- 25 被覆する樹脂を溶剤で希釈し、濃度の低い樹脂溶液で被覆することにより磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さを薄くすることができ、濃度の高い樹脂溶液を

用いて被覆することにより、磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さを厚くすることができる。

また、被覆する樹脂溶液の温度を低くし、昇温させながら溶媒をゆっくり攪拌しながら蒸発させることで、磁性キャリア粒子表面に樹脂を薄く被覆させることができる。一方、被覆する樹脂溶液の温度を高くし、攪拌しながら蒸発させることで、磁性キャリア粒子表面に樹脂の薄い部分を適度に残しながら、樹脂を厚く被覆させることができる。

更に、樹脂被覆工程を多段階にして繰り返すことで、磁性キャリア粒子表面の樹脂が薄い部分と、厚い部分をコントロールすることができる。このとき、濃度の同じ樹脂溶液を用いてもよく、異なる樹脂溶液を用いてもよい。

前記A、B、及びCの値が本発明の規定する範囲を満たす磁性キャリアを製造するためには、多孔質磁性コア粒子の孔に樹脂を充填した後、磁性キャリア粒子の表面を樹脂でさらに被覆することが特に好ましい。磁性キャリア粒子の表面を樹脂によりさらに被覆することにより、磁性キャリア粒子表面の樹脂厚さをより精密に制御することができるようになる。また、磁性キャリア粒子表面からのトナーの離型性、磁性キャリア粒子表面のトナーや外添剤の汚染性、トナーへの帯電付与能や磁性キャリア抵抗を制御する意味からも、表面を樹脂により被覆することが好ましい。

さらに、磁性キャリア粒子の表面を被覆する方法としては、樹脂を充填した多孔質磁性コア粒子に対して、60～100℃程度の温度において複数回に分けて樹脂液を塗布する方法が特に好ましい。このような方法で磁性キャリア粒子の表面を被覆することで、磁性キャリア粒子表面の樹脂が薄い部分と、厚い部分をコントロールすることができ、A、B、及びCの値が本発明の規定する範囲を満たす磁性キャリアを得ることができる。

本発明のキャリアと共に用いられるトナーは、平均円形度が0.940以上1.000以下であることが好ましい。更に、該トナーのフロー式粒子像測定

装置によって計測される円相当径 $1.985 \mu\text{m}$ 以上 $39.69 \mu\text{m}$ 未満の粒子において、円形度分布の円形度の低い方から累積 10 個数%における円形度が 0.910 以上であることが好ましい。

平均円形度が上記範囲内であるトナーと、本発明の磁性キャリアとを併用することにより、現像剤担持体上における二成分系現像剤の搬送性をコントロールすることができ、そのため長期にわたり、優れた現像性が得られるようになる。

更に、トナーの重量平均径 (D_4) は、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。重量平均径 (D_4) が上記範囲内であるトナーと、本発明の磁性キャリアとを併用することにより、トナー間の離型性に優れ、現像剤担持体上で現像剤がスリップすることによる搬送不良が抑制される。

結着樹脂は、トナーの保存性と低温定着性を両立するために、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布のピーク分子量 (M_p) が 2,000 以上 50,000 以下、数平均分子量 (M_n) が 1,500 以上 30,000 以下、重量平均分子量 (M_w) が 2,000 以上 1,000,000 以下、ガラス転移点 (T_g) が 40°C 以上 80°C 以下であることが好ましい。

トナーにはワックスが含有されていても良く、ワックスは、結着樹脂 100 質量部あたり 0.5 質量部以上 20 質量部以下使用されることが好ましく、より好ましくは 2 質量部以上 15 質量部以下である。また、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては 45°C 以上 140°C 以下であることが好ましい。ピーク温度が上記の範囲内であれば、トナーの保存性とホットオフセット性を両立でき好ましい。ワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、フィッシュャートロプシュワックスの如き炭化水素系ワックス；カルナバワックス、ベヘン酸ベヘニルエステルワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバ

ワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

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 質量部以上 30 質量部以下であり、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 18 質量部である。特に、ブラックトナーにおいては、4
5 乃至 15 質量部である。マゼンタトナーにおいては、4 乃至 18 質量部である。シアントナーにおいては、3 乃至 12 質量部である。イエロートナーにおいては、4 乃至 17 質量部である。着色剤の分散性や発色性の観点から上記の範囲で用いるのが好ましい。

トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに
10 含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。荷電制御剤の添加量は結着樹脂 100 質量部に対し 0.2 質量部以上 10 質量部以下が好ましい。

トナーには、流動性向上のため、外添剤が添加されていることが好ましい。
15 外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、シラン化合物、シリコーンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。外添剤は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 5.0 質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混
20 合機を用いることができる。

トナー粒子を製造する方法としては、例えば、結着樹脂及び着色剤を熔融混練し、混練物を冷却後、粉碎及び分級する粉碎法；結着樹脂と着色剤とを溶剤中に溶解または分散させた溶液を水系媒体中に導入し懸濁造粒させ、該溶剤を除去することによってトナー粒子を得る懸濁造粒法；モノマーに着色剤等を均
25 一に溶解または分散したモノマー組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に分散し、重合反応を行わせトナー粒子を作製する懸濁重合法；モ

ノマーでは可溶であるが、重合体を形成すると不溶となるモノマーと水系有機溶媒を用いて直接トナー粒子を生成するモノマーには可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合法；水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成する乳化重合法；少なくとも
5 重合体微粒子及び着色剤微粒子を凝集して微粒子凝集体を形成する工程と該微粒子凝集体中の微粒子間の融着を起こさせる熟成工程を経て得られる乳化凝集法；がある。

粉砕法でのトナー製造手順について説明する。原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、例えば、結着樹脂、着色剤及びワックス、必要に応じて荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の
10 一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッドがある。

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中に着色剤等を分散させる。
15 その溶融混練工程では、加圧ニーダー、バンバリエミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、池貝鉄工製PCM混練機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、ブス社製コ・ニーダー、三井鉱山社製ニーデックスが使用できる。
20

更に、溶融混練することによって得られる着色された樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉砕工程で所望の粒径にまで粉砕される。粉砕工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉
25 砕機で粗粉砕した後、更に、例えば、川崎重工業社製クリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製スーパーローター、ターボ工業製ターボ・ミルやエ

アージェット方式による微粉砕機で微粉砕する。

その後、必要に応じて慣性分級方式の日鉄鉱業社製エルボージェット、遠心力分級方式のホソカワミクロン社製ターボプレックス、ホソカワミクロン社製 T S P セパレータ、ホソカワミクロン社製ファカルティの如き分級機や篩分機
5 を用いて分級し、トナー粒子を得る。

また、必要に応じて、粉砕後に、奈良機械製作所製ハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステム、ホソカワミクロン社製ファカルティを用いて、球形化处理の如きトナー粒子の表面改質処理を行うこともできる。

10 また、トナー粒子の表面改質には、例えば図 1 に示すような表面改質装置を用いることもできる。オートフィーダー 2 を用い、トナー粒子 1 は供給ノズル 3 を通り、表面改質装置内部 4 に供給される。ブロワー 9 により、表面改質装置内部 4 の空気は吸引されているので、供給ノズル 3 から導入されたトナー粒子 1 は機内に分散する。機内に分散にされたトナー粒子 1 は、熱風導入口 5 から導入される熱風で、瞬間的に熱が加えられて表面改質される。表面改質されたトナー粒子 7 は、冷風導入口 6 から導入される冷風で瞬時に冷却される。表面改質されたトナー粒子 1 はブロワー 9 で吸引されて、サイクロン 8 で捕集される。
15

本発明の磁性キャリアは、トナーと磁性キャリアを含む二成分系現像剤として用いられる。二成分系現像剤として用いる場合は、混合比率を磁性キャリア 100 質量部に対してトナーを 2 質量部以上 15 質量部以下とすることが好ましく、4 質量部以上 12 質量部以下がより好ましい。混合比率を上記範囲内にすることで、高画像濃度を達成しトナーの飛散を低減することができる。
20

本発明の二成分系現像剤は、現像器に補給し、且つ、少なくとも現像器内部で過剰になった磁性キャリアを現像器から排出する二成分現像方法に用いる補給用現像剤として用いることもできる。補給用現像剤として用いる場合には、
25

現像剤の耐久性を高めるという観点から、混合比率を磁性キャリア1質量部に対してトナーを2質量部以上50質量部以下が好ましい。

<磁性キャリア及び多孔質磁性コアの体積分布基準50%粒径(D50)の測定方法>

- 5 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)にて測定を行う。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33リットル/sec、圧力約
- 10 17kPaとする。制御は、ソフトウェア上で自動的に行う。粒径は体積基準の累積値である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、SetZero時間10秒、測定時間10秒、測定回数1回、粒子屈折率は、1.81、粒子形状を非球形、測定上限1408 μ m、測定下限0.243 μ mとする。測定
- 15 は、常温常湿環境下(温度約23 $^{\circ}$ C/湿度約60%RH)で行う。

<磁性キャリア粒子の断面における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂厚さの測定方法>

- 磁性キャリア粒子の断面加工には、集束イオンビーム加工観察装置(FIB)、日立製作所社製FB-2100を用いる。FIB用試料台上にカーボンペーストを塗り、その上に磁性キャリア粒子を1粒子ずつ独立して存在するように少量固着させ、導電膜として白金蒸着することで試料を作製する。試料をFIB装置にセットし、加速電圧40kV、Gaイオン源を用いて、粗加工し(ビーム電流39nA)、続いて仕上げ加工(ビーム電流7nA)を行い、試料断面を削り出す。
- 20

- 25 尚、試料とする磁性キャリア粒子は、各試料の最大径Dmaxとして、 $D50 \times 0.9 \leq Dmax \leq D50 \times 1.1$ である磁性キャリア粒子を対象とする。

なお、 D_{max} は、キャリア粒子を固着面から平行方向に観察したときの最大径とする。さらに、各試料の固着面に対して平行な方向における、平面の位置を固着面からの距離 h とする（ h は、球形近似した場合の半径相当径付近となる）。固着面より垂直な方向に、固着面からの距離 $0.9 \times h$ 以上 $1.1 \times h$ 以下の範囲において、断面を削り出す。

断面加工した試料は、そのまま走査型電子顕微鏡（SEM）観察に適用することができる。反射電子の放出量は試料を構成する物質の原子番号に依存することから、磁性キャリア粒子の断面の組成画像を得ることができる。本発明の磁性キャリア粒子の断面観察においては、走査型電子顕微鏡（SEM）、日立製作所社製S-4800を用いて、加速電圧2.0kVにて行う。

磁性キャリア粒子の断面における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂厚さの算出は、磁性キャリア粒子断面のグレースケールのSEM反射電子画像について、Media Cybernetics社製画像解析ソフトImage-ProPlusを用いて以下の手順で計算される。

磁性キャリア粒子の加工断面領域を画像上であらかじめ指定する。図2に本発明の磁性キャリア粒子の加工断面1における領域のみを指定したSEM反射電子画像の一例を示す。図2において、多孔質磁性コア部2、樹脂部3であり、磁性キャリア粒子の表面4である。

磁性キャリア粒子の加工断面領域1のみを画像上で予め指定する。指定した断面領域1について、256階調のグレースケール画像とする。階調値の下位より0乃至129階調を樹脂部の領域、130乃至254階調を磁性コア部領域の2領域に画像上で分割する。255階調目は加工断面領域外の背景部分とする。その結果、図3は、該操作によりSEM反射電子画像を2値化した図となり、多孔質磁性コア部2、樹脂部3で示される。

図4及び図6は、本発明の磁性キャリア粒子断面における磁性キャリア粒子

の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂厚さの測定例を模式的に示した図である。その操作の手順としては、以下の通り。

1. 磁性キャリア粒子の加工断面領域における最大径を R_x とする。
2. R_x の中点を磁性キャリア粒子の断面の基準点とする。さらに、該中点
5 において R_x と直行する方向の径を R_y とする。
3. 測定は、 $R_x/R_y \leq 1.2$ である磁性キャリア粒子を対象とする。なお、本発明の磁性キャリア粒子において、 $R_x/R_y \leq 1.2$ を満たす磁性キャリア粒子は90個数%以上であることが好ましい。磁性キャリア粒子の基準点である R_x の中点から磁性キャリア粒子の表面に向かって 5° おきに放射状
10 に72分割する直線をひく。そして、 R_x 上の前記直線のうち的一方を1とし、時計回りで直線に1から72までナンバーリングする。その結果を図6に示す。直線上において磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離を測定し、樹脂厚さとする。この操作を72回繰り返す。
4. 樹脂厚さが $0.0 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下となる全本数(72本)中の
15 数A(本)と、樹脂厚さが $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下となる個所の全本数(72本)中の数B(本)と、全本数(72本)に対する樹脂厚さの平均値と標準偏差を算出する。
5. 該72等分割する直線の1本目から18本目までの直線における距離の平均値を平均値1、19本目から36本目までの直線における距離の平均値を
20 平均値2、37本目から54本目までの直線における距離の平均値を平均値3、55本目から72本目までの直線における距離の平均値を平均値4とし、それぞれの該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離の平均値を算出する。該平均値1乃至平均値4の、最大値と最小値との差を算出する。
- 25 6. $R_x/R_y \leq 1.2$ となる粒子を対象として、該測定を25個の磁性キャリアについて繰り返し、その平均値を算出する。 $R_x/R_y \leq 1.2$ となる

粒子の割合は、該測定が 25 個に達するまでに要した断面加工した粒子を分母として、算出した。

(式) $R_x / R_y \leq 1.2$ となる粒子の割合 = $25 / \text{断面加工した粒子数} \times 100$ (%)

5 <トナーの平均円形度、トナーの累積 10 個数%における円形度の測定>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」(シスメックス社製)によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

円相当径と円形度は、粒子像の投影面積 S と周囲長 L を用いて求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度
10 C は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

$$\text{円形度 } C = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

粒子像が円形の時に円形度は 1 になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、得られた
15 円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約 20 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 pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 10 質量%水溶液、和光
20 純薬工業社製)をイオン交換水で約 3 質量倍に希釈した希釈液を約 0.2 ml 加える。更に測定試料を約 0.02 g 加え、超音波分散器を用いて 2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が 10℃以上 40℃以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数 50 kHz、電氣的出力 150 W の卓上型の超音波洗浄器分散器(例えば「VS-150」
25 (ヴェルヴォクリア社製))を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノン N を約 2 ml 添加する。

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて300
5 0個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985 μm 以上39.69 μm 未満に限定し、トナーの平均円形度を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions
10 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用
15 した。解析粒子径を円相当径1.985 μm 以上39.69 μm 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

更に、解析結果画面において、解析粒子径を円相当径1.985 μm 以上39.69 μm 未満に限定し、形状限定のlower (%)の値に10を入力する。解析結果画面において円形度のlower値を、円形度の低いほうから累
20 積10個数%における円形度として算出する。

<トナーの重量平均粒径(D4)の測定>

トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm 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」
25 (登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multi

s i z e r 3 V e r s i o n 3 . 5 1」 (ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

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」
5 (ベックマン・コールター社製)が使用できる。

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う。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 μ m」 (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。
10 「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 μ A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。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、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μ
15 mから60 μ mまでに設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) M u l t i s i z e r 3 専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200ml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、専用ソフトの「ア
20 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100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30ml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1
25 0質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml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、電氣的出力 120 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispension System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約 3.3 l のイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミン 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い、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、前記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)である。

<ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度、結着樹脂またはトナーのガラス転移温度 T_g の測定方法>

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正につい

てはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、ワックス約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30乃至200℃の間で、昇温速度10℃/minで測定を行う。尚、測定
5 においては、一度200℃まで昇温させ、続いて30℃まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30乃至200℃の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のワックスの最大吸熱ピークとする。

また、結着樹脂またはトナーのガラス転移温度(T_g)は、結着樹脂または
10 トナーを約10mg精秤し、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度測定と同様に、測定する。すると、温度40℃以上100℃以下の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化前と比熱変化後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、結着樹脂またはトナーのガラス転移温度T_gとする。

15 <樹脂またはトナーのTHF可溶分のピーク分子量(M_p)、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)の測定方法>

ピーク分子量(M_p)、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。まず、室温で24時間かけて、試料をテトラヒドロフラン(TH
20 F)に溶解する。試料としては、樹脂、または、トナーを用いる。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

25 装置 : HLC8120 GPC (検出器: RI) (東ソー社製)

カラム : Shodex KF-801、802、803、804、80

5、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液 : テトラヒドロフラン（THF）

流速 : 1.0 ml/min

オープン温度 : 40.0℃

5 試料注入量 : 0.10 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

<外添剤の疎水化度の測定方法>

外添剤の疎水化度を評価するためのメタノールを用いた疎水化度測定は、次のように行う。外添剤0.2gを三角フラスコの水50mlに添加する。メタノールをビュレットから滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。外添剤の沈降終了は、全量が液体中に懸濁することによって確認され、疎水化度は、沈降終了時点に達した際のメタノールと水の混合液のメタノールの体積百分率として表される。

実施例

20 <多孔質磁性コアの製造例1>

Fe_2O_3 58.7質量%

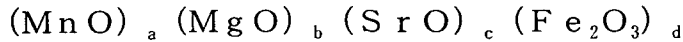
MnCO_3 34.9質量%

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 5.2質量%

SrCO_3 1.2質量%

25 上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径（ ϕ ）10mmのジルコニアのボールを用いた乾式ボールミルで2時間粉

砕、混合した（工程 1：秤量、混合工程）。粉碎、混合した後、大気中、温度 950℃で2時間焼成し、仮焼フェライトを作製した（工程 2：仮焼成工程）。フェライトの組成は、下記の通りである。



- 5 上記式において、 $a=0.395$ 、 $b=0.116$ 、 $c=0.011$ 、 $d=0.478$

クラッシャーで仮焼フェライトを 0.5 mm 程度に粉碎した後に、ジルコニア（φ10 mm）のボールを用い、仮焼フェライト 100 質量部に対し、水を 30 質量部加え、湿式ボールミルで 4 時間粉碎してフェライトスラリー（仮焼
10 フェライト微粉碎品）を得た（工程 3：粉碎工程）。フェライトスラリーに、バインダーとして仮焼フェライト 100 質量部に対してポリビニルアルコール 2.0 質量部を添加し、スプレードライヤー（製造元：大川原化工機）で、約 36 μm の球状粒子に造粒した（工程 4：造粒工程）。電気炉にて窒素雰囲気下（酸素濃度 0.01 体積%以下）で、温度 1100℃で 4 時間焼成した（工
15 程 5：本焼成工程）。凝集した粒子を解砕した後に、目開き 250 μm の篩で篩分して粗大粒子を除去し、多孔質磁性コア 1 を得た（工程 6：選別工程）。

<多孔質磁性コアの製造例 2>

多孔質磁性コアの製造例 1 のうち、工程 3 の湿式ボールミルの粉碎時間を 4 時間から 5 時間に変更し、工程 5 の焼成温度を 1100℃から 1050℃に変更した以外は、多孔質磁性コアの製造例 1 と同様にして、多孔質磁性コア 2 を
20 得た。

<多孔質磁性コアの製造例 3>

多孔質磁性コアの製造例 1 のうち、工程 3 のクラッシャーでの粉碎粒度を 0.5 mm 程度から 0.3 mm 程度に変更し、湿式ボールミルの粉碎時間を 4 時間
25 から 2 時間に変更した以外は、多孔質磁性コアの製造例 1 と同様にして、多孔質磁性コア 3 を得た。

<多孔質磁性コアの製造例4>

多孔質磁性コアの製造例1のうち、工程5の焼成温度を1100℃から1150℃に変更した以外は、多孔質磁性コアの製造例1と同様にして、多孔質磁性コア4を得た。

5 <多孔質磁性コアの製造例5>

Fe_2O_3 61.4質量%

MnCO_3 31.0質量%

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.8質量%

SrCO_3 0.8質量%

- 10 多孔質磁性コアの製造例1のうち、工程1でフェライト原材料の比率を上記の如くに変更した。多孔質磁性コアの製造例1の工程3のクラッシャーでの粉碎粒度を0.5mm程度から0.3mm程度に変更し、湿式ボールミルの粉碎時間を4時間から5時間に変更した。多孔質磁性コアの製造例1の工程4のポリビニルアルコールの添加量を2%から1%に変更した。工程5の焼成温度を
- 15 1100℃から1250℃に変更した以外は、多孔質磁性コアの製造例1と同様にして、多孔質磁性コア5を得た。

<多孔質磁性コアの製造例6>

- 多孔質磁性コアの製造例1のうち、工程4で、フェライトスラリーに、バインダーとしてポリビニルアルコール2%と共に、炭酸ナトリウムを2%添加し
- 20 た。また、工程5の焼成工程の焼成時間を4時間から2時間に、焼成温度を1100℃から1050℃に変更した。これら以外は、多孔質磁性コアの製造例1と同様にして、多孔質磁性コア6を得た。

<多孔質磁性コアの製造例7>

Fe_2O_3 62.4質量%

- 25 MnCO_3 30.5質量%

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.4質量%

S r C O₃ 0. 7 質量%

多孔質磁性コアの製造例 1 のうち、工程 1 でフェライト原材料の比率を上記の如く変更した。

多孔質磁性コアの製造例 1 の工程 3 のクラッシャーでの粉砕粒度を 0. 5 m
5 m 程度から 0. 3 mm 程度に変更し、湿式ボールミルの粉砕時間を 4 時間から 1 時間に変更した。ボールミルで粉砕の後、得られたスラリーをジルコニアのビーズ (φ 1 mm) を用いた湿式ビーズミルで 4 時間粉砕し、フェライトスラリーを得た。これら以外は、多孔質磁性コアの製造例 1 と同様にして、多孔質磁性コア 7 を得た。

10 <多孔質磁性コアの製造例 8 >

F e₂O₃ 7 1. 0 質量%

C u O 1 2. 5 質量%

Z u O 1 6. 5 質量%

上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、
15 水を加えてボールミルで湿式混合した (工程 1 : 秤量・混合工程)。乾燥・粉砕した後、大気中、温度 9 5 0 °C で 2 時間焼成し、フェライトを作製した (工程 2 : 仮焼成工程)。クラッシャーで 0. 5 mm 程度に粉砕した後に、ステンレスのボール (φ 1 0 mm) を用いた湿式ボールミルで 6 時間粉砕した (工程 3 : 粉砕工程)。フェライトスラリーに、バインダーとしてポリビニルアルコール 2 % を添加し、スプレードライヤー (製造元 : 大川原化工機) で約 3 6 μ m
20 の球状粒子に造粒した (工程 4 : 造粒工程)。大気中で温度 1 3 0 0 °C で 4 時間焼成した (工程 5 : 本焼成工程)。凝集した粒子を解砕した後に、目開き 2 5 0 μ m の篩で篩分して粗大粒子を除去し、多孔質磁性コア 8 を得た (工程 6 : 選別工程)。

25 <多孔質磁性コアの製造例 9 >

F e₂O₃ 6 1. 8 質量%

MnCO ₃	31.1質量%
Mg(OH) ₂	6.5質量%
SrCO ₃	0.6質量%

- 上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量し、水と混合した後、湿式のメディアミルで5時間粉砕、混合してスラリーを得た。得られたスラリーをスプレードライヤーにて乾燥し、真球状の粒子を得た（工程1：秤量・混合工程）。粉砕、混合した後、大気中、温度950℃で2時間焼成し、仮焼フェライトを作製した（工程2：仮焼成工程）。クラッシャーで0.5mm程度に粉砕した後に、仮焼フェライト100質量部に対し、水を30質量部
- 10 加え、1/8インチ径のステンレスビーズを用い、湿式ボールミルで1時間粉砕したのち、さらに1/16インチ径のステンレスビーズを用いて4時間粉砕しフェライトスラリー（仮焼フェライト微粉碎品）を得た（工程3：粉砕工程）。フェライトスラリーに、バインダーとして仮焼フェライト100質量部に対してポリビニルアルコール1.0質量部を添加し、スプレードライヤー（製造元：
- 15 大川原化工機）で、約34μmの球状粒子に造粒した（工程4：造粒工程）。焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下（酸素濃度0.01体積%以下）で、温度1100℃で4時間焼成した（工程5：本焼成工程）。凝集した粒子を解砕した後に、目開き250μmの篩で篩分して粗大粒子を除去し、多孔質磁性コア9を得た（工程6：選別工程）。
- 20 多孔質磁性コア1乃至9の組成および粒径を表1に示す。

表 1

	組成	粒径(D50)
多孔質磁性コア1	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
多孔質磁性コア2	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
多孔質磁性コア3	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
多孔質磁性コア4	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
多孔質磁性コア5	$(\text{MnO})_{0.348}(\text{MgO})_{0.150}(\text{SrO})_{0.007}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.495}$	36.0 μm
多孔質磁性コア6	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
多孔質磁性コア7	$(\text{MnO})_{0.344}(\text{MgO})_{0.143}(\text{SrO})_{0.006}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.507}$	36.0 μm
多孔質磁性コア8	$(\text{CuO})_{0.13}(\text{ZnO})_{0.17}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.70}$	36.0 μm
多孔質磁性コア9	$(\text{MnO})_{0.350}(\text{MgO})_{0.145}(\text{SrO})_{0.006}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.500}$	34.2 μm

<共重合体溶液 1 の合成>

- 5 メタクリル酸メチルモノマー 100.0 質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管、及びすり合わせ方式攪拌装置を有する四つ口フラスコに加えた。さらにトルエン 90.0 質量部、メチルエチルケトン 110.0 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.0 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下で温度 70℃で 10 時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、共
- 10 重合体溶液 1（固形分 33 質量%）を得た。

<共重合体溶液 2 の合成>

- 重量平均分子量 5,000 のメタクリル酸メチルマクロマー 25.0 質量部と、メタクリル酸シクロヘキシルモノマー 75.0 質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管、及びすり合わせ方式攪拌装置を有する四つ口フラス
- 15 コに加えた。さらにトルエン 90.0 質量部、メチルエチルケトン 110.0 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.0 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下で温度 70℃で 10 時間保持し、重合反応終了後洗浄を繰り返し、共重合体溶液 2（固形分 33 質量%）を得た。

<樹脂液 1 の調製>

- 20 ストレートシリコーン（KR 271・信越化学社製）を固形分濃度 20.0

質量%となるようにトルエンで希釈し、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを1.0質量%となるようにトルエンで希釈して樹脂液1を得た。

<樹脂液2の調製>

共重合体溶液1 15.0質量部を、トルエン85.0質量部に溶解させ、
5 樹脂液2を得た。

<樹脂液3の調製>

ストレートシリコーン (KR 255・信越化学社製) を固形分濃度15.0質量%となるようにトルエンで希釈し、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを1.0質量%となるようにトルエンで希釈して樹脂液3を得た。

10 <樹脂液4の調製>

共重合体液2を15.0質量部と、4級アンモニウム塩化合物 (P-51、オリエント化学社製) 2.0質量部を、トルエン83.0質量部に溶解させ、樹脂液4を得た。

<樹脂液5の調製>

15 ストレートシリコーン樹脂 (SR 2411、東レ・ダウコーニング株式会社製) を13.0質量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.5質量部をトルエン86.5質量部に溶解させ、樹脂液5を得た。

<樹脂液6の調製>

20 ストレートシリコーン樹脂 (SR 2411、東レ・ダウコーニング株式会社製) を20.0質量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン2.0質量部をトルエン100質量部に溶解させ、樹脂液6を得た。

<樹脂液7の調製>

25 ストレートシリコーン樹脂 (SR 2411、東レ・ダウコーニング株式会社製) を20.0質量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン2.0質量部、導電性カーボン (ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製のケッチェンブラックEC) 2.0質量部をトルエン100質量部に溶解混合させ、樹脂

液7を得た。

<磁性キャリアの製造例1>

工程1（樹脂充填方法1）：

多孔質磁性コア1の100.0質量部を混合攪拌機（ダルトン社製の万能攪
5 拌機NDMV型）の攪拌容器内に入れ、30℃に温度を保ちながら、減圧しな
がら窒素を導入し、樹脂液1を多孔質磁性コア1に対し樹脂成分として12.
0質量部となるように減圧下で滴下し、滴下終了後2時間そのまま攪拌を続け
た。その後、70℃まで温度を上げ、減圧下で溶剤を除去して、多孔質磁性コ
ア1のコア粒子内に樹脂液1から得られるシリコーン樹脂を有するシリコーン
10 樹脂組成物を充填した。冷却後、得られた多孔質磁性コ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
-AT型）に移し、窒素雰囲気下、温度200℃で2時間熱処理した後、目開
き70 μ mの篩で分級してシリコーン樹脂組成物が充填された磁性コアを得た。
工程2（樹脂被覆方法1）：

15 この磁性コア100.0質量部を遊星運動型混合機（ホソカワミクロン社製
のナウタミキサVN型）に投入し、スクリー状の攪拌羽根を公転を1分間に
3.5回転させ、自転を1分間に100回転させながら攪拌し、窒素を流量0.
1m³/minでフローさせ、トルエンを除去するために減圧下（約0.01M
Pa）で温度70℃に加熱した。樹脂液3を磁性コア粒子に対して樹脂成分と
20 して1.0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
脂液を投入し、20分間トルエン除去及び塗布操作を行った。次いで、さらに
1/3の量の樹脂液を投入し、20分間トルエン除去及び塗布操作を行い、さ
らに1/3の量の樹脂液を投入し、20分間トルエン除去及び塗布操作を行っ
た。磁性コア粒子100質量部に対して、被覆量は、1.0質量部であった。
25 その後、シリコーン樹脂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-AT

型)に移し、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200℃で2時間熱処理した。攪拌することにより、磁性キャリア粒子の表面の樹脂の厚さ状態をコントロールした。得られた磁性キャリアを目開き70μmの篩を通した後、風力分級器で分級し、粗粒子側をカットして磁性キャリア1を得た。

<磁性キャリアの製造例2>

磁性キャリアの製造例1の工程1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性コア2に変更し、樹脂液1を樹脂液2に変更し、質量部数を12.0質量部から18.0質量部に変更し、工程2において樹脂液3を樹脂液4に変更し、温度200℃で2時間熱処理を温度100℃で2時間熱処理し、風力分級を行わないこと以外は、磁性キャリアの製造例1と同様にして、磁性キャリア2を得た。

<磁性キャリアの製造例3>

磁性キャリアの製造例1の工程1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性コア3に変更し、風力分級を行わないこと以外は、磁性キャリアの製造例1と同様にして、磁性キャリア3を得た。

<磁性キャリアの製造例4>

磁性キャリアの製造例1の工程1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性コア4に変更し、樹脂液の質量部数を12.0質量部から9.6質量部に変更し、工程2において樹脂液3を樹脂液4に変更し、温度200℃で2時間熱処理を温度100℃で2時間熱処理し、風力分級を行い、微粉側をカットした以外は、磁性キャリアの製造例1と同様にして、磁性キャリア4を得た。

<磁性キャリアの製造例5>

磁性キャリアの製造例1の工程1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性コア5に変更し、樹脂液の質量部数を12.0質量部から8.8質量部に変更し、工程2を行わず、風力分級を行わないこと以外は、磁性キャリアの製造例

1と同様にして磁性キャリア5を得た。

<磁性キャリアの製造例6>

磁性キャリアの製造例1の工程1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性
コア6に変更し、混合攪拌機の温度を30℃から80℃に変更し、樹脂液の質
5 量部数を12.0質量部から18.0質量部に変更し（樹脂充填方法2）、工
程2を行わず、風力分級を3度繰り返し、微粉側をカットすること以外は、磁
性キャリアの製造例1と同様にして磁性キャリア6を得た。

<磁性キャリアの製造例7>

工程1（樹脂充填方法3）：

10 多孔質磁性コア粒子6の100.0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、30℃に温度を保ちながら、減圧
しながら窒素を導入し、樹脂液1を多孔質磁性コア6に対し樹脂成分として1
0.8質量部となるように減圧下で滴下し、滴下終了後2時間そのまま攪拌を
続けた。その後、70℃まで温度を上げ、減圧下で溶剤を除去して、多孔質磁
15 性コア6のコア粒子内に、樹脂液1から得られるシリコーン樹脂を有するシリ
コーン樹脂組成物を充填した。その後、30℃まで降温させ、再度、シリコー
ン樹脂を有するシリコーン樹脂組成物を充填した多孔質磁性コアを混合攪拌機
の攪拌容器内に入れ、30℃に温度を保ちながら、減圧しながら窒素を導入し、
樹脂液1を多孔質磁性コア6に対し樹脂成分として10.8質量部となるよう
20 に減圧下で滴下し、滴下終了後2時間そのまま攪拌を続けた。その後、70℃
まで温度を上げ、減圧下で溶剤を除去して、コア粒子内への樹脂の充填を完了
した。冷却後、得ら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）に移し、
窒素雰囲気下、温度200℃で2時間熱処理した後、目開き70μmの篩で分
25 級し、風力分級を3度繰り返し、微粉側をカットし、磁性キャリア7を得た。
樹脂被覆工程は行わなかった。

<磁性キャリアの製造例 8 >

磁性キャリアの製造例 7 の工程 1 において、多孔質磁性コア 6 を多孔質磁性コア 5 に変更し、樹脂液の質量部数を 10.8 質量部から 4.9 質量部に変更し、2 段階目の充填時に、樹脂液 1 を樹脂液 3 に変え、樹脂液の質量部数を 10.8 質量部から 4.9 質量部に変更し、風力分級を行わないこと以外は、磁性キャリアの製造例 7 と同様にして磁性キャリア 8 を得た。

<磁性キャリアの製造例 9 >

樹脂充填工程は行わず、次に示す樹脂被覆工程 2 を行った。

工程 2 (樹脂被覆方法 2) :

10 多孔質磁性コア 6 の 100.0 質量部を流動層コーティング装置 (フロイント産業社製のスパイラフロー SFC 型) に入れ、給気風量 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ とした窒素を導入し、給気温度を温度 100°C とした。回転ローターの回転数を 1 分間に 1000 回転とし、品温が温度 50°C になった後、樹脂液 3 を用いてスプレーを開始した。スプレー速度 $3.5 \text{ g}/\text{min}$ とした。多孔質磁性コア
15 6 の 100.0 質量部に対して被覆樹脂量が 2.0 質量部となるまで被覆を行った。冷却後、さらに同様の被覆操作を行い、多孔質磁性コアの 100.0 質量部に対して被覆樹脂量が 2.0 質量部となるまで、被覆を行った。さらに、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 200°C で 2 時間熱処理した。攪拌することにより、磁性キャリア粒子の表面の樹脂の厚さ状態をコントロールした。得られた磁性キャリアを目開き $70 \mu\text{m}$ の篩を通した後、風力分級器で 3 回分級し、微粉側をカットして、磁性キャリア
20 9 を得た。

<磁性キャリアの製造例 10 >

磁性キャリアの製造例 1 の工程 1 において、多孔質磁性コア 1 を多孔質磁性コア 5 に変更し、樹脂液の質量部数を 12.0 質量部から 7.8 質量部に変更し、工程 2 を行わず、風力分級を 1 回行い、微粉側をカットすること以外は、

磁性キャリアの製造例 1 と同様にして磁性キャリア 1 0 を得た。

<磁性キャリアの製造例 1 1 >

磁性キャリアの製造例 9 の工程 2 において、給気温度を温度 1 0 0 °C から温度 7 0 °C に変更し、風力分級を 5 回行い、粗粉側をカットしたこと以外は、磁性キャリアの製造例 9 と同様にして磁性キャリア 1 1 を得た。

<磁性キャリアの製造例 1 2 >

磁性キャリアの製造例 1 の工程 1 において、多孔質磁性コア 1 多孔質磁性コア 5 に変更し、樹脂液の質量部数を 1 2 . 0 質量部から 6 . 8 質量部に変更し、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を 1 0 回から 2 0 回に変えること、及び工程 2 を行わず、風力分級を 1 回行い、微粉側をカットすること以外は、磁性キャリアの製造例 1 と同様にして磁性キャリア 1 2 を得た。磁性キャリア粒子の表面の樹脂量を減じるコントロールを強化した。

<磁性キャリアの製造例 1 3 >

磁性キャリアの製造例 6 の工程 1 において、用いる樹脂液の質量部数を 1 8 . 0 質量部から 1 9 . 0 質量部に変更し、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を 1 0 回から 2 回に変えること、風力分級を 3 回行い、粗粉側をカットしたこと以外は、磁性キャリアの製造例 6 と同様にして磁性キャリア 1 3 を得た。磁性キャリア粒子の表面の樹脂量のコントロールを行わなかった。

<磁性キャリアの製造例 1 4 >

20 工程 1 (樹脂充填方法 4) :

多孔質磁性コア 7 の 1 0 0 . 0 質量部を、一軸式間接加熱型乾燥機 (ホソカワミクロン社製のトーラスディスク TD 型) に入れ、窒素を導入しながら温度 7 5 °C に保ちながら、樹脂液 5 を多孔質磁性コア 7 に対し樹脂成分として 9 . 6 質量部となるように滴下し、滴下終了後 2 時間そのまま攪拌を続けた。その後、2 0 0 °C まで温度を上げ、減圧下に溶剤を除去した。その後、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を 1 0 回とし、窒素を導入して 2 0 0 °C で 2

時間加熱を行い、その後、目開き70 μ mの篩で分級し、シリコーン樹脂組成物が充填された多孔質磁性コアを得た。

工程2（樹脂被覆方法3）：

- この多孔質磁性コア100.0質量部を流動層コーティング装置（フロイント産業社製のスパイラフローSFC型）に入れ、給気風量0.8m³/minとした窒素を導入し、給気温度を温度70℃とした。回転ローターの回転数を1分間に1000回転とし、品温が温度50℃になった後、樹脂液5を用いてスプレーを開始した。スプレー速度3.5g/minとした。シリコーン樹脂組成物が充填された多孔質磁性コア100.0質量部に対して被覆樹脂量が2.0質量部となるまで被覆を行い、被覆した後、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を10回とし、窒素を導入して220℃で2時間加熱を行い、その後、目開き70 μ mの篩で分級し、磁性キャリア14を得た。

<磁性キャリアの製造例15>

- 磁性キャリアの製造例1において、多孔質磁性コア1を多孔質磁性コア8に変更し、工程1は行わず、工程2において用いる樹脂液3を樹脂液4に変更し、風力分級を2回行い、微粉側をカットする以外は、磁性キャリアの製造例1と同様にして磁性キャリア15を得た。

<磁性キャリアの製造例16>

- 磁性キャリアの製造例14において、多孔質磁性コア7を多孔質磁性コア9に変更し、樹脂液5を樹脂液6に変更し、質量部数を9.6質量部から20.0質量部に変更し、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を10回から2回に変えること、工程2を行わず、風力分級を行わないこと以外は、磁性キャリアの製造例14と同様にして、磁性キャリア16を得た。

<磁性キャリアの製造例17>

- 磁性キャリアの製造例14において、多孔質磁性コア7を多孔質磁性コア9に変更し、樹脂液5を樹脂液6に変更し、質量部数を9.6質量部から13.

0質量部に変更し、スパイラル羽根を有する混合機の攪拌回転数を10回から2回に変えること、工程2において用いる樹脂液5を樹脂液7に変更し、さらに、被覆後の熱処理を真空乾燥機に代え、窒素を流量 $0.01\text{ m}^3/\text{min}$ でフローさせつつ、減圧下（約 0.01 MPa ）において温度 220°C で2時間処理する以外は、磁性キャリアの製造例14と同様にして、磁性キャリア17を得た。

<磁性キャリアの製造例18>

工程2（樹脂被覆方法4）：

磁性キャリア製造例1の工程1において製造された、シリコーン樹脂組成物が充填された磁性コア100.0質量部を遊星運動型混合機（ホソカワミクロン社製のナウタミキサVN型）に投入し、スクリー状の攪拌羽根を公転を1分間に3.5回転させ、自転を1分間に100回転させながら攪拌した。その際、窒素を流量 $0.1\text{ m}^3/\text{min}$ でフローさせ、減圧下（約 0.01 MPa ）になるようトルエンをさらに除去するために温度 70°C に加熱した。樹脂液3を磁性キャリアに対して樹脂成分として1.0質量部になるように一度に投入60分間トルエン除去及び塗布操作を行った。それ以外は、磁性キャリア1と同様にして、磁性キャリア18を得た。

磁性キャリア1乃至18の充填、及び被覆方法、樹脂の種類、樹脂量を表2に示す。

表 2

	コア粒子	工程1			工程2		
		充填方法	樹脂種	量(樹脂換算)	被覆方法	樹脂種	量(樹脂換算)
磁性キャリア1	多孔質コア粒子1	充填1	樹脂液1	12.0質量部	被覆1	樹脂液3	1.0質量部
磁性キャリア2	多孔質コア粒子2	充填1	樹脂液2	18.0質量部	被覆1	樹脂液4	1.0質量部
磁性キャリア3	多孔質コア粒子3	充填1	樹脂液1	12.0質量部	被覆1	樹脂液3	1.0質量部
磁性キャリア4	多孔質コア粒子4	充填1	樹脂液1	9.6質量部	被覆1	樹脂液4	1.0質量部
磁性キャリア5	多孔質コア粒子5	充填1	樹脂液1	8.8質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア6	多孔質コア粒子6	充填2	樹脂液1	18.0質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア7	多孔質コア粒子6	充填3	樹脂液1	21.6質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア8	多孔質コア粒子5	充填3	樹脂液1、3	9.8質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア9	多孔質コア粒子6	工程1は行わなかった			被覆2	樹脂液3	2.0質量部
磁性キャリア10	多孔質コア粒子5	充填1	樹脂液1	7.8質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア11	多孔質コア粒子6	工程1は行わなかった			被覆2	樹脂液3	2.0質量部
磁性キャリア12	多孔質コア粒子5	充填1	樹脂液1	6.8質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア13	多孔質コア粒子6	充填2	樹脂液1	19.0質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア14	多孔質コア粒子7	充填4	樹脂液5	9.6質量部	被覆3	樹脂液5	2.0質量部
磁性キャリア15	多孔質コア粒子8	工程1は行わなかった			被覆1	樹脂液4	1.0質量部
磁性キャリア16	多孔質コア粒子9	充填4	樹脂液6	20.0質量部	工程2は行わなかった		
磁性キャリア17	多孔質コア粒子9	充填4	樹脂液6	13.0質量部	被覆3	樹脂液7	2.0質量部
磁性キャリア18	多孔質コア粒子1	充填1	樹脂液1	12.0質量部	被覆4	樹脂液3	1.0質量部

磁性キャリアの物性と、磁性キャリアの断面における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さの測定方法に従い算出した測定結果を表3に示す。

磁性キャリア1における直線の数AとBの実測値を図5に示す。図5は、横
 5 軸に磁性キャリア粒子の断面の基準点（基準点：1本目は、 R_x とした）から
 磁性キャリアの粒子の表面に向かって 5° おきに72等分割する直線の本数、
 縦軸に該直線における磁性キャリア粒子の表面から多孔質磁性コア粒子の表面
 までの距離から測定した樹脂の厚さを示している。このグラフにおいて、Aは
 縦軸の値が $0.0\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下である直線の数であり、Bは縦軸の
 10 値が $1.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である直線の数である。また、Cは縦軸の
 値が $0.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である直線の数である。

<トナー製造例1>

冷却管、攪拌機、及び、窒素導入管のついた反応槽中に、以下の材料を秤量した。

15	テレフタル酸	299質量部
	無水トリメリット酸	19質量部
	ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン	747質量部
20	チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)	1質量部

その後、温度 200°C に加熱し、窒素を導入しながら生成する水を除去しながら10時間反応させ、その後、 $1.3 \times 10^2\text{Pa}$ に減圧し1時間反応させ、樹脂1を合成した。GPCで求めた樹脂1の分子量は、重量平均分子量(Mw) 6,000、数平均分子量(Mn) 2,400であり、ピーク分子量(Mp) 2,800であった。

冷却管、攪拌機、及び、窒素導入管のついた反応槽中に、以下の材料を秤量

した。

テレフタル酸 332質量部

ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

5 996質量部

チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1質量部

その後、温度220℃に加熱し、窒素を導入しながら生成する水を除去しながら10時間反応させた。さらに、無水トリメリット酸96質量部を加え、温度180℃に加熱し2時間反応させ樹脂2を合成した。GPCで求めた樹脂2
10 の分子量は、重量平均分子量(Mw)84,000、数平均分子量(Mn)6,200、ピーク分子量(Mp)12,000、ガラス転移点(Tg)62℃であった。

樹脂1 50.0質量部

樹脂2 50.0質量部

15 精製ノルマルパラフィン(DSC最大吸熱ピークのピーク温度70℃)
5.0質量部

C. I. ピグメントブルー15:3 5.0質量部

3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1.0質量部

上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)
20 で混合した後、温度130℃に設定した二軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工(株)製)にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて微粉碎した。

次に、得られた微粉碎物を、得られた微粉碎物を図1に示す表面改質装置に
25 より表面改質を行った。表面改質時の条件は以下の通りである。オートフィーダー2からの原料供給速度は2.0kg/hr、熱風導入口5からの熱風の吐

出温度は220℃、冷風導入口6からの冷風の吐出温度は-5℃の条件で表面改質を行った。次に、コアンダ効果を利用した風力分級機（エルボジェットラボEJ-L3、日鉄鉱業社製）で分級して微粉及び粗粉を同時に分級除去し、トナー粒子を得た。

- 5 得られたトナー粒子100.0質量部に、無機微粒子として、個数平均粒径が40nmでありn-ブチルトリメトキシシランで処理された疎水化度50%の酸化チタン微粉体1.0質量部、個数平均粒径が110nmでありヘキサメチルジシラザンで処理された疎水化度85%のアモルファスシリカ微粉体を0.5質量部の外添混合し、トナー1を得た。

10 <トナー製造例2>

- トナー製造例1において、精製ノルマルパラフィン（DSC最大吸熱ピークのピーク温度70℃）5.0質量部の代わりにライスワックス（DSC最大吸熱ピークのピーク温度79℃）2.0質量部を用いた。得られた微粉砕物を、表面改質を行わずに、風力分級機（エルボジェットラボEJ-L3、日鉄鉱業社製）で分級して微粉及び粗粉を同時に分級除去した。上記以外は、トナー製造例1と同様にしてトナー2を得た。

<トナー製造例3>

- | | |
|-------------|---------|
| スチレン | 78.4質量部 |
| アクリル酸-n-ブチル | 20.8質量部 |
| 20 メタクリル酸 | 2.0質量部 |

- 上記材料を反応容器に添加し、該混合液を温度110℃まで昇温した。窒素雰囲気下にラジカル重合開始剤であるtert-ブチルヒドロパーオキシド1部をキシレン10部に溶解したものを該混合液に約30分かけて滴下した。さらにその温度で該混合液を10時間保温してラジカル重合反応を終了させた。
- 25 さらに該混合液を加熱しながら減圧し、脱溶剤することにより樹脂2を得た。GPCで求めた樹脂2の分子量は、重量平均分子量（Mw）35,000、数

平均分子量 (M_n) 8, 000 であり、ピーク分子量 (M_p) 12, 000、
ガラス転移点 (T_g) 58°C であった。

樹脂 2 100.0 質量部

精製ノルマルパラフィン (DSC 最大吸熱ピークのピーク温度 70°C)

5 5.0 質量部

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 5.0 質量部

3, 5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1.0 質量部

上記材料をヘンシェルミキサー (FM-75 型、三井三池化工機 (株) 製)
でよく混合した後、温度 130°C に設定した二軸混練機 (PCM-30 型、池
10 貝鉄工 (株) 製) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて
1 mm 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、高圧気体を用いた
衝突式気流粉碎機を用いて微粉碎した。

次に、得られた微粉碎物をファカルティ (ホソカワミクロン社製) を用い、
微粒子を除去しながら表面改質を行い、トナー粒子を得た。得られたトナー粒
15 子 100.0 質量部に、無機微粒子として、個数平均粒径が 40 nm であり *i*-
ブチルトリメトキシシランで処理された疎水化度 50% の酸化チタン微粉体
1.0 質量部、個数平均粒径が 110 nm でありヘキサメチルジシラザンで処
理された疎水化度 85% のアモルファスシリカ微粉体を 0.5 質量部の外添混
合し、トナー 3 を得た。

20 <トナーの製造例 4>

イオン交換水 710 質量部に、0.1 M-Na₃PO₄ 水溶液 450 質量部を投
入し、温度 65°C に加温した後、TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用
いて、200 s⁻¹ (12000 rpm) にて攪拌した。これに 1.0 M-CaCl₂
水溶液 68 質量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂ を含む水系媒体を得た。

25 スチレン 80.0 質量部

n-ブチルアクリレート 20.0 質量部

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 6. 0 質量部

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1. 0 質量部

ポリエステル (ビスフェノールA、テレフタル酸、無水トリメリット酸より重
合、 $M_p = 8000$)

5 7. 0 質量部

ベヘン酸ベヘニル (DSC最大吸熱ピークのピーク温度 72°C)

14. 0 質量部

上記材料を温度 60°C に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を
用いて、 167 s^{-1} ($10,000\text{ rpm}$) にて均一に溶解、分散した。これに、
10 重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 7. 0 質
量部を溶解し、モノマー組成物を調製した。

水系媒体中に上記モノマー組成物を投入し、温度 60°C 、 N_2 雰囲気下におい
て、TK式ホモミキサーにて 167 s^{-1} ($10,000\text{ rpm}$) で10分間攪拌
し、モノマー組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 80°C
15 に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留
去し、冷却後、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等を溶解した後、ろ過、水洗、乾
燥をして、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100. 0 質量部に、無機
微粒子として、個数平均粒径が 40 nm であり i-ブチルトリメトキシシラン
で処理された疎水化度 50% の酸化チタン微粉体 1. 0 質量部、個数平均粒径
20 が 110 nm でありヘキサメチルジシラザンで処理された疎水化度 85% のア
モルファスシリカ微粉体を 0. 5 質量部の外添混合し、トナー 4 を得た。GP
Cで求めたトナー 4 の THF 可溶分の分子量は、重量平均分子量 (M_w) $210,000$ 、
数平均分子量 (M_n) $7,000$ であり、ピーク分子量 (M_p)
 $31,000$ であった。

25 <トナーの製造例 5>

分散液 A :

スチレン	350.0質量部
n-ブチルアクリレート	100.0質量部
アクリル酸	25.0質量部
t-ドデシルメルカプタン	10.0質量部

5 上記材料を混合及び溶解し、モノマー混合物Aを調製した。

パラフィンワックス分散液	100.0質量部
--------------	----------

(DSC最大吸熱ピークのピーク温度72℃、固形分濃度30%、分散粒径0.14μm)

アニオン性界面活性剤	1.2質量部
------------	--------

10 (第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

非イオン性界面活性剤	0.5質量部
------------	--------

(三洋化成(株)製:ノニポール400)

イオン交換水	1530.0質量部
--------	-----------

15 上記材料をフラスコ中で分散し、窒素置換を行いつつ加熱を開始した。液温が温度65℃となったところで、これに6.5質量部の過硫酸カリウムを350質量部のイオン交換水で溶解した溶液を投入した。液温を温度70℃に保ちつつ、前記モノマー混合物Aを投入攪拌し、液温を温度80℃にあげて5時間そのまま乳化重合を継続した後に液温を温度40℃とした後にフィルターで濾過して分散液Aを得た。

20 分散液B:

スチレン	350.0質量部
n-ブチルアクリレート	100.0質量部
アクリル酸	30.0質量部

以上記材料を混合及び溶解し、モノマー混合物Bを調製した。

25 フィッシャートロプシュワックス分散液 100.0質量部

(DSC吸熱ピークのピーク温度105℃、固形分濃度30%、分散粒径0.)

15 μm)

アニオン性界面活性剤 1.5 質量部

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

非イオン性界面活性剤 0.5 質量部

5 (三洋化成(株)製:ノニポール400)

イオン交換水 1530.0 質量部

上記材料をフラスコ中で分散し、窒素置換を行いつつ加熱を開始した。液温が温度65°Cとなったところで、これに5.9質量部の過硫酸カリウムを300.0質量部のイオン交換水で溶解した溶液を投入した。液温を温度65°Cに保ちつつ、前記モノマー混合物Bを投入攪拌し、液温を温度75°Cにあげて8時間そのまま乳化重合を継続した後に液温を温度40°Cとした後にフィルターで濾過して分散液Bを得た。

分散液C:

C. I. ピグメントブルー15:3 12.0 質量部

15 アニオン性界面活性剤 2.0 質量部

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

イオン交換水 78.0 質量部

上記材料を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散し着色剤分散液Cを得た。

20 分散液A300.0質量部、分散液B150.0質量部及び分散液C25.0質量部を、攪拌装置、冷却管及び温度計を装着した1リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液に凝集剤として、10重量%塩化ナトリウム水溶液180.0質量部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら温度54°Cまで加熱し1時間保持した。

25 その後の融着工程において、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)3.0質量部を追加した後、ステンレス製フラスコを密閉

し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら温度100℃まで加熱し、3時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100.0質量部に、無機微粒子として、個数平均粒径
5 が40nmであり、γ-ブチルトリメトキシシランで処理された疎水化度50%
の酸化チタン微粉体1.0質量部、個数平均粒径が110nmでありヘキサメ
チルジシラザンで処理された疎水化度85%のアモルファスシリカ微粉体を0.
5質量部の外添混合し、トナー5を得た。GPCで求めたトナー5のTHF可
10 溶分の分子量は、重量平均分子量(Mw)870,000、数平均分子量(M
n)8,000であり、ピーク分子量(Mp)19,000であった。

[実施例1~14、比較例1~8]

作製した磁性キャリアとトナーを用い、表3に示す組み合わせで二成分系現
像剤を調製した。二成分系現像剤は、磁性キャリア90質量%及びトナー10
質量%の配合割合とした。

表 3

	磁性キャリア										トナー				
	D50 (μm)	A (本)	B (本)	平均値の 最大値 (μm)	平均値の 最小値 (μm)	最大値と 最小値 の差	標準偏差 (μm)	C (本)	Rx/Ry \leq 1.2を満た す割合(%)	*割合 (個数%)	D4 (μm)	平均 円形度	累積10 個数%		
実施例1	磁性キャリア1	33.8	25	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例2	磁性キャリア1	33.8	25	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	トナー3	5.6	0.948	0.928
実施例3	磁性キャリア1	33.8	25	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	トナー4	7.2	0.980	0.960
実施例4	磁性キャリア1	33.8	25	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	トナー5	6.2	0.965	0.945
実施例5	磁性キャリア2	36.2	17	23	1.4	0.7	1.2	0.7	71	100	96	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例6	磁性キャリア3	35.2	16	15	1.2	0.5	0.6	0.7	72	100	96	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例7	磁性キャリア4	39.4	28	25	1.4	0.6	0.4	0.8	70	100	92	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例8	磁性キャリア5	35.2	29	16	1.4	0.5	0.3	0.9	72	100	92	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例9	磁性キャリア6	43.2	13	29	1.3	0.7	1.3	0.6	72	96	88	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例10	磁性キャリア7	48.5	12	14	1.5	0.6	0.9	0.8	72	100	92	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例11	磁性キャリア8	37.5	24	28	1.5	0.9	0.5	0.6	71	96	88	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例12	磁性キャリア9	45.2	11	33	1.3	0.5	0.8	0.6	71	96	84	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例13	磁性キャリア10	38.5	33	9	1.7	0.1	1.6	0.1	72	96	72	トナー1	5.8	0.959	0.935
実施例14	磁性キャリア11	22.5	8	8	0.6	0.5	0.1	0.2	72	96	68	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例1	磁性キャリア12	40.5	37	6	1.8	0.2	1.6	1.7	72	100	12	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例2	磁性キャリア13	25.8	6	37	1.7	0.1	1.6	1.6	68	100	8	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例3	磁性キャリア14	36.4	6	6	0.5	0.4	0.1	0.2	72	96	4	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例4	磁性キャリア15	40.3	4	41	1.8	0.2	1.6	1.4	67	93	4	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例5	磁性キャリア12	40.5	37	6	1.8	0.2	1.6	1.7	72	100	12	トナー2	4.8	0.934	0.908
比較例6	磁性キャリア16	36.9	4	30	1.9	0.4	1.5	1.4	64	96	4	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例7	磁性キャリア17	35.4	5	6	0.6	0.4	0.2	0.2	72	100	8	トナー1	5.8	0.959	0.935
比較例8	磁性キャリア1	34.0	20	6	1.3	0.4	0.9	0.9	72	96	92	トナー1	5.8	0.959	0.935

※ A, B, Cが本願発明の規定する範囲を満たす磁性キャリア粒子の磁性キャリア全体に対する割合

画像形成装置として、キヤノン製カラー複写機 i R C 6 8 0 0 を用い、シア
ン色の現像器を用い、現像担持体の回転方向を現像領域において感光体に対し
て、順方向になるように改造した。現像条件としては、現像スリーブと感光体
の現像極での間隔 (S-D間) を $300 \mu\text{m}$ 、感光体に対する現像スリーブ周
5 速を 1.8 倍となるように改造した。そして、現像スリーブには、周波数 2.
0 k H z、ピーク間電圧 ($V_{pp} = 1.5 \text{ kV}$) の交流電圧と直流電圧 V_{dc} を印
加した。

印刷環境 温度 23°C / 湿度 $60\% \text{RH}$ (以下「N/N」)

温度 23°C / 湿度 $5\% \text{RH}$ (以下「N/L」)

10 温度 30°C / 湿度 $80\% \text{RH}$ (以下「H/H」)

紙：レーザービームプリンター用紙 CS-814 (A4、 81.4 g/m^2)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

<耐久印刷時の濃度変動>

各環境において、直流電圧 V_{dc} を、FFH画像 (ベタ部) のトナーの紙上への
15 載り量が 0.5 mg/cm^2 となるように調整した。FFH画像とは、256階
調を16進数で表示した値であり、00Hを1階調目 (白地部)、FFHを2
56階調目 (ベタ部) とした。

調整後、 $3 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ の大きさのFFH画像を一枚プリントアウトし、こ
れを初期の画像とした。この初期の画像について、X-Riteカラー反射濃
20 度計 (Color reflection densitometer X-
Rite 404A) を用いて画像濃度を判定した。

続いて、画像比率1%のFFH画像を50000枚プリントアウトした。印
字後に、 $3 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ の大きさのFFH画像を1枚プリントアウトし、これ
を耐久後の画像とした。初期と同様にして反射濃度計を用い耐久後の画像につ
25 いて画像濃度を判定し、初期の濃度との差を絶対値で算出した。

A : 0.00 以上 0.05 未満

B : 0.05以上0.10未満

C : 0.10以上0.20未満

D : 0.20以上

<キャリア付着>

- 5 直流電圧 V_{DC} はFFH画像(ベタ部)のトナーの紙上への載り量が $0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように調整した。次に、A4全面の画像面積比率1%のFFH画像を50000枚プリントアウトした。その後、00H画像を印刷し、感光ドラム上の部分を透明な粘着テープを密着させてサンプリングし、 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 中の感光ドラム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、
10 cm^2 当りの付着キャリア粒子の個数を算出した。

A : 3個以下

B : 4個以上10個以下

C : 11個以上20個以下

D : 21個以上

- 15 <白抜け>

- 各環境で、画像比率5%のFFH画像を10枚プリントアウトした。紙の搬送方向に対して、30H画像の横帯(幅10mm)とFFH画像の横帯(幅10mm)を交互に並べたチャートを出力した。その画像をスキャナで読みとり、二値化処理を行った。二値化画像の搬送方向に於ける、あるラインの輝度分布
20 (256階調)をとり、その時の30H画像の輝度に接線を引き、FFH画像の輝度と交わるまでの30H画像部後端の接線からずれた輝度の領域(面積:輝度数の和)をもって、白抜け度とした。

A : 50以下

B : 51以上150以下

- 25 C : 151以上300以下

D : 301以上

<放置後カブリ>

各環境で、画像比率5%のFFH画像を10枚印字した。複写機本体を各環境に1週間放置した後に00H画像を1枚印刷した。紙の平均反射率 D_r (%)をリフレクトメータ(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER M

5 ODEL TC-6DS」)によって測定した。続いて、00H画像の反射率 D_s (%)を測定した。下記式を用いてカブリ率 (%)を算出した。得られたカブリを下記の評価基準に従って評価した。

$$\text{カブリ率 (\%)} = D_r (\%) - D_s (\%)$$

A : 0.5%以下

10 B : 0.6%以上1.0%以下

C : 1.1%以上2.0%以下

D : 2.1%以上

以上の評価結果を各々表4に示した。

表 4

N/N, N/L, H/H環境での評価結果

	耐久前濃度			耐久後濃度			耐久前後濃度変動			耐久後のキヤリア付着			放置後白抜き			放置後カブリ		
	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H
実施例1	1.52	1.50	1.53	1.51	1.47	1.52	A(0.01)	A(0.03)	A(0.01)	A(1)	A(1)	A(1)	A(13)	A(15)	A(11)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
実施例2	1.54	1.52	1.54	0.52	1.48	0.52	A(0.02)	A(0.04)	A(0.02)	A(1)	A(2)	A(1)	A(14)	A(16)	A(12)	A(0.1)	A(0.2)	A(0.2)
実施例3	1.55	1.53	1.54	0.52	1.50	0.53	A(0.03)	A(0.03)	A(0.01)	A(2)	A(1)	A(2)	A(8)	A(10)	A(6)	A(0.2)	A(0.2)	A(0.3)
実施例4	0.53	1.52	1.53	0.51	1.48	1.52	A(0.02)	A(0.04)	A(0.01)	A(1)	A(2)	A(3)	A(12)	A(13)	A(10)	A(0.2)	A(0.2)	A(0.2)
実施例5	1.48	1.45	1.47	1.47	1.42	1.46	A(0.01)	A(0.03)	A(0.01)	A(1)	A(1)	A(1)	A(11)	A(14)	A(10)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
実施例6	1.45	1.42	1.46	1.42	1.38	1.44	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	A(1)	A(2)	A(3)	A(10)	A(11)	A(7)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
実施例7	1.46	1.45	1.47	1.42	1.39	1.44	A(0.04)	B(0.06)	A(0.03)	A(2)	A(1)	A(1)	A(11)	A(12)	A(13)	A(0.2)	A(0.1)	A(0.3)
実施例8	1.48	1.45	1.49	1.44	1.40	1.48	A(0.04)	A(0.05)	A(0.01)	A(2)	A(1)	A(2)	A(27)	B(56)	A(26)	B(0.5)	A(0.4)	B(0.8)
実施例9	1.50	1.48	1.52	1.46	1.41	1.51	A(0.04)	B(0.07)	A(0.01)	A(3)	A(3)	A(2)	A(35)	B(63)	A(33)	A(0.3)	A(0.2)	A(0.4)
実施例10	1.48	1.44	1.51	1.45	1.40	1.49	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	C(12)	C(13)	C(14)	A(42)	B(70)	A(39)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
実施例11	1.43	1.42	1.48	1.34	1.30	1.44	B(0.09)	C(0.12)	A(0.04)	B(4)	B(5)	B(6)	A(23)	A(34)	A(20)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
実施例12	1.46	1.45	1.45	1.37	1.32	1.41	B(0.09)	C(0.13)	A(0.04)	A(2)	A(1)	A(3)	B(137)	C(163)	A(47)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
実施例13	1.53	1.52	1.46	1.49	1.48	1.43	A(0.04)	A(0.04)	A(0.03)	C(13)	C(12)	C(11)	A(25)	A(40)	A(23)	B(0.8)	B(0.6)	C(1.2)
実施例14	1.48	1.45	1.52	1.45	1.41	1.50	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	C(13)	C(14)	C(15)	B(148)	C(185)	A(47)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
比較例1	1.49	1.47	1.48	1.46	1.43	1.46	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	D(21)	D(22)	D(23)	A(28)	A(46)	A(25)	C(1.1)	B(0.7)	D(2.2)
比較例2	1.42	1.41	1.42	1.24	1.19	1.33	C(0.18)	D(0.22)	B(0.08)	A(3)	A(2)	A(2)	C(269)	D(316)	B(145)	B(0.6)	B(0.8)	B(1.0)
比較例3	1.54	1.52	1.50	1.51	1.48	1.48	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	D(23)	D(22)	D(21)	C(276)	D(356)	B(146)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
比較例4	1.45	1.42	1.50	1.26	1.19	1.41	C(0.19)	D(0.23)	B(0.09)	A(2)	A(3)	A(3)	C(289)	D(390)	B(149)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
比較例5	1.38	1.35	1.40	1.31	1.26	1.36	B(0.07)	B(0.09)	A(0.04)	D(25)	D(23)	D(24)	B(136)	B(147)	B(122)	C(1.2)	B(0.9)	D(2.4)
比較例6	1.28	1.20	1.39	1.21	1.12	1.33	B(0.07)	B(0.08)	B(0.06)	B(4)	A(3)	B(5)	D(348)	D(706)	D(307)	A(0.5)	A(0.4)	B(0.8)
比較例7	1.48	1.50	1.53	1.43	1.42	1.46	B(0.05)	B(0.08)	B(0.07)	D(22)	D(21)	D(25)	C(233)	D(302)	C(159)	C(1.8)	B(0.6)	D(3.7)
比較例8	1.50	1.49	1.55	1.44	1.41	1.44	B(0.06)	B(0.08)	C(0.11)	A(3)	B(9)	C(17)	A(47)	C(103)	A(49)	C(1.1)	B(1.0)	D(2.1)

なお、上記実施形態は、何れも本発明を実施するにあたっての具体化の例を示したものに過ぎず、これらによって本発明の技術的範囲が限定的に解釈されてはならないものである。すなわち、本発明はその技術思想、又はその主要な特徴から逸脱することなく、様々な形で実施することができる。

5

この出願は2008年8月4日に提出された日本国特許出願番号第2008-201072からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

1. 多孔質磁性コア粒子と樹脂とを少なくとも含有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

5 走査型電子顕微鏡により撮影された該磁性キャリア粒子の断面の反射電子像において、該磁性キャリア粒子の断面の基準点から該磁性キャリア粒子の表面に向かって 5° おきに72等分割する直線を引いたとき、下記(a)、(b)、(c)を満たす磁性キャリア粒子を60個数%以上含有することを特徴とする磁性キャリア。

10 (a) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Aが、全直線数72本に対して7本以上36本以下である。

(b) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Bが、全直線数72本に対して7本以上36本以下である。

15 (c) 該直線上における該磁性キャリア粒子の表面から該多孔質磁性コア粒子の表面までの距離から測定した樹脂の厚さが $0.0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下である直線の数Cが、全直線数72本に対して70本以上である。

2. 前記Aが、全直線本数72本に対して11本以上32本以下であり、
20 前記Bが、全直線本数72本に対して11本以上32本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。

3. 前記直線のうち1本目から18本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(1)、前記直線のうち19本目から36本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(2)、前記直線のうち37本目から
25 54本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値を平均値(3)、前記直線のうち55本目から72本目までの直線における前記樹脂の厚さの平均値

を平均値（４）とし、該平均値（１）乃至（４）における最大値と最小値との差が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下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。

4. 該磁性キャリア粒子は、該多孔質磁性コア粒子の孔に、樹脂が充填された磁性キャリア粒子であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載の磁性キャリア。

5. 該磁性キャリア粒子は、該多孔質磁性フェライト粒子の孔に樹脂が充填されている粒子の表面をさらに樹脂で被覆した粒子であることを特徴とする請求項４に記載の磁性キャリア。

10 6. 請求項１乃至５のいずれかに記載の磁性キャリアとトナーとを有する二成分系現像剤。

7. 該トナーは、画像処理解像度 512×512 画素（１画素あたり $0.37\ \mu\text{m} \times 0.37\ \mu\text{m}$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $1.985\ \mu\text{m}$ 以上 $39.69\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を、 0.200 以上 1.000 以下の円形度範囲に 800 分割し解析された該トナーの平均円形度が、 0.940 以上 1.000 以下であることを特徴とする請求項６に記載の二成分系現像剤。

8. 該トナーは、円相当径 $1.985\ \mu\text{m}$ 以上 $39.69\ \mu\text{m}$ 未満における円形度分布において、円形度の低い方から累積 10 個数%における円形度が 0.910 以上であることを特徴とする請求項６または７に記載の二成分系現像剤。

FIG. 1

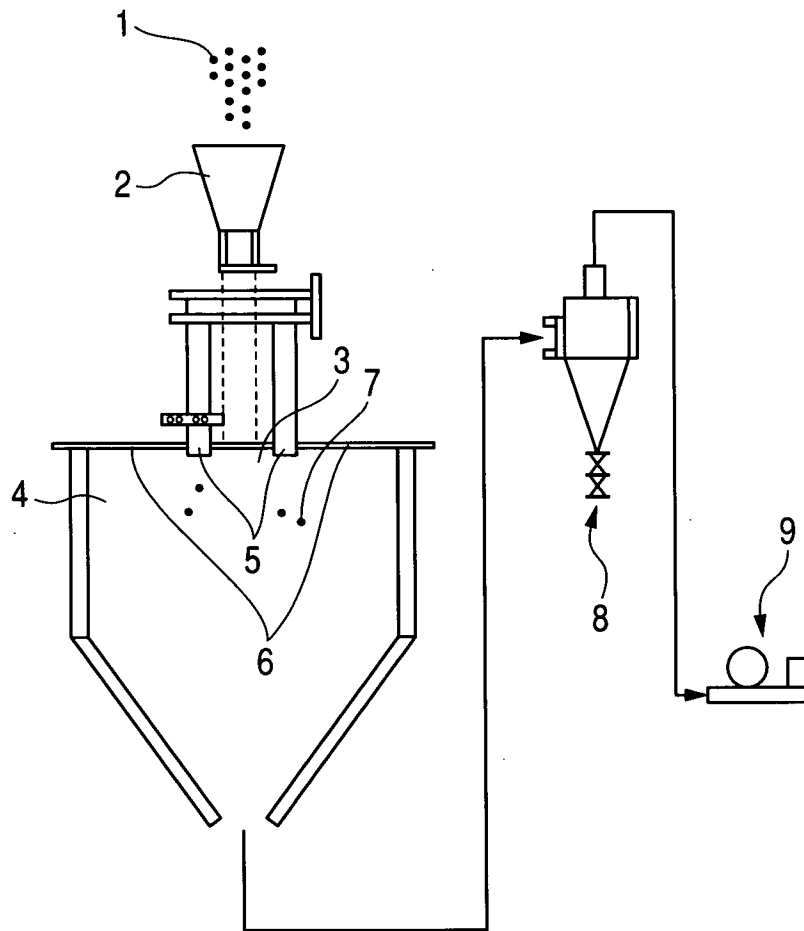


FIG. 2

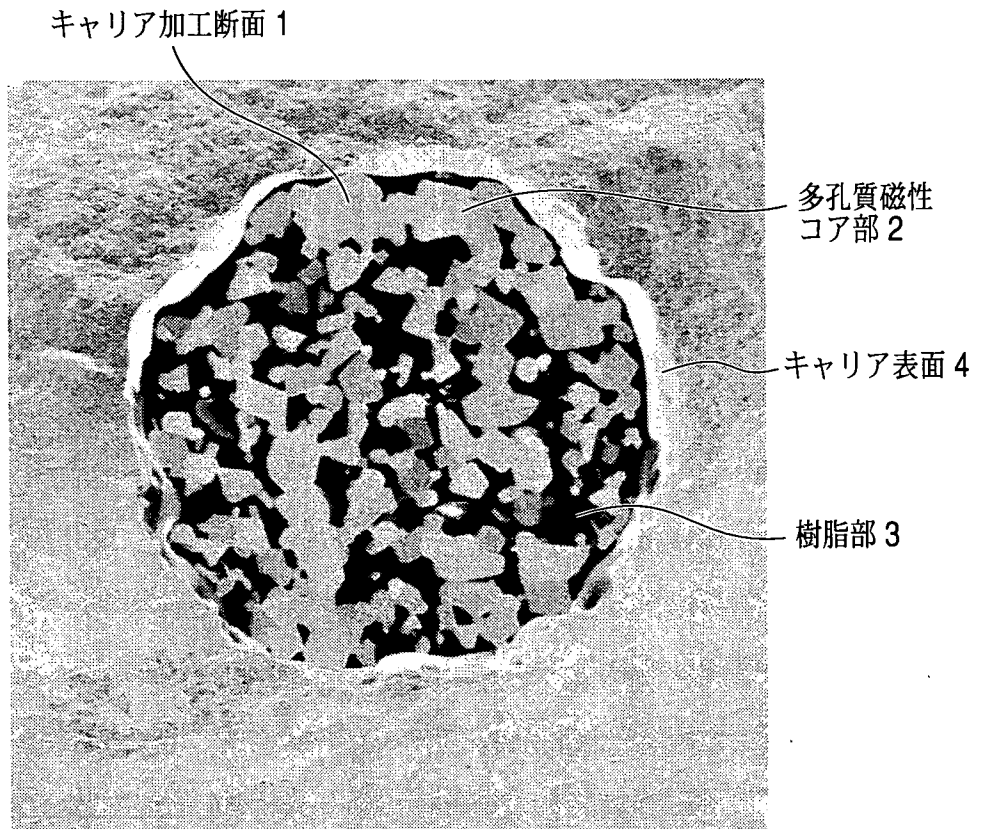


FIG. 3

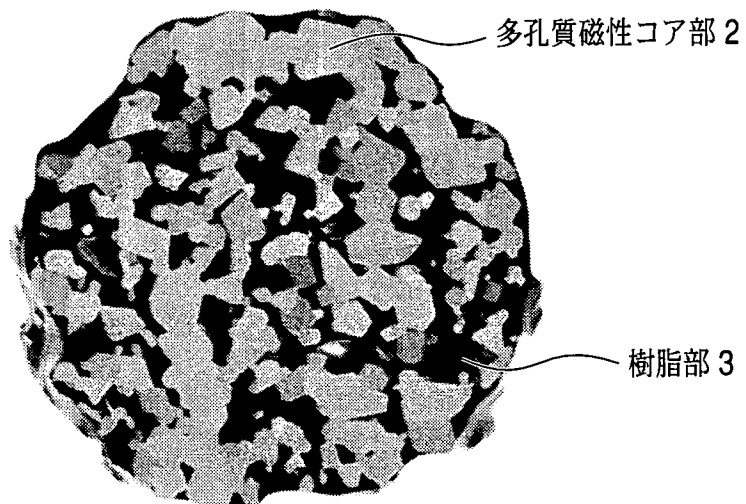


FIG. 4

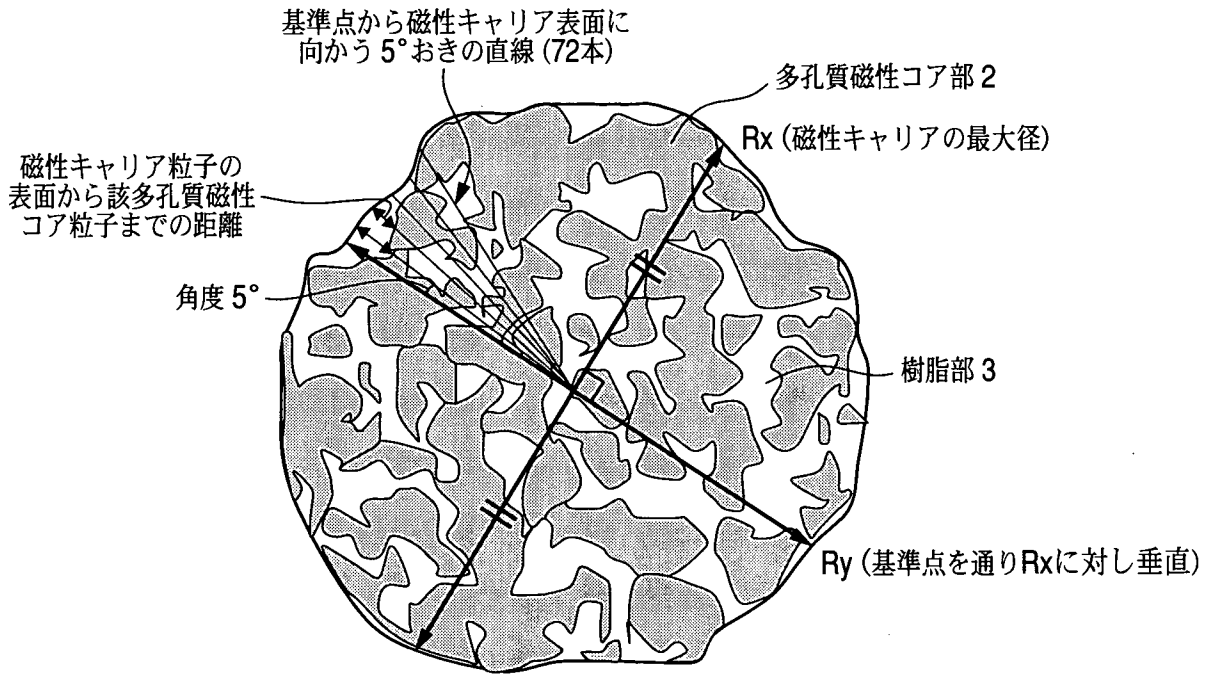


FIG. 5

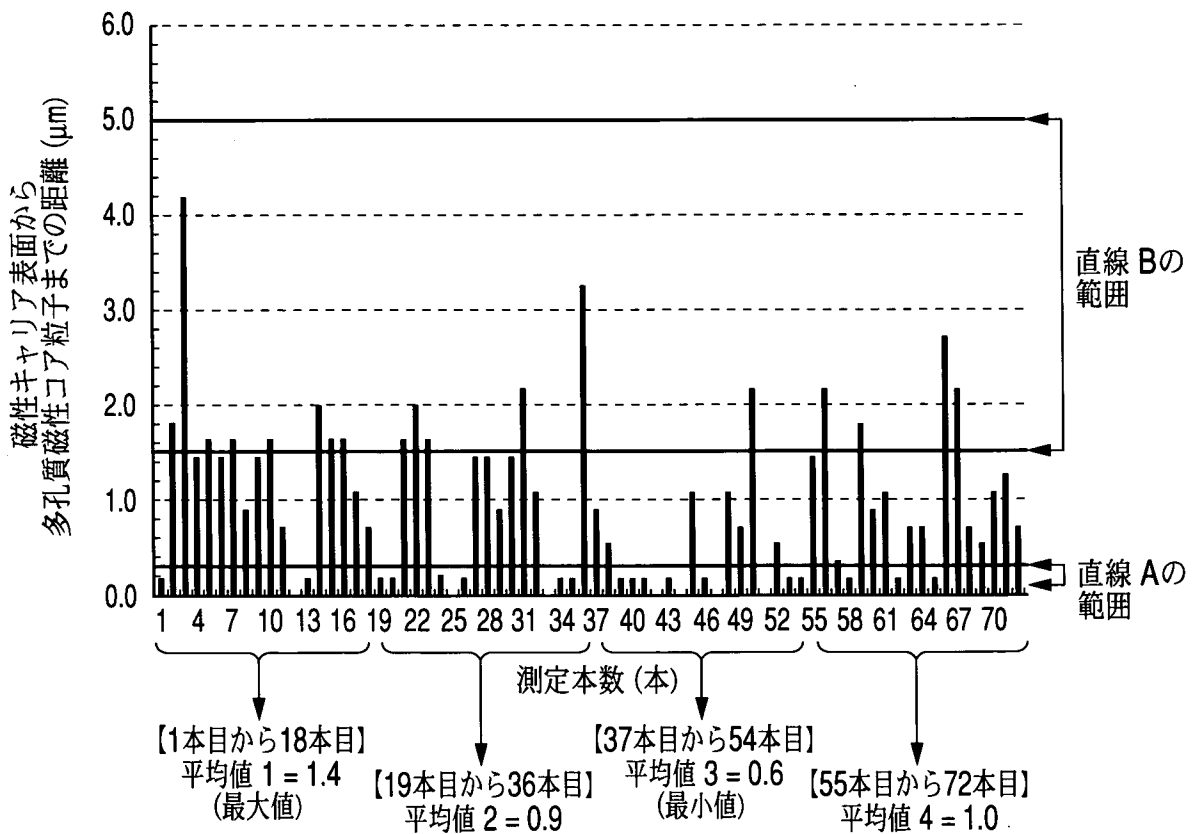
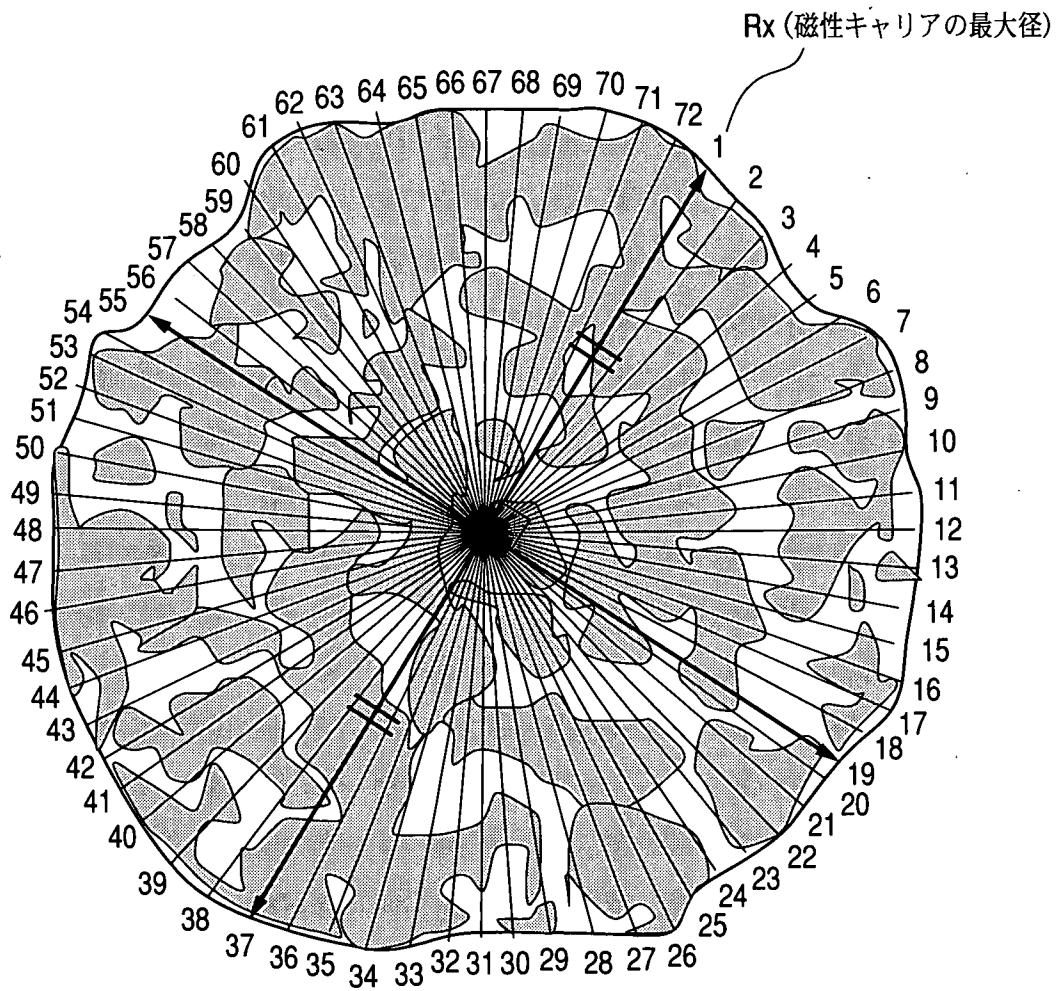


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/064091
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03G9/113(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03G9/113, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-77568 A (Ricoh Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraphs [0065], [0072] to [0074] (Family: none)	1-8
X	JP 4001606 B2 (Powdertech Co., Ltd.), 24 August 2007 (24.08.2007), claim 18; paragraph [0087] & US 2006/0269862 A1 & EP 1729180 A1	1-8
A	JP 8-254857 A (Konica Corp.), 01 October 1996 (01.10.1996), paragraphs [0019], [0020], [0022] to [0025] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 October, 2009 (16.10.09)	Date of mailing of the international search report 02 November, 2009 (02.11.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/138912 A1 (Canon Inc.), 06 December 2007 (06.12.2007), claim 4; paragraphs [0110], [0128], [0129], [0145] & US 2009/0047592 A1 & EP 2031453 A1 & KR 10-2009-0015149 A & CN 101454727 A	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/113(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/113, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-77568 A (株式会社リコー) 2004.03.11, 【0065】【0072】 - 【0074】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 4001606 B2 (パウダーテック株式会社) 2007.08.24, 【請求項18】【0087】 & US 2006/0269862 A1 & EP 1729180 A1	1-8
A	JP 8-254857 A (コニカ株式会社) 1996.10.01, 【0019】【0020】【0022】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 16.10.2009	国際調査報告の発送日 02.11.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/138912 A1 (キャノン株式会社) 2007. 12. 06, 【請求項 4】 【0110】【0128】【0129】【0145】 & US 2009/0047592 A1 & EP 2031453 A1 & KR 10-2009-0015149 A & CN 101454727 A	7, 8